

## Влияние спекающей добавки $\text{Al}_2\text{O}_3$ на электропроводность протонного электролита $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$

© Л.А. Дунюшкина, А.Н. Мещерских, А.Ш. Халиуллина, В.Б. Балакирева, А.А. Панкратов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: lidung@list.ru

Поступила в Редакцию 21 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 1 марта 2019 г.

Принята к публикации 19 марта 2019 г.

Изучено влияние спекающей добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на электропроводность поликристаллического протонного электролита на основе цирконата кальция,  $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  (CZS). Показано, что введение спекающей добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  позволяет получать плотную керамику методом сжигания при сравнительно низкой температуре ( $1470^\circ\text{C}$ ). Введение 0.1–0.5 wt.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к увеличению размера зерна керамики от 100 nm до 1–2  $\mu\text{m}$ . Добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 0.3 wt.% способствуют увеличению проводимости электролита. Установлено, что при введении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на межзеренных границах образуются алюминаты кальция. Выявлен протонный характер переноса заряда как в объеме зерен, так и на межзеренных границах электролита во влажном воздухе.

**Ключевые слова:** цирконат кальция, протонный электролит, спекающая добавка, электропроводность.

DOI: 10.21883/FTT.2019.08.47979.384

### 1. Введение

Вектор развития мировой энергетики сегодня направлен на разработку эффективных и экологически чистых технологий для производства электроэнергии. К таким технологиям относится получение электроэнергии с помощью топливных элементов, наиболее перспективным типом которых являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Основа ТОТЭ — твердый оксидный электролит, обладающий кислород-ионной и/или протонной проводимостью. Важными преимуществами ТОТЭ являются высокий КПД, экологичность, толерантность к топливу. Однако ТОТЭ работают при очень высоких температурах, при которых проводимость электролита достигает приемлемого уровня. Так, для электролита на основе оксида циркония, допированного иттрием, со структурой флюорита эти температуры составляют  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ . В последние десятилетия, как альтернатива кислород-ионным электролитам рассматриваются протонные электролиты, поскольку они обладают достаточной проводимостью в среднетемпературном интервале ( $500\text{--}700^\circ\text{C}$ ). Применение протонных электролитов позволит не только понизить рабочую температуру ТОТЭ, но и повысить его эффективность. Перспективными с этой точки зрения являются оксиды со структурой типа перовскита на основе цирконатов щелочноземельных элементов, в том числе цирконата кальция.

В качестве мембраны ТОТЭ применяется, как правило, поликристаллический электролит. Процессы переноса заряда в поликристаллах во многом определяются границами зерен. Известно, что общая проводимость оксидных электролитов значительно (иногда на несколько порядков величины) меньше объемной проводимости из-за высокого сопротивления межзеренных

границ. В настоящее время нет ясности относительно причин высокого межзеренного сопротивления. Существует концепция пространственного разделения заряда на границах зерен, согласно которой в результате сегрегации катионов ядро межзеренных границ оказывается заряженным положительно, а примыкающие к поверхности области, обедненные кислородными вакансиями, заряжены отрицательно; низкая концентрация носителей заряда (кислородных вакансий) в приповерхностной области зерен является причиной высокого сопротивления границ [1–10].

Вместе с тем, существует точка зрения, что причиной высокого межзеренного сопротивления в твердооксидных электролитах является неплотный контакт между зернами, наличие микро и нанопор на межзеренных границах, приводящих к уменьшению эффективной площади для переноса заряда. В этом случае введение легкоплавких добавок, таких как  $\text{CuO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , способствующих спеканию, позволяет получить более плотную керамику и увеличить проводимость [11–14].

Для объяснения высокого межзеренного сопротивления в перовскитоподобных оксидах на основе скандата лантана была предложена модель полукогерентных границ, или „мостиковая“ модель, согласно которой когерентные участки сопряженных атомных плоскостей образуют мостики, по которым осуществляется беспрепятственный перенос заряда из одного зерна в другое [15]. Однако, „мостиковая“ модель не дает объяснения тому обстоятельству, что энергия активации переноса заряда по границам зерен, как правило, существенно превышает энергию активации в объеме зерна.

Таким образом, для понимания механизма межзеренной проводимости необходимы дальнейшие исследования.

Целью настоящей работы стало изучение влияния спекающей добавки  $Al_2O_3$  на электропроводность поликристаллического протонного электролита на основе цирконата кальция,  $CaZr_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-\delta}$  (CZS).

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Синтез и спекание керамики

Порошок  $CaZr_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-\delta}$  (CZS) синтезировали методом сжигания. В качестве прекурсоров использовали  $Ca(NO_3)_2$  (ч. д. а.),  $ZrO(NO_3)_2$  (ч. д. а.),  $Sc_2O_3$  (ОС-99). Нитрат циркония и нитрат кальция растворяли в дистиллированной воде, соединяли с порошком оксида скандия в соотношении, соответствующем  $CaZr_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-\delta}$ , и нагревали до полного растворения оксида скандия. Далее, в полученную смесь вводили топливо (глицин, х. ч.) и комплексообразователь (лимонная кислота, ч. д. а.). Соотношение катионов металлов, глицина и лимонной кислоты составляло 1 : 1 : 0.5. Полученную смесь нагревали до возгорания, после чего проводили синтез при температуре  $1000^\circ C$  (2 h).

