

УДК 541.133.1

## ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ХЛОРПРОВОДЯЩИХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2023 г. Н. И. Сорокин<sup>1,\*</sup><sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\* E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.10.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 27.10.2022 г.

Поиск хлорпроводящих твердых электролитов с высокой ионной проводимостью  $\sigma_{293\text{ K}}$  при комнатной температуре (293 К) основан на анализе температурных измерений электропроводности  $\sigma(T)$  индивидуальных и сложных соединений, твердых растворов, композитов и стекол. Сравнение хлоридов по термической стабильности базируется на основе анализа зависимостей  $\sigma(T)$  в циклических измерениях нагрев–охлаждение и физико-химических данных. Максимальные значения  $\sigma_{293\text{ K}}$  обнаружены для твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$  ( $3 \times 10^{-5}$  См/см) и  $\text{Sn}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$  ( $1 \times 10^{-4}$  См/см). Перспективными направлениями поиска хлор-ионных твердых электролитов для химических источников тока и сенсоров на хлор, функционирующих при комнатной температуре, являются кристаллохимический метод гетеровалентных замещений и реализация вакансионного механизма электропроводности в кристаллических структурах типа котуннита (*cotunnite*  $\text{PbCl}_2$ ) и флюорита (*fluorite*  $\text{CaF}_2$ ). Проанализированы параметры ионной проводимости котуннитовых и флюоритовых кристаллов хлоридов и фторидов.

DOI: 10.31857/S0023476123020170, EDN: BSPBPM

### ОГЛАВЛЕНИЕ

#### Введение

1. Анионная проводимость  $\sigma_{293\text{ K}}$  и термическая стабильность хлорпроводящих ТЭЛ

1.1. Хлориды  $\text{MCl}$

1.2. Хлориды  $\text{MCl}_2$  со структурой флюорита

1.3. Хлориды  $\text{MCl}_2$  со структурой котуннита

1.4. Хлориды  $\text{MRCl}_3$  со структурой перовскита

1.5. Другие хлориды

1.6. Сравнение хлорпроводящих ТЭЛ по проводимости  $\sigma_{293\text{ K}}$

Заключение

### ВВЕДЕНИЕ

Проводимые в настоящее время работы по созданию функционирующих при комнатной температуре твердотельных источников тока и химических сенсоров на основе твердых электролитов (ТЭЛ) с высокой анионной проводимостью являются высокотехнологичным направлением электрохимических исследований. По природе носителей заряда ТЭЛ разделяются на катионные ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{H}^+$ ) и анионные ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ )

проводники. Химические сенсоры требуют униполярной проводимости ТЭЛ по соответствующему иону. Среди анионных проводников наиболее изученными являются кислород- и фторпроводящие ТЭЛ [1], которые находят широкое практическое применение. В первую очередь, это касается источников тока на основе кислородпроводящих ТЭЛ (топливные элементы) [1, 2] и фторпроводящих ТЭЛ (гальванические элементы, аккумуляторы) [3–7]. Хлорпроводящие ТЭЛ изучены в меньшей степени. Однако они необходимы для конструирования химических сенсоров на хлор [8] и на их основе создаются хлор-ионные источники тока [3, 9–13].

Низковольтные батареи и аккумуляторы, основу которых составляют гальванические ячейки типа  $M | \text{TЭЛ} (\text{F}^-, \text{Cl}^-) | \text{MX}_n$  ( $M$  – металлы,  $X = \text{F}, \text{Cl}$ ), имеют высокие теоретические плотности вырабатываемой энергии ( $\sim 200$  Вт·ч/кг и  $\sim 1000$  Вт·ч/дм<sup>3</sup> [6, 7]), превышающие аналогичные характеристики традиционных источников тока с литийпроводящими ТЭЛ.

Для миграции анионов  $\text{Cl}^-$  необходимо наличие широких путей проводимости в кристаллических структурах, поскольку радиус аниона  $\text{Cl}^-$  ( $r_{\text{Cl}} = 1.81 \text{ \AA}$  [14]) намного превышает радиус ани-

она  $F^-$  ( $r_F = 1.33 \text{ \AA}$ ). По этой причине количество изученных хлоридов невелико. Пространственные затруднения при трансляционном движении анионов  $Cl^-$  приводят к более низкой ионной проводимости хлоридов по сравнению с фторидами.

На основе физико-химического анализа систем  $MF_m - RF_n$  ( $M, R$  – металлы) выполнены систематические кондуктометрические исследования фторидных ТЭЛ [15–19]. В отличие от них исследования хлоридных ТЭЛ проводились в основном методом “проб и ошибок” и существенно в меньшей степени.

Электропроводность ТЭЛ зависит от технологической формы материала. Они могут быть синтезированы в виде моно- и поликристаллов, керамики, композитов и стекол. На данный момент ионная проводимость обнаружена у индивидуальных хлоридов (например,  $TlCl$ ,  $SrCl_2$ ,  $LaCl_3$ ), сложных хлористых соединений ( $CsPbCl_3$ ,  $K_2BaCl_4$ ,  $MnSn_2Cl_5$ ,  $KPbSn_2Cl_7$ ), твердых растворов ( $Pb_{1-x}K_xCl_{2-x}$ ,  $Sn_{1-x}Y_xCl_{2+x}$ ,  $La_{1-x}Ca_xOCl_{1-x}$ ), композитных материалов ( $PbCl_2 + Al_2O_3$ ) и стекол ( $PbCl_2 - PbO - SiO_2$ ). Особо отметим обзор [20], в котором приводятся результаты по температурным измерениям электропроводности для большого количества хлоридных материалов. Эти зависимости  $\sigma(T)$  использовали для расчета “комнатной” ионной проводимости хлоридов.

Основная часть температурных измерений  $\sigma(T)$  хлоридов выполнена на керамических (поликристаллических) образцах, полученных методом твердофазного синтеза. Поликристаллическая порошковая форма ТЭЛ обладает рядом недостатков при изучении процессов ионного переноса [21]. В случае ее использования в кондуктометрических экспериментах необходимо добиваться приготовления высокоплотной керамики (с плотностью 90–95% и выше от рентгенографической [22, 23]), а также разделять вклады в общую электропроводность керамического образца от внутри- и межзеренной проводимостей.

