

УДК 544.623, 546.161, 548.734

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ НАНО- И МИКРОРАЗМЕРНОЙ КЕРАМИКИ ХОЛОДНОГО ПРЕССОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ СО СТРУКТУРОЙ ТИСОНИТА

© 2025 г. Н. И. Сорокин¹, *, А. В. Кошелев¹,
Н. А. Архарова¹, Д. Н. Каримов¹, **

¹Отделение “Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова”

Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”,
Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

*e-mail: nsorokin1@yandex.ru

**e-mail: dnkarimov@gmail.ru

Поступила в редакцию 04.10.2024 г.

После доработки 21.11.2024 г.

Принята к публикации 21.11.2024 г.

Продолжены исследования по разработке технологии синтеза нанокерамических электролитов на основе высокопроводящих нестехиометрических тисонитовых (пр. гр. $P\bar{3}c1$) твердых растворов. Получены нано- и микроразмерные образцы керамики состава $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$, исследованы их рентгенографические, структурно-морфологические и кондуктометрические характеристики. Исходный твердый электролит синтезировали методом спонтанной кристаллизации расплава во фториющей атмосфере, затем измельчали в ступке и в шаровой мельнице для получения порошка разных фракций и прессовали холодным способом. Обнаружено, что наноразмерная керамика обладает более высокими электролитическими характеристиками в сравнении с микрokerамикой. Ионная проводимость нанокерамики $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ составляет $\sigma_{dc} = 4.7 \times 10^{-3}$ См/см при 500 К, энталпия активации ионного переноса обусловлена миграцией вакансий фтора на межзеренных границах и составляет $\Delta H_a = 0.43$ эВ ($T < 560$ К) и 0.27 эВ ($T > 560$ К). Катионный состав изученного многокомпонентного твердого электролита является перспективным для дальнейшей оптимизации синтеза фторидной нанокерамики и ее практического применения в твердотельных электрохимических устройствах.

Ключевые слова: нанофториды, твердые электролиты, трифториды РЗЭ, структура тисонита, керамический синтез

DOI: 10.31857/S0002337X25010092, **EDN:** KFQLFV

ВВЕДЕНИЕ

Работа является продолжением исследований, направленных на оптимизацию состава трехкомпонентных фаз $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ со структурой тисонита (пр. гр. $P\bar{3}c1$), где $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, по величине ионной проводимости [1]. Тисонитовые фторидные фазы активно используются в качестве фторпроводящих твердых электролитов (ФТЭ) во фтор-ионных источниках тока [2–5]. Твердые растворы $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ в виде поликристаллических сплавов обладают высокой внутризеренной (внутрикристаллитной) ионной электропроводностью при комнатной температуре [1]. Максимальная внутризеренная проводимость $\sigma_{293\text{ K}} = 1.3 \times 10^{-3}$ См/см наблюдается для стронцийсодержащего состава, она существенно превышает ионную электропроводность объемных кристаллов $\text{R}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}$) [6].

Для практического применения ФТЭ в твердотельных электрохимических устройствах (особенно в источниках химической энергии) большой интерес представляет керамическая технологическая форма, которая может быть реализована на основе микро- и наноразмерных кристаллических порошков [7–9]. В настоящее время нанопорошки тисонитовых ФТЭ широко применяют в конструкциях источников химической энергии нового поколения [2–5, 10–12].

Учитывая результаты [1], для разработки стратегии получения ФТЭ в нанокерамической форме выбран трехкомпонентный твердый раствор состава $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$.

Целью работы является синтез и сравнительный анализ ион-проводящих свойств нано-

и микрокерамики холодного прессования на основе электролита данного состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамический синтез $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ выполняли в три этапа. На первом этапе проводили спонтанную кристаллизацию расплава $47.5\text{CeF}_3 + 47.5\text{PrF}_3 + 5\text{SrF}_2$ во фториющей атмосфере CF_4 : $\text{He} = 1 : 10$ по модифицированной методике [13]. В качестве реагентов использовали коммерческие порошки SrF_2 (99.995 мас.%, Sigma-Aldrich), CeF_3 и PrF_3 (99.99 мас.%, “Ланхит”). Для гомогенизации расплав выдерживали при температуре 1823 К в течение 2 ч и затем охлаждали со скоростью 100 К/ч. По данным рентгенофазового анализа (РФА), затвердевший сплав является однофазным и представляет собой твердый раствор замещения со структурой тисонита (пр. гр. $P\bar{3}c1$, $a = 7.1077(1)$ Å, $c = 7.2738(2)$ Å [1]).

