

## ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ЦЕРИЯ НА СВОЙСТВА СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ГЕРМЕТИКОВ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© Д. А. Крайнова<sup>1,2</sup>, С. Т. Жаркинова<sup>1</sup>, Н. С. Саева<sup>1</sup>, А. А. Расковалов<sup>1</sup>,  
А. В. Кузьмин<sup>1,2\*</sup>, В. А. Еремин<sup>1,2</sup>, Е. А. Шерстобитова<sup>1,5</sup>, С. В. Першина<sup>1</sup>,  
М. В. Дяденко<sup>3</sup>, Xiaoa Zhang<sup>4</sup>, Shengling Jiang<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург

<sup>3</sup> Белорусский государственный технологический университет, Минск

<sup>4</sup> Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers of Ministry of Education,  
College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, China

<sup>5</sup> Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

\* E-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru

Поступило в Редакцию 28 сентября 2017 г.

*Исследовано влияние концентрации оксида церия на свойства стекол и стеклокерамик системы  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O-MgO-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  — потенциальных материалов для склейки и герметизации твердооксидных топливных элементов. Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии изменение концентрации  $\text{CeO}_2$  не оказывает значительного влияния на температуры стеклования и кристаллизации стекол. Показано, что увеличение концентрации оксида церия приводит к повышению термического коэффициента линейного расширения стекол, но при этом снижает указанный коэффициент частично закристаллизованных образцов. Температуры склейки полученных стеклогерметиков позволяют использовать их для сочленения твердых электролитов YSZ с интерконнекторами типа Crofer22APU в твердооксидных топливных элементах.*

Одной из ключевых проблем, которые нужно решить для создания стабильно работающих твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), является разработка герметика, предотвращающего смешение газов и топлива в ходе работы ТОТЭ [1]. Среди широкого ряда требований, предъявляемых к герметику для ТОТЭ, можно выделить химическую стойкость как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере; высокое электрическое сопротивление, чтобы избежать короткого замыкания между элементами конструкции; соответствующий термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР); способность к работе в условиях повышенных (800–1000°C) температур в течение долгого времени и т. д. [2, 3]. Одними из наиболее перспективных материалов в данном направлении являются стекла и стеклокерамика, в достаточной мере удовлетворяющие всем предъявляемым к герметикам для ТОТЭ требованиям [4]. Преимущество стеклообразных герметиков состоит в том, что при высоких температурах работы ТОТЭ стекла

находятся в вязкотекучем состоянии, что позволяет снизить механическое напряжение между элементами конструкции ТОТЭ [5, 6]. К недостаткам же можно отнести возможность частичной или полной кристаллизации стекла в процессе работы ТОТЭ. Это приводит к снижению вязкости стекла и может стать причиной растрескивания герметика, что в свою очередь негативно скажется на герметичности конструкции [7–10]. Кроме того, существует возможность химического взаимодействия стекла с материалом интерконнектора [11]. Однако, несмотря на наличие недостатков, высокотемпературные силикатные стекла уже зарекомендовали себя как герметизирующие материалы, способные выдерживать рабочий режим ТОТЭ в течение 1000 ч без значительной деградации свойств [12–14].

Можно выделить ряд работ, направленных на изучение щелочных алюмосиликатных стекол в качестве материалов для герметиков ТОТЭ. Группой Чоу был

