

УДК 539.43:669.715

ТРИВАЛА ЖАРОСТІЙКІСТЬ І ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ МАТЕРІАЛІВ У КАТОДНОМУ І АНОДНОМУ СЕРЕДОВИЩАХ ПАЛИВНИХ КОМІРОК

В. Я. ПОДГУРСЬКА¹, Р. В. ЧЕПІЛЬ¹, М. М. КУЗЬМЕНКО², О. П. ОСТАШ¹

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Порівняно часові залежності (до 1000 h) характеристик жаростійкості і поверхневої електропровідності нержавних сталей та α - і псевдо α -титанових сплавів за витримки при 600°C у повітрі та вологому водні ($H_2 + 30 \text{ vol.}\% H_2O$). Підтверджено, що ці характеристики нижчі в анодному середовищі паливних комірок порівняно з катодним. Виявлено, що досліджені титанові сплави за цими характеристиками поступаються нержавним сталям, особливо сталі 316L, що, мабуть, пов'язано з їх схильністю до гідридоутворення.

Ключові слова: *нержавні сталі, титанові сплави, тривала жаростійкість, поверхнева електропровідність, повітря, вологий водень.*

The time dependences (up to 1000 h) of oxidation resistance and surface electrical conductivity characteristics of stainless steels and α - and pseudo α -titanium alloys during holding at 600°C in air and wet hydrogen ($H_2 + 30 \text{ vol.}\% H_2O$) were compared. It is confirmed that these characteristics are lower in the anodic environment of fuel cells compared to the cathodic one. It is found in terms of these characteristics that the studied titanium alloys are inferior to stainless steels, especially 316L steel, which, in particular, seems to be related to their tendency to hydride formation.

Keywords: *stainless steels, titanium alloys, long-term oxidation resistance, surface conductivity, air, wet hydrogen.*

Вступ. Паливні комірки (ПК), які за підвищених або високих температур (залежно від їх типу) перетворюють хімічну енергію в електричну під час взаємодії водню або вуглеводнів з киснем повітря, є ефективними засобами альтернативної енергетики. Їх багатофункціональними компонентами є інтерконекти, які становлять до 80% ваги і до 40% вартості ПК [1]. Матеріали інтерконектів повинні володіти комплексом високих фізико-механічних і фізико-хімічних характеристик [2, 3], серед яких ключовими є жаростійкість і поверхнева електропровідність в окисненому стані впродовж тривалої витримки у високотемпературних робочих середовищах катода (повітря) і анода (водень або вуглеводні за наявності водяної пари) ПК.

Традиційними матеріалами інтерконектів ПК є високолеговані хромисті і хромонікелеві сталі [4], які обумовлюють значну вагу батарей ПК, що може досягати сотень кілограм [2, 5]. Здебільшого дослідження характеристик жаростійкості та електропровідності таких матеріалів здійснювали в середовищі високотемпературного повітря. Водночас відомо, що високотемпературне окиснення нержавних сталей [6–10] і нікелевих сплавів [11] у суміші водню і водяної пари може бути інтенсивнішим порівняно з таким у повітрі. При цьому відзначають [12], що цей негативний вплив максимальний за температури анодного середовища

550...650°C. Хоча існують експериментальні результати [13, 14], які свідчать про однакову жаростійкість нержавних сталей в катодному і анодному середовищах. Треба відзначити, що вищенаведені дослідження стосуються, зазвичай, лише жаростійкості матеріалів.

Альтернативою для зменшення ваги ПК є титанові матеріали і покриття на їх основі, але дослідження їх властивостей також виконані тільки в середовищі високотемпературного повітря [15–17]. Для титанових матеріалів літературні дані про вплив вологого водню на жаростійкість і електропровідність окисненої поверхні обмежені. Відомо лише, що водяна пара у повітрі при 600°C пришвидшує окиснення МАХ фази Ti_2AlC [18], проте у зволоженому метані при 800°C жаростійкість МАХ фази $(Ti, Nb)_3AlC_2$ вища за однакової поверхневої електропровідності порівняно з випробуваннями у повітрі [19].

