_____ КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ ___ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 544.6.018.42-16

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СУСПЕНЗИЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3 - δ}

© 2021 г. Е. Г. Калинина^{*a,b,**}, Е. Ю. Пикалова^{*b,c*}

^а Российская академия наук, Уральское отделение, Институт электрофизики, Екатеринбург, Россия ^b Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия ^c Российская академия наук, Уральское отделение, Институт высокотемпературной электрохимии,

Екатеринбург, Россия *e-mail: jelen456@yandex.ru Поступила в редакцию 19.01.2021 г. После доработки 01.02.2021 г. Принята к публикации 02.02.2021 г.

Цитратно-нитратным методом синтезирован порошок протонпроводящего электролита $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCZYYbO). Исследован дисперсный состав в суспензии BCZYYbO в смешанной дисперсионной среде (изопропанол/ацетилацетон 70/30 об. %). Определено влияние ультразвуковой обработки и центрифугирования на распределение агрегатов по размерам и эффективный гидродинамический диаметр. Установлено, что суспензия характеризуется бимодальным распределением агрегатов по размерам. Значение дзета-потенциала было определено для суспензий одинаковой концентрации (15 г/л): в базовой суспензии BCZYYbO (+7 мB), при добавлении молекулярного йода концентрацией 0.4 г/л к базовой суспензии (+7 мB), при модификации состава исходного порошка добавкой 1 мас. % оксида меди BCZYYbO_CuO (+11 мB). Установлено, что добавка й ода не повлияла на величину дзета-потенциала, но оказала влияние на pH суспензии. ЭФО из базовой суспензии с участием йода и следового содержания воды, связанное с изменением концентрации адсорбированных на частицах ионов H⁺ и I⁻ в суспензии BCZYYbO.

Ключевые слова: электрофоретическое осаждение (ЭФО), допированный церато-цирконат бария, дзета-потенциал, кинетика осаждения

DOI: 10.31857/S0044453721090077

Одной из современных тенденций в развитии технологии твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является поиск способов понижения рабочих температур до 550-700°С без существенной потери в энергоэффективности [1, 2]. Среди перспективных направлений можно выделить разработку тонкопленочных технологий формирования слоев электролита для снижения омических потерь в устройствах со сниженной рабочей температурой [3]. Актуальным, в частности, является получение пленок на основе смешанных оксидов в системе BaCeO₃-BaZrO₃, поскольку данные материалы рассматриваются как стабильные и высокопроволяшие электролиты среднетемпературных ТОТЭ [4-9]. Несмотря на появление электронной проводимости в данных материалах в воздушной атмосфере, церато-цирконаты бария являются чисто ионными проводниками в восстановительной атмосфере и, благодаря высоким электрическим свойствам, могут быть перспективными не только как моноэлектролиты, но

и в качестве защитных анодных слоев в сочетании с электролитами на основе CeO_2 в TOTЭ с многослойными электролитными мембранами [10, 11]. В качестве недостатка Zr-содержащих протонпроводящих электролитов следует отметить, что как компакты, так и пленки на их основе спекаются при высокой температуре (выше 1600°C) [12]. В качестве спекающих добавок к порошковым материалам на основе цирконатов и цератоцирконатов бария для снижения температуры спекания применяют добавки оксидов переходных металлов [13–17].

Применение электрофоретического осаждения (ЭФО) является перспективным методом формирования тонкопленочных слоев электролита в технологии ТОТЭ [18, 19]. Электрофоретическое осаждение происходит в суспензии частиц осаждаемого материала, которые под действием внешнего электрического поля движутся к электроду, на котором происходит процесс осаждения и формируется слой осадка, который после сушки и спекания образует слой спеченной керамики.

