

УДК [546.881.5+546.185]:[548.73+543.572.3+544.6.018.462.4]

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$

© 2021 г. В. И. Петьков^{а, *}, А. С. Шипилов^{а, **}, Д. Г. Фукина^а,
И. А. Стенина^б, А. Б. Ярославцев^б

^аНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: petkov@inbox.ru

**e-mail: as-shipilov@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.07.2020 г.

После доработки 10.09.2020 г.

Принята к публикации 22.09.2020 г.

Ванадат-фосфаты $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ синтезированы золь–гель-методом с последующей термообработкой и исследованы с помощью рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, синхронных дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа и импедансной спектроскопии. Обнаружено образование в системе $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ ограниченного ряда твердых растворов ($0 \leq x \leq 0.8$) со структурой типа NASICON ($\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$). Увеличение содержания ванадия в системе $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ приводит к росту литий-ионной проводимости, которая для $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_{0.6}(\text{PO}_4)_{2.4}$ достигает 6.3×10^{-3} См/см при 570 К. На температурных зависимостях проводимости образцов с $x = 0.4–0.8$ при повышенных температурах зафиксированы изломы, которые обусловлены растворением серебра из электродов в исследуемых материалах.

Ключевые слова: ванадат-фосфаты лития циркония, NASICON, синтез, рентгенография, импедансная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0424857021040071

ВВЕДЕНИЕ

Развивающийся рынок мобильных устройств и беспроводных технологий повысил спрос на литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Такие аккумуляторы благодаря высоким значениям удельной емкости, КПД и разности потенциалов массово применяются для питания электронных устройств [1, 2]. Одним из основных составляющих элементов ЛИА, которые в существенной мере определяют их мощность и безопасность, является электролит [3]. В большинстве современных ЛИА используются жидкие или гелевые электролиты [4], которые представлены растворами солей лития с крупным однозарядным анионом в различных апротонных растворителях [5, 6]. Основным преимуществом жидких электролитов является высокая проводимость, однако им присущ ряд недостатков, среди которых можно отметить небезопасность циклирования, одновременный перенос катиона и аниона [7]. В связи с этим в качестве альтернативы широко исследуются полимерные и твердые неорганические электролиты для полностью твердотельных аккумуляторов [8–10]. К основным преимуще-

ствам твердых электролитов стоит отнести высокую безопасность и возможность использования в широком интервале температур. В качестве таковых наиболее часто используются сложные сульфиды или фосфаты со структурой NASICON, материалы типа LISICON или со структурой граната [11–14]. Среди материалов со структурой NASICON значительный интерес представляет $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ввиду высокого потенциала восстановления. Однако при комнатной температуре ионная проводимость его низкотемпературной (триклинной) и высокотемпературной (ромбоэдрической) модификаций ниже, чем требуется для применения в ЛИА [15]. Структурные изменения при фазовом переходе связаны с перераспределением внекаркасных катионов лития в элементарной ячейке. В то же время широкие пределы изоморфных замещений дают возможность повысить проводимость $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ за счет варьирования концентрации дефектов и/или размеров проводящих каналов. Так, авторами работы [16] получен материал состава $\text{Li}_{1.4}\text{Ca}_{0.2}\text{Zr}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$, проводимость которого при комнатной температуре достигла 4.2×10^{-5} См см⁻¹.

