

С.Д.Кобылянская, О.И.Вьюнов, А.Г.Белоус

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ПРИРОДА ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В СИСТЕМАХ $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ И $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\{\text{Nb,Ta}\}_2\text{O}_6$

Синтезированы твердые растворы со структурой дефектного перовскита для систем $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\{\text{Nb,Ta}\}_2\text{O}_6$ и $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ при $0 < y \leq 0.5$. Показано, что при увеличении содержания натрия наблюдается частичное разупорядочение структуры в ниобиевых системах, в то время как структура танталсодержащих систем остается упорядоченной. Характер проводимости системы $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ описывается перколяционной моделью. Ионная проводимость при замещении ионов лития ионами натрия для системы $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\{\text{Nb,Ta}\}_2\text{O}_6$ проходит через максимум. В случае системы $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ при увеличении концентрации натрия происходит снижение проводимости (без прохождения через максимум). Данные ЯМР подтверждают наличие в структуре исследованных систем двух типов лития с разной подвижностью и объясняют разницу в зависимостях проводимости для систем $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\{\text{Nb,Ta}\}_2\text{O}_6$ и $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ разным соотношением подвижного и локализованного лития.

ВВЕДЕНИЕ. Литийпроводящие системы, кристаллизующиеся в структуре перовскита, представляют научный и практический интерес, поскольку, с одной стороны, они являются модельными объектами для изучения феномена ионной проводимости в твердом теле, а, с другой, на их основе могут быть разработаны высокоэффективные химические источники энергии, суперконденсаторы, сенсоры. Одно из наиболее высоких значений Li^+ -проводимости среди твердых электролитов получено в системе $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\{\text{Nb,Ta}\}_2\text{O}_6$ со структурой дефектного перовскита ($\sigma \sim 10^{-3}$ См·см⁻¹ при 290 К) [1–4]. Значительное число структурных вакансий и каналов миграции лития в структуре типа дефектного перовскита системы $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\{\text{Nb,Ta}\}_2\text{O}_6$ дало возможность синтезировать на их основе материалы с высокими значениями проводимости по литию ($\sigma \sim 10^{-4}$ – 10^{-5} См·см⁻¹ при 290 К) [5–8]. Было показано [7, 9], что одной из основных причин снижения величины ионной проводимости (σ) в материалах со структурой дефектного перовскита, наряду с уменьшением количества вакансий (\bullet) при достаточной концентрации лития, является структурный фактор, обусловленный размером каналов миграции (площади наиболее узкого места — "бутылочного горлышка", образованного четырьмя прилегающими кислородными октаэдрами [10]) (рис. 1).

Объем элементарной ячейки кристалличе-

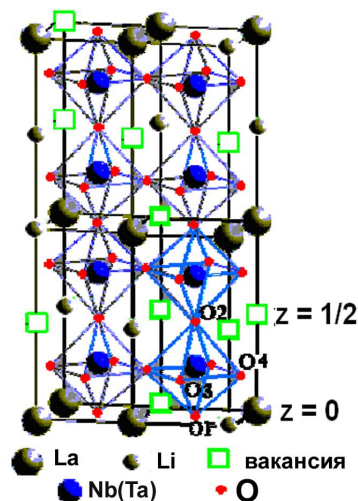


Рис. 1. Структура дефектного перовскита $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\{\text{Nb,Ta}\}_2\text{O}_6$.

ской решетки ($V_{\text{об.яч.}}$), который в значительной степени зависит от радиуса иона А — подрешетки перовскита, определяет размер структурного канала [11]. Проводя замещение в подрешетке А, можно влиять на ионную проводимость перовскитов. Например, частичное замещение ионов La^{+3} ($r_{\text{к.ч.12}} = 1.32$ Å) и Li^+ ($r_{\text{к.ч.6}} = 0.74$ Å) в перовскитах ионами большего размера — Sr^{+2} ($r_{\text{к.ч.12}} = 1.44$ Å) способствует увеличению ионной проводимости данных материалов [12]. В работах [13, 14] показано, что ионы лития в $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\{\text{Nb,Ta}\}_2\text{O}_6$, находящиеся в подреше-

тке А, смещаются от центра, образованного кислородными октаэдрами, к граням и, тем самым, не блокируют канал проводимости. Этим можно объяснить высокую проводимость соединений $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, в которых структурные вакансии отсутствуют. При замещении ионов Li^+ ионами Na^+ ($r_{\text{к.ч. 6}} = 1.02 \text{ \AA}$) в системе $\text{Li}_{3x-y}\text{Na}_y\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ионы Na^+ , как и La^{3+} , блокируют каналы проводимости для ионов лития. В этой системе при $y > 0.2$ наблюдается перколяционный механизм диффузии лития [15], сопровождающийся значительным уменьшением проводимости при указанной концентрации из-за блокирования путей миграции ионов Li^+ ионами Na^+ .