Мета роботи – порівняти жаростійкість та поверхневу електропровідність деяких нержавних сталей і титанових сплавів під час тривалої витримки при 600°C у повітрі та зволоженому водні.

Матеріал і методика. Досліджували зразки, вирізані з вальцьованих листів сталей Crofer 22APU і 316L (варіанти № 1 і 2 в таблиці) як традиційних матеріалів інтерконектів ПК і титанових сплавів VT1-0 і OT4-1 (варіанти № 3 і 4) як модельних матеріалів, а також з виливки, отриманої методом електронно-променевого литва за технологією Інституту електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, з експериментального титанового сплаву GT812, запропонованого в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України (варіант № 5), який показав перспективні для матеріалу інтерконектів ПК характеристики жаростійкості та поверхневої електропровідності у повітрі при 600°C [20].

Досліджувані матеріали

№ варіанта	Матеріал	Стан	Хімічний склад, wt%											
			Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Ti	Al	Zr	Mo	Nb	La	C
1	Сталь Crofer 22APU	Д	основа	22,3	–	0,41	0,1	0,08	–	–	–	–	0,1	0,01
2	Сталь 316L	-/-	основа	17,6	10,4	2,0	0,75	–	–	–	2,6	–	–	0,02
3	Ti-сплав VT1-0	-/-	0,3	–	–	–	0,1	основа	0,6	–	–	–	–	0,07
4	Ti-сплав OT4-1	-/-	0,3	–	–	1,6	0,15	основа	2,2	–	–	–	–	0,10
5	Ti-сплав GT812	Л	–	–	–	–	0,7	основа	6,0	6,0	0,3	0,2	–	–

Примітка: Д – деформований; Л – литий.

Кінетику окиснення полірованих зразків розміром 20×10×0,5...2 mm визначали чотирма стадіями, кожна з яких передбачала нагрів до 600°C у повітрі, витримку 250 h і охолодження до кімнатної температури. Приріст маси зразка Δm фіксували на аналітичній вазі Radwag-AS після кожної стадії з похибкою $\pm 0,1$ mg. Опір окисненню матеріалу (жаростійкість) оцінювали за співвідношенням $\Delta m/S$, де S – початкова площа поверхні зразка.

Досліджували жаростійкість у зволоженому водні на установці, яка працює так. Водень з балона 1 (рис. 1) під тиском 150 kPa подавали в посудину 2 з во-

дою, нагрітою до 70°C, а далі в попередньо вакуумований (1 Pa) ресивер 3, нагрітий до 120°C. З нього зволожений водень подавали у попередньо вакуумовану (1 Pa) камеру 4 зі зразками, яка має зовнішній нагрів та контролери тиску 5 і температури 6. Далі зразки нагрівали у зволоженому водні зі швидкістю 10°C/min і підтримували впродовж 250 h їх температуру 600°C за надлишкового тиску 50 kPa (500 mbar) робочого середовища (H₂ + 30 vol.% H₂O). Після цього камеру охолоджували до кімнатної температури, виймали з неї зразки, зважували їх і оцінювали параметр $\Delta m/S$ на кожній з чотирьох стадій. Всі компоненти установки, які контактують зі зволоженим воднем, нагріті до 120°C для запобігання конденсації водяної пари. Згідно з працею [21], такі дослідження в статичному середовищі дають аналогічний результат порівняно з отриманим у динамічному середовищі.

Рис. 1. Схема випробувальної установки: 1 – водневий балон; 2 – генератор зволоженого водню; 3 – ресивер (накопичувач вологого водню); 4 – камера зі зразками; 5, 6 – контролери температури і тиску, відповідно.

