

На правах рукописи



**ФОРТАЛЬНОВА Елена Александровна**

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ  
ХАРАКТЕРИСТИК ЛИТИЙ ПРОВОДЯЩИХ ПЕРОВСКИТОВ  
НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА ЛАНТАНА**

02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва – 2006**

Работа выполнена на кафедре неорганической химии факультета физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов.

**Научный руководитель:**

кандидат химических наук, доцент

Сафроненко Марина Геннадьевна

**Научный консультант:**

доктор физико-математических наук

Политова Екатерина Дмитриевна

**Официальные оппоненты:**

чл.-кор. РАН, доктор химических наук,

профессор

Изотов Александр Дмитриевич

кандидат химических наук,

ст. преподаватель

Проскуракова Елена Вадимовна

**Ведущая организация:**

Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН

Защита состоится 21 февраля 2006 г., в 15 час. 30 мин.

на заседании диссертационного совета Д.212.203.11 при Российском университете дружбы народов

по адресу: 117923, Москва, ул. Орджоникидзе, д.3, зал № 2.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке

Российского университета дружбы народов

по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6.

Автореферат диссертации разослан

«19» января 2006 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат химических наук, доцент



Курилкин В.В.

**Актуальность темы.** В последнее время твердые ионопроводящие материалы вызывают большой интерес в связи с созданием новых полностью твердотельных электрохимических источников тока, так как это является одной из наиболее актуальных задач в развитии современной энергетики. Перспективными объектами при создании как миниатюрных источников энергии для современных микрoeлектронных и информационных технологий, так и мощных аккумуляторных устройств, таких как, например, аккумуляторы для электромобилей, считают литий содержащие ионные материалы, поскольку они являются энергетически наиболее выигрышными.

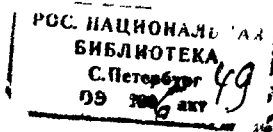
С точки зрения практического применения, полностью твердотельные источники имеют ряд существенных преимуществ перед широко используемыми в настоящее время литий ионными батареями, в которых электролитом является полимерный материал  $\text{LiPF}_6$ , растворенный в полиэтиленоксиде. Это – их более высокая термическая стабильность, отсутствие утечек и загрязнений материала электролита, высокая механическая прочность, экологическая безопасность, а также более широкие области возможного применения, благодаря использованию материалов с высоким катодным напряжением.

На современном этапе исследований ионных проводников известен достаточно широкий ряд литий проводящих твердых электролитов. Наиболее высокой величиной ионной проводимости ( $\sigma \approx 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре) среди низкотемпературных твердых электролитов обладают перовскитоподобные двойные титанаты лантана лития  $(\text{La,Li})\text{TiO}_3$  и их структурно замещенные производные. Такая аномально высокая величина проводимости позволяет считать эти объекты наиболее перспективными для применения в полностью твердотельных литий ионных электрохимических источниках тока.

Среди задач, связанных с прикладным применением  $(\text{La,Li})\text{TiO}_3$ , наиболее важной является повышение химической стабильности при контакте с металлическим литием, широко используемым в качестве анода в современных литиевых батареях.

Однако, на сегодняшний день существуют достаточно противоречивые мнения по ряду вопросов, касающихся фундаментальных исследований твердых растворов  $(\text{La,Li})\text{TiO}_3$  и их структурно замещенных производных. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию влияния различных факторов на структуру и электрофизические свойства двойных титанатов лантана и лития, нет единого мнения о взаимосвязи условий синтеза и кристаллической структуры, влиянии катионных замещений в позициях А и В структуры перовскита на ионный транспорт, а также характере температурных изменений структуры. Поэтому основной задачей фундаментальных исследований  $(\text{La,Li})\text{TiO}_3$  и их структурно замещенных производных является создание единого подхода к описанию влияния различных факторов на структуру и электрофизические свойства этих соединений, что требует комплексного исследования их физико-химических свойств.

**Целью** данной диссертационной работы являлось определение влияния концентрационного и структурного факторов на параметры ионного транспорта в перовскитоподобных твердых растворах на основе двойного титаната лантана и лития  $(\text{La,Li})\text{TiO}_3$ .



**Задачи, решаемые в работе, в соответствии с поставленной целью:**

- изучение влияния содержания лития в положении А на структуру и электрофизические свойства перовскитоподобных твердых растворов двойных титанатов лантана и лития  $(La_{1/2}Li_{1/3+x}\square_{1/6-x})TiO_3$  ( $x = 0, 1/10, 1/6, 1/5, 1/4$ );
- исследование фазообразования в системах новых перовскитоподобных твердых растворов на основе двойного титаната лантана и лития  $(La_0.5Li_0.5)[Ti_{1-x}(M_0.5Nb_0.5)_x]O_3$  ( $M = Al, Ga; x = 0.0 \div 1.0, \Delta x = 0.1$ );
- изучение влияния изовалентного замещения катионов титана в положении В структуры перовскита ионами с меньшим  $[Al_0.5^{3+}Nb_0.5^{5+}]$  и большим  $[Ga_0.5^{3+}Nb_0.5^{5+}]$  средним ионным радиусом на параметры структуры и ионный транспорт в образующихся перовскитоподобных соединениях;
- изучение структурных превращений полученных твердых растворов в интервале температур  $25 \div 1000^\circ C$ ;
- исследование транспортных свойств полученных керамик в широком интервале температур ( $298 \div 1000 K$ ) и частот ( $50 Гц \div 1 МГц$ ).

### **Научная новизна и практическая ценность работы**

Установлено снижение величины ионной проводимости перовскитоподобных твердых растворов  $(La_{1/2}Li_{1/3+x}\square_{1/6-x})TiO_3$  ( $x = 0, 1/10, 1/6, 1/5, 1/4$ ) при введении сверхстехиометрического количества оксида лития ( $x > 1/6$ ) в исходную шихту. Выявлен структурный фазовый переход I рода в двойном титанате лантана лития  $La_0.5Li_0.5TiO_3$  в области  $\sim 630 \div 680^\circ C$ .

Изучено фазообразование твердых растворов  $(La_0.5Li_0.5)[Ti_{1-x}(M_0.5Nb_0.5)_x]O_3$  ( $M = Al, Ga$ ) в широком ряду концентраций ( $x = 0.0 \div 1.0, \Delta x = 0.1$ ).

Впервые синтезированы гомогенные перовскитоподобные твердые растворы  $(La_0.5Li_0.5)[Ti_{1-x}(Al_0.5Nb_0.5)_x]O_3$  с  $x = 0.1 \div 0.4$  и  $(La_0.5Li_0.5)[Ti_{1-x}(Ga_0.5Nb_0.5)_x]O_3$  с  $x = 0.1, 0.2$  и изучены их физико-химические свойства. Выявлено снижение электропроводности этих твердых растворов в обеих системах, объясняемое преимущественным действием разных структурных факторов.

Выявлено разбиение зерен в микроструктуре керамик  $(La_{1/2}Li_{1/3+x}\square_{1/6-x})TiO_3$  и  $(La_0.5Li_0.5)[Ti_{1-x}(Al_0.5Nb_0.5)_x]O_3$  на нанометровые области, размеры которых зависят от уровня допирования.