Материалы $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ и $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{Nb}_{4/3-2x}\text{Ta}_{2/3-2x}\text{O}_6$, кристаллизующиеся в структуре дефектного перовскита, имеют некоторые структурные различия, в частности, концентрация вакансий в ниобатах и танталах больше, чем в титанатах. Эти различия могут существенно влиять на механизм ионной проводимости в $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{Nb}_{4/3-2x}\text{Ta}_{2/3-2x}\text{O}_6$.

Цель данной работы — исследование влияния изовалентного замещения ионов Li^+ ионами Na^+ в системах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ и $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_{4/3-2x}\text{Ta}_{2/3-2x}\text{O}_6$ ($0 \leq y \leq 0.5$) на структуру и особенности ионной проводимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Синтез образцов $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_{4/3-2x}\text{Ta}_{2/3-2x}\text{O}_6$ ($y = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.43, 0.46, 0.48, 0.5$) проводили методом твердофазных реакций. Для сравнения результатов исследования этим же методом синтезированы образцы $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($y = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$). В качестве исходных реагентов использовали Li_2CO_3 марки LO-1, Na_2CO_3 , La_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , все — марки ос.ч. Методика синтеза детально описана в работах [2, 6, 7]. Образцы прессовали в таблетки и обжигали при температуре 970 К в течение 4 ч (для уменьшения потерь щелочных элементов при температурной обработке, что было исследовано в работе [16]); далее, после помола, обжигали при 1320 К в течение 2 ч. Перед спеканием в перетертые, гомогенизированные в вибрмельнице в среде этанола и высушенные образцы в качестве пластификатора вводили 5 %-й водный раствор ПВС. Спрессованные образцы ($d = 4 \text{ мм}$; $p = 80 \text{ МПа/см}$) спекали при температурах 1470–1550 К в течение 2 ч.

Полученные продукты идентифицировали рентгенографическим методом по дифрактограммам порошков, снятым на установке ДРОН-4-07 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Параметры элементарной ячейки определяли методом полнопрофильного анализа Ритвельда, используя рентгеновские данные.

Для измерения электрофизических свойств были взяты образцы диаметром 12 мм, толщиной 1 мм. В качестве электродов применяли платину, напыленную электронно-лучевым методом (0.5 мкм). Импедансные исследования проводили в диапазоне 100 Гц–1 МГц (анализатор импеданса 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical)). Электрическую эквивалентную схему и значения ее компонентов определяли при помощи компьютерной программы Frequency Responce Analyser 4.7.

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^7Li записаны на спектрометре AVANCE 400 (Брукер, Германия) на частотах 155.51 и 105.84 МГц в интервале температур 235–350 К. Химический сдвиг резонирующих линий приведен относительно сигналов $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+\text{Cl}$. Определение параметров профильной функции спектров ЯМР (широкой гауссовой и узкой лоренцевой компонент) проводили с помощью компьютерной программы PeakFit.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Результаты РФА спеченных образцов (рис. 2) показывают, что независимо от содержания натрия образуются однофазные материалы со структурой дефектного перовскита ромбоэдрической сингонии (пространственная группа $R\bar{3}c$) для $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ [17] и орторомбической сингонии (пространственная группа $Pnmm$) для $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{Nb}_{4/3-2x}\text{Ta}_{2/3-2x}\text{O}_6$. В системе $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ присутствует сверхструктурный рефлекс при $2\theta = 25.6^\circ$, который свидетельствует о появлении орторомбической сингонии $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (пространственная группа $Pbmn$) и упорядочении катионных вакансий по оси c (рис. 2, а) [18]. Известно, что для системы $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ при низком содержании лития ($x \leq 0.1$) ионы La расположены в плоскости $z = 0$, где занятость позиций составляет 91 %, в то время как в плоскости $z = 1/2$ — 33 % [19]. При увеличении концентрации лития в $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ интенсивность данного рефлекса уменьшается, что обусловлено

