

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Li^+ -ЗАМЕЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ © 2021 г. И. А. Анохина^{a,b}, И. Е. Анимитца^{a,b,*}, В. И. Воронин^{b,c}, В. Б. Выходец^c, Т. Е. Куренных^c,
А. Ф. Бузина^a, В. Н. Казакова^d, С. С. Нохрин^a, Ю. П. Зайков^{a,b}^a Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия^b Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^c Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия^d Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия

*e-mail: irina.animitsa@urfu.ru

Поступила в редакцию 16.05.2021 г.

После доработки 16.05.2021 г.

Принята к публикации 24.05.2021 г.

Впервые осуществлен синтез твердого раствора $\text{Gd}_{2-x}\text{Li}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-x}$ со структурой пирохлора. Катионный состав подтвержден методами химического анализа и ядерных реакций. Установлено, что стехиометрия по литию сохраняется до 1100°C . В пределах области гомогенности $0 \leq x \leq 0.30$ параметр решетки уменьшается, но увеличивается свободный объем миграции. Введение лития в Gd-подрешетку приводит к увеличению кислород-ионной проводимости, что обусловлено появлением вакансий кислорода и увеличением их подвижности. Максимум проводимости достигается для состава $x = 0.10$ ($\sim 1 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, 650°C). Высказано предположение об образовании ассоциатов типа $\{\text{Li}_{\text{Gd}}^{\bullet\bullet} \cdot \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}\}^{\times}$ при высоких содержаниях допанта ($x = 0.30$), что сопровождается увеличением энергии активации проводимости.

Ключевые слова: $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, пирохлор, кислородный дефицит, содержание лития, электропроводность

DOI: 10.31857/S0044453721120037

Использование расплавленных солевых электролитов открывает новые пути реализации безопасных для человека и окружающей среды ресурсосберегающих способов переработки техногенных отходов, включая радиоактивные вещества и органические соединения [1–3]. Электрохимические методы обладают минимальной опасностью в экологическом отношении и позволяют создать управляемые замкнутые технологические схемы. Значимое влияние на свойства расплавленных солевых электролитов оказывают содержащиеся в нем примеси, в первую очередь, примесь кислорода. Поэтому нужны, в частности, надежные датчики кислорода, как для измерения содержания кислорода *in situ* в ходе химических процессов, так и для измерения содержания кислорода в технологических средах [4]. Однако, эта задача до сих пор не решена. Предлагаемые в настоящее время материалы для датчика активности ионов кислорода подвержены коррозии в расплавах на основе галогенидов, поэтому малоэффективны, так как не могут обеспечить

точный контроль параметров технологических процессов [5, 6].

С точки зрения возможного использования материала как O^{2-} -датчика для Li^+ -галогенидных расплавов интерес для исследования представляет кристаллическая матрица $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора. Цирконат гадолия $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ привлекает значительное внимание ученых в последние несколько лет из-за его высокой термохимической стабильности и структурной гибкости [7, 8]. В последнее время стали интенсивно изучаться транспортные свойства фаз на основе $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, в том числе, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Кислород-ионный транспорт в пирохлорах общей формулы $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}(1)_6\text{O}(2)$ обусловлен возможностью разупорядочения по анти-Френкелю: наличием вакансий кислорода, находящихся в позициях $48f$, и межузельного кислорода в позициях $8b$ [9, 10]. Для задания кислородного дефицита и увеличения O^{2-} -ионной проводимости обычно проводят акцепторное допирование матрицы $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Для фазы $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ установлено, что изовалент-

ное замещение Gd^{3+} на La^{3+} , Er^{3+} , Y^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , значимо не влияло на ионную проводимость [11–13]. Наибольшей проводимостью характеризовались образцы при допировании Gd^{3+} -подрешетки двузрядными катионами [14–16].