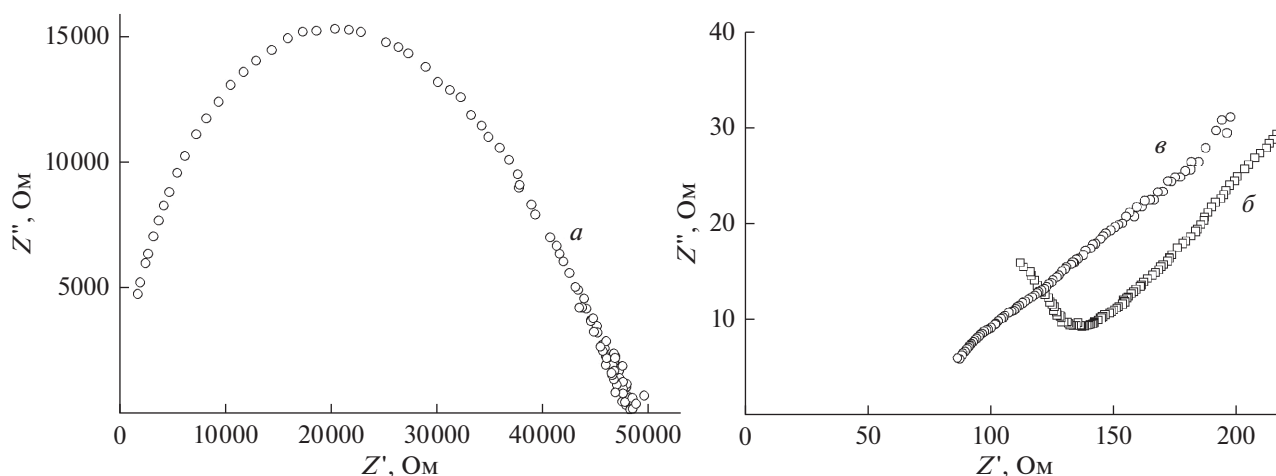


Рис. 1. Годографы импеданса для $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_{0.8}(\text{PO}_4)_{2.2}$ при 301 (а), 573 (б) и 723 К (в).

Большая часть исследований, направленных на улучшение электрофизических характеристик $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, выполнена посредством гетеро-валентных замещений в позиции Zr, что ведет к повышению концентрации носителей. В работе [17] рост ионной проводимости твердого раствора $\text{LiZr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ с увеличением значения x обусловлен ростом разупорядочения решетки по мере частичного замещения фосфора на мышьяк, что приводит к изменению условий переноса ионов лития по участкам с разным окружением. Нельзя исключить и роли увеличения размера проводящих каналов при замещении фосфора более крупным мышьяком. В этой связи можно ожидать повышения проводимости и в системе $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ при замещении фосфора более крупным ванадием. Поэтому целью данной работы является синтез $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ и исследование влияния замещения фосфора ванадием на ионную проводимость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез литий-цирконий-ванадат-фосфатов состава $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ в интервале значений x от 0 до 0.8 проводили золь-гель-методом из растворов хлорида лития, оксихлорида циркония, фосфорной кислоты и метаванадата аммония. Для синтеза использовали реактивы квалификации «х. ч.». Реакционные смеси высушивали при 363–423 К и подвергали термообработке на воздухе при 873, 1073 К не менее 24 ч на каждой стадии. При синтезе образцов использовали спекающую добавку ZnO в количестве 0.75 мас. % [18]. Оксид цинка добавляли в образцы, отожженные при 873 К, после чего прессовали таблетки при 200 МПа и подвергали отжигу при 1073 К. Поэтапный нагрев образцов чередовали с диспергированием. Синтезированные образцы представ-

ляли собой поликристаллические порошки желто-коричневого цвета.

Рентгенограммы образцов записывали на дифрактометре XRD-6000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, диапазон углов $2\theta = 10^\circ\text{--}50^\circ$). Для установления фазового состава образцов в процессе их получения после каждого этапа изотермического обжига и контроля однофазности полученных продуктов использовали рентгенофазовый анализ.

Состав образцов и характер связанности в структуре каркаса подтверждали ИК-спектроскопическими исследованиями. Спектры поглощения были записаны на ИК-Фурье-спектрометре FSM-1201 в диапазоне волновых чисел 400–1400 cm^{-1} .

Дифференциальную сканирующую калориметрию и термогравиметрический анализ синтезированных образцов проводили с использованием синхронного термоанализатора DTG-60H фирмы Shimadzu в интервале температур 323–1073 К при скорости нагрева и охлаждения 10 град/мин.

Ионную проводимость измеряли с помощью моста переменного тока ИПУ-62 в диапазоне частот 10 Гц–2 МГц с использованием цилиндрических прессованных таблеток ($R = 5 \text{ мм}$, $h = 2 \text{ мм}$) с серебряными электродами в интервале температур 323–733 К. Скорость нагрева составляла 2 К/мин. Типичные годографы импеданса приведены на рис. 1. Величину проводимости рассчитывали экстраполяцией полуокружности объемной составляющей проводимости на ось активных сопротивлений.

