

УДК 621.785.36: 546.34 + 654'882.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА НЕСТЕХИОМЕТРИЮ ПО ЛИТИЮ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{M}_2\text{O}_6$ СО СТРУКТУРОЙ ДЕФЕКТНОГО ПЕРОВСКИТА (М – Nb, Ta)

© 2004 г. А. Г. Белоус, О. Н. Гавриленко, Е. В. Пашкова,
К. П. Данильченко, О. И. Вьюнов

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Украины, Киев
Поступила в редакцию 11.07.2003 г.

Исследовано влияние номинального состава и условий синтеза на нестехиометрию по литию в твердых растворах $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (I) $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ (II). Определены условия, позволяющие снизить потери лития в твердых растворах I от 26–30 до 14–15 мол. %, а в II – от 15 до 4 мол. %. Показано, что устранение дисбаланса заряда, обусловленного нестехиометрией по литию, происходит за счет возникновения кислородных вакансий в кристаллографических позициях структуры дефектного перовскита O(1) (1f: 1/2 1/2 0) и O(2) (1h: 1/2 1/2 1/2). Определены химические составы, оптимальные для ионного транспорта: $\square/3x \approx 2.6$; $x \approx 0.136\text{--}0.143$.

ВВЕДЕНИЕ

Предложенный нами подход к поиску и синтезу новых катионпроводящих материалов, заключающийся в замещении ионов La^{3+} на 3Li^+ в базисной структуре $\text{La}_{2/3}\square_{1/3}\text{TiO}_3$ [1], в последнее время получил широкое распространение [2–8]. Особый интерес вызывают материалы на основе $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{M}_2\text{O}_6$, где М – Nb, Ta, [4–7] со структурой дефектного перовскита, представленной на рис.1. Наличие достаточного количества вакансий и тетрагональных каналов в структурах $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{M}_2\text{O}_6$ М – Nb, Ta) [9] создает предпосылки для ионного транспорта. Авторы [2] отмечают значительную (до 30%) потерю лития при спекании образцов $(\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{1/3-2x})\text{TiO}_3$. В [4] при спекании образцов $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ в засыпке шихты номинального состава потери лития составляют 8%. Большинство же исследователей вышеуказанных систем интерпретируют свои результаты без учета потерь лития. Работ, посвященных изучению факторов, влияющих на потерю лития, а также этапов синтеза литийпроводящих материалов на основе структуры дефектного перовскита, при которых происходит наиболее интенсивная его потеря, нами не обнаружено. Отсутствие таких знаний делает невозможным целенаправленное решение этой задачи.

Целью данной работы является исследование влияния условий синтеза на нестехиометрию по литию в твердых растворах $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (I) и $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ (II) со структурой дефект-

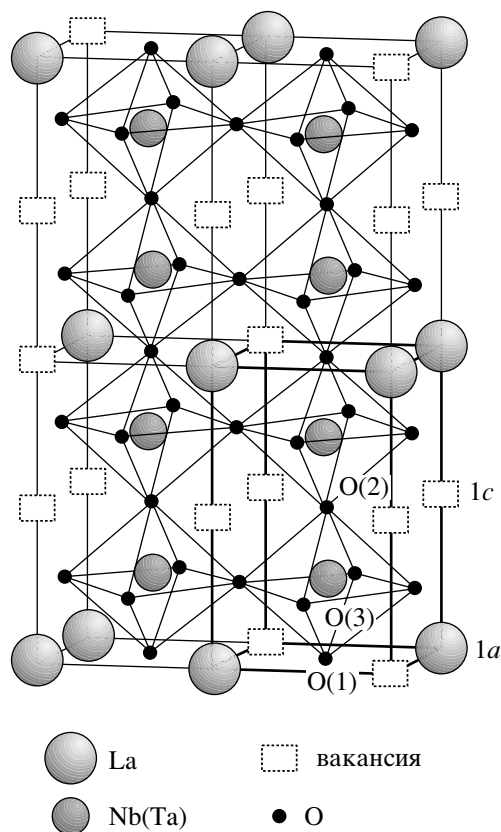


Рис. 1. Структура $\text{La}_{2/3}\square_{4/3}\text{M}_2\text{O}_6$ (М – Nb, Ta) типа дефектного перовскита (позиции атомов: La (1a: 0 0 0), Nb (2t: 1/2 1/2 z), O(1) (1f: 1/2 1/2 0), O(2) (1h: 1/2 1/2 1/2), O(3) (2s: 1/2 0 z), O(4) (2r: 0 1/2 z); позиции вакансий (1c: 0 0 1/2)).

