

08,11,16,19

Теплопроводность монокристаллов твердых растворов на основе ZrO_2 , солегированных оксидами скандия, церия и иттрия

© М.А. Борик¹, А.В. Кулебякин¹, И.Е. Курицына², Е.Е. Ломонова¹, В.А. Мызина¹, П.А. Попов³, Ф.О. Милович⁴, Н.Ю. Табачкова^{1,4}

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

² Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

³ Брянский государственный университет им. акад. И.Г. Петровского, Брянск, Россия

⁴ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

E-mail: tfbgubry@mail.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

В интервале температур 50–300 К экспериментально определена теплопроводность образцов монокристаллов твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x-y-z}(Sc_2O_3)_x(CeO_2)_y(Y_2O_3)_z$ ($x = 0.08–0.10$; $y = 0.005–0.01$; $z = 0–0.005$). Анализ результатов проведен с учетом фазового состава и особенностей дефектной структуры кристаллов.

Ключевые слова: диоксид циркония, теплопроводность, ионная проводимость.

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48560.08ks

1. Введение

Для применения материалов на основе диоксида циркония одной из необходимых характеристик их физических свойств является информация о теплофизических свойствах материала, данные о которых в литературе ограничены небольшим количеством исследованных материалов в узком диапазоне составов преимущественно на керамических образцах. Широкое применение материалов на основе диоксида циркония [1–3] стимулирует продолжение исследований его физических свойств и возможностей их модификации с помощью введения в состав твердых растворов на его основе различных легирующих примесей.

В работе [4] была исследована теплопроводность монокристаллических образцов диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, а также диоксида циркония, солегированного оксидами скандия и иттрия. Было показано, что теплопроводность кристаллов диоксида циркония, стабилизированных оксидом скандия, с увеличением содержания Sc_2O_3 снижается более интенсивно, чем с увеличением содержания в кристалле стабилизирующего Y_2O_3 , особенно в области концентраций более 9 mol.%. Наличие двойниковой структуры и включений второй фазы также способствует снижению теплопроводности твердых растворов на основе диоксида циркония.

Целью настоящей работы было изучение влияния легирующих примесей иттрия, церия и скандия на

величину тепло- и электропроводности твердых растворов составов $ZrO_2-R'_2O_3-R''_2O_3-R'''_2O_3$ (где R' — Sc, R'' — Y, R''' — Ce).

2. Экспериментальная часть

Методом направленной кристаллизации с использованием прямого высокочастотного нагрева диэлектриков в холодном контейнере [5,6] были выращены монокристаллы $(ZrO_2)_{1-x-y-z}(Sc_2O_3)_x(CeO_2)_y(Y_2O_3)_z$, где $x = 0.08–0.10$; $y = 0.005–0.01$; $z = 0–0.005$. Диаметр холодного контейнера 120 мм, скорость роста 10 mm/hour, частота высокочастотного генератора 5.28 MHz, рабочая атмосфера — воздух. В качестве исходных компонентов шихты для плавления использованы оксиды циркония, скандия, церия и иттрия квалификации ОСЧ.

Фазовый состав монокристаллов определяли методом рентгеновской дифракции на установке Bruker D8 при использовании CuK_α излучения. Микроструктуру кристаллов исследовали методом оптической микроскопии на стереомикроскопе Discovery V12.

Теплопроводность в температурном интервале 50–300 К была измерена абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Описание аппаратуры и методики измерений приведено в [7]. Погрешность определения абсолютной величины теплопроводности не превышала $\pm 6\%$. Воспроизводимость