Анализ распределения ионов циркония и серебра в исследуемых образцах проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа

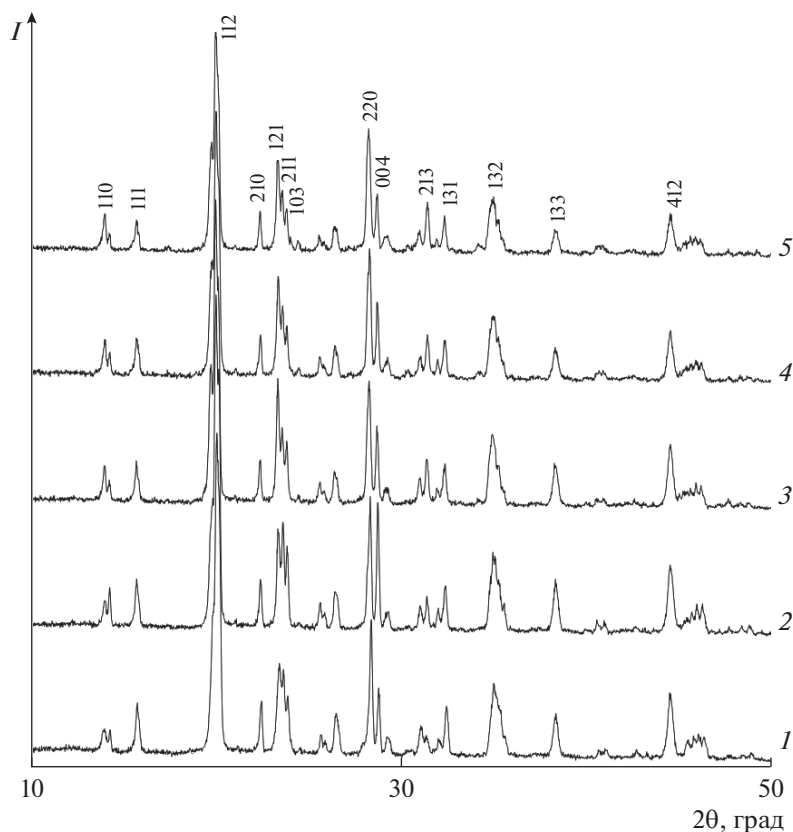


Рис. 2. Дифрактограммы $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$, где $x = 0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5).

Carl Zeiss NVision 40, оснащенного приставкой для микронного анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа, получены однофазные образцы $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ ($x = 0-0.8$) при 1073 К, кристаллизующиеся в структурном типе NASICON ($\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$). С изменением состава твердого раствора наблюдается лишь плавное смещение дифракционных максимумов (рис. 2).

По результатам индирования порошковых рентгенограмм наблюдается монотонный рост параметров элементарной ячейки, который обусловлен замещением атомов фосфора ($r_{\text{КЧ4}} = 0.17 \text{ \AA}$) на более крупный ванадий ($r_{\text{КЧ4}} = 0.355 \text{ \AA}$) (рис. 3).

Анализ ИК-спектров однофазных образцов ванадат-фосфатов показал наличие в их составе тетраэдрических группировок PO_4 и VO_4 , отсутствие конденсированных фосфатов и ванадатов. Наблюдаемое число полос в ИК-спектрах $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ (пр. гр. $P2_1/n$) достаточно высокое, однако меньше предсказанного правилами отбора, которые допускают по 18 полос асимметричных валентных $\nu_{\text{ас}}$ и деформационных $\delta_{\text{ас}}$ -ко-

лебаний и по 6 полос симметричных валентных $\nu_{\text{с}}$ и деформационных $\delta_{\text{с}}$ -колебаний.

