

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

На правах рукописи

Ф.Кор

Корона Даниил Валентинович

Транспортные и термические свойства протонных проводников

$\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$, $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$,

$\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ и $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}$

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

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

Екатеринбург – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1 Классификация твердых протонных электролитов	11
1.1.1 Классификация твердых протонных электролитов по формам и состоянию водород-кислородных групп и рабочим температурам	11
1.1.2 Кислотно-основная классификация твердых протонных электролитов	13
1.2 Особенности механизма переноса протона	14
1.3 Высокотемпературная протонная проводимость в кислород-дефицитных перовскитах.....	17
1.3.1 Общая характеристика.....	17
1.3.2 Энтальпия гидратации ВТПП.....	19
1.3.3 Параметры для оценки влияния состава и структуры на протонную проводимость ВТПП	23
1.4 Проблема низкой химической стабильности ВТПП.....	27
1.4.1 Химическая устойчивость к CO_2 протонных проводников на основе BaCeO_3	28
1.4.2 Химическая устойчивость к CO_2 твердых растворов на основе BaCeO_3 - BaZrO_3	29
1.4.3 Химическая устойчивость к CO_2 протонных проводников на основе BaZrO_3	33
1.5 Перовскитоподобные и флюоритоподобные фазы со структурными вакансиями в кислородной подрешетке.....	39
1.5.1. Структура и транспортные свойства $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}[\text{VO}]_1$	39
1.5.2. Структура и свойства фаз $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$	43
1.6 Структура и свойства слоистой фазы BaLaInO_4	47
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ	49
Глава 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ.....	52
2.1 Синтез образцов.....	52
2.2 Рентгенофазовый анализ.....	53

2.3 Получение керамических образцов для исследования.....	53
2.4 Измерение электропроводности.....	56
2.5 Метод электрохимического импеданса.....	57
2.6 Система задания парциального давления кислорода и паров воды.....	58
2.7 Измерение чисел переноса методом ЭДС.....	61
2.8 Термогравиметрические исследования.....	62
2.9 Метод расчета эффективного заряда кислорода как параметра кислотности/основности простых и сложных оксидов.....	62
2.9.1 Связь эффективного заряда атомов в соединениях с соответствующими константами кислотности.....	63
2.9.2 Расчет эффективного заряда кислорода как параметра кислотно-основных свойств оксидов.....	66
2.10 Метод расчета константы и энтальпии гидратации.....	71
2.11 Метод расчета протонной проводимости.....	73
2.11.1 Зависимости концентраций точечных дефектов от P_{O_2} и P_{H_2O}	73
2.11.2 Расчет протонной проводимости.....	74
Глава 3 РЕНТГЕНОФАЗОВАЯ АТТЕСТАЦИЯ.....	76
3.1 Твердые растворы $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$ и $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5x}$.....	76
3.2 Фазы состава $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$.....	78
Глава 4 ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	81
4.1 Твердые растворы $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$ и $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5x}$.....	81
4.2. Гидратация $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$.....	85
4.3 Расчет энтальпии гидратации.....	87
Глава 5 ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА.....	95
5.1 Твердые растворы $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$ и $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5x}$.....	95
5.1.1 Температурные зависимости общей проводимости.....	95
5.1.2 Зависимости проводимости от P_{O_2} и анализ концентрационных зависимостей кислород-ионной проводимости.....	98
5.1.3 Ионные числа переноса.....	102
5.1.4 Протонные числа переноса и протонная проводимость (подвижность).....	103

5.1.5 Зависимость проводимости от P_{H_2O} и анализ процессов дефектообразования	108
5.2 Твердый раствор $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$	111
5.2.1 Зависимость электропроводности от температуры.....	111
5.2.2 Зависимости проводимости от P_{O_2} $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$	113
5.2.3 Протонная проводимость и подвижность протонов u_H	115
Глава 6 ГИДРАТАЦИЯ, ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ФАЗ	
$BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x}$ ($x=0$; 0,1 и 0,2).....	117
6.1 Рентгенофазовая аттестация Ca^{2+}-допированных фаз на основе $BaLaInO_4$	117
6.2 Процессы гидратации и термические свойства	120
6.3 Температурные зависимости электропроводности и чисел переноса.....	123
Глава 7 ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ К УГЛЕКИСЛОМУ ГАЗУ	127
7.1 Термогравиметрическая оценка химической устойчивости ВТПП к CO_2.	127
7.2 Сравнение долговременной стабильности электропроводности	136
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	141
Список условных обозначений	147
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	148

ВВЕДЕНИЕ

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 [1]. Кроме того, отсутствие высокотемпературных процессов деградации керамических компонентов ТОТЭ способствует увеличению срока службы топливного элемента.