Из части поликристаллического сплава вырезали плоскопараллельный монолитный образец толщиной 2 мм и площадью 10 мм², на котором выполняли температурные электрофизические измерения для сравнительного анализа с керамическими образцами. Отметим, что в [1] были проведены электрофизические измерения образца сплава аналогичного состава с существенно большей толщиной (10 мм) и только при комнатной температуре.

Полученный сплав перетирали на воздухе в яшмовой ступке в микроразмерный порошок, который прессовали на механическом прессе CarlZeiss (давление 500 МПа, время прессования 10 мин) в керамическую таблетку диаметром 3 и толщиной 1.8 мм.

Далее полученный микропорошок переводили в планетарной шаровой мельнице Retch-200 в наноразмерный порошок. Процедуру помо-ла проводили в атмосфере Ar в течение 2 ч сухим способом. Частота вращения планетарного диска составляла 10 Гц. Использовалась размольная гарнитура из хромированной стали. Соотношение масс размольных шаров и материала составляло 16 : 1, удельная энергия измельчения — 2.2 кДж/г. Нанопорошок прессовали на гидравлическом прессе ПЛГ-25 (давление 500 МПа, время прессования 10 мин) в керамическую таблетку диаметром 10 и толщиной 3.2 мм.

Плотность ρ цилиндрических таблеток определяли методом взвешивания (аналитические весы A&D GH-200, $\pm 10^{-4}$ г) с учетом их геометрических размеров. Относительная погрешность измерений ρ равна 5%.

Перед электрофизическими измерениями термический отжиг спрессованных образцов не проводился, т.е. исследовали электрофизические свойства керамики холодного прессования.

Фазовый состав микро- и нанопорошков контролировали методом РФА на рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (излучение CuK_α). Регистрацию дифрактограмм проводили в диапазоне углов 2θ от 10° до 120°. Идентификацию фаз осуществляли с помощью базы данных ICDD PDF-2 (2017). Для уточнения параметров элементарной ячейки использовался пакет программ Jana2006.

Микроструктуру и элементный анализ микро- и нанопорошков изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Scios с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром EDAX (FEI, США).

Постоянно-токовую электропроводность σ_{dc} керамических образцов и сплава определяли из спектров комплексного импеданса $Z^*(\omega) = Z' + iZ''$ в диапазоне частот 5–5' × 10⁵ Гц на приборе Tesla BM-507. В качестве электродов использовали серебряную пасту Leitsilber, которую наносили на торцы образцов. Температурные электрофизические измерения проводили в вакууме $\sim 10^{-1}$ Па в интервале температур 295–826 К в режиме охлаждения. Описание экспериментальной установки и методика импедансных измерений приведены в [14, 15]. Относительная погрешность измерений $Z^*(\omega)$ равна 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены рентгенограммы порошков ФТЭ $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$, приготовленных двумя способами. Уточненные параметры элементарной ячейки тисонитового твердого раствора равны $a = 7.1077(1)$ Å, $c = 7.2738(2)$ Å и совпадают с данными [1]. В случае порошка, полученного механическим диспергированием в планетарной мельнице, фазовых трансформаций не наблюдается, брэгговские пики на рентгенограмме значительно уширены, что подтверждает его наноразмерность (размер области когерентного рассеяния, рассчитанный по формуле Селякова–Шерера, составляет 18 ± 1 нм). Результаты энергодисперсионного анализа нанопорошка (вставка на рис. 1) подтверждают неизменность его количественного элементного состава, соответствующего составу исходной шихты, в процессе высокоэнергетического помола.

