

О.М. Гавриленко, О.І. В'юнов

**СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРСПЕКТИВНИХ МАТЕРІАЛІВ
ДЛЯ ТВЕРДОТІЛЬНИХ ЛІТІСВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ**

Розглянуто ряд перспективних твердих електролітів для Li^+ -йонних джерел струму. Досліджено утворення та структурні особливості (кристалохімічні параметри, нестехіометрію по лужному металу) твердих розчинів перовскітної структури в системах $(\text{La}, \text{Li}, \text{A})\text{Nb}_2\text{O}_6$ (A — Na, Sr) та $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_x\text{ZrO}_3$. Показано кореляцію йонної провідності та розмірного фактору в заміщених ніобатах лантану.

Створення нових твердотілих матеріалів для літіййонних джерел струму обумовлене необхідністю вирішення проблем енергетики в умовах зростаючого дефіциту природних енергоносіїв. Серед електролітів особливе місце займають тверді електроліти, які характеризуються високою механічною міцністю, термо- та хімічною стабільністю, уніполярною високою йонною провідністю [1]. Перспективність сполук зі структурою перовскіту пояснюється особливостями каркасних структур (жорстка тривимірна сітка поліедрів та канали міграції йонів), що створюють умови для реалізації швидкого йонного транспорту. Наявність значної кількості вакансій в ніобаті лантану зі структурою дефектного перовскіту $(\text{La}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_6)$ дозволило отримати на його основі матеріали з високими значеннями літєвої провідності ($\sigma \sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 290 К) [2–4]. Показано [3, 4], що однією з причин зниження величини σ в ніобатах лантану–літію було зменшення розміру каналу міграції. Оскільки відомо [5], що розмір структурного каналу залежить від об'єму елементарної комірки кристалічної ґратки, який визначається радіусом йонів, викликає інтерес дослідження літійвмісних ніобатів, частково заміщених йонами Na^+ [6] та Sr^{+2} [7].

Іншим аспектом успішного практичного використання твердого літєвого електроліту поряд з високим значенням йонної провідності є його електрохімічна стабільність в контакт з електродним матеріалом. В цьому плані перспективними є нові літійвмісні системи на основі цирконату стронцію зі структурою перовскіту [8], оскільки літературні дані свідчать про стабільність цирконатів у контакт з літєвим анодом [9].

У даній роботі обговорюються особливості синтезу та структури перспективних матеріалів для Li^+ -йонних джерел струму; розглянуто коре-

ляцію йонної провідності та розмірного фактору в системах $(\text{La}, \text{Li}, \text{A})\text{Nb}_2\text{O}_6$ (A — Na, Sr).

Синтез зразків літійвмісних ніобатів лантану та цирконатів стронцію здійснювали методом твердофазних реакцій (ТФР). Як вихідні реагенти використовували La_2O_3 марки LO-1, Nb_2O_5 ос.ч., Li_2CO_3 ос.ч., Na_2CO_3 ос.ч., SrCO_3 х.ч., ZrO_2 х.ч. Методика синтезу детально описана в роботах [3, 6–8]. Вміст літію у зразках визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Наважку зразка (0.1 г) для аналізу розчиняли в суміші $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ та H_2SO_4 (конц.) при нагріванні. Склад продуктів контролювали методом рентгенофазового аналізу (РФА) (ДРОН-4, CuK_α -випромінювання; Ni-фільтр). Як зовнішні стандарти використовувались SiO_2 (стандарт 2Θ) и NIST SRM1976- Al_2O_3 (сертифікований стандарт інтенсивності). Параметри кристалічної структури уточнювали по методу повнопрофільного аналізу Рітвельда. Електрофізичні вимірювання здійснювали по методиці, описаній в роботах [3, 4]. Електронна складова провідності не перевищувала 0.05 % від загальної.

З метою зменшення втрат лужного компонента при високотемпературному синтезі зразків $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Nb}_{1/3}\text{O}_6$ (LLNbO) як прекурсори використовували стехіометричну суміш La_2O_3 — Li_2CO_3 — Nb_2O_5 , а також попередньо синтезовані сполуки LiNbO_3 , LiNb_3O_8 і LaNbO_4 , визначені нами [10] як проміжні фази при утворенні перовскітної фази. Вказані умови дозволили знизити втрати літію від 26 до 11–15 % мол.

