

03,08

Электропроводность перовскитов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x = 0.003-0.47$) в окислительных и восстановительных атмосферах

© А.Ю. Строева¹, В.П. Горелов¹, 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: stroevaanna@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 8 декабря 2015 г.

В окончательной редакции 30 января 2016 г.)

Изучена электропроводность однофазных керамических материалов на основе протонпроводящего перовскита $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\alpha}$, содержащего в подрешетке скандия от 0.3 до 47 at.% Fe. Синтез проведен методом сжигания с этиленгликолем. Измерения выполнены четырехзондовым методом (500–900°C) и методом импеданса (100–500°C) в окислительных и восстановительных атмосферах, а также в зависимости от p_{O_2} ($2.1 \cdot 10^4 - 10^{-15}$ Па) и $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (0.04–2.5 кПа). Замещение скандия железом существенно уменьшает протонную проводимость.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №14-29-04013).

Аналитическая часть работы осуществлена с использованием оборудования Центра коллективного пользования „Состав вещества“ ИВТЭ УрО РАН.

1. Введение

Топливные элементы, в том числе широко исследуемые твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), позволяют эффективно осуществлять прямое преобразование химической энергии топлива в электрическую. Для разработок ТОТЭ, направленных на снижение рабочих температур, кроме активных электродов необходимы высокопроводящие твердые электролиты. Наиболее перспективными для этих целей с учетом их высокой объемной проводимости при пониженных температурах являются оксидные протонные электролиты со структурой перовскита, к которым относятся и электролиты на основе LaScO_3 [1,2]. Однако для эффективного применения данных материалов необходимо найти способы снижения их повышенного межзеренного сопротивления, причины которого не совсем ясны. Одним из простых путей решения этой проблемы является введение модифицирующих добавок, в частности оксида железа [3,4]. При этом малые добавки оксида железа, способствуя формированию плотных границ, могли бы снизить межзеренные сопротивления протонного электролита, а большие добавки — превратить эти материалы в мембраны с протонно-электронной проводимостью [5], что также является актуальной задачей.

Наибольшая объемная проводимость среди материалов на основе LaScO_3 наблюдается в системе $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{ScO}_{3-\alpha}$ при $y = 0.10$ [6], а протонные электролиты и мембраны эксплуатируются как в окислительных, так и в восстановительных средах, поэтому цель настоящей работы — изучить в широком интервале давлений кислорода p_{O_2} влияние катионов железа в подрешетке скандия на электроперенос в керамических

материалах $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\alpha}$ (LSSF), где x изменяется в пределах от 0.003 до 0.47.

Данное исследование продолжает цикл наших работ [6–12] по изучению свойств протонпроводящих оксидов на основе LaScO_3 .

2. Методика эксперимента

2.1. Синтез образцов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\alpha}$. Для синтеза керамических образцов состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\alpha}$ (далее LSSF0.3, LSSF0.6, LSSF1.6 и т.д.) был применен метод сжигания с этиленгликолем. В качестве исходных веществ были использованы оксид лантана, оксид скандия, карбонат стронция (квалификации не ниже хч) и карбонильное железо, которые растворяли в азотной кислоте. Смесь растворов, взятых в необходимом соотношении в расчете на 10 г продукта, упаривали до объема около 50 ml и добавляли ~ 5 ml этиленгликоля. После самовозгорания полученные порошки прокаливались при температуре 700°C (1 h). Образцы прессовались при давлении 200 МПа и обжигались на воздухе при температуре 1400°C (3 h) в засыпке из порошка $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\alpha}$ (LSS).

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре DMAX 2200 фирмы Rigaku mark в CuK_α -излучении с монохроматором.

2.2. Измерения электропроводности. Эти измерения проводились на образцах с платиновыми электродами двумя методами: четырехзондовым и методом импедансной спектроскопии. Четырехзондовым методом измерялась общая проводимость на автоматизированной установке в интервале 900–500°C в режиме

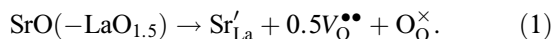
охлаждения с шагом 10°C , время выдержки при каждой температуре 1 h, а также в зависимости от давления кислорода ($2.1 \cdot 10^4 - 10^{-15}$ Pa) и от давления паров воды в воздухе (0.04–2.35 kPa).

