

04,11

Ионная проводимость нанокерамики холодного прессования $\text{Pr}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{F}_{2.9}$, полученной механосинтезом компонентов

© Н.И. Сорокин, Н.А. Ивановская, И.И. Бучинская

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 13 октября 2022 г.

В окончательной редакции 13 октября 2022 г.

Принята к публикации 19 октября 2022 г.

Методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур 302–779 К проведены исследования ионной проводимости нанокерамики $\text{Pr}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{F}_{2.9}$, полученной холодным прессованием порошка, механосинтезированного из компонентов PbF_2 и PrF_3 . Исследованный материал представляет собой твердый раствор со структурой тисонита (пр. гр. $P\bar{3}c1$, $Z = 6$) и параметрами решетки $a = 7.0906(4)$ и $c = 7.2538(4)$ Å. С увеличением температуры проводимость керамики возрастает от $1.9 \cdot 10^{-5}$ до $6.7 \cdot 10^{-2}$ S/cm, энтальпия активации ионного переноса $\Delta H_\sigma = 0.407 \pm 0.005$ и 0.345 ± 0.005 eV при 302–502 и 502–779 К соответственно. Механизм электропроводности обусловлен миграцией вакансий фтора по границам нанокристаллических зерен. Внутривершинная проводимость керамики близка к электропроводности монокристалла такого же состава. Керамику холодного прессования $\text{Pr}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ можно использовать в качестве перспективного твердого электролита в „комнатных“ фтор-ионных источниках тока.

Ключевые слова: ионная проводимость, импедансная спектроскопия, фториды, структура тисонита, нанокерамика холодного прессования, механосинтез.

DOI: 10.21883/FTT.2023.01.53931.498

1. Введение

В конденсированных системах $\text{MF}_2\text{--RF}_3$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba, Cd, Pb}$ и $R = \text{La--Lu, Y}$) образуются широкие области кристаллических фаз $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ со структурой тисонита (тип LaF_3) и переменным числом ионов в элементарной ячейке [1–5]. Нестехиометрические фазы $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ являются анион-дефицитными гетеро-валентными твердыми растворами и обладают высокой фтор-ионной электропроводностью [6–10].

Величина ионной проводимости тисонитовой фазы $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ одного и того же химического состава (R, M, y) в сильной степени зависит от технологической формы, методов и условий проведения синтеза [11]. Фторпроводящие электролиты $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ получают в виде монокристаллов (из расплава методами направленной кристаллизации [12,13]), микрокерамики с размером зерен 1–10 μm (твердофазным синтезом с высокотемпературным отжигом, горячим прессованием [14–16]) и нанокерамики с размером зерен 10–100 nm (механосинтезом, механическим диспергированием, соосаждением из водных растворов, раствор-расплавной кристаллизацией [17–20]).

Ионная проводимость тисонитовых твердых растворов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$, $M = \text{Ca, Sr, Ba}$ изучена подробно, в то время как твердые растворы с $M = \text{Pb, Cd}$ исследованы в меньшей степени. Синтез тисонитовых фаз с участием PbF_2 является более сложным процессом, чем с дифторидами щелочноземельных элементов (Ca, Sr, Ba). В [1,6] приведены сведения о получении и исследова-

нии рентгенографических и электрофизических свойств тисонитовых фаз $R_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$ с $R = \text{Pr, Nd}$, полученных направленной кристаллизацией из расплава. Выращивание кристаллов $\text{Pr}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$ ($0 \leq y \leq 0.09$) из расплава затруднено большой разницей в температурах плавления PrF_3 (1677 К) и PbF_2 (1099 К) и высокой летучестью дифторида свинца.

В последнее время исследования ионной проводимости тисонитовых фаз $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ в нанокристаллической форме привлекают пристальное внимание. Нанокерамические материалы $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ (особенно $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$) широко используются во фтор-ионных источниках тока нового поколения [21–24]. Полученные результаты показали, что нанокерамики $R_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ [18,19,21–27] обладают довольно низкими величинами „комнатной“ ионной проводимости (10^{-8} – 10^{-6} S/cm) и требуют высокотемпературного отжига для ее повышения. Существенным фактором, влияющим на анионную проводимость нанокерамических образцов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$, является миграция вакансий фтора на границах нанокристаллических зерен [28–30].

