

На правах рукописи

ШЕХТМАН Георгий Шаевич

КАТИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЁРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С
КАРКАСНЫМИ СТРУКТУРАМИ

Специальность 02.00.05 – Электрохимия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
доктора химических наук

Екатеринбург – 2015

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Интерес к твёрдым электролитам с проводимостью по катионам щелочных металлов обусловлен широкими возможностями их практического применения в различных электрохимических устройствах, таких как высокоэнергетические химические источники тока, термоэлектрические генераторы, сенсорные устройства для контроля состава различных жидких и газовых сред, ионные двигатели для космических объектов. С другой стороны, изучение твёрдых электролитов представляет интерес для теории в плане исследования условий возникновения суперионного состояния в твёрдых телах и механизма ионного транспорта в них, прогнозирования свойств твёрдых электролитов в зависимости от их состава, влияния различных факторов на параметры ионного переноса, связи ионной проводимости с кристаллической структурой.

Несмотря на прогресс, достигнутый в области синтеза новых твёрдых ионных проводников, большинство твёрдых электролитов с проводимостью по катионам щелочных металлов имеют недостатки, затрудняющие их практическое применение. Наиболее распространённые из них – это недостаточно высокая электропроводность, особенно при низких температурах, химическое взаимодействие с электродными материалами и атмосферой, низкое напряжение разложения, плохие керамические свойства, неудовлетворительная термостойкость, низкая температура плавления. Кроме того, потенциальные области применения и условия работы твёрдых электролитов настолько разнообразны, что создание универсального твёрдого электролита, который удовлетворял бы всем предъявляемым требованиям вряд ли возможно. Поэтому дальнейшие исследования, направленные на синтез новых твёрдых электролитов и исследование их свойств, остаются актуальными.

Среди кристаллических твёрдых электролитов в последнее время наиболее интенсивно изучаются материалы с каркасными структурами. Перспективность использования каркасных структур для получения материалов с быстрым ионным транспортом была теоретически обоснована и экспериментально подтверждена в [1-3].

В Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН в ходе работ по синтезу новых твёрдых электролитов с проводимостью по катионам щелочных металлов были получены фазы с каркасными структурами нескольких типов: твёрдые растворы со структурой, производной от γ -формы Li_3PO_4 ; твёрдые растворы на основе ортофосфатов A_3PO_4 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) со структурой типа антифлюорита и твёрдые растворы со структурами, производными от β -кристобалита на основе соединений AMO_2 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$). Предварительные опыты показали, что базисные соединения имеют довольно высокую ионную проводимость, которая может быть увеличена введением модифицирующих добавок. Поэтому систематическое исследование влияния кристаллохимических замещений различного типа на транспортные свойства базисных фаз с целью повышения их транспортных характеристик, несомненно, представляет интерес.

Цели и задачи работы

Целью работы являлись синтез новых твёрдых электролитов с проводимостью по катионам щелочных металлов и установление корреляций между их кристаллической структурой и транспортными свойствами для соединений с каркасными структурами трёх типов: $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, антифлюорита и β -кристобалита. Поставленная цель достигалась решением следующих задач:

1. Систематическое исследование влияния гетеровалентных замещений различного типа на кристаллическую структуру и транспортные свойства $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$, A_3PO_4 и AMO_2 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$) в широком интервале концентраций добавок и температур.
2. Исследование транспортных свойств твёрдых электролитов, полученных методами двойного допирования.

3. Детальное исследование кристаллической структуры базисных соединений и синтезированных на их основе твёрдых электролитов как при комнатной, так и при повышенных температурах.
4. Изучение влияния природы каркасообразующих и модифицирующих катионов на подвижность носителей тока в рассматриваемых структурах, выявление основных факторов, определяющих ионную проводимость.

Научная новизна

1. Синтезированы новые твёрдые электролиты, принадлежащие к структурным типам γ - Li_3PO_4 , антифлюорита и β -кристобалита, в 117 ранее не изучавшихся квазибинарных системах и исследованы их транспортные характеристики.
2. Исследованы электрические свойства литий - и калийпроводящих твёрдых электролитов, полученных двойным допированием Li_4SiO_4 , Li_4GeO_4 и KMO_2 ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$) в 14 разрезах тройных систем.
3. Впервые исследована температурная зависимость теплоёмкости твёрдых растворов на основе моноалюмината и моноферрита калия.
4. Впервые методом нейтронографии определена кристаллическая структура низкотемпературных модификаций ортофосфатов A_3PO_4 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).
5. Методом нейтронной дифракции с применением полнопрофильного анализа Ритвельда исследована кристаллическая структура KAlO_2 и KFeO_2 в широком интервале температур, охватывающем область существования как низко- так и высокотемпературных модификаций, а также твёрдых растворов системы KAlO_2 - TiO_2 .
6. Методом ЯМР установлена динамическая неоднородность катионов лития в твёрдых растворах на основе $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$.
7. Впервые проанализировано влияние массы подвижных катионов на электропроводность ориентационно разупорядоченных фаз.
8. Впервые рассмотрены зависимости транспортных характеристик твёрдых электролитов от коэффициентов поляризуемости катионов жёсткой решётки.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования зависимостей электропроводности твёрдых растворов на основе $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$, A_3PO_4 и AMO_2 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$) от температуры и концентрации допантов при гетеровалентных замещениях различного типа.
2. Результаты исследования транспортных свойств твёрдых электролитов со структурой, производной от $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ и твёрдых электролитов на основе KMO_2 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$), полученных двойным допированием.
3. Результаты детального исследования кристаллической структуры ортофосфатов A_3PO_4 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), алюмината и феррита калия (KAlO_2 и KFeO_2), твёрдых растворов $\text{K}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ и алюмината рубидия RbAlO_2 .
4. Результаты исследования влияния на транспортные свойства твёрдых растворов со структурой $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, антифлюорита и β -кристобалита природы каркасообразующих и модифицирующих катионов.

Практическая значимость работы

Лучшие из синтезированных твёрдых электролитов имеют ионную проводимость на уровне лучших мировых аналогов, что позволяет рекомендовать их для использования в различных электрохимических устройствах: химических источниках тока, термоэлектрических генераторах (твёрдые электролиты с литий- и калий-катионной проводимостью); ионных и ионно-плазменных двигателях для космических объектов (твёрдые электролиты с цезий-катионной проводимостью); устройствах для очистки натрия в охлаждающих контурах реакторов на быстрых нейтронах от образующихся примесей рубидия и цезия (твёрдые электролиты с рубидий- и цезий-катионной проводимостью); сенсорных устройствах для определения активности щелочных металлов в различных жидких и газовых средах, в качестве диафрагм для разделения анодного и катодного пространств при электролизе расплавленных солей. Широкий круг синтезированных твёрдых электролитов, имеющих высокую проводимость по ионам данного сорта, но различный химический состав, а также отличающихся типом и

концентрацией модифицирующих добавок, позволяет выбрать электролит с наиболее подходящими для работы в конкретных условиях эксплуатационными характеристиками.

Другой областью применения синтезированных твёрдых электролитов являются исследовательские цели, например, изучение термодинамики твердофазных реакций.

Данные по фазовым соотношениям в рассмотренных квазибинарных системах, значения электропроводности в зависимости от температуры и состава твёрдого электролита, а также результаты исследования кристаллической структуры базисных соединений могут использоваться как справочные материалы.

Апробация работы и публикации

Основное содержание работы отражено в 178 научных публикациях, в том числе 74 статья в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 5 статья в сборниках и 99 тезисах докладов российских и международных конференций. Получено 6 авторских свидетельств и патентов.

Результаты работы доложены и обсуждены на IV и V Уральских конференциях по высокотемпературной физической химии и электрохимии (Пермь, 1985; Свердловск, 1989), 37 Сессии Международного электрохимического общества (Вильнюс, 1986), IX и X Всесоюзных конференциях по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твёрдых электролитов (Свердловск, 1987; Екатеринбург, 1992), XI – XVI Российских конференциях по физической химии и электрохимии расплавленных и твёрдых электролитов (Екатеринбург, 1998, 2004, 2007, 2013; Нальчик, 2001, 2010), VII Всесоюзной конференции по электрохимии (Черновцы, 1988), I и II Всесоюзных совещаниях «Литиевые источники тока» (Новочеркасск, 1990; Саратов, 1992), Международной конференции «Химия твёрдого тела» (Одесса, 1990), III Всесоюзном симпозиуме «Твёрдые электролиты и их аналитическое применение» (Минск, 1990), III и IV

Международных симпозиумах по системам с быстрым ионным транспортом (Розендорф, 1991; Варшава, 1994), IV Европейской конференции по химии твёрдого тела (Дрезден, 1992), научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии» (Екатеринбург, 1993), III Совещании стран СНГ по литиевым ХИТ (Екатеринбург, 1994), XII Международной конференции по ионике твёрдого тела (Халкидики, 1999), Всероссийских конференциях «Химия твёрдого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2000, 2008), VII и VIII Международных Фрумкинских симпозиумах «Фундаментальная электрохимия и электрохимическая технология» (Москва, 2000, 2005), III Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (Москва, 2001), V – VII Международных конференциях «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» (Саратов, 2002, 2005, 2008;), VII – IX, XII Международных конференциях «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (Саратов, 2002; Екатеринбург, 2004, Уфа, 2006, Краснодар, 2012), II Семинаре СО РАН – УрО РАН «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика» (Екатеринбург, 2002), V – VII Семинарах СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2005, 2010; Екатеринбург, 2006), XII Международной конференции «Избранные проблемы современной физики» (Дубна, 2003), VII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003), III и V Европейским конференциям по нейтронографии (Монпелье, 2003; Прага, 2011), научно-практической конференции «Теория и практика электрохимических технологий. Современное состояние и перспективы» (Екатеринбург, 2003), IX Европейской конференции по дифракционному исследованию порошков (Прага, 2004), VII, IX – XII Международных совещаниях «Фундаментальные проблемы ионике твёрдого тела» (Черноголовка, 2004, 2008, 2010, 2012, 2014), IV Семинаре по исследованиям на импульсном спектрометре ИБР-2

(Дубна, 2005), XII и XIV Международных симпозиумах «Порядок-беспорядок и свойства оксидов» (Лоо, 2009, 2011), V и VII Российских конференциях «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 2009, 2011), Всероссийской молодёжной конференции «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2011), XXII Международном совещании «Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния (Гатчина, 2012).

Личный вклад автора

Все работы по синтезу исследованных материалов, изготовлению образцов, измерение их электропроводности, чисел переноса, теплоёмкости, термический анализ выполнены лично автором или при его непосредственном участии. Съёмку рентгенограмм проводили Б.Д.Антонов и С.В.Плаксин, нейтронографический анализ выполнен В.И.Ворониным, спектры ЯМР снимали А.П.Степанов и А.Л.Бузлуков, элементный анализ осуществлял Н.И.Москаленко, в интерпретации спектров КР принимал участие Ю.С.Поносов. В обсуждении результатов и подготовке публикаций принимал участие Е.И.Бурмакин. Проведённые исследования (частично) выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования «состав вещества».

Структура и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, основной части, включающей четыре главы, посвящённые методикам эксперимента, изложению результатов и их обсуждению, выводов, заключения и списка литературы. Материал изложен на 294 страницах, включая 174 рисунка, 54 таблицы и список литературы из 463 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы диссертации, выбор объектов исследования, сформулированы цель работы и задачи, решаемые для её достижения; отмечены научная новизна и практическая значимость

работы; приведены сведения о публикациях и апробации полученных результатов; указаны личный вклад автора, структура и объём диссертации.

В первой главе рассмотрены применяемые методики эксперимента. Оксидные соединения щелочных металлов, в особенности цезия, летучи при повышенных температурах. Поэтому, несмотря на принятые меры, можно было ожидать, что в результате длительных изотермических выдержек спечённые керамические образцы будут содержать меньшее количество щелочного металла по сравнению с исходными смесями. Элементный анализ ряда синтезированных образцов, выполненный атомно-эмиссионным методом, показал, что потеря оксидных соединений цезия при использованных условиях синтеза незначительна (таблица 1).

Таблица 1.

Результаты элементного анализа ортофосфата цезия и твёрдых растворов в системах $Cs_{3-x}P_{1-x}E_xO_4$ ($E = S, Cr, Mo, W$)

Анализируемый состав	Определяемый элемент	Данные анализа масс. %	Расчётное содержание, масс. %	Отношение экспериментально определённого содержания к расчётному, %
Cs_3PO_4	Cs	80,28	80,76	99,40
	P	6,23	6,27	99,36
$Cs_{2,8}P_{0,8}S_{0,2}O_4$	Cs	76,80	79,63	96,44
	P	5,23	5,30	98,64
	S	1,36	1,37	99,10
$Cs_{2,85}P_{0,85}Cr_{0,15}O_4$	Cs	74,69	79,42	94,04
	P	5,43	5,52	98,36
	Cr	1,59	1,63	97,22
$Cs_{2,85}P_{0,85}Mo_{0,15}O_4$	Cs	75,92	78,34	96,91
	P	5,39	5,44	98,98
	Mo	2,93	2,98	98,44

В работе использован комплекс современных взаимодополняющих методов исследования: измерение электропроводности на переменном токе в широком интервале температур, рентгенофазовый анализ, нейтронография порошков, выполненная как при комнатной, так и при повышенных

температурах, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния. Результаты, полученные различными методами, коррелируют между собой, что позволяет говорить об их достоверности.

Во второй главе представлены результаты исследования твёрдых электролитов со структурами, производными от γ - Li_3PO_4 или γ -твёрдых растворов. Литийпроводящие γ -твёрдые растворы образуются при замещении в Li_4SiO_4 и Li_4TiO_4 ионов кремния или титана (а в Li_4GeO_4 германия или лития) катионами более высоких степеней окисления. Особенностью этих твёрдых растворов является наличие жёсткого трёхмерного каркаса типа γ - Li_3PO_4 . Атомы кислорода находятся в состоянии sp^3 гибридизации и образуют прочные ковалентные связи с 4 катионами каркаса, а межузельные катионы лития слабо связаны с жёсткой решёткой и имеют высокую подвижность [3,4]. Наиболее известным представителем γ -твёрдых растворов является LISICON [3]. Недавно было показано, что гетеровалентные замещения (ГВЗ) в дигерманате лития $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ сопровождаются образованием фаз, кристаллическая структура которых близка структуре γ -твёрдых растворов в системах на основе Li_4GeO_4 . Это давало основание полагать, что фазы, производные от $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$, будут обладать повышенной литий-катионной проводимостью, вследствие этого нами было предпринято подробное исследование кристаллической структуры и электропроводности твёрдых растворов на основе дигерманата лития. Исследовались ГВЗ двух типов. В первом случае литий частично замещался двух- или трёхзарядными катионами по схемам соответственно $2\text{Li}^+ \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{V}_{\text{Li}}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Zn}$) и $3\text{Li}^+ \rightarrow \text{M}^{3+} + 2\text{V}_{\text{Li}}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$). Во втором – германий замещали пяти- или шестизарядными катионами в соответствии со схемами $\text{Li}^+ + \text{Ge}^{4+} \rightarrow \text{Z}^{5+} + \text{V}_{\text{Li}}$ ($\text{Z} = \text{P}, \text{V}$) и $2\text{Li}^+ + \text{Ge}^{4+} \rightarrow \text{E}^{6+} + 2\text{V}_{\text{Li}}$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). В обоих случаях введение добавок сопровождается образованием твёрдых растворов двух типов: в области относительно

небольших содержаний добавок твёрдые растворы сохраняют моноклинную структуру исходного дигерманата лития, при более высоких концентрациях образуются орторомбические твёрдые растворы. Сопоставление рентгенограмм последних с рентгенограммами γ -фаз на основе Li_4GeO_4 показало, что структуру орторомбических твёрдых растворов на основе $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ можно рассматривать как производную $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, однако с большими искажениями по сравнению с γ -твёрдыми растворами лисиконового ряда.

Твёрдые растворы с орторомбической структурой в системах на основе $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ имеют высокую литий-катионную электропроводность в низкотемпературной области при довольно низкой энергии активации проводимости. Транспортные характеристики твёрдых электролитов системы $\text{Li}_{6-2x}\text{Zn}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ приведены в качестве примера на рис. 1.

