

ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ И La_6WO_{12} К CO_2 *

Д.В. Корона, Г.С. Партин, И.Е. Анимица, А.Р. Шарафутдинов

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
д. 19, ул. Мира, Екатеринбург, 620002, Россия
тел./факс: +7(343)375-95-51; e-mail: D.V.Korona@urfu.ru

doi: 10.15518/isjaee.2018.10-12.043-059

Заключение совета рецензентов: 21.07.17 Заключение совета экспертов: 15.11.17 Принято к публикации: 27.02.18

Для создания эффективного топливного элемента на базе высокотемпературного протонного проводника необходимо разработать долговечный протонный электролит. В общем случае долговременная химическая устойчивость фазы к CO_2 обусловлена термодинамикой (невозможность реакции) или кинетикой взаимодействия (замедление реакции). В данной работе проведено сравнение химической устойчивости по отношению к CO_2 (как термодинамической, так и связанной с кинетическими затруднениями) перспективных высокотемпературных протонных проводников на базе двойного перовскита $Ba_{4-x}Ca_{2+x}Nb_2O_{11}$ ($x = 0,4; 0; -0,4$) и двойного флюорита $La_{6-x}WO_{12-1,5}$ ($x = 0,4; 0,6; 0,8; 1$).

Температура устойчивости к CO_2 (выше которой фаза стабильна к CO_2 , ниже которой фаза взаимодействует с CO_2) является важной технической характеристикой термодинамической устойчивости фазы к CO_2 : чем ниже температура устойчивости, тем стабильнее фаза к CO_2 . В работе применялись методы твердофазного синтеза, РФА, термогравиметрии с масс-спектрометрией и для измерения электропроводности – метод импеданса. Установлено, что материалы на базе La_6WO_{12} относительно термодинамически устойчивы в обычном воздухе с CO_2 (10^{-3} атм) в рабочем диапазоне 650–1 000 °С (верхняя граница рабочих температур твердооксидного топливного элемента составляет 1 000 °С). Фазы на основе $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ устойчивы к CO_2 в воздухе в диапазоне 850–1000 °С. Для того чтобы материал использовался в условиях его термодинамической стабильности, требуется температура устойчивости ниже рабочей температуры (400–700 °С). Таким образом, фазы на основе $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ термодинамически неустойчивы к CO_2 при 700 °С, а фазы на основе La_6WO_{12} устойчивы при 700 °С.

При отсутствии термодинамической устойчивости фазы в некоторых случаях может проявляться связанная с кинетическими затруднениями устойчивость данной фазы к CO_2 , достаточно долговременная для практического использования. Например, возможно образование сплошного блокирующего диффузию поверхностного слоя продуктов взаимодействия с CO_2 (карбонатов Ba, Ca, La) на границе зерен основной фазы. Наблюдаемое для исследованных образцов увеличение зернограничного сопротивления может быть связано с образованием поверхностного слоя продуктов взаимодействия с CO_2 . Для керамических образцов $La_{6-x}WO_{12-1,5x}$ ($x = 0,4; 0,6; 0,8; 1$) показано, что зернограничное и электродное сопротивление после выдержки 30 суток при 200 °С во влажном атмосферном воздухе ($CO_2 10^{-3}$ атм) возрастает примерно в 3 раза при 800 °С и в 10 раз при 400 °С.

Ключевые слова: высокотемпературные протонные проводники; химическая устойчивость; термогравиметрия; электрохимический импеданс; углекислый газ; двойной перовскит; двойной флюорит.

CHEMICAL CO_2 -RESISTIVITY OF PROTON CONDUCTORS ON BASE OF $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ AND La_6WO_{12}

D. V. Korona, G. S. Partin, I. E. Animitsa, A. R. Sharafutdinov

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin
19 Mira St., Yekaterinburg, 620002, Russia
tel./fax: +7(343)375 95 51, e-mail: D.V.Korona@urfu.ru

*Корона Д.В., Партин Г.С., Анимица И.Е., Шарафутдинов А.Р. Химическая устойчивость протонных проводников на основе $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ и La_6WO_{12} к CO_2 // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2018;(10-12):43-59.

In order to create an efficient fuel cell based on a high-temperature proton conductor, it is necessary to develop a long-lived proton electrolyte. In the general case, the long-term chemical stability of the phase to CO₂ is provided by thermodynamics (impossibility of reaction) or interaction kinetics (slowing down of the reaction). The paper compares the chemical stability with respect to CO₂ (both thermodynamic and related to kinetic difficulties) for promising high-temperature proton conductors based on double perovskite Ba_{4-x}Ca_{2+x}Nb₂O₁₁ (x = 0.4; 0; -0.4) and double fluorite La_{6-x}WO_{12-1.5x} (x = 0.4, 0.6, 0.8, 1). The temperature of resistance to CO₂ (above which the phase is stable to CO₂, below which the phase interacts with CO₂) is an important technical characteristic of the thermodynamic stability of the phase to CO₂. The upper limit of the operating temperatures of the solid oxide fuel cell is 1,000°C. When the temperature of stability is the lower, then the phase is more stable to CO₂. We use solid-phase synthesis, X-ray diffraction, thermogravimetry with mass spectrometry and conductivity measurement by the impedance method. It is established that materials based on La₆WO₁₂ are relatively thermodynamically stable in ordinary air with CO₂ (10⁻³ bar) in the operating range of 650–1,000 °C. The phases based on Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁ are resistant to CO₂ in the air in the range of 850–1,000 °C. In order to use the material in conditions of its thermodynamic stability, the stability temperature is required to be below the operating temperature (400–700 °C). Thus, phases based on Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁ are thermodynamically unstable to CO₂ at 700°C, and phases based on La₆WO₁₂ are stable at 700°C. In the absence of thermodynamic stability of the phase, stability of this phase to CO₂, associated with the kinetic difficulties, may be revealed in some cases, which is sufficiently long-term for practical use. For example, it is possible to form a continuous diffusion-blocking surface layer of products of interaction with CO₂ (Ba, Ca, La carbonates) at the grain boundary of the main phase. The increase in the grain-boundary resistance observed for the studied samples may indicate the formation of a surface layer of products of interaction with CO₂. For ceramic samples La_{6-x}WO_{12-1.5x} (x = 0.4, 0.6, 0.8, 1), the grain-boundary and electrode resistance after aging for 30 days at 200°C in moist atmospheric air (CO₂ 10⁻³ bar) is shown to increase approximately 3 times at 800°C and 10 times at 400 °C.

Keywords: high temperature proton conductors; chemical stability; thermogravimetry; electrochemical impedance; carbon dioxide; double perovskite; double fluorite.



Даниил Валентинович
Корона
Daniil Korona

Сведения об авторе младший научный сотрудник отдела химического материаловедения научно-исследовательского института физики и прикладной математики Института естественных наук и математики, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Образование: Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, химик (2003 г.).

Область научных интересов: высокотемпературная протонная проводимость в сложных оксидах.

Публикации: 8.

h-index: 4

ORCID: 0000-0001-5422-717X

Сведения об авторе аспирант, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Образование: Уральский государственный университет, химик (2015 г.).

Область научных интересов: высокотемпературная протонная проводимость в сложных оксидах.

Публикации: 3.

h-index: 1



Григорий Сергеевич
Партин
Grigory Partin

Information about the author:

Junior Researcher of the Department of Chemical Materials Science of the Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin.

Education: Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Chemist, 2003.

Research interests: high-temperature proton conductivity in complex oxides.

Publications: 8.

Information about the author:

Postgraduate, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin.

Education: Ural State University, Chemist, 2015.

Research interests: high-temperature proton conductivity in complex oxides.

Publications: 3.



Ирина Евгеньевна
Анимитца
Irina Animitsa

Сведения об авторе: д-р хим. наук, профессор, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Образование: Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, химик (1987 г.).

Область научных интересов: высокотемпературная протонная проводимость в сложных оксидах.

Публикации: 67.

h-index: 13

ORCID: 0000-0002-0757-9241

Information about the author: D.Sc. in Chemistry, Professor, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin.

Education: Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Chemist, 1987.

Research interests: high-temperature proton conductivity in complex oxides.

Publications: 67.



Альберт Рашитович
Шарафутдинов
Albert Sharafutdinov

Сведения об авторе: канд. хим. наук, научный сотрудник, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Образование: Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, химик (1983 г.).

Область научных интересов: высокотемпературная протонная проводимость в сложных оксидах.

Публикации: 14.

h-index: 8

Information about the author: Ph.D. in Chemistry, Researcher, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin.

Education: Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, chemist, 1983.

Research interests: high-temperature proton conductivity in complex oxides.

Publications: 14.



1. Введение

В настоящее время широкому применению высокотемпературных протонных проводников (ВТПП) в твердооксидных топливных элементах препятствует их низкая химическая стабильность, поэтому данной проблеме уделяется повышенное внимание [1–12]. Например, взаимодействие BaCeO_3 с углекислым газом происходит при $P(\text{CO}_2) = 1$ атм ниже $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$, а SrZrO_3 – ниже $500\text{ }^\circ\text{C}$ [1]. В работе [2] одной из причин низкой химической устойчивости ВТПП к кислотным газам (CO_2 , H_2S) называется высокая основность фазы ВТПП, в частности [1], обусловленная присутствием в составе сложного оксида щелочно-земельных металлов (ЩЗМ). В этой связи предлагается несколько решений проблемы повышения устойчивости (часто за счет снижения электропроводности): 1) замещение атомов в В-подсетке ABO_3 (например, $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$) на более электроотрицательный элемент ($\text{M}=\text{Ti}$, Zr [3–5], Sn [6], P [7], Pr [8], Nb , Ta [9]); 2) замещение ЩЗМ в перовскитоподобной структуре на редкоземельные элементы ($\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{In}_2\text{O}_{5+0.5x}$ [13], $\text{LaSrMg}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ [1], LaScO_3 [14]); 3) использование в качестве ВТПП неперовскитных оксидов ($\text{La}_6\text{WO}_{12}$ [15], $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [16], LaNbO_4 [17]); 4) образование композитов на основе неустойчивых к CO_2 протонопроводящих фаз ($\text{BaCeO}_{3-\delta}$) с добавкой устойчивых фаз (YPO_4 [2], Na_3PO_4 [18], Li_2CO_3 и Na_2CO_3 [19]). При этом следует отметить, что допирование [3–9] фазы церата бария повышает ее термодинамическую устойчивость, а получение композитов [2, 19] только замедляет ки-

нетику взаимодействия церата бария с CO_2 и H_2O . Поскольку допированный церат бария $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ известен как один из лучших высокотемпературных протонных проводников по проводимости ($\sim 10^{-2}$ См/см при $600\text{ }^\circ\text{C}$ [17]) и спекаемости керамики, но с низкой устойчивостью к CO_2 , значительные усилия направлены на повышение стабильности церата бария. Получение композитов в приведенных работах не привело к повышению протонной проводимости $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, однако повысилась химическая устойчивость.

В свою очередь номинально высокая устойчивость цирконата бария $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_{3-\delta}$ [18] на воздухе сочетается с высоким сопротивлением границ зерен. Решение данной проблемы также может быть связано с повышением устойчивости к поверхностному взаимодействию с CO_2 . В большинстве случаев для оценки химической устойчивости материала в условиях высокой активности CO_2 и H_2O в литературе исследуется изменение химического состава образца с помощью рентгенофазового анализа (РФА). При этом следует отметить недостаточную точность обнаружения примесных фаз методом РФА ($1 \div 5\%$ примесной фазы), особенно в случае аморфной примеси на поверхности и границах зерен. В частности, в работе [20] результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии интерпретировались как доказательство наличия аморфного BaTiO_3 и BaCO_3 . Подобные примеси, которые не удается определить посредством РФА, могут значительно снижать проводимость. В результате для $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_{3-0.5x}$ протонная проводимость за счет низкой зернограничной

проводимости оказывается ниже на 2 порядка, например, при 600 °С объемная проводимость составляет $\sim 10^{-2}$ См/см [17], а лимитирующая общую проводимость (и ограничивающая тем самым применение) зернограничная проводимость – $\sim 10^{-4}$ См/см [21].

