

**СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ
ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
СИСТЕМИ $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$**

*Линьова Б.О., Кобилянська С.Д., Коваленко Л.Л.,
Білоус А.Г.*

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І.
Вернадського НАН України, Київ, Україна
e-mail: bozhena321@gmail.com

Постійне удосконалення персональних комп'ютерів, мобільних телефонів, цифрових камер, електричних транспортних засобів зумовлює значний науковий та практичний інтерес до розробки різних типів акумуляторів, особливо твердотільних. Останні мають ряд переваг перед рідинними акумуляторами, де використовується рідкий електроліт, зокрема, широкий інтервал робочих температур ($-20 \div 140$ °C), можливість отримання будь-якої форми і розміру, безпечність при дії зовнішніх факторів (не протікають та не вибухають) [1, 2]. Одним з кращих кристалічних неорганічних літій-іонних твердих електролітів є титанати лантану-літію (LLTO) зі структурою типу дефектного перовськіту (ABO_3) $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\text{Ti}_{(1/3)-2x}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0,16$), які проявляють іонну провідність монокристалів $\sim 10^{-3}$ $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ ($E_a = 0,3 - 0,4$ eV) при кімнатній температурі [3]. Для $x = 0,11$. Проте основним недоліком цих матеріалів у вигляді полікристалів є низька провідність границь зерен у порівнянні з провідністю по об'єму зерна (як мінімум на 2 порядки), що призводить до загальної провідності полікристалічних матеріалів на рівні 10^{-5} $\text{См}/\text{см}$. Нижча провідність границь зерен літійпровідних матеріалів зумовлена значним розсіюванням носіїв заряду на границях зерен внаслідок значних дефектів на границі зерен і утворенням бар'єрів Шоткі [4, 5].

Для зниження температури синтезу і, відповідно, зменшення дефектності границь зерен проводилося часткове заміщення іонів La^{3+} ($r_{\text{к.ч.12}} = 1,36\text{Å}$) на Bi^{3+} ($r_{\text{к.ч.6}} = 1,17\text{Å}$), оскільки відомо, що бісмутовмісні матеріали характеризуються низькими температурами плавлення і, як наслідок, можливе зменшення опору границі зерен.

Було синтезовано методом твердофазних реакцій систему твердих розчинів $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0 - 0,1$). Досліджено, що формування перовськітної фази починається при температурі 900 °C та є багатостадійним (відбувається через утворення ряду проміжних сполук) процесом. Наявність бісмутовмісних фаз спостерігається тільки при $x = 0,1$, а при $x < 0,1$ фази з бісмутом не зафіксовані, що свідчить про входження іонів бісмуту в структуру перовськіту. Однак часткове заміщення іонів La^{3+} іонами Bi^{3+} призводить до кристалізації перовськітної фази при нижчих температурах.

Встановлено, що при збільшенні концентрації бісмуту температура спікання керамічних зразків знижується, і для зразка з максимальним вмістом Bi зниження температури спікання, в порівнянні зі зразком, що не містить Bi , становило 80 °C. Досліджено, що тверді розчини зі структурою перовськіту утворюються в діапазоні $0 < x < 0,07$. Показано, що часткова заміна іонів La^{3+} на Bi^{3+} у системі $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0 - 0,03$) понижує загальний опір і підвищує іонну

провідність. Виявлено, що в системі $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ оптимальним є склад при $x = 0,03$, для якого опір об'єму зерна при 25 °C становив 277 Ом (рис.1), а загальний опір $2,47 \cdot 10^4$ Ом (діаметром 11 – 12 мм, товщиною 1,5 мм), що відповідає значенням іонної провідності від $2,63 \cdot 10^{-3}$ $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ до $3,96 \cdot 10^{-5}$ $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$.

Зростання провідності на границях зерен у системі $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ при концентраціях $x = 0 - 0,03$ можна пояснити дифузиею бісмуту до границь зерен, що є типовим для бісмутовмісних матеріалів зі структурою перовськіту, що зменшує дефектність границь зерен. Подальше збільшення концентрації бісмуту призводить до зростання опору і пониження іонної провідності. Зменшення провідності в системі при подальшому зростанні вмісту бісмуту (після $x = 0,03$) можна пояснити зменшенням об'єму елементарної комірки внаслідок заміщення іонів La^{3+} ($r_{\text{к.ч.12}} = 1,36$ Å) на Bi^{3+} ($r_{\text{к.ч.8}} = 1,17$ Å).

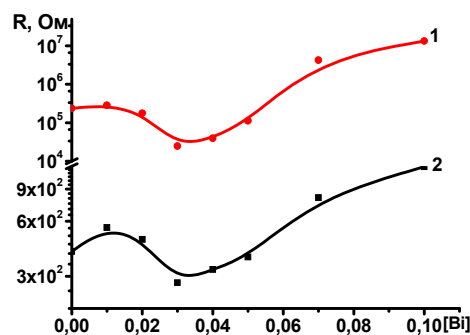


Рис. 1. Концентраційна залежність опорів у системі $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,57-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ при 25 °C для загального опору (1) та опору по об'єму зерен (2)

ЛІТЕРАТУРА

- Brent C. Melot, J.-M.Tarascon // Accounts of chemical research. – 2012. – 19, N10. – P. 1 – 13.
- M. Armand, J.-M.Tarascon // Nature publ. group. – 2008. – 451. – P.652 – 657.
- Белоус А.Г., Новицкая Г., Полянецкая С. и др. // Неорган. материалы – 1987. – 23, N3. – С. 470 – 472.
Maier J. // Solid State Ionics. – 2003. – V. 157. – P. 327 – 334.