Импедансные измерения электропроводности образцов LSSF толщиной 0.9–1.2 mm, содержащих до 3 at.% Fe, проводились с помощью электрохимического комплекса Parstat 2273 в интервале температур 500–100°C в режиме охлаждения с шагом 50°C , время выдержки при каждой температуре не менее 24 h. Частотный диапазон измерений от 1 MHz до 0.1 Hz, при амплитуде переменного напряжения 10–30 mV. Величины эффективных энергий активации определяли по температурным зависимостям проводимости, используя модифицированное уравнение Аррениуса $\sigma T = A \exp(E_{\text{act}}/kT)$.

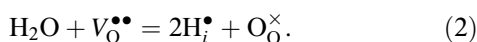
Влажность атмосферы задавали циркуляцией воздуха через барботер с контролируемой температурой воды, а „сухой“ воздух ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.04$ kPa) получали циркуляцией его через колонку с цеолитами. Активности кислорода p_{O_2} в атмосфере задавались и поддерживались автоматическим регулятором с электрохимическим кислородным насосом на основе твердого электролита YSZ ($0.9\text{ZrO}_2 + 0.1\text{Y}_2\text{O}_3$), а p_{O_2} измеряли потенциометрическим датчиком кислорода.

3. Результаты и их обсуждение

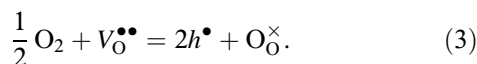
3.1. Модель дефектов LSSF. При замещении в LaScO_3 части катионов лантана La^{3+} катионами стронция Sr^{2+} возникают дефекты замещения Sr'_{La} и кислородные вакансии $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ (символика Крёгера–Винка):



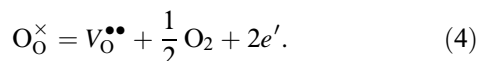
Взаимодействие водяного пара с LSS ведет к появлению в оксиде протонов в соответствии с квазихимической реакцией Вагнера



В окислительной атмосфере протекает реакция, приводящая к возникновению в оксиде электронных дырок h^{\bullet} :



В восстановительных атмосферах LSS теряет кислород, вследствие чего увеличивается электронная проводимость n -типа:



Известно, что кристаллическая решетка перовскита стабилизирует высшие степени окисления катионов [13], что приводит к появлению в LSSF катионов Fe^{4+} . В работе [5], в которой изучались материалы LSSF, содержавшие ≥ 20 at.% Sr, преимущественное содержание Fe^{4+} было подтверждено методом титрования с KI. В нашей работе [12] методом Мёссбауэра также подтверждено существование железа в степени окисления Fe^{4+} в системе $\text{LSS} + \text{FeO}_{1.5}$.

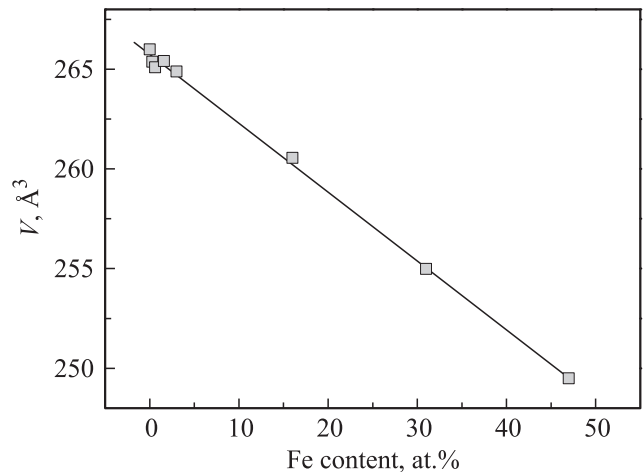
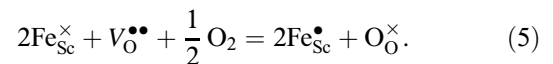


Рис. 1. Зависимость объема элементарной ячейки LSSF от содержания железа в подрешетке скандия.

Увеличение степени окисления железа до 4+ ведет к уменьшению концентрации кислородных вакансий по реакции



При высоких концентрациях катионов железа в виде Fe^{3+} и Fe^{4+} в LSSF реализуется миграция дырок по цепочкам ($-\text{Fe}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}-$).

3.2. Аттестация образцов. РФА показал, что железо, будучи минералогическим аналогом скандия, успешно замещает его во всем исследуемом интервале добавок (вплоть до 47 at.% Fe) с образованием однофазных твердых растворов LSSF на основе орторомбической структуры типа перовскита. Полученные данные согласуются с результатами работы [5], авторы которой сообщали о существовании непрерывной области твердых растворов для LSSF, исследованных в интервале концентраций Fe 0–100 at.% при содержаниях 20 и 30 at.% Sr.