### **Положения выносимые на защиту:**

- вывод о снижении величины ионной проводимости твердых растворов  $(La_{1/2}Li_{1/3+x}\square_{1/6-x})TiO_3$  ( $x = 0, 1/10, 1/6, 1/5, 1/4$ ) при введении сверхстехиометрического количества лития ( $x > 1/6$ ) в шихту, вследствие сжатия кристаллической решетки, и уменьшения размеров каналов проводимости, обусловленных уменьшением концентрации катионных вакансий в подрешетке А;
- заключение о происходящем в рамках одной (ромбической) сингонии структурном фазовом переходе I рода в двойном титанате лантана лития  $(La_{1/2}Li_{1/2})TiO_3$  в области  $\sim 630 \div 680^\circ C$ ;
- заключение об образовании в выбранных условиях синтеза гомогенных фаз замещенных в положении В перовскитоподобных твердых растворов на основе двойного титаната лантана и лития  $(La_0.5Li_0.5)[Ti_{1-x}(M_0.5Nb_0.5)_x]O_3$  в области концентраций  $x = 0.0 \div 0.4$  ( $M = Al$ ) и  $x = 0.0 - 0.2$  ( $M = Ga$ ), характеризующихся тетрагональным искажением перовскитной структуры,

- вывод о снижении электропроводности в ряду твердых растворов  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Al_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$  ( $x = 0.0 \div 0.4$ ,  $\Delta x = 0.1$ ), вследствие уменьшения размеров структурных каналов проводимости при замещении катионов  $Ti^{4+}$  в положении В структуры перовскита ионами  $[Al_{0.5}^{3+}Nb_{0.5}^{5+}]$  с меньшим, чем у титана, средним ионным радиусом;
- вывод о преобладающем влиянии на величину ионной проводимости перовскитоподобных твердых растворов  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Ga_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$  ( $x = 0.0 \div 0.2$ ,  $\Delta x = 0.1$ ) изменения длин межатомных связей, по сравнению с увеличением объема кристаллической решетки, при замещении катионов титана ионами  $[Ga_{0.5}^{3+}Nb_{0.5}^{5+}]$  с большим средним ионным радиусом

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы были представлены и обсуждены на 6<sup>м</sup> и 7<sup>м</sup> Международных симпозиумах «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА-2003, 2004 (Сочи, 2003, 2004 гг.); на XL Всероссийской научной конференции по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики преподавания. (Москва, РУДН, 2004 г.); на The 15-th International Conference on Defects in Insulating Materials (ICDIM) (Riga, 2004); на IX Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (ФХП-9) (Кемерово, 2004 г.); на Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» и IV семинаре СО РАН - УрО РАН "Термодинамика и материаловедение" (Екатеринбург, 2004 г.); на XII Portuguese Materials Society Meeting, III International Materials Symposium (Materials 2005) (Aveiro, 2005), на 8<sup>м</sup> Междисциплинарном международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO – 2005 (Сочи, 2005 г.).

По материалам диссертации опубликовано 11 работ.

**Общая информация о диссертации** Диссертация выполнена на кафедре неорганической химии факультета физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов и лаборатории оксидных материалов ГНЦ РФ Научно-исследовательского института им Л.Я. Карпова при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-03-32094)

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав литературного обзора, методов исследования, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и библиографии, включающей 140 наименований. Работа изложена на 137 страницах машинописного текста, включая 52 рисунка и 12 таблиц.

### **Содержание работы**

**Введение.** Изложено современное состояние проблемы создания полностью твердотельных электрохимических источников тока и основные направления исследований литий проводящих твердых растворов на основе двойных титанатов лантана и лития с целью создания новых материалов с улучшенными характеристиками.

**Глава I. Литературный обзор.** Рассмотрена структура перовскита и свойства перовскитоподобных соединений. Приведены экспериментальные данные о структуре и электрофизических свойствах перовскитоподобных двойных титанатов лантана и лития, образующихся в системе  $(La_{2/3-x}Li_{1/3-2x})TiO_3$ , а также их

структурно замещенных в положениях А и В производных. Особое внимание уделено обсуждению механизмов ионной проводимости, взаимосвязи условий синтеза и кристаллической структуры, а также влиянию концентрационного соотношения носителей заряда и вакансий в подрешетке А на ионопроводящие свойства образующихся твердых растворов. Рассмотрены результаты исследований влияния гетеро- и изовалентного замещения катионов в положениях А и В структуры перовскита ионами других элементов на особенности структуры и параметры ионного транспорта.

На основании обобщения результатов анализа литературных данных, обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования.

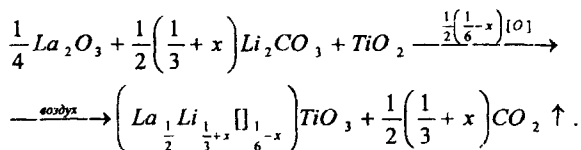
**Глава II. Методы исследования.** Описан твердофазный метод синтеза твердых растворов при температурах до 1000°C. Представлены методы исследования и анализа экспериментальных данных, использованные при изучении физико-химических свойств керамических образцов

Фазовые взаимодействия в стехиометрических смесях исходных компонентов исследованы методом дифференциально-термического термогравиметрического анализа (ДТА/ДТГ), («МOM Q-1500D») в диапазоне температур 25 ÷ 1500°C. Фазовый состав образцов на разных стадиях синтеза, а также структура полученных твердых растворов изучены методами рентгенофазового анализа (РФА) («ДРОН-3М»,  $Cu_{K\alpha}$ -излучение), ИК-спектроскопического анализа («SPЕ-CORD 75IR», «SPECORD M-82»), (400 ÷ 1200  $cm^{-1}$ ) и методом генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГ) (Nd-лазер,  $\lambda_0 = 1.064$  мкм). Микроструктура полученных керамик исследована методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) («JEOL-35CF») и атомно-силовой микроскопии (АСМ) («СММ-2000»). Температурные изменения структуры твердых растворов изучены методами дилатометрии и термических дифракционных исследований («ARL X'TRA»,  $Cu_{K\alpha}$ -излучение) в интервале температур 25 ÷ 1000°C. Процессы ионного транспорта в твердых растворах исследованы методами импедансметрии и диэлектрической спектроскопии (ИР 4284А) на переменном токе в интервале температур 298 – 1000 К в диапазоне частот 50 Гц ÷ 1 МГц на автоматизированной установке.

**Глава III. Экспериментальная часть.** Представлены результаты исследования фазообразования и условия получения твердых растворов. Изложены результаты исследования структуры, микроструктуры, а также электропроводящих и диэлектрических свойств полученных образцов в системах твердых растворов на основе двойного титаната лантана и лития.

**Синтез и исследование физико-химических и электрофизических свойств твердых растворов  $(La_{1/2}Li_{1/3+x}\square_{1/6-x})TiO_3$**

*Синтез твердых растворов  $(La_{1/2}Li_{1/3+x}\square_{1/6-x})TiO_3$ .* Условия синтеза, а также температуры спекания керамик ряда твердых растворов  $(La_{1/2}Li_{1/3+x}\square_{1/6-x})TiO_3$  ( $x = 0, 1/10, 1/6, 1/5, 1/4$ ) были выбраны на основании результатов ДТА/ДТГ стехиометрических смесей исходных компонентов, взятых согласно уравнению реакции:



Взаимодействие компонентов в смесях начинается при  $\sim 490^\circ\text{C}$  с разложения карбоната лития. Образующийся при этом оксид  $Li_2O$  вступает в реакцию с оксидом титана ( $\sim 700^\circ\text{C}$ ) с образованием титаната лития  $Li_2TiO_3$ . Присутствие фазы  $Li_2TiO_3$ , а также исходных оксидов  $La_2O_3$  и  $TiO_2$  в составе образцов после отжига при  $700^\circ\text{C}$  было подтверждено результатами рентгенофазового анализа.

