

Національна академія наук України

Наукова рада з проблеми «Неорганічна хімія»

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

Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна

НТК «Інститут монокристалів» НАН України



**XVIII Українська конференція
З НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ
ЗА УЧАСТЮ ЗАКОРДОННИХ УЧЕНИХ
в рамках Міжнародного року хімії ООН**

www-chemo.univer.kharkov.ua/inorg2011

ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ
м. Харків, 27 червня – 1 липня 2011 року

Харків – 2011

ВПЛИВ ІЗОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ В СИСТЕМАХ $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5-x}(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ НА СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ТА ІОННУ ПРОВІДНІСТЬ.

Кобил'янська С.Д., Гавриленко О.М., В'янов О.І., Білоус А.Г.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ, Україна
kobylyanska@rambler.ru

Інтерес до літійпровідних твердих електролітів обумовлений перспективою їх використання в електрохімічних сенсорах, хімічних джерелах струму, електрохромних дисплеях та інших електрохімічних приладах. Наявність значної кількості вакансій і каналів міграції літію в структурах типу дефектного перовскіту систем $\text{Li}_{1-x}\text{La}_{2/3-x-4/3-2x}(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ дозволило отримати на їх основі матеріали з високими значеннями провідності по ($\sigma \sim 10^{-3} - 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 290 К). Було показано, що в даних системах однією з основних причин зниження величини іонної провідності (σ) поряд зі зменшенням кількості вакансій ($\square$) при достатньо великій концентрації літію є структурний фактор, який обумовлений розміром каналів міграції (площі найбільш вузького місця - так званої «пляшкової шийки», яка утворена 4 прилеглими кисневими октаедрами). Відомо, що розмір структурного каналу визначається об'ємом елементарної комірки кристалічної решітки ($V_{\text{ок}}$), який в значній мірі залежить від радіуса іонів підґратки А перовскіту.

Іонна електропровідність визначається концентрацією носіїв заряду, величиною їх заряду та рухливістю. Тому при заміщенні іонів Li^+ іонами Na^+ , з одного боку, концентрація носіїв заряду (іонів Li^+) буде зменшуватися без зміни концентрації структурних вакансій, по яких відбувається провідність, що повинно призводити до пониження величини провідності. З іншого боку, таке заміщення буде призводити до збільшення розмірів каналів провідності, оскільки радіус іона натрію більший, ніж радіус іона літію.

Тому метою даної роботи було дослідження впливу заміщення іонів Li^+ на іони Na^+ в системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5-x}(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ ($0.0 \leq y \leq 0.5$) на структурні особливості та іонну провідність.

Синтез зразків проводили методом твердофазних реакцій. Результати рентгенофазового аналізу спечених зразків показують, що незалежно від вмісту натрію (y), в обох системах утворюються однофазні матеріали зі структурою дефектного перовскіту. У вивченому діапазоні ізовалентних заміщень присутній надструктурний рефлекс 101, що свідчить про додаткове упорядкування структурних вакансій. Збільшення параметрів та об'єму елементарної комірки зі збільшенням y проходить у відповідності з правилом Вегарда через заміщення йонів літію йонами натрію, які мають більший іонний радіус.

При заміщенні літію натрієм у певному концентраційному діапазоні спостерігається ріст іонної провідності порівняно з $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Подальше збільшення вмісту натрію призводить до різкого зниження величини провідності. Причинами цього може бути збільшення каналів міграції за рахунок більшого об'єму кристалічної ґратки, що сприяє зниженню енергії активації іонної провідності в системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$. З іншого боку, збільшення концентрації іонів Na призводить до зменшення концентрації носіїв заряду (літію) і, отже, до зниження провідності. У результаті дії цих двох конкуруючих ефектів величина літійової провідності в залежності від концентрації іонів натрію проходить через максимум.

ЯМР-дослідження показали, що у досліджуваних системах є 2 типи іонів літію з різною мобільністю, що може бути пов'язано з наявністю в даній системі нееквівалентних кристалографічних площин (площина $z = 0$, де знаходяться іони лантану та вакансії, та площина $z = 1/2$, де є лише вакансії; іони літію при цьому можуть знаходитися в обох площинах). Інтенсивна центральна лінія на спектрі ЯМР відповідає більш мобільним іонам літію (площина $z = 1/2$), тоді як сателітні переходи на спектрі відповідають менш мобільним іонам літію (площина $z = 0$). Раніше було показано, що при заміщенні іонів Na^+ переважно займають позиції вакансій у площині $z = 0$, що призводить до блокування руху іонів літію у цій площині і, відповідно, до зменшення інтенсивності сателітних переходів. Інтенсивність центральної лінії вказує на збільшення частки більш мобільного літію у збагачених натрієм зразках.