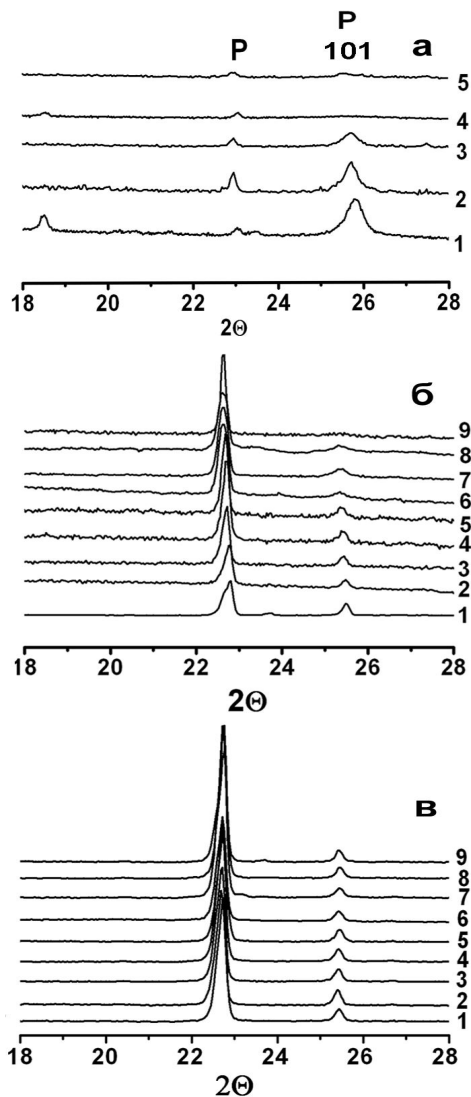


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм образцов $\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (а), $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (б) и $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ (в) после спекания: а — $y = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.4 (4), 0.5 (5); б, в — $y = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.43 (6), 0.46 (7), 0.48 (8), 0.5 (9). P — фаза перовскита.

разупорядочением катионных вакансий в плоскости $z = 1/2$ (то есть равномерным распределением ионов La в обеих плоскостях) [20]. Снижение интенсивности и уширение сверхструктурных рефлексов в системе $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ с ростом y вызвано уменьшением количества фазы с орторомбической сингонией, характерной для исходного $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$. В изученном диапазоне изовалентных замещений в

системах $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\cdot_{4/3-2x}\{\text{Nb},\text{Ta}\}_2\text{O}_6$ также присутствует сверхструктурный рефлекс 101.

Известно, что для $\text{La}_{2/3-x}\cdot_{4/3}\{\text{Nb},\text{Ta}\}_2\text{O}_6$ в плоскости $z = 0$ одновременно расположены ионы лантана и вакансии, а в плоскости $z = 1/2$ — только вакансии. Поэтому имеется дополнительное упорядочение структурных вакансий в плоскости $z = 1/2$ [21] (рис. 1), сопровождающееся сверхструктурным рефлексом 101 при $2\Theta = 25.5^\circ$ (рис. 2, б, в). Для системы $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_6$ с ростом y также наблюдается уменьшение интенсивности и уширение сверхструктурных рефлексов, которое вызвано заполнением вакантных мест и неполной упорядоченностью катионных вакансий. Это может указывать на преимущественное замещение ионов щелочных металлов в плоскости $z = 1/2$.

В то же время интенсивность сверхструктурного рефлекса 101 при $2\Theta = 25.5^\circ$ с ростом y в системе $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\cdot\text{Ta}_2\text{O}_6$ практически не изменяется (рис. 2, в). Это можно объяснить тем, что в танталсодержащих материалах наблюдаются значительные потери щелочных ионов из-за высокой температуры спекания керамики ($T_{\text{спек}} = 1670\text{--}1760\text{ K}$). Последнее приводит к тому, что ионы щелочных металлов преимущественно расположены в плоскости $z = 0$, а в плоскости $z = 1/2$ преобладают вакансии, концентрация которых существенно не изменяется при замещении.

Следует заметить, что потери лития в ниобий- и титансодержащих материалах существенно ниже по сравнению с танталсодержащими соединениями из-за более низких температур спекания керамики (1570 и 1470 K соответственно).

В табл. 1, 2 приведены структурные параметры сложных оксидов системы $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\cdot\{\text{Nb},\text{Ta}\}_2\text{O}_6$ с различным содержанием натрия (y). Координаты в структуре $\text{La}_{2/3-x}\cdot_{4/3-2x}\{\text{Nb},\text{Ta}\}_2\text{O}_6$ [21] использовали в качестве базового приближения. Во всех системах увеличение объема элементарной ячейки с ростом y происходит в соответствии с правилом Вегарда из-за замещения ионов лития ионами натрия, которые имеют больший ионный радиус (рис. 3).