На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии образцов $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ ($x = 0.4-0.8$) наблюдаются аномалии, которые могут быть связаны с фазовым или химическим превращением, которому соответствует размытый по температуре эндозффект при 673–873 К (рис. 4). Нагревание образцов от 298 до 1073 К, по данным термогравиметрического анализа, сопровождалось небольшой потерей массы, не имевшей значимых аномалий (рис. 4). Рентгенограммы образцов $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ ($x = 0.4-0.8$) до и после ДСК исследования, снятые при комнатной температуре, практически совпадают в пределах погрешности. Данные РФА и ДСК показывают, что при температурах выше фазового превращения каркасный тип структуры твердого раствора сохраняется, изменение кристаллической решетки незначительное и происходит достаточно медленно.

Этот эффект воспроизводится при повторных измерениях. Аналогичные фазовые превращения, которые носят диффузный характер и размыты по температуре, наблюдали для фосфатов $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ с $\text{R} = \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Fe}$ и твердого раствора

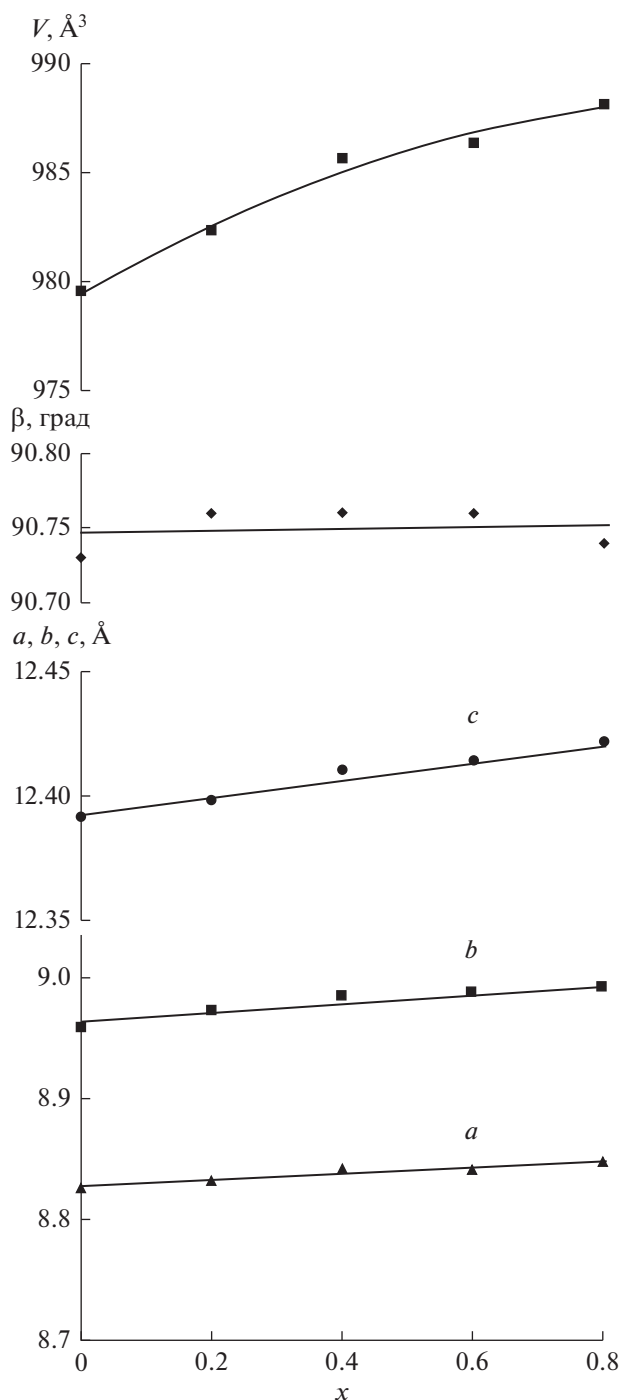


Рис. 3. Параметры элементарных ячеек $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$.

$\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ [19]. Указанный переход, согласно данным структурных исследований, обусловлен разупорядочением литиевой подрешетки, изменения в каркасе минимальны.