Одной из ключевых задач, требующей решения при реализации ЭФО, является приготовление суспензий на основе порошкового материала, при применении которых возможно проведение процесса ЭФО. В литературе представлены методы стабилизации суспензий на основе порошковых протонпроводящих материалов при помощи введения полиакриловой кислоты [20] и молекулярного йода [21, 22]. Стоит отметить, что в работах Bartolomeo и др., а также Itagaki и др. не показано влияние йода на величину дзета-потенциала и не определен механизм ЭФО с участием йода. В работе Chen и др. [23] показано применение добавки молекулярного йода (до 1 г/л) в неводную суспензию кислородионного электролита на основе диоксида циркония, а именно, изучено влияние йода на увеличение дзетапотенциала. Показано, что происходит увеличение дзета-потенциала со значения вблизи нуля до величины более 20 мВ в различных дисперсионных средах. Механизм взаимодействия молекулярного йода с различными органическими средами представлен в работах [23, 24], в которых объясняется увеличение дзета-потенциала за счет формирования положительного заряда на частицах в результате выделения в среду протонов при взаимодействии йода и растворителя.

Необходимо отметить, что, на наш взгляд, фундаментальные закономерности ЭФО, а именно механизмы, определяющие влияние добавки йода на свойства суспензий и эффективность осаждения, требуют уточнения и дополнения. В настоящей работе представлено исследование ЭФО из суспензий микроразмерных порошков протонпроводящего электролита на основе ВаСе_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (ВСZYYbO) при осаждении на модельный электрод. Основной задачей работы являлось определение способов модифицирования базовой суспензии путем введения молекулярного йода в жидкую среду, а также при добавке оксида меди к исходному порошку, на основе которого была приготовлена суспензия BCZYYbO CuO. В частности, мы обнаружили отсутствие влияния добавки йода на значение дзета-потенциала изученных неводных суспензий BCZYYbO, причем добавка йода обеспечила проведение устойчивого процесса осаждения при достаточно низком дзета-потенциале. Основываясь на полученных результатах, в настоящей работе нами предложено уточнение механизма ЭФО, связанного с локальным изменением pH суспензии вблизи электрода с участием адсорбированных на частицах ионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез порошка электролита BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.1} Уb₀₁O_{3-δ} (BCZYYbO) осуществляли цитратнонитратным методом с добавлением различного количества лимонной кислоты. Для приготовления порошка ВСΖҮҮЬО в качестве исходных реагентов использовали карбонат бария BaCO₃, оксид иттрия Y₂O₃, оксид иттербия Yb₂O₃, кристаллогидрат нитрата церия $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O_3$ гидроксокарбонат циркония Zr(OH)₂CO₃ (все – квалификация "ч.д.а."). Для удаления адсорбированных влаги и газов BaCO₃, Yb₂O₃ и Y₂O₃ предварительно прокаливали в течение 10 часов при температурах 400, 600, 1000 и 1100°С соответственно. Азотную кислоту HNO₃ использовали для растворения исходных реагентов. Лимонную кислоту применяли в качестве хелатного агента и органического топлива при пиролизе реагирующей смеси. Полученную смесь реагентов отжигали на воздухе последовательно в несколько пятичасовых стадий при 1050 и 1150°С. с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Скорость нагрева/охлаждения печи составляла 200 К/ч. Финальная стадия спекания проходила при температуре 1150°С в течение 10 ч. По данным РФА было установлено, что образец порошка BCZYYbO являлся однофазным и имел ромбоэдрическую кристаллическую решетку с пространственной группой *R-3с* и параметрами решетки a = 6.1373 Å, b = 6.1373Å, c = 14.993Å. Удельная поверхность порошка ВСДУУЬО была определена методом БЭТ и составила $S_{yg} = 1.3 \text{ м}^2/\text{г}.$ Спекающую добавку оксида меди CuO в количестве 1 мас. % вводили в готовый порошок электролита путем добавления спиртового раствора Cu(NO₃)₂ · 3H₂O ("ч.д.а.") [25], проводя тщательное перемешивание, высушивание и последующее разложение (400°С, 1 ч).

