

УДК 621.785.36:546.34+654'882

# ВЛИЯНИЕ ИЗОВАЛЕНТНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\square\text{Nb}_2\text{O}_6$

© 2011 г. А. Г. Белоус\*, О. Н. Гавриленко\*, О. И. Вьюнов\*,  
С. Д. Кобилянская\*, В. В. Трачевский\*\*

\*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины, Киев

\*\*Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова Национальной академии наук Украины, Киев

e-mail: belous@ionc.kar.net

Поступила в редакцию 02.03.2010 г.

Получены твердые растворы со структурой дефектного перовскита  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\square\text{Nb}_2\text{O}_6$  при  $0 \leq y \leq 0.5$ . Показано, что при увеличении содержания натрия в образцах имеет место частичное разупорядочение структуры. Перколяционный механизм диффузии ионов лития в  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\square\text{Nb}_2\text{O}_6$  не наблюдается. Ионная проводимость при замещении ионов лития ионами натрия проходит через максимум в результате двух конкурирующих факторов — увеличения объема элементарной ячейки перовскита и уменьшения концентрации ионов лития.

## ВВЕДЕНИЕ

Интерес к литийсодержащим сложнооксидным системам обусловлен возможностью получения на их основе материалов с высокой ионной проводимостью для электрохимических устройств [1]. Одно из наиболее высоких значений  $\text{Li}^+$ -проводимости среди твердых электролитов на сегодняшний день получено в  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{1/3-2x}\text{TiO}_3$  со структурой дефектного перовскита ( $\sigma \sim 10^{-3}$  См/см при 290 К) [2–5]. Наличие значительного числа вакансий и каналов миграции лития в структуре типа дефектного перовскита  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{1/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  также позволило получить на ее основе материалы с высокими значениями проводимости по литию ( $\sigma \sim 10^{-4}$ – $10^{-5}$  См/см при 290 К) [6–9]. В результате проведенных исследований было показано [8, 10], что одной из основных причин снижения  $\sigma$  наряду с уменьшением количества вакансий ( $\square$ ), при достаточно большой концентрации лития в подобных системах, является структурный фактор, обусловленный размером каналов миграции (площади наиболее узкого места — “бутылочного горлышка”, образованного 4 прилегающими кислородными октаэдрами [11]) (рис. 1).

Известно [12], что размер структурного канала определяется объемом элементарной ячейки кристаллической решетки ( $V$ ), который в значительной степени зависит от радиуса ионов А-подрешетки перовскита. Спектр возможных изоморфных замещений в А-подрешетке делает структуру перовскита удобным объектом для создания высокопроводящих литиевых проводников.

Так, в работах [13–16] показано, что частичное или полное замещение ионов  $\text{La}^{3+}$  ( $r_{\text{к.ч.12}} = 1.32$  Å) и (или)  $\text{Li}^+$  ( $r_{\text{к.ч.6}} = 0.74$  Å) в перовскитах ионами боль-

шего размера  $\text{Sr}^{2+}$  ( $r_{\text{к.ч.12}} = 1.44$  Å) способствует увеличению ионной проводимости данных материалов.

Интересные результаты были получены при замещении ионов  $\text{Li}^+$  ионами  $\text{Na}^+$  ( $r_{\text{к.ч.6}} = 1.02$  Å) в  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{1/3-2x}\text{TiO}_3$  [17–22]. Методами нейтронографии и ЯМР-спектроскопии была установлена неравноценность кристаллографических позиций ионов щелочных металлов и лантана в структуре перовскита  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\square_{1/3-2x}\text{TiO}_3$  — смещение  $\text{Li}^+$  к центрам граней элементарной ячейки и локализация  $\text{Na}^+$  и  $\text{La}^{3+}$  в А-положениях. Для этой системы при  $y > 0.2$  наблюдался перколяционный механизм диффузии лития [23] — значительное уменьшение проводимости при указанной концентрации из-за блокирования путей миграции ионов  $\text{Li}^+$  ионами  $\text{Na}^+$ .