В плане возможного использования таких фаз как сенсоры на O^{2-} -ионы в Li^+ -содержащих расплавах, необходимо также предотвратить возможность ионного обмена в расплаве, поэтому в качестве допанта целесообразно использовать Li^+ .

В настоящей работе впервые синтезирован твердый раствор $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$, установлена ширина области гомогенности, проведены исследования транспортных свойств, обсуждены эффекты влияния природы и концентрации дефектов на кислород-ионный транспорт.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы составов $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$ ($x = 0.10, 0.20, 0.25, 0.30, 0.33, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.60$) получены модифицированным методом Печини по глицерин-нитратной технологии. Соответствующие навески предварительно прокаленных порошков Gd_2O_3 (ГдО-Д, ТУ 48-4-524-90) ($600^\circ C$, 3 ч) и Li_2CO_3 (ОсЧ, ТУ 6-09-4757-84) ($400^\circ C$, 2 ч) были растворены в избытке концентрированной азотной кислоты (“ос.ч.” 27-5 ОКП 26 1211 0044, Россия) при нагревании $60-80^\circ C$. Для нитрата цирконила $ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ (“ч.д.а.”, ТУ 6-09-1406-76, Россия) предварительно методом термогравиметрии было установлено содержание кристаллизационной воды, соответствующая навеска была растворена в дистиллированной воде. Концентрации полученных растворов соответствовали примерно $0.5-1$ моль/л. Далее все растворы сливали, при перемешивании к растворам нитратов добавляли лимонную кислоту (“ос.ч.”, ТУ 6-09-584-75), выполняющей роль лиганда в реакциях комплексобразования, и глицерин (“ч.д.а.”, ГОСТ 6259-75, ВЕКТОН), как полимеробразующий агент. Мольное соотношение суммы катионов металлов к лимонной кислоте и глицерину составляло $1 : 1.5 : 1$. Избыток лимонной кислоты в соотношении 1.5 моль на каждый моль иона металла был взят для создания необходимых условий образования возможных полиядерных цитратных комплексов. Полученную смесь нейтрализовали раствором аммиака до pH 4. Смесь далее нагревали в течение нескольких часов при температуре $80-90^\circ C$, при этом происходило удаление оксидов азота. Нагревание также приводило к удалению воды и инициированию реакции поликонденсации цитратных комплексов и избытка лимонной кислоты с глицерином. В результате поликонденсации происходило образование геля. Гель далее подвергался ступенчатой сушке при температурах от 100 до $140^\circ C$. Для уда-

ления остатков органических соединений и разложения металлоорганических соединений проводили термообработку при $400^\circ C$ в течение нескольких часов.

Основная стратегия удаления органической матрицы заключалась в необходимости сохранения гомогенности (что обеспечивает однородность распределения элементов в конечном продукте) и не допустить нарушения стехиометрии по литию в виду летучести его оксида. Этим требованиям отвечает предложенная схема термообработки, обеспечивающая спокойное протекание процессов, при этом самовозгорания упаренных растворов не происходило, но осуществлялось связывание лития в промежуточные фазы.

Для формирования конечного продукта проводили термообработку в интервале температур $700-1100^\circ C$ с шагом $100^\circ C$ и выдержками 12 ч на каждой стадии с промежуточными перетирами в агатовой ступке в среде этилового спирта. Последняя стадия синтеза ($1100^\circ C$, 20 ч) осуществлялась методом микроволнового нагрева в печи “СВЧ-Лаборант” (Урал-Гефест, Россия) и совпадала с температурой спекания керамики.

Рентгеновский анализ проводили как с целью контроля фазового состава продуктов синтеза, так и для определения структурных параметров исследуемых образцов. Рентгенограммы были получены при комнатной температуре на дифрактометре “Bruker D8 Advance” (Германия). Съемку вели в интервале углов $2\theta = 10-90^\circ$ с шагом 0.01° и выдержкой 1 с в точке. Расчет межплоскостных расстояний и определение параметров элементарных ячеек производились с использованием программы FullProf.

