

УДК 541.135+548.736.442.6'546.34

С.Д.Кобилянська, Б.О.Ліньова, Л.Л.Коваленко, А.Г.Білоус

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИСТЕМИ $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$

Методом твердофазних реакцій синтезовано систему твердих розчинів на основі титанату лантану-літію-бісмуту $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.1$) зі структурою дефектного перовськіту. Встановлено, що тверді розчини зі структурою перовськіту утворюються в діапазоні $0 < x < 0.07$. Показано, що часткова заміна іонів La^{3+} на іони Bi^{3+} у системі $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ (де $x = 0-0.03$) знижує загальний опір і підвищує іонну провідність. Максимальне значення іонної провідності та мінімальне значення опору досягається при $x = 0.03$. Подальше збільшення концентрації бісмуту приводить до зростання опору і пониження іонної провідності.

Ключові слова: літійпровідні матеріали, дефектний перовськіт, титанат лантану-літію, метод твердофазних реакцій, метод комплексного імпедансу.

ВСТУП. Постійне удосконалення персональних комп'ютерів, мобільних телефонів, цифрових камер, електричних транспортних засобів зумовлює значний науковий та практичний інтерес до розробки різних типів акумуляторів, особливо, твердотільних. Останні мають ряд переваг перед рідинними акумуляторами, де використовується рідкий електроліт, зокрема, широкий інтервал робочих температур ($-20-140$ °C), можливість отримання будь-якої форми і розміру, безпечність при дії зовнішніх факторів (не протікають та не вибухають). Існує ряд робіт, в яких розглядаються різні типи твердих електролітів [1–3], проте особливу увагу дослідників привертають кристалічні літійпровідні матеріали, які характеризуються високою провідністю при кімнатній температурі та можуть використовуватися в якості твердого електроліту в повністю твердотільних літійових батареях [4], літій-повітряних акумуляторах [5] та інших електрохімічних приладах [6]. Одним з кращих кристалічних неорганічних літій-іонних твердих електролітів є титанати лантану-літію (LLTO) зі структурою типу дефектного перовськіту (ABO_3) $\text{Li}_{3y}\text{La}_{(2/3-y)-(1/3-2y)}\text{TiO}_3$ ($0 < y < 0.16$) [7, 8], які проявляють іонну провідність $\sim 10^{-3}$ См·см⁻¹ ($E_a = 0.3-0.4$ eV) при кімнатній температурі для $y = 0.11$. Їх висока іонна провідність пояснюється кристалічною структурою тетрагонального перовськіту $\text{Li}_{3y}\text{La}_{(2/3-y)-$

$(1/3)-2y$ TiO_3 , де концентрація вакансій в А-підгратці дозволяє рух іонів літію по вакансіях і через квадратні плоскі вузькі місця між площинами, утвореними чотирма іонами O^{2-} [9]. За рахунок жорсткого каркасу, вільних катіонних літійових вакансій та структурних каналів даний матеріал має високу провідність по іонам Li^+ за об'ємом зерна ($\sigma \sim 10^{-3}$ См/см при $T_{\text{кімн}}$).

Основним недоліком даних матеріалів є низька провідність границь зерен у порівнянні з провідністю по об'єму зерна (як мінімум на 2 порядки), що приводить до загальної провідності на рівні 10^{-5} См/см [10]. Нижча провідність границь зерен літійпровідних матеріалів зумовлена значним розсіюванням носіїв заряду на границях зерен внаслідок значних втрат літію (~ 18 % мол.) при високотемпературному спіканні [11].

Для зниження температури синтезу і, відповідно, зменшення дефектності границь зерен було вирішено провести часткове заміщення іонів La^{3+} ($r_{\text{к.ч.12}} = 1.36$ Å) на іони Bi^{3+} ($r_{\text{к.ч.6}} = 1.17$ Å), оскільки відомо, що бісмутовмісні матеріали характеризуються низькими температурами плавлення.

