діапазоні. Показано, що змінюючи концентрацію вакансій в підгратці А структури ТВБ, можна впливати на релаксацію діелектричних властивостей.

SUMMARY. The phase transformations occurring during the formation of solid solutions with tetragonal tungsten bronze structure (TTB) have been studied. The crystal lattice parameters of the solid solutions synthesized have been determined. Electrophysical properties of polycrystalline samples have been studied in wide frequency and temperature ranges. The change in A-site vacancy concentration in TTB structures has been shown to affect the relaxation of dielectric properties.

1. *Myoung-Sup Kim, Peng Wang, Joon-Hyung Lee et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. -2002. -**41**.- Pt 1, № 11B. -P. 7042—7047.
2. *Черная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р. и др.* // Физика тв. тела. -2000. -**42**, вып. 9. -С. 1668—1672.
3. *Carrio J.G., Mascarenhas Y.P., Yelon W. et al.* // Mater. Res. -2002. -**5**, № 1. -P. 57—62.
4. *Glass A.M.* // J. Appl. Phys. -1969. -**40**. -P. 4699—4716.
5. *Xu Y., Li Z., Wang H., Chen H.* // Phys. Rev. B.-1989. -**40**. -P. 11902—11908.
6. *Tribotte B. Haussonne J.M. Desgardin G.* // J. Eur. Cer. Soc. -1999. -**19**. -P. 1105—1109.
7. *Oliver J.R., Neurgaonkar R.R., Cross L.E.* // J. Appl. Phys. -1988. -**64**, № 1. -P. 37—47.
8. *Woike T., Petricek V., Dusek M. et al.* // Acta Cryst. -2003. -**B59**. -P. 28—35.
9. *Lanfredi S., Trindade L.R., Barros A.R. et al.* // Ceramica. -2005. -**51**. -P. 151—156.

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

Поступила 25.11.2007

УДК 621.785.36:546.311+564.8.

О.М. Гавриленко, К.Д. Соловйова

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ЛІТІЙВМІСНИХ СПОЛУК НА ОСНОВІ ЦИРКОНАТУ СТРОНЦІЮ

Вперше досліджено утворення твердих розчинів зі структурою перовскіту в системі $Sr_{1-x}Li_{2x}ZrO_3$. Встановлено концентраційну та температурну області існування перовскітної фази, а також область гомогенності отриманих твердих розчинів заміщення (x=0—0.15). Показано вплив умов синтезу на нестехіометрію по літію. Запропоновано шляхи компенсації дефіциту літію при високотемпературному синтезі літійвмісних цирконатів стронцію.

Створення нових матеріалів для літіййонних твердих електролітів визначає перспективи вирішення проблем сучасної енергетики, пов'язаних зі створенням високоефективних джерел струму, а також інших електрохімічних пристроїв. На сьогоднішній день отримано багато літійпровідних твердотільних сполук, однак лише незначна їх кількість характеризується високими значеннями йонної провідності: Li_3N [1], Li^+-β-глинозем [2], LISICON [3], Li_4SiO_4 [4] ($\sigma \sim 10^{-4}$ См·см$^{-1}$ при 298 К) та ін., а також розроблені у відділі хімії твердого тіла ІЗНХ НАН України: (La, Li)[Ti, Nb, Ta]O_3 ($\sigma \sim 10^{-3}$—10^{-4} См·см$^{-1}$ при 298 К) [5—7]. Проте практичне використання вказаних матеріалів ускладнюється через їх низьку електрохімічну стабільність та деградацію при контакті з літієвим анодом. Тому актуальним є пошук нових високопровідних електрохімічно стабільних літієвих електролітів.

У даній роботі вперше розглядаються літійвмісні системи на основі цирконату стронцію зі структурою перовскіту. Перспективність вказаних матеріалів обумовлена, з одного боку, особливостями каркасних структур (жорстка трьохмірна сітка поліедрів та канали для міграції йонів), до яких належить перовскіт $SrZrO_3$, що створюють умови для реалізації швидкого йонного транспорту. З іншого боку, літературні дані свідчать про стабільність метацирконату літію (Li_2ZrO_3) у контакті з електродними матеріалами [8]. Однак величина йонної провідності Li_2ZrO_3 є незначною ($\sigma \sim 10^{-2}$ См·см$^{-1}$ при 870 К) [9], очевидно, внаслідок кристалохімічних особливостей структурного типу ТВБ, в якому кристалізується цирконат літію і який, як показано в [10], є неоптимальним для міграції йонів літію.