По данным электронной микроскопии (рис. 2), в процессе ручного перемалывания исходного монокристалла $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ наблюдается преимущественное образование суб-

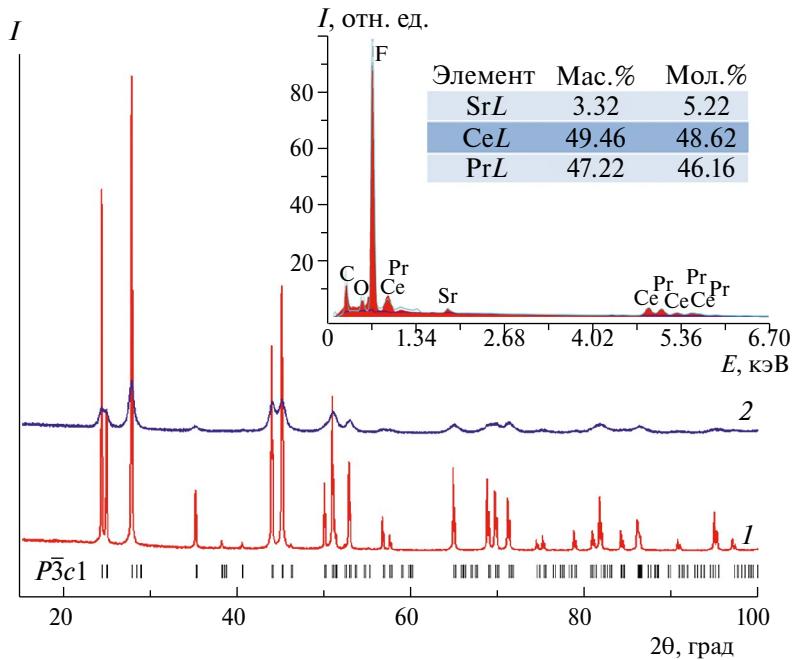


Рис. 1. Рентгенограммы микро- (1) и нанопорошков (2) $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$; на вставке — энергодисперсионный спектр нанопорошка.

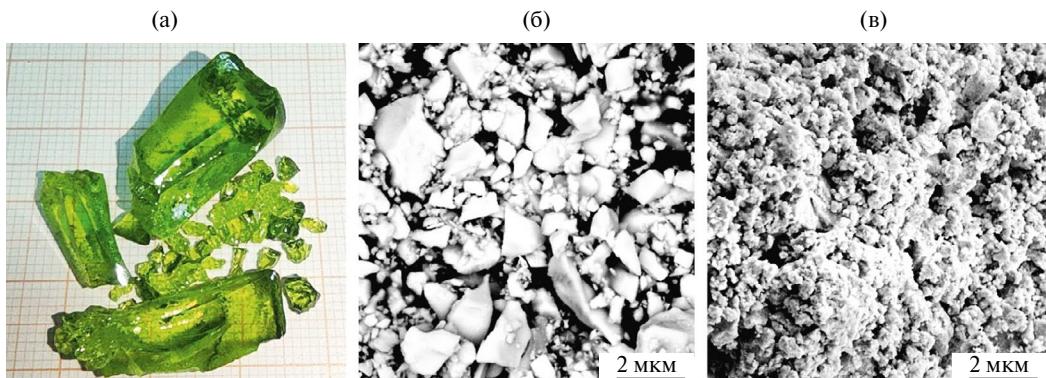


Рис. 2. Внешний вид блоков $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ и СЭМ-изображения полученных микро- и нанопорошков.

микро- и микроразмерных частиц нерегулярной формы в диапазоне от 0.15 до 3.0 мкм. Образец, полученный после дальнейшего высокоэнергетического диспергирования микропорошка в шаровой мельнице, содержит отдельные наночастицы (40–100 нм) и их агломераты с размерами от 0.18 до 1.2 мкм. В [15] для порошков титанитового твердого раствора близкого состава $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$, подвергнутых перетиранию аналогичными способами, были получены кристаллические зерна с размерами 1–5 мкм и 10–100 нм для ручного и механического диспергирования соответственно.