В качестве спекающей добавки использовали нанокристаллический порошок  $Al_2O_3$ , синтезированный методом электровзрыва металлической алюминиевой проволоки на воздухе с последующей седиментацией в воде [16]. Порошок содержит смесь  $\gamma$ - и  $\delta$ -модификаций в соотношении 1 : 1, а также около 30% гидроксида алюминия; средний размер зерна в порошке 17 nm, удельная площадь поверхности  $48 \text{ m}^2/\text{g}$  [17].

В синтезированный цирконат кальция вводили порошок  $Al_2O_3$  в количестве 0.1–0.5 wt.%, гомогенизировали смесь, после чего прессовали в таблетки под давлением 130 МПа и спекали при температуре  $1470^\circ C$ . Для удобства будем обозначать исследуемые образцы CZSA- $x$ , где  $x$  — содержание спекающей добавки  $Al_2O_3$  в wt.%. Состав без добавок, CZSA-0, спекали при  $1650^\circ C$ .

Для сравнения была изготовлена крупнозернистая керамика такого же состава без спекающей добавки. Синтез проводили с использованием тех же прекурсоров, но без добавления топлива и комплексообразователя. Раствор прекурсоров упаривали, высушивали и проводили синтез при температуре  $1200^\circ C$  (2 h). Таблетки прессовали, как описано выше, затем спекали при температуре  $1650^\circ C$ . Данный образец будем обозначать CZS2.

### 2.2. Методы аттестации и исследования керамики

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D-Max 2200 (Rigaku, Япония) в  $CuK_{\alpha 1}$ -излучении с монохроматором при комнатной температуре в воздушной среде в интервале углов  $15$ – $85^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  и угловой скоростью сканирования  $1^\circ/\text{мин}$ . Анализ

рентгеновских данных проводили с помощью автоматизированного поиска по базе PDF-2.

Для исследования микроструктуры и элементного состава использовали методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии при помощи микроскопа MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия), оборудованного системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments INCA Energy 350 X-max 80.

Для исследований на микроскопе поверхность образцов шлифовали с использованием алмазных паст зернистостью до  $1/0 \mu\text{m}$  (ТУ-2-037-506-85), после чего проводили термическое травление при температуре  $1200^\circ C$  (2 h) для выявления зеренной структуры.

Измерения импеданса проводили при помощи импедансметра Parstat 2273-SVS (Advanced Measurement Technology Inc., США) в диапазоне частот 0.1–1 MHz в сухом и влажном воздухе при температурах  $350$ – $800^\circ C$ . Влажность задавали циркуляцией воздуха через барботер с контролируемой температурой воды. Сухой воздух получали циркуляцией воздуха через колонку с цеолитами ( $pH_2O = 40 \text{ Pa}$ ). Для измерения импеданса на противоположные поверхности образцов, имеющих форму круглых таблеток, наносили платиновую пасту и припекали при температуре  $1000^\circ C$  в течение 2 h. Обработку годографов импеданса проводили с использованием программы EQUIVCRT [16,17].

## 3. Результаты и обсуждение

По данным рентгенофазового анализа керамических образцов, все составы CZSA- $x$  являются однофазными и имеют ромбическую структуру  $CaZrO_3$  (рис. 1). Различие в технологии синтеза приводит к формированию разной микроструктуры образцов. Так, CZSA-0 имеет размер зерна до 100 nm и относительную плот-

