

УДК 621.785.36:546.34+654'882

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕФЕКТНОГО ПЕРОВСКИТА $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$

© 2017 г. Б. А. Линева*, С. Д. Кобылянская, Л. Л. Коваленко, О. И. Вьюнов, А. Г. Белоус

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины, Украина, 03680 Киев, пр. Палладина, 32/34

*e-mail: bozhena321@gmail.com

Поступила в редакцию 10.05.2016 г.

Методом твердофазных реакций получен перовскит $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$, который модифицировали примесями Li_3BO_3 , Li_3PO_4 , Bi_2O_3 , SiO_2 от 0 до 7 мас. %. Показано, что образцы систем LLTO– Li_3PO_4 , LLTO– Bi_2O_3 , LLTO– SiO_2 при выбранных концентрациях примесей являются однофазными. В системе LLTO– Li_3BO_3 с увеличением концентрации бората лития происходит переход из структуры дефектного перовскита в структуру слоистого перовскита $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Установлено, что при введении примесей Bi_2O_3 и Li_3PO_4 общая проводимость керамики увеличивается почти на порядок. Добавки Li_3BO_3 , Li_3PO_4 , Bi_2O_3 , SiO_2 способствуют лучшему спеканию керамики $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$.

Ключевые слова: ионная проводимость, проводимость границ зерен, проводимости объема зерна, перовскит $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x, (1/3)-2x}\text{TiO}_3$, барьер Шоттки, проводник, диэлектрик

DOI: 10.7868/S0002337X17030071

ВВЕДЕНИЕ

Литий-проводящие материалы представляют большой интерес из-за возможного применения в качестве электролитов и электродов в батареях, которые используют в устройствах памяти, дисплеях, датчиках и др. [1, 2]. Известно, что основными требованиями к электролитам являются высокая ионная и низкая электронная проводимости, химическая и электрохимическая устойчивость, безопасность и широкий интервал рабочих температур [3, 4]. Низкая ионная проводимость является главным препятствием для коммерциализации неорганических твердых электролитов.

В настоящее время одними из перспективных кристаллических неорганических литий-ионных твердых электролитов являются титанаты лантана-лития со структурой типа дефектного перовскита $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x, (1/3)-2x}\text{TiO}_3$ (LLTO) ($0 < x < 0.16$) [5], которые при $x = 0.11$ проявляют высокую ионную проводимость $\sigma \sim 10^{-4} - 10^{-7} \text{ См/см}^{-1}$ ($E_a = 0.3 - 0.4 \text{ эВ}$) при комнатной температуре. Высокая ионная проводимость обеспечивается присутствием вакансий в А-подрешетке, что обеспечивает движение ионов лития [6]. Ионная проводимость происходит за счет движения ионов Li^+ по вакансиям. Известно, что проводимость границ зерен в LLTO на 2 порядка меньше значения проводимости объема зерна [7, 8]. Поэтому важно улучшить проводимость границ зерен. Граница зерен всегда

более дефектна по сравнению с объемом зерна. Из-за наличия значительного количества таких дефектов на поверхности образуется потенциальный барьер, известный как барьер Шоттки [9, 10]. Известно, что электрическое поле может снижать барьер Шоттки. При создании системы проводник–диэлектрик на границе раздела образуется пространственный заряд, который может понижать барьера Шоттки. В теоретических работах [9, 10] проведены расчеты влияния заряда на величину барьеров Шоттки систем проводник–диэлектрик М–МХ, которые показывают возможность повышения проводимости границ зерен.

Ранее [11] показано, что для зерен LiI, покрытых диэлектриком $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, наблюдается существенное увеличение проводимости. Однако подобные исследования для литий-проводящих оксидных систем неизвестны. Поэтому целесообразно было провести исследование системы литиевый оксидный проводник (LLTO)–диэлектрик (SiO_2). Можно также подобрать диэлектрическую добавку, которая характеризуется низкой температурой плавления (Bi_2O_3). Учитывая, что дефектность границ зерен в значительной степени обусловлена испарением оксида лития при высокотемпературном спекании, интересно было бы использовать добавки с низкой проводимостью, но содержащие литий и позволяющие понизить температуру спекания, например, Li_3BO_3 , Li_3PO_4 .