На рис. 3 показаны годограф импеданса $Z^*(\omega) = Z' + iZ''$ в комплексной плоскости Z' , $-Z''$

(диаграмма Найквиста) и полная эквивалентная электрическая схема для исследуемого нанокерамического образца $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ с Ag-электродами. Значения плотности спрессованных таблеток из микро- и нанопорошков (от теоретического значения $\rho_X = 6.109$ г/см [16]) приведены в табл. 1 и не превышают 84%. Годографы импеданса для микрекерамики и сплава имеют аналогичный вид. В общем виде идеальная эквивалентная электрическая схема для изученных поликристаллических образцов и сплава содержит внутризеренные сопротивление R_{ig} и емкость C_{ig} , межзеренные сопротивление R_{gb} и емкость C_{gb} , а также емкость двойного слоя границы образец/электрод C_{dl} .

Таблица 1. Относительная плотность (ρ/ρ_X), полная проводимость керамических образцов (σ_{cer}) и сплава (σ_{alloy}), энталпия активации ионного переноса (ΔH_a) для твердого электролита ($\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$

Образец	ρ/ρ_X , %	$\sigma_{cer}/\sigma_{alloy}$ См/см		ΔH_a , эВ
		293 К	500 К	
МК	74	5.7×10^{-7}	7.5×10^{-4}	$0.47 (T < 580 \text{ К})$ $0.30 (T > 580 \text{ К})$
НК	84	7.0×10^{-6}	4.7×10^{-3}	$0.43 (T < 560 \text{ К})$ $0.27 (T > 560 \text{ К})$
Сплав	100	2.2×10^{-4}	7.7×10^{-3}	$0.25 (T < 560 \text{ К})$ $0.20 (T > 560 \text{ К})$

Примечание. МК — микрокерамика, НК — нанокерамика.

Вид годографов $Z^*(\omega)$ для исследуемых образцов не позволяет разделить вклады внутризеренного (R_{ig}) и межзеренного (R_{gb}) сопротивлений в полное сопротивление образцов $R_{cer} = R_{ig} + R_{gb}$ ($R_{alloy} = R_{ig} + R_{gb}$), поскольку выполняется условие $R_{gb} > R_{ig}$. Значения сопротивлений R_{cer} и R_{alloy} определяли по пересечению годографа импеданса $Z^*(\omega)$ с осью действительных сопротивлений. После этого с учетом геометрических размеров рассчитывали полную проводимость образцов:

$$\sigma_i = h/(R_i S),$$

где h — толщина образца, S — площадь электродов, R_i — полное сопротивление керамики (R_{cer}) и сплава (R_{alloy}).

На рис. 4 показаны температурные зависимости электропроводности для микро- и наноразмерной керамики и сплава изученного твердого электролита. Значения проводимости σ_{cer} изменяются в температурном интервале 337–826 К от 4.7×10^{-6} до 1.2×10^{-2} См/см (в 2.5×10^3 раза) и в интервале 295–790 К от 8.3×10^{-6} до 3.9×10^{-2} См/см (в 4.7×10^3 раза) для микро- и наноразмерного образцов соответственно. Для сравнения значения проводимости сплава σ_{alloy} в температурном интервале 295–796 К изменяются от 2.3×10^{-4} до 2.9×10^{-2} См/см (в 1.3×10^2 раза).

На зависимостях $\sigma_{dc}(T)$ для всех образцов наблюдаются изгибы при 560–580 К, которые разделяют их на два участка. Такая особенность температурной зависимости ионной проводимости типична для фторидных твердых электролитов со структурой тисонита и определяется участием в механизме ионного переноса вакансий фтора, расположенных в разных структурных позициях [17–19].