Возможность получения наноразмерных частиц $\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{F}_{2.85}$ путем механосинтеза показана в [31]. В литературе отсутствуют сведения о целенаправленном получении и исследовании других свинец-содержащих тисонитовых нанокерамик.

Целью работы является приготовление механосинтезом с последующим холодным прессованием нанокерамического твердого электролита $\text{Pr}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$ и измерение его ионной проводимости.

2. Эксперимент

В качестве исходных компонентов использовали коммерческие реактивы PbF_2 (чистота 99.995% Sigma-Aldrich) и PrF_3 (чистота 99.99% Lanhit). Для очистки от кислородсодержащих примесей порошкообразные реактивы предварительно были высушены в вакууме и переплавлены в атмосфере $He + CF_4$.

Для механического измельчения использовалась высокоэнергетическая шаровая планетарная мельница Retsch PM-200 (объем размольного стакана 50 cm^3 , 13 стальных шаров диаметром 10 mm, отношение массы шаров к массе вещества 17:1), инертная атмосфера Ar (99.9995%). Частота вращения составила 600 rpm, энергонапряженность помола $\sim 0.2\text{ W/g}$.

Механосплавление твердого раствора $Pr_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ из смеси компонентов $PrF_3:PbF_2$ в соотношении 9:1 проводилось в течение 12 h. Подробности методики получения фторидных твердых растворов механосинтезом описаны в [27,32,33].

Керамика холодного прессования $Pr_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ приготовлена при комнатной температуре на ручном прессе Karl Zeiss. Прессование осуществляли при статическом давлении 600 МПа в течение 10 min. Взвешивание цилиндрических образцов и вычисление их объема из геометрических размеров показали, что плотность керамик холодного прессования составляет 80–85% от рентгенографической плотности твердого раствора $Pr_{0.9}Pb_{0.1}F_{2.9}$ [1]. В [34] указано, что к низкой плотности керамик холодного прессования тисонита $La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$ приводит агломерация наночастиц в порошковом образце.

Регистрация рентгенограмм продуктов механосинтеза проводилась с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku MiniFlex-600 в диапазоне углов $2\theta = 10\text{--}100^\circ$, излучение CuK_α (40 kV, 15 mA, NiK_β -фильтр). Рентгенофазовый анализ (РФА) для поиска и идентификации присутствующих в образцах кристаллических фаз выполняли в программе PXDRL (Rigaku) по базе данных ICDD PDF-2 (2017). Расчет параметров элементарных ячеек тисонитовой фазы в рамках пр. гр. $P\bar{3}c1$ проводился методом полнопрофильного анализа Le Bail с использованием программного обеспечения Jana-2006.

Образец для электрофизических измерений представлял собой цилиндр толщиной 1.65 mm и диаметром 3 mm. На торцевые поверхности образца наносились инертные электроды (серебряная паста Leitsilber). Статическая dc -электропроводность σ_{cer} керамического образца измерялась методом импедансной спектроскопии в интервале температур 302–779 K в режиме охлаждения. Температурные измерения $\sigma_{cer}(T)$ проводились по стабилизированным (время стабилизации 15–30 min) точкам с шагом $\sim 25\text{ K}$. Измерения импеданса $Z^*(\omega)$ электрохимических ячеек $Ag|керамика|Ag$ выполнялись в диапазонах частот $5\text{--}5 \cdot 10^5\text{ Hz}$ и сопротивлений $1\text{--}10^7\ \Omega$ (импедансметр Tesla BM-507), в вакуу-

ме $\sim 1\text{ Pa}$. Для сравнения проведены также импедансные измерения керамики холодного прессования тисонитового компонента PrF_3 . Описание экспериментальной установки и методика электрофизических измерений приведены в [35]. Относительная погрешность измерений $Z^*(\omega)$ составляла 5%.