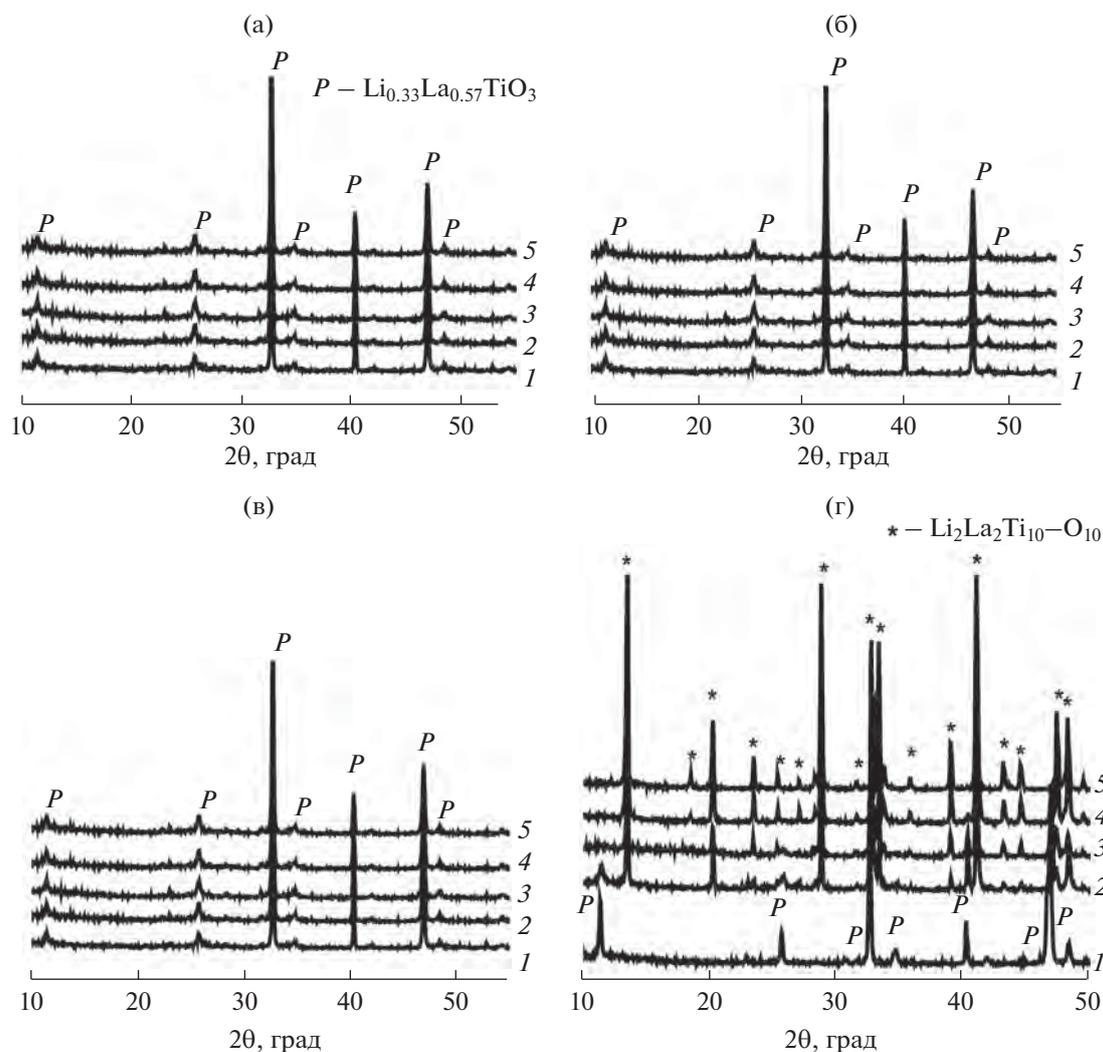


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм керамики систем LLTO– Bi_2O_3 (а), LLTO– SiO_2 (б), LLTO– Li_3PO_4 (в), LLTO– Li_3BO_3 (г), содержащей 0 (1), 1 (2), 3 (3), 5 (4), 7 мас. % добавки (5).

Целью данной работы является исследование влияния примесей Bi_2O_3 , SiO_2 , Li_3BO_3 , Li_3PO_4 на микроструктуру и электрофизические свойства $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ со структурой дефектного перовскита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез порошка LLTO. Синтез порошка дефектного перовскита LLTO проводили методом твердофазных реакций. Методика синтеза подробно описана в [5]. В качестве исходных реагентов использовали карбонат лития Li_2CO_3 “ос. ч.”, оксид лантана La_2O_3 (марки LO-1) и оксид титана TiO_2 “ос. ч.”. Карбонат лития и оксид лантана предварительно высушивали в течение 4 ч при температуре 350 и 850°C соответственно, чтобы избавиться от остатков воды и абсорбированного CO_2 . Сразу после высушивания реагентов порошки

взвешивали. Полученную смесь гомогенизировали в вибромельнице в среде этанола в течение 2 ч с помощью циркониевых шаров и отжигали при температуре 850°C в течение 4 ч. После второго помола образцы синтезировали при 1050°C в течение 2 ч. Полученный однофазный продукт помоли в планетарной мельнице в течение 4 ч при 650 об./мин.

Синтез образцов системы LLTO– Bi_2O_3 . Для приготовления образцов LLTO– Bi_2O_3 оксид висмута предварительно высушивали при температуре 600°C [12]. Полученные порошки LLTO смешивали с 1, 3, 5, 7 мас. % Bi_2O_3 .