Измерение проводимости в диапазоне 360–740 К демонстрирует схожую картину с системой

$\text{LiZr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ [16]. Наблюдается рост проводимости при увеличении содержания ванадия до $x = 0.6$, дальнейшее увеличение степени замещения слабо влияет на проводимость (рис. 5). Для образцов с $x = 0–0.2$ температурные зависимости ионной проводимости подчиняются закону Аррениуса во всей области изученных температур. В то же время для образцов с $x = 0.4–0.8$ повышение температуры выше области 570 К приводит к существенному замедлению темпов роста и даже к некоторому снижению проводимости. Причем при дальнейшем повышении температуры выше 670 К проводимость вновь растет. Максимальное значения проводимости при $T = 570$ К составляет 6.3×10^{-3} См/см для образца $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_{0.6}(\text{PO}_4)_{2.4}$.

Такое поведение совершенно не типично для твердых электролитов с ионной проводимостью, поскольку последняя, безусловно, является активационным процессом [3]. Причем по данным термогравиметрии (рис. 4) в данной области нет ни химических, ни фазовых превращений. Единственным логичным объяснением этого эффекта является то, что снижение проводимости образцов с $x = 0.4–0.8$ в диапазоне температур 560–670 К связано с частичным восстановлением ванадия за счет его взаимодействия с мелкодисперсным серебром, используемым в качестве электродов. Подобный эффект ранее наблюдался нами при исследовании кислого фосфата циркония со структурой NASICON за счет восстановления водорода [20]. Кроме того, авторы [21] с помощью рентгенофазового анализа показали формирование ванадатов серебра при взаимодействии образцов литий-ванадиевых бронз с серебром при близких температурах. После проведения эксперимента по исследованию проводимости отчетливо видно отсутствие серебра на поверхности таблеток исследуемого материала. Малое содержание серебра и/или образование твердых растворов не позволяет нам зафиксировать образования новых фаз. Поэтому для подтверждения данного эффекта было исследовано распределение серебра и циркония по сколу таблетки $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_{0.6}(\text{PO}_4)_{2.4}$ после измерения проводимости (рис. 6). На полученных зависимостях отчетливо видно, что как распределение ионов циркония, так и серебра является равномерным, без экстремумов вблизи поверхности, где исходно находилось серебро. Это указывает на растворение серебра в полученном материале и достаточно высокую его подвижность в нем.

Поскольку ионы серебра также могут участвовать в ионном переносе, можно было бы, напротив, ожидать повышения проводимости. Однако более значимую роль в данном случае, видимо,

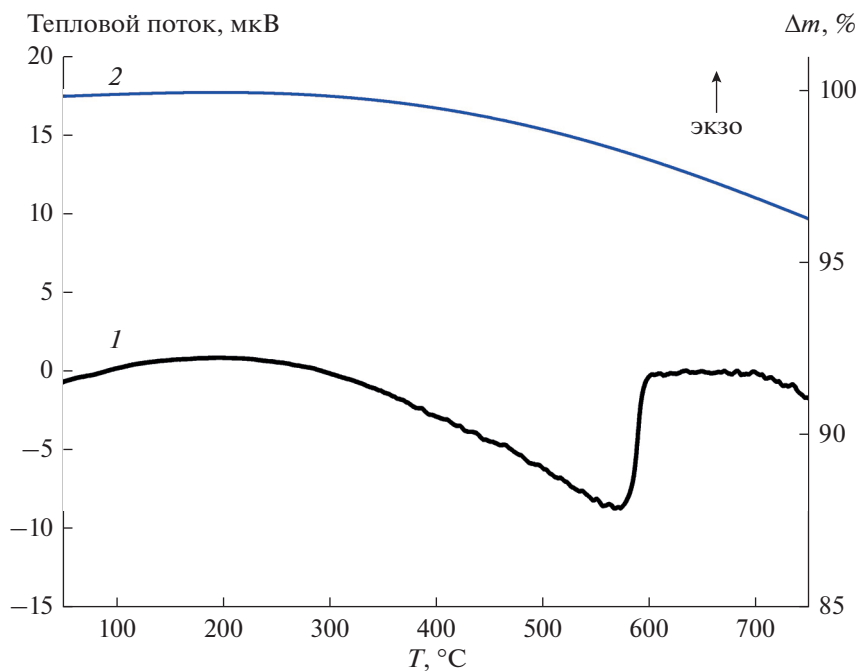


Рис. 4. Кривые ДТА (1) – ТГ (2) для $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_{0.8}(\text{PO}_4)_{2.2}$.