Исследования морфологии поверхности образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе “Phenom ProX” (Эйндховен, Голландия). Для проведения анализа таблетки не подвергались специальной обработке. Условия съемки: 15 кV, рабочее состояние 10 мм с использованием детектора отраженных электронов (Back Scattering Detector). Контроль работы микроскопа, а также изменение рабочих параметров осуществлялось с использованием программного обеспечения Phenom Pro Suite.

Анализ образцов $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$ на содержание компонентов проводили комплексом методов.

Химический анализ на гадолиний и цирконий проводили после каждой температуры отжига методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре “Optima 4300 DV Perkin Elmer” (США). Предварительно осуществляли растворение пробы массой 0.1 г в смеси концентрированной серной кислоты и сульфата аммония в соотношении $3 : 2$ по массе.

Содержание лития определялось методом ядерного микроанализа с использованием реакции ${}^7\text{Li}(p, \alpha){}^4\text{He}$. Источником ускоренных протонов служил 2МВ ускоритель Ван де Граафа, энергия частиц первоначального пучка 762 кэВ. Спектры ядерных реакций регистрировались с помощью кремниевого поверхностно-барьерного детектора площадью 1 см². Дозу облучения образцов измеряли с помощью вторичного монитора с погрешностью 1% для лития. Для проведения измерений ядерным микроанализом частицы порошков впрессовывались в пластину индия. В результате, вблизи наружной поверхности образца формировался слой толщиной не менее 2 мкм, содержащий только частицы оксида. Для вычисления значений концентраций лития использовалась процедура сравнения спектров от исследуемого образца и образца эталона с постоянной по глубине концентрацией лития. В качестве эталона на литий использовался образец Li_2ZrO_3 , содержание лития в котором в соответствии со стехиометрической формулой принималось равным 33.33 ат. % (9.06 мас. %). Так как определялась концентрация изотопа лития (${}^7\text{Li}$), а в природной смеси изотопов его содержание 92.5%, то для определения концентрации лития полученные значения нужно разделить на 0.925. Метод позволяет определять концентрацию лития с высокой точностью. Это обусловлено большим сечением ядерной реакции на изотопе ${}^7\text{Li}$ при облучении образца протонами. Среднеквадратичная ошибка при измерении концентрации лития в исследуемых образцах не превышала 8%.

Для электрических измерений порошки прессовали в виде таблеток диаметром ~10 мм и толщиной ~2 мм. Прессование и спекание порошков осуществляли:

- методом искрового-плазменного спекания на гибридной установке SPS Labox-125 (Япония). Нагрев производился пропусканием импульсного постоянного тока со скоростью 150 и 200 К/мин до 1100°C. Температуру контролировали снаружи графитовой матрицы с помощью оптического пирометра и термопары. Порошок загружали перед нагревом с постоянной нагрузкой (при давлении 5, 25, 50 МПа). Нагрузка снималась после прекращения нагрева. Время высокотемпературной выдержки составляло 60 минут. По завершении времени высокотемпературной выдержки и образец, и камера охлаждались со скоростью 10 К/мин;

- на ручном прессе под давлением ~6.5 МПа, спрессованные образцы спекались в микроволновой печи при 1100°C в течение 20 ч.

Плотность керамических образцов измеряли по геометрическим размерам и методом гидростатического взвешивания в керосине по ГОСТу 2409-2014.

