

03,08

Парциальные проводимости в перовскитах $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x = 0.03-0.20$) в окислительной атмосфере

© В.П. Горелов¹, В.Б. Балакирева¹, А.В. Кузьмин^{1,2}

¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: gorelov@ihte.uran.ru

(Поступила в Редакцию 2 июня 2015 г.)

Изучены парциальные проводимости (ионная, протонная и дырочная) в оксидах $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x = 0.03-0.20$), имеющих структуру перовскита, в атмосфере воздуха в зависимости от температуры в интервале 600–900°C и парциального давления водяного пара $p_{\text{H}_2\text{O}} = 40-2500$ Па. Оценено влияние влажности атмосферы на относительное изменение концентрации кислородных вакансий в исследуемых перовскитах в зависимости от температуры.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 14-29-04013 офи-м, и Программы фундаментальных исследований Уральского отделения РАН, проект № 15-20-3-6 „Акцепторно-допированные протонпроводящие оксиды для электрохимических приложений в возобновляемой энергетике“.

1. Введение

Высокотемпературная водородная (протонная) проводимость в оксидах возникает вследствие растворения в них водородсодержащих компонентов газовой фазы и электропереноса образующихся заряженных водородных дефектов (в частности, протонов) в кристаллической решетке. Возможные квазихимические реакции такого типа [1] были рассмотрены еще в 1966 г. В случае униполярного электропереноса протонов оксид становится протонным твердым электролитом.

Протонпроводящие материалы со структурой перовскита на основе цирконата кальция CaZrO_3 представляют интерес в качестве потенциальных протонных твердых электролитов для электрохимических приложений, таких как топливные элементы, электролизеры водорода, водородные сенсоры. Уровень протонной проводимости твердых электролитов на основе CaZrO_3 несколько ниже, чем в случае прочих цирконатов [2,3], но материалы на основе CaZrO_3 отличает высокая химическая стойкость, превосходящая в ряде случаев даже материалы на основе ZrO_2 [4], что важно для практических высокотемпературных приложений.

Среди акцепторно допированных перовскитов $\text{CaZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$, обладающих протонной проводимостью, наиболее активно изучаются материалы, допированные индием ($M = \text{In}$) [2,5–8]. Протонные электролиты $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ (далее CZS), не уступая по величине проводимости электролитам $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$, являются более стойкими к появлению электронной проводимости в водородных атмосферах, так как все катионы имеют стабильные степени окисления.

В литературе мало сведений о влиянии влажности атмосферы и концентрации допанта на парциальные проводимости данных материалов, хотя эти сведения

важны как для теории протонного переноса в оксидных системах, так и для практических приложений. Цель настоящей работы — изучить влияние этих параметров на парциальные проводимости (ионную, протонную и дырочную) перовскитов $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x = 0.03-0.20$) в окислительной атмосфере в зависимости от температуры. Работа является продолжением наших публикаций [9,10], посвященных изучению высокотемпературных протонных электролитов на основе цирконата кальция.

2. Методика эксперимента

2.1. Изготовление образцов. Для исследования были использованы те же самые керамические образцы, на которых проведены измерения общей проводимости в нашей работе [9]. Образцы были изготовлены по технологии твердофазного синтеза, исходными материалами для синтеза служили ZrO_2 (осч), CaCO_3 (спектральной чистоты) и $\text{ScO}_{1.5}$ (ОС-99). Смешение исходных материалов велось в ZrO_2 -ступке с этиловым спиртом. Спрессованные образцы окончательно спекались в вакуумной печи при 1800°C (1.5 h) в закрытых ZrO_2 -тиглях в засыпке того же состава, что и образцы. После вакуумной печи образцы отжигались на воздухе при температурах 1400°C (10 h) и 1200°C (24 h).

2.2. Методика измерения электропроводности. Электропроводность измерялась компьютеризированным четырехзондовым методом на постоянном токе на образцах в виде брусков размером $4 \times 4 \times 12$ мм с платиновыми электродами. Измерения проводились в интервале температур 900–600°C с шагом 10°C и выдержкой при каждой температуре 1 h. Измерения начинались с самой высокой температуры, при которой образцы выдерживались в течение суток. Увлажнение

газа осуществлялось циркуляцией его через барботеры с контролируемой температурой воды. „Сухой“ воздух был получен циркуляцией его через колонку с цеолитами (остаточное давление $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 40$ Па, гигрометр „Байкал-3М“).

