

УДК 541.135+548.736.442.6'546.34

С.Д.Кобилянська, О.І.В'юнов, А.Г.Білоус

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИСТЕМ

 $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  ТА  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\{\text{Nb,Ta}\}_2\text{O}_6$ 

Показано, що в системах  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  та  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$  не спостерігається перколяційний механізм дифузії іонів літію. Досліджено структурні особливості та електрофізичні властивості інтеркальованих літієм  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  і  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  зі структурою дефектного перовскіту. Встановлено, що інтеркальований літій по-різному впливає на величину іонної провідності титан- та ніобійвмісних матеріалів. Визначено, що це пояснюється їх структурними особливостями.

**ВСТУП.** На сьогоднішній день відома велика кількість літіїпровідних твердих електролітів, але значна їх частина характеризується відносно низькими значеннями іонної провідності при кімнатній температурі ( $\sigma \sim 10^{-5}$ – $10^{-7}$  См·см<sup>-1</sup>), що значно ускладнює їх практичне використання. Відомі також системи зі структурою дефектного перовскіту  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  [1–4],  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  та  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  [5–8], які характеризуються високою провідністю по іонах літію при кімнатній температурі ( $\sigma \sim 10^{-3}$ – $10^{-4}$  См·см<sup>-1</sup>), що, зокрема, пов'язано з наявністю катіонних вакансій у підгратці лантану–літію. Раніше було показано, що механізм літійової провідності в  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  описується перколяційною моделлю [9]. В той же час механізм літійової провідності в  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\{\text{Nb,Ta}\}_2\text{O}_6$  не вивчений.

Для з'ясування механізму літійової провідності в  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  та  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  нами досліджувались системи  $(\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x-y}\text{Na}_y)\text{Nb}_2\text{O}_6$  та  $(\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x-y}\text{Na}_y)\text{Ta}_2\text{O}_6$ , в яких по мірі заміщення іонів  $\text{Li}^+$  іонами  $\text{Na}^+$  відбувалось збільшення концентрації блокуючих вузлів у каналах провідності.

Швидкий іонний транспорт у ніобатах і титанатах лантану–літію створює можливості для їх практичного застосування як електролітних матеріалів. Дослідження процесів, які відбуваються при електрохімічній інтеркаляції літію в тверді розчини  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  і  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$  зі структурою дефектного перовскіту, виявить можливості використання даних систем як електродних матеріалів у різноманітних електрохімічних системах.

У процесі інтеркаляції збільшується кіль-

кість літію, що може привести до зміни заряду в підгратці титану (ніобію), а саме: відновлення іонів перехідних металів до нижчих ступенів окислення. Це може впливати як на структурні, так і на електрофізичні властивості вказаних систем. Тому цікавим є дослідження властивостей матеріалів як після інтеркаляції, так і після термообробки на повітрі інтеркальованих зразків, що супроводжується окисненням йонів  $\text{Nb}^{4+}$  ( $\text{Ti}^{3+}$ ).

Мета даної роботи — дослідження механізму літійової провідності в  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$  та  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{Ta}_2\text{O}_6$ , а також процесів, які відбуваються при електрохімічній інтеркаляції літію в  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  і  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ .

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.** Синтез зразків  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  та  $(\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y)\text{La}_{0.5}\{\text{Nb,Ta}\}_2\text{O}_6$  ( $y = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.43, 0.46, 0.48, 0.5$ ) проводили методом твердофазних реакцій. Як вихідні реагенти використовували  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ос.ч.,  $\text{La}_2\text{O}_3$  марки LO-1,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ос.ч. Методика синтезу детально описана в роботах [7, 8]. Зразки пресували в таблетки і проводили термообробку при температурі 970 К протягом 4 год для запобігання втрат лужних елементів при подальшій термообробці. Після помелу здійснювали другу термообробку при 1320 К протягом 2 год. Перед спіканням у перетерті, гомогенізовані у вибромліні в середовищі етанолу і висушені порошки вводили 5 %-й водний розчин ПВС як пластифікатор. Спресовані зразки ( $d = 14$  мм;  $p = 80$  МПа/см) спікаються при температурах 1470 — 1550 К протягом 2 год.

