

PACS numbers: 61.05.cp, 68.37.Hk, 81.07.Wx, 81.20.Fw, 82.47.Aa, 82.70.Kj, 83.80.Iz

## Синтез наночастинок титанату лантану–літію методом обернених мікроемульсій

С. Д. Кобилянська, А. Абрамова\*, С. О. Солопан, Maud Barre\*,  
А. Г. Білоус

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,  
просп. Акад. Палладіна, 32/34,  
03680, МСП, Київ-142, Україна  
\*Département des Oxydes et Fluorures,  
Institut des Molécules et Matériaux du Mans—IMMM, UMR 6283,  
Le Mans, France*

Виконано синтез нанорозмірних частинок  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  з розчинів мікро-емульсій. З використанням запропонованої методики одержано аморфний осад наночастинок. Кристалізація перовскітної фази проходила в одну стадію після термооброблення вже при  $700^\circ\text{C}$ . Внаслідок синтезу за даною методикою одержано слабо агломеровані нанорозмірні однофазні кристалічні частинки з середнім розміром у  $10\text{--}20$  нм.

The  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  nanoparticles are synthesized from the microemulsion solutions. The amorphous precipitate of nanosize particles is obtained by means of this method. The one-step crystallization of the perovskite phase takes place after the heat treatment already at  $700^\circ\text{C}$ . The weakly agglomerated single-phase crystal nanoparticles (of  $10\text{--}20$  nm) are obtained using this technique.

Выполнен синтез наноразмерных частиц  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  из растворов микроэмульсий. С использованием предложенной методики получен аморфный осадок наночастиц. Кристаллизация перовскитной фазы проходила в одну стадию после термообработки уже при  $700^\circ\text{C}$ . В результате синтеза по данной методике получены слабо агломерированные наноразмерные однофазные кристаллические частицы со средним размером в  $10\text{--}20$  нм.

**Ключові слова:** синтез з мікроемульсій, слабо агломеровані наночастинки, титанати.

(Отримано 19 листопада 2013 р.)

## 1. ВСТУП

Li-йонні акумулятори успішно використовуються в різних пристроях, таких як гібридні електричні транспортні засоби, пересувні електростанції та поновлювані накопичувачі енергії [1, 2]. Завдяки високим значенням провідності по йонах літію титанат лантану-літію ( $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ ) зі структурою дефектного перовськіту ( $\sigma \sim 10^{-3} - 10^{-5} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  при 290 К) [3, 4], з одного боку, та можливості інтеркаляції літію в ці матеріали [5], з іншого боку, він може використовуватися як катод при створенні літій-йонних батарей [6]. При роботі літійових акумуляторів йони  $\text{Li}^+$  рухаються від анода до катода через електроліт, і при цьому існують три типи руху літію: дифузія йонів  $\text{Li}^+$  в катодному матеріалі, рух йонів літію між електродом і електролітом, та рух йонів літію в електроліті. Дифузія йонів  $\text{Li}^+$  в катоді через низьку швидкість є обмеженою [7]. З метою покращення характеристик Li-йонних акумуляторів необхідно збільшити швидкість дифузії літію в катодному матеріалі. Вирішення даної проблеми можливе за рахунок використання нанорозмірних слабо агломерованих матеріалів. Використання нанорозмірних матеріалів може сприяти зростанню швидкості руху йонів літію за рахунок зменшення довжини дифузії в нанометровому масштабі [8]. Одним з перспективних методів синтезу нанорозмірних слабо агломерованих кристалічних наночастинок є метод синтезу частинок з мікроемульсій [9, 10]. Мікроемульсії є колоїдними нанодисперсіями типу вода в олії (або олія у воді), які стабілізовані поверхнево-активною речовиною. Ці термодинамічно стабільні дисперсії можуть розглядатися як нанореактори, що можуть бути використані для виконання хімічних реакцій і, зокрема, синтезу наноматеріалів. Саме синтез з розчинів мікроемульсій дозволяє виконувати реакцію утворення речовини в ізольованому об'ємі, розмір якого можна контролювати, змінюючи хімічний склад або концентрацію компонентів мікроемульсій. Однак на сьогоднішній день в літературі відсутні дані з синтезу нанорозмірних частинок титанату лантану-літію  $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$  з мікроемульсій.

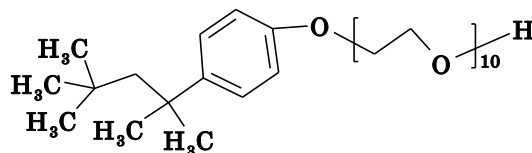
Тому метою даної роботи було дослідити можливість використання обернених мікроемульсій для синтезу слабо агломерованих нанорозмірних частинок  $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ .

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Мікроемульсія це прозора рідинна системи, яка складається з потрійної суміші: олія, вода і поверхнево-активна речовина (або сурфактант). Іноді для формування термодинамічно стабільної мікроемульсії необхідна додаткова поверхнево-активна речовина (або ко-сурфактант).

Як вихідний реагент водної фази для синтезу наночастинок титанату лантану–літію використовували водні розчини солей нітратів лантану  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , літію  $\text{LiNO}_3$  та гідроксиду літію  $\text{LiOH}$  («х.ч.»), дیاцетилацетонатдиізопропілат (IV) титану  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$  («ос.ч.»).

Як поверхнево-активну речовину (ПАР) використовували поліоксиетильований алкілфенол (Triton X-100):



Як олійну фазу при створенні мікроемulsій використовували циклогексан кваліфікації х.ч., як ко-ПАР — бутиловий спирт кваліфікації ч.д.а.

Як диспергувальне середовище та розчинник застосовували бідистильовану воду (з концентрацією домішок не більше  $10^{-5}$ – $10^{-6}\%$ ).

Як осаджувач обрано 25% -водний розчин аміаку.

Синтез нанорозмірних частинок титанату лантану–літію виконували за схемою, представленою на рис. 1. Співвідношення ком-

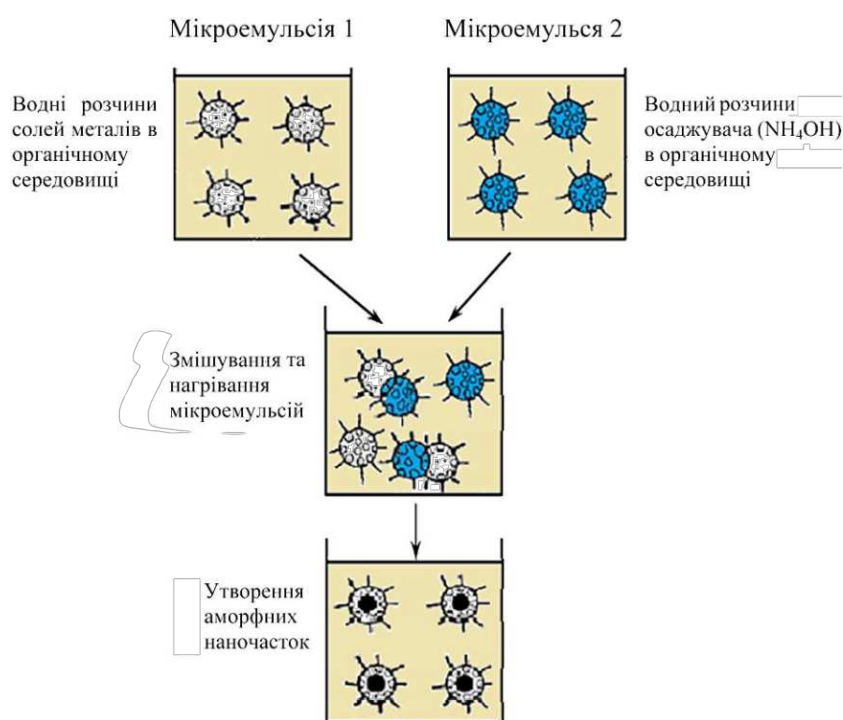


Рис. 1. Схема синтезу наночастинок  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ .

понентів при створенні мікроемульсій підбирали відповідно до методики, описаної в роботі [11]. Компоненти мікроемульсії знаходилися в наступному масовому співвідношенні: Triton X-100 : циклогексан : бутанол : солі металів = 22 : 52 : 11 : 15 мас. %.

*Приготування мікроемульсії металів.* Суміш водних розчинів  $\text{LiNO}_3$  та  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  у відповідних співвідношеннях перемішували магнітною мішалкою 20 хв. До суміші додавали послідовно Triton X-100, циклогексан і бутанол. До одержаної мікроемульсії додавали алкоксид титану. Перемішували 30 хв.

*Приготування мікроемульсії аміаку.* До водного розчину аміаку додавали послідовно Triton X-100, циклогексан і бутанол та перемішували 30 хв.

Відповідно до схеми синтезу на рис. 1 мікроемульсії солей металів та осаджувача одночасно зливали впродовж 1 години та піддавали інтенсивному перемішуванню на магнітній мішалці при кімнатній температурі впродовж 60 хв., після чого нагрівали до  $70^\circ\text{C}$  та витримували при цій температурі впродовж 3 годин.

Виділення наночастинок з одержаного міцелярного розчину виконували 2 способами.

