

03,10

Влияние влажности на электроперенос протонпроводящих перовскитов $AZr_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-\alpha}$ ($A = Ca, Sr, Ba$) в окислительной атмосфере

© В.Б. Балакирева¹, В.П. Горелов¹, Л.А. Дунюшкина¹, 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: balakireva@ihite.uran.ru

(Поступила в Редакцию 25 октября 2018 г.

В окончательной редакции 7 ноября 2018 г.

Принята к публикации 7 ноября 2018 г.)

Проведены сравнительные исследования общей, объемной и межзеренной проводимости протонпроводящих цирконатов $AZr_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-\alpha}$, где $A = Ca, Sr, Ba$ в атмосфере воздуха разной влажности. Измерения проведены двумя методами: четырехзондовым на постоянном токе (600–900°C) и методом импеданса (30–800°C). Изучено влияние влажности атмосферы ($p_{H_2O} = 0.04, 0.61$ и 2.5 kPa) на общую, объемную и межзеренную проводимости AZS. При пониженных температурах отмечено сильное влияние влажности на проводимость CaZS и BaZS, указывающее на вероятный перенос гидроксония.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Уральского отделения РАН (проект № 18–10–3–42), а также при частичной поддержке Программы развития УрФУ (постановление 211 правительства Российской Федерации № 02.А03.21.0006 от 27 августа 2013 г.).

DOI: 10.21883/FTT.2019.04.47406.266

1. Введение

Акцепторно допированные перовскиты $AB_{1-x}M_{3+x}O_{3-\alpha}$, где $A = Ca, Sr, Ba$; $B = Ce, Zr, Hf$; $M = In$, р.з.э. R^{3+} обладают высокотемпературной протонной проводимостью, которая возникает вследствие растворения в них водяного пара по реакции с участием кислородных вакансий [1–9]. Самую высокую химическую устойчивость к воздействию водяного пара и CO_2 имеют цирконаты и они активно изучаются в качестве потенциальных протонных твердых электролитов для применения в различных электрохимических устройствах — топливных элементах, сенсорах, электролизерах и т.д. Однако проводимость поликристаллических оксидных протонных электролитов, в том числе и цирконатов $AZr_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$, сильно зависит от границ зерен, сопротивление которых может на порядки превосходить сопротивление объема зерен и проблема интерфейсного переноса является одной из важнейших для данных материалов. Объемная проводимость, в отличие от межзеренной, характеризует собственно материал проводника, поэтому слабо зависит от технологических параметров; ее свойства важны для теории протонного переноса в оксидах.

Цель данной работы заключалась в сравнительном исследовании общей, объемной и межзеренной проводимостей цирконатов $AZr_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-\alpha}$, где $A = Ca, Sr, Ba$ (далее CaZS, SrZS, BaZS) в атмосфере воздуха в зависимости от температуры и p_{H_2O} и оценке влияния влажности и природы А-катиона на проводимость.

2. Методика эксперимента

2.1. Изготовление образцов

Керамические образцы изготовлены методом твердофазного синтеза. Исходными материалами служили: ZrO_2 , $SrCO_3$ и $BaCO_3$ (все квалиф. „ос.ч“), а также $ScO_{1.5}$ (ОС-99) и $CaCO_3$ (спектрально чистый). Исходные реактивы смешивали в необходимых пропорциях в ступке из стабилизированного ZrO_2 и, после предварительного синтеза при 1150°C (1 h) и перетиранья, прессовали образцы, которые затем спекали на воздухе при 1650°C (2 h).

РФА выполнен на дифрактометре Rigaku Dmax 2200 в $CuK\alpha$ -излучении. Анализ результатов проводили с использованием базы данных JCPDS.

Микроструктуру керамических образцов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) при помощи электронного микроскопа MIRA 3 LMU (Tescan).

2.2. Методика измерения электропроводности

Измерения электропроводности проведены двумя методами: автоматизированным четырехзондовым методом на постоянном токе в интервале температур 600–900°C и методом импедансной спектроскопии ($0.1–10^6$ Hz) с использованием импедансметра Parstat 2273 (USA) в температурном интервале 130–800°C на образцах с платиновыми электродами. Электроды наносили методом

окрашивания, припекали при 1000°C (1 h) и активировали оксидом празеодима. Измерения обоими методами проводили на одних и тех же образцах. Измерения температурных зависимостей электропроводности на постоянном токе проводили через 10°C с выдержкой 1 h при каждой температуре, начиная с температуры 900°C , при которой образцы выдерживали сутки. В случае импедансной спектроскопии длительность выдержек после изменения внешних параметров (температура, pH_2O) составляла 1–3 суток.

