

03,11

Изотопный эффект H/D в проводимости $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ в восстановительных атмосферах

© 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 3 июня 2018 г.)

Экспериментально изучена ионная (протонная и дейтеронная) проводимость в системе $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x = 0.03-0.20$) в восстановительных $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ и $\text{D}_2 + \text{D}_2\text{O} + \text{N}_2$ атмосферах при $p\text{H}_2\text{O} = p\text{D}_2\text{O} = 3.2 \text{ kPa}$ в интервале температур $600-900^\circ\text{C}$. Выявлен значительный изотопный эффект H/D в проводимости и рассчитана его величина. Исходя из модельных представлений, проведена оценка термодинамического изотопного эффекта в растворимости $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ в восстановительных условиях.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы УрО РАН (Проект 18-10-3-11).

DOI: 10.21883/FTT.2018.12.47345.157

1. Введение

Протонная проводимость оксидов является примесной и возникает вследствие растворения в них протонированных компонентов газовой фазы. Протонпроводящие оксиды вызывают большой интерес, обусловленный перспективами их применения в твердооксидных электрохимических устройствах, работающих при средних и пониженных температурах, а также их необычными свойствами (обзоры [1–4]).

Первоочередные требования к твердым электролитам для электрохимических приложений — высокая проводимость и химическая стойкость. К числу химически стойких соединений с протонной проводимостью относятся акцепторно допированные перовскиты семейства AZrO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), сравнительное изучение проводимостей, которых было впервые проведено в [5]. Химическая стойкость цирконатов увеличивается в ряду $\text{Ba}-\text{Sr}-\text{Ca}$. Цирконат кальция обладает большей стойкостью в расплавах таких металлов, как железо, никель, медь, чем твердые электролиты на основе ZrO_2 и могут конкурировать с ними, как материалы для датчиков активности кислорода [6]. При акцепторном допировании материалы на основе CaZrO_3 становятся протонными твердыми электролитами в широкой области $p\text{O}_2$ и температур, что является весьма привлекательным для практических приложений, в частности, для электрохимических датчиков [7,8]. Большое количество работ посвящено исследованиям твердых электролитов системы $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$, в том числе в дейтерированных атмосферах [8–10]. Наличие высокого H/D-изотопного эффекта в ЭДС позволило создать электрохимический датчик для определения концентрации изотопов водорода в смеси газов $\text{H}_2 + \text{D}_2$ на основе электролита $\text{CaZr}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{O}_{3-\alpha}$ [8]. Лучшими электрофизическими

свойствами обладают протонные твердые электролиты на основе CaZrO_3 при допировании скандием [11–14]. Они превосходят по проводимости цирконат кальция, допированный индием, а также имеют более широкую электролитическую область в восстановительных средах за счет отсутствия катионов с переменной валентностью [14].

Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию электропроводности твердых растворов $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x = 0.03-0.20$) в восстановительных $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ и $\text{D}_2 + \text{D}_2\text{O} + \text{N}_2$ атмосферах в зависимости от температуры и концентрации допанта. Наличие униполярного протонного переноса в твердых электролитах $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ в водородсодержащих атмосферах [12] позволяет достоверно оценить изотопный H/D-эффект в проводимости в этих условиях, выявить возможные особенности этого эффекта.

2. Методики эксперимента

Синтез и аттестация образцов. Для проведения исследования использованы керамические образцы $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$, где $x = 0.03, 0.05, 0.10, 0.15$ и 0.20 (далее CZS1, CZS5 и т.д.), на которых ранее выполнены эксперименты по изучению транспортных свойств и водородосодержания [11–13]. Исходными материалами для твердофазного синтеза служили: ZrO_2 (ос.ч.), CaCO_3 (спектр. чист.) и $\text{ScO}_{1.5}$ (OC-99). Смешение расчетных количеств исходных материалов вели в ступке из оксида циркония в среде этилового спирта. Образцы окончательно спекали при 1800°C (1.5 h) в вакуумной печи в закрытых ZrO_2 -тиглях в засыпке того же состава, что и образцы. После вакуумной печи образцы были последовательно отожжены на воздухе при температурах 1600°C (3 h), 1400°C (10 h) и 1200°C (24 h).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполнен на дифрактометре Rigaku mark DMAX 2200 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с монохроматором.