Синтез образцов системы LLTO– SiO_2 . Полученные порошки LLTO покрывали слоем SiO_2 [13]. Для активации поверхности зерен влажный порошок LLTO перемешивали в дисперсионной среде тетрахлорметана CCl_4 с аммиаком в течение

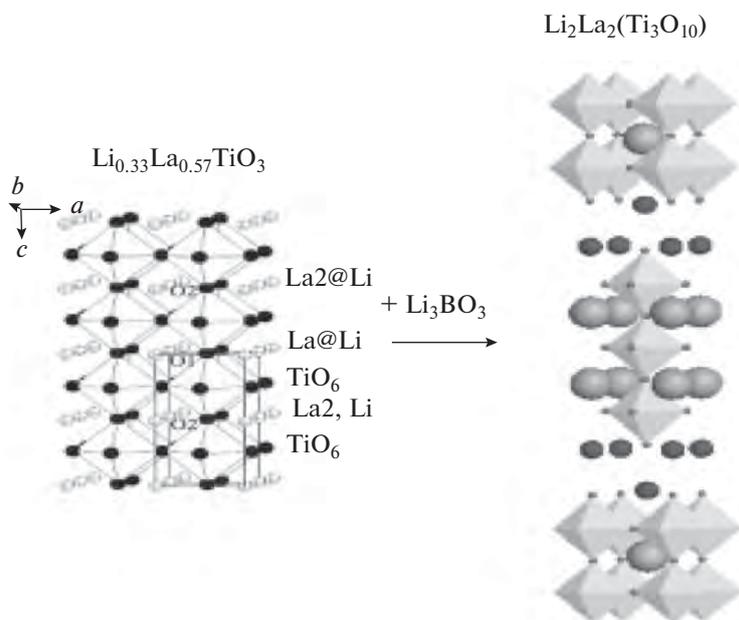


Рис. 2. Схематическое изображение перехода структуры дефектного перовскита $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ в слоистый перовскит $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.

2 ч. В суспензию добавляли тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ “х. ч.” и перемешивали в течение 10 ч. Полученную смесь высушивали при 150°C . Были приготовлены образцы LLTO с содержанием 1, 3, 5, 7 мас. %.

Синтез образцов системы LLTO– Li_3PO_4 . Ортофосфат лития Li_3PO_4 предварительно синтезировали методом нейтрализации [14, 15] ортофосфорной кислоты H_3PO_4 избытком насыщенного раствора LiOH “х. ч.”. Полученный осадок высушивали при температуре 150°C в течение 5 ч с последующим прокаливанием при $t = 650^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Порошки LLTO смешивали с 1, 3, 5, 7 мас. % Li_3PO_4 .

Синтез образцов системы LLTO– Li_3BO_3 . Борат лития Li_3BO_3 был приготовлен по методике [16]. Смесь борной кислоты H_3BO_3 “ч. д. а.” и карбоната лития “ос. ч.” в соотношении 2 : 3 подвергали термообработке в платиновом тигле при $t = 850^\circ\text{C}$ в течение 10 ч. Полученный борат лития Li_3BO_3 в концентрациях 1, 3, 5, 7 мас. % смешивали с порошком LLTO.

Полученные образцы LLTO– Bi_2O_3 , LLTO– SiO_2 , LLTO– Li_3BO_3 и LLTO– Li_3PO_4 гомогенизовали в вибротельнице в среде этанола, высушивали и вводили 5%-ный водный раствор ПВС. Спрессованные образцы ($d = 14$ мм, $p = 80$ МПа) подвергали изотермической термообработке в интервале температур 1120 – 1230°C в течение 4 ч.

Дифрактограммы порошков получали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07

($\text{CuK}\alpha$ -излучения, Ni-фильтр) в интервале углов $2\theta = 10^\circ$ – 150° с шагом $\pm 0.04^\circ$; время в каждой точке составляло 6 с. Внешними стандартами служили SiO_2 (стандарт 2θ) и Al_2O_3 (стандарт интенсивности).

Микроструктуру поликристаллических образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM/JSM-6490-LV, JEOL, Япония) с интегрированной системой электронно-зондового анализа INCAEnergy+ на базе энерго- и волнодисперсных спектрометров (EDS+ WDS, OXFORD, Великобритания) и с детектором HCL-Channal (OXFORD).

Электрофизические свойства измеряли на образцах толщиной 1.5 мм. В качестве электродов использовали металлическое серебро, образованное после термообработки при 600°C серебряной пасты (Dupontе, США). Импедансные исследования в диапазоне 100 Гц– 1 МГц проводили с помощью анализатора импеданса 1260 A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical, Великобритания) в сухом воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что добавки Bi_2O_3 , Li_3PO_4 и Li_3BO_3 характеризуются низкими температурами плавления – 825 , 837 и 840°C соответственно. Поэтому их введение позволило снизить температуру спекания керамики на 60°C в случае систем LLTO– Bi_2O_3 и LLTO– Li_3BO_3 (от 1230 до 1170°C) и на 110°C в случае LLTO– Li_3PO_4 (от 1230 до