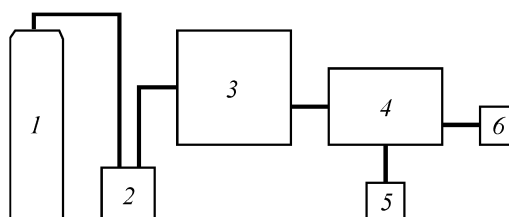


Fig. 1. Scheme of the test facility: 1 – hydrogen cylinder; 2 – generator of wet hydrogen; 3 – receiver (wet hydrogen accumulator); 4 – chamber with specimens; 5, 6 – temperature and pressure controllers, respectively.

Електропровідність матеріалу $\sigma = 1/\rho$, де ρ – питомий електроопір, визначали при 20°C чотириточковим методом [22] за допомогою приладу Ossila Four-Point Probe (UK). Фазовий склад матеріалу встановлювали за допомогою рентгєнівського дифрактометра Ultima IV (Rigaku, Japan) методом Rietveld, використовуючи CuK α -випромінювання і фокусування способом Bragg–Brentano в діапазоні кутів $2\theta = 8\text{...}90^\circ$ з кроком 0,05°, а також програмне забезпечення Powder Cell 2.4 для аналізу дифрактограм.

Результати та їх обговорення. Жаростійкість. За тривалої витримки у повітрі високу жаростійкість демонструють традиційно використовувані для інтерконектів ПК сталі 316L і Crofer 22APU (відповідно криві 1 і 2 на рис. 2a). Титанові сплави (криві 3–5) мають суттєво нижчу жаростійкість, але вона поліпшується внаслідок їх легування (див. таблицю). В результаті сплав варіанта № 5 (системи Ti–Al–Zr–Si–Mo–Nb) має опір високотемпературному окисненню у повітрі близький до сталі Crofer 22APU (криві 1 і 5). Відзначимо, що часові залежності для всіх досліджуваних матеріалів мають параболічний характер (рис. 2a).

За витримки у вологому водні ситуація суттєво погіршується (рис. 2b проти 2a). На базі 1000 h параметр $\Delta m/S$ зростає для сталі Crofer 22APU майже у 2 рази (крива 1), а для сталі 316L – на два порядки (крива 2). Параболічний характер часових залежностей для цих сталей зберігається. Для титанових сплавів вони стають лінійними (криві 3–5 на рис. 2b). Тут жаростійкість знижується більше ніж на порядок порівняно з випробуваннями у повітрі і серед титанових сплавів кращим є сплав варіанта № 5, але при цьому він поступається сталям більше, ніж у повітряному середовищі. Треба також відзначити, що титанові сплави варіантів № 3 і 4 вже після витримки 250 h у вологому водні сильно окрихчуються і зразки цих сплавів зруйнувалися за незначного навантаження під час заміру електропровідності.

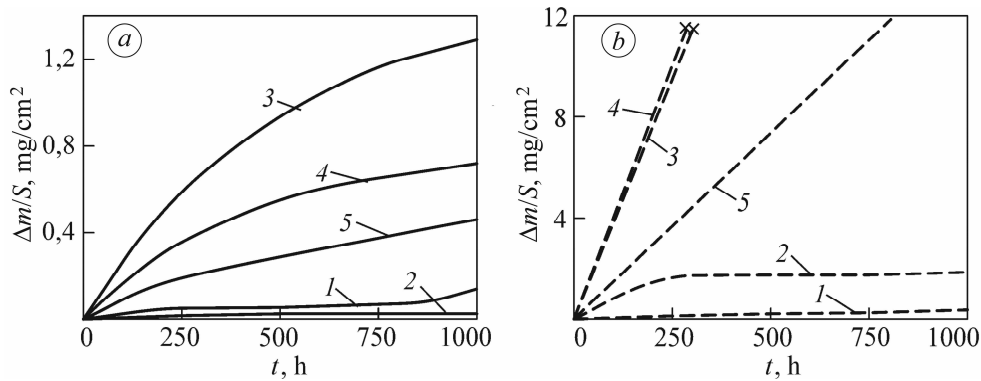


Рис. 2. Часові залежності жаростійкості матеріалів за витримки при 600°C у повітрі (а) і вологому водні (б). × – руйнування зразків. Номер кривих відповідає варіанту матеріалу в таблиці.

