

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛОВ**

УДК 541.136

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЛОЖНОЙ ГРАНИЦЫ
ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА: ТРЕХСЛОЙНАЯ
ГЕТЕРОСИСТЕМА $Zr_{0.8}Sc_{0.2}O_{1.9}|Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}|Pr_2CuO_4$**

© 2022 г. И. Ю. Готлиб¹, А. К. Иванов-Шиц^{2,3,*}, И. В. Мурын¹¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия² МГИМО МИД России, Москва, Россия³ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: alexey.k.ivanov@gmail.com

Поступила в редакцию 29.03.2022 г.

После доработки 06.04.2022 г.

Принята к публикации 06.04.2022 г.

Трехслойная гетеросистема $Zr_{0.8}Sc_{0.2}O_{1.9}/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}/Pr_2CuO_4$ изучена методом молекулярной динамики в расчетной ячейке размером $\sim 110 \times 110 \times 470 \text{ \AA}^3$. Показано, что для всех слоев сохраняются основные кристаллографические характеристики. Из анализа парных корреляционных функций следует, что в гетеросистеме во всех оксидных фазах наблюдается разупорядоченность кислородной подрешетки, что особенно ярко проявляется в оксидах циркония и церия. Рассчитанные значения послослойных коэффициентов диффузии кислорода, а также энергии активации диффузии сравниваются с данными как прямых физических, так и компьютерных экспериментов. Прослежены индивидуальные пути перескоков анионов кислорода через межфазные границы $Zr_{0.8}Sc_{0.2}O_{1.9}/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ и $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}/Pr_2CuO_4$.

DOI: 10.31857/S002347612206008X

ВВЕДЕНИЕ

Для решения глобальных энергетических и экологических задач большая роль отводится топливным элементам, которые преобразуют химическую энергию топлива и окислителя непосредственно в электрическую [1–3]. Однако технологические и экономические требования диктуют необходимость улучшения рабочих характеристик указанных устройств, в частности для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) требуются снижение температуры рабочей области, повышение стабильности и надежности функционирования основных узлов топливных элементов. Например, для конструирования так называемых среднетемпературных ТОТЭ (СТ-ТОТЭ) рабочую температуру требуется понизить до 500–800°C: в этом случае можно использовать стандартную техническую керамику, уменьшить деградацию компонентов и снизить механические напряжения, вызванные температурными градиентами [4–7].

В свою очередь снижение рабочей температуры требует решения ряда задач, связанных с выбором материалов твердого электролита и катода, обладающих необходимыми характеристиками в интервале рабочих температур: высокая ионная

проводимость электролита, минимальные поляризационные потери на границах электрод/электролит, высокие скорости обмена кислорода на катоде, отсутствие химического взаимодействия материалов, термическая совместимость материалов ТОТЭ. Одним из перспективных электролитов для СТ-ТОТЭ является оксид циркония, стабилизированный оксидом скандия $Zr_{1-x}Sc_xO_{2-\delta}$ (ScSZ) [8, 9], ионная проводимость (σ) которого при 500°C несколько выше аналогичной величины для стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония $Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ (YSZ): $2.5 \times 10^{-3} \text{ См см}^{-1}$ против $1.1 \times 10^{-3} \text{ См см}^{-1}$. Отметим, что в ScSZ при снижении температуры до 500–700°C возможен фазовый переход из высокопроводящей кубической фазы в низкопроводящую ромбоэдрическую [3]. В результате этого перехода могут ухудшиться не только транспортные свойства электролита (σ снижается примерно на порядок), но и возникнуть механические напряжения в результате скачкообразного изменения объема элементарной ячейки. Для “подавления” этого перехода можно использовать введение в матрицу ScSZ небольшой концентрации допантов SeO_2 , Y_2O_3 , CaO , Bi_2O_3 [10, 11].

