

## 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 CO<sub>2</sub> is provided by thermodynamics (impossibility of reaction) or interaction kinetics (slowing down of the reaction). The paper compares the chemical stability with respect to CO<sub>2</sub> (both thermodynamic and related to kinetic difficulties) for promising high-temperature proton conductors based on double perovskite Ba<sub>4-x</sub>Ca<sub>2+x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub> (x = 0.4; 0; -0.4) and double fluorite La<sub>6-x</sub>WO<sub>12-1.5x</sub> (x = 0.4, 0.6, 0.8, 1). The temperature of resistance to CO<sub>2</sub> (above which the phase is stable to CO<sub>2</sub>, below which the phase interacts with CO<sub>2</sub>) is an important technical characteristic of the thermodynamic stability of the phase to CO<sub>2</sub>. 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 CO<sub>2</sub>. 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 La<sub>6</sub>WO<sub>12</sub> are relatively thermodynamically stable in ordinary air with CO<sub>2</sub> (10<sup>-3</sup> bar) in the operating range of 650–1,000 °C. The phases based on Ba<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub> are resistant to CO<sub>2</sub> 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 Ba<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub> are thermodynamically unstable to CO<sub>2</sub> at 700°C, and phases based on La<sub>6</sub>WO<sub>12</sub> are stable at 700°C. In the absence of thermodynamic stability of the phase, stability of this phase to CO<sub>2</sub>, 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 CO<sub>2</sub> (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 CO<sub>2</sub>. For ceramic samples La<sub>6-x</sub>WO<sub>12-1.5x</sub> (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 (CO<sub>2</sub> 10<sup>-3</sup> 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  
Анимца  
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  $\text{BaCeO}_3$  с углекислым газом происходит при  $P(\text{CO}_2) = 1$  атм ниже  $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ , а  $\text{SrZrO}_3$  – ниже  $500\ ^\circ\text{C}$  [1]. В работе [2] одной из причин низкой химической устойчивости ВТПП к кислотным газам ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) 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  $\text{ABO}_3$  (например,  $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ) на более электроотрицательный элемент ( $\text{M}=\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$  [3–5],  $\text{Sn}$  [6],  $\text{P}$  [7],  $\text{Pr}$  [8],  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$  [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],  $\text{LaScO}_3$  [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],  $\text{LaNbO}_4$  [17]); 4) образование композитов на основе неустойчивых к  $\text{CO}_2$  протонопроводящих фаз ( $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ ) с добавкой устойчивых фаз ( $\text{YPO}_4$  [2],  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  [18],  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [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  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . 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  $600\ ^\circ\text{C}$  [17]) и спекаемости керамики, но с низкой устойчивостью к  $\text{CO}_2$ , 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  $\text{CO}_2$ . В большинстве случаев для оценки химической устойчивости материала в условиях высокой активности  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{BaCO}_3$ . 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].

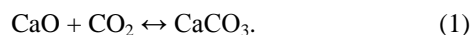
Для развития материаловедческого поиска новых фаз с оптимальным сочетанием высокой проводимости и химической стойкости представляет интерес исследование фаз на основе  $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$  и  $La_6WO_{12}$ , известных достаточно высокой протонной проводимостью –  $10^{-3}$  См/см при 500 °С. Таким образом,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

<b>Список обозначений</b>	
<i>Буквы греческого алфавита</i>	
$2\theta$	Угол рентгеновского излучения, °
$\sigma$	Электропроводность, См/см
<i>Буквы латинского алфавита</i>	
$a(X)$	Активность твердого компонента X
$C$	Электрическая емкость (нижний индекс), Ф
$d$	Плотность, г/см <sup>3</sup>
$\Delta G$	Изменение энергии Гиббса, Дж/моль
$\Delta H$	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
$\Delta S$	Изменение энтропии реакции, Дж/(моль·К)
$T$	Абсолютная температура, К
$V$	Объем, см <sup>3</sup> /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 CaCO<sub>3</sub>) 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> уменьшается с ростом температуры ( $\Delta G$  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 CO<sub>2</sub> в некоторых случаях всё же может проявляться связанная с кинетическими затруднениями устойчивость данной фазы к CO<sub>2</sub>, 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-

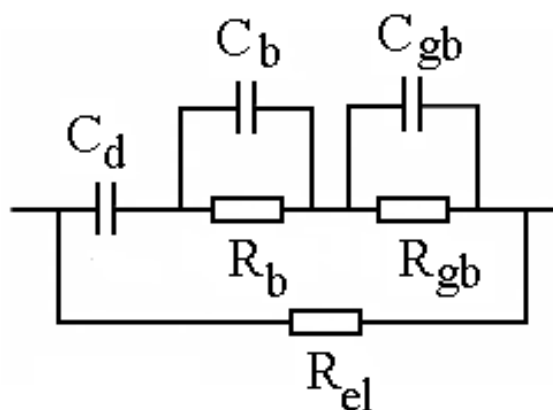
ристик материала в течение длительных испытаний в рабочих условиях.

### 3. Экспериментальная часть

Исследуемые фазы: а) Ba<sub>4-x</sub>Ca<sub>2+x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub> ( $x = 0,4; 0; -0,4$ ); б) La<sub>6-x</sub>WO<sub>12-1,5x</sub> ( $x = 0,4; 0,6; 0,8; 1$ ) – были получены твердофазным синтезом из соответствующих оксидов (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и карбонатов (BaCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>) 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 $\alpha$ , 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.



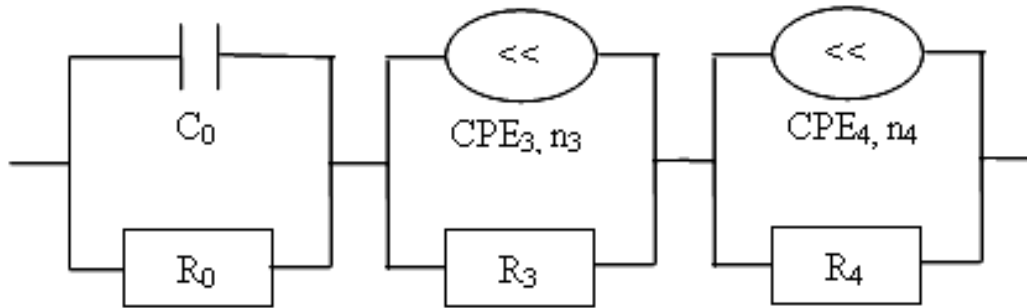
Образцы для измерений электропроводности представляли собой предварительно спрессованные и спеченные в течение 10 часов при 1 500 °С керамические диски диаметром 1 см и толщиной 0,3 см. Плотность спеченных керамических образцов относительно теоретической рентгеновской составляла 83 ÷ 84 % для  $Ba_{4-x}Ca_{2+x}Nb_2O_{11}$  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».

