

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.135+548.736.442.6'546.34

ВЛИЯНИЕ ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА СТРУКТУРУ
И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТИЙПРОВОДЯЩИХ
СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ДЕФЕКТНОГО ПЕРОВСКИТА© 2011 г. О. И. Вьюнов*, О. Н. Гавриленко*, Л. Л. Коваленко*, С. А. Чернухин**,
Л. О. Василечко***, С. Д. Кобилянская*, А. Г. Белоус*

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

**Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, Киев

***Национальный университет "Львовская политехника", Украина

Поступила в редакцию 30.04.2009 г.

Методами рентгеновского и синхротронного анализа, потенциометрии и спектроскопии комплексного импеданса исследованы структурные особенности и электрофизические свойства интеркалированных Li-проводящих соединений со структурой дефектного перовскита на основе $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$. Установлено, что интеркалированный литий по-разному влияет на величину ионной проводимости титан- и ниобийсодержащих материалов. Определено, что это объясняется их структурными особенностями. Показано, что исследованные системы характеризуются высокими коэффициентами химической диффузии лития ($D_{\text{Li}}^+ = 1 \times 10^{-6}$ для $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $D_{\text{Li}}^+ = 3.3 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ для $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$).

Li-проводящие соединения вызывают большой интерес как материалы для твердотельных перезаряжаемых литиевых батарей, характеризующихся высокими энергоемкостью и рабочим напряжением [1, 2]. Среди таких материалов высокой проводимостью при комнатных температурах (порядка 10^{-3} – $10^{-5} \text{ См см}^{-1}$) обладают соединения со структурой перовскита (ABO_3), в частности титанаты лантана-лития системы $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ (LLTO) и ниобаты лантана-лития системы $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (LLNO) ($\square$ – вакансия в подрешетке А) [3, 4]. В структуре этих материалов имеются распределенные в подрешетке А катионные вакансии, влияющие на проводимость по ионам лития. Концентрационные изменения проводимости титансодержащих образцов (LLTO) описываются перколяционной моделью [5]. Зависимость проводимости системы LLNO от содержания лития и вакансий изучали в [6]. Использование указанных систем в качестве электролитов при разработке различных электрохимических устройств вызывает необходимость проведения исследований влияния интеркаляции лития на структуру и свойства литийпроводящих материалов.

В системе LLTO исследованы области существования и электрофизические свойства интеркалированных твердых растворов [7, 8]. Установлено, как изменяются параметры элементарной ячейки при интеркаляции [9]. Исходя из того, что температурные изменения проводимости LLTO подчиняются закону Вогеля–Таммана–Фулчера [10, 11], предполагается, что при нагревании происходит поворот

кислородных октаэдров. Кроме того, в [12] на основе дилатометрических исследований $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (LLTO при $x = 1/6$) сделано заключение о возможности существования фазового перехода I рода в рамках ромбической сингонии в интервале температур 880–915 К. В [10] на основе исследования циклических вольтамперных кривых установлено, что реакция интеркаляции является обратимой и протекает при потенциалах около 1.5 В. Процесс деинтеркаляции можно осуществить химическим методом – путем реакции с иодом в растворе ацетонитрила при 330 К в течение 72 ч [13]. По данным той же работы, деинтеркаляция в перовскитах приводит к окислению Ti^{3+} , сопровождающемуся сорбцией кислорода из воздуха и восстановлением кислорода до O^{2-} или выделением Li_2O .

В [14] показано, что в системе LLNO однофазные образцы существуют при $0 \leq x \leq 0.06$. На основе исследования циклических вольтамперных кривых установлено, что процесс интеркаляции лития начинается при 1.75 В и является обратимым лишь частично. Показано, что температурные изменения проводимости LLNO подчиняются экспоненциальному закону с энергией активации проводимости для всех составов $0.35 \pm 0.03 \text{ эВ}$.

В процессе интеркаляции увеличивается количество лития, что может приводить, с одной стороны, к уменьшению количества структурных вакансий, а с другой – к изменению заряда в подрешетке титана (ниобия), а именно восстановлению переходных ионов до низших степеней. Все это может

существенным образом влиять как на структурные, так и на электрофизические свойства указанных систем. Поэтому представляется интересным исследовать свойства материалов как после интеркаляции, так и после отжига интеркалированных образцов на воздухе, сопровождаемого окислением ионов $\text{Nb}^{4+}(\text{Ti}^{3+})$, поскольку по химическому составу они могут отличаться от исходных.