Для измерений электропроводности на торцевую поверхность спеченных образцов наносили электроды из мелкодисперсной платины (платиновая паста в спиртовом растворе канифоли), выгорание органического связующего и припекание Pt-электродов проводили при температуре 900°C в течение 1 ч. Электропроводность исследуемых образцов измерялась методом электрохимического импеданса в двухконтактной ячейке с использованием измерителя параметров импеданса “Impedancemeter Z-500PX” (Элинс, Черноголовка). Частотный интервал измерений составил 100 Гц–1 МГц при температурах 300–900°C. Величину сопротивления находили экстраполяцией спектра импеданса на ось активных сопротивлений с использованием программного обеспечения ZView2. Удельную электропроводность находили по известному соотношению:

$$\sigma = l/(SR), \quad (1)$$

где R – сопротивление образца, l – его толщина, S – площадь поперечного сечения. Измерения электропроводности проводили на воздухе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно рентгеновским данным образцы $\text{Gd}_{2-x}\text{Li}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-x}$ в области составов $0 \leq x \leq 0.30$ были получены однофазными, характеризовались структурой пироклора (пр.гр. Fd-3m), как и базовый состав $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. На рентгенограммах образцов состава $x = 0.33, 0.35$ наблюдалось незначительное уширение дифракционных линий и появление плеча, как показано на вставке рис. 1 на примере состава $x = 0.35$. Для этих составов не удается надежно идентифицировать природу второй фазы. Образцы с высоким содержанием лития $x \geq 0.40$ содержали примесную фазу цирконата лития Li_2ZrO_3 . Рентгенограммы синтезированных образцов $\text{Gd}_{2-x}\text{Li}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-x}$ представлены на рис. 1.

При введении лития в Gd^{3+} -подрешетку монотонно уменьшается параметр решетки (рис. 2), что согласуется с соотношением радиусов замещающих атомов ($r(\text{Gd}^{3+}) = 1.053 \text{ \AA}$, $r(\text{Li}^+) = 0.92 \text{ \AA}$ для к.ч. 8 [17]).

По данным электронной сканирующей микроскопии при допировании литием форма зерен и дисперсность была примерно одинакова для всех исследуемых образцов. Образцы состояли из частиц округлой формы с размерами 3–5 мкм. Однако, для образцов состава $x \geq 0.40$ наблюдалось появление отдельных равномерно распределенных зерен иного цвета, что позволяет предположить наличие примесной фазы (рис. 3). По данным энергодисперсионного микрорентгено-спектрального анализа, основной компонент этой фазы ZrO_2 , очевидно, примесной фазой яв-

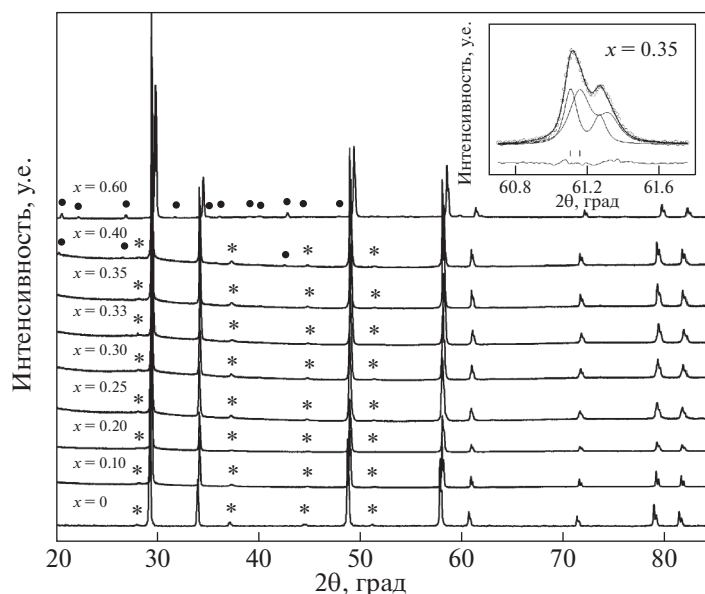


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$. Сверхструктурные рефлексы показаны звездочками, дифракционные пики фазы Li_2ZrO_3 показаны черными кружками.

ляется цирконат лития Li_2ZrO_3 (литий, как легкий элемент, не детектировался). Таким образом, можно заключить, что область гомогенности исследуемого твердого раствора ограничена составом $x = 0.30$.