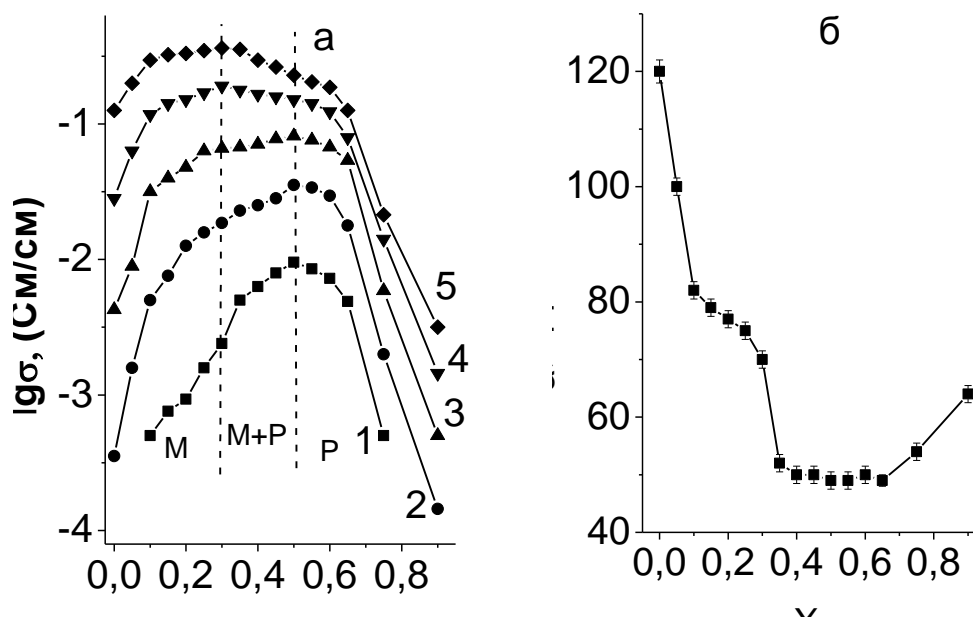


Рис. 1. Изотермы удельной электропроводности (а) и концентрационная зависимость энергии активации (б) твёрдых электролитов $\text{Li}_{6-2x}\text{Zn}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ М – моноклинная фаза, Р – орторомбическая фаза.

Структурные формулы орторомбических твёрдых растворов на основе $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ можно записать в виде $\text{Li}_{1-nx}[\text{Li}_{5-x}\text{Me}(\text{M})_x\text{Ge}_2\text{O}_7]$ (ГВЗ первого типа) или $\text{Li}_{1-nx}[\text{Li}_5\text{Ge}_{2-x}\text{Z}(\text{E})_x\text{O}_7]$ (ГВЗ второго типа). n – разница зарядов

модифицирующего катиона и соответственно лития или германия. Выражение в квадратных скобках отвечает жёсткому каркасу структуры типа $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, а Li_{1-nx} – межузельные катионы лития, слабо связанные с каркасом и имеющие высокую подвижность. Поскольку количество межузельных ионов Li^+ (1-nx на формульную единицу) уменьшается с увеличением содержания модифицирующих катионов (т.е. величиной «x»), максимальная проводимость во всех исследованных системах отвечает нижним концентрационным границам образования орторомбических твёрдых растворов (рис.1а). При дальнейшем увеличении содержания добавок электропроводность снижается в результате уменьшения концентрации носителей тока при практически постоянной энергии активации (рис.1б). Определив положение границ однофазных областей орторомбических твёрдых растворов, можно оценить максимальное количество межузельных катионов лития на формульную единицу твёрдого раствора (табл.2). Как видно, в случае замещения лития двух- и трёхзарядными катионами можно отметить тенденцию к сдвигу границы в область меньших концентраций добавки с увеличением радиуса допанта.

Таблица 2

Максимальное количество межузельных катионов Li^+ на формульную единицу и радиусы модифицирующих катионов в орторомбических твёрдых растворах $\text{Li}_{1-nx}[\text{Li}_{5-x}\text{Me}(\text{M})_x\text{Ge}_2\text{O}_7]$ и $\text{Li}_{1-nx}[\text{Li}_5\text{Ge}_{2-x}\text{Z}(\text{E})_x\text{O}_7]$

Модифицирующий катион (Me^{2+} , M^{3+} , Z^{5+} , E^{6+})	Максимальное количество межузельных катионов лития (1-nx)	Радиус модифицирующего катиона, Å
Mg^{2+}	0,4	0,71
Zn^{2+}	0,5	0,74
Al^{3+}	0,4	0,53
Ga^{3+}	0,5	0,61
Fe^{3+}	0,5	0,63
P^{5+}	0,6	0,31
V^{5+}	0,6	0,495
S^{6+}	0,5	0,26
Cr^{6+}	0,5	0,40
Mo^{6+}	0,6	0,55
W^{6+}	0,5	0,56

Энергия активации проводимости в системах с ГВЗ в литиевой подрешётке с ростом размера модифицирующего катиона уменьшается (рис.2а), а в системах с ГВЗ в подрешётке германия проходит через минимум, приходящийся на ион ванадия (рис.2б).

В таблице 3 приведены максимальные значения удельной электропроводности орторомбических твёрдых электролитов при 400°C и энергии активации их проводимости. Как видно, максимальную литий-катионную проводимость имеют твёрдые растворы, образующиеся при допировании дигерманата лития ионами V^{5+} и P^{5+} , т.е. в тех случаях, когда максимальна концентрация межузельных катионов лития ($n = 0,6$ на формульную единицу, таблица 2), а размер модифицирующего катиона оптимален (V^{5+}) или близок к таковому (P^{5+} , рис.2 б). Напротив, если ионный радиус модифицирующего катиона далёк от оптимального значения ($E = S^{6+}$, рис.2 б) или количество носителей тока меньше, чем в других системах ($Me = Mg$, $n = 0,4$, таблица 2) проводимость минимальна (таблица 3).

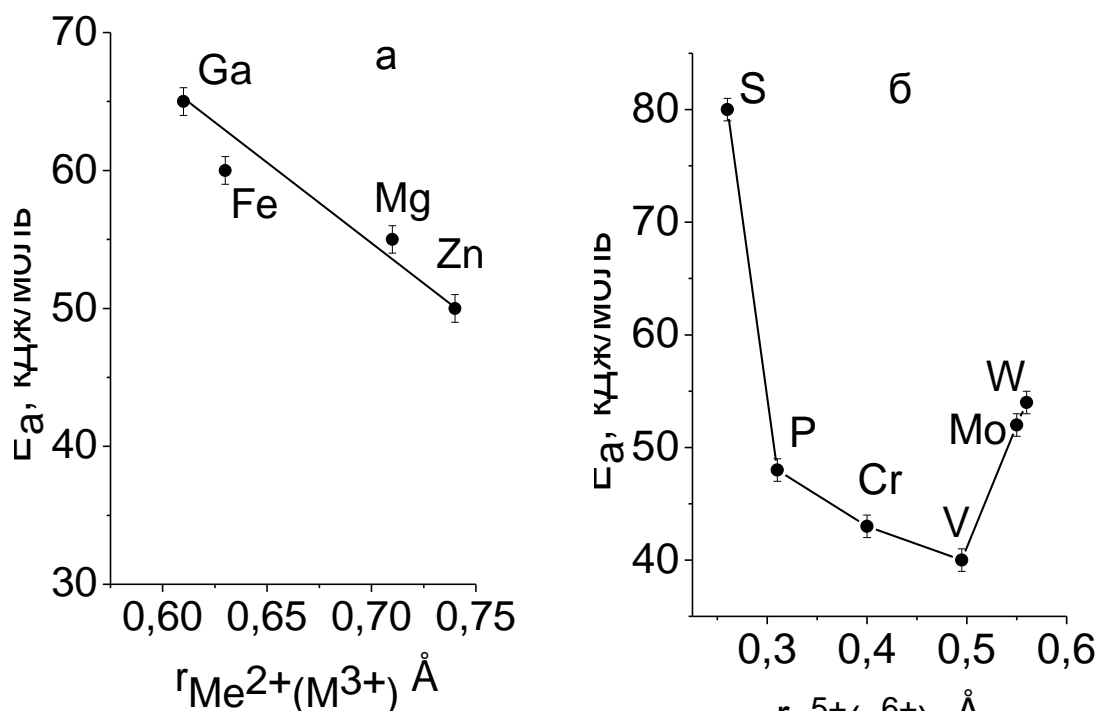


Рис. 2. Зависимости энергии активации проводимости орторомбических твёрдых растворов на основе $Li_6Ge_2O_7$ от радиуса модифицирующего катиона, а – ГВЗ в подрешётке лития; б – ГВЗ в подрешётке германия.

Таблица 3

Транспортные характеристики орторомбических твёрдых растворов на основе $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$

Твёрдый электролит	σ_{400} , См/см	E_a , кДж/моль
$\text{Li}_{6-x}\text{Ge}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$	$6,3 \times 10^{-2}$	$40 \pm 0,2$
$\text{Li}_{6-x}\text{Ge}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$	$5,6 \times 10^{-2}$	$48 \pm 0,3$
$\text{Li}_{6-2x}\text{Ge}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_7$	$2,5 \times 10^{-2}$	$43 \pm 0,2$
$\text{Li}_{6-2x}\text{Ge}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$	$2,5 \times 10^{-2}$	$52 \pm 0,3$
$\text{Li}_{6-3x}\text{Ga}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$	$2,5 \times 10^{-2}$	$65 \pm 0,5$
$\text{Li}_{6-2x}\text{Ge}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_7$	$2,0 \times 10^{-2}$	$54 \pm 0,3$
$\text{Li}_{6-2x}\text{Zn}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$	10^{-2}	$50 \pm 0,4$
$\text{Li}_{6-3x}\text{Fe}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$	$7,9 \times 10^{-3}$	$60 \pm 0,2$
$\text{Li}_{6-3x}\text{Al}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$	$5,3 \times 10^{-3}$	$53 \pm 0,3$
$\text{Li}_{6-2x}\text{Mg}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$	$3,2 \times 10^{-3}$	$55 \pm 0,8$
$\text{Li}_{6-2x}\text{Ge}_{2-x}\text{S}_x\text{O}_7$	$2,5 \times 10^{-3}$	$80 \pm 0,6$

С понижением температуры γ -твёрдые растворы претерпевают фазовый переход второго рода, который происходит в интервале $\sim 400\text{-}550^\circ\text{C}$ и выражается в увеличении энергии активации. Такое поведение характерно как для орторомбических твёрдых растворов на основе $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$, так и для γ -твёрдых растворов на основе Li_4SiO_4 и Li_4GeO_4 . Для понимания процессов, происходящих при таких фазовых переходах, была изучена кристаллическая структура двух твёрдых электролитов: $\text{Li}_{3,75}\text{Ge}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{O}_4$ (I) и $\text{Li}_{3,70}\text{Ge}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{O}_4$ (II). Оба электролита представляют собой γ -твёрдые растворы. Исследование выполнено методом нейтронной дифракции при 25 и $\sim 600^\circ\text{C}$. Расчёт показал, что все рефлексы индицируются в орторомбической пространственной группе $Pnma$ с близкими параметрами элементарной ячейки. Как в случае электролита I, так и в случае электролита II, при переходе в высокотемпературную модификацию жёсткий каркас структуры практически не меняется, но заметно изменяются степени заполнения позиций Li3 и Li4, которые занимают подвижные катионы лития (таблица 4). При этом изменение происходит в сторону выравнивания степеней заполнения, что означает увеличение равнодоступности этих позиций для катионов лития и сопровождается снижением энергетического

барьера для миграции катионов Li^+ и уменьшением энергии активации проводимости (рис.3).

Таблица 4

Заселённость октаэдрических позиций ионами Li^+ в твёрдых электролитах $\text{Li}_{3,75}\text{Ge}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{3,70}\text{Ge}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{O}_4$ при 25 и 575°C

Атом	Позиция	Заселённость			
		$\text{Li}_{3,75}\text{Ge}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{O}_4$		$\text{Li}_{3,70}\text{Ge}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{O}_4$	
		25°C	575°C	25°C	575°C
Li3	4c	0,25	0,33	0,16	0,36
Li4	8d	0,49	0,42	0,54	0,34

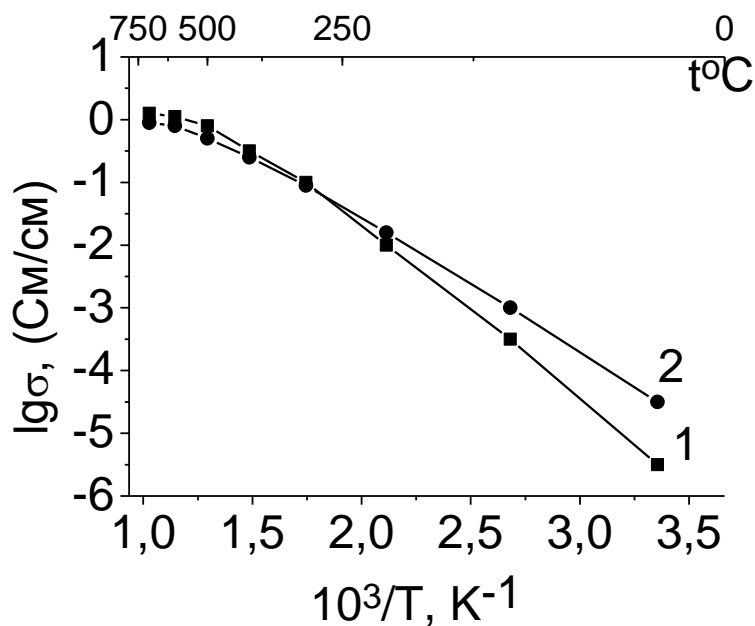


Рис.3. Температурные зависимости удельной электропроводности твёрдых электролитов $\text{Li}_{3,75}\text{Ge}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{O}_4$ (1) и $\text{Li}_{3,70}\text{Ge}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{O}_4$ (2).

Полученные данные о кристаллической структуре и электропроводности литийпроводящих твёрдых электролитов со структурами, производными от $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, говорят о том, что вторым, после концентрации подвижных катионов Li^+ , по значению фактором, определяющим транспортные свойства таких электролитов, является

геометрический фактор. Это даёт основание полагать, что, варьируя средний радиус катионов жёсткой решётки, можно оптимизировать соотношение размеров каналов миграции и подвижных ионов, что должно привести к увеличению подвижности носителей тока и повышению электропроводности. Для управления размером каналов миграции перспективным представляется метод двойного допирования, т.е. введения в решётку базисного соединения модифицирующих катионов двух типов. При этом гетеровалентное замещение может сочетаться с изовалентным, а возможен вариант, когда обе добавки являются гетеровалентными. В первом случае концентрацию подвижных катионов лития задавали гетеровалентным замещением катионов кремния или германия в $\text{Li}_4\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_4$ пяти – или шестизарядными ионами или катионов лития в Li_4GeO_4 трёхзарядными ионами. Кроме того, часть одних четырёхзарядных ионов замещали другими (изовалентное замещение). Таким образом, были синтезированы и исследованы следующие твёрдые электролиты: $0,7\text{Li}_4\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4 \cdot 0,3\text{Li}_2\text{SO}_4$ (1); $0,6\text{Li}_4\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4 \cdot 0,4\text{Li}_3\text{PO}_4$ (2); $0,9\text{Li}_4\text{Ge}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_4 \cdot 0,1\text{Li}_2\text{SO}_4$ (3); $\text{Li}_{3,75}\text{Ge}_{0,75-x}\text{Zr}_x\text{P}_{0,25}\text{O}_4$ (4), $\text{Li}_{3,75}\text{Ge}_{0,75-x}\text{Zr}_x\text{V}_{0,25}\text{O}_4$ (5). Li_4SiO_4 , будучи термодинамически нестабильным в контакте с литием, тем не менее, более устойчив к действию сильных восстановителей по сравнению с ортогерманатом лития. Следовательно, кинетическая устойчивость Li_4GeO_4 к литию может быть увеличена частичным замещением германия на кремний. Электропроводность по мере замещения германия на кремний плавно уменьшается (рис. 4), что объясняется уменьшением размеров каналов миграции катионов Li^+ . Таким образом, частичное замещение германия на кремний, незначительно снижая проводимость, может оказать положительное влияние на устойчивость твёрдых электролитов к расплавленному литию.