Объем элементарной ячейки при введении железа уменьшается (рис. 1), как и в работе [5], вследствие меньшего радиуса иона железа по сравнению со скандием (по Шеннону [14] для координационного числа 6 $r_{\text{Sc}^{3+}} = 0.745$ Å, $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.55$ Å, $r_{\text{Fe}^{4+}} = 0.585$ Å). Плотность образцов составила 90–96% от теоретической.

3.3. Измерения электропроводности LSSF методом импеданса в окислительных условиях. На импеданс-спектрах, полученных при измерениях во влажном воздухе, наблюдаются полуокружности, соответствующие различным релаксационным процессам. В качестве примера (рис. 2) представлены годографы импеданса для образца LSSF3, полученные при температурах 350 и 400°C. В принципе годограф импеданса может быть разделен на три части (полуокружности). Высокочастотная часть спектра (полуокружность) характеризует релаксационный процесс,

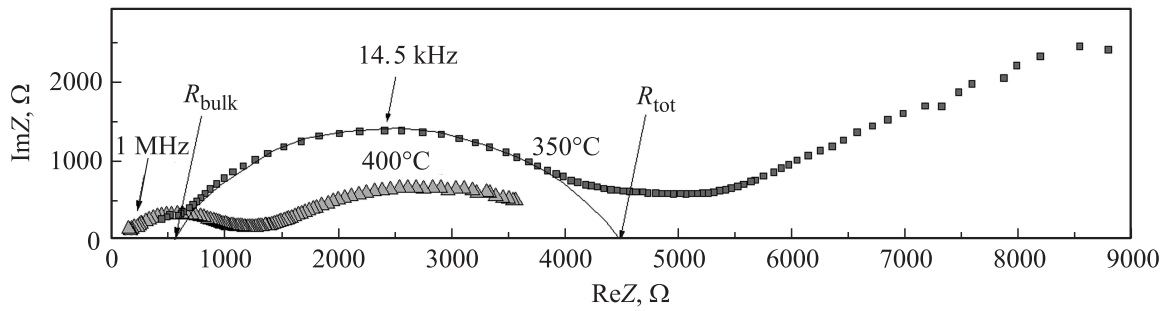


Рис. 2. Годографы импеданса для образца LSSF3 при температурах 350 и 400°C в атмосфере влажного воздуха при $p_{H_2O} = 2.35$ кПа.

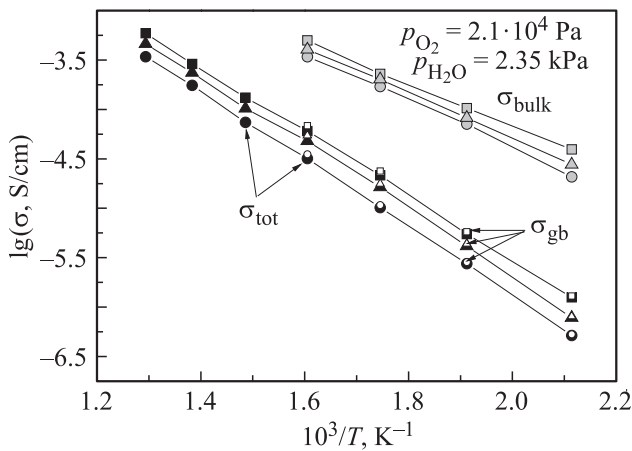


Рис. 3. Полученные методом импеданса температурные зависимости проводимости образцов LSSF0.3 (квадраты), LSSF0.6 (кружки) и LSSF1.6 (треугольники) в атмосфере влажного воздуха при $p_{H_2O} = 2.35$ кПа: общей (черные символы), межзеренной (белые символы) и объемной (серые символы).

связанный с объемом электролита, среднечастотная полуокружность характеризует межзеренное сопротивление, а низкочастотный участок годографа относится к электродному процессу (емкость $C = 10^{-4} - 10^{-5}$ F). В нашем эксперименте в интервале применяемых частот наблюдаются полуокружности, относящиеся к процессам, происходящим на границах зерен и на электроде (рис. 2). Пересечение аппроксимирующей полуокружности с осью абсцисс (рис. 2) позволяет определить общее R_{tot} , объемное R_{bulk} и межзеренное $R_{gh} = R_{tot} - R_{bulk}$ сопротивления твердого электролита.