Влажность воздуха ($\text{pH}_2\text{O} = 0.61$ и 2.5 kPa) задавали циркуляцией его через барботеры с контролируемой температурой воды (0°C и 24°C). Сухую атмосферу создавали циркуляцией воздуха через колонку с цеолитами (остаточное $\text{pH}_2\text{O} \approx 0.04$ kPa; гигрометр „Байкал-3М“).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Результаты синтеза

По данным РФА все образцы были однофазными (рис. 1). Образцы CaZrS и SrZrS имели структу-

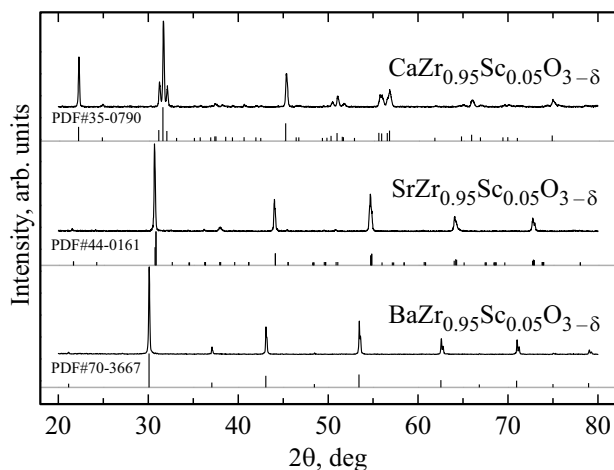


Рис. 1. Дифрактограммы керамических образцов $\text{AZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

ру орторомбического перовскита с параметрами (nm), соответственно, $a = 5.7506$, $b = 8.0265$, $c = 5.5961$ и $a = 5.8073$, $b = 8.1862$, $c = 5.7924$. Цирконат бария BZS имел структуру кубического перовскита с параметром $a = 4.1963$. Плотность образцов составляла 92–95% от теоретической.

Микрофотографии показывают (рис. 2), что в целом размер зерен увеличивается с уменьшением радиуса A -катиона и самые крупные зерна (более $2\ \mu\text{m}$) наблюдаются в образцах цирконата кальция CaZrS , а самые мелкие (0.2 – $0.5\ \mu\text{m}$) — в образцах цирконата бария BaZrS . В цирконате стронция SrZrS наблюдается смесь мелких (0.1 – $0.2\ \mu\text{m}$) и крупных (0.5 – $1\ \mu\text{m}$) зерен. На микрофотографиях CaZrS видно, что крупные зерна имеют свою внутреннюю зернистость. Это видно и на крупных зернах SrZrS , но менее отчетливо. Наличие такой микроструктуры зерен у образцов CaZrS и SrZrS указывает, что при нагреве-охлаждении в процессе обжига образцы испытывали фазовые превращения. Действительно, цирконат бария имея кубическую структуру, не испытывает фазовых переходов вплоть до температуры плавления и у образцов BaZrS наблюдается однородная зернистость. Орторомбические цирконаты кальция и стронция при нагреве переходят в более симметричные структуры [10] и для образцов CaZrS и SrZrS наблюдается сложная внутренняя зернистость. Увеличение размера зерен при уменьшении радиуса A -катиона обусловлено более высокой подвижностью катионов меньшего размера.

3.2. Температурные зависимости общей проводимости, четырехзондовый метод на постоянном токе

В цирконатах AZrS , акцепторно допированных Sc^{3+} , возникает кислородные вакансии $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ и во влажной окислительной атмосфере будут протекать две квазихимические реакции с их участием: реакция с водяным паром (1) и реакция с кислородом газовой фазы (2). Эти реакции поставляют в оксид, соответственно, про-

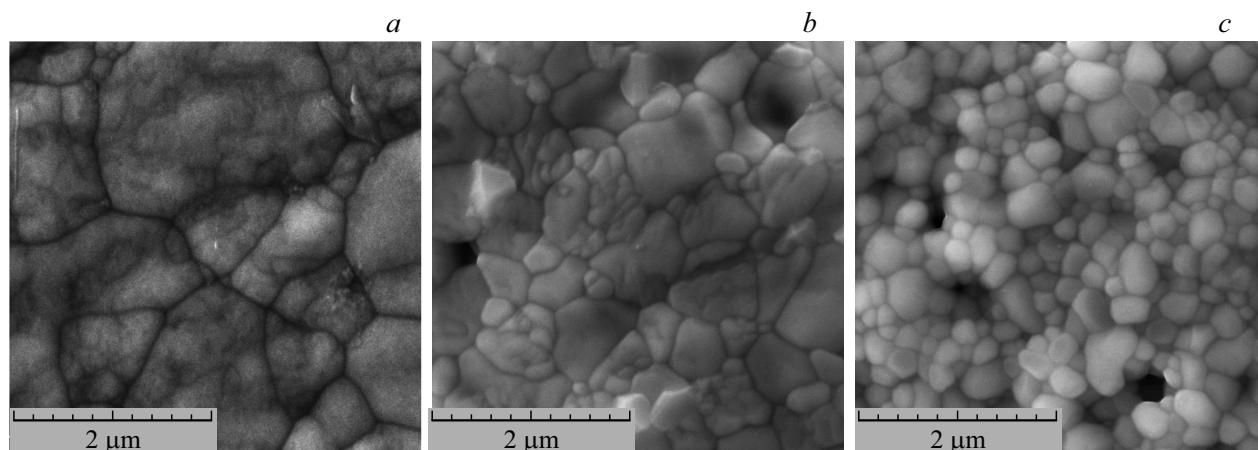


Рис. 2. Микрофотографии поверхности керамических образцов $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ (a), $\text{SrZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ (b), $\text{BaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ (c).