Ионная проводимость на монокристаллических образцах, отвечающая электропроводности самого вещества, изучалась только для нескольких индивидуальных хлоридов  $MCl_2$  ( $M = Sr, Pb, Sn$ ), поскольку для них разработана технология получения крупных кристаллов из расплава методом Бриджмена–Стокбаргера [20, 24–26].

Влияние гетеровалентных добавок  $MCl$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl$ ) на ионопроводящие свойства анион-дефицитных твердых растворов  $Pb_{1-x}K_xCl_{2-x}$  и  $Sn_{1-x}M_xCl_{2-x}$  со структурой котунита (тип  $PbCl_2$ ) изучено в [20]. Изоморфные гетеровалентные замещения катионов  $Sn^{2+}$  ( $Pb^{2+}$ ) на  $M^+$  с изменением числа атомов в элементарной ячейке приводят к разупорядочению анионной

подрешетки и способствуют появлению высокой подвижности ионов  $Cl^-$  в твердых растворах.

Для твердотельных химических сенсоров, функционирующих при комнатной температуре (293 К), необходимы ТЭЛ с анионной проводимостью  $\sigma_{293 K} > 10^{-5} \text{ См/см}$ , а для химических источников тока они должны обладать величиной проводимости на 2 порядка выше,  $\sigma_{293 K} > 10^{-3} \text{ См/см}$  [17]. Ионная проводимость неорганических хлоридов имеет термоактивированный характер: значения  $\sigma(T)$  увеличиваются с ростом температуры. В результате условия  $\sigma > 10^{-5} \text{ См/см}$  (сенсоры) и  $\sigma > 10^{-3} \text{ См/см}$  (батареи) будут выполняться для хлоридных кристаллов при разных температурах.

Технический блок нагрева усложняет конструкции приборов, поэтому для практических применений требуются хлорпроводящие ТЭЛ, которые обладают высокими значениями  $\sigma_{293 K}$  при комнатной температуре и являются химически устойчивыми в температурной области эксплуатации устройств на их основе. “Комнатная” электропроводность  $\sigma_{293 K}$  катионных ( $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $H^+$ ) и фтор-ионных твердых электролитов обсуждалась в [16, 18, 27, 28]. Актуальность процедуры анализа изученных хлоридных материалов по величине  $\sigma_{293 K}$  является необходимым этапом для поиска новых перспективных ТЭЛ с высокой хлор-ионной проводимостью и стабильными электрофизическими характеристиками для практических электрохимических применений.

Целью работы являются краткий обзор опубликованных данных по электропроводности хлоридных материалов, выбор на основании сравнительного анализа температурных кондуктометрических исследований лучших по проводимости  $\sigma_{293 K}$  и термической стабильности хлорпроводящих ТЭЛ и обсуждение перспективных направлений их дальнейшего поиска.

## 1. АНИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ $\sigma_{293 K}$ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ХЛОРПРОВОДЯЩИХ ТЭЛ

### 1.1. Хлориды $MCl$

Ионная проводимость кристаллов  $MCl$  ( $M = Na, K, Ag$ ) со структурой поваренной соли (тип  $NaCl$ ) невелика, и при комнатной температуре они являются диэлектриками [29]. Собственные термические дефекты в кристаллах  $NaCl$  ( $r_{Na} = 1.02 \text{ \AA}$ ) и  $KCl$  ( $r_K = 1.38 \text{ \AA}$ ) образуются по механизму Шоттки (катионные  $V'_M$  и анионные  $V_{Cl}^\bullet$  вакансии) [30], в кристаллах  $AgCl$  ( $r_{Ag} = 1.15 \text{ \AA}$ ) они возникают по механизму Френкеля (катионные вакансии  $V'_M$  и междоузельные катионы  $M_i^\bullet$ ) [31]. Обозначения дефектов приводятся в символах

Крегера–Винка [32]. Подвижность катионных вакансий  $V_M'$  выше, чем анионных  $V_{Cl}$ , поэтому кристаллы  $MCl$  ( $M = Na, K$ ), так же как и  $AgCl$ , являются катионными проводниками.

Вклад вакансий  $V_{Cl}$  в ионную проводимость простых хлоридов  $TlCl$  и  $CsCl$  [33, 34] с большими катионами ( $r_{Tl} = 1.50 \text{ \AA}$ ,  $r_{Cs} = 1.67 \text{ \AA}$ ) проявляется только незадолго до температуры плавления ( $T_{fus} = 703$  и  $919 \text{ K}$  для  $TlCl$  и  $CsCl$  соответственно).

Таким образом, можно сделать вывод, что при комнатной температуре простые хлориды  $MCl$  являются диэлектриками. Значительную ионную (катионную) проводимость они приобретают только незадолго до плавления.

### 1.2. Хлориды $MCl_2$ со структурой флюорита

Дихлорид стронция  $SrCl_2$  со структурой флюорита является одним из наиболее активно исследуемых хлоридов. Возможность выращивания из расплава методами направленной кристаллизации крупногабаритных монокристаллов позволила провести детальные исследования электрофизических свойств  $SrCl_2$  [24–26, 35–39]. Структура  $SrCl_2$  относится к кубической сингонии, поэтому в кристаллах этого соединения отсутствует анизотропия ионной проводимости. Дихлорид стронция обладает высокой по сравнению с другими хлоридами термической стабильностью вплоть до температуры плавления  $T_{fus} = 1147 \text{ K}$ .

Представляет интерес сравнить свойства  $SrCl_2$  и  $SrF_2$ , кристаллизующихся в структурном типе флюорита. В табл. 1 приведены структурные и термохимические параметры изоструктурных галогенидов  $SrCl_2$  и  $SrF_2$ . Можно видеть, что параметры элементарной ячейки хлорида стронция значительно больше, а его температура плавления ниже, чем соответствующие характеристики фторида стронция. Геометрический (размерный) фактор оказывает сильное влияние на структурные и термохимические параметры кристаллов галогенидов.

