Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи *Жо*р

Корона Даниил Валентинович

Транспортные и термические свойства протонных проводников $Ba_{4-x}La_xCa_2Nb_2O_{11+0,5x}, Ba_4Ca_{2-x}La_xNb_2O_{11+0,5x}, BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x}$ и $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}$

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Екатеринбург – 2019

Работа выполнена на кафедре физической и неорганической химии Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор химических наук, старший научный сотрудник Анимица Ирина Евгеньевна

Официальные оппоненты:

Дунюшкина Лилия Адибовна, доктор химических наук, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), ведущий научный сотрудник лаборатории электрохимического материаловедения

Титова Светлана Геннадьевна, доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург), главный научный сотрудник лаборатории статики и кинетики процессов

Халиуллин Шамиль Минуллович, кандидат химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), старший научный сотрудник лаборатории химии соединений редкоземельных элементов

Защита состоится 17 декабря 2019 года в 14-00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 02.01.01 по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=339

Автореферат разослан « » ноября 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук, доцент

Мочетова Надежда

Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы и степень разработанности темы

Высокотемпературные протонные проводники (ВТПП) на основе сложных оксидов являются перспективными электролитами для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). По сравнению с наиболее разработанными высокотемпературными кислород-ионными ТОТЭ, рабочая температура ВТПП более низкая, что позволяет добиться существенного удешевления стоимости производимой электроэнергии. Кроме того, отсутствие высокотемпературных процессов деградации керамических компонентов ТОТЭ способствует увеличению срока службы топливного элемента [1].

Однако применение ВТПП сдерживается из-за проблемы низкой химической устойчивости данных материалов к парам воды и углекислому газу. Обычно высокую химическую активность сложного оксида связывают с присутствием щелочноземельного металла в его составе, как правило, это фазы со структурой перовскита A²⁺B⁴⁺O₃ и ее аналогов. Поэтому, с одной стороны, в настоящее время продолжает оставаться актуальным поиск и исследование новых фаз с пониженным содержанием или не содержащих в составе химической формулы щелочноземельного металла – ЩЗМ (alkali-earth-metal-free proton conductors [2]). А с другой стороны, важной задачей является получение системных знаний о взаимосвязи между величиной протонной проводимости, химической кристаллохимическими особенностями устойчивостью И различных сложнооксидных систем. Традиционно в литературе основное внимание отводится изучению транспортных свойств ВТПП, однако, вопросы, связанные с химической устойчивостью, описаны недостаточно.

Перспективный протонный проводник - ниобат бария-кальция состава Ва₄Са₂Nb₂O₁₁[V₀]₁ (8,33% структурных вакансий кислорода) со структурой двойного перовскита способен инкорпорировать большие концентрации протонных дефектов (1 моль H₂O) и проявлять значимые величины протонной проводимости в области средних температур (*σ*~1·10⁻³ Ом⁻¹см⁻¹ при 400 °С и *Рн₂о*=2·10⁻² бар) [3]. Благодаря высокой толерантности структуры двойного перовскита и наличию вакансий кислорода в Ва₄Ca₂Nb₂O₁₁ существует возможность замещения щелочноземельных компонентов Ba²⁺ и Ca²⁺ на La³⁺ с растворов $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0.5x}$ образованием твердых Ва₄(Ca_{2-x}La_x)Nb₂O_{11+0.5x}, которые ранее не были исследованы. С этой точки зрения, ниобат бария-кальция интересен как модельный объект, поскольку можно проследить влияние природы и концентрации щелочноземельных компонентов на протонную проводимость и химическую устойчивость. В то же время, для сравнительной оценки химического взаимодействия с СО₂ интересны флюоритоподобные фазы $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1.5x}$ [4], как материалы, не содержащие щелочноземельного компонента. Кроме того, с точки зрения развития материаловедческого поиска новых фаз с высокой протонной проводимостью и химической стойкостью, представляет интерес относительно малоизученная, родственная перовскиту, слоистая структура типа Раддлесдена-Поппера состава BaLaInO₄ [5]. Акцепторно-допированные фазы состава BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0.5x} как протонные проводники ранее не были изучены.

Набор объектов исследования позволяет комплексно изучить влияние на протонную проводимость и сопряженные свойства (гидратацию, химическую устойчивость) следующих основных факторов: 1) содержание вакансий кислорода, 2) кислотность/основность фазы (эффективный заряд кислорода [6]) – химический фактор 3) свободный объем элементарной ячейки [7]) – геометрический фактор, а также 4) тип структуры (перовскит, флюорит, слоистый перовскит). Оценка влияния всех факторов позволит планировать состав и структуру ВТПП с прогнозируемыми оптимальными свойствами. образом, исследование транспортных свойств Таким И химической стабильности ВТПП, установление основных факторов, определяющих эти характеристики, является актуальной задачей.

Актуальность работы подтверждается ее выполнением в соответствии с государственным заданием Министерства образования и науки РФ (2015–2017 гг.) «Фундаментальные основы химического дизайна многофункциональных материалов для водородной энергетики».

Целью работы являлось изучение физико-химических свойств гидратация, (транспортные характеристики, химическая устойчивость) $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0,5x},$ сложнооксилных фаз $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0.5x}$ $BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0.5x}$, $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1.5x}$ и установление закономерностей влияния состава и особенностей структуры на свойства ВТПП.

В связи с этим были поставлены следующие основные задачи:

1) синтез фаз $Ba_{4-x}La_xCa_2Nb_2O_{11+0,5x}$ и $Ba_4Ca_{2-x}La_xNb_2O_{11+0,5x}$ ($0 \le x \le 2$), $BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x}$ ($0 \le x \le 0,2$), $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}$ ($0,85 \le x \le 1,01$); определение параметров элементарной ячейки;

2) определение степени гидратации и энтальпии гидратации;

3) измерение электропроводности при вариации температуры, парциального давления кислорода и паров воды, определение протонной проводимости, расчет подвижности протонов;

4) изучение химической устойчивости к CO₂, установление влияния состава и типа структуры.

5) расчет эффективного заряда кислорода и свободного объема элементарной ячейки, установление их корреляции со свойствами исследуемых фаз.

Научная новизна работы и теоретическая значимость

1) Впервые синтезированы твердые растворы ($Ba_{4-x}La_x$) $Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$ ($0 \le x \le 2$) и $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5x}$ ($0 \le x \le 2$), $BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x}$ ($0 \le x \le 0,2$). Показано, что параметры элементарной ячейки зависят не только от радиусов замещающих атомов, но также от размеров иона кислорода и вакансии кислорода.

2) Впервые исследованы процессы гидратации $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$, Ba₄ $(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5x}$ и BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x}, доказана способность к обратимому поглощению паров воды.