В исследуемых системах большие ионы натрия не участвуют в ионном транспорте [22–24]. Ионная проводимость определяется только движением ионов Li^+ . Из рис. 4 видно, что характер литиевой проводимости, как функция концен-

Т а б л и ц а 1

Параметры элементарной ячейки и факторы достоверности $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$

| y | a | b | c | V, Å ³ | R _B | R _{exp} |
|------|-----------|-----------|----------|-------------------|----------------|------------------|
| | Å | | | | % | |
| 0.1 | 3.903(8) | 3.904(7) | 7.854(2) | 119.70(3) | 6.42 | 8.62 |
| 0.2 | 3.906(8) | 3.907(8) | 7.852(1) | 119.80(4) | 6.98 | 9.15 |
| 0.3 | 3.915(1) | 3.912(1) | 7.861(1) | 120.40(5) | 5.92 | 9.78 |
| 0.4 | 3.915(9) | 3.915(9) | 7.861(1) | 120.50(2) | 5.36 | 8.36 |
| 0.43 | 3.923(1) | 3.9311(6) | 7.850(2) | 121.07(5) | 7.36 | 5.01 |
| 0.46 | 3.918(1) | 3.923(1) | 7.860(2) | 120.79(6) | 6.30 | 4.84 |
| 0.48 | 3.9167(8) | 3.9304(7) | 7.846(2) | 120.78(4) | 5.94 | 4.18 |
| 0.5 | 3.925(1) | 3.9278(6) | 7.848(3) | 120.98(6) | 6.40 | 8.96 |

П р и м е ч а н и е. Позиции атомов и вакансий: La (1a) — 0 0 0; Nb (2f) — 1/2 1/2 z; O1 (1f) — 1/2 1/2 0; O2 (1h) — 1/2 1/2 1/2; O3 (2s) — 1/2 0 z; O4 (2r) — 0 1/2 z; • (1c) — 0 0 1/2.

Т а б л и ц а 2

Параметры элементарной ячейки и факторы достоверности $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Ta}_2\text{O}_6$

| y | a | b | c | V, Å ³ | R _B | R _{exp} |
|------|-----------|-----------|-----------|-------------------|----------------|------------------|
| | Å | | | | % | |
| 0.0 | 3.902(2) | 3.903(2) | 7.8533(4) | 119.54(8) | 21.6 | 20.9 |
| 0.1 | 3.9067(9) | 3.905(1) | 7.8525(4) | 119.81(4) | 17.5 | 11.4 |
| 0.2 | 3.911(1) | 3.911(1) | 7.8663(4) | 120.31(5) | 11.0 | 8.08 |
| 0.3 | 3.911(1) | 3.911(1) | 7.8751(4) | 120.47(5) | 20.0 | 13.1 |
| 0.4 | 3.915(1) | 3.915(6) | 7.8757(1) | 121.71(5) | 26.6 | 20.1 |
| 0.46 | 3.9167(7) | 3.9159(7) | 7.8809(2) | 120.87(3) | 11.4 | 7.81 |
| 0.48 | 3.916(2) | 3.916(2) | 7.8811(2) | 120.88(8) | 11.0 | 7.84 |
| 0.5 | 3.917(2) | 3.918(2) | 7.8785(3) | 120.90(9) | 13.4 | 9.84 |

П р и м е ч а н и е. Позиции атомов и вакансий: La (1a) — 0 0 0; Ta (2f) — 1/2 1/2 z; O1 (1f) — 1/2 1/2 0; O2 (1h) — 1/2 1/2 1/2; O3 (2s) — 1/2 0 z; O4 (2r) — 0 1/2 z; • (1c) — 0 0 1/2.

трации натрия, в этих системах разных. В системе $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\bullet_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ по мере замещения лития на натрий (растет y) проводимость сначала изменяется незначительно, но в районе $y \sim 0.2$ резко (на 5–6 порядков) уменьшается (рис. 4, кривая 1) [4]. Это объясняется тем, что ионы натрия блокируют каналы проводимости для ионов Li^+ [22]. В этой системе характер проводимости опи-

сывается перколяционной моделью [13].

Иной характер проводимости наблюдается в системах $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\bullet_{4/3-2x}\{\text{Nb}, \text{Ta}\}_2\text{O}_6$ (рис. 4, кривые 2,3). В ниобийсодержащих системах по мере замещения лития натрием проводимость увеличивается, достигая максимальных значений при $y = 0.43$. Дальнейшее увеличение содержания Na^+ приводит к понижению проводимости. В этом случае проводимость не описывается перколяционной моделью. При любых соотношениях ионов лития и натрия в системе $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ содержится значительное количество структурных вакансий. При замещении лития на натрий в системе $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ значение ионной проводимости (σ) при 290 К возрастало от $6.85 \cdot 10^{-6}$ до $1.28 \cdot 10^{-5}$ См·см⁻¹ при y, равном 0 и 0.43 соответственно (рис. 4, кривая 2). Такую зависимость проводимости от концентрации натрия можно объяснить действием двух конкурирующих эффектов. Известно, что проводимость σ пропорциональна количеству носителей заряда (n), их подвижности (μ) и заряду (q) ($\sigma = n \cdot \mu \cdot q$). В интервале $0 \leq y \leq 0.43$ концентрация носителей заряда (ионов лития) уменьшается. Однако, как следует из рис. 3, по мере замещения ионов лития ионами натрия объем элементарной ячейки увеличивается, а, следовательно, и размер ка-