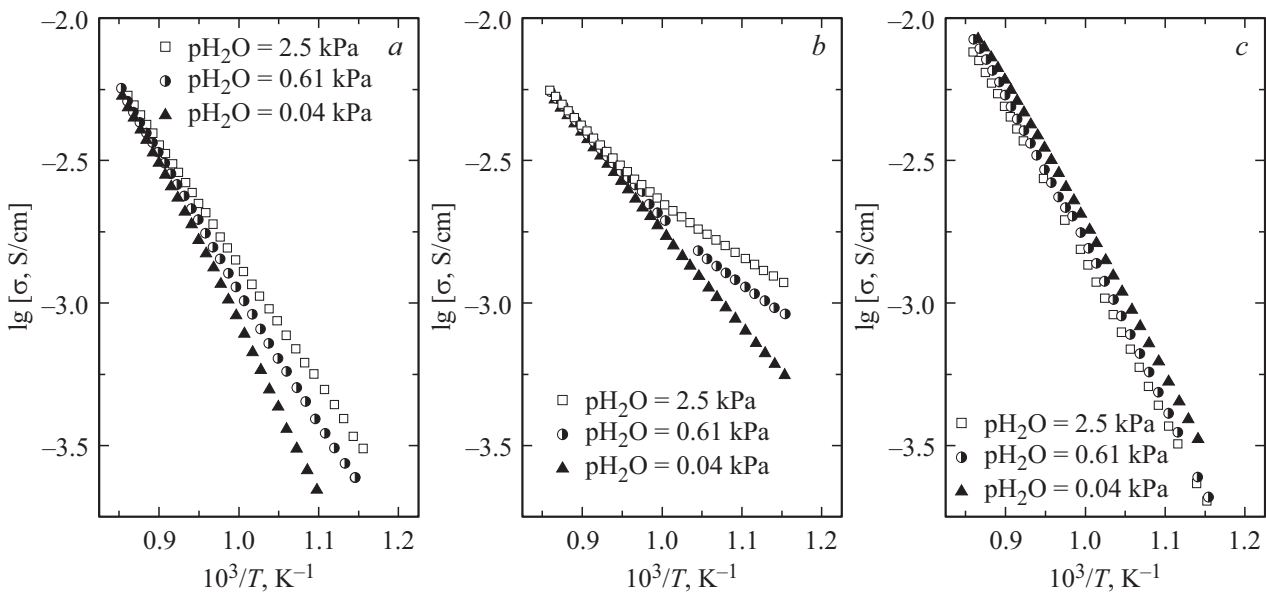
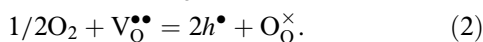
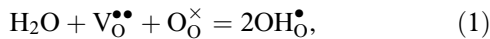


Рис. 3. Температурные зависимости общей проводимости образцов $CaZr_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-\alpha}$ (a), $SrZr_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-\alpha}$ (b), $BaZr_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-\alpha}$ (c), измеренные четырехзондовым методом на постоянном токе при различных p_{H_2O} .

тоны OH_O^\bullet , локализованные на ионах кислорода O_O^\times , и дырки h^\bullet



В соответствии с законом действующих масс, концентрации протонов и дырок описываются выражениями (3) и (4)

$$[OH_O^\bullet] = (K_1[V_O^{\bullet\bullet}][O_O^\times])^{1/2}p_{H_2O}^{1/2}, \quad (3)$$

$$p = (K_2[V_O^{\bullet\bullet}]/[O_O^\times])^{1/2}p_{O_2}^{1/4}, \quad (4)$$

где K_1 и K_2 — константы равновесия реакций (1) и (2) соответственно.

Реакции (1) и (2) не являются независимыми, так как концентрации дырок, протонов и вакансий связаны условием электронейтральности

$$p + [H_i^\bullet] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] = [Sc'_{Zr}]. \quad (5)$$

Поэтому растворение водяного пара в AZS, уменьшая концентрацию вакансий, уменьшает и концентрацию дырок.

Измерения общей электропроводности образцов цирконатов четырехзондовым методом на постоянном токе, проведенные в интервале 600–900°C при трех влажностях воздуха ($p_{H_2O} = 0.04, 0.61$ и 2.5 kPa), показали, что проводимости цирконатов CaZS и SrZS увеличиваются с увеличением влажности воздуха (рис. 3), проводимость BaZS в этом интервале температур слабо меняется при возрастании влажности воздуха.

Температурные зависимости электропроводности CaZS и SrZS в области высоких температур (900°C) сходятся практически в одну точку при разной влажности (рис. 3). По данным [11], измерения на монокристаллах $SrZr_{0.95}Sc_{0.05}O_3$ в сухом и влажном воздухе также продемонстрировали совпадение проводи-

мостей при высоких температурах. Это говорит о малой растворимости водяного пара при высокой температуре, вследствие чего влажность почти не влияет на проводимость исследуемых оксидов в этой области.