Метою даної роботи було дослідження концентраційної і температурної областей існування, а також області гомогенності твердих розчинів зі

© О.М. Гавриленко, К.Д. Соловйова , 2008

Таблиця 1

Фазовий склад зразків $Sr_{1-x}Li_{2x}ZrO_3$ у залежності від температур попереднього обпалу (T), спікання ($T_{сп}$) та кількості літію (x)

x	Фазовий склад (%)	
	T=1270 К (2 год)	$T_{сп}$=1670—1690 К (1 год)
0	$SrCO_3$ (67), ZrO_2 (33)	Перовскіт (100)
0.05	Перовскіт (56), ZrO_2 (22), $SrCO_3$ (12), Li_2ZrO_3 (10)	Перовскіт (100)
0.10	Перовскіт (58), ZrO_2 (21), $SrCO_3$ (11), Li_2ZrO_3(10)	Перовскіт (100)
0.15	Перовскіт (100)	Перовскіт (100)
0.50	Перовскіт (78), Li_2ZrO_3 (14), ZrO_2 (8)	Перовскіт (70), ZrO_2 (30)
0.70	Перовскіт (69), Li_2ZrO_3 (31)	Перовскіт (57), Li_2ZrO_3 (29), ZrO_2 (14)
0.80	Перовскіт (52), Li_2ZrO_3 (48)	Перовскіт (47), Li_2ZrO_3 (27), ZrO_2 (26)
0.90	Li_2ZrO_3 (66), перовскіт (34)	ZrO_2 (46), перовскіт (28), Li_2ZrO_3 (26)

структурою перовскіту в розрізі $SrZrO_3$—Li_2ZrO_3 та пошук шляхів компенсації дефіциту літію в отриманих високотемпературних фазах.

Синтез зразків $Sr_{1-x}Li_{2x}ZrO_3$ (x = 0—0.9) здійснювали методом твердофазних реакцій. В якості вихідних реагентів використовували ZrO_2 (х.ч.), Li_2CO_3 (ос.ч.), $SrCO_3$ (х.ч.). Для видалення вологи і адсорбованих газів ZrO_2 та карбонати прожарювали при температурі 570 К (2 год). Гомогенізуючий помел проводили в середовищі етанолу. Зразки для попереднього обпалу пресували у таблетки (p = 0.3 МПа/см^2) та прожарювали при температурі 1270 К (2 год). Перед спіканням у перетерті, гомогенізовані зразки в якості пластифікатора додавали 5 %-й водний розчин ПВС та пресували (p = 0.5 МПа/см^2). Спікання здійснювали в температурному інтервалі 1670—1690 К (1 год). Вміст літію у зразках визначали методом атомно-абсорбійної спектрометрії. Наважку зразка (0.1 г) для аналізу розчиняли в суміші $(NH_4)_2SO_4$ та H_2SO_4 (конц.) при нагріванні. Склад продуктів обпалу контролювали методом рентгенофазового аналізу (РФА) (ДРОН-4, CuK_α-випромінювання; Ni-фільтр, дискретний режим з регулюванням кроку до $\pm 0.01^o$; час експозиції кожної точки складав 6 с). Як зовнішні стандарти використовували SiO_2 (стандарт 2Θ) и Nist SRM1976-Al_2O_3 (сертифікований стандарт інтенсивності). Параметри кристалічної структури уточнювали по методу повнопрофільного аналізу Рітвельда.

