

PACS numbers: 61.05.cp, 61.43.Nv, 77.84.Dy, 81.07.Wx, 81.20.Fw, 82.33.Ln, 82.47.Aa

Исследование условий образования литийпроводящих наноматериалов $(\text{Li}, \text{La})\{\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}\}\text{O}$ со структурой дефектного перовскита

С. Д. Кобылянская, О. Н. Гавриленко, А. Г. Белоус

*Институт общей и неорганической химии НАН Украины,
просп. Палладина, 32/34,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Методом Печини с использованием хлоридов и нитратов металлов получены наночастицы литийсодержащих титаната, ниобата и танталата лантана со структурой дефектного перовскита. Показано, что образование титаната лития–лантана со средним размером частиц $d \cong 15$ нм происходит при $T \cong 970$ К. Формирование перовскита $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ проходит в одну стадию без промежуточных соединений, в отличие от других методов синтеза данного сложного оксида. Получены плёнки титаната, ниобата и танталата лития–лантана. Показано влияние рН геля на их фазовый состав.

Методом Печини з використанням хлоридів та нітратів металів одержано наночастинок літійвмісних титанату, ніобату та танталату лантану зі структурою дефектного перовскиту. Показано, що утворення титанату літій–лантану з середнім розміром частинок $d \cong 15$ нм відбувається при $T \cong 970$ К. Формування перовскиту $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ відбувається в одну стадію без проміжних сполук, на відміну від інших методів синтезу даного складного оксиду. Одержано плівки титанату, ніобату та танталату літій–лантану. Показано вплив рН гелю на їх фазовий склад.

Lithium-containing nanoparticles of the lanthanum titanate, niobate or tantalate with defect perovskite structure are obtained by the Pechini method using chlorides and nitrates of metals. As shown, the formation of lanthanum–lithium titanate with an average particle size $d \cong 15$ nm occurs at $T \cong 970$ K. The $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskite is formed during one stage without intermediate compounds, in contrast to other methods of synthesis of this complex oxide. Films of the lithium–lanthanum titanate, niobate or tantalate are obtained. The effect of pH gel on films phase composition is demonstrated.

Ключевые слова: титанаты, танталаты, ниобаты, золь–гель, перовскит-

ная структура.

(Получено 27 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к литийпроводящим твёрдым электролитам обусловлен возможностью их использования в электрохимических сенсорах, химических источниках энергии, электрохромных дисплеях и других электрохимических устройствах [1]. Наличие значительного числа вакансий и каналов миграции лития в структурах типа дефектного перовскита систем $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x-1/3-2x}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x-4/3-2x}\{\text{Nb,Ta}\}_2\text{O}_6$ позволило получить на их основе материалы с высокими значениями проводимости по литию ($\sigma \cong 10^{-3}-10^{-5}$ См·см⁻¹ при 290 К) [2, 3]. Наиболее распространённым способом получения указанных систем является твердофазный синтез [4–7]. Полнота протекания реакции и степень однофазности конечного продукта зависят от однородности смеси, пассивации частиц продуктами реакции и стехиометрии. Кроме того, при высокотемпературном спекании происходит агломерация продуктов [8, 9], не позволяющая получать тонкодисперсные порошки, интерес к которым в последнее время растёт. Кроме того, с уменьшением размера частиц литийпроводящего электролита в отдельных случаях возможно увеличение циклируемости химических источников тока [10]. Метод Печини [11, 12], используемый при синтезе многих функциональных материалов, позволяет получать частицы в наноразмерном масштабе, гомогенизировать смесь на молекулярном уровне, а также получать пленки. Тонкоплёночные проводники необходимы для использования их в компактных аккумуляторах, сенсорах и др. [13].

Для изготовления тонкоплёночных электролитов разработаны такие методы как химическое осаждения из паровой фазы [14], магнетронное распыление [15], взрывное испарение [16], импульсная лазерная абляция [17], напылённое покрытие [18]. Метод Печини можно рассматривать в качестве хорошего кандидата для изготовления тонкоплёночных электролитов с такими преимуществами, как низкая температура спекания и простое управление стехиометрии.