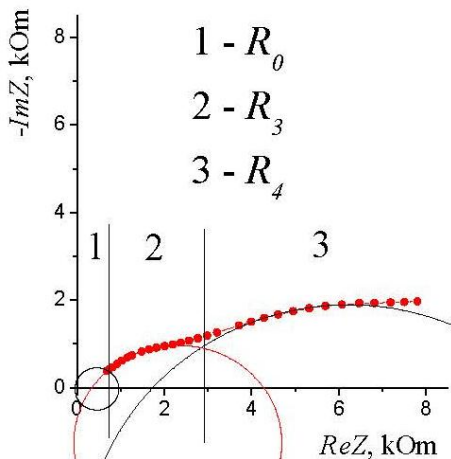
В работе использовалась кирпично-слоевая модель для керамических образцов с повышенным сопротивлением границ зерен. Теоретическая эквивалентная электрическая схема для электролита с разделенными вкладками ионной и электронной проводимости представлена на рис. 1 [23].

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 граници 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 CO<sub>2</sub> по данным ТГА

Химическая устойчивость фазы к CO<sub>2</sub> может быть обусловлена термодинамикой или кинетикой взаимодействия. Связанная с кинетическими затруднениями устойчивость ВТПП к CO<sub>2</sub> обычно достигается за счет медленной стадии диффузии через блокирующий поверхностный слой. Однако блокирующий слой может не только сохранять основную фазу от взаимодействия с CO<sub>2</sub>, но и заблокировать трехфазную границу электролита (а также граници зерен). Следовательно, для эффективной работы на воздухе ВТПП в качестве электролита важна термодинамическая устойчивость при стандартных рабочих температурах (500 ÷ 700 °C).

Взаимодействие CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> уменьшается с ростом температуры. Поэтому температурный интервал термодинамической устойчивости оксидной фазы ВТПП к CO<sub>2</sub> начинается выше температуры устойчивости  $T_{st}$  (температуры смеще-

ния равновесия в сторону выделения CO<sub>2</sub>). Термодинамическая устойчивость фазы к CO<sub>2</sub> тем выше, чем ниже  $T_{st}$  – температура реакции выделения CO<sub>2</sub>.

Температура устойчивости к CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> лежит в рабочем интервале (500 ÷ 700 °C) или ниже, то фаза термодинамически устойчива в рабочих условиях.

Реакция выделения CO<sub>2</sub> (потеря массы) в отличие от поглощения CO<sub>2</sub> (набор массы) при повышенной температуре протекает без существенных кинетических затруднений и, как показано на рис. 4, при ступенчатом повышении температуры с шагом 30 °C (для контроля равновесия) равновесие смещается достаточно быстро. Вследствие этого измеренная (с точностью в диапазоне  $\Delta T = \pm 15$  °C, соответствует шагу по температуре) температура  $T_{st}$  разложения /устойчивости является удобным для практики техническим параметром равновесия, характеризующим собственно термодинамику процесса взаимодействия с CO<sub>2</sub>. Следует уточнить, что особенностью данной методики является ступенчатый нагрев предварительно уравновешенной с CO<sub>2</sub> системы, содержащей карбонаты, что позволяет исследовать именно термодинамику более равновесного процесса потери массы.

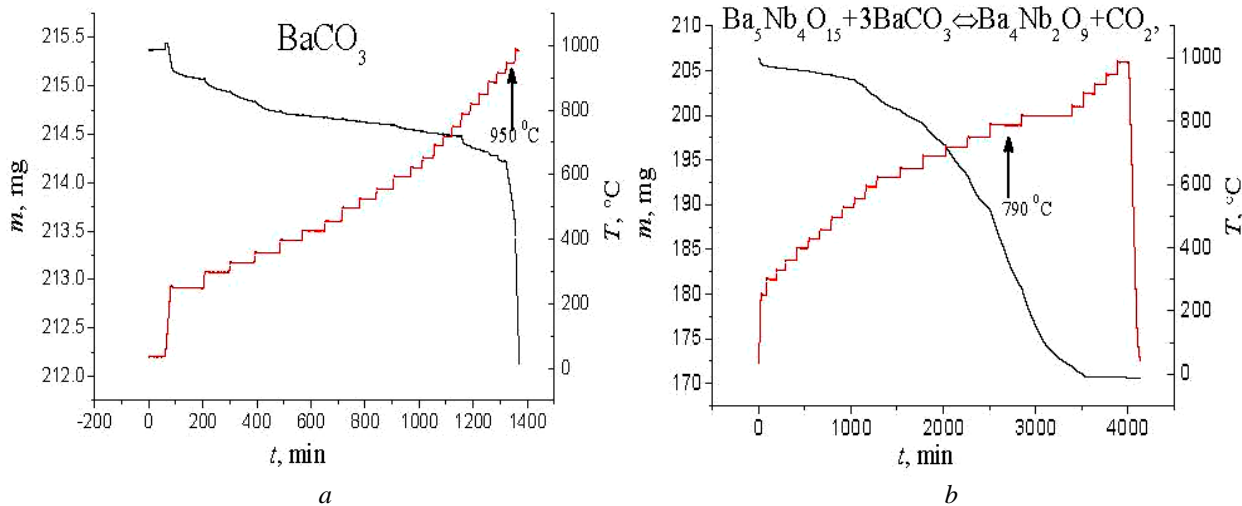


Рис. 4 – Временные зависимости массы и температуры при ступенчатом нагреве в потоке воздуха 100 мл/мин при  $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$  атм: а)  $\text{BaCO}_3 \leftrightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2$ ; б)  $3\text{BaCO}_3 + \text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15} \leftrightarrow 2\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9 + 6\text{CO}_2$   
 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  $\text{CO}_2$  (воздух,  $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$  атм) ряда оксидных фаз по температуре смещения равновесия в сторону выделения  $\text{CO}_2$