Для развития материаловедческого поиска новых фаз с оптимальным сочетанием высокой проводимости и химической стойкости представляет интерес исследование фаз на основе $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ и La_6WO_{12} , известных достаточно высокой протонной проводимостью – 10^{-3} См/см при 500 °С. Таким образом, авторами данной работы была поставлена цель исследовать

возможности повышения устойчивости при варьировании состава перовскита $Ba_{4-x}Ca_{2+x}Nb_2O_{11}$ ($x = 0,4; 0; -0,4$) и флюорита $La_{6-x}WO_{12-1,5}$ ($x = 0,4; 0,6; 0,8; 1$) к углекислому газу. Задачами работы стали исследования данных фаз с помощью методов, применяемых для оценки химической стойкости к CO_2 : РФА и термогравиметрического анализа (ТГА), – а также более точная оценка химической устойчивости протонпроводящих материалов по изменению как объемной, так и зернограничной электропроводности методом импеданса (для образца сопротивлением 1 кОм точность метода составляет 0,01 %).

Список обозначений	
<i>Буквы греческого алфавита</i>	
2θ	Угол рентгеновского излучения, °
σ	Электропроводность, См/см
<i>Буквы латинского алфавита</i>	
$a(X)$	Активность твердого компонента X
C	Электрическая емкость (нижний индекс), Ф
d	Плотность, г/см ³
ΔG	Изменение энергии Гиббса, Дж/моль
ΔH	Изменение энтальпии реакции, Дж/моль
ImZ	Мнимая часть импеданса, Ом
i	Ионный ток масс-спектрометрии, нА
$M(CO_2)$	Молярная масса CO_2 , г/моль
$m(CO_2)$	Масса CO_2 , г
$n(CO_2)$	Количество вещества CO_2 , моль
$P(CO_2)$	Парциальное давление CO_2 , атм
R	Универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К)
ReZ	Действительная часть импеданса, Ом
ΔS	Изменение энтропии реакции, Дж/(моль·К)
T	Абсолютная температура, К
V	Объем, см ³ /моль
<i>Индексы нижние</i>	
b	Ионное объемное
d	Двойной электрический слой
el	Шунтирующее электронное
gb	Зернограничное
m	Мольный
st	Устойчивость оксида к CO_2
<i>Аббревиатуры</i>	
СРЕ	Элемент с постоянным сдвигом фазы
ВТПП	Высокотемпературные протонные проводники
РФА	Рентгенофазовый анализ
ТГА	Термогравиметрический анализ
ЩЗМ	Щелочно-земельные металлы

2. Теоретическая часть

Для практики важной термодинамической характеристикой электролита ВТПП является температура устойчивости фазы к CO_2 . Теоретической базой для экспериментального измерения или расчета температуры устойчивости является метод гетерогенных равновесий для изучения термодинамики твердофазных реакций [22]. Данный метод основан на измерении зависимости давления летучего компонента от состава реакционной твердофазной системы:



Динамический вариант метода гетерогенных равновесий предусматривает нагрев исследуемого вещества в потоке газа с фиксированной активностью летучего компонента в течение времени, необходимого для достижения равновесия:

$$\Delta G(1) = -RT \ln \frac{a(CaCO_3)}{a(CaO) \times P(CO_2)_{const}}, \quad (2)$$

Так, при установлении равновесия реакции (1) при постоянном $P(\text{CO}_2)$ выше или ниже температуры устойчивости CaO (или разложения CaCO₃) активность твердых компонентов меняется: а) если $T < T_{st}$, то $a(\text{CaCO}_3) > a(\text{CaO})$; б) если $T > T_{st}$, то $a(\text{CaCO}_3) < a(\text{CaO})$. Это значит, что фаза CaO термодинамически неустойчива к CO₂ ниже T_{st} и, соответственно, устойчива выше T_{st} . Изменение состава твердой фазы (степень превращения) при нагреве может быть определено с помощью ТГА:

$$\Delta m = m(\text{CO}_2) = M(\text{CO}_2) \cdot n(\text{CO}_2). \quad (3)$$

Температура устойчивости может быть определена по ступени на ТГА зависимости или по максимуму на дифференцированной кривой $dm/dT = f(T)$.

Реакция (1) является экзотермической $\Delta H < 0$ и сопровождается уменьшением энтропии $\Delta S < 0$ (газ переходит в твердую фазу), химическое взаимодействие с CO₂ уменьшается с ростом температуры (ΔG растет в сторону положительных значений). При температурах ниже T_t энергия Гиббса реакции $\Delta G < 0$ при температурах выше T_{st} энергия Гиббса реакции возрастает и становится больше нуля $\Delta G > 0$:

$$\Delta G = \Delta H_T - T\Delta S_T. \quad (4)$$

Можно рассчитать температуру устойчивости, используя уравнение (4) и условие $\Delta G = 0$ (для уравнения (2) это значит, что $P(\text{CO}_2) = 1$ атм, отношение $a(\text{CaCO}_3)/a(\text{CaO}) = 1$), тогда получаем уравнение (5):

$$T_{st} = \Delta H_T / \Delta S_T. \quad (5)$$

Однако точный расчет температуры устойчивости, при которой энергия Гиббса реакции (1) становится равной нулю, $\Delta G = 0$, затруднителен, так как требует справочных данных по коэффициентам температурных зависимостей энтальпии и энтропии каждого компонента. В связи с этим определять температуру устойчивости более целесообразно экспериментальным путём.

При отсутствии термодинамической устойчивости фазы к CO₂ в некоторых случаях всё же может проявляться связанная с кинетическими затруднениями устойчивость данной фазы к CO₂, достаточно долговременная для практического использования. Большинство твердофазных реакций [22], например реакция (1), протекает в несколько последовательных стадий, одна из которых является лимитирующей (ограничивающей скорость процесса). Обычно на начальном этапе твердофазная реакция лимитируется химическим взаимодействием в местах контакта исходных фаз. В случае образования непрерывного слоя продукта процесс переходит в диффузионный режим и лимитируется движением ионов через слой продукта. Для оценки устойчивости, связанной с кинетическими затруднениями, также необходимы экспериментальные данные по изменению характе-

ристик материала в течение длительных испытаний в рабочих условиях.

3. Экспериментальная часть

Исследуемые фазы: а) Ba_{4-x}Ca_{2+x}Nb₂O₁₁ ($x = 0,4; 0; -0,4$); б) La_{6-x}WO_{12-1,5x} ($x = 0,4; 0,6; 0,8; 1$) – были получены твердофазным синтезом из соответствующих оксидов (Nb₂O₅, WO₃, La₂O₃) и карбонатов (BaCO₃, CaCO₃) квалификации «ос.ч».

РФА проводился с целью контроля фазового состава порошков и спеченных керамических образцов. По результатам РФА для образцов наблюдалось остаточное содержание примесей исходных веществ ниже уровня фона – менее 1 %. Рентгенограммы были получены на дифрактометрах ДРОН-4 и Advance D8 «Bruker», излучение Cu K α , интервал углов $2\theta = 10 \div 80^\circ$ с шагом 0,05° и экспозицией 1 с при комнатной температуре.

Термогравиметрические измерения проводили с помощью термовесов Pyris 1 TGA «Perkin-Elmer» при ступенчатом (с шагом 25 °C) нагревании до 1 000 °C в потоке воздуха 100 мл/мин с $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$ атм, $P(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-2}$ атм. Точность весов составляла 0,001 мг, однако с учетом нестабильности потока воздуха и вычитания базовой линии точность измерения массы снижалась до 0,01 мг, для образца 100 мг точность измерения массы – 0,01 %.

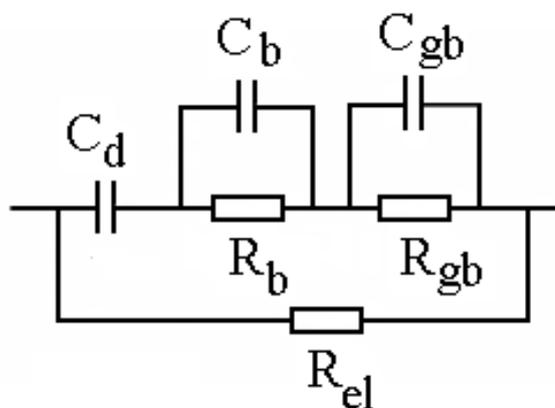


Рис. 1 – Эквивалентная схема для поликристаллического твердого электролита с разделенным ионным и электронным вкладом в сопротивление (сопротивления: R_b – ионное объемное, R_{gb} – ионное зернограничное, R_{el} – шунтирующее электронное; емкости: C_d – двойного электрического слоя, C_b – объемная, C_{gb} – зернограничная)
Fig. 1 – Equivalent scheme for a polycrystalline solid electrolyte with separated ionic and electronic contributions to the resistance (resistances: R_b – ionic bulk, R_{gb} – ionic grain boundary, R_{el} – bridging electronic resistance; capacitance: C_d – double electric layer; C_b – bulk, C_{gb} – grain boundary)

Для термогравиметрии, совмещенной с масс-спектрометрией (для анализа отходящих газов), в режиме быстрого нагрева применяли термоанализатор TG STA 409 PC в комплекте с блоком квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C («Netzsch»). Термический анализ проводили в интервале температур $30 \div 1\ 000$ °C со скоростью нагрева 5 °/мин.

Образцы для измерений электропроводности представляли собой предварительно спрессованные и спеченные в течение 10 часов при 1 500 ° С керамические диски диаметром 1 см и толщиной 0,3 см. Плотность спеченных керамических образцов относительно теоретической рентгеновской составляла 83 ÷ 84 % для $Ba_{4-x}Ca_{2+x}Nb_2O_{11}$ и 95 ÷ 97 % для $La_{6-x}WO_{12-1,5x}$. В качестве электродного материала, обратимого по кислороду и водороду, наносился порошок сплава серебро – палладий (70 % Ag, 30 % Pd).

Измерения спектров импеданса проводили двух-контактным методом посредством импедансметра Z-1000P (ЗАО «Эллинс», г. Черноголовка) в частотном интервале 100 Гц – 1МГц. Расчет объемного и зерно-

граничного сопротивления проводили при помощи специализированной программы обработки импедансных данных «ZView2».

В работе использовалась кирпично-слоевая модель для керамических образцов с повышенным сопротивлением границ зерен. Теоретическая эквивалентная электрическая схема для электролита с разделенными вкладками ионной и электронной проводимости представлена на рис. 1 [23].

Однако на практике измеряется общее (смешанное) сопротивление образца, содержащее вклады ионов и электронов; при его описании используется схема Войта, представленная на рис. 2.

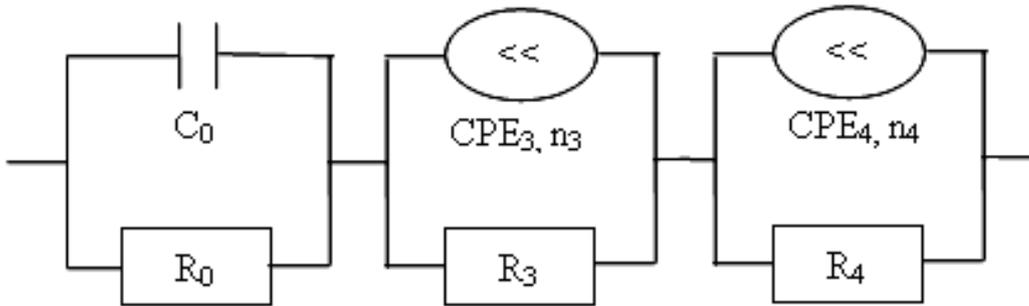
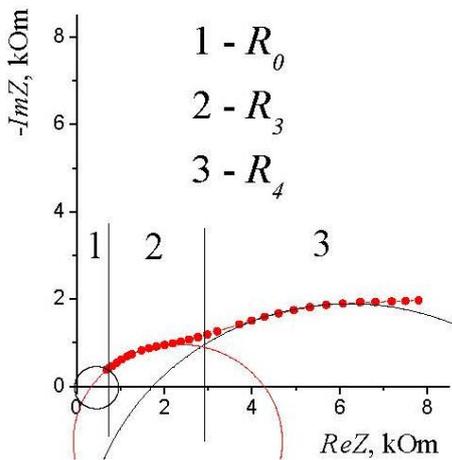


Рис. 2 – Электрическая схема (Войта) для описания спектров импеданса: R_0 – объемное сопротивление; C_0 – объемная емкость; R_3 – зернограничное сопротивление; C_3 – зернограничный CPE; n_3 – коэффициент зернограничного CPE; R_4 – электродное сопротивление; C_4 – электродный элемент со CPE; n_4 – коэффициент электродного CPE

Fig. 2 – Electrical circuit (Voigt) for describing the impedance spectra: R_0 – the bulk resistance; C_0 – the bulk capacitance; R_3 – the grain boundary resistance; C_3 – the grain boundary constant phase element (CPE); n_3 – the coefficient of the grain boundary CPE; R_4 – the electrode resistance; C_4 – the electrode element with CPE; n_4 – the coefficient of the electrode CPE



Экспериментальные данные, представленные на рис. 3, можно описать тремя перекрывающимися полуокружностями, три отрезка отсекаемые на оси ReZ служат начальными приближениями для математической обработки в соответствии со структурной моделью на рис. 2.