3) Впервые предложена методика оценки эффективного заряда кислорода как параметра льюисовской кислотности/основности сложных оксидов. Установлена корреляция эффективного заряда кислорода с энтальпией для твердых растворов $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0.5x}$ гидратации И $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0.5x}$.

4) Впервые исследованы транспортные свойства: проводимость и числа переноса твердых растворов (Ba_{4-x}La_x)Ca₂Nb₂O_{11+0,5x}, Ba₄(Ca_{2-x}La_x)Nb₂O_{11+0,5x} и BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x}. Доказана реализация протонного переноса. Показано влияние геометрического параметра (свободного объема элементарной ячейки) на протонную подвижность.

5) Проведена сравнительная оценка влияния состава И структуры исследованных сложных оксидов на химическую устойчивость к СО₂. Показано, что введение лантана в подрешетку ЩЗМ приводит к увеличению устойчивости к CO₂ фаз на основе Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁ вследствие меньшей основности La₂O₃ по сравнению шелочноземельными Для фаз с оксилами. слоистых BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0.5x} наблюдается замедленная кинетика взаимодействия с содержащимся в воздухе CO₂ (500 °C и $Pco_2 \approx 10^{-4}$ бар).

Практическая значимость

1) Замещение ЩЗМ на лантан может использоваться для повышения химической устойчивости фаз. Замедленное взаимодействие с CO₂ в воздухе (30 суток, $Pco_2 \approx 10^{-4}$ бар) и значительная протонная проводимость фазы BaLa_{0,8}Ca_{0.2}InO_{3,9} ($\sigma \sim 1.10^{-4}$ Om⁻¹·cm⁻¹ при 500 °C и $Ph_2o=2.10^{-2}$ бар, близкая к допированным фазам на основе LaScO₃, LaNbO₄, BaLaGaO₄) указывает на перспективность использования подобных слоистых структур в качестве ВТПП.

2) Результаты измерений физико-химических свойств оксидных ВТПП и расчета параметров (эффективный заряд кислорода и свободный объем элементарной ячейки) могут служить справочными данными, а также дают возможность прогнозирования свойств.

физико-химических Для исследования свойств синтезированных фаз использованы современные методы исследования и приборы высокой точности. Структура определена методом рентгеновской дифракции (уточнение параметров решетки проводилось с помощью пакета программ Fullprof-2011); термические свойства гидратация исследованы методом И термогравиметрического дифференциальной анализа И сканирующей калориметрией совмещенной с масс-спектрометрией; электрические измерения выполнены методом импедансной спектроскопии в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода и паров воды.

Основные положения, выносимые на защиту

1) Данные о границах областей гомогенности твердых растворов $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}, Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5x}$ и BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x}.

2) Результаты исследования гидратации (Ва_{4-x}La_x)Ca₂Nb₂O_{11+0,5x} (0≤x≤2), Ва₄(Ca_{2-x}La_x)Nb₂O_{11+0,5x} (0≤x≤2), ВаLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x} (0≤x≤0,2).

3) Результаты исследования транспортных свойств $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$ $(0 \le x \le 2), Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5x}$ $(0 \le x \le 2), BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x}$ $(0 \le x \le 0,2).$

4) Результаты расчета параметров (эффективный заряд кислорода и свободный объем элементарной ячейки), влияющих на исследованные физикохимические свойства.

5) Результаты оценки химической устойчивости к СО₂ исследуемых фаз.

Личный вклад автора заключается в постановке задач, планировании и проведении экспериментов, обработке данных и анализе полученных

результатов. Ряд исследований выполнен на оборудовании ЦКП УрФУ. Анализ и обсуждение полученных результатов проводились совместно с научным руководителем д.х.н. Анимицей И.Е.

Степень достоверности и апробация работы

результатов обеспечена использованием Достоверность современного точного оборудования, сравнением полученных данных с литературой по данной теме и апробацией результатов в рецензируемых изданиях. Результаты данной работы представлены: на 9-м Совещании с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» Черноголовка, 24-27 июня 2008: 11-м Совещании с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела" Черноголовка, 2010; XVI Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», ИВТЭХ УрО РАН г. Екатеринбург, 16-20 сентября 2013; Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», ИВТЭХ УрО РАН Екатеринбург, 18-22 сентября 2017.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 6 статей в журналах, входящих в список ВАК РФ и 9 тезисов докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 7-ми глав, выводов и списка литературы. Работа содержит 163 страницы, 21 таблицу, 68 рисунков и список литературы из 144 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отмечена актуальность, новизна и практическая значимость работы, указаны цель и задачи работы.

В <u>главе 1</u> приведен обзор литературы с точки зрения взаимосвязи протонной проводимости и химической устойчивости к CO_2 твердооксидных ВТПП со структурными особенностями, дефектностью и кислотно-основными свойствами. Представлены литературные данные о структуре и свойствах базовых соединений $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$, $BaLaInO_4$ и La_6WO_{12} , на основе которых образуются твердые растворы, исследуемые в данной работе.

В <u>главе 2</u> подробно описаны использованные экспериментальные и расчетные методики. Все исследуемые фазы получены твердофазным синтезом из реактивов квалификации «ос.ч.»: BaCO₃, CaCO₃, Nb₂O₅, La₂O₃, In₂O₃, WO₃.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре D8 Advance (Bruker), излучение Cu Kα, интервал углов 2θ =10-80°, с шагом 0,05° и экспозицией 1 с при комнатной температуре.

Термогравиметрические (ТГ) исследования гидратации/дегидратации полученных фаз проведены в атмосферах влажного/сухого ($P_{H_2O} = 3 \cdot 10^{-2}/1 \cdot 10^{-4}$ бар) воздуха или азота на термоанализаторе TG STA 409 PC Luxx (Netzsch) и термовесах Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer). Для анализа химического состава

отходящих газов термический анализ проводился в комплекте с блоком квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C Aelos (Netzsch).

Электропроводность керамических образцов исследована двухконтактным методом при помощи измерителя импеданса Z-1000P (Элинс) в частотном интервале 100 Гц – 1 МГц. Измерения проведены в интервале температур 300–900 °C, при вариации парциального давления паров воды P_{H_2O} ($10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$ бар) и кислорода Po_2 ($10^{-20} - 0.21$ бар).

Влажную атмосферу ($P_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-2}$ бар) поддерживали пропусканием воздуха очищенного от CO₂ (20%-м раствором NaOH) через насыщенный раствор KBr. Сухую атмосферу ($P_{H_2O} = 10^{-4}$ бар) создавали пропусканием воздуха через гранулы CaCl₂, «аскарита» (реактив на основе NaOH с асбестом) и цеолиты (марка NaA и NaX). Промежуточную влажность получали при смешивании сухого и влажного потоков. Для измерения влажности использовали датчик HIH4000 (Honeywell).