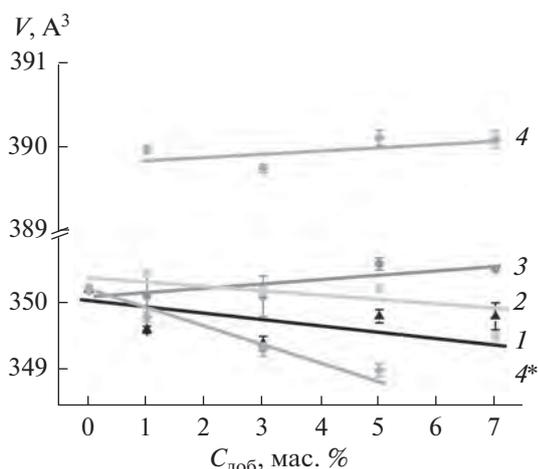


Рис. 3. Зависимости объема элементарной ячейки образцов систем LLTO–Bi₂O₃ (1), LLTO–SiO₂ (2), LLTO–Li₃PO₄ (3), LLTO–Li₃BO₃ (4) от концентраций добавок, * – фаза слоистого перовскита.

1120°C). Для системы LLTO–SiO₂ из-за высокой температуры плавления SiO₂ (1728°C) температура спекания керамики не изменилась.

Дифрактограммы образцов LLTO с добавками Bi₂O₃, SiO₂, Li₃PO₄ и Li₃BO₃ после спекания при различных температурах приведены на рис. 1. Образцы систем LLTO–Bi₂O₃ (рис. 1а), LLTO–SiO₂ (рис. 1б) и LLTO–Li₃PO₄ (рис. 1в) в исследуемом интервале концентраций (до 7 мас. %) являются однофазными, наблюдаются только пики перовскитной фазы.

В случае LLTO с добавкой Li₃BO₃ (рис. 1г) с увеличением концентрации бората лития растет количество фазы слоистого перовскита Li₂La₂Ti₃O₁₀, и при 9 мас. % Li₃BO₃ в системе образуются Li₂La₂Ti₃O₁₀ и следовые количества TiO₂. Образование соединений со структурой слоистого перовскита (ССП), являющегося третьим гомологом из ряда Раддлсдена-Поппера типа A_{n+1}Ti_nO_{3n+1} (n = 3), можно представить (рис. 2) как внедрение ионов лития в каждый третий слой октаэдров TiO₆ перовскита, которое сопровождается появлением значительных механических напряжений в этих слоях. Механические напряжения приводят к разрыву части связей в слоях октаэдров TiO₆ [17] с образованием их цепочек в структуре СПП