Результаты уточнения параметров импеданса представлены в табл. 1.

Рис. 3 – Пример экспериментального спектра импеданса образца $La_{5,6}WO_{11,4}$
Fig. 3 – An example of the experimental impedance plot of the $La_{5,6}WO_{11,4}$ sample

Пример уточненных параметров импеданса

Таблица 1

Example of refined impedance parameters

Table 1

R_0 , Ом	C_0 , Ф	R_3 , Ом	C_3 , Ф	n_3
170±60	$(1,6±0,3) \times 10^{-10}$	1 430±70	$(4,7±0,3) \times 10^{-7}$	0,57±0,01
		R_4 , Ом	C_4 , Ф	n_4
		13 000±500	$(7±0,6) \times 10^{-6}$	0,38±0,01

Как видно из табл. 1, расчетные емкости лежат в диапазонах, соответствующих литературным [23]: для объема (C_0) в интервале $10^{-12} \div 10^{-9}$ Ф, для границ и поверхности зерен (C_3) в интервале $10^{-9} \div 10^{-7}$ Ф и для контактов электрод-образец в интервале (C_4) $10^{-7} \div 10^{-5}$ Ф.

4. Результаты и их обсуждение

4.1. Сравнение термодинамической устойчивости фаз ВТПП к CO₂ по данным ТГА

Химическая устойчивость фазы к CO₂ может быть обусловлена термодинамикой или кинетикой взаимодействия. Связанная с кинетическими затруднениями устойчивость ВТПП к CO₂ обычно достигается за счет медленной стадии диффузии через блокирующий поверхностный слой. Однако блокирующий слой может не только сохранять основную фазу от взаимодействия с CO₂, но и заблокировать трехфазную границу электролита (а также границы зерен). Следовательно, для эффективной работы на воздухе ВТПП в качестве электролита важна термодинамическая устойчивость при стандартных рабочих температурах (500 ÷ 700 °С).

Взаимодействие CO₂ с сильноосновным оксидом ЩЗМ или La является экзотермической реакцией $\Delta H < 0$ с уменьшением энтропии $\Delta S < 0$ (газ переходит в твердую фазу), химическое взаимодействие с CO₂ уменьшается с ростом температуры. Поэтому температурный интервал термодинамической устойчивости оксидной фазы ВТПП к CO₂ начинается выше температуры устойчивости T_{st} (температуры смеще-

ния равновесия в сторону выделения CO₂). Термодинамическая устойчивость фазы к CO₂ тем выше, чем ниже T_{st} – температура реакции выделения CO₂.

Температура устойчивости к CO₂ является термодинамическим параметром и в соответствии с уравнением (4) выражается через термодинамические функции: энтальпию и энтропию реакции. При этом T_{st} подходит в качестве параметра для оценки термодинамической устойчивости оксидных ВТПП, так как позволяет оценивать и сравнивать устойчивость фаз. Если T_{st} к CO₂ лежит в рабочем интервале (500 ÷ 700 °С) или ниже, то фаза термодинамически устойчива в рабочих условиях.

Реакция выделения CO₂ (потеря массы) в отличие от поглощения CO₂ (набор массы) при повышенной температуре протекает без существенных кинетических затруднений и, как показано на рис. 4, при ступенчатом повышении температуры с шагом 30 °С (для контроля равновесия) равновесие смещается достаточно быстро. Вследствие этого измеренная (с точностью в диапазоне $\Delta T = \pm 15$ °С, соответствует шагу по температуре) температура T_{st} разложения /устойчивости является удобным для практики техническим параметром равновесия, характеризующим собственно термодинамику процесса взаимодействия с CO₂. Следует уточнить, что особенностью данной методики является ступенчатый нагрев предварительно уравновешенной с CO₂ системы, содержащей карбонаты, что позволяет исследовать именно термодинамику более равновесного процесса потери массы.

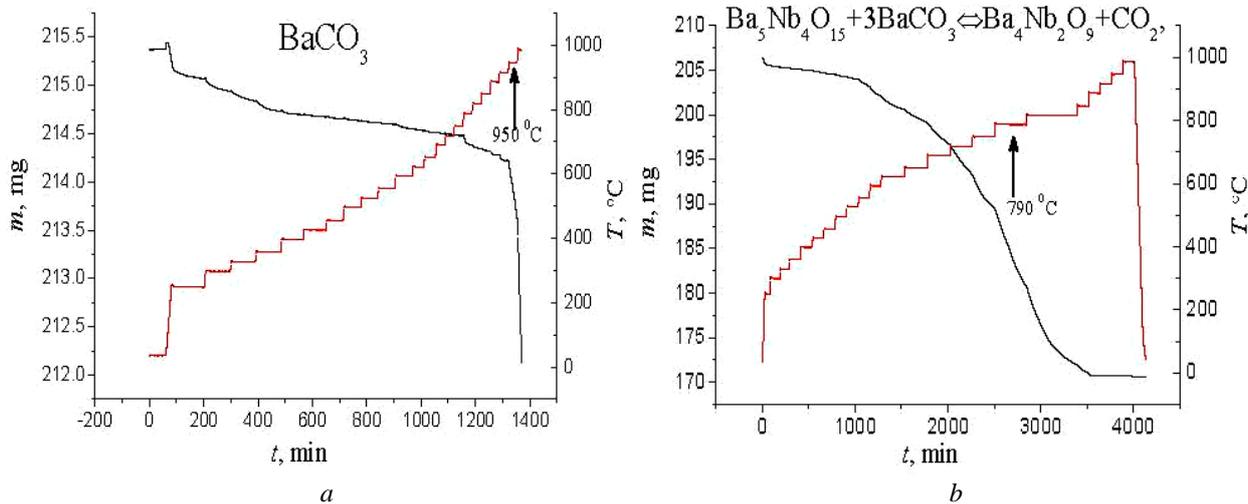


Рис. 4 – Временные зависимости массы и температуры при ступенчатом нагреве в потоке воздуха 100 мл/мин при $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$ атм: а) $\text{BaCO}_3 \leftrightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2$; б) $3\text{BaCO}_3 + \text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15} \leftrightarrow 2\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9 + 6\text{CO}_2$
 Fig. 4 – Time dependences of mass and temperature under stepwise heating in an air flow of 100 ml/min at $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$ bar: а) $\text{BaCO}_3 \leftrightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2$; б) $3\text{BaCO}_3 + \text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15} \leftrightarrow 2\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9 + 6\text{CO}_2$

Температура устойчивости для ряда оксидных систем определена с помощью термогравиметрии в

атмосферном воздухе (скорость потока 100 мл/мин) с парциальным давлением $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$ атм (табл. 2).

Таблица 2

Сравнение термодинамической устойчивости к CO₂ (воздух, P(CO₂) = 10⁻³ атм) ряда оксидных фаз по температуре смещения равновесия в сторону выделения CO₂

Table 2

Comparison of thermodynamic stability to CO₂ (air, P(CO₂) = 10⁻³ bar) for a number of oxide phases from the temperature of the equilibrium shift towards CO₂ emission

Реакционная оксидная система с участием CO ₂	Температура, °C
BaCO ₃ ↔ BaO+CO ₂	950
xBaCO ₃ + Ba _{4-x} Ca ₂ Nb ₂ O _{11-x} ↔ Ba ₄ Ca ₂ Nb ₂ O ₁₁ + CO ₂	900
BaCO ₃ + BaIn ₂ O ₄ ↔ Ba ₂ In ₂ O ₅ + CO ₂ [24]	890
SrCO ₃ ↔ SrO+CO ₂	800
BaCO ₃ + CeO ₂ ↔ BaCeO ₃ + CO ₂	790
3BaCO ₃ + Ba ₅ Nb ₄ O ₁₅ ↔ 2Ba ₄ Nb ₂ O ₉ + 6CO ₂ [25]	790
La ₂ O(CO ₃) ₂ ↔ La ₂ O ₃ +2CO ₂ [26]	650
3La ₂ O(CO ₃) ₂ + La ₆ W ₂ O ₁₅ ↔ 2La ₆ WO ₁₂ +6 CO ₂ [27]	650
BaCO ₃ + ZrO ₂ ↔ BaZrO ₃ + CO ₂	650
CaCO ₃ ↔ CaO + CO ₂	580

Известно, что высокотемпературную протонную проводимость проявляют в основном перовскитоподобные и другие структуры с катионами Ba, Sr, Ca и La в А-подрешетке, поэтому для сравнения также приведены температуры устойчивости карбонатов Ba, Sr, Ca и La. Известные ВТПП (например, BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ}) не содержат водород в своем составе и получают протонные носители заряда за счет заполнения вакансий в кислородной подрешетке при поглощении паров воды. Однако для ВТПП, в отличие от униполярного кислородно-ионного проводника (например, Zr_{1-x}Y_xO_{2-δ}), требуются не только вакансии кислорода, но также высокое сродство к воде при высоких температурах. Поскольку BaO образует сильную бариевую щелочь Ba(OH)₂, устойчивую до температуры 780 °C (температура кипения с разложением [28]), можно предположить, что высокое сродство к воде ВТПП связано с высоким содержанием бария, других щелочно-земельных металлов или лантана, то есть компонентов с высокой основностью. Однако для сильноосновных оксидов также характерно взаимодействие с более кислотным оксидом CO₂, поэтому поиск оптимального по термодинамической устойчивости к CO₂ высокотемпературного протонного электролита остается актуальным. В табл. 2 приведены температурные границы устойчивости к CO₂ ряда барий- и лантансодержащих оксидных фаз. В целом можно отметить, что устойчивость сложнооксидной фазы к CO₂ возрастает с уменьшением содержания более основного оксидного компонента и с увеличением содержания более кислотного оксидного компонента.

На рис. 4а (см. рис. 4) показано, что BaCO₃ в потоке воздуха 100 мл/мин начинает разлагаться выше 950 °C. На рис. 4б представлены данные ТГА для реакции образования Ba₄Nb₂O₉:



Как видно, взаимодействие начинается при 790 °C, то есть значительно ниже температуры разложения карбоната. Аналогичная ситуация складывается для

таких ВТПП, как Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁ и Ba₃Ca_{1,18}Nb_{1,82}O_{9-y} (BCN-18) [29]. Фазы на основе Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁, исследованные в данной работе, характеризуются низкой термодинамической устойчивостью (устойчивы выше 800 ÷ 900 °C при P(CO₂)= 10⁻³ атм).

В системе BaO – Nb₂O₅ в области, близкой к BaO [24], существует три основных фазы Ba₆Nb₂O₁₁ (можно сопоставить с протонным проводником Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁ из [29]), Ba₄Nb₂O₉ (можно сопоставить с протонным проводником Ba₃Ca_{1,18}Nb_{1,82}O_{9-y} из [29]) и Ba₅Nb₄O₁₅. Оказалось, что для Ba₆Nb₂O₁₁ ниже 890 °C равновесие при взаимодействии с CO₂ (образование BaCO₃) устанавливается с образованием Ba₄Nb₂O₉, а ниже 790 °C дальнейшее взаимодействие приводит к образованию Ba₅Nb₄O₁₅. Измерение методом ТГА количества выделенного CO₂ подтверждает образование фаз данного состава.