Измерение электропроводности. Электропроводность образцов CZS измеряли автоматизированным четырехзондовым методом на постоянном токе на образцах с платиновыми электродами в ячейке, позволявшей одновременно измерять все пять образцов. Измерения проведены в атмосферах $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ и $\text{D}_2 + \text{D}_2\text{O} + \text{N}_2$ при $p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{D}_2\text{O}} = 3.2 \text{ kPa}$. Влажность в замкнутом газовом контуре с циркулирующим газом задавалась барботерами с $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ при контролируемой температуре. Восстановительные условия в атмосфере, с содержанием H_2 (D_2) около 3%, создавались с помощью электрохимического кислородного насоса на основе электролита YSZ ($\text{ZrO}_2 + 10 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$); барботеры в контуре стояли после кислородного насоса. Одинаковая активность кислорода в протонированной и дейтерированной атмосферах поддерживалась автоматическим регулятором p_{O_2} и контролировалась электрохимическим датчиком кислорода. Измерения проводили в интервале температур 900–600°C с шагом 10°C, выдержка при каждой температуре — 30 min. Перед началом измерений образцы приводили в равновесие с газовой фазой при температуре 900°C в течение суток. Перед измерениями в дейтерированной атмосфере образцы были выдержаны при 900°C в течение суток в воздухе, осушаемом цеолитами (остаточное $p_{\text{H}_2\text{O}} = 40 \text{ Pa}$). Содержание D_2O в тяжелой воде — 99.8%.

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, подробно методика измерений описана в [11,12].

3. Результаты и обсуждение

Результаты синтеза. По данным РФА [13] образцы при $x = 0.03–0.10$ после отжига на воздухе при 1200°C (24 h) были однофазными и имели структуру перовскита с орторомбическими искажениями. При содержаниях скандия более 10 at.% (образцы CZS15 и CZS20) появлялись линии второй фазы, которая была идентифицирована, как CaSc_2O_4 . Относительная плотность образцов составляла 90–95%.

Однако по результатам длительных измерений электропроводности при 900°C [13] образец CZS10 демонстрировал некоторую нестабильность, как и образцы с более высоким содержанием допанта. Вероятно, граница однофазности при данной температуре расположена ниже $x = 0.10$. Аналогичный результат получен в работах [15,16], когда образцы были синтезированы в условиях, близких к нашим: обжигались на воздухе при 1600°C и отжигались при 1200°C (10 h).

Температурные зависимости электропроводности CZS. Как показали наши предыдущие

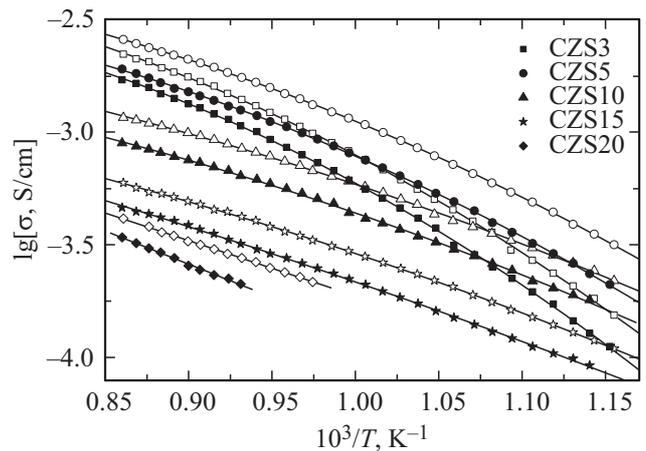


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности образцов CZS в атмосферах $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ (открытые символы) и $\text{D}_2 + \text{D}_2\text{O} + \text{N}_2$ (закрытые символы) при $p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{D}_2\text{O}} = 3.2 \text{ kPa}$.

исследования [12], материалы CZS в водородсодержащих атмосферах являются чисто протонными проводниками практически вплоть до 800°C, когда начинает появляться кислородная проводимость, достигающая нескольких процентов. При 900°C доля кислородного переноса возрастает от 16% для CZS10 и до 21% для CZS3 [11].