На всех стадиях термообработки, как в процессе синтеза, так и при получении керамических образцов проводили контроль химического состава полученных фаз. Было установлено, что нарушения стехиометрии по гадолинию и цирконию не наблюдалось, их атомные соотношения не менялись и оставались в точном соответствии с зашихтованными. Сохранение содержания лития наблюдалось только до температуры $1100^\circ C$. При отжиге на более высоких температурах про-

исходит значимая потеря лития, что представлено в табл. 1 на примере состава $Gd_{1.7}Li_{0.3}Zr_2O_{6.7}$.

В связи с изложенным выше, стояла задача получения керамики с заданной стехиометрией по литию, поэтому использовали методы низкотемпературного спекания — искровое плазменное и микроволновое спекание. Керамика, полученная методом искрового плазменного спекания, характеризовалась относительной плотностью 70%, однако по данным метода ядерных реакций про-

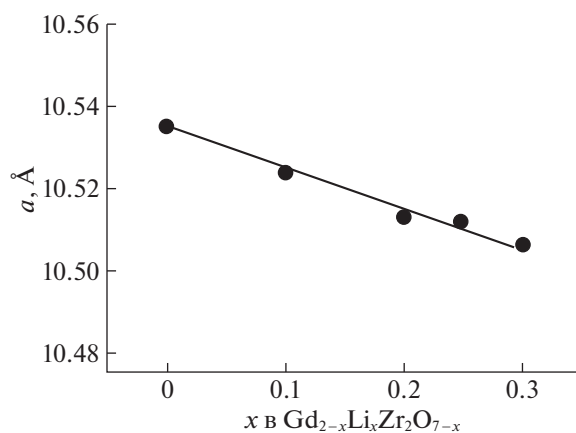


Рис. 2. График зависимости параметра решетки $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$ от состава.

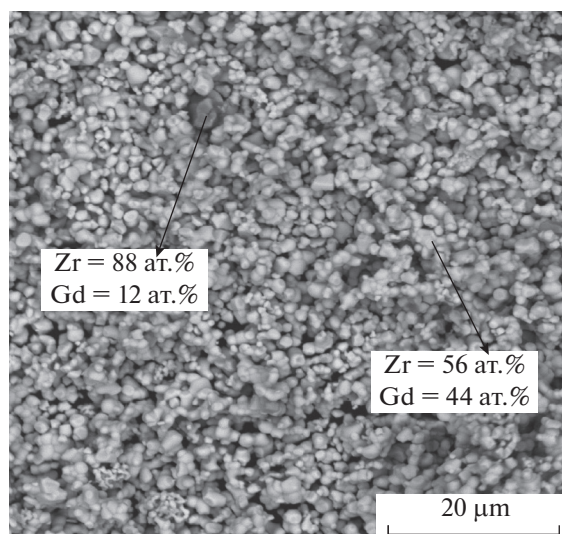


Рис. 3. СЭМ-изображение порошка $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$ ($x = 0.50$), полученное в обратно отраженных электронах. Показаны данные энергодисперсионного микроанализа.

Таблица 1. Содержание лития в образце $Gd_{1.7}Li_{0.3}Zr_2O_{6.7}$ в зависимости от температуры отжига по данным метода ядерных реакций

Температура отжига	1000°C	1100°C	1200°C	1350°C
Индекс Li в формуле	0.34 ± 0.03	0.30 ± 0.03	0.15 ± 0.03	0.06 ± 0.03

исходило перераспределение содержания лития: на поверхности таблетки наблюдалось увеличение содержания лития в 6.75 раза по сравнению с номинальным составом, а в объеме таблетки — уменьшение. Поэтому, далее керамику получали при микроволновом спекании на 1100°C, 20 ч. Этот метод позволил сохранить стехиометрию по литию. Образцы характеризовались относительной плотностью ~70%.