Для получения тонких пленок твердого электролита методом электрофоретического осаждения необходимо приготовление суспензий на основе порошковых электролитных материалов. Для приготовления суспензий была выбрана смешанная дисперсионная среда изопропанол ("ос.ч.")/ацетилацетон (имп., Merck) (70/30 об. %). Суспензии концентрацией 15 г/л готовили по точной навеске порошков и обрабатывали ультразвуком с помощью ультразвуковой ванны УЗВ-13/150-ТН в течение 125 мин. Удаление неразрушенных крупных агрегатов при ультразвуковой обработке в суспензии порошка ВСДУУЬО проводили методом центрифугирования с помощью центрифуги Hermle Z383 со скоростью 1500 об/мин в течение 3 мин. Были приготовлены следующие составы суспензий в изопропаноле/ацетилацетоне (70/30 об. %): 15 г/л ВСΖҮҮЬО с последующей добавкой йода (0.4 г/л) и суспензия концентрацией 15 г/л BCZYYbO_CuO.

Электрофоретическое осаждение выполняли на специализированной компьютеризированной установке, обеспечивающей режимы постоянства напряжения, которая была разработана и изготовлена в ИЭФ УрО РАН. ЭФО выполняли, используя ячейку с вертикальным расположением электродов, при котором осаждение осуществляется в горизонтальном направлении. Модельным катодом, на котором формировалось электролитное покрытие, служила пластинка из Ni-фольги площадью 1 см², анодом — Ni-фольга такой же площади, расстояние между электродами составляло 1 см.

Рентгенофазовый анализ порошка проводили на дифрактометре D8 DISCOVER в медном излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработку выполняли с использованием программы TOPAS-3 с ритвельдовским алгоритмом уточнения структурных параметров. Удельную поверхность порошка определяли объемным вариантом метода БЭТ по низкотемпературной равновесной сорбции паров азота из смеси с гелием на вакуумной сорбционной установке Micromeritics TriStar 3000. Измерения размеров частиц в суспензиях проводили с помощью анализатора частиц Brookhaven Zeta-Plus (США), использующего метод динамического рассеяния света. Электрокинетические измерения С-потенциала электроакустическим методом проводили на анализаторе DT-300 (Dispersion Technology). Измерение силы тока проводили с помощью цифрового мультиметра UT71E с автоматической передачей данных на компьютер. Все измерения для суспензий проводили в изотермических условиях на воздухе при 298 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение дисперсного состава суспензий на основе порошка BCZYYbO

На основе смешанной дисперсионной среды – изопропанол/ацетилацетон (70/30 об. %) была приготовлена суспензия 15 г/л ВСZYYbO. Проведена оценка дисперсности частиц и зависимости эффективного гидродинамического диаметра агрегатов ($d_{\rm eff}$) для суспензии порошка ВСZYYbO (концентрация 1 г/л) от времени ультразвуковой обработки (УЗО) с непрерывным охлаждением суспензии методом динамического рассеяния света. Исходное значение $d_{\rm eff}$ для суспензии на основе порошка ВСZYYbO $d_{\rm eff}$ составляет 1154 нм. После 25 мин УЗО происходит увеличение эффективного гидродинамического диаметра агрегатов до 1270 нм. При дальнейшем увеличении времени УЗО размер агрегатов понижается, уменьшение эффективного гидродинамического



Рис. 1. Унимодальные распределения в суспензии ВСZYYbO после УЗО в течение 5, 25, 75, 125 мин и центрифугирования (3 мин со скоростью 1500 об./мин).

диаметра происходит при времени УЗО до 75 мин, а затем выходит на плато. Таким образом, УЗО в течение 125 мин для суспензий ВСZYYbO несколько снизила эффективный гидродинамический размер агрегатов до 1040 нм.

На рис. 1 представлены унимодальные распределения частиц по интенсивности рассеяния неводных суспензий ВСΖҮҮЬО после обработки ультразвуком в течение 5, 25, 75, 125 мин и после последующего центрифугирования в течение 3 мин со скоростью 1500 об./мин. После 25 мин УЗО произошло уширение распределения, однако при дальнейшем увеличении времени УЗО наблюдалось сужение распределений, что подтверждается значениями стандартного геометрического отклонения (GSD). Так, для суспензий ВСZҮҮЬО после УЗО в течение 5 мин, 25 мин, 75 мин и 125 мин GSD составило 1.441, 1.570, 1.539 и 1.525, соответственно. Длительность УЗО повлияла на эффективный гидродинамический диаметр частиц BCZYYbO, который уменьшился с 1154 нм до 1040 нм. При последующем центрифугировании удалось исключить крупную фракцию частиц, при этом распределение частиц стало более узким (GSD = 1.433) и эффективный гидродинамический диаметр уменьшился и составил 546 нм.