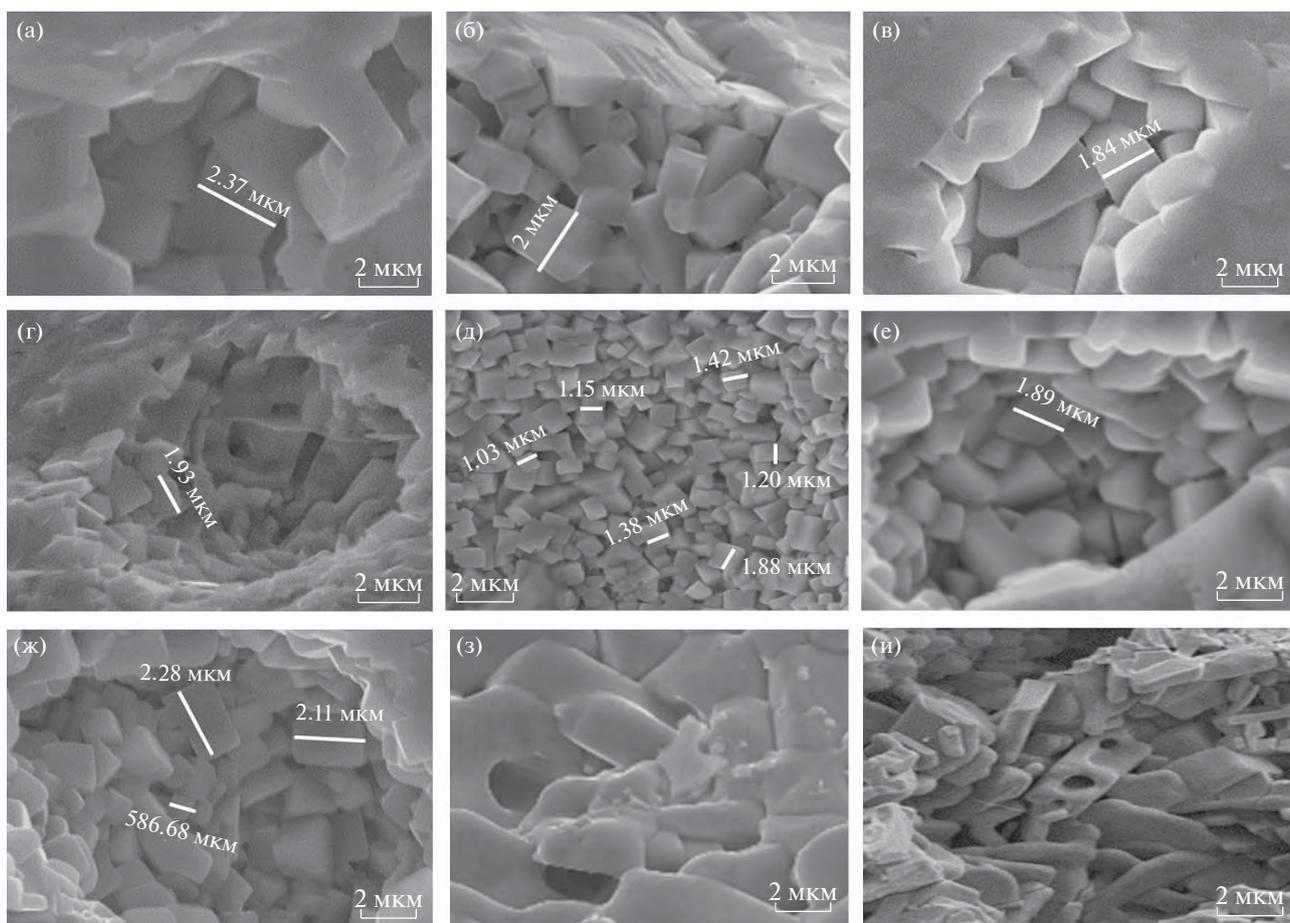


Рис. 4. Микрофотографии керамики: LLTO (а), LLTO–Bi₂O₃ (3%) (б), LLTO–Bi₂O₃ (7%) (в), LLTO–SiO₂ (3%) (г), LLTO–SiO₂ (7%) (д), LLTO–Li₃PO₄ (1%) (е), LLTO–Li₃PO₄ (5%) (ж), LLTO–Li₃BO₃ (1%) (з), LLTO–Li₃BO₃ (3%) (и).

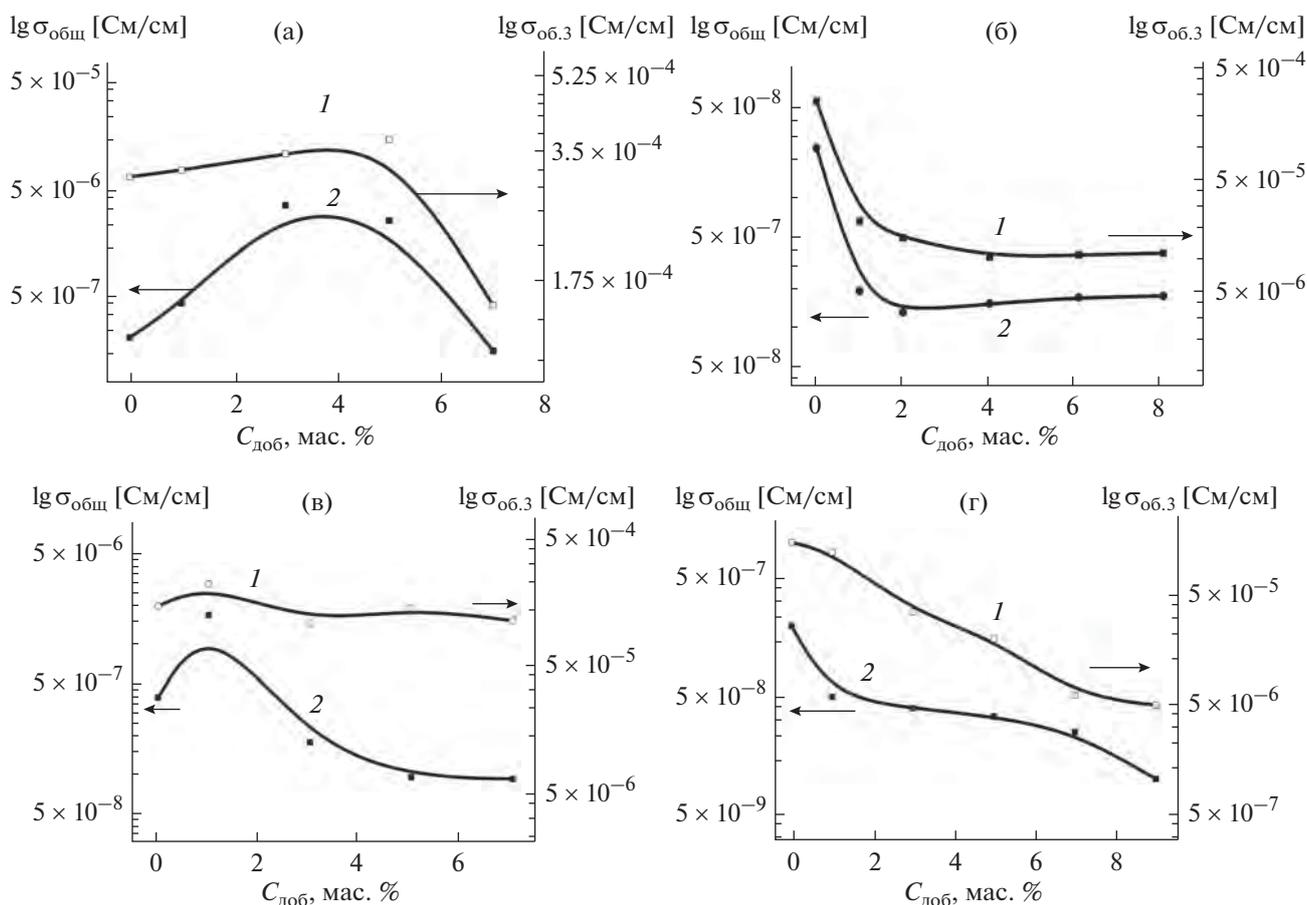
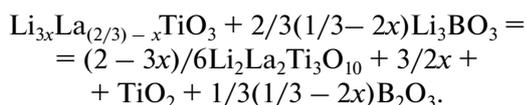