проведен ряд испытаний стекол Al–Ba–Ca–K–Na–Si и Sr–Ca–Y–B–Si как потенциальных герметиков для ТОТЭ [15–17]. Исследование стекол Al–Ba–Ca–K–Na–Si в контакте с YSZ и ферритной нержавеющей сталью AI-SI441 представлено в работе [15]; установлено, что стекло остается химически стабильным и не вступает в какие-либо реакции во время выдержки при температуре 750°C в течение 1000 ч и при циклировании элемента в интервале температур 50–750°C со скоростью нагрева 5 град·мин<sup>-1</sup>. В работе [16] изучено поведение стекол Al–Ba–Ca–K–Na–Si в контакте с YSZ и алюминизированной нержавеющей сталью SS441 в условиях выдержки при 750 и 800°C в течение 1000 ч в потоке 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Согласно полученным данным по окончании эксперимента не было обнаружено следов реакции стекла как с керамикой YSZ, так и со сталью SS441. Также были проведены исследования стекол Sr–Ca–Y–B–Si в контакте с керамикой YSZ и ферритной нержавеющей сталью AI-SI441. Исследования показали, что в стекле, собранном из трех элементарных ячеек, при температуре работы 800°C происходит деградация стекла с образованием соединения SrCrO<sub>4</sub> из-за наличия примесного хрома в составе стали [17].

В работе [18] в качестве герметиков были исследованы стекла составов 45SiO<sub>2</sub>–15Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–25BaO–15MgO и 60SiO<sub>2</sub>–10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–10ZrO<sub>2</sub>–5CaO–15Na<sub>2</sub>O. Результаты исследования показали, что в качестве герметика предпочтительно использовать стекло SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–CaO–Na<sub>2</sub>O, поскольку оно химически устойчиво по отношению к сплаву Crofer22APU. Устойчивость стеклогерметика 54.39SiO<sub>2</sub>–11.26Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–9.02CaO–13.78Na<sub>2</sub>O–8.37MgO–1.67K<sub>2</sub>O–0.9B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–0.61Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в контакте с материалом Crofer22APU, покрытым Mn<sub>1,5</sub>Co<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>, и керамикой YSZ была исследована в работе [2]. Согласно полученным данным это стекло является перспективным материалом для использования в ТОТЭ, поскольку обладает подходящим термическим коэффициентом линейного расширения (8.5·10<sup>-6</sup> и 10.9·10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> для исходного стекла и стеклокерамики соответственно) и не вступает в реакцию с материалом интерконнектора после 500 ч циклирования в интервале температур 25–850°C. Однако стоит отметить, что в объеме данного стекла присутствуют редкие поры, что может привести к деградации материала при более длительной выдержке.

Целью данной работы являлось исследование влияния концентрации оксида церия на свойства стекол системы SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–Na<sub>2</sub>O–MgO–K<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–

CeO<sub>2</sub>, представляющих интерес в качестве стеклогерметика для ТОТЭ.

### Экспериментальная часть

В качестве компонентов шихты для синтеза стекол были использованы CaCO<sub>3</sub> (х.ч.), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (х.ч.), SiO<sub>2</sub> (водный), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ос.ч.), B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ос.ч.), MgO (ос.ч.), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ос.ч.), CeO<sub>2</sub> (х.ч.), предварительно прокаленные до постоянной массы. Соотношения компонентов соответствовали расчетным составам, приведенным в табл. 1. Было исследовано 4 состава стекол (обозначены 0.61Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.61CeO<sub>2</sub>, 1.0CeO<sub>2</sub> и 2.0CeO<sub>2</sub>). Соотношения компонентов бесцериевого состава взяты из работы [2], остальные составы получены заменой сначала оксида иттрия, а затем и частично оксида алюминия оксидом церия. Прокаливание шихты проводили при температуре 600°C в течение 30 мин, затем шихту охлаждали до комнатной температуры и спрессовывали в таблетки диаметром 10 мм. Корундовые тигли, заполненные на три четверти, помещали в печь LinnHighTherm HT 1800 с MoSi<sub>2</sub> нагревателями.

Для получения максимально однородного стекла был использован ступенчатый режим варки. На первой стадии печь нагревали до температуры 1050°C в течение 3 ч, после чего происходила выдержка на протяжении 30 мин. Затем температуру поднимали до 1400°C за 1 ч, время выдержки расплава на данном этапе составляло 3 ч. На третьем и четвертом этапах температуру в печи поднимали до 1450 и 1480°C соответственно; время нагрева и время выдержки на каждой стадии составляло 15 мин. Образцы стекла получали путем отливки расплава в стеклоуглеродную форму. Для снятия термических напряжений проводили отжиг стекла при температуре 575°C в течение 20 мин с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

Для определения химического состава полученных стекол был использован метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС); измерения проведены на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре последовательного действия Shimadzu XRF-1800.