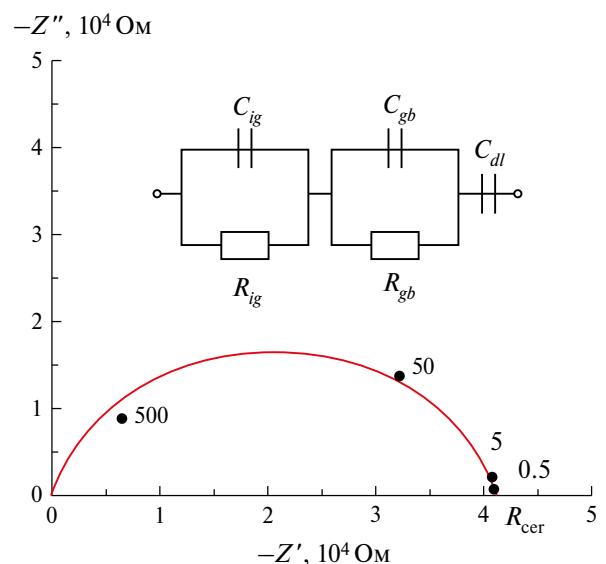


Рис. 3. Годограф импеданса $Z^*(\omega) = Z' + iZ''$ (диаграмма Найквиста) для системы $\text{Ag} | \text{нанокерамика} (\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95} | \text{Ag}$ при 298 К; $R_{cer} = 4.1 \times 10^4$ Ом (экстраполяция); цифры у кривой указывают частоту в кГц; на вставке показана полная эквивалентная электрическая схема для этой электрохимической системы.

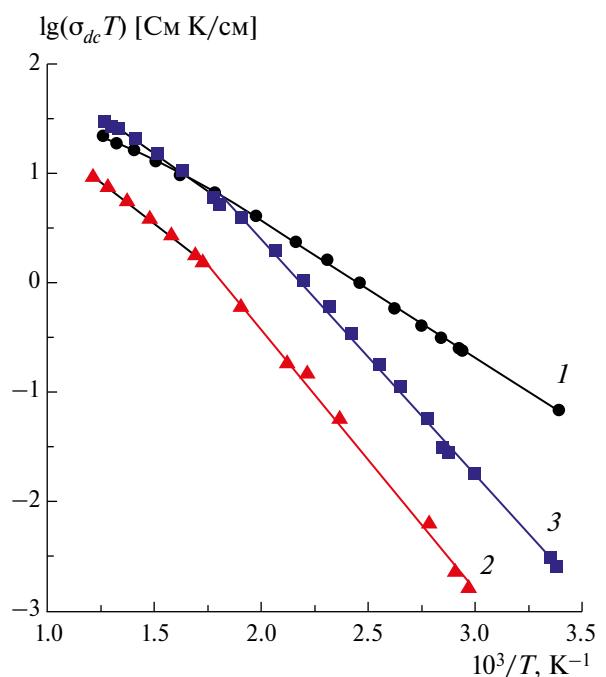


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости $\sigma_{dc}(T)$ для твердого электролита $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$: 1 — сплав (σ_{alloy}); 2 и 3 — микро- и нанокерамика соответственно (σ_{cer}).

Таблица 2. Ионная проводимость исследованной нанокерамики $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ и нанокерамики $\text{La}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$), используемой во фтор-ионных источниках тока

Нанокерамика	Метод синтеза	σ_{cer} См/см		Источник
		293 К	433 К	
$\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	МД	$2 \times 10^{-6*}$	3×10^{-4}	[20]
$\text{Nd}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	МД	3×10^{-6}	6×10^{-4}	[20]
$(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	МД	7.0×10^{-6}	1.2×10^{-3}	Настоящая работа
$\text{Pr}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	МД	$1.7 \times 10^{-7**}$	—	[15]
$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	МД	3×10^{-6}	6×10^{-4}	[20]
	МХС	2×10^{-6}	2×10^{-4}	[21]
	—«—	6×10^{-8}	3×10^{-5}	[7]
$\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	МД	$2 \times 10^{-6*}$	3×10^{-4}	[20]
	МХС	8×10^{-8}	9×10^{-5}	[22]
	—«—	5×10^{-7}	1×10^{-4}	[23]
	—«—	2×10^{-7}	1.4×10^{-4}	[9]
$\text{La}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{F}_{2.90}$	МХС	2×10^{-7}	2×10^{-4}	[22]
	—«—	1×10^{-7}	6×10^{-5}	[24]
	—«—	5×10^{-7}	2.8×10^{-4}	[2]
	—«—	5×10^{-6}	1×10^{-3}	[25]

Примечание. МД — механическое диспергирование, МХС — механохимический синтез.

* Экстраполяция.