В області однофазності LLaNbO ($x = 0 - 0.25$), відбувалось утворення твердих розчинів заміщення зі структурою дефектного перовскіту орторомбічної сингонії [3, 4] (табл. 1). З ростом вмісту лужного металу мало місце зміщення координат атомів Nb в октаедрі NbO_6 . Зміщення атомів Nb у бік “пустих” шарів (1c) у базовій структурі ніо-

Т а б л и ц я 1

Структурні параметри складних оксидів $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x} \cdot 4/3-2x\text{Nb}_2\text{O}_6$ як функція вмісту літію (x)

Параметри	$\text{La}_{0.64}\text{Li}_{0.08}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.03$)	$\text{La}_{0.56}\text{Li}_{0.32}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.11$)	$\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.17$)	$\text{La}_{0.46}\text{Li}_{0.62}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.21$)	$\text{La}_{0.42}\text{Li}_{0.74}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.25$)
Кристаллографічні параметри, Å					
a	3.9184 (1)	3.906 (2)	3.9002 (1)	3.8948 (1)	3.8943 (1)
b	3.9086 (1)	3.907 (2)	3.9005 (2)	3.9112 (2)	3.900 (1)
c	7.9081 (2)	7.8785 (2)	7.8521 (2)	7.7936 (5)	7.794 (2)
$V, \text{Å}^3$	121.115 (6)	120.21 (9)	119.452 (6)	118.72 (1)	118.38 (5)
Позиції йонів					
Nb, z/c	0.2610 (2)	0.2596 (2)	0.2580 (2)	0.2545 (4)	0.2503 (7)
Площа структурного каналу $S, \text{Å}^2$					
$1(a) \leftrightarrow 1(a)^*$	14.48	14.31	14.17	13.25	12.42
$1(a) \leftrightarrow 1(c)^{**}$	15.32	15.26	15.21	15.23	15.19
$1(c) \leftrightarrow 1(c)^{***}$	16.44	16.39	16.37	16.89	17.51

* $|\text{O}_1-\text{O}_1| \cdot |\text{O}_4-\text{O}_4| \cdot \sin\alpha_2$; ** $|\text{O}_3-\text{O}_3| \cdot |\text{O}_4-\text{O}_4| \cdot \sin\alpha_3$; *** $|\text{O}_2-\text{O}_2| \cdot |\text{O}_3-\text{O}_3| \cdot \sin\alpha_1$; $|\text{O}_2-\text{O}_2|=a$.

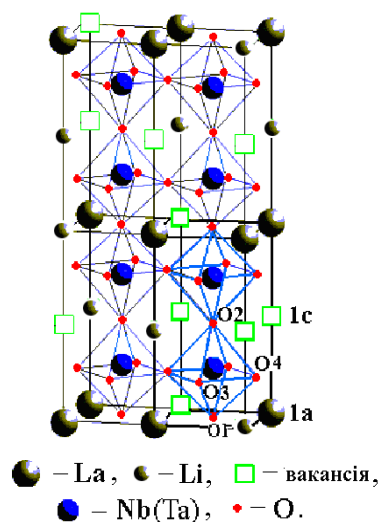


Рис. 1. Структура $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x} \cdot 4/3-2x\text{Nb}_2\text{O}_6$ типу дефектного перовскіту. Позиції атомів: La (1a) 0 0 0; Nb (2t) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ z; O_1 (1f) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 0; O_2 (1h) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$; O_3 (2s) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ z; O_4 (2r) 0 $\frac{1}{2}$ z. Позиції вакансій (1c): 0 0 $\frac{1}{2}$.