Таблица 1. Результаты атомно-абсорбционного анализа образцов $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{M}_2\text{O}_6$ на содержание лития в зависимости от номинального состава (образцы синтезированы методом ТФР)

№ образца	Номинальный состав			Фактический состав La _{2/3-x} Li _{3x} □ _{4/3-2x} Nb ₂ O ₆		Фактический состав La _{2/3-x} Li _{3x} □ _{4/3-2x} Ta ₂ O ₆	
	3x	x	□	3x	Потери Li. мол. %	3x	Потери Li. мол. %
1	0.32	0.106	1.12	0.21 (0.22–0.20)	37 (38–36)	–	–
2	0.38	0.126	1.08	–	–	0.30 (0.31–0.29)	21 (19–23)
3	0.50	0.166	1.00	0.37 (0.40–0.34)	26 (20–32)	0.42 (0.44–0.40)	15 (12–18)
4	порошок*			0.40 (0.42–0.38)	20 (15–25)		
5	0.50	0.166	1.00	0.39 (0.42–0.36)	21 (15–27)		
	брикет*						
6	0.62	0.206	0.92	–	–	0.56 (0.57–0.55)	12 (11–13)
7	0.74	0.246	0.84	0.56 (0.57–0.55)	24 (23–25)	0.68 (0.69–0.67)	11 (9–13)

Примечание. В скобках указан разброс значений 3x.

* Содержание лития определено после предварительного отжига (1320 К).

ного перовскита и их транспортных свойств, а также определение путей снижения потерь лития.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{M}_2\text{O}_6$ в области $x = 0.17\text{--}0.42$ синтезировали методом твердофазных реакций (ТФР), используя в качестве исходных реагентов La_2O_3 “ЛО-1”, Nb_2O_5 “ос.ч.”, Ta_2O_5 “ос.ч.”, Li_2CO_3 “ос.ч.”, по методике [10–12]. Образцы, отвечающие составу $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{M}_2\text{O}_6$ ($x = 0.17$) синтезировали также методом совместного осаждения гидроксидов (СОГ) и методом топотактиче-

ских реакций (ТТР), заключающимся в использовании предварительно синтезированных промежуточных соединений LiNbO_3 , LiNb_3O_8 и LaNbO_4 [13]. Соосаждение гидроксидов лантана и ниобия (тантала) проводили 25%-ным водным раствором NH_4OH из спиртовых растворов $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и MCl_5 при pH 9. После созревания (24 ч) осадок промывали, прибавляли заданное количество водного раствора LiOH и упаривали на песчаной бане. Дальнейшие этапы синтеза образцов аналогичны таковым при ТФР-методе [10–12].

При синтезе образцов I с $x = 0.17$ методом ТТР LiNbO_3 , LiNb_3O_8 и LaNbO_4 получали термообработкой соответствующих стехиометрических смесей при температурах 1220 К (2ч), 1220 К (2ч) и 1420 К (1ч) соответственно. Предварительный отжиг гомогенизированных смесей $\text{LaNbO}_4 + \text{LiNbO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{LaNbO}_4 + \text{LiNb}_3\text{O}_8$ проводили при $T_{\text{отж}} = 1320$ К (1.5 ч), а спекание спрессованных образцов – при $T_{\text{сп}} = 1480$ К.

Рентгенофазовый анализ осуществляли по дифрактограммам, снятым на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 (CuK_α -излучение, $2\theta = 10^\circ\text{--}150^\circ$, пошаговый режим $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$), экспозиция в каждой точке 10 с). В качестве внешних стандартов использовали SiO_2 и NIST SRM1976- Al_2O_3 [14]. Параметры кристаллической структуры уточняли по методу полнопрофильного анализа Ритвельда. Электропроводность измеряли по методике [12] с погрешностью $\pm 15\text{--}20\%$. Количество лития определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре SP9 фирмы Pye Unicam в воздушно-ацетиленовом пламени. Порог чувствительности 0.02 мг/л. Растворение поли-

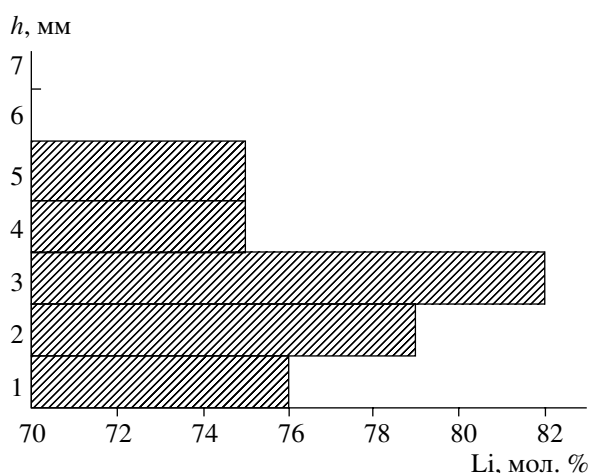


Рис. 2. Содержание лития (в мол. % от номинального состава $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$) по высоте спеченного образца.