В температурной области 500–800°C на границе катод/твердый электролит возрастает поляризационное сопротивление: например, для традиционного катодного материала манганита лантана–стронция, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM), сопротивление увеличивается в сотни раз [12]. Поэтому существенная роль в улучшении характеристик СТ-ТОТЭ отводится поиску и исследованию новых электродных материалов среди проводников смешанного типа, которые обладают как высокой электронной, так и значительной кислород-ионной проводимостью [13, 14]. Легированные стронцием и кобальтом ферриты лантана и бария $(\text{La}(\text{Ba})_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta})$, LSCF и BSCF) благодаря своим высоким электролитическим характеристикам и хорошей стабильности рассматривались в качестве перспективных катодных материалов [15]. К сожалению, материал катода LSCF (и аналогичных оксидов на основе лантана–стронция) реагирует с электролитом из стабилизированного оксида циркония, образуя непроводящие цирконатные фазы ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ или SrZrO_3) на границе раздела катод–электролит [16]. Кроме того, катодные материалы типа LSM, LSCF, BSCF подвержены явлению “хромового отравления”, которое существенно ухудшает рабочие характеристики топливного элемента [16]. С целью улучшения кинетики поверхностного обмена кислорода и транспорта анионов кислорода в объеме материала рассматривались материалы со структурой двойного перовскита серии $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Ga, Nd}$) [18, 19]. Однако оксиды перовскита на основе кобальта термодинамически нестабильны, часто имеют высокие значения коэффициента термического расширения (КТР), что ограничивает их дальнейшее применение [15].

Поэтому внимание было обращено на поиск катодных материалов, не содержащих кобальт, но обладающих хорошей каталитической активностью [20]. С этой целью были изучены никель- и медьсодержащие оксиды с общей формулой A_2MO_4 ($M = \text{Ni, Cu}$), обладающие перовскитоподобными слоистыми структурами [21, 22].

Купраты на основе Ln_2CuO_4 (Ln – редкоземельный элемент) также рассматриваются как перспективные катодные материалы, причем наилучшие характеристики показывает Pr_2CuO_4 [23–26]. Легирование материала редкоземельными элементами позволяет улучшить транспортные характеристики (ионную и электронную проводимость, диффузию кислорода) и химическую устойчивость [27, 28]. Рассматривались различные способы конструирования катода: в виде композита $\text{Pr}_2\text{CuO}_4\text{--Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, нанесенного трафаретной печатью на электролит [29]; высоко-текстурированные тонкие пленки чистого, а также допированного Ce и Sr, купрата празеодима,

нанесенные на монокристаллические подложки YSZ [30]; пористый катод из микроволокон [31], композит $\text{Pr}_2\text{CuO}_4\text{--Pr}_6\text{O}_{11}$ [32].

Для того чтобы избежать протекания нежелательных химических реакций между оксидами катода и электролита, было предложено вводить дополнительный барьерный слой из допированного оксида церия. Таким образом удастся предотвратить [33–37] несколько “вредных” процессов: образование плохопроводящих твердых фаз на границе катодов в процессе формирования элемента; диффузию катионов через границу и образование дополнительных нежелательных фаз в процессе эксплуатации топливного элемента.

Настоящее исследование является продолжением серии работ по компьютерному моделированию межфазных границ в топливных элементах [38–40]. Однако если ранее изучались двухслойные гетерофазные системы типа $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}/\text{ScSZ}$, то сейчас рассматривается сложная граница электролит/электрод с дополнительным буферным слоем. В качестве твердо-электролитной мембраны выбран стабилизированный скандием оксид циркония, купрат празеодима выполняет роль катода, а буферный слой между этими материалами представляет собой пленку оксида церия, стабилизированного гадолинием.

Такая система не только отвечает реально используемым в ТОТЭ электродам, но и позволяет изучить особенности ионного транспорта в наноструктурированных сложноорганизованных материалах.

МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

Моделирование гетеросистемы $\text{Zr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{1.9}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}/\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ проводили следующим образом. Изучаемая трехслойная система состояла из слоя $\text{Zr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ толщиной ~ 153 Å, слоя $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) толщиной 166–167 Å и слоя Pr_2CuO_4 толщиной ~ 150 Å, т.е. в целом ячейка имела толщину, которая варьировалась от ~ 469.5 Å при 1200 К до ~ 471 Å при 1700 К. Кристаллографические оси для флюоритоподобных кубических фаз ScSZ и GDC параллельны осям координат x, y, z ; границы между фазами параллельны плоскости xy . Для фазы Pr_2CuO_4 (пр. гр. $I4/mmm$) оси a и c параллельны границе раздела (идут вдоль координатных осей x и y соответственно), а перпендикулярно ей (вдоль координатной оси z) направлена ось b . Исходная конфигурация строилась из $21 \times 21 \times 30$ ячеек ScSZ, $20 \times 20 \times 30$ ячеек GDC и $28 \times 9 \times 38$ ячеек Pr_2CuO_4 (цифры показывают число ячеек вдоль координатных осей x, y и z соответственно). Ионы допанта (скандия в ScSZ, гадолиния в GDC) располагались в решетке случайным образом. На ячейку накладывались

стандартные “орторомбические” периодические граничные условия.