Дальнейшее повышение температуры  $t \geq 1000^\circ\text{C}$  приводит к началу взаимодействия оксида лантана с  $TiO_2$ , а также с присутствующим в смеси титанатом лития с образованием твердого раствора  $(La_{1/2}Li_{1/3+x}\square_{1/6-x})TiO_3$ . Этот процесс становится преобладающим и сопровождается экзотическими эффектами в интервале температур  $\sim 1150 \div 1300^\circ\text{C}$ .

Методом термогравиметрического анализа не установлены массовые потери в диапазоне температур  $\sim 490 - 1300^\circ\text{C}$ , превышающие теоретически рассчитанные по уравнениям соответствующих реакций. Это позволяет сделать вывод о том, что возможные потери лития, связанные с испарением  $Li_2O$  с частичной диссоциацией на элементы при  $t \geq 1000^\circ\text{C}$ , в ходе экспериментов не установлены.

Таким образом, на основании результатов ДТА/ДТГ анализа для спекания керамических образцов  $(La_{1/2}Li_{1/3+x}\square_{1/6-x})TiO_3$  был выбран режим отжига:  $t = 1250^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 6$  часов.

**Структурные исследования  $(La_{1/2}Li_{1/3+x}\square_{1/6-x})TiO_3$ .** Дифрактограммы полученных образцов подтверждают формирование гомогенных фаз со структурой перовскита (рис. 1). Выявлено присутствие на дифрактограммах размытых, слабо выраженных сверхструктурных рефлексов ( $2\theta \approx 25.8, 34.9, 39.1, 82.7^\circ$ ), интенсивность которых усиливается с ростом  $x$ . Их появление обусловлено катионным упорядочением в подрешетке А структуры перовскита, происходящим при введении избытка легкоплавкого оксида лития.

Анализ дифрактограмм выявил уширение профиля характеристических рефлексов с  $hkl = 220, 222$ , что указывает на отличие симметрии кристаллической ячейки от кубической. Индексирование дифрактограмм образцов  $(La_{1/2}Li_{1/3+x}\square_{1/6-x})TiO_3$  в ромбической сингонии и расчет параметров кристаллической решетки показали, что ее объем монотонно уменьшается с ростом  $x$  до  $1/6$  и практически не меняется при  $1/6 \leq x \leq 1/4$  (вставка на рис. 1). Установленная зависимость обусловлена сжатием решетки при уменьшении количества вакантных позиций А.

В ИК – спектрах образцов  $(La_{1/2}Li_{1/3+x}\square_{1/6-x})TiO_3$  проявляются полосы поглощения в области  $580 - 600 \text{ см}^{-1}$  и  $750 - 780 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям связей  $Ti-O$  в октаэдрах  $TiO_6$ . Установлено смещение максимумов полос поглощения в высокочастотную область с ростом  $x$ , что указывает на уменьшение длины связи  $Ti-O$  с увеличением содержания лития. Выявленная зависимость является следствием сжатия решетки при уменьшении количества вакансий в положении А.

Исследования нелинейных оптических свойств керамик  $(La_{1/2}Li_{1/3+x}□_{1/6-x})TiO_3$  методом ГВГ показали, что они характеризуются малой величиной сигнала  $Q = I_{2\omega}/I_{\omega}(SiO_2)$ , возрастающей с ростом  $x$  от  $Q = 0.1$  (при  $x = 0$ ) до  $Q = 0.7$  (при  $x = 1/4$ ). Такая малая интенсивность сигнала ГВГ может указывать как на дипольное упорядочение антисегнетоэлектрического типа, так и на отклонения от centrosymmetrichности на наномасштабном уровне в пределах отдельных зерен.

Прямоугольный габитус зерен на электронномикроскопических снимках поверхности и скола керамик  $(La_{1/2}Li_{1/3+x}□_{1/6-x})TiO_3$  подтвердил данные РФА о более низком, чем кубический, классе симметрии кристаллической решетки полученных образцов.

Методом АСМ выявлено дополнительное разбиение зерен керамик на нанометровые области размером  $\sim 60 \div 120$  нм. Природа этого явления может быть обусловлена возможным нестатистическим распределением катионов лития.

**Исследование структурных превращений двойного титаната  $(La_{1/2}Li_{1/2})TiO_3$ .** В ходе исследования образца  $(La_{1/2}Li_{1/3+x}□_{1/6-x})TiO_3$  стехиометрического состава  $(La_{1/2}Li_{1/2})TiO_3$  ( $x = 1/6$ ) методом дилатометрии установлено скачкообразное изменение коэффициента термического расширения  $\beta$  в области  $\sim 610 - 645^\circ C$ , что указывает на структурные изменения, относящиеся к фазовому переходу I рода (рис. 2)

Термические дифракционные исследования показали, что температурная зависимость объема кристаллической ячейки  $(La_{1/2}Li_{1/2})TiO_3$  характеризуется наличием двух практически линейных участков, различающихся коэффициентами гермического расширения. Излом в области  $\sim 660^\circ C$  на зависимости  $V(t)$  соответствует структурному фазовому пере-

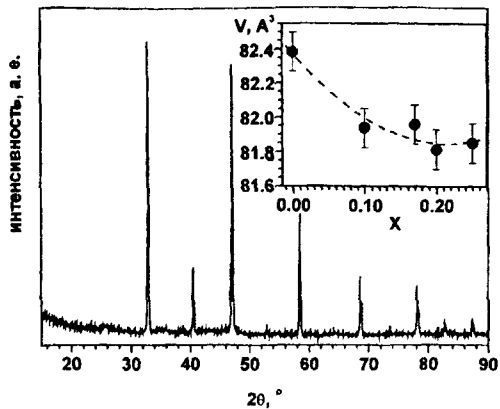


Рис. 1. Дифрактограмма образца  $(La_{1/2}Li_{1/3+x})TiO_3$  с  $x = 1/10$ . На вставке — концентрационная зависимость объема ромбической ячейки  $(La_{1/2}Li_{1/3+x})TiO_3$

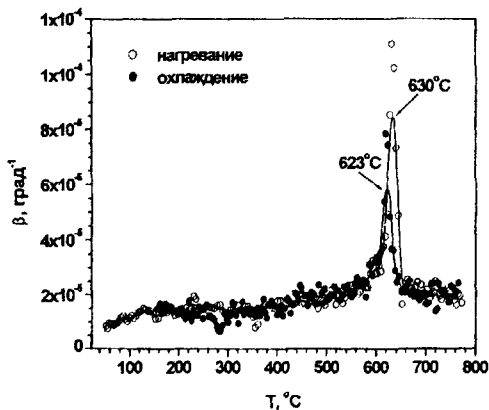


Рис. 2. Зависимость  $\beta(t)$  для образца  $(La_{1/2}Li_{1/2})TiO_3$



ходу I рода, выявленному в ходе исследования образца методом dilatометрии.

Однако, анализ дифрактограмм, полученных в этом интервале температур, не установил перехода кристаллической структуры  $\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/3}\text{TiO}_3$  в ожидаемую высокотемпературную кубическую модификацию. Согласно результатам анализа, структурные изменения в области  $\sim 610 \div 645^\circ\text{C}$  происходят в рамках ромбической сингонии.

**Электропроводящие свойства керамик  $(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/3+x}\square_{1/6-x})\text{TiO}_3$ .** В ходе исследования керамик  $(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/3+x}\square_{1/6-x})\text{TiO}_3$  методом диэлектрической спектроскопии выявлено, что величина проводимости  $\sigma$  возрастает с температурой согласно закону Аррениуса, что указывает на преобладание ионного типа проводимости в образцах. На зависимостях  $\lg(\sigma T)(1/T)$  присутствует высокотемпературная аномалия в области  $\sim 900$  К, связанная со структурным фазовым переходом I рода, выявленным ранее методами dilatометрии и температурной дифракции.