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 $A^{2+}B^{4+}O_3$ и ее аналогов. Поэтому, с одной стороны, в настоящее время продолжает оставаться актуальным поиск и исследование новых фаз, не содержащих в составе химической формулы щелочноземельного металла (alkali-earth-metal-free proton conductors [2]), а с другой – получение системных знаний о взаимосвязи между величиной протонной проводимости, химической устойчивостью и кристаллохимическими особенностями 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 $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}[VO]_1$ (8,33% структурных вакансий кислорода) со структурой двойного перовскита способен инкорпорировать большие концентрации протонных дефектов (1 моль H_2O на формульную единицу) и проявлять значимые величины протонной проводимости в области средних температур ($\sigma \sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 400°C и $P_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-2}$ бар) [3, 4]. Благодаря высокой толерантности

структуры перовскита и наличие вакансий кислорода в $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ существует возможность замещения щелочноземельных компонентов Ba^{2+} и Ca^{2+} на La^{3+} с образованием твердых растворов $\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$, 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 формирование протонной проводимости и химическую устойчивость. В то же время, для сравнительной оценки химического взаимодействия с CO_2 и парами H_2O интересны флюоритоподобные фазы $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}$ [5, 6], 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 Раддлсдена–Поппера состава BaLaInO_4 [7, 8]. Акцепторно-допированные фазы состава $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ как протонные проводники ранее не были изучены.

Набор объектов исследования позволяет комплексно изучить влияние на протонную проводимость и сопряженные свойства (гидратацию, химическую устойчивость) таких основных факторов как: 1) *содержание вакансий кислорода*, 2) *кислотность/основность фазы (эффективный заряд кислорода [9])* – химический фактор, 3) *свободный объем элементарной ячейки [10]* – 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. Таким образом, исследование транспортных свойств 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 (транспортные характеристики, гидратация, химическая устойчивость) сложнооксидных фаз $\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$, $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$, $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$, $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}$ и установление закономерностей влияния состава и особенностей структуры на свойства ВТПП.

В связи с этим были поставлены следующие основные задачи:

1) синтез твердых растворов $\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ ($0 \leq x \leq 2$), $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ ($0 \leq x \leq 0,2$), $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}$ ($0,85 \leq x \leq 1,01$); 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 CO_2 , установление влияния состава и типа структуры;

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

Научная новизна работы и теоретическая значимость:

1) Впервые синтезированы твердые растворы $\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ ($0 \leq x \leq 2$), $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ ($0 \leq x \leq 0,2$). Показано, что параметры элементарной ячейки зависят не только от радиусов замещающих атомов, но также от размеров иона кислорода и вакансии кислорода [11].

2) Впервые исследованы процессы гидратации $\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$, $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ и $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$, 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 гидратации для твердых растворов $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ и $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$.

4) Впервые исследованы транспортные свойства – проводимость и числа переноса твердых растворов $\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$, $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ и $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$. 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 CO_2 . Показано, что введение лантана в подрешетку ЩЗМ приводит к увеличению устойчивости к CO_2 фаз на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ вследствие меньшей основности La_2O_3 по сравнению с щелочноземельными оксидами. Для слоистых фаз $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ наблюдается замедленная кинетика взаимодействия с содержащимся в воздухе CO_2 ($500\text{ }^\circ\text{C}$ и $P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-4}$ бар).

Практическая значимость

1) Замещение ЩЗМ на лантан может использоваться для повышения химической устойчивости фаз. Замедленное взаимодействие с CO_2 в воздухе (30 суток, $P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-4}$ бар) и значимая величина протонной проводимости фазы $\text{BaLa}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{InO}_{3,9}$ ($\sigma \sim 1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $500\text{ }^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ бар, близкая к допированным фазам на основе LaScO_3 , LaNbO_4 , BaLaGaO_4 [12]) 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.