Для аналізу полікристалічних зразків на вміст літію до наважки тонко подрібненої кераміки додавали десятикратний надлишок  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  і сплавляли суміш 24 год на піщаній бані. Сплав

розчиняли в підкисленій воді. Аналіз розчину проводили за допомогою атомно-абсорбційного спектрометра SP-9 PaeUnicom (похибка не перевищувала 2 %).

Фазовий склад отриманих продуктів визначали методом рентгенофазового аналізу (РФА) (ДРОН-4,  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання; Ni-фільтр, дискретний режим з регулюванням кроку до  $\pm 0.01^\circ$ ; час експозиції кожної точки складав 6 с). Параметри елементарної комірки встановлювали методом повнопрофільного аналізу Рітвельда, використовуючи рентгенівські дані.

Інтеркаляцію літію проводили в боксі з інертною атмосферою. Як електроди застосовували електронно-променево напилений на мідні стержні Ni (0.3–0.5 мкм), з напресованим на них металічним Li. Залежність струму від часу досліджували в потенціостатичному режимі ( $U = 0.1$  В). Електрофізичні властивості вивчали для вихідних зразків, зразків після інтеркаляції та інтеркальованих зразків після відпалу.

Для вимірювання електрофізичних властивостей використовували зразки діаметром 12 мм, товщиною 1 мм. В якості електродів застосовували напилену електронно-променевим методом платину (0.5 мкм). Імпедансні дослідження проводили у діапазоні 100 Гц—1 МГц з допомогою аналізатора імпедансу 1260A Impedance / Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical). Визначення електричної еквівалентної схеми і значень її компонентів здійснювали за допомогою комп'ютерної програми Frequency Response Analyser 4.7.

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** У системах  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Ta}_2\text{O}_6$  та  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$  зростання об'єму елементарної комірки зі збільшенням вмісту натрію ( $y$ ) відбувається відповідно до правила Вегарда, оскільки іони літію заміщуються іонами натрію, які мають більший іонний радіус (рис. 1). У досліджуваних системах великі іони натрію не беруть участі в іонному транспорті. Іонна провідність визначається тільки рухом іонів  $\text{Li}^+$ . Як видно з рис. 2, характер літєвої провідності як функції концентрації натрію в цих системах різний.

У системі  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  в міру заміщення літію на натрій (росту  $y$ ) провідність спочатку змінюється незначно, але в районі  $y \sim 0.2$  різко (на 5–6 порядків) зменшується (рис. 2, крива 1) [4]. Це пояснюється тим, що іони натрію

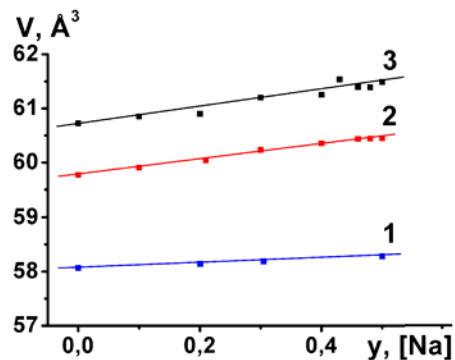


Рис. 1. Залежності об'єму елементарної комірки від концентрації натрію ( $y$ ) в системах  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  (1) [9],  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$  (2) та  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Ta}_2\text{O}_6$  (3).