Table 2

Comparison of thermodynamic stability to  $\text{CO}_2$  (air,  $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$  bar) for a number of oxide phases from the temperature of the equilibrium shift towards  $\text{CO}_2$  emission

Реакционная оксидная система с участием $\text{CO}_2$	Температура, °C
$\text{BaCO}_3 \leftrightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2$	950
$x\text{BaCO}_3 + \text{Ba}_{4-x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x} \leftrightarrow \text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} + \text{CO}_2$	900
$\text{BaCO}_3 + \text{BaIn}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 + \text{CO}_2$ [24]	890
$\text{SrCO}_3 \leftrightarrow \text{SrO} + \text{CO}_2$	800
$\text{BaCO}_3 + \text{CeO}_2 \leftrightarrow \text{BaCeO}_3 + \text{CO}_2$	790
$3\text{BaCO}_3 + \text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15} \leftrightarrow 2\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9 + 6\text{CO}_2$ [25]	790
$\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \leftrightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2$ [26]	650
$3\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 + \text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15} \leftrightarrow 2\text{La}_6\text{WO}_{12} + 6\text{CO}_2$ [27]	650
$\text{BaCO}_3 + \text{ZrO}_2 \leftrightarrow \text{BaZrO}_3 + \text{CO}_2$	650
$\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	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,  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ) 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,  $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ ), требуются не только вакансии кислорода, но также высокое сродство к воде при высоких температурах. Поскольку BaO образует сильную бариевую щелочь  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , 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  $\text{CO}_2$ , поэтому поиск оптимального по термодинамической устойчивости к  $\text{CO}_2$  высокотемпературного протонного электролита остается актуальным. В табл. 2 приведены температурные границы устойчивости к  $\text{CO}_2$  ряда барий- и лантансодержащих оксидных фаз. В целом можно отметить, что устойчивость сложнооксидной фазы к  $\text{CO}_2$  возрастает с уменьшением содержания более основного оксидного компонента и с увеличением содержания более кислотного оксидного компонента.

На рис. 4а (см. рис. 4) показано, что  $\text{BaCO}_3$  в потоке воздуха 100 мл/мин начинает разлагаться выше 950 °C. На рис. 4б представлены данные ТГА для реакции образования  $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ :



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

таких ВТПП, как  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  и  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1,18}\text{Nb}_{1,82}\text{O}_{9-y}$  (BCN-18) [29]. Фазы на основе  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ , исследованные в данной работе, характеризуются низкой термодинамической устойчивостью (устойчивы выше 800 ÷ 900 °C при  $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$  атм).

В системе BaO –  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в области, близкой к BaO [24], существует три основных фазы  $\text{Ba}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  (можно сопоставить с протонным проводником  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  из [29]),  $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  (можно сопоставить с протонным проводником  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1,18}\text{Nb}_{1,82}\text{O}_{9-y}$  из [29]) и  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ . Оказалось, что для  $\text{Ba}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  ниже 890 °C равновесие при взаимодействии с  $\text{CO}_2$  (образование  $\text{BaCO}_3$ ) устанавливается с образованием  $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ , а ниже 790 °C дальнейшее взаимодействие приводит к образованию  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ . Измерение методом ТГА количества выделенного  $\text{CO}_2$  подтверждает образование фаз данного состава.

Для сравнения с  $\text{Ba}_{4-x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}$  измерялась температура устойчивости к  $\text{CO}_2$  известных из литературы протонных проводников  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  [5]. Измерение методом ТГА количества выделенного  $\text{CO}_2$  подтверждает образование фаз состава, указанного на фазовых диаграммах [24]. Определено, что для фазы  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  ниже 890 °C равновесие при взаимодействии с  $\text{CO}_2$  (с образованием  $\text{BaCO}_3$ ) устанавливается с образованием  $\text{BaIn}_2\text{O}_4$ , а ниже 790 °C дальнейшее взаимодействие  $\text{BaIn}_2\text{O}_4$  с  $\text{CO}_2$  (с образованием  $\text{BaCO}_3$ ) приводит к образованию  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Таким образом, можно сделать вывод о том, что фаза  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  термодинамически устойчива к примеси  $\text{CO}_2$  в воздухе при температуре выше 890 °C.

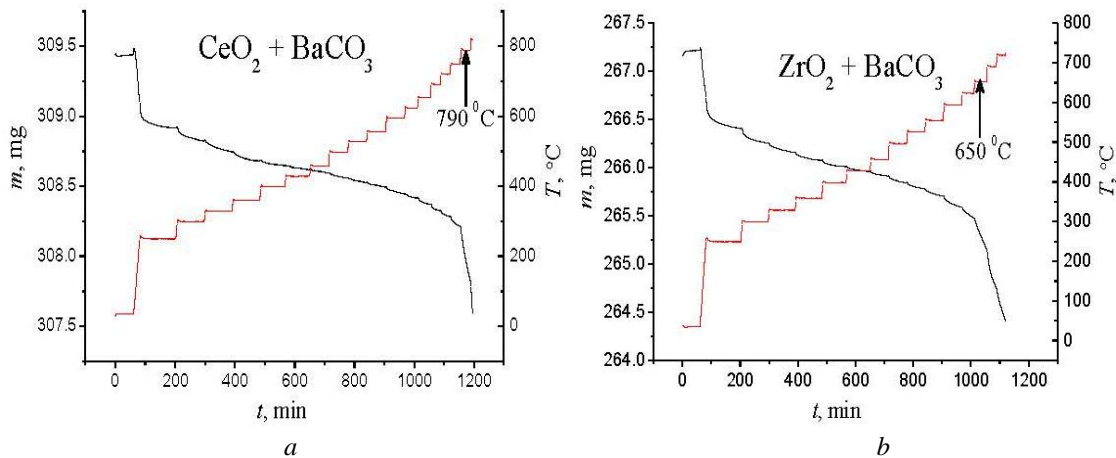
Воспроизводимость методики оценки термодинамической устойчивости оксидных фаз к  $\text{CO}_2$  подтверждается сравнением измеренных и литературных данных о температурах устойчивости известных фаз ( $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$ ). Для церата бария  $\text{BaCeO}_3$  (неустойчивый к  $\text{CO}_2$  материал) температура устойчивости (смещение вправо равновесия реакции  $\text{BaCO}_3 + \text{CeO}_2 \leftrightarrow \text{BaCeO}_3 + \text{CO}_2$ ) при  $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$  атм составляет по результатам ТГА 800 °C (рис. 5а), что согласуется с литературными данными,  $T = 850$  °C