1) На центрифугі відділяли осад (6000 об/хв.) від розчину. Одержаний порошок висушували при  $350^\circ\text{C}$ .

2) Частину розчинника відганяли до  $90^\circ\text{C}$ . Одержаний аморфний гель висушували при  $350^\circ\text{C}$ .

Рентгенові дослідження виконували на дифрактометрі ДРОН-4-07 ( $\text{CuK}_\alpha$ -випромінення) в інтервалі  $2\theta = 10-90^\circ$  з кроком зйомки  $0,02^\circ$  та експозицією 10 с. Для визначення розмірів та морфології синтезованих частинок виконували електронно-мікроскопічні дослідження. Мікрофотографії знімали на трансмісійному електронному мікроскопі JEM-1230 (фірма JEOL, Японія).

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відповідно до методики [11], частину емульсії, одержаної при синтезі, відцентрифугували, і одержаний осад прожарювали при  $700^\circ\text{C}$ . Результати рентгенофазового аналізу показують утворення політитанату лантану (рис. 2, а). Це може бути зумовлено тим, що при центрифугуванні відділяються тільки нерозчинні осадки  $\text{La}(\text{OH})_3$  та  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , а розчинний  $\text{LiOH}$  видаляється разом з органічним розчинником.

На рисунку 2, б наведено рентгенограми зразка, одержаного з мікроемульсії після відгонки розчинника та висушування при різних температурах.

Як видно з наведеного рисунка, для зразка після висушування при  $350^\circ\text{C}$  характерна аморфна структура. Після прожарювання при  $700^\circ\text{C}$  спостерігається наявність широкого піка, який відпові-

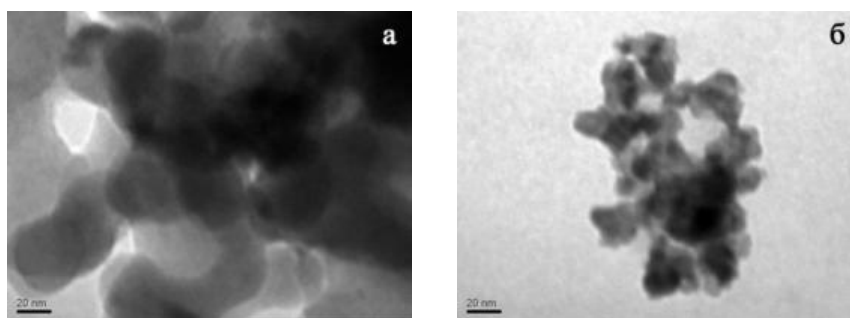


Рис. 2. Мікрофотографії наночастинок, одержаних після термооброблення при 350°C (а) та 700°C (б).

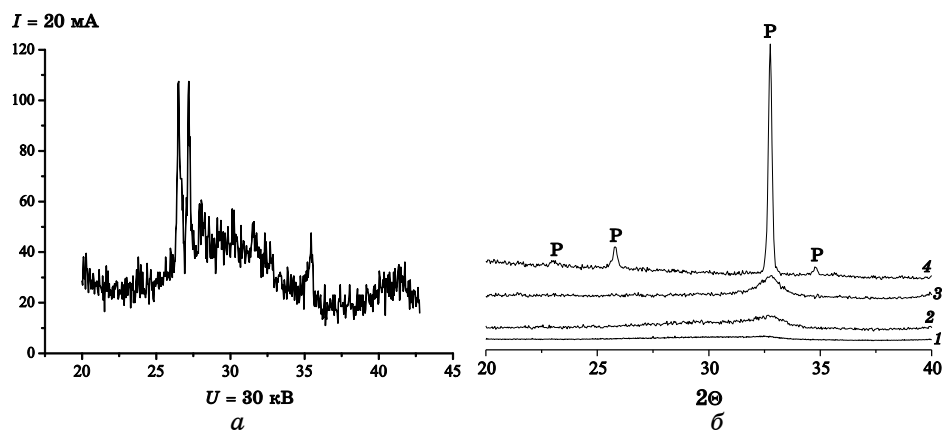
дає основному піку в перовськітній структурі. Звуження та поява додаткових піків після термооброблення при 1000°C свідчать про більшу кристалізацію одержаних наночастинок. Ці результати вказують на те, що зразок, одержаний при синтезі є кристалічним та нанорозмірним.

Розрахунки розмірів синтезованих частинок з одержаних рентгенограм виконували за формулою  $d = k\lambda/\beta\cos\theta$ , де  $k (\cong 1,0)$  — емпіричний коефіцієнт,  $\lambda$  — довжина хвилі випромінювання,  $\theta$  — дифракційний кут,  $\beta$  — інтегральна напівширина піків дифрактограми. Як показали розрахунки, розмір одержаних частинок варіюється від 10 до 50 нм залежно від температури термооброблення.