Рис. 5. Зависимости проводимости объема зерна (1) и общей проводимости (2) системах LLTO–Bi₂O₃ (а), LLTO–SiO₂ (б), LLTO–Li₃PO₄ (в), LLTO–Li₃BO₃ (г) от концентрации добавки.

[17] и, частично, к выделению второй фазы TiO₂ по уравнению



Структурные параметры всех исследуемых образцов LLTO с добавками Bi₂O₃, SiO₂, Li₃PO₄ и Li₃BO₃ рассчитаны с помощью полнопрофильного анализа Ритвельда (рис. 3). Результаты анализа показали, что объем элементарной ячейки уменьшается с увеличением концентрации добавок Bi₂O₃ (рис. 3, кривая 1), Li₃PO₄ (рис. 3, кривая 3) и Li₃BO₃ (рис. 3, кривая 4). В случае с добавкой SiO₂ (рис. 3, кривая 2) объем элементарной ячейки возрастает за счет образования слоя TiO₂/SiO₂ на поверхности образца с увеличением температуры. Вследствие этого нарушается стехиометрия внутренней структуры из-за уменьшения концентрации лития и увеличения концентрации лантана, соответственно, уменьшается общая проводимость.

Микрофотографии спеченной керамики Li_{0.33}La_{0.57}TiO₃ без и с различными концентрациями добавок Bi₂O₃ (3 и 7 мас. %); SiO₂ (3 и 7 мас. %), Li₃PO₄ (1 и 5 мас. %) и Li₃BO₃ (1 и 7 мас. %) представлены на рис. 4. Введение добавок Bi₂O₃ (рис. 4б, 4в), SiO₂ (рис. 4г, 4д) и Li₃PO₄ (рис. 4е, 4ж) приводит к изменениям в микроструктуре перовскита LLTO. С увеличением их концентрации возрастает плотность материала. Кроме того, средний размер зерен (~2–2.5 мкм без добавок) уменьшается (до 500 нм при 7 мас. %) с увеличением концентрации добавок. В системе LLTO–Li₃BO₃ зерна сформировались в виде пластин (рис. 4з, 4и).

На рис. 5 приведены концентрационные зависимости проводимости LLTO с различными концентрациями добавок, измеренные при комнатной температуре. В системе LLTO–Bi₂O₃ с увеличением содержания оксида висмута от 0 до 3 мас. % общая проводимость ($\sigma_{общ}$) возросла на один порядок – от 8×10^{-7} до 6×10^{-6} СМ/СМ (рис. 5а, кривая 2), в то время как проводимость объема зерна ($\sigma_{об.з}$) не изменилась ($3 \pm 0.2 \times 10^{-4}$ СМ/СМ) (рис. 5а,