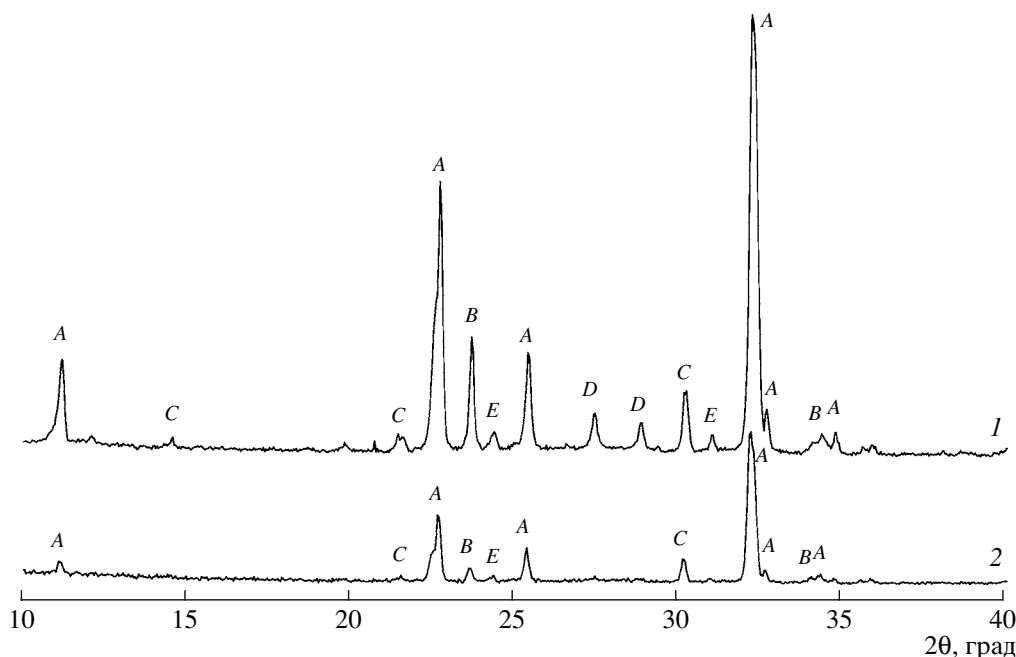


Рис. 3. Дифрактограммы образцов $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Bn}_2\text{O}_6$, отожженных при 1320 К (2 ч) в порошке (1) и брикете (2) (A – дефектный перовскит, B – LiNbO_3 , C – LiNb_3O_8 , D – LaNbO_4 , E – Nb_2O_5).

кристаллических образцов для атомно-абсорбционного анализа проводили по методике [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В [10–12] установлена область однофазных твердых растворов I и II при $x = 0\text{--}0.25$. В табл. 1 приведены результаты атомно-абсорбционного анализа образцов I и II на содержание лития в зависимости от номинального состава ($3x$) в области однофазности. Для образцов серий I и II с увеличением номинального количества лития ($3x$) его потери уменьшаются. Вероятно, это объясняется уменьшением подвижности ионов Li^+ вследствие уменьшения количества вакансий. На рис. 2 приведено изменение содержания лития по высоте керамического образца (таблетки). Потери лития в центре таблетки составляют 18 мол. %, а на поверхности – 25–26 мол. %. Как показано в [13, 16], при термообработке шихты $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{M}_2\text{O}_5$ может происходить гидролитическое разложение карбонатов за счет циклически повторяющихся процессов их высокотемпературного гидролиза и термической дегидратации образующихся гидроксидов. Очевидно, что присутствие паров H_2O и CO_2 при термоллизе Li_2CO_3 будет способствовать летучести Li_2O , скорее всего, в виде LiOH [17]. Результаты определения потерь лития в образце I ($x = 0.17$) после предварительного отжига (как в порошке, так и в брикете) показывают, что они составляют 75–80% от общих потерь лития (см. табл. 1 № 3–5). Выбор температуры и времени

предварительного отжига (1320 К, 2 ч) определен условиями, при которых формируется не менее 60–70% фазы перовскита. Как следует из рис. 3, на котором представлены дифрактограммы образцов I ($x = 0.17$) после предварительного отжига в порошке (1) и в брикете (2), выход фазы перовскита составляет ≈ 65 и 80% соответственно. При этом потери лития составляют 20 и 21% (табл. 1). На рис. 4 представлены дифрактограммы образцов I ($x = 0.17$), прокаленных в кинетическом режиме при 1420 К, а на рис. 5 – кинетическая (а) и концентрационная (б) зависимости объема элементарной ячейки перовскита. В интервале 5–60 мин (рис. 5а) происходит уменьшение объема элементарной ячейки вследствие обогащения образующегося перовскита литием, а в интервале 240–300 мин – его увеличение вследствие потери лития (рис. 5а). Причем потеря лития в однофазном образце (рис 4, кривая 5) после более длительной термообработки вызывает появление второй фазы LiNbO_3 (кривая 6). Авторы [18] отмечают отсутствие весовых потерь и изменений температуры Кюри, весьма чувствительной к стехиометрии по литию [19], при длительной термообработке образцов LiNbO_3 , т.е. отсутствие в них заметных потерь лития. На основании вышеприведенных результатов можно сделать вывод о том, что потеря лития может проходить не только при термоллизе Li_2CO_3 , но и, возможно, преимущественно из фазы перовскита. Потерю лития при термоллизе Li_2CO_3 , очевидно, можно уменьшить, создав более мягкие условия образования литийсодержа-