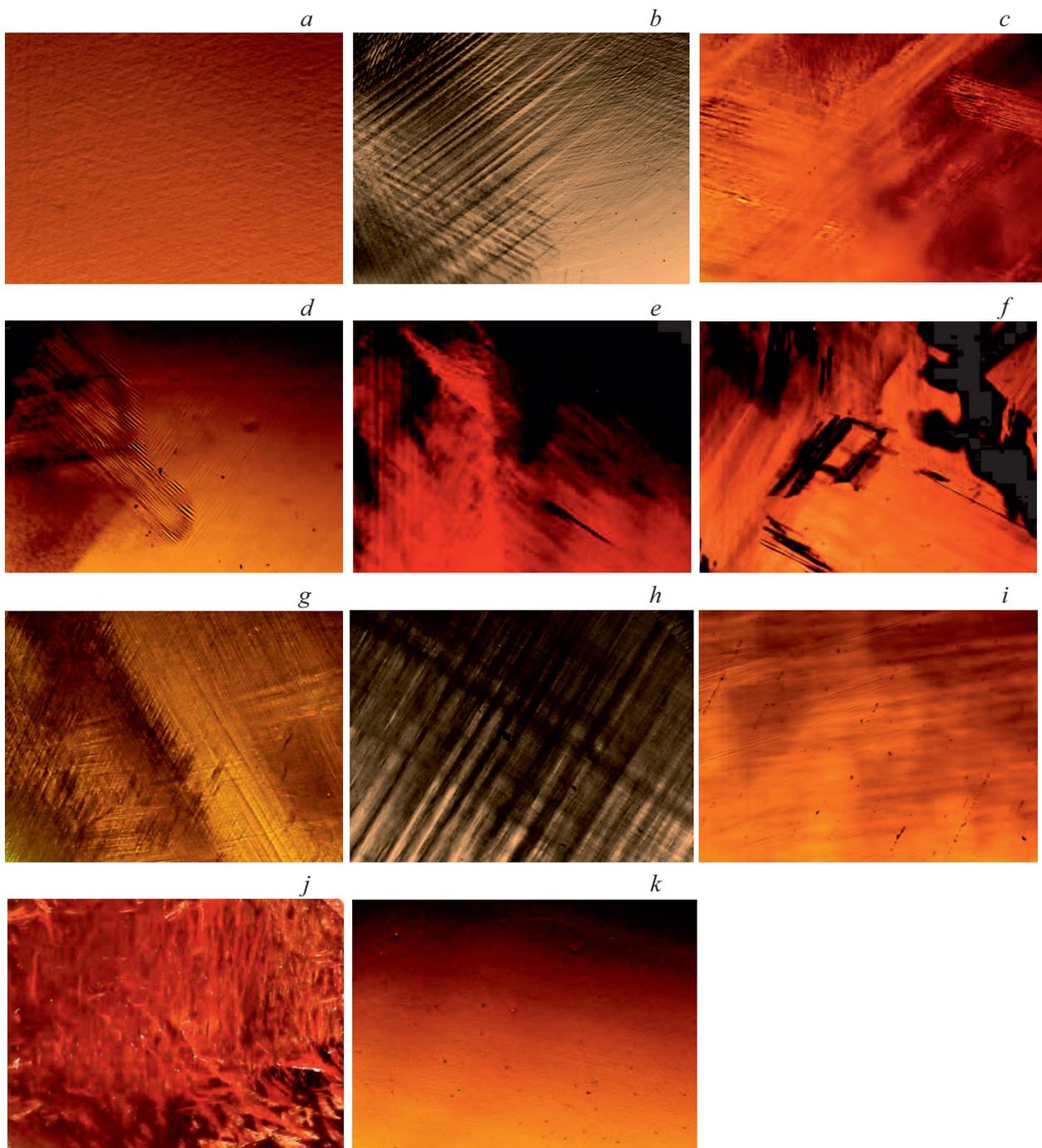


Рис. 1. Двойниковая микроструктура в объеме кристаллов твердых растворов в проходящем свете на стереомикроскопе Discovery V12: *a* — $8Sc1CeSZ$; *b* — $8.5Sc0.5CeSZ$; *c* — $9Sc1CeSZ$; *d* — $9.5Sc0.5CeYSZ$; *e* — $10Sc1CeSZ$; *f* — $10Sc0.5Ce$; *g* — $8Sc0.5Ce0.5YSZ$; *h* — $9Sc0.5Ce0.5YSZ$; *i* — $9.5Sc0.5Ce0.5YSZ$; *j* — $10Sc0.5Ce0.5YSZ$; *k* — $8Sc0.5Ce1.5YSZ$.

результатов, определяющая возможность сравнения образцов, была не хуже $\pm 3\%$.

3. Результаты и обсуждение

Выращенные кристаллы имели размеры в поперечном сечении 5–15 mm и длину до 40 mm. В табл. 1 приведе-

ны составы кристаллов и обозначения, используемые в тексте статьи.