Как и для других материалов на основе $LaScO_3$ [7], объемная проводимость LSSF оказалась на 1.5–2 порядка величины выше межзеренной в исследуемом интервале температур (рис. 3). Вследствие этого общая и межзеренная проводимости слабо различаются из-за подавляющего вклада межзеренного сопротивления в общее сопротивление образцов. Из этих данных видна важность проблемы межзеренных сопротивлений для окисных протонных электролитов.

Температурные зависимости объемной проводимости LSSF, измеренные в интервале 350–200°C, имеют за-

метно меньшие наклоны, чем температурные зависимости межзеренных проводимостей (рис. 3). Энергии активации объемной проводимости в пределах погрешности можно считать не зависящими от состава (0.3–1.6 at.% Fe) и равными 48 ± 1 кJ/mol.

3.4. Измерения электропроводности LSSF четырехзондовым методом. Температурные зависимости общей проводимости LSSF, измеренные четырехзондовым методом в атмосфере воздуха, существенно различаются для образцов с малыми (рис. 4, a),

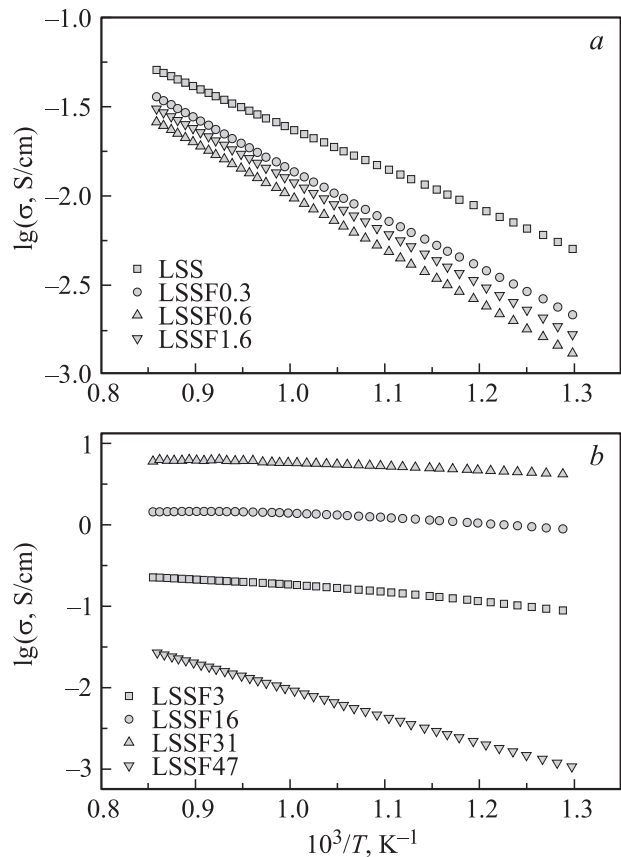


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности образцов системы LSSF во влажном воздухе при $p_{H_2O} = 2.5$ кПа, полученные четырехзондовым методом. a — 0–1.6 at.% Fe, b — 3–47 at.% Fe.

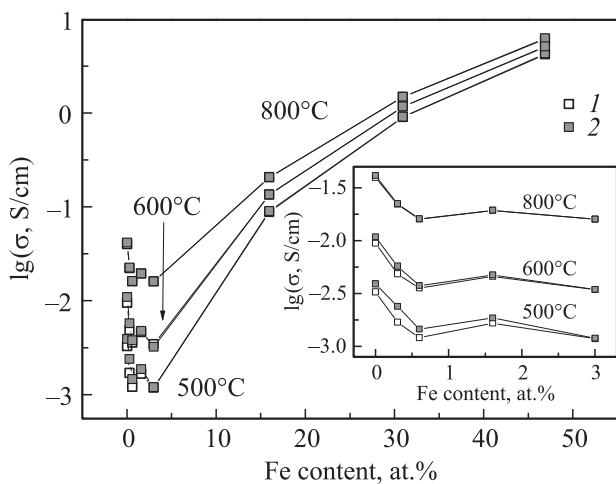


Рис. 5. Изотермы общей проводимости LSSF в атмосферах сухого ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.04 \text{ kPa}$) (1) и влажного ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.35 \text{ kPa}$) (2) воздуха в зависимости от содержания железа при температурах 500, 600 и 800°C. На вставке — область малых добавок железа.