Использование в качестве исходных реагентов при синтезе солей металлов позволило избежать таких недостатков алкоксидных прекурсоров, как высокая цена и необходимость использования инертной атмосферы.

Цель данной работы — синтез нанопорошков и плёнок литийсодержащих титанатов, ниобатов и танталатов лантана методом Печини, а также исследование их структурных особенностей.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовались кристаллогидраты $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Хлориды металлов TiCl_4 , TaCl_5 , NbCl_5 (все квалификации «х.ч.») растворялись в изопропиловом спирте («х.ч.», *iPrOH*). В качестве комплексообразователя брали лимонную кислоту («х.ч.», СА), полимеризующего агента — этиленгликоль («х.ч.», EG). Для получения ксерогеля полученный полимер нагревали при $T = 370 \text{ K}$ (время — 12 часов). Порошок прекурсоров получали обжигом полимера при $T = 570 \text{ K}$. Термообработку порошков выполняли в интервале температур от 770 до 1720 K (время — 1 час).

Плёнки наносились на подложки из поликора ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Подготовка подложек для нанесения плёнок заключалась в их обработке горячим раствором концентрированных H_2SO_4 и H_2O_2 (соотношение 1:3) в течение 30 мин. с последующей промывкой дистиллированной водой и просушкой в атмосфере аргона.

В гель, полученный смешиванием растворов солей металлов, лимонной кислоты и этиленгликоля добавлялся раствор аммиака NH_4OH («о.с.ч.», конц. 25%) до получения разных значений pH. Сначала на подложку наносился шар ПАВ (1% водный раствор полиэтиленimina), который покрывался слоем геля с дальнейшим высушиванием при $T = 570 \text{ K}$. Эта процедура повторялась от 1 до 4 раз. Термообработка плёнок выполнялась при температурах 1370, 1470 и 1720 K (время — 1 час).

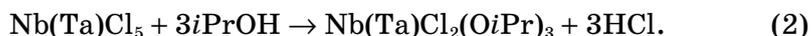
Микрофотографии нанопорошков получены с помощью трансмиссионного электронного микроскопа SELMI ПЕМ-125K, на вольфрамовом катоде с рабочим ускорительным напряжением 100 кВ. Определение фазового состава полученных продуктов выполняли методом рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН-4, CuK_α -излучение; Ni-фильтр, дискретный режим с регулировкой шага до $\pm 0,01^\circ$; время экспозиции каждой точки составлял 6 с). Параметры элементарной ячейки определяли методом полнопрофильного анализа Ритвельда, используя рентгеновские данные.

Исследование фрактальной структуры выполняли методом малуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS). Съёмку выполняли в режиме многоразового пошагового сканирования сцинтиляционного детектора в диапазоне углов рассеяния от $0,03^\circ$ до $4,0^\circ$. Предварительная обработка данных выполнялась с использованием программы FFSAXS.

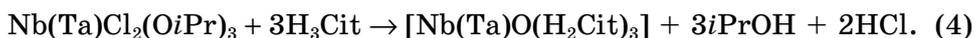
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез нанопорошков $(\text{Li}, \text{La})\{\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}\}\text{O}$. Синтез прекурсоров для получения образцов $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ выполняли модифицированным методом Печини. Хлориды титана,

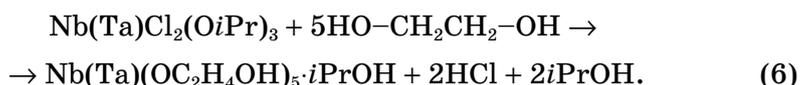
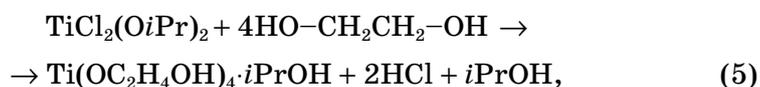
ниобия и тантала растворяли в изопропиловом спирте. При этом возможно образование частично замещённых алкоксидов согласно реакции [19]:



К полученному раствору добавляли лимонную кислоту, которая способствовать образованию цитратных комплексов согласно [20]:



Добавление этиленгликоля сопровождалось образованием прозрачных растворов. При этом образование устойчивых комплексов [21]:



Параллельно вышеуказанным растворам готовились водные растворы $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в которые добавляли СА. При этом имело место образование состава $\text{Li}_3[\text{LaCit}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [22]. Растворы цитратных комплексов лития и лантана смешивали в стехиометрических соотношениях с растворами Ti, Nb и Ta и нагревали при $T = 340 \text{ K}$ при перемешивании. Смешивание происходит в растворе на молекулярном уровне. За счёт этого достигается высокая степень гомогенности смеси компонентов.

Исследование нанопорошков $(\text{Li}, \text{La})\{\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}\}\text{O}$. Результаты исследования фрактальной самоорганизации при термообработке LLTiO , LLNbO и LLTaO приведены в табл. В случае титаната в зависимости от температуры наблюдается трёх- и двухуровневая поверхностно-массовая фрактальная организация, которая сохраняется даже при температуре образования перовскитной фазы.

Для аморфных порошков LLNbO характерно образование массовых фракталов двух уровней. Значения фрактальной размерности (D) ксерогеля ($T = 370 \text{ K}$) и порошка при $T = 570 \text{ K}$ (табл.) указывают на формирование рыхлых, «ажурных» структурных образований на первом уровне и компактных — на втором. Это, очевидно, объясняет сильное межчастичное взаимодействие, наблюдаемое при прожаривании порошков ниобатов при данных температурах.

ТАБЛИЦА.

Образец	Температура термообработки образцов, К	Уровень агрегации	Тип фрактала	s	D	R_g , нм	d , нм	
LLTaO	370	1	S	-3,7	2,3	4,19	11	
		2	S	-3,4	2,6	22	56	
	570	3	M	-2	2	157	405	
		1	S	-3,3	2,7	22	57	
	770	2	M	-2,17	2,17	157	405	
		1	S	-4	2	25	65	
	970	2	M	-1,8	1,8	157	405	
		1	S	-4,01	2	34	87	
		2	M	-2,63	2,63	273	704	
LLNbO	370	1	M	-1,7	1,7	11	28	
		2	M	-2,7	2,7	157	405	
	570	1	M	-1,8	1,8	16	39	
		2	M	-2,8	2,8	209	504	
	770	1	M	-2,8	2,8	16	39	
		2	M	-2,2	2,2	157	405	
	870	1	S	-4,1	1,9	16	39	
	1070	1	S	-4,1	2	157	405	
	LLTaO	570	1	M	-3,4	1,6	97	251
			2	S	-4,1	1,9	41	105
770		1	S	-3,7	2,3	135	349	
		2	S	-4,28	1,7	48	125	
870		1	M	-2,8	2,8	22	57	
		2	S	-4,1	1,9	56	146	
1070	1	S	-4,0	2	81	209		

Примечания: Тип фрактала (M — массовый фрактал, S — поверхностный фрактал); s — наклон скейлингового участка кривой малуглового рассеяния; D — значение соответствующей фрактальной размерности; R_g — радиус вращения фрактального агрегата; $d = 2,58R_g$.