Для подтверждения аморфности полученных образцов и исследования фазового состава закристаллизованных стекол был применен метод рентгенофазового анализа. Измерения проводили на дифрактометре Rigaku DMX2200 с вертикальным гониометром и графитовым монохроматором на CuK<sub>α</sub>-излучении в интервале углов 2θ = 10–70°.

Таблица 1

Расчетные и определенные методом РФС составы стекол системы  
 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O-MgO-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$

Стекло	Содержание оксида, мас%								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>
0.61Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :									
расчетный состав [2]	54.39	11.26	5.02	13.78	12.37	1.67	0.9	0.61	—
РФС	55.22	11.21	5.17	14.67	10.57	1.58	0.73	0.57	—
0.61CeO <sub>2</sub> :									
расчетный состав	54.39	11.26	5.02	13.78	12.37	1.67	0.9	—	0.61
РФС	51.25	12.87	5.39	14.05	12.94	1.49	0.92	—	0.33
1.0CeO <sub>2</sub> :									
расчетный состав	54.39	10.87	5.02	13.78	12.37	1.67	0.9	—	1
РФС	52.49	12.45	5.32	14.05	12.86	1.51	—	—	0.61
2.0CeO <sub>2</sub> :									
расчетный состав	54.39	9.87	5.02	13.78	12.37	1.67	0.9	—	2
РФС	53.12	12.59	5.44	13.23	11.88	1.48	—	—	1.2

Для нахождения величины ТКЛР исследуемых образцов были проведены измерения на dilatометре Tesatronic TT-80 с собственным измерительным шупом TESAGT 21HP (интервал измерений  $\pm 200$  мкм, чувствительность 0.01 мкм) в интервале температур 50–600°C. ТКЛР определяется как производная линейного расширения по температуре, поэтому для его расчета удобно представить зависимость относительного расширения  $Y$  от температуры в виде какой-либо функции, а затем проинтегрировать ее в аналитическом виде. В нашем случае экспериментальные данные в интервале 298–673 К хорошо описывает следующая функция:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = Y(T) = a + bT + cT^2 + \frac{d}{T}, \quad (1)$$

где  $T$  — абсолютная температура;  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  — эмпирические коэффициенты.

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{673 - 298} \left[ b(673 - 298) + c(673^2 - 298^2) + d \left( \frac{1}{673} - \frac{1}{298} \right) \right]. \quad (4)$$

Определение характеристических температур кристаллизации и стеклования проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter фирмы Netzsch. Измерения проводили в платиновых тиглях

Легко показать, что ТКЛР ( $\alpha$ ), являющийся производной функции (1), будет равен

$$\alpha(T) = \frac{dY}{dT} = b + 2cT - \frac{d}{T^2}. \quad (2)$$

Из выражения (2) можно найти среднее значение  $\alpha$  в указанном интервале температур. Данная задача решается интегрированием с приведением к указанному температурному интервалу:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} \alpha(T) dT, \quad (3)$$

где  $T_1$  и  $T_2$  — границы температурного интервала.

С учетом (2) и выбранного температурного интервала выражение (3) равно

в атмосфере аргона (скорость продувки 20 мл·мин<sup>-1</sup>). Скорость нагрева составляла 10 град·мин<sup>-1</sup>; измерения были проведены в температурном интервале 50–950°C. Анализ спектров ДСК и разделение пиков проводили с помощью пакета программ фирмы Netzsch.

Для определения температуры склейки на керамическую подложку из стабилизированного иттрием оксида циркония (YSZ) наносили предварительно полученный порошок исследуемого стекла, смешанный с этиловым спиртом. Температуру склейки определяли в трубчатой печи по режиму: нагрев до заданной температуры—выдержка 10 мин—охлаждение. В качестве температуры склейки принимали температуру, при которой происходит формирование гладкой однородной капли стекла, хорошо смачивающей поверхность.