Для сравнения с Ba_{4-x}Ca₂Nb₂O_{11-x} измерялась температура устойчивости к CO₂ известных из литературы протонных проводников Ba₂In₂O₅ [5]. Измерение методом ТГА количества выделенного CO₂ подтверждает образование фаз состава, указанного на фазовых диаграммах [24]. Определено, что для фазы Ba₂In₂O₅ ниже 890 °C равновесие при взаимодействии с CO₂ (с образованием BaCO₃) устанавливается с образованием BaIn₂O₄, а ниже 790 °C дальнейшее взаимодействие BaIn₂O₄ с CO₂ (с образованием BaCO₃) приводит к образованию In₂O₃. Таким образом, можно сделать вывод о том, что фаза Ba₂In₂O₅ термодинамически устойчива к примеси CO₂ в воздухе при температуре выше 890 °C.

Воспроизводимость методики оценки термодинамической устойчивости оксидных фаз к CO₂ подтверждается сравнением измеренных и литературных данных о температурах устойчивости известных фаз (BaCeO₃ и BaZrO₃). Для церата бария BaCeO₃ (неустойчивый к CO₂ материал) температура устойчивости (смещение вправо равновесия реакции BaCO₃ + CeO₂ ↔ BaCeO₃+CO₂) при P(CO₂) = 10⁻³ атм составляет по результатам ТГА 800 °C (рис. 5а), что согласуется с литературными данными, T = 850 °C



[10]. Для цирконата бария BaZrO₃ (относительно устойчивый к CO₂ материал) температура устойчивости составляет по литературным данным 500 °C [10], по результатам ТГА – 650 °C (рис. 5b).

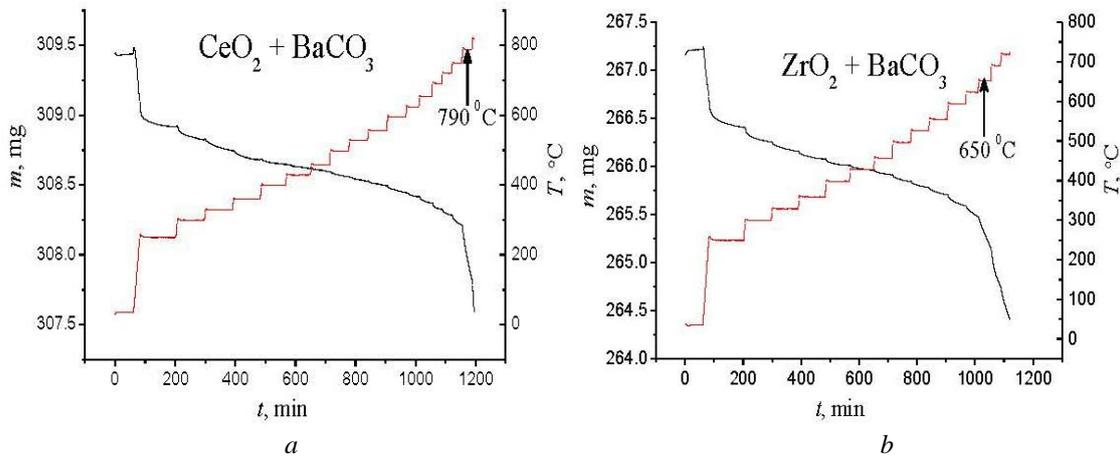


Рис. 5 – Временные зависимости массы и температуры при ступенчатом нагреве в потоке воздуха 100 мл/мин при $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$ атм: а) $\text{CeO}_2 + \text{BaCO}_3 \leftrightarrow \text{BaCeO}_3 + \text{CO}_2$; б) $\text{ZrO}_2 + \text{BaCO}_3 \leftrightarrow \text{BaZrO}_3 + \text{CO}_2$
Fig. 5 – Time dependences of mass and temperature under stepwise heating in an air flow of 100 ml/min at $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$ bar: а) $\text{CeO}_2 + \text{BaCO}_3 \leftrightarrow \text{BaCeO}_3 + \text{CO}_2$; б) $\text{ZrO}_2 + \text{BaCO}_3 \leftrightarrow \text{BaZrO}_3 + \text{CO}_2$

Согласно работам [26, 32], последовательное разложение карбоната лантана $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ происходит через ряд твердых растворов (в интервале температур $430 \div 860$ °C), среди которых выделяют фазы оксокарбоната лантана $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ и $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Согласно работам [28, 32], гидроксокарбонат лантана $\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3$ и его кристаллогидрат $\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ образуются при длительной выдержке La_2O_3 с влажным воздухом. Показанные на рис. 6а результаты ТГА можно объяснить следующим изменением состава. Первое

падение массы при 200 °C связано с удалением кристаллизационной воды кристаллогидрата гидроксокарбоната, дегидратация гидроксогрупп происходит при ~ 300 °C (второе снижение массы), однако после второго падения массы снова осуществляется прирост массы до 400 °C, а значит, гидроксогруппы замещаются карбоксильными группами при поглощении CO₂ из воздуха, после чего образуется оксокарбонат $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$, который дальше разлагается выше 650 °C (третье снижение массы).

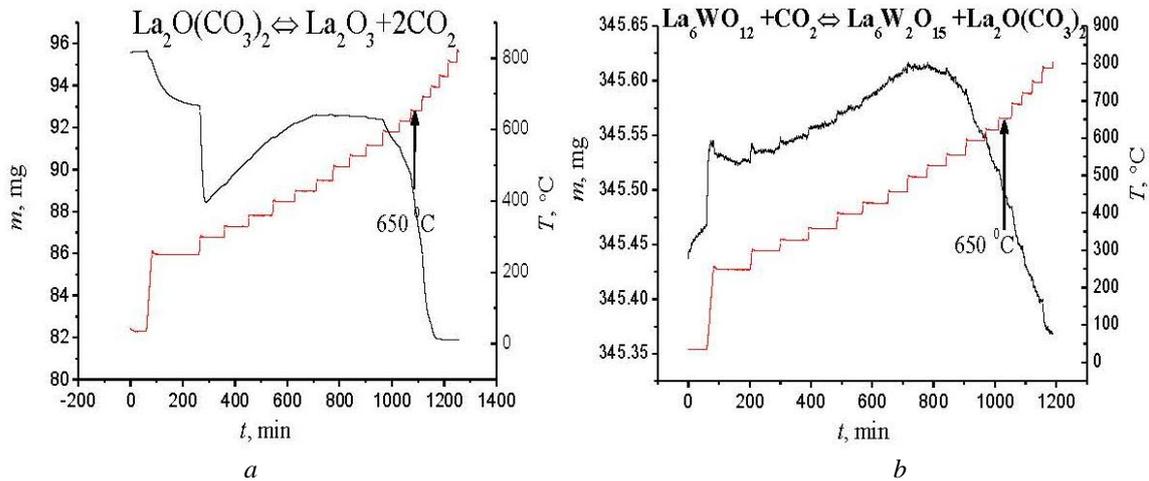


Рис. 6 – Временные зависимости массы и температуры при ступенчатом нагреве в потоке воздуха со скоростью 100 мл/мин при $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$ атм: а) $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \leftrightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2$; б) $3\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 + \text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15} \leftrightarrow 2\text{La}_6\text{WO}_{12} + 6\text{CO}_2$
Fig. 6 – Time dependences of mass and temperature under stepwise heating in an air flow of 100 ml/min at $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$ bar: а) $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \leftrightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2$; б) $3\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 + \text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15} \leftrightarrow 2\text{La}_6\text{WO}_{12} + 6\text{CO}_2$

В системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ в области, близкой к La_2O_3 , на фазовой диаграмме [27] наблюдается двухфазная область с фазами протонного проводника $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ [30] и $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ [31]. Ниже 650 °C равновесие $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ при взаимодействии с CO₂ (образование

оксокарбоната лантана) устанавливается с образованием $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$, что подтверждается данными РФА.

Фазы на основе $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, аттестованные в работе [30] как устойчивые выше 650 °C (рис. 6b), обладают термодинамической устойчивостью к CO₂, близкой



к La_2O_3 и BaZrO_3 . Однако при близкой термодинамической устойчивости фаз $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ и La_2O_3 следует отметить значительно более высокую связанную с кинетическими затруднениями устойчивость $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ к CO_2 при комнатной температуре на воздухе. В отличие от оксида лантана La_2O_3 , сильно взаимодействующего с CO_2 и H_2O (масса возрастает на 15 %), фаза $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ незначительно меняется при хранении в течение 30 суток на воздухе (масса возрастает на 0,1 %). В работах [10, 12] показано, что твердый раствор, образованный фазами с различной температурой термодинамической устойчивости, обладает промежуточной температурой устойчивости ($\text{BaCeO}_3 - 850^\circ\text{C} > \text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_3 - 650^\circ\text{C} > \text{BaZrO}_3 -$

500°C при $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$ атм). Следовательно, термодинамическая устойчивость твердого раствора может монотонно возрастать с увеличением содержания термодинамически устойчивого к CO_2 компонента. При добавлении более термодинамически устойчивого компонента – оксида CaO (рис. 7а: выделение CO_2 $500 \div 600^\circ\text{C}$) к менее устойчивому компоненту $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ (как показано ранее для $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ на рис. 4b: выделение CO_2 $800 \div 900^\circ\text{C}$) образуется фаза $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, для которой (рис. 7b) наблюдаются два соответствующих температурных интервала выделения CO_2 $500 \div 600^\circ\text{C}$ и $800 \div 900^\circ\text{C}$. Входящие в фазу $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ компоненты ($\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ и CaO) взаимодействуют с CO_2 независимо друг от друга.

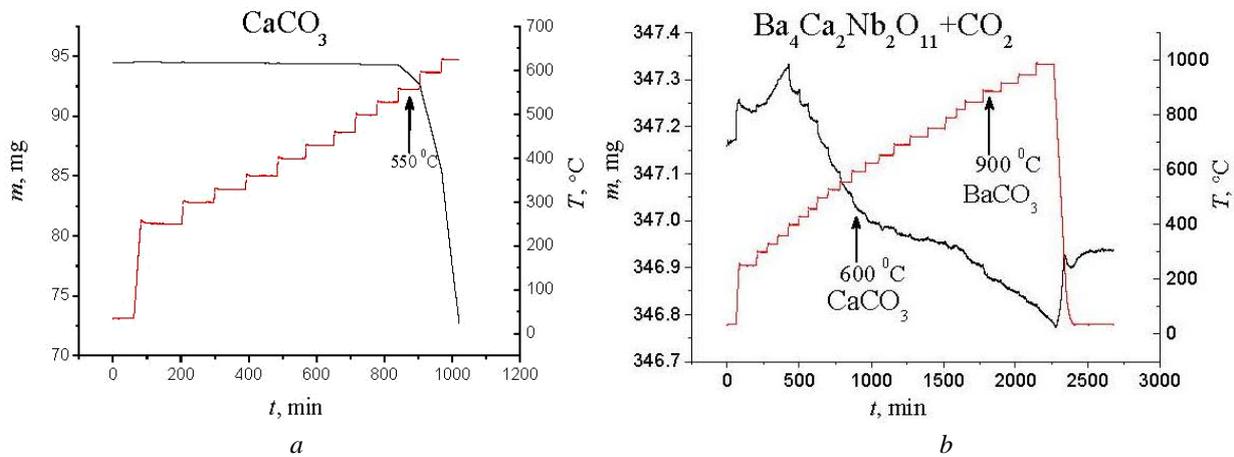


Рис. 7 – Временные зависимости массы и температуры при ступенчатом нагреве в потоке воздуха 100 мл/мин при $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$ атм: а) $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$; б) $\text{Ba}_{4-x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+z} + x\text{BaCO}_3 + y\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} + \text{CO}_2$
Fig. 7 – Time dependences of mass and temperature under stepwise heating in an air flow of 100 ml/min at $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$ bar: а) $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$; б) $\text{Ba}_{4-x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+z} + x\text{BaCO}_3 + y\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} + \text{CO}_2$

Таким образом, в данном случае не удастся повысить устойчивость к CO_2 за счёт вклада устойчивого компонента (как, например, для $\text{BaCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ [10, 12]) и сместить в целом область удаления CO_2 в более низкие температуры.