бату лантану (рис. 1) відбувалось у зворотному напрямку в Li-вмісних зразках, оскільки заповнювались позиції 1c, причому при $x=0.17$ вакансії були присутні лише в цих позиціях [4]. Канали міграції літію в структурі LLNbO (табл. 1) є в напрямках $1a \leftrightarrow 1a$, $1a \leftrightarrow 1c$ та $1c \leftrightarrow 1c$. Враховуючи кореляцію міжкатомних відстаней, концентраційних залежностей провідності та величини

каналу в напрямку $1c \leftrightarrow 1c$ [4], останній ми визнали енергетично більш сприятливим шляхом міграції йонів літію в LLNbO.

З метою розширення структурних каналів у LLNbO було запропоновано часткове введення йонів Na^+ в А-підгратку [6]. Тверді розчини зі структурою дефектного перовскіту орторомбічної сингонії (просторова група $Pmmm$) $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_{2y} \cdot 4/3-2x-y\text{Nb}_2\text{O}_6$ (LLNNbO) формувались при $x \leq 0.23$ (табл. 2). Йони Na^+ , на відміну від Li^+ , можна вважати структуроутворюючими [CI] в структурі дефектного перовскіту, зважаючи на йонні радіуси присутніх у системі А-йонів ($r_{\text{Na}^+\text{к.ч.6}} = 1.02 \text{ Å}$, $r_{\text{La}^{3+}\text{к.ч.6}} = 1.06 \text{ Å}$, $r_{\text{Li}^+\text{к.ч.6}} = 0.74 \text{ Å}$). При однаковому співвідношенні $[\bullet]/[\text{Li}]$ концентрація [CI] у $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_{2y} \cdot 4/3-2x-y\text{Nb}_2\text{O}_6$ (LLNNbO) порівняно з LLNbO є більшою. При однаковій концентрації носіїв заряду (йонів літію) відбувалось, як показав аналіз структурних параметрів, збільшення $V_{\text{ел.к}}$ дефектного перовскіту (табл. 1, 2), що забезпечило ріст Li-йонної провідності в LLNNbO [6].

Вплив гетеровалентного заміщення йонами більшого радіуса на структурні особливості та транспортні властивості ніобатів був також вивчений у системі $\text{La}_{2/3-x-y}\text{Li}_{3x-y}\text{Sr}_{2y} \cdot 4/3-2x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (LLSNbO). Заміщення проводилось в області значних концентрацій літію (x) і таким чином, щоб зберігалась початкова кількість вакантних місць. Прису-

Т а б л и ц я 2

Структурні параметри складних оксидів $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_{2y \cdot 4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ як функція вмісту літію (x)

Параметри	$\text{La}_{0.475}\text{Li}_{0.475}\cdot$ $\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.17$)	$\text{La}_{0.44}\text{Li}_{0.58}\cdot$ $\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.21$)	$\text{La}_{0.42}\text{Li}_{0.64}\cdot$ $\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.23$)	$\text{La}_{0.36}\text{Li}_{0.82}\cdot$ $\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.29$)	$\text{La}_{0.32}\text{Li}_{0.94}\cdot$ $\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.33$)
Кристалографічні параметри, Å					
a	3.9124 (7)	3.9030 (6)	3.9035 (8)	3.905 (2)	3.903 (2)
b	3.9076 (7)	3.9039 (7)	3.9038 (9)	3.903 (2)	3.903 (1)
c	7.8856 (8)	7.8387 (5)	7.8458 (5)	7.804 (3)	7.804 (3)
$V, \text{Å}^3$	120.56 (3)	119.43 (3)	119.42 (4)	118.92 (9)	118.88 (9)
Позиції йонів					
Nb, z/c	0.2623 (6)	0.2556 (5)	0.2556 (5)	0.2516 (9)	0.2515 (8)

тність великої кількості носіїв заряду та вакансій, можливість збільшення розміру провідних каналів за рахунок об'ємних йонів стронцію створювало передумови для покращення йонного транспорту в даній системі порівняно з LLNbO . Результати РФА свідчили про утворення гомогенних продуктів зі структурою дефектного перовскіту орторомбічної сингонії (просторова група $Pmmm$) до 4 % мол. $[\text{Sr}^{+2}]$. Поза межами області гомогенності було ідентифіковано також фази стронційвмісних ніобатів SrNb_2O_6 та $\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Дослідження фазового складу в залежності від температури термообробки показало зменшення співвідношення $\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{SrNb}_2\text{O}_6$, що пояснювалось розкладом $\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ з утворенням