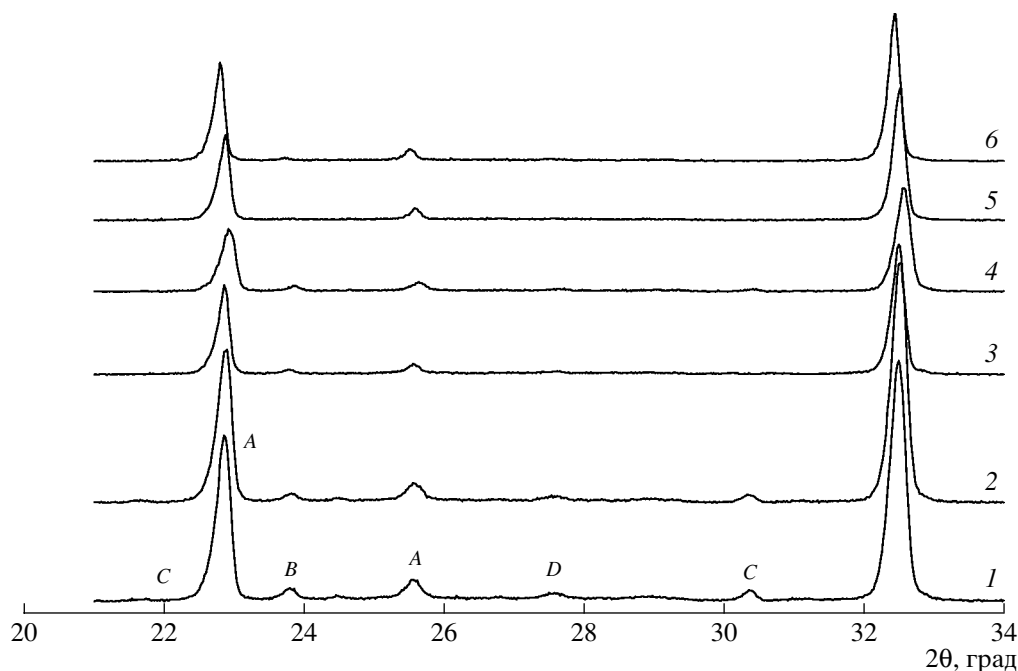


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм образца $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$, прокаленного при 1420 К в течение 5 (1), 15 (2), 30 (3), 60 (4), 240 (5), 300 мин (6) (А – перовскит, В – LiNbO_3 , С – LiNb_3O_8 , D – LaNbO_4).

щих промежуточных фаз LiMO_3 и LiM_3O_8 [13, 16], характеризующихся меньшей потерей лития [18] по сравнению с сублимацией Li_2O в присутствии паров H_2O и CO_2 [17]. Такие условия могут быть реализованы при использовании следующих прекурсоров:

- 1) LiOH с соосажденными $\text{La}(\text{OH})_3$ и $\text{M}_2(\text{OH})_5$;
- 2) предварительно синтезированных промежуточных фаз LaMO_4 , LiMO_3 и (или) LiM_3O_8 (M – Nb, Ta);
- 3) $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--M}_2\text{O}_5$ (при двухступенчатом предварительном отжиге, обеспечивающем образование фаз LiMO_3 и LiM_3O_8 при низкой температуре (≈ 970 К) [13, 16] и не менее 60% фазы перовскита при 1320 К).

Потерю лития в литийсодержащем перовските частично можно компенсировать, используя при синтезе шихту с избытком лития по отношению к стехиометрическому составу, а также проводя спекание изделия в засыпке из отожженного порошка аналогичного состава [4]. Однако в последнем варианте требуется большой расход дорогостоящего сырья, а проблема потерь лития при этом не снимается [4].

Влияние условий синтеза на содержание лития в керамиках I и II при номинальном составе $x = 0.17$ приведено в табл. 2. Полученные значения реального состава по литию хорошо коррелируют с концентрационными зависимостями объема элементарной ячейки перовскита для серии образцов с избытком лития сверх стехиометриче-

ского (рис. 5б, кривая 1; табл. 2, № 3–5; избыток 15, 33, 45% соответственно) и с различными прекурсорами (рис. 5б, кривая 2; табл. 2, № 6–8). Из анализа результатов табл. 2 следует, что при избытке лития сверх стехиометрии его потери относительно номинального состава по сравнению с традиционным методом ТФР практически не уменьшаются. Метод СОГ способствует снижению потерь лития (в 4 раза) только для образцов II (табл. 2, № 1, 2, 9, 10). При использовании метода ТТР (прекурсор $0.5\text{LaNbO}_4\text{--}0.5\text{LiNbO}_3\text{--}0.5\text{Nb}_2\text{O}_5$) потери лития снижаются до 11 мол. %, однако образующаяся керамика характеризуется низкой плотностью и хрупкостью (№ 7). Снижение потерь лития до 14 – 15 мол. % при сохранении высокой плотности керамики ($\rho = 5.2$ г/см³ при $\rho_{\text{рент}} = 5.25$ г/см³) обеспечивается при методах ТФР (прекурсор $0.25\text{La}_2\text{O}_3\text{--}0.25\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$) с двухступенчатым предварительным отжигом и ТТР (прекурсор $0.5\text{LaNbO}_4\text{--}0.5\text{LiNb}_3\text{O}_8$) (табл. 2, № 6, 8).