2.3. Методика измерения чисел переноса ионов и протонов. Общее число переноса ионов t_i и число переноса протонов t_{H} определяли методом ЭДС, используя соответственно кислородную и пароводяную концентрационные ячейки с разделенными газовыми пространствами. Тогда $t_i = E_{\text{exp}}/E_{\text{TDO}_2}$, $t_{\text{H}} = E_{\text{exp}}/E_{\text{TДН}_2\text{O}}$, где E_{exp} — измеренные значения ЭДС, а E_{TDO_2} и $E_{\text{TДН}_2\text{O}}$ — термодинамические значения ЭДС кислородной и пароводяной концентрационных ячеек соответственно. Следует обратить внимание на то, что вследствие соотношения Гиббса–Дюгема число переноса ионов t_i включает перенос всех ионов: протонов, ионов кислорода и катионов.

В ячейку вместе с исследуемыми образцами помещался образец-свидетель, изготовленный в виде кольца из кислородпроводящего твердого электролита YSZ ($\text{ZrO}_2 + 10 \text{ mol. \% Y}_2\text{O}_3$) с платиновыми электродами. В случае кислородной концентрационной ячейки ЭДС на электродах образца-свидетеля рассматривалась как термодинамическая. Для пароводяной ячейки термодинамические значения ЭДС были рассчитаны по известной формуле $E_{\text{TДН}_2\text{O}} = (RT/2F) \ln(p'_{\text{H}_2\text{O}}/p''_{\text{H}_2\text{O}})$. Различные парциальные давления кислорода в газах, циркулирующих через электродные пространства ячейки, создавали и регулировались с помощью двух электрохимических кислородных насосов. Более подробно методика измерения чисел переноса описана в [11].

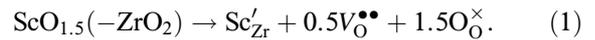
3. Результаты и обсуждение

3.1. Результаты синтеза. Образцы $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ после обжига в вакуумной печи при 1800°C были блестящими и имели светло-голубой цвет. После отжига на воздухе образцы изменили цвет на белый, что указывает на образование V -центров при вакуумном обжиге. Геометрическая плотность образцов была не ниже 95%, за исключением образцов CZS с $x = 0.15$ (CZS15), для которых она составляла $\sim 90\%$. По данным рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр DMAX 2200 фирмы Rigaku mark; $\text{CuK}\alpha$ -излучение; монохроматор) образцы CZS3, CZS5 и CZS10 после отжига на воздухе при 1200°C (24 h) были идентифицированы как однофазные, со структурой орторомбического перовскита (*Pctm*). При содержании скандия более 10 ат.% (образцы CZS15 и CZS20) на дифрактограмме появлялись линии второй фазы CaSc_2O_4 . Однако тот факт, что проводимость образца CZS10 уменьшалась во времени, как и у заведомо двухфазных образцов CZS15 и CZS20, в отличие от стабильных образцов CZS3 и CZS5 [9], указывает на явное присутствие на его межзеренных границах микрофазы CaSc_2O_4 .

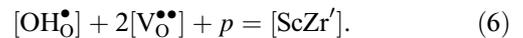
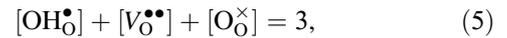
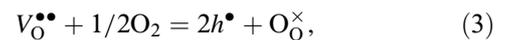
В работе [12] с привлечением полнопрофильного рентгеновского анализа был изучен фазовый состав образцов системы $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15$ и 0.20), приготовленных твердофазным синтезом на воздухе при 1600°C и подвергнутых отжигу при 1200°C (10 h). Результаты РФА [12] согласуются с нашими данными: авторы рассматривают состав CZS10 как двухфазный, а количество второй фазы CaSc_2O_4 в образцах CZS15 и CZS20 увеличивается пропорционально увеличению концентрации скандия.

В [13] также были изготовлены твердофазным методом образцы системы $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15$ и 0.20), синтезированные по 15 h при 1200 и 1400°C с промежуточным помолотом. Авторы рассматривают их как однофазные, однако дифрактограммы всех образцов содержат дополнительные линии, не принадлежащие фазе CaZrO_3 .

3.2. Дефектная модель CZS. Кислородные вакансии $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ в цирконате кальция $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ возникают при замещении катионов циркония Zr^{4+} катионами скандия Sc^{3+} (символика Крёгера-Винка):



Взаимодействие образующихся кислородных вакансий с водяным паром и кислородом газовой фазы приводит к появлению в оксиде протонов $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$, локализованных на ионах кислорода O_{O}^{\times} , и электронных дырок h^{\bullet} . Это взаимодействие для протонпроводящих перовскитов ABO_3 описывается классическим набором реакций дефектов и сопутствующих условий [3,5–10,14]



Таким образом, кислородные вакансии обуславливают возникновение кислородной, протонной и дырочной проводимости в оксиде. Из реакций (2) и (3) следует, что концентрации протонов $[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]$ и дырок p в CZS в соответствии с законом действующих масс описываются выражениями

$$[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] = (K_2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}][O_{\text{O}}^{\times}])^{1/2} p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}, \quad (7)$$

$$p = (K_3[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]/[O_{\text{O}}^{\times}])^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/4}, \quad (8)$$

где K_2 и K_3 — константы равновесия реакций (2) и (3).