LaNbO_4 , що приймає участь у формуванні перовскітної структури літєвмісних ніобатів лантану. Як і у випадку натрійвмісних ніобатів лантану-літію, для LLSNbO спостерігалось збільшення $V_{\text{ел.к}}$ з ростом кількості стронцію в системі, що узгоджувалось з правилом Вегарда щодо утворення твердих розчинів при заміщенні йонами більшого розміру. Методом комплексного імпедансу було показано, що опір усіх отриманих зразків LLSNbO нижчий порівняно з LLNbO (рис. 2). Таким чином, збільшення каналів міграції при заміщенні йонами великого радіусу сприяє кращому йонному транспорту Sr -вмісних літійпровідних ніобатів лантану [7].

Розглянуті матеріали на основі ніобату лантану характеризувались високими значеннями йонної провідності ($\sigma \sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 290 К), високою щільністю кераміки. Однак необхідною умовою успішної роботи матеріалу як твердого електроліту є стабільність в контакті з електродним матеріалом. Відновлення йонів Nb^{+5} у кераміці на основі LLNbO при контакті з активним літєвим анодом зумовлює деградацію матеріалу (виникнення електронної провідності, почорніння зразків). Тому використання літійпровідних ніобатів у джерелах струму потребує застосування захисних покриттів між мембраною та електродом.

З літературних даних відомо, що цирконати літію при їх використанні в якості електроліту є стійкими в контакті з електродними матеріалами, однак мають досить низькі значення йонної провідності ($\sigma \sim 10^{-2} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 870 К [9]). Це стало передумовою синтезу та дослідження літєвмісних сполук у розрізі $\text{SrZrO}_3 - \text{Li}_2\text{ZrO}_3$, оскільки передбачалось отримати тверді розчини зі структурою

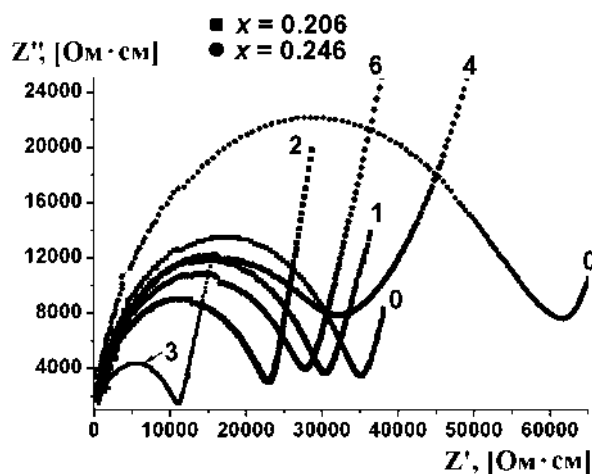


Рис. 2. Спектри комплексного імпедансу зразків $\text{La}_{2/3-x-y}\text{Li}_{3x-y}\text{Sr}_{2y}\text{V}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ в залежності від концентрації стронцію, % мол. ($T=300 \text{ K}$).

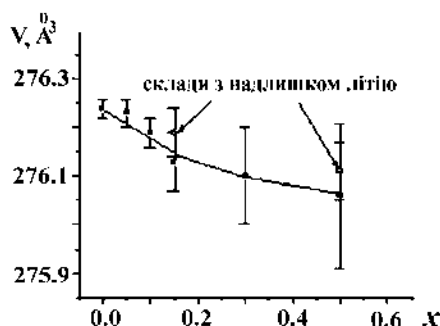


Рис. 3. Концентраційна залежність об'єму елементарної комірки (V) перовскіту $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$.