Для катиона Zr^{4+} в отличие от Si^{4+} и Ge^{4+} не характерна тетраэдрическая координация по кислороду, поэтому растворимость Li_4ZrO_4 в Li_4SiO_4 и Li_4GeO_4 не превышает 5 мол.%. Тем не менее было показано, что даже добавки ZrO_2 в количестве ~ 1 мол.% улучшают механические свойства

и химическую стойкость литийпроводящих твёрдых электролитов. Как видно из изотерм электропроводности (рис.5), введение в исходный электролит

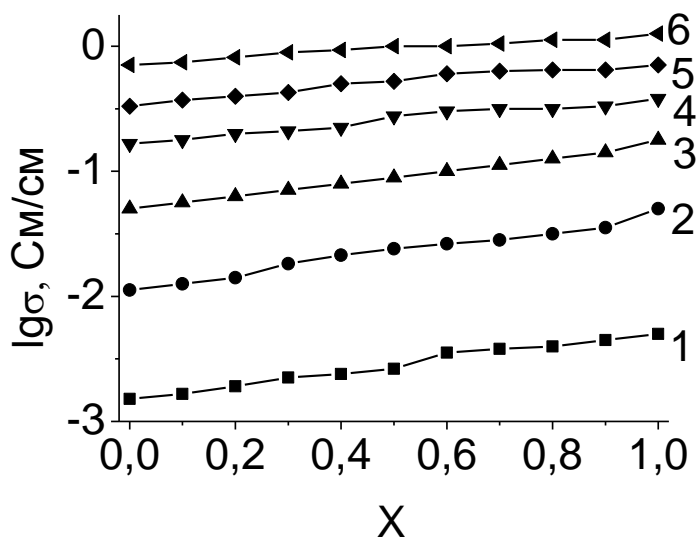


Рис.4. Изотермы удельной электропроводности твёрдых электролитов $0,7\text{Li}_4\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4 \cdot 0,3\text{Li}_2\text{SO}_4$. 1 – 200; 2 – 300; 3 – 400; 4 – 500; 5 – 600; 6 – 700°C.

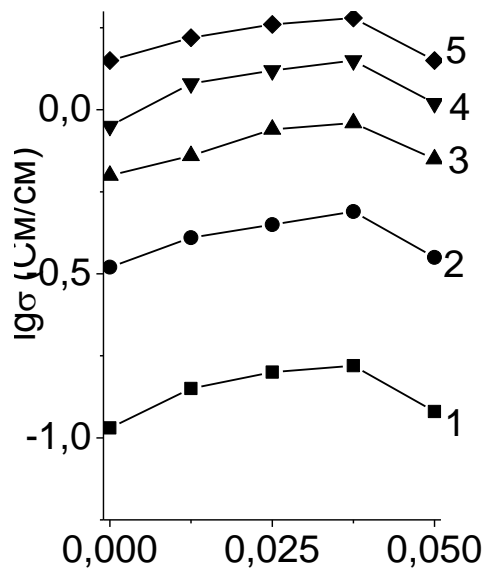


Рис.5. изотермы удельной электропроводности твёрдых электролитов $\text{Li}_{3,75}\text{Ge}_{0,75-x}\text{Zr}_x\text{V}_{0,25}\text{O}_4$ (a), 1 – 300; 2 – 400; 3 – 500; 4 – 600; 5 – 700°C.

добавки циркония приводит к заметному возрастанию электропроводности во всем исследованном температурном интервале (300-700°C), что, скорее всего, является следствием увеличения размеров каналов миграции катионов

лития. Максимум электропроводности отвечает максимальной растворимости циркония. Наиболее электропроводный состав, $\text{Li}_{3,75}\text{Ge}_{0,713}\text{Zr}_{0,037}\text{V}_{0,25}\text{O}_4$, имеет электропроводность $1,8 \times 10^{-1}$ См/см при 300°C , $1,4$ См/см при 600°C , тогда как соответствующие значения для исходного твердого электролита составляют $1,2 \times 10^{-1}$ и $1,05$ См/см. Такое возрастание, учитывая малое содержание введенной добавки циркония, безусловно, следует считать существенным. Энергия активации проводимости в низкотемпературной области при замещении германия на цирконий в ванадийсодержащих электролитах снижается от $46,0$ ($x = 0$) до $37,7$ кДж/моль ($x = 0,0375$), что говорит об увеличении подвижности катионов лития.

Размеры каналов миграции не единственный фактор, изменяющийся при изовалентных замещениях. При этом меняется также ковалентность жёсткой решётки, а значит и прочность связи подвижных катионов с анионами кислорода. Однако цирконий имеет меньшую, по сравнению с германием, электроотрицательность (соответственно $1,3$ и $1,7$ [5]). Следовательно, замещение Ge^{4+} на Zr^{4+} должно сопровождаться понижением степени ковалентности каркаса, а значит уменьшением подвижности носителей тока и увеличением энергии активации проводимости, а не уменьшением, как это имеет место в действительности. Это обстоятельство говорит о том, что влияние на электрические свойства γ -твёрдых растворов размерного фактора превалирует над влиянием прочности связи подвижных ионов Li^+ с жёстким каркасом.

При двойном гетеровалентном допировании изменяется и размер каналов миграции, и концентрация носителей тока. Из твёрдых электролитов, полученных двойным гетеровалентным допированием, наиболее интересные результаты получены в системе $\text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$. $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ имеет структуру, близкую Li_3PO_4 , поэтому в указанной системе можно было ожидать образования достаточно широких областей γ -твёрдых растворов. При этом, исходя из значений ионных радиусов [6], предполагалось, что при образовании твёрдых растворов цинк будет замещать катионы лития, а

фосфор – германия. Твёрдый раствор, содержащий 95 мол.% Li_4GeO_4 и 5 мол. % $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$, имеет электропроводность 9×10^{-2} См/см при энергии активации 32,5 кДж/моль, что находится на уровне LISICONa. Для данного электролита было проведено исследование кристаллической структуры методом высокотемпературной нейтронографии и показано, что его высокая литий-катионная проводимость связана с присутствием ионов лития в частично заполненных октаэдрических позициях. Методом спектроскопии ЯМР показана динамическая неоднородность катионов лития, которая объясняется различной подвижностью лития в тетраэдрических позициях каркаса и внекаркасных катионов лития в октаэдрических позициях: при $\sim 230^\circ\text{C}$ в спектре образца присутствуют две пары квадрупольных сателлитов, которые становятся видны при большом усилении сигнала (рис. 6). Наличие сателлитных линий указывает на то, что в решётке остаются неподвижные

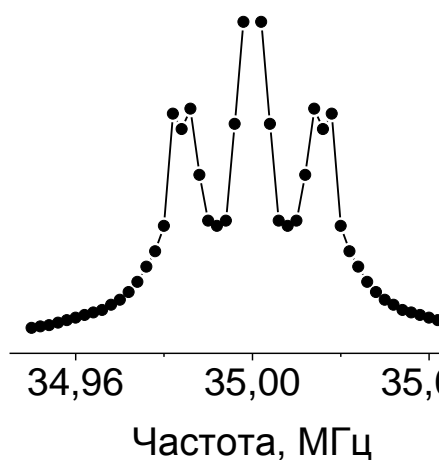


Рис. 6. Спектр ЯМР ^7Li твердого электролита $0,95\text{Li}_4\text{GeO}_4 \cdot 0,05\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$, $t = 229^\circ\text{C}$

катионы лития, и их позиции неэквивалентны. При дальнейшем повышении температуры центральные линии спектров ещё более сужаются, а сателлитные – исчезают. Это говорит о том, что при высоких температурах в диффузионном движении с частотами выше 10^4 Гц участвуют уже все ионы лития, что, однако, не означает их равного вклада в электропроводность.

В третьей главе представлены результаты исследования твёрдых электролитов со структурой, производной от антифлюорита, на основе ортофосфатов калия, рубидия и цезия, обладающих проводимостью по соответствующим щелочным катионам. Все три ортофосфата существуют в двух кристаллических модификациях. Их высокотемпературные β -модификации изоструктурны и имеют каркасную ГЦК решётку типа γ - Na_3PO_4 , которую можно рассматривать как производную структуры антифлюорита [7]. В соответствии с этим структурную формулу β -форм ортофосфатов A_3PO_4 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) можно записать в виде $\text{A}[\text{A}_2\text{PO}_4]$, где формула в квадратных скобках отражает состав антифлюоритного каркаса, а A , вынесенный за скобки, представляет собой межузельные относительно каркаса катионы калия, рубидия или цезия. Последние характеризуются большим расстоянием $\text{A} - \text{O}$, по сравнению с ионами A^+ , входящими в антифлюоритный каркас структуры и связаны с ним менее прочно.

Данные о кристаллической структуре низкотемпературных γ -модификаций в литературе отсутствуют. Проведённое нами нейтронографическое исследование показало, что γ -модификации ортофосфатов калия, рубидия и цезия изоструктурны и имеют орторомбическую решётку, пространственная группа $Pnma$.

Все три ортофосфата имеют довольно высокую для индивидуальных соединений щелочнокатионную проводимость: $(1-2) \times 10^{-4}$ См/см при 350°C , $(4-6) \times 10^{-2}$ См/см при 700°C . При переходе в β -форму значительно снижается энергия активации. Кроме того, в области существования как низко-, так и высокотемпературных форм энергия активации уменьшается с увеличением размера щелочного катиона (рис.7) Это уменьшение объясняется тем, что с увеличением порядкового номера щелочного металла уменьшается прочность его связи с кислородом.

В работе исследованы кристаллическая структура и транспортные свойства твёрдых растворов, образующихся при замещении в базисных

ортофосфатах щелочных ионов двух-, трёх- и четырёхзарядными катионами, а также фосфора шестизарядными катионами.

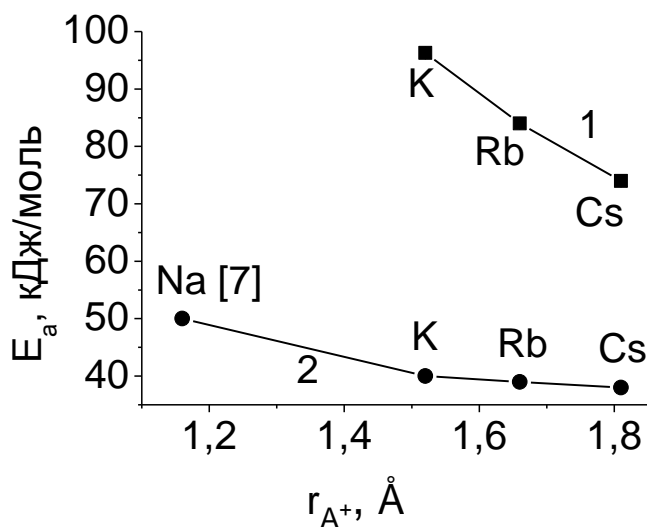


Рис.7. Зависимости энергии активации проводимости ортофосфатов A_3PO_4 ($A = Na, K, Rb, Cs$) от радиуса катиона A^+ ; 1 – низкотемпературная область, 2 – высокотемпературная область.

Замещение катионов щелочного металла или фосфора ионами более высоких степеней окисления в большинстве случаев сопровождается стабилизацией β -модификаций A_3PO_4 при комнатной температуре, на кривых ДТА с увеличением содержания добавок наблюдается последовательное смещение пика, отвечающего $\gamma \leftrightarrow \beta$ переходу, в низкотемпературную область (рис. 8). Электропроводность при введении добавок резко возрастает (см. в качестве примера – рис.9), достигая 10^{-2} См/см при $300^\circ C$, 10^{-1} См/см при $600^\circ C$. Главными причинами высокой ионной проводимости рассматриваемых твёрдых электролитов являются образование вакансий щелочного металла и стабилизация структуры β - A_3PO_4 .

При исследовании электропроводности твёрдых электролитов со структурой, производной от антифлюорита, в их поведении был выявлен ряд особенностей. Так, для твёрдых растворов, полученных замещением в K_3PO_4 фосфора элементами шестой группы Периодической системы, было установлено, что в пределах однофазных областей β -твёрдых растворов энергия активации проводимости увеличивается в ряду $S \rightarrow Cr \rightarrow Mo \rightarrow W$, а

в каждой из рассматриваемых систем – с увеличением содержания E^{6+} (рис.10). Такое поведение дало основание отнести ортофосфат калия к

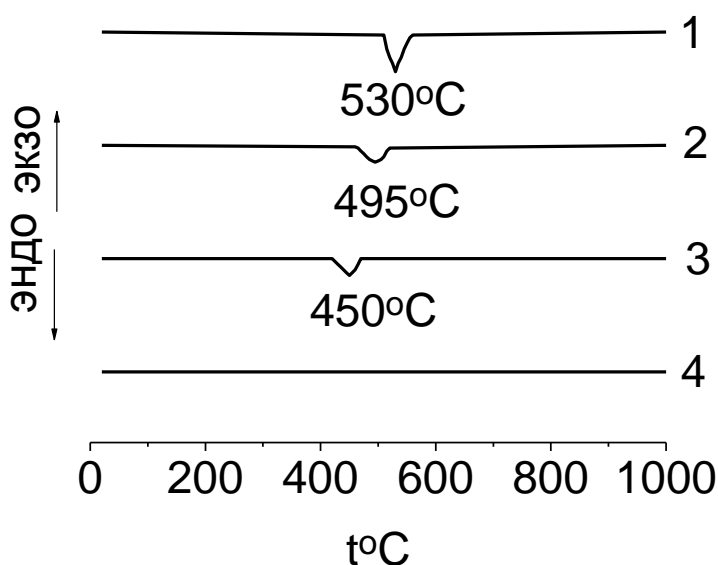


Рис. 8. Кривые ДТА (сняты при нагреве) ортофосфата калия (1) и твёрдых электролитов $K_{3-3x}In_xPO_4$ при $x = 0,025(2)$; $0,050(3)$; $0,075(4)$.

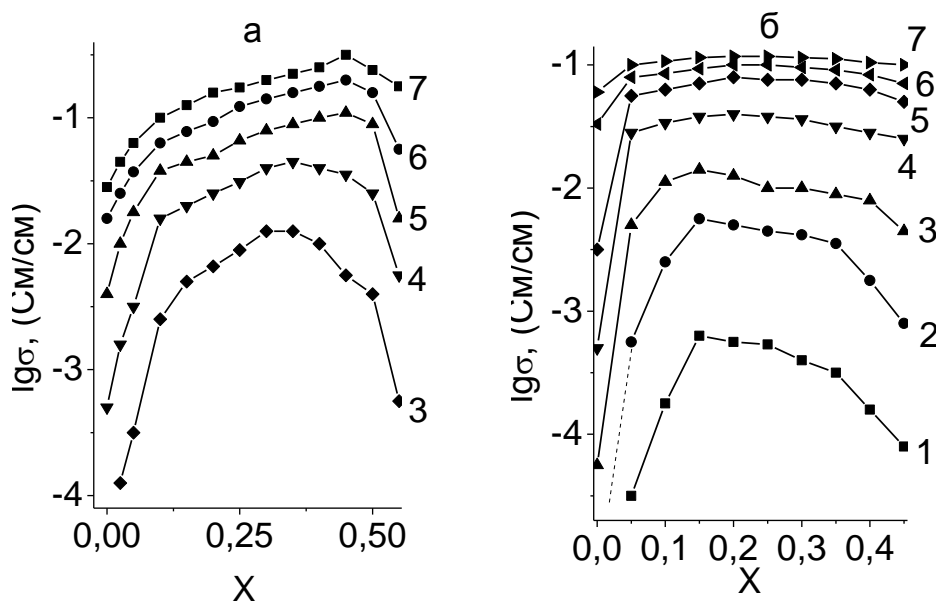


Рис.9. Изотермы удельной электропроводности твёрдых электролитов в системах $K_{3-2x}Cd_xPO_4$ (а) и $Cs_{3-x}P_{1-x}S_xO_4$ (б). 1 – 200; 2 – 250; 3 – 300; 4 – 400; 5 – 500; 6 – 600; 7 – 700°C

ориентационно разупорядоченным фазам. Аналогичное возрастание энергии активации проводимости при замещении фосфора шестизарядными катионами от серы к вольфраму было обнаружено также для ортофосфата цезия (рис.11). Кроме того, высокотемпературное нейтронографическое

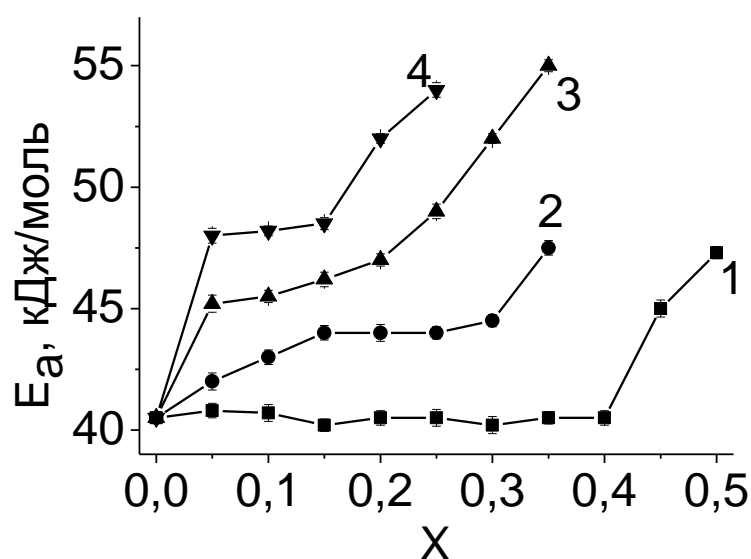


Рис.10 Концентрационные зависимости энергии активации проводимости твёрдых электролитов в системах $K_{3-x}P_{1-x}E_xO_4$ E = S(1), Cr(2), Mo(3), W(4).

