

УДК 541.135+548.736.442.6'546.34

С.Д.Кобилянська, О.І.В'юнов, А.Г.Білоус

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИСТЕМ

$\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ ТА $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\{\text{Nb,Ta}\}_2\text{O}_6$

Показано, що в системах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ та $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ не спостерігається перколяційний механізм дифузії іонів літію. Досліджено структурні особливості та електрофізичні властивості інтеркальованих літієм $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ і $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ зі структурою дефектного перовскіту. Встановлено, що інтеркальований літій по-різному впливає на величину іонної провідності титан- та ніобійвмісних матеріалів. Визначено, що це пояснюється їх структурними особливостями.

ВСТУП. На сьогоднішній день відома велика кількість літійпровідних твердих електролітів, але значна їх частина характеризується відносно низькими значеннями іонної провідності при кімнатній температурі ($\sigma \sim 10^{-5} - 10^{-7}$ См·см⁻¹), що значно ускладнює їх практичне використання. Відомі також системи зі структурою дефектного перовскіту $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ [1–4], $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ та $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ [5–8], які характеризуються високою провідністю по іонах літію при кімнатній температурі ($\sigma \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ См·см⁻¹), що, зокрема, пов'язано з наявністю катіонних вакансій у підґратці лантану–літію. Раніше було показано, що механізм літійової провідності в $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ описується перколяційною моделлю [9]. В той же час механізм літійової провідності в $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\{\text{Nb,Ta}\}_2\text{O}_6$ не вивчений.

Для з'ясування механізму літійової провідності в $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ та $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ нами досліджувались системи $(\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x-y}\text{Na}_y)\text{Nb}_2\text{O}_6$ та $(\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x-y}\text{Na}_y)\text{Ta}_2\text{O}_6$, в яких по мірі заміщення іонів Li^+ іонами Na^+ відбувалось збільшення концентрації блокуючих вузлів у каналах провідності.

Швидкий іонний транспорт у ніобатах і титанатах лантану–літію створює можливості для їх практичного застосування як електролітних матеріалів. Дослідження процесів, які відбуваються при електрохімічній інтеркаляції літію в тверді розчини $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ і $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ зі структурою дефектного перовскіту, виявить можливість використання даних систем як електродних матеріалів у різноманітних електрохімічних системах.

У процесі інтеркаляції збільшується кіль-

кість літію, що може привести до зміни заряду в підґратці титану (ніобію), а саме: відновлення іонів перехідних металів до нижчих ступенів окислення. Це може впливати як на структурні, так і на електрофізичні властивості вказаних систем. Тому цікавим є дослідження властивостей матеріалів як після інтеркаляції, так і після термообробки на повітрі інтеркальованих зразків, що супроводжується окисненням іонів Nb^{4+} (Ti^{3+}).

Мета даної роботи — дослідження механізму літійової провідності в $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ та $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{Ta}_2\text{O}_6$, а також процесів, які відбуваються при електрохімічній інтеркаляції літію в $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ і $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтез зразків $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ та $(\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y)\text{La}_{0.5}\{\text{Nb,Ta}\}_2\text{O}_6$ ($y = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.43, 0.46, 0.48, 0.5$) проводили методом твердофазних реакцій. Як вихідні реагенти використовували Li_2CO_3 , Na_2CO_3 ос.ч., La_2O_3 марки LO-1, TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 ос.ч. Методика синтезу детально описана в роботах [7, 8]. Зразки пресували в таблетки і проводили термообробку при температурі 970 К протягом 4 год для запобігання втрат лужних елементів при подальшій термообробці. Після помелу здійснювали другу термообробку при 1320 К протягом 2 год. Перед спіканням у перетерті, гомогенізовані у вибромліні в середовищі етанолу і висушені порошки вводили 5 %-й водний розчин ПВС як пластифікатор. Спресовані зразки ($d = 14$ мм; $p = 80$ МПа/см) спікаються при температурах 1470 — 1550 К протягом 2 год.

Для аналізу полікристалічних зразків на вміст літію до наважки тонко подрібненої кераміки додавали десятикратний надлишок $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ і сплавили суміш 24 год на піщаній бані. Сплав

розчиняли в підкисленій воді. Аналіз розчину проводили за допомогою атомно-абсорбційного спектрометра SP-9 PucUicom (похибка не перевищувала 2 %).