Аттестацию микроструктуры исследуемых материалов проводили при помощи растрового электронного микроскопа MIRA 3 LMU (Tescan, Чехия) с системой микроанализа INCA Energy 350 с энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-MAX 80.

### Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены составы исследованных в данной работе стекол согласно заданной стехиометрии и результатам рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Небольшое отличие результатов анализа химического состава полученных стекол от заданных значений объясняется, вероятно, тем, что рентгеновское излучение слабо рассеивается на легких элементах ( $B_2O_3$ ). Было установлено, что введение добавки оксида церия влияет на внешний вид и вязкость стекол. Так, образец, не содержащий добавки  $CeO_2$ , является бесцветным, а стекло с максимальным содержанием оксида церия (2 мас%) окрашено в желтый цвет. Вязкость расплава возрастает с увеличением концентрации  $CeO_2$ .

Для подтверждения аморфной структуры полученных образцов был использован метод рентгенофазового анализа. На рис. 1 представлены рентгенограммы полученных образцов, на основании вида которых можно сделать вывод, что все они находятся в стеклообразном состоянии. Однако стоит отметить, что у  $1.0CeO_2$  на рентгенограмме наблюдаются небольшие пики, соответствующие кристаллическому  $Al_2O_3$ , появление которых, вероятно, обусловлено неполным растворением оксида алюминия в расплаве стекла.

Для проведения дилатометрических измерений были получены два типа образцов: прямоугольные параллелепипеды, вырезанные из объема стекла, и спрессованные из порошка стекла штапики. Полученные прессованием штапики помещали в печь и нагревали до  $950^\circ C$ , после чего образцы выдерживались при данной температуре в течение 10 мин и медленно охлаждались в печи до комнатной температуры. На

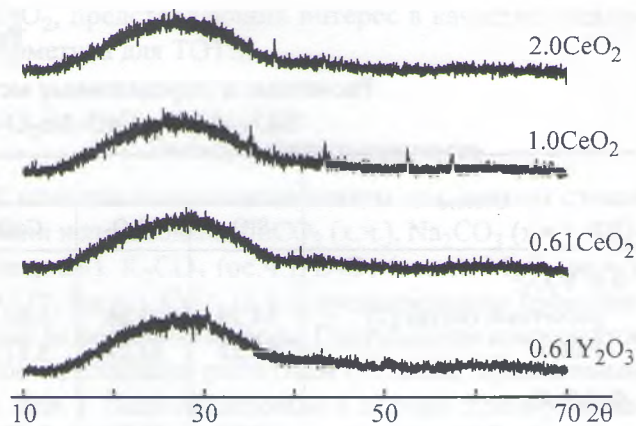


Рис. 1. Рентгенограммы полученных стекол системы  $SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O-MgO-K_2O-B_2O_3-Y_2O_3-CeO_2$  после синтеза.

$2\theta$  — угол Брэгга (град); то же для рис. 2, 5.

рентгенограммах спрессованных стекол после охлаждения, представленных на рис. 2, видны пики кристаллических включений, соответствующих следующим соединениям: диопсид ( $CaMgSi_2O_6$ ), волластонит ( $CaSiO_3$ ), нефелин [ $KNa_3(AlSiO_4)_4$ ] и форстерит ( $Mg_2SiO_4$ ). В то же время образцы, вырезанные из стекла, не подвергались дополнительной обработке и обладали аморфной структурой.

На рис. 3 приведены дилатометрические кривые для аморфных (а) и закристаллизованных (б) образцов соответственно.