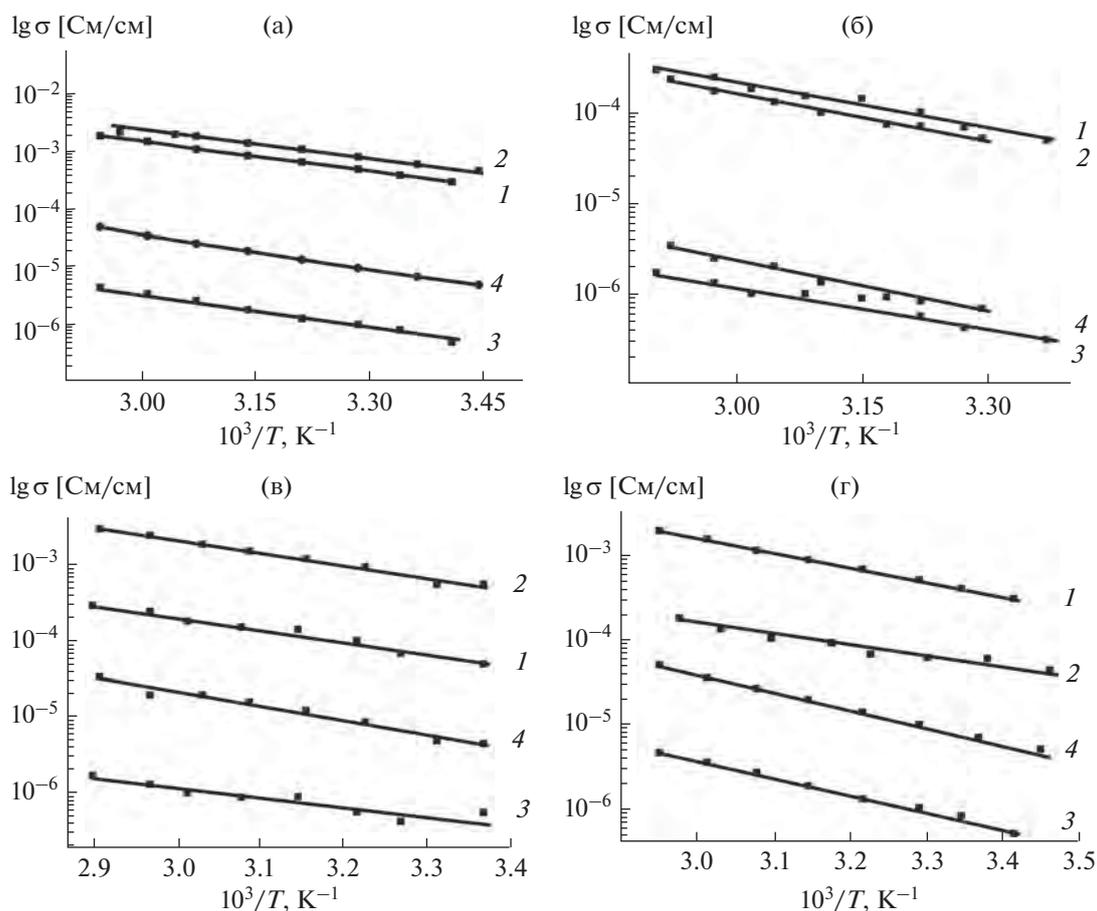


Рис. 6. Температурные зависимости удельной проводимости объема зерна (1, 2) общей проводимости (3, 4) систем LLTO– Bi_2O_3 (а), LLTO– SiO_2 (б), LLTO– Li_3PO_4 (в), LLTO– Li_3VO_3 (г); концентрация добавки 0 (1, 3) и 3 мас. % (2, 4).

кривая 1). Поскольку общая проводимость зависит от проводимости как объема зерна, так и границ зерен, факт увеличения общей проводимости при введении примеси Bi_2O_3 до 3 мас. % можно объяснить ростом проводимости границ зерен из-за снижения величины барьеров Шоттки. При дальнейшем увеличении содержания примеси Bi_2O_3 (от 3 до 7 мас. %) общая проводимость и проводимость объема зерен уменьшается до 3×10^{-8} и 1.6×10^{-4} См/см соответственно.

В системе с LLTO– SiO_2 при увеличении концентрации добавки (от 0 до 8 мас. %) снижаются общая проводимость (от 2.3×10^{-6} до 1.75×10^{-7} См/см) и проводимость объема зерна (от 2.58×10^{-4} до 1×10^{-5} См/см) (рис. 5б). Это указывает на то, что введение оксида кремния приводит к блокированию движения ионов Li^+ .

В системе LLTO– Li_3PO_4 , как и в случае LLTO– Bi_2O_3 , наблюдается прохождение общей проводимости через максимум. При введении 1 мас. % фосфата лития (рис. 5в, кривая 2) общая проводимость возросла от 7×10^{-7} до 3×10^{-6} См/см.

При этом проводимость объема зерен не изменилась ($\sigma_{\text{об.з.}} = (2 \pm 0.25) \times 10^{-4}$ См/см) (рис. 5в, кривая 1). Увеличение проводимости границ зерен объясняется, как и случае LLTO– Bi_2O_3 , снижением величины барьеров Шоттки при введении примеси Li_3PO_4 до 1 мас. %.

Для системы LLTO– Li_3VO_3 (рис. 5г) с увеличением концентрации бората лития проводимость зерен и общая проводимость уменьшаются ($\sigma_{\text{об.з.}}$ от 2.2×10^{-4} до 4×10^{-5} См/см и $\sigma_{\text{общ}}$ от 7.5×10^{-7} до 4×10^{-8} См/см). Это связано с тем, что проводимость слоистого перовскита ниже, чем дефектного.

Энергию активации E_a рассчитывали из температурных зависимостей удельной электропроводности керамики с различным содержанием Bi_2O_3 , SiO_2 , Li_3PO_4 и Li_3VO_3 (рис. 6). Энергия активации ионной проводимости для объема зерна составляет 0.33–0.34 эВ, а общей проводимости (проводимости границы зерна и объема зерна) – 0.39–0.40 эВ. Такие величины типичны для литиевых проводников [18] и не изменяются при вве-

дении добавки. Это подтверждает тот факт, что добавки не входят в структуру LLTO.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазных реакций получен перовскит $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$, модифицированный добавками Bi_2O_3 , SiO_2 , Li_3PO_4 , и Li_3VO_3 с различными их концентрациями. Установлено, что образцы систем LLTO– Li_3PO_4 , LLTO– Bi_2O_3 , LLTO– SiO_2 являются однофазными во всем изученном концентрационном диапазоне. Для LLTO/ Li_3VO_3 введение добавки приводит к трансформации структуры дефектного перовскита в слоистый перовскит $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.