Условие электронейтральности (6) не содержит электронов, так как в окислительных условиях n -проводимость в CZS пренебрежимо мала.

3.3. Числа переноса ионов t_i и протонов t_{H} . Измерения чисел переноса ионов t_i методом ЭДС в „сухом“ воздухе показали, что в интервале температур

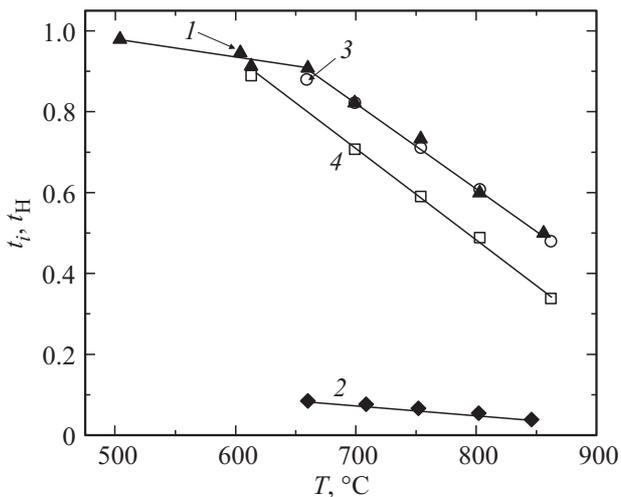


Рис. 1. Температурные зависимости чисел переноса ионов (t_i) в атмосфере воздуха при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2500$ (1) и 40 Па (2) и чисел переноса протонов t_H при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2500$ (3) и 610 Па (4) для $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$.

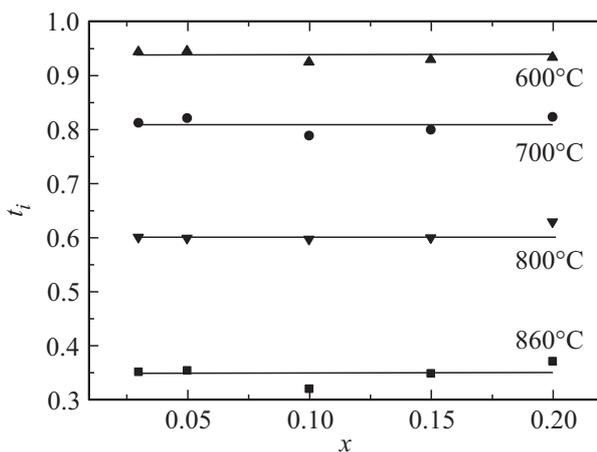


Рис. 2. Концентрационные зависимости чисел переноса ионов $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ на воздухе при различных температурах ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2500$ Па).

660–845 $^{\circ}\text{C}$ исследуемые материалы — это проводники с подавляющей дырочной проводимостью. На примере состава CZS5, обладающего максимальной проводимостью, видно (рис. 1, прямая 2), что числа переноса ионов t_i в „сухом“ воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 40$ Па) не превышают 0.04 при 845 $^{\circ}\text{C}$ и увеличиваются с понижением температуры до 0.08 при 660 $^{\circ}\text{C}$.

При увлажнении воздуха картина меняется: числа переноса ионов и протонов в CZS резко возрастают (рис. 1), при этом в пределах погрешности измерений $t_i = t_H$, т.е. ионный перенос в CZS осуществляется практически только протонами. При пониженных температурах в атмосфере с высокой влажностью оксиды CZS становятся практически протонными проводниками: при 500 $^{\circ}\text{C}$ и $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2500$ Па числа переноса ионов t_i достигают значения 0.98 (рис. 1).

Числа переноса ионов (протонов) в CZS, как показал эксперимент, не зависят от концентрации допанта в интервале исследованных составов и температур (рис. 2), т.е. вводимый допант Sc'_{Zr} , обладающий отрицательным эффективным зарядом, симбатно влияет на парциальные проводимости, обусловленные положительными носителями заряда: протонами и дырками.