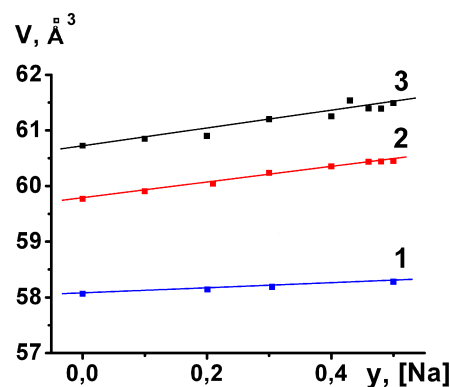


Рис. 3. Зависимость объема элементарной ячейки от концентрации натрия (y) в системах $\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (1) [17], $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Ta}_2\text{O}_6$ (2) и $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ (3).

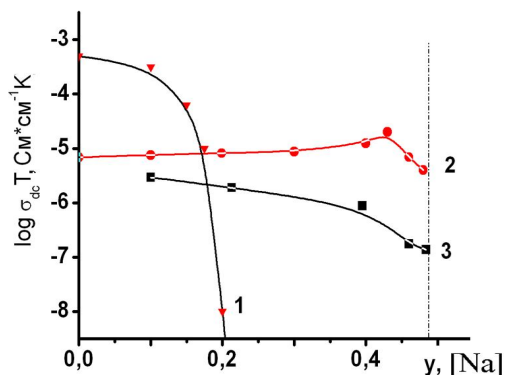


Рис. 4. Изотермы удельной электропроводности в зависимости от концентрации лития в системах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (1) [17], $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Ta}_2\text{O}_6$ (2) и $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ (3) при 290 К.

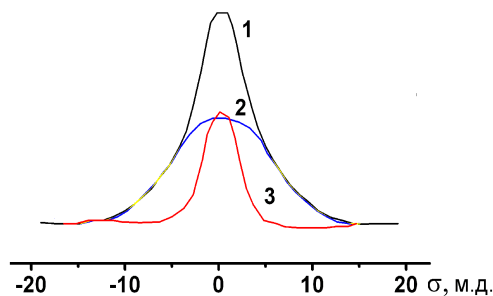


Рис. 5. Разложение спектральной формы центральной линии (1) на широкую (2) и узкую (3) компоненты [25].

налов проводимости, что способствует росту подвижности. В этом интервале ($0 \leq y \leq 0.43$) увеличение подвижности ионов лития приводит к росту проводимости. Однако при $y > 0.43$ носителей заряда (ионов лития) становится мало и проводимость понижается.

В случае системы $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Ta}_2\text{O}_6$ (рис. 4, кривая 3) по мере замещения лития натрием проводимость уменьшается с $2.06 \cdot 10^{-5}$ до $6.4 \cdot 10^{-7}$ $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ при y , равном 0 и 0.48 соответственно. Отличие зависимости проводимости от концентрации натрия в ниобий- и танталсодержащих системах связано со значительными потерями ионов щелочных металлов при спекании керамики $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Ta}_2\text{O}_6$ ($T_{\text{спек}} \sim 1700$ К). Это приводит к тому, что в данной системе увеличение объема элементарной ячейки при росте y не оказывает положительного эффекта на проводимость из-за малого количества проводящих ионов лития.

Известно, что спектры ЯМР подобных систем представляют собой суперпозицию (рис. 5, кривая 1) широкой (кривая 2) и узкой (кривая 3) компонент, наличие которых объясняется присутствием в структуре ионов лития с различной подвижностью. Широкая компонента отвечает за менее подвижные ионы лития, тогда как узкая — за более подвижные [25]. С повышением температуры количество подвижных ионов увеличивается, поэтому вклад узкой компоненты становится преобладающим и для исследуемых образцов наблюдается сужение суперпозиции (рис. 6, а–в).