Учитывая значительно большее количество вакансий в подрешетке лантана  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  за счет наличия плоскостей в структуре, полностью

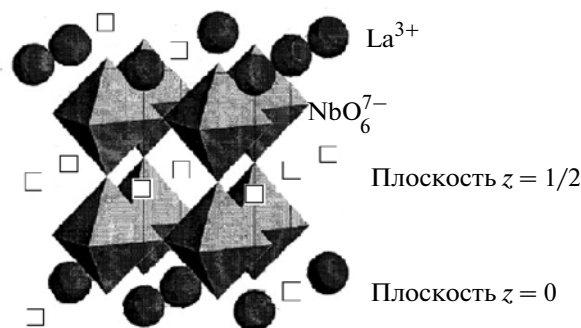


Рис. 1. Структура дефектного перовскита  $\text{La}_{2/3}\square_{4/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .

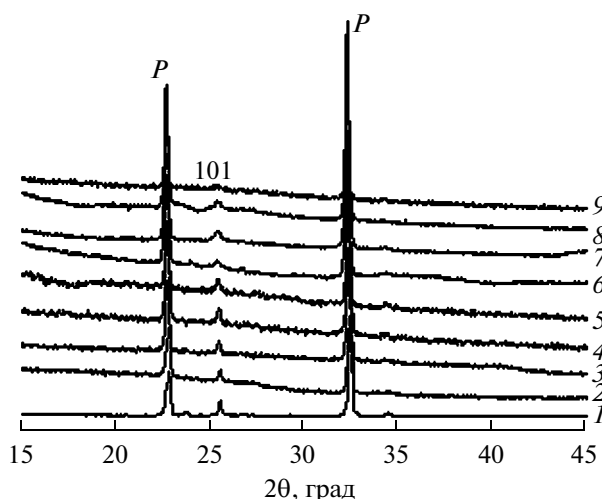


Рис. 2. Дифрактограммы образцов  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\square\text{Nb}_2\text{O}_6$  после спекания:  $y = 0$  (1); 0.1 (2); 0.2 (3); 0.3 (4); 0.4 (5); 0.43 (6); 0.46 (7); 0.48 (8); 0.5 (9).

свободных от больших ионов  $\text{La}^{3+}$  [8] (рис. 1), можно предположить, что в Na-замещенных ниобатах лития-лантана перколяционный механизм диффузии лития осуществляться не будет.

В работах [24, 25] получены и исследованы твердые растворы  $\text{La}_x\text{Na}_y\text{Li}_{1-3x-y}\text{NbO}_3$  со структурой дефектного перовскита. Авторы наблюдали рост параметра кубической элементарной ячейки и ионной проводимости при увеличении содержания  $\text{Na}^+$ . Однако в данных работах, кроме ионов  $\text{Li}^+$ , замещение ионами  $\text{Na}^+$  проводили также частично ионов  $\text{La}^{3+}$ . При этом, исходя из условия электронейтральности, уменьшается количество вакантных позиций для миграции лития. Кроме того, поскольку ионный радиус  $\text{Na}^+$  меньше, чем с  $\text{La}^{3+}$ , частично замещение последнего может уменьшить  $V$  перовскита. Поэтому изовалентное замещение ионами  $\text{Na}^+$  только ионов  $\text{Li}^+$  в литийпроводящих ниобатах лантана (сохраняющее исходное количество вакансий) позволит значительно увеличить  $V$  и тем самым значительно улучшить проводящие свойства  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\square\text{Nb}_2\text{O}_6$ .

Целью данной работы было исследование влияния изовалентного замещения ионов  $\text{Li}^+$  ионами  $\text{Na}^+$  в  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\square\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $0.0 \leq y \leq 0.5$ ) на структурные особенности и ионную проводимость.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\square\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $y = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.43, 0.46, 0.48, 0.5$ ) проводили методом твердофазных реакций. В качестве исходных реагентов использовали  $\text{La}_2\text{O}_3$  марки “LO-1”,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  “ос.ч.”,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  “ос.ч.”  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  “ос.ч.”. Методика синтеза детально описана в [7, 8]. Образцы прессовали в таблетки и обжигали при температуре 970 К в

течение 4 ч (для предотвращения потерь щелочных элементов при температурной обработке [8]); затем, после помола — при 1320 К в течение 2 ч. Перед спеканием в перетертые, гомогенизированные в вибромельнице в среде этанола и высушенные образцы в качестве пластификатора вводился 5%-ный водный раствор ПВС. Спрессованные образцы ( $d = 14$  мм;  $p = 80$  МПа) спекали при температурах 1470–1550 К в течение 2 ч.