Модельный потенциал строился путем комбинации ранее использовавшихся потенциалов для системы ScSZ/GDC [38, 39] и Pr₂CuO₄ [41]. Потенциальная энергия взаимодействия между ионами $U(r_{ij})$ принималась равной сумме электростатического (кулоновского) и короткодействующего потенциала:

$$U(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6},$$

где r_{ij} – расстояние между ионами i и j ; q_i, q_j – заряды ионов, A_{ij}, ρ_{ij} и C_{ij} – параметры потенциала Букингема для частиц сорта i и j ; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная.

В фазе Pr₂CuO₄ различаются два типа ионов кислорода, O1 и O2, занимающие разное положение в решетке (рис. 1).

Поэтому для двух типов ионов кислорода взаимодействие с ионами меди описывается разными короткодействующими параметрами [41]. Параметры всех остальных взаимодействий предполагаются одними и теми же для всех ионов кислорода в системе. Короткодействующую составляющую потенциала принимали отличной от нуля лишь для взаимодействий катион–анион и анион–анион. Значения параметров потенциала приведены в табл. 1 [38, 39, 41].

Исходя из требований единообразного описания кулоновских взаимодействий с участием ионов кислорода и электронейтральности системы в целом, заряды катионов в фазах ScSZ и GDC были пропорционально изменены по сравнению с формальными значениями. Модельные заряды ионов показаны в табл. 2.

Расчеты проводили методом молекулярной динамики (МД) в анизотропном NpT -ансамбле при температурах 1200–1700 К и давлении 1000 атм. с использованием программного пакета DL_POLY [42]. Временной шаг при расчетах составлял 0.25 фс. В работе использовали процедуру высокотемпературного отжига расчетной системы с последующей перекристаллизацией, поскольку такой подход показал хорошие результаты при анализе двухслойной системы GDC/ScSZ

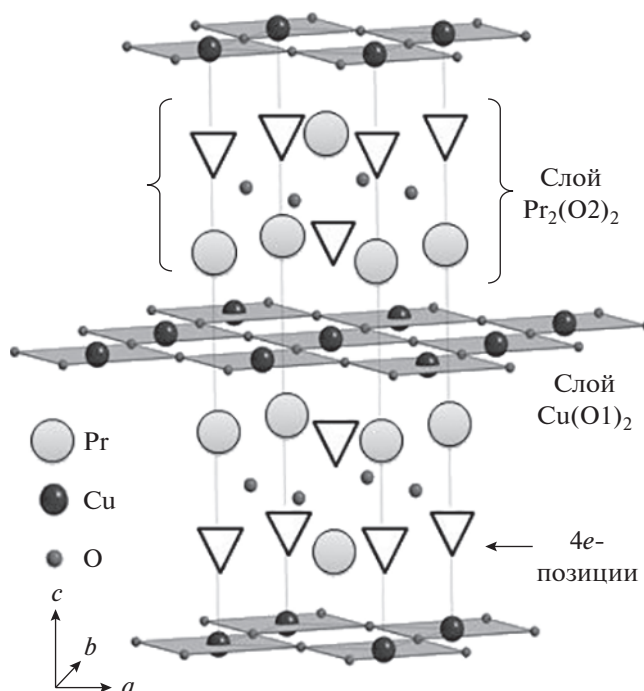


Рис. 1. Кристаллическая структура Pr₂CuO₄ (треугольниками показаны дополнительные аксиальные позиции кислорода 4e).

[40]. После уравнивания на траектории длиной 500 пс проводили сбор данных с последующим усреднением данных на интервалах 500–1000 пс для каждой температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 и 3 представлены радиальные парные корреляционные функции (РПКФ), $g(r)$, для ионов в соответствующих слоях гетерофазной системы при 1600 К.