Мета роботи — дослідження впливу заміщення іонів La^{3+} на іони Bi^{3+} у системі $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ на електрофізичні властивості.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез системи $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, де $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.07, 0.1$, прово-

дили методом твердофазних реакцій. В якості вихідних реагентів використовували Li_2CO_3 , La_2O_3 , Bi_2O_3 та TiO_2 , всі — марки ос.ч. Для видалення адсорбованих CO_2 та H_2O реагенти Li_2CO_3 , La_2O_3 , Bi_2O_3 висушували при 350, 850 та 600 °C відповідно. Методика синтезу детально описана у роботі [10]. Зразки пресували в таблетки і обпалювали при температурі 850 °C упродовж 4 год (для запобігання втрат лужних елементів при температурній обробці [11]); далі, після помолу, обпалювали при 1050 °C упродовж 2 год. Перед спіканням у перетерті, гомогенізовані у вібромліні в середовищі етанолу і висушені зразки в якості пластифікатора вводився 5 %-й водний розчин ПВС. Спресовані зразки ($d = 14$ мм; $P = 80$ МПа) спікали 2 год при температурах 1150–1220 °C.

Визначення фазового складу отриманих продуктів встановлювали методом рентгенофазового аналізу (РФА) (ДРОН-4, CuK_α -випромінювання; Ni-фільтр, дискретний режим з регулюванням кроку до $\pm 0.01^\circ$; час експозиції кожної точки складав 6 с). В якості зовнішніх стандартів брали сертифіковані SiO_2 (стандарт 2Θ) і Al_2O_3 (стандарт інтенсивності).

Для вимірювання електрофізичних властивостей використовували зразки діаметром 11–12 мм, товщиною 1.5 мм. Електродом слугувало металічне срібло. Для проведення імпедансних досліджень у діапазоні 100 Гц—1 МГц застосовували аналізатор імпедансу 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical).

Результати рентгенофазового аналізу системи $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ при $x=0, 0.05$ після термообробки при різних температурах наведено на рис. 1, а,б. Отримані дані свідчать про те, що формування перовськітної фази починається при 900 °C та є багатостадійним (відбувається через утворення ряду проміжних сполук) процесом.

Відомо, що механізм утворення та властивості кінцевих продуктів, отриманих методом твердофазних реакцій, залежать від температурної передісторії порошків. Так, La_2O_3 здатний легко адсорбувати на себе вуглекислий газ CO_2 та воду з повітря, утворюючи при цьому кристалогідрат лантану оксокарбонату:

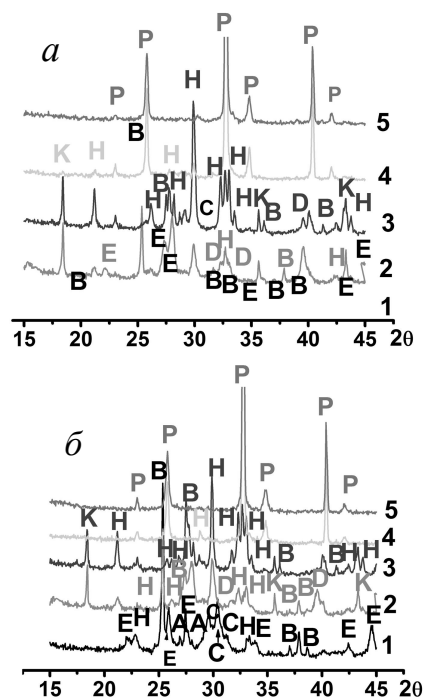
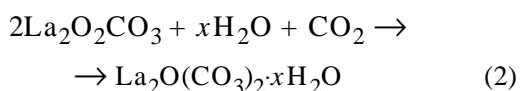
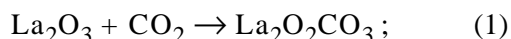
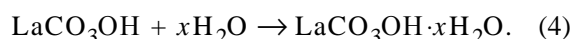
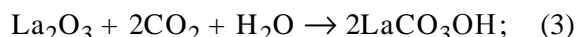