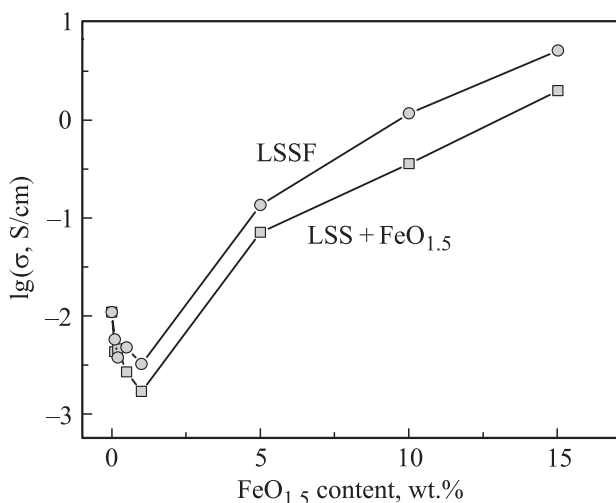


Рис. 6. Концентрационные зависимости общей проводимости $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\alpha}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\alpha} + \text{FeO}_{1.5}$ в пересчете на массовое содержание $\text{FeO}_{1.5}$ при температуре 600°C в атмосфере влажного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.35 \text{ kPa}$).

и большими (рис. 4, *b*) добавками железа. Введение малых (0.3–0.6 at.% Fe) количеств железа (рис. 4, *a*; рис. 5, вставка) ведет к уменьшению проводимости LSS и возрастанию энергии активации, а введение больших добавок железа (выше 3 at.% Fe) ведет к увеличению проводимости (рис. 5) при малых энергиях активации (рис. 4, *b*). В результате изотермы проводимости (500–800°C) имеют вид кривых с минимумом как в сухом, так и во влажном воздухе (рис. 5).

Значительное уменьшение энергии активации и возрастание проводимости LSSF при высоких концентрациях железа указывают на смену преобладающего механизма проводимости, который осуществляется пере-

носом дырок по цепочкам ($-\text{Fe}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}-$), как в ферритах лантана или стронция.

Симбатность изотерм проводимости в исследуемой системе $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\alpha}$ и изотерм проводимости в системе $(1-x)\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\alpha} + x\text{FeO}_{1.5}$ (при сверхстехиометрических добавках оксида железа) [12] указывает на одинаковый механизм влияния железа на проводимость границ зерен в обоих случаях (рис. 6). Но при сверхстехиометрическом легировании происходит вытеснение оксида скандия на границы зерен, поэтому проводимость таких образцов ниже проводимости однофазных материалов LSSF.

3.5. Влияние влажности воздуха на общую проводимость LSSF. Увеличение влажности воздуха ведет в соответствии с реакцией (2) к увеличению концентрации протонов в оксиде и протонной проводимости. Эксперимент показал, что влияние влажности воздуха на проводимость LSSF быстро уменьшается с увеличением содержания железа и уже для образца, содержащего 3 at.% Fe, проводимости в сухом и влажном воздухе практически не различаются. Это означает, что введение железа уменьшает протонную проводимость LSSF. Эти различия уменьшаются и с повышением температуры в связи с уменьшением растворимости H_2O (рис. 5, вставка; рис. 7). Этот эффект можно было бы объяснить уменьшением растворимости водяного пара в LSSF вследствие снижения концентрации кислородных вакансий по реакции (5). Действительно, о сильном уменьшении растворимости водяного пара в LSSF уже при малых добавках железа сообщалось в работе [5], но количественно это уменьшение растворимости не может быть объяснено реакцией (5).

3.6. Влияние атмосферы p_{O_2} на проводимость LSSF. Общая электропроводность σ акцепторно-допированного оксида вблизи его электролитической области может быть описана известным выражением из трех слагаемых, представляющих соответственно ион-

