

УДК 548,538.9

## ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ГИДРОСУЛЬФАТОВ РЯДА $K_3H(SO_4)_2-Rb_3H(SO_4)_2$ . (Часть I)

© 2019 г. В. А. Коморников<sup>1,\*</sup>, В. В. Гребенев<sup>1</sup>, И. С. Тимаков<sup>1</sup>, Д. А. Ксенофонтов<sup>2</sup>,  
П. В. Андреев<sup>3</sup>, И. П. Макарова<sup>1</sup>, Е. В. Селезнева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup> Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия

\* E-mail: v.a.kom@mail.ru

Поступила в редакцию 17.05.2018 г.

После доработки 17.05.2018 г.

Принята к публикации 23.05.2018 г.

В изотермических условиях (при 25°C) исследованы фазовые равновесия в сечении  $K_3H(SO_4)_2-Rb_3H(SO_4)_2-H_2O$ . Определены концентрационные границы кристаллизации твердых растворов с общими формулами  $(Rb_{1-x}K_x)_3H(SO_4)_2$  и  $(K_xRb_{1-x})_2SO_4$ . Выявлены зависимости равновесий насыщенных растворов от исходных условий приготовления. Определены условия получения крупных монокристаллов сложных кислых сульфатов рубидия-калия.

DOI: 10.1134/S0023476119030159

### ВВЕДЕНИЕ

Большое количество кислых солей однозарядных катионов являются перспективными протонными проводниками и привлекают внимание исследователей наряду с другими ионпроводящими соединениями. К этой группе относятся соединения с общей формулой  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot nH_2O$  ( $M = NH_4, K, Rb, Cs$ ;  $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$ ). Их отличительной особенностью являются структурные фазовые переходы (ФП) при повышенных температурах, сопровождающиеся появлением высокой протонной проводимости. Впервые высокая протонная проводимость была обнаружена в кристаллах  $CsHSO_4$  и  $CsHSeO_4$  [1], это послужило стимулом для дальнейших исследований кристаллического семейства  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot nH_2O$ .

При ФП значения проводимости  $\sigma$  в кристаллах-суперпротониках увеличиваются скачкообразно и достигают величин, сопоставимых с проводимостью в расплаве, а само соединение по агрегатному состоянию остается твердым. Высокая протонная проводимость этих кристаллов обусловлена в первую очередь особенностями структуры и ее изменениями при повышении температуры [2, 3]. Фазовый переход в соединениях  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot nH_2O$ , как правило, сопровождается повышением симметрии структуры, разупорядочением позиций атомов O, формирующих водородные связи, и, как следствие, разупорядо-

чением протонной подрешетки. Именно такая трансформация протонной подсистемы в кристаллах при изменении температуры обуславливает наблюдаемые физические свойства.

Сочетание свойств высокой протонной проводимости ( $\sigma \approx 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ) в твердом агрегатном состоянии при умеренных температурах (140–230°C) привлекает внимание к указанному семейству кристаллов с точки зрения возможности использования их в качестве материалов для протонно-обменных мембран топливных элементов [4, 5].

Отметим, что систематических исследований фазообразования и поиска новых соединений протонных проводников в системе  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot nH_2O$  практически не проводится. Поэтому целью данной работы является изучение фазовых равновесий в сечении солевой системы  $K_3H(SO_4)_2-Rb_3H(SO_4)_2-H_2O$  четырехкомпонентной системы  $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ , исследование фазообразования и определение условий получения сложных гидросульфатов калия-рубидия в виде крупных монокристаллов, пригодных для исследования их физико-химических свойств.