Выращенные кристаллы серии $ScCeSZ$, солегированные оксидами скандия и церия, имели светорассеяние, но трещины в них отсутствовали. Среди кристаллов серии $ScCeYSZ$, солегированных оксидами скандия, церия и иттрия, монокристаллы составов $8Sc0.5Ce2YSZ$, $9Sc0.5Ce2YSZ$, $10Sc0.5Ce1YSZ$ были полностью прозрач-

Таблица 1. Состав и обозначение исследованных кристаллов

Состав $ZrO_2-R'_2O_3-R''_2O_3-R'''_2O_3$ (где R' — Sc, R'' — Y, R''' — Ce), mol.%				Обозначение
ZrO ₂	Sc ₂ O ₃	CeO ₂	Y ₂ O ₃	
Серия ScSZ				
92	8	—	—	8ScSZ
90	10	—	—	10ScSZ
Серия ScCeSZ				
91	8	1	—	8Sc1CeSZ
90	9	1	—	9Sc1CeSZ
89	10	1	—	10Sc1CeSZ
91	8.5	0.5	—	8.5Sc0.5CeSZ
89	9.5	0.5	—	9.5Sc0.5CeSZ
89.5	10	0.5	—	10Sc0.5CeSZ
Серия ScCeYSZ				
91	8	0.5	0.5	8Sc0.5Ce0.5YSZ
90	9	0.5	0.5	9Sc0.5Ce0.5YSZ
89.5	9.5	0.5	0.5	9.5Sc0.5Ce0.5YSZ
89	10	0.5	0.5	10Sc0.5Ce0.5YSZ
90	8	0.5	1.5	8Sc0.5Ce1.5YSZ
89.5	8	0.5	2	8Sc0.5Ce2YSZ
88.5	9	0.5	2	9Sc0.5Ce2YSZ
88.5	10	0.5	1	10Sc0.5Ce1YSZ

ными. В кристаллах остальных составов серии ScCeYSZ отсутствовали трещины, и имело место светорассеяние, как и в кристаллах серии ScCeSZ. Все выращенные кристаллы имели окраску оранжевого цвета разной интенсивности. Окраска кристаллов связана с присутствием катиона Ce^{3+} в решетке кристалла твердого раствора на основе диоксида циркония, имеющего широкую полосу поглощения в видимой области спектра (~ 460 нм), которую приписывают переходу $4f \rightarrow 5d$ ионов Ce^{3+} [8].

Как было показано в работах [5,6,9], фазовый состав кристаллов серии ScCeSZ представлял собой смесь высокотемпературной кубической фазы с низкотемпературными тетрагональной или ромбоэдрической фазами (табл. 2). Только кристаллы 8Sc1CeSZ были однофазными и имели структуру тетрагональной фазы. Однако из-за наличия двойниковой структуры [5,6,9], образующейся в процессе охлаждения кристаллов в результате фазового перехода кубической в тетрагональную фазу, они также интенсивно рассеивали свет.

Кристаллы серии ScCeYSZ были двухфазными, кроме однофазных кубических кристаллов 8Sc0.5Ce2YSZ, 9Sc0.5Ce2YSZ, 10Sc0.5Ce1YSZ (табл. 2).

На рис. 1 приведена микроструктура, вызванная двойникованием при фазовых переходах $c \rightarrow t$ и $c \rightarrow r$ в кристаллах в процессе их охлаждения после завершения кристаллизации, которая и вызывает светорассеяние, делая кристаллы „мутными“.

Более подробные исследования двойниковой структуры кристаллов с помощью просвечивающей электронной микроскопии приведены в работах [5,9].

Результаты измерения теплопроводности $k(T)$ представлены графически на рис. 2 и 3, а в численном выражении — в табл. 3.

Для кристаллов серии ScCeSZ и ScCeYSZ температурная зависимость теплопроводности $k(T)$ слабая, и значения теплопроводности низкие, что однозначно свидетельствует о существенных процессах фононного рассеяния в данных кристаллических материалах.