По результатам исследования фракционного состава для суспензий порошка BCZYYbO было определено, что исходная суспензия (после 5 мин УЗО) содержала одну фракцию агрегатов размером 1330 нм. После 25 мин УЗО удалось понизить средний размер агрегатов первой фракции до 738 нм (79%), однако появилась вторая фракция с более крупными агрегатами размером 2814 нм, при этом ее содержание составило 21%. Последу-

Суспензия	ζ, мВ	pН	Реализация ЭФО
BCZYYbO/без йода	+7	5.5	Осаждения нет
BCZYYbO/с йодом	+7	4.1	Осаждение есть
BCZYYbO_CuO	+11	6.1	Осаждение есть

Таблица 1. Параметры суспензий: значение дзета-потенциала (ζ), рН и возможность проведения ЭФО

ющая УЗО в течение 75 и 125 мин понизила содержание крупной фракции до 7% и уменьшила размер крупной фракции с 2814 до 1962 нм, при этом размер более мелкой фракции агрегатов практически не изменялся (среднее значение — 745 нм). После 125 мин УЗО и последующего центрифугирования в суспензии остались агрегаты размером 733 нм (99%), и появилась фракция частиц размером 253 нм (1%).

Исследование электрокинетических свойств суспензий, реализуемости и параметров процесса ЭФО

С целью исследования электрокинетических свойств полученных суспензий ВСДУУЬО BCZYYbO CuO были измерены значения дзетапотенциала, рН и определена возможность электрофоретического осаждения электролитных покрытий (таблица 1). Из таблицы 1 видно, что изученные суспензии характеризуются низкими значениями дзета-потенциала и кислой средой. Для полученных суспензий микроразмерных порошков характерна агрегативная устойчивость, что подтверждается стабильностью фракционного состава суспензий. В базовой суспензии порошка ВСZҮҮbO без добавления йода процесс ЭФО не происходил, тогда как добавка йода (0.4 г/л) позволила провести осаждение слоя электролита. Стоит заметить, что добавка йода в случае суспензии ВСΖҮҮЬО на значение дзета-потенциала не повлияла, однако рН сместился в более кислую сторону. В случае суспензии BCZYYbO СиО для реализации ЭФО добавка йода не потребовалась. Суспензия данного состава характеризуется несколько более высоким значением дзета-потенциала (+11 мВ) по сравнению с базовой суспензией ВСZҮҮbО (+7 мВ), что может быть связано с изменением поверхностного слоя частиц за счет добавки оксида меди к порошку BCZYYbO. Таким образом, модификация суспензии при добавке оксида меди к порошку играет роль не только спекающей добавки, как отмечено авторами работ [13, 17], но и позволяет проводить процесс ЭФО, не прибегая к добавке йода.

Дальнейшим этапом работы являлось исследование параметров ЭФО из полученных суспензий порошков BCZYYbO и BCZYYbO_CuO на модельную подложку – Ni-фольгу. Были получены вольтамперные характеристики (ВАХ) и исследована кинетика изменения силы тока для суспензий 15 г/л ВСZYYbO с добавкой йода (0.4 г/л) и для суспензий 15 г/л ВСZYYbO_CuO. Для ВАХ суспензии ВСZYYbO с йодом характерна небольшая нелинейность и гистерезис при повышении и понижении напряжения на ячейке. Похожее поведение ВАХ было нами обнаружено при исследовании суспензии микроразмерного порошка ВСGCuO (10 г/л) с добавлением йода (0.4 г/л) [26]. Нелинейности и гистерезиса ВАХ при исследовании суспензии ВСZYYbO_CuO не было обнаружено. Линейный характер ВАХ соответствует постоянной электрофоретической подвижности частиц в суспензии.