Импедансные измерения позволяют надежно определить объемное сопротивление R_b керамики по пересечению годографов импеданса $Z^*(\omega)$ для электрохимических ячеек с осью активных сопротивлений. Значения dc -проводимостей определялись по формуле

$$\sigma_{cer} = h/SR_b, \quad (1)$$

где h — толщина образца и S — площадь электрода.

Наличие в спектрах импеданса блокирующего эффекта от инертных (серебряных) электродов при низких частотах указывает на ионную природу электропереноса в исследуемых керамиках. Ионный транспорт в твердом растворе $Pr_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ высокозарядных (Pb^{2+} , Pr^{3+}) катионов маловероятен, поэтому ионная проводимость обусловлена ионами F^- . На это прямо указывают результаты исследования методом F^{19} ЯМР тисонитовых кристаллов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($R = La, Ce, Nd; M = Ca, Sr, Ba, Cd$) [19,36–38], в которых обнаружена высокая диффузия ионов F^- .

3. Обсуждение результатов

По результатам РФА параметры решетки исходных компонентов равны $a = 5.939(4)\ \text{\AA}$ для PbF_2 (тип флюорита, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) и $a = 7.0769(4)$, $c = 7.2378(5)\ \text{\AA}$ для PrF_3 (тип тисонита, пр. гр. $P\bar{3}c1$). Механосинтез проводился в двух режимах, длительностью $\tau = 1$ и 12 h с контролем состава. На рис. 1 приведены дифрактограммы исходных компонентов (1) и (2) и продуктов механосинтеза продолжительностью $\tau = 1\text{ h}$ (3) и 12 h (4). РФА показал, что за время 1 h синтез полностью прошел, фиксируется одна тисонитовая фаза $Pr_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ с параметрами элементарной ячейки $a = 7.0948(3)$ и $c = 7.2522(3)\ \text{\AA}$. Примесь исходных компонентов в пределах точности метода не наблюдается.

По ширине дифракционных рефлексов оценивался средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей, который, в первом приближении, соответствует среднему размеру кристаллических частиц. Расчеты проводили по формуле Селякова–Шеррера [33]:

$$B_s = K\lambda/\beta \cos \theta, \quad (2)$$

где K — коэффициент для учета формы зерна ($K \approx 0.94$ для сферических частиц), λ — длина волны излучения (в нашем случае $\lambda_{CuK_\alpha} = 0.154\text{ nm}$), θ — угол Брэгга для дифракционного пика, β — наблюдаемая ширина дифракционного пика на половине высоты (в радианах). Инструментальной составляющей уширения при оценке пренебрегали. Полученный размер ОКР составляет $13 \pm 3\text{ nm}$.