Изоструктурные кристаллы хлорида  $SrCl_2$  и фторидов  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$ ) являются высокотемпературными анионными проводниками с униполярным характером электропроводности. Значения проводимости  $\sigma > 10^{-3} \text{ См/см}$  для  $SrCl_2$  достигаются при температурах  $T > 873 \text{ K}$ .

Для всех хлоридных, фторидных и оксидных кристаллов со структурой флюорита характерен “размытый” фазовый переход в суперионное состояние за несколько сотен градусов до плавления. Для  $SrCl_2$  суперионный переход протекает в интервале  $900–1100 \text{ K}$  ( $T_{fus} = 1147 \text{ K}$ ), за температуру перехода  $T_{tr} \sim 1000 \text{ K}$  [39, 46] принята аномалия на термических и оптических (комбинацион-

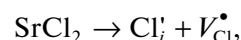
**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки ( $a, b, c$ ) и температура плавления ( $T_{fus}$ ) для галогенидов  $MX_2$  ( $M = Sr, Pb, Sn$ ;  $X = F, Cl$ ) [40–45]

Кристалл	Пр. гр.	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$T_{fus}, \text{ K}$
$SrCl_2$	$Fm\bar{3}m$	6.9778			1147
$SrF_2$		5.800			1737
$\beta\text{-PbF}_2$		5.940			1098
$PbCl_2$	$Pnma$	7.615	9.022	4.514	774
$\alpha\text{-PbF}_2$		6.4436	7.6479	3.8999	598 ( $\alpha\text{-}\beta$ )
$SnCl_2$		7.793	9.207	4.43	520

ное рассеяние света) свойствах. Для сравнения значения характеристических температур во флюоритовом кристалле  $SrF_2$  значительно выше:  $T_{tr} \sim 1473 \text{ K}$  [47] и  $T_{fus} = 1737 \text{ K}$ .

На участке температурной зависимости электропроводности  $SrCl_2$ , отвечающем области суперионной проводимости (при  $T > T_{tr}$ ), энтальпия активации электропереноса составляет  $0.3–0.4 \text{ эВ}$  [25, 26], величина  $\sigma$  при температуре плавления достигает уровня  $1–2 \text{ См/см}$  [25, 48]. В точке плавления проводимость  $SrCl_2$  изменяется лишь незначительно [49], что указывает на достижение предельных значений проводимости в кристаллическом состоянии.

Собственные термостимулированные дефекты в  $SrCl_2$  образуются в анионной подрешетке по механизму Френкеля [26, 37]:



где  $Cl_i'$  – междоузельные ионы хлора,  $V_{Cl}^{\bullet}$  – вакансии хлора. Для реализации механизма дефектообразования Френкеля в ионных кристаллах (в данном случае дефектов  $Cl_i'$  и  $V_{Cl}^{\bullet}$ ) необходима низкая плотность упаковки кристаллической решетки, которая является отличительной особенностью именно флюоритовой структуры.

Механизм ионного переноса в  $SrCl_2$  является прыжковым, в суперионном транспорте принимает участие небольшое количество ( $\sim 3\%$  [50, 51]) анионных дефектов. Экспериментальные значения энтальпий образования френкелевских дефектов, миграции междоузельных дефектов  $Cl_i'$  и вакансий  $V_{Cl}^{\bullet}$  в кристалле  $SrCl_2$  приведены в табл. 2. Для сравнения в табл. 2 даны энергетические характеристики процессов образования и миграции анионных дефектов для изоструктурного кристалла  $SrF_2$  с общим катионом  $Sr^{2+}$ .

Из табл. 2 следует, что для обоих кристаллов энтальпия активации подвижности решеточных анионов существенно ниже энтальпии междоузельных анионов:  $\Delta H_{vac} < \Delta H_{int}$ . Это подтверждает выполнение общего правила для кристаллов

**Таблица 2.** Энтальпии образования дефектов ( $\Delta H_f$ ), миграции анионных вакансий ( $\Delta H_{\text{vac}}$ ) и междоузельных анионов ( $\Delta H_{\text{int}}$ ) для галогенидов  $MX_2$  ( $M = \text{Sr}, \text{Pb}; X = \text{F}, \text{Cl}$ )

Кристалл	Пр. гр.	$\Delta H_f$ , эВ	$\Delta H_{\text{vac}}$ , эВ	$\Delta H_{\text{int}}$ , эВ
SrCl <sub>2</sub>	$Fm\bar{3}m$	1.6–1.8 [52]	0.34–0.46 [52]	
		1.92–2.02 [35]	0.27–0.42 [35]	0.76–1.04 [35]
		2.20 [24]	0.30 [24]	0.76 [24]
SrF <sub>2</sub>	$Fm\bar{3}m$	2.02 [53]		0.95 [53]
		2.14 [54]	0.63 [54]	0.84 [54]
		2.37 ± 0.07 [55]	0.47 ± 0.03 [55]	0.97 ± 0.03 [55]
		2.38–2.39 [56]	0.52–0.58 [56]	0.75 [56]
		2.70 [57]		0.94 [57]
PbCl <sub>2</sub>	$Pnma$	1.55 [58]	0.33 [58]	
		2.4 [59]	0.32 [59]	
			0.3 [60]	
$\beta$ -PbF <sub>2</sub>	$Fm\bar{3}m$	0.88 [61]	0.20–0.39 [61]	0.53 [61]
		0.89 [62]	0.23 [62]	0.60 [62]
		0.89 [63]	0.23 [63]	0.50 [63]
		0.94 [64]	0.26 [64]	0.52 [64]
		1.02 ± 0.02 [65]	0.19 ± 0.01 [65]	0.52 ± 0.01 [65]
		1.04 [54]	0.22 [54]	0.54 [54]
		1.07 [66]	0.23 [66]	0.47–0.65 [66]
			0.18 [67]	0.62 [67]
$\alpha$ -PbF <sub>2</sub>	$Pnma$		0.38 [67]	0.50 [67]
SnCl <sub>2</sub>	$Pnma$	2.7 [68]	0.41 [68]	

галогенидов: в них вакансионный механизм электропереноса более энергетически выгоден, чем междоузельный. Несмотря на разброс в значениях  $\Delta H_f$ ,  $\Delta H_{\text{vac}}$  и  $\Delta H_{\text{int}}$ , можно сделать вывод, что величины энтальпий энергетических процессов в кристалле SrCl<sub>2</sub> более низкие, чем в кристалле SrF<sub>2</sub>.