Фазовий склад отриманих продуктів визначали методом рентгенофазового аналізу (РФА) (ДРОН-4, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання; Ni-фільтр, дискретний режим з регулюванням кроку до $\pm 0.01^\circ$; час експозиції кожної точки складав 6 с). Параметри елементарної комірки встановлювали методом повнопрофільного аналізу Рітвельда, використовуючи рентгенівські дані.

Інтеркаляцію літію проводили в боксі з інертною атмосферою. Як електроди застосовували електронно-променево напилений на мідні стержні Ni (0.3–0.5 мкм), з напресованим на них металічним Li. Залежність струму від часу досліджували в потенціостатичному режимі ($U = 0.1$ В). Електрофізичні властивості вивчали для вихідних зразків, зразків після інтеркаляції та інтеркальованих зразків після відпалу.

Для вимірювання електрофізичних властивостей використовували зразки діаметром 12 мм, товщиною 1 мм. В якості електродів застосовували напилену електронно-променевим методом платину (0.5 мкм). Імпедансні дослідження проводили у діапазоні 100 Гц—1 МГц з допомогою аналізатора імпедансу 1260A Impedance / Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical). Визначення електричної еквівалентної схеми і значень її компонентів здійснювали за допомогою комп'ютерної програми Frequency Response Analyzer 4.7.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У системах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Ta}_2\text{O}_6$ та $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ зростання об'єму елементарної комірки зі збільшенням вмісту натрію (y) відбувається відповідно до правила Вегарда, оскільки іони літію заміщуються іонами натрію, які мають більший іонний радіус (рис. 1). У досліджуваних системах великі іони натрію не беруть участі в іонному транспорті. Іонна провідність визначається тільки рухом іонів Li^+ . Як видно з рис. 2, характер літєвої провідності як функції концентрації натрію в цих системах різний.

У системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ в міру заміщення літію на натрій (росту y) провідність спочатку змінюється незначно, але в районі $y \sim 0.2$ різко (на 5–6 порядків) зменшується (рис. 2, крива 1) [4]. Це пояснюється тим, що іони натрію

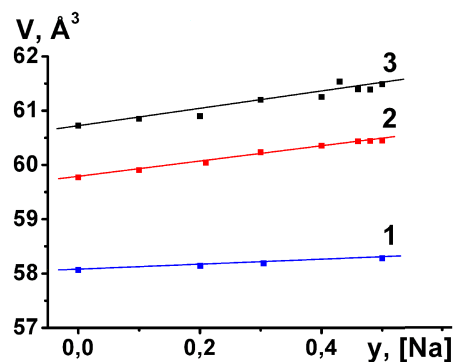


Рис. 1. Залежності об'єму елементарної комірки від концентрації натрію (y) в системах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (1) [9], $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ (2) та $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Ta}_2\text{O}_6$ (3).

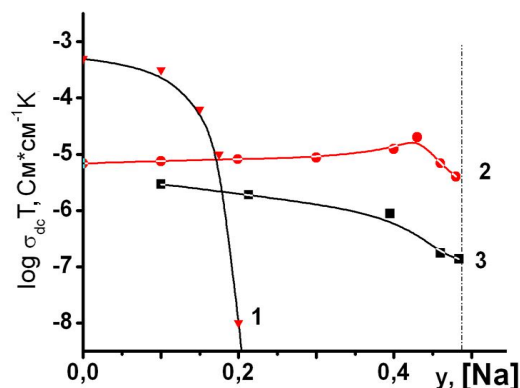


Рис. 2. Ізотерми питомої електропровідності в залежності від концентрації літію в системах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (1) [9], $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ (2) та $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Ta}_2\text{O}_6$ (3) при 290 К.

блокують канали провідності для іонів Li^+ . У цій системі характер провідності описується перколяційною моделлю [10].