Температурные зависимости ионной проводимости образцов CZS в восстановительных протонированных и дейтерированных атмосферах в координатах Аррениуса в интервале температур 600–900°C имеют вид выпуклых кривых (рис. 1). Наличие кривизны и даже максимумов на температурных зависимостях электропроводности является характерной чертой оксидных протонных проводников [17]. Отмечается кривизна и на температурных зависимостях объемной проводимости, например, для $\text{SrZr}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ в атмосфере 2% $\text{H}_2 + 3\% \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$, объясняемая потерей воды образцом выше 600°C [18]. При изучении цирконата бария $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x = 0.02–0.20$) нами также наблюдалась нелинейность температурных зависимостей как в протонированной, так и в дейтерированной атмосфере в этой области температур [19].

Аппроксимация кривых электропроводности полиномом второй степени хорошо описывает экспериментальные результаты с отклонениями не более 1% в указанном интервале температур (рис. 2) и позволяет определить эффективные энергии активации E_{H} и E_{D} и общих проводимостей σ_{H} и σ_{D} , как производные функции $\lg(\sigma_{\text{H/D}}T) = A + Bx + Cx^2$, где $x = 10^3/T$ (подстрочные знаки H и D указывают на атмосферы, в которых измерялась общая проводимость). Эффективные энергии активации E_{H} и E_{D} существенно увеличиваются с понижением температуры (рис. 3). Наибольшее увеличение E_{H} и E_{D} от 0.62 eV до 1.10 и 1.15 eV соответственно, наблюдается для образца CZS3 при понижении температуры от 900 до 600°C. С увеличением концентрации допанта в пределах однофазных состава

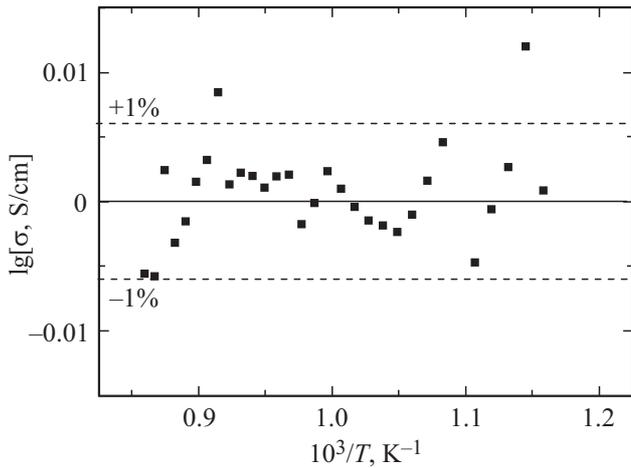


Рис. 2. Разность между экспериментальными значениями электропроводности образца CZS3 и линией тренда (полином второй степени) в атмосфере $H_2 + H_2O + N_2$ при $p_{H_2O} = 3.2$ kPa.

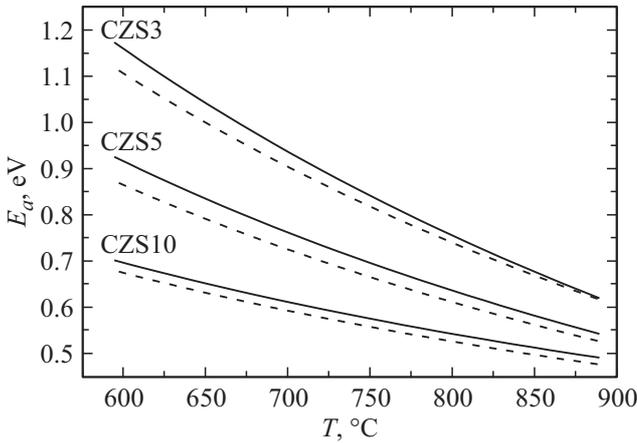


Рис. 3. Эффективные энергии активации общей проводимости образцов CZS в атмосферах $H_2 + H_2O + N_2$ (пунктирные линии) и $D_2 + D_2O + N_2$ (сплошные линии) при $p_{H_2O} = p_{D_2O} = 3.2$ kPa.

вов (до 10 mol.% Sc) эффективные энергии активации протонной и дейтеронной проводимостей уменьшаются (рис. 3).