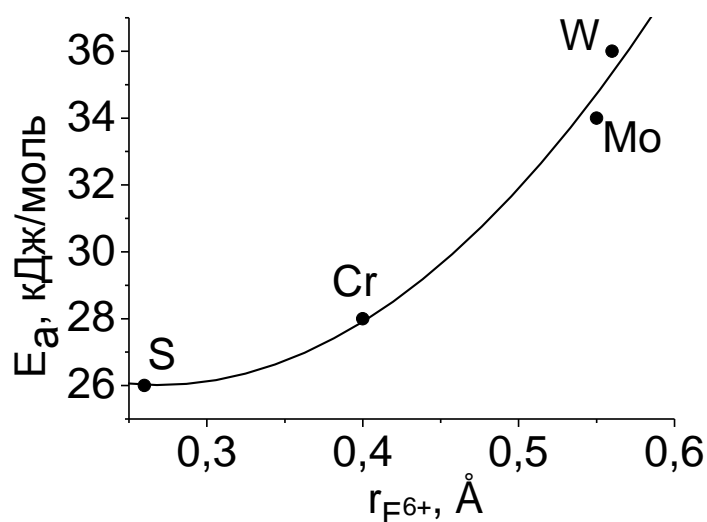


Рис.11 Зависимость энергии активации проводимости твёрдых электролитов $Cs_{2,75}P_{0,75}E_{0,25}O_4$ (E = S, Cr, Mo, W) от радиуса E^{6+}

исследование Cs_3PO_4 показало, что идеальная модель кристаллической структуры его β -формы недостаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными, лучшая сходимость расчёта и эксперимента была достигнута при допущении ориентационного разупорядочения, связанного с вращением тетраэдров $[PO_4]$ (рис.12).

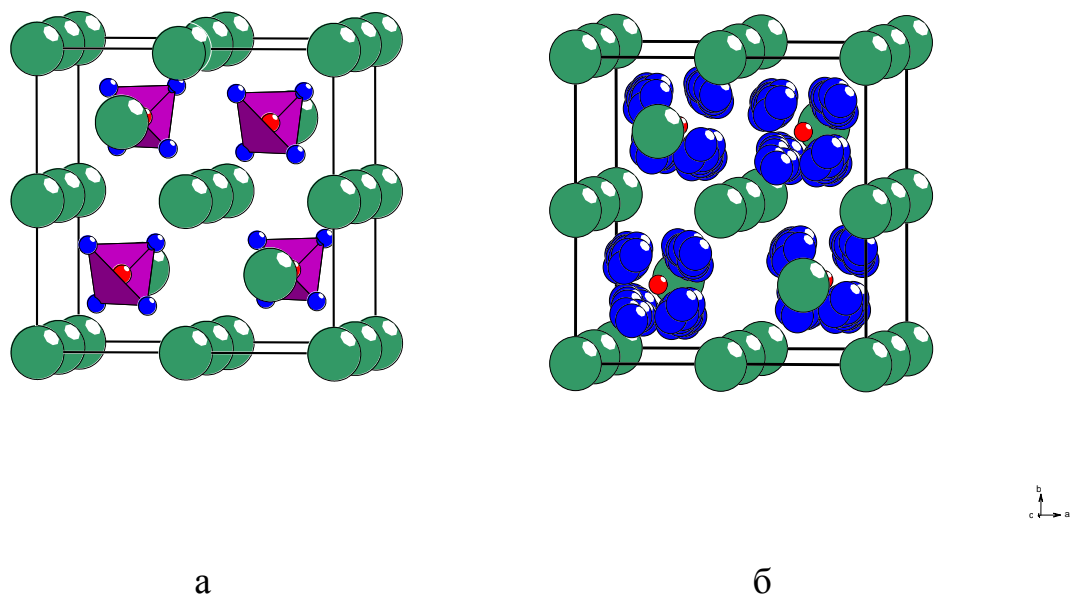


Рис.12. Кристаллическая структура высокотемпературной формы Cs_3PO_4 ; а – идеальная модель; б – модель, учитывающая ориентационное разупорядочение тетраэдров $[\text{PO}_4]$. Зелёные кружки – катионы Cs^+ , красные – катионы фосфора, синие – анионы кислорода.

При рассмотрении твёрдых электролитов с проводимостью по крупным щелочным катионам, таким как K^+ , Rb^+ , Cs^+ , логично предположить, что на подвижность носителей тока будет оказывать существенное влияние размерный фактор, а, следовательно, и размер модифицирующих ионов. Действительно, в случае введения в K_3PO_4 трёх- и четырёхзарядных катионов энергия активации проводимости уменьшается с увеличением ионного радиуса допанта (рис.13). Однако при допировании ортофосфата калия двухзарядными катионами корреляции между энергией активации проводимости и размером иона Me^{2+} не наблюдается (рис.14). Наиболее вероятная причина этого заключается в том, что в суммарный ионный транспорт в данном случае вносит вклад перенос по механизму «зубчатого колеса», который реализуется в ориентационно разупорядоченных фазах [8]. Обычный перескоковый механизм проводимости при этом также сохраняется, так что механизм «зубчатого колеса» является не единственным

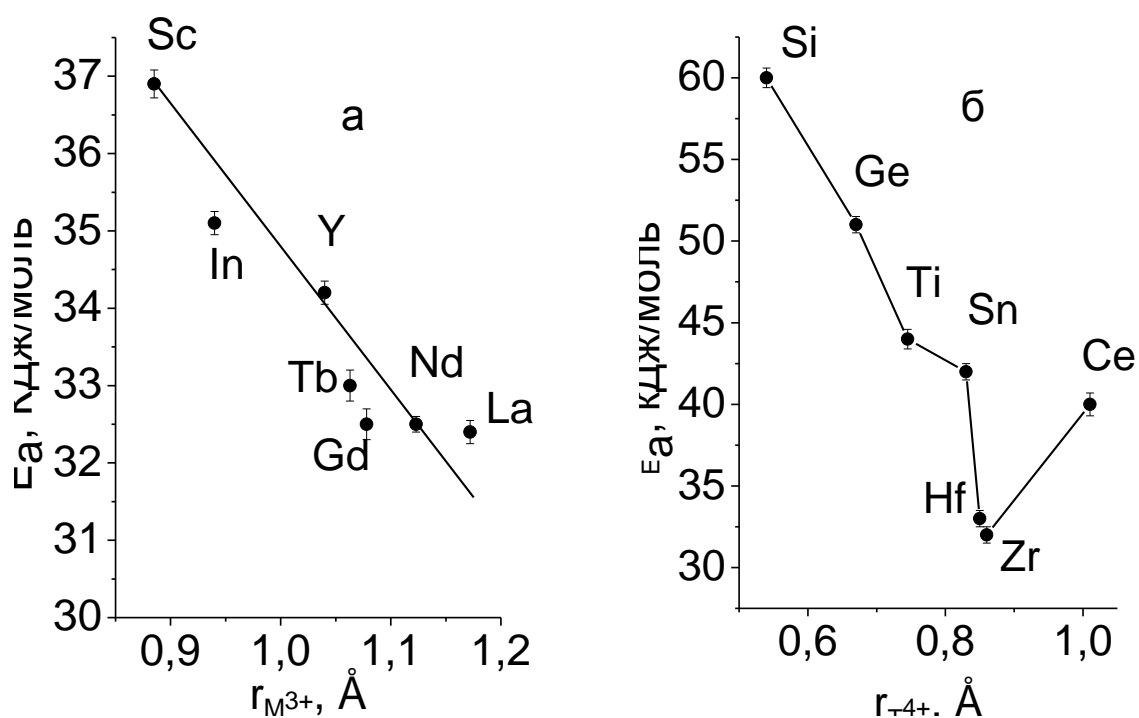


Рис.13. Зависимости энергии активации электропроводности твёрдых электролитов $K_{3-3x}M_xPO_4$ (а) и $K_{3-4x}T_xPO_4$ (б) от радиуса катионов соответственно M^{3+} и T^{4+}

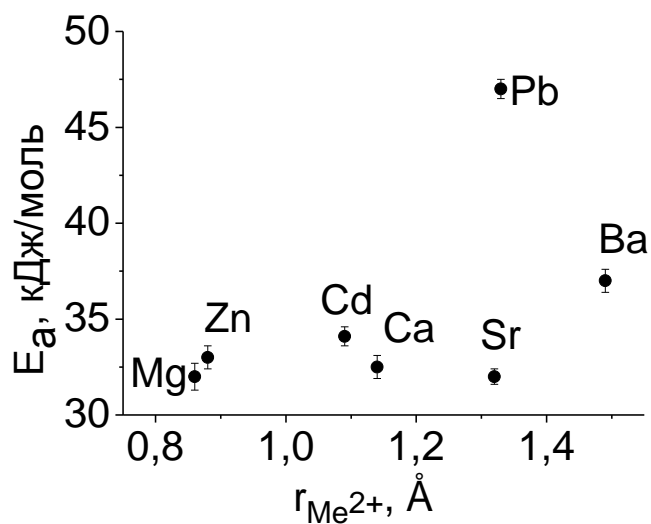


Рис.14. Зависимость энергии активации проводимости твёрдых электролитов $K_{2,7}Me_{0,15}PO_4$ от радиуса ионов Me^{2+}

а дополнительным механизмом, ускоряющим суммарный ионный перенос и снижающим его эффективную энергию активации. Согласно исследованиям Li_2SO_4 , а также двойных сульфатов, коэффициенты диффузии в них двухзарядных катионов имеют тот же порядок, что и однозарядных, хотя и

несколько ниже по величине, тогда как коэффициенты диффузии трёхзарядных катионов на два порядка ниже. Таким образом, в ориентационно-разупорядоченных фазах подвижными являются как одно-, так и двухзарядные катионы. Тогда в твёрдых растворах $K_{3-2x}Me_xPO_4$ тетраэдры $[PO_4]$ при своём вращении должны проталкивать на соседние места не только катионы K^+ , но и располагающиеся на калиевых позициях двухзарядные катионы. Частота реориентации при этом должна зависеть от массы двухзарядных катионов: перемещению более тяжёлых катионов Me^{2+} будет соответствовать больший энергетический барьер. Полученные экспериментальные результаты подтверждают это положение (рис.15) и дают

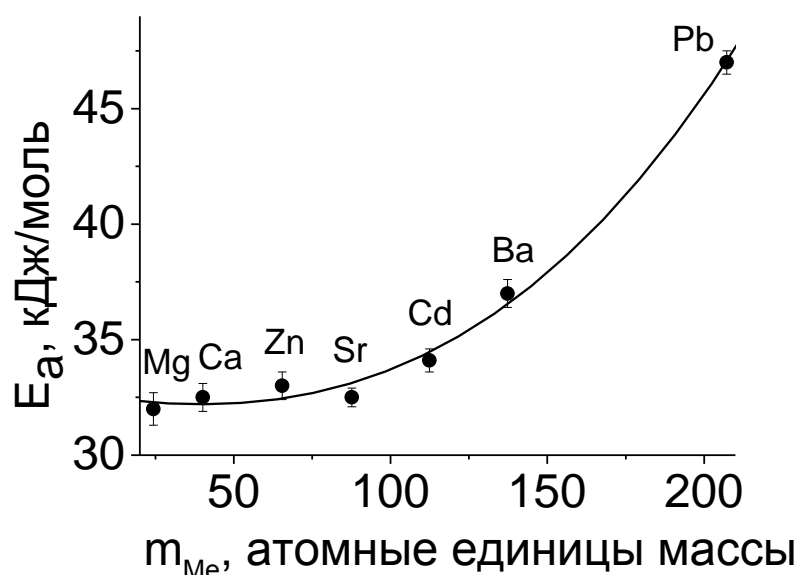


Рис.15. Зависимость энергии активации проводимости твёрдых электролитов $K_{2,7}Me_{0,15}PO_4$ от относительной атомной массы элемента Me.

основание полагать, что в твёрдых растворах на основе $\beta-K_3PO_4$ наряду с обычным перескоковым механизмом имеет место перенос катионов по механизму «зубчатого колеса». Вклад последнего в суммарный электроперенос определяется частотой реориентации тетраэдрических анионов, которая зависит от массы катионов E^{6+} , замещающих фосфор (системы $K_{3-x}P_{1-x}E_xO_4$) и от массы двухзарядных катионов Me^{2+} , принимающих участие в переносе тока (системы $K_{3-2x}Me_xPO_4$). В системах

$K_{3-3x}M_xPO_4$ и $K_{3-4x}T_xPO_4$ трёхзарядные катионы M^{3+} и четырёхзарядные T^{4+} соответственно, по всей видимости, являются частью ковалентного каркаса, и подвижность носителей тока определяется главным образом размерами каналов миграции, которые зависят от радиуса модифицирующего катиона.

Поскольку β -формы ортофосфатов калия и цезия изоструктурны, в суммарный ионный транспорт в системах $Cs_{3-2x}Me_xPO_4$ наряду с обычным перескоковым механизмом также может вносить вклад перенос по механизму «зубчатого колеса». Однако, учитывая значительную разницу в размерах ионов K^+ и Cs^+ (1,52 Å и 1,81 Å) а также их массах (39 и 133 а.е.м.), следует ожидать, что соотношение этих механизмов в твёрдых электролитах на основе ортофосфатов калия и цезия будет различным. Если увеличение массы модифицирующего двухзарядного катиона Me^{2+} в электролитах на основе K_3PO_4 приводит к уменьшению частоты реориентации тетраэдров $[PO_4]$, то замена калия на цезий должна сопровождаться тем же эффектом и в ещё большей степени, поскольку концентрация модифицирующих двухзарядных ионов значительно меньше по сравнению с концентрацией катионов щелочного металла. Можно, таким образом, полагать, что механизм «зубчатого колеса», безусловно, вносит вклад в проводимость твёрдых электролитов на основе Cs_3PO_4 , однако относительный вклад этого механизма в электроперенос за счёт более чем трёхкратной разницы атомных масс калия и цезия будет меньше, чем в твёрдых электролитах на основе ортофосфата калия. При этом более значительным становится вклад обычного перескокового механизма, на который влияет геометрия элементарной ячейки и размеры каналов миграции, которые зависят от радиуса иона Me^{2+} . Это объясняет снижение энергии активации проводимости в ряду $Mg \rightarrow Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba$ (рис.16). Рубидий по значению ионного радиуса и атомной массе (соответственно 1,66 Å и 85 а.е.м.) занимает промежуточное положение между калием и цезием, поэтому и относительный вклад механизма «зубчатого колеса» в электроперенос в твёрдых электролитах $Rb_{3-2x}Me_xPO_4$ будет, по-видимому, промежуточным

между аналогичными твёрдыми электролитами на основе ортофосфатов калия и цезия. Учитывая, что зависимость энергии активации проводимости твёрдых растворов $Rb_{3-2x}Me_xPO_4$ от радиуса модифицирующего двухзарядного катиона Me^{2+} (рис.16а) имеет такой же вид, как и в аналогичных цезиевых системах, следует полагать, что ионный перенос в данном случае также осуществляется преимущественно по обычному перескоковому механизму.