Результати РФА зразків $Sr_{1-x}Li_{2x}ZrO_3$ після попереднього обпалу та спікання в залежності від кількості літію представлені в табл. 1. З наведених даних видно, що після попереднього обпалу зразка при x=0 ($SrZrO_3$) спостерігається лише наявність фаз вихідних реагентів, тоді як фазовий склад літійвмісних хімічних складів при цій температурі суттєво змінюється. Так, результати РФА зразку при x=0.05 свідчать про утворення фаз перовскіту орторомбічної сингонії та цирконату літію зі структурою ТВБ моноклинної сингонії. Отже, присутність легкоплавкого компоненту (літію) значно сприяє інтенсифікації хімічної взаємодії в досліджуваній системі. При подальшому допуванні літієм для зразку при x= =0.15 спостерігається формування однофазного перовскіту. В області $x \geq 0.5$, крім перовскітної структури, присутні також оксид цирконію та цирконат літію, причому із збільшенням x вміст останньої зростає, тоді як вміст ZrO_2 зменшується, а при x=0.7 зникає. Автори [11], вивчаючи фазові перетворення при синтезі Li_2ZrO_3, показали, що в температурному інтервалі 1170—1270 К спостерігається розклад цієї сполуки, що підтверджується зменшенням співвідношення Li_2ZrO_3/ZrO_2 за даними РФА. Проте результати, отримані в даній роботі (табл. 1), свідчать про те, що в системі $Sr_{1-x}Li_{2x}ZrO_3$ в області x>0.5 при 1270 К переважно оксид цирконію взаємодіє з Li_2O з утворенням метацирконату літію.

Результати РФА спечених зразків системи $Sr_{1-x}Li_{2x}ZrO_3$ (табл. 1) свідчили про утворення структури перовскіту у всьому досліджуваному концентраційному діапазоні. Формування однофазного перовскіту орторомбічної сингонії спостерігалось в області x=0—0.15. Із збільшенням кількості літію в зразках, крім фази перовскіту, в області x > 0.5 спостерігаються фази ZrO_2 та Li_2ZrO_3. З ростом x відбувається зменшення співвідношення фаз

Li_2ZrO_3/ZrO_2; при x=0.9 фаза оксиду цирконію є основною. Крім того, спостерігається відсутність Li_2ZrO_3 при x=0.5 та поява ZrO_2 в області x > 0.5 при температурі 1670 К. Наведені результати дозволяють зробити висновок про розклад Li_2ZrO_3 з утворенням ZrO_2 у температурному інтервалі 1270—1670 К. Розклад метацирконату літію, а також зменшення долі перовскіту в інтервалі 1270—1670 К у багатофазній області, що може також супроводжуватися виділенням оксиду цирконію, очевидно, обумовлено леткістю літію при високих температурах як з фази Li_2ZrO_3, так і з перовскітної структури.

Враховуючи наявність леткого компоненту та високі температури спікання літійвмісних зразків, ми дослідили нестехіометрію по літію хімічних складів, що вивчались у даній роботі. В табл. 2 наведені результати хімічного аналізу на вміст Li^+ у зразках після попереднього обпалу та спікання в залежності від кількості літію (x) та умов синтезу. Аналіз отриманих даних свідчив про значну втрату леткого елементу при синтезі літійвмісних цирконатів стронцію. Відмічено тенденцію до збільшення втрат літію при зростанні його масової частки у складах, заданої згідно із стехіометрією, як в межах області гомогенності, так і в багатофазній області. Подібна залежність справедлива для зразків після попереднього обпалу, а також для кераміки (див. табл. 2). Так, в інтервалі x від 0.1 до 0.5 у зразках після попереднього обпалу втрати літію зростають від 3.13 до 33.97 % відповідно, тоді як у спечених зразках в області гомогенності при x від 0.05 до 0.15 втрати літію складають від 90.32 до 98.97 % відповідно. З метою пошуку шляхів компенсації значних втрат літію, що мають місце при синтезі, при готуванні вихідної реакційної суміші (шихти) вводили його надлишок для зразків при x=0.15 — 20 % мас.; для x=0.50 — 10 та 20 % мас. Крім того, для x=0.15, а також x=0.15 + 20 % мас. Li^+ спікання керамічних зразків проводили в засипці порошку подібного хімічного складу (табл. 2). З даних, наведених у табл. 2, видно, що використання надстехіометричної кількості літію сприяє зменшенню втрат на стадії попереднього обпалу зразків від 15.46 до 4.16 % для x=0.15 та від 33.97 до 27.45 % для x=0.5. Спікання зразків у засипці дозволило зменшити втрати літію від 98.97 до 10.31 % для x=0.15 та від 98.97 до 5.15 % для x=0.15 +20 % мас. Li^+.