Установлено, что величина  $\sigma$  в ряду твердых растворов  $(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/3+x}\square_{1/6-x})\text{TiO}_3$  понижается при  $x > 1/6$  вследствие сжатия кристаллической решетки и снижения концентрации катионных вакансий при увеличении содержания лития в твердых растворах, что ухудшает условия для ионного переноса (рис. 3).

Измерения проводимости твердых растворов  $(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/3+x})\text{TiO}_3$  на постоянном токе показали, что величина электронной составляющей пренебрежимо мала по сравнению с ионной составляющей и не превышает  $\sim 3.0 \times 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  при  $850^\circ\text{C}$ .

На температурных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  керамик  $(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/3+x}\square_{1/6-x})\text{TiO}_3$  выявлены аномалии в области температур  $\sim 298 \div 600$  К и при  $\sim 950$  К. Ярко выраженная частотная зависимость аномалий, проявляющихся в интервале температур до  $\sim 600$  К указывает на их связь с релаксационными процессами в керамиках. Аномалии, выявленные при  $\sim 900$  К, не являются частотно зависимыми и соответствуют фазовому переходу I рода в  $(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/3+x}\square_{1/6-x})\text{TiO}_3$ .

Анализ зависимостей комплексного сопротивления  $Z''(Z')$ , полученных методом импедансметрии показал, что вклад сопротивления зерен ( $R_1$ ) керамик  $(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/3+x}\square_{1/6-x})\text{TiO}_3$  в величину общего сопротивления проявляется в области частот  $\sim 200$  кГц – 1 МГц, а вклад сопротивления границ зерен ( $R_2$ ) –  $\sim 100$  Гц – 200 кГц (рис. 4).

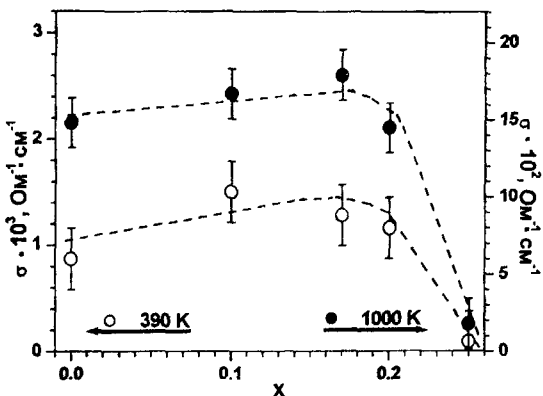


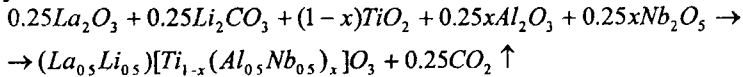
Рис. 3. Зависимость проводимости  $\sigma(x)$  ( $f=100$  кГц) для образцов  $(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/3+x}\square_{1/6-x})\text{TiO}_3$  при 390 и 1000 К.

Общая проводимость керамик, рассчитанная по данным импедансметрии при 300 К на частоте  $f = 200$  кГц, составляет  $\sigma \approx 8.7 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . При этом величина объемной проводимости зерен керамик, составляет  $\sigma_g \approx 1 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , а проводимость границ зерен  $\sigma_{гз} \approx 2.5 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Увеличение объемного сопротивления ( $R_g$ ) керамик в  $\sim 1.7$  раза при введении сверхстехиометрического количества лития в образцах с  $x > 1/6$  подтверждает выводы об ухудшении условий ионного транспорта при снижении количества вакансий в подрешетке А

Рассчитанные значения энергии активации проводимостей  $\sigma_g$  и  $\sigma_{гз}$  твердых растворов  $(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/3+x}\text{Ti}_{1/6-x})\text{TiO}_3$  в интервале температур  $400 \div 900$  К составляют, соответственно,  $E_g \approx 0.19$  эВ и  $E_{гз} \approx 0.34$  эВ.

#### Изучение фазообразования и физико-химических характеристик твердых растворов $(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})[\text{Ti}_{1-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$

*Исследование фазообразования, синтез и получение керамик  $(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})[\text{Ti}_{1-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$ .* Твердые растворы  $(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})[\text{Ti}_{1-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$  ( $x = 0.0 \div 1.0$ ,  $\Delta x = 0.1$ ) были получены методом высокотемпературных твердофазных реакций из стехиометрических смесей исходных компонентов по уравнению реакции:



Согласно результатам ДТА/ДТГ анализа стехиометрических смесей, взаимодействие компонентов начинается при  $\sim 700^\circ\text{C}$  с разложения карбоната лития и взаимодействия образующегося оксида  $\text{Li}_2\text{O}$  с  $\text{TiO}_2$  с образованием титаната лития  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .

На кривой ДТА смеси с  $x = 1.0$  в области температур  $\sim 610 \div 780^\circ\text{C}$  проявляется эндозффект, соответствующий разложению карбоната лития. Взаимодействие образующегося при этом  $\text{Li}_2\text{O}$  с оксидами лантана и алюминия с образованием твердого раствора на основе  $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$  сопровождается небольшим экзозффектом при  $\sim 860^\circ\text{C}$ .

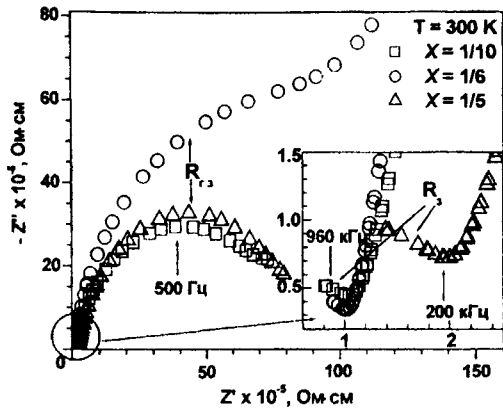


Рис. 4. Зависимости  $Z''(Z')$  образцов  $(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/3+x}\text{Ti}_{1/6-x})\text{TiO}_3$  при 300 К в диапазоне частот  $f = 50 \text{ Гц} \div 1 \text{ МГц}$ . На вставке: зависимости  $Z''(Z')$  в области частот  $f = 200 \text{ кГц} \div 1 \text{ МГц}$ .

Анализ дифрактограмм образцов  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Al_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$  с  $x = 0.0 \div 0.9$ , полученных после отжига при  $t = 700^\circ C$  подтвердил присутствие в их составе фаз  $Li_2TiO_3$ ,  $La_2Li_0.5Al_0.5O_4$ , а также фаз исходных оксидов.

При  $t > 900^\circ C$  фазовое взаимодействие в образцах носит более сложный характер и протекает с образованием промежуточных титанатов и ниобатов различного состава.

Образование перовскитной фазы в системе начинается при  $t \geq 1000^\circ C$

Сравнительный анализ данных ДТА/ДТГ и РФА образцов данной системы указал на присутствие в составах с  $x > 0.1$  при температурах выше  $1250^\circ C$  фазы твердого раствора на основе  $(La,Li)NbO_3$ , характеризующегося перовскитоподобной структурой, которая, вероятно, претерпевает фазовый переход при  $t > 1300^\circ C$ , сопровождающийся проявлением эндоэффектов на кривых ДТА

Выявлено, что температура образования твердого раствора на основе двойного титаната лантана и лития в стехиометрических смесях имеет концентрационную зависимость, возрастающая с увеличением  $x$ , что обусловлено увеличением количества тугоплавких оксидов ниобия и алюминия в их составе.