Значения E_D выше E_H при всех уровнях допирования (рис. 3), но согласно классической модели переноса протона, замена H^+ на D^+ не должна приводить к изменению энергии активации [19–23]. Из-за различия в осцилляции этих частиц, для дейтеронов должен уменьшаться только предэкспоненциальный множитель пропорционально обратному корню из отношения их масс $[m(D^+)/m(H^+)]^{-1/2} \sim 1/\sqrt{2} \sim 0.707$.

Полуклассическая модель [20–23] объясняет наблюдающееся различие энергий активации протонной и дейтеронной проводимостей различием энергий нулевых уровней (zero point energy) протона и дейтерона, равных $E_{0,H} = 1/2h\nu_H$ и $E_{0,D} = 1/2h\nu_D$, где ν_H и ν_D — частоты

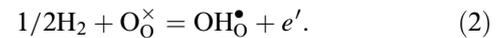
колебаний H^+ и D^+ ; h — постоянная Планка. Тогда различие в энергиях активации $E_D - E_H \sim 0.055$ eV, как это обычно и наблюдается в протонпроводящих оксидах [20–22]. Действительно, в нашем эксперименте для стабильных составов CZS3 и CZS5 при низкой температуре (600°C), наблюдается близкая к этой величине разность энергий активации протонной и дейтеронной проводимостей (рис. 3).

С повышением температуры разность эффективных энергий активации проводимости E_D и E_H уменьшается, составляя при 800°C уже около 0.02 eV (рис. 3), что может быть обусловлено влиянием термодинамического изотопного эффекта в растворимости H_2O/D_2O . Это уменьшение не может быть обусловлено уменьшением вклада протонной проводимости, при котором изотопный эффект уменьшается [22], поскольку до 800°C исследуемая проводимость является практически чисто протонной (дейтеронной).

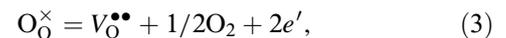
Сравнение протонной проводимости CZS в окислительной и восстановительной атмосферах. Во влажном воздухе появление протонов в оксиде обусловлено реакцией растворения водяного пара. В частности, для оксидов с кислородными вакансиями типа CZS такой реакцией будет



В отличие от воздуха, во влажной водородной атмосфере присутствуют два протонированных компонента, H_2O и H_2 . Поэтому генерация протонов в оксиде возможна и по реакции с участием водорода



В водородной атмосфере протекают еще две реакции — восстановление оксида (3) и реакция образования воды (4)



Константы равновесия четырех реакций (1)–(4)

$$K_1 = [OH_O^{\bullet}]^2 [V_O^{\bullet\bullet}]^{-1} [O_O^{\times}]^{-1} p_{H_2O}^{-1} \quad (5)$$

$$K_2 = [OH_O^{\bullet}] n p_{H_2}^{-1/2} \quad (6)$$

$$K_3 = [V_O^{\bullet\bullet}] [O_O^{\times}]^{-1} n^2 p_{O_2}^{1/2} \quad (7)$$

$$K_{H_2O} = p_{H_2O} p_{H_2}^{-1} p_{O_2}^{-1/2} \quad (8)$$

Эти константы, как можно увидеть, связаны соотношением

$$K_2^2 = K_1 K_3 K_{H_2O} \quad (9)$$

то есть реакции (1)–(4) не являются независимыми, из чего следует важный вывод о расширении электролитической области оксидных протонных электролитов в восстановительную область. Это обусловлено тем, что из-за большого сродства электрона к протону, реакция (2) сильно смещена влево и по этой

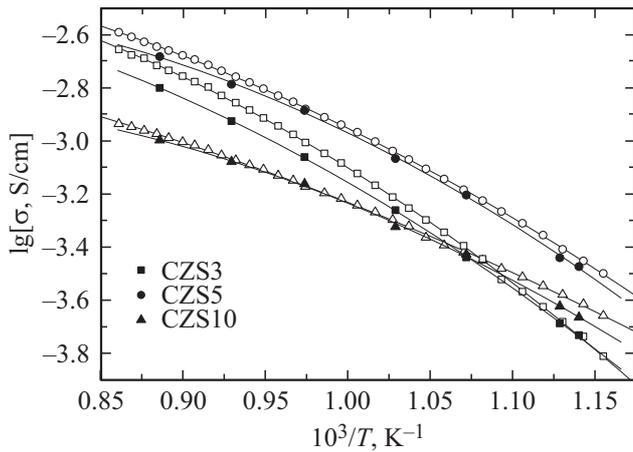


Рис. 4. Температурные зависимости ионной проводимости образцов CZS в атмосферах $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ (открытые символы) и $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ (закрытые символы) при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.2 \text{ kPa}$.