Парциальное давление кислорода контролировали электрохимическим насосом и датчиком на базе Y-стабилизированного ZrO₂. Методом ЭДС измеряли числа переноса: суммарные ионные в кислород-воздушной концентрационной ячейке и протонные в пароводяной ячейке.

Для оценки химической устойчивости к CO_2 образцы выдерживали в атмосферном воздухе ($Pco_2 = 10^{-4}$ бар) в течение 30 дней при температуре 500 °C.

Предложен метод расчета среднего эффективного заряда кислорода $Z_{\ni \phi \phi}$ (как параметра льюисовской кислотности/основности) в сложных оксидах. Исходя из установленной по справочным данным линейной зависимости для констант кислотности *Ка* от абсолютного значения эффективного заряда $|Z_{\ni \phi \phi}|$:

 $lgKa = 41, 6 \cdot (0, 33 - |Z_{\ni \Phi \Phi}|)$

выводится аналогичная зависимость для констант основности:

 $lgKe = 41, 6 \cdot (|Z_{\ni \Phi \Phi}| - 0, 99)$

Рассчитанные для гидроксидов и оксидов заряды $/Z_{\ni \phi \phi}/$ на кислороде согласуются с разностью электроотрицательностей кислорода и элемента. С увеличением (по модулю) заряда $/Z_{\ni \phi \phi}/$ на кислороде возрастают основные свойства и снижаются кислотные. Средний эффективный заряд кислорода в сложном оксиде $A_a^{Z_1}B_b^{Z_2}O_c$ можно приближенно оценить при усреднении (известного для простых оксидов элементов *A* и *B*) суммарного эффективного заряда элементов по всем атомам кислорода:

 $|Z_{\ni \Phi \Phi}| = (a \cdot Z1 + b \cdot Z2)/c$

(3)

(1)

(2)

Полученный параметр может служить усредненной характеристикой (льюисовской) основности сложнооксидной фазы и позволяет оценить влияние ее состава на химическое сродство к воде.

В <u>главе 3</u> представлены результаты рентгенофазового анализа (РФА) перовскитных и флюоритных фаз. Согласно результатам РФА синтезированные твердые растворы (Ba_{4-x}La_x)Ca₂Nb₂O_{11+0,5x}[V₀]_{1-0,5x} и Ba₄(Ca_{2-x}La_x)Nb₂O_{11+0,5x}[V₀]_{1-0,5x} характеризуются кубической структурой двойного перовскита в области составов $0 \le x \le 2$, то есть область гомогенности существует вплоть до полного заполнения вакансий кислорода V₀ (**рис.1**). На концентрационных зависимостях параметра элементарной ячейки (**рис.1***в*) видно,

что для (Ba_{4-x}La_x)Ca₂Nb₂O_{11+0,5x}[V₀]_{1-0,5x} с увеличением замещения бария на лантан параметр уменьшается, что закономерно, так как r(La⁺³)<r(Ba⁺²). Напротив, увеличение параметра ячейки для Ba₄(Ca_{2-x}La_x)Nb₂O_{11+0,5x}[V₀]_{1-0,5x} при увеличении x (r(La⁺³)≈r(Ca⁺²)), объясняется эффектом расширения решетки при замещении вакансии кислорода V₀ на больший по размеру ион кислорода.



Рис.1 – Данные рентгенофазового анализа. Рентгенограммы образцов *(a)* (Ba_{4-x}La_x)Ca₂Nb₂O_{11+0,5x}: *1*) *x*=0,5; *2*) *x*=1; *3*) *x*=1,5; *4*) *x*=2; *(б)* Ba₄(Ca_{2-x}La_x)Nb₂O_{11+0,5x}: *1*) *x*=0,5; *2*) *x*=1; *3*) *x*=1,5; *4*) *x*=2; *(е)* пример обработки рентгенограммы Ba₂La₂Ca₂Nb₂O₁₂ методом полнопрофильного анализа;

(*г*) зависимость параметра ячейки *a* от содержания лантана *x* для твердых растворов: (*1*) Ва₄(Ca_{2-x}La_x)Nb₂O_{11+0,5x}; (*2*) (Ba_{4-x}La_x)Ca₂Nb₂O_{11+0,5x}

Также получены однофазные керамические образцы $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[V_0]_{2-1,5x}$ (*x* = 0,85; 1,01), с флюоритоподобной структурой.

В <u>главе 4</u> представлены результаты термогравиметрического анализа (ТГА), совмещенного с масс-спектрометрией (МС) для гидратированных фаз (**рис.2**). Установлено, что эффекты уменьшения массы обусловлены потерей воды. Запись степени гидратации как X_{H_2O} использована для удобства сравнения фаз и не означает присутствие молекулярной воды в структуре фазы, так как при диссоциативной абсорбции образуются ОН[–]-группы с различной термической устойчивостью. На **рис.** *б* общий вид полученных ТГ-кривых для всех составов

(Ba_{4-x}La_x)Ca₂Nb₂O_{11+0,5x}[Vo]_{1-0,5x} одинаков: изменения массы (~90% от общего эффекта) происходят в довольно широком температурном интервале 300–600 °C, с дальнейшим повышением температуры происходит монотонное уменьшение массы до полной стабилизации ее значений при температурах выше 800 °C. С ростом значения x (при снижении содержания вакансий кислорода) снижаются степени гидратации X_{H_2O} . Также с ростом x положение ступени потери массы смещается в область более низких температур с 600 до 300 °C.



Для твердых растворов $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5x}$ получен аналогичный блок данных, что представлено на **рис.2***в*. Характер ТГ-кривых был схожим с описанным выше для твердых растворов ($Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$.

Предполагая возможность заполнения кислородных вакансий кислородом, пришедшим от молекулы воды, можно ожидать, что каждая фаза будет концентрации характеризоваться пределом гидратации равным вакансий кислорода. Сопоставление концентрационных зависимостей измеренных степеней гидратации с пределом гидратации представлено на рис.За. Для двух рядов твердых растворов наблюдается снижение степени гидратации при уменьшении концентрации вакансий кислорода, однако видно различие двух зависимостей. $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0.5x}[V_0]_{1-0.5x}$ Для твердых растворов наблюдается хорошая корреляция экспериментальных И теоретических значений предела гидратации. Для твердых растворов $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}[V_0]_{1-0,5x}$ экспериментальные степени значения

гидратации были ниже теоретически возможных, то есть, при гидратации наблюдается неполное заполнение вакансий кислорода.

Для объяснения различной способности к гидратации для данных твердых растворов рассчитаны следующие параметры: энтальпия гидратации – характеристика химического сродства к воде, а также эффективный заряд кислорода и свободный (незанятый ионами) объем элементарной ячейки.