Теоретическая оценка собственной проводимости SrCl<sub>2</sub>, обусловленной френкелевскими дефектами, дает очень низкое значение  $\sigma_{293\text{ K}} \sim 10^{-21}$  См/см (экстраполяция) при комнатной температуре [37]. Измеряемая экспериментальная проводимость номинально “чистых” кристаллов SrCl<sub>2</sub> при 293 К составляет  $2 \times 10^{-8}$  См/см [37] и имеет примесный характер (обусловлена неконтролируемыми примесями).

Известно, что структурный тип флюорита имеет высокую изоморфную емкость кристалли-

ческой решетки по отношению к гетеровалентным примесным катионам. Многочисленные нестехиометрические фазы (гетеровалентные твердые растворы) со структурой типа флюорита в оксидных, фторидных и оксофторидных системах характеризуются сильным примесно-индуцированным беспорядком и высокими характеристиками анионной проводимости. Перспективным направлением поиска хлорпроводящих ТЭЛ может стать исследование анион-дефицитных флюоритовых кристаллов Sr<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>Cl<sub>2-x</sub>, допированных однозарядными (щелочными) катионами M<sup>+</sup>, в которых реализуется вакансионный механизм электропроводности.

Флюоритовая структурная форма BaCl<sub>2</sub> устойчива только при  $T > 1193$  К ( $T_{\text{fus}} = 1233$  К) [69]. Ниже 1193 К устойчива модификация с ромбической ячейкой ( $a = 7.823$ ,  $b = 9.333$  и  $c = 4.765$  Å), одна-

ко ее проводимость  $\sigma_{293\text{ К}}$  не превышает уровня  $10^{-9}$  См/см [70].

Таким образом, при комнатной температуре индивидуальные хлориды  $MCl_2$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) со структурой флюорита обладают диэлектрическими свойствами и высокой изоморфной емкостью кристаллической решетки по отношению к гетеровалентным примесным ионам. Флюоритовые кристаллы  $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{Cl}_{2-x}$  с вакансионным механизмом электропроводности – перспективное направление поиска “комнатных” хлорпроводящих ТЭЛ.

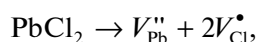
### 1.3. Хлориды $MCl_2$ со структурой котуннита

Дихлорид свинца является родоначальником структурного типа котуннита. Котуннитовые соединения  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{SnCl}_2$  были получены в виде монокристаллов из расплава методом Бриджмена–Стокбаргера [20]. Термическая стабильность котуннитовых кристаллов  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{SnCl}_2$  значительно ниже флюоритового кристалла  $\text{SrCl}_2$  (табл. 1). Этот факт связан с сильной поляризующей способностью катионов  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{2+}$  с неподеленной электронной парой по сравнению с щелочноземельным катионом  $\text{Sr}^{2+}$ .

Кондуктометрические свойства кристаллов  $\text{PbCl}_2$  исследовались в [52, 54, 58, 71–74], а кристаллов  $\text{SnCl}_2$  – в [68]. В отличие от флюоритового (кубического) кристалла  $\text{SrCl}_2$  котуннитовые (ромбические) кристаллы  $MCl_2$  ( $M = \text{Pb}, \text{Sn}$ ) обладают анизотропией ионной проводимости, что требует их кристаллографической ориентировки. Анионная проводимость  $\sigma_{\perp c}$  кристаллов  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{SnCl}_2$ , измеренная перпендикулярно кристаллографической оси  $c$ , выше, чем проводимость  $\sigma_{\parallel c}$  вдоль оси  $c$ . Отношения проводимостей  $\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c}$  при 500 К составляют  $\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c} \sim 40$  и 10 для кристаллов  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{SnCl}_2$  соответственно.

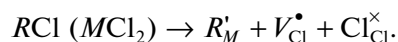
Энергетические характеристики образования и миграции анионных дефектов в котуннитовом кристалле  $\text{PbCl}_2$  и для сравнения в котуннитовой ( $\alpha$ ) и флюоритовой ( $\beta$ ) формах  $\text{PbF}_2$  приведены в табл. 2. Можно видеть тенденцию: значения энтальпий энергетических процессов в котуннитовой структуре более высокие, чем во флюоритовой.

Собственные термостимулированные дефекты в  $\text{PbCl}_2$  образуются в анионной и катионной подрешетках по механизму Шоттки [20, 75]:



где  $V_{\text{Pb}}''$  и  $V_{\text{Cl}}^\bullet$  – вакансии свинца и хлора соответственно. Ионный перенос в  $\text{PbCl}_2$  происходит по вакансионному механизму в пределах анионной подрешетки.