Общая длительность выдержек при 900°C составила 72 h и совпадение значений проводимости при этой температуре в трех экспериментах указывает на стабильность CaZS и SrZS в данных условиях. Однако проводимость образца BaZS за это время в этих же условиях закономерно уменьшилась приблизительно на 10% (рис. 3).

Величина протонной проводимости зависит от природы катионов A и B, а также от природы и концентрации допанта. В работе [12] авторы сравнили проводимости четырех перовскитов $CaHfO_3, BaZrO_3, SrCeO_3$

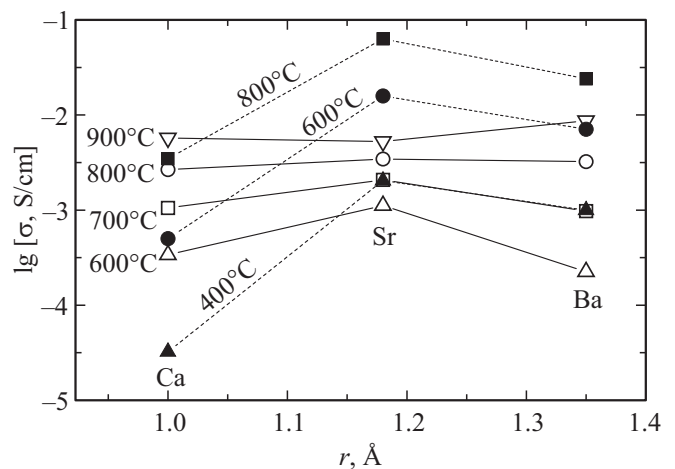


Рис. 4. Зависимости общей (постоянный ток, открытые точки) и объемной (импеданс, закрытые точки) проводимости от радиуса A-катиона при $p_{H_2O} = 2.5$ kPa.

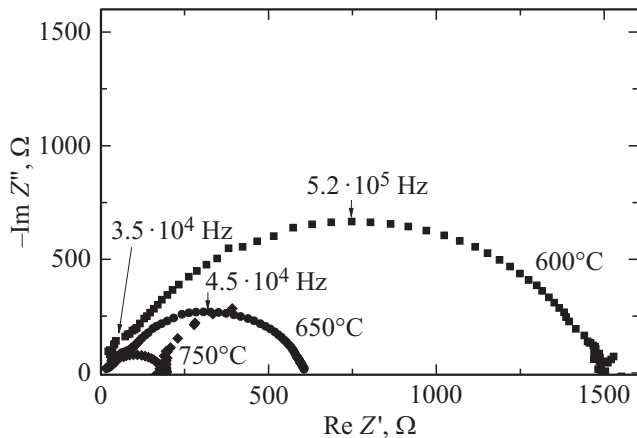


Рис. 5. Спектры электрохимического импеданса керамики $\text{BaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ при различных температурах.

и BaCeO_3 , допированных в *B*-подрешетке 5 at% Yb, и нашли, что в этом ряду с увеличением размера элементарной ячейки протонная проводимость возрастает, а ее энергия активации уменьшается от 0.78 до 0.30 eV.

В нашем случае сравнение общих проводимостей AZS при одинаковых *B*-катионах и допанте показывает, что закономерного влияния радиуса *A*-катиона (соответственно, удельного объема решетки на формульную единицу) на общую проводимость не наблюдается

(рис. 4). При 800°C в атмосфере влажного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.5 \text{ kPa}$) общие проводимости цирконатов AZS, измеренные 4-х зондовым методом, приблизительно одинаковы, а при более низких температурах, когда протонная проводимость становится преобладающей, максимальную проводимость имеет SrZS, что обусловлено меньшей энергией активации этого материала. Авторы работы [13] при исследовании методом импеданса общих протонных проводимостей цирконатов $\text{AZr}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), в водородной атмосфере, наблюдали такую же закономерность: максимальная проводимость наблюдалась у цирконата стронция, минимальная — у цирконата кальция.

Указанные общие проводимости являются преимущественно межзеренными, следовательно, зависят от технологических факторов и выводы о влиянии природы катионов неоднозначны. Поэтому больший интерес с точки зрения теории переноса протонов в оксидах представляет раздельное сравнение объемных и межзеренных проводимостей, которые были определены нами методом импеданса.

3.3. Объемные и межзеренные проводимости AZS

Измеренные нами годографы импеданса образцов AZS (рис. 5) не всегда представляли собой идеальные полуокружности, тем не менее, удалось выделить объемные