Fig. 2. Time dependences of the materials oxidation resistance during holding at 600°C in air (a) and wet hydrogen (b). × – specimens' fracture. The number of curves corresponds to the material variants in the Table.

Отримані результати можна пояснити так. Вважають [11, 21], що окиснення матеріалів у водяній парі інтенсивніше порівняно з киснем повітря внаслідок утворення іонів гідроксиду заміщення OH_O^* під час взаємодії водяної пари з іонізованими вакансіями кисню V_O^{**} у приповерхневому шарі матеріалу:



розмір яких значно менший, ніж іонів кисню ($r_{\text{OH}_\text{O}^*} = 0,95 \text{ nm}$ і $r_{\text{O}^{**}} = 0,14 \text{ nm}$), що сприяє їх проникненню в метал і формуванню приповерхневих оксидів. Тут водень впливає на активацію кисневих вакансій і робить внесок у масоперенос через окиснений шар [11, 21, 23]. Крім цього, сповільнення окиснення матеріалів може зумовлювати азот (присутній у повітрі і відсутній у вологому анодному середовищі) внаслідок формування приповерхневого нітридного шару [24]. Експериментальні результати [17] підтверджують високу жаростійкість приповерхневого шару системи Ti–Al–(C, O, N) у повітрі при 600°C.

Висока жаростійкість хромистої сталі Crofer 22APU в обох досліджених середовищах (рис. 2a, b) зумовлена формуванням на поверхні оксидів типу Cr_2O_3 , які мають низьку швидкість росту порівняно з оксидами Al_2O_3 , TiO_2 і SiO_2 , зокрема за водяної пари [11]. Зважаючи на дані про підвищені характеристики опору окисненню нікелевих сплавів системи Ni–Mo–Cr в анодному середовищі ПК [23], несподіваним виявилось суттєве зниження жаростійкості хромонікелевої сталі 316L порівняно зі сталлю Crofer 22APU (рис. 2b, крива 2 проти кривої 1), що потребує детальнішого вивчення.

Стосовно зниження жаростійкості досліджених титанових сплавів у вологому водні треба відзначити можливу роль гідридоутворення під час їх взаємодії з високотемпературним анодним середовищем:

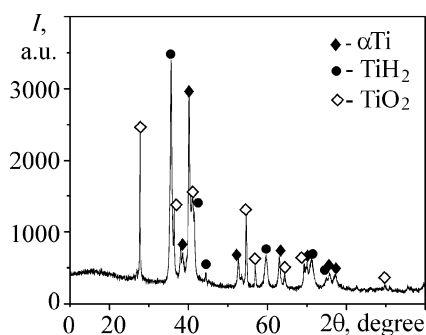


Для підтвердження реакцій (2) і (3) виконали рентгенофазовий аналіз поверхні зламів зразків зі сплаву OT4-1 після витримки в анодному середовищі,

який виявив наявність оксиду і гідриду титану (рис. 3). Оскільки реакція (4) в цих умовах недостатньо вивчена, то отримані експериментальні результати (рис. 2b, криві 3–5) можна пов'язати насамперед з утворенням гідриду TiH_2 , властивим для α -титанових сплавів. Саме вони спричиняють вищезазначене окрихнення матеріалів варіантів № 3 і 4, а мікророзтріскування вздовж меж гідрид–матриця забезпечує локалізацію інтенсивного окиснення титанової матриці вглиб від поверхні.

Рис. 3. Дифрактограма поверхні зламу зразка з титанового сплаву ОТ4-1 після витримки 250 h у вологому водні при 600°C.