** Без нагрева.

Зависимости $\sigma_{dc}(T)$ для керамики и сплава удовлетворяют уравнению Аррениуса—Френкеля

$$\sigma_{dc} = (A/T) \exp(-\Delta H_a/kT),$$

где A — предэкспоненциальный множитель, ΔH_a — энタルпия активации ионного транспорта. В табл. 1 приведены электролитические характеристики керамических образцов и сплава (для сравнения) твердого электролита $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$. Нанокерамика холодного прессования по сравнению с микрокерамикой обладает более высокой величиной σ_{cer} . Механизм ионной проводимости в керамике и сплаве, находящихся в поликристаллическом состоянии, обусловлен миграцией вакансий фтора на межзеренных границах ($\Delta H_a = 0.2\text{--}0.5$ эВ).

В табл. 2 приведены результаты сравнительного анализа проводимости σ_{cer} для синтезированной нанокерамики с литературными данными по проводимости наноразмерных тисонитовых твердых растворов $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ и $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ ($y = 0.05, 0.1$), полученных механохимическим синтезом и не подвергнутых термическим отжигам. Можно видеть, что исследованная нанокерамика $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ не уступает лучшим образцам нанокерамики тисонитовых ФТЭ, применяемых во фтор-ионных источниках тока.

Нарушения стехиометрии в тисонитовых кристаллах $\text{R}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$ ($\text{R} = \text{La—Lu}$, Y ; $\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$,

Cd, Pb) далеко не всегда сопровождаются ростом $\sigma_{293\text{K}}$, достаточным для работы электрохимических устройств [6, 17, 26—28]. Ниже условной границы $\sigma_{293\text{K}} = 10^{-4}$ См/см применение ФТЭ в батареях считается нежелательным из-за их недостаточной проводимости [2, 29, 30]. При температурах выше 350 К значения проводимости нанокерамики $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ лежат выше границы $\sigma_{cer} > 10^{-4}$ См/см.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Статья посвящена разработке технологии получения ФТЭ в керамическом состоянии для практического применения в электрохимических устройствах. С этой целью изготовлена микро- и наноразмерная керамика состава $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ со структурой тисонита (пр. гр. $P\bar{3}c1$) и исследованы ее рентгенографические, структурно-морфологические и кондуктометрические характеристики.

Обнаружено, что нанокерамика холодного прессования по сравнению с микрокерамикой обладает более высокими электролитическими характеристиками. Ионная проводимость нанокерамики $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ равна 4.7×10^{-3} См/см при 500 К. Энталпия активации ионного переноса, обусловленная миграцией вакансий фтора на межзеренных границах, составляет 0.43 эВ ($T < 560$ К) и 0.27 эВ ($T > 560$ К).

Трехкомпонентный ФТЭ $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ обладает более высокой ионной электропроводностью, чем двухкомпонентные $\text{R}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ ($\text{R} = \text{La, Pr, Nd}$; $\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$). Для изученного состава тисонитового ФТЭ значения проводимости σ_{cer} нанокерамики холодного прессования при $T > 350$ К превышают уровень 10^{-4} См/см, необходимый для работы химических источников тока.