Еще одна цель данной работы связана с исследованием влияния состава на ФП в кристаллах  $K_3H(SO_4)_2$  и  $Rb_3H(SO_4)_2$ . Интерес к этой системе вызван тем, что кристалл  $K_3H(SO_4)_2$  при сходстве структуры с остальными представителями подгруппы  $M_3H(SO_4)_2$  обладает принципиально

отличающейся кинетикой ФП. Кристаллы  $K_3H(SO_4)_2$  обладают аномально медленной кинетикой, вследствие чего ФП невозможно было обнаружить динамическими методами исследования, такими как дифференциальная сканирующая калориметрия, импедансная спектроскопия и наблюдения в поляризованном свете при постоянном нагревании. Чтобы обнаружить переход и правильно определить его температуру, измерения необходимо было проводить в режиме ступенчатого нагрева с длительными временными выдержками при постоянной температуре [6, 7]. Для понимания причин аномально медленной кинетики в кристалле  $K_3H(SO_4)_2$  ранее были исследованы кристаллы твердых растворов, образующиеся в солевой системе  $K_3H(SO_4)_2-(NH_4)_3H(SO_4)_2-H_2O$ , и показано принципиальное изменение кинетики ФП за счет изменения системы водородных связей [8], в образовании которой участвуют дополнительные протоны аммония. Ионный радиус катионов аммония близок по размерам с катионами калия  $r_{K^+}/r_{NH_4^+} = 0.91$ . В настоящей работе предполагается исследование изменения кинетики ФП в твердых растворах  $(Rb_{1-x}K_x)_3H(SO_4)_2$ : в этом случае разница радиусов  $r_{K^+}/r_{Rb^+} = 0.90$ , а дополнительные водородные связи не образуются.

Кристалл  $Rb_3H(SO_4)_2$  также исследован недостаточно полно. В нем наблюдаются скачок проводимости при  $T = 207^\circ C$  и аномалии физико-химических свойств, характерные для суперпротонного ФП [9, 10]. Однако наличие ФП в  $Rb_3H(SO_4)_2$  ставится под сомнение, а аномалии физико-химических свойств приписываются новому соединению, образующемуся в результате твердофазного распада. Исследования выполнены на поликристаллических материалах (порошках), что может обуславливать дегидратацию и твердофазный распад соединения, тогда как для монокристаллов в этих же условиях могут наблюдаться собственные ФП. Таким образом, исследование твердых растворов  $(Rb_{1-x}K_x)_3H(SO_4)_2$  по составам, близким к  $Rb_3H(SO_4)_2$ , направлено также на установление наличия/отсутствия структурного ФП.

Для изучения физико-химических свойств и структуры подобных материалов актуальной становится и задача определения условий воспроизводимого получения образцов в различной функциональной форме – в виде порошков, монокристаллов, композитных материалов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали  $Rb_2SO_4$  (марки “ч”, ТУ 6-09-04-198-83),  $H_2SO_4$  (“ос.ч”, ГОСТ 14262-78)

и  $K_2SO_4$  (“хч”, ТУ 6-09-04-201-82). Все реактивы применялись без дополнительной очистки.

Исследование фазовых равновесий в системе  $K_3H(SO_4)_2-Rb_3H(SO_4)_2-H_2O$  проводили методом управляемого снижения растворимости на затравках, полученных при спонтанной кристаллизации. Готовили навески исходных реактивов ( $Rb_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$  и  $H_2SO_4$ ), затем добавляли дистиллированную воду. Герметично закрытый кристаллизатор прогревали до температуры  $\sim 80^\circ C$  для полного растворения навески. В случае нерастворения навески в прилитом количестве дистиллята добавляли воду по 1–2 мл; впоследствии это позволило провести сравнительную оценку растворимости навесок. После полного растворения навески температуру кристаллизатора медленно (в течение 3–7 сут) снижали до появления первых кристаллов, далее температуру кристаллизатора стабилизировали на 2–3 сут, затем вновь медленно снижали до значения комнатной.

Отбор кристаллов для рентгенофазового анализа (РФА) проводили непосредственно из кристаллизатора с помощью пинцета с тефлоновыми наконечниками. Кристаллы отмывали от маточного раствора 96%-ным этиловым спиртом и высушивали на воздухе.

Рентгенофазовый анализ размолотых в порошок монокристаллических образцов выполнен при комнатной температуре на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Япония) ( $CuK_{\alpha}$ -излучение, пошаговый режим съемки, величина шага  $0.02^\circ$  в интервале углов  $2\theta$   $10^\circ-80^\circ$ , экспозиция 2 с, вращение образца в собственной плоскости со скоростью 60 об./мин).