Інший характер провідності спостерігається в системах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ та $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Ta}_2\text{O}_6$ (рис. 2, криві 2, 3). В ніобатах лантану–літію провідність не описується перколяційною моделлю. При будь-яких співвідношеннях іонів літію і натрію в системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ міститься значна кількість структурних вакансій. Таку залежність провідності від концентрації натрію можна пояснити дією двох конкуруючих ефектів. Відомо, що провідність (σ) пропорційна кількості носіїв заряду (n), їх рухливості (μ) і заряду (q) ($\sigma = n \cdot \mu \cdot q$). В інтервалі $0 \leq y \leq 0.43$ концентрація носіїв заряду (іонів лі-

Т а б л и ц я 1

Структурні параметри зразків систем $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ та $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$

Зразок	Стан зразка	a , Å	c , Å	V , Å ³
$\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$	Вихідні зразки	5.475(5)	13.41(3)	348.2(8)
	Після інтеркаляції літію	5.483(9)	13.43(5)	349.8(15)
	Після окислення інтеркальованих зразків	5.476(4)	13.41(2)	348.3(6)
$\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$	Вихідні зразки	3.898(3)	7.856(1)	119.4(1)
	Після інтеркаляції літію	3.9079(6)	7.829(1)	120.04(4)
	Після окислення інтеркальованих зразків	3.903(3)	7.829(2)	119.3(1)

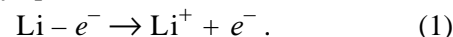
тію) зменшується. Проте, як впливає з рис. 1, у міру заміщення іонів літію іонами натрію зростає об'єм елементарної комірки і, отже, розмір каналів провідності, що сприяє збільшенню рухливості. У цьому інтервалі ($0 \leq y \leq 0.43$) збільшення рухливості іонів літію приводить до зростання провідності. Однак при $y > 0.43$ носіїв заряду (іонів літію) стає мало, що призводить до зниження провідності.

У випадку системи $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ (рис. 2, крива 3) по мірі заміщення літію натрієм провідність зменшується. Відмінність залежності провідності від концентрації натрію в танталатах лантану–літію пов'язана зі значними втратами іонів лужних металів при спіканні кераміки $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ($T_{\text{сп}} \sim 1700$ К). Це приводить до того, що в даній системі збільшення об'єму елементарної комірки при зростанні y не дає позитивного ефекту на провідність через малу кількість провідних іонів літію.

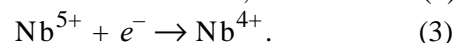
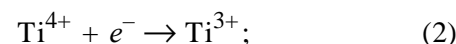
Порівнюючи три системи $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ та $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ зі структурою дефектного перовскіту, можна побачити, що характер провідності у них різний: для ніобатів та танталатів, на відміну від титанатів, не спостерігається перколяційне обмеження. Це пов'язано як із особливостями структури (наявністю додаткової кількості вакансій та їх упорядкуванням), так і з технологічними особливостями (різними температурами спікання).

Інтеркаляцію літію проводили в зразки з номінальним складом $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ і $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$. При високотемпературному синтезі для досліджуваних систем спостерігаються втрати літію, що супроводжуються утворенням кисневих вакансій. Тому реальний склад матеріалів, що використовувалися для досліджень проце-

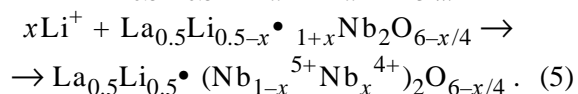
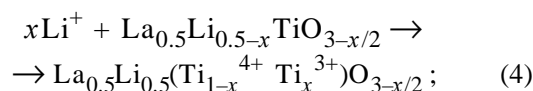
сів інтеркаляції, можна записати як $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{TiO}_{3-x/2}$ та $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x/4}$. При цьому в підгратці літію утворюється x вакансій (\bullet). При інтеркаляції літію в зразки відбувається заповнення іонами літію структурних вакансій, які утворилися внаслідок випаровування при високотемпературному синтезі. При цьому відбуваються наступні процеси. На границі літієвий електрод—зразок утворюються іони літію, які дифундують у зразок:



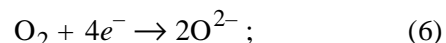
Для забезпечення умов електронейтральності при цьому частково повинні відновлюватися іони титану та ніобію:

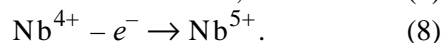
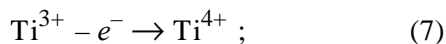


Іони літію будуть заповнювати утворені при синтезі вакансії згідно зі схемою:

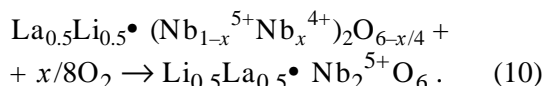
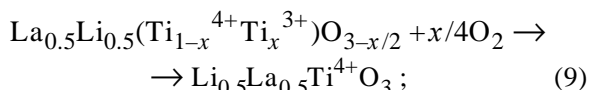