3.4. Протонная проводимость CZS. При увеличении влажности воздуха концентрация протонов в CZS увеличивается пропорционально $p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}$ в соответствии с (7), и эксперимент хорошо описывается такой зависимостью (рис. 3). Нулевая точка на графике не является экспериментальной и отражает тот факт, что в абсолютно сухой атмосфере протонная проводимость в оксиде должна отсутствовать *a priori*. Интерполяция протонной проводимости на значение $p_{\text{H}_2\text{O}} = 40$ Па показывает (рис. 3), что ионная проводимость в „сухом“ воздухе может быть полностью приписана переносу протонов. Следовательно, числа переноса ионов, измеренные методом ЭДС с помощью кислородной концентрационной ячейки в „сухом“ воздухе (рис. 1), соответствуют переносу протонов.

Важное свойство материалов CZS — быть чисто протонными электролитами в окислительных условиях — является редкой особенностью среди оксидных протоников, привлекательной для практических приложений [15–17], особенно с учетом химической устойчивости этих электролитов.

Температурные зависимости ионной (протонной) проводимости как во влажном ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2500$ Па), так и в „сухом“ ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 40$ Па) воздухе в координатах Аррениуса имеют вид выпуклых кривых (рис. 4), что является характерным для оксидных протоников [3]. Поэтому эффективная энергия активации протонной (ионной)

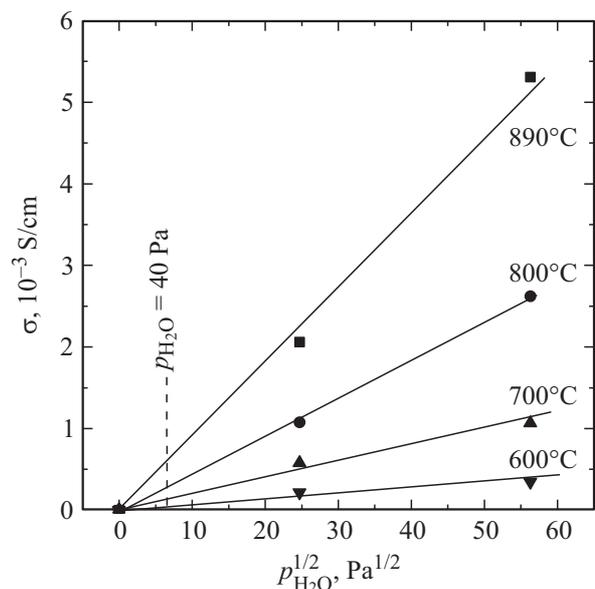


Рис. 3. Зависимости протонной проводимости $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ от $p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}$ при различных температурах.

проводимости E_i уменьшается с повышением температуры (рис. 5). Уменьшается E_i и с повышением концентрации допанта в однофазной области (рис. 5), как это обычно и наблюдается в электролитах с примесной разупорядоченностью.

Криволинейный характер температурных зависимостей протонной проводимости, согласно [18], обусловлен тем, что константа равновесия реакции растворимости водяного пара K_2 не подчиняется линейной зависимости в аррениусовских координатах.

Вид температурных зависимостей общей проводимости CZS во влажном воздухе представлен на рис. 6. Эффективные энергии активации проводимости в области самых высоких температур в этих условиях не зависят от состава и равны приблизительно 0.9 eV.

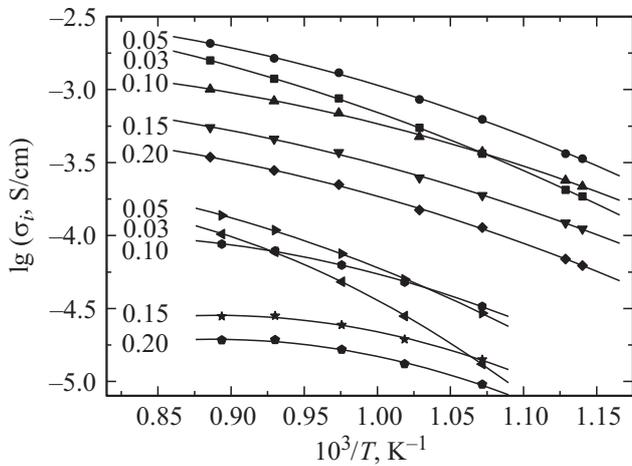


Рис. 4. Температурные зависимости ионной (протонной) проводимости $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ в атмосфере влажного воздуха при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2500$ Па (верхние кривые) и в „сухом“ воздухе при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 40$ Па (нижние кривые). Числа около кривых — величины x .