Видно, что моделируемые фазы кристаллически упорядочены и сохраняют эту упорядоченность при повышении температуры. Рассчитанные РПКФ для фаз ScSZ и GDC в целом воспроизводят корреляционные функции, полученные ранее при моделировании двухслойной гетеросистемы ScSZ/GDC [38].

В фазе Pr₂CuO₄ наиболее “сглаженный” вид имеют РПКФ для ионов типа O2, что соответ-

Таблица 1. Значения параметров модельного потенциала

Пары $i-j$	Zr–O	Sc–O	Ce–O	Gd–O	Pr–O	Cu–O1	Cu–O (кроме Cu–O1)	O–O
A_{ij} , эВ	1234.73	1575.85	1809.68	1885.75	2055.35	3950	460	2000
ρ_{ij} , Å	0.358	0.3211	0.3547	0.3399	0.3438	0.228	0.353	0.284
C_{ij} , эВ Å ⁶	0	0	20.4	20.34	23.95	0	0	100

Таблица 2. Модельные заряды катионов

i	Zr	Sc	Ce	Gd	Pr	Cu	O
q_i, e	3.85	2.8875	3.85	2.8875	3.0	1.7	-1.925

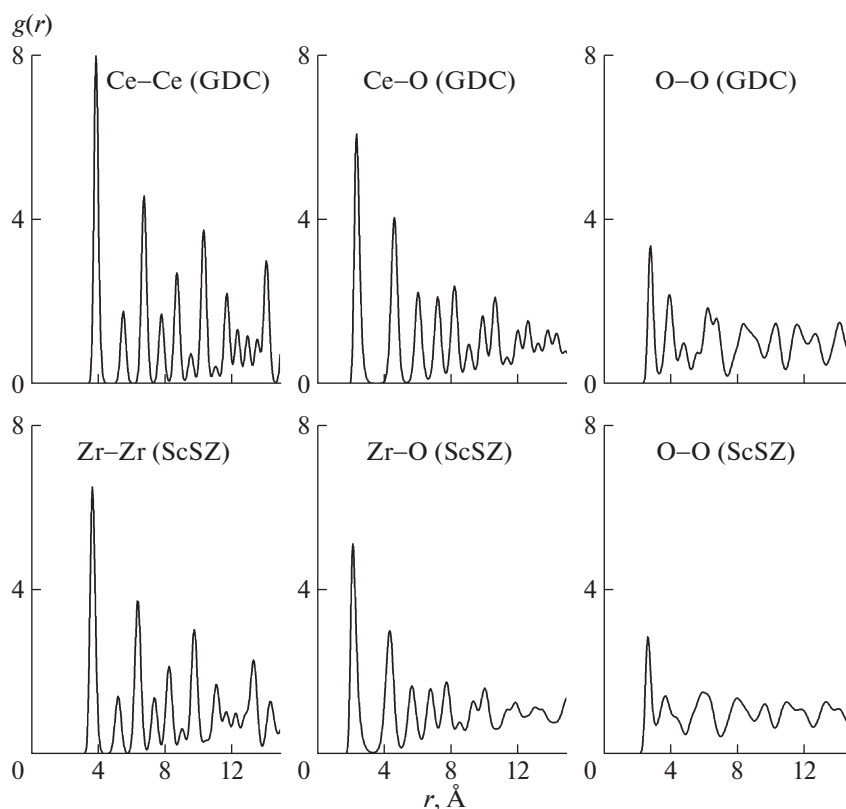
ствует их относительно большей подвижности. При повышении температуры ход $g(r)$ качественно не изменяется; наиболее заметный признак разупорядочения – “размытие” вторичных максимумов РПКФ Cu–O₂ во второй координационной сфере.

Коэффициенты диффузии ионов кислорода (D_O) определяли из временных зависимостей среднеквадратичных смещений ионов при разных температурах. На рис. 4 показаны температурные зависимости рассчитанных коэффициентов диффузии в фазах ScSZ, GDC и Pr₂CuO₄. Видно, что ионы O₁ имеют заметно меньшую подвижность по сравнению с O₂ в слое купрата празеодима.