[10]. Для цирконата бария BaZrO<sub>3</sub> (относительно устойчивый к CO<sub>2</sub> материал) температура устойчи-

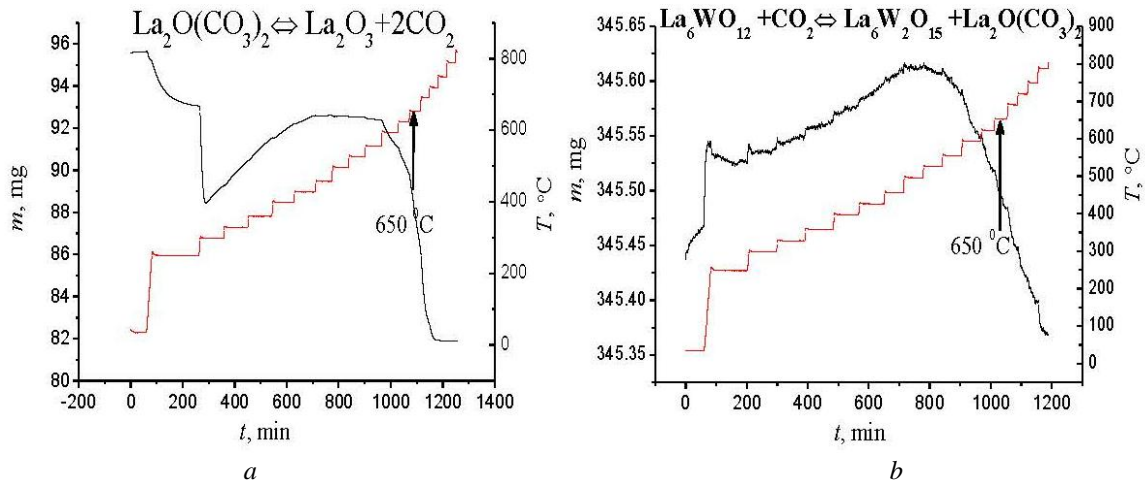
вости составляет по литературным данным 500 °C [10], по результатам ТГА – 650 °C (рис. 5b).



**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  $\text{La}_2\text{O}_3$  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 CO<sub>2</sub> 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  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 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 CO<sub>2</sub> (образование

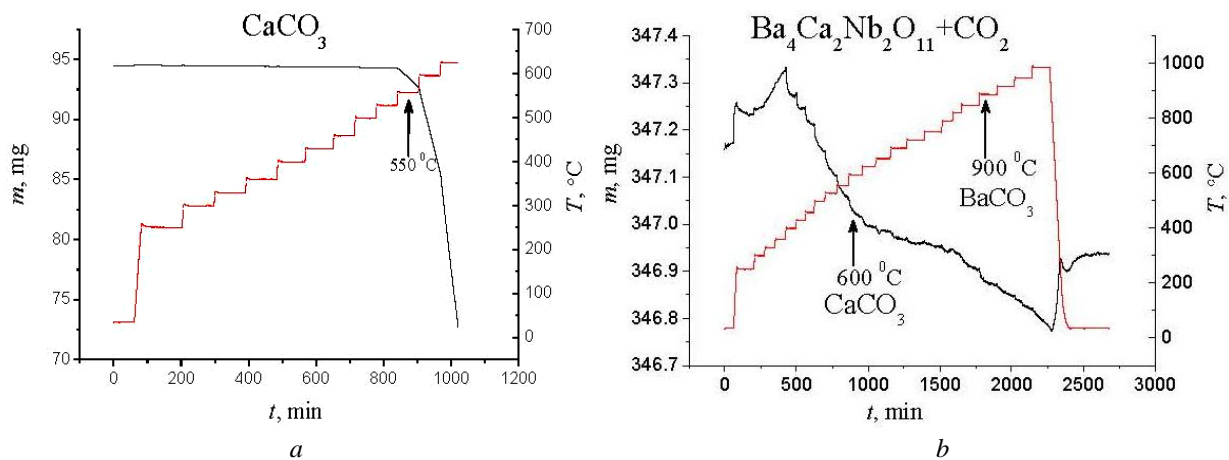
оксокарбоната лантана) устанавливается с образованием  $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ , что подтверждается данными РФА.

Фазы на основе  $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ , аттестованные в работе [30] как устойчивые выше 650 °C (рис. 6b), обладают термодинамической устойчивостью к CO<sub>2</sub>, близкой



к  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$ . Однако при близкой термодинамической устойчивости фаз  $\text{La}_6\text{WO}_{12}$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$  следует отметить значительно более высокую связанную с кинетическими затруднениями устойчивость  $\text{La}_6\text{WO}_{12}$  к  $\text{CO}_2$  при комнатной температуре на воздухе. В отличие от оксида лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$ , сильно взаимодействующего с  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (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 ( $\text{BaCeO}_3 - 850^\circ\text{C} > \text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_3 - 650^\circ\text{C} > \text{BaZrO}_3 -$

$500^\circ\text{C}$  при  $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$  атм). Следовательно, термодинамическая устойчивость твердого раствора может монотонно возрастать с увеличением содержания термодинамически устойчивого к  $\text{CO}_2$  компонента. При добавлении более термодинамически устойчивого компонента – оксида  $\text{CaO}$  (рис. 7а: выделение  $\text{CO}_2$   $500 \div 600^\circ\text{C}$ ) 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  $\text{CO}_2$   $800 \div 900^\circ\text{C}$ ) образуется фаза  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ , для которой (рис. 7b) наблюдаются два соответствующих температурных интервала выделения  $\text{CO}_2$   $500 \div 600^\circ\text{C}$  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  $\text{CaO}$ ) взаимодействуют с  $\text{CO}_2$  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)  $\text{Ba}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_2\text{O}_{11+z} + x\text{BaCO}_3 + y\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} + \text{CO}_2$   
**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)  $\text{Ba}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_2\text{O}_{11+z} + x\text{BaCO}_3 + y\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} + \text{CO}_2$