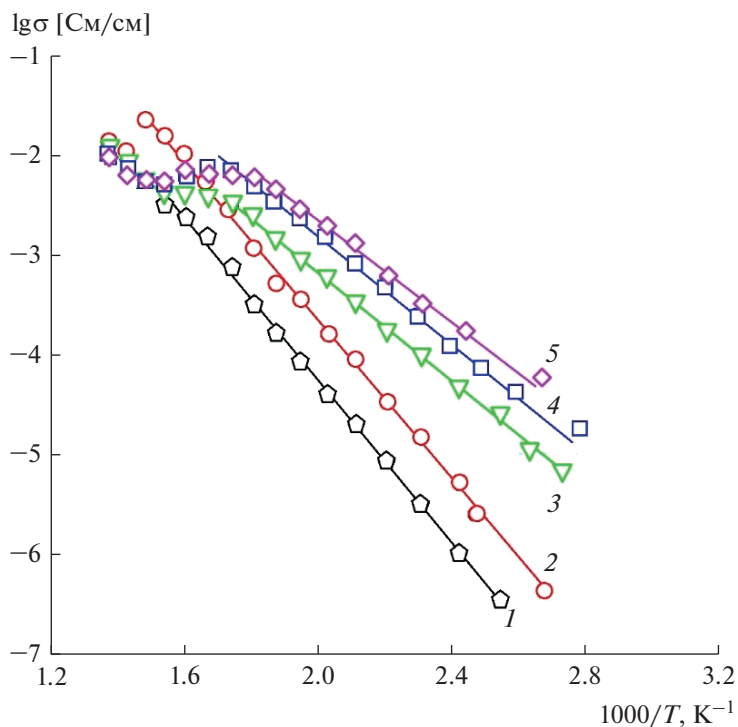


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости моноклинных твердых растворов $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$, где $x = 0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5).

играет так называемый “полищелочной эффект”, который выражается в понижении проводимости при наличии в образце пары подвижных ионов с

различным зарядом [22]. Это так же, как и понижение поляризации анионов PO_4^{3-} , способствует понижению трансляционной подвижности кати-

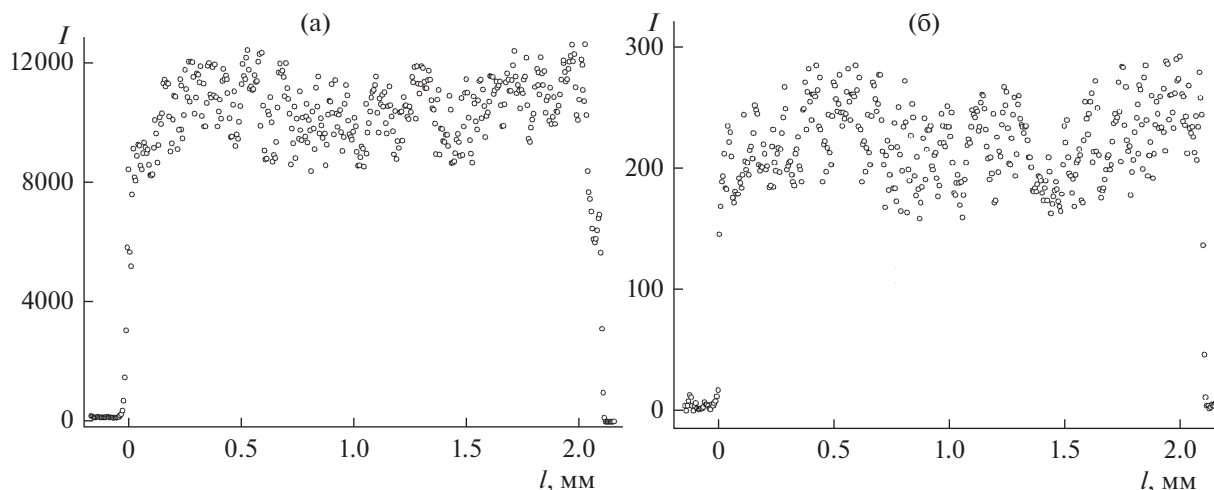


Рис. 6. Распределение циркония (а) и серебра (б) по толщине скола таблетки $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_{0.6}(\text{PO}_4)_{2.4}$ после измерения проводимости.