При сравнении потерь лития в образцах I и II ($x = 0.17$) обращает на себя внимание тот факт, что в образцах II при методе ТФР потери ниже в 1.7–2 раза, а при методе СОГ – в 6 раз по сравнению с таковыми в образцах I (табл. 1, № 3 и 7; табл. 2, № 9 и 10). Так как $T_{\text{сп}}$ образцов II на 250–300 К выше $T_{\text{сп}}$ образцов I [12], следовало бы ожидать обратного результата. Очевидно, это обусловлено различием в механизмах образования твердых растворов I и II [13, 16].

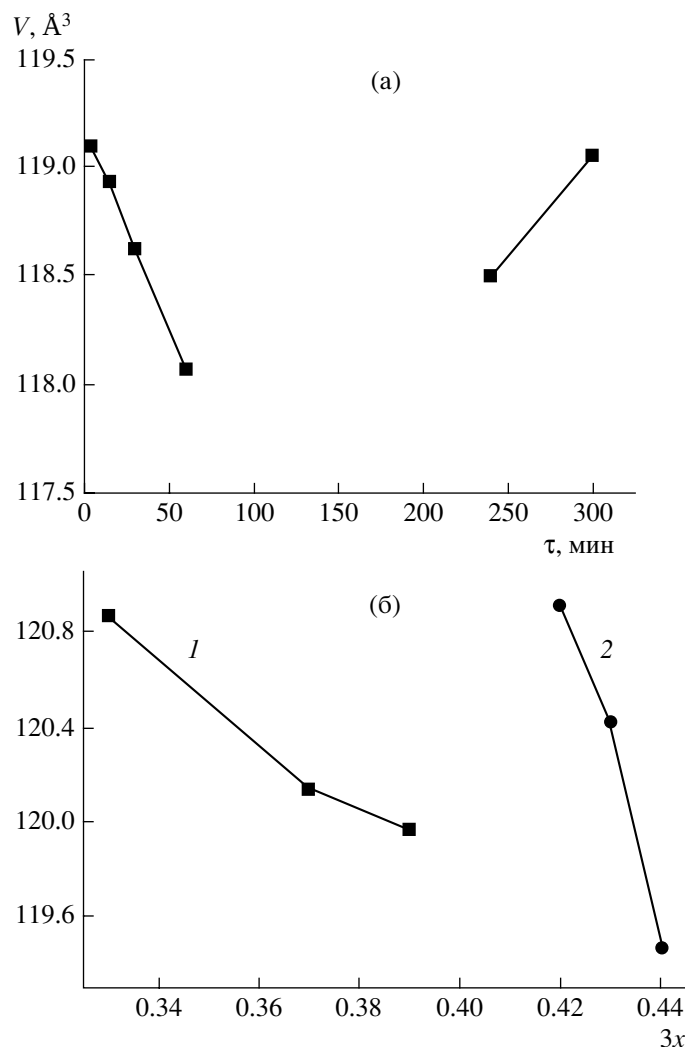
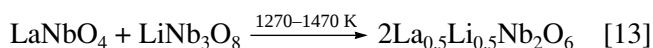
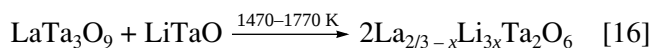


Рис. 5. Зависимости объема элементарной ячейки дефектного перовскита от реального содержания лития в образце номинального состава $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$: а – кинетический режим термообработки, б – при заданном избытке лития (1) и при различных прекурсорах (2) (см. табл. 2).

Получение твердых растворов I и II методом ТФР проходит через стадии образования промежуточных фаз LaNbO_4 , LiNbO_3 , LiNb_3O_8



и La_3TaO_7 , LaTaO_4 , LaTa_3O_9 , $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$, LiTaO_3 , LiTa_3O_8



соответственно. Образование при синтезе образца II сначала фазы дефектного перовскита, не содержащей литий (LaTa_3O_9), а затем уже взаимодействие LaTa_3O_9 с LiTaO_3 , в отличие от синтеза образцов I, когда сразу образуется литийсодержащий перовскит, вероятно, способствует снижению летучести лития (см. табл. 1, № 3, 7). При синтезе I методом СОГ, кроме вышеуказанных промежуточных фаз, нами обнаружены La_3NbO_7 и X-фаза. Большое количество промежуточных фаз

затрудняет реакцию образования перовскита и удлиняет процесс перовскитообразования, что снижает активность соосажденных осадков (см. табл. 2, № 9). Механизмы образования твердых растворов II методами ТФР и СОГ совершенно аналогичны. В этом случае активность соосажденных осадков способствует значительному снижению температур начала (на 250 K) и конца (на 100 K) образования фазы перовскита по сравнению с методом ТФР и существенному (в 4 раза) снижению потерь лития (табл. 2, № 5, 10).