Полученные продукты идентифицировали по дифрактограммам порошков, снятым на установке ДРОН-4-07 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Параметры элементарной ячейки определяли методом полнопрофильного анализа Ритвельда, используя рентгеновские данные.

Для измерения электрофизических свойств использовали образцы диаметром 12, толщиной 1 мм. В качестве электродов использовали электронно-лучевым методом напыленную Pt (0.5 мкм). Для проведения импедансных исследований в диапазоне 100 Гц–1 МГц использовали анализатор импеданса 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical). Определение электрической эквивалентной схемы и значений ее компонентов проводили при помощи компьютерной программы Frequency Response Analyser 4.7.

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР)  $^7\text{Li}$  записаны на спектрометре AVANCE 400 (Брукер, Германия) на частотах 155.51 и 105.84 МГц в интервале температур 235–350 К. Химический сдвиг резонирующих линий приведен относительно сигналов  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+\text{Cl}^-$ . Определение параметров профильной функции спектров ЯМР (широкой гауссовой и узкой лоренцевой компонент) проводили с помощью компьютерной программы PeakFit.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты РФА спектров образцов (рис. 2) показывают, что независимо от содержания натрия образуются однофазные материалы со структурой дефектного перовскита орторомбической сингонии (пр. гр.  $Pmmn$ ). В изученном диапазоне изовалентных замещений присутствует сверхструктурный рефлекс 101, свидетельствующий о дополнительном упорядочении структурных вакансий [26] в плоскости  $z = 1/2$  (рис. 1), интенсивность которого с ростом  $y$  уменьшается, что может указывать на замещение ионами натрия ионов лития как в плоскости  $z = 0$ , так и в плоскости  $z = 1/2$ , вызывая разупорядочение структуры.

В таблице приведены структурные параметры сложных оксидов  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\square\text{Nb}_2\text{O}_6$  с различным содержанием натрия. Координаты в структуре  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  [26] использовали в качестве базового приближения. Увеличение объема элементарной ячейки с увеличением  $y$  происходит в соот-

Параметры элементарной ячейки, координаты атомов и факторы достоверности  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\square\text{Nb}_2\text{O}_6$

| y                    | 0.1      | 0.2      | 0.3       | 0.4      | 0.43      | 0.46      | 0.48      | 0.5       |
|----------------------|----------|----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| a, Å                 | 3.903(8) | 3.906(8) | 3.915(1)  | 3.915(9) | 3.923(1)  | 3.918(1)  | 3.9167(8) | 3.925(1)  |
| b, Å                 | 3.904(7) | 3.907(8) | 3.912(1)  | 3.915(9) | 3.9311(6) | 3.923(1)  | 3.9304(7) | 3.9278(6) |
| c, Å                 | 7.854(2) | 7.852(1) | 7.861(1)  | 7.861(1) | 7.850(2)  | 7.860(2)  | 7.846(2)  | 7.848(3)  |
| V, Å <sup>3</sup>    | 119.7(3) | 119.8(4) | 120.40(5) | 120.5(2) | 121.07(5) | 120.79(6) | 120.78(4) | 120.98(6) |
| Nb                   | 0.254(2) | 0.256(1) | 0.256(1)  | 0.259(1) | 0.2527(8) | 0.2551(9) | 0.2582(9) | 0.251(1)  |
| O3                   | 0.24(2)  | 0.30(4)  | 0.26(2)   | 0.3(3)   | 0.28(1)   | 0.26(4)   | 0.260(6)  | 0.29(4)   |
| O4                   | 0.21(2)  | 0.28(4)  | 0.29(2)   | 0.3(3)   | 0.29(1)   | 0.26(4)   | 0.272(7)  | 0.28(4)   |
| R <sub>f</sub> , %   | 6.42     | 6.98     | 5.92      | 5.36     | 7.36      | 6.30      | 5.94      | 6.40      |
| R <sub>exp</sub> , % | 8.62     | 9.15     | 9.78      | 8.36     | 5.01      | 4.84      | 4.18      | 8.96      |

Примечание. Позиции атомов и вакансий: La (1a) – 0 0 0; Nb (2f) – 1/2 1/2 z; O1 (1f) – 1/2 1/2 0; O2 (1h) – 1/2 1/2 1/2; O3 (2s) – 1/2 0 z; O4 (2r) – 0 1/2 z; □ (1c) – 0 0 1/2.