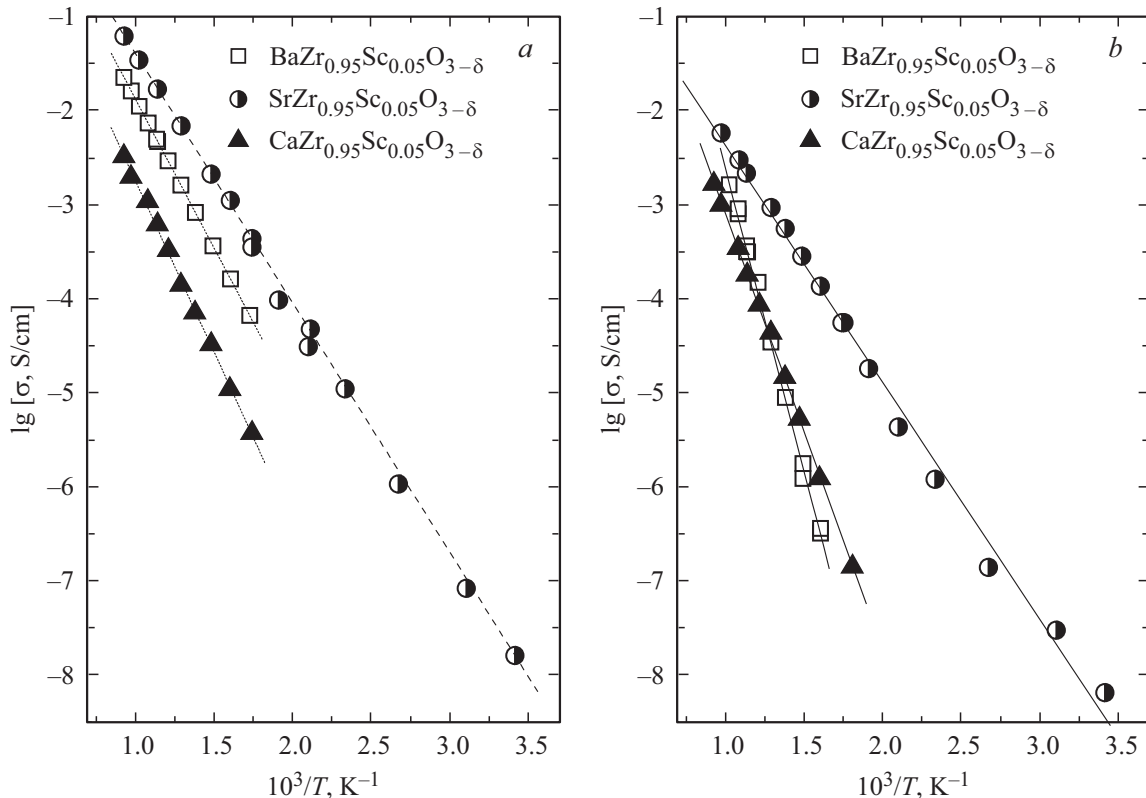


Рис. 6. Температурные зависимости объемной (а) и межзеренной (б) проводимости $\text{AZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.5 \text{ kPa}$.

и межзеренные составляющие и, кроме того, измерить проводимости до существенно более низких температур, чем четырехзондовым методом на постоянном токе.

Полученные температурные зависимости объемной и межзеренной проводимостей в аррениусовских координатах могут быть аппроксимированы прямыми линиями (рис. 6), при этом объемная проводимость для всех цирконатов выше зернограничной, следовательно, общая проводимость исследуемых материалов зависит в основном от проводимости границ зерен.

Наибольшей объемной проводимостью обладает SrZS, наименьшей — CaZS (рис. 4 и 6). Величины объемных проводимостей SrZS и BaZS близки между собой, в то время как проводимость CaZS существенно ниже, отличаясь от них на 1.5–2 порядка при 400°C (рис. 4). Как и в случае общей проводимости, закономерного влияния радиуса А-катиона (соответственно, объема решетки) на объемную проводимость AZS не наблюдается.

Самую высокую межзеренную проводимость также имеет цирконат стронция SrZS. Аналогичные проводимости CaZS и BaZS имеют существенно более низкие величины (рис. 6, b). При этом энергии активации межзеренных проводимостей (E_{gb}) CaZS и BaZS имеют более высокие значения (рис. 7), чем энергии активации объемных проводимостей (E_b), что обуславливает уменьшение вклада межзеренных проводимостей в общую проводимость при понижении температуры. Но для SrZS энергии активации E_{gb} и E_b практически одинаковы, соответственно, 0.62 ± 0.02 eV и 0.58 ± 0.02 eV при $pH_2O = 2.5$ kPa (рис. 7), тем не менее и для SZS межзеренная проводимость значительно ниже объемной (рис. 4).

Такое разное поведение межзеренной проводимости в родственных материалах AZS может быть объяснено мостиковой моделью, когда носители тока могут пересечь границы зерен без дополнительных затруднений только в некоторых местах. Если опираться на реальное строение межзеренных границ в поликристаллах [14], то мостиковая модель будет соответствовать полукогерентным границам зерен, то есть таким границам, когда только часть атомных плоскостей решетки одного зерна продолжается в решетке другого зерна (когерентная часть границы). В керамике полукогерентные границы наблюдаются для зерен с высокоугловыми границами, которые в основном и реализуются после спекания. Прочие атомные плоскости не имеют продолжения в кристаллах соседнего зерна, образуя на границе ансамбли дислокаций [14]. Кроме дислокаций, на этой части границы (некогерентная часть) концентрируются и другие сложные дефекты, включая нанопоры, а также примеси. Поэтому межзеренная структура и межзеренная проводимость существенно зависят от предыстории образцов (способа получения, чистоты реактивов, температуры спекания), в отличие от объемной проводимости, которая от предыстории и технологических параметров зависит слабо.