Как и в кристаллах диоксида циркония, солегированных оксидами скандия и иттрия [4], увеличение концентрации оксида скандия в сериях кристаллов ScCeSZ

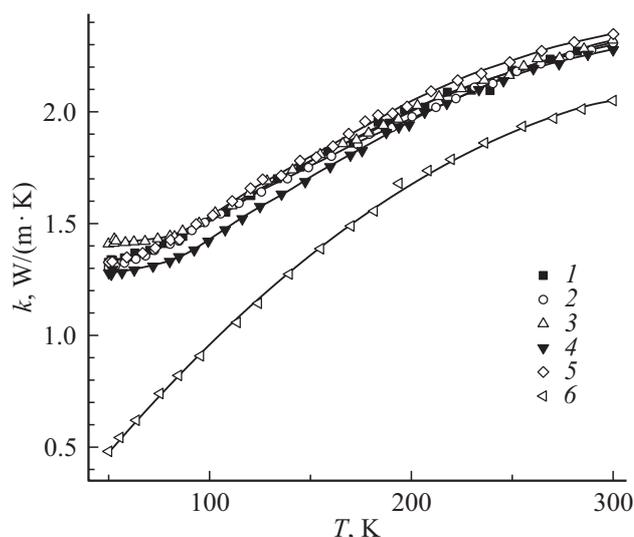
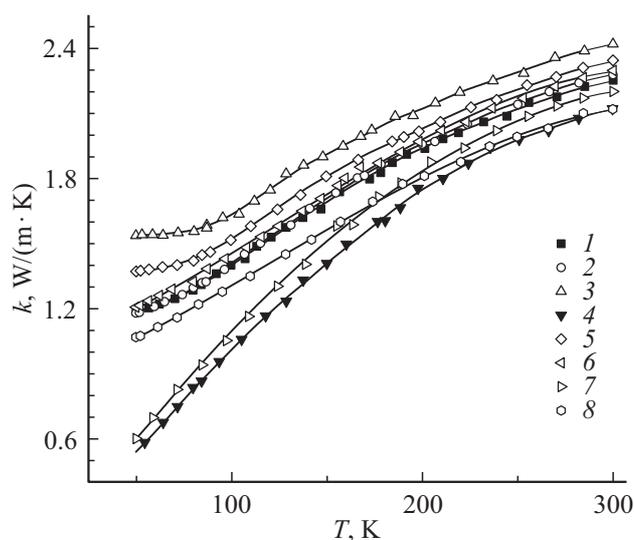
**Рис. 2.** Температурная зависимость теплопроводности кристаллов ScCeSZ: 1 — 9Sc1CeSZ; 2 — 9.5Sc0.5CeSZ; 3 — 8.5Sc0.5CeSZ; 4 — 10Sc1CeSZ; 5 — 8Sc1CeSZ; 6 — 10Sc0.5CeSZ.**Рис. 3.** Температурная зависимость теплопроводности кристаллов ScCeYSZ: 1 — 8Sc0.5Ce2YSZ; 2 — 8Sc0.5Ce1.5YSZ; 3 — 8Sc0.5Ce0.5YSZ; 4 — 10Sc0.5Ce0.5YSZ; 5 — 9Sc0.5Ce0.5YSZ; 6 — 9.5Sc0.5Ce0.5YSZ; 7 — 10Sc0.5Ce1YSZ; 8 — 9Sc0.5Ce2YSZ.

Таблица 2. Фазовый состав кристаллов $(ZrO_2)_{1-x-y-z}(Sc_2O_3)_x(CeO_2)_y(Y_2O_3)_z$