ветствии с правилом Вегарда (таблица) из-за замещения ионов лития ионами натрия, которые имеют больший ионный радиус.

Поскольку в подобных системах крупные ионы натрия не способны участвовать в ионном транспорте [17–22], ионная проводимость в  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\square\text{Nb}_2\text{O}_6$  определяется только движением ионов  $\text{Li}^+$ . На рис. 3 представлены результаты исследований комплексного импеданса образцов. Спектры комплексного импеданса представляли собой полукруг, характеризующий ионную релаксацию в объеме и на границах зерен, а также прямую, отвечающую за электродную поляризацию. Как видно из рис. 3, сопротивление по мере замещения лития натрием уменьшается, достигая мини-

мальных значений при  $y = 0.43$ . Дальнейшее увеличение содержания  $\text{Na}^+$  приводит к росту сопротивления. Полученные на основании импедансных данных концентрационные зависимости суммарной (в объеме и на границах зерен) ионной проводимости представлены на рис. 4. При замещении лития на натрий в  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\square\text{Nb}_2\text{O}_6$ , значение ионной проводимости при 290 К возрастало: от  $\sigma = 6.85 \times 10^{-6}$  См/см до  $\sigma = 1.28 \times 10^{-5}$  См/см при  $y = 0$  и  $y = 0.43$  соответственно (рис. 4). Дальнейшее увеличение  $y$  приводило к резкому снижению величины  $\sigma$ . Кроме того, с

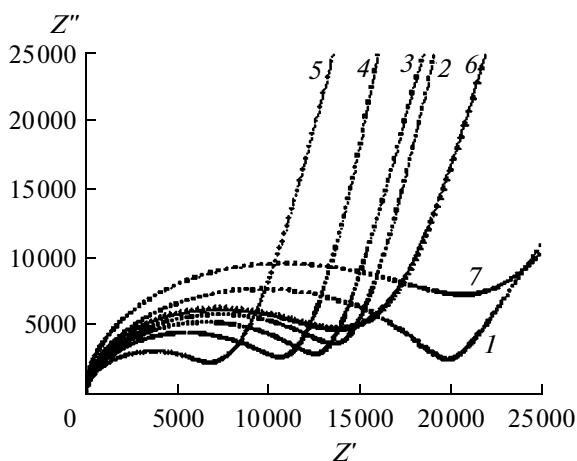


Рис. 3. Зависимости комплексного импеданса образцов  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\square\text{Nb}_2\text{O}_6$  при 290 К:  $y = 0$  (1); 0.1 (2); 0.2 (3); 0.3 (4); 0.43 (5); 0.46 (6); 0.48 (7).