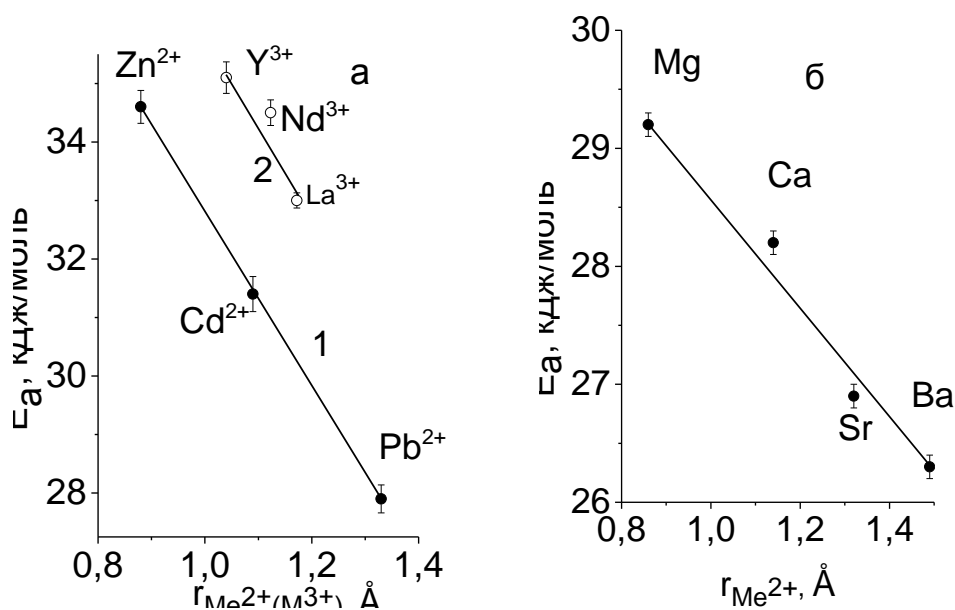


Рис.16. Зависимости энергии активации проводимости твёрдых электролитов в системах $Rb_{3-2x}Me_xPO_4$ (а, 1), $Rb_{3-3x}M_xPO_4$ (а, 2) и $Cs_{3-2x}Me_xPO_4$ (б) от радиуса модифицирующих катионов Me^{2+} (M^{3+})

Максимальные значения электропроводности и величины энергии активации проводимости твёрдых электролитов, рассмотренных в главе 3, суммированы в таблице 5. Как видно, энергия активации проводимости в системах с однопипными добавками имеет тенденцию к снижению от калиевых к цезиевым твёрдым электролитам. Главная причина этого заключается в уменьшении прочности связи $A - O$ в ряду $K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$.

Наиболее сильная зависимость энергии активации от природы модифицирующего катиона наблюдается в системах $A_{3-x}P_{1-x}E_xO_4$ и $A_{3-2x}Me_xPO_4$. В случае твёрдых электролитов $A_{3-x}P_{1-x}E_xO_4$ ($A = K, Cs$) и $K_{3-2x}Me_xPO_4$ это объясняется существенным вкладом в суммарный ионный

Таблица 5

Максимальные значения электропроводности и величины энергии активации проводимости твёрдых электролитов со структурой типа антифлюорита (β - A_3PO_4 , A = K, Rb, Cs)

Твёрдые электролиты	σ_{300} , См/см	σ_{400} , См/см	σ_{700} , См/см	E_a , кДж/моль, в.т. область
$K_{3-x}P_{1-x}E_xO_4$	$(2,5-6,6)\times 10^{-3}$	$8\times 10^{-3} - 10^{-2}$	$8\times 10^{-2} - 10^{-1}$	40-48
$K_{3-2x}Me_xPO_4$	$2\times 10^{-3} - 10^{-2}$	$(1,8-4,0)\times 10^{-2}$	$9\times 10^{-2} - 3\times 10^{-1}$	32-40
$K_{3-3x}M_xPO_4$	$(5-7)\times 10^{-3}$	$(1,6-1,8)\times 10^{-2}$	$8\times 10^{-2} - 10^{-1}$	32,5-34
$K_{3-4x}T_xPO_4$	$(3-5)\times 10^{-3}$	$4\times 10^{-3} - 10^{-2}$	$(1,0-1,2)\times 10^{-1}$	32-40
$Rb_{3-2x}Me_xPO_4$	$(2-6)\times 10^{-3}$	$(1,6-2,5)\times 10^{-2}$	$(1,3-1,8)\times 10^{-1}$	28-35
$Rb_{3-3x}M_xPO_4$	$(5-8)\times 10^{-3}$	$(2,5-3,2)\times 10^{-2}$	$\sim 10^{-1}$	33-35
$Cs_{3-x}P_{1-x}E_xO_4$	$6\times 10^{-3} - 10^{-2}$	$(1,8-3,2)\times 10^{-2}$	$\sim 10^{-1}$	26-36
$Cs_{3-2x}Me_xPO_4$		$(2-5)\times 10^{-2}$	$6,3\times 10^{-2} - 10^{-1}$	26-31
$Cs_{3-3x}M_xPO_4$		$\sim 3\times 10^{-2}$	$(1,3-1,4)\times 10^{-1}$	25-26
$Cs_{3-4x}T_xPO_4$		$\sim 2\times 10^{-2}$	$9\times 10^{-2} - 10^{-1}$	28-31

транспорт переноса по «механизму зубчатого колеса» и, в связи с этим, значительным влиянием на подвижность щелочных катионов массы модифицирующих ионов, которая в случае E^{6+} и Me^{2+} изменяется в широких пределах. В твёрдых электролитах систем $Rb_{3-2x}Me_xPO_4$ $Cs_{3-2x}Me_xPO_4$ преобладает обычный перескоковый механизм переноса, и изменение подвижности носителей тока обусловлено главным образом размером каналов миграции, которые зависят от размера ионов допанта.

Трёх- и четырёхзарядные модифицирующие катионы в решётке β - A_3PO_4 являются частью каркаса и, по всей видимости, в переносе тока не участвуют, ионный транспорт в этом случае также осуществляется по перескоковому механизму.

В четвёртой главе рассмотрены твёрдые электролиты со структурами, производными от β -кристобалита. Атомы кремния в решётке β – кристобалита могут замещаться на трёхзарядные катионы с компенсацией

заряда катионами щелочных металлов. Структуры образующихся соединений AMO_2 ($M = Al, Fe, Ga$; $A = K, Rb, Cs$) относятся к каркасному типу, причём тетраэдры $[MO_4]$ образуют подобный кристобалиту каркас, в пустотах которого размещаются катионы A^+ , таким образом, структурная формула соединений AMO_2 может быть записана в виде $A[MO_2]$.

Несмотря на имеющиеся в литературе общие сведения о кристаллических структурах соединений AMO_2 ($M = Al, Fe, Ga$; $A = K, Rb, Cs$), механизм возникновения суперионного состояния при введении в эти соединения модифицирующих добавок остаётся недостаточно ясным. Вследствие этого нами методом нейтронной дифракции с применением полнопрофильного анализа Ритвельда исследована кристаллическая структура $KAlO_2$ и $KFeO_2$ в широком интервале температур, охватывающем область существования как низко-, так и высокотемпературных модификаций, а также двух твёрдых растворов системы $KAlO_2$ - TiO_2 . Индицирование нейтронограмм $KAlO_2$ и $KFeO_2$ при комнатной температуре подтвердило орторомбическую решётку, пространственная группа $Pbca$. При повышении температуры на нейтронограммах наблюдается исчезновение ряда рефлексов. Индицирование показало, что указанные изменения вызваны структурным фазовым переходом из орторомбической в кубическую фазу с пространственной группой $Fd3m$. Как низко-, так и высокотемпературная формы $KAlO_2$ и $KFeO_2$ изоструктурны, Кристаллическая решётка низкотемпературных форм $KAlO_2$ и $KFeO_2$ состоит из связанных вершинами кислородных тетраэдров, центрированных атомами алюминия или железа. Ионы калия заполняют пустое пространство между тетраэдрами, образуя непрерывные цепочки в плоскости **ab** параллельно осям **a** и **b** (рис.17). Такая структура даёт основание предполагать заметную анизотропию проводимости. Фазовый переход осуществляется путём внутрирешёточной перестройки, связанной с разворотом изначально разориентированных тетраэдров $[MO_4]$ и выстраиванием их вдоль пространственной диагонали куба. Таким образом, каркас в высокотемпературных γ – формах $KAlO_2$ и

$KFeO_2$, так же, как и в низкотемпературных β – модификациях, построен из тетраэдров $[Al(Fe)O_4]$, имеющих общие вершины, различие между β и γ – формами заключается во взаимной ориентации тетраэдров. Как в низко-, так и в высокотемпературных формах каналы миграции щелочных катионов образуют трёхмерную сеть, и, таким образом, проводимость должна иметь трёхмерный характер. Однако в β -фазах рассматриваемых соединений ионная проводимость, по-видимому, в значительной степени анизотропна. В

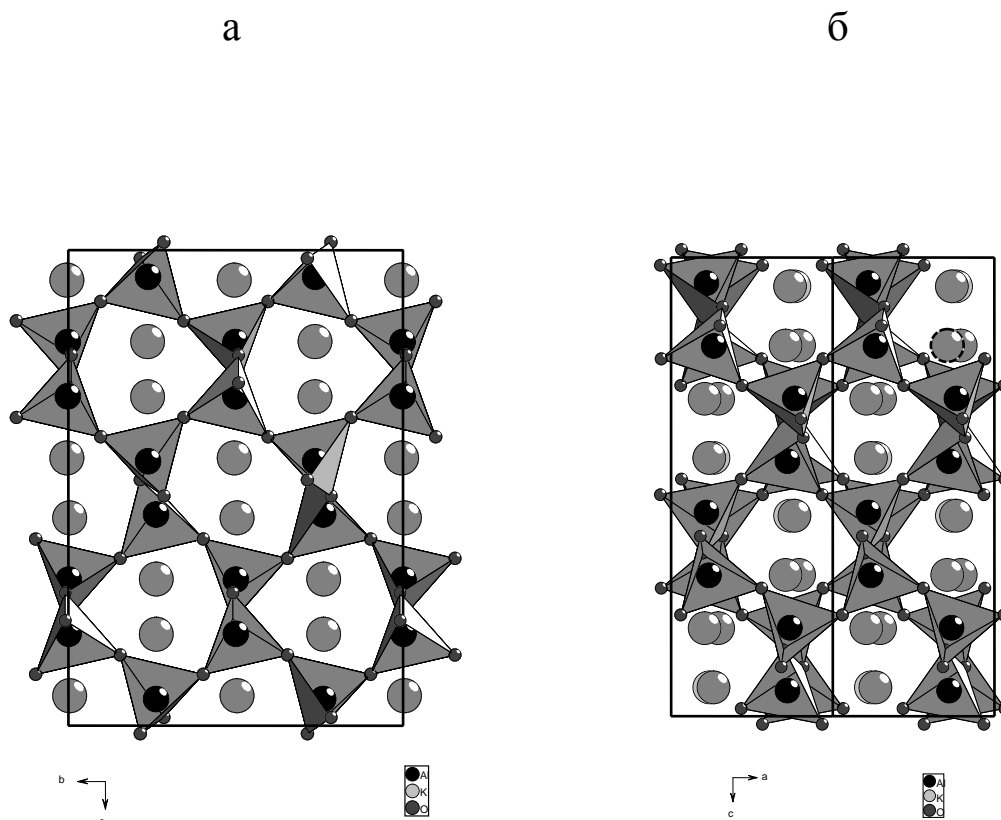


Рис.17 Кристаллическая структура низкотемпературной модификации $KAlO_2$, проекции на плоскости **bc** (а) и **ac** (б).

высокотемпературных формах преимущественная ориентация каналов миграции отсутствует, и при $\beta \rightarrow \gamma$ - переходах анизотропия проводимости в моноалюминате и моноферрите калия должна исчезать. Этот вывод может быть проверен измерением электропроводности на монокристаллах $KAlO_2$ и $KFeO_2$.

В отсутствие добавок исследованные алюминаты и галлаты имеют проводимость, обусловленную миграцией щелочных катионов, величина которой в интервале 300-700°C составляет $\sim 10^{-4}$ - 10^{-2} См/см. Проводимость ферритов калия, рубидия и цезия носит смешанный ионно-электронный характер с преобладанием электронной составляющей, которая обусловлена присутствием железа в разных степенях окисления. Однако замещение железа катионами более высоких степеней окисления приводит, с одной стороны, к резкому снижению электронной проводимости, а с другой – к росту ионной составляющей, в результате при достаточно высоких концентрациях добавок и невысоких температурах электронная составляющая в ферритных системах не превышает долей процента общей проводимости (рис.18).

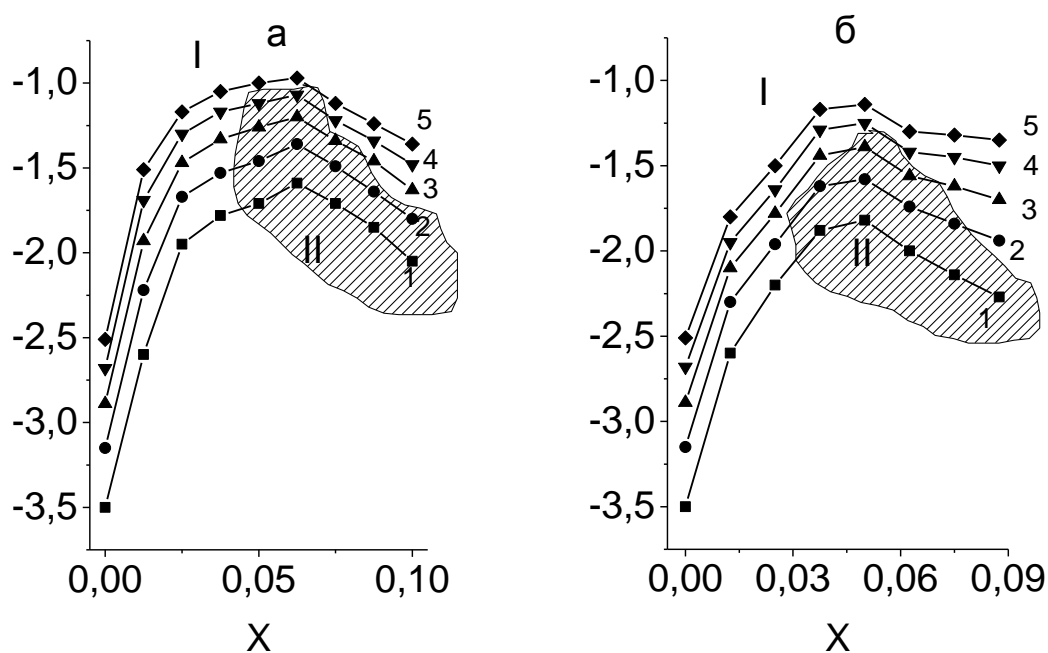


Рис.18. Изотермы ионной проводимости твёрдых растворов $Cs_{1-2x}Fe_{1-x}Z_xO_2$ $Z = P$ (а), V (б). 1 – 300, 2 – 400, 3 – 500, 4 – 600, 5 – 700°C; I – области смешанной проводимости; II – электролитические области ($\sigma_e < 1\% \sigma_{общ}$).