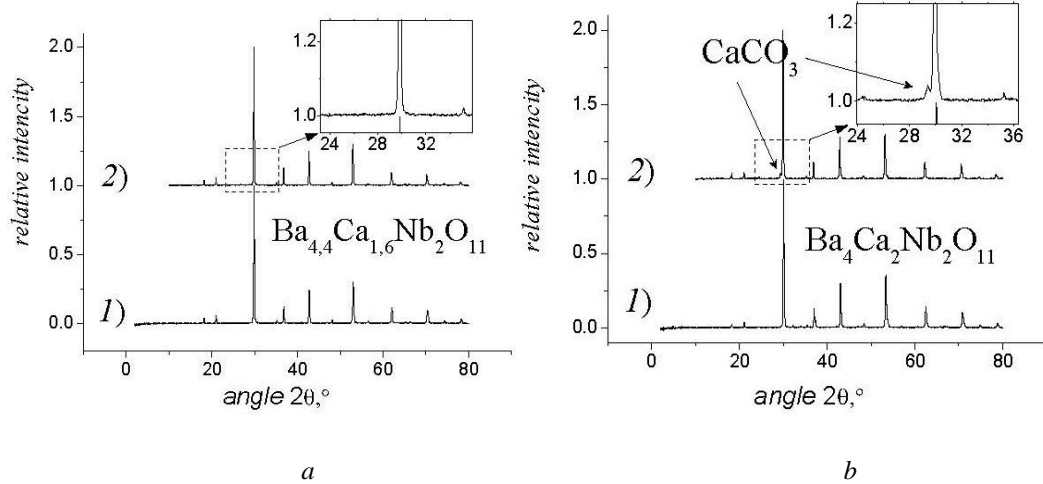
Таким образом, в данном случае не удастся повысить устойчивость к  $\text{CO}_2$  за счёт вклада устойчивого компонента (как, например, для  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$  [10, 12]) и сместить в целом область удаления  $\text{CO}_2$  в более низкие температуры.

**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  $\text{CO}_2$**

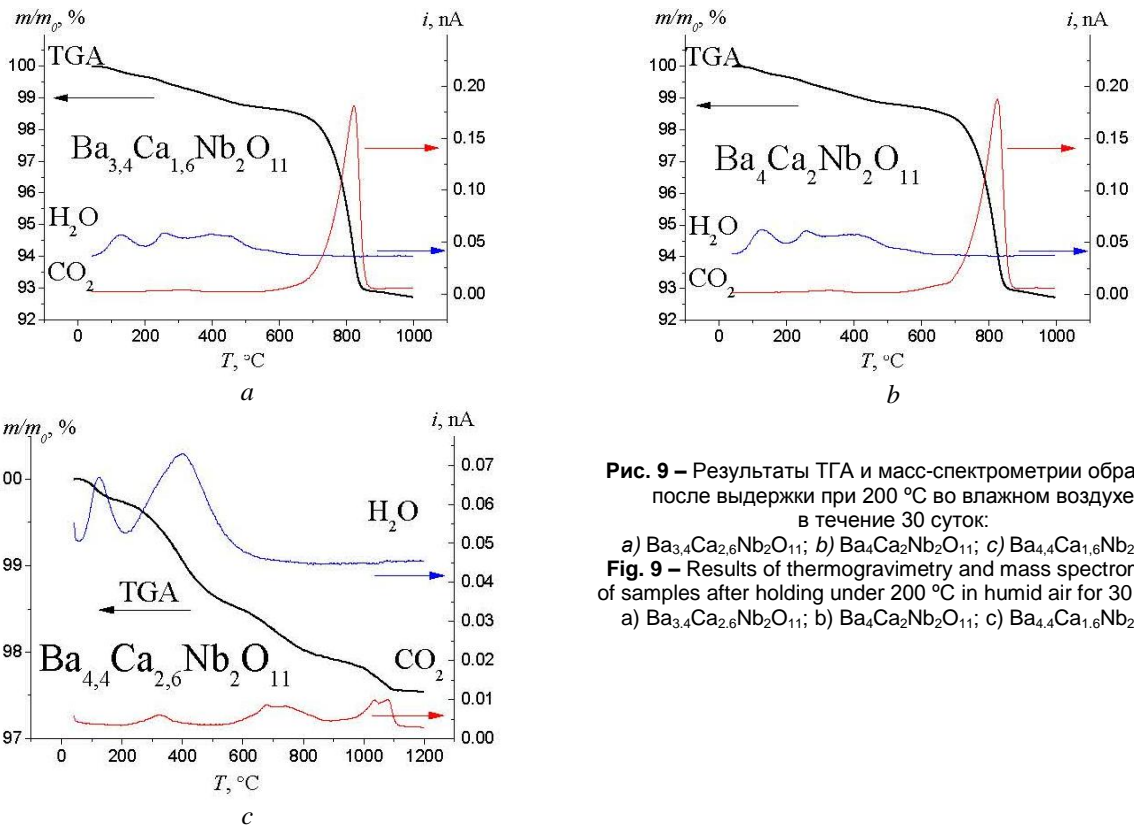
Фазы на основе  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ , изученные в работе [29], характеризуются низкой термодинамической устойчивостью к  $\text{CO}_2$ , примерно как  $\text{BaCeO}_3$  (неустойчивы ниже  $900^\circ\text{C}$ ). Однако термодинамически неустойчивая фаза может найти применение 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  $\text{CO}_2$  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  $900^\circ\text{C}$ ). 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  $200^\circ\text{C}$  воздействию воздушной атмосферы 80 % влажности ( $P(\text{H}_2\text{O}) = 3 \cdot 10^{-2}$  атм), а также содержащей  $\text{CO}_2$  ( $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$  атм). Изменения, произошедшие с керамикой в результате взаимодействия с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , оценивались с помощью РФА (рис. 8) и ТГА (рис. 9, табл. 3).