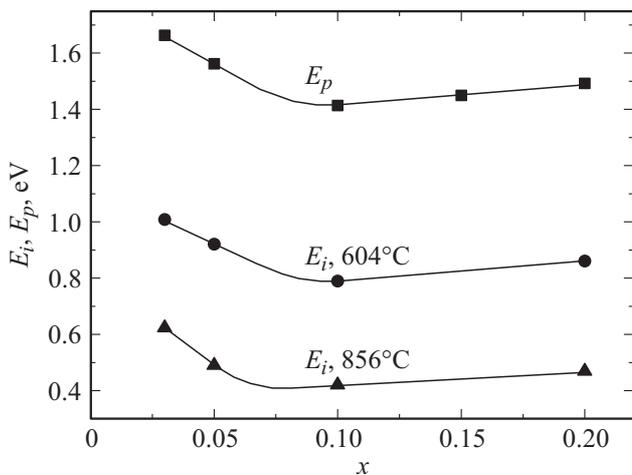


Рис. 5. Влияние концентрации допанта в перовските $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ на эффективные энергии активации ионной (протонной) проводимости E_i при различных температурах и дырочной проводимости E_p в атмосфере влажного воздуха при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2500$ Па.

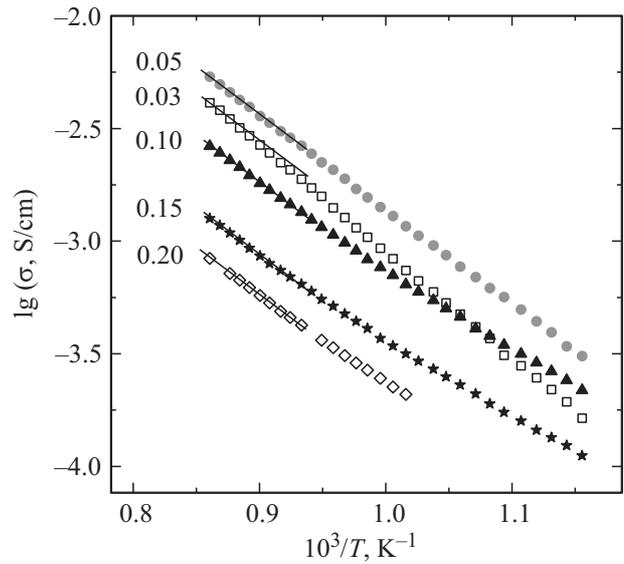


Рис. 6. Температурные зависимости общей электропроводности $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ в атмосфере воздуха при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2500$ Па. Числа около кривых — величины x .

3.5. Дырочная проводимость CZS. В отличие от протонной проводимости температурные зависимости дырочной проводимости CZS линейны в координатах Аррениуса как в „сухом“, так и во влажном воздухе (рис. 7, a, b). С увеличением содержания допанта эффективная энергия активации дырочной проводимости E_p , как и эффективная энергия активации протонной проводимости, уменьшается в однофазной области (рис. 5).

При понижении температуры растворимость водяного пара увеличивается, и наступает момент, когда почти все вакансии кислорода в CZS заняты растворенной водой. Тогда условие электронейтральности (6) упрощается до

$$[\text{OH}_0^\bullet] \approx [\text{Sc}'_{\text{Zr}}]. \quad (9)$$

В этих условиях в оксиде реализуется в основном протонная проводимость, а концентрация дырок с учетом (5), (7–9) описывается выражением

$$p = (K_3/K_2)^{1/2} [\text{Sc}'_{\text{Zr}}] (3 - [\text{Sc}'_{\text{Zr}}])^{-1/4} p_{\text{H}_2\text{O}}^{-1/2} p_{\text{O}_2}^{1/4}. \quad (10)$$

Действительно, в эксперименте дырочная проводимость уменьшается с возрастанием влажности воздуха, а при понижении температуры от 860 до 600°C показатель степени при $p_{\text{H}_2\text{O}}$ увеличивается от 1/9.6 до 1/2.6 (рис. 8), стремясь к значению 1/2, что согласуется с выводами простой дефектной модели в соответствии с выражением (10).

В общем случае дырочная проводимость с учетом (8) описывается выражением

$$\sigma_p = uqK_3^{1/2} ([V_0^{\bullet\bullet}]/[O_0^\times])^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/4}, \quad (11)$$

где u, q — подвижность и заряд дырок соответственно.

Концентрация вакансий в (11) зависит от влажности атмосферы, поэтому отношение дырочных проводимостей во влажном и „сухом“ воздухе $(\sigma_{pw}/\sigma_{pd})^2$ при постоянном значении p_{O_2} позволяет оценить относительное изменение концентрации кислородных вакансий в CZS в зависимости от температуры. Принимая концентрацию кислородных узлов $[O_O^\times]$ постоянной и пренебрегая зависимостью подвижности дырок от влажности воздуха, получим

$$(\sigma_{pw}/\sigma_{pd})^2 = [V_O^{\bullet\bullet}]_w/[V_O^{\bullet\bullet}]_d. \quad (12)$$

Эти зависимости, построенные для образцов CZS3, CZS5 и CZS10 (рис. 9), показывают, что доля кислородных вакансий, не занятых водой, уменьшается с увеличением концентрации допанта. Следовательно, уменьшается, будучи отрицательной, и энтальпия растворения паров воды из-за кулоновского взаимодействия протонов с примесью Sc'_{Zr} , обладающей отрицательным эффективным зарядом.