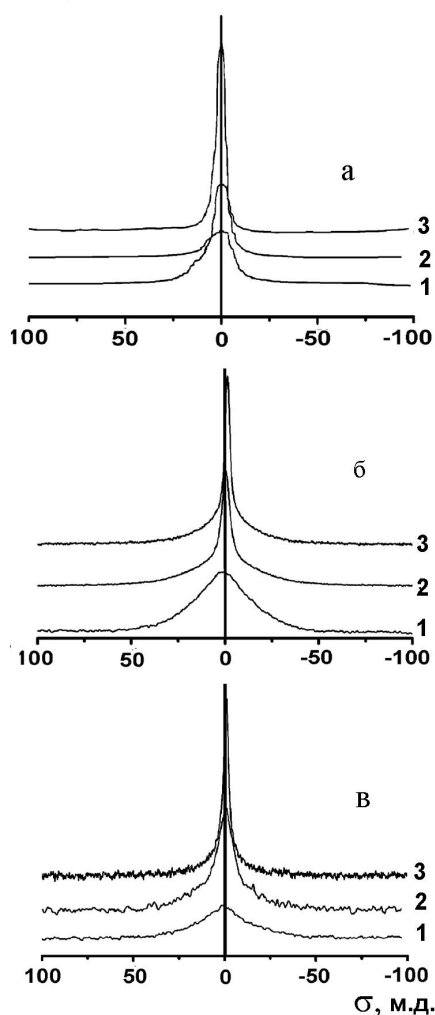


Рис. 6. Спектры ЯМР ${}^7\text{Li}$ образцов в системах: а — $\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, $T = 150$ (1), 295 (2), 400 К(3) [7]; б — $\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$, $T = 235$ (1), 300 (2), 350 К(3); в — $\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{La}_{0.5}\bullet\text{Ta}_2\text{O}_6$, $T = 235$ (1), 270 (2), 350 К(3).

Ядра ${}^7\text{Li}$ ($I=3/2$) обладают квадрупольным моментом, поэтому параметры спектров ЯМР ${}^7\text{Li}$ зависят от взаимодействия квадрупольного момента ядра лития с градиентом электрического поля. В этих спектрах наблюдается выраженное квадрупольное взаимодействие (наличие сателлитов) для исследованных систем (рис. 7).

Поскольку ядерный спин ${}^7\text{Li}$ $I=3/2$, спектры дефектных перовскитов формируются центральным ($-1/2, 1/2$) и двумя сателлитными ($1/2, 3/2$) и ($-1/2, -3/2$) переходами. Эти переходы мо-

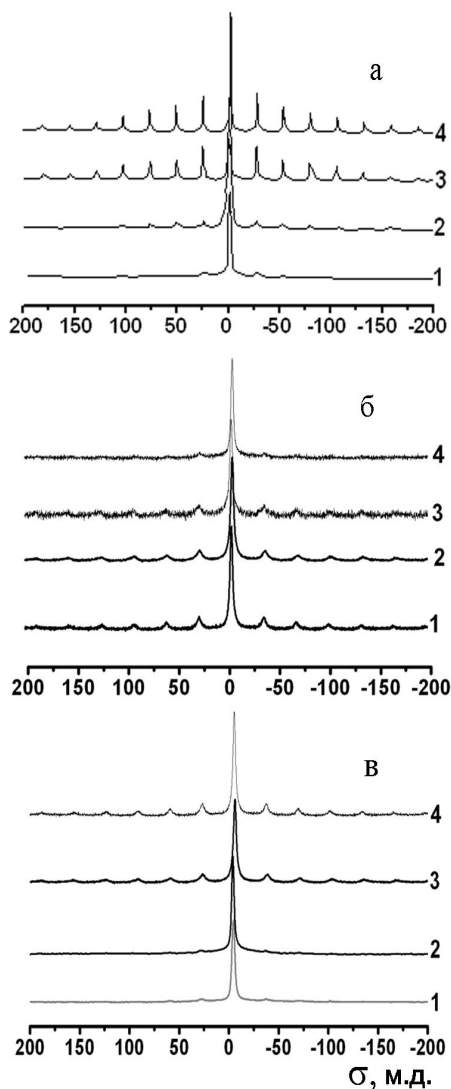


Рис. 7. Спектры ${}^7\text{Li}$ MAS-NMR образцов в системах: *a* — $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, $y=0$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4) [17]; *б* — $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $y=0$ (1), 0.4 (2), 0.43 (3), 0.46 (4); *в* — $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$, $y=0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.46 (4).