Электрические измерения

Как известно, для поликристаллических твердых электролитов корректное сравнение их электрических свойств необходимо проводить на образцах примерно одинаковой относительной плотности, так как, электропроводность зависит от пористости материала [18]. Поэтому измерения электропроводности обычно стараются проводить на высокоплотных образцах. Поскольку для сохранения стехиометрии по литию твердого раствора $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$ высокотемпературные отжиги не проводились и относительная плотность достигала ~70%, то для корректного сравнения с матричной фазой $Gd_2Zr_2O_7$ были использованы данные по электропроводности образцов с такой же относительной плотностью. Исследования электропроводности для образцов $Gd_2Zr_2O_7$ с разной относительной плотностью были представлены ранее [19].

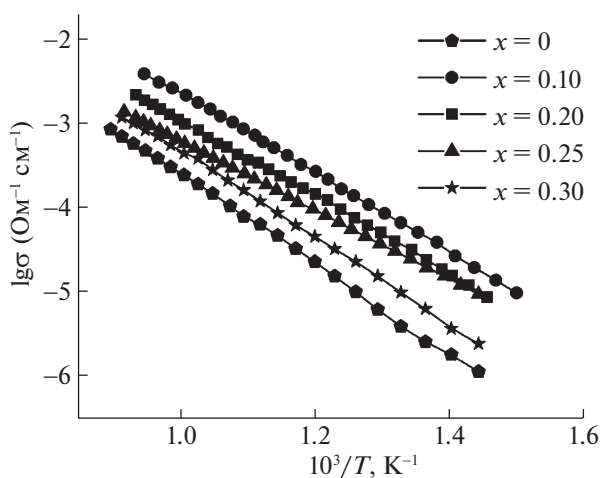
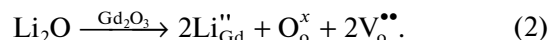


Рис. 4. Зависимости электропроводности $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$ от температуры.

Сравнение температурных зависимостей электропроводностей $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$ показано на рис. 4. Можно видеть, что введение допанта не приводит к изменению общего характера зависимостей, но при этом, значимо меняется величина проводимости. Что касается природы проводимости в $Gd_2Zr_2O_7$ и допированных фазах на ее основе, то ранее был доказан кислородно-ионный характер проводимости [19].

Концентрационная зависимость проводимости представлена на рис. 5. Как видно, при увеличении концентрации лития, происходит увеличение электропроводности, что является закономерным следствием увеличения концентрации вакансий кислорода при допировании.

Процесс образования вакансий кислорода при введении лития в подрешетку гадолиния может быть описан в рамках квазихимического формализма следующей реакцией:



Проводимость, достигая максимального значения для состава $x = 0.10$, далее снижается. Такое поведение является следствием влияния нескольких разнонаправленных факторов. Как известно, ионный перенос в твердых электролитах определяется концентрацией подвижных ионов, их за-

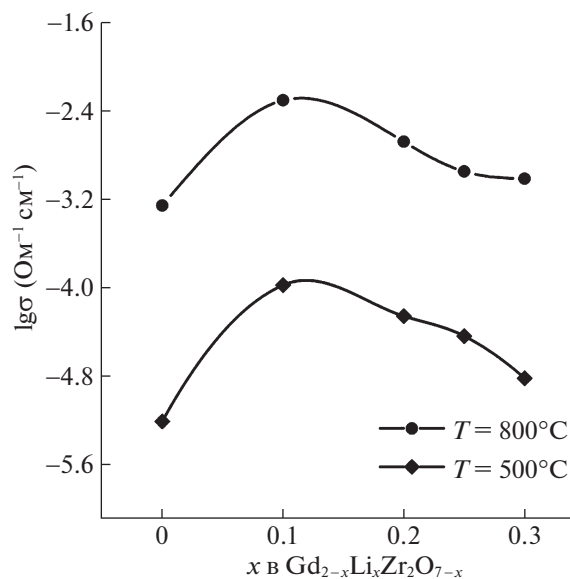


Рис. 5. Зависимости электропроводности $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$ от состава.