причине электроны, поставляемые реакцией (3) будут нейтрализованы протонами реакции (1). Действительно, в образцах CZS мы не наблюдали электронной проводимости в восстановительных атмосферах, как и в протонных электролитах $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\alpha}$, содержащих катион церия с переменной валентностью [24].

Чтобы оценить возможность протекания реакции (2) растворения водорода в CZS, было проведено сравнение ионных (протонных) проводимостей этих материалов в атмосфере воздуха и в атмосфере, содержащей водород, при одинаковой влажности этих атмосфер (рис. 4). Эксперимент показывает, что в области высоких температур, при которых измерения чисел переноса более надежны, ионные проводимости образца CZS10 в обеих атмосферах практически совпадают, у образца CZS5 наблюдается более высокая проводимость в водородной атмосфере, а у образца CZS3 это расхождение уже довольно значительное (рис. 4). В принципе, именно такая картина и должна наблюдаться при растворении H_2 : относительный вклад протонов от реакции (2) будет возрастать с уменьшением концентрации кислородных вакансий, которые определяют количество протонов, поступающих от реакции (1). Однако мы не наблюдали появления электронной проводимости, которая должна сопровождать реакцию (2). Поэтому более низкая проводимость CZS в атмосфере воздуха, скорее всего, обусловлена условием электронейтральности в окислительных условиях

$$[\text{ScZr}'] = [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] + p, \quad (9)$$

когда увеличение концентрации дырок p при высоких температурах ведет к снижению концентрации протонов $[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]$.

Изотопные эффекты в протонной проводимости CZS. Измеряемые значения изотопного эффекта в протонной проводимости CZS характеризуют не элементарные реакции переноса протона, а являются комбинацией изотопных эффектов — кинетического

изотопного эффекта в переносе протона и термодинамического эффекта в растворимости протонированного компонента газовой фазы в оксиде.

Проводимости дейтерированных образцов существенно ниже, чем протонированных. Изотопный эффект $\sigma_{\text{H}}/\sigma_{\text{D}}$ в проводимости CZS минимален при высокой температуре, составляя 1.28 для CZS3 и 1.37 для CZS5 (рис. 5). При понижении температуры отношение $\sigma_{\text{H}}/\sigma_{\text{D}}$ возрастает, достигая максимальных значений 1.46 для CZS3 и 1.55 для CZS5.

Выражения для протонной σ_{H} и дейтеронной σ_{D} проводимостей могут быть записаны как произведения заряда, подвижности и концентрации протонов и дейтронов соответственно

$$\sigma_{\text{H}} = q \times \mu_{\text{H}} \times c_{\text{H}}, \quad (10)$$

$$\sigma_{\text{D}} = q \times \mu_{\text{D}} \times c_{\text{D}}. \quad (11)$$

Из этих формул следует, что отношение протонной и дейтеронной проводимостей $\sigma_{\text{H}}/\sigma_{\text{D}}$ должно являться произведением двух изотопных эффектов: в подвижности H^+/D^+ и в растворимости $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$

$$\sigma_{\text{H}}/\sigma_{\text{D}} = (\mu_{\text{H}}/\mu_{\text{D}})(c_{\text{H}}/c_{\text{D}}). \quad (12)$$

Зная экспериментальные значения $\sigma_{\text{H}}/\sigma_{\text{D}}$, и, в предположении, что кинетический изотопный эффект в подвижности описывается выражением

$$\mu_{\text{H}}/\mu_{\text{D}} = \sqrt{2} \exp(0.055/kT), \quad (13)$$

о чем говорилось выше, можно из (12) оценить термодинамический эффект в растворимости $c_{\text{H}}/c_{\text{D}}$. Все три изотопных эффекта на примере образца CZS5, имеющего максимальную проводимость, представлены на рис. 6.