Найденные методом МД значения коэффициентов диффузии кислорода для фазы ScSZ при 1200–1300 К близки к оценкам, сделанным на основании экспериментальных данных по определению коэффициента диффузии как изотопным методом, так и из данных по электропроводности –

$D_O \approx 5 \times 10^{-7}$ см²/с для образца ScSZ при 1300 К (экстраполированные значения) [43, 44]. МД-моделирование, осуществленное при температурах 1200–1700 К с несколько различающимися параметрами модельного потенциала [44], дает значение энергии активации для данного состава ScSZ примерно 0.67–0.7 эВ, что хорошо согласуется с полученными расчетами (0.62 эВ). Отметим, что согласно [40] результаты МД-расчетов весьма чувствительны к вариациям параметров потенциала. Аналогичная ситуация отмечается для GDC, где использованная в настоящей работе модель (как и ряд других, ранее применявшихся в МД-расчетах [39, 45]) занижает подвижность ионов кислорода примерно на порядок по сравнению с экспериментом.

Для фазы Pr₂CuO₄ МД-моделирование подтверждает низкую подвижность ионов O₁ и анизотропию диффузии ионов O₂, мигрирующих преимущественно перпендикулярно оси c кристалла. Температурная зависимость коэффициента диффузии ионов O₂ качественно воспроизводит результаты, полученные при МД-моделировании купрата празеодима [41]. Наблюдаемый “подскок” ионной подвижности (сопровождаемый снижением энергии активации) примерно при 1600 К (при 1500 К по данным [41]) может

**Рис. 2.** Рассчитанные РПКФ внутри слоев GDC, ScSZ.

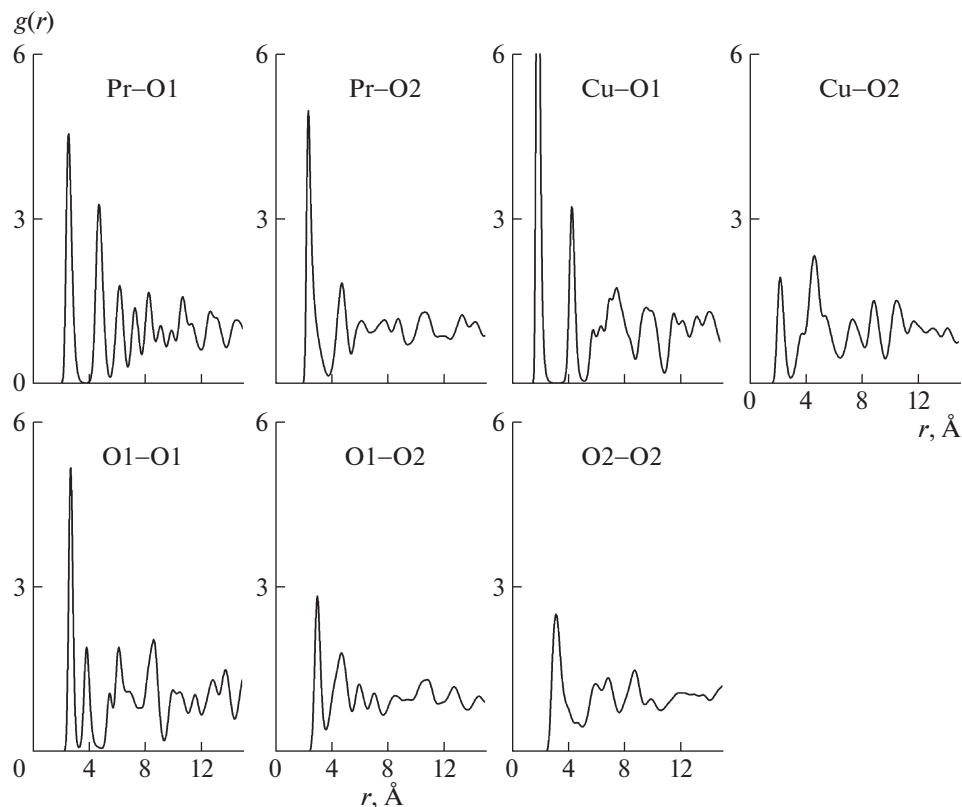


Рис. 3. Рассчитанные РПКФ (только для пар с кислородом) внутри слоя Pr_2CuO_4 .