4.2. Сравнение связанной с кинетическими затруднениями устойчивости твердых растворов $\text{Ba}_{4-x}\text{Ca}_{2+x}\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ($x = 0,4; 0; -0,4$) к CO_2

Фазы на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, изученные в работе [29], характеризуются низкой термодинамической устойчивостью к CO_2 , примерно как BaCeO_3 (неустойчивы ниже 900°C). Однако термодинамически неустойчивая фаза может найти применение в случае высокой устойчивости, связанной с кинетическими затруднениями. Например, керамика со-

става $\text{Ba}_{4,4}\text{Ca}_{1,6}\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ не разрушается под действием CO_2 в отличие от керамики $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, которая на воздухе покрывается трещинами и рассыпается в порошок, что нельзя объяснить незначительной разницей в термодинамической устойчивости (все данные фазы примерно одинаково неустойчивы к $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$ атм ниже 900°C). В связи с этим требуется также оценка устойчивости исследуемых фаз, связанной с кинетическими затруднениями.

Образцы керамики состава $\text{Ba}_{3,4}\text{Ca}_{2,6}\text{Nb}_2\text{O}_{11}[\text{Vo}]_1$, $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}[\text{Vo}]_1$ и $\text{Ba}_{4,4}\text{Ca}_{1,6}\text{Nb}_2\text{O}_{11}[\text{Vo}]_1$ подвергались в течение 30 суток при 200°C воздействию воздушной атмосферы 80 % влажности ($P(\text{H}_2\text{O}) = 3 \cdot 10^{-2}$ атм), а также содержащей CO_2 ($P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$ атм). Изменения, произошедшие с керамикой в результате взаимодействия с H_2O и CO_2 , оценивались с помощью РФА (рис. 8) и ТГА (рис. 9, табл. 3).

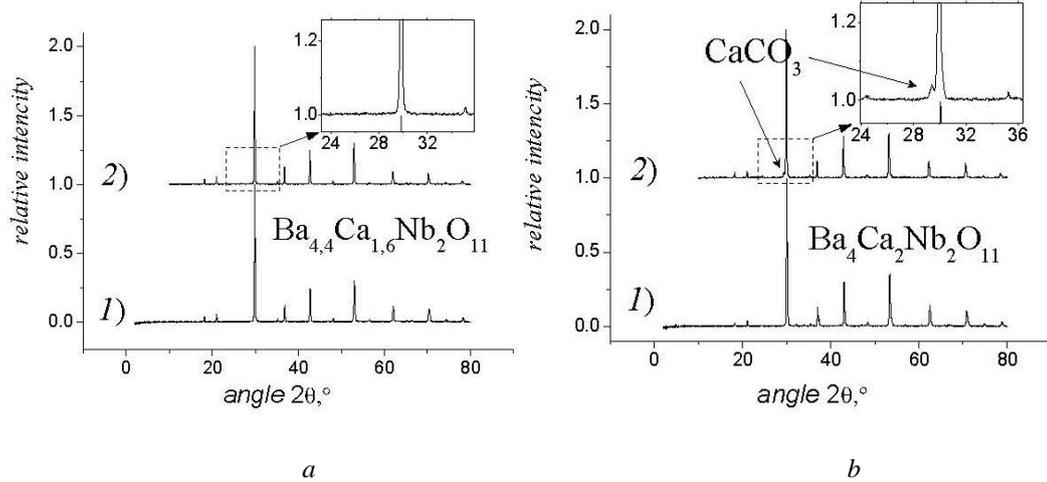


Рис. 8 – Рентгенограммы керамических образцов а) Ba_{4,4}Ca_{1,6}Nb₂O₁₁ и б) Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁: 1) до выдержки; 2) после выдержки 30 суток при 200 °С во влажном воздухе ($P(\text{H}_2\text{O}) = 3 \cdot 10^{-2}$ и $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$ атм)
Fig. 8 – X-ray diffraction patterns of ceramic samples а) Ba_{4,4}Ca_{1,6}Nb₂O₁₁ and б) Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁: 1) prior to holding; 2) after holding for 30 days under 200 °С in humid air ($P(\text{H}_2\text{O}) = 3 \cdot 10^{-2}$ and $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$ bar)

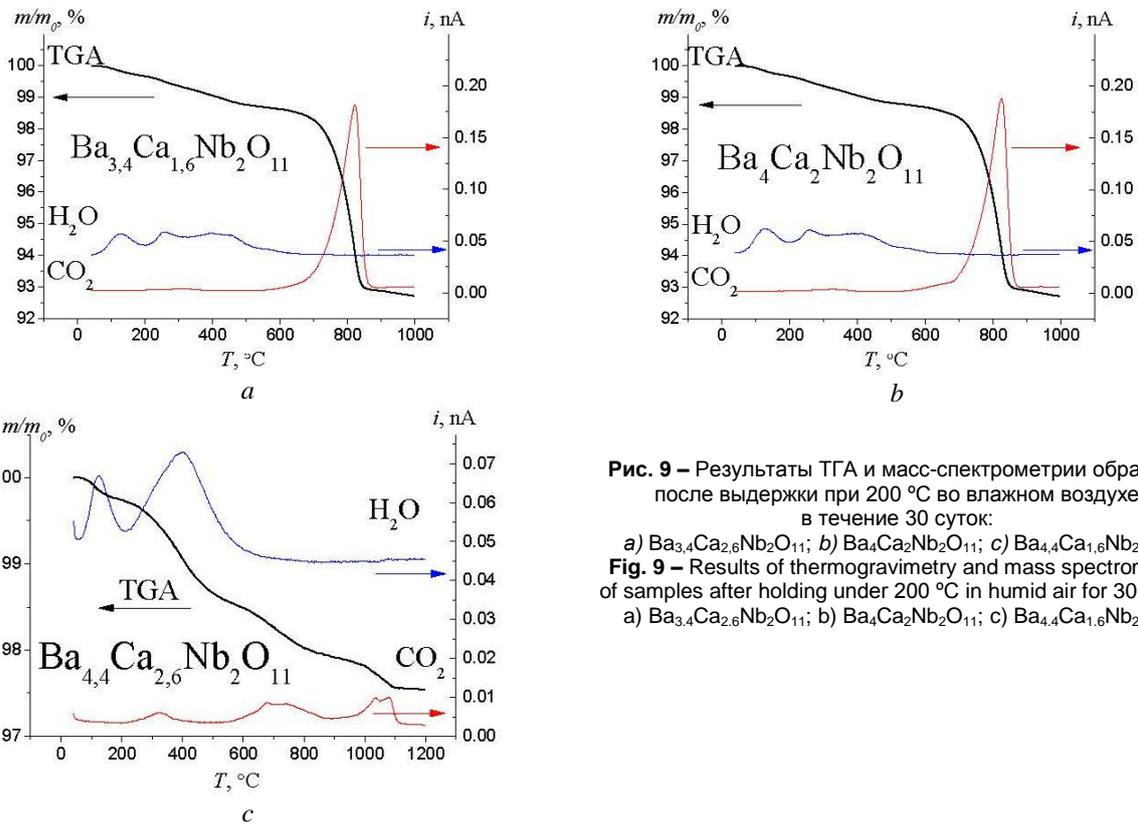


Рис. 9 – Результаты ТГА и масс-спектрометрии образцов после выдержки при 200 °С во влажном воздухе в течение 30 суток:
 а) Ba_{3,4}Ca_{2,6}Nb₂O₁₁; б) Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁; в) Ba_{4,4}Ca_{1,6}Nb₂O₁₁
Fig. 9 – Results of thermogravimetry and mass spectrometry of samples after holding under 200 °С in humid air for 30 days:
 а) Ba_{3,4}Ca_{2,6}Nb₂O₁₁; б) Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁; в) Ba_{4,4}Ca_{1,6}Nb₂O₁₁

Изменение керамики Ba_{4-x}Ca_{2+x}Nb₂O₁₁ (x = 0,4; 0; -0,4) после 1 месяца выдержки во влажном воздухе

Таблица 3

Change in the ceramic samples Ba_{4-x}Ca_{2+x}Nb₂O₁₁ (x = 0.4; 0; -0.4) after exposition of 1 month in humid air

Table 3

Состав керамики	РФА	ТГ, потеря массы (Δm) при 1 000 °С	Механические свойства
Ba _{3,4} Ca _{2,6} Nb ₂ O ₁₁	примесь CaCO ₃	6 % CO ₂ , 1 % H ₂ O	разрушение
Ba ₄ Ca ₂ Nb ₂ O ₁₁	примесь CaCO ₃	6 % CO ₂ , 1 % H ₂ O	разрушение
Ba _{4,4} Ca _{1,6} Nb ₂ O ₁₁	без изменений	1 % CO ₂ , 1 % H ₂ O	без изменений

Как видно, наблюдается возрастание химической устойчивости керамики при повышении содержания бария и снижении содержания кальция. При этом, с точки зрения термодинамики, BaO является менее устойчивым компонентом, чем CaO. Можно предположить, что в данном случае наблюдается увеличение связанной с кинетическими затруднениями устойчивости.

Следует отметить, что для сравнения устойчивости три керамических таблетированных образца $Ba_{4-x}Ca_{2+x}Nb_2O_{11}$ ($x = 0,4; 0; -0,4$) одновременно помещались в трубчатую печь и после нагрева до 900 °C и уравнивания в потоке влажного воздуха охлаждались до 200 °C, а затем выдерживались в течение 30 суток. После выдержки во влажном воздухе при $P(H_2O) = 3 \cdot 10^{-2}$ атм и $P(CO_2) = 10^{-3}$ (см. рис. 8) для образцов $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ и $Ba_{3,4}Ca_{2,6}Nb_2O_{11}$ на рентгенограмме появились пики второй фазы $CaCO_3$ (кальцит). По результатам ТГА, совмещенной с масс-спектрометрией, масса образцов уменьшилась на 1 % за счет выделения H_2O для всех образцов (см. рис. 9). За счет выделения CO_2 масса уменьшилась на 1 % для $Ba_{4,4}Ca_{1,6}Nb_2O_{11}$ и на 6% для $Ba_{3,4}Ca_{2,6}Nb_2O_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$. Таким образом, содержание CO_2 в

$Ba_{3,4}Ca_{2,6}Nb_2O_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ достигло почти 1 моль на формульную единицу.

Для того чтобы объяснить более высокую устойчивость фазы с большим содержанием бария $Ba_{4,4}Ca_{1,6}Nb_2O_{11}$, предположим, что на поверхности зерен происходит образование блокирующего слоя $BaCO_3$. На возможность образования $BaCO_3$ указывает тот факт, что на рис. 9с наблюдается пик выделения CO_2 при 1 100 °C.

Одним из условий образования сплошного и плотного блокирующего слоя одной фазы на поверхности другой фазы является близость их молярных объемов. Объем V_m , приходящийся на 1 моль фазы, можно рассчитать, используя плотность d и молярную массу M по уравнению:

$$V_m = M \text{ (г/моль)} / d \text{ (г/моль)}. \quad (6)$$

Карбонат бария $BaCO_3$ и фазы на основе $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ имеют очень близкий молярный объем, приходящийся на единицу бария $V_m(BaCO_3) = 47,5$ мл/моль и $1/4V_m(Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}) = 45,3$ мл/моль. В ряду $BaCO_3 \rightarrow Ba_{4,4}Ca_{1,6}Nb_2O_{11} \rightarrow Ba_4Ca_2Nb_2O_{11} \rightarrow Ba_{3,4}Ca_{2,6}Nb_2O_{11} \rightarrow CaCO_3$ объем V_m убывает 47,5→45,5→45,3→44,4→36,8 мл/моль.