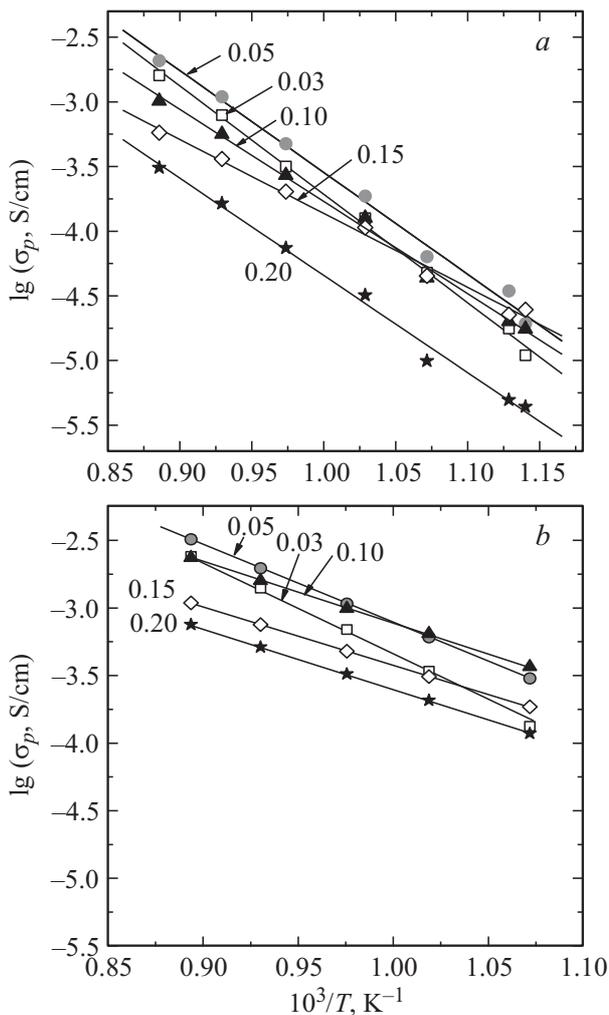


Рис. 7. Температурные зависимости дырочной проводимости $CaZr_{1-x}Sc_xO_{3-\alpha}$ в атмосфере воздуха при $p_{H_2O} = 2500$ (a) и 40 Па (b). Числа около кривых — величины x .

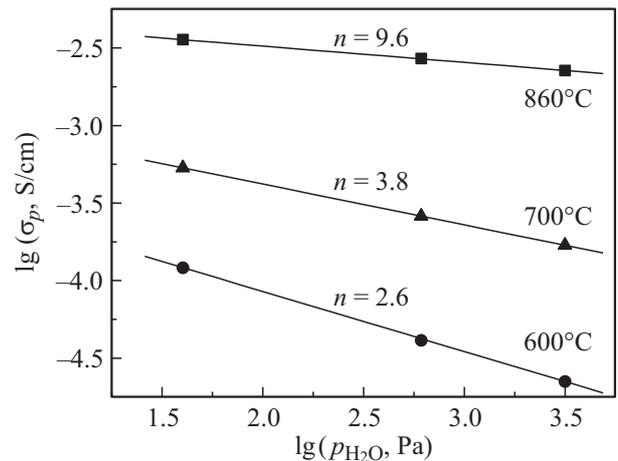


Рис. 8. Зависимости дырочной проводимости $CaZr_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-\alpha}$ от p_{H_2O} при различных температурах.

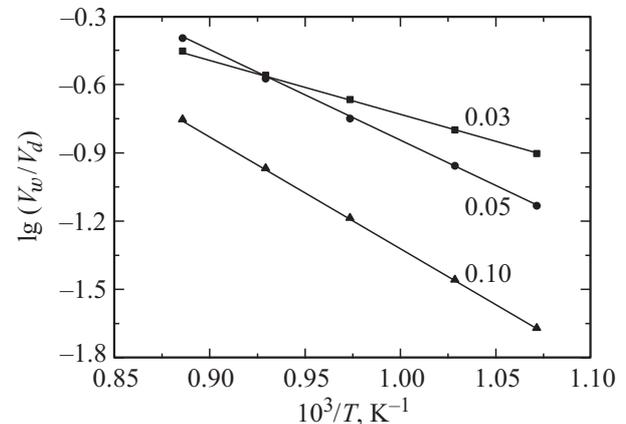


Рис. 9. Температурные зависимости отношения долей свободных кислородных вакансий в $CaZr_{1-x}Sc_xO_{3-\alpha}$ во влажном воздухе ($p_{H_2O} = 2500$ Па) и свободных кислородных вакансий в сухом воздухе ($p_{H_2O} = 40$ Па). Числа около кривых — величины x .