Таким образом, наноразмерная керамика состава $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ перспективна для использования во фтор-ионных источниках тока. Однако плотность нанокерамики составляла 84% от теоретического значения, поэтому необходимо продолжить исследования по синтезу высокоплотной (с плотностью выше 95%) наноразмерной керамики ФТЭ со структурой тисонита.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части характеристизации полученных образцов с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”; получение объемных и наноразмерных образцов, исследование их электрофизических свойств выполнены при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00479 (<https://rscf.ru/project/23-23-00479>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sorokin N.I., Karimov D.N.* Optimization of the solid electrolytes composition in $\text{MF}_2\text{--LaF}_3\text{--NdF}_3$ and $\text{MF}_2\text{--CeF}_3\text{--PrF}_3$ ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$) systems by room ionic conductivity // *Crystallogr. Rep.* 2024. V. 69. № 6. P. 924–930. <https://doi.org/10.1134/S1063774524602144>
2. *Anji Reddy M., Fichtner M.* Batteries based on fluoride shuttle // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 17059–17062. <https://doi.org/10.1039/C1JM13535J>
3. *Zhang M., Cao X., Hao Y., Wang H., Pu J., Chi B., Shen Z.* Recent progress, challenges and prospects of electrolytes for fluoride-ion batteries // *Energy Rev.* 2024. V. 3. P. 100083. <https://doi.org/10.1016/j.enrev.2024.100083>
4. *Kawahara K., Ishikawa R., Sasano S., Shibata N., Ikuhara N.* $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$: a solid-state electrolyte for fluoride ion battery with high ionic conductivity and wide electrochemical potential window // *J. Electrochem. Soc.* 2024. V. 171. P. 110508. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad8d10>
5. *Xiao A.W., Galatolo G., Pasta M.* The case for fluoride-ion batteries // *Joule*. 2021. V. 5. P. 2823–2844. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.09.016>
6. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Кривандина Е.А., Жмуррова З.И.* Оптимизация по проводимости при 293 К монокристаллов твердых электролитов со структурой тисонита (LaF_3). Часть 2. Нестехиометрические фазы $\text{R}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$ ($\text{R} = \text{La} - \text{Lu, Y}$; $\text{M} = \text{Sr, Ba}$) // *Кристаллография*. 2015. Т. 60. № 1. С. 123–129. <https://doi.org/10.7868/S0023476114040195>
7. *Breuer S., Langhammer S., Kiesl A., Wilkening M.* F Anion dynamics in cation-mixed nanocrystalline LaF_3SrF_2 // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. P. 13669–13681. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2361-x>
8. *Motohashi K., Nakamura T., Kimura Y., Uchimoto Y., Amezawa K.* Influence of microstructures on conductivity in tysonite-type fluoride ion conductors // *Solid State Ionics*. 2019. V. 338. P. 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.05.023>
9. *Chable J., Martin A.G., Bourdin A., Body M., Legein C., Jouanneaux A., Crosnier-Lopez M.P., Galven C., Dieudonné B., Leblanc M., Demourgues A., Maisonneuve V.* Fluoride solid electrolytes: from microcrystalline to nanostructured tysonite-type $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 692. P. 980–988. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.135>
10. *Duvel A., Bednarcik J., Sepelak V., Heitjans P.* Mechanosynthesis of the fast fluoride ion conductor $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ – from the fluorite to the tysonite structure // *J. Phys. Chem.* 2014. V. 118. P. 7117. <https://doi.org/10.1021/jp410018t>
11. *Rongeat C., Anji Reddy M., Witter R., Fichtner M.* Solid electrolytes for fluoride ion batteries: ionic conductivity in polycrystalline tysonite-type fluorides // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. V. 6. P. 2103–2110. <https://doi.org/10.1021/am4052188>
12. *Сульянова Е.А., Каримов Д.Н., Сульянов С.Н., Жмуррова З.И., Голубев А.М., Соболев Б.П.* Наноструктурированные кристаллы флюоритовых фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (R – редкоземельные элементы) и их упорядочение. Часть 10. Упорядочение при спонтанной кристаллизации и отжиге сплавов $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{R} = \text{Tb–Lu, Y}$) с 23.8–36.1 мол.% RF_3 // *Кристаллография*. 2015. Т. 60. № 1. С. 158–169. <https://doi.org/10.7868/S0023476115010245>
13. *Buchinskaya I.I., Arkharova N.A., Ivanova A.G., Sorokin N.I., Karimov D.N.* Synthesis, microstructure, and electrical conductivity of eutectic composites in $\text{MF}_2\text{--RF}_3$ ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$; $\text{R} = \text{La–Nd}$) systems // *J. Compos. Sci.* 2023. V. 7. № 8. P. 330. <https://doi.org/10.3390/jcs7080330>
14. *Сорокин Н.И., Фоминых М.В., Кривандина Е.А., Жмуррова З.И., Соболев Б.П.* Ионный перенос