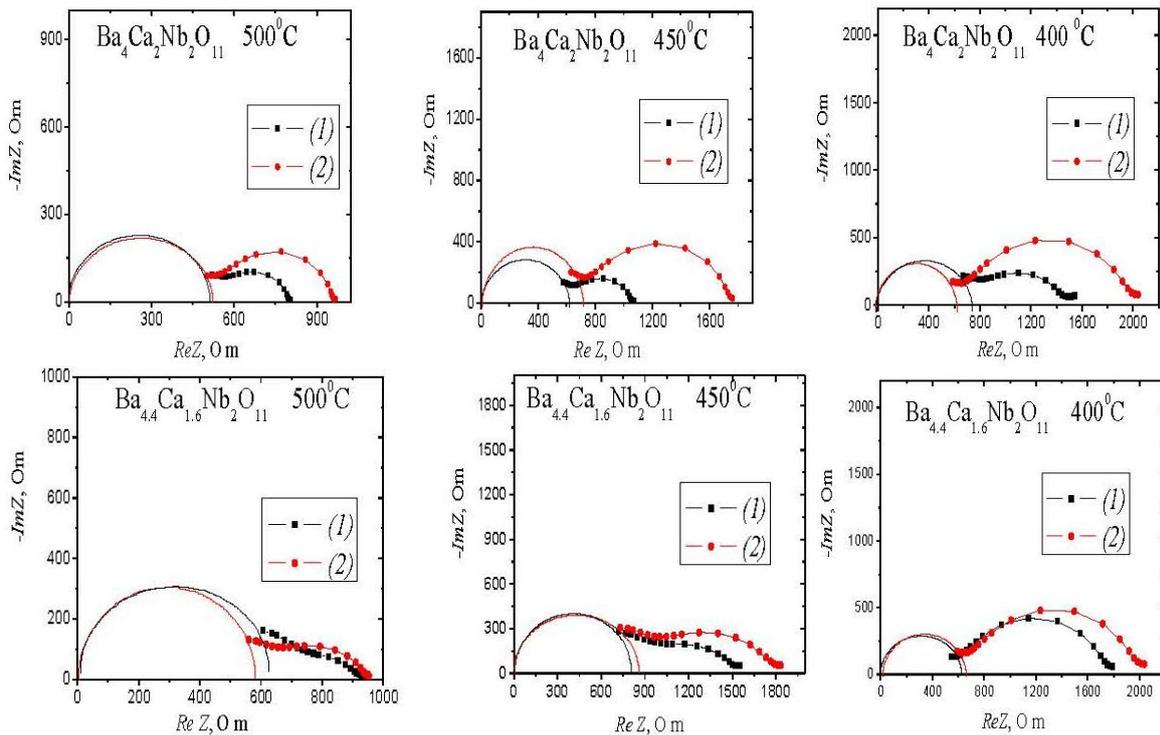


Рис. 10 – Сравнение изменений годографов импеданса для $Ba_{4,4}Ca_{1,6}Nb_2O_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ при указанных температурах, измеренных в сухом воздухе ($P(H_2O) = 10^{-4}$ атм, $P(CO_2) = 10^{-3}$ атм): 1) до выдержки; 2) после выдержки в течение 7 суток при 400 °C во влажном воздухе ($P(H_2O) = 10^{-2}$ атм, $P(CO_2) = 10^{-3}$ атм).

Fig. 10 – Comparison of changes in the impedance data for $Ba_{4,4}Ca_{1,6}Nb_2O_{11}$ and $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ at the indicated temperatures measured in dry air ($P(H_2O) = 10^{-4}$ bar, $P(CO_2) = 10^{-3}$ bar): 1) prior to holding; 2) after holding for 7 days under 400 °C in humid air ($P(H_2O) = 10^{-2}$ bar, $P(CO_2) = 10^{-3}$ bar)

Кроме того, $BaCO_3$, в отличие от $CaCO_3$, не разрушается в рабочем для электролита интервале темпера-

тур 600 ÷ 900 °C. Поэтому, как уже говорилось, кинетические затруднения глубокого взаимодействия с CO_2

фазы Ba_{4,4}Ca_{1,6}Nb₂O₁₁, вероятно, могут быть связаны с наличием на поверхности зерен тонкого, но плотного блокирующего слоя BaCO₃: 1) близкие мольные объемы ниобатов с BaCO₃; 2) отсутствие пиков фазы BaCO₃ на рентгенограммах Ba_{4,4}Ca_{1,6}Nb₂O₁₁; 3) при доказанном наличии BaCO₃ (по данным термогравиметрии пик выделения CO₂ 1 100 °C на рис. 9с) – все вместе указывает на присутствие аморфного BaCO₃ на границах зерен (аналогично [20]).

На рис. 10 видно увеличение зернограницного сопротивления (вторая полуокружность) при неизменном объемном сопротивлении (первая полуокружность из начала координат) для Ba_{4,4}Ca_{1,6}Nb₂O₁₁ и Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁ после 30 суток выдержки при 200 °C во влажном воздухе ($P(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-2}$ атм, $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$ атм).

Первая полуокружность (в соответствии с расчетом в программе «ZView2»), экстраполированная из начала координат, отсекает на оси ReZ объемное сопротивление, вторая полуокружность, построенная по экспериментальным точкам, отсекает зернограницное сопротивление. Данный результат может указывать на прирост поверхностного слоя BaCO₃, причем этот прирост более выражен для менее устойчивого к CO₂ образца Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁.

4.3. Сравнение связанной с кинетическими затруднениями устойчивости La_{6-x}WO_{12-1,5x} флюоритоподобных фаз (x = 0,4; 0,6) и композитов La_{6-x}WO_{12-1,5x} (x = 0,8; 1) на базе La₆WO₁₂ к CO₂ (с добавкой La₆W₂O₁₅)

Фазы на основе La₆WO₁₂ характеризуются относительно высокой термодинамической устойчиво-

стью к CO₂ (устойчивы выше 650 °C [30]) так же, как BaZrO₃. В связи с этим интерес представляет более точная оценка их связанной с кинетическими затруднениями устойчивости по электропроводности.

В работе [30] определена область существования флюоритоподобного твердого раствора La_{6-x}WO_{12-1,5x} – $0,3 \leq x \leq 0,7$. При составах La_{6-x}WO_{12-1,5x} с $x < 0,3$ появляется вторая фаза La₂O₃, и можно ожидать снижения термодинамической устойчивости керамики к CO₂. При составах La_{6-x}WO_{12-1,5x} с $x > 0,7$ появляется вторая фаза La₆W₂O₁₅, и можно ожидать увеличения термодинамической устойчивости керамики к CO₂.

В данной работе получены однофазные образцы керамики La_{6-x}WO_{12-1,5x} (x = 0,4; 0,6) La_{5,6}WO_{11,4} и La_{5,4}WO_{11,1}. Образцы La_{6-x}WO_{12-1,5x} состава (x = 0,8; 1) получены не однофазными (согласуется с [30]), кроме основной флюоритной фазы они содержали 3 % и 10 % соответственно примесной фазы La₆W₂O₁₅ (La₃WO_{7,5}):

$$\langle \text{La}_{5,2}\text{WO}_{10,8} \rangle = 0,97 \text{La}_{5,25}\text{WO}_{10,9} + 0,03 \text{La}_3\text{WO}_{7,5}, \quad (7)$$

$$\langle \text{La}_5\text{WO}_{10,5} \rangle = 0,9 \text{La}_{5,25}\text{WO}_{10,9} + 0,1 \text{La}_3\text{WO}_{7,5}. \quad (8)$$

Для проверки устойчивости La_{6-x}WO_{12-1,5x} к воздействию H₂O и CO₂, содержащихся в воздухе, были проведены измерения импеданса керамических образцов при циклическом изменении влажности при $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$ атм: 1) сухой воздух – $P(\text{H}_2\text{O}) = 3 \cdot 10^{-5}$ атм; 2) влажный воздух – $P(\text{H}_2\text{O}) = 3 \cdot 10^{-2}$ атм; 3) сухой воздух.

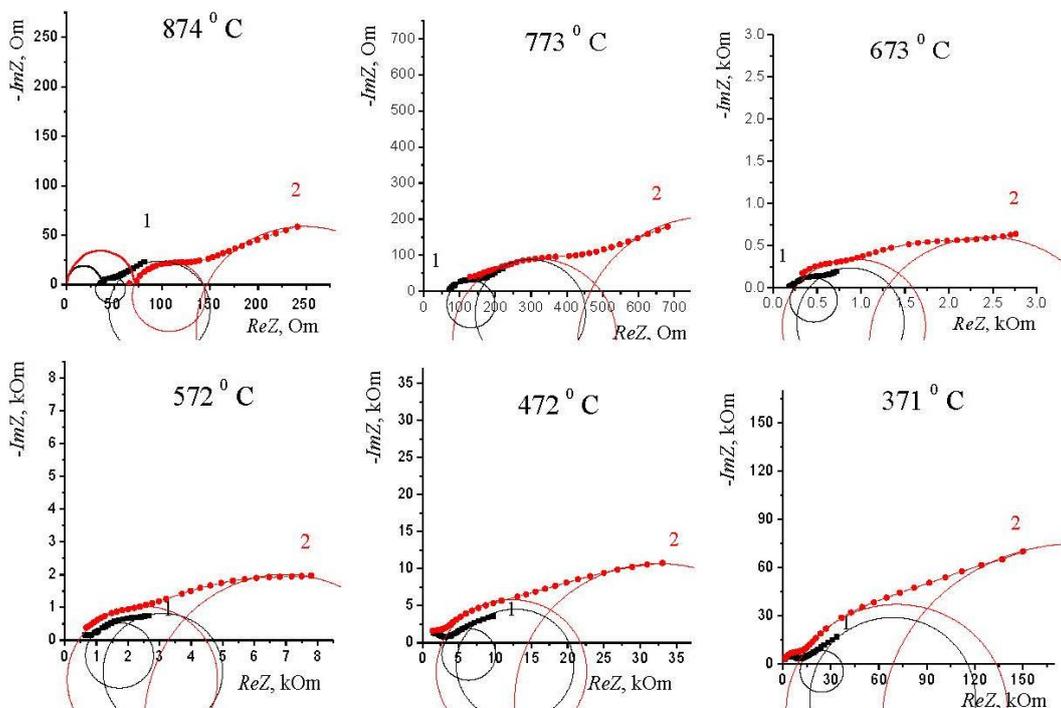


Рис. 11 – Годографы импеданса La_{5,6}WO_{11,4}, измеренные в сухом воздухе, при $P(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-4}$ атм; $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$ атм:

1 – до выдержки; 2 – после выдержки при 200 °C во влажном воздухе

Fig. 11 – Hodographs of the impedance La_{5,6}WO_{11,4}, measured in dry air at $P(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-4}$ bar; $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$ bar:

1 – prior to holding; 2 – after holding under 200 °C in humid air



По данным [30] и результатам ТГА (см. рис. 3) исследуемые составы должны быть устойчивы к воздействию H_2O и CO_2 при температуре выше $650\text{ }^\circ\text{C}$. Однако сравнение годографов импеданса, измеренных в сухом воздухе, до и после выдержки при $200\text{ }^\circ\text{C}$ во влажном воздухе (рис. 11) показало снижение проводимости в 2 ÷ 3 раза за счет прироста сопротивления границ зерен и электродов уже при $900\text{ }^\circ\text{C}$. На рис. 11 объемное сопротивление составляет отрезок на оси ReZ от начала координат до первой полуок-

ружности; зернограничное сопротивление – отрезок на оси ReZ, отсекаемый первой полуокружностью; электродное сопротивление – отрезок на оси ReZ, отсекаемый второй полуокружностью (в соответствии с расчетом в программе «ZView2»).

Как показано на рис. 12, для $La_{5,6}WO_{11,4}$ после выдержки во влажном воздухе зернограничное и электродное сопротивление оказывается выше примерно в 3 раза при $800\text{ }^\circ\text{C}$; в 5 раз при $400\text{ }^\circ\text{C}$; в 10 раз при $300\text{ }^\circ\text{C}$.