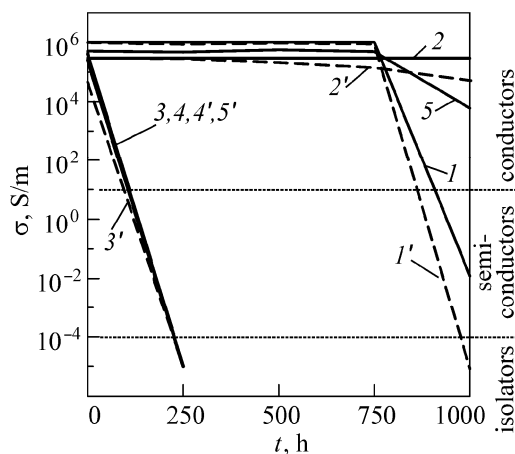
Fig. 3. Diffraction pattern of the specimen fracture surface of OT4-1 titanium alloy after holding for 250 h in wet hydrogen at 600°C.



Електропровідність. Після високотемпературного окиснення у повітрі велику поверхневу електропровідність мають зразки зі сталі 316L, яка стабільна у часі впродовж 1000 h (рис. 4, крива 2). Важливо, що ця тенденція зберігається після окиснення у вологому водні (крива 2'). Для сталі Crofer 22APU вихідна електропровідність (найвища серед досліджених матеріалів) залишається незмінною 750 h, а далі різко знижується (крива 1) і поверхня набуває властивостей напівпровідника. Після окиснення у вологому водні ця тенденція посилюється (крива 1').

Рис. 4. Часові залежності електропровідності матеріалів за витримки при 600°C у повітрі (суцільні криві 1–5) і вологому водні (штрихові криві 1'–5'). Номер кривих відповідає варіанту матеріалу в таблиці.

Fig. 4. Time dependences of materials electrical conductivity during holding at 600°C in air (solid curves 1–5) and wet hydrogen (dashed curves 1'–5'). The number of curves corresponds to the material variants in the Table.



Негативний результат отримано для титанових сплавів. Після окиснення у повітрі поверхня сплавів варіантів № 3 і 4 стає непровідною вже після витримки 250 h (рис. 4). Тільки сплав варіанта № 5 є конкурентним сталям, переважаючи сталь Crofer 22APU після витримки 1000 h. Проте вже після витримки 250 h у вологому водні поверхня зразків всіх титанових сплавів стає непровідною (криві 3'–5').

Високу поверхневу електропровідність окиснених зразків сталей 316L і Crofer 22APU пов'язують [11, 23] з формуванням оксиду Cr_2O_3 і шпінелі $MnCr_2O_4$. Цей оксид має суттєво вищі електропровідні властивості порівняно з оксидами

Al₂O₃ і SiO₂ [25]. При цьому підвищений вміст марганцю у сталі 316L (див. таблицю) може бути однією з причин її переваги над сталлю Crofer 22APU за поверхневою електропровідністю після тривалого (1000 h) окиснення.

Втрата поверхневої електропровідності після окиснення титанових сплавів пов'язана з формуванням оксиду TiO₂, який є ізолятором [26], а також, очевидно, з мікророзтріскуванням поверхневого шару внаслідок гідридоутворення у вологому водні.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що тривала жаростійкість і поверхнева електропровідність – ключові характеристики матеріалів для інтерконектів ПК – знижуються в анодному середовищі сильніше, ніж у катодному, що пов'язано з інтенсивнішим впливом йонів гідроксиду заміщення на окиснення матеріалів порівняно з йонами кисню. Оптимальне поєднання цих характеристик за тривалого (1000 h) впливу і повітря, і вологого водню при 600°C має сталь 316L. Їх зниження для титанових сплавів особливо проявляється в середовищі вологого водню, що зумовлено, імовірно, їх схильністю до гідридоутворення та властивостями окисненого шару на основі оксиду TiO₂. Тому α- і псевдо α-титанові сплави як кандидатні матеріали для інтерконектів паливних комірок, які працюють в анодному робочому середовищі, потребують подальшої оптимізації.