Таблиця 2

Результати хімічного аналізу на вміст Li^+ у системі $Sr_{1-x}Li_{2x}ZrO_3$

x, T	Li^+, визначений (% мас.)		Втрати літію, %
	по стехіометрії	експериментально	
x=0.05, 1690 К	0.31	0.03	90.32
x=0.10, 1270 К	0.64	0.62	3.13
x=0.10, 1670 К	0.64	0.01	98.44
x=0.15, 1270 К	0.97	0.82	15.46
x=0.15, 1670 К	0.97	0.01	98.97
x=0.15, 1670 К (засипка)	0.97	0.87	10.31
x=0.15 + 20 % мас. Li^+, 1270 К	0.97	0.93	4.16
x=0.15 + 20 % мас. Li^+, 1670 К (засипка*)	0.97	0.92	5.15
x=0.05, 1270 К	3.68	2.67	27.45
x=0.50 + 20 % мас. Li^+, 1270 К	3.68	2.67	27.45
x=0.50, 1670 К	3.68	2.10	42.94
x=0.80, 1670 К	6.68	2.32	65.27

* Шихта при x = 0.15 + 20 % мас. Li^+ після попереднього обпалу (1270 К, 2 год).

На рис. 1 представлено результати РФА для спечених зразків при x=0.5 та x=0.5 з надлишком літію 10 та 20 % мас. Вміст фази перовскіту для x=0.5 складає 70 % (рис. 1, *а*, табл. 1). Частка перовскіту у складах з надлишком літію становила 86 % (рис. 1, *б*,*в*). Очевидно, частина "надлишкового" літію (Li_2O), взаємодіючи зі ZrO_2, спричинює утворення Li_2ZrO_3, що приймає участь у формуванні літійвмісного цирконату стронцію зі структурою перовскіту. Проте однофазна перовскітна структура при x=0.5 у досліджуваних умовах не реалізується.

На рис. 2 представлено концентраційну залежність об'єму елементарної комірки перовскіту (V) зразків $Sr_{1-x}Li_{2x}ZrO_3$ при x=0—0.5. Дану область складів можна розглядати як ряд твердих розчинів заміщення, оскільки зменшення V з ростом x у відповідності з правилом Вегарда пояснюється заміщенням йонів Sr^{+2} більшого йонного радіусу літієм при утворенні твердих розчинів $Sr_{1-x}Li_{2x}ZrO_3$. Для зразків при x=0.15 та x=0.5 з надлишком літію (20 % мас.) (табл. 2) спостерігається збільшення V, що можна пояснити впровадженням літію у міжвузля.

Таким чином, у даній роботі було вперше досліджено утворення твердих розчинів зі структурою перовскіту в сис-

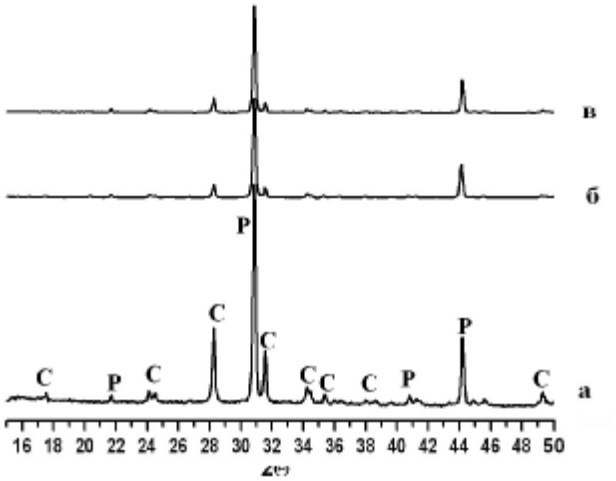

Рис. 1. Фрагменти дифрактограм спечених зразків при x=0.5: *а* — Li^+ по стехіометрії; *б, в* — надлишок Li^+ 10 та 20 % мас. відповідно. Р — перовскіт, С — ZrO_2.