быть связан с эффектом предплавления, отмеченным ранее и для других ионных проводников [46, 47]. Очень сильный разброс экспериментальных значений коэффициента диффузии кислорода в Pr_2CuO_4 затрудняет сравнение этих данных с результатами МД-расчетов. Использование метода радиоактивных меток дает значения (для керамики) $D_{\text{O}} = 3.8 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ при 1173 К с энергией активации $\sim 3 \text{ эВ}$ в диапазоне 973–1173 К [23]. В то же время применение релаксационного метода приводит к значениям $D_{\text{O}} = 6.1 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ при 1173 К и энергии активации $\sim 0.13 \text{ эВ}$ в диапазоне 873–1173 К [24]. В последнем случае правильнее говорить об определении коэффициента химической диффузии кислорода, а не коэффициента самодиффузии.

Для визуального наблюдения особенностей анионного переноса на межфазных границах были проанализированы траектории движения кислорода. Особый интерес представляла картина транспорта кислорода через границы ScSZ/GDC и $\text{GDC}/\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ трехфазной гетерогенной системы. Поэтому на рис. 5 показаны типичные пути перемещения O^{2-} в направлении оси z , т.е. перпендикулярно межфазным границам системы.

Как следует из анализа результатов, представленных на рис. 5, во всех слоях анионы перемещаются путем перескока из узла в соседний ва-

кантный узел, т.е. наблюдается обычный вакансионный механизм. Большая часть таких “скачков” происходит быстро (за 1–4 пс), но при

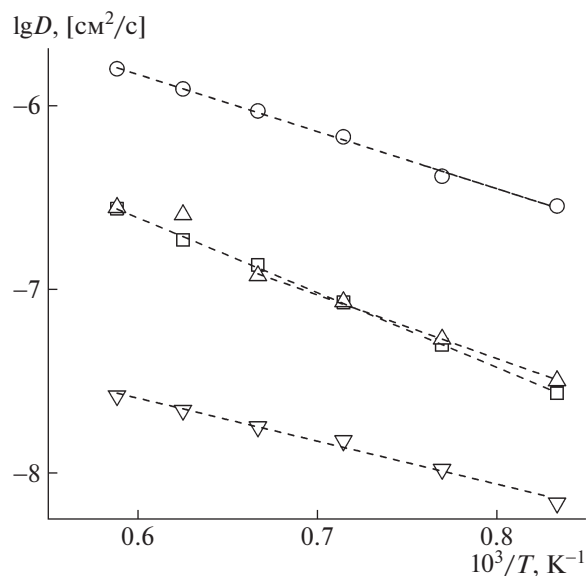


Рис. 4. Температурные зависимости рассчитанных коэффициентов диффузии ионов кислорода в слоях GDC (\square , энергия активации диффузии $E_a = 0.81 \text{ эВ}$) и ScSZ (\circ , $E_a = 0.62 \text{ эВ}$), ионов O_2 (\triangle , в плоскости ab , $E_a = 0.69 \text{ эВ}$) и O_1 (∇ , в направлении c , $E_a = 0.45 \text{ эВ}$) в слое Pr_2CuO_4 .