Методология и методы исследования

Для исследования физико-химических свойств синтезированных фаз использованы современные методы исследования и приборы высокой точности. Параметры элементарной ячейки определены методом рентгеновской дифракции (уточнение параметров ячейки проводилось с помощью пакета программ Fullprof-

2011); термические свойства и гидратация исследованы методом термогравиметрического анализа и дифференциальной 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 $\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$.
- 2) Результаты исследования гидратации $\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ ($0 \leq x \leq 2$), $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ ($0 \leq x \leq 0,2$).
- 3) Результаты исследования транспортных свойств $\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ ($0 \leq x \leq 2$), $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ ($0 \leq x \leq 0,2$).
- 4) Результаты расчетов эффективного заряда кислорода, свободного объема элементарной ячейки, энтальпии гидратации.
- 5) Результаты оценки химической устойчивости к CO_2 .

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

Достоверность результатов обеспечена использованием 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-ом 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 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, заключения и списка литературы. Работа содержит 163 страницы, 21 таблицу, 68 рисунков и список литературы из 144 наименований.

Глава 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Классификация твердых протонных электролитов

Протонные проводники — это электролиты, в которых положительно заряженные частицы, содержащие водород (протоны H^+ , H_3O^+ , NH_4^+) являются носителями тока и разряжаются с выделением водорода на катоде при электролизе [13]. Электролиты, содержащие OH^- , также относятся к протонным проводникам, перенос заряда может осуществляться как путем перескоков протонов H^+ , так и OH^- . Причем, механизм транспорта для такой фазы может меняться в зависимости от условий. Существуют различные классификации твердых протонных электролитов [14], например, на основе механизмов протонного транспорта, по методам синтеза, по рабочим температурам и т.д.

1.1.1 Классификация твердых протонных электролитов по формам и состоянию протонсодержащих групп и рабочим температурам

Общепринятым является разделение материалов согласно их составу и содержанию воды и протонов, то есть протонсодержащих групп Н-О [15]. Первый тип протонных электролитов — это материалы, содержащие жидкие или жидкоподобные области, или слои воды, то есть в них присутствует прочно удерживаемая вода, поэтому они являются двухфазными системами [15]. Примерами таких материалов могут служить полимерные мембраны, чтобы обеспечить жидкоподобную систему $H_2O-H_3O^+$, необходимую для протонного транспорта, эти мембраны должны быть гидратированы. Примером полимерной мембраны может служить «Нафион»



Схожими свойствами также обладают фосфонаты $-RP(O)(OR_1)_n(OH)_{2-n}$.

Второй тип протонных электролитов – это материалы, содержащие кристаллографически связанные протонсодержащие группы Н-О [14, 15]. Эта группа охватывает органические и неорганические гидраты (анионы кислорода связаны с двумя или тремя протонами), а также кислоты, кислые соли и гидроксиды (на один анион приходится один протон). Для появления проводимости в чистых гидратах, кислотах и гидроксидах необходимо образование дефектов. Дефекты могут образовываться посредством термического внутреннего разупорядочения или при допировании. Примерами здесь могут служить KH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KHSO_4 [14]. Такие материалы зачастую являются неустойчивыми (теряют воду) даже при температурах ниже 100 °С во влажной атмосфере. Большинство кристаллических гидратов дегидратируются при температуре ниже 200 °С. Лишь некоторые твердые кислоты стабильны при температуре выше 200 °С, а некоторые гидроксиды стабильны при температуре несколько сотен градусов [14].

В зависимости от рабочих температур, в которых наблюдается максимальная для данного проводника протонная проводимость, выделяют твердофазные протонные электролиты низко- (25–150 °С), средне- (150–300 °С) и высокотемпературные (400–800 °С) [17] (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Классификация твердых протонных электролитов по состоянию протонсодержащих групп Н-О и рабочей температуре

	Н ₂ О как фаза и Н-О в структуре	Н ₂ О и Н-О группы в структуре	Примесные Н-О группы из атмосферы
Низкотемператур- ные (25–150 °С)	Полимерные кислоты	Гидраты гетерополикислот	
Среднетемператур ные (150–300 °С)		Кислые соли, гидроксиды	
Высокотемператур ные (400–800 °С)			Простые и сложные оксиды

Третий тип протонных электролитов – это сложные оксиды, изначально не содержащие в составе протоны, но способные к образованию примесных протонсодержащих точечных дефектов. Сложные оксиды являются также примером высокотемпературных протонных проводников (ВТПП). В зависимости от природы оксида водород или пары воды могут растворяться в его кристалле. Образующиеся водородные или протонсодержащие дефекты определяют возникновение протонной проводимости [17].