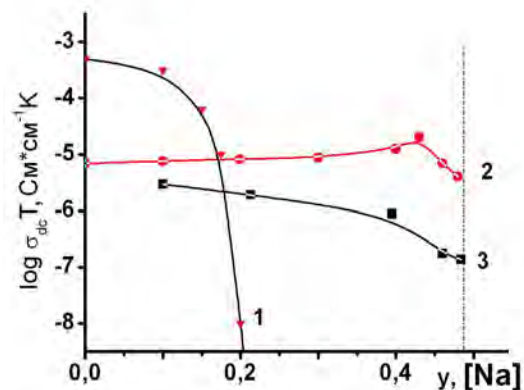


Рис. 2. Ізотерми питомої електропровідності в залежності від концентрації літію в системах  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  (1) [9],  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$  (2) та  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Ta}_2\text{O}_6$  (3) при 290 К.

блокують канали провідності для іонів  $\text{Li}^+$ . У цій системі характер провідності описується перколяційною моделлю [10].

Інший характер провідності спостерігається в системах  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$  та  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Ta}_2\text{O}_6$  (рис. 2, криві 2, 3). В ніобатах лантану–літію провідність не описується перколяційною моделлю. При будь-яких співвідношеннях іонів літію і натрію в системі  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$  міститься значна кількість структурних вакансій. Таку залежність провідності від концентрації натрію можна пояснити дією двох конкуруючих ефектів. Відомо, що провідність ( $\sigma$ ) пропорційна кількості носіїв заряду ( $n$ ), їх рухливості ( $\mu$ ) і заряду ( $q$ ) ( $\sigma = n \cdot \mu \cdot q$ ). В інтервалі  $0 \leq y \leq 0.43$  концентрація носіїв заряду (іонів лі-

Т а б л и ц я 1

Структурні параметри зразків систем  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  та  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 

| Зразок                                                | Стан зразка                             | a, Å      | c, Å     | V, Å <sup>3</sup> |
|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------|----------|-------------------|
| $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$          | Вихідні зразки                          | 5.475(5)  | 13.41(3) | 348.2(8)          |
|                                                       | Після інтеркаляції літію                | 5.483(9)  | 13.43(5) | 349.8(15)         |
|                                                       | Після окислення інтеркальованих зразків | 5.476(4)  | 13.41(2) | 348.3(6)          |
| $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ | Вихідні зразки                          | 3.898(3)  | 7.856(1) | 119.4(1)          |
|                                                       | Після інтеркаляції літію                | 3.9079(6) | 7.829(1) | 120.04(4)         |
|                                                       | Після окислення інтеркальованих зразків | 3.903(3)  | 7.829(2) | 119.3(1)          |

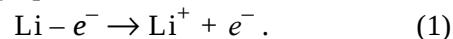
тію) зменшується. Проте, як випливає з рис. 1, у міру заміщення іонів літію іонами натрію зростає об'єм елементарної комірки і, отже, розмір каналів провідності, що сприяє збільшенню рухливості. У цьому інтервалі ( $0 \leq y \leq 0.43$ ) збільшення рухливості іонів літію приводить до зростання провідності. Однак при  $y > 0.43$  носіїв заряду (іонів літію) стає мало, що призводить до зниження провідності.

У випадку системи  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$  (рис. 2, крива 3) по мірі заміщення літію натрієм провідність зменшується. Відмінність залежності провідності від концентрації натрію в танталатах лантану–літію пов'язана зі значними втратами іонів лужних металів при спіканні кераміки  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$  ( $T_{\text{сп}} \sim 1700$  K). Це приводить до того, що в даній системі збільшення об'єму елементарної комірки при зростанні  $y$  не дає позитивного ефекту на провідність через малу кількість провідних іонів літію.

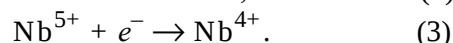
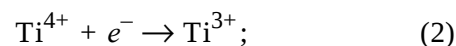
Порівнюючи три системи  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$  та  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  зі структурою дефектного перовскіту, можна побачити, що характер провідності у них різний: для ніобатів та танталатів, на відміну від титанатів, не спостерігається перколяційне обмеження. Це пов'язано як із особливостями структури (наявністю додаткової кількості вакансій та їх упорядкуванням), так і з технологічними особливостями (різними температурами спікання).