Ясно, что перенос заряда по когерентной части границы будут происходить практически с той же энергией

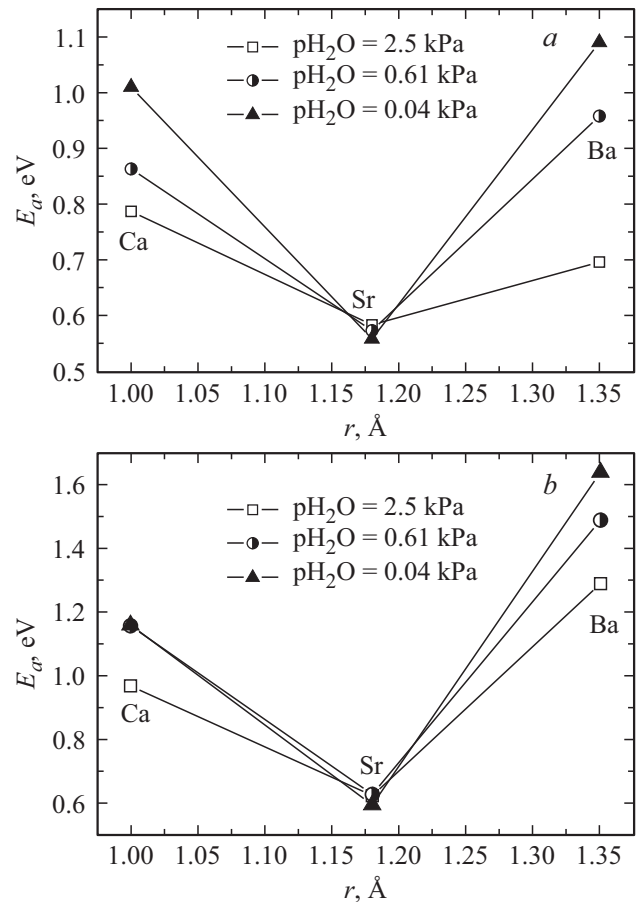


Рис. 7. Зависимости эффективной энергии активации объемной (a) и межзеренной (b) проводимости $AZr_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-\alpha}$ ($A = Ca, Sr, Ba$) от ионного радиуса А-катиона при различных pH_2O .

активации, что и в объеме зерна. Перенос заряда по некогерентной части границы также будет иметь место, но с другой энергией активации. Результирующая энергия активации проводимости межзеренной границы будет определяться соотношением ее когерентной и некогерентной частей.

Мостиковая модель была предложена нами для объяснения проводимости протонных электролитов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\alpha}$ [15].

3.4. Влияние влажности воздуха на проводимость AZS

Измерения объемных и межзеренных проводимостей AZS в зависимости от влажности воздуха в широком интервале pH_2O (0.04–2.5 kPa) показали, что в логарифмических координатах $\lg \sigma = f(\lg(pH_2O))$ эти зависимости можно аппроксимировать прямыми линиями, как это видно на примере CaZS (рис. 8).

Растворимость водяного пара, следовательно, и концентрация протонов в оксидах AZS, зависят от температуры, увеличиваясь с ее понижением, поэтому измеряемые энергии активации протонной и дырочной

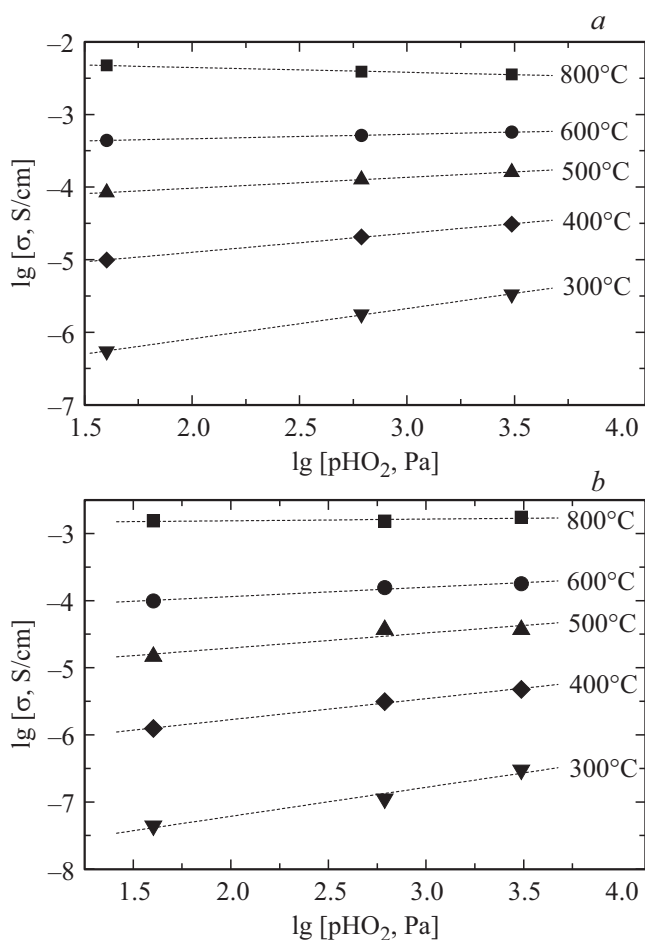


Рис. 8. Зависимости объемной (а) и межзеренной (b) проводимости $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ от pH_2O .