Если рассматривать материалы, обладающие высокой протонной проводимостью при низких температурах, то видно, что подавляющее большинство их относятся к гидратам кислот, кислых солей или оксидов с выраженными кислотными свойствами. Максимальную проводимость при комнатной температуре ($\approx 0,1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) проявляют высоководные гидраты гетерополикислот (например, $\text{H}_3\text{PMe}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) и «Нафион» [13-16].

1.1.2 Кисотно-основная классификация твердых протонных электролитов

Протонная проводимость или перенос водородсодержащих ионов под действием электрического поля – это явление, известное в первую очередь для водных растворов кислот и оснований.

Изучаемые в настоящее время твердые протонные проводники, наоборот, представляют собой продукты диссоциативного поглощения (внедрения) воды (твердые растворы, кристаллогидраты, соединения включения) твердыми кислотами и основаниями. Можно использовать льюисовское определение: кислоты – акцепторы электронной плотности, а основания – доноры электронной плотности [18]. Реакции, в которых происходит перенос протона (от кислоты к основанию) к атому с высокой электронной плотностью, являются кислотно-основными. Очевидно, что кислотно-основная функция протонпроводящей

матрицы является одним из основных параметров определяющих протонную проводимость.

С позиции кислотно-основных свойств можно расширить классификацию твердофазных протонных проводников (**таблица 1.2**). В *кислотных* протонных проводниках осуществляется кислотно-основное взаимодействие между кислотой и H_2O как основанием, а в *основных* – с H_2O в качестве кислоты. В амфотерных протонных проводниках осуществляется кислотно-основное взаимодействие между основанием и кислотой с H_2O в качестве посредника.

Таблица 1.2 – Примеры кислотно-основной классификации твердофазных протонных проводников

Температурный интервал	Основные	Амфотерные	Кислотные
Низкотемпературные (25–150 °C)		Композит хитозан +гетерополикислота, [20]	Nafion
Среднетемпературные (150–300 °C)	KOH, [19]		RbHSO ₄ , CsH ₂ PO ₄ , [15]
Высокотемпературные (400–800 °C)	BaCe _{1-x} Y _x O _{3-y}	Li ₂ SO ₄ , [21]	TiP ₂ O ₇ , [22]

1.2 Особенности механизма переноса протона

Протонная проводимость занимает особое положение между ионной и электронной проводимостью. С одной стороны, протон является самым легким катионом, в четыре раза легче лития, но с массой на три порядка больше электрона, а с другой стороны – элементарной частицей с радиусом на несколько порядков меньшим, чем у других катионов, так что для протона (как и электрона) возможен безбарьерный перенос – туннелирование. В частности, отличие протона

от других катионов заключается в способности образовывать водородную связь (между двумя атомами электроотрицательного элемента).

В различных обзорных источниках [13-17, 22] в основном рассматриваются три механизма переноса протона в электрическом поле: экипажный, эстафетный и механизм Гротгуса (кооперативный эстафетный). Для эстафетного механизма и гротгусовского механизма наблюдается изотопный эффект при замене водорода на дейтерий, а для экипажного механизма он отсутствует.

1) В экипажном механизме протон переносится вместе с кислородом в виде OH^- , H_3O^+ , NH_4^+ . При этом, в обратном направлении под действием градиента концентрации должны двигаться нейтральные носители (H_2O) [14]. Перенос по экипажному механизму рассматривается, в основном, для солей аммония NH_4^+ .

2) Эстафетный механизм включает две стадии: а) активационный прыжок вдоль линии водородной связи от одной к другой водородсодержащей группировке (например, HSO_4^-) и б) переориентация водородсодержащей группировки [15]. Примером эстафетного механизма может служить перенос протона в гидратах кислых сульфатов трехвалентных металлов $\text{HM}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Al, Ga, In, Tl, Ti, V, Mn, Fe}$). Данный механизм реализуется, как правило, для класса низкотемпературных протонных проводников – НТПП (гидраты кислот, кислые соли) [15].

3) Механизм Гротгуса сходен с эстафетным механизмом, только вместо водородсодержащих анионов (HSO_4^-) в процессе участвуют OH^- , H_2O , H_3O^+ , что увеличивает возможность кооперативного переноса [23].

Можно привести примеры того, что перенос протона даже в относительно простых объектах является комбинацией различных механизмов. Так, например, в разбавленных водных растворах кислот и оснований преобладает перенос по Гротгусу (что объясняет более высокую подвижность H_3O^+ и OH^- по сравнению с другими ионами), а в концентрированных водных растворах кислот перенос заряда происходит по экипажному механизму [18]. Изменение механизма миграции проявляется в том, что в разбавленных растворах ($\text{C} < 1$ моль/л) H^+ и OH^- при своем движении практически не переносят молекулы воды, но при

увеличении концентрации кислот (оснований) доля H^+ , перемещающихся эстафетным механизмом, уменьшается и возрастает вклад переноса заряда непосредственно ионами H_3O^+ или OH^- [18].