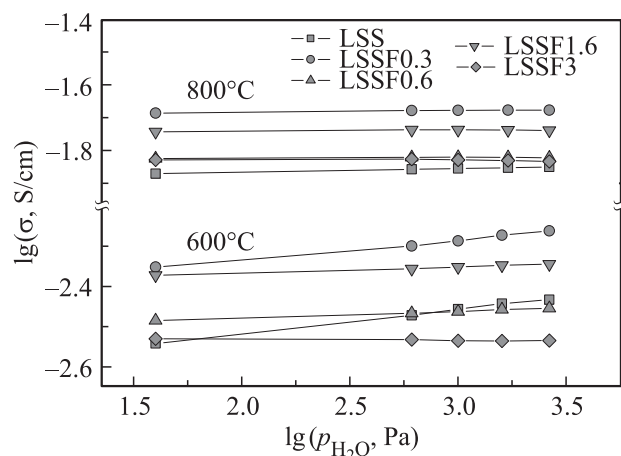


Рис. 7. Зависимости общей проводимости в системе LSSF с содержанием Fe 0–3 at.% в атмосфере воздуха от $\lg(p_{\text{H}_2\text{O}})$ при температурах 600 и 800°C.

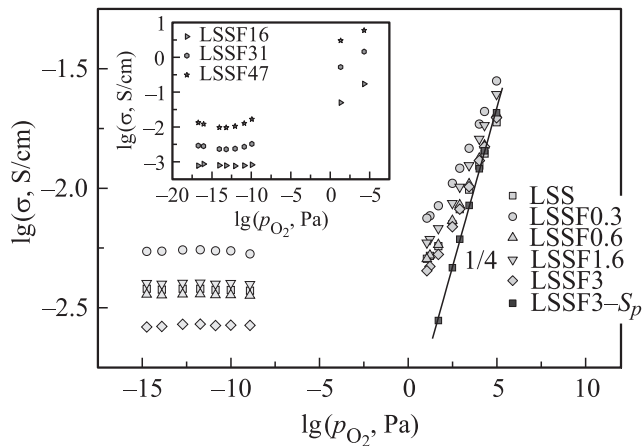


Рис. 8. Зависимости общей электропроводности образцов LSSF, содержащих от 0 до 3 ат.% Fe, от атмосферы p_{O_2} при 800°C и $p_{H_2O} = 2.5\text{ kPa}$. Точки на прямой с наклоном $1/4$ — дырочная проводимость (S_p) образца LSSF3. На вставке — зависимости общей электропроводности образцов LSSF16, LSSF31 и LSSF47 от p_{O_2} при тех же условиях.

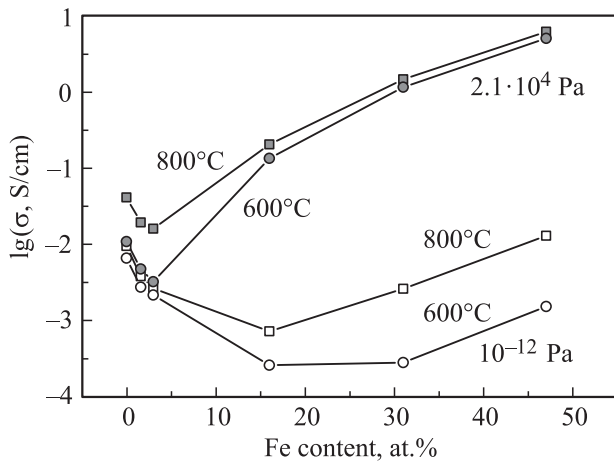


Рис. 9. Изохоры общей проводимости в зависимости от содержания железа в системе LSSF при $p_{H_2O} = 2.35\text{ kPa}$ в восстановительной атмосфере (светлые символы) и на воздухе (темные символы) при температурах 600 и 800°C .

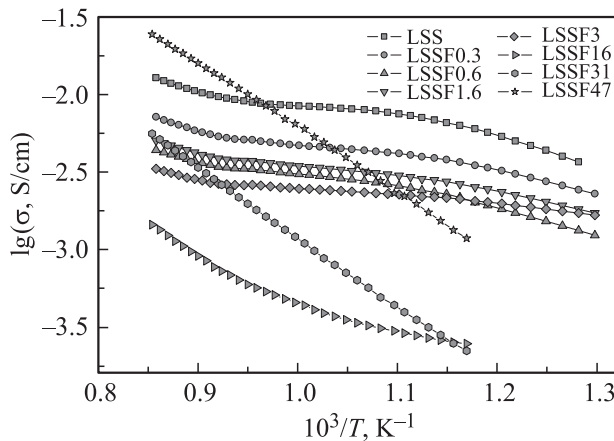


Рис. 10. Температурные зависимости электропроводности образцов системы LSSF во влажной восстановительной атмосфере ($p_{O_2} = 10^{-12}\text{ Pa}$, $p_{H_2O} = 2.5\text{ kPa}$).