Соотношение калия и рубидия в монокристаллических образцах определяли двумя методами: методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (растровый сканирующий электронный микроскоп Quanta 200 3D (FEI, США) с приставкой EDXS (EDAX Inc., США)) и методом порошковой дифракции (Stoe, излучение  $CuK_{\alpha 1}$ , графитовый монохроматор,  $0.02$  град/мин). Для расчета элементного состава использовалась программа расчета EDAX с поправками на атомный номер, поглощение и флюоресценцию. Для расчета состава из данных порошковой дифракции использовалась модель структуры  $Rb_3H(SO_4)_2$ , в которой атомы рубидия замещали на калий, и методом Ритвельда уточнялись структура и заселенности позиций.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Кристаллизации готовили с изменением соотношения K : Rb в растворе от 1 : 9 до 9 : 1 и при фиксированном содержании серной кислоты, равном 35 мол. %. Указанное содержание  $H_2SO_4$  выбрано превышающим стехиометрическое

**Таблица 1.** Исходные соотношения компонентов, количество воды и фазовый состав образовавшихся кристаллов

Кристаллизатор	H <sub>2</sub> O, мл	Навески, г			Мас. % (без учета воды)			Мол. % (без учета воды)			Фазовый состав монокристаллов	Растворимость, г/100г H <sub>2</sub> O
		K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
1	20	1.8	24.3	5.4 (3 мл)	5.6	77.3	17.1	6.4	58.3	35.3	(Rb <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> со структурой Rb <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	~150
2	20	3.5	21.6		11.5	70.8	17.7	12.9	51.8			
3	21	5.3	18.9		17.8	64.0	18.2	19.3	45.4			
4	24.5	7.0	16.2		24.5	56.6	18.9	25.8	38.9		E1 (Rb <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> со структурой K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	~75
5	31	8.8	13.5	31.6	48.8	19.6	32.3	32.4				
6	33	10.5	10.8	39.3	40.4	20.3	38.7	26.0				
7	37	12.3	8.1		47.5	31.5	21.0	45.1	19.6			
8	34	14.0	5.4		56.5	21.8	21.7	51.6	13.1			
9	31	15.8	2.7		66.0	11.3	22.4	58.1	6.5			

**Таблица 2.** Соотношение K:Rb в монокристаллах твердого раствора (Rb<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> по результатам энергодисперсионного рентгеновского микроанализа и рентгеновского полнопрофильного анализа

Съемка	Кристаллизатор							
	1		2		3		4	
	K, ат. %	Rb, ат. %						
Содержание, коэффициент	2.59 ± 0.16, 0.10	23.87 ± 1.88, 0.90	4.77 ± 0.07, 0.18	16.22 ± 0.53, 0.82	7.75 ± 0.43, 0.22	20.38 ± 1.02, 0.78	10.59 ± 1.45, 0.38	17.64 ± 0.99, 0.62
Формула из EDXS	(Rb <sub>0.9</sub> K <sub>0.1</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		(Rb <sub>0.82</sub> K <sub>0.18</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		(Rb <sub>0.78</sub> K <sub>0.22</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		(Rb <sub>0.62</sub> K <sub>0.38</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
Формула из РФА	(Rb <sub>0.89</sub> K <sub>0.11</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		(Rb <sub>0.74</sub> K <sub>0.26</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		(Rb <sub>0.7</sub> K <sub>0.3</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		(Rb <sub>0.54</sub> K <sub>0.46</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	

(25 мол. %) для реакции образования кристаллов группы M<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:



Исходные соотношения компонентов в кристаллизаторах, количество воды, пондобившейся для их растворения, и фазовый состав образовавшихся кристаллов указаны в табл. 1.