Образец	Фазовый состав	Пространственная группа	Параметры решетки, nm		Плотность, g/cm^3	Лит. источник
			<i>a</i>	<i>c</i>		
ScSZ						
8ScSZ	<i>t</i>	$P4_2/nmc$	0.3596(1)	0.5123(1)	5.862(4)	[5]
10ScSZ	<i>r</i>	$R\bar{3}m$	0.35629(5)	0.90109(5)	5.759(2)	[4]
	<i>c</i>	$Fm\bar{3}m$	0.50910(3)	—		
ScCeSZ						
8Sc1CeSZ	<i>t</i>	$P4_2/nmc$	0.3599	0.5114	—	[5]
8.5Sc0.5CeSZ	<i>t</i>	$P4_2/nmc$	0.3596	0.5091	5.776(2)	[5]
	<i>c</i>	$Fm\bar{3}m$	0.5106	—		
9Sc1CeSZ	<i>t</i>	$P4_2/nmc$	0.3597	0.5110	5.791(2)	[5,9]
	<i>c</i>	$Fm\bar{3}m$	0.5092	—		
9.5Sc0.5CeSZ	<i>t</i>	$P4_2/nmc$	0.3597	0.5109	5.778(2)	[5,9]
	<i>c</i>	$Fm\bar{3}m$	0.5092	—		
10Sc0.5CeSZ	<i>r</i>	$R\bar{3}m$	0.3560(2)	0.9007(2)	5.738(2)	[5]
	<i>c</i>	$Fm\bar{3}m$	0.5092(1)	—		
10Sc1CeSZ	<i>c</i>	$Fm\bar{3}m$	0.5093(2)	—	5.757(4)	[5,6]
	<i>r</i>	$R\bar{3}m$	0.3562(2)	0.9007(2)		
8Sc0.5Ce0.5YSZ	<i>t</i>	$P4_2/nmc$	0.3599	0.5115	5.829(2)	[9]
	<i>c</i>	$Fm\bar{3}m$	0.5094	—		
9Sc0.5Ce0.5YSZ	<i>t</i>	$P4_2/nmc$	0.3599	0.5107	5.785	[9]
	<i>c</i>	$Fm\bar{3}m$	0.5093	—		
9.5Sc0.5Ce0.5YSZ	<i>t</i>	$P4_2/nmc$	0.3599	0.5107	5.767	[9]
	<i>c</i>	$Fm\bar{3}m$	0.5093	—		
10Sc0.5Ce0.5YSZ	<i>r</i>	$R\bar{3}m$	0.3559	0.9005	5.735(2)	[9]
	<i>c</i>	$Fm\bar{3}m$	0.5093	—		
10Sc0.5Ce1YSZ	<i>c</i>	$Fm\bar{3}m$	0.5093	—	5.747(2)	[6,9]
8Sc0.5Ce1.5YSZ	<i>t</i>	$P4_2/nmc$	0.3604	0.5115	5.841(2)	[9]
	<i>c</i>	$Fm\bar{3}m$	0.5098	—		
8Sc0.5Ce2YSZ	<i>c</i>	$Fm\bar{3}m$	0.5102	—	5.829(2)	[9]
9Sc0.5Ce2YSZ	<i>c</i>	$Fm\bar{3}m$	0.5101	—	5.755(2)	[9]

Примечание. *c* — кубическая модификация ZrO_2 ; *t* — тетрагональная модификация ZrO_2 ; *r* — ромбоэдрическая модификация ZrO_2 .

и ScCeYSZ приводит к уменьшению теплопроводности, что определяется гетеровалентным характером замещения и меньшей массой катиона скандия по сравнению с массой катионов циркония. Атомная масса катиона скандия (44.96 u) в два раза меньше массы катионов циркония (91.22 u), иттрия (88.91 u), и в три раза — церия (140.12 u).

Можно также отметить зависимость от содержания солегирующих примесей церия и иттрия. В серии кристаллов ScCeSZ теплопроводности разных кристаллов в области исследованных составов близки друг к другу. При этом минимальными значениями теплопроводности обладают кристаллы состава 10Sc0.5CeSZ, а максималь-

ными — состава 8Sc1CeSZ. Для серии кристаллов ScCeYSZ значения теплопроводности мало отличаются от составов серии ScCeSZ и также определяются содержанием скандия в кристаллах. Для них также минимальным значением теплопроводности обладают кристаллы состава 10Sc0.5Ce0.5YSZ, а максимальным — 8Sc0.5Ce0.5YSZ.