**Рис. 8** – Рентгенограммы керамических образцов а) Ba<sub>4,4</sub>Ca<sub>1,6</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub> и б) Ba<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub>: 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<sub>4,4</sub>Ca<sub>1,6</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub> and б) Ba<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub>: 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<sub>3,4</sub>Ca<sub>2,6</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub>; б) Ba<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub>; в) Ba<sub>4,4</sub>Ca<sub>1,6</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub>  
**Fig. 9** – Results of thermogravimetry and mass spectrometry of samples after holding under 200 °С in humid air for 30 days:  
 а) Ba<sub>3,4</sub>Ca<sub>2,6</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub>; б) Ba<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub>; в) Ba<sub>4,4</sub>Ca<sub>1,6</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub>

Изменение керамики Ba<sub>4-x</sub>Ca<sub>2+x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub> (x = 0,4; 0; -0,4) после 1 месяца выдержки во влажном воздухе

Таблица 3

Change in the ceramic samples Ba<sub>4-x</sub>Ca<sub>2+x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub> (x = 0.4; 0; -0.4) after exposition of 1 month in humid air

Table 3

Состав керамики	РФА	ТГ, потеря массы ( $\Delta m$ ) при 1 000 °С	Механические свойства
Ba <sub>3,4</sub> Ca <sub>2,6</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	примесь CaCO <sub>3</sub>	6 % CO <sub>2</sub> , 1 % H <sub>2</sub> O	разрушение
Ba <sub>4</sub> Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	примесь CaCO <sub>3</sub>	6 % CO <sub>2</sub> , 1 % H <sub>2</sub> O	разрушение
Ba <sub>4,4</sub> Ca <sub>1,6</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	без изменений	1 % CO <sub>2</sub> , 1 % H <sub>2</sub> 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.

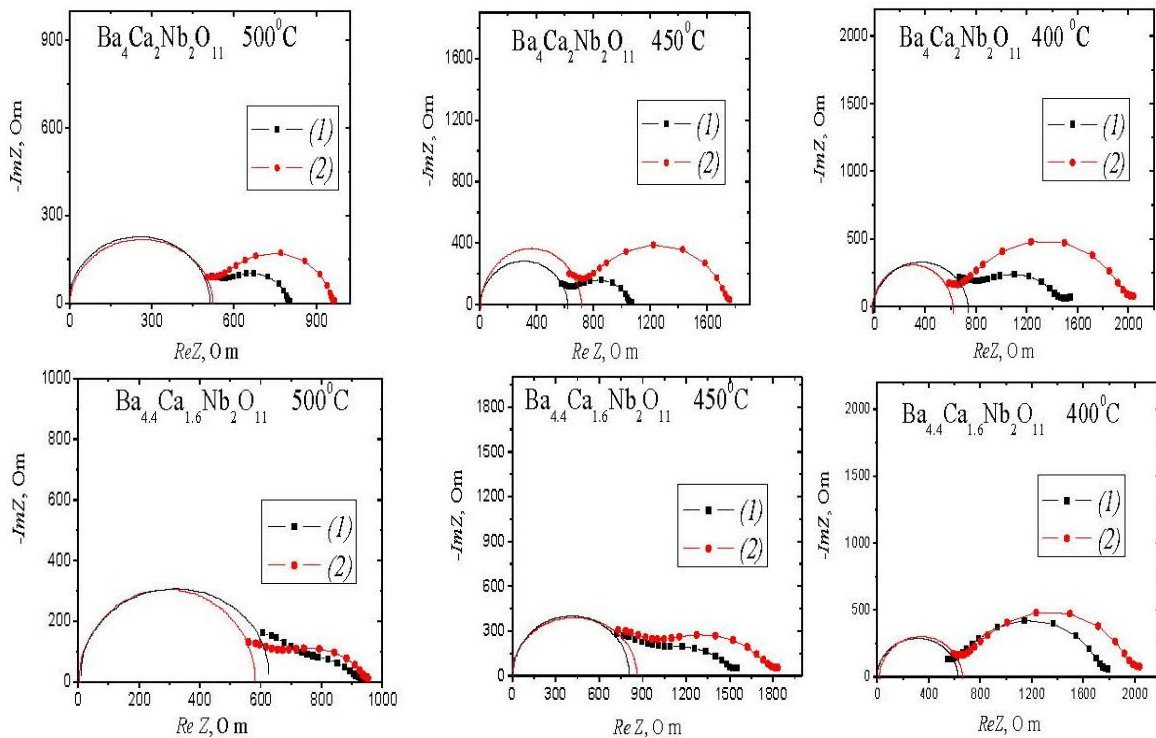


Рис. 10 – Сравнение изменений годографов импеданса для  $Ba_{4,4}Ca_{1,6}Nb_2O_{11}$  и  $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$  при указанных температурах, измеренных в сухом воздухе ( $P(H_2O) = 10^{-4}$  атм,  $P(CO_2) = 10^{-3}$  атм): 1) до выдержки; 2) после выдержки в течение 7 суток при 400 °C во влажном воздухе ( $P(H_2O) = 10^{-2}$  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<sub>4,4</sub>Ca<sub>1,6</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub>, вероятно, могут быть связаны с наличием на поверхности зерен тонкого, но плотного блокирующего слоя BaCO<sub>3</sub>: 1) близкие мольные объемы ниобатов с BaCO<sub>3</sub>; 2) отсутствие пиков фазы BaCO<sub>3</sub> на рентгенограммах Ba<sub>4,4</sub>Ca<sub>1,6</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub>; 3) при доказанном наличии BaCO<sub>3</sub> (по данным термогравиметрии пик выделения CO<sub>2</sub> 1 100 °C на рис. 9с) – все вместе указывает на присутствие аморфного BaCO<sub>3</sub> 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<sub>4,4</sub>Ca<sub>1,6</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub> и Ba<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub> 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 BaCO<sub>3</sub>, причем этот прирост более выражен для менее устойчивого к CO<sub>2</sub> образца Ba<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub>.