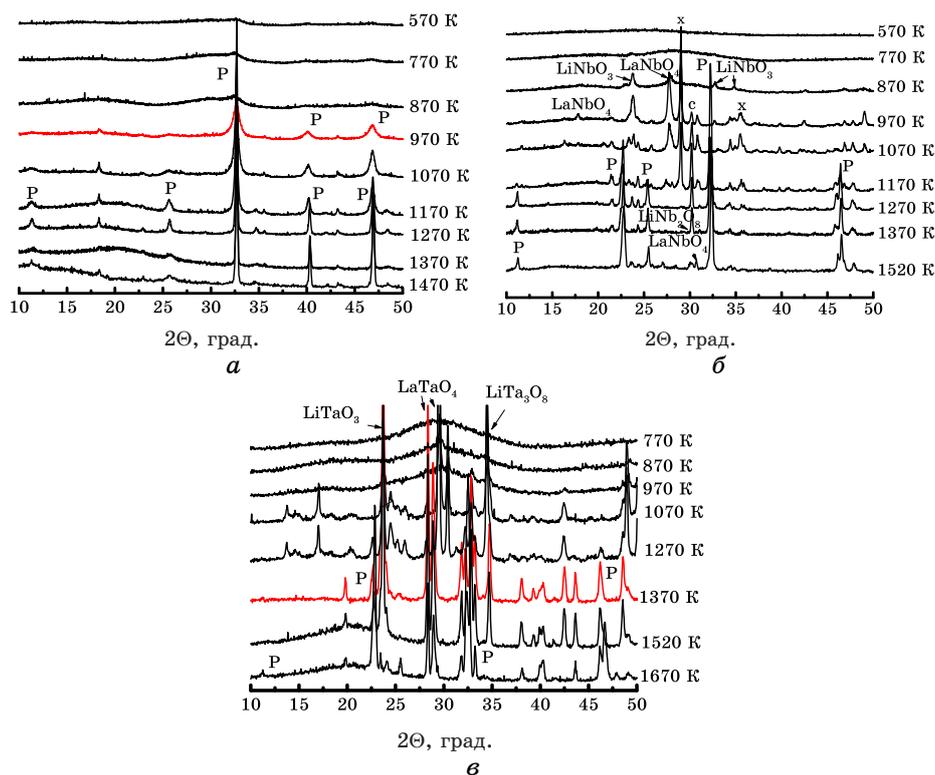


Рис. 1. Рентгенограммы порошков, полученных при разных температурах термообработки: (а) LLTiO; (б) LLNbO; (в) LLTaO.

После пиролиза органической части прекурсора ($T = 770$ К) характерно образование более компактных массовых фракталов первого уровня и более рыхлых — второго, что способствует большему объемному весу порошков. Фрактальные свойства исчезают на стадии кристаллизации промежуточных фаз. Меньшие значения фрактальной размерности (D) массовых фракталов в титанатах при сравнении с ниобатами обуславливают разницу в их механических свойствах. Так порошки титаната более рыхлые и с меньшим объёмным весом. Кроме того, для обеих систем имеют место сравнительно меньшие значения фрактальной размерности массовых фракталов после пиролиза полимеров, что объясняется менее компактной структурой порошков при этой температуре.

Для аморфных порошков LLTaO характерно образование массо-поверхностной фрактальной организации. Особенностью системы является значение наклона скейлингового участка $S > -4,0$ для образцов, обожжённых при температурах больше 770 К, вероятно это объясняется структурой частиц LLTaO, представляющих собой