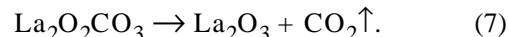
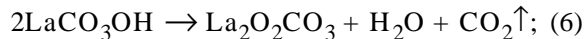
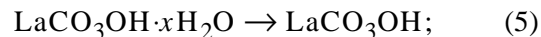
Рис. 1. Результати рентгенофазового аналізу систем $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ (а) та $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.52}\text{Bi}_{0.05}\text{TiO}_3$ (б) при різних температурах термообробки: 1 – 700, 2 – 800, 3 – 900, 4 – 1000, 5 – 1100 °C. В – TiO_2 , С – LaCO_3OH , D – $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Е – $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, Н – $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, К – $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, Р – перовськітна фаза.

та гідроксикарбонат лантану:

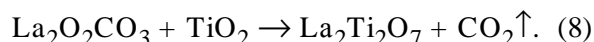


Відповідно до даних РФА, після гомогенізуючого помолу та термообробки при температурі 700 °C суміш складається з LaCO_3OH , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ і TiO_2 (рис. 1, а,б, криві 1).

При подальшому нагріванні відбувається розкладання кристалогідрату гідроксикарбонату лантану:

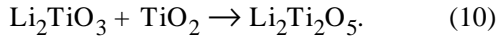
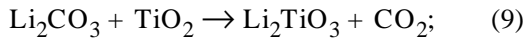


Частина утвореного оксокарбонату лантану взаємодіє з оксидом титану при 800 °C:



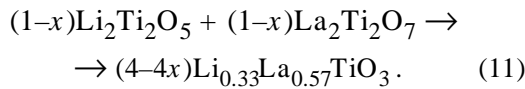
Взаємодія Li_2CO_3 з TiO_2 , що проходить при

~510–560 °C, приводить до утворення Li_2TiO_3 . Ця фаза зникає при температурі вище 800 °C з наступним перетворенням у літій дититанат:



Рентгенофазовий аналіз показав, що після термообробки при 800 °C суміш складається з $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, TiO_2 та $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, а, б, криві 2).

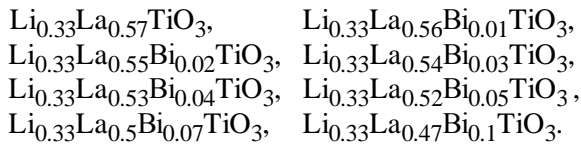
Перовськітна фаза $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ починає зароджуватися при 900 °C. Його поява описується наступною реакцією:



Крім перовськітної фази, за даними РФА, після термічної обробки суміші при 900 °C залишаються ще $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, TiO_2 (рис. 1, а, б, криві 3). При нагріванні системи до 1000 °C спостерігається присутність фаз $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ та перовськіту. Однофазність системи $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ досягається при температурі 1100 °C.

Реакції утворення перовськітної фази у системі $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, де частково заміщують іони La^{3+} іонами Bi^{3+} , подібні до реакцій, які відбуваються при утворенні системи без бісмуту. Наявність бісмутовмісних фаз спостерігається тільки при $x=0.1$, а при $x<0.1$ фази з бісмутом не зафіксовані, що свідчить про входження іонів бісмуту в структуру перовськіту. Однак часткове заміщення іонів La^{3+} іонами Bi^{3+} приводить до кристалізації перовськітної фази при нижчих температурах.

Методом твердофазних реакцій було синтезовано 8 систем:



Дослідження фазового складу при термообробці системи $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$) у широкому температурному інтервалі дозволило обрати оптимальні режими синтезу полікристалічних матеріалів з відносно високими густинами ~94–96 % (таблиця).