При исследовании гетерофазных равновесий в выбранных условиях выявлены две области кристаллизации: область кристаллизации твердого раствора (Rb<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и довольно широкая область кристаллизации твердого раствора (Rb<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Твердый раствор (Rb<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> кристаллизуется в области от 6 до 19 мол. % K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (или в области соотношений K : Rb от 1 : 9 до 3 : 7). Оценка состава монокристаллов методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа проводилась на плоских поверхностях сколов маленьких кристаллов. Полученные оценки соотношения K : Rb представлены в табл. 2. Кристаллографические характеристики твердых растворов (Rb<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> на основе структуры Rb<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> по данным РФА приведены в табл. 3, а уточненный методом Ритвельда состав и сравнение с результатами энергодисперсионного анализа приведены в табл. 2. Видно, что метод EDXS хорошо подходит лишь для предварительной оценки химического состава. Также можно видеть, что состав монокристаллов (Rb<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> соответствует составам исходных растворов.

Образование твердых растворов (Rb<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> определено методом РФА – рентгенограммы размолотых монокристаллов индицируются на основе структуры K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Твердый раствор (Rb<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> кристаллизуется в области от 32 до 65 мол. % K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в кристаллизаторе (или в области соотношений K:Rb от 1 : 1 до 9 : 1). Рост монокристаллов (Rb<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> происходит из растворов с содержанием калия, равным или превышающим содержание рубидия. Параметры решетки, опре-

**Таблица 3.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры при  $T = 25^\circ\text{C}$ 

Параметры уточнения	1	2	3	4
Сингония	Моноклиная			
Пр. гр., $Z$	$C2/c, 8$			
$a, \text{Å}$	15.106(9)	15.062(19)	15.033(6)	14.967(7)
$b, \text{Å}$	5.875(3)	5.858(8)	5.850(2)	5.820(3)
$c, \text{Å}$	10.116(6)	10.079(13)	10.056(3)	10.001(5)
$\beta$ , град	102.62(17)	102.69(4)	102.75(2)	102.82(5)
$V, \text{Å}^3$	876.06(9)	867.55(20)	862.53(6)	849.52(8)
$2\theta$ , град	10–110			
Число брэгговских отражений	350	350	344	343
Число уточняемых параметров	44			
$R_p$	8.30	7.47	11.08	7.26
$R_{wp}$	11.15	10.12	14.92	9.84
$R_B$	7.08	6.20	9.59	5.62
$S$	1.81	1.69	2.14	2

деленные по результатам РФА, приближаются к параметрам кристалла  $\text{K}_2\text{SO}_4$  по мере увеличения содержания в растворе калия. Значения параметров решетки приведены в табл. 4 (хорошо видно выполнение правила Вегарда). Точное определение химического состава на основании анализа заселенностей позиций структуры методом Ритвельда не проводилось, так как эти кристаллы не представляют интереса с точки зрения протонной проводимости.

Отдельного внимания заслуживает кристаллизация 4 в табл. 1: при кристаллизации из указанного в таблице состава раствора ( $\text{K}_2\text{SO}_4 - 32.3$ ,  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - 32.4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 35.3$  мол. %) образуются монокристаллы двух видов, относящиеся как к области кристаллизации твердого раствора ( $\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , так и к области  $(\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{SO}_4$  по результатам РФА. При этом количество воды, понадобившееся для полного растворения навески, равняется промежуточному значению между двумя соседними областями кристаллизации. Эти результаты однозначно указывают на то, что

**Таблица 4.** Параметры решетки кристаллов из кристаллизаторов 6–9. Для сравнения приведены параметры чистого  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (ICDD-2013 №72-0354)

6	7	8	9	$\text{K}_2\text{SO}_4$
7.527(4)	7.509(1)	7.491(3)	7.481(4)	7.456(6)
10.099(5)	10.088(3)	10.078(4)	10.073(6)	10.08(1)
5.792(3)	5.786(2)	5.777(2)	5.773(3)	5.776(5)
440.3(1)	438.2(2)	436.3(3)	435.6(2)	434.10(1)

состав кристаллизации 4 находится в окрестностях линии моновариантного равновесия четырехкомпонентной системы (рис. 1).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования фазовых равновесий (состав кристаллизующихся фаз в зависимости от состава раствора, величины растворимости и положение линии трехфазного равновесия) позволяют схематически представить диаграмму фазовых равновесий для данных условий (рис. 1). Данный вариант изображения позволяет наглядно отобразить зависимость фазового состава получаемых кристаллов от исходного состава раствора, оценить растворимости кристаллизующихся соединений. При этом рис. 2 не несет информации о причинах кардинального изменения фазового состава монокристаллов, которое происходит в кристаллизаторе 4.