Інтеркаляцію літію проводили в зразки з номінальним складом  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  і  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ . При високотемпературному синтезі для досліджуваних систем спостерігаються втрати літію, що супроводжуються утворенням кисневих вакансій. Тому реальний склад матеріалів, що використовувалися для досліджень проце-

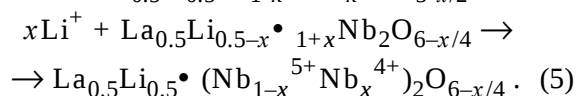
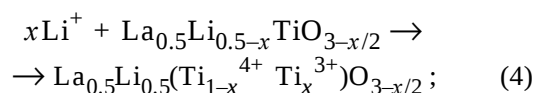
сів інтеркаляції, можна записати як  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{TiO}_{3-x/2}$  та  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x/4}$ . При цьому в підгратці літію утворюється  $x$  вакансій ( $\bullet$ ). При інтеркаляції літію в зразки відбувається заповнення іонами літію структурних вакансій, які утворилися внаслідок випаровування при високотемпературному синтезі. При цьому відбуваються наступні процеси. На границі літієвий електрод—зразок утворюються іони літію, які дифундують у зразок:



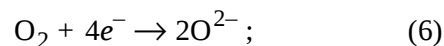
Для забезпечення умов електронейтральності при цьому частково повинні відновлюватися іони титану та ніобію:

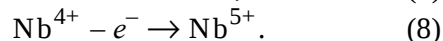
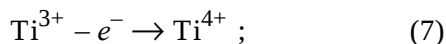


Іони літію будуть заповнювати утворені при синтезі вакансії згідно зі схемою:

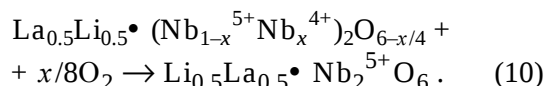
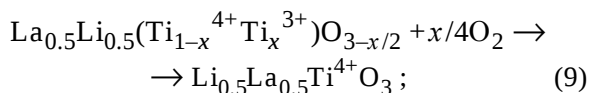


Після термообробки інтеркальованих зразків (окислення) в повітряній атмосфері в інтервалі температур 300—870 K протягом 6 год відбувається зменшення електронної провідності, обумовленої присутністю іонів  $\text{Ti}^{3+}$  та  $\text{Nb}^{4+}$ . Зразки темного кольору через наявність відновлених іонів титану та ніобію світлішають після термообробки у всьому об'ємі. Процеси, які відбуваються при термообробці, можна записати так:





У сумарному вигляді:



Об'єм елементарної комірки при інтеркаляції зразків збільшується (табл. 1), що обумовлено появою в інтеркальованих зразках іонів  $\text{Ti}^{3+}$  та  $\text{Nb}^{4+}$ , іонний радіус яких більший, ніж у іонів  $\text{Ti}^{4+}$  та  $\text{Nb}^{5+}$  відповідно. Окислення інтеркальованих зразків у повітряній атмосфері призводить до зменшення об'єму елементарної комірки в порівнянні з інтеркальованими зразками (табл. 1), що пов'язано з переходом  $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  та  $\text{Nb}^{4+} \rightarrow \text{Nb}^{5+}$ .

Опір інтеркальованого титанату лантану-літію істотно нижче, ніж у вихідного зразка (рис. 3, а), що пояснюється значним внеском у провідність електронної складової (табл. 2), зумовленої відновленням перехідних іонів (титану) в процесі інтеркаляції. Після окислення інтеркальованих зразків титанату лантану-літію має місце незначне збільшення опору в порівнянні з вихідною керамікою (до інтеркаляції). Це пов'язано з тим, що величина провідності йонів літію в  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x} \cdot 1/3-2x\text{TiO}_3$  пропорційна добутку концентрацій йонів та вакансій ( $n_c \cdot n_v$ ) [9]. У нашому випадку після окислення інтеркальованих зразків ( $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ ) зменшується кількість вакансій порівняно з вихідними зразками ( $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x} \cdot x\text{TiO}_3$ ), що обумовлює ріст опору (зменшення провідності (табл. 2)).