онов лития. Отметим также, что в образцах с низким содержанием ванадия ($x = 0.2$) данный эффект проявляется при более высоких температурах, а при ($x = 0$) не проявляется вовсе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез образцов $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$. Результаты РФА- и ИК-спектроскопии свидетельствуют об образовании ограниченного твердого раствора со структурой NASICON ($\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$). Согласно данным ДСК и импедансной спектроскопии, образцы твердого раствора с $x = 0.4-0.8$ претерпевают фазовый переход. При изовалентном замещении $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{V}^{5+}$ с увеличением x объем элементарной ячейки кристаллической структуры твердого раствора $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ возрастает в соответствии с тем, что ионный радиус V^{5+} (0.355 \AA) существенно больше, чем для P^{5+} (0.17 \AA). Одновременно наблюдается и увеличение ионной проводимости. В то же время для материалов с высоким содержанием ванадия в области высоких температур наблюдается некоторое понижение проводимости, которое обусловлено растворением серебра из электродов в исследуемых материалах.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12063) с использованием

оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований, и оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scrosati, B. and Garche, J., Lithium Batteries: Status, Prospects and Future, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 2419.
2. Ярославцев, А.Б., Кулова, Т.Л., Скундин, А.М. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов. *Успехи химии*. 2015. Т. 84. № 8. С. 826. [Yaroslavtsev, A.B., Kulova, T.L., and Skundin, A.M., Electrode nanomaterials for lithium-ion batteries, *Russ. Chem. Rev.*, 2015, vol. 84, no. 8, p. 826.]
3. Zheng, F., Kotobuki, M., Song, S., Lai, M.O., and Lu L., Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2018, vol. 389, p. 198.
4. Kim, S.-W., Seo, D.-H., Ma, X., Ceder, G., and Kang, K., Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2012, vol. 2, no. 7, p. 710.
5. Ponrouch, A., Monti, D., Boschini, A., Steen, B., Johansson, P., and Palacián, M.R., Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, no. 1, p. 22.
6. Kim, N., Myung, Y., Kang, H., Lee, J.-W., and Yang, M., Effects of Methyl Acetate as a Co-Solvent in Carbonate-Based Electrolytes for Improved Lithium Metal Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 11, no. 37, p. 33844.