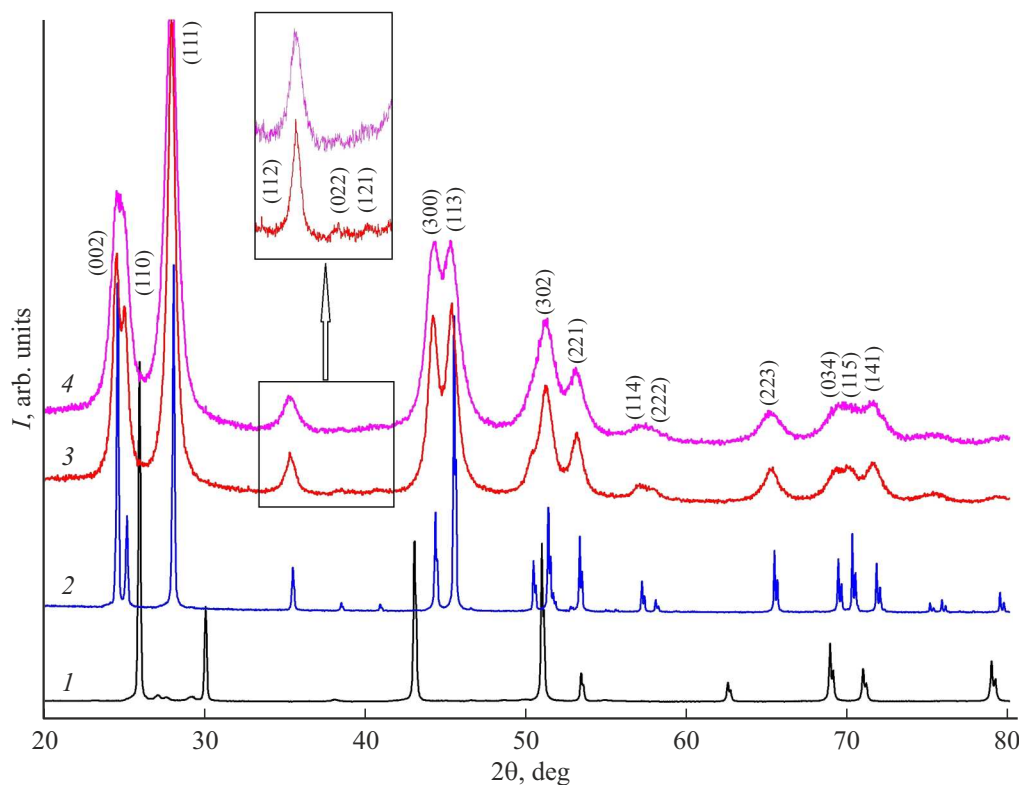


Рис. 1. Дифрактограммы исходных компонентов и твердого раствора: 1 — PbF₂ (пр. гр. *Fm* $\bar{3}$ *m*), 2 — PrF₃ (пр. гр. *P* $\bar{3}$ *c*1), 3 и 4 — Pr_{0.9}Pb_{0.1}F_{2.9} (пр. гр. *P* $\bar{3}$ *c*1), полученный механосинтезом длительностью $\tau = 1$ и 12 h соответственно.

В результате продолжения помола до $\tau = 12$ h параметры решетки изменяются незначительно: $a = 7.0906(4)$ и $c = 7.2538(4)$ Å, дифракционные линии уширяются, рефлексы (022) и (121), отвечающие за принадлежность к пр. гр. *P* $\bar{3}$ *c*1, практически сливаются с фоном. Оценка размера ОКР по формуле (2) дает величину 7 ± 3 nm.

Таким образом, длительность механического синтеза $\tau = 1$ h вполне достаточна для получения твердого раствора Pr_{0.9}Pb_{0.1}F_{2.9} с параметрами решетки, близкими к параметрам насыщенного твердого раствора по данным [1], где предел растворимости PbF₂ в PrF₃ определен как 9 ± 2 mol.%.

Образец для электрофизических измерений был спрессован из нанопорошка, полученного механосинтезом длительностью $\tau = 12$ h с меньшей величиной ОКР. На рис. 2 представлен годограф импеданса $Z^*(\omega)$ электрохимической ячейки с керамикой Pr_{0.9}Pb_{0.1}F_{2.9} холодного прессования и Ag-электродами при 302 K. Удастся разделить вклады в общее сопротивление R_b от сопротивления объема зерен R_{ig} и сопротивления контактов зерен R_{gb} . Здесь $R_{cer} = R_{ig} + R_{gb}$ — общее сопротивление керамического образца, R_{ig} — внутриверенное (interior grain) сопротивление, R_{gb} — межзеренное (grain boundary) сопротивление. Значения проводимостей σ_{cer} , σ_{ig} и σ_{gb} равны $1.9 \cdot 10^{-5}$, $2.3 \cdot 10^{-4}$ и $2.0 \cdot 10^{-5}$ S/cm соответственно. Внутриверенная про-