Рис.3 – Зависимости от состава для (1) Ва₄(Ca_{2-x}La_x)Nb₂O_{11+1,5x}[V₀]_{1-0,5x} и (2) (Ва_{4-x}La_x)Ca₂Nb₂O_{11+0,5x}[V₀]_{1-0,5x}: (*a*) степени гидратации X_{H_2O} (T=200 °C); (*б*) энтальпии гидратации $/\Delta H^0_{cudp}/$ (пунктирной линией на рис.3*a* показана предельная степень гидратации X_{H_2O}); (*в*) свободного объема V_{CB} ; (*г*) среднего эффективного заряда $/Z_{ЭΦΦ}/$ кислорода по модулю

Для расчета энтальпии гидратации ΔH^0_{rudp} использованы данные ТГА (методика из [8]). Результаты расчета представлены на **рис.3***б* и далее в **табл.1**. Для Ba₄(Ca_{2-x}La_x)Nb₂O_{11+0,5x} при замещении Ca²⁺ на La³⁺ абсолютные значения $|\Delta H^0_{rudp}|$ (**рис.3***б*) с учетом погрешности изменяются незначительно, а при замещении Ba²⁺ на La³⁺ для (Ba_{4-x}La_x)Ca₂Nb₂O_{11+0,5x} заметно убывают.

На **рис.3***в* и **рис.3***г* также видно, что при замещении Ba²⁺ на La³⁺ (в отличие от Ca²⁺ на La³⁺) более существенно снижаются и соответствующие расчетные параметры – эффективный заряд кислорода, свободный объем элементарной ячейки.

кислорода									
Состав фазы	$ \Delta H_{rudp} ,$	$V_{\Im \pi}$ $\cdot 10^3$,	V_{CB} $\cdot 10^3$,	$ Z_{\partial \Phi \Phi} $					
	кДж/моль	HM ³	HM^3 .						
	H ₂ O								
$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$	172 [9]	84,63	10,33	0,87					
BaZr _{0,9} Y _{0,1} O _{2,95}	79 [6]	74,70	7,33	0,81					
$Ba_2In_2O_5$	87 [8]	76,01	11,07	0,88					
$Ba_{4-x}La_xCa_2Nb_2O_{11+0,5x}[V_O]_{1-0,5x}$									
x=0	121	75,2	8,51	0,893					
x=0,25	111	75,28	8,49	0,890					
x=0,5	102	75,23	8,25	0,887					
x=0,75	97	74,76	8,10	0,884					
x=1	63	74,51	7,79	0,881					
x=1,25	54	73,80	7,74	0,879					
x=1,5	43	73,837	7,46	0,876					
$Ba_4Ca_{2-x}La_xNb_2O_{11+0,5x}[V_0]_{1-0,5x}$									
x=0,25	116	75,95	8,55	0,8927					
x=0,5	119	76,76	8,53	0,8924					
x=0,75	132	77,03	8,52	0,8922					
x=1	128	77,58	8,50	0,8917					
x=1,25	116	78,12	8,45	0,8915					
x=1,5	112	79,67	8,41	0,8913					
$La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[V_O]_{1-1,5x}$									
La54W <i>x</i> =1,01	87	43,78	9,73	0,84					
La56W <i>x</i> =0,85	97	43,98	9,85	0,85					

Табл. 1 – Энтальпии гидратации $|\Delta H^0_{\textit{гидр}}|$ (кДж/моль), объем элементарной ячейки $V_{\Im Я}$, свободный объем V_{CB} и средний эффективный заряд $|Z_{\Im \Phi \Phi}|$



Рис.4 – Зависимость энтальпии гидратации от эффективного заряда кислорода |*Z*_{ЭФФ}/ для фаз: (1) Ba₄(Ca_{2-x}La_x)Nb₂O_{11+0,5x}; (2) (Ba_{4-x}La_x)Ca₂Nb₂O_{11+0,5x}

Таким образом, уменьшение свободного объема (геометрический параметр) и снижение основности фазы (средний эффективный заряд кислорода **рис.4** как химический параметр) – возможные причины, позволяющие объяснить,

Для сравнения с представленными ниобатами в главе 4 приведены также результаты исследования гидратации вольфраматов лантана $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[V_0]_{1-1,5x}$ для x=0,85 и 1,01. Максимальная степень гидратации фазы (200 °C и $Ph_2o=2\cdot10^{-2}$ бар) не превышает содержания вакансий кислорода: $La_{27,15}W_{4,85}O_{55,28}[V_0]_{0,72}\cdot0,55H_2O$, $La_{27}W_5O_{55,5}[V_0]_{0,5}\cdot0,5H_2O$.

Сравнение расчетных параметров – энтальпии гидратации $|\Delta H^0_{eudp}|$, объема элементарной ячейки $V_{3,8}$, свободного объема V_{CB} и основности (средний эффективный заряд $Z_{3\phi\phi}$ кислорода) для исследованных фаз с некоторыми известными ВТПП представлено в **табл.1.** Как видно, для ВТПП характерны значительные величины свободного объема элементарной ячейки на атом кислорода $V_{CB}(O)$, $(7 - 11) \cdot 10^{-3}$ нм³ и эффективного заряда на кислороде $|Z_{3\phi\phi}|$ 0,8 - 0,9. Исходя из представлений общей химии, можно предположить, что большее сродство к воде характерно для оксидных фаз с более сильными основными свойствами, то есть: 1) образованных элементами с низкой электроотрицательностью, значительным эффективным зарядом кислорода (химический фактор **рис.3***г* и **рис.4**), а также 2) с большим радиусом катионов и свободным объемом элементарной ячейки (геометрический фактор **рис.3***в*).

В <u>главе 5</u> представлены результаты исследования транспортных свойств твердых растворов $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5x}$ и $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$.

Типичный ВИД температурных зависимостей общих проводимостей представлен на рис.5. В ряду твердых растворов $Ba_4(Ca_{2-r}La_r)Nb_2O_{11+0.5r}[V_0]_{1-0.5r}$ и (Ba_{4-x}La_x)Ca₂Nb₂O_{11+0.5x}[V₀]_{1-0.5x} проводимость увеличивается с увеличением концентрации вакансий кислорода (при снижении концентрации лантана). Фазы с x=2 (Ba₄La₂Nb₂O₁₂ и Ba₂Ca₂La₂Nb₂O₁₂), с комплектной подрешеткой кислорода, характеризуется электропроводностью на 2 порядка ниже, чем у кислороддефицитного состава $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}[V_0]_1$ с x=0 (рис.5*а*, *в*). Во влажном воздухе ниже 600 °C наклон зависимости $lg\sigma = f(1/T)$ меняется, так как общая проводимость возрастает за счет появления вклада протонной проводимости (рис.56, г). Наибольший вклад протонной проводимости во влажной атмосфере наблюдается для фаз с наибольшим содержанием вакансий кислорода.