Робота виконана за фінансової підтримки Національної академії наук України (проект № III-9-24) та Міністерства освіти і науки України (договір № M/84-2024) в межах програми НАТО “Наука заради миру та безпеки” (проект SPS G5949).

1. *Tsuchiya H. and Kobayashi O.* Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2004. – **29**. – P. 985–990. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.10.011>
2. *Wincewicz K. C. and Cooper J. S.* Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives // *J. Power Sources.* – 2005. – **140**, № 2.– P. 280–96. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.08.032>
3. *Tan K. H., Rahman H. A., and Taib H.* Coating layer and influence of transition metal for ferritic stainless steel interconnector solid oxide fuel cell: A review // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2019. – **44**. – P. 30591–605. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.155>
4. *Geng S. and Zhu J.* Promising alloys for intermediate-temperature solid oxide fuel cell interconnect application // *J. Power Sources.* – 2006. – **160**. – P. 1009–1016. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.028
5. *Progress in material selection for solid oxide cell technology: A review / N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, and K. Balani // Progr. Mater. Sci.* – 2015. – **72**. – P. 141–337. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001>
6. *Oxidation behavior of stainless steel 430 and 441 at 800 degrees C in single (air/air) and dual atmosphere (air/hydrogen) exposures / J. Rufner, P. Gannon, P. White, M. Deibert, S. Teintze, R. Smith, and H. Chen // Int. J. Hydrogen Energy.* – 2008. – **33**. – P. 1392–1398.
7. *Fontana S., Chevalier S., and Caboche G.* Metallic interconnects for solid oxide fuel cell: Effect of water vapour on oxidation resistance of differently coated alloys // *J. Power Sources.* – 2009. – **193**. – P. 136–145. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.041>
8. *Mechanisms of Oxide Scale Formation on Ferritic Interconnect Steel in Simulated Low and High pO₂ Service Environments of Solid Oxide Fuel Cells / L. Niewolak, D. J. Young, H. Hattendorf, L. Singheiser, and W. J. Quadackers // Oxidation of Metals.* – 2014. – **82**. – P. 123–143. DOI: 10.1007/s11085-014-9481-8
9. *Dual atmosphere study of the K41X stainless steel for interconnect application in high temperature water vapour electrolysis / M. R. Ardigo, I. Popa, L. Combemale, S. Chevalier, F. Herbst, and P. Girardon // Int. J. Hydrogen Energy.* – 2015. – **40**. – P. 5305–5312.
10. *Severe dual atmosphere effect at 600 degrees C for stainless steel 441 / P. Alnegren, M. Sattari, J. E. Svensson, and J. Froitzheim // J. Power Sources.* – 2016. – **301**. – P. 170–178.