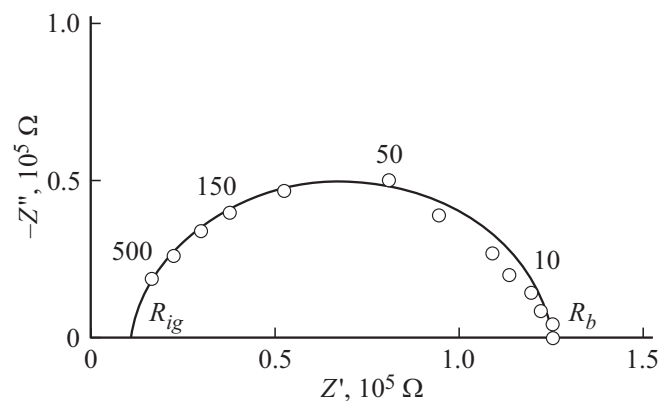


Рис. 2. Годограф импеданса $Z^*(\omega)$ для системы Ag|керамика|Ag при 302 K. Нанокристаллический порошок Pr_{0.9}Pb_{0.1}F_{2.9} приготовлен механическим синтезом ($R_b = 1.25 \cdot 10^5 \Omega$, $R_{ig} = 1 \cdot 10^4 \Omega$). Цифры у точек указывают частоту в kHz.

димость σ_{ig} нанокерамики Pr_{0.9}Pb_{0.1}F_{2.9} не сильно отличается от электропроводности ($4.5 \cdot 10^{-4}$ S/cm [39,40]) монокристалла Pr_{0.9}Sr_{0.1}F_{2.9}. Можно видеть, что основной вклад в ионную проводимость образца вносит межзеренное сопротивление R_{gb} нанокерамики.

На рис. 3 показана температурная зависимость ионной проводимости керамики холодного прессования

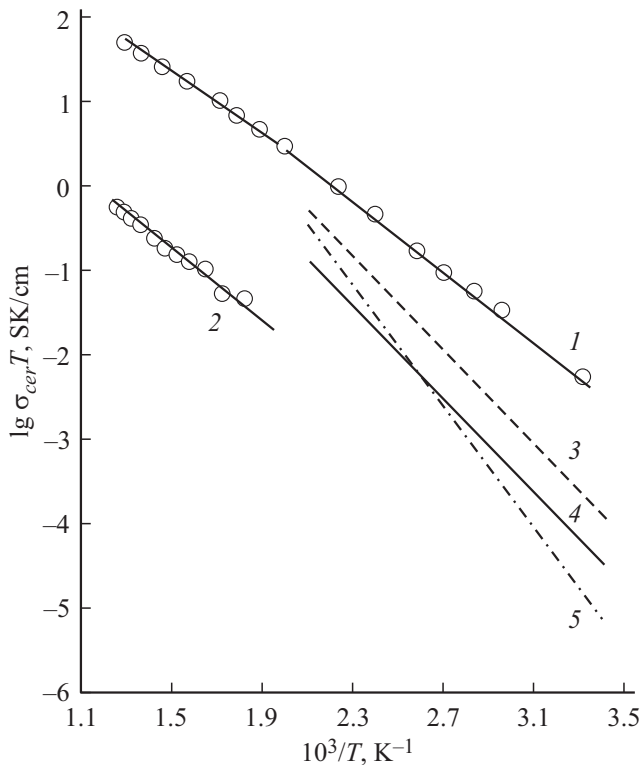
Таблица 1. Параметры кристаллической решетки (a, c), средний размер кристаллических зерен (B_s) и параметры уравнения Аррениуса–Френкеля для нанокерамик $Pr_{0.9}Pb_{0.1}F_{2.9}$, PrF_3 и $La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$

Состав	a, c, B_s, nm	$\sigma_0, \text{SK/cm}$	ΔH_σ	$\sigma_{cer}, \text{S/cm}$
$Pr_{0.9}Pb_{0.1}F_{2.9}$	$a = 0.70906$ $c = 0.72538$ $B_s = 7$	$8.99 \cdot 10^3$ $3.67 \cdot 10^4$	0.345 (502–779 К) 0.407 (302–502 К)	$6.0 \cdot 10^{-3}$ (500 К)
PrF_3	$a = 0.70769$ $c = 0.72378$	$1.76 \cdot 10^2$	0.396 (551–798 К)	$3.6 \cdot 10^{-5}$ (500 К)
$La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$ [18]	$a = 0.722$ $c = 0.739$ $B_s = 13$	$3.54 \cdot 10^5$	0.55 (293–473 К)	$1.0 \cdot 10^{-3}$ (473 К)
$La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$ [26]	$B_s = 10\text{--}20$	–	0.54 (293–473 К)	$2.4 \cdot 10^{-4}$ (473 К)