В связи с вышеизложенным целью данной работы было исследование структурных и электрофизических характеристик интеркалированных и отожженных на воздухе интеркалированных титанатов и ниобатов со структурой дефектного перовскита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов при синтезе методом твердофазных реакций образцов систем LLTO и LLNO использовали оксиды Li_2CO_3 , La_2O_3 , TiO_2 и Nb_2O_5 (все марки “ос. ч.”). Для удаления следов влаги и сорбированных газов Li_2CO_3 , La_2O_3 и TiO_2 (Nb_2O_5) предварительно прокаливали в течение 4 ч при температурах 1170, 870 и 670 К соответственно. При приготовлении исходной реакционной смеси вследствие высокой гигроскопичности компонентов последние взвешивали непосредственно после прокаливания. Гомогенизирующий помол осуществляли в вибромельнице мелющими телами из корунда в водной среде в течение 4 ч. Предварительно высушенную (370 К) шихту подвергали изотермической термообработке в интервале температур 1350–1490 К при времени выдержки 2 ч. Для анализа поликристаллических перовскитных порошков на содержание лития к навеске тонко измельченной керамики прибавляли десятикратный избыток $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и сплавляли смесь 24 ч на песчаной бане. Сплав растворяли в подкисленной воде. Анализ раствора проводили с помощью атомно-абсорбционного спектрометра SP-9 PuaUnicom. Погрешность определения не превышала 2%.

Полученные продукты идентифицировали рентгенографическим методом по дифрактограммам порошков, снятым на установке ДРОН-4-07 (CuK_α -излучение). Параметры элементарной ячейки определяли методом полнопрофильного анализа Ритвельда, используя рентгеновские и синхротронные данные. Синхротронограммы получали в Max-Planck Institute for Chemical Physics of Solids (Dresden, Germany). Для исследования электрофизических свойств использовали образцы диаметром 12 мм, спрессованные при давлении 80 МПа/см и спеченные при температурах 1520–1620 К. Образцы после спекания резали на диски толщиной 1 мм. Интеркаляцию лития проводили в боксе с инертной атмосферой. В качестве электродов использовали электронно-лучево напылен-

ный Ni (0.3–0.5 мкм), а также медные стержни с напесованным на них Li. Зависимость протекающего тока от времени исследовали в потенциостатическом режиме ($U = 0.1$ В) с использованием потенциостата ПИ-50-1. Исследование электрофизических свойств проводили для исходных образцов, образцов после интеркаляции и интеркалированных образцов после отжига. Электроды формировали путем нанесения индий-галлиевой пасты. Для проведения импедансных исследований в диапазоне 100 Гц–1 МГц использовали анализатор импеданса 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical). Определение электрической эквивалентной схемы и значений ее компонентов проводили при помощи компьютерной программы Frequency Response Analyzer 4.7. Электронную проводимость определяли из вольтамперных характеристик образцов с блокирующими платиновыми микроэлектродами с использованием цифрового электрометра Electrometer/High Resistance Meter 6517B (Keithley Instruments Inc.) [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследовали материалы, номинальный состав которых можно записать в виде $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Li}_{0.32}\text{La}_{0.56}\text{Nb}_2\text{O}_6$. При высокотемпературном синтезе наблюдали потери лития ~30 мол. %, сопровождавшиеся образованием кислородных вакансий. Следовательно, реальный состав материалов, используемых для исследований процессов интеркаляции, можно записать как $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_{3-\delta}$, $\text{Li}_{0.14}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_{3-\delta}$, $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{Li}_{0.22}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6-\delta}$ соответственно, что согласуется с результатами [16, 17]. Таким образом, интеркаляция лития осуществляется в дефицитные по литию образцы. Далее приводятся только номинальные составы исследуемых образцов.