В табл. 3 приведено сравнение теплопроводности исследованных составов с измеренными значениями теплопроводности кристаллов 8ScSZ и 10ScSZ. Видно, что максимальные и минимальные значения теплопроводности кристаллов (максимальные для составов 8Sc1CeSZ, 8Sc0.5Ce0.5YSZ и минимальные для составов

Таблица 3. Теплопроводность образцов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y-z}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y(\text{Y}_2\text{O}_3)_z$

Образец	$k, \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$			
	50 K	100 K	200 K	300 K
ScSZ				
8ScSZ	1.51	1.66	2.14	2.42
10ScSZ	0.67	1.11	1.77	2.05
ScCeSZ				
8Sc1CeSZ	1.33	1.53	2.04	2.35
8.5Sc0.5CeSZ	1.41	1.54	2.02	2.32
9Sc1CeSZ	1.33	1.54	2.00	2.30
9.5Sc0.5CeSZ	1.30	1.53	1.98	2.31
10Sc0.5Ce	0.48	0.94	1.70	2.05
10Sc1CeSZ	1.28	1.42	1.95	2.28
ScCeYSZ				
8Sc0.5Ce0.5YSZ	1.54	1.63	2.12	2.42
9Sc0.5Ce0.5YSZ	1.37	1.52	2.03	2.34
9.5Sc0.5Ce0.5YSZ	1.21	1.45	1.98	2.29
10Sc0.5Ce0.5YSZ	0.54	1.10	1.76	2.12
10Sc0.5Ce1YSZ	0.60	1.06	1.85	2.20
8Sc0.5Ce1.5YSZ	1.18	1.40	1.96	2.28
8Sc0.5Ce2YSZ	1.19	1.40	1.93	2.25
9Sc0.5Ce2YSZ	1.07	1.30	1.80	2.12

10Sc0.5CeSZ и 10Sc0.5Ce0.5YSZ) в сериях кристаллов ScCeSZ и ScCeYSZ близки к значениям теплопроводности кристаллов 8ScSZ и 10ScSZ. Тем не менее, теплопроводность их немного меньше при низких температурах, по-видимому, вследствие обогащения спектра фонон-дефектного рассеяния. Исследование локальной структуры [6,10] кристаллов 10ScSZ при введении в них примесей с большими ионными радиусами — иттрия ($\text{Y}^{3+}: 1.019 \text{ \AA}$) или церия ($\text{Ce}^{3+}: 1.143 \text{ \AA}$) — по сравнению с размерами ионных радиусов катионов основы ($\text{Zr}^{4+}: 0.84 \text{ \AA}$ и $\text{Sc}^{3+}: 0.87 \text{ \AA}$) приводит к тому, что кислородные вакансии, образующиеся в твердых растворах на основе диоксида циркония при гетеровалентном замещении, отсутствуют в первой координационной сфере катионов Y^{3+} и Ce^{3+} , но находятся рядом с катионами меньшего размера, то есть рядом с катионами циркония или скандия. Это способствует образованию в кристаллах дефектных комплексов с участием кислородных вакансий и катионов Sc^{3+} или Zr^{4+} , что приводит к дополнительному рассеянию фононов на этих дефектных комплексах и снижению теплопроводности. Но это уменьшение незначительно (табл. 3) и заметно только при температурах порядка 50 K.

В работах [5,6,9] было исследовано влияние на электропроводность кристаллов твердых электролитов $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3$ дополнительного легирования оксидами церия и церия/иттрия. На рис. 4, 5 и 6 приведены температурные зависимости удельной электропроводности

для кристаллов, теплопроводность которых исследована в настоящей работе.

Как и в случае теплопроводности, значения удельной электропроводности кристаллов исследованных составов близки друг к другу. Минимальные значения электропроводности в области рабочих температур (773–1173 K) характерны для составов 10Sc0.5CeSZ и 10Sc0.5Ce0.5YSZ, а максимальные — для 8Sc1CeSZ и 8Sc0.5Ce0.5YSZ. Видно, что максимальная проводимость отвечает минимальным значениям теплопроводности. Обратная корреляция электро- и теплопроводности, за-