ную σ_i , электронную и дырочную проводимости:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_n^0 p_{O_2}^{-1/4} + \sigma_p^0 p_{O_2}^{1/4}, \quad (6)$$

где σ_n^0 и σ_p^0 — константы. При этом σ_i рассматривается как проводимость, не зависящая от p_{O_2} .

Электропроводности исследованных образцов LSSF заметно уменьшаются при понижении парциального давления кислорода (рис. 8), подтверждая наличие значительной дырочной проводимости в окислительных условиях в соответствии с реакцией (3). Для образцов LSSF с добавками 0–3 ат.% Fe электропроводность в восстановительных атмосферах выходит на горизонтальное плато, соответствующее ионной проводимости σ_i , а дырочная проводимость пропорциональна $p_{O_2}^{1/4}$ (рис. 8). Поскольку в восстановительной атмосфере материалы LSSF с малыми добавками железа являются ионными проводниками, эти эксперименты подтверждают значительное уменьшение ионной проводимости с увеличением концентрации железа (рис. 8, 9), отмечавшееся выше.

Материалы LSSF с большими добавками железа (31 и 47 ат.% Fe) не имеют горизонтального плато в восстановительной атмосфере: наблюдаются вогнутые кривые, что обусловлено суперпозицией трех компонентов проводимости согласно (6). Уравнение (6) позволяет оценить величины проводимости σ_i для образцов с содержанием железа 16, 31 и 47 ат.% Fe, равные при 800°C , $7 \cdot 10^{-4}$, $1.9 \cdot 10^{-3}$ и $6.8 \cdot 10^{-3}\text{ S/cm}$ соответственно. Полученные значения слабо отличаются от минимальной проводимости образцов в восстановительной атмосфере и быстро возрастают с ростом содержания железа (рис. 9). Это явно указывает на то, что величина σ_i отнюдь не чисто ионная, а содержит высокую долю электронной проводимости.

В восстановительной атмосфере температурные зависимости проводимости LSSF31 и LSSF47 почти строго линейны (рис. 10) и имеют высокую энергию активации, равную $89 \pm 1\text{ kJ/mol}$. Температурные зависимости электропроводности LSSF с малыми (0.3–3 ат.% Fe) добавками Fe имеют S-образный вид, как и для образца LSS, не содержащего железа (рис. 10), который в этих условиях является чисто ионным проводником [6]. Наблюдаемый S-образный вид — следствие наложения двух ионных проводимостей: низкотемпературной протонной проводимости, которая в координатах Аррениуса для всех оксидных протоников имеет вид кривой с максимумом [15], и высокотемпературной кислородной проводимости, имеющей высокую энергию активации.

4. Обсуждение результатов

Введение в LSS железа приводит к увеличению плотности образцов, а следовательно, и плотности межзеренных границ. Но проводимость при увеличении содержания железа (0–3 ат.% Fe) не только не увеличивается, но и уменьшается. При этом энергия активации межзеренной проводимости LSSF существенно выше энергии

активации объемной проводимости (рис. 3), что указывает на существование барьера для переноса зарядов через границу зерен. Наиболее вероятно, что появление барьера связано с изменением состава приграничной области, которое экспериментально продемонстрировано для ряда перовскитов в работе [16]. Действительно, в недопированном LaScO_3 межзеренного сопротивления не наблюдается [6,8]. Это становится понятным, если принять, что зернограничный барьер образуется за счет концентрирования на границах зерен ионов соединения, которые образуют пространственный заряд, аналогичный двойному слою в электрохимических системах. Но катионы в LaScO_3 имеют одинаковые заряды, а в кислородной подрешетке отсутствуют кислородные вакансии.

Однако картина меняется при введении в LaScO_3 акцепторных допантов (Sr, Mg). Увеличивая объемную проводимость, такое допирование одновременно приводит к появлению высокого межзеренного сопротивления [6]. Логично предположить, что межзеренное сопротивление обусловлено наличием на границах зерен катионов щелочно-земельных элементов. В случае $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\alpha}$ на границах зерен будут находиться катионы стронция. Наличие стронция Sr'_{La} с отрицательным зарядом на границах зерен будет способствовать адсорбции на этой границе железа $\text{Fe}^{\bullet}_{\text{Sc}}$, имеющего положительный эффективный заряд. Адсорбция Fe^{4+} приведет к уменьшению количества кислородных вакансий на межзеренных границах в соответствии с реакцией (5), обедняя область границ протонами и дырками в соответствии с реакциями (2) и (3), и создаст дополнительные затруднения для переноса всех носителей тока. Эксперимент подтверждает уменьшение ионной, протонной и дырочной проводимости с увеличением энергии активации при введении железа в LSS.