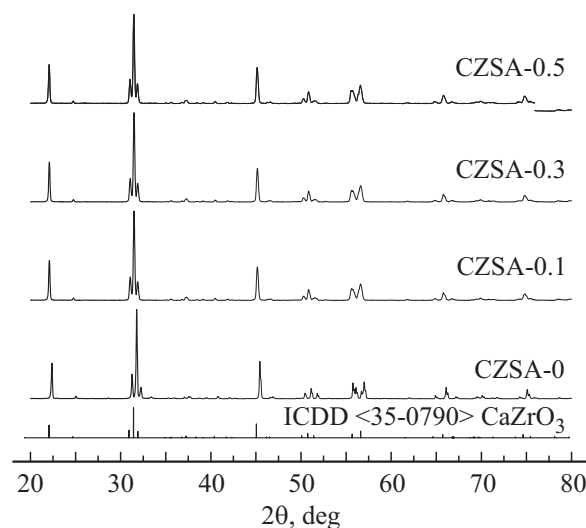
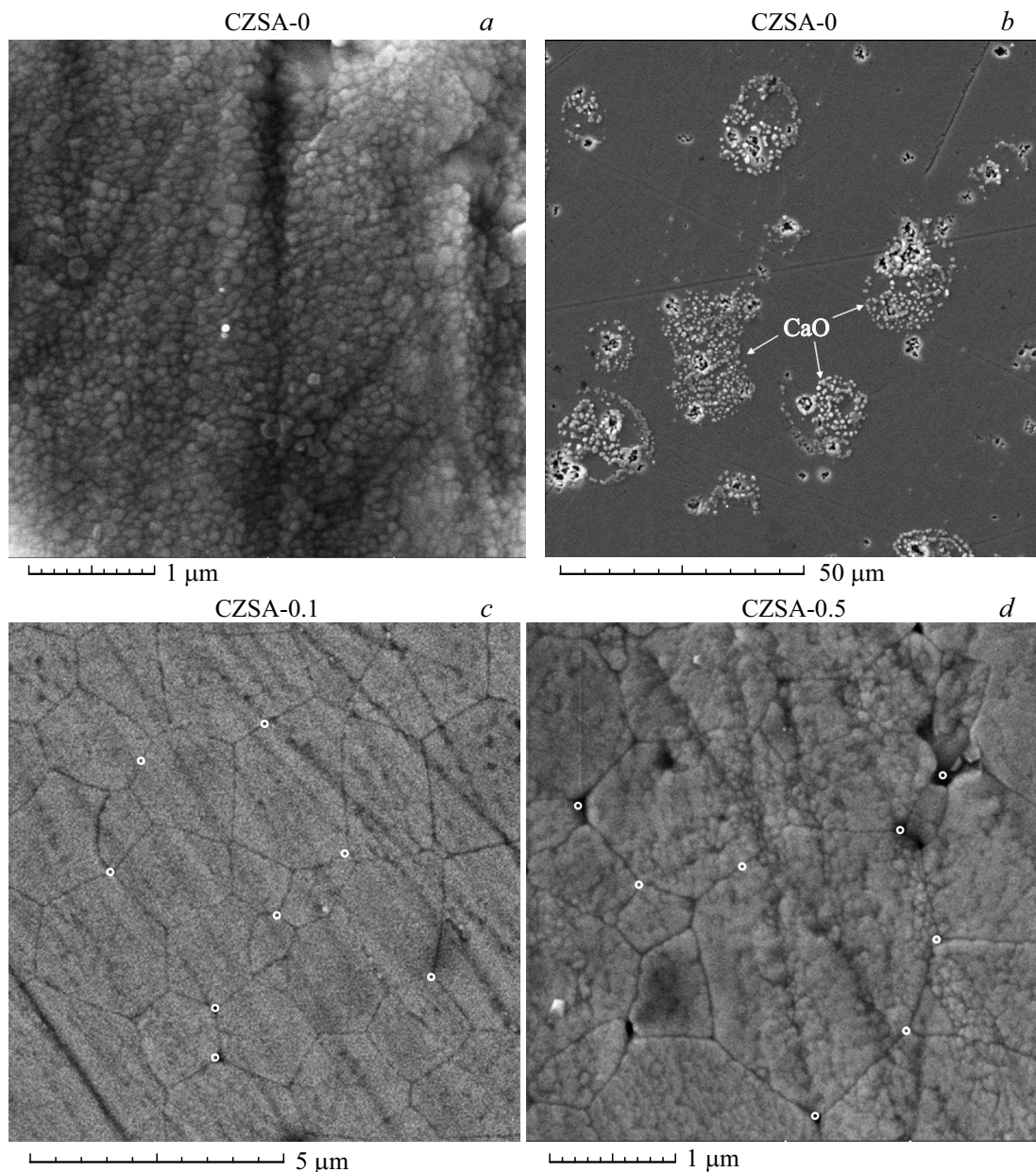


Рис. 1. Дифрактограммы таблеток CZSA- $x$ .



**Рис. 2.** Микрофотографии поверхности керамики, полученной методом сжигания: (a, b) CZSA-0, (c) CZSA-0.1, (d) CZSA-0.5.

ность 86%; в то время как в керамике такого же состава CZS2 размер зерна составляет  $2-3 \mu\text{m}$ , а относительная плотность — 95% (рис. 2, 3). Различия в морфологии, вероятно, обусловлены тем, что высокодисперсный порошок, полученный сжиганием, хуже прессуется, поэтому площадь контакта между частицами невелика, вследствие чего затрудняется рост зерен и снижается плотность керамики.

Одним из способов улучшения спекаемости керамики является введение спекающих добавок. Действие спекающей добавки основано на образовании небольшого количества эвтектического расплава либо твердых растворов с высокой концентрацией дефектов; в обоих случаях ускоряются диффузионные процессы, приводящие

к повышению плотности керамики. При введении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  размер зерна в керамике, полученной методом сжигания, увеличивается до  $1-2 \mu\text{m}$ , плотность керамики возрастает до  $93 \pm 1\%$ .