Одним из способов достижения высоких значений электропроводности  $\sigma$  анионпроводящих ТЭЛ являются контролируемые нарушения стехиометрии кристаллов. Увеличения анионной проводимости в котуннитовых матрицах  $MCl_2$  ( $M^{2+} = \text{Pb}^{2+}, \text{Sn}^{2+}$ ) можно достичь путем изменения их химического состава и получения аниондефицитных твердых растворов  $M_{1-x}R_xCl_{2-x}$  ( $R^+$  – однозарядные катионы). Как уже отмечалось, вакансионный механизм ионного переноса в кристаллической решетке хлоридов (или фторидов) более предпочтителен. Образующиеся в результате изоморфных замещений структурные дефекты в твердых растворах  $M_{1-x}R_xCl_{2-x}$  затрагивают катионную и анионную подрешетки. При замещениях матричных катионов  $M^{2+}$  на примесные катионы  $R^+$  возникают катионные дефекты  $R'_M$  и анионные вакансии  $V_{\text{Cl}}^\bullet$ , компенсирующие недостаток заряда  $R^+$  по отношению  $M^{2+}$ :



Для проведения синтеза твердых растворов  $M_{1-x}R_xCl_{2-x}$  с высокой анионной проводимостью и оценки их термической стабильности важную информацию дают исследования фазовых диаграмм хлоридных систем. В системе  $\text{PbCl}_2$ – $\text{KCl}$  [76, 77] не было обнаружено области котуннитовых твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$ . Однако исследование этой системы велось с шагом по составам 5–7.5 мол. % ( $\Delta x = 0.05$ – $0.075$ ), поэтому, возможно, область гомогенности твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$  не превышает 5 мол. %  $\text{KCl}$  ( $x < 0.05$ ). Введение только 0.45 мол. %  $\text{KCl}$  в котуннитовую матрицу  $\text{PbCl}_2$  приводит к высокому значению проводимости  $\sigma_{293\text{ К}} = 3 \times 10^{-5}$  См/см [20].

В [13] предложена полностью твердотельная хлор-ионная батарея на остоле твердого электролита  $\text{Pb}_{0.98}\text{K}_{0.02}\text{Cl}_{1.98}$  с анодом  $\text{Pb}$  и катодом  $\text{BiCl}_3$ . Ее начальная разрядная емкость составила 187 мА ч/г (73% от теоретической емкости  $\text{BiCl}_3$ ).

Электропроводность котуннитовых твердых растворов  $\text{Sn}_{0.94}\text{M}_{0.06}\text{Cl}_{1.94}$ , где  $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}$  и  $\text{Tl}$  (состав  $x = 0.06$  приводится по шихте, поэтому требует уточнения), изучена в [20]. Среди них максимальной проводимостью обладает состав  $\text{Sn}_{0.94}\text{K}_{0.06}\text{Cl}_{1.94}$ : экстраполяция к 293 К дает значение  $\sigma_{293\text{ К}} \approx 1 \times 10^{-4}$  См/см.

Другим способом увеличения ионной проводимости котуннитовой матрицы  $\text{PbCl}_2$  является введение в нее дисперсных оксидных добавок с целью получения композитных (гетерофазных) материалов  $(1-x)\text{PbCl}_2 + xM_n\text{O}_m$ , где  $M$  – металл. Этот технологический прием широко применялся в исследованиях катионпроводящих ТЭЛ [78]. Высокая ионная проводимость композитных

электролитов обусловлена образованием в их объеме развитой сети межфазных границ, содержащих подвижные дефекты. Температурные измерения  $\sigma(T)$  композитов  $(1-x)\text{PbCl}_2 + x\text{Al}_2\text{O}_3$  выполнены в [20] при концентрации диэлектрической оксидной добавки 0, 5, 15 и 25 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и в [79] при 0, 10, 20 и 30 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Максимальная проводимость  $\sigma = 3 \times 10^{-5}$  См/см при 393 К [20] наблюдается у композита  $95\text{PbCl}_2 + 5\text{Al}_2\text{O}_3$ . С дальнейшим увеличением  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проводимость композитов  $(1-x)\text{PbCl}_2 + x\text{Al}_2\text{O}_3$  падает на  $\sim 2$  порядка (при 373 К) [79].

Таким образом, максимальные значения  $\sigma_{293\text{ К}}$  обнаружены для котуннитовых твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$  ( $3 \times 10^{-5}$  См/см) и  $\text{Sn}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$  ( $1 \times 10^{-4}$  См/см). Контролируемые нарушения стехиометрии и введение дисперсных оксидных добавок – перспективные способы увеличения ионной проводимости котуннитовых материалов.

#### 1.4. Хлориды $\text{MRCl}_3$ со структурой перовскита

Обнаружена анионная проводимость у кристаллов  $\text{MPbCl}_3$  ( $M = \text{Cs}, \text{Rb}$ ) [80–82],  $\text{KMnCl}_3$  [82] и  $\text{CsSnCl}_3$  [83, 84] со структурой перовскита. Для  $\text{RbPbCl}_3$  и  $\text{CsSnCl}_3$  полиморфные фазовые переходы в высокотемпературные перовскитовые модификации происходят при 583 и 380–400 К соответственно. Хлор-ионная проводимость в перовскитовых соединениях осуществляется по вакансионному механизму, энтальпия активации движения вакансий  $V_{\text{Cl}}^{\bullet}$  равна 0.15–0.55 эВ. Проводимость перовскитовых кристаллов  $\text{CsPbCl}_3$  и  $\text{KMnCl}_3$  составляет  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  См/см при 500 К [82]. При комнатной температуре проводимость моноклинной модификации  $\text{CsSnCl}_3$  равна  $3 \times 10^{-9}$  См/см [83]. При фазовом переходе электропроводность этого соединения увеличивается от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  См/см [84]. В [83] показано, что  $\text{CsSnCl}_3$  при охлаждении в вакууме или атмосфере сухого азота может сохранять перовскитовую модификацию с высокой ионной проводимостью  $2 \times 10^{-4}$  См/см при комнатной температуре.

Таким образом, соединения сложных хлоридов со структурой перовскита обладают невысокой термической стабильностью (наличие полиморфных фазовых переходов). “Закаленная” перовскитовая модификация  $\text{CsSnCl}_3$  сохраняет высокую ионную проводимость  $2 \times 10^{-4}$  См/см при комнатной температуре.

#### 1.5. Другие хлориды

Исследовалась ионная электропроводность простого хлорида  $\text{LaCl}_3$  и сложных хлоридов

$\text{K}_2\text{BaCl}_4$ ,  $\text{MSn}_2\text{Cl}_5$  ( $M = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$ ),  $\text{KPbSn}_2\text{Cl}_7$  [20]. Однако их значения проводимости  $\sigma_{293\text{ К}}$  не превышают уровня  $10^{-5}$  См/см. Соединения сложных хлоридов обладают фазовыми переходами, что указывает на их низкую термическую стабильность.