Рис.5 – Температурные зависимости электропроводности твердых растворов: в сухом воздухе (*lgPH*₂*o*= -4,0) – *открытые значки* «□», во влажном воздухе (*lgPH*₂*o*= -1,6) – *закрытые значки* «■» (*a*), (*б*) Ва₄(Ca_{2-x}La_x)Nb₂O_{11+0,5x}[V₀]_{1-0,5x} и (*в*), (*г*) (Ва_{4-x}La_x)Ca₂Nb₂O_{11+0,5x}[V₀]_{1-0,5x}

Исследование зависимостей общей электропроводности от парциального давления кислорода (**рис.6**) показало, что при $Po_2>10^{-5}$ бар присутствует некоторая доля электронной проводимости *p*-типа, что проявляется как положительный наклон зависимости. В интервале парциальных давлений кислорода $10^{-15} - 10^{-5}$ бар электропроводность не зависит от $Po_2 -$ это электролитическая область.



Рис.6 – Изотермы проводимостей от Po_2 для фаз (Ba_{4-x}La_x)Ca₂Nb₂O_{11+0,5x} в сухой атмосфере (при $lgP_{H_2O} = -4,0$): *a*) x = 0,5; *б*) x = 0,5; 1; 1,5; 2 при 900 °C

Сравнение концентрационных зависимостей кислород-ионной проводимости и энергии активации показывает различие тенденций для двух твердых растворов (**рис.7**) с замещением Ba^{2+} или Ca^{2+} . Более существенное снижение ионной проводимости для ($Ba_{4-x}La_x$) $Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$ при увеличении энергии активации с ростом *x* может быть следствием уменьшения (геометрического параметра) свободного объема элементарной ячейки.



Рис.7 – Концентрационные зависимости (*1*) кислород-ионной проводимости при 800 °С и (*2*) энергии активации: (*a*) Ba₄(Ca_{2-x}La_x)Nb₂O_{11+0,5x}; (*б*) (Ba_{4-x}La_x)Ca₂Nb₂O_{11+0,5x}

С помощью математической обработки (в соответствии с моделью дефектообразования) из экспериментальных зависимостей $lg\sigma = f(lgPo_2)$, $lg\sigma = f(1/T)$ в сухой и влажной атмосфере получены парциальные вклады ионной, дырочной, протонной проводимости и рассчитаны ионные числа переноса, которые согласуются с экспериментальными значениями, определенными методом ЭДС.



Рис.8 – Сравнение расчетных чисел переноса протонов t(H) с измеренными методом ЭДС: (*a*) Ba₄(Ca_{2-x}La_xNb₂)O_{11+0,5x}; (*б*) (Ba_{4-x}La_x)Ca₂Nb₂O_{11+0,5x}

На **рис.8** представлены расчетные и экспериментальные данные по протонным числам переноса. Как видно, t(H) резко возрастают в интервале от 700 до 400 °C, и ниже достигают значения близкого к 1.

Зависимости проводимости от P_{H_2O} для твердых растворов (Ba_{4-x}La_x)Ca₂Nb₂O_{11+0,5x} измерены для двух фаз состава (Ba_{3,5}La_{0,5})Ca₂Nb₂O_{11,25} x=0,5 и (Ba₃La₁)Ca₂Nb₂O_{11,5} x=1 (**рис.9**), проводимости которых в сухом и влажном воздухе существенно отличаются.



Рис.9 – Зависимости проводимости от парциального давления паров воды (*Po*₂=0,21 бар): *(а)* (Ba_{3,5}La_{0,5})Ca₂Nb₂O_{11,25} (*x*=0,5); *(б)* (Ba₃La)Ca₂Nb₂O_{11,5} (*x*=1)

Как видно на **рис.9** зависимость $lg\sigma = f(lgP_{H_2O})$ с ростом концентрации протонных дефектов переходит от наклона близкого к 0 (585 и 550 °C, *lgPh₂o* =-4) к наклону 1/3 (450 °C, $lgP_{H_2O} = -4 - -2$), а затем снова стремится к 0-наклону (400 °C, $lgP_{H_2O} = -2$). Это согласуется с тремя областями P_{H_2O} для зависимости концентрации протонов lgPH₂O соответствии ОТ С условиями В электронейтральности (антифренкелевская модель разупорядочения структурных вакансий): 1) $[V_0^{\bullet\bullet}] = [O_i^{//}]$, низкие P_{H_2O} , 0-наклон; 2) $2[O_i^{//}] = [OH_0^{\bullet}]$, средние P_{H_2O} , наклон 1/3; 3) $2[O_i^{//}] = [OH_O^{\bullet}] = const$, высокие P_{H_2O} , 0-наклон (достигается предел гидратации).

Температурные зависимости протонных проводимостей на **рис.10***a*, *б* имеют вид кривых проходящих через максимум, что типично для ВТПП, так как при нагревании растет подвижность протонсодержащих дефектов, но падает их концентрация. Концентрационные зависимости протонных проводимостей также показали более существенное снижение проводимости (**рис.10***s*) при замещении Ba^{+2} на La^{+3} ($Ba_{4-x}La_x$) $Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$, что можно объяснить: 1) снижением эффективного заряда кислорода (и сродства к воде), влияющего на концентрацию, так и на подвижность протонов (как показано ниже на **рис.11**).

Подвижности протонов *и_н* (рис.11*a*) близки для твердого раствора Ва₄(Ca_{2-x}La_x)Nb₂O_{11+0.5x} (x=0,5; 1; 1,5). Напротив, для фаз с замещением Ва⁺² на La^{+3} (Ba_{4-x}La_x)Ca₂Nb₂O_{11+0.5x} (x=0,5; 1; 1,5) подвижность протонов значимо снижается с увеличением х (рис.11б). При этом также наблюдается рост энергии активации от 0,44 до 0,90 эВ. Таким образом, уменьшение свободного объема (рис. ростом элементарной ячейки **3***b*) с x для твердого раствора $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0.5x}$ (и снижение кислород-ионного переноса, рис.76) также приводит к снижению подвижности протонов и росту энергии активации миграции протонов.



На рис.11 для сравнения показаны данные по подвижностям протонов u_H для известных ВТПП – допированного церата бария [9] и индата бария [10] (фаза с упорядоченными вакансиями кислорода). Как видно, исследованные ниобаты Ва₄(Ca_{2-x}La_x)Nb₂O_{11+0,5x} уступают BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-y}, но значительно превосходят по подвижности протонов Ba₂In₂O₅. Протонная подвижность для La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x} (**рис.11***a*) близка к BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-y} [9], что может быть связано с близкими значениями свободного объема элементарной ячейки для данных фаз (**табл.1**).





В <u>главе 6</u> представлены результаты исследования и обсуждение физико-

химических свойств слоистых перовскитоподобных фаз состава $BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0.5x}$ (*x*=0,1 и 0,2).