перовскіту, яка є оптимальною для йонного транспорту. Результати РФА зразків після спікання в системі $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$ ($x=0-0.9$) свідчили про утворення структури перовскіту в усьому досліджуваному концентраційному діапазоні. Формування однофазного перовскіту орторомбічної сингонії спостерігалось в області $x=0-0.15$. Було також показано температурний інтервал існування перовскітної фази. Встановлено, що температура початку формування перовскіту в літійвмісних зразках нижча порівняно з безлітійвим цирконатом стронцію. Застосування досить високих температур при спіканні цирконатів зумовило необхідність детально розглянути питання нестехіометрії по літію. Аналіз отриманих даних показав тенденцію до збільшення втрат літію при зростанні його масової частки у складах, заданої згідно із стехіометрією. Так, у спечених зразках в області гомогенності x від 0.05 до 0.15 втрати літію складають від 90 до 98 % відповідно. Було показано вплив умов синтезу на нестехіометрію по літію. Використання надстехіометричної кількості літію та спікання зразків у засипці порошку аналогічного хімічного складу дозволило зменшити втрати літію в кераміці літійвмісних цирконатів стронцію до 5—10 % [8].

На рис. 3 наведено концентраційну залежність об'єму елементарної комірки перовскіту зразків $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$. Дана область хімічних складів у відповідності з правилом Вегарда розглядається як ряд твердих розчинів заміщення, оскільки відбувається заміщення йонів Sr^{+2} літієм. Для зразків при x 0.15 та 0.5 з надлишком літію (20 % мас.) спостерігається збільшення V , що можна по-

яснити впровадженням літію у міжвузля.

Таким чином, у даній роботі охарактеризовано ряд потенційних матеріалів для Li^+ -йонних джерел струму. Досліджено вплив природи структуроутворюючих йонів на кристалохімічні особливості літійпровідних ніобатів лантану. Показано роль розміру каналів міграції в Li^+ -йонному транспорті сполук зі структурою дефектного перовскіту.

РЕЗЮМЕ. Рассмотрен ряд перспективных твердых электролитов для Li -ионных источников тока. Исследованы образование и структурные особенности (кристаллохимические параметры, нестехиометрия по щелочному металлу) твердых растворов перовскитной структуры в системах $(\text{La}, \text{Li}, \text{A})\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($\text{A} - \text{Na}, \text{Sr}$) и $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$. Показана корреляция ионной проводимости и размерного фактора в замещенных ниобатах лантана.

SUMMARY. The perspective solid electrolytes for the Li -ionic batteries is considered. The formation and structural features (crystallochemical parameters, lithium non-stoichiometry) of the perovskite solid solutions in the system $(\text{La}, \text{Li}, \text{A})\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($\text{A} - \text{Na}, \text{Sr}$) and $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$ were investigated. The correlation of ionic conductivity and size-factor in substituted niobates of lanthanum has been shown.

1. Бурмакин Е.И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. -М.: Наука, 1992. -С. 263.
2. Белоус А.Г., Новосадова Е.Б., Дидух И.Р. и др. // Ионные расплавы и электролиты. -1986. -№ 4. -С. 68—73.
3. Белоус А.Г., Гавриленко О.Н., Пашкова Е.В., Мирный В.Н. // Электрохимия. -2002. -**38**, № 4. -С. 479—484.
4. Belous A., Pashkova E., Gavrilenko O. et al. // J. Europ. Ceram. Soc. -2004. -**24**. -Р. 1301—1304.
5. Вест А. Химия твердого тела / Пер. с англ. -М.: Мир, 1988. -С. 440—441.
6. Гавриленко О.М., Пашкова О.В., Белоус А.Г. // Укр. хім. журн. -2005. -**71**, № 8. -С. 73—77.
7. Gavrilenko O.N., Belous A.G., Kovalenko L.L., Pashkova Ye.V. // Materials and Manufacturing Processes. -2008. -**23**. -Р. 607—610.
8. Гавриленко О.М., Соловйова К.Д. // Укр. хім. журн. -2008. -**73**, № 3. -С. 27—30.
9. Зелютин Г.В. Дис. ... канд. хім. наук. -Екатеринбург, 1994. -С. 178.
10. Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Гавриленко О.Н. и др. // Укр. хім. журн. -2000. -**66**, № 9. -С. 37—41.