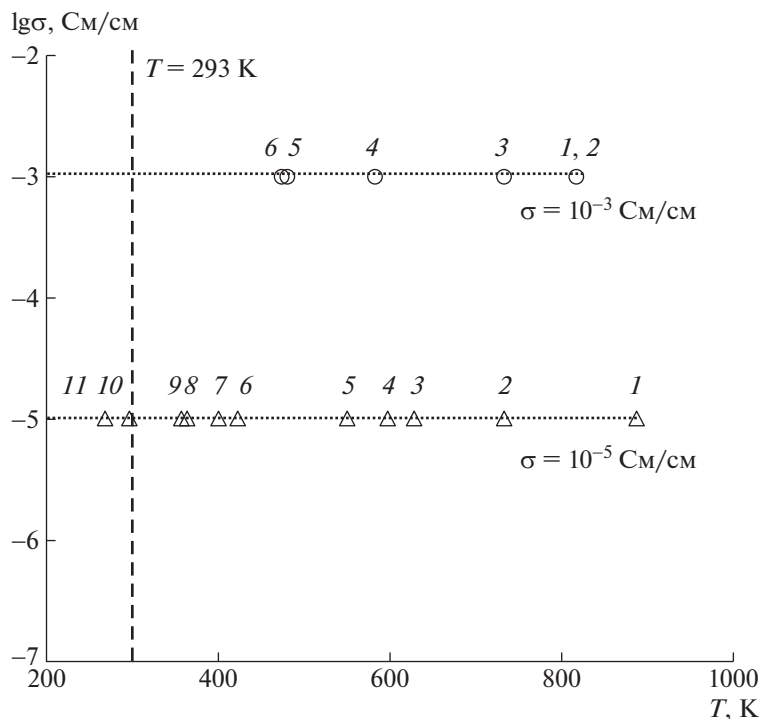
Анионная проводимость редкоземельного оксохлорида  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{OCl}_{1-x}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Mg}$ ), устойчивого при нагреве до  $1000^\circ\text{C}$ , активно исследовалась в [8, 85–87]. Гетеровалентные замещения  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Ca}^{2+}$  с образованием вакансий хлора приводят к более высокой электропроводности оксохлорида. Величина проводимости  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{OCl}_{0.8}$  достигает  $7 \times 10^{-4}$  См/см при 973 К, число переноса по хлору равно  $t_{\text{Cl}} = 1$ , что позволило использовать этот оксохлорид в качестве функционального материала для высокотемпературных газовых сенсоров на хлор.

В [88, 89] проведены исследования электропроводности хлорпроводящих стекол системы  $\text{PbCl}_2\text{–PbO–SiO}_2$ . При концентрации выше 20 мол. %  $\text{PbCl}_2$  проводимость стекол определяется анионами  $\text{Cl}^-$ . Полученные значения электропроводности низкие: при 373 К они равны  $10^{-13}$ – $10^{-12}$  См/см по данным [88] и  $2 \times 10^{-8}$ – $4 \times 10^{-7}$  См/см по данным [89].

#### 1.6. Сравнение хлорпроводящих ТЭЛ по проводимости $\sigma_{293\text{ К}}$

На рис. 1 показаны наиболее проводящие по анионам  $\text{Cl}^-$  ТЭЛ, расположенные на температурной шкале при их попадании на уровни проводимости  $\sigma = 10^{-5}$  и  $10^{-3}$  См/см. Горизонтальные линии  $\lg \sigma = -5$  (химические сенсоры) и  $\lg \sigma = -3$  (химические источники тока) являются условными границами для практического применения ТЭЛ. Применение ТЭЛ с проводимостью ниже границы  $\lg \sigma = -5$  в устройствах ионники твердого тела считается нежелательным из-за их неудовлетворительных эксплуатационных характеристик. Граница  $\lg \sigma = -3$  соответствует уровню для “комнатных” хлор-ионных источников тока [17].

Номинально чистые кристаллы хлоридов свинца, олова и стронция имеют значения  $\sigma_{293\text{ К}}$  ниже условного предела  $\sigma_{293\text{ К}} = 10^{-5}$  См/см. Наибольший интерес представляют твердые растворы и композитные материалы на основе кристаллов со структурами флюорита и котуннита. Хлорпроводящих ТЭЛ со значениями проводимости  $\sigma_{293\text{ К}} > 10^{-3}$  См/см не обнаружено.



**Рис. 1.** Расположение хлорпроводящих ТЭЛ на температурной шкале: 1 – SrCl<sub>2</sub>, 2 – K<sub>2</sub>BaCl<sub>4</sub>, 3 – PbCl<sub>2</sub> (||c), 4 – TlCl, 5 – Pb<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Cl<sub>2-x</sub>, 6 – SnCl<sub>2</sub> (⊥c) ( $\sigma = 10^{-3}$  Cm/cm); 1 – LaCl<sub>3</sub>, 2 – SrCl<sub>2</sub>, 3 – CdCl<sub>2</sub>, 4 – BaCl<sub>2</sub>, 5 – PbCl<sub>2</sub> (||c), 6 – RSn<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> ( $R = Tl, Rb, Cs$ ), 7 – PbCl<sub>2</sub> (⊥c), 8 – SnCl<sub>2</sub> (||c), 9 – KPbSn<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, 10 – SnCl<sub>2</sub> (⊥c), 11 – Pb<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Cl<sub>2-x</sub> ( $\sigma = 10^{-5}$  Cm/cm).

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Анионную электропроводность большинства изученных хлоридов исследовали на поликристаллических (керамических) образцах. При использовании в кондуктометрических экспериментах поликристаллических образцов для получения “истинной” ионной проводимости вещества требуется разделять вклады в общую электропроводность внутри- и межзеренной проводимостей. Как правило, такая процедура не проводилась. Электрофизические свойства лишь небольшого числа простых хлоридов  $MCl_2$  ( $M = Sr, Pb, Sn$ ) изучены с использованием монокристаллов, для которых определяется ионная проводимость вещества.