Після термообробки інтеркальованих зразків (окислення) в повітряній атмосфері в інтервалі температур 300—870 К протягом 6 год відбувається зменшення електронної провідності, обумовленої присутністю іонів Ti^{3+} та Nb^{4+} . Зразки темного кольору через наявність відновлених іонів титану та ніобію світлішають після термообробки у всьому об'ємі. Процеси, які відбуваються при термообробці, можна записати так:





У сумарному вигляді:



Об'єм елементарної комірки при інтеркаляції зразків збільшується (табл. 1), що обумовлено появою в інтеркальованих зразках іонів Ti^{3+} та Nb^{4+} , іонний радіус яких більший, ніж у іонів Ti^{4+} та Nb^{5+} відповідно. Окислення інтеркальованих зразків у повітряній атмосфері призводить до зменшення об'єму елементарної комірки в порівнянні з інтеркальованими зразками (табл. 1), що пов'язано з переходом $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ та $\text{Nb}^{4+} \rightarrow \text{Nb}^{5+}$.

Опір інтеркальованого титанату лантану-літію істотно нижче, ніж у вихідного зразка (рис. 3, а), що пояснюється значним внеском у провідність електронної складової (табл. 2), зумовленої відновленням перехідних іонів (титану) в процесі інтеркаляції. Після окислення інтеркальованих зразків титанату лантану-літію має місце незначне збільшення опору в порівнянні з вихідною керамікою (до інтеркаляції). Це пов'язано з тим, що величина провідності йонів літію в $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x} \cdot 1/3-2x\text{TiO}_3$ пропорційна добутку концентрацій йонів та вакансій ($n_c n_v$) [9]. У нашому випадку після окислення інтеркальованих зразків ($\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$) зменшується кількість вакансій порівняно з вихідними зразками ($\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x} \cdot x\text{TiO}_3$), що обумовлює ріст опору (зменшення провідності (табл. 2)).

Т а б л и ц я 2

Значення електронної та іонної провідності зразків систем $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ та $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$

Зразок	σ , См·см ⁻¹	Вихідні зразки	Після інтеркаляції літію	Після окислення інтеркальованих зразків
$\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$	Електронна	$1.1 \cdot 10^{-9}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-9}$
	Іонна	$3.1 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$
$\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$	Електронна	$1.1 \cdot 10^{-9}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-9}$
	Іонна	$0.5 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$

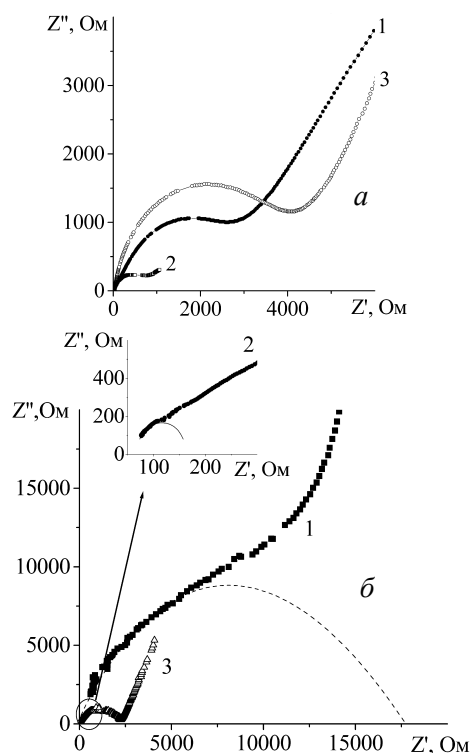


Рис. 3. Залежності комплексного імпедансу кераміки $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ (а) та $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (б) одразу після спікання (1); після інтеркаляції літію (2); інтеркальованої літієм після окислення (3). $T = 320$ К.