Фаза	Сингония	Пр. гр.	а, нм	b, нм	с, нм	β, °
BaLaInO ₄	орторомб	Pbca	1,2929	0,5905	0,59004	90
BaLaInO ₄ \cdot 0,42H ₂ O	моноклин	<i>P2/m</i>	1,2717	1,4763	0,72149	92,926
BaLa _{0,9} Ca _{0,1} InO _{3,95}	орторомб	Pbca	1,2962	0,5903	0,58970	90
$BaLa_{0,9}Ca_{0,1}InO_{3,95}$	моноклин	<i>P2/m</i>	1,2701	1,4771	0,72186	92,822
0,00H ₂ O						
BaLa _{0,8} Ca _{0,2} InO _{3,9}	орторомб	Pbca	1,2981	0,5907	0,58918	90
BaLa _{0.8} Ca _{0,2} InO _{3,9} ·	моноклин	<i>P2/m</i>	1,2747	1,4768	0,72292	92,959
0,92H ₂ O						

Табл. 2 – Параметры ячейки безводных и гидратированных фаз

Обработка результатов РФА методом полнопрофильного анализа показала, что безводные фазы BaLa_{0,9}Ca_{0,1}InO_{3,95} и BaLa_{0,8}Ca_{0,2}InO_{3,9} изоструктурны BaLaInO₄ и кристаллизуются в ромбической сингонии, пр. гр. *Pbca* (**рис.12** и **табл.2**). При гидратации сингония понижается до моноклинной.



Рис.12 – Результаты обработки рентгеновских данных методом полнопрофильного анализа для фазы BaLa_{0,9}Ca_{0,1}InO_{3,95}

Методом термогравиметрии, установлен состав гидратированных фаз BaLaInO₄·0,42H₂O, BaLa_{0,9}Ca_{0,1}InO_{3,95}·0,66H₂O и BaLa_{0,8}Ca_{0,2}InO_{3,90}·0,92H₂O. В качестве примера на **рис.13** показаны результаты термических исследований для BaCa_{0,1}La_{0,9}InO_{3,95}·0,66H₂O.

Процесс удаления воды растянут в широком интервале от 200 до 800 °C, что свидетельствует о наложении друг на друга нескольких эффектов. При этом на MC кривой удаления H₂O (**рис.13**) можно выделить до 6-ти пиков, что структуре энергетически указывает присутствие В неравноценных на протонсодержащих групп. Одновременно на ДСК кривой фиксируются шесть размытых эндотермических эффектов. Стабилизация массы начинается выше 800 °С. Для фаз со слоистой структурой BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x}[V₀]_{0,5x}· X_{H_2O} степень гидратации *Хн₂о* превышает номинальную концентрацию вакансий кислорода, что указывает на возможность внедрения воды в солеподобный слой структуры Раддлесдена-Поппера.



На рис.14*а* представлены температурные зависимости проводимости. Как видно, электропроводность допированных фаз оказывается на 1 - 2 порядка выше, чем у недопированного BaLaInO₄. Влияние влажности выражается в возрастании проводимости за счет вклада протонного переноса при температурах ниже 600 °C, причем эффект наблюдается для всех составов в том числе и недопированного. Это также указывает на появление протонных дефектов, вследствие гидратации солеподобного слоя в структуре (а не только из-за гидратации вакансий, полученных допированием).



Рис.14 – Температурные зависимости: (*a*) электропроводности BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x} (*x*=0; 0,1 и 0,2) в сухом ($P_{H_2O}=10^{-4}$ бар) и влажном ($P_{H_2O}=2\cdot10^{-2}$ бар) воздухе; (*б*) суммарных ионных $\Sigma t(uoh)$ и протонных t(H)чисел переноса в атмосфере влажного воздуха ($P_{H_2O}=2\cdot10^{-2}$ бар) для BaLa_{0,9}Ca_{0,1}InO_{3,95}

Можно видеть (**рис.14***б*), что доля ионного переноса $\Sigma t(uoh)$ возрастает с 0,20 до 0,85 при снижении температуры с 900 до 450 °C. При этом доля протонного переноса t(H) возрастает с 0,05 до 0,5 в интервале температур с 900 до 550 °C.

Таким образом, ниже 600 °C ионный перенос является преимущественно протонным.

В <u>главе 7</u> представлена оценка химической устойчивости к CO_2 с точки зрения температуры и кинетики взаимодействия для фаз $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5x}$, разного состава, а также для образцов с различным типом структуры (перовскитоподобной – $Ba_4(CaLa)Nb_2O_{11,5}$; флюоритоподобной – $La_{28,15}W_{4,85}O_{55,28}$; слоистой типа Раддлесдена-Поппера – $BaCa_{0,2}La_{0,8}InO_{3,9}$).

Химическая устойчивость фазы к CO_2 обусловлена термодинамикой и кинетикой взаимодействия с образованием карбонатов Ва, Са и La. Температура устойчивости к CO_2 определена методом термогравиметрии, как температура, при которой происходит удаление CO_2 из твердой фазы. Химическая устойчивость к CO_2 тем выше, чем ниже температура устойчивости. В этом ряду увеличивается устойчивость к CO_2 : (900 °C для $BaCa_{0,2}La_{0,8}InO_{3,9}$; 700 °C для $Ba_4(CaLa)Nb_2O_{11,5}$; 600 °C для $La_{28,15}W_{4,85}O_{55,28}$). Более химически устойчива к CO_2 лантансодержащая фаза $La_{28,15}W_{4,85}O_{55,28}$ без ЩЗМ.

Стабильность сопротивления во времени может служить кинетической характеристикой устойчивости (возрастает в ряду $Ba_4(CaLa)Nb_2O_{11,5}$. – $La_{28,15}W_{4,85}O_{55,28}$ – $BaCa_{0,2}La_{0,8}InO_{3,9}$). На **рис.15** приведено сравнение изменения вида годографа импеданса за счет прироста зернограничного сопротивления в результате взаимодействия с CO₂ после выдержки 30 суток на воздухе ($Pco_2 = 10^{-4}$ бар) при 500 °C.



(б) 50 $La_{2715}W_{485}O_{5528}$ 40 -ImZ, KOM 500 °С сухой воздух 30 20 1) после синтеза 2) через 30 суток 10 0 10 20 30 40 0 50 *ReZ*, кОм

Рис.15 – Сравнение годографов импеданса, измеренных при 500 °С в сухом воздухе (*Рн*₂*o*=10⁻⁴ бар): 1) измерение после синтеза;

- 2) после выдержки 30 суток во
- влажном воздухе $(P_{H_2O}=2\cdot10^{-2} \text{ бар}, P_{CO_2}=10^{-4} \text{ бар}):$ (*a*) Ba₄(CaLa)Nb₂O_{11,5} в масштабе 5 кОм и 60 кОм; (*б*) La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x} x=0,85; (*в*) BaLa_{0,8}Ca_{0,2}InO_{3,9}

Обе фазы ниобат Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁ и вольфрамат La_{28,15}W_{4,85}O_{55,28} подвержены карбонизации при долговременных испытаниях.