Согласно результатам РФА, образование перовскитоподобного твердого раствора  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Al_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$  в образцах с  $x = 0.1, 0.2$  заканчивается при температуре  $t = 1250^\circ C$  (рис. 5). В образцах с  $x = 0.3, 0.4$  этот процесс завершается при  $1300^\circ C$ .

В образцах с  $x = 0.5 - 1.0$  дальнейшее повышение температуры отжига до  $1400^\circ C$  не приводит к завершению фазообразования перовскитоподобного твердого раствора на основе титаната лантана. По данным РФА кроме этой фазы, в образцах присутствуют фазы твердого раствора  $(La,Li)NbO_3$ , ниобата лантана  $LaNbO_4$  и следы оксида алюминия.

**Структурные исследования образцов  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Al_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$ .** Анализ профиля характеристического рефлекса с  $hkl = 004$  на дифрактограммах полученных твердых растворов  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Al_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$  с  $x = 0.0 \div 0.5$ ,  $\Delta x = 0.1$  указал на тетрагональное искажение перовскитной элементарной ячейки.

Расчет параметров кристаллической решетки выявил их уменьшение при увеличении  $x$  (вставка на рис. 5), что обусловлено уменьшением среднего ионного радиуса ионов в положении В структуры перовскита при замещении  $Ti^{4+}$  (0.745 Å) катионами  $[Al_{0.5}^{3+}Nb_{0.5}^{5+}]$  (0.727 Å).

ИК-спектры образцов  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Al_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$

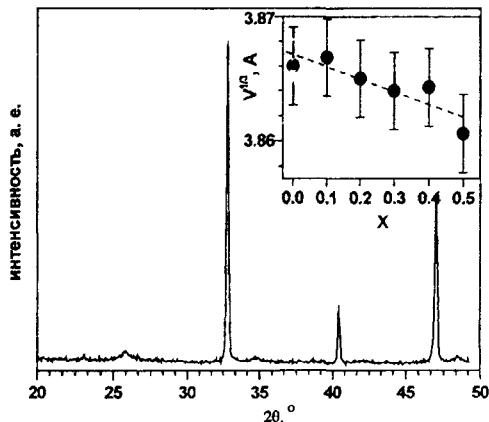


Рис. 5. Дифрактограмма  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Al_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$  с  $x = 0.2$ . На вставке: зависимость  $V^{1/3}(x)$

с  $0.0 \leq x \leq 0.5$  имеют вид, характерный для перовскитоподобных структур с широкими полосами поглощения в области  $580 - 600 \text{ см}^{-1}$  и  $780 - 820 \text{ см}^{-1}$ , относящимися к валентным колебаниям связей В - О в октаэдрах  $\text{VO}_6$ . Выявлено смещение максимума полосы поглощения в области  $580 - 610 \text{ см}^{-1}$  в более высокочастотную область с увеличением  $x$ , свидетельствующее об уменьшении длины связи В - О и подтверждающее данные РФА об уменьшении объема кристаллической решетки при замещении ионов титана катионами с меньшим средним ионным радиусом.

По данным СЭМ микроструктура образцов  $(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})[\text{Ti}_{1-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$  ( $x = 0.0 \div 0.5$ ) характеризуется прямоугольным сечением габитусы зерен, указывающим на принадлежности структуры образцов к некубическому классу симметрии. На микрофотографиях микроструктуры керамик с  $x = 0.6 \div 1.0$  присутствуют зерна различной формы, что подтверждает их многофазность.

Результаты исследования микроструктуры однофазных образцов методом АСМ указали на присутствие в зернах керамик нанометровых областей размером  $\sim 30 \div 95 \text{ нм}$ . Их образование, вероятно, можно связать с возможным нестатистическим распределением катионов в гетерозамещенных твердых растворах. Уменьшение размеров этих областей по сравнению размерами нанометровых образований, выявленных в микроструктуре керамик  $(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/3+x}\text{Ti}_{1/6-x})\text{TiO}_3$ , при повышении концентрации катионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$ , вероятно, обусловлено энергетически более выгодным нестатистическим распределением катионов-заместителей в соседних элементарных ячейках, формирующих границы зерен при повышении их концентрации. Подобный эффект был описан ранее на примере гетерозамещенных оксидов  $\text{YBa}_2[\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{O}_{7-y}$ .

**Электропроводящие свойства керамик  $(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})[\text{Ti}_{1-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$ .** Температурная зависимость проводимости образцов  $(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})[\text{Ti}_{1-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$  имеет вид аррениусовой выше  $\sim 400 \text{ К}$ , характерной для ионных проводников (рис. 6).

Установлено уменьшение величины проводимости образцов с ростом  $x$ . В ряду концентраций  $x = 0.0 \div 0.5$  оно связано с ухудшением условий для ионного переноса вследствие уменьшения объема кристаллической ячейки при замещении катионов  $\text{Ti}^{4+}$  в положении В перовскитной структуры ионами с меньшим средним ионным радиусом. Снижение величины проводимости в образцах с  $x = 0.6 \div 0.9$ , очевидно, является следствием присутствия примесных диэлектрических фаз

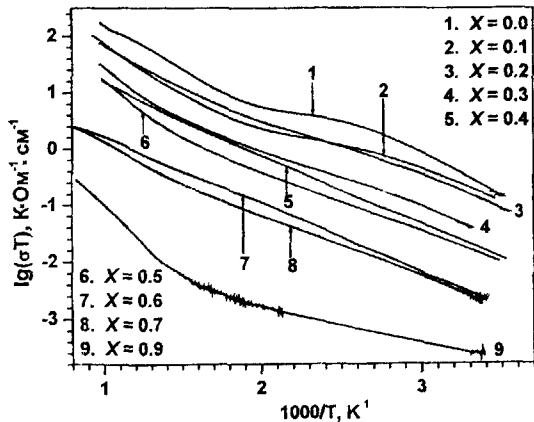


Рис. 6. Зависимости  $\lg(\sigma T)(1/T)$  для керамик  $(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})[\text{Ti}_{1-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$  ( $f = 1 \text{ МГц}$ ).

Энергия активации проводимости образцов  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Al_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$  с  $x = 0.0 \div 0.5$ , рассчитанная в интервале  $670 \div 1000$  К, увеличивается с ростом  $x$ , вследствие уменьшения размеров каналов проводимости при сжатии кристаллической решетки, ухудшающего условия для ионного транспорта в структуре керамик.

На температурных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\delta$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  образцов с  $x = 0.0 \div 0.5$  выявлены аномалии в области температур  $300 \div 600$  К. Ярво выраженная частотная зависимость аномалий указывает на их связь с релаксационными процессами в кристаллической структуре керамик  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Al_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$ .

Результаты исследований комплексного сопротивления керамик  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Al_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$  с  $x = 0.0 \div 0.5$  методом импедансметрии показали, что вклад объемного сопротивления зерен керамик ( $R_z$ ) проявляется на кривых  $Z''(Z')$  в области частот  $\sim 200$  кГц  $\div$  1 МГц, а сопротивления их границ ( $R_g$ ) в области  $\sim 200$  Гц  $\div$  200 кГц. Объемное сопротивление ( $R_z$ ) образцов, замещенных в положении В выше, чем у незамещенного образца с  $x = 0.0$  ( $R_z = 0.90 \times 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$ ) и увеличивается с ростом  $x$  от  $R_z = 1.71 \times 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $x = 0.1$  до  $R_z = 3.37 \times 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $x = 0.5$ . Соотношение  $R_z \cdot R_g$  составляет 1 : 50 в случае  $x = 0.1$  и 1 : 30 при  $x = 0.5$ . Величина суммарной проводимости, рассчитанная по результатам измерений импеданса при 300 К на частоте  $f = 200$  кГц, составляет  $\sigma \approx 3.54 \times 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$  для состава с  $x = 0.1$ , и  $\sigma \approx 9.32 \times 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$  для  $x = 0.5$ .