На отдельных участках поверхности керамики CZSA-0 на фоне основной „серой“ фазы, состав которой, по данным энергодисперсионной спектроскопии, близок к номинальному, можно видеть скопления мелких светлых зерен оксида кальция (рис. 2, b). Данные результаты согласуются с представленными в работе [20], авторы которой исследовали оксиды  $\text{Ca}_{1-x}\text{ZrO}_{3-\delta}$ . В межзеренных стыках стехиометрического по кальцию образца также был обнаружен CaO, который не наблюдался при уменьшении содержания кальция. О поверхностной

сегрегации катионов  $A$  в перовскитах  $ABO_3$  сообщалось также в работах [21–25]; в обзоре [25] сделано заключение о том, что сегрегации способствуют высокая температура и окислительные условия. Таким образом, полученные нами данные, указывающие на поверхностную сегрегацию кальция в CZS, согласуются с результатами для родственных систем.

В образцах с добавками  $Al_2O_3$  алюминий обнаружен в порах, межзеренных стыках и на границах зерен, при этом для данных точек характерна более высокая концентрация кальция, чем в основной фазе. Это обстоятельство указывает на образование алюминатов кальция — двойных оксидов состава  $mCaO \cdot nAl_2O_3$  — вследствие взаимодействия  $Al_2O_3$  с оксидом кальция, имеющимся на поверхности зерен. Согласно фазовой

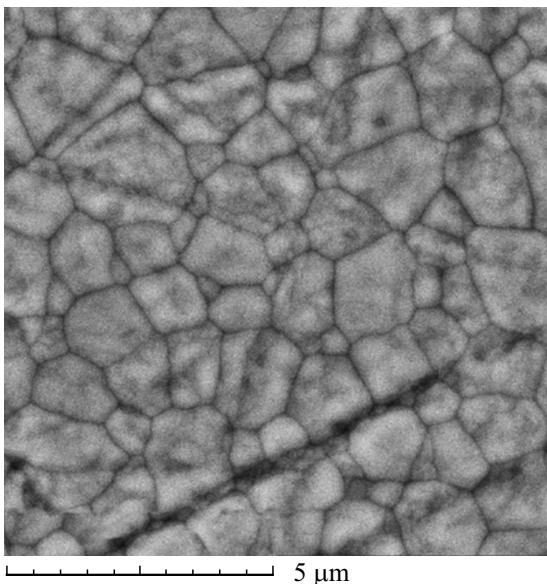


Рис. 3. Микрофотография поверхности керамики CZS2.

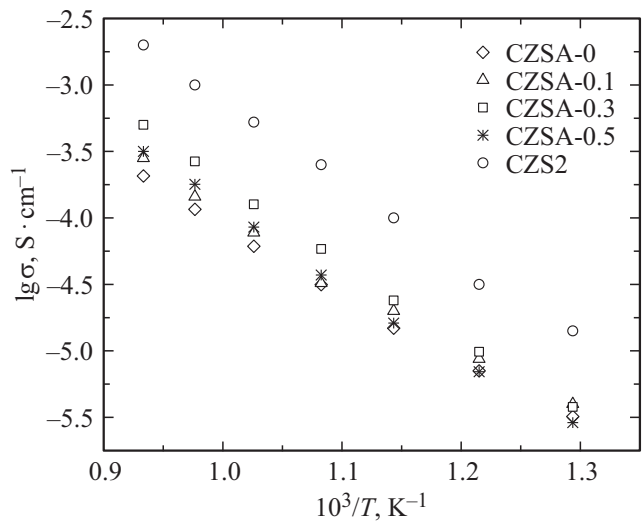


Рис. 5. Температурные зависимости общей проводимости образцов CZSA- $x$  и CZS2 в сухом воздухе ( $p_{H_2O} = 40$  Pa).

диаграмме системы  $CaO-Al_2O_3$ , приведенной в [26], известны пять соединений с разным отношением  $Ca/Al$ .

Проводимость рассчитывали из данных импеданса по формуле:

$$\sigma = L / (R \cdot S), \tag{1}$$

где  $R$  — сопротивление,  $L$  — длина образца (расстояние между электродами),  $S$  — площадь электродов.

Величины общего, объемного и межзеренного сопротивлений определяли из годографов импеданса с использованием программы EQUIVCRT. Типичный годограф импеданса при температуре  $450^\circ C$  представлен на рис. 4,  $a$ ; эквивалентная схема, состоящая из двух последовательно соединенных элементов ( $RQ$ ), где  $R$  — сопротивление,  $Q$  — элемент постоянного угла сдвига фаз, которую использовали для обработки годографов приведена на рис. 4,  $b$ .

Температурные зависимости общей проводимости образцов CZSA- $x$  в координатах Аррениуса близки к линейным (рис. 5). Введение малых добавок оксида алюминия в цирконат кальция, полученный методом сжигания, ведет к увеличению проводимости при температурах выше  $500^\circ C$ , в низкотемпературной области проводимости образцов с добавками оксида алюминия и без добавки близки (рис. 5).

Из рис. 6, на котором представлены изотермы общей проводимости образцов при температурах  $600 - 800^\circ C$ , можно видеть, что введение спекающей добавки в количестве до 0.3 wt.% ведет к увеличению проводимости, при  $x > 0.3$  wt.% проводимость несколько снижается.