Доля кислородных вакансий, не занятых водой, и вычисленная в соответствии с (12), составляет, например, для образца CZS5 при 860°C около 40%, быстро понижается с температурой и при 500°C экстраполяционная величина составляет $\sim 1\%$ от количества свободных кислородных вакансий в образце CZS5 в „сухом“ воздухе. Последнее объясняет, почему CZS5 во влажном воздухе при температуре 500°C становится практически протонным проводником, как показывают измерения чисел переноса ионов (рис. 1).

3.6. О границах зерен в CZS. Из наших импедансных измерений [9] на примере образца CZS5 следует, что граничнозеренное сопротивление на порядок величины больше, чем объемное (внутризеренное), при равной энергии активации. Равенство энергий активации объемной и граничнозеренной проводимостей указывает на то, что высокое межзеренное сопротивление

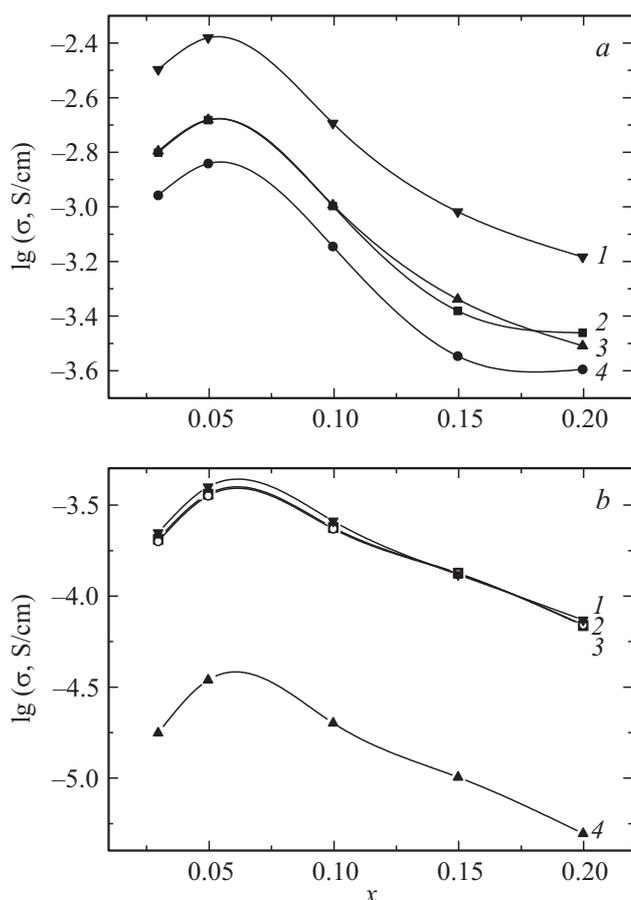


Рис. 10. Изотермы суммарной (1), ионной (2), протонной (3) и дырочной (4) проводимостей $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ во влажном воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2500$ Па) при температурах 860 (а) и 613°С (b).

однофазного образца обусловлено не существованием на границах энергетического барьера или другой фазы, а несовершенством межзеренных контактов, которые обладают вследствие этого низкой проводимостью. Такая структура может сформироваться, например, при адсорбции субнаноразмерных пор на границах зерен. Именно по этой причине полупрозрачные керамические образцы аналогичного протонного электролита $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$, в которых сформировались плотные границы зерен, не обладают заметным межзеренным сопротивлением, в то время как те же образцы, имеющие даже небольшую пористость, демонстрируют значительное межзеренное сопротивление при одинаковой энергии активации [19].

При таком строении межзеренных границ к керамическим материалам CZS применима рассмотренная дефектная модель, что подтверждается экспериментальными результатами проведенного исследования.

3.7. Изотермы проводимости CZS. Измерения, проведенные в настоящей работе, показали, что изотермы протонной и дырочной проводимостей в системе $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x = 0-0.20$) симбатны изотермам

общей проводимости (рис. 10), что обусловлено независимостью чисел переноса ионов от состава CZS. На изотермах проводимости наблюдается максимум вблизи $x = 0.05$ (точнее, между $x = 0.05$ и 0.10 исходя из изученного набора составов).