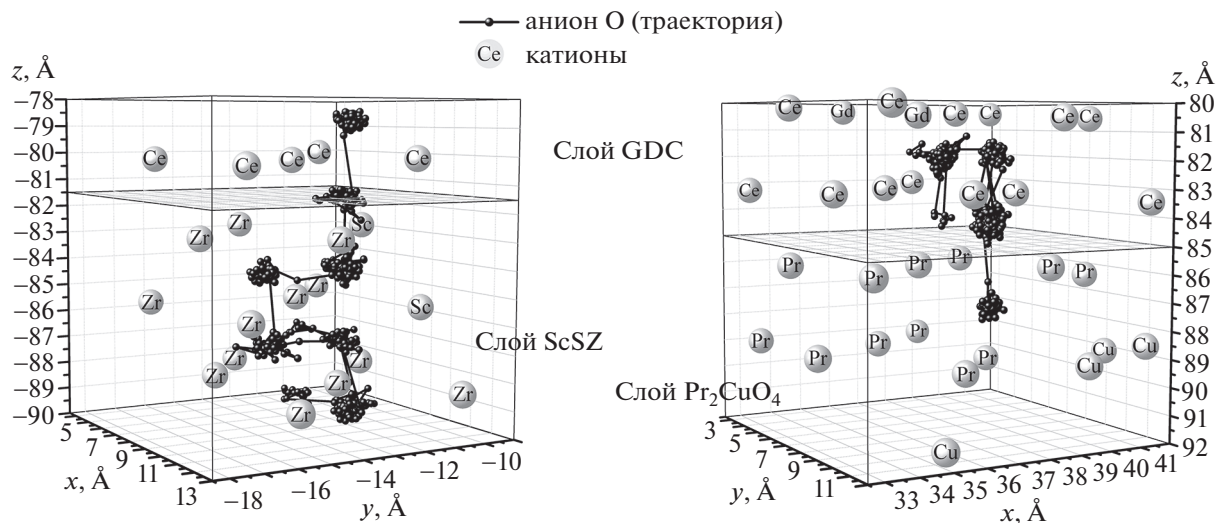


Рис. 5. Траектории миграции анионов кислорода из слоя GDC в направлении слоя ScSZ (а) и слоя Pr_2CuO_4 (б) при 1700 К (малые темные сферы – анионы кислорода, большие светлые сферы – катионы, тип которых указан на сфере).

нарушениях решетки в приграничных областях возможны “блуждания” между узлами кристаллической решетки длительностью в десятки пикосекунд. При этом нет принципиальной разницы между переходами через границы обоих типов – в обоих случаях происходит перескок на расстояние $\sim 2.5\text{--}3 \text{ \AA}$ за несколько пикосекунд.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сложную гетероструктуру $\text{Zr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{1.9}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}/\text{Pr}_2\text{CuO}_4$, связанную с реально исследуемым катодом ТОТЭ, удалось смоделировать в рамках подхода классической молекулярной динамики. Модельная система, состоящая из трех тонких пленок оксидов, сохраняет исходную кристаллическую структуру: слои $\text{Zr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ описываются в рамках флюоритовых кубических фаз, а купрат Pr_2CuO_4 имеет перовскитоподобную структуру T -типа.

Расчитанные коэффициенты диффузии согласуются в целом с экспериментальными данными для индивидуальных соединений и составляют, например, $D_{\text{O}} \approx 5 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ для ScSZ при 1300 К. Для купрата Pr_2CuO_4 однозначно доказана анизотропия диффузии: коэффициенты диффузии кислорода в плоскости ab на порядок превышают соответствующие значения D_{O} в направлении c .

Анализ траекторий перемещения анионов кислорода как в объеме, так и через границы GDC/ScSZ и GDC/ Pr_2CuO_4 указывает на осуществление вакансионного механизма транспорта в исследуемой системе.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-00650).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O'Hayre R., Cha S.W., Collela W.G., Prinz F.B. Fuel cell fundamentals. 3d ed. New Jersey, USA: Wiley, 2016. 608 p.
2. Zheng Y., Wang J., Yu B. et al. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46 P. 1427. <https://doi.org/10.1039/C6CS00403B>
3. Kendall K. Portable early market SOFCs // High-temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century (Second Edition). Fundamentals, Design and Applications / Eds. Kendall K., Kendall M. Elsevier, Academic Press, 2016. P. 329.
4. Maric R., Mirshekari G. Solid Oxide Fuel Cells: From Fundamental Principles to Complete Systems (Electrochemical Energy Storage and Conversion). CRC Press, 2020. 256 p.
5. Zhang J., Lenser C., Menzler N.H., Guillon O. // Solid State Ionics. 2020. V. 344. P. 115138. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115138>
6. Advances in medium and high temperature solid oxide fuel cell technology / Eds. Boaro M., Arico A.S. Springer, 2017. 342 p.
7. Intermediate temperature solid oxide fuel cells / Ed. Kaur G. Elsevier, 2019. 516 p.
8. Cai G., Gu Y., Ge L. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 8944. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.033>
9. Zakaria Z., Kamarudin S.K. // Int. J. Energy Res. 2021. V. 45. P. 4871. <https://doi.org/10.1002/er.6206>
10. Cho G.Y., Lee Y.H., Hong S.W. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 15704. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.124>