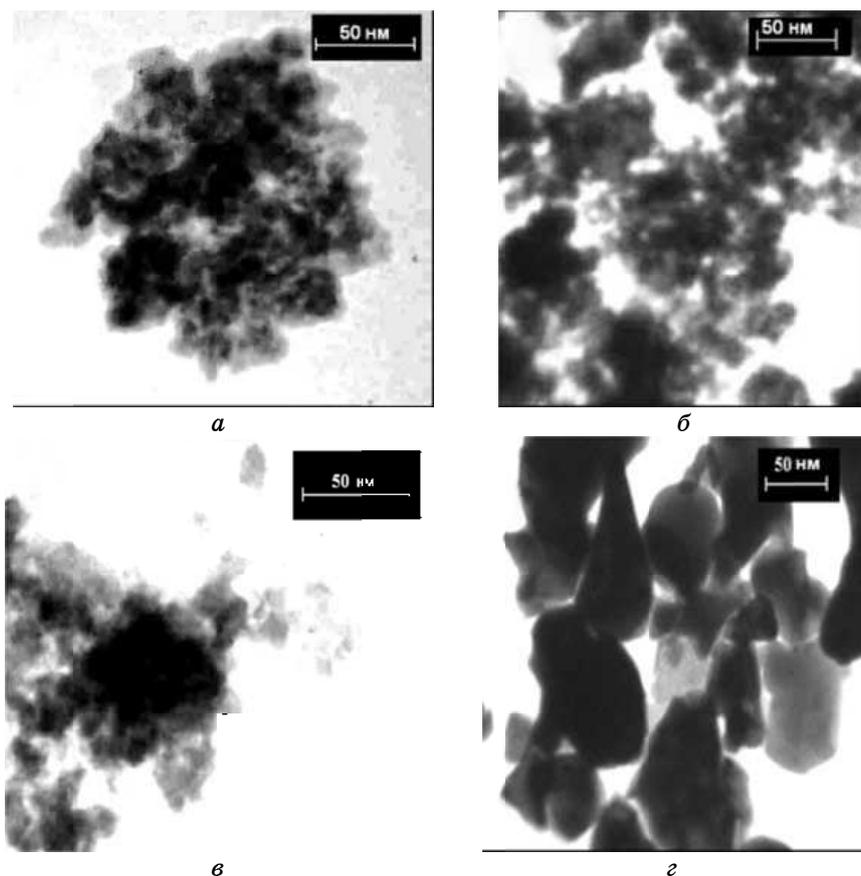


Рис. 2. Микрофотографии порошков LLTiO и LLNbO (а) LLTiO, $T = 370$ К, $d \approx 10$ нм; (б) LLTiO, $T = 970$ К, $d \approx 15$ нм; (в) LLNbO, $T = 370$ К, $d \approx 10$ нм; (г) LLNbO, $T = 1070$ К, $d \approx 200$ нм.

плотное ядро, на границе которого происходит непрерывное, а не резкое изменение плотности [23].

Результаты рентгенофазового анализа LLTiO после термообработки при разных температурах прокаливания (рис. 1, а) свидетельствуют о кристаллизации перовскитной фазы при 970 К без промежуточных соединений, в одну стадию, что нехарактерно для других методов синтеза (ТФР, метод осаждения) [9]. Анализ микроструктуры показал следующие результаты. Средний размер кристаллитов для обожжённых порошков в титанатах составлял 10–15 нм (рис. 2, а, б).

Результаты РФА прекурсора LLNbO после термообработки при различных температурах (рис. 1, б), в отличие от титаната, указывают на кристаллизацию тех же промежуточных фаз при образовании перовскита, что и при других методах синтеза $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Формирование перовскитной фазы происходит при $T = 1170$ К. Для обожжённых порошков $LLNbO$ термообработка в широком температурном диапазоне практически не влияет на средний размер частиц ($\cong 10$ нм) (рис. 2, *е*). Однако, при температурах выше области кристаллизации $LiNbO_3$, $LiNb_3O_8$ и $LaNbO_4$ происходит значительный рост зёрен, размер которых к моменту формирования перовскита достигает $\cong 200$ нм (рис. 2, *з*).

Для прекурсора $LLTaO$ (рис. 1, *е*), так же как и для $LLNbO$, рентгенофазовый анализ показал, что происходит кристаллизация тех же промежуточных фаз ($LiTaO_3$, $LaTaO_4$, $LiTa_3O_8$) при образовании перовскита, что и при других методах синтеза. Перовскитная фаза начинает формироваться при $T = 1270$ К.

Получение прекурсора методом Печини не позволяет снизить температуру синтеза однофазного перовскита $LLNbO$ (1520 К [4]) и $LLTaO$ (1720 К [9]) (рис. 1, *б*, *е*). Присутствие значительного количества промежуточных фаз при синтезе, очевидно, замедляет получение однофазного продукта.

Плётки $(Li,La)\{Nb,Ti,Ta\}O$. Результаты рентгенофазового анализа $LLTiO$, $LLNbO$ и $LLTaO$ после термообработки при разных температурах, значениях pH геля и количества слоёв показаны на рис. 3, *а*, *б*. Поскольку наносимая плёнка характеризуется очень малой толщиной, то на всех рентгенограммах наблюдаются интенсивные пики подложки. При нанесении геля, полученного смешиванием растворов металлов (pH = 2), в случае титанатов и ниобатов видны только пики подложки. При добавлении в гель раствора аммиака до повышения значения pH до 8,5–10,5 в обоих случаях наблюдаются пики перовскита.