$Pr_{0.9}Pb_{0.1}F_{2.9}$ в температурном интервале 302–779 К в режиме охлаждения. Увеличение величины электропроводности от 302 до 779 К составляет $3.5 \cdot 10^3$ раз. Кондуктометрические данные обрабатывали в соответствии с уравнением Аррениуса–Френкеля:

$$\sigma_{cer}T = \sigma_0 \exp(-\Delta H_\sigma/kT), \quad (3)$$

где σ_0 — предэкспоненциальный множитель электропроводности и ΔH_σ — энтальпия активации ионного пере-

**Рис. 3.** Температурная зависимость ионной проводимости $\sigma_{cer}(T)$ нанокерамических образцов: 1 — $Pr_{0.9}Pb_{0.1}F_{2.9}$, 2 — PrF_3 , 3 — $La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$ [18], 4 — $La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$ [26], 5 — $La_{0.8}Sn_{0.2}F_{2.8}$ [43].**Таблица 2.** Состав, способ получения и ионная проводимость тисонитовых керамик с холодным прессованием продуктов реакции в системах $RF_3\text{--}MF_2$ ($R = Pr, La; M = Pb, Sn, Sr, Ba$) и флюоритовой керамики в $PbF_2\text{--}CdF_2$

Твердый раствор	Метод синтеза	T, K	$\sigma_{cer}, \text{S/cm}$	Ссылка
$Pr_{0.9}Pb_{0.1}F_{2.9}$	МС	302	$1.9 \cdot 10^{-5}$	Настоящая работа
$Pr_{0.958}Pb_{0.042}F_{2.958}$ $Pr_{0.882}Pb_{0.118}F_{2.882}$	НК	296	$7.3 \cdot 10^{-5}$ $3.1 \cdot 10^{-5}$	[6]
$Pr_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$	МД	293	$5 \cdot 10^{-7}$	[42]
$La_{0.85}Pb_{0.15}F_{2.85}$	МС	298	$2.4 \cdot 10^{-6}$	[31]
$La_{0.8}Sn_{0.2}F_{2.8}$	МС	293	$3.2 \cdot 10^{-8}$	[43]
$La_{0.8}Ca_{0.2}F_{2.8}$	МС	298	$1 \cdot 10^{-6}$	[27]
$La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$	МД	293	$5 \cdot 10^{-6}$	[17]
$La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$	МС	293	$2 \cdot 10^{-7}$	[18]
$La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$	МС	293 293 350	$1 \cdot 10^{-7}$ $4.2 \cdot 10^{-7}$ $7 \cdot 10^{-7}$	[26] [18] [19]
$Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$	МС МД	297 297	$2.4 \cdot 10^{-5}$ $5.1 \cdot 10^{-5}$	[32]

Примечание. МС — механический синтез, МД — механическое диспергирование, НК — направленная кристаллизация.

носа. На зависимости $\sigma_{cer}(T)$ $Pr_{0.9}Pb_{0.1}F_{2.9}$ наблюдается изгиб при 502 К, являющийся характерной особенностью для тисонитовых фторидов. Параметры уравнения Френкеля–Аррениуса для нанокерамик $Pr_{0.9}Pb_{0.1}F_{2.9}$, PrF_3 (настоящая работа) и $La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$ (литературные данные) приведены в табл. 1.

Величина σ_{cer} при 773 К для нанокерамики $Pr_{0.9}Pb_{0.1}F_{2.9}$ по сравнению с PrF_3 превосходит в 110 раз. Полученные значения энтальпии активации

ионной проводимости для керамик $\text{Pr}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ и PrF_3 соответствуют энергиям миграции вакансий фтора в тисонитовых структурах $R_{1-y}M_y\text{F}_{3-y}$ [14,15,39–41].