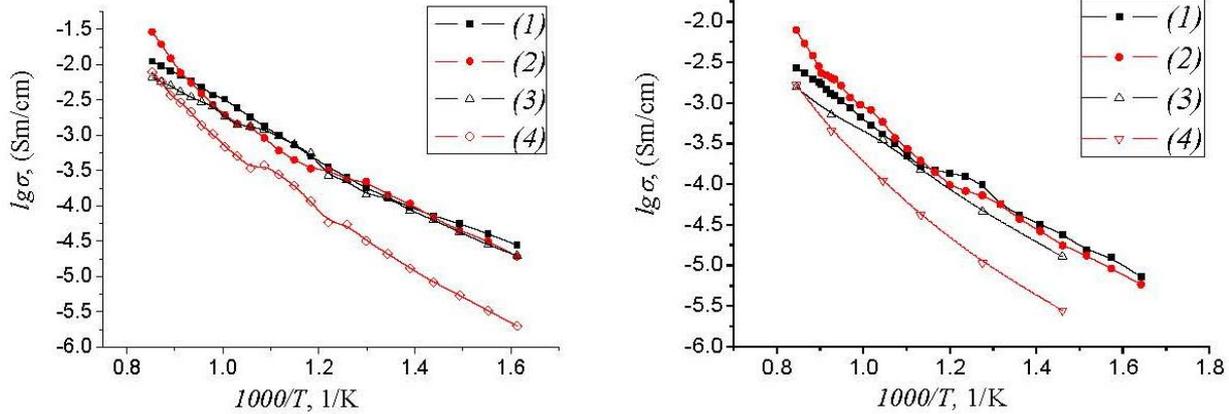


Рис. 12 – Температурные зависимости объемной и зернограничной проводимости для $La_{6-x}WO_{12-1,5x}$: а) $La_{5,6}WO_{11,4}$ и б) « $La_5WO_{10,5}$ », измеренные в сухом воздухе ($P(H_2O) = 10^{-4}$ атм, $P(CO_2) = 10^{-3}$ атм), до и после 30 суток выдержки при $200\text{ }^\circ\text{C}$ во влажном воздухе ($P(H_2O) = 10^{-2}$ атм, $P(CO_2) = 10^{-3}$ атм): 1) объемная до выдержки; 2) объемная после выдержки; 3) зернограничная до выдержки 4) зернограничная после выдержки

Fig. 12 – Temperature dependences of bulk and grain-boundary conductivity for $La_{6-x}WO_{12-1,5x}$: а) $La_{5,6}WO_{11,4}$ And б) « $La_5WO_{10,5}$ » measured in dry air ($P(H_2O) = 10^{-4}$ bar, $P(CO_2) = 10^{-3}$ bar) before and after holding for 30 days under $200\text{ }^\circ\text{C}$ in humid air ($P(H_2O) = 10^{-2}$ bar, $P(CO_2) = 10^{-3}$ bar): 1) bulk conductivity prior to holding; 2) grain boundary before holding; 3) bulk after holding; 4) grain boundary after holding

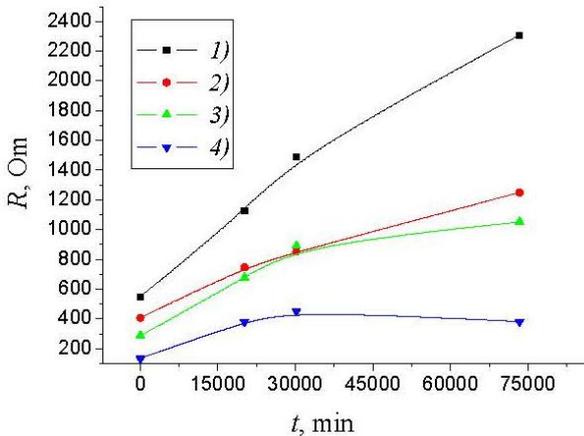


Рис. 13 – Изменение общего (сумма объемного и зернограничного) сопротивления ($800\text{ }^\circ\text{C}$) при выдержке образцов во влажном воздухе (60 суток $P(H_2O) = 10^{-2}$ атм, $P(CO_2) = 10^{-3}$ атм): 1) « $La_5WO_{10,5}$ »; 2) « $La_{5,2}WO_{10,8}$ »; 3) $La_{5,4}WO_{11,1}$; 4) $La_{5,6}WO_{11,4}$

Fig. 13 – A change in the total (sum of bulk and grain boundaries) resistance ($800\text{ }^\circ\text{C}$) when the samples are holding in humid air (60 days $P(H_2O) = 10^{-2}$ bar, $P(CO_2) = 10^{-3}$ bar): 1) « $La_5WO_{10,5}$ »; 2) « $La_{5,2}WO_{10,8}$ »; 3) $La_{5,4}WO_{11,1}$; 4) $La_{5,6}WO_{11,4}$

Поскольку прирост зернограничного сопротивления со временем может замедляться при образовании

на поверхности слоя продуктов, блокирующего диффузию H_2O и CO_2 , важно сравнить образцы по скорости роста зернограничного сопротивления во времени.

Самой низкой связанной с кинетическими затруднениями устойчивостью (рис. 13) отличается композитный образец номинального состава « $La_5WO_{10,5}$ », что, вероятно, обусловлено большим содержанием примеси $La_3WO_{7,5} \equiv La_6W_2O_{15}$.

Уменьшение содержания La при переходе от $La_{5,6}WO_{11,4}$ к « $La_5WO_{10,5}$ » должно повышать термодинамическую устойчивость к CO_2 , однако наличие примеси второй фазы $La_6W_2O_{15}$ (с низким качеством керамики согласно [32]) приводит к снижению связанной с кинетическими затруднениями устойчивости. По данным работы [32], примесная фаза $La_6W_2O_{15}$ отличается более низкой проводимостью по сравнению с основной фазой, а также низкой механической устойчивостью ввиду двух фазовых переходов, происходящих при $600\text{ }^\circ\text{C}$ и $930\text{ }^\circ\text{C}$. Как показано на рис. 13, образец с наибольшим содержанием La состава $La_{5,6}WO_{11,4}$ отличается относительно высокой связанной с кинетическими затруднениями устойчивостью к CO_2 – прирост его сопротивления наименьший.



5. Заключение

Методом термогравиметрии установлено, что вольфраматы лантана на базе La₆WO₁₂ отличаются сравнительно высокой термодинамической устойчивостью к CO₂ в воздухе (устойчивы при P(CO₂) = 10⁻³ атм выше 650 °С, аналогично BaZrO₃). Ниобаты бария кальция лантана (Ba_{4-x}Ca_{2+x}Nb₂O₁₁) отличаются низкой термодинамической устойчивостью к CO₂ (устойчивы выше 850 ÷ 900 °С, аналогично BaCeO₃).

С помощью методов РФА и ТГА проведено оценочное сравнение устойчивости к H₂O и CO₂ Ba_{4-x}Ca_{2+x}Nb₂O₁₁ (x = 0,4; 0; -0,4). Установлено, что изменение состава твердых растворов незначительно меняет термодинамику взаимодействия с CO₂. При этом связанная с кинетическими затруднениями устойчивость существенно изменяется: керамика состава Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁ разрушается на воздухе, а Ba_{4,4}Ca_{1,6}Nb₂O₁₁ остается практически неизменной. Показано, что связанная с кинетическими затруднениями устойчивость керамики данных фаз возрастает при замещении Ca на Ba, так как повышается вероятность образования BaCO₃, создающего плотный блокирующий слой на границе зерен из-за близких мольных объемов сложнооксидной фазы и BaCO₃ (в отличие от CaCO₃).

Для относительно термодинамически устойчивых к CO₂ фаз La_{6-x}WO_{12-1,5x} (x = 0,4; 0,6) и композитов (x = 0,8; 1) на базе La₆WO₁₂ проведена более точная оценка связанной с кинетическими затруднениями устойчивости по измерению зернограничной проводимости методом импеданса. Показано, что зернограничная проводимость после выдержки в течение 1 месяца во влажном воздухе снижается примерно в 3 раза при 800 °С и в 10 раз при 300 °С, что свидетельствует о поверхностном взаимодействии с CO₂ керамики состава La_{6-x}WO_{12-1,5x} (x = 0,4; 0,6; 0,8; 1). Керамика состава La_{5,6}WO_{11,4} отличается относительно высокой связанной с кинетическими затруднениями устойчивостью к CO₂, так как наблюдаемый в течение 30 суток двукратный прирост сопротивления является наименьшим для исследованных образцов.

Благодарности

Эта работа была частично поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации (Государственное задание № 4.2288.2017) и Постановлением № 211 Правительства Российской Федерации, соглашение 02.A03.21.0006.

Acknowledgments

This work was supported in parts by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (State Task 4.2288.2017) and by Act 211 Government of the Russian Federation, agreement 02.A03.21.0006.

Список литературы

- [1] Kawasaki, Y. Proton conduction and chemical stability of (La_{0.5}Sr_{0.5})(Mg_{0.5+y}Nb_{0.5-y})O_{3-d} [Text] / Y. Kawasaki [et al.] // Materials Research Bulletin. – 2009. – Vol. 44. – P. 457–461.
- [2] Pasierb, P. Application of DTA-TG-MS for determination of chemical stability of BaCeO_{3-δ} based protonic conductors [Text] / P. Pasierb [et al.] // Thermal Analysis and Calorimetry – 2014. – Vol. 117. – P. 683–691.
- [3] Lin, B. Stable, easily sintered BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.16}Zn_{0.04}O_{3-d} electrolyte-based protonic ceramic membrane fuel cells with Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d} perovskite cathode [Text] / B. Lin [et al.] // Journal of Power Sources. – 2008. – Vol. 183. – P. 479–484.
- [4] Fabbri, E. Tailoring the chemical stability of Ba(Ce_{0.8-x}Zr_x)Y_{0.2}O_{3-δ} protonic conductors for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) [Text] / E. Fabbri [et al.] // Solid State Ionics. – 2008. – Vol. 179. – P. 558–564.
- [5] Shin, J.F. Enhanced CO₂ stability of oxyanion doped Ba₂In₂O₅ systems co-doped with La, Zr [Text] / J.F. Shin, P.R. Slater // Journal of Power Sources. – 2011. – Vol. 196. – P. 8539–8543.
- [6] Murugaraj, P. High proton conductivity in barium yttrium stannate BaYSnO_{5.5}. [Text] / P. Murugaraj [et al.] // Solid state ionics. – 1997. – Vol. 98. – P. 1–6.
- [7] Smith, A. D. Investigation into the incorporation of phosphate into BaCe_{1-y}A_yO_{3-y/2} (A = Y, Yb, In) [Text] / A.D. Smith and P.R. Slater // Inorganics. – 2014. – Vol. 2. – P. 16–28.
- [8] Magraso, A. Structure, chemical stability and mixed proton-electron conductivity in BaZr_{0.9-x}Pr_xGd_{0.1}O₃₋₁ [Text] / A. Magraso [et al.] // Journal of Power Sources. – 2011. – Vol. 196. – P. 9141–9147.
- [9] Bhella, S.S. Synthesis and characterisation of carbon dioxide and boiling water stable proton conducting double perovskite-type metal oxides [Text] / S.S. Bhella, V. Thangadurai // J. of Power Sources. – 2009. – Vol. 186. – P. 311–319.
- [10] Lu, J. Chemical stability of doped BaCeO₃–BaZrO₃ solid solutions in different atmospheres [Text] / J. Lu // Journal of Rare Earth. – 2008. – Vol. 26. – No. 4. – P. 505–510.
- [11] Medvedev, D.A. Sulfur and carbon tolerance of BaCeO₃–BaZrO₃ proton-conducting materials [Text] / D.A. Medvedev [et al.] // Journal of Power Sources. – 2015. – Vol. 273–P. 716–723.
- [12] Medvedev, D.A. BaCeO₃: Materials development, properties and application. [Text] / D.A. Medvedev [et al.] // Progress in Materials Science. – 2014. – Vol. 60 – P. 72–129.
- [13] Kakinuma, K. Oxide-ion conductivity of (Ba_{1-x}La_x)₂In₂O_{5+x} system based on brownmillerite structure [Text] / K. Kakinuma [et al.] // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 140. – P. 301–306.
- [14] Строева, А.Ю. Электропроводность и природа ионного переноса в системе La_{1-x}Sr_xSc_{1-y}Mg_yO_{3-α} (0,01 ≤ x = y ≤ 0,20) в сухом и влажном воздухе



[Текст] / А.Ю. Строева [и др.] // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – № 5. – С. 585–593.