На рис. 1 приведены зависимости значения силы тока (I) от времени (τ), снятые в потенциостатическом режиме ($U = 0.1$ В) при интеркаляции лития в поликристаллические образцы номинального состава $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$. Приведенные зависимости характеризуются наличием трех участков. Первый из них, при 7 и 21 мин от момента приложения напряжения для $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ соответственно, обусловлен встречным движением лития в направлении Li-электрод — поликристаллический образец до объединения диффузионных фронтов.

Поскольку в процессе измерения перенос заряда имел диффузионную и дрейфовую составляющие, проводили оценку влияния на перенос заряда приложенного напряжения. Среднеквадратичное смещение частицы L за время $\tau_{\text{диф}}$ связано с коэффициентом химической диффузии фундаментальным соотношением Эйнштейна $L^2 = 6D\tau_{\text{диф}}$ [18].

Предполагая, что исследуемый образец является однородным, можно записать уравнение для скоро-

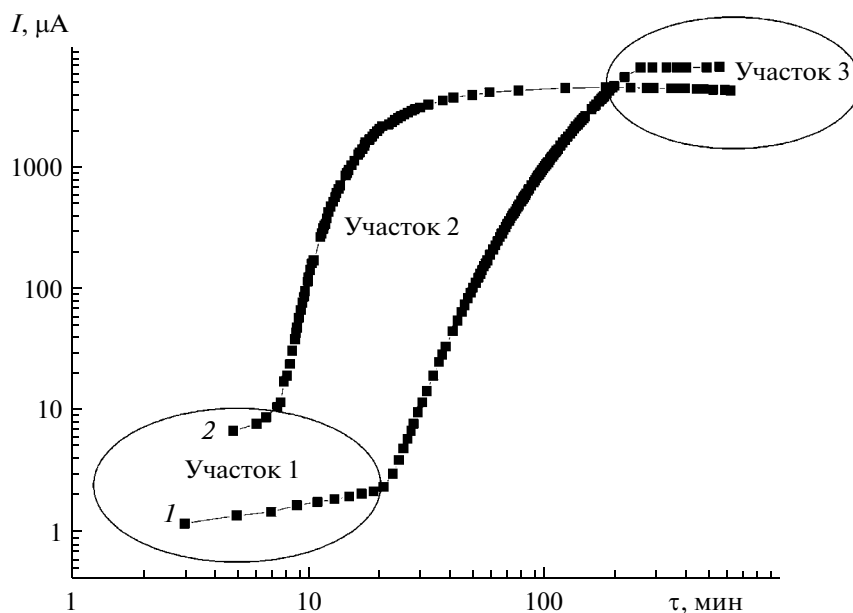


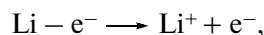
Рис. 1. Потенциостатические кривые ($U = 0.1$ В) в координатах I – τ при интеркаляции лития в образцы $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (1) и $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (2).

сти дрейфа ионов лития как $v = \mu E$, где μ – подвижность носителей заряда, E – напряженность электрического поля ($E = U/L$). Исходя из известного соотношения для коэффициентов диффузии и дрейфа $D/\mu = kT/e$, где k – постоянная Больцмана, T – температура, e – заряд электрона [19], и учитывая соотношение Эйнштейна, можно оценить соотношение времен диффузии и дрейфа $\tau_{\text{диф}}/\tau_{\text{др}} = Ue/6kT = 6 \times 10^9$. Эта оценка свидетельствует, что перенос носителей заряда вследствие дрейфа под действием напряжения 0.1 В идет значительно медленнее, чем вследствие диффузии, т.е. вкладом дрейфовой составляющей переноса заряда можно пренебречь. Поэтому мы допускаем, что при приложении литиевых электродов с двух сторон образца объединение диффузионных фронтов лития происходит на расстоянии, равном $\sim 1/2$ толщины поликристаллического образца, т.е. половинному расстоянию между электродами. Время прохождения указанного расстояния является мерой скорости движения диффузионных фронтов. Поэтому коэффициент химической диффузии лития (D_{Li^+}) определяли согласно соотношению Эйнштейна, считая, что L отвечает $1/2$ толщины поликристаллического образца.