Величина энергии активации объемной проводимости керамик с  $x = 0.1 \div 0.5$  составляет  $E_a \approx 0.22$  эВ в интервале температур  $300 \div 1000$  К, а энергия активации проводимости границ зерен  $E_g \approx 0.35$  эВ (рис. 7)

Данные импедансметрии об увеличении объемного сопротивления керамик и возрастании величины энергии активации ионной проводимости с ростом  $x$  в ряду исследованных твердых растворов  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Al_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$  и данные структурных исследований об уменьшении параметров кристаллической решетки позволяют сделать заключение об уменьшении размеров каналов миграции ионов лития при замещении  $Ti^{4+}$  в положении В перовскитной структуры ионами с меньшим средним ионным радиусом.

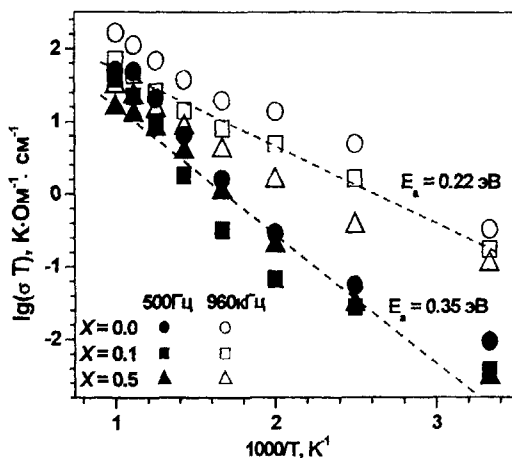
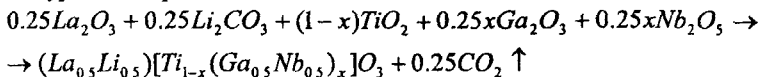


Рис. 7. Зависимости  $lg(\sigma T)(1000/T)$  образцов  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Al_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$ , рассчитанные на частотах 500 Гц и 960 кГц.

## Изучение фазообразования и физико-химических характеристик твердых растворов $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Ga_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$

**Исследование фазообразования твердых растворов, синтез и получение керамик  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Ga_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$ .** Получение твердых растворов  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Ga_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$  ( $x = 0.0 + 1.0$ ,  $\Delta x = 0.1$ ) проводили методом твердофазного синтеза из стехиометрических смесей исходных компонентов, взятых согласно уравнению реакции:



Взаимодействие в смесях, согласно данным ДТА/ДТГ анализа, не зависит от состава и начинается при  $\sim 700^\circ C$  с разложения  $Li_2CO_3$  и образования  $Li_2TiO_3$  при взаимодействии образующегося  $Li_2O$  с  $TiO_2$  (рис. 8).

Согласно данным РФА в образцах с содержанием оксида титана менее 30 % при этой температуре образующийся оксид  $Li_2O$  вступает во взаимодействие с оксидом галлия с образованием фазы  $LiGa_3O_8$ .

Дальнейшее фазовое взаимодействие в смесях протекает через стадии образования промежуточных титанатов ( $La_4Ti_3O_{12}$ ) и ниобатов ( $La_3NbO_7$ ,  $LaNbO_4$ ).

Образование твердого раствора  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Ga_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$  начинается в образцах при  $t \geq 1000^\circ C$ .

На основании сравнительного анализа данных ДТА/ДТГ всех изученных систем,

ярко выраженные эндотексты при  $t \geq 1300^\circ C$  на кривых ДТА, не сопровождающиеся изменением массы, были отнесены к фазовому переходу ниобий содержащей фазы, присутствующей в образцах на этой стадии взаимодействия

Как показал РФА, образование гомогенной фазы перовскитоподобного твердого раствора завершается в образцах  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Ga_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$  с  $x = 0.1, 0.2$  при  $1250^\circ C$  (рис. 9). В остальных составах на этой стадии выявлено присутствие примесной фазы, концентрация которой увеличивается с ростом  $x$ .

Анализ фазового состава образцов и сравнение дифрактограмм примесной фазы указали на идентичность обнаруженной ранее в образцах системы  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Al_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$  и выявленной в данной системе фазы твердого раствора  $(La, Li)NbO_3$ .

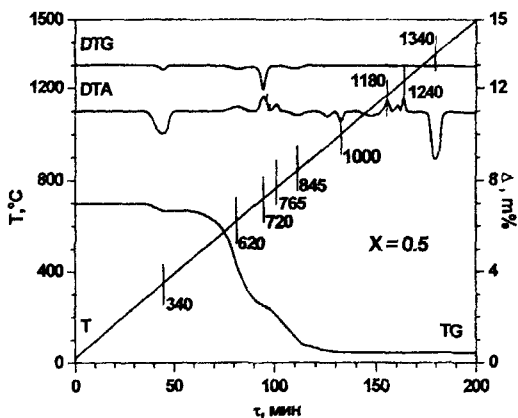


Рис. 8 Схема ДТА/ДТГ анализа стехиометрической смеси исходных веществ  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Ga_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$  состава с  $x = 0.5$ .

Дальнейшее повышение температуры отжига до 1300°C приводит к разрушению перовскитоподобного твердого раствора замещенного двойного титаната лантана и лития в образцах с  $x = 0.1, 0.2$  с образованием фазы  $(La, Li)NbO_3$ , и усилению интенсивности относящихся к ней рефлексов на дифрактограммах остальных образцов.

Таким образом, в системе  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Al_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$  были получены гомогенные фазы твердых растворов с  $x = 0.0 \div 0.2$  (рис. 9)

**Структурные исследования**  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Ga_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$ . Индифференцирование дифрактограмм в тетрагональной сингонии и расчет параметров кристаллической решетки перовскитной фазы твердого раствора  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Ga_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$  в образцах с  $x = 0.0 \div 0.4$  показали, что параметры элементарной ячейки в ряду анализируемых составов увеличиваются с ростом  $x$  (рис. 10). Выявленная зависимость обусловлена введением в подрешетку титана ( $0.745 \text{ \AA}$ ) катионов с большим средним ионным радиусом  $[Ga_{0.5}^{3+}Nb_{0.5}^{5+}]$  ( $0.770 \text{ \AA}$ ).

Несмотря на установленную многофазность образцов с  $x \geq 0.2$ , согласно результатам ИК – спектроскопических исследований, спектры образцов с  $x = 0.0 \div 0.5$  имеют вид, характерный для перовскитоподобных структур, что подтверждает принадлежность кристаллической структуры примесной фазы  $(La, Li)NbO_3$ , выявленной методом РФА, к структурному типу перовскита.

Проявляющиеся в спектрах образцов широкие полосы поглощения в области  $580 \div 610 \text{ см}^{-1}$  и  $790 \div 820 \text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связей В – О в октаэдрах  $BO_6$ .

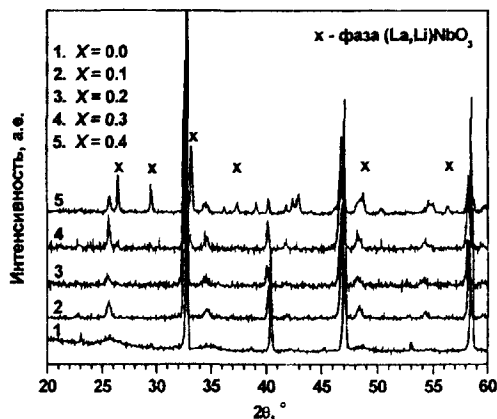


Рис. 9. Дифрактограммы образцов  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Ga_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$  после отжига при 1250°C.