Для более полного понимания процессов, происходящих при получении монокристаллов в изучаемой системе, лучше воспользоваться вариантом диаграммы для четырехкомпонентной системы в виде проекции тетраэдра, рис. 2а.

На представленной диаграмме пунктирной линией отмечено пересечение секущей плоскости с поверхностью тетраэдра в виде равностороннего треугольника, к которому относятся составы растворов для кристаллизаций (табл. 1). Указанное сечение смещено в более кислую область относительно линии, соединяющей фазы  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . Такое положение сече-

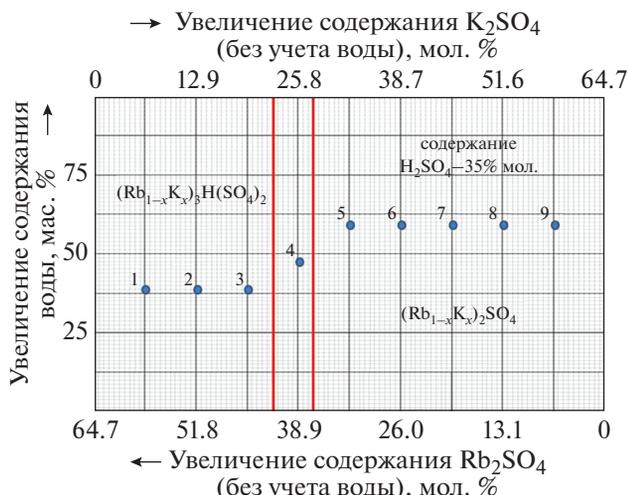


Рис. 1. Схематическая диаграмма зависимости состава монокристаллов от состава раствора.

ния выбрали, принимая во внимание инконгруэнтный характер растворимости и большую область кристаллизации соединения  $Rb_3H(SO_4)_2$  [11, 12]. На диаграмме отмечены области кристаллизации твердых растворов I –  $(Rb_{1-x}K_x)_3H(SO_4)_2$  и II –  $(Rb_{1-x}K_x)_2SO_4$  в виде проекций на плоскость треугольника составов  $K_2SO_4$ – $Rb_2SO_4$ – $H_2SO_4$ . Опираясь на результаты полнопрофильного порошкового анализа для монокристаллов в каждой конкретной точке, можно провести ноды, соединяющие составы кристаллизации с равновесными им составами монокристаллов. Для области кристаллизации I (фаза  $(Rb_{1-x}K_x)_3H(SO_4)_2$ ) равновесные составы монокристаллов для кристаллизаций 1–3 будут лежать на линии  $Rb_3H(SO_4)_2$ – $K_3H(SO_4)_2$ ; для области II (фаза  $(Rb_{1-x}K_x)_2SO_4$ ) равновесные составы для кристаллизаций 5–9 находятся на основании  $Rb_2SO_4$ – $K_2SO_4$  треугольника составов  $K_2SO_4$ – $Rb_2SO_4$ – $H_2SO_4$ . Как было упомянуто, при кристаллизации 4 образовались оба типа монокристаллов (и фаза  $(Rb_{1-x}K_x)_3H(SO_4)_2$ , и фаза  $(Rb_{1-x}K_x)_2SO_4$ ), что однозначно указывает на близость состава раствора к составу на линии монвариантного равновесия (эвтоническая точка в условиях псевдотрехкомпонентного сечения, отмеченного пунктирной линией на рис. 2б).

Результаты исследования фазовых равновесий в данных условиях указывают на смещение области кристаллизации соединения  $K_3H(SO_4)_2$  (и твердых растворов на основе него) в область с большим содержанием серной кислоты и, возможно, инконгруэнтный характер растворимости этого соединения.