На рис. 2 представлены зависимости силы тока от времени (напряжение 50 В и 80 В) для суспензии ВСZҮҮbО с йодом - (а) и для суспензии ВСZYYbO CuO (напряжение 80 В) - (б) при электрофоретическом осаждении тонкопленочных покрытий. Для суспензий BCZYYbO с йодом видна общая тенденция при различных напряжениях по уменьшению тока, однако присутствует колебательное изменение тока со временем, причем при увеличении напряжения на ячейке (с 50 до 80 В) амплитуда колебаний тока увеличивается. Начальное и среднее значение тока при 80 В закономерно выше по сравнению с током при 50 В приблизительно в 1.5 раза (рис. 2а). Для суспензии BCZYYbO CuO видна явная тенденция уменьшения силы тока со временем (рис. 2б). Среднее значение тока в случае суспензии BCZYYbO CuO приблизительно в 10 раз ниже, чем для суспензии BCZYYbO с йодом при одинаковом напряжении осаждения.

При осаждении покрытий ВСДУУЬО И BCZYYbO CuO варьировали напряжение осаждения от 20 до 100 В при постоянном времени осаждения в течение 1 мин (рис. 3). Из рис. 3 можно сделать вывод, что добавка йода в суспензию порошка BCZYYbO увеличивает осажденную массу приблизительно в 3 раза по сравнению с суспензией BCZYYbO_CuO. Например, при напряжении осаждения 100 В и времени 1 мин масса (толщина) сухого покрытия составили 24.2 мг/см² (42.5 мкм) из суспензии ВСДУУЬО с йодом и 7.7 мг/см^2 (13.5 мкм) из суспензии BCZYYbO CuO. Несмотря на более низкую скорость осаждения из суспензии BCZYYbO_CuO, получаемая масса и толщина покрытия вполне достаточна для формирования тонкопленочных слоев твердого электролита при дальнейшем применении в технологии ТОТЭ. Осажденная масса из суспензии BCZYYbO CuO при повышении напряжения нелинейно возрастает, в отличие от осаждения из суспензии BCZYYbO с йодом, для которой характерно линейное увеличение массы покрытия с ростом напряжения.



Рис. 2. Зависимости силы тока от времени при ЭФО: а – из суспензии ВСZYYbO (15 г/л) с добавкой I₂ (0.4 г/л) (напряжение 50 и 80 В); 6 – из суспензии ВСZYYbO_CuO (15 г/л) (напряжение 80 В).

Осаждение из суспензии ВСДУУЬО с йодом происходит значительно интенсивнее по сравнению с осаждением из суспензии BCZYYbO CuO, несмотря на одинаковую концентрацию и более низкий дзета-потенциал суспензии BCZYYbO с йодом, что позволяет высказать предположение о том, что дзета-потенциал не является основным параметром, определяющим кинетику ЭФО в случае добавления йода в суспензию. Как было отмечено выше, добавление йода в суспензию BCZYYbO приводит к значительному увеличению тока (приблизительно в 10 раз) по сравнению с осаждением из суспензии BCZYYbO CuO, тогла как увеличение массы произошло ~ в 3 раза. что свидетельствует о значительной роли ионного тока в переносе заряда при ЭФО. Можно предположить, что в случае добавки молекулярного йода в суспензию ВСΖҮҮЬО реализуется механизм осаждения частиц, связанный с электрохимической реакцией на катоде с участием протонов:

$$2\mathrm{H}^{+} + 2\mathrm{e}^{-} \to \mathrm{H}_{2} \tag{1}$$

и изменением вблизи электрода локального значения pH [27]. Добавление йода генерирует в объеме суспензии, как ионы H⁺, так и ионы I⁻, благодаря реакции йода с ацетилацетоном [23]:

$$CH_{3}-CO-CH_{2}-CO-CH_{3}+2I_{2} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow ICH_{2}-CO-CH_{2}-CO-CH_{2}I+2I^{-}+2H^{+}.$$
(2)