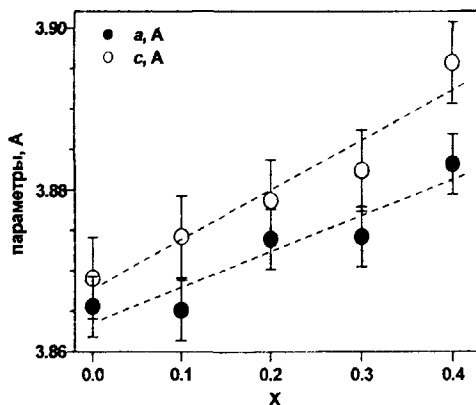


Рис. 10. Концентрационная зависимость параметров кристаллической решетки образцов  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Ga_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$ .

В ИК - спектрах образцов с более высоким содержанием замещающих катионов ( $x = 0.6 \div 1.0$ ) проявляются полосы поглощения в области  $790 \div 800, 650 \div 670, 540 \div 560, 500 \div 512$  и  $420 \div 440 \text{ см}^{-1}$  характерные для спектра примесной фазы ниобата лантана  $\text{LaNbO}_4$ .

Для микроструктуры однофазных керамик  $(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})[\text{Ti}_{1-x}(\text{Ga}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$  с  $x = 0.0 - 0.2$ , по данным СЭМ, характерен прямоугольный габитус зерен.

В микроструктуре многофазных образцов с  $x = 0.3, 0.4$ , выявлено присутствие зерен разных форм и размеров, не характерных для микроструктуры однофазных керамик.

*Электропроводящие свойства керамик  $(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})[\text{Ti}_{1-x}(\text{Ga}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$ .* Исследование температурных зависимостей проводимости образцов  $(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})[\text{Ti}_{1-x}(\text{Ga}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$  с  $x = 0.0 - 0.4$  методом диэлектрической спектроскопии показало, что они типичны для ионных проводников и подчиняются закону Аррениуса.

Установлено снижение величины проводимости с ростом  $x$  в ряду исследованных составов с  $x = 0.0 \div 0.4$  (Табл. 1). Для однофазных образцов с  $x = 0.1, 0.2$  эта зависимость обусловлена усилением связей А - О и ослаблением связей В - О в кристаллической структуре при введении в положение В катионов с большим средним ионным радиусом, что увеличивает энергию активации проводимости и затрудняет миграцию катионов лития.

**Таблица 1.** Значения проводимости и энергии активации проводимости образцов  $(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})[\text{Ti}_{1-x}(\text{Ga}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$  ( $f = 1 \text{ МГц}$ )

$x$	$\sigma_{400 \text{ К}}, \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\sigma_{1000 \text{ К}}, \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$E_a 600 - 1000 \text{ К}, \text{ эВ}$
0.0	$8.710 \times 10^{-4}$	0.157	0.19
0.1	$5.284 \times 10^{-4}$	0.111	0.19
0.2	$6.295 \times 10^{-4}$	$8.590 \times 10^{-2}$	0.20
0.3	$1.279 \times 10^{-3}$	$3.828 \times 10^{-3}$	0.26
0.4	$1.556 \times 10^{-5}$	$1.435 \times 10^{-3}$	0.31

Очевидно, что основной причиной уменьшения величины проводимости в образцах с  $x = 0.3, 0.4$  является присутствие примесной фазы.

На температурных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  образцов  $(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})[\text{Ti}_{1-x}(\text{Ga}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$  с  $x = 0.1 - 0.4$  проявляются частотно зависимые аномалии в области  $300 - 700 \text{ К}$ , связанные с релаксационными процессами типичными для кристаллической структуры ионных проводников.

**Глава IV. Обсуждение результатов.** Проведено обобщение результатов проведенных экспериментальных исследований и сделаны **выводы:**

1. Установлено снижение величины ионной проводимости в перовскитоподобных керамических твердых растворах  $(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/3+x}\square_{1/6-x})\text{TiO}_3$  ( $x = 0, 1/10, 1/6, 1/5, 1/4$ ) при введении сверхстехиометрического количества лития в шихту ( $x > 1/6$ ), вследствие сжатия кристаллической решетки, обусловленного уменьшением концентрации вакансий в подрешетке А.



2. Методами дилатометрии и термических дифракционных исследований выявлен структурный фазовый переход I рода в двойном титанате лантана лития  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  в области  $\sim 630 \div 680^\circ\text{C}$ .
3. Изучено фазообразование в системах твердых растворов  $(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})[\text{Ti}_{1-x}(\text{M}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}; x = 0.0 \div 1.0, \Delta x = 0.1$ ).
4. Методом твердофазного синтеза впервые получены гомогенные фазы перовскитоподобных твердых растворов  $(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})[\text{Ti}_{1-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$  с  $x = 0.1 \div 0.4$  и  $(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})[\text{Ti}_{1-x}(\text{Ga}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$  с  $x = 0.1, 0.2$
5. Установлено уменьшение объема кристаллической решетки при замещении катионов  $\text{Ti}^{4+}$  в положении В структуры перовскита ионами  $[\text{Al}_{0.5}^{3+}\text{Nb}_{0.5}^{5+}]$  с меньшим, чем у титана, средним ионным радиусом и его увеличение при замещении титана катионами  $[\text{Ga}_{0.5}^{3+}\text{Nb}_{0.5}^{5+}]$  с большим средним ионным радиусом. Выявлено снижение электропроводности твердых растворов в обеих системах, объясняемое преимущественным действием разных факторов уменьшением размеров структурных каналов проводимости в первой системе и изменением длин межатомных связей во второй.
6. Выявлено разбиение зерен в микроструктуре керамик  $(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/3+x}\square_{1/6-x})\text{TiO}_3$  и  $(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})[\text{Ti}_{1-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$  на области нанометровых размеров, зависящих от уровня допирования. Предложена модель формирования такой микроструктуры в предположении нестатистического размещения замещающих катионов.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Фортальнова Е.А., Мосунов А.В., Сафроненко М.Г., Венсковский Н.У., Политова Е.Д. *Литийпроводящие оксиды  $(\text{La}, \text{Li})\text{TiO}_3$ : синтез, структура, электрические свойства* // Сб. трудов 6-го Международного симпозиума «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА – 2003, Сочи, 2-5 сентября 2003 г. - С.346 – 348
2. Фортальнова Е.А., Мосунов А.В., Сафроненко М.Г., Венсковский Н.У., Политова Е.Д. *Литийпроводящие оксиды  $(\text{La}, \text{Li})\text{TiO}_3$ : синтез, структура, электрические свойства.* // Изв. РАН. Серия физическая.- 2004.- Т.68.- № 5.- С.743 – 749.
3. Фортальнова Е.А., Мосунов А.В., Сафроненко М.Г., Венсковский Н.У., Политова Е.Д. *Физико-химические характеристики ионопроводящих твердых растворов  $(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/3+x})\text{TiO}_3$*  // Сб. трудов XI Всероссийской научной конференции по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики преподавания. РУДН, Москва, 19-24 апреля 2004 г. - С.19 – 21.
4. Fortalnova E.A., Mosunov A.V., Safronenko M.G., Venskovskii N.U., Politova E.D. *Ionconducting properties of perovskite solid solutions  $(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/3+x})\text{TiO}_3$*  // The 15-th International Conference on Defects in Insulating Materials (ICDIM), Riga, 11-16 July 2004, Abstract book.- P.57.
5. E. A. Fortalnova, A. V. Mosunov, M. G. Safronenko, N. U. Venskovskii, E. D. Politova *The ion conducting properties of perovskite solid solutions  $(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/3+x})\text{TiO}_3$ .* // Phys. Stat. Sol.- 2005.- V.2(c).- No.1.- P.192 – 195.
6. Фортальнова Е.А., Политова Е.Д., Мосунов А.В., Сафроненко М.Г., Венсковский Н.У. *Фазообразование и электрические свойства оксидов  $(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})[\text{Ti}_{1-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$  со структурой перовскита* // Сб. трудов 7-го