Разделение вкладов объема и границ зерен в перенос заряда из данных импеданса оказалось возможным при температурах  $550^\circ C$  и ниже. Анализ изотерм общей, объемной и межзеренной проводимости (рис. 7) показывает, что при введении  $Al_2O_3$  проводимость объема зерен возрастает, а проводимость границ уменьшается.

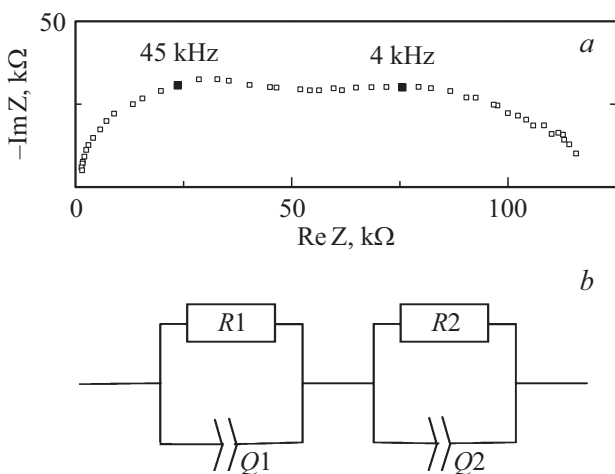
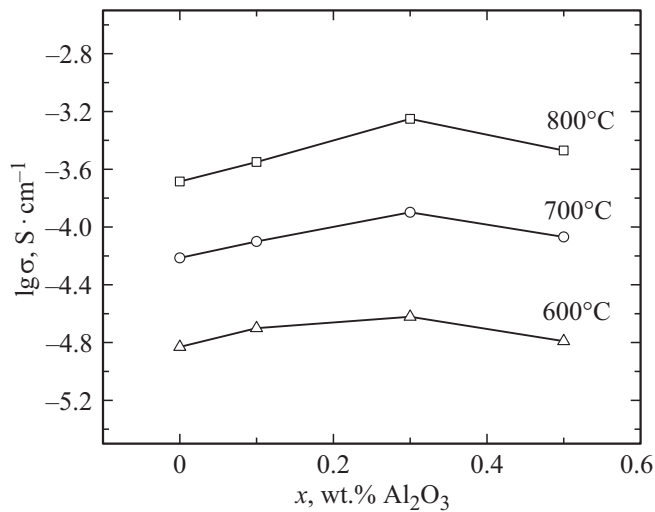


Рис. 4. Годограф импеданса образца CZSA-0.3 при температуре  $450^\circ C$  в сухом воздухе ( $a$ ) и эквивалентная схема, используемая для обработки годографов ( $b$ ).



**Рис. 6.** Зависимости общей проводимости образцов CZSA- $x$  в сухом воздухе ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 40 \text{ Pa}$ ) от содержания спекающей добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

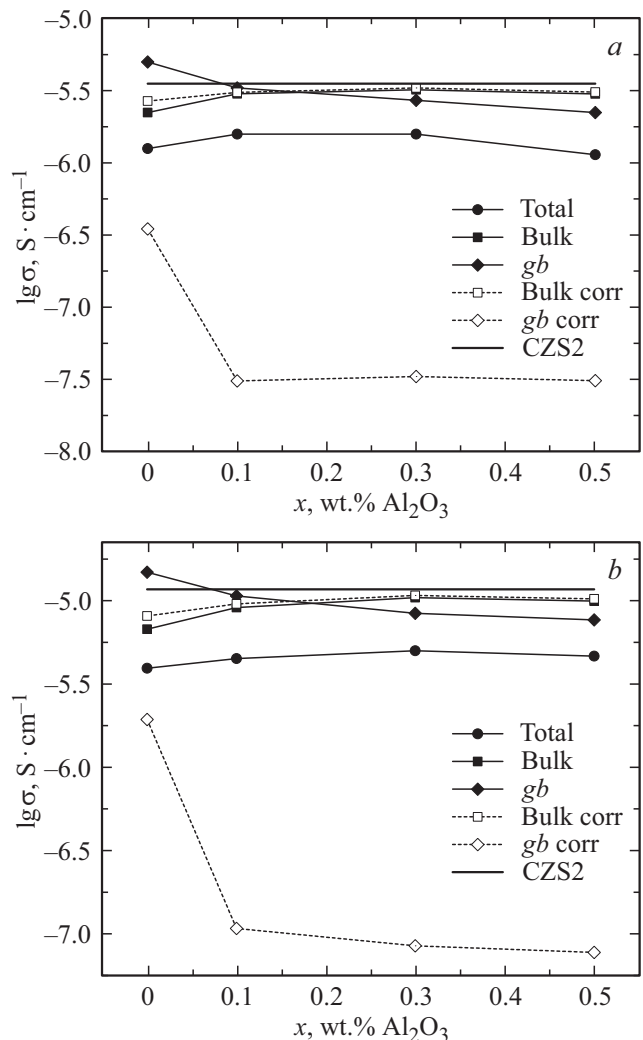
Общая проводимость имеет менее выраженную зависимость от концентрации добавки: она несколько увеличивается при введении добавки до  $x = 0.3 \text{ wt.}\%$ , а затем незначительно снижается. Аналогичные тенденции наблюдаются как в сухом, так и во влажном воздухе (рис. 7).