7. Stenina, I.A. and Yaroslavtsev, A.B., Nanomaterials for lithium-ion batteries and hydrogen energy, *Pure Appl. Chem.*, 2017, vol. 89, no. 8, p. 1185.
8. Zhang, Q., Liu, K., Ding, F., and Liu, X., Recent advances in solid polymer electrolytes for lithium batteries, *Nano Res.*, 2017, vol. 10, no. 12, p. 4139.
9. Voropaeva, D.Y., Novikova, S.A., Kulova, T.L., and Yaroslavtsev, A.B., Conductivity of Nafion-117 membranes intercalated by polar aprotic solvents, *Ionics*, 2018, vol. 24, no. 6, p. 1685.
10. Deng, K., Zeng, Q., Wang, D., Liu, Z., Qiu, Z., Zhang, Y., Xiao, M., and Meng, Y., Single-ion conducting gel polymer electrolytes: design, preparation and application, *J. Mater. Chem. A*, 2020, vol. 8, no. 4, p. 1557.
11. Pinus, I.Yu., Khoroshilov, A.V., Gavrichev, K.S., Tarasov, V.P., and Yaroslavtsev, A.B., On cationic mobility in Nasicon phosphates $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_{0.9}\text{Ti}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 212, p. 112.
12. Петьков, В.И., Орлова, А.И., Шехтман, Г.Ш. Кристаллохимия и электропроводность двойных фосфатов $\text{M}_x\text{Zr}_{2.25-0.25x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) NZP-структуры. *Электрохимия*. 1996. Т. 32. С. 621.
13. Bachman, J.C., Mu, S., Grimaud, A., Chang, H.-H., Pour, N., Lux, S.F., Paschos, O., Maglia, F., Lupart, S., Lamp, P., Giordano, L., and Shao-Horn, Y., Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction, *Chem. Rev.*, 2016, vol. 116, no. 1, p. 140.
14. Kim, S., Jung, C., Kim, H., Thomas-Alyea, K.E., Yoon, G., Kim, B., Badding, M.E., Song, Z., Chang, J., Kim, J., Im, D., and Kang, K., The Role of Interlayer Chemistry in Li-Metal Growth through a Garnet-Type Solid Electrolyte, *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 10, no. 12, p. 1903993.
15. Петьков, В.И. Сложные фосфаты, образованные катионами металлов в степенях окисления I и IV. *Успехи химии*. 2012. Т. 81. № 7. С. 606. [Pet'kov, V.I., Complex phosphates formed by metal cations in oxidation states I and IV, *Russ. Chem. Rev.*, 2012, vol. 81, no. 7, p. 606.]
16. Hanghofer, I., Gadermaier, B., Wilkening, A., Rettenwander, D., and Wilkening, H.M.R., Lithium ion dynamics in $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_{1.4}\text{Ca}_{0.2}\text{Zr}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$, *Dalton Trans.*, 2019, vol. 48, p. 9376.
17. Петьков, В.И., Суханов, М.В., Шипилов, А.С., Куражковская, В.С., Боровикова, Е.Ю., Пинус, И.Ю., Ярославцев, А.Б. Синтез и свойства $\text{LiZr}_2(\text{AsO}_4)_3$ и $\text{LiZr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$. *Неорган. материалы*. 2014. Т. 50. № 3. С. 285. [Pet'kov, V.I., Sukhanov, M.V., Shipilov, A.S., Kurazhkovskaya, V.S., Borovikova, E.Y., Pinus, I.Y., and Yaroslavtsev, A.B., Synthesis and properties of $\text{LiZr}_2(\text{AsO}_4)_3$ and $\text{LiZr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$, *Inorg. Mater.*, 2014, vol. 50, no. 3, p. 263.]
18. Суханов, М.В., Петьков, В.И., Фирсов, Д.В. Механизм спекания высокоплотной NZP-керамики. *Неорган. материалы*. 2011. Т. 47. № 6. С. 753. [Sukhanov, M.V., Pet'kov, V.I., and Firsov, D.V., Sintering mechanism for high-density NZP ceramics, *Inorg. Mater.*, 2011, vol. 47, no 6, p. 674.]
19. Сигарев, С.Е. Суперионные проводники со смешанным каркасом $[\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]_{3\infty}$: кристаллическая структура и физические свойства. 1. Литийпроводящие фосфаты. *Кристаллография*. 1992. Т. 37. № 4. С. 4055.
20. Stenina, I.A., Kislitsyn, M.N, Pinus, I.Yu., and Yaroslavtsev, A.B., Phase transition through intermediate formation? *Mendeleev Commun.*, 2004, vol. 14, no 5. p. 191.
21. Щелканова, М.С., Шехтман, Г.Ш., Калашнова, А.В., Антонов, Б.Д. Об изменении электропроводности литий-ванадиевой бронзы. *Журн. прикладной химии*. 2017. Т. 90. № 11. С. 1458. [Shchelkanova, M.S., Shekhtman, G.Sh., Kalashnova, A.V., and Antonov, B.D., On electrical conductivity measurement for lithium-vanadium bronze, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2017, vol. 90, no. 11, p. 1766.]
22. Smirnov, N.B., Burmakin, E.I., and Shekhtman, G.Sh., Polyalkaline effect in solid electrolytes with $\gamma\text{-K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ structure, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2000, vol. 73, no. 8, p. 1405.