#### 4.3. Сравнение связанной с кинетическими затруднениями устойчивости La<sub>6-x</sub>WO<sub>12-1,5x</sub> флюоритоподобных фаз (x = 0,4; 0,6) и композитов La<sub>6-x</sub>WO<sub>12-1,5x</sub> (x = 0,8; 1) на базе La<sub>6</sub>WO<sub>12</sub> к CO<sub>2</sub> (с добавкой La<sub>6</sub>W<sub>2</sub>O<sub>15</sub>)

Фазы на основе La<sub>6</sub>WO<sub>12</sub> характеризуются относительно высокой термодинамической устойчиво-

стью к CO<sub>2</sub> (устойчивы выше 650 °C [30]) так же, как BaZrO<sub>3</sub>. 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<sub>6-x</sub>WO<sub>12-1,5x</sub> –  $0,3 \leq x \leq 0,7$ . При составах La<sub>6-x</sub>WO<sub>12-1,5x</sub> с  $x < 0,3$  появляется вторая фаза La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и можно ожидать снижения термодинамической устойчивости керамики к CO<sub>2</sub>. При составах La<sub>6-x</sub>WO<sub>12-1,5x</sub> с  $x > 0,7$  появляется вторая фаза La<sub>6</sub>W<sub>2</sub>O<sub>15</sub>, и можно ожидать увеличения термодинамической устойчивости керамики к CO<sub>2</sub>.

В данной работе получены однофазные образцы керамики La<sub>6-x</sub>WO<sub>12-1,5x</sub> (x = 0,4; 0,6) La<sub>5,6</sub>WO<sub>11,4</sub> и La<sub>5,4</sub>WO<sub>11,1</sub>. Образцы La<sub>6-x</sub>WO<sub>12-1,5x</sub> состава (x = 0,8; 1) получены не однофазными (согласуется с [30]), кроме основной флюоритной фазы они содержали 3 % и 10 % соответственно примесной фазы La<sub>6</sub>W<sub>2</sub>O<sub>15</sub> (La<sub>3</sub>WO<sub>7,5</sub>):

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

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

Для проверки устойчивости La<sub>6-x</sub>WO<sub>12-1,5x</sub> к воздействию H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>, 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.

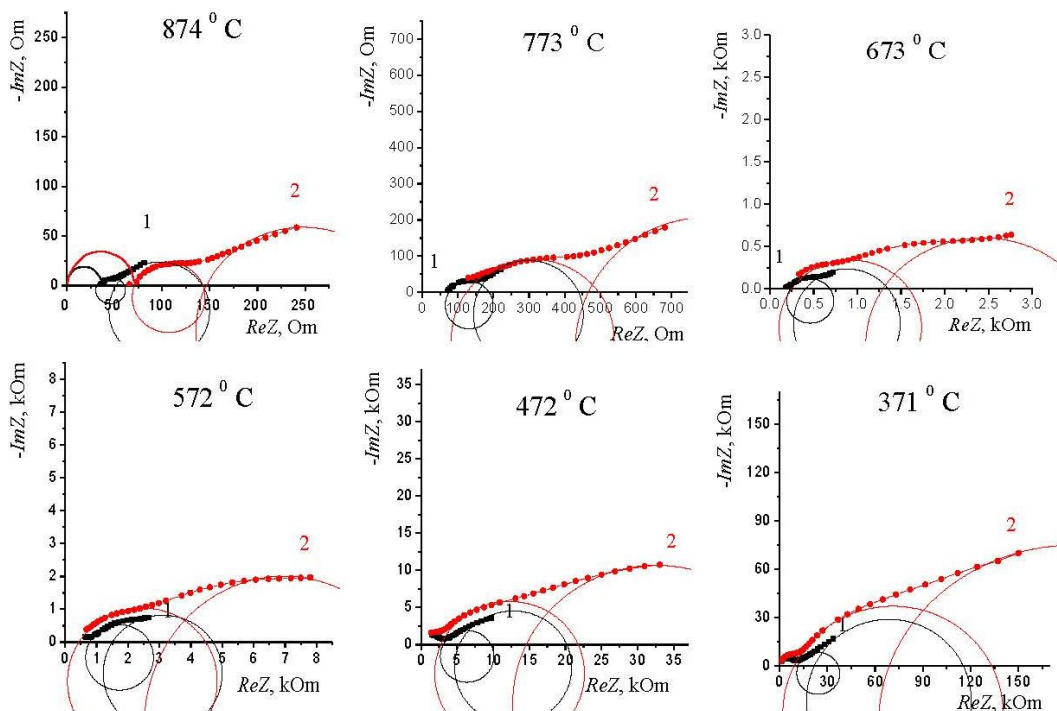


Рис. 11 – Годографы импеданса La<sub>5,6</sub>WO<sub>11,4</sub>, измеренные в сухом воздухе, при  $P(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-4}$  атм;  $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$  атм: 1 – до выдержки; 2 – после выдержки при 200 °C во влажном воздухе

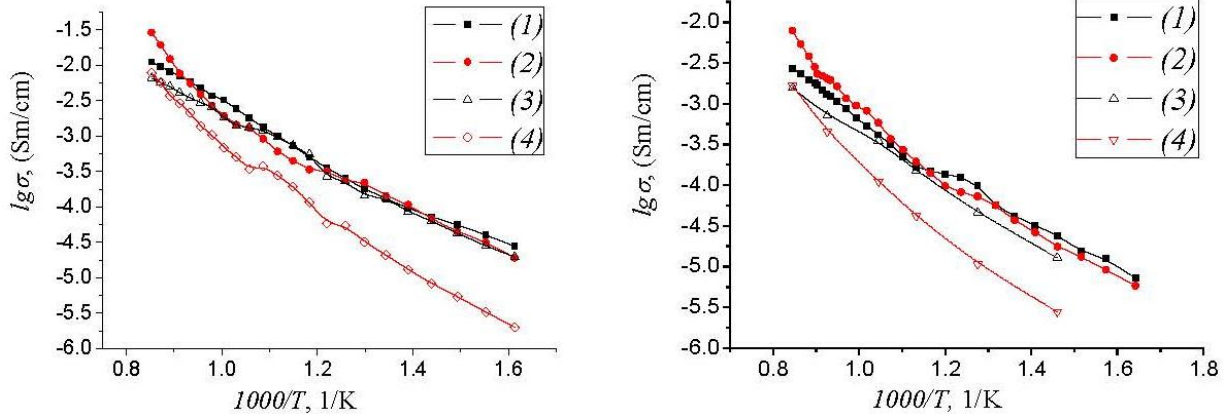
Fig. 11 – Hodographs of the impedance La<sub>5,6</sub>WO<sub>11,4</sub>, measured in dry air at  $P(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-4}$  bar;  $P(\text{CO}_2) = 10^{-3}$  bar: 1 – prior to holding; 2 – after holding under 200 °C in humid air