Блочная (слоистая) структура BaLa_{0.8}Ca_{0.2}InO_{3.9} характеризуется наименьшим сопротивления, это свидетельствует о приростом замедленной кинетике взаимодействия CO_2 . Таким образом, несмотря на более низкую С к СО₂, термодинамическую устойчивость слоистая фаза характеризуется устойчивостью, связанной с кинетическими затруднениями.



Рис.16 – Температурные зависимости протонной проводимости BaLa_{0,8}Ca_{0,2}InO_{3,9} в сравнении с другими ВТПП: BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95} [6, 12], Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁ [3]. Стрелками показано падение общей проводимости из-за роста сопротивления границ зерен после выдержки на воздухе

При сравнении фазы BaLa_{0,8}Ca_{0,2}InO_{3,9} с известными ВТПП (**рис.16**) видно, что ее объемная протонная проводимость ниже на 1-2 порядка. Однако с учетом прироста сопротивления границ зерен (при взаимодействии с CO₂) все данные ВТПП оказываются сопоставимы по общей проводимости. Поэтому для практического применения решающее значение может иметь долговременная устойчивость фазы к H₂O и CO₂ и стабильность проводимости. В результате более перспективными могут оказаться материалы на основе слоистой структуры, благодаря замедленной кинетике взаимодействия с CO₂.

выводы

1) Впервые синтезированы твердые растворы (Ba_{4-x}La_x)Ca₂Nb₂O_{11+0.5x} И $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0.5x}$ $(0 \leq x \leq 2)$ co структурой двойного перовскита И ВаLа_{1-x}Cа_xInO_{4-0.5x} ($0 \le x \le 0,2$) со структурой Раддлесдена-Поппера. Установлено, кубической ячейки ростом возрастает что параметр c x ДЛЯ $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5x}$ и убывает для $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$. Показано, что концентрационные зависимости параметров ячейки определяются соотношением размеров замещающих катионов, а также иона кислорода и вакансии кислорода.

2) Установлено, что твердые растворы $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$, Ba₄ $(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5x}$ способны к обратимому диссоциативному растворению паров воды. Термогравиметрическим методом определены степени гидратации *X*_{*H*20} и рассчитаны энтальпии гидратации ΔH^0_{sudp} . Показано, что величины *X*_{*H*20} и $|\Delta H^0_{sudp}|$ зависят не только от концентрации вакансий кислорода, но также растут с увеличением такого параметра основности как эффективный заряд кислорода. Для фаз со слоистой структурой BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x} впервые показано, что степень гидратации превышает номинальную концентрацию вакансий кислорода и обусловлена возможностью внедрения воды в солеподобный слой.

3) Проведено исследование общей электропроводности при варьировании температуры, парциального давления кислорода и паров воды. Проведена общей проводимости на составляющие дифференциация И рассчитана протонов. Установлено, $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0.5x}$ подвижность ЧТО для подвижность не меняется с ростом x. При этом для $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0.5x}$ с ростом х подвижность протонов снижается, что можно связать с уменьшением свободного объема элементарной ячейки.

4) Впервые обнаружена протонная проводимость ($\sigma \sim 1.10^{-4}$ Ом⁻¹·см⁻¹ при 500 °С и $P_{H_2O}=2.10^{-2}$ бар) в фазах BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x} (x=0; 0,1 и 0,2) со слоистой структурой Раддлесдена-Поппера.

5) Проведена оценка химической устойчивости к CO₂. Показано, что введение лантана в подрешетку ЩЗМ приводит к увеличению устойчивости к CO₂ фаз на основе Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁, вследствие меньшей основности La₂O₃ по сравнению с щелочноземельными оксидами. Этой причиной также обусловлена более высокая устойчивость к CO₂ фаз на основе La₆WO₁₂ по сравнению с Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁ и BaLaInO₄. Для слоистых фаз BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x} наблюдается замедленная кинетика взаимодействия с содержащимся в воздухе CO₂ (500 °C, $Pco_2 \approx 10^{-4}$ бар).

Список цитированной литературы

1. Демин, А.К. Термодинамика твердооксидного топливного элемента на электролите с протонной проводимостью / А.К. Демин // Сб. научнотехнических статей. «Твердооксидные топливные элементы». – Снежинск : Изд. РФЯЦ – ВНИИТФ, 2003. – С. 16–24.

2. Kawasaki, Y. Proton conduction and chemical stability of $(La_{0.5}Sr_{0.5})(Mg_{0.5+y}Nb_{0.5-y})O_{3-d} / Y$. Kawasaki, S. Okada, N. Ito [et al.] // Materials Research Bulletin. – 2009. – Vol. 44, N 2. – P. 457–461.

3. Animitsa, I. Proton and oxygen-ion conductivity of $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ / I. Animitsa, A. Neiman, N. Kochetova [et al.] // Solid State Ionics. – 2003. – Vol. 162–163. – P. 63–71.

4. Magraso, A. Complete structural model for lanthanum tungstate: a chemically stable high temperature proton conductor by means of intrinsic defects / A. Magraso, J. M. Polfus, C. Frontera [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Vol. 22, N 5. – P. 1762–1764.

5. Титов, Ю.О. Диэлектрические и электропроводные свойства соединений $A^{II}Ln_nB^{III}{}_nO_{3n+1}$ ($A^{II} = Sr$, Ba, Ln = La, Eu, $B^{III} = Sc$, In, n = 1, 2) со слоистой структурой / Ю.О. Титов, М.С. Слободяник, Р.М. Кузьмин [и др.] // Доклады Национальной Академии Наук Украины. – 2017. – №. 1. – С. 74–81.

6. Kreuer, K.D. Proton conducting alcaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications / K.D. Kreuer, St. Adams, W. Munch [et al.] // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 145, N 1–4. – P. 295–306.

7. Sammells, A. F. Perovskite material rational selection of advanced solid electrolytes for intermediate temperature fuel cells / A. F. Sammells, R. L. Cook, J. H. White [et al.] // Solid State Ionics. – 1992. – Vol. 52, N. 1–3. – P. 111–123.

8. Noirault, S. Water incorporation into the $(Ba_{1-x}La_x)_2In_2O_{5+x}$ ($0 \le x < 0.6$) system / S. Noirault, S. Celerier, O. Joubert // Solid State Ionics. - 2007. - Vol. 178, N 23-24. - P 1353-1359.

9. Kreuer, K.D. Water solubility, proton and oxygen diffusion in acceptor doped BaCeO₃: single crystal analysis / K.D. Kreuer, Th. Dippel, Yu. M. Baikov and J. Maier // Solid State Ionics. – 1996. – Vol. 86–88. – P. 613–620.