Для визначення достовірності розрахованих розмірів частинок було виконано електронно-мікроскопічні дослідження зразків (рис. 3). Як показали результати виконаних досліджень, синтезовані наночастинок є слабо агломерованими та мають розміри від 10 до 50 нм залежно від температури термообробки. Більший розмір та агломерацію наночастинок при 350°C можна пояснити наявністю органічної складової, яка знаходиться на поверхні наночастинок. Після термообробки при 700°C дані органічні компоненти розкладаються і одержані наночастинок є слабо агломерованими.

#### 4. ВИСНОВКИ

В роботі показано можливість синтезу слабо агломерованих наночастинок титанату лантану–літію з обернених мікроемульсій. Внаслідок синтезу одержується аморфний осад наночастинок. Характерною особливістю даного методу є кристалізація перовськітної фази після термообробки в одну стадію. Внаслідок синтезу за даною методикою вдається одержати однофазні нанорозмірні слабо агломеровані кристалічні частинки з середнім розміром у 10–20 нм вже при 700°C.



**Рис. 3.** Рентгенограми порошків, одержаних для прекурсора після центрифугування (а) та після висушування (б): одразу після синтезу (70°C) (1), після упарювання та термооброблення при температурах 350 (2), 700 (3), та 1000°C (4). P — перовськітна фаза.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. M. Park, H. Sun, H. Lee, J. Lee, and J. Cho, *Adv. Energy Mater.*, **2**: 780 (2012).
2. F. T. Wagner, B. Lakshmanan, and M. F. Mathias, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**: 2204 (2010).
3. A. G. Belous, *Solid State Ionics*, **90**: 193 (1996).
4. Y. Inaguma, C. Liqun, and M. Itoh, *Solid State Commun.*, **86**, No. 10: 689 (1993).
5. О. И. Вьюнов, О. Н. Гавриленко, Л. Л. Коваленко, С. А. Чернухин, Л. О. Василечко, С. Д. Кобылянская, А. Г. Белоус, *Журнал неорганической химии*, **56**, № 1: 97 (2011).
6. Y. J. Shan, L. Q. Chen, and Y. Inaguma, *Journal of Power Sources*, **54**: 397 (1995).
7. P. G. Bruce, B. Scrosati, and J. M. Tarascon, *Angewandte Chemie International Edition*, **47**: 2930 (2008).
8. K. T. Lee and J. Cho, *Nano Today*, **6**: 28 (2011).
9. M. Arturo Lopez-Quintela, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **8**: 137 (2003).
10. P. Y. Chow and L. M. Gan, *Adv. Polym. Sci.*, **175**: 257 (2005).
11. G.-Y. Liu, H.-Y. Wang, G.-Q. Liu, Z.-Z. Yanga, B. Jina, and Q.-C. Jianga, *Journal of Power Sources*, **220**: 84 (2012).

## REFERENCES

1. M. Park, H. Sun, H. Lee, J. Lee, and J. Cho, *Adv. Energy Mater.*, **2**: 780 (2012).
2. F. T. Wagner, B. Lakshmanan, and M. F. Mathias, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**: 2204

- 
- (2010).
3. A. G. Belous, *Solid State Ionics*, **90**: 193 (1996).
  4. Y. Inaguma, C. Liqun, and M. Itoh, *Solid State Commun.*, **86**, No. 10: 689 (1993).
  5. O. I. V'yunov, O. N. Gavrilenko, L. L. Kovalenko, S. A. Chernukhin, L. O. Vasilechko, S. D. Kobylanskaya, and A. G. Belous, *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii*, **56**, No. 1: 97 (2011) (in Russian).
  6. Y. J. Shan, L. Q. Chen, and Y. Inaguma, *Journal of Power Sources*, **54**: 397 (1995).
  7. P. G. Bruce, B. Scrosati, and J. M. Tarascon, *Angewandte Chemie International Edition*, **47**: 2930 (2008).
  8. K. T. Lee and J. Cho, *Nano Today*, **6**: 28 (2011).
  9. M. Arturo Lopez-Quintela, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **8**: 137 (2003).
  10. P. Y. Chow and L. M. Gan, *Adv. Polym. Sci.*, **175**: 257 (2005).
  11. G.-Y. Liu, H.-Y. Wang, G.-Q. Liu, Z.-Z. Yanga, B. Jina, and Q.-C. Jianga, *Journal of Power Sources*, **220**: 84 (2012).