Рассчитанные по этой формуле D_{Li^+} для $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ составляют 1×10^{-6} и 3.3×10^{-7} $\text{см}^2/\text{с}$ соответственно. Используемый классический метод гальваностатического титрования для расчета D_{Li^+} в LLTO показал близкие значения: $D_{\text{Li}^+} = 10^{-6.5} - 10^{-7}$ $\text{см}^2/\text{с}$ [7]. Следовательно,

применяемый в данной работе подход к расчету D_{Li^+} можно считать достаточно корректным.

На первом участке (рис. 1) рост проводимости обусловлен уменьшением зоны с ионной проводимостью за счет расширения приэлектродной области, где вклад в проводимость дают как ионная, так и электронная составляющие. Увеличение вклада электронной составляющей в приэлектродной области происходит в результате окислительно-восстановительных процессов во время интеркаляции с образованием Ti^{3+} и Nb^{4+} :



Присутствие парамагнитных центров Ti^{3+} и Nb^{4+} , которые вызывают изменение цвета (почернение) образцов, подтверждено методом ЭПР спектроскопии [20, 21].

На втором участке сила тока со временем существенно возрастает (рис. 1), что обусловлено значительным увеличением вклада электронной составляющей в суммарную проводимость. При этом процессы диффузии и восстановления переходных ионов продолжаются в области встречи диффузионных фронтов.

На третьем участке (рис. 1) кривые I – τ выходят на насыщение, что говорит о том, что по всему объему образцов диффузия ионов лития и сопровождающее ее восстановление ионов Ti^{4+} , Nb^{5+} завершились.

Таблица 1. Структурные параметры образцов системы $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$

Состав	$\text{Li}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{TiO}_3$			$\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$		
	исходные образцы	после интеркаляции лития	после окисления интеркалированных образцов	исходные образцы	после интеркаляции лития	после окисления интеркалированных образцов
Параметры элементарной ячейки, пр. гр. $R-3c$						
$a, \text{\AA}$	5.4829(3)	5.4912(6)	5.4832(3)	5.475(5)	5.483(9)	5.476(4)
$c, \text{\AA}$	13.414(1)	13.398(2)	13.417(1)	13.41(3)	13.43(5)	13.41(2)
$V, \text{\AA}^3$	349.23(4)	349.87(8)	349.35(4)	348.2(8)	349.8(15)	348.3(6)
Координаты ионов						
O: x/a	0.473(4)	0.520(8)	0.479(5)	0.467(3)	0.531(5)	0.463(3)
Фактор достоверности						
$R_B, \%$	6.5	9.2	6.6	9.2	9.6	8.3
$R_F, \%$	6.0	8.2	6.4	7.4	6.7	7.4

Примечание. Позиции ионов: La (6a) 0 0 1/4; Li (18d) 1/2 0 0; Ti (6b) 0 0 0; O (18e) x 0 1/4.

Для уменьшения вклада в электронную проводимость, обусловленного присутствием ионов Ti^{3+} и Nb^{4+} в интеркалированных образцах, дополнительно проводили их термообработку в воздушной атмосфере в интервале температур 300–870 К в течение 6 ч. По мере увеличения температуры термообработки удельное сопротивление интеркалированных образцов увеличивается, насыщение достигается при температурах около 870 К. Темные из-за наличия восстановленных ионов титана или ниобия образцы после термообработки светлеют во всем объеме (для визуального контроля использовали излом образца) вследствие указанных окислительно-восстановительных процессов:

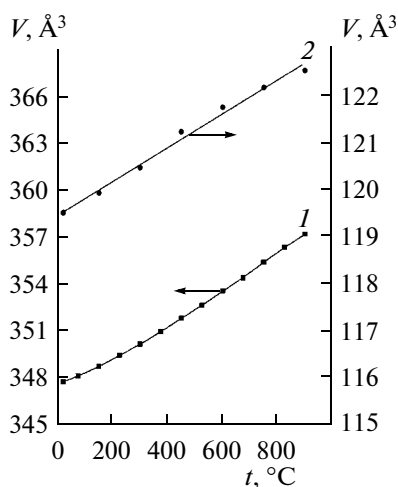
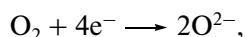


Рис. 2. Объем элементарной ячейки интеркалированных образцов $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (1) и $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (2) после термообработки на воздухе в течение 6 ч.