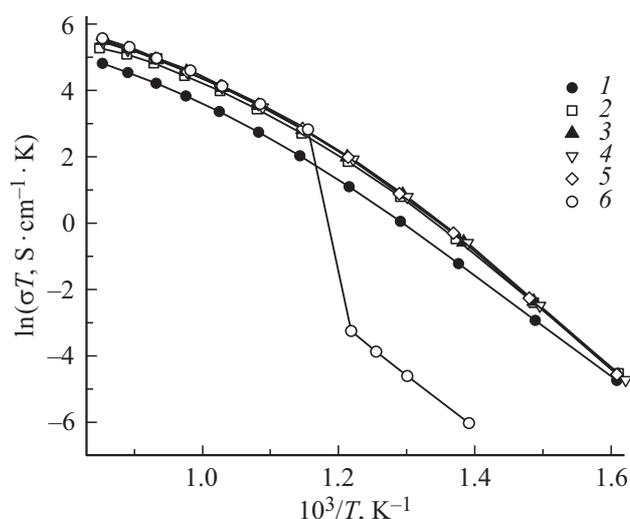


Рис. 4. Температурная зависимость удельной электропроводности кристаллов ScCeSZ: 1 — 8Sc1CeSZ; 2 — 9Sc1CeSZ; 3 — 10Sc1CeSZ; 4 — 8.5Sc0.5CeSZ; 5 — 9.5Sc0.5CeSZ; 6 — 10Sc0.5CeSZ.

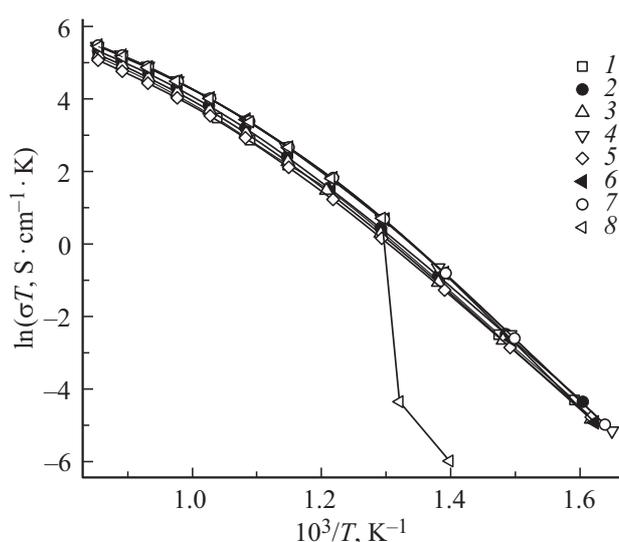


Рис. 5. Температурная зависимость удельной электропроводности кристаллов ScCeYSZ: 1 — 8Sc0.5Ce2YSZ; 2 — 8Sc0.5Ce1.5YSZ; 3 — 9Sc0.5Ce2YSZ; 4 — 9Sc0.5Ce0.5YSZ; 5 — 8Sc0.5Ce0.5YSZ; 6 — 9.5Sc0.5Ce0.5YSZ; 7, 8 — 10Sc0.5Ce0.5YSZ (вырезаны из разных частей монокристалла).

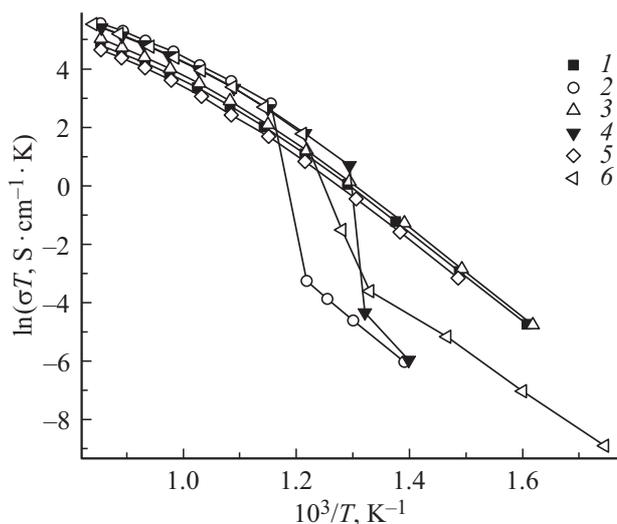


Рис. 6. Температурная зависимость удельной электропроводности кристаллов ScSZ, ScCeSZ и ScCeYSZ: 1 — 8Sc1CeSZ; 2 — 10Sc0.5CeSZ; 3 — 8Sc0.5Ce0.5YSZ; 4 — 10Sc0.5Ce0.5YSZ; 5 — 8ScSZ; 6 — 10ScSZ.