Нестехиометрия по литию вызывает дисбаланс заряда в $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{M}_2\text{O}_6$. Избыточный отрицательный заряд в этом случае компенсируется появлением кислородных вакансий, существование которых подтверждают результаты уточнения структурных параметров методом полнопрофильного анализа Ритвельда образцов номинального состава $\text{La}_{0.56}\text{Li}_{0.32}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с реальным содержанием

Таблица 2. Влияние условий синтеза на содержание лития в керамике $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{MO}_6$ с $x = 0.17$

Метод синтеза	№ образца	Условия синтеза						Количество лития после спекания	Потери лития, мол. %
		Состав прекурсоров	$T_{\text{отж}}, \text{K}$	$\tau_{\text{отж}}, \text{ч}$	$T_{\text{сп}}, \text{K}$	$\tau_{\text{сп}}, \text{ч}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$3x$	
ТФР	1	$0.25\text{La}_2\text{O}_3-0.25\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$	1320	2	1490	1	5.07	0.37 (0.40–0.34)	26
	2	$0.25\text{La}_2\text{O}_3-0.25\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$	1320	2	1770	1	7.35	0.42 (0.44–0.41)	15
	3	$0.25\text{La}_2\text{O}_3-0.29\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$	1320	2	1480	1	5.27	0.33 (0.36–0.30)	42, 34*
	4	$0.25\text{La}_2\text{O}_3-0.33\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$	1320	2	1460	1	5.14	0.37 (0.40–0.34)	44, 26*
	5	$0.25\text{La}_2\text{O}_3-0.36\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$	1320	2	1450	1	5.07	0.39 (0.42–0.36)	46, 22*
	6	$0.25\text{La}_2\text{O}_3-0.25\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$	970 + 1320	4 + 1.5	1490	1	5.21	0.42 (0.46–0.38)	15
ТТР	7	$0.5\text{LaNbO}_4-0.5\text{LiNbO}_3-0.5\text{Nb}_2\text{O}_5$	1320	1.5	1480–1490	1	4.98	0.44 (0.46–0.42)	11
	8	$0.5\text{LaNbO}_4-0.5\text{LiNb}_3\text{O}_8$	1320	1.5	1480–1490	1	5.19	0.43 (0.44–0.42)	14
СОГ	9	$0.5\text{La}(\text{OH})_3-0.5\text{LiOH}-2\text{Nb}(\text{OH})_5$	1320	1.5	1450	1	4.97	0.37 (0.38–0.36)	26
	10	$0.5\text{La}(\text{OH})_3-0.5\text{LiOH}-2\text{Ta}(\text{OH})_5$	1320	1.5	1670	1	7.43	0.48 (0.49–0.47)	4

Примечание. $T_{\text{отж}}, \tau_{\text{отж}}, T_{\text{сп}}, \tau_{\text{сп}}$ – температура и время предварительного отжига и спекания; в скобках указан разброс значений $3x$.

* Потери относительно номинального состава.

Таблица 3. Структурные параметры образцов $\text{La}_{0.56}\text{Li}_{0.32}\text{Nb}_2\text{O}_6$ для трех моделей расчета

Модель	А	Б	В (вакансии $\text{O}_1 + \text{O}_2$)
Параметры ячейки			
$a, \text{\AA}$	3.906(1)	3.905(3)	3.9048(1)
$b, \text{\AA}$	3.906(1)	3.907(3)	3.9082(1)
$c, \text{\AA}$	7.8783(2)	7.8786(2)	7.8791(2)
$V, \text{\AA}^3$	120.21(6)	120.22(9)	120.239(6)
Координаты ионов z			
Nb	0.2598(2)	0.2596(2)	0.2599(2)
O(3) или O(4)	0.233(1)	0.233(1)	0.232(1)
Заселенность кристаллографических позиций			
La	0.56	0.602	0.580(4)
Li	0.320	0.193	0.193
Nb	2.000	2.000	2.000
O1	1.000	1.000	0.93(6)
O2	1.000	1.000	0.91(6)
O3	2.000	2.000	2.000
O4	2.000	2.000	2.000
Факторы достоверности			
$R_b, \%$	8.99	8.02	7.72
$R_f, \%$	6.68	6.11	6.12

лития ($3x$), равным 0.193 (табл. 3). В качестве начального приближения использовали модель А, когда заселенность всех позиций соответствует номиналу. В модели Б заселенность лития установлена по химическому анализу, а заселенность позиции лантана рассчитана из условия электронейтральности. На следующем этапе уточняли заселенность позиций лантана и кислорода (модель В). Кислород в структуре дефектного перовскита занимает 4 позиции: O(1) (1f: 1/2 1/2 0), O(2) (1h: 1/2 1/2 1/2), O(3) (2s: 1/2 0 z), O(4) (2r: 0 1/2 z) (рис. 1), поэтому проверено несколько вариантов заселения позиций. Наименьшее значение фактора достоверности получено для модели В с вакансиями кислорода в позициях O(1) и O(2). Кислородные вакансии (позиции O(1) и O(2)) появляются в структуре дефектного перовскита в тех же слоях, где находятся катионные вакансии и позиции ионов лития (1a и 1c) (см. рис.1).