После интеркаляции лития и последующего отжига на воздухе при температурах, при которых не наблюдаются заметные потери лития, дефицит по литию от номинального его количества составлял всего ~2%, т.е. состав твердых растворов можно записать как $\text{Li}_{0.49}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_{3-\gamma}$, $\text{Li}_{0.19}\text{La}_{0.6}\text{TiO}_{3-\gamma}$, $\text{Li}_{0.49}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6-\gamma}$, $\text{Li}_{0.31}\text{La}_{0.56}\text{Nb}_2\text{O}_{6-\gamma}$. Процессы интеркаляции позволяют практически компенсировать дефицит по литию, обусловленный летучестью последнего.

Структурные параметры образцов после спекания (исходные образцы), после интеркаляции лития и после окислительной термообработки интеркалированных образцов для систем LLTO и LLNO приведены в табл. 1 и 2 соответственно. Параметры элементарной ячейки интеркалированных образцов для исследованных систем существенно отличаются от параметров образцов до интеркаляции. В частности, после интеркаляции значительно увеличивается объем элементарной ячейки, что можно объяснить появлением ионов Ti^{3+} и Nb^{4+} , ионный радиус которых больше, чем радиусы ионов Ti^{4+} и Nb^{5+} соответственно, а также частичным заполнением вакантных позиций ионами лития, которые интеркалируются в структуру перовскита.

Увеличение объема элементарной ячейки наблюдается как в образцах с малым содержанием лития ($\text{Li}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{0.32}\text{La}_{0.56}\text{Nb}_2\text{O}_6$), так и в образцах вблизи границы существования твердых растворов ($\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$). Окисление интеркалированных образцов исследованных систем приводит к уменьшению объема элементарной ячейки по сравнению с интеркалированными образцами (табл. 1 и 2), что обусловлено повышением степени окисления ионов Ti^{3+} и Nb^{4+} до Ti^{4+} и Nb^{5+} соответственно. При этом объем элементарной ячейки окисленных образцов становится практически равным объему элементарной ячейки образцов до интеркаляции.

Таблица 2. Структурные параметры образцов системы $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

Состав	$\text{Li}_{0.32}\text{La}_{0.56}\text{Nb}_2\text{O}_6$			$\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$		
	исходные образцы	после интеркаляции лития	после окисления интеркалированных образцов	исходные образцы	после интеркаляции лития	после окисления интеркалированных образцов
Параметры элементарной ячейки, пр. гр. $P4/mmm$						
$a, \text{\AA}$	3.897(1)	3.908(2)	3.9057(5)	3.898(3)	3.9079(6)	3.903(3)
$c, \text{\AA}$	7.893(2)	7.823(4)	7.821(1)	7.856(1)	7.829(1)	7.829(2)
$V, \text{\AA}^3$	120.29(5)	120.63(9)	120.31(3)	119.4(1)	120.04(4)	119.3(1)
Координаты ионов						
Nb: z/c	0.2625(9)	0.253(2)	0.2543(9)	0.252(1)	0.249(2)	0.250(1)
O_3 : z/c	0.226(5)	0.205(5)	0.191(2)	0.215(3)	0.206(8)	0.220(5)
Фактор достоверности						
$R_B, \%$	8.1	9.5	8.4	9.6	9.2	6.6
$R_F, \%$	6.5	6.5	7.2	7.4	8.9	5.3

Примечание. Позиции ионов: La (1a) $0\ 0\ 0$; Nb (2t) $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ z$; O_1 (1f) $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$; O_2 (1h) $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$; O_3 (2s) $\frac{1}{2}\ 0\ z$; O_4 (2r) $0\ \frac{1}{2}\ z$. Позиция вакансий (1c) $0\ 0\ \frac{1}{2}$.

Температурные зависимости объема элементарной ячейки исследованных материалов по результатам синхротронных исследований представлены на рис. 2. Характер полученных зависимостей свидетельствует об отсутствии структурных фазовых переходов в исследуемых системах в широком температурном диапазоне.