Как видно, изотопный эффект в подвижности больше, чем изотопный эффект в проводимости (рис. 6), следовательно, в соответствии с (12), растворимость D_2O в

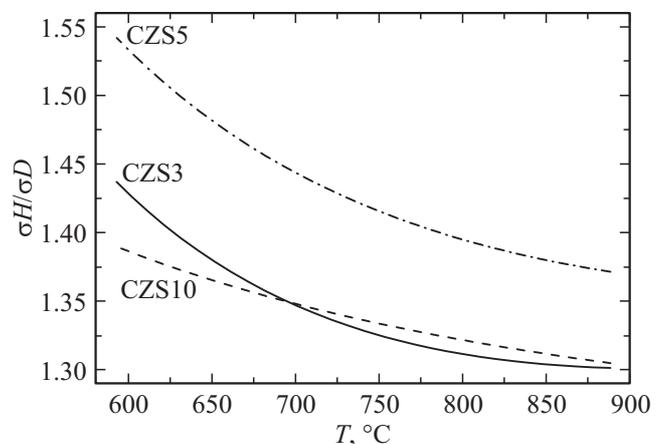


Рис. 5. Изотопный H/D-эффект проводимости образцов CZS в атмосферах $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ $\text{D}_2 + \text{D}_2\text{O} + \text{N}_2$ при $p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{D}_2\text{O}} = 3.2 \text{ kPa}$.

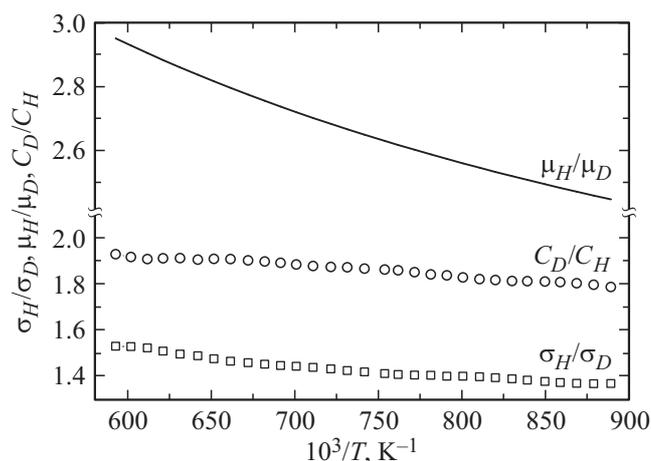


Рис. 6. Температурные зависимости H/D изотопных эффектов в проводимости (эксперимент), подвижности протонов и дейтронов (расчет) и растворимости H₂O/D₂O на примере образца CZS5.

CZS выше, чем растворимость H₂O. Изотопный эффект в растворимости c_D/c_H для образца CZS5 достигает значения 2.08 при 600°C и уменьшается до 1.81 при 800°C.

Более высокая растворимость D₂O по отношению к H₂O наблюдалась и в протонном электролите BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} как для межзеренной, так и для объемной проводимости, измеренных методом импеданса в интервале температур 300–600°C [25]. Теория термодинамического изотопного эффекта в растворимости H₂O/D₂O для различных случаев изложена в [26–28].

4. Заключение

Экспериментально изучена общая H⁺/D⁺-проводимость твердых электролитов CaZr_{1-x}Sc_xO_{3-α} ($x = 0.03–0.20$), четырехзондовым методом на постоянном токе в восстановительных N₂ + H₂ + H₂O и N₂ + D₂ + D₂O атмосферах при $p_{H_2O} = p_{D_2O} = 3.2$ кПа в интервале температур 600–900°C. Температурные зависимости ионной проводимости CZS в координатах Аррениуса имеют вид выпуклых кривых. Аппроксимация кривых электропроводности полиномами второй степени позволила определить эффективные энергии активации, которые выше на ~0.05 eV (600°C) в случае дейтерированной атмосферы. В предположении, что отношение подвижностей может быть описано в полуклассическом представлении выражением $\mu_H/\mu_D = \sqrt{2} \exp(0.055/kT)$, оценен термодинамический эффект в растворимости D₂O/H₂O, достигающий значения 2.08 при 600°C для CZS5.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования „Состав вещества“ ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