Термическая стабильность флюоритового кристалла SrCl<sub>2</sub> ( $T_{fus} = 1147$  K) значительно выше стабильности котуннитовых кристаллов PbCl<sub>2</sub> ( $T_{fus} = 774$  K) и SnCl<sub>2</sub> ( $T_{fus} = 520$  K). Низкая термическая стабильность котуннитовых кристаллов связана с сильной поляризующей способностью катионов Pb<sup>2+</sup> и Sn<sup>2+</sup> с неподеленной электронной парой по сравнению со щелочноземельным катионом Sr<sup>2+</sup>. Сложные хлориды RbPbCl<sub>3</sub>, CsSnCl<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>BaCl<sub>4</sub>, MSn<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> ( $M = Rb, Cs, Tl$ ) и KPbSn<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> с полиморфными фазовыми переходами обладают низкой термической стабильностью.

При поиске хлорпроводящих ТЭЛ с высокими значениями  $\sigma_{293 K}$  успешно использовался кристаллохимический метод изоморфных гетеровалентных замещений. Гетеровалентный изоморфизм приводит к нарушениям стехиометрического состава и образованию твердых растворов с изменением числа атомов в элементарной ячейке при сохранении однофазности и типа структуры образцов.

Достигнутые значения  $\sigma_{293 K}$  для котуннитовых твердых растворов Pb<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Cl<sub>2-x</sub> (0.45 мол. % KCl) и Sn<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Cl<sub>2-x</sub> (6 мол. % KCl по шихте) превышают уровень проводимости 10<sup>-5</sup> и 10<sup>-4</sup> Cm/cm соответственно. Кристаллы  $M_{1-x}R_xCl_{2-x}$  ( $M = Pb, Sn$ ;  $R$  – однозарядные катионы) являются удобными модельными средами для изучения связи хлор-ионного переноса с дефектной структурой ТЭЛ.

В настоящее время задача создания хлорпроводящих ТЭЛ со значениями проводимости  $\sigma_{293 K} > 10^{-3}$  Cm/cm, необходимыми для работы хлор-ионных твердотельных источников тока в стандартных условиях (без нагрева), не решена. Наибольший интерес в качестве прототипов для поиска таких ТЭЛ представляют твердые растворы и композиты на основе котуннитовой (PbCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>) и флюоритовой (SrCl<sub>2</sub>) матриц.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. Т. 2. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. 1000 с.
2. *Hussain S., Yangping L.* // Energy Transitions. 2020. V. 4. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s41825-020-00029-8>
3. *Karkera G., Anji Reddy M., Fichtner M.* // J. Power Sources. 2021. V. 481. P. 228877.
4. *Mohammad I., Witter R., Fichtner M., Anji Reddy M.* // ACS Appl. Energy Mater. 2018. V. 1. P. 4766.
5. *Gschwind F., Rodrigues-Garcia G., Sandbeck J.S. et al.* // J. Fluor. Chem. 2016. V. 182. P. 76.
6. *Anji Reddy M., Fichtner M.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 17059.
7. *Потанин А.А.* // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 2001. Т. 45. № 5–6. С. 58.
8. *Okamoto K., Imanaka N., Adachi G.* // Solid State Ionics. 2002. V. 154–155. P. 577.
9. *Gao P., Reddy M.A., Mu X. et al.* // Angew. Chem. 2016. V. 128. P. 4357.
10. *Gschwind F., Steinle D., Sandbeck D. et al.* // ChemistryOpen. 2016. <https://doi.org/10.1002/open.201600109>
11. *Zhao X., Ren S., Bruns M., Fichtner M.* // J. Power Sources. 2014. V. 245. P. 706. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.001>
12. *Liu J., Zhang J., Chen X. et al.* // ChemElectroChem. 2022. <https://doi.org/10.1002/celec.202200332>
13. *Sakamoto R., Shirai N., Inoishi A., Okada S.* // ChemElectroChem. 2021. V. 8. P. 4441. <https://doi.org/10.1002/celec.202101017>
14. *Shannon R.D.* // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. P. 751.
15. *Sobolev B.P., Sorokin N.I., Bolotina N.B.* // Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials / Eds. Tressaud A., Roppelmeier K. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 465.
16. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Кривандина Е.А., Жмурова З.И.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 123.
17. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 3. С. 431.
18. *Соболев Б.П., Сорокин Н.И., Кривандина Е.А., Жмурова З.И.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 4. С. 609.
19. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 5. С. 870.
20. *Мурин И.В., Глумов О.В., Мельникова Н.А.* // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 4. С. 438.
21. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 314.
22. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2000. 616 с.
23. *Сорокин Н.И., Ивановская Н.А., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 2. С. 286.
24. *Beniere M., Chemla M., Beniere F.* // J. Phys. Chem. Solids. 1979. V. 40. P. 729.
25. *Carr V.M., Chadwick A.V., Saghafian R.* // J. Phys. C. 1978. V. 11. P. L637.
26. *Hood G.M., Morrison J.A.* // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 4796.
27. *Berardan D., Frangez S., Meena A.K., Dragoje N.* // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 9536. <https://doi.org/10.1039/c6ta03249d>
28. *Takahashi T.* // Mater. Sci. Eng. B. 1992. V. 13. P. 199.
29. *Лидьярд А.* Ионная проводимость кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 223 с.
30. *Yoon D.M., Lazarus D.* // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. № 10. P. 4935.
31. *Мурин А.Н., Мурин И.В., Сивков В.П.* // ФТТ. 1973. Т. 15. № 1. P. 142.
32. *Крёгер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
33. *Samara G.A.* // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. № 12. P. 6476.
34. *Samara G.A.* // Solid State Physica: advance research and applications / Eds. Ehrenreich H., Furnball D. Orlando, USA. 1984. P. 454.
35. *Chadwick A.V., Kirkwood F.G., Saghafian R.* // J. Phys. (Paris) 1976. V. 37. P. C7-337.
36. *Chadwick A.V.* // Solid State Ionics. 1983. V. 8. P. 209.
37. *Oberschmidt J., Lazarus D.* // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. P. 2952.
38. *Schoonman J.* // Solid State Ionics. 1980. V. 1. P. 121.
39. *Schroter W., Nolting J.* // J. Phys. (Paris) 1980. V. 41. P. C6-20.
40. *Бучинская И.И., Федоров П.П.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 4. С. 404.
41. *Sobolev B.P., Seiranian K.B., Garashina L.S., Fedorov P.P.* // J. Solid State Chem. 1979. V. 28. № 1. P. 51.
42. *Haines J., Leger J.M., Schulte O.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. № 13. P. 7551.
43. *Bendall P.J., Catlow C.R.A., Fender B.E.F.* // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1984. V. 17. № 5. P. 797.
44. *Нозик Ю.З., Фыкин Л.Е., Мурадян Л.А.* // Кристаллография. 1976. Т. 21. Вып. 1. С. 76.
45. *Van Berg J.M.* // Acta Cryst. 1961. V. 14. P. 1002.
46. *Shand M., Hanson R.C., Dirrington C.E., O'Keeffe M.* // Solid State Commun. 1976. V. 18. № 7. P. 769.
47. *Белослудов В.Р., Ефремова Р.И., Матизен Э.В.* // ФТТ. 1974. Т. 16. № 5. С. 1311.
48. *Voronin B.M., Volkov S.V.* // J. Phys. Chem. Solids 2001. V. 62. P. 1349.
49. *Derrington C.E., Lindner A., O'Keeffe M.* // J. Solid State Chem. 1975. V. 15. P. 171.
50. *Hull S., Norberg S.T., Ahmed I. et al.* // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. P. 2925.
51. *Gillan M.J., Dixon M.* // J. Phys. C. 1980. V. 13. P. 1901.
52. *Barsis E., Taylor A.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. P. 1154.
53. *Bollmann W.* // Kristall Technik. 1980. B. 15. S. 197.
54. *Мурин И.В.* // Дисс. ... докт. хим. наук. ЛГУ. 1984.
55. *Kirkwood F.G.* // Ph. D. Thesis. University of Kent. 1980.