В табл. 2 приведены полученные в результате анализа дилатометрических кривых значения и их сопоставление с материалами, используемыми для изготовле-

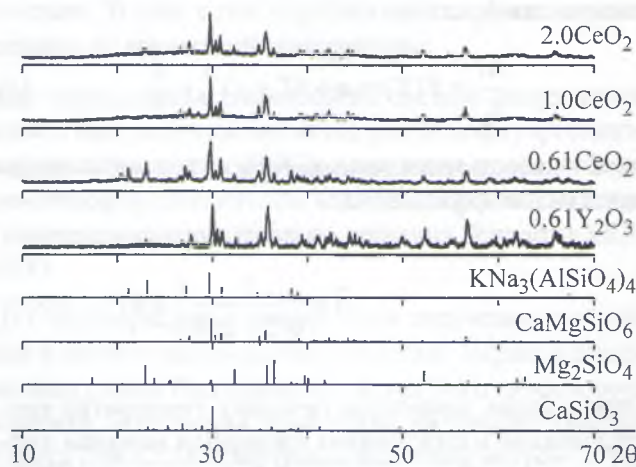


Рис. 2. Рентгенограммы спрессованных из порошка стекла образцов после отжига.

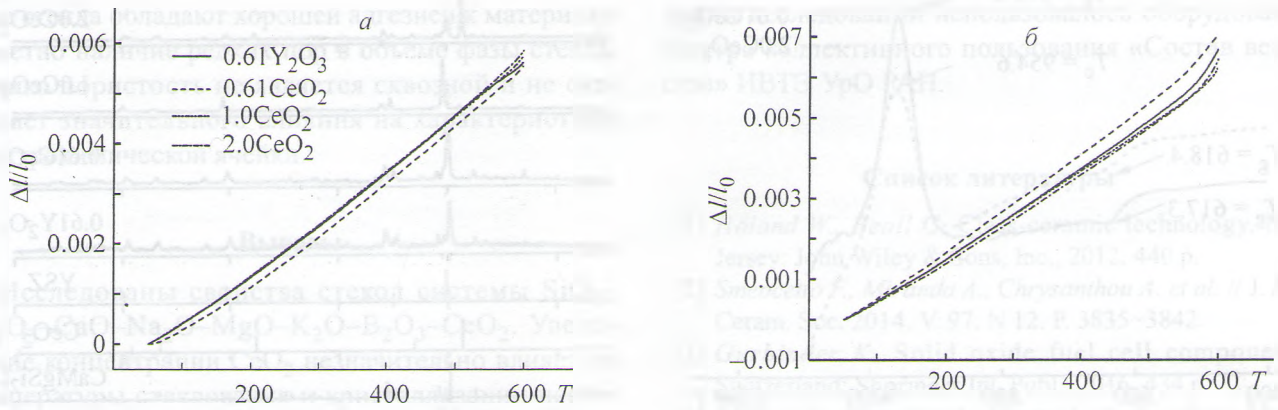


Рис. 3. Дилатометрические кривые, полученные на монолитных аморфных (а) и спрессованных кристаллических образцах (б).

$\Delta l/l_0$  — относительное удлинение образца,  $T$  — температура (°C).

ния ТОТЭ: керамикой YSZ10 (стабилизированный 10% иттрия оксид циркония) и сплавом Crofer22APU.

Результаты дилатометрических измерений показали, что значения ТКЛР исследованных стеклогерметиков находятся в допустимых пределах ( $\alpha_{YSZ10} - \alpha_{Crofer22APU}$ ). Увеличение содержания оксида церия в стекле приводит к повышению ТКЛР аморфных образцов, в то время как ТКЛР кристаллических образцов уменьшается. Такое поведение коэффициента термического расширения образцов, вероятно, связано с тем, что введение в состав стекла оксида церия приводит к изменению механизма кристаллизации. Так, например, в работе [19] установлено, что введение в состав стекла даже 1 мол% оксида церия приводит к изменению механизма кристал-

лизации с двумерного на объемный. Тем не менее согласно полученным данным замещение оксидов иттрия и алюминия на  $CeO_2$  значительно уменьшает разницу между значениями ТКЛР стекла и материалов ТОТЭ.