Также известно [24], что высокотемпературная протонная проводимость в оксидах – это результат термически активированных прыжков протона с одного иона кислорода на другой, ближайший в кристаллической решетке (механизм Гротгуса). Однако при низких температурах может доминировать перенос протона посредством туннелирования [25] (безактивационный перенос сквозь энергетический барьер), скорость которого практически не зависит от температуры. Кроме того, в литературе [24] утверждается, что при высоких температурах экипажный механизм может преобладать над механизмом Гротгуса, то есть гидроксильные группы мигрируют по вакансиям кислорода. Подвижность протонов также часто обсуждается в терминах теории малого ионного полярона, при этом предполагается, что при высоких температурах прыжки протонов вдоль связи О-Н-О активированы фононами [26], то есть прыжкам способствует обмен энергией с окружающей решеткой.

В работе [27] также отмечено, что энергия активации протона для оксидных фаз обычно составляет около двух третей энергии активации для миграции кислорода. Это указывает на зависимость миграции протонов от колебаний подрешетки кислорода. Протон может совершить прыжок или туннелирование, когда ион кислорода, на котором он локализован, проделал большую часть пути (две трети высоты активационного барьера). Энергия активации протонного переноса составляет выше 1 эВ в плотноупакованных структурах типа Al_2O_3 , около 0,7–1 эВ для редкоземельных оксидов Ln_2O_3 и примерно 0,5 эВ для ВТПП перовскитов [27]. Таким образом, протонная проводимость определяется особенностями структуры, это описывается в литературе как влияние параметра свободного объема элементарной ячейки [10, 28] (характеризующего плотность упаковки структуры) на энергию активации [28] и, значит, на подвижность протонов.

1.3 Высокотемпературная протонная проводимость в кислород-дефицитных перовскитах

1.3.1 Общая характеристика

Значительный интерес к транспорту протонов в твердых телах возник с момента открытия проводимости льда в Японии более ста лет назад. Для высокотемпературного переноса протонов такой точкой отсчета являются работы Ивахары [29, 30] с сотрудниками, которые в 1981 впервые показали, что многие допированные перовскиты, описываемые общей формулой $AR_xB_{1-x}O_{3-\delta}$, (где $A = \text{Ba, Sr, Ca}$; $B = \text{Ce, Zr, Th}$; $R = \text{Y, Yb, Gd, Sm, La}$ и другие редкоземельные элементы), являются высокотемпературными протонными проводниками (ВТПП) в атмосферах, содержащих воду или водород.

Благодаря наличию вакансий кислорода, оксидные фазы при высоком давлении паров воды, способны инкорпорировать воду в решетку с образованием протонных дефектов, растворенных в кристалле, при этом они приобретают протонную проводимость [13]:



Поскольку, согласно уравнению (1.1), концентрация протонных дефектов будет задаваться концентрацией вакансий кислорода, то в исследованиях высокотемпературной протонной проводимости акцент делался на установление зависимости между этими двумя параметрами.

Следующим этапом в развитии представлений о высокотемпературной протонной проводимости является исследование двойных перовскитов. Среди оксидов с перовскитоподобной структурой можно выделить: простые ABO_3 и двойные (например, 1:1 и 1:2) с общей формулой $A_2B'B''O_6$ и $A_3B'B''_2O_9$. В двойных перовскитах типа $AB'_{1/3}B''_{2/3}O_3 \equiv A_3B'B''_2O_9$ вакансии кислорода могут быть созданы при варьировании соотношения катионов в В-подрешетке B'/B'' . Так, вакансии кислорода могут быть созданы в $Ba_3CaNb_2O_9$ при замещении Nb^{+5}

на Ca^{+2} с образованием твердого раствора $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1+x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{9-\delta}$, например, $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{(9-\delta)}$ (BCN18) [31, 32]. Такие перовскитоподобные ВТПП являются промежуточными по содержанию вакансий кислорода между перовскитом ABO_3 и браунмиллеритом $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$.