В объеме суспензии в диффузной части двойного электрического слоя (ДЭС) вокруг частиц порошка могут содержаться как противоионы (I⁻), так и со-ионы (H⁺), причем для рассматриваемой дисперсной системы (суспензия BCZYYbO) добавка йода не изменяет эффективный заряд на частицах и, следовательно, их дзета-потенциал, поскольку происходит одновременный рост концентрации ионов I⁻ и H⁺ в ионной атмосфере, окружающей частицы, в соответствие с реакцией (2). Под действием внешнего электрического поля частицы перемещаются по направлению к катоду, что вызывает изменение состава ионной атмосферы вокруг частиц, а именно, обеднение числа ионов I[–] (их дрейф в сторону анода) и преимущественное содержание ионов H⁺, с участием которых реализуется реакция (1). Возникает сжатие ДЭС в области вблизи катода и происходит осаждение частиц на электроде. На аноде происходит электрохимическая реакция (3) с участием следового количества воды, присутствующего в дисперсионной среде:

$$H_2O - 2e^- \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+$$
. (3)

Под действием добавки йода увеличивается концентрация адсорбированных на частицах протонов, и процесс осаждения происходит более интенсивно.



Рис. 3. Зависимости осажденной массы покрытий ВСZYYbO и ВСZYYbO_CuO от напряжения осаждения при постоянном времени ЭФО (1 мин).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 9 2021