Таблица 2. Значения кислородно-ионной проводимости (σ) при 650°C, величины энергий активации (E_a), предэкспоненциального множителя (A) и свободного объема миграции (V_{cb}) для составов $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$

x	$\sigma \times 10^5$, Ом ⁻¹ см ⁻¹	$E_a \pm 0.01$, эВ	$A \times 10^{-6}$, Ом ⁻¹ см ⁻¹ К	V_{cb} , Å ³
0.00	9.66	1.11	0.05	422.63
0.10	97.72	0.96	3.50	429.27
0.20	64.56	0.91	3.99	436.26
0.25	27.54	0.83	5.07	441.21
0.30	18.20	1.04	0.22	444.55

рядом и подвижностью. Последняя, в свою очередь, определяется размерами иона, количеством кристаллографических позиций, доступных подвижным ионам, энергией связи подвижного иона с кристаллической решеткой, геометрией элементарной ячейки [20].

При допировании $Gd_2Zr_2O_7$ литием, с одной стороны, происходит рост концентрации вакансий кислорода, что является благоприятным фактором для увеличения кислород-ионной проводимости. Однако, при этом происходит сжатие решетки. Как известно, ионная проводимость пропорциональна длине свободного пробега, следовательно, межатомному расстоянию, поэтому увеличение параметра решетки облегчает ионный транспорт. Как видно из данных табл. 2, предэкспоненциальный множитель в уравнении

$$\sigma T = A \exp(-E_a/(kT)) \quad (3)$$

уменьшается с увеличением концентрации лития, т.е. с уменьшением параметра решетки, что согласуется с представленными выше рассуждениями.

С другой стороны, при допировании происходит увеличение свободного объема миграции (табл. 2), что облегчает миграцию ионов кислорода. Следует также отметить, что характер зависимости энергии активации (величины, непосредственно отражающей подвижность) подтверждает сказанное выше. Величины энергии активации ионной проводимости E_a , рассчитанные по уравнению (3), в зависимости от содержания допанта также показаны в табл. 2. Как видно, происходит снижение энергии активации при увеличении содержания лития.

В то же время известно, что экстремальную зависимость проводимости от концентрации допанта имеют многие кислород-ионные проводники [21]. В таких системах снижение проводимости в области высоких концентраций допанта акцепторного типа обычно объясняется эффектами взаимодействия дефектов с противоположны-

ми зарядами [21]. Можно предполагать, что для исследуемой нами системы $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$ проявляются типичные закономерности кислород-ионного транспорта, то есть, при высоких концентрациях дефектов, возможно образование ассоциатов типа $\{Li_{Gd}'' \cdot V_o^{\bullet\bullet}\}^{\times}$. Это приводит к снижению концентрации свободных вакансий кислорода и снижению проводимости. Как видно из данных табл. 2, для образца с высоким содержанием лития $x = 0.30$ энергия активации выше, чем для остальных Li^+ -допированных фаз, что подтверждает предположение об ассоциации дефектов.

Таким образом, введение лития в Gd^{3+} -подрешетку позволяет получить твердый раствор $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$ в достаточно широком концентрационном интервале ($0 \leq x \leq 0.30$). Существует оптимальный концентрационный интервал допанта, для которого кислород-ионная проводимость достигает максимальных значений и превышает значения проводимости $Gd_2Zr_2O_7$ на порядок величины. Поэтому, можно полагать, что литий является благоприятным акцепторным допантом для структуры пироксера.