11. *Oxidation Behavior and Electrical Property of a Ni-Based Alloy in SOFC Anode Environment* / Bin Hua, Fengshuang Lu, Jianfu Zhang, Yonghong Kong, Jian Pu, Bo Chi, and Li Jian // *J. Electrochem. Soc.* – 2009. – **156**, № 10. – P. B1261–B1266.
12. *Temperature dependence of oxide scale formation on high-Cr ferritic steels in Ar–H₂–H₂O* / D. J. Young, J. Zurek, L. Singheiser, and W. J. Quadackers // *Corros. Sci.* – 2011. – **53**. – P. 2131–2141.
13. *Zhao Y. and Fergus J. W. Oxidation of alloys 430 and 441 in SOFC dual atmospheres: effects of flow rate and humidity* // *J. Electrochem. Soc.* – 2012. – **159**. – P. C109–C113.
14. *Oxidation properties of ferritic stainless steel in dual Ar–H₂–H₂O/air atmosphere exposure with regard to SOFC interconnect application* / M. Stygar, T. Brylewski, A. Kruk, and K. Przybylski // *Solid State Ion.* – 2014. – **262**. – P. 449–453.
15. *A new development strategy of lightweight solid oxide fuel cells for electrified airplane system* / Sh. Hashimoto, R. Miyata, K. Kobayashi, K. Yashiro, H. Takamura, K. Yoshimi, N. Kijima, T. Manabe, T. Tsuchiya, T. Hirota, K. Suzuki, T. Namioka, H. Ito, T. Kojima, and K. Okai // *AIAA/IEEE Electric Aircraft Technologies Symposium.* – 2019. – P. 1–6.
<https://doi.org/10.2514/6.2019-4470>
16. *Light interconnects for intermediate-temperature (550–650°C) solid oxide fuel cells* / O. P. Ostash, T. O. Prikhna, V. Y. Podhurska, O. S. Kuprin, M. V. Karpets, V. B. Sverdun, B. D. Vasylyv, and T. B. Serbenyuk // *Materials Sciece.* – 2021. – **57**, № 2. – P. 215–20.
<https://doi.org/10.1007/s11003-021-00534-1>
17. *Development of oxidation-resistant and electrically conductive coating of Ti–Al–C system for the lightweight interconnects of solid oxide fuel cells* / V. Podhurska, O. Kuprin, T. Prikhna, O. Ostash, D. Pohl, M. Karpets, V. Sverdun, T. Serbeniuk, R. Chepil, P. Potapov, and S. Ponomarov // *Heliyon.* – 2024. – **10**, № 1. – e23275.
DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e23275
18. *Influence of water vapor on the oxidation behavior of Ti₃AlC₂ and Ti₂AlC* / Z. J. Lin, M. S. Li, J. Y. Wang, and Y. C. Zhou // *Scripta Materialia.* – 2008. – **58**, № 1. – P. 29–32.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.09.011>
19. *Oxidation behavior and electrical conductivity of MAXs phase (Ti, Nb)₃SiC₂ as a novel intermediate-temperature solid oxide fuel cell interconnect material in anode environment* / Lili Zheng, Xichao Li, Wanbing Guan, Meishuan Li, Shouli Wei, Yuhai Qian, Jingjun Xu, Zuoqiang Dai, Tiezhu Zhang, and Hongxin Zhang // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2021. – **46**, № 14. – P. 9503–9513. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.090>
20. *Investigation of candidate materials for lightweight interconnects of solid oxide fuel cells* / V. Podhurska, O. Ostash, M. Kuz'menko, T. Prikhna, V. Sverdun, and A. Kyrysha // *XXIVth Int. Conf. "New Cryogenic and Isotope Technologies for Energy and Environment"* – *EnergEn 2023 (18–20 October 2023, Băile Govora, Romania).* – P. 177–180.
21. *Wouters Y., Galerie A., and Petit J.-P. Thermal oxidation of titanium by water vapour* // *Solid State Ionics.* – 1997. – **104**. – P. 89–96. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00400-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00400-1)
22. *ASTM F43-99. Test methods for resistivity of semiconductor materials.* – CA, SEMI, 2005.
23. *Corrosion behavior of Crofer 22APU for metallic interconnects in single and dual atmosphere exposures at 1073 K* / M. Stygar, K. Matsuda, S. Lee, and T. Brylewski // *Acta Physica Polonica A.* – 2017. – **131**. – P. 1394–1398. DOI: 10.12693/APhysPolA.1313.1394
24. *Shaabana A., Hayashib Sh., and Takeyama M. Effects of water vapor and nitrogen on oxidation of TNM alloy at 650°C* // *Corros. Sci.* – 2019. – **158**. – P. 108080.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.07.006>
25. *Fergus J. Metallic interconnects for solid oxide fuel cells* // *Mater. Sci. Eng.: A.* – 2005. – **397**, № 1–2. – P. 271–283. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.02.047>
26. *Conder K. Electronic and ionic conductivity in metal oxides.*
http://collaborations.fz-juelich.de/ikp/cgswwhp/cgswwhp12/program/files_batumi/14-08-2012/Parallel_Session_5/1_Kazimierz.Conder_Batumi.pdf.

Одержано 06.06.2024