- [1] L. Malavas, C.A.J. Fisher, M.S. Islam. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 4370. (2010).
- [2] D.A. Medvedev, J.G. Lyagaeva, E.V. Gorbova, A.K. Demin, P. Tsiakaras. *Prog. Mater. Sci.* **75**, 38 (2016).
- [3] А.Б. Ярославцев. *Успехи химии* **85**, 11, 1255 (2016).
- [4] T. Norby. *ECS Transactions* **80**, 9, 23 (2017).
- [5] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, H. Suzuki. *Solid State Ionics* **61**, 65 (1993).
- [6] M. Dudek. *Adv. Mater. Sci.* **8**, 15 (2008).
- [7] Г.И. Фадеев, А.Н. Волков, А.С. Калякин, А.К. Демин, В.П. Горелов, А.Д. Неуймин, В.Б. Балакирева. Твердоэлектронитный датчик для амперометрического измерения концентрации водорода и кислорода в газовых смесях. Заявка № 2011147413/28 с приоритетом от 22 ноября 2011 г. Опубликовано 27.05.2013. Бюл. № 15.
- [8] H. Matsumoto, H. Hayashi, T. Shimura, H. Iwahara, T. Yogo. *Solid State Ionics* **161**, 93 (2003)
- [9] M. Tanaka, K. Katahira, Y. Asakura, T. Uda, H. Iwahara, I. Yamamoto. *J. Nucl. Sci. Technol.* **41**, 1, 61 (2004).
- [10] N. Kurita, Yue-P. Xiong, Y. Imai, N. Fukatsu. *Ionics* **16**, 787 (2010).
- [11] В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, А.В. Кузьмин. *ФТТ* **58**, 14 (2016).
- [12] В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, А.В. Кузьмин. *Электрохимия* **52**, 1 (2016).
- [13] В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, А.В. Кузьмин, С.В. Плаксин. *Неорган. материалы* **50**, 535 (2014).
- [14] J. Lyagaeva, N. Danilov, D. Koron, A. Farlenkov, D. Medvedev, A. Demin, I. Animitsa, P. Tsiakaras. *Ceram. Int.* **43**, 7184 (2017).
- [15] В.П. Горелов, В.Б. Выходец, Т.Е. Куренных, В.Б. Балакирева, А.В. Кузьмин, М.В. Ананьев. *Электрохимия* **49**, 1021 (2013).
- [16] М.В. Ананьев, Н.М. Бершицкая, С.В. Плаксин, Э.Х. Куррумчин. *Электрохимия* **48**, 964 (2012).
- [17] K.D. Kreuer. *Annu. Rev. Mater. Res.* **33**, 333 (2003).
- [18] R. Mukundan, E.I. Brosha, S.A. Birdsell, A.I. Costello, F.H. Garson, R.S. Willms. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 2184 (1999).
- [19] В.Б. Балакирева, А.В. Кузьмин, В.П. Горелов. *Электрохимия* **46**, 800 (2010).
- [20] K.D. Kreuer, A. Fuchs, J. Maier. *Solid State Ionics* **77**, 157 (1995).
- [21] A.S. Nowick, A.V. Vaysleyb. *Solid State Ionics* **97**, 17 (1997).
- [22] N. Bonanos. *Solid State Ionics* **145**, 265 (2001).
- [23] N. Bonanos, A. Huijser, F.W. Poulsen. *Solid State Ionic* **275**, 9 (2015).
- [24] Н.В. Арестова, В.П. Горелов. *Электрохимия* **30**, 988 (1994).
- [25] Е.П. Антонова, И.Ю. Ярославцев, Д.И. Бронин, В.Б. Балакирева, В.П. Горелов, В.И. Цидильковский. *Электрохимия* **46**, 792 (2010).
- [26] V. Tsidilkovski, A. Kuzmin, L. Putilov, V. Balakireva. *Solid State Ionics* **301**, 170 (2017).
- [27] В.И. Цидильковский, В.Б. Выходец, Т.Е. Куренных, В.П. Горелов, В.Б. Балакирева. *Письма в ЖЭТФ* **92**, 854 (2010).
- [28] V.I. Tsidilkovski. *Solid State Ionics* **162–163**, 47 (2003).

Редактор Т.Н. Василевская