Вводя небольшие концентрации примесей, удалось снизить температуры спекания в случае систем LLTO– Bi_2O_3 и LLTO– Li_3VO_3 от 1230 до 1170°C, а в случае LLTO– Li_3PO_4 – от 1230 до 1120°C.

Для систем LLTO– Bi_2O_3 и LLTO– Li_3PO_4 удалось повысить общую проводимость почти на порядок до $\sigma_{\text{общ}} = 6 \times 10^{-6}$ и 3×10^{-6} , См/см⁻¹ соответственно, в то время как проводимость объема зерна осталась практически неизменной. Это можно объяснить увеличением проводимости границ зерен за счет уменьшения барьеров Шоттки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kobayashi Y., Miyashiro H., Takeuchi T. et al. All-Solid-State Lithium Secondary Battery with Ceramic/Polymer Composite Electrolyte // *Solid State Ionics*. 2002. V. 3. P. 137–142.
2. Brousse T., Fragnaud P., Marchand R. et al. All Oxide Solid-State Lithium-Ion Cells // *J. Power Sources*. 1997. V. 68. P. 412–415.
3. Knauth P. Inorganic Solid Li-Ion Conductors: An overview // *Solid State Ionics*. 2009. V. 180. P. 911–916.
4. Belous A., Pashkova E., Gavrilenko O. et al. Solid Electrolytes Based on Lithium-Containing Lanthanum Metaniobates // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. V. 24. P. 1301–1304.
5. Belous A., Yanchevskiy O., V'yunov O., Odile Bohnke et al. Peculiarities of $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ Formation During the Synthesis by Solid-State Reaction or Precipitation from Solution // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 407–417.
6. Herrero C.P., Varez A., Rivera A. et al. Influence of Vacancy Ordering on the Percolative Behavior of $(\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x)_3\text{La}_{2/3-y}\text{TiO}_3$ Perovskites // *J. Phys. Chem.* 2005. V. 109. № 8. P. 3262–3268.
7. Sanjuan M.L., Laguna M.A., Belous A.G. et al. On the Local Structure and Lithium Dynamics of $\text{Li}_{0.5}(\text{Li}, \text{Na})_{0.5}\text{TiO}_3$ Ionic Conductor. A Raman Study // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. P. 5862–5866.
8. Bohnke O., Bohnke C., Fourquet J.L. Mechanism of Ionic Conduction and Electrochemical Intercalation of Lithium into the Perovskite Lanthanum Lithium Titanate // *Solid State Ionics*. 1996. V. 91. P. 21–31.
9. Maier J. Defect Chemistry and Ion Transport in Nanostructured Materials. Part II. Aspect of Nanoionics // *Solid State Ionics*. 2003. V. 157. P. 327–334.
10. Maier J. Influence of Interface Structure on Mass Transport // *Solid State Ionics*. 1988. V. 28–30. P. 1073–1077.
11. Liang C.C., Joshi A.V., Hamilton N.E. Solid-State Storage Batteries // *J. Appl. Electrochem.* 1978. V. 8. P. 445–454.
12. Martínez-Sarrión M.-L., Mestres L., Herráiz M., Maqueda O., Bakkali A., Fernández N. Phase Diagram and Impedance Spectroscopy Study of the $\text{La}_{0.5+x-y}\text{Bi}_y\text{Li}_{0.5-3x}\text{TiO}_3$ System // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002. V. 7. P. 1794–1800.
13. Kiyoharu Tadanada, Ryohei Takano, Takahino Ichinose. Coating and Water Permeation Properties of SiO_2 Thin Films Prepared by the Sol-Gel Method on Nylon-6 Substrates // *Electrochem. Commun.* 2013. V. 33. P. 51–54.
14. Yaojun A. Du, Holzwarth N.A.W. Li Ion Diffusion Mechanisms in the Crystalline Electrolyte Li_3PO_4 // *J. Electrochem. Sources*. 2007. V. 154. P. 999–1004.
15. Белоус А.Г., Вьюнов О.И., Коваленко Л.Л., Бонке О., Бонке К. Синтез тонкопленочных электролитов на основе LIPON и LIPON/LLTO/LIPON // *Электрохимия*. 2014. Т. 50. № 6. С. 584–591.
16. Shingo Ohta, Shogo Komagata, Juntaro Seki. All-Solid-State Lithium Ion Battery Using Garnet-Type Oxide and Li_3BO_3 Solid Electrolytes Fabricated by Screen-Printing // *J. Power Sources*. 2013. V. 238. P. 53–56.
17. Титов Ю.О., Билявина Н.М., Марков В.Я. Новые слоистые соединения типа $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ в системах $\text{A}_5\text{B}_4\text{O}_{15}\text{—ABO}_3$ // *Укр. хим. журн.* 2013. Т. 79. № 1. С. 13–17.
18. Šalkus T., Kazakevičius E., Kežionis A., Orliukas A.F., Badot J.C., Bohnke O. Determination of the Non-Arrhenius Behaviour of the Bulk Conductivity of Fast Ionic Conductors LLTO at High Temperature // *Solid State Ionics*. 2011. V. 88. P. 69–72.