- в твердых растворах $R_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ со структурой типа LaF_3 (тисонита) // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 2. С. 310–319.
15. Сорокин Н.И., Архарова Н.А., Каримов Д.Н. Синтез наноразмерного твердого электролита $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ и исследование влияния термообработки на ионную проводимость фторидной нанокерамики // Кристаллография. 2024. Т. 69. № 4. С. 676–684. <https://doi.org/10.31857/S0023476124040145>
 16. Сорокин Н.И., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. Зависимости плотности монокристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ и $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$; R —редкоземельные элементы) от состава // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 6. С. 952–956. <https://doi.org/10.7868/S0023476113060222>
 17. Sobolev B.P., Sorokin N.I., Bolotina N.B. Photonic & electronic properties of fluoride materials / Eds. Tressaud A., Poeppelmeier K. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 465. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801639-8.00021-0>
 18. Мурин И.В., Глумов О.В., Амелин Ю.В. Механизм ионного переноса в LaF_3 // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 7. С. 1474–1478.
 19. Roos A., van de Pol F.C.M., Keim R., Schoonman J. Ionic conductivity in tysonite-type solid solutions $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ // Solid State Ionics. 1984. V. 13. P. 191–203. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(84\)90030-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(84)90030-4)
 20. Сорокин Н.И., Ивановская Н.А., Соболев Б.П. Ионная проводимость керамик холодного прессования из помола синтезированных реакций в расплаве твердых электролитов $R_{0.95}M_{0.05}F_{2.95}$ ($R = La, Nd$; $M = Ca, Sr, Ba$) // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 2. С. 286–289. <https://doi.org/10.7868/S002347611402026X>
 21. Chable J. Fluoride solid electrolytes for fluoride ion battery // Thesis. 2015 (in French). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01266054>
 22. Chable J., Dieudonne B., Body M., Legein C., Crosnier-Lopez M.-P., Galven C., Mauvy F., Durand E., Fourcade S., Sheptyakov D., Leblanc M., Maisonneuve V., Demourgues A. Fluoride solid electrolytes: investigation of the tysonite-type solid solutions $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ ($x < 0.15$) // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 45. P. 19625–19635. <https://doi.org/10.1039/c5dt02321a>
 23. Breuer S., Gombotz M., Pregartner V., Hanzu I., Martin H., Wilkening R. Heterogeneous F anion transport, local dynamics and electrochemical stability of nanocrystalline $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ // Energy Storage Mater. 2019. V. 16. P. 481–503. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.10.010>
 24. Gombotz M., Pregartner V., Hanzu I., Wilkening H.M.R. Fluoride-ion batteries: on the electrochemical stability of nanocrystalline $La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$ against metal electrodes // Nanomaterials. 2019. V. 9. P. 1517. <https://doi.org/10.3390/nano9111517>
 25. Bratia H., Thien D.T., Pohl H.P., Chakravadhanula V.S.K., Fawey M.H., Kübel C., Fichtner M. Conductivity optimization of tysonite-type $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ solid electrolytes for advanced fluoride ion battery // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 23707–23715. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b04936>
 26. Соболев Б.П., Сорокин Н.И., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. Оптимизация по проводимости при 293 К монокристаллов твердых электролитов со структурой тисонита (LaF_3). Часть 1. Нестехиометрические фазы $R_{1-y}Ca_yF_{3-y}$ ($R = La-Lu, Y$) // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 4. С. 609–622. <https://doi.org/10.7868/S0023476114040195>
 27. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Бучинская И.И. Проводимость твердых электролитов $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ ($R = Pr, Nd$) со структурой тисонита // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 8. С. 465–472. <https://doi.org/10.31857/S0424857021070136>
 28. El Omari M., Senegas J., Reau J.-M. Ionic conductivity properties and ^{19}F NMR investigation in $Ln_{1-y}Cd_yF_{3-y}$ ($Ln = Ce, Nd$) solid solutions with tysonite-type structure. Part 1. Ionic conductivity properties // Solid State Ionics. 1998. V. 107. P. 281–291. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00535-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00535-3)
 29. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. Граница проводимости фторпроводящих твердых электролитов для функционирования электрохимических устройств при комнатной температуре // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 3. С. 431–434. <https://doi.org/10.7868/S0023476115030194>
 30. Patro L.N. Role of mechanical milling on the synthesis and ionic transport properties of fast fluoride ion conductivity materials // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 20. P. 2219. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04769-X>