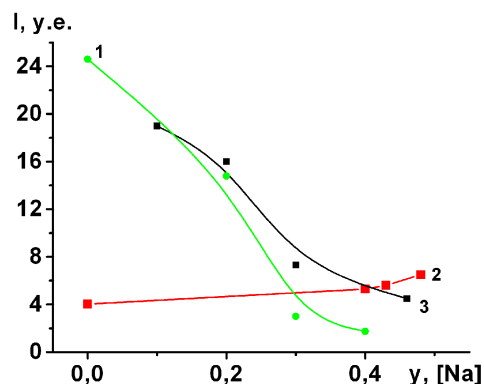


Рис. 8. Соотношение интегральных интенсивностей пика к сателлитным пикам на зависимостях ЯМР для систем $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (1), $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (2) и $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ (3) при 300 К.

дулируются расположенными на одинаковых расстояниях полосами. ЯМР-спектр более мобильного лития формируется более интенсивной центральной линией, тогда как спектр менее мобильного лития — сателлитными переходами [17].

Как видно из рис. 7, *a* и рис. 8 (кривая 1), в системе $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ при $y=0$ соотношение интенсивностей центральной линии и сателлитных переходов соответствует максимальной подвижности ионов Li [15]. С ростом содержания натрия интенсивность переходов, связанных с локализованными ионами лития, повышается, то есть ионы натрия блокируют движение ионов лития по каналам миграции и доля ионов лития, для которого возможны только частичные переходы, увеличивается. Это согласуется с уменьшением проводимости при увеличении y (рис. 4, кривая 1). Как показано в работе [18], ионы натрия расположены преимущественно в плоскости $z=1/2$.

Для системы $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с увеличением содержания натрия (y) интенсивность переходов, связанных с локализованным движением ионов лития, уменьшается (интенсивность сателлитов при этом падает) (рис. 7, *б*), что свидетельствует об увеличении доли более мобильного лития в обогащенных натрием образцах (рис. 8, кривая 2). Эти результаты коррелируют с данными о росте проводимости при $y=0-0.43$, что может быть связано с увеличением объема элементарной ячейки. При концентрации натрия $y>0.43$, несмотря на высокую подвижность

ионов лития, проводимость уменьшается из-за слишком низкой концентрации носителей заряда (ионов лития).

Для системы $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ с увеличением y интенсивность переходов, связанных с локализованным движением ионов лития, возрастает (интенсивность сателлитов при увеличении y растет) (рис. 7, в, 8, кривая 3). Согласно данным работы [12], это можно объяснить тем, что при $y = 0.1$ ионы лития располагаются преимущественно в плоскости $z = 1/2$ (рис. 1). Интенсивность сателлитов при этом минимальная (рис. 7, в). При увеличении концентрации натрия ($y > 0.1$), в соответствии с данными РФА (рис. 2, в), в плоскости $z = 0$ начинают располагаться ионы как лития, так и натрия, которые дополнительно блокируют мобильный литий, тем самым увеличивая интенсивность переходов, связанных с локализованным движением лития (рис. 8, кривая 3). Уменьшение количества мобильного лития с ростом концентрации натрия (y) также хорошо согласовывается с результатами исследования проводимости (рис. 4, кривая 3).

ВЫВОДЫ. Установлено, что твердые растворы $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\{\text{Nb,Ta}\}_2\text{O}_6$ и $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ в диапазоне $0.0 \leq y \leq 0.5$ кристаллизуются в структуре дефектного перовскита орторомбической (пр.гр. $Pnmm$) и ромбоэдрической сингонии (пр.гр. $R\bar{3}c$). Перколяционный механизм диффузии ионов лития в $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\{\text{Nb,Ta}\}_2\text{O}_6$, в отличие от системы $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, не наблюдается. Ионная проводимость при замещении ионов лития ионами натрия для системы $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ проходит через максимум в результате двух конкурирующих факторов — увеличения объема элементарной ячейки перовскита и уменьшения концентрации ионов проводимости (ионов лития). Ионная проводимость при замещении ионов лития ионами натрия для системы $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ падает из-за уменьшения концентрации ионов проводимости (ионов лития) вследствие больших потерь лития при термообработке. Данные ЯМР подтверждают наличие в исследованных структурах двух типов лития с разной мобильностью и объясняют отличия в зависимостях проводимости для систем $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ разным соотношением мобильного и локализованного лития.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано тверді розчини зі структурою дефектного перовскіту для систем $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ та $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ при $0 < y \leq 0.5$. Показано, що при збільшенні вмісту натрію для ніобієвих систем має місце часткове розупорядкування структури, в той час як для танталвмісних систем структура залишається впорядкованою. Характер провідності для системи $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ описується перколяційною моделлю. Іонна провідність при заміщенні іонів літію іонами натрію для системи $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ проходить через максимум. Для системи $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ при збільшенні концентрації натрію відбувається зниження провідності (без проходження через максимум). Дані ЯМР підтверджують наявність у структурі досліджуваних систем двох типів літію з різною мобільністю і пояснюють різницю в залежностях провідності для систем $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ та $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ різним співвідношенням мобільного і локализованого літію.