5. Заключение

Методом сжигания с этиленгликолем синтезированы при 1400°C однофазные керамические образцы $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\alpha}$, где $x = 0.003-0.47$, имеющие структуру перовскита.

Изотермы общей проводимости в восстановительной атмосфере и во влажном воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.35 \text{ kPa}$) имеют вид кривых с минимумом, так как малые добавки железа (до 3 at.% Fe) уменьшают проводимость, большие добавки железа (16–47 at.% Fe) ее увеличивают.

Объемная проводимость, изученная импедансным методом на образцах LSSF (0.3–1.6 at.% Fe) в интервале температур $100-350^\circ\text{C}$, имеет энергию активации $E_{\text{act}} = 48 \pm 1 \text{ kJ/mol}$ и на 1.5–2 порядка выше межзеренной проводимости ($E_{\text{act}} = 70 \pm 1 \text{ kJ/mol}$).

В восстановительной атмосфере LSSF с малыми добавками железа (до 3 at.% Fe) демонстрируют свойства ионных проводников, а LSSF с большими добавками железа (16–47 at.% Fe) являются электронными полупроводниками. Добавки железа до 3 at.% Fe практически полностью подавляют протонную проводимость,

что препятствует использованию материалов LSSF в качестве протонно-электронных мембран.

Негативное влияние малых добавок железа на проводимость LSSF объяснено адсорбцией Fe^{4+} на межзеренных границах, обогащенных катионами стронция, что в итоге затрудняет перенос всех носителей тока через границу.

Авторы благодарят С.Н. Плаксина за проведение рентгенографических исследований, Э.Х. Курумчина, М.В. Куимова и Е.П. Антонову за ценные замечания и обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] H. Iwahara. *Solid State Ionics* **28–30**, 573 (1988).
- [2] K.D. Kreuer. *Solid State Ionics* **97**, 1 (1997).
- [3] B. Meng, Z.L. Lin, Y.I. Zhu, Q.Q. Yang, M. Kong, B.F. Meng. *Ionics* **21**, 2575 (2015).
- [4] D.A. Medvedev, J.G. Lyagaeva, E.V. Gorbova, A.K. Demin, P. Tsiakaras. *Prog. Mater. Sci.* **75**, 38 (2016).
- [5] D. Han, Y. Okumura, Y. Nose, T. Uda. *Solid. State Ionics* **181**, 1601 (2010).
- [6] В.П. Горелов, А.Ю. Строева. *Электрохимия* **48**, 10, 1044 (2012).
- [7] А.Ю. Строева, В.Б. Балакирева, Л.А. Дунюшкина, В.П. Горелов. *Электрохимия* **46**, 5, 585 (2010).
- [8] А.Ю. Строева, В.П. Горелов. *Электрохимия* **48**, 11, 1079 (2012).
- [9] А.Ю. Строева, В.П. Горелов, Б.Д. Антонов. *Электрохимия* **48**, 12, 1285 (2012).
- [10] Е.П. Антонова, Д.И. Бронин, А.Ю. Строева. *Электрохимия* **50**, 7, 687 (2014).
- [11] V.B. Vykhodets, T.E. Kurennykh, O.A. Nefedova, V.P. Gorelov, A.Y. Stroeve, V.B. Balakireva, E.V. Vykhodets, S.I. Obukhov. *Solid State Ionics* **263**, 152 (2014).
- [12] А.Ю. Строева, В.П. Горелов, А.В. Кузьмин, В.Г. Пономарева, С.А. Петров. *ФТТ* **57**, 7, 1309 (2015).
- [13] S. Kemmler-Sack, I. Hofelich. *Z. Naturforsch.* **26b**, 6, 539 (1971).
- [14] <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>
- [15] K.D. Kreuer. *Ann. Rev. Mater. Res.* **33**, 333 (2003).
- [16] J. Druce, H. Téllez, M. Burriel, M.D. Sharp, L.J. Fawcett, S.N. Cook, D.S. Mc Phail, T. Ishihara, H.H. Brongersma, J.A. Kilner. *Energy Environ. Sci.* **7**, 3593 (2014).