проводимостей являются эффективными. В случае цирконата стронция SrZS, эффективные энергии активации межзеренной E_{gb} и объемной E_b проводимостей имеют особенность — они не зависят от влажности (рис. 7). Такой же результат — независимость энергии активации проводимости монокристалла SrZS ($\text{SrZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$), измеренной методом импеданса в сухом и влажном воздухе в интервале температур от 80 до 400°C, получен в работе [11]. Отметим, что величина энергии активации (0.63 eV) для монокристалла [11] хорошо согласуется со значением, полученным нами для объемной проводимости SrZS (0.58 ± 0.02 eV). Из независимости энергии активации от влажности следует, что эффективные энергии активации протонной и дырочной проводимостей приблизительно одинаковы, поэтому во влажной окислительной атмосфере SrZS станет чисто протонным проводником только тогда, когда все кислородные вакансии заполнятся растворенной водой.

Энергии активации E_{gb} и E_b для CaZS и BaZS, в отличие от SrZS, существенно уменьшаются с повышением влажности, т.е. с увеличением концентрации протонов. Это указывает на меньшую эффективную энергию активации протонной проводимости, чем дырочной, и ведет

к более быстрому увеличению числа переноса протонов с понижением температуры. Например, в системе $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ во влажном воздухе ($\text{pH}_2\text{O} = 2.5$ kPa) числа переноса протонов достигают практически единицы при понижении температуры до 550–500°C [16].

Тангенсы углов наклона $\text{tg } \alpha$ зависимостей $\text{lg } \sigma = f(\text{lg}(\text{pH}_2\text{O}))$ для объемных и межзеренных проводимостей CaZS и BaZS закономерно увеличиваются при понижении температуры до значительных положительных величин, достигающих значений 0.5 в случае CaZS и даже значений, близких к 1.0, в случае BaZS (рис. 9). Отрицательные значения $\text{tg } \alpha$ указывают на преобладание дырочной проводимости, а положительные — на преобладание протонной проводимости.

Наблюдающиеся большие величины $\text{tg } \alpha$ означают, во-первых, что в условиях эксперимента, несмотря на низкие температуры, кислородные вакансии не заполнены водой, так как только при этом условии может протекать реакция (1), поставляющая протоны, и наблюдаться возрастание проводимости с увеличением pH_2O в соответствии с (3). Действительно, по данным ядерного микроанализа в CaZS при выдержке в парах D_2O при 400–350°C [17] заполнено только около 10% номинального количества вакансий.

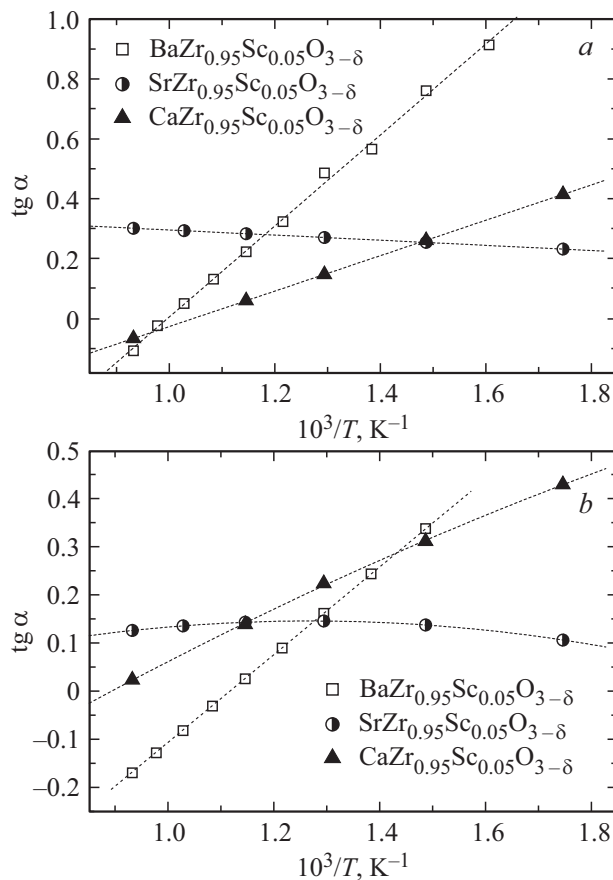


Рис. 9. Температурные зависимости тангенса угла наклона линейной функции $\text{lg } \sigma = f(\text{lg}(\text{pH}_2\text{O}))$ для объемной (а) и межзеренной (b) проводимости $\text{AZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Во-вторых, значения $\text{tg } \alpha$, превышающие 1/2 и даже достигающие 1, дают повод предполагать, что существует вклад проводимости, пропорциональный pH_2O в первой степени. Это означает, что при низких температурах может существовать перенос H_3O^+ . Нужно отметить, что при измерениях чисел переноса протонов в различных оксидных материалах методом э.д.с. в концентрационных пароводяных ячейках ниже 400–500°C нами часто наблюдаются значения э.д.с., превышающие расчетные термодинамические значения. Эти измерения мы отбрасывали, считая их неравновесными. Но именно такое превышение и должно наблюдаться при наличии H_3O^+ — переноса, так как число переноса гидроксония входит с коэффициентом 3 под знак интеграла для э.д.с. пароводяной концентрационной ячейки [18]:

$$E = \frac{kT}{4e} \int_I^{II} t_i d \ln P_{(\text{O}_2)} - \frac{kT}{2e} \int_I^{II} (t_{\text{H}^+} + 3t_{\text{H}_3\text{O}^+} - t_{\text{OH}^-}) d \ln P_{(\text{H}_2\text{O})}, \quad (15)$$