На рис. 3 представлены результаты исследований комплексного импеданса образцов литийпроводящих титаната и ниобата до и после интеркаляции, а также после окислительной термообработки интеркалированных образцов. Как видно из рисунка, сопротивление интеркалированных титаната и ниобата лантана-лития (кривые 2) существенно ниже, чем в исходных образцах (кривые 1), что объясняется значительным вкладом в проводимость электронной составляющей (табл. 3), обусловленной восстановлением переходных ионов (титана, ниобия) в процессе интеркаляции. Электрофизические свойства литийпроводящей керамики исследованных систем после окисления (кривые 3) отличаются. В случае титаносодержащего образца имеет место увеличение сопротивления по сравнению с исходной керамикой (до интеркалирования), тогда как интеркалированный литийсодержащий ниобат лантана после окисления характеризуется меньшим сопротивлением, чем до интеркаляции.

Наблюдающиеся различия электрофизических свойств можно связать с особенностями структуры перовскита исследуемых систем, в первую очередь в подрешетке лантана (лития). В структуре $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ при $3x = 0.5$ переносу ионов препятствует отсутствие незанятых вакансий, по которым мигрируют ионы лития. Однако при спекании из-за существенных потерь лития такие вакансии появляются, и материал становится проводящим по ионам лития. При интеркаляции вакантные пози-

ции заполняются, при этом литий-ионная проводимость снижается, а электронная — увеличивается. При окислении образцов вследствие процесса восстановления ($\text{Ti}^{3+} - e^- \rightarrow \text{Ti}^{4+}$) вклад электронной составляющей проводимости снижается.

В то же время в $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ при $3x = 0.5$ существует большое количество незанятых вакансий. В этой системе при спекании также наблюдаются существенные потери лития, которые компенсируются при интеркаляции. Однако дальнейшего увеличения содержания лития не происходит, поскольку в кристалле нет возможности скомпенсировать избыточный заряд, который мог бы быть внесен при дальнейшей интеркаляции лития. Поэтому в интеркалированном образце LLNO при $3x = 0.5$ после завершения процессов интеркаляции сохраняется значительное количество вакансий, что, очевидно, способствует ионному транспорту интеркалированного лития в данной системе, тогда как система LLTO, обладающая сравнительно меньшим количеством вакансий, является менее благоприятной для движения ионов, дополнительно интеркалиро-

Таблица 3. Значения электронной и ионной проводимости (σ) в исследованных перовскитах

$\sigma, \text{См см}^{-1}$	Исходный образец	После интеркаляции лития	После окисления интеркалированного образца
$\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$			
Электронная	1.1×10^{-9}	2.4×10^{-5}	1.3×10^{-9}
Ионная	3.1×10^{-5}	1.0×10^{-4}	1.9×10^{-5}
$\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$			
Электронная	1.1×10^{-9}	2.0×10^{-5}	1.5×10^{-9}
Ионная	0.5×10^{-5}	4.0×10^{-4}	3.8×10^{-5}