Температурні залежності питомої електропровідності кераміки з різним вмістом бісмуту

Характеристики полікристалічних зразків у системі $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$

Зразок	[Bi]	$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	Усадка, %	$\gamma_n, \text{г/см}^3$
1*	0	1230	17.3	4.85
2*	0.01	1210	17.1	4.85
3*	0.02	1200	17.3	4.75
4*	0.03	1200	18.8	4.90
5*	0.04	1190	17.1	4.81
6*	0.05	1190	19.8	4.91
7*	0.07	1170	18.4	4.53
8**	0.10	1150	17.9	4.95

* Структура перовськіту; ** структура перовськіту та незначна кількість фази $\text{Bi}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

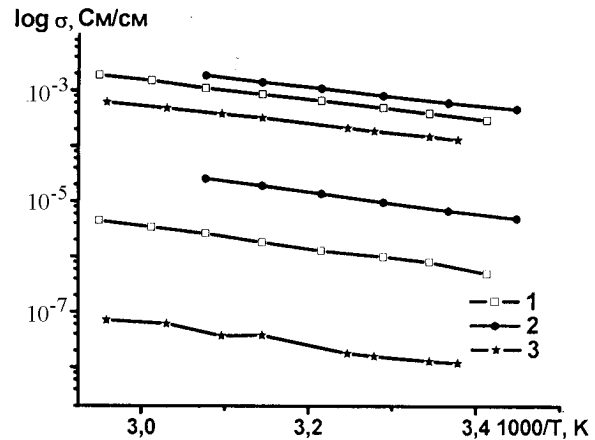


Рис. 2. Температурні залежності питомої провідності (σ) системи $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, де $x=0$ ($E_{a,\text{bulk}}=0.34$, $E_{a,g,b}=0.40$) (1); $x=0.03$ ($E_{a,\text{bulk}}=0.33$, $E_{a,g,b}=0.39$) (2); $x=0.1$ ($E_{a,\text{bulk}}=0.32$, $E_{a,g,b}=0.40$) (3).

(рис. 2) були використані для розрахунку енергії активації $E_{\text{акт}}$ системи $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$). Енергії активації іонної провідності для об'єму зерна становлять 0.32–0.34 eV, а загальної провідності (границі та об'єму зерна) — 0.39–0.40 eV (типові для літєвих провідників).

Результати досліджень питомої провідності зразків системи $\text{Li}_{0.33}(\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x)_{0.57}\text{TiO}_3$ ($x=0$ – 0.1) методом комплексного імпедансу при кімнатній температурі наведені на рис. 3. Отримані імпедансні криві є типовими для іонних провідників з блокуючими електродами, якими є металічне срібло. Спектри комплексного імпедансу досліджуваних зразків представляють со-