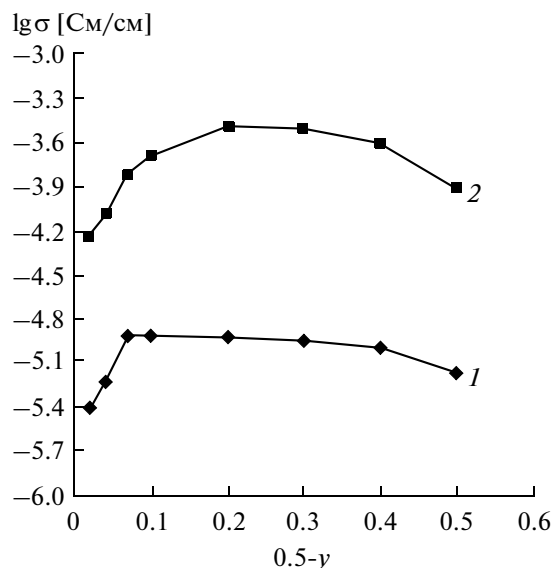
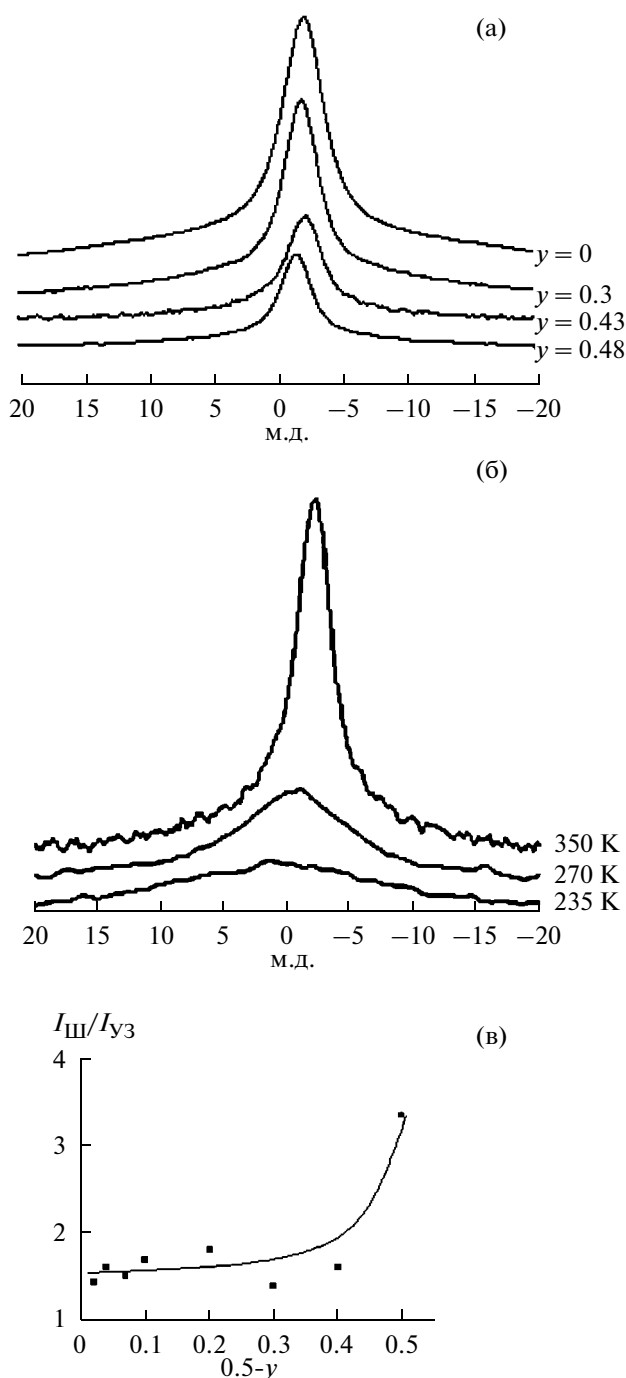


Рис. 4. Изотермы удельной электропроводности в зависимости от концентрации лития в  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\square\text{Nb}_2\text{O}_6$  при 290 (1) и 370 К (2).



**Рис. 5.** Спектры ЯМР  ${}^7\text{Li}$  образцов  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\square\text{Nb}_2\text{O}_6$  в зависимости от  $y$  при 350 K (а), в зависимости от температуры при  $y = 0.43$  (б), зависимость соотношения широкой и узкой компонент спектра в их суперпозиции от концентрации лития при 300 K (в).

повышением температуры (370 K) наблюдалось смещение максимума  $\sigma$  в область меньших концентраций  $\text{Na}^+$  ( $y \sim 0.3$ ).

Поскольку ядра  ${}^7\text{Li}$  ( $I = 3/2$ ) обладают квадрупольным моментом, параметры спектров ЯМР

${}^7\text{Li}$  зависят от взаимодействия квадрупольного момента ядра лития с градиентом электрического поля. Выраженного квадрупольного взаимодействия (наличия саттелитов) в спектрах ЯМР  ${}^7\text{Li}$  [10] для  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\square\text{Nb}_2\text{O}_6$  (рис. 5) не наблюдается, что может быть обусловлено недостаточно высокой подвижностью ионов лития при данных температурах. Имеет место смещение химического сдвига ( $\delta$ ) резонансных линий при изменении  $y$  (рис. 5а) и увеличении температуры (рис. 5б), а также их сужение с ростом температуры (рис. 5б). Спектры ЯМР исследуемых образцов представляют собой суперпозицию широкой ( $I_{\text{ш}}$ ) и узкой ( $I_{\text{уз}}$ ) компонент, наличие которых объясняется присутствием в структуре ионов лития с различным ближним окружением (позиции лития в плоскостях  $z = 0$ ,  $z = 1/2$  (рис. 1)), и различной подвижностью [8, 17–21]. Широкая компонента отвечает за присутствие менее подвижных ионов лития, тогда как узкая – более подвижных. Уменьшение соотношения  $I_{\text{ш}}/I_{\text{уз}}$  по мере замещения ионов лития ионами натрия (рис. 5в) указывает на увеличение подвижности лития, что может быть связано с увеличением объема элементарной ячейки. Смещение значения  $\delta$  при  $y = 0.48$  в область слабого поля (рис. 5а) можно объяснить уменьшением ионной проводимости при этой концентрации  $\text{Na}^+$ , что сопровождается меньшей экранированностью ядер лития. Смещение  $\delta$  линий в область сильного поля с увеличением температуры при  $y = 0.43$ , (рис. 5б) указывает на усиливающееся действие результирующего поля ионов ближнего окружения при возрастании величины  $\sigma$ . Имеющее при этом место сужение линий также связано с ростом проводимости по ионам лития при увеличении температуры.