Еще одним важным следствием из полученных результатов является необходимость использова-

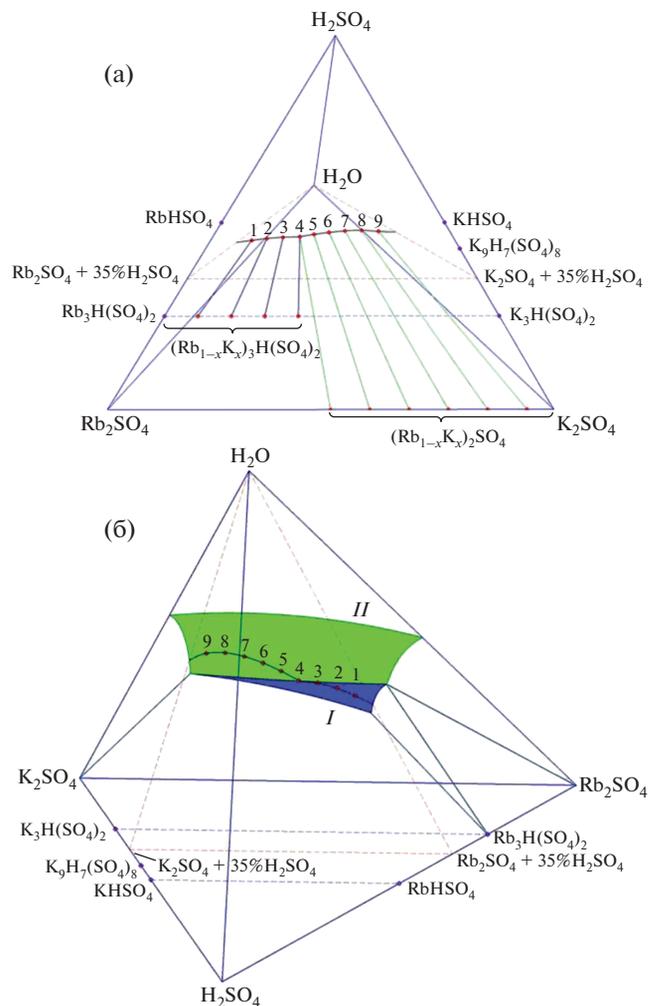


Рис. 2. Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы  $K_2SO_4$ – $Rb_2SO_4$ – $H_2SO_4$ – $H_2O$ : а – примерное положение составов монокристаллов на областях кристаллизации и линии, соединяющие составы растворов с равновесными составами кристаллов (ноды); б – области кристаллизаций твердых растворов и линия монвариантного состава (для упрощения схемы не указаны кристаллогидраты).

ния переменных по содержанию серной кислоты растворов (от 35 мол. % до, предположительно, 45–50 мол. %) для получения непрерывного ряда твердых растворов  $(Rb_{1-x}K_x)_3H(SO_4)_2$  ( $x = 0.1$ – $0.9$ ), что будет показано в дальнейших работах. Также будут проведены исследования ФП и физико-химических свойств полученных твердых растворов  $(Rb_{1-x}K_x)_3H(SO_4)_2$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-53-45107) в части характеризации кристаллов. Получение кристаллических материалов выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию

ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Экспериментальные исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ИК РАН при поддержке Минобрнауки (проект № RFME-FI62114X0005).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. № 11. С. 381.
2. Баранов А.И. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. 1081.
3. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. В 2 т. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. Т. 2.
4. Norby T. // Nature. 2001. V. 410. P. 877.
5. Fitzgerald R. // Physics Today. 2001. V. 54. P. 21.
6. Baranov A.I., Grebenev V.V., Bismaer U., Ludwig J. // Ferroelectrics. 2008. V. 369. P. 108.
7. Макарова И.П., Черная Т.С., Филаретов А.А. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 3. С. 429.
8. Дмитричева Е.В., Макарова И.П., Гребенев В.В. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 966.
9. Panithipongwut C., Haile S.M. // Solid State Ionics. 2012. V. 213. P. 53.
10. Cowan L.A., Morcos R.M., Hatada N. et al. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 305.
11. Коморников В.А., Гребенев В.В., Андреев П.В., Дмитричева Е.В. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 3. С. 496.
12. Коморников В.А., Гребенев В.В., Макарова И.П. и др. // 2016. Кристаллография. Т. 61. № 4. С. 645.