10. Тарасова, Н.А. Влияние анионного допирования на подвижность ионных носителей заряда в твердых растворах на основе Ba₂In₂O₅ /H.A. Тарасова, И.Е. Анимица // Электрохимия. – 2013. – Т. 49, № 7. – С. 780–785.

11. Горелов, В.П. Ионная, протонная и кислородная проводимости в системе $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\alpha}$ (x = 0.02-0.15) во влажном воздухе / В. П. Горелов, В. Б. Балакирева, А.В. Кузьмин // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 8. – С. 948–953.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК РФ:

1. Корона, Д.В. Влияние влажности на проводимость фазы Ва₄Ca₂Nb₂O₁₁ и твердых растворов на ее основе / Д.В. Корона, А.Я. Нейман, И.Е. Анимица, А.Р. Шарафутдинов // Электрохимия. – 2009 – Т. 45, №5. – С. 622–628 (0,44 п.л./0,11 п.л.) Scopus.

2. Корона, Д.В. Проводимость и гидратация лантан-замещенных ниобатов бария кальция Ва_{4-х}La_xCa₂Nb₂O_{11+0,5x} (x=0,5; 1;1,5) / Д.В. Корона, А.Я. Нейман // Электрохимия. – 2011. – Т. 47, № 6. – С. 787–797. (0,68 п.л./0,34 п.л.) Scopus.

3. Корона, Д.В. Влияние гидратации на проводимость фаз Ва₄La_xCa_{2-x}Nb₂O_{11+0,5x} (x=0,5; 1; 1,5; 2) / Д.В. Корона, И.М. Кутиков, А.Я. Нейман // Электрохимия. – 2013. – Т. 49, №12. – С. 1305–1315. (0,69 п.л./0,23 п.л.) Scopus.

4. Партин, Г.С. Электропроводность и гидратация флюоритоподобных фаз La_{6-x}WO_{12-1.5x} (x=0.4; 0.6; 0.8; 1) / Г.С. Партин, Д.В. Корона, А.Я. Нейман, К.Г. Белова. // Электрохимия. – 2015. – Т. 51, № 5. – С. 444–454. (0,68 п.л./0,17 п.л.) Scopus.

5. Корона, Д.В. Гидратация и протонный перенос в фазах со слоистой структурой ВаСа_{*x*}La_{1-*x*}InO_{4-0,5*x*} (*x*=0,1 и 0,2) / Д.В. Корона, А.В. Обрубова, А.О. Козлюк, И.Е. Анимица // Журнал Физической Химии. – 2018. – Т. 92, № 9. – С. 1439–1444. (0,38 п.л./0,09 п.л.) Scopus.

6. Корона, Д.В. Химическая устойчивость протонных проводников на основе Ва₄Ca₂Nb₂O₁₁ и La₆WO₁₂ к CO₂ / Д.В.Корона, Г.С. Партин, И.Е. Анимица, А.Р. Шарафутдинов // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология.» – 2018. – № 10–12 (258–260). – С. 43–59. (1,0 п.л./0,25 п.л.) СА(рt).

Другие публикации:

7. Корона, Д.В. Зависимость проводимости от влажности для $Ba_{4-x}Ca_{2+x}Nb_2O_{11}$ (x= -0,4; 0; 0,6) / Д.В. Корона, А.Я. Нейман, И.Е. Анимица, А.Р. Шарафутдинов //

9-ое Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». – Труды совещания. – Черноголовка, 2008. – С. 165. (0,04 п.л./0,01 п.л.).

8. Корона, Д.В. Проводимость и гидратация лантан-замещенных ниобатов бария кальция Ва_{4-х}La_xCa₂Nb₂O_{11+0,5x} (x=0,5; 1; 1,5) / Д.В. Корона, А.Я. Нейман // 10-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». – Труды совещания. – Черноголовка, 2010. – С. 151. (0,06 п.л./0,03 п.л.).

9. Кутиков, И.М. Суммарные ионные и протонные числа переноса Ва_{4-х}La_xCa₂Nb₂O_{11+0,5x} / И.М. Кутиков, В.В. Попова, Д.В. Корона // XXI Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Тезисы докладов. – Екатеринбург, 2011. – С. 350. (0,04 п.л./0,01 п.л.)

10. Корона, Д.В. Гидратация и проводимость Ba₄La_xCa_{2-x}Nb₂O_{11+0,5x} (x=0,5; 1; 1,5; 2)» / Д.В. Корона, И.М. Кутиков, А.Я. Нейман // Всероссийская научная конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы». – Тезисы докладов. – Екатеринбург, 2012. – С. 103. (0,04 п.л./0,01 п.л.)

11. Партин, Г.С. Синтез и электропроводность La_{28-x}W_{4+x}O_{54+3/2x}[V₀]_{2-3/2x} (x=0,85; 1,01; 1,17; 1,33) / Г.С. Партин, Д.В. Корона, А.Я. Нейман // XVI Российская конференция (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». – Материалы докладов. – Екатеринбург, 2013. – Т. 2. – С. 165. (0,04 п.л./0,01 п.л.)

12. Партин, Г.С. Синтез и электропроводность сложных оксидов состава La_{28-x}W_{4+x}O_{54+3/2x}[V₀]_{2-3/2x} (x=0,85; 1,01; 1,17; 1,33) / Г.С. Партин, Д.В. Корона, А.Я. Нейман // XXIII Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Тезисы докладов. – Екатеринбург, 2013. – С. 339. (0,04 п.л./0,01 п.л.)

13. Анимица, И.Е. Протонная проводимость в сложных оксидах со структурой Раддлесдена-Поппера BaLa_{0.9}Ca_{0.1}InO_{3.95} и BaSr_{0.2}Nd_{0.9}In_{0.9}O_{3.9} / И.Е. Анимица, Д.В. Корона, Г.С. Партин // Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике «физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». – Сборник докладов. – Екатеринбург, 2017. – С. 84–85. (0,06 п.л./0,02 п.л.)

14. Korona, D.V. Proton conductivity of $BaCa_xLa_{1-x}InO_{4-0,5x}$ (x=0; 0.1; 0.2) / D.V. Korona, A.V. Obrubova, A.O. Kozlyuk, I.E. Animitsa // XVI International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry. – Book of abstracts. – Ekaterinburg, Russia, 2018. – P.151. (0,04 п.л./0,01 п.л.)

15. Корона, Д.В. Протонная проводимость фаз со слоистой структурой ВаLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x} (x=0; 0,1; 0,2) / Д.В. Корона, Н.А. Тарасова, А.В. Обрубова, И.Е. Анимица // 14-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». – Труды совещания. – Черноголовка, 2018. – С. 80. (0,04 п.л./0,01 п.л.)