В табл. 2 сравнивается ионная проводимость тисонитовых керамик, полученных холодным прессованием продуктов реакции, в системах $\text{RF}_3\text{--MF}_2$ ($R = \text{Pr, La}$; $M = \text{Pb, Sn, Sr, Ba}$) и $\text{PbF}_2\text{--CdF}_2$. Можно видеть, что высокие кондуктометрические характеристики керамики холодного прессования $\text{Pr}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ позволяют рассматривать ее как перспективный фторпроводящий твердый электролит со структурой тисонита для использования во фтор-ионных источниках тока.

4. Заключение

На примере высокопроводящего керамического электролита $\text{Pr}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$ предложена перспективная методика получения свинец-содержащих тисонитовых твердых электролитов, в которой используется твердый раствор в форме нанопорошка, полученный механосинтезом компонентов PrF_3 и PbF_2 . Продуктом механосинтеза является твердый раствор $\text{Pr}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ со структурой тисонита. Для завершения процесса механосинтеза достаточной является длительность помола $\tau = 1$ h.

Измерена ионная проводимость керамики холодного прессования $\text{Pr}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ в интервале температур 302–779 К. „Комнатная“ ионная проводимость равна $1.9 \cdot 10^{-5}$ S/cm при 302 К. Высокие кондуктометрические характеристики керамики холодного прессования $\text{Pr}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ позволяют рассматривать ее как перспективный фторпроводящий твердый электролит со структурой тисонита для низкотемпературных исследований.

Благодарности

Авторы благодарят Д.Н. Каримова и А.Г. Иванову за обсуждение работы.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию с использованием оборудования Центра коллективного пользования Федерального научно-исследовательского центра „Кристаллография и фотоника“ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- И.И. Бучинская, Н.А. Архарова, А.Г. Иванова, Д.Н. Каримов. Кристаллография **65**, 147 (2020).
- В.Р. Sobolev, N.I. Tkachenko. J. Less-Common. Met. **85**, 155 (1982).
- В.Р. Sobolev, K.B. Seiranian. J. Solid State Chem. **39**, 337 (1981).
- В.Р. Sobolev, P.P. Fedorov. J. Less-Common. Met. **60**, 33 (1978).
- M. El Omari, J.M. Reau, J. Senegas. Phys. Status Solidi A **121**, 415 (1990).
- Н.И. Сорокин, Д.Н. Каримов, И.И. Бучинская. Электрохимия **57**, 465 (2021).
- В.Р. Sobolev, N.I. Sorokin, N.B. Bolotina. Photonic & electronic properties of fluoride materials / Eds A. Tressaud, K. Poeppelmeier. Elsevier, Amsterdam (2016) P. 465.
- Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова. Кристаллография **60**, 123 (2015).
- Б.П. Соболев, Н.И. Сорокин, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова. Кристаллография **59**, 609 (2014).
- M. El Omari, J. Senegas, J.M. Reau. Solid State Ionics **107**, 281 (1998).
- Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. Кристаллография **61**, 468 (2016).
- I.I. Buchinskaya, D.N. Karimov. Crystals **11**, 629 (2021). <https://doi.org/10.3390/cryst11060629>
- V. Vasylyev, P. Molina, M. Nakamura, E.G. Villora, K. Shimamura. Opt. Mater. **33**, 1710 (2011).
- T. Takahashi, H. Iwahara, T. Ishikawa. J. Electrochem. Soc. **124**, 280 (1977).
- И.В. Мурын, О.В. Глумов, Ю.В. Амелин. ЖПХ **53**, 1474 (1980).
- Н.И. Сорокин, А.Н. Смирнов, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. Электрохимия **45**, 641 (2009).
- Н.И. Сорокин, Н.А. Ивановская, Б.П. Соболев. Кристаллография **59**, 286 (2014).
- C. Rongeat, M. Anji Reddy, R. Witter, M. Fichtner. ACS Appl. Mater. Interfaced. **6**, 2103 (2014).
- A. Duvel, J. Bednarcik, V. Sepelak, P. Heitjans. J. Phys. Chem. C **118**, 7117 (2014).
- P.P. Fedorov, A.A. Luginina, S.V. Kuznetsov, V.V. Osiko. J. Fluorine Chem. **132**, 1012 (2011).
- M. Anji Reddy, M. Fichtner. J. Mater. Chem. **21**, 17059 (2011).
- I. Mahammad, R. Witter, M. Fichtner, M. Anji Reddy. ASC Appl. Energy Mater. **2**, 1553 (2019).
- K. Motohashi, T. Nakamura, Y. Kimura, Y. Uchimoto, K. Amezawa. Solid State Ionics. **338**, 113 (2019).
- L. Liu, L. Yang, D. Shao, K. Luo, C. Zou, Z. Luo, X. Wang. Ceram. Int. **46**, 20521 (2020). doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.161
- M. Anji Reddy, M. Fichtner. J. Phys. Chem. C **21**, 17059 (2011).
- M. Gombotz, V. Pregarner, I. Hanzu, H. Martin, R. Wilkening. Nanomaterials **9**, 1517 (2019). <https://doi.org/10.3390/nano9111517>
- Б.П. Соболев, И.А. Свиридов, В.И. Фадеева, С.Н. Сулянов, Н.И. Сорокин, З.И. Жмурова, И.И. Ходос, А.С. Авиллов, М.А. Запорожец. Кристаллография **53**, 919 (2008).
- L.N. Patro. J. Solid State Electrochem. **24**, 2219 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04769-x>
- А.К. Иванов-Шиц, Л.Н. Демьянец. Кристаллография **48**, S170 (2003).
- K.R. Achary, Y. Braskara, L.N. Patro. Mater. Lett. **301**, 130337 (2021).