Только в случае $LLTaO$ (рис. 3, *в*) при нанесении геля со значением pH = 2 наблюдаются достаточно интенсивные рефлексы перовскитной и промежуточных фаз. При повышении pH до 10,5 пики промежуточных фаз почти не наблюдаются.

Это можно объяснить тем, что в качестве исходных реагентов используются хлориды металлов. $TiCl_4$ и $NbCl_5$, которые использовались для синтеза $LLTiO$ и $LLNbO$, характеризуются низким значением молекулярной массы и температуры кипения. Очевидно, что при термообработке они практически полностью улетучиваются и поэтому не наблюдаются пики перовскитной фазы и промежуточных фаз. В случае $LLTaO$, для которого использовали $TaCl_5$, молекулярная масса и температура кипения которого выше, чем у $TiCl_4$ и $NbCl_5$, происходит только частичное испарение. При добавлении в гель NH_4OH ионы Cl^- связываются с образованием NH_4Cl , который улетучивается при термообработке. Кроме того, ионы металлов также взаимодействуют с гидроксильными группами, за счёт чего происходит дополнительное связывание в полимерный комплекс. Это позволило нам получить плётки $LLTiO$ и $LLNbO$ со слабовыраженными рефлек-

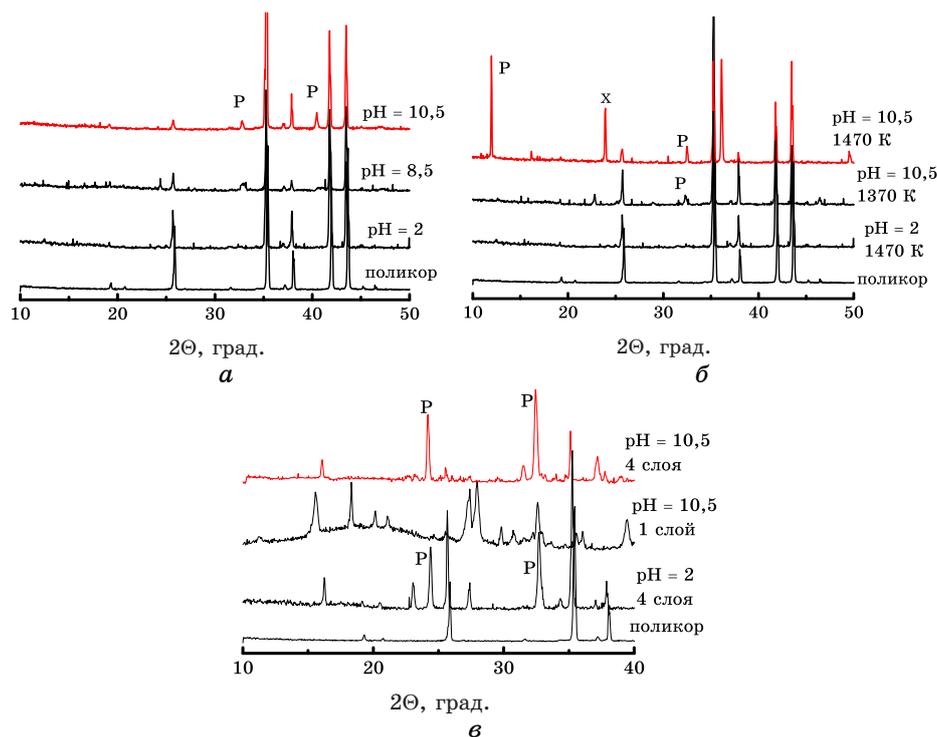


Рис. 3. Рентгенограммы плёнок, полученных при разных температурах термообработки, значениях pH и количестве слоёв: (а) $LLaTiO$; (б) $LLNbO$; (в) $LLTaO$.

сами перовскитной и промежуточных фаз рис. 3, а, б.