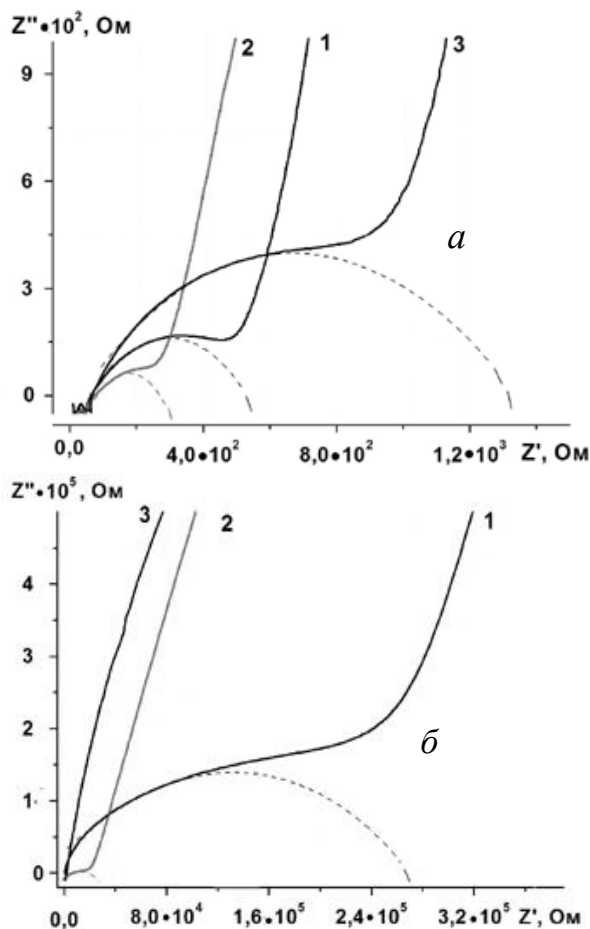


Рис. 3. Питома провідність зразків систем $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ($x=0-0.1$) за методом комплексного імпедансу при кімнатній температурі: провідність по об'єму зерна (а); загальна провідність (б). $x=0$ (1); $x=0.03$ (2); $x=0.1$ (3).

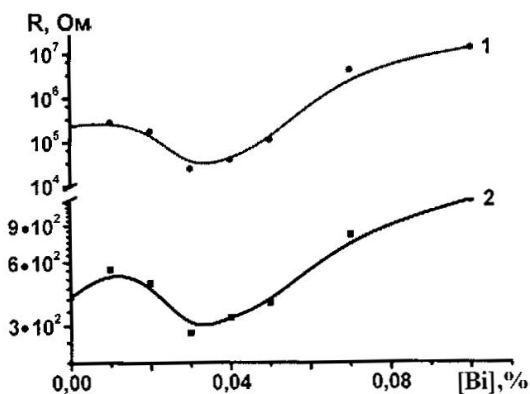


Рис. 4. Концентраційна залежність опорів у системі $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ при 25 °С для загального опору (1) та опору по об'єму зерен (2).

бою два півкола, перше з них характеризує електричний опір в об'ємі керамічного зерна (рис. 3, а), а друге — загальний опір (імпеданс Варбурга) (б). Як видно, при заміщенні лантану на бісмут опір як об'єму, так і загальний знижується, досягаючи мінімальних значень при $x=0.03$. Цікавим фактом є те, що зміна опору по об'єму зерна незначна, тоді як загальний опір зменшується на 2 порядки.

Одержані на основі імпедансних даних концентраційні залежності опорів на границі зерен та загального опору для твердих розчинів $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ($x=0-0.1$) показано на рис. 4. При заміщенні лантану на бісмут в системі $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, де досліджувалися зразки з діаметром 11.55–0.05 мм та висотою 1.5–0.05 мм, опір об'єму зерна при 25 °С зменшився від 410 до 277 Ом при $x=0$ і 0.03 відповідно. В той же час загальний опір зменшувався від $2.36 \cdot 10^5$ до $2.47 \cdot 10^4$ Ом, тобто на порядок. Подальше збільшення вмісту бісмуту ($x > 0.03$) приводило до значного збільшення загального опору (від $2.47 \cdot 10^4$ до $1.34 \cdot 10^7$ Ом) та незначного росту опору об'єму зерна (від 277 до 1193 Ом). Оскільки на загальний опір впливає як опір об'єму, так і опір границі зерна, то можна зробити висновок, що значне зростання (на 3 порядки) загального опору в системі $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ в інтервалі $0.03 \leq x \leq 0.1$ пов'язане із збільшенням опору границі зерна.

Зростання провідності на границях зерен у системі $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ при концентраціях $x=0-0.03$ може бути пояснене дифузією бісмуту до границь зерен, що є типовим для бісмутовмісних матеріалів зі структурою перовськіту [11], що зменшує дефектність границь зерен. Зниження провідності в системі при подальшому зростанні вмісту бісмуту (після $x=0.03$) можна пояснити зменшенням об'єму елементарної комірки внаслідок заміщення іонів La^{3+} ($r_{\text{к.ч.12}}=1.36 \text{ \AA}$) на Bi^{3+} ($r_{\text{к.ч.8}}=1.17 \text{ \AA}$).