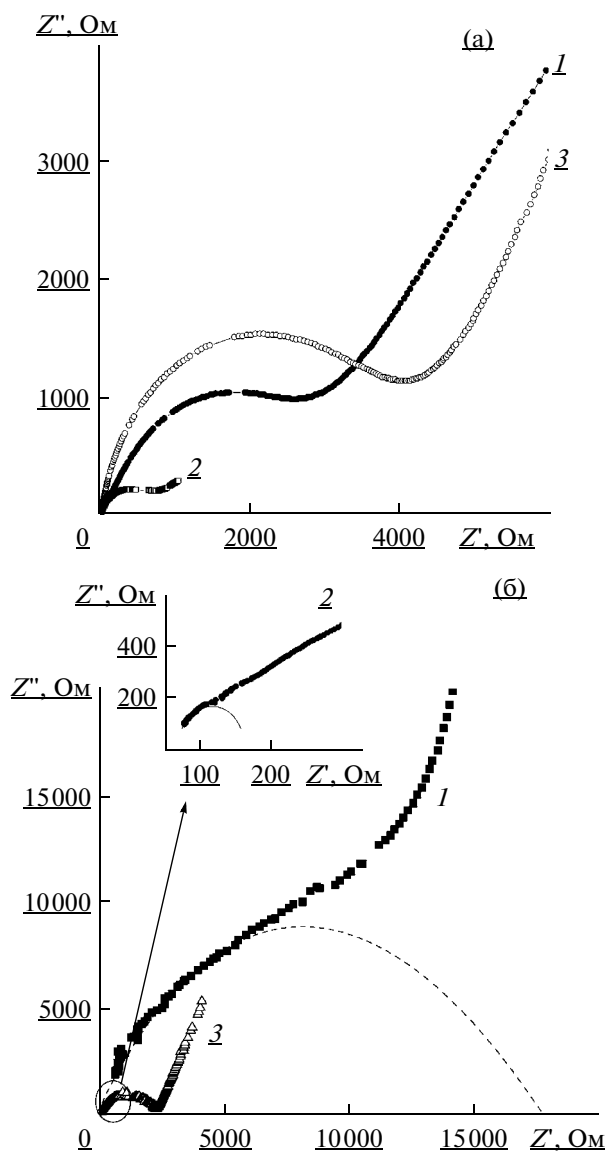


Рис. 3. Зависимости комплексного импеданса керамики $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (а) и $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (б) сразу после спекания (1); после интеркаляции лития (2); интеркалированной литием после окисления (3). $T = 320 \text{ K}$.

ванных в структуру, что вызывает частичное их блокирование в кристаллографических позициях перовскита.

Таким образом, исследованы процессы интеркаляции лития в поликристаллические образцы литий-проводящих титанатов и ниобатов лантана со структурой дефектного перовскита. Показано, что $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ характеризуются высокими коэффициентами химической диффузии лития ($D_{\text{Li}^+} = 1 \times 10^{-6}$ и $3.3 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ соответственно).

Изучено влияние процессов интеркаляции на структурные параметры и электрофизические свойства литийпроводящих систем. Показано, что

изменение объема элементарной ячейки при интеркаляции, а также окислении интеркалированных образцов обусловлено в основном окислительно-восстановительными процессами, влияющими на средний радиус ионов подрешетки титана и ниобия в структуре перовскита.

Показано, что наличие большого количества вакансий, а также структурных каналов миграции в ниобийсодержащей системе способствует ионному транспорту интеркалированного лития в литийпроводящем ниобате лантана. Значения ионной проводимости в интеркалированном литием LLNO после окислительной термообработки значительно выше, чем в исходном образце.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prosini P.P., Mancini R., Petrucci L. et al. // Solid State Ionics. 2001. V. 144. P. 185.
2. Присяжний В.Д. // Вісн. Харків. нац. ун-ту. Хімія. 2005. Вип. 12(35). № 648. С. 21.
3. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 3. С. 470.
4. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 2. С. 283.
5. Rivera A., León C., Santamaría J. et al. // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 12. P. 5148.
6. Belous A., Paskova E., Gavrilenko O. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. P. 1301.
7. Birke P., Scharner S., Huggings R.A., Weppner W. // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. P. L167.
8. Chen C.H., Amine K. // Solid State Ionics. 2001. V. 144. P. 51.
9. Shan Y.-J., Chen L., Inaguma Y. et al. // J. Power Sources. 1995. V. 54. P. 397.
10. Bohnke O., Bohnke C., Fourquet J.L. // Solid State Ionics. 1996. V. 91. P. 21.
11. Belous A., Yanchevskiy O., Vyunov O. et al. // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 407.
12. Фортальнова Е.А. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2006. 137 с.
13. García M.-F., Fernández N., Borrego K. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. P. 729.
14. García-Martín S., Rojo J.M., Tsukamoto H. et al. // Solid State Ionics. 1999. V. 116. P. 11.
15. Lübke S., Wiemhöfer H.D. // Solid State Ionics. 1999. V. 117. P. 229.
16. Emery G., Buzare G.Y., Bahnke O., Fourquet G.L. // Solid State Ionics. 1997. V. 99. P. 41.
17. Белоус А.Г., Гавриленко О.Н., Пащикова Е.В. и др. // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 8. С. 993.
18. Kavan L., Procházka J., Spitler T.M. et al. // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. № 7. P. A1000.
19. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов / Пер. с англ. М., 1975.
20. Laguta V.V., Slipenyuk A.M., Bikov I.P. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 073707.
21. Федотов В.Н., Гарибянов Н.С., Козырев Б.М. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 145. № 6. С. 578.