- Международного симпозиума «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА – 2004, Сочи, 6-10 сентября 2004 г.- С. 334 – 337.
7. И.В. Филичева, Е.А. Фортальнова, М.Г. Сафроненко, Н.У. Венсковский, Е.Д. Политова, А.В. Мосунов. *Синтез и изучение свойств новых перовскитоподобных оксидов  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Ga_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$* . // Сб. тезисов докладов IX Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах [ФХП-9]», Кемерово, 22-25 сентября 2004 г.- Т.2.- С. 488 – 489.
  8. Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г., Венсковский Н.У., Мосунов А.В., Политова Е.Д. *Новые перовскитоподобные оксиды  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Al_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$ . фазообразование, структура и ионопроводящие свойства* // Сб. тезисов докладов Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» и IV семинара СО РАН - УрО РАН "Термодинамика и материаловедение", Екатеринбург, 25-28 октября 2004 г.- С.424
  9. Е.А.Фортальнова, Е.Д.Политова, А.В.Мосунов, М.Г.Сафроненко, Н.У.Венсковский *Структурные и электрические свойства перовскитоподобных оксидов  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Al_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$* . // Изв. РАН. Серия физическая.- 2005.- Т.69.- № 4.- С. 592 – 594.
  10. E. A. Fortalnova, A. V. Mosunov, M. G. Safronenko, N. U. Venskovskii, E. D. Politova *The ion conducting properties of perovskite-type solid solutions  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(M_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$  ( $M=Al, Ga$ )*. // XII Portuguese Materials Society Meeting, III International Materials Symposium (Materials 2005). Aveiro, Portugal, 20 - 23 March 2005, Abstract book.- P. 342 – 343.
  11. Е.А.Фортальнова, И.В. Филичева, Е.Д.Политова, А.В.Мосунов, М.Г.Сафроненко, Н.У.Венсковский *Влияние замещения титана на электрофизические характеристики перовскитоподобных твердых растворов  $(La_{0.5}Li_{0.5})[Ti_{1-x}(Ga_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$*  // Сб. трудов 8-го Междисциплинарного международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO – 2005, Сочи, 19-22 сентября 2005 г.- С. 112 – 115.

**Синтез и изучение физико-химических характеристик литий проводящих перовскитов на основе титаната лантана**

Изучено влияние содержания лития на структурные характеристики и электропроводящие свойства перовскитоподобных твердых растворов двойных титанатов лантана и лития  $(La_{1/2}Li_{1/3+x}\square_{1/6-x})TiO_3$ . Установлено снижение величины ионной проводимости в образцах с  $x > 1/6$  вследствие сжатия кристаллической решетки, обусловленного уменьшением концентрации вакансий в подрешетке А.

Выявлен структурный фазовый переход I рода в области  $\sim 630 \div 680^\circ C$  в двойном титанате лантана лития  $(La_0.5Li_0.5)TiO_3$ .

Исследовано фазообразование твердых растворов  $(La_0.5Li_0.5)[Ti_{1-x}(M_0.5Nb_0.5)_x]O_3$  ( $M = Al, Ga; x = 0.0 \div 1.0, \Delta x = 0.1$ ). Получены новые перовскитоподобные твердые растворы  $(La_0.5Li_0.5)[Ti_{1-x}(Al_0.5Nb_0.5)_x]O_3$  с  $x = 0.1 + 0.4$  и  $(La_0.5Li_0.5)[Ti_{1-x}(Ga_0.5Nb_0.5)_x]O_3$  с  $x = 0.1, 0.2$ , замещенные в положении В ионами с меньшим  $[Al_0.5^{3+}Nb_0.5^{5+}]$  и большим  $[Ga_0.5^{3+}Nb_0.5^{5+}]$  средним ионным радиусом. Изучено влияние замещения на параметры структуры и ионопроводящие свойства. Выявлено снижение электропроводимости твердых растворов в обеих системах, объясняемое преимущественным действием разных факторов: уменьшением размеров структурных каналов проводимости в первой системе и изменением длин межатомных связей во второй.

Установлено разбиеие зерен в микроструктуре полученных керамик  $(La_{1/2}Li_{1/3+x}\square_{1/6-x})TiO_3$  и  $(La_0.5Li_0.5)[Ti_{1-x}(Al_0.5Nb_0.5)_x]O_3$  на на области нанометровых размеров, предложена модель формирования такой микроструктуры в предположении коррелированного размещения замещающих катионов.

Elena A. FORTAL'NOVA

**The synthesis and study of physical-chemical properties of lithium conducting perovskites based on the lanthanum titanate**

The influence of lithium content on structural and electroconducting properties of lithium lanthanum titanates perovskite-type solid solutions  $(La_{1/2}Li_{1/3+x}\square_{1/6-x})TiO_3$  has been studied. The decrease of ionic conductivity in ceramics with  $x > 1/6$  due to the crystal lattice contraction stemmed from decreasing of the A-sites vacancies concentration has been determined.

The structural phase transition of the type I taking place near  $\sim 630 \div 680^\circ C$  in lithium lanthanum titanate  $(La_0.5Li_0.5)TiO_3$  has been revealed.

The phase formation of  $(La_0.5Li_0.5)[Ti_{1-x}(M_0.5Nb_0.5)_x]O_3$  ( $M = Al, Ga; x = 0.0 \div 1.0, \Delta x = 0.1$ ) solid solutions has been investigated. A novel B-site substituted with the ions of the smaller  $[Al_0.5^{3+}Nb_0.5^{5+}]$  and larger  $[Ga_0.5^{3+}Nb_0.5^{5+}]$  average ionic radius perovskite-type solid solutions  $(La_0.5Li_0.5)[Ti_{1-x}(Al_0.5Nb_0.5)_x]O_3$  with  $x = 0.1 \div 0.4$  and  $(La_0.5Li_0.5)[Ti_{1-x}(Ga_0.5Nb_0.5)_x]O_3$  with  $x = 0.1, 0.2$  have been obtained. The influence of the substitution on their structural parameters and ion conducting properties has been studied. The decrease of electroconductivity of solid solutions revealing in both systems has been explained by influence of two different factors: by the diminution of the structural channels dimensions in the first system while by the changes in the interatomic bond lengths in the second one.

The subdivision of grains into nanometer ranges in the microstructure of the ceramics  $(La_{1/2}Li_{1/3+x}\square_{1/6-x})TiO_3$  and  $(La_0.5Li_0.5)[Ti_{1-x}(Al_0.5Nb_0.5)_x]O_3$  has been determined. A model of this effect based on the correlated distribution of substituting cations has been suggested.

2006A

1217

№ - 1217

Подписано в печать 16.01.06 Формат 60×84/16.  
Тираж 100 экз. Усл. печ. л. 1 Заказ 11

---

Типография Издательства РУДН  
117923, ГСП-1, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3