Т а б л и ц я 2

Значення електронної та іонної провідності зразків систем  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  та  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$

| Зразок                                                | $\sigma$ , $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ | Вихідні зразки      | Після інтеркаляції літію | Після окислення інтеркальованих зразків |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------|--------------------------|-----------------------------------------|
| $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$          | Електронна                                | $1.1 \cdot 10^{-9}$ | $2.4 \cdot 10^{-5}$      | $1.3 \cdot 10^{-9}$                     |
|                                                       | Іонна                                     | $3.1 \cdot 10^{-5}$ | $1.0 \cdot 10^{-4}$      | $1.9 \cdot 10^{-5}$                     |
| $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ | Електронна                                | $1.1 \cdot 10^{-9}$ | $2.0 \cdot 10^{-5}$      | $1.5 \cdot 10^{-9}$                     |
|                                                       | Іонна                                     | $0.5 \cdot 10^{-5}$ | $4.0 \cdot 10^{-4}$      | $3.8 \cdot 10^{-5}$                     |

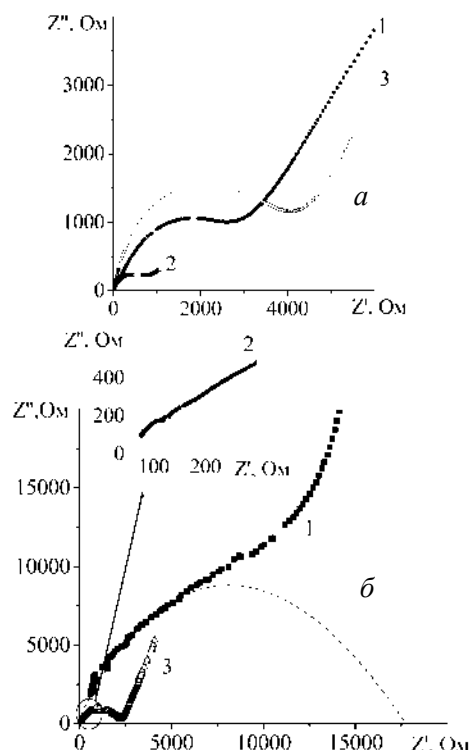


Рис. 3. Залежності комплексного імпедансу кераміки  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  (а) та  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (б) одразу після спікання (1); після інтеркаляції літію (2); інтеркальованої літієм після окислення (3).  $T = 320 \text{ K}$ .

Збільшення провідності в ніобатах лантану-літію після інтеркаляції теж зумовлено вкладом електронної складової (табл. 2, рис. 3, б). Однак електричні властивості літійпровідної кераміки досліджуваних систем титанатів та ніобітів лантану-літію після окислення (рис. 3, криві 3) відрізняються. В системі  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x} \cdot 4/3-2x\text{Nb}_2\text{O}_6$  при  $3x = 0.5$  існує велика кількість незайнятих вакансій. Однак для забезпечення умов електро нейтральності при інтеркаляції компенсуються тільки ті вакансії, які утворилися при високотемпературному синтезі. Подальшого збільшення вмісту літію не відбувається, оскільки в кристалі немає можливості компенсувати надлишковий заряд, який міг би бути внесений при подальшій інтеркаляції літію. Тому в інтеркальованому зразку  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x} \cdot 4/3-2x\text{Nb}_2\text{O}_6$  при  $3x = 0.5$  після завершення процесів інтеркаляції зберігається значна кількість вакансій, що сприяє іонному

транспорту інтеркальованого літію в даній системі, тоді як система  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\bullet_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ , що характеризується порівняно меншою кількістю вакансій, є менш сприятливою для руху іонів, додатково інтеркальованих у структуру, що викликає часткове їх блокування в кристалографічних позиціях перовскіту.