Замещение в соединениях AMO_2 катионов щелочного металла A^+ или трёхзарядных ионов M^{3+} катионами большего заряда сопровождается резким увеличением ионной проводимости. Нами было проведено

нейтронографическое исследование кристаллической структуры непосредственно для двух твёрдых электролитов с максимальной калий-катионной проводимостью $K_{1-x}Al_{1-x}Ti_xO_2$ ($x = 0,1$ и $0,2$) при 25 и 575°C. Нейтронограммы обоих исследованных образцов, снятые при комнатной температуре, были идентичны и практически совпадали с нейтронограммой γ - $KAlO_2$. Однако интенсивности рефлексов, рассчитанные на основе идеальной модели решётки, заметно отличались от экспериментальных. Наилучшее совпадение экспериментальных и расчётных данных было получено при допущении разупорядочения калиевой подрешётки. Полученный результат согласуется с результатами измерения теплоёмкости твёрдых растворов на основе $KAlO_2$ и $KFeO_2$.

Полученные результаты позволяют выделить следующие факторы, обуславливающие рост проводимости моноалюмината калия при введении ионов титана: во-первых, стабилизация высокотемпературной формы $KAlO_2$, обладающей лучшими транспортными свойствами по сравнению с низкотемпературной за счёт исчезновения анизотропии проводимости и разупорядочения катионной подрешётки; во-вторых, образование дополнительных вакантных калиевых позиций. Высокотемпературные формы других соединений AMo_2 ($A = K, Rb, Cs; M = Al, Fe, Ga$) изоструктурны или по крайней мере очень близки по структуре γ - $KAlO_2$, поэтому можно полагать, что факторы, обуславливающие увеличение ионной проводимости при замещении щелочных катионов A^+ или каркасообразующих ионов M^{3+} катионами большего заряда, в основном те же, что и в случае твёрдых растворов $K_{1-x}Al_{1-x}Ti_xO_2$.

Исследование влияния модифицирующих добавок на электропроводность соединений AMo_2 ($A = K, Rb, Cs; M = Al, Fe, Ga$) подтвердило, значение размерного фактора для достижения максимальной ионной проводимости в твёрдых электролитах рассматриваемого типа. В подтверждение этого на рис.19 в качестве примера приведены зависимости удельной электропроводности от размера модифицирующего катиона для

ряда твёрдых электролитов с проводимостью по катионам калия и рубидия. Как видно, при одном и том же содержании модифицирующего иона электропроводность возрастает с увеличением его размера. Нами было проведено подробное исследование влияния геометрических соотношений в элементарной ячейке на транспортные свойства твёрдых электролитов на основе KMO_2 методом двойного допирования для твёрдых электролитов $1,5(1-x)Al_2O_3 \cdot 1,5xFe_2O_3 \cdot 0,75TiO_2 \cdot 2K_2O$, $1,5Al_2O_3 \cdot 0,75(1-x)TiO_2 \cdot 0,75xGeO_2 \cdot 2K_2O$, $1,5(1-x)Ga_2O_3 \cdot 1,5xFe_2O_3 \cdot TiO_2 \cdot 2K_2O$, $(1-x)Ga_2O_3 \cdot xFe_2O_3 \cdot 0,25TiO_2 \cdot K_2O$ и $K_{0,85}Pb_{0,075}(Fe_{1-x}Al_x)O_2$. Оно показало, что во всех рассмотренных случаях для

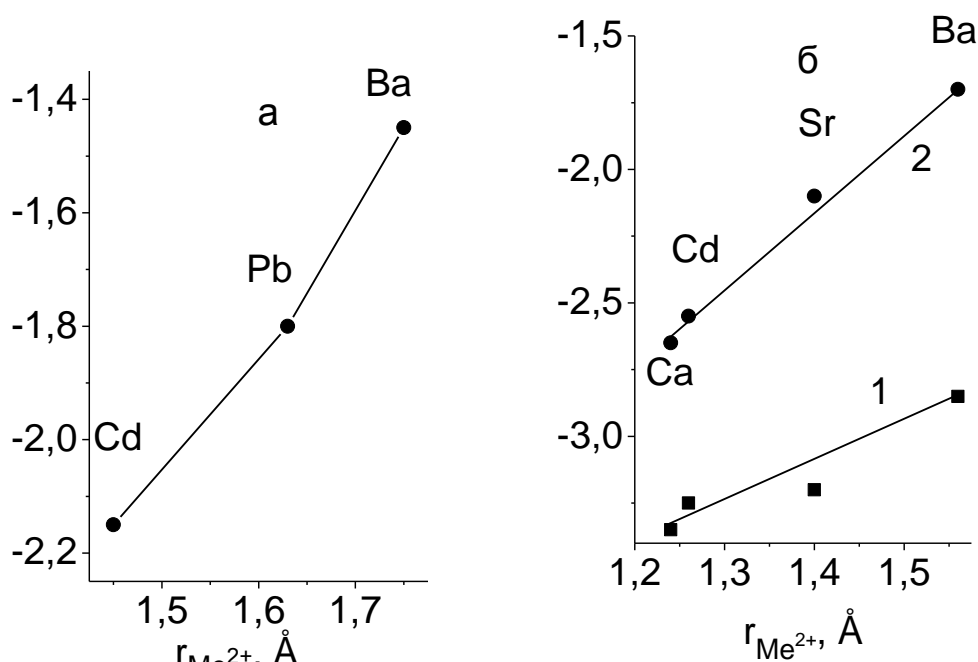


Рис.19. Зависимости удельной электропроводности твёрдых электролитов от размера модифицирующего катиона Me^{2+} : а – $K_{0,9}Me_{0,05}FeO_2$, $400^\circ C$; б – $Rb_{0,9}Me_{0,05}AlO_2$, 1 – $300^\circ C$, 2 – $700^\circ C$.

электропроводности наблюдается прямая, а для энергии активации – обратная корреляция с параметром элементарной ячейки. Это однозначно свидетельствует о преобладающем влиянии на электрические свойства рассматриваемых твёрдых растворов геометрического фактора, который зависит от размера как модифицирующих, так и каркасообразующих катионов.

Поскольку ионы Rb^+ и Cs^+ имеют больший по сравнению с катионом калия размер, следует ожидать, что для твёрдых электролитов на основе $RbMO_2$ и $CsMO_2$ размерный фактор будет оказывать ещё более значительное влияние на транспортные характеристики. На рис.20а показаны зависимости электропроводности при $400^\circ C$ и энергии активации проводимости твёрдых электролитов $Rb(Cs)_{0,9}M_{0,9}Ti_{0,1}O_2$, имеющих одинаковую кристаллическую структуру, от радиуса каркасообразующих катионов M^{3+} . Как видно, если при переходе от Al к Ga характеристики электролитов меняются не очень существенно, то при переходе от $M = Ga$ к $M = Fe$ наблюдается резкий рост проводимости и снижение энергии активации, хотя размеры этих ионов

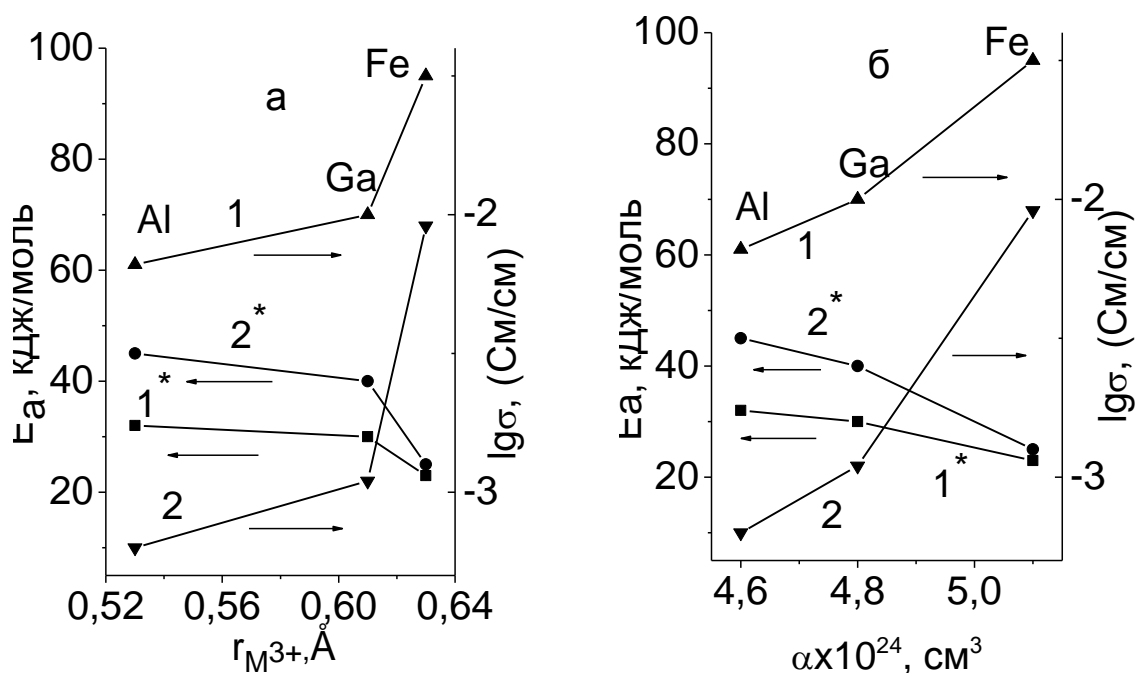


Рис.20. Зависимости удельной электропроводности при $400^\circ C$ (1, 2) и энергии активации проводимости ($1^*, 2^*$) для твёрдых электролитов $A_{0,9}M_{0,9}Ti_{0,1}O_2$ от радиуса (а) и от коэффициента поляризуемости катионов M^{3+} (б). $A = Rb$ (1,1*), Cs (2,2*).

отличаются незначительно. Подобный характер зависимостей говорит о том, что, статический размер каналов миграции, который зависит от радиуса иона M^{3+} , не вполне адекватно отражает лёгкость динамического процесса миграции щелочных катионов. Введя в рассмотрение поляризуемость жёсткой решётки как характеристику, связанную с динамическими

изменениями размеров каналов миграции при движении ионов A^+ , мы построили зависимость электропроводности и энергии активации проводимости для того же ряда электролитов от коэффициентов поляризуемости катионов M^{3+} (рис.20б). Как видно, зависимости транспортных характеристик от коэффициентов поляризуемости носят принципиально более монотонный характер, чем от размера катионов M^{3+} и не имеют аномалий при переходе от галлатных к ферритным системам.

В жёсткую решётку рассматриваемых твёрдых электролитов наряду с катионами M^{3+} входят и модифицирующие катионы. Концентрация последних относительно невелика, однако в цезиевых электролитах, где стерические затруднения при миграции должны быть особенно существенны, зависимости между электрическими характеристиками и размером модифицирующих катионов имеют место. На рис.21 в качестве примера

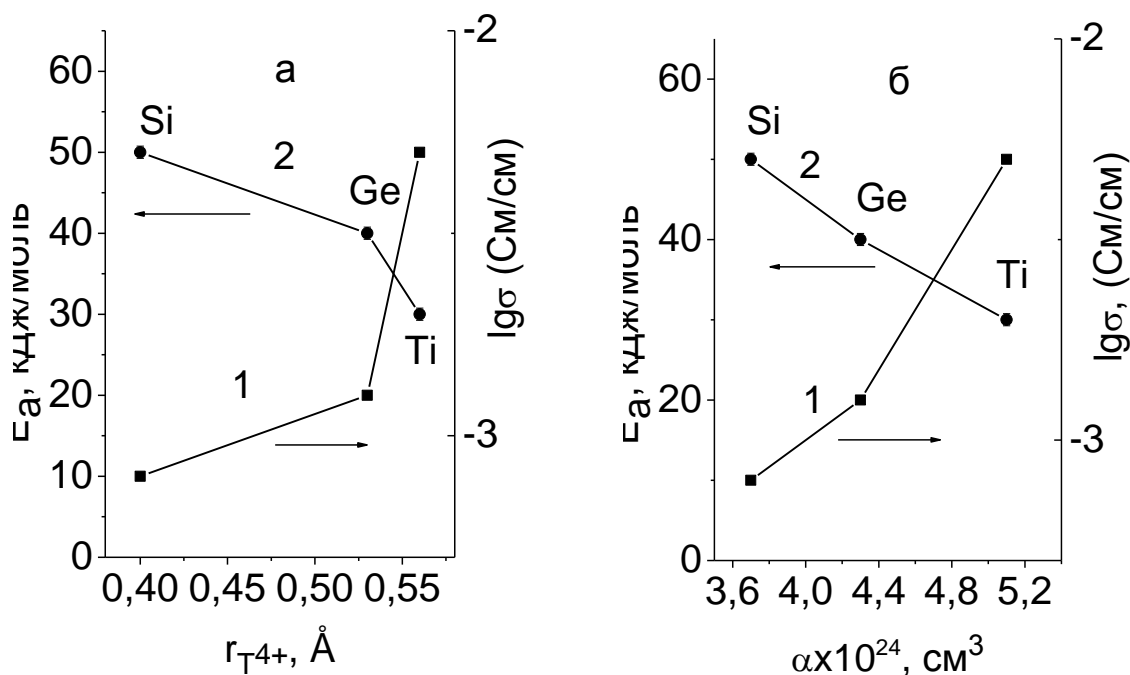


Рис.21. Зависимости удельной электропроводности при 400°C (1) и энергии активации проводимости (2) для твёрдых электролитов $Cs_{0.9}Ga_{0.9}T_{0.1}O_2$ от радиуса (а) и коэффициента поляризуемости (б) катионов T^{4+} .

приведены данные для твёрдых электролитов на основе $CsGaO_2$. Характер этих зависимостей аналогичен представленным на рис.20, т.е. наблюдается

непропорциональное изменение электрических характеристик при переходе в данном случае от $T = Ge$ к $T = Ti$. В то же время использование коэффициентов поляризуемости позволяет значительно лучше описать изменение транспортных характеристик в зависимости от природы введённого модифицирующего элемента.

Транспортные характеристики твёрдых электролитов, имеющих в исследованном интервале температур или, по крайней мере, в большей его части структуру $\gamma-KAlO_2$, приведены в таблице 6. Как видно, в данном случае

Таблица 6

Транспортные характеристики твёрдых электролитов со структурами, производными от β -кristобалита

Твёрдые электролиты	σ_{300} , См/см	σ_{400} , См/см	σ_{700} , См/см	E_a , кДж/моль, в.т. область
$K_{1-2x}Ba_xAlO_2$	$1,8 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-2}$	$(7-8) \times 10^{-2}$	22-25
$K_{1-2x}Pb_xAlO_2$	$(7-8) \times 10^{-3}$	$(1-2) \times 10^{-2}$	$(2-3) \times 10^{-2}$	25-28
$K_{1-2x}Al_{1-x}P_xO_2$			$7,9 \times 10^{-2}$	~22
$K_{1-2x}Al_{1-x}Z_xO_2$			$(5-7) \times 10^{-2}$	23-26
$Rb_{1-2x}Me_xAlO_2$	$(5-6) \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-4} - 10^{-3}$	$(3-4) \times 10^{-3}$	24-26
$Rb_{1-x}Al_{1-x}T_xO_2$	$(2-3) \times 10^{-3}$	$(4-6) \times 10^{-3}$	$(1,4-1,9) \times 10^{-2}$	21-23
$Rb_{1-2x}Al_{1-x}Z_xO_2$	$(3-5) \times 10^{-3}$	$(6-8) \times 10^{-3}$	$\sim 2 \times 10^{-2}$	21-23
$Rb_{1-x}Fe_{1-x}T_xO_2$		$(1,0-2,5) \times 10^{-2}$	$(6-8) \times 10^{-2}$	22-25
$Rb_{1-2x}Fe_{1-x}Z_xO_2$	$(3-5) \times 10^{-2}$	$(7-8) \times 10^{-2}$	$(1,1-2,6) \times 10^{-1}$	~24
$Cs_{1-x}Fe_{1-x}T_xO_2$	$(2-4) \times 10^{-3}$	$(1-2) \times 10^{-2}$	$(2-3) \times 10^{-2}$	25-27
$Cs_{1-2x}Fe_{1-x}Z_xO_2$	$(1-3) \times 10^{-2}$	$(2-5) \times 10^{-2}$	$7 \times 10^{-2} - 10^{-1}$	22-23

явных тенденций изменения энергии активации при переходе от калиевых электролитов к цезиевым не наблюдается. При увеличении размера щелочного катиона в ряду $K^+ \rightarrow Rb^+ \rightarrow Cs^+$ возрастают стерические затруднения при электромиграции, с другой стороны, в этом же ряду возрастает поляризуемость щелочного катиона и уменьшается прочность его связи с анионами кислорода. По всей видимости, влияние этих

противоположно действующих факторов на подвижность щелочных катионов в твёрдых растворах со структурой типа γ - KAlO_2 соизмеримо. Отмеченная при рассмотрении твёрдых электролитов на основе A_3PO_4 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) тенденция к снижению энергии активации в ряду $\text{K}^+ \rightarrow \text{Rb}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ (таблица 5) говорит о том, что в твёрдых растворах со структурой антифлюорита уменьшение прочности связи $\text{A} - \text{O}$ оказывает на транспортные свойства более существенное влияние по сравнению с возрастанием геометрических затруднений при миграции катионов A^+ .