SUMMARY. Solid solutions with defect perovskite structure have been obtained in the systems $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ and $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ at $0 \leq y \leq 0.5$. Their structure has been shown to undergo partial disordering with increasing sodium content of the system $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ whereas in the system $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ the structure remains ordered. Conduction in the system $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ follows a percolation model. The ionic conductivity as a function of sodium content of the system $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ has a maximum. The ionic conductivity of $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ samples decreases with increasing sodium content (without passing through a maximum). The existence of lithium ions with different mobility in the systems $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ and $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ($0 \leq y < 0.5$) has been shown by ^7Li NMR. The difference in the dependence of conductivity for the systems is due to different ratios of mobile and localized lithium.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вест А.* Химия твердого тела / Пер. с англ. -М.: Мир, 1988. -С. 440—441.
2. *Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горникова Ю.И.* // Неорганические материалы. -1987. -**23**. -С. 470—472.
3. *Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горникова Ю.И.* // Журн. неорганической химии. -1987. -**32**, № 2. -С. 283—286.
4. *Sanz J., Alonso J.A., Varez A. et al.* // Scientific highlights Chemistry and structure. -2003. -P. 34—35.
5. *Gavrilenko O.N., Belous A.G., Kovalenko L.L., Pashkova Ye.V.* // Materials and Manufacturing Processes. -2008. -**23**. -P. 607—610.

6. Белоус А.Г., Новосадова Е.Б., Дидух И.Р. и др. // Ионные расплавы и электролиты. -1986. -№ 4. -С. 68—73.
7. Bohnke O. // Solid State Ionics. -2008. -**179**. -P. 9—15.
8. Belous A., Pashkova E., Gavrilenko O. et al. // J. Europ. Ceram. Soc. -2004. -**24**. -P. 1301—1304.
9. Belous A., Pashkova E., Gavrilenko O. et al. // Ionics. -2003. -**9**. -P. 21—27.
10. Gavrilenko O.N., Belous A.G., Pashkova E.V., Mirnyi V.N. // Inorg. Materials. -2002. -**38**, № 9. -P. 949—953.
11. Itoh M., Inaguma Y., Jung W. et al. // Solid State Ionics. -1995. -**70/71**. -P. 203—207.
12. Gavrilenko O.N., Belous A.G., Kovalenko L.L., Pashkova Ye.V. // Mat. Manufacturing Proc. -2008. -**23**. -P. 607—610.
13. Rivera A., Leon C., Santamaria J. et al. // Chem Mater. -2002. -**14**. -P. 5148—5152.
14. Sanjuan M., Laguna M., Belous A., V'yunov O. // Ibid. -2005. -**17**, № 23. -P. 5862—5866.
15. Sanz J., Rivera A., Leon C. et al. // Mater. Res. Soc. Proc. -2003. -**756**. -P. EE2.31—EE2.36.
16. Белоус А.Г., Гавриленко О.Н., Пашкова Е.В., Мирный В.Н. // Электрохимия. -2002. -**38**, № 4. -С. 479—484.
17. Herrero C.P., Varez A., Rivera A. et al. // J. Phys. Chem. -2005. -**B 109**. -P. 3262—3268.
18. Jimenez R., Varez A., Sanz J. // Solid State Ionics. -2008. -**179**. -P. 495—502.
19. Ibarra J., Varez A., Leon C. et al. // Ibid. -2000. -**134**. -P. 219—228.
20. Rivera A., Leon C., Santamaria J. et al. // J. Non-Crystalline Solids. -2002. -**307-310**. -P. 992—998.
21. Nalbandyan V.B., Shukaev I.A. // Zhurn. Neorg. Khim. -1989. -**34**. -P. 793—795.
22. Sanjuan M., Laguna M., Belous A., V'yunov O. // Chem. Mater. -2005. -**17**, № 23. -P. 5862—5866.
23. Jimenez R., Rivera A., Varez A., Sanz J. // Solid State Ionics. -2009. -**180**, № 26. -P. 1362—1371.
24. Katsumata T., Inaguma Y., Itoh M. // Ibid. -1998. -**113-115**. -P. 465—469.
25. Александрова И.П., Иванов Ю.Н., Суховский А.А., Вахрушев С.Б. // Физика тв. тела. -2008. -**48**, вып. 6. -С. 1055—1058.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 30.05.2012