11. Hirano M., Oda T., Uai K. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. P. 1336. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00275.x>
12. Jacobson A.J. // Chem. Mater. 2010. V. 22. P. 660. <https://doi.org/10.1021/cm902640j>
13. Ding P., Li W., Zhao H. et al. // J. Phys. Mater. V. 2021. P. 4022002.
14. Niemczyk A., Świerczek K. // E3S Web of Conferences. 2019. V. 108. P. 01019.
15. Ahmad M.Z., Ahmad S.H., Chen R.S. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 47. P. 1103. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.094>
16. Fabbri E., Pergolesi D., Traversa E. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2010. V. 11. P. 054503. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/11/5/054503>
17. Harrison C.M., Slater P.R., Steinberger-Wilckens R. // Solid State Ionics. 2020. V. 354. P. 115410. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115410>
18. Tarancón A., Morata A., Dezanneau G. et al. // J. Power Sources. 2007. V. 174. P. 255. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.077>
19. Tarancón A., Burriel M., Santiso J. et al. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 3799. <https://doi.org/10.1039/B922430K>
20. Baharuddin N.A., Muchtar A., Somalu M.R. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 9149. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.097>
21. Fu X., Liu M., Meng X. et al. // Ionics. 2020. V. 26. P. 7. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03314-9>
22. Shijie Z., Na L., Liping S. et al. // J. Alloys Compd. 2022. V. 895. P. 162548. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162548>
23. Kaluzhskikh M.S., Kazakov S.M., Mazo G.N. et al. // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. P. 698. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.01.035>
24. Zheng K., Gorzkowska-Sobas A., Świerczek K. // Mat. Res. Bull. 2012. V. 47. P. 4089 <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.08.072>
25. Sun C., Li Q., Sun L. et al. // Mater. Res. Bull. 2014. V. 53. P. 65. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.01.040>
26. Lyskov N.V., Kaluzhskikh M.S., Leonova L.S. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 18357. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.099>
27. Kolchina L.M., Lyskov N.V., Kuznetsov A.N. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 101029. <https://doi.org/10.1039/C6RA21970E>
28. Lyskov N.V., Kolchina L.M., Galin M.Z. et al. // Solid State Ionics. 2018. V. 319. P. 156. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.02.017>
29. Kolchina L.M., Lyskov N.V., Petukhov D. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 605. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.179>
30. Mukherjee K., Hayamizu Y., Kim C.S. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. P. 34295. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08977>
31. Zhao T., Sun L.-P., Li Q. et al. // J. Electrochem. Energy Conv. Storage, ASME. 2016. V. 13. P. 011006. <https://doi.org/10.1115/1.4033526>
32. Zhao S., Li N., Sun L. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 47. P. 6227. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.250>
33. Matsui T., Li S., Muroyama H. et al. // Solid State Ionics. 2017. V. 300. P. 135. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.12.014>
34. Somekawa T., Matsuzaki Y., Tachikawa Y. et al. // Solid State Ionics. 2015. V. 282. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.09.005>
35. Wang F., Brito M.E., Yamaji K. et al. // Solid State Ionics. 2014. V. 262. P. 454. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.04.002>
36. Xu H., Cheng K., Chen M. et al. // J. Power Sources. 2019. V. 441. P. 227152. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227152>
37. Kim C., Park H., Jang I. et al. // J. Power Sources. 2018. V. 378. P. 404. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.065>
38. Галин М.З., Иванов-Шиц А.К., Мазо Г.Н. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 1. С. 114. <https://doi.org/10.7868/S0023476118010071>
39. Иванов-Шиц А.К., Мазо Г.Н. // Кристаллография. 2018. Т. 63. С. 5.
40. Иванов-Шиц А.К., Готлиб И.Ю., Галин М.З. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. С. 380. <https://doi.org/10.1134/S0023476119030123>
41. Мазо Г.Н., Мамаев Ю.А., Галин М.З. и др. // Неорг. материалы. 2011. Т. 47. С. 1337.
42. Smith W., Todorov I.T., Leslie M. // Z. Kristallogr. 2005. V. 220. S. 563. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.563.65076>
43. Sakai T., Hyodo J., Ogushi M. et al. // Solid State Ionics. 2017. V. 301. P. 156. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.02.002>
44. Yu Z.Q., Devanathan R., Jiang W. et al. // Solid State Ionics. 2010. V. 181. P. 367. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.01.024>
45. Kumari N., Anjum U., Ali Haider M. et al. // MRS Adv. 2019. V. 4. P. 783. <https://doi.org/10.1557/adv.2019.165>
46. Ivanov-Schitz A.K., Mazo G.N., Povolotskaya E.S. et al. // Solid State Ionics. 2004. V.173. P.103. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.07.059>
47. Иванов-Шиц А.К., Мазо Г.Н., Поголоцкая Е.С. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. С. 510.