Из сопоставления данных, приведённых в таблицах 4 и 5, нетрудно также заметить, что значения энергии активации проводимости для твёрдых электролитов со структурой антифлюорита в целом выше, чем для твёрдых электролитов со структурой β -кристобалита. Это говорит о более высокой подвижности в последних катионов щелочных металлов. Более обоснованное заключение о причинах этого могло бы дать сравнительное исследование геометрии каналов миграции в твёрдых электролитах со структурами антифлюорита и β -кристобалита на основе экспериментальных структурных данных. Не исключено, что геометрия каналов проводимости в твёрдых растворах со структурой β -кристобалита более благоприятна для ионного транспорта.

Другой возможной причиной разной подвижности щелочных катионов в двух рассматриваемых структурах может быть разная степень ковалентности каркаса. Меньшая степень ковалентности каркаса определяет более прочную связь с ним подвижных катионов A^+ .

Исследованные в данной работе твёрдые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов имеют очень высокие значения электропроводности. Так литий-катионная проводимость γ -твёрдых растворов на основе $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ составляет $\sim 3 \times 10^{-2}$ См/см при 300°C , $\sim 3 \times 10^{-1}$ См/см при 600°C , т.е. имеет тот же порядок, что LISICON, нитрид лития и материалы на основе двойных ортофосфатов $\text{Li}_3\text{M}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}, \text{Fe}, \text{Cr}$) и $\text{LiM}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$, которые считаются одними из лучших твёрдых электролитов

с литий-катионной проводимостью. Калийпроводящие твёрдые электролиты со структурой антифлюорита на основе K_3PO_4 имеют электропроводность $1,3 \times 10^{-2}$ См/см при $300^\circ C$, $\sim 3 \times 10^{-1}$ См/см при $700^\circ C$ и уступают по величине проводимости лишь монокристаллическим образцам соединений со структурой β'' -глинозёма и превосходят поликристаллические образцы K - β - Al_2O_3 , K - β - Ga_2O_3 и голландиты, которые считаются одними из лучших калий-катионных проводников. Электропроводность твёрдых растворов с проводимостью по катионам рубидия и цезия, имеющих структуру, производную от β -кристобалита, достигает значений $(3-5) \times 10^{-2}$ См/см при $300^\circ C$, $(1-2) \times 10^{-1}$ См/см при $700^\circ C$, эти величины являются очень высокими для таких крупных катионов, как рубидий и цезий. Более высокие значения рубидий- и цезий-катионной проводимости имеют лишь одномерные галотитано-галлаты состава $A_x[Ga_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}]$ ($A = Rb$ или Cs , $x \leq 2$), которые обладают высокой электропроводностью только при высоких частотах порядка 10^9 Гц и для практического применения интереса представлять не могут.

Высокие электрические характеристики синтезированных твёрдых электролитов с одной стороны подтверждают перспективность исследования соединений с каркасными структурами при поиске новых твёрдых ионных проводников с проводимостью по катионам щелочных металлов, а с другой говорят об эффективности использованных в данной работе способов оптимизации транспортных характеристик базисных соединений. С учётом разработки современных компьютерных методов анализа кристаллических структур последовательность действий при дальнейшем поиске новых оксидных соединений с высокой проводимостью по катионам щелочных металлов может выглядеть следующим образом: первая стадия должна включать предварительный отбор соединений с каркасными структурами по базам кристаллографических данных. При этом предпочтение следует отдать соединениям с ковалентным каркасом, поскольку они, как правило, характеризуются меньшей прочностью связи щелочных катионов с анионами

кислорода. Затем на основе структурных данных с помощью компьютерных методов, реализованных, например, в программе TOPOS, могут быть получены данные о количестве, протяжённости, размерах каналов проводимости, их изменении с температурой. Соединения, которые с точки зрения кристаллической структуры должны характеризоваться повышенной подвижностью щелочных катионов, могут быть выбраны в качестве базисных для дальнейшего исследования влияния на их транспортные свойства кристаллохимических замещений. Знание деталей кристаллической структуры позволяет целенаправленно подходить к выбору модифицирующих добавок: при наличии высокотемпературных модификаций с высокой проводимостью введение добавок часто позволяет стабилизировать высокопроводящие фазы при низких температурах; гетеровалентные замещения позволяют оптимизировать соотношение между количеством носителей тока и числом доступных для них позиций в кристаллической решётке; варьируя радиус модифицирующих ионов, можно добиться оптимальных размеров каналов миграции подвижных катионов; введение добавок может также повышать химическую стойкость твёрдого электролита по отношению к электродным материалам и атмосферным воздействиям.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые твёрдые электролиты с высокой проводимостью по катионам Li^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ , исследовано влияние на их транспортные свойства изо- и гетеровалентных замещений различного типа в широкой области концентраций добавок и температур.
2. Замещение в $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ ионов лития или германия катионами большего заряда приводит к образованию твёрдых растворов двух типов: моноклинных, сохраняющих структуру исходного дигерманата лития и орторомбических с каркасной структурой типа $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$. Литий-катионная проводимость первых носит вакансионный характер и достигает высоких

- значений в высокотемпературной области. Орторомбические твёрдые растворы характеризуются наличием катионов лития, слабо связанных с жёстким каркасом структуры и высокой литий-катионной проводимостью при относительно низких температурах ($\sim 300^\circ\text{C}$).
3. Показано, что фазовые переходы, имеющие место в литийпроводящих γ -твёрдых растворах и приводящие к снижению энергии активации проводимости в высокотемпературной области, заключаются в выравнивании степеней заполнения энергетически неэквивалентных позиций, занимаемых подвижными катионами лития. Перестройки жёсткого каркаса решётки при этом не происходит.
 4. Установлено, что в твёрдых электролитах, принадлежащих к трём рассмотренным структурным типам, главным фактором, определяющим подвижность катионов щелочного металла, является размер каналов миграции, который зависит от размеров каркасообразующих и модифицирующих ионов.
 5. Характер зависимостей энергии активации проводимости твёрдых растворов со структурой $\beta\text{-A}_3\text{PO}_4$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) от природы модифицирующих двух- и шестизарядных катионов даёт основания полагать, что β -модификации A_3PO_4 относятся к ориентационно-разупорядоченным фазам, а высокая ионная проводимость твёрдых растворов на их основе в определённой степени связана с переносом по механизму «зубчатого колеса».
 6. Вклад механизма «зубчатого колеса» в суммарный ионный перенос в твёрдых растворах на основе $\beta\text{-A}_3\text{PO}_4$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) определяется частотой реориентации тетраэдрических анионов $[\text{PO}_4]$, которая, в свою очередь, зависит от массы щелочного катиона A^+ и, кроме того, в системах $\text{A}_{3-x}\text{P}_{1-x}\text{E}_x\text{O}_4$ от массы катиона E^{6+} , замещающего фосфор, а в системах $\text{A}_{3-2x}\text{Me}_x\text{PO}_4$ – от массы двухзарядных катионов Me^{2+} , замещающих щелочные катионы A^+ . В системах $\text{K}_{3-3x}\text{M}_x\text{PO}_4$ и $\text{K}_{3-4x}\text{T}_x\text{PO}_4$ трёхзарядные катионы M^{3+} и четырёхзарядные T^{4+} соответственно

являются частью ковалентного каркаса, и подвижность носителей тока определяется главным образом размерами каналов миграции, которые зависят от радиуса модифицирующего катиона.

7. Показано, что $\beta \rightarrow \gamma$ переход в KAlO_2 и KFeO_2 сопровождается разупорядочением калиевой подрешётки и исчезновением анизотропии проводимости.
8. Статический размер каналов миграции, определяемый радиусами катионов, входящих в жёсткий каркас структуры, не вполне адекватно отражает стерические затруднения при миграции щелочных катионов. Значительно лучше описать изменение транспортных характеристик в зависимости от каркасообразующих и модифицирующих катионов позволяет использование коэффициентов поляризуемости.

Цитируемая литература

1. Goodenough, J.B. Fast Na^+ -Ion Transport in Skeleton Structures / J.B. Goodenough, H.Y-P. Hong, A. Kafalas // *Mat. Res. Bull.* – 1976. – V. 11. – P. 203–220.
2. Hong, H.Y-P. Crystal Structures and Crystal Chemistry in the System $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ / H.Y-P.Hong // *Mat. Res. Bull.* – 1976. – V. 11. – P. 173–182.
3. Hong, H.Y-P. Crystal Structure and Ionic Conductivity of $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ and Other New Li^+ Superionic Conductors / H.Y-P. Hong // *Mat. Res. Bull.* – 1978. – V. 13. – P.117-124.
4. Якубович О.В. Распределение электронной плотности в литиофосфатите Li_3PO_4 . Особенности кристаллохимии группы ортофосфатов с гексагональной плотнейшей упаковкой / О.В. Якубович, В.С. Урусов // *Кристаллография.* – 1997. – Т. 42. – С. 301–308.
5. Бацанов, С.С. Структурная химия (факты и зависимости) / С.С. Бацанов. – М.: Диалог, 2000. – 270 с.
6. Shannon, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Study of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Cryst. A.* – 1976. – V. 32. – P.751–767.
7. Newsam, J.M. Structural Studies of the High-Temperature Modifications of Sodium and Silver Orthophosphates, II- Na_3PO_4 and II- Ag_3PO_4 , and of the Low-Temperature Form I- Ag_3PO_4 / J.M. Newsam, A.K. Cheetham, B.C.Tofield // *Solid State Ionics.* – 1980. – V. 1. – P. 377–393.
8. Lunden, A. Enhancement of cation mobility in some sulphate phases due to a paddle-wheel mechanism / A. Lunden // *Solid State Ionics.* – 1988. – V. 28-30. – Pt.I. – P. 163–167.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Бурмакин, Е.И. О структуре моноалюмината калия / Е.И.Бурмакин, Г.В.Буров, И.Г.Розанов, **Г.Ш.Шехтман** // Ж. неорган. химии. – 1978. – Т.23. – С. 3366-3368.
2. Бурмакин, Е.И. Твёрдые электролиты с калий-катионной проводимостью в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ / Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман**, Г.К.Степанов // Доклады АН СССР. – 1979. – Т.244. – С.1374-1378.
3. Бурмакин, Е.И. О структуре моноферрита калия / Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман**, С.В.Жидовинова // Ж. неорган. химии. – 1985. – Т.30. – с.2228-2230.
4. Бурмакин, Е.И. Твёрдые литийпроводящие электролиты системы $\text{Li}_{6-2x}\text{Zn}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ / Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман** // Неорган. материалы. – 1989. – Т.25. – С. 2053-2056.
5. Бурмакин, Е.И. Твёрдые электролиты на основе $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$, модифицированного ионами алюминия / Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман** // Неорган. материалы. – 1990. – Т.26. – С. 582-585.
6. Бурмакин, Е.И. Твёрдые электролиты с рубидий-катионной проводимостью в системе $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Rb}_2\text{O}$ / Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимия. – 1988. – Т.24. – С. 383-385.
7. Бурмакин, Е.И. Твёрдые электролиты в системе $\text{Li}_{6-2x}\text{Mg}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ / Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман**, Е.С.Коровёнок // Неорган. материалы. – 1991. – Т.27. – С. 331-333.
8. Бурмакин, Е.И. Твёрдые литийпроводящие электролиты в системах $\text{Li}_{6-x}\text{Ge}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$ и $\text{Li}_{6-2x}\text{Ge}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ / Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман**, Е.С.Коровёнок // Неорган. материалы. – 1991. – Т.27. – С. 1514-1516.
9. Бурмакин, Е.И. Твёрдые электролиты с рубидий-катионной проводимостью в системах $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Rb}_2\text{O}$ и $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Rb}_2\text{O}$ / Е.И.Бурмакин, В.В.Смольников, **Г.Ш.Шехтман**, Е.С.Коровёнок // Электрохимия. – 1990. – Т.26. – С. 1528-1530.
10. Бурмакин, Е.И. Литий-катионная проводимость $\text{Li}_{6+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ / Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман**, Е.С.Коровёнок // Электрохимия. – 1990. – Т.26. – С. 1684-1686.
11. Бурмакин, Е.И. Твёрдые рубидийпроводящие электролиты в системах $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\text{\AA}\text{O}_2\text{-Rb}_2\text{O}$ ($\text{\AA} = \text{Si, Ti}$) / Е.И.Бурмакин, В.В.Смольников, **Г.Ш.Шехтман**, Е.С.Коровёнок // Электрохимия. – 1992. – Т.28. – С. 947-951.
12. Бурмакин, Е.И. Литий-катионная проводимость в системе $\text{Li}_{6+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_7$ / Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимия. – 1996. – Т.32. – С. 668-671.
13. Смольников, В.В. Цезий-катионная проводимость в системах $\text{CsGaO}_2\text{-}\text{\AA}\text{O}_2$ ($\text{\AA} = \text{Si, Ge}$) / В.В.Смольников, Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимия. – 1992. – Т. 28 – С. 1866-1869.
14. Burmakin, E.I. Ionic conductivity of $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ and its solid solutions / E.I.Burmakin, **G.Sh.Shekhtman**, V.N.Alikin // Mat. Science Forum. – 1991. – V. 76. – P. 107-110.
15. Бурмакин, Е.И. Литий-катионная проводимость в системе $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7\text{-Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ / Е.И.Бурмакин, Е.Р.Апарина, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимия. – 1992. – Т.28. – С. 1863-1866.
16. Бурмакин, Е.И. Твёрдые электролиты в системах $\text{Li}_{6-2x}\text{Ge}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{S, Se, Cr, Mo, W}$) / Е.И.Бурмакин, Н.Б.Смирнов, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимия. – 1992. – Т.28. – С. 1885-1888
17. Смольников, В.В. Твёрдые электролиты на основе системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Rb}_2\text{O}$ / В.В.Смольников, Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимия. – 1996. – Т. 32 – С. 891-894.
18. Бурмакин, Е.И. О влиянии размерного фактора на транспортные свойства твёрдых электролитов на основе соединений типа XMO_2 ($\text{X} = \text{Li} \rightarrow \text{Cs}$, $\text{M} = \text{Al, Fe, Ga}$) / Е.И.Бурмакин, В.В.Смольников, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимия. – 1993. – Т.29. – С. 1037-1039.
19. **Шехтман, Г.Ш.** Влияние изовалентных замещений в германиевой подрешётке на электрические свойства $\text{Li}_{6,25}\text{Ge}_{1,75}\text{M}_{0,25}\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Al, Ga}$) / Г.Ш.Шехтман, Е.Р.Апарина, Е.И.Бурмакин, Н.О.Есина // Электрохимия. – 1993. – Т. – 29. С. – 1411-1414.