56. *Ong S.H., Jacobs P.W.* // J. Solid State Chem. 1980. V. 32. P. 193.
57. *Schoonman J., Hartog H.W.* // Solid State Ionics. 1982. V. 7. P. 9.
58. *Pansare A.K., Patankar A.V.* // Pramana. 1974. V. 2. № 5. P. 282.
59. *Oberschmidt J., Lazarus D.* // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. P. 5813.
60. *De Vries K.J., Van Santen J.H.* // Physica. 1963. V. 29. P. 482.
61. *Kennedy J.H., Miles R.S.* // J. Electrochem. Soc. 1976. V. 123. P. 47.
62. *Bollmann W.* // Phys. Status Solidi. A. 1973. V. 18. P. 313.
63. *Bonne R.W., Schoonman J.* // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. P. 28.
64. *Samara G.A.* // J. Phys. Chem. Solids. 1979. V. 40. P. 509.
65. *Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П.* // Неорг. матер. материалы. 1997. Т. 33. № 1. С. 5.
66. *Azimi A., Carr V.M., Chadwick A.W. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 1984. V. 45. P. 23.
67. *Liang C.C., Joshi A.V.* // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. P. 446.
68. *Kimura N., Niizeki Y.* // Solid State Ionics. 1981. V. 3–4. P. 385.
69. *Derrington C.E., O’Keeffe M.* // Solid State Commun. 1974. V. 15. P. 1175.
70. *Hirotsuchi A., Ayako Y., Eisuke S. et al.* // Sens. Actuators B. 1997. V. 40. P. 7.
71. *Hoshino H., Yamazaki M., Nakamura Y., Shimoji M.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1969. V. 26. № 6. P. 1422.
72. *Plekhanov V.G.* // Prog. Mater. Sci. 2004. V. 49. P. 787.
73. *Bonne R.W., Schoonman J.* // J. Electroanal. Chem. 1978. V. 89. P. 289.
74. *Bonne R.W., Schoonman J.* // J. Electroanal. Chem. 1978. V. 89. P. 301.
75. *Schoonman J.* // J. Solid State Chem. 1972. V. 4. P. 466.
76. *Gabrial A., Pelton A.D.* // Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 3276.
77. *Узай Я.А., Шатулло В.А.* // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. С. 744.
78. *Уваров Н.Ф.* Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 258 с.
79. *Kumar A., Shahi K.* // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 4407.
80. *Busmundrud O., Feder J.* // Solid State Commun. 1971. V. 9. P. 1575.
81. *Nizeki Y.* // Solid State Ionics. 1993. V. 66. P. 49.
82. *Mizusaki J., Agai K., Fueki K.* // Solid State Ionics. 1983. V. 11. P. 203.
83. *Мельникова Н.А., Глумов О.В., Глумов А.В., Мурин И.В.* // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 4. С. 598.
84. *Yamado K., Kuranaga Y., Veda K. et al.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1998. V. 71. P. 127.  
<https://doi.org/10.1246/bcsj.71.127>
85. *Shitara K., Kuwabara A., Hibino K. et al.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 151.  
<https://doi.org/10.1039/D0DT02502>
86. *Nunotani N., Misran M.R.I.B., Inada M. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. P. 297.  
<https://doi.org/10.1111/jace.16727>
87. *Imanaka N., Okamoto K., Adachi G.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. P. 3890.
88. *Sokolov I.A., Murin I.V., Wimhofer H.D., Pronkin A.A.* // Glass Phys. Chem. 2000. V. 26. № 2. P. 148.
89. *Aono H., Sugimoto E., Sadaoko Y.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 1998. V. 106. № 7. P. 645.