На рис. 4 представлены кривые ДСК некоторых исследованных стекол. Согласно полученным данным изменение содержания оксида церия от 0.61 до 2.0 мас% незначительно влияет на температуры стеклования  $T_g$  и кристаллизации  $T_c$ .

Определенные по результатам эксперимента температуры склейки для исследуемых составов составили: 1090°C для составов 0.61Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0.61CeO<sub>2</sub>, 1100 и 1110°C для составов 1.0CeO<sub>2</sub> и 2.0CeO<sub>2</sub> соответствен-

Таблица 2

Температурные коэффициенты линейного расширения,\* рассчитанные для интервала температур 298–673 К

Образец	$\alpha_{теор}$	$\alpha_{стекло}$	$\alpha_{пресс}$
	К <sup>-1</sup>		
Твердый электролит YSZ10		9.03·10 <sup>-6</sup>	
Интерконнектор Crofer22APU		10.57·10 <sup>-6</sup>	
0.61Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.40·10 <sup>-6</sup>	9.90·10 <sup>-6</sup>	11.00·10 <sup>-6</sup>
0.61CeO <sub>2</sub>	9.40·10 <sup>-6</sup>	9.03·10 <sup>-6</sup>	11.50·10 <sup>-6</sup>
1.0CeO <sub>2</sub>	9.43·10 <sup>-6</sup>	9.73·10 <sup>-6</sup>	10.59·10 <sup>-6</sup>
2.0CeO <sub>2</sub>	9.50·10 <sup>-6</sup>	9.86·10 <sup>-6</sup>	10.66·10 <sup>-6</sup>

\*  $\alpha_{теор}$  — ТКЛР стекла, рассчитанный по методике Аппена;  $\alpha_{стекло}$  и  $\alpha_{пресс}$  — ТКЛР стекла и стеклокерамики соответственно, полученные после обработки дилатометрических кривых.

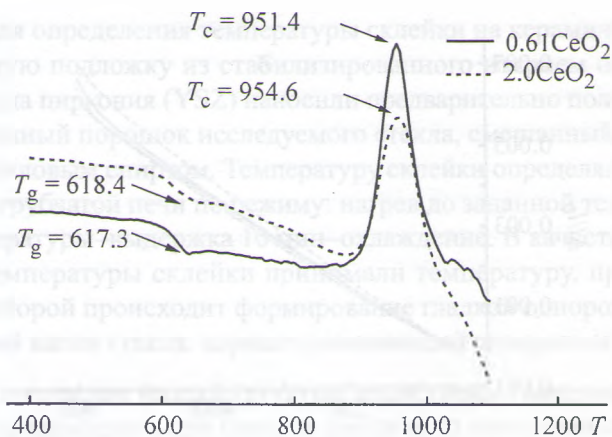


Рис. 4. Кривые ДСК стекол системы  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O-MgO-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ .  
 $T$  — температура ( $^{\circ}\text{C}$ ).

но. В целом температуры склейки стеклогерметиков не превышают максимально допустимую температуру для жаростойких сплавов типа Crofer22APU и его аналогов, используемых в качестве интерконнекторов ТОГЭ. На рентгенограммах образцов после склейки с керамической подложкой, представленных на рис. 5, присутствуют рефлексы, соответствующие

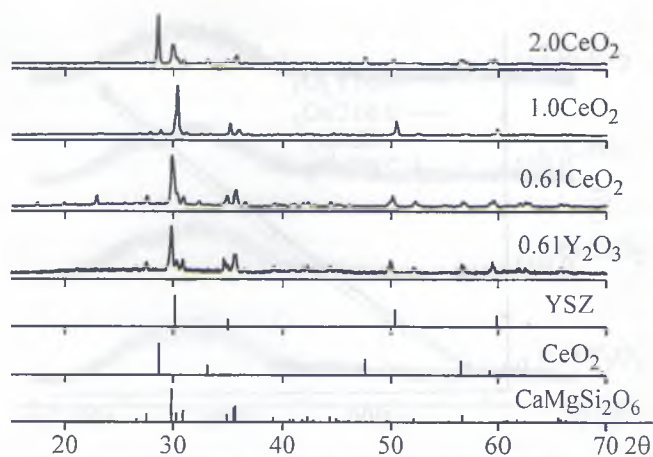


Рис. 5. Рентгенограммы образцов после склейки стекла с подложкой YSZ.