На примере танталата также было изучено влияние количества слоёв (рис. 3, в) на формирование перовскитной и промежуточных фаз. При увеличении количества слоёв с 1 до 4 увеличивается интенсивность рефлексов перовскитной фазы, и практически полностью исчезают пики промежуточных соединений. Дальнейшее увеличение количества слоёв нецелесообразно, поскольку при нанесении нового слоя геля происходит смывание предыдущего слоя и качество плёнки ухудшается.

4. ВЫВОДЫ

Показана возможность синтеза наночастиц литийсодержащих титанатов, ниобатов и танталатов лантана со структурой дефектного перовскита с использованием метода Печини. Образование титаната лития–лантана происходит при 970 К в одну стадию. Формирование литийсодержащих ниобата и танталата лантана является многостадийным процессом. Получены плёнки ниобата и танталата

лития-лантана со структурой дефектного перовскита и исследованы их кристаллохимические свойства.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Бурмакин, *Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов* (Москва: Наука: 1992).
2. A. G. Belous, O. N. Gavrilenko, E. V. Pashkova et al., *Inorganic Materials*, **40**, No. 8: 867 (2004).
3. A. Belous, O. Gavrilenko, O. Pashkova, C. Galven, and O. Bohnké, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **8**: 1552 (2006).
4. А. Г. Белоус, Г. Н. Новицкая, С. В. Полянецкая, Ю. И. Горников, *Неорган. матер.*, **23**: 470 (1987).
5. А. Г. Белоус, Г. Н. Новицкая, С. В. Полянецкая, Ю. И. Горников, *Журн. неорган. химии*, **32**, № 2: 283 (1987).
6. J. Sanz, J. A. Alonso, A. Varez, A. Rivera, C. León, J. Santamaría, O. V'yunov, A. Belous, and M. T. Fernandez-Diaz, *Institut Laue–Langevin Annual Report 2002. Scientific Highlights: Chemistry and Structure* (Grenoble: Institut Laue–Langevin SCO–Imprimerie du Pont-de-Claix: 2003), p. 34.
7. O. N. Gavrilenko, A. G. Belous, L. L. Kovalenko, and Ye. V. Pashkova, *Materials and Manufacturing Processes*, **23**: 607 (2008).
8. А. Г. Белоус, Е. В. Новосадова, И. Р. Дидух, Е. В. Пашкова, Б. С. Хоменко, *Ионные расплавы и электролиты*, **4**: 68 (1986).
9. O. Bohnke, *Solid State Ionics*, **179**: 9 (2008).
10. J. Jamnikab and J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**: 5215 (2003).
11. M. P. Pechini, *Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor*. U.S. Patent, July, 1967.
12. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol–Gel Science* (Boston: Academic Press: 1990).
13. G. Jasinski, P. Jasinski, B. Chachulski, and A. Nowakowski, *Materials Science–Poland*, **24**, No. 1: 261 (2006).
14. S. I. Cho and S. G. Yoon, *J. Electrochem. Soc.*, **149**: A1584 (2002).
15. B. Wang, J. B. Bates, F. X. Hart, B. C. Sales, R. A. Zuhr, and J. D. Robertson, *J. Electrochem. Soc.*, **143**: 3203 (1996).
16. C. Julien, L. El-Farh, M. Balkanski, O. M. Hussain, and G. A. Nazri, *Appl. Surf. Sci.*, **66**: 325 (1993).
17. K. A. Striebel, A. Rougier, C. R. Home, R. P. Reade, and E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, **146**: 4339 (1999).
18. T. Uchiyama, M. Nishizawa, T. Itoh, and I. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **147**: 2057 (2000).
19. D. C. Bradley, D. C. Hancock, and W. Wardlow, *J. Chem. Soc.*, 2773 (1952).
20. D. C. Bradley, *J. Chem. Soc.*, 4204 (1952).
21. I. Marek, *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis* (Weinheim: Wiley-VCH: 2002).
22. В. И. Спицын, Л. И. Мартиненко, *Неорганическая химия* (Москва: Изд-во МГУ: 1994).
23. S. V. Chavan, P. U. Sastry, and A. K. Tyagi, *Scripta Mater.*, **55**: 569 (2006).