20. Бурмакин, Е.И. О влиянии размерного фактора на транспортные свойства твёрдых электролитов со структурами типа $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ / Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман**, Е.Р.Апарина // Электрохимия. – 1995. – Т.31. – С. 403-405.
21. Мосин, Д.Н. Электропроводность ортофосфатов калия, рубидия и цезия / Д.Н.Мосин, Е.А.Маркс, Е.И.Бурмакин, Н.Г.Молчанова, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимия. – 2001. – Т.37. – С.1005-1007.
22. Смирнов, Н.Б. Электропроводность твёрдых растворов в системах $\text{Rb}_{3-x}\text{P}_{1-x}\text{Э}_x\text{O}_4$ ($\text{Э} = \text{S}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) / Н.Б.Смирнов, **Г.Ш.Шехтман**, Е.И.Бурмакин, Б.Д.Антонов // Электрохимия. – 2001. – Т.37. – С. 1135-1137.
23. Бурмакин, Е.И. Калий-катионная проводимость в системах $\text{K}_{3-x}\text{P}_{1-x}\text{Э}_x\text{O}_4$ ($\text{Э} = \text{S}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) / Е.И.Бурмакин, Д.Н.Мосин, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимия. – 2001. – Т.37. – С. 1392-1396.
24. Бурмакин, Е.И. Электропроводность ортофосфата калия, модифицированного четырёхзарядными катионами / Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимия. – 2002. – Т.38. – С. 1447-1451.
25. Строев, С.С. Электропроводность ортофосфата цезия в атмосфере осушенного воздуха / С.С.Строев, А.В.Кузьмин, С.А.Давыдов, Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимия. – 2003. – Т.39. – С.1119-1121.
26. Бурмакин, Е.И. Электропроводность твёрдых растворов в системах $\text{Cs}_{3-2x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$) / Е.И.Бурмакин, С.С.Строев, **Г.Ш.Шехтман**, Б.Д.Антонов // Электрохимия. – 2003. – Т. 39. – С. 1122-1125.
27. Бурмакин, Е.И. Кристаллическая структура и электропроводность твёрдых электролитов $\text{Li}_{3,75}\text{Ge}_{1,75}\text{V}_{0,25}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{3,70}\text{Ge}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{O}_4$ / Е.И.Бурмакин, В.И.Воронин, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимия. – 2003. – Т.39 – С. 1257-1263.
28. Бурмакин, Е.И. Электропроводность твёрдых растворов в системах $\text{K}_{3-2x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) / Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимия. – 2004. – Т.40. – С. 238-241.
29. Воронин, В.И. Взаимосвязь структурных особенностей и динамики колебаний атомов кристаллической решётки ортогерманатов лития в области суперионного состояния / В.И.Воронин, А.П.Степанов, И.Ф.Бергер, Л.З.Ахтямова, А.Л.Бузлуков, **Г.Ш.Шехтман**, Е.И.Бурмакин // Физика твёрдого тела. – 2003. – Т.45. – С. 1475-1481.
30. Бурмакин, Е.И. Кристаллическая структура и электропроводность моноалюмината калия / Е.И.Бурмакин, В.И.Воронин, Л.З.Ахтямова, И.Ф.Бергер, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимия. – 2004. – Т.40. – С. 707-713.
31. Бурмакин, Е.И. Электропроводность ортофосфата калия, модифицированного трёхзарядными катионами / Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимия. – 2004. – Т.40. – С. 942-947.
32. Бурмакин, Е.И. Кристаллическая структура и электропроводность твёрдых электролитов системы $\text{KAlO}_2\text{-TiO}_2$ / Е.И.Бурмакин, В.И.Воронин, Л.З.Ахтямова, И.Ф.Бергер, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимия. – 2005. – Т.41. – С. 878-883.
33. Бурмакин, Е.И. Литий-катионная проводимость в системах $\text{Li}_4\text{ЭO}_4\text{-Li}_4\text{Zn(PO}_4)_2$ ($\text{Э} = \text{Si}, \text{Ge}$) / Е.И.Бурмакин, А.П.Степанов, А.Л.Бузлуков, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохим. энергетика. – 2005. – Т.5. – С. 85-88.
34. Бурмакин, Е.И. Твёрдые калийпроводящие электролиты в системе $\text{K}_{2-2x}\text{Al}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ / Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимия. – 2005. – Т.41. – С. 1501-1504.
35. Воронин, В.И. Кристаллическая структура низкотемпературной модификации ортофосфата калия K_3PO_4 / В.И.Воронин, Ю.С.Поносов, И.Ф.Бергер, Н.В.Проскурнина, В.Г.Зубков, А.П.Тютюник, С.Н.Бушмелёва, А.М.Балагуров, Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман** // Неорган. материалы. – 2006. – Т.42. – С. 1001-1006.
36. Бурмакин, Е.И. Твёрдые калийпроводящие электролиты в системах $\text{K}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{FeO}_2$ и $\text{K}_{1-2x}\text{Pb}_x\text{FeO}_2$ / Е.И.Бурмакин, Г.В.Нечаев, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимия. – 2007. – Т.43. – С. 125-128.

37. Бурмакин, Е.И. Твёрдые электролиты с калий-катионной проводимостью в системах $K_{2-2x}Fe_{2-x}A_xO_4$ ($A = Nb, Ta$) / Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимия. – 2007. – Т.43. – С. 1035-1038.
38. Строев С.С. Цезий-катионная проводимость в системах $Cs_{3-x}P_{1-x}A_xO_4$ ($A = S, Cr, Mo, W$) / С.С.Строев, Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман**, С.В.Плаксин // Электрохимия. – 2007. – Т.43. – С. 997-1003.
39. Бурмакин, Е.И. Твёрдые литийпроводящие электролиты в системе $Li_{4-x-3y}Al_yGe_{1-x}P_xO_4$ / Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимическая энергетика. – 2006. – Т.6. – С. 192-194.
40. Бурмакин, Е.И. Твёрдые калийпроводящие электролиты в системах $K_{2-2x}M_{2-x}V_xO_4$ ($M = Al, Fe$) / Е.И.Бурмакин, Г.В.Нечаев, Антонов Б.Д., **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимия. – 2008. – Т.44. – С. 79-82.
41. Воронин, В.И. Кристаллическая структура низкотемпературной модификации ортофосфатов цезия и рубидия / В.И.Воронин, И.Ф.Бергер, Н.В.Проскурнина, Д.В.Шептяков, Б.Н.Гощицкий, Е.И.Бурмакин, С.С.Строев, **Г.Ш.Шехтман** // Неорган. материалы. – 2008. – Т.44. – С. 740-746.
42. Строев С.С. Электропроводность ортофосфата цезия, модифицированного трёхзарядными катионами / С.С.Строев, Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман** // Неорган. материалы. – 2008. – Т.44. – С. 989-994.
43. Бурмакин, Е.И. Твёрдые калийпроводящие электролиты в системе $K_{2-2x}Fe_{2-x}A_xO_4$ ($A = Nb, Ta$) / Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман** // Неорган. материалы. – 2008. – Т.44. – С. 995-998.
44. Бурмакин, Е.И. Влияние введения ионов циркония в структуру литиевого германат-ванадатного твёрдого электролита на его электрические свойства / Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман**, Антонов Б.Д. // Электрохимическая энергетика. – 2008. – Т.8. – С. 73-75.
45. Бурмакин, Е.И. Твёрдые электролиты с калий-катионной проводимостью в системах $K_{1-2x}M_xAlO_2$ ($M = Ba, Pb$) / Е.И.Бурмакин, Г.В.Нечаев, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимия. – 2008. – Т.44. – С. 1486-1492.
46. Бурмакин, Е.И. Электропроводность ортофосфата цезия, допированного четырёхзарядными катионами / Е.И.Бурмакин, С.С.Строев, **Г.Ш.Шехтман** // Неорган. материалы. – 2009. – Т.45. – С. 84-88.
47. Бурмакин, Е.И. Твёрдые калийпроводящие электролиты в системах $K_{2-2x}Al_{2-x}M_xO_4$ ($M = Nb, Ta$) / Е.И.Бурмакин, Г.В.Нечаев, **Г.Ш.Шехтман**, С.В.Плаксин // Электрохимия. – 2009. – Т.45. – С. 998-1001.
48. Бурмакин, Е.И. Твёрдые электролиты с цезий-катионной проводимостью в системе $Ga_2O_3-TiO_2-Cs_2O$ / Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимия. – 2009. – Т.45. – С. 600-603.
49. Шехтман, Г.Ш. Рубидий-катионная проводимость в системах $Rb_{2-2x}Al_{2-x}A_xO_4$ ($A = P, V$) / **Г.Ш.Шехтман**, Е.И.Волегова, Е.И.Бурмакин // Электрохимия. – 2009. – Т.45. – С. 495-499.
50. Бурмакин, Е.И. Твёрдые электролиты с цезий-катионной проводимостью в системе $Fe_2O_3-TiO_2-Cs_2O$ / Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимия. – 2009. – Т.45. – С. 1473-1478.
51. Бурмакин, Е.И. Твёрдые калийпроводящие электролиты в системе $K_{1-2x}Cd_xFeO_2$ / Е.И.Бурмакин, Б.Д.Антонов, **Г.Ш.Шехтман** // Неорган. материалы. – 2010. – Т.46. – С. 610-614.
52. Бурмакин, Е.И. Литийпроводящие твёрдые электролиты системы $Li_4GeO_4-Li_3PO_4$ с добавками ионов циркония / Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимия. – 2010. – Т.46. – С. 253-256.

53. Шехтман, Г.Ш. Твёрдые электролиты с рубидий-катионной проводимостью в системах $Rb_{2-2x}Al_{2-x}A_xO_4$ ($A = Nb, Ta$) / Г.Ш.Шехтман, Е.И.Волегова, Е.И.Бурмакин, Б.Д.Антонов // Неорган. материалы. – 2010. – Т.46. – С. 604-609.
54. Бурмакин, Е.И. Твёрдые рубидийпроводящие электролиты в системах $Rb_{1-2x}Me_xAlO_2$ ($Me = Pb, Cd, Ca$) / Е.И.Бурмакин, Е.И.Волегова, Б.Д.Антонов, Г.Ш.Шехтман // Электрохимия.. – 2010. – Т.46. – С. 599-604.
55. Бурмакин, Е.И. Калий-катионная проводимость в галлат-ферритных твёрдых электролитах / Е.И.Бурмакин, Г.Ш.Шехтман // Электрохимия. – 2010. – Т.46. – С. 805-809.
56. Лахно, Е.И. Рубидий-катионная проводимость твёрдых электролитов $Rb_{2-2x}Ga_{2-x}A_xO_4$ ($A = P, V, Nb, Ta$) / Е.И.Лахно, Е.И.Бурмакин, И.В.Корзун, Г.Ш.Шехтман // Электрохимия. – 2013. – Т. 49. – С. 43-49.
57. Бурмакин, Е.И. Рубидийпроводящие твёрдые электролиты в системе $Rb_{2-2x}Fe_{2-x}V_xO_4$ / Е.И.Бурмакин, Е.И.Волегова, Г.Ш.Шехтман // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – С. 1413-1418.
58. Бурмакин, Е.И. Электропроводность калий-катионных электролитов в системе $K_{0,85}Pb_{0,075}(Fe_{1-x}Al_x)O_2$ / Е.И.Бурмакин, Г.Ш.Шехтман, Б.Д.Антонов // Электрохимия. – 2011. – Т.47. – С.480-483.
59. Воронин, В.И. Механизм проводимости низкотемпературной модификации $KAlO_2$ / В.И.Воронин, М.Г.Суркова, Г.Ш.Шехтман, Н.А.Анурова, В.А.Блатов // Неорган. материалы. – 2010. – Т. 46. – С. 1360-1368.
60. Шехтман, Г.Ш. Электропроводность твёрдых растворов в системах $Cs_{2-2x}Fe_{2-x}A_xO_4$ ($A = P, V$) / Г.Ш.Шехтман, Е.И.Бурмакин, Б.Д.Антонов // Электрохимия. – 2012. – Т.48. – С.1110-1115.
61. Лахно, Е.И. Электропроводность $RbFeO_2$, модифицированного катионами Nb^{5+} и Ta^{5+} / Е.И.Лахно, Г.Ш.Шехтман, Е.И.Бурмакин // Электрохимия. – 2012. – Т. 48. – С. 1116-1122.
62. Шехтман, Г.Ш. Кристаллическая структура низкотемпературной модификации моноалюмината рубидия / Г.Ш.Шехтман, Е.И.Волегова, В.И.Воронин, И.Ф.Бергер, Е.И.Бурмакин // Физика твёрдого тела. – 2013. – Т.55. – С.382-384.
63. Лахно, Е.И. Ионно-электронный перенос в твёрдых растворах $Rb_{2-2x}Fe_{2-x}P_xO_4$ / Е.И.Лахно, Е.И.Бурмакин, И.В.Корзун, Г.Ш.Шехтман, // Физика твёрдого тела. – 2012. – Т. 54. – С. 476-480.
64. Бурмакин, Е.И. Калий-катионная проводимость в смешанных ферро-алюминатных твёрдых электролитах с добавками пятизарядных катионов / Е.И.Бурмакин, Г.Ш.Шехтман, Г.В.Нечаев // Электрохимия. – 2012. – Т.48. – С.1079-1083.
65. Шехтман, Г.Ш. Литий-катионная проводимость в системе $Li_{4-2x}Cd_xGeO_4$ / Г.Ш.Шехтман, Е.И.Бурмакин, Б.Д.Антонов // Электрохимия. – 2013. – Т.49. – С.775-779.
66. Voronin, V.I. The natural tiling approach to cation conductivity in $KAlO_2$ polymorphs / V.I.Voronin, G.Sh.Shekhtman, V.A.Blatov // Acta Cryst. – 2012. – V. B68. – P.356-363.
67. Воронин, В.И. Особенности кристаллической структуры полиморфных модификаций $KFeO_2$ и их связь с ионной проводимостью / В.И.Воронин, В.А.Блатов, Г.Ш.Шехтман // Физика твёрдого тела. – 2013. – Т. 55. – С. 968-975.
68. Бурмакин, Е.И. Твёрдые калийпроводящие электролиты в системах $K_{3-2x}M_xPO_4$ ($M = Mg, Zn$) / Е.И.Бурмакин, Г.Ш.Шехтман, Б.Д.Антонов // Электрохимическая энергетика. – 2013. – Т.13. – С.19-22.
69. Бурмакин, Е.И. Твёрдые калийпроводящие электролиты в системе $K_{3-2x}Cd_xPO_4$ / Е.И.Бурмакин, Г.Ш.Шехтман // Электрохимия. – 2014. – Т.50. – С.554-557.
70. Бурмакин, Е.И. Калий-катионная проводимость в твёрдых растворах $K_{3-2x}Pb_xPO_4$ / Е.И.Бурмакин, Г.Ш.Шехтман // Физика твёрдого тела. – 2014. – Т.56. – С.1176-1179.

71. Бурмакин, Е.И. Калий-катионная проводимость в смешанных галлат-ферритных твёрдых электролитах / Е.И.Бурмакин, Г.В.Нечаев, **Г.Ш.Шехтман** // Электрохимическая энергетика. – 2014. – Т.14. – С.35-39.
72. **Шехтман Г.Ш.** Твёрдые электролиты на основе моноалюмината рубидия, допированного четырёхзарядными катионами / Г.Ш.Шехтман, Е.И.Бурмакин // Электрохимия. – 2015. – V. 51. – P. 462-466.
73. Burmakin, E.I. On ion transport mechanism in K^+ -conducting solid electrolytes based on K_3PO_4 / E.I.Burmakin, **G.Sh.Shekhtman** // Solid State Ionics. – 2014. – V. 265. – P. 46-48.
74. Бурмакин, Е.И. Рубидий-катионная проводимость в твёрдых растворах $Rb_{3-2x}M_xPO_4$ ($M = Zn, Cd$) / Е.И.Бурмакин, **Г.Ш.Шехтман** // Физика твёрдого тела. – 2015. – Т.57. – С.978-981 .
75. Бурмакин Е.И., **Шехтман Г.Ш.**, Крякунов А.А., Степанов Г.К. Твёрдый электролит для химического источника тока / Авторское свидетельство №1333167. Приоритет от 20.11.1984.
76. Бурмакин Е.И., **Шехтман Г.Ш.** Твёрдый электролит для химического источника тока / Авторское свидетельство №1642917. Приоритет от 20.10.1989.
77. Бурмакин Е.И., **Шехтман Г.Ш.** Твёрдый электролит с цезий-катионной проводимостью / Авторское свидетельство №1619980. Приоритет от 04.01.1989.
78. Бурмакин Е.И., Смольников В.В., **Шехтман Г.Ш.** Твёрдый электролит с рубидий-катионной проводимостью / Авторское свидетельство №1653433. Приоритет от 16.05.1989.
79. Бурмакин Е.И., **Шехтман Г.Ш.**, Строев С.С. Твёрдый электролит с цезий-катионной проводимостью / Патент на изобретение RU 2254642 С2. 24.03.2003.
80. Бурмакин Е.И., Волегова Е.И., **Шехтман Г.Ш.** Твёрдый электролит с рубидий-катионной проводимостью / Патент на изобретение № 2415496. Приоритет от 07.04.2010.