На рис. 6 приведены температурные зависимости удельной электропроводности керамики номинального состава $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ при различном реальном содержании лития, которые были использованы для расчета E_a . Зависимость E_a от $3x$ (рис. 7) характеризуется минимумом, которому отвечают соотношения $\square/3x \approx 2.6$, $\square/N \approx 1.2$ (N – общее количество катионов в А-позициях структуры перовскита). Очевидно, что оптимальной проводимостью по литию обладают твердые растворы $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с $3x \approx 0.41-0.43$ ($x =$

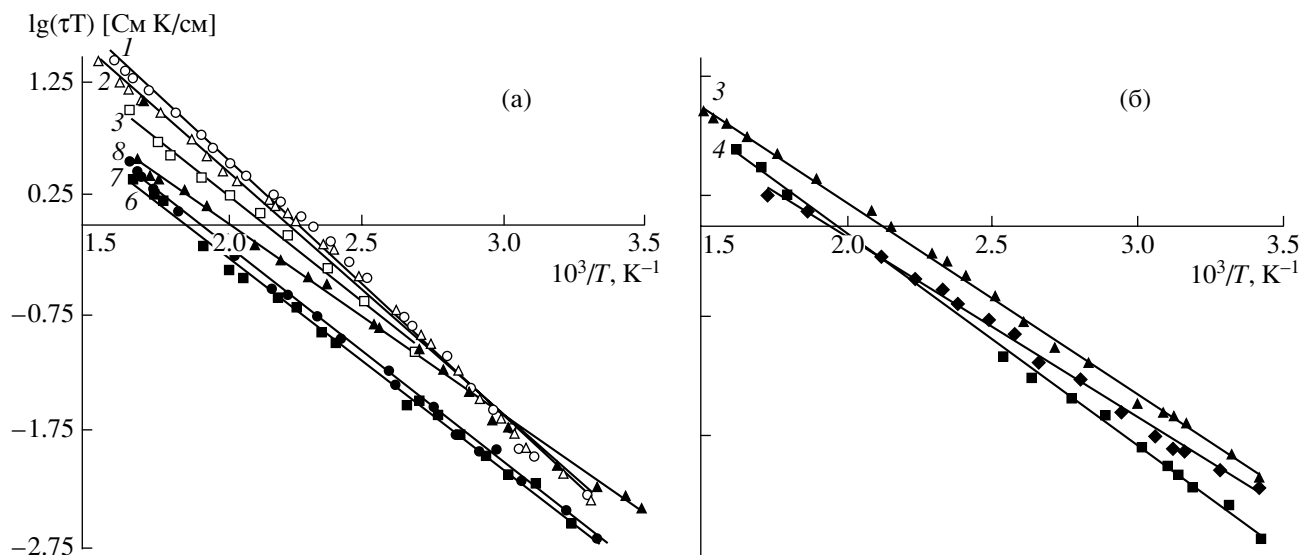


Рис. 6. Температурные зависимости удельной электропроводности образцов номинального состава $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ при различных условиях синтеза (различном реальном содержании лития): номера кривых соответствуют № образцов в табл. 2.

= 0.136–0.143) с учетом погрешности метода атомно-абсорбционного анализа ± 0.01), которые образуются при синтезе методом ТФР при двух-ступенчатом предварительном отжиге (970 К (4ч) + 1320 К (1.5 ч)) и методом ТТР при использовании LaNbO_4 и LiNb_3O_8 (см. табл. 2, № 6 и 8). Указанные методы могут быть перспективны для получения литийсодержащих метаниобатов лантана определенного состава с хорошей воспроизводимостью.