Следует отметить, что величины проводимости объема и границ зерен, рассчитанные с учетом длины образца и геометрии электродов (величины  $L$  и  $S$  в ур. 1), являются кажущимися; они не учитывают реальную протяженность и площадь сечения межзеренных границ. Очевидно, что с уменьшением зерна доля межзеренных границ в общем объеме возрастает, а доля объема зерен снижается; в нанозернистой керамике доли объема и границ становятся соизмеримыми. Это обстоятельство следует учитывать при определении истинных проводимостей объема и границ зерен керамики.

С точки зрения концепции пространственного разделения заряда на границах толщина граничного слоя зависит от дебаевской длины [2,5]. В твердооксидных электролитах толщина граничного слоя составляет несколько нанометров —  $\sim 5 \text{ nm}$  для оксида циркония, допированного иттрием [9],  $\sim 4 \text{ nm}$  для оксида церия, допированного гадолинием [10]. В первом приближении можно полагать, что толщина границы не зависит от размера зерна. Если диаметр зерна составляет  $100 \text{ nm}$  (как в керамике CZSA-0), а толщина граничной области  $5 \text{ nm}$ , то объем граничного слоя можно рассчитать как разность объемов кубиков со стороной  $100$  и  $90 \text{ nm}$ . Расчет показывает, что объем граничного слоя составляет 27% объема керамики, толщина границ — 10% длины образца, а площадь сечения объемной области зерна  $\sim 81\%$  сечения образца. Для керамики с размером зерна порядка  $1 \mu\text{m}$  и более объемная область зерен практически равна общему объему, поэтому истинная проводимость объема близка к

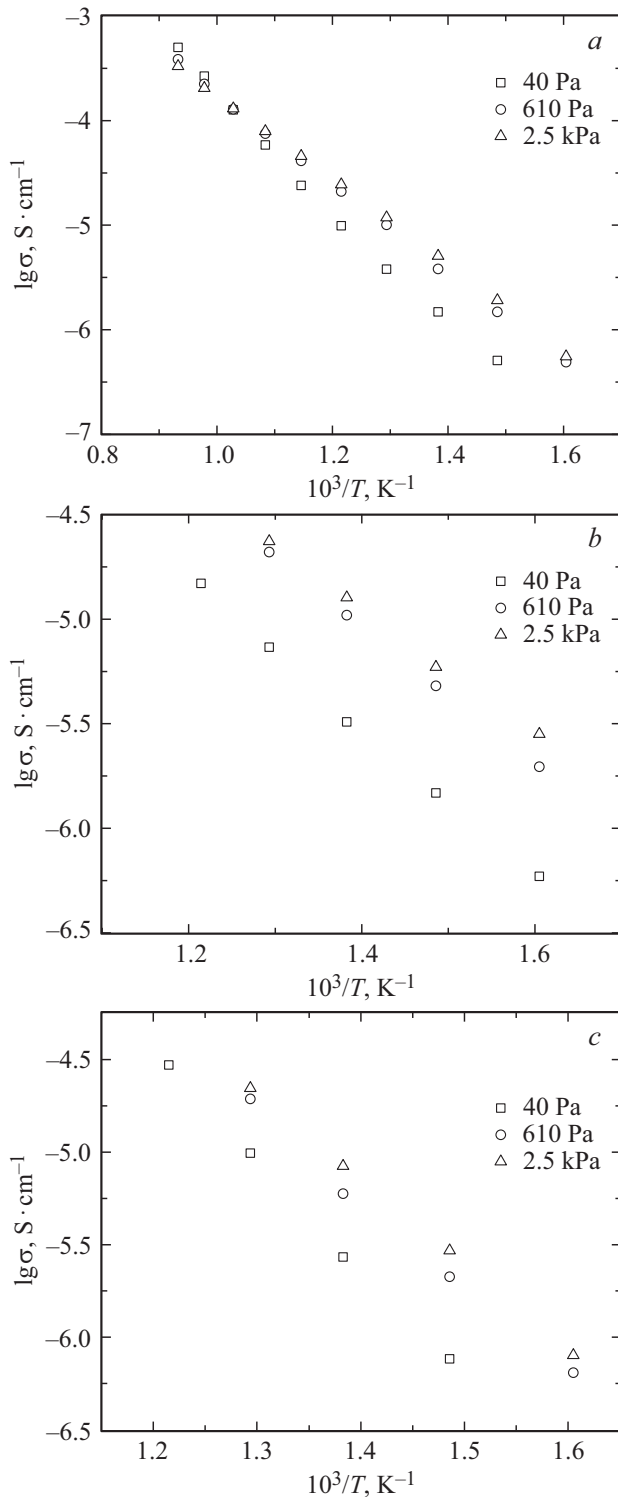
кажущейся, а толщина межзеренных границ составляет менее 1% длины образца. Следует отметить, что приведенная оценка не учитывает распределение зерен по размерам, пористость и другие дефекты, тем не менее, она позволяет приближенно учесть геометрический фактор при расчете проводимости объема и границ зерен.