- [31] Ц. Цзи, И.О. Трефилов. Матер. междунар. молодеж. науч. форума „Ломоносов-2021“ / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова. [электронный ресурс]. М.: МАКС Пресс (2021).
- [32] Н.И. Сорокин, И.И. Бучинская, Н.А. Ивановская, А.С. Орехов. Кристаллография **67**, 318 (2022).
- [33] В.В. Болдырев. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Наука, Новосибирск (1983). 65 с.
- [34] J. Chable, A.G. Martin, A. Bourdin, M. Body, C. Legein, A. Jouauneaux, M.P. Crosnier-Lopez, C. Galven, B. Dieu-donne, M. Leblanc, A. Demourgues, V. Maisonneuve. J. Alloys Comp. **692**, 980 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.135>
- [35] А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. ФТТ **25**, 1748 (1983).
- [36] F. Fujara, D. Kruk, O. Lips, A.F. Privalov, V. Sinitsyn, S. Stork. Solid State Ionics **179**, 2350 (2008).
- [37] M. El Omari, J. Senegas, J.M. Reau. Solid State Ionics **107**, 293 (1998).
- [38] А.И. Лившиц, В.М. Бузник, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. Неорган. материалы **18**, 135 (1982).
- [39] Н.И. Сорокин, М.В. Фоминых, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова, Б.П. Соболев. Кристаллография **41**, 310 (1996).
- [40] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. ФТТ **50**, 402 (2008).
- [41] A. Roos, F.C.M. van de Pol, R. Keim, J. Schoonman. Solid State Ionics **13**, 191 (1984).
- [42] Н.А. Ивановская, Д.Н. Каримов, Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. Тез. докл. VIII междунар. конф. „Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов“ НИТУ МИСиС, М. (2019). С. 103.
- [43] Н. Мельникова, В. Боднар, О. Глумов, И. Мурин. Тез. докл. XII междунар. совещ. „Фундаментальные проблемы ионки твердого тела“. Изд. группа „Граница“, Черногловка (2014). С. 175.

Редактор К.В. Емцев