**ВИСНОВКИ.** Таким чином, показано, що у системах  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$  та  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Ta}_2\text{O}_6$  механізм йонної провідності, на відміну від  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\bullet_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ , не описується перколяційною моделлю. В системі  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$  з ростом  $y$  спостерігається проходження йонної провідності по іонах літію через максимум, що пояснюється дією двох конкуруючих факторів — збільшення об'єму елементарної комірки, яке супроводжується ростом мобільності іонів літію та зменшення концентрації іонів провідності (іонів літію). В той же час у системі  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Ta}_2\text{O}_6$  з ростом  $y$  спостерігається зменшення йонної провідності. Це пояснюється значними втратами літію під час високотемпературного синтезу, а також внаслідок заміщення іонів літію іонами натрію.

Визначено, що ріст провідності при інтеркаляції літію в  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{TiO}_{3-x/2}$  зумовлений збільшенням вкладу електронної складової в результаті окисно-відновних процесів. Встановлено, що зменшення провідності після окислення інтеркальованих зразків зумовлено зменшенням концентрації вакансій у порівнянні з вихідними зразками.

Показано, що відмінності електрофізичних властивостей  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$  і  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  після інтеркаляції можна пов'язати з особливостями структури перовскіту, а саме з наявністю великої кількості вакансій, а також структурних каналів міграції в ніобійвмісних системах, що сприяє йонному транспорту інтеркальованого літію в літійпровідному ніобаті лантану.

**РЕЗЮМЕ.** Показано, что в системах  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$  и  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Ta}_2\text{O}_6$  не наблюдается перколяционный механизм диффузии ионов лития. Исследованы структурные особенности и электрофизические свойства интеркалированных литием  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  и  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  со структурой дефектного перовскита. Установлено, что интеркалированный литий по-разному влияет на величину ионной проводимости титан- и ниобийсодержащих материалов. Определено, что это объясняется их структурными особенностями.

**SUMMARY.** In systems  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$  and  $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Ta}_2\text{O}_6$  no percolation transition is observed. The structural features and electrophysical properties of lithium-conducting compounds having defect perovskite structure based on  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  and  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  were studied. Intercalated lithium was found to differently influence ion conductance in titanium- and niobium-containing materials. This difference was found to arise from the structural features of the materials.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Вест А. Химия твердого тела / Пер. с англ. -М.: Мир, 1988. -С. 440—441.
2. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Неорг. материалы. -1987. -**23**, № 3. -С. 470—472.
3. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Журн. неорг. химии. -1987. -**32**, № 2. -С. 283—286.
4. Sanz J., Alonso J.A., Varez A. et al. // Scientific highlights chemistry and structure. -2003. -P. 34—35.
5. Gavrilenko O.N., Belous A.G., Kovalenko L.L., Pashkova Ye.V. // Materials and Manufacturing Processes. -2008. -**23**, № 6. -P. 607—610.
6. Белоус А.Г., Новосадова Е.Б., Дидух И.Р. и др. // Ионные расплавы и электролиты. -1986. -Вып. 4. -С. 68—73.
7. Bohnke O. // Solid State Ionics. -2008. -**179**, № 59. -P. 9—15.
8. Belous A., Pashkova E., Gavrilenko O. et al. // J. Europ. Ceram. Soc. -2004. -**24**, № 6. -P. 1301—1304.
9. Sanz J., Rivera A., Leon C. et al. // Mater. Res. Soc. Proc. -2003. -**756**. -P. EE2.31—EE2.36.
10. Rivera A., Leon C., Santamaria J. et al. // Chem Mater. -2002. -**14**, № 12. -P. 5148—5152.