Истинные проводимости объема и границ зерен керамики CZSA- $x$ , рассчитанные в предположении, что на перенос заряда оказывают влияние только поперечные межзеренные границы (по отношению к направлению внешнего поля), представлены на рис. 7 штриховыми линиями. Можно видеть, что истинная проводимость объема, в отличие от кажущейся, практически не зависит от содержания добавки и близка к проводимости объема зерен крупнозернистой керамики CZS2. Следовательно, введение малых добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не влияет на перенос



**Рис. 7.** Зависимости общей (total), объемной (bulk) и межзеренной (gb) проводимостей образцов CZSA- $x$  от содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : (a) в сухом ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 40 \text{ Pa}$ ) и (b) влажном ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.5 \text{ kPa}$ ) воздухе при температуре  $450^\circ\text{C}$ . Сплошные линии соответствуют кажущейся проводимости, штриховые — истинной (объяснение в тексте).

заряда в объеме зерна, и можно полагать, что катионы алюминия не растворяются в кристаллической решетке цирконата кальция, а изменение кажущейся проводимости объема зерен связано с изменением микроструктуры керамики.



**Рис. 8.** Температурные зависимости общей (а), объемной (б) и межзеренной (с) проводимости образцов CZSA-0.3 при разной влажности воздуха.

Истинная проводимость межзеренных границ снижается более резко при введении 0.1 wt.%  $Al_2O_3$  по сравнению с кажущейся проводимостью границ, при дальнейшем увеличении содержания добавки практически не изменяется (рис. 7). Уменьшение истинной проводимости границ при введении спекающей добавки  $Al_2O_3$  может быть обусловлено образованием низкопроводящих алюминатов кальция. Так, проводимость одного из алюминатов,  $CaAl_2O_4$ , при температуре  $500^\circ C$  имеет порядок  $10^{-12} S/cm$  (по данным работы [27]).

Таким образом, на сопротивление границ зерен в керамике CZS при введении  $Al_2O_3$  по оказывают влияние два фактора — увеличение размера зерна и образование алюминатов кальция. Снижение проводимости границ, связанное с образованием алюминатов, компенсируется уменьшением числа межзеренных границ.

Анализ данных по общей проводимости, представленных на рис. 5–7, и плотности образцов показывает, что оптимальное для улучшения спекаемости и увеличения проводимости CZS содержание  $Al_2O_3$  составляет 0.3 wt.%.

Как следует из рис. 8, на котором представлены температурные зависимости общей проводимости, а также проводимости объема и границ зерен образца CZSA-0.3 при разной влажности воздуха, с увеличением влажности проводимость возрастает. Это указывает на протонный характер переноса заряда во влажной атмосфере как в объеме зерен, так и на межзеренных границах электролита: благодаря наличию вакантных позиций кислорода, молекулы воды растворяются в решетке перовскита с образованием протонных дефектов, как описано, например, в работе [28], что обуславливает возникновение протонной проводимости в цирконате кальция.

Энергия активации проводимости объема зерен керамики CZSA-0.3 в сухом ( $pH_2O = 40 Pa$ ) и влажном ( $pH_2O = 2.5 kPa$ ) воздухе составляет соответственно 70 и 60 kJ/mol, а проводимости границ зерен — 110 и 90 kJ/mol. Полученные значения близки к соответствующим энергиям активации объемной (0.85 eV, или 82 kJ/mol) и межзеренной (1.20 eV, или 116 kJ/mol) проводимости  $CaZrO_3$  в сухом воздухе, приведенным в работе [20].

#### 4. Заключение

Показано, что введение спекающей добавки  $Al_2O_3$  позволяет получать плотную керамику CZS методом сжигания при сравнительно низкой температуре ( $1470^\circ C$ ). Добавка 0.1–0.5 wt.%  $Al_2O_3$  приводит увеличению размера зерна керамики от 100 nm до 1–2  $\mu m$ . Оптимальное для улучшения спекаемости и увеличения проводимости CZS содержание  $Al_2O_3$  составляет 0.3 wt.%.

Установлено, что при введении  $Al_2O_3$  на границах зерен керамики CZS образуются алюминаты кальция.

Введение  $Al_2O_3$  приводит к уменьшению истинной проводимости границ зерен и практически не влияет на проводимость объема зерен электролита. Снижение межзеренной проводимости, обусловленное образованием низкопроводящих алюминатов кальция, в значительной степени компенсируется увеличением размера зерна и уменьшением числа межзеренных границ в керамике.