Збільшення провідності в ніобатах лантану-літію після інтеркаляції теж зумовлено вкладом електронної складової (табл. 2, рис. 3, б). Однак електричні властивості літійпровідної кераміки досліджуваних систем титанатів та ніобітів лантану-літію після окислення (рис. 3, криві 3) відрізняються. В системі $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x} \cdot 4/3-2x\text{Nb}_2\text{O}_6$ при $3x = 0.5$ існує велика кількість незайнятих вакансій. Однак для забезпечення умов електронейтральності при інтеркаляції компенсуються тільки ті вакансії, які утворилися при високотемпературному синтезі. Подальшого збільшення вмісту літію не відбувається, оскільки в кристалі немає можливості компенсувати надлишковий заряд, який міг би бути внесений при подальшій інтеркаляції літію. Тому в інтеркальованому зразку $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x} \cdot 4/3-2x\text{Nb}_2\text{O}_6$ при $3x = 0.5$ після завершення процесів інтеркаляції зберігається значна кількість вакансій, що сприяє іонному

транспорту інтеркальованого літію в даній системі, тоді як система $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$, що характеризується порівняно меншою кількістю вакансій, є менш сприятливою для руху іонів, додатково інтеркальованих у структуру, що викликає часткове їх блокування в кристалографічних позиціях перовскіту.

ВИСНОВКИ. Таким чином, показано, що у системах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ та $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ механізм йонної провідності, на відміну від $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$, не описується перколяційною моделлю. В системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ з ростом y спостерігається проходження йонної провідності по іонах літію через максимум, що пояснюється дією двох конкуруючих факторів — збільшення об'єму елементарної комірки, яке супроводжується ростом мобільності іонів літію та зменшення концентрації іонів провідності (іонів літію). В той же час у системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ з ростом y спостерігається зменшення йонної провідності. Це пояснюється значними втратами літію під час високотемпературного синтезу, а також внаслідок заміщення іонів літію іонами натрію.

Визначено, що ріст провідності при інтеркаляції літію в $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{TiO}_{3-x/2}$ зумовлений збільшенням вкладу електронної складової в результаті окисно-відновних процесів. Встановлено, що зменшення провідності після окислення інтеркальованих зразків зумовлено зменшенням концентрації вакансій у порівнянні з вихідними зразками.

Показано, що відмінності електрофізичних властивостей $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ і $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ після інтеркаляції можна пов'язати з особливостями структури перовскіту, а саме з наявністю великої кількості вакансій, а також структурних каналів міграції в ніобійвмісних системах, що сприяє йонному транспорту інтеркальованого літію в літійпровідному ніобаті лантану.

РЕЗЮМЕ. Показано, что в системах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ не наблюдается перколяционный механизм диффузии ионов лития. Исследованы структурные особенности и электрофизические свойства интеркалированных литием $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ со структурой дефектного перовскита. Установлено, что интеркалированный литий по-разному влияет на величину ионной проводимости титан- и ниобийсодержащих материалов. Определено, что это объясняется их структурными особенностями.

SUMMARY. In systems $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ and $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ no percolation transition is observed. The structural features and electrophysical properties of lithium-conducting compounds having defect perovskite structure based on $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ and $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ were studied. Intercalated lithium was found to differently influence ion conductance in titanium- and niobium-containing materials. This difference was found to arise from the structural features of the materials.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Вест А.* Химия твердого тела / Пер. с англ. -М.: Мир, 1988. -С. 440—441.
2. *Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И.* // Неорган. материалы. -1987. -**23**, № 3. -С. 470—472.
3. *Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И.* // Журн. неорган. химии. -1987. -**32**, № 2. -С. 283—286.
4. *Sanz J., Alonso J.A., Varez A. et al.* // Scientific highlights chemistry and structure. -2003. -P. 34—35.
5. *Gavrilenko O.N., Belous A.G., Kovalenko L.L., Pashkova Ye.V.* // Materials and Manufacturing Processes. -2008. -**23**, № 6. -P. 607—610.
6. *Белоус А.Г., Новосадова Е.Б., Дидух И.Р. и др.* // Ионные расплавы и электролиты. -1986. -Вып. 4. -С. 68—73.
7. *Bohnke O.* // Solid State Ionics. -2008. -**179**, № 59. -P. 9—15.
8. *Belous A., Pashkova E., Gavrilenko O. et al.* // J. Europ. Ceram. Soc. -2004. -**24**, № 6. -P. 1301—1304.
9. *Sanz J., Rivera A., Leon C. et al.* // Mater. Res. Soc. Proc. -2003. -**756**. -P. EE2.31—EE2.36.
10. *Rivera A., Leon C., Santamaria J. et al.* // Chem Mater. -2002. -**14**, № 12. -P. 5148—5152.