ВИСНОВКИ. Методом твердофазних реакцій було синтезовано систему твердих розчинів $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ($x=0-0.1$). Встановлено, що при збільшенні концентрації бісмуту температура спікання керамічних зразків знижується, і для зразка з максимальним вмістом Ві зменшення температури спікання, в порівнянні зі зразком, що не містить Ві, становило 80 °С. Виявлено, що в системі $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ оптималь-

ним є склад при $x=0.03$, для якого опір об'єму зерна при $25\text{ }^\circ\text{C}$ становив 277 Ом , а загальний опір — $2.47\cdot 10^4\text{ Ом}$, що відповідає значенням іонної провідності від $2.63\cdot 10^{-3}$ до $3.96\cdot 10^{-5}\text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$.

РЕЗЮМЕ. Методом твердофазних реакцій синтезована система твердих розчинів на основі титаната лантана-літія-висмута $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.1$) со структурой дефектного перовскита. Установлено, що твердые растворы со структурой перовскита образуются в диапазоне $0 < x < 0.07$. Показано, что частичная замена ионов La^{3+} на ионы Bi^{3+} в системе $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ($x=0-0.03$) снижает общее сопротивление и повышает ионную проводимость. Максимальное значение ионной проводимости и минимальное значение сопротивления достигается при $x=0.03$. Дальнейшее увеличение концентрации висмута приводит к росту сопротивления и понижению ионной проводимости.

Ключевые слова: литийпроводящие материалы, дефектный перовскит, титанат лантана-літія, метод твердофазных реакцій.

SUMMARY. Based on lithium-lanthanum-bismuth titanate $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.1$) had been synthesized system of solid solutions with the structure of the defect perovskite by solid-phase reaction. It is found that the solid solution with a perovskite structure are formed in the range $0 < x < 0.07$. It is shown that a partial replacement of La^{3+} ions by Bi^{3+} ions in the system $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ($x=0-0.03$) reduces the overall resistance and increases ionic conductivity. The maximum value of the ionic conductivity and the minimum value of the resis-

tance is achieved when $x=0.03$. Further increasing the concentration of bismuth leads to an increase of resistance and lowering the ionic conductivity.

Keywords: lithium conductors, defect perovskite, lithium-lanthanum titanate, method of solid-phase reactions.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бурмакин Е.И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. -М.: Наука, 1992. -С. 263.
2. Иванов-Шуц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. -СПб.: Изд-во СПб ун-та, 2000. -Т. 1.
3. Иванов-Шуц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. -СПб.: Изд-во СПб ун-та, 2010. -Т. 2.
4. Quartarone E., Mustarelli P. // Chem. Soc. Rev. - 2011. -**40**. -P. 2525—2540.
5. Aboulaich A., Boucht R., Delaizir G. et al. // Adv. Energy Materials. -2011. -**1**, № 2. -P. 179—183.
6. Brent C.M., Tarascon J.-M. // Accounts chem. res. -2013. -**46**, № 5. -P. 1226—1238.
7. Белоус А.Г., Новицкая Г., Полянецкая С. и др. // Неорг. материалы. -1987. -**23**, № 3. -С. 470—472.
8. Inaguma Y., Chen L., Iton M. et al. // Solid State Commun. -1993. -**86**, № 10. -P. 689—693.
9. Rivera A., Leon C., Santamaria J. et al. // J. Non-Crystalline Solids. -2002. -**307-310**. -P. 992—998.
10. Bohnke O., Bohnke C., Fourquet J.L. // Solid State Ionics. -1996. -**91**, № 1-2. -P. 21—31.
11. Belous A., Yanchevskiy O., V'yunov O. et al. // Chem. Materials. -2004. -**16**. -P. 407—417.
12. Plutenko T.A., V'yunov O.I., Belous A.G. et al. // Materials Chemistry and Physics. -2012. -**136**, № 1. -P. 167—172.
13. Martynetz-Sarrion M.-L., Mestres L., Herranz M. et al. // Inorg. Chem. -2002. -**13**. -P. 1794.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 03.07.2015