Симбатность изотерм парциальных проводимостей наблюдается и в родственной системе $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ (BZY). Однако изотермы проводимости системы BZY резко отличаются от изотерм системы CZS: в области однофазности (до $x = 0.15$) максимум проводимости в системе BZY не наблюдается [20,21]. Отсюда можно заключить, что положение максимума проводимости в системе $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ определяется положением границы однофазности, расположенной, вероятно, около $x = 0.08$ для образцов, отожженных при 1200°С, что согласуется с [12].

4. Выводы

1. Ионная проводимость исследованных оксидов системы $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x = 0.03-0.20$) в интервале температур (600–900°С) и влажности воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 40-2500$ Па) является протонной, перенос кислородных ионов пренебрежимо мал при этих внешних параметрах.

2. Изотермы протонной и дырочной проводимостей симбатны изотермам общей проводимости и имеют максимум между $x = 0.05$ и 0.10 . Положение максимума определяется положением границы однофазности, расположенной, вероятно, около $x = 0.08$ для образцов, отожженных при 1200°С.

3. Отношение дырочных проводимостей во влажном и сухом воздухе $(\sigma_{pw}/\sigma_{pd})^2 = [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]_w/[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]_d$ позволяет оценить относительное изменение концентрации кислородных вакансий в CZS в этих атмосферах в зависимости от температуры.

Список литературы

- [1] S. Stotz, C. Wagner. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **70**, 8, 781 (1966).
- [2] N. Fukatsu, N. Kuruta, T. Yajima, K. Koide, T. Ohashi. J. Alloys Comp. **231**, 706 (1995).
- [3] K.D. Kreuer. Ann. Rev. Mater. Res. **33**, 333 (2003).
- [4] M. Dudek. Adv. Mater. Sci. **8**, 15 (2008).
- [5] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, H. Suzuki. Solid State Ionics **61**, 65 (1993).
- [6] M. Tanaka, K. Katahira, Y. Asakura, T. Uda, H. Iwahara, I. Yamamoto. J. Nucl. Sci. Technol. **41**, 61 (2004).
- [7] Ch. Shi, M. Yoshino, M. Morinaga. Solid State Ionics **176**, 1091 (2005).
- [8] N. Kurita, Yue-P. Xiong, Y. Imai, N. Fukatsu. Ionics **16**, 787 (2010).
- [9] В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, А.В. Кузьмин, С.В. Плаксин. Неорган. материалы **50**, 535 (2014).
- [10] В.П. Горелов, В.Б. Выходец, Т.Е. Куренных, В.Б. Балакирева, А.В. Кузьмин, М.В. Ананьев. Электрохимия **49**, 1021 (2013).

- [11] В.П. Горелов, В.Б. Балакирева. Неорганические материалы **26**, 102 (1990).
- [12] М.В. Ананьев, Н.М. Поротникова, С.В. Плаксин, И.В. Корзун, Э.Х. Курумчин. Электрохимия **48**, 964 (2012).
- [13] A. Løken, Ch. Kjølseth, R. Naugrud. Solid State Ionics **267**, 61 (2014).
- [14] E. Vøllestad, H. Zhu, R.J. Keeb. J. Electrochem. Soc. **161**, 1, F114 (2014).
- [15] Г.И. Фадеев, А.Н. Волков, А.С. Калякин, А.К. Демин, В.П. Горелов, А.Д. Неуймин, В.Б. Балакирева. Патент 2483298 РФ. Твердоэлектролитный датчик для амперометрического измерения концентрации водорода и кислорода в газовых смесях / Бюл. № 15, 96 (2013).
- [16] А.К. Демин, А.Н. Волков, А.С. Калякин, Г.И. Фадеев, В.П. Горелов, А.В. Кузьмин. Патент № 2483300 РФ. Твердоэлектролитный датчик для амперометрического измерения влажности газовых смесей. Бюл. № 15, 96 (2013).
- [17] А.Н. Волков, А.С. Калякин, Г.И. Фадеев, А.К. Демин, В.П. Горелов. Патент № 2490623 РФ. Твердоэлектролитный датчик для потенциометрического измерения концентрации водорода в газовых смесях. Бюл. № 23, 96 (2013).
- [18] E.C.C. de Souza, R. Muccillo. Mater. Res. **13**, 385 (2010).
- [19] В.П. Горелов, В.Б. Балакирева. Электрохимия **45**, 507 (2009).
- [20] А.В. Кузьмин, В.Б. Балакирева, С.В. Плаксин, В.П. Горелов. Электрохимия **45**, 1460 (2009).
- [21] В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, А.В. Кузьмин. Электрохимия **46**, 948 (2010).