С увеличением влажности воздуха проводимость объема и границ зерен возрастает, что указывает на протонный характер переноса заряда как в объеме зерен, так и на межзеренных границах электролита. Энергия активации проводимости объема зерен керамики CZSA-0.3 в сухом ( $p_{H_2O} = 40$  Па) и влажном ( $p_{H_2O} = 2.5$  кПа) воздухе составляет соответственно 70 и 60 кДж/моль, а проводимости границ зерен — 110 и 90 кДж/моль.

### Благодарности

Исследования методами СЭМ и РФА проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования „Состав вещества“ Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Авторы признательны Б.Д. Антонову за проведение рентгеновских исследований.

### Финансирование работы

Исследования выполнены при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Уральского отделения РАН (проект № 18-10-3-42).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S. Kim, J. Maier. *J. Electrochem. Soc.* **149**, J73 (2002).
- [2] J. Wang, H. Conrad. *J. Mater. Sci.* **49**, 6074 (2014).
- [3] C. Kjøseth, H. Fjeld, Ø. Prytz, P.I. Dahl, C. Estournès, R. Haugsrud, T. Norby. *Solid State Ionics* **181**, 268 (2010).
- [4] X. Guo, S. Mi, R. Waser. *Electrochem. Solid-State Lett.* **8**, J1 (2005).
- [5] X. Guo, Y. Ding. *J. Electrochem. Soc.* **151**, J1 (2004).
- [6] M. Shirpour, R. Merkle, J. Maier. *Solid State Ionics* **225**, 304 (2012).
- [7] J. Tong, A. Subramanian, H. Guthrey, D. Clark, B.P. Gorman, R.O. Hayre. *Solid State Ionics* **211**, 26 (2012).
- [8] V. Ivanov, S. Shkerin, A. Rempel, V. Khrustov, A. Lipilin, A. Nikonov. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 7411 (2010).
- [9] Y. Lin, S. Fang, D. Su, K.S. Brinkman, F. Chen. *Nature Commun.* **6**, 6824 (2015).
- [10] X. Guo, J. Maier. *J. Electrochem. Soc.* **148**, E121 (2001).
- [11] Yu.V. Lyagaeva, G.K. Vdovin, I.V. Nikolaenko, D.A. Medvedev, A.K. Demin. *Semiconductors* **50**, 839 (2016).
- [12] Y. Zheng, M. Zhou, L. Ge, S. Li, H. Chen, L. Guo. *J. Alloys Compd.* **509**, 546 (2011).
- [13] D. Xu, X. Liu, S. Xu, D. Yan, L. Pei, C. Zhu, D. Wang, W. Su. *Solid State Ionics* **192**, 510 (2011).
- [14] V. Gil, J. Tartaj, C. Moure, P. Duran. *Ceram. Int.* **33**, 471 (2007).
- [15] А.В. Кузьмин, А.Ю. Строева, В.П. Горелов, Ю.В. Новикова, А.С. Лесничёва, А.С. Фарленков, А.В. Ходимчук. *АЭЭ* **28–30**, 54 (2017).
- [16] I.V. Bektov, Yu.A. Kotov, A.M. Murzakaev, O.V. Samatov, V.P. Volkov, R. Bohme, G. Schumacher. *Mater. Sci. Forum* **225–227**, 913 (1995).
- [17] С.В. Горбунов, А.Ф. Зацепин, В.А. Пустоваров, С.О. Чолах, В.Ю. Яковлев. *ФТТ* **47**, 4, 708 (2005).
- [18] B. Boukamp. *Solid State Ionics* **18–19**, 136 (1986).
- [19] B. Boukamp. *Solid State Ionics* **20**, 31 (1986).
- [20] S.C. Hwang, G.M. Choi. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 12, 2609 (2005).
- [21] D. Neagu, G. Tsekouras, D.N. Miller, H. Menard, J.T.S. Irvine. *Nature Chem.* **5**, 11, 916 (2013).
- [22] I.C. Fullarton, J.P. Jacobs, H.E. van Benthem, J.A. Kilner, H.H. Brongersma, P.J. Scanlon, B.C.H. Steele. *Ionics* **1**, 51 (1995).
- [23] H. Téllez, J. Druce, J.A. Kilnerac, T. Ishihara. *Faraday Discuss* **182**, 145 (2015).
- [24] H. Téllez, J. Druce, Y. Ju, J. Kilner, T. Ishihara. *Int. J. Hydrog. Energy* **39**, 20856 (2014).
- [25] Y. Li, W. Zhang, Y. Zheng, J. Chen, B. Yu, Y. Chen, M. Liu. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 6345 (2017).
- [26] D.E. Macphree, E.E. Lachowski. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Butterworth-Heinemann / Ed. P.C. Hewlett, Oxford, Burlington (2003). P. 95–129.
- [27] A.M. Hoefsloot, P.H.F. Thijssen, R. Metselaar. *Silicat. Industr.* **3–4**, 35 (1985).
- [28] K.D. Kreuer. *Solid State Ionics* **97**, 1 (1997).

Редактор Д.В. Жуманов