кристаллическим фазам оксида церия, керамики YSZ и диопсида ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ).

Микрофотографии сломов YSZ/стекло, снятые в режиме SEI (вторичных электронов) и в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE), представлены на рис. 6. По микрофотографиям видно, что исследуе-

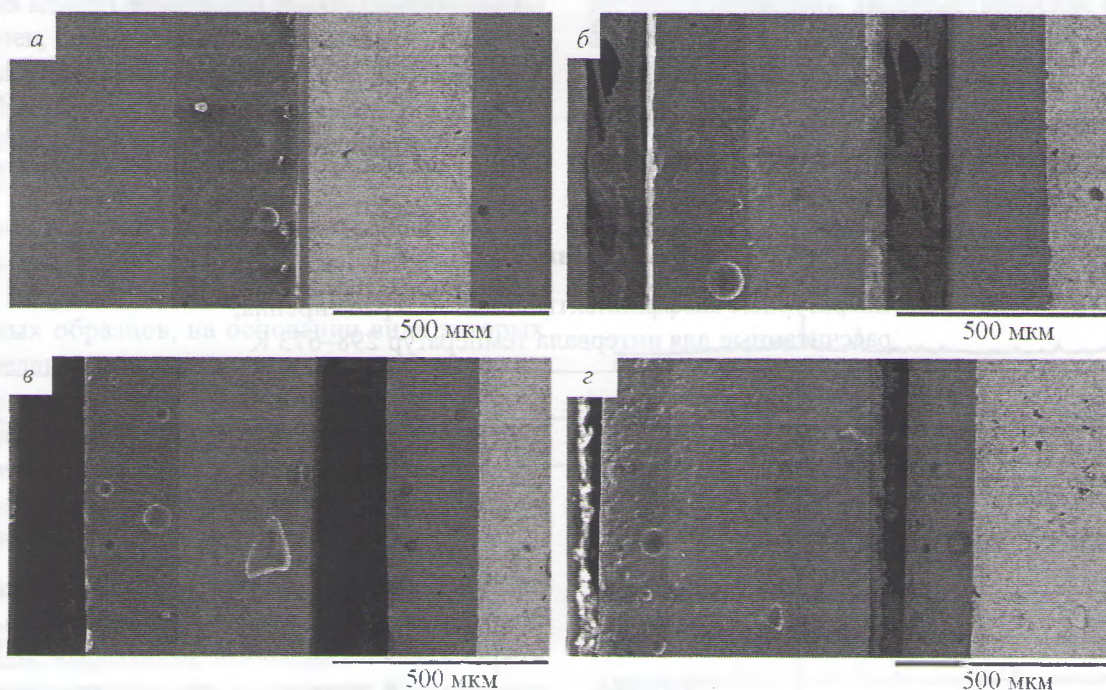


Рис. 6. Микрофотографии слома склейки YSZ/стекло  $0.61\text{Y}_2\text{O}_3$  (а), YSZ/стекло  $0.61\text{CeO}_2$  (б), YSZ/стекло  $1.0\text{CeO}_2$  (в), YSZ/стекло  $2.0\text{CeO}_2$  (г).

На каждой микрофотографии приведены изображения в режимах SEI (слева) и BSE (справа). Микрофотографии сделаны с 300-кратным увеличением.

мые стекла обладают хорошей адгезией к материалу. Заметно наличие редких пор в объеме фазы стекла, однако пористость не является сквозной и не оказывает значительного влияния на характеристики электрохимической ячейки.