где t_i — суммарное число переноса всех ионов; t_{H^+} , $t_{\text{H}_3\text{O}^+}$, t_{OH^-} — числа переноса соответствующих ионов; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; e — заряд электрона.

В принципе, из-за слабой связи гидроксоний может наблюдаться только при низких температурах.

В случае SrZS тангенсы угла наклонов $\text{tg } \alpha$ слабо зависят от pH_2O даже при низких температурах, составляя 0.30–0.23 для объемной и около 0.14 для межзеренной проводимости во всем температурном интервале (рис. 8, 9). Возможно, особенности поведения SrZS связаны с отсутствием сегрегации допанта (Sc-O-Sc), как показали результаты ИК-спектроскопии [19], и все растворенные протоны локализованы в узлах Sc-OH-Zr.

4. Заключение

В атмосфере влажного воздуха проведены сравнительные исследования общей, объемной и межзеренной проводимостей трех цирконатов $AZr_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-\alpha}$, ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) в интервале температур 30–900°C. Закономерное увеличение радиуса иона A в ряду цирконатов AZS не влечет закономерного изменения их проводимости и энергии активации. Максимальной проводимостью, включая объемную и межзеренную, и минимальной энергией активации обладает SrZS. Для CaZS и BaZS наклоны зависимостей объемной, и межзеренной проводимости от pH_2O постоянно возрастают с понижением температуры опыта до величин, превышающих 0.5, что указывает на вероятное участие в электропереносе иона гидроксония H_3O^+ .

При проведении исследований использовалось оборудование центра коллективного пользования „Состав вещества“ ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

- [1] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, H. Suzuki. *Solid State Ionics* **61**, 65 (1993).
- [2] А.Б. Ярославцев. *Успехи химии* **85**, 1255 (2016).
- [3] M. Tanaka, K. Katahira, Y. Asakura, T. Uda, H. Iwahara, I. Yamamoto. *J. Nuclear Sci. Technol.* **41**, 61 (2004).
- [4] Ch. Shi, M. Yoshino, M. Morinaga. *Solid State Ionics* **176**, 1091 (2005).
- [5] В.Б. Балакирева, А.В. Кузьмин, В.П. Горелов. *Электрохимия* **46**, 800 (2010).
- [6] В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, А.В. Кузьмин. *Электрохимия* **46**, 948 (2010).
- [7] В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, А.В. Кузьмин. *ФТТ* **58**, 14 (2016).
- [8] В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, А.В. Кузьмин. *Электрохимия* **52**, 1206 (2016).
- [9] A. Farlenkov, A. Smolnikov, M. Ananyev, A. Buzlukov, A. Khodimchuk, N. Porotnikova, E. Sherstobitova, A. Kuzmin, E. Kurumchin. *Solid State Ionics* **306**, 82 (2017).
- [10] R.C. Ropp. *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*. Elsevier, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, N.Y., Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo (2013). 1187 p.
- [11] T. Higuchi, T. Tsukamoto, N. Sata, K. Hiramoto, M. Ishigame, Sh. Shin. *J. Appl. Phys.* **40**, Pt 1, 6A, 4162 (2001).
- [12] A. Mitsui, M. Miyayama, H. Yanagida. *Solid State Ionics* **22**, 213 (1987).
- [13] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, H. Suzuki. *Solid State Ionics* **61**, 65 (1993).
- [14] Я.Е. Гегузин. *Физика спекания*. 2-е изд. Наука, М. (1984). С. 312
- [15] A.V. Kuzmin, A.Yu. Stroeva, V.P. Gorelov, Yu.V. Novikova, A.S. Lesnichyova, A.S. Farlenkov, A.V. Khodimchuk. *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, 1130 (2019).
- [16] А.В. Кузьмин, В.Б. Балакирева, С.В. Плаксин, В.П. Горелов. *Электрохимия* **45**, 1460 (2009).
- [17] В.П. Горелов, В.Б. Выходец, Т.Е. Куренных, В.Б. Балакирева, А.В. Кузьмин, М.В. Ананьев. *Электрохимия* **49**, 1021 (2013).
- [18] T. Norby, P. Kofstad. *Solid State Ionics* **20**, 163 (1986).
- [19] T. Omata, Y. Noguchi, Sh. Otsuka-Yao-Matsuo. *Solid State Ionics* **176**, 2941 (2005).

Редактор К.В. Емцев