[15] Haugrud, R. Defects and transport properties in $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$) [Text] / R. Haugrud // *Solid State Ionics*. – 2007. – Vol. 178. – P. 555–560.

[16] Ярославцев, А.Б. Основные направления разработки и исследования твердых электролитов [Текст] / А.Б. Ярославцев // *Успехи химии*. – 2016. – Т. 85. – С. 1255–1276.

[17] Malavasi, L. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features [Text] / L. Malavasi, C.A.J. Fisher, and M. S. Islam // *Chemical Society Revue*. – 2010. – Vol. 39. – P. 4370–4387.

[18] Ma, G. Enhanced proton conduction of $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ by hybrid doping of ZnO and Na_3PO_4 [Text] / Ma G. [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2015. – Vol. 281. – P. 6–11.

[19] Schober, T. Composites of ceramic high-temperature proton conductors with inorganic compounds [Text] // T. Schober // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2005. – Vol. 8 – No. 4. – P. 199–200.

[20] Шилкина, Л.А. Эффекты легирования титаната свинца щелочноземельными элементами [Текст] / Л.А. Шилкина [др.] // *Физика твердого тела*. – 2016. – Т. 58. – № 1. – С. 114–124.

[21] Горелов, В.П. Ионная, протонная и кислородная проводимости в системе $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=0.02-0.15$) во влажном воздухе [Текст] / В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, А.В. Кузьмин // *Электрохимия*. – 2010. – Т. 46. – № 8 – С. 948–953.

[22] Третьяков, Ю.Д. Твердофазные реакции. / Ю.Д. Третьяков. – М.: Химия, 1978. – 360 с.

[23] Буянова, Е.С. Импедансная спектроскопия электролитических материалов: уч. пособие [Текст] / Е.С. Буянова, Ю.В. Емельянова. – Екатеринбург: УрГУ, 2008. – 70 с.

[24] Kalinina, T.A. Phase diagrams of $\text{BaO}-\text{In}_2\text{O}_3$ system [Text] / T.A. Kalinina [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 1983. – Vol. 28. – No. 2. – P. 269–262.

[25] Trunov, V. K. The $\text{BaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ system [Text] / V. K. Trunov, Yu. A. Velikodnyi and L. G. Makarevich // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 1979. – Vol. 24. – No. 5. – P. 737–739.

[26] Shirsat, A.N., Ali M., Kaimal K.N.G., Bharadwaj S.R., Das D. Thermochemistry of $\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ decomposition [Text] / A.N. Shirsat [et al.] // *Thermochimica Acta*. – 2003. – Vol. 399. – P. 167–170.

[27] Ivanova, M. M. The constitution diagram of the $\text{La}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ system [Text] / M.M. Ivanova, G.M. Balagina, and E.Ya. Rode // *Inorganic Materials*. – 1970. – Vol. 6. – No. 5. – P. 803–805.

[28] Химическая энциклопедия / Под ред.: Кнунянц И.Л. [и др.]. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – 623 с.

[29] Magraso, A. Complete structural model for lanthanum tungstate: a chemically stable high temperature proton conductor by means of intrinsic

defects [Text] / A. Magraso [et al.] // *Journal of Material Chemistry* – 2012. – Vol. 22. – P. 1762–1764.

[30] Animitsa, I.E. Proton and oxygen-ion conductivity of $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ [Text] / I.E. Animitsa [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2003. – Vol. 162–163. – P. 63–71.

[31] Ivanova, M. E., Influence of the $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ Phase on the Properties and Integrity of $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ -Based Membranes [Text] / M. E. Ivanova [et al.] // *Chemistry and Materials Research*. – 2012. – Vol. 2. – P. 56–83.

[32] Савин, В.Д. Оксикарбонатные соединения редкоземельных металлов [Текст] / В.Д. Савин, Н.П. Михайлова, З.В. Еременко // *Журнал неорганической химии*. – 1987. – Т. 32 – № 11. – С. 2662–2666.

References

[1] Kawasaki Y., Okada S., Ito N., Ishihara T. Proton conduction and chemical stability of $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Mg}_{0.5+y}\text{Nb}_{0.5-y})\text{O}_{3-d}$. *Materials Research Bulletin*, 2009; 44(2):457–461.

[2] Pasierb P., Gajerski R., Osiadly M., Lacz A. Application of DTA-TG-MS for determination of chemical stability of $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ based protonic conductors. *Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014;117(3):683–691.

[3] Lin B., Zhang S., Zhang L., Bi L., Ding H., Liu X., Gao J. and Meng G. Stable, easily sintered $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.16}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_{3-d}$ electrolyte-based protonic ceramic membrane fuel cells with $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ perovskite cathode. *Journal of Power Sources*, 2008;183(2):479–484.

[4] Fabbri E., D'Epifanio A., Di Bartolomeo E., Licocchia S., Traversa E. Tailoring the chemical stability of $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ protonic conductors for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs). *Solid State Ionics*, 2008;179(15–16):558–564.

[5] Shin J.F., Slater P.R. Enhanced CO_2 stability of oxyanion doped $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ systems co-doped with La, Zr. *Journal of Power Sources*, 2011;196(20):8539–8543.

[6] Murugaraj P., Kreuer K.D., He T., Schober T., Maier J. High proton conductivity in barium yttrium stannate $\text{BaYSnO}_{5.5}$. *Solid state ionics*, 1997;98(1):1–6.

[7] Smith A.D., Slater P.R. Investigation into the incorporation of phosphate into $\text{BaCe}_{1-y}\text{A}_y\text{O}_{3-y/2}$ ($\text{A} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{In}$), *Inorganics*, 2014;2(1):16–28.

[8] Magraso A., Frontera C., Gunnæs A. E., Taracón A., Marrero-López D., Norby T., Haugrud R. Structure, chemical stability and mixed proton–electron conductivity in $\text{BaZr}_{0.9-x}\text{Pr}_x\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-1}$. *Journal of Power Sources*, 2011;196(22):9141–9147.

[9] Bhella S.S., Thangadurai V. Synthesis and characterisation of carbon dioxide and boiling water stable proton conducting double perovskite-type metal oxides. *Journal of Power Sources*, 2009;186(2):311–319.

[10] Lu J. Chemical stability of doped $\text{BaCeO}_3-\text{BaZrO}_3$ solid solutions in different atmospheres. *Journal of Rare Earth*, 2008;26(4):505–510.



- [11] Medvedev D., Lyagaeva J., Plaksin S., Demin A., Tsiakaras P. Sulfur and carbon tolerance of BaCeO₃-BaZrO₃ proton-conducting materials. *Journal of Power Sources*, 2015;273(4):716–723.
- [12] Medvedev D., Murashkina A., Pikalova E., Demin A., Podias A., Tsiakaras P. BaCeO₃: Materials development, properties and application. *Progress in Materials Science*, 2014;60(1):72–129.
- [13] Kakinuma K., Yamamura H., Haneda H., Atake T. Oxide-ion conductivity of (Ba_{1-x}La_x)₂In₂O_{5+x} system based on brownmillerite structure. *Solid State Ionics*, 2001;140(3–4):301–306.
- [14] Stroeve A.Yu., Balakireva V.B., Dunyushkina L.A., Gorelov V.P. Electroconductivity and nature of ionic transport in system of La_{1-x}Sr_xSc_{1-y}Mg_yO_{3-α} (0,01≤x=y≤0,20) in dry and wet air (Elektroprovodnost' i priroda ionnogo perenosa v sisteme La_{1-x}Sr_xSc_{1-y}Mg_yO_{3-α} (0,01≤x=y≤0,20) v sukhom i vlazhnom vozdukh). *Elektrokhimiya*, 2010;46(5):585–593 (in Russ.).
- [15] Haugrud R. Defects and transport properties in Ln₆WO₁₂ (Ln=La, Nd, Gd, Er). *Solid State Ionics*, 2007;178(7–10):555–560.
- [16] Yaroslavtsev A.B. Basic directions of development and research of solid electrolytes (Osnovnye napravleniya razrabotki i issledovaniya tverdykh elektrolitov). *Uspekhi khimii*, 2016;85(11):1255–1276 (in Russ.).
- [17] Malavasi L., Fisher C. A. J. and Islam M. S. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features. *Chemical Society Review*, 2010;39(11):4370–4387.
- [18] Ma G., Wen Z., Han J., Zhang J., Wen Y. Enhanced proton conduction of BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} by hybrid doping of ZnO and Na₃PO₄. *Solid State Ionics*, 2015;281(1):6–11.
- [19] Schober T. Composites of ceramic high-temperature proton conductors with inorganic compounds. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005;8(4):199–200.
- [20] Shilkina L.A., Reznichenko L.A., Razumovskaya O.N., Dudkina S.I., Vlasenko V.G., Shevtsova S.I., Guglev K.A., Kozakov A.T., Nikol'skii A.V. Effects of doping lead titanate with alkaline earth elements (Effekty legirovaniya titanata svintsa shchelochnozemel'nymi elementami). *Fizika tverdogo tela*, 2016;58(1):114–124 (in Russ.).
- [21] Gorelov V.P., Balakireva V.B., Kuz'min A.V. Ionic, proton and oxygen-ion conductivities in system of BaZr_{1-x}Y_xO_{3-α} (x = 0.02–0.15) in wet air (Ionnaya, protonnaya i kislorodnaya provodimosti v sisteme BaZr_{1-x}Y_xO_{3-α} (x = 0.02–0.15) vo vlazhnom vozdukh). *Elektrokhimiya*, 2010;46(8):948–953 (in Russ.).
- [22] Tretyakov Yu.D. Solid state reactions (Tverdogaznye reaktsii).— M.: *Khimiya*, 1978 (in Russ.).
- [23] Buyanova E.S., Emel'yanova Yu.V. Impedance spectroscopy of electrolytic materials: a training manual (Impedansnaya spektroskopiya elektroliticheskikh materialov: uch. posobie). Ekaterinburg: *UrGU*, 2008. — 70 p. (in Russ.).
- [24] Kalinina T.A., Lykova L.N., Kovba L.M., Mel'nikova M.G., and Porotnikov N. V. Phase diagrams of BaO-In₂O₃ system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1983;28(2):259–262.
- [25] Trunov V.K., Velikodnyi Yu.A., Makarevich L.G. The BaO-Nb₂O₅ system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1979;24(5):737–739.
- [26] Shirsat A.N., Ali M., Kaimal K.N.G., Bharadwaj S.R., Das D. Thermochemistry of La₂O₂CO₃ decomposition. *Thermochimica Acta*, 2003;399:167–170.
- [27] Ivanova M.M., Balagina G.M., and Rode E.Ya., The constitution diagram of the La₂O₃-WO₃ system (Diagramma sostoyaniya sistemy La₂O₃-WO₃). *Inorganic Materials*, 1970;6(5):803–805.
- [28] Chemical encyclopedia (Khimicheskaya entsiklopediya) / Ed.: Knunyants I.L. et al. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya, 1988;1:623 p. (in Russ.).
- [29] Animitsa I. Neiman A., Kochetova N., Melekh B., Sharafutdinov A. Proton and oxygen-ion conductivity of Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁. *Solid State Ionics*, 2003;162–163(1):63–71.
- [30] Magraso A., Polfus J. M., Frontera C., Canales-Vazquez J., Kalland L.E., Hervoches C. H., Erdal, S., Hancke R., Islam M. S., Norby T. and Haugrud R. Complete structural model for lanthanum tungstate: a chemically stable high temperature proton conductor by means of intrinsic defects. *Journal of Material Chemistry*, 2012;22(4):1762–1764.
- [31] Ivanova M.E., Seeger J., Serra J.M., Solis C., Meulenberg W.A., Fischer W., Roitsch S., Buchkremer H.P. Influence of the La₆W₂O₁₅ phase on the properties and integrity of La_{6-x}WO_{12-δ}-based membranes. *Chemistry and Materials Research*, 2012;2(1):56–83.
- [32] Savin V.D., Mikhailova N.P., Eremanko Z.V. Oxidicarbonate compounds of rare earth metals (Oksikarbonatnye soedineniya redkozemel'nykh metallov). *Zhurnal neorganicheskoi khimii*, 1987;32(11):2662–2666 (in Russ.).

Транслитерация по BSI