Известно, что в зависимости от размеров каналов миграции ионная проводимость подобных систем проходит через максимум [4, 5]. Наличие максимума ионной проводимости в зависимости от концентрации лития показано нами для  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  [7, 8].

Анализ наблюдаемых на рис. 3 и 4 зависимостей позволил сделать вывод о влиянии на величину ионной проводимости образцов  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\square\text{Nb}_2\text{O}_6$  в зависимости от  $y$  двух конкурирующих факторов. С одной стороны, при увеличении  $y$  увеличивается  $I$ , что способствует росту ионной проводимости. С другой стороны – увеличение концентрации  $\text{Na}^+$  приводит к уменьшению концентрации лития в исследуемой системе и, следовательно, к снижению проводимости. В результате этих двух конкурирующих эффектов величина литиевой проводимости по мере увеличения  $y$  проходит через максимум.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что твердые растворы  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\square\text{Nb}_2\text{O}_6$  в диапазоне  $0.0 \leq y \leq 0.5$  кристал-

лизуются в структуре дефектного перовскита (орторомбическая сингония, пр. гр.  $Pnmm$ ). При увеличении содержания натрия в образцах наблюдается частичное разупорядочение структуры. Перколяционный механизм диффузии ионов лития в  $\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  не наблюдается. Ионная проводимость при замещении ионов лития ионами натрия проходит через максимум, в результате двух конкурирующих факторов — увеличения объема элементарной ячейки перовскита и уменьшения концентрации ионов проводимости (ионов лития).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурмакин Е.И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. М.: Наука, 1992. С. 263.
2. Белоус А.Г., Бутко В.И., Новицкая Г.Н. и др. Электропроводность перовскитов  $\text{La}_{2/3-x}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$  // Укр. физ. журн. 1986. Т. 31. № 4. С. 576–581.
3. Belous A.G. Properties of Heterosubstituted Titanates with Perovskite Structure // Third Euro-Ceramics. 1993. V. 2. P. 341–346.
4. Inaguma Y., Liqun C., Itoh M. et al. High Ionic Conductivity in Lithium Lanthanum Titanate // Solid State Commun. 1993. V. 86. № 10. P. 689–695.
5. Ibarra J., Varez A., Leon C. et al. Influence of Composition on the Structure and Conductivity of the Fast Ionic Conductors  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  ( $0.03 \leq x \leq 0.167$ ) // Solid State Ionics. 2000. V. 1. P. 1–9.
6. Белоус А.Г., Дидух И.Р., Новосадова Е.Б., Пашкова Е.В. Электропроводность сложных оксидов  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_{2/3-x-y}\text{M}_{3x})\text{B}_2\text{O}_6$  // Физика твердого тела. 1986. Т. 28. № 10. С. 3232–3236.
7. Белоус А.Г., Гавриленко О.Н., Пашкова Е.В., Мирный В.Н. Литий катионная проводимость и кристаллохимические особенности твердых растворов  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Nb}_{2/3-2x}\text{O}_6$  со структурой дефектного перовскита // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 4. С. 479–484.
8. 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.
9. Белоус А.Г., Гавриленко О.Н., Пашкова Е.В. и др. Влияние условий синтеза на стехиометрию по литию и свойства твердых растворов  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Nb}_{2/3-2x}\text{O}_6$  со структурой дефектного перовскита (M — Nb, Ta) // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 8. С. 993–1000.