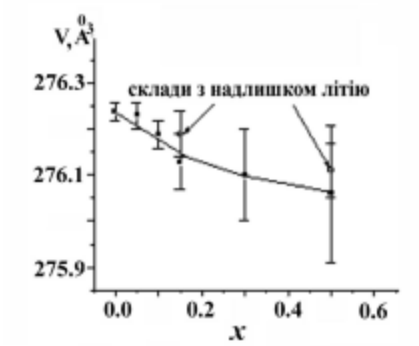

Рис. 2. Концентраційна залежність об'єму елементарної комірки перовскіту (V) зразків $Sr_{1-x}Li_{2x}ZrO_3$.

темі $Sr_{1-x}Li_{2x}ZrO_3$. Показано концентраційну та температурну області існування перовскітної фази, а також область гомогенності отриманих твердих розчинів заміщення (x=0—0.15). Встановлено, що температура початку формування перовскіту в літійвмісних зразках нижча порівняно з безлітієвим цирконатом стронцію. Досліджено леткість лужного елементу в системі $Sr_{1-x}Li_{2x}ZrO_3$ після попереднього обпалу та спікання зразків. Показано вплив умов синтезу на нестехіометрію по літію. Запропоновано шляхи компенсації дефіциту літію при високотемпературному синтезі літійвмісних цирконатів стронцію.

РЕЗЮМЕ. Впервые исследовано образование твердых растворов со структурой перовскита в системе $Sr_{1-x}Li_{2x}ZrO_3$. Установлены концентрационная и температурная области существования перовскитной фазы, а также область гомогенности полученных твердых растворов замещения (x=0—0.15). Показано влияние условий синтеза на нестехиометрию по литию. Предложены пути компенсации дефицита лития при высокотемпературном синтезе литийсодержащих цирконатов стронция.

SUMMARY. The formation of solid solutions with perovskite structure in the system of $Sr_{1-x}Li_{2x}ZrO_3$ have been determined at the first time. Concentration and temperature ranges of existence of the perovskite phase, and also homogeneity region of solid solutions of substitution is shown (x=0—0.15). The influence of synthesis conditions on the lithium nonstoichiometry is shown. Ways of compensation of Li losses are offered in case of high temperature synthesis of the lithium-containing strontium zirconate.

1. *Alpen U.* // J. Solid State Chem. -1978. -**29**. -P. 379—392.
2. *Whittingham H.S., Huggins R.A.* // Solid State Chemistry / Ed. R.S. Roth, S.J. Scneider. -Wash (D. C.). -1972. -P. 148—151.
3. *Alpen U.* // Electrochim. Acta. -1978. -**23**, № 12. -P. 1395—1397.
4. *Tranqui D.* // Acta crystallografica. -1979. -**25**. -P. 2479—2487.
5. *Belous A.G.* // Third Euro-Ceramics. -1993. -**2**. -P. 341—346.
6. *Belous A., Pashkova E., Gavrilenko O. et al.* // J. Europ. Ceram. Soc. -2004. -**27**, № 6. -P. 1301—1304.
7. *Гавриленко О.Н., Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Мирный В.Н.* // Неорган. материалы. -2002. -**38**, № 9. -С. 1126—1130.
8. *Зелютин Г.В.* Дис. ... канд. хим. наук. -Екатеринбург, 1994. -С. 178.
9. *Андреев О.Л., Пантюхина М.И., Антонов Б.Д., Баталов Н.Н.* // Электрохимия. -2000. -**36**, № 12. -С. 1507—1510
10. *Бурмакин Е.И.* Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. -М.: Наука, 1992.
11. *Pfeiffer H., Knowles K.M.* // J. Europ. Ceram. Soc. -2000. -**24**. -P. 2433—2443.

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

Надійшла 29.11.2007