### Выводы

1. Исследованы свойства стекол системы  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--Na}_2\text{O--MgO--K}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ . Увеличение концентрации  $\text{CeO}_2$  незначительно влияет на температуры стеклования и кристаллизации исследованных стекол. По мере увеличения концентрации оксида церия происходит увеличение термического коэффициента линейного расширения аморфных и снижение — для стеклокерамических образцов, т. е. уменьшается разница между термическими коэффициентами линейного расширения аморфных и стеклокерамических материалов.

2. На основании результатов эксперимента по определению температуры склейки стекол и данных, полученных из анализа микрофотографий сломов стекло/керамика YSZ, можно сделать вывод, что исследованные в данной работе стекла могут применяться в качестве стеклогерметиков твердооксидных топливных элементов, поскольку обеспечивают плотную склейку элементов при температурах ниже максимально допустимой температуры для материалов интерконнектора типа сплава Crofer22APU и его аналогов.

Авторы выражают благодарность А. С. Фарленкову за помощь с проведением микроструктурных исследований.

Исследования выполнены в рамках совместного проекта РФФИ и БРФФИ (грант РФФИ № 17-58-04116, грант БРФФИ № X17PM-033) и Постановления Правительства РФ № 218 по договору № 02.G25.31.0198 «Разработка и создание высокотехнологичного производства автономных источников тока широкого назначения на базе отечественных высокоэффективных твердооксидных топливных элементов». При прове-

дении исследований использовалось оборудование Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

### Список литературы

- [1] Höland W., Beall G. *Class-ceramic technology*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2012. 440 p.
- [2] Smeacetto F., Miranda A., Chrysanthou A. et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2014. V. 97. N 12. P. 3835–3842.
- [3] Gurbinder K. *Solid oxide fuel cell components*. Switzerland: Shpringer Int. Publ., 2016. 434 p.
- [4] Mahato N., Banerjee A., Gupta A. et al. // *Prog. Mater. Sci.* 2015. V. 72. P. 141–337.
- [5] Lessing P. A. // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. N 10. P. 3465–3476.
- [6] Maharapta M. K., Lu K. // *Mater. Sci. Eng. R.* 2010. V. 67. P. 65–85.
- [7] Ley K. L., Krumplet M., Kumar R. et al. // *J. Mater. Res.* 1996. V. 11. P. 1489–1493.
- [8] Eichler K., Solow G., Otschik P. et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999. V. 19. P. 1101–1104.
- [9] Sohn S. B., Choi S. Y. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. V. 87. P. 254–260.
- [10] Larsen P. H., James P. F. // *J. Mater. Sci.* 1998. V. 33. P. 2499–2507.
- [11] Nielsen K. A., Solvang M., Nielsen S. B. L. et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. V. 27. P. 1817–1822.
- [12] Chou Y. S., Stewenson J. W., Choi J. P. // *Int. J. Appl. Ceram. Techn.* 2013. V. 10. N 1. P. 97–106.
- [13] Donald I. W., Mallison P. M., Metcalfe B. L. et al. // *J. Mater. Sci.* 2011. V. 46. P. 1975–2000.
- [14] Reddy A. A., Tulyaganov D. U., Pascual M. J. et al. // *Int. J. Hydrogen Energ.* 2013. V. 38. P. 3073–3086.
- [15] Chou Y.-S., Thomsen E. C., Williams R. T. et al. // *J. Power Sources.* 2011. V. 196. P. 2709–2716.
- [16] Chou Y.-S., Thomsen E. C., Choi J.-P., Stevenson J. W. // *J. Power Sources.* 2012. V. 197. P. 154–160.
- [17] Chou Y.-S., Stevenson J. W., Choi J.-P. // *J. Power Sources.* 2014. V. 255. P. 1–8.
- [18] Qi S., Porotnikova N. M., Ananyev M. V. et al. // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2016. V. 26. P. 2916–2924.
- [19] Wang J., Liua C., Zhang G. et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2015. V. 419. P. 1–5.