Таким образом, твердые растворы со структурой пироксера $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$ получены модифицированным методом Печини. Мониторинг содержания лития в образце с использованием метода ядерных реакций позволил разработать методы синтеза, позволяющие сохранить стехиометрию по литию. Фаза $Gd_2Zr_2O_7$ проявляла высокую толерантность к литию, как допанту, и характеризовалась достаточно широкой областью гомогенности твердого раствора $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$ ($0 \leq x \leq 0.30$). Введение лития в Gd -подрешетку приводило к уменьшению параметра решетки. При допировании литием кислород-ионная проводимость может быть увеличена на порядок величины ($x = 0.10$), что является следствием увеличения концентрации вакансий кислорода и их подвижности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-43-660033 и финансовой поддержке Государственной корпорации по атомной энергии "Росатом" (Государственный контракт № Н.4о.241.19.21.1070 от 16.04.2021, идентификатор контракта, заключенного в электронной форме 07731000003210000330001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Merwin A., Williamson M.A. et al. // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. № 8. P. H5236. <https://doi.org/10.1149/2.0251708jes>
2. Choi E.Y., Lee J. // J. Nucl. Mater. 2017. V. 494. P. 439. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.07.036>

3. *Willit J.L., Miller W.E., Battles J.E.* // *J. Nucl. Mater.* 1992. V. 195. № 3. P. 229.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(92\)90515-M](https://doi.org/10.1016/0022-3115(92)90515-M)
4. *Choi E.Y., Choi I.K., Hur J.M. et al.* // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2012. V. 15. № 3. P. E11.
<https://doi.org/10.1149/2.016203esl>
5. *Cho S.H., Kim D.Y., Kwon S. et al.* // *J. Nucl. Sci. Technol.* 2018. V. 55. № 1. P. 97.
<https://doi.org/10.1080/00223131.2017.1383214>
6. *Cho S.H., Kim S.W., Kim D.Y. et al.* // *J. Nucl. Mater.* 2017. V. 490. P. 85.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.04.012>
7. *Lehmann H., Pitzer D., Pracht G. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. V. 86. № 8. P. 1338.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03473.x>
8. *Radha A.V., Ushakov S.V., Navrotsky A.* // *J. Mater. Res.* 2009. V. 24. № 11. P. 3350.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0401>
9. *Burggraaf A.J., van Dijk T., Verkerk M.J.* // *Solid State Ionics.* 1981. V. 5. P. 519.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90306-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90306-4)
10. *Van Dijk M.P., Burggraaf A.J. et al.* // *Sol. St. Ion.* 1985. V. 17. P. 159.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(85\)90067-0](https://doi.org/10.1016/0167-2738(85)90067-0)
11. *Mandal B.P., Deshpande S.K., Tyagi A.K.* // *J. Mater. Res.* 2008. V. 23. P. 911.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2008.0112>
12. *Díaz-Guillen J.A., Díaz-Guillen M.R., Almanza J.M. et al.* // *J. Phys. Condens. Matter.* 2007. V. 19. P. 356212.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/35/356212>
13. *Díaz-Guillen J.A., Fuentes A.F., Díaz-Guillen M.R. et al.* // *J. Power Sources.* 2009. V. 186. P. 349.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.09.106>
14. *Radhakrishnan A.N., Rao P.P., Linsa K.S.M. et al.* // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. P. 3839.
<https://doi.org/10.1039/C0DT01688H>
15. *Kutty K.V.G., Mathews C. et al.* // *Sol. St. Ion.* 1995. V. 22. P. 99.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00127-R](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00127-R)
16. *Шляхтина А.В.* Синтез и свойства кислородпроводящих соединений семейства редкоземельных пироксенов: Авториф. дис. ... док. хим. наук. М. 2010. 46 с.
17. *Shannon R.D.* // *Acta Cryst.* 1976. V. A32. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
18. *Khal H.El., Cordier A., Batis N. et al.* // *Sol. St. Ion.* 2017. V. 304. P. 75.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.03.028>
19. *Anokhina I.A., Animitsa I.E., Voronin V.I. et al.* // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 1949. doi.org/.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.025>
20. *Чеботин В.Н., Перфильев М.В.* Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
21. *Skinner S.J., Kilner J.A.* // *Mater. Today.* 2003. V. 6. № 3. P.30.
[https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(03\)00332-8](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(03)00332-8)