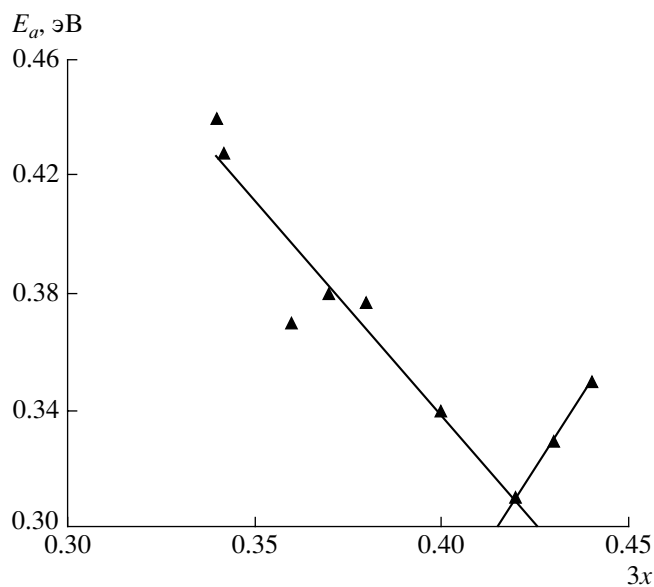


Рис. 7. Концентрационная зависимость энергии активации ионной проводимости образцов номинального состава $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$, синтезированных при различных условиях (см. рис. 6 и табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние номинального состава и условий синтеза на нестехиометрию по литию в твердых растворах $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (I) и $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ (II). Показано, что с увеличением количества лития его потери относительно номинального состава уменьшаются. Определены этапы традиционного метода твердофазных реакций, на которых интенсивно улетучивается литий: при термоллизе Li_2CO_3 в шихте и в процессе формирования литийсодержащего дефектного перовскита. Найдены условия, позволяющие снизить потери лития в образцах I ($x = 0.17$) от 26–30 (при ТФР) до 14–15 мол. % (ТТР), а в II – от 15 (ТФР) до 4 мол. % (СОГ). Показано, что потери лития в образцах II при методе ТФР в 1.7–2 раза, а при СОГ – в 6 раз меньше таковых в образцах I, что объясняется различием механизмов образования. Установлено, что устранение дисбаланса заряда, обусловленного нестехиометрией по литию, происходит за счет возникновения кислородных вакансий в позициях O(1) (1f: 1/2 1/2 0) и O(2) (1h: 1/2 1/2 1/2). Определены реальные химические составы образцов, оптимальные для ионно-го транспорта: $\square/3x \approx 2.6$, $x \approx 0.136\text{--}0.143$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. Исследование сложных оксидов состава $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1987. Т. 23. № 3. С. 470–472.
2. Emery G., Buzare G.Y., Bahnke O., Fourquet G.L. Lithium-7 NMR and Ionic Conductivity Studies of Lanthan-

- nium Lithium Titanate Electrolytes // *Solid State Ionics*. 1997. V. 99. P. 41–51.
3. Bohnke O., Bohnke C., Fourquet G.L. Mechanism of Ionic Conduction and Electrochemical Intercalation of Li^+ into the Perovskite Lanthanum Lithium Titanate // *Solid State Ionics*. 1996. V. 91. P. 21–31.
 4. Mirumoto K., Hayashi S. Conductivity Relaxation in Lithium Ion Conductors with the Perovskite-Type Structure // *Solid State Ionics*. 2000. V. 127. P. 241–251.
 5. Mirumoto K., Hayashi S. Lithium Ion Conduction in A-Site Deficient Perovskites $\text{R}_{1/4}\text{Li}_{1/4}\text{TaO}_3$ (R = La, Nd, Sm and Y) // *Solid State Ionics*. 1999. V. 116. P. 263–269.
 6. Garsia-Martin S., Royo J.M., Tsukamoto H. et al. Lithium-Ion Conductivity in the Novel $\text{La}_{1/3-x}\text{Li}_{3x}\text{NbO}_3$ Solid Solution with Perovskite-Related Structure // *Solid State Ionics*. 1999. V. 116. P. 11–18.
 7. Shan Y.J., Sinozaki N., Nakamura T. Preparation and Characterizations of New Perovskite Oxides $\text{La}_x\text{Na}_{1-3x-y}\text{Li}_y\text{NbO}_3$ ($0.0 \leq x$ and $y \leq 0.2$) // *Solid State Ionics*. 1998. 108. P. 403–406.
 8. Garcia-Alvarado F., Varez A., Moran E., Alario-Franco M.A. Structural Details and Lithium Intercalation in the Perovskite $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ // *Phase Transitions*. 1996. V. 58. P. 111–120.
 9. Rooksby H.P., White E.A.D., Langston S.A. Perovskite Type Rare-Earth Niobates and Tantalates // *J. Am. Ceram. Soc.* 1965. V. 48. P. 447–449.
 10. Белоус А.Г., Гавриленко О.Н., Пашкова Е.В., Мирный В. Н. Литий катионная проводимость и кристаллохимические особенности твердых растворов $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{NbO}_6$ со структурой дефектного перовскита // *Электрохимия*. 2002. Т. 38. № 4. С. 479–484.
 11. Гавриленко О.Н., Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Мирный В. Н. Структурные особенности и свойства литийсодержащих метатанталатов лантана со структурой дефектного перовскита // *Неорган. материалы*. 2002. Т. 38. № 9. С. 1126–1130.
 12. Belous A., Pashkova E., Gavrilenko O. et al. Lithium Ion-Conducting Materials Based on Complex Metaniobates and Metatantalates $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{NbO}_6$ with Defect-Perovskite Structure // *Ionics*. 2002. V. 9. P. 21–27.
 13. Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Гавриленко О.Н. и др. Фазовые превращения при термообработке системы $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ // *Укр. хим. журн.* 2000. Т. 66. С. 37–41.
 14. Certificate of Analysis Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-ray Powder Diffraction. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 1991. P. 1–4.
 15. Книпович Ю.Н., Морачевский Ю.В. Анализ минерального сырья. Л.: Изд-во хим. лит. 1956, 1055 с.
 16. Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Гавриленко О.Н. и др. Фазовые превращения при термообработке системы $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ // *Укр. хим. журн.* 2001. Т. 67. № 10. С. 69–74.
 17. Плющев В.Е., Степин Б.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. 1970. М.: Химия, 407 с.
 18. Carruthers I.P., Peterson G.E., Crasso M., Bridenbaugh P.M. Nonstoichiometry and Crystal Growth of Lithium Niobate // *J. Appl. Phys.* 1971. V. 42. № 5. P. 1846.
 19. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Скиба В.И. и др. Температура Кюри и дефектная структура ниобата лития различного химического состава // *Неорган. материалы*. 2000. Т. 36. № 5. С. 593–598.