Таким образом, порошковый материал протонпроводящего электролита BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O₃₋₆ был получен цитратно-нитратным методом. Методом динамического рассеяния света изучен дисперсный состав суспензии BCZYYbO в смешанной дисперсионной среде (изопропанол/ацетилацетон 70/30 об. %) и показано, что ультразвуковая обработка позволяет несколько снизить эффективный гидродинамический размер агрегатов до 1040 нм. Установлено, что суспензия характеризуется бимодальным распределением агрегатов по размерам. Сочетание УЗО и центрифугирования позволило сузить распределение агрегатов по размерам и эффективный гидродинамический диаметр уменьшился до 546 нм. Было определено значение дзета-потенциала в базовой суспензии ВСΖҮҮЬО, при добавлении молекулярного йода концентрацией 0.4 г/л к базовой суспензии, а также при модификации состава исходного порошка добавкой 1 мас. % оксида меди (BCZYYbO CuO). Показано, что изученные суспензии характеризуются низкими значениями дзета-потенциала (+7 мВ и +11 мВ) и кислой средой (рН 4.1-6.1). Добавка йода не повлияла на величину дзета-потенциала. Важно отметить, что из базовой суспензии ВСДУУЬО ЭФО не происходило, в отличие от суспензии с добавкой йода и из суспензии BCZYYbO CuO. Небольшая добавка оксида меди к составу исходного порошка позволила эффективно проводить процесс ЭФО, так при напряжении 100 В в течение 1 мин осажденная масса и толщина составили 7.7 мг/см² и 13.5 мкм. соответственно. Применение оксила меди может рассматриваться не только как спекающая добавка, но и как добавка, позволяющая эффективно реализовать процесс ЭФО при невысоком значении дзета-потенциала. Полученные нами результаты показали, что дзета-потенциал не является основным критерием, характеризующим процесс ЭФО. Предложено уточнение механизма ЭФО из неводной суспензии с участием йода и следового содержания воды, связанное с изменением концентрации адсорбированных на частицах ионов H⁺ и I⁻ в суспензии BCZYYbO.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 20-03-00151). Исследование электрокинетических характеристик суспензий выполнено в рамках государственного задания (тема № АААА-А19-119061090040-7) с использованием оборудования ЦКП ИЭФ УрО РАН. Авторы благодарят д.ф.-м.н., проф. А.П. Сафронова за исследование размеров агрегатов в суспензиях методом динамического рассеяния света.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hossain S., Abdalla A.M., Jamain S.N.B. et al. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2017. V. 79. P. 750. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.147
- 2. *Tarancón A.* // Energies. 2009. V. 2. № 4. P. 1130. https://doi.org/10.3390/en20401130
- 3. *Pikalova E., Kalinina E.* // J. of Energy Prod. and Mgm. 2019. V. 4. № 1. P. 1. https://doi.org/10.2495/EQ-V4-N1-1-27
- Medvedev D.A., Ricote S. // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. P. 1445. https://doi.org/10.1007/s10008-020-04655-6
- Lyagaeva J., Antonov B., Dunyushkina L. et al. // Electrochim. Acta. 2016. V. 192. P. 80. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.144
- Lyagaeva J., Vdovin G., Hakimova L. et al. // Ibid. 2017. V. 23. P. 554. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.149
- Zhang Y., Xie D., Chi B. et al. // Asia Pac. J. Chem. Eng. 2019. V. 14. № 4. P. e2322. https://doi.org/10.1002/apj.2322
- Medvedev D., Lyagaeva J., Plaksin S. et al. // J. Power Sources. 2015. V. 273. P. 716. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.116
- Yang L., Wang S., Blinn K. et al. // Science. 2009. V. 326. № 5949. P. 126. https://doi.org/10.1126/science.1174811
- Shri Prakash B., Pavitra R., Senthil Kumar S. et al. // J. Power Sources. 2018. V. 381. P. 136. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.003
- 11. Пикалова Е.Ю., Калинина Е.Г. // Успехи химии. 2021. Т. 90. В печати. Pikalova E.Yu., Kalinina E.G. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. in press. https://doi.org/10.1070/RCR4966
- Ananyev M., Medvedev D., Gavrilyuk A. et al. // Electrochim. Acta. 2014. V. 125. P. 371. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.161
- Gao D., Guo R. // J. Alloys Compd. 2010. V. 493. № 1– 2. P. 288. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.082
- 14. *Afif A., Radenahmad N., Zaini J. et al.* // Process. Appl. Ceram. 2018. V. 12. № 2. P. 180. https://doi.org/10.2298/PAC1802180A
- Wang B., Bi L., Zhao X.S. // J. Power Sources. 2018. V. 399. P. 207. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.087
- 16. Lyagaeva Y.G., Medvedev D.A., Demin A.K. et al. // Semiconductors. 2014. V. 48. P. 1353. https://doi.org/10.1134/S1063782614100182
- Dai H., Kou H., Wang H., Bi L. // Electrochem. Commun. 2018. V. 96. P. 11. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.09.001
- Pikalova E.Yu., Kalinina E.G. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2019. V. 116. P. 109440. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109440
- 19. Калинина Е.Г., Пикалова Е.Ю. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 12. С. 1179. https://doi.org/10.1070/RCR4889

КАЛИНИНА, ПИКАЛОВА

- Argirusis C., Grosse-Brauckmann J., Sourkouni G. et al. // Key Eng. Mater. 2009. V. 412. P. 125. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.412.125
- Bartolomeo E.D., Zunic M., Chevallier L. et al. // J. Electrochem. Soc. 2009. V. 25. № 2. P. 577. https://doi.org/10.1149/1.3205569
- 22. *Itagaki Y., Yamamoto Y., Aono H. et al.* // J. Ceram. Soc. Japan. 2017. V. 125. № 6. P. 528. https://doi.org/10.2109/jcersj2.17048
- 23. *Chen F, Liu M.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2001. V. 21. № 2. P. 127. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00195-3
- 24. *Ishihara T., Sato K., Takita Y. //* J. Am. Ceram. Soc. 1996. V. 79. № 4. P. 913. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08525.x
- Kleinlogel C., Gauckler L.J. // Solid State Ionics. 2000. V. 135. P. 567. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00437-9
- 26. *Kalinina E., Kolchugin A., Shubin K. et al.* // Appl. Sci. 2020. V. 10. № 18. P. 6535. https://doi.org/10.3390/app10186535
- 27. De D., Nicholson P.S. // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 11. P. 3031. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02198.x