метим, установлена и для кристаллов со фтор-ионной проводимостью (см., например, [11]). Частичное разупорядочение анионной подрешетки и миграция анионов по кристаллу являются причиной фонон-дефектного рассеяния и соответствующего снижения теплопроводности. В случае исследованных нами кристаллов величина электропроводности связана с концентрацией, ионным радиусом скандия и близостью его к радиусу катиона основы — циркония. В работах [12,13] показано, что подвижность кислородных ионов, связанная с обменом кислорода с вакансиями в решетке твердого раствора, увеличивается, а энергия миграции, определяющая величину проводимости, уменьшается при приближении ионного радиуса легирующей примеси к радиусу катионов циркония. Поэтому основное влияние на величину проводимости оказывает концентрация скандия, а ее уменьшение и введение дополнительных примесей способствуют снижению величины электропроводности и увеличению теплопроводности. С другой стороны, дополнительно введенные примеси с большими ионными радиусами способствуют образованию дефектных комплексов с участием кислородных вакансий и катионов Sc^{3+} , снижая величину теплопроводности в диапазоне исследованных составов. В результате величина изменений невелика и уменьшается с уменьшением концентрации дополнительно введенных примесей.

4. Заключение

Теплопроводность кристаллов диоксида циркония, стабилизированных оксидом скандия, с дополнительно введенными примесями церия и совместно церия с иттрием, определяется, главным образом, содержанием оксида скандия. При увеличении содержания Sc_2O_3 теплопроводность снижается. Дополнительное введение оксида

церия и иттрия в концентрации от 0.5 до 1 mol.% влияет на теплопроводность незначительно.

Наличие двойниковой структуры и включений второй фазы также способствует снижению теплопроводности твердых растворов на основе диоксида циркония.

Максимальные значения проводимости кристаллов коррелируют с минимальными значениями теплопроводности тех же кристаллов, и определяются содержанием оксида скандия в кристаллах твердых растворов ScCeSZ и ScCeYSZ. Для кристаллов остальных исследованных составов значения электропроводности, как и значения теплопроводности, близки друг к другу.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-02-00566.

Конфликт интересов

У авторов нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.В. Осико, Е.Е. Ломонова. Вестн. РАН **82**, 790 (2012).
- [2] J. Chevalier, L. Gremillard. J. Am. Ceram. Soc. **92**, 1901 (2009).
- [3] Ю.С. Кузьминов, Е.Е. Ломонова, В.В. Осико. Тугоплавкие материалы из холодного тигля. Наука, М. (2004). 372 с.
- [4] М.А. Борик, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, П.А. Попов, Ф.О. Милович, Н.Ю. Табачкова. ФТТ **60**, 2470 (2018).
- [5] D.A. Agarkov, M.A. Borik, V.T. Bublik, S.I. Bredikhin, A.S. Chislov, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, V.V. Osiko, N.Yu. Tabachkova. Solid State Ionics **322**, 24 (2018).
- [6] D.A. Agarkov, M.A. Borik, S.I. Bredikhin, I.N. Burmistrov, G.M. Eliseeva, V.A. Kolotygin, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova, T.V. Volkova. J. Materiomics **5**, 273 (2019).
- [7] P.A. Popov, A.A. Sidorov, E.A. Kul'chenkov, A.M. Anishchenko, I.C. Avetissov, N.I. Sorokin, P.P. Fedorov. Ionics **23**, 233 (2017).
- [8] V.M. Orera, R.I. Merino, F. Peña. Solid State Ionics **72**, 224 (1994).
- [9] D.A. Agarkov, M.A. Borik, V.T. Bublik, A.S. Chislov, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, V.A. Kolotygin, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, V.V. Osiko, N.Yu. Tabachkova. J. Alloys Compd. **791**, 445 (2019).
- [10] M.A. Borik, T.V. Volkova, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova. J. Alloys Compd. **770**, 320 (2019).
- [11] П.П. Федоров, Н.И. Сорокин, П.А. Попов. Неорган. материалы. **53**, 639 (2017).
- [12] J.A. Kilner, R.J. Brook. Solid State Ionics **6**, 237 (1982).
- [13] Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishai. Solid State Ionics **121**, 133 (1999).

Редактор Е.Ю. Флегонтова