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-

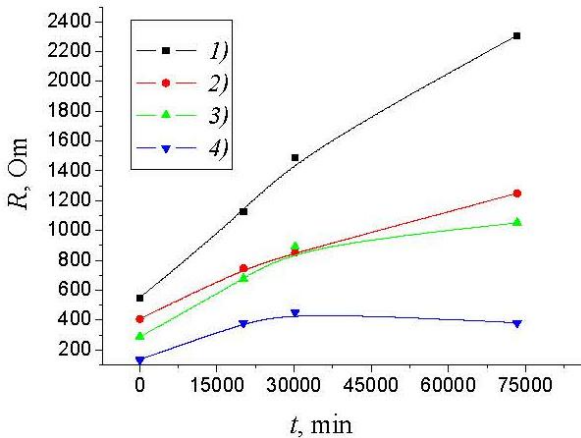
ружности; зернограничное сопротивление – отрезок на оси ReZ, отсекаемый первой полуокружностью; электродное сопротивление – отрезок на оси ReZ, отсекаемый второй полуокружностью (в соответствии с расчетом в программе «ZView2»).

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 La<sub>6</sub>WO<sub>12</sub> отличаются сравнительно высокой термодинамической устойчивостью к CO<sub>2</sub> в воздухе (устойчивы при P(CO<sub>2</sub>) = 10<sup>-3</sup> атм выше 650 °С, аналогично BaZrO<sub>3</sub>). Ниобаты бария кальция лантана (Ba<sub>4-x</sub>Ca<sub>2+x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub>) отличаются низкой термодинамической устойчивостью к CO<sub>2</sub> (устойчивы выше 850 ÷ 900 °С, аналогично BaCeO<sub>3</sub>).

С помощью методов РФА и ТГА проведено оценочное сравнение устойчивости к H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> Ba<sub>4-x</sub>Ca<sub>2+x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub> (x = 0,4; 0; -0,4). Установлено, что изменение состава твердых растворов незначительно меняет термодинамику взаимодействия с CO<sub>2</sub>. При этом связанная с кинетическими затруднениями устойчивость существенно изменяется: керамика состава Ba<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub> разрушается на воздухе, а Ba<sub>4,4</sub>Ca<sub>1,6</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub> остается практически неизменной. Показано, что связанная с кинетическими затруднениями устойчивость керамики данных фаз возрастает при замещении Ca на Ba, так как повышается вероятность образования BaCO<sub>3</sub>, создающего плотный блокирующий слой на границе зерен из-за близких мольных объемов сложнооксидной фазы и BaCO<sub>3</sub> (в отличие от CaCO<sub>3</sub>).

Для относительно термодинамически устойчивых к CO<sub>2</sub> фаз La<sub>6-x</sub>WO<sub>12-1,5x</sub> (x = 0,4; 0,6) и композитов (x = 0,8; 1) на базе La<sub>6</sub>WO<sub>12</sub> 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 CO<sub>2</sub> керамики состава La<sub>6-x</sub>WO<sub>12-1,5x</sub> (x = 0,4; 0,6; 0,8; 1). Керамика состава La<sub>5,6</sub>WO<sub>11,4</sub> отличается относительно высокой связанной с кинетическими затруднениями устойчивостью к CO<sub>2</sub>, 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<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)(Mg<sub>0.5+y</sub>Nb<sub>0.5-y</sub>)O<sub>3-d</sub> [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<sub>3-δ</sub> 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<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.04</sub>O<sub>3-d</sub> electrolyte-based protonic ceramic membrane fuel cells with Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-d</sub> 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<sub>0.8-x</sub>Zr<sub>x</sub>)Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> 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 CO<sub>2</sub> stability of oxyanion doped Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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<sub>5.5</sub>. [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<sub>1-y</sub>A<sub>y</sub>O<sub>3-y/2</sub> (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<sub>0.9-x</sub>Pr<sub>x</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>3-1</sub> [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 BaCeO<sub>3</sub>–BaZrO<sub>3</sub> 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 BaCeO<sub>3</sub>–BaZrO<sub>3</sub> proton-conducting materials [Text] / D.A. Medvedev [et al.] // Journal of Power Sources. – 2015. – Vol. 273–P. 716–723.
- [12] Medvedev, D.A. BaCeO<sub>3</sub>: 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<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5+x</sub> 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<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Sc<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>3-α</sub> (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  $\text{ZnO}$  and  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  [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  $\text{BaO-In}_2\text{O}_3$  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  $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5$  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  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  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  $\text{CO}_2$  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 BaCeO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> 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. BaCeO<sub>3</sub>: 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<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5+x</sub> 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<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Sc<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>3-α</sub> (0,01≤x=y≤0,20) in dry and wet air (Elektroprovodnost' i priroda ionnogo perenosa v sisteme La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Sc<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>3-α</sub> (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 Ln<sub>6</sub>WO<sub>12</sub> (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<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> by hybrid doping of ZnO and Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *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<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub> (x = 0.02–0.15) in wet air (Ionnaya, protonnaya i kislorodnaya provodimosti v sisteme BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub> (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-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1983;28(2):259–262.
- [25] Trunov V.K., Velikodnyi Yu.A., Makarevich L.G. The BaO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> decomposition. *Thermochimica Acta*, 2003;399:167–170.
- [27] Ivanova M.M., Balagina G.M., and Rode E.Ya., The constitution diagram of the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> system (Diagramma sostoyaniya sistemy La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>). *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 Ba<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub>. *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 La<sub>6</sub>W<sub>2</sub>O<sub>15</sub> phase on the properties and integrity of La<sub>6-x</sub>WO<sub>12-δ</sub>-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