10. Paris M.A., Sanz J., Leon C. et al. Li Mobility in the orthorhombic  $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$  Perovskite Studied by NMR and Impedance Spectroscopies // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 1694–1701.
11. Maier J. Nano-Sized Mixed Conductors (Aspects of Nano-Ionics. Part III) // Solid State Ionics. 2002. V. 148. P. 367–374.
12. Вест А. Химия твердого тела: Пер. с англ. М.: Мир, 1988. С. 440–441.
13. Itoh M., Inaguma Y., Jung W. et al. High Lithium Ion Conductivity in the Perovskite-Type Compounds  $\text{Ln}_{1/2}\text{Li}_{1/2}\text{TiO}_3$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm) // Solid State Ionics. 1995. V. 70/71. P. 203–207.
14. Thangadura V.I., Shukla A. K., Gopalakrishnan J.  $\text{LiSr}_{1.650.35}\text{B}_{1.3}\text{B}'_{1.7}\text{O}_9$  (B = Ti, Zr; B' = Nb, Ta): New Lithium Ion Conductors Based on the Perovskite Structure // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 835–839.
15. Watanabe H., Kuwano J. Formation of Perovskite Solid Solutions and Lithium-Ion Conductivity in the Compositions,  $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-2x}\text{M}_{0.5-x}^{\text{III}}\text{Ta}_{0.5+x}\text{O}_3$  (M = Cr, Fe, Co, Al, Ga, In, Y) // J. Power Sources. 1997. V. 68. P. 421–426.
16. Gavrilenko O.N., Belous A.G., Kovalenko L.L., Pashkova Ye.V. Effect of the A-Site Substitution on the Structure Peculiarities and Ionic Conductivity of Solid Electrolytes  $\text{La}_{2/3-x-y}\text{Li}_{3x-y}\text{Sr}_{2y}\text{Nb}_{4/3-2x}\text{O}_6$  // Mat. Manufacturing Proc. 2008. V. 23. P. 607–610.
17. Rivera A., Len C., Santamarina J. et al. Percolation-Limited Ionic Diffusion in  $\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  Perovskites ( $0 < x < 0.5$ ) // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 12. P. 5148–5152.
18. Sanz J., Alonso J., Varez A. et al. Structural Analysis of Li-Ion Conducting Perovskites  $\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  // The Institute Laue-Langevin. Annual Report. 2002. P. 34–35.
19. Sanz J., Rivera A., Len C. et al. Li Mobility in  $(\text{Li}, \text{Na})_y\text{La}_{0.66-y/3}\text{TiO}_3$  Perovskites ( $0.09 < y < 0.5$ ). A Model System for the Percolation Theory // Mater. Res. Soc. Proc. 2003. V. 756. P. EE2.31–EE2.36.
20. Herrero C., Varez A., Rivera A. et al. Influence of Vacancy Ordering on the Percolative Behavior of  $(\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x)_3\text{La}_{2/3y}\text{TiO}_3$  Perovskites // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 8. P. 3262–3268.
21. Sanjuan M., Laguna M., Belous A., V'yunov O. On the Local Structure and Lithium Dynamics of  $\text{La}_{0.5}(\text{Li}, \text{Na})_{0.5}\text{TiO}_3$  Ionic Conductors. A Raman Study // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 23. P. 5862–5866.
22. Jimene R., Rivera A., Varez A., Sanz J. Li Mobility in  $\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  Perovskites ( $0 < x < 0.5$ ) // Solid State Ionics. 2009. V. 180. № 26. P. 1362–1371.
23. Stauffer D., Aharony A. Introduction to Percolation Theory, Taylor and Francis. London, 1992.
24. Katsumata T., Inaguma Y., Itoh M. New Perovskite-Type Lithium Ion Conductors,  $\text{La}_x\text{M}_y\text{Li}_{1-3x-y}\text{NbO}_3$  (M = Ag and Na) // Solid State Ionics. 1998. V. 113–115. P. 465–469.
25. Jin Shan Y., Sinozaki N., Nakamura T. Preparation and Characterizations of New Perovskite Oxides  $\text{La}_x\text{Na}_{1-3x-y}\text{Li}_y\text{NbO}_3$  ( $0 \leq x$  and  $y \leq 0.2$ ) // Solid State Ionics. 1998. V. 108. P. 403–406.
26. Nalbandyan V.B., Shukaev I.A. Novel Tantalates and Niobates // Zhurn. Neorg. Khim. 1989. T. 34. С. 793–795.