Сравнительно небольшое количество вакансий кислорода содержат акцепторно-допированные твердые растворы на базе цератов и цирконатов бария, процентное содержание вакансий кислорода составляет от 1,67% для $\text{BaZr}_{0,9}(\text{Y}_{0,1})\text{O}_{2,95}[\text{VO}]_{0,05}$ до 3,3% вакансий для $\text{BaZr}_{0,8}(\text{Y}_{0,2})\text{O}_{2,9}[\text{VO}]_{0,1}$. Структурно разупорядоченные фазы могут иметь более значительную концентрацию вакансий кислорода, например, ниобат бария-кальция $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}[\text{VO}]_1 \equiv \text{Ba}(\text{Ca}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_{2,75}[\text{VO}]_{0,25}$ (8,33% вакансий кислорода). Наиболее значимые концентрации вакансий кислорода реализуются для браунмиллерита $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5[\text{VO}]_1$, содержание структурных вакансий кислорода – 16,7%.

В настоящее время имеется большое число публикаций по обнаружению протонной проводимости в различных сложных оксидах типа перовскита (ABO_3) и браунмиллерита ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$), (где $\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ln}$ и $\text{B}=\text{Ce}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{In}, \text{Sc}$). К ним относятся, например, цераты [33, 34, 35-40] и цирконаты [9, 41-44], ниобаты и танталаты [45-55], индаты [56-65] и скандаты [66-68].

Достаточно высокое содержание вакансий кислорода в структуре браунмиллерита (16,7%) позволяет модифицировать его свойства путем не акцепторного, а наоборот, донорного допирования. С целью стабилизации высокотемпературной статистически разупорядоченной кубической фазы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5[\text{VO}]_1$ с высокой кислород-ионной проводимостью, концентрацию вакансий кислорода уменьшают путем допирования как в В-подрешетке [61-63], так и в А-подрешетке [10, 64, 65].

Что касается простых оксидов, известно [69], что стабилизированный оксид циркония $\text{Zr}_{0,91}(\text{Y}_{0,09})\text{O}_{2,955}[\text{VO}]_{0,045}$ при высокой температуре во влажной атмосфере способен поглощать до 10^{-4} моль воды на моль оксида, что также

приводит к незначительному вкладу протонов в общую проводимость (число переноса $t(H) \approx 10^{-4}$).

Таким образом, наличие вакансий кислорода является необходимым, но недостаточным условием для поглощения паров воды и установления высокой концентрации протонных дефектов при доминировании протонного переноса (числа переноса $t(H) \approx 1$). Для гидратации при высокой температуре необходимо высокое сродство к воде, мерой которого может служить энтальпия гидратации.

1.3.2 Энтальпия гидратации ВТПП

Сложнооксидные фазы изначально не содержат протонных носителей заряда, которые появляются в процессе диссоциативного поглощения (растворения) паров воды, поэтому большое значение имеет величина энтальпии гидратации. Значительная отрицательная величина энтальпии гидратации позволяет предполагать поглощение воды оксидной фазой при высокой температуре и появление значимых концентраций протонных дефектов – носителей заряда.

Наиболее распространен расчет энтальпии гидратации из данных термогравиметрии [9, 35, 65, 70–72], реже проводятся квантово-химические расчеты (с помощью теории плотности функционала [73, 74]) или прямые калориметрические измерения [75, 76].

Литературные данные по энтальпии гидратации приведены в **таблице 1.3**. Видно, что измеренные методом калориметрии экспериментальные значения энтальпии гидратации ΔH^0 в основном подтверждают расчетные данные.

Таблица 1.3 – Сравнение расчетных и экспериментальных энтальпий гидратации ВТПП

Состав фазы	Расчетная ΔH^0 , кДж/моль	Расчетная ΔS^0 , Дж/(моль·К)	По данным калориметрии ΔH^0 , кДж/моль
BaCeO ₃	-122 [73]	-171 [73]	
Ba(Ce _{0,9} Y _{0,1})O _{3-δ}	-172 [35], -162 [73]	-158 [35], -167 [73]	-170±6 [76]
Ba(Ce _{0,9} Y _{0,1})O _{3-δ}	-135±8 [72]	-141±7 [72]	
Ba(Ce _{0,9} Sc _{0,1})O _{3-δ}	-139±9 [72]	-141±8 [72]	
Ba(Ce _{0,9} In _{0,1})O _{3-δ}	-96±4 [72]	-129±4 [72]	
Ba(Ce _{0,9} Gd _{0,1})O _{3-δ}	-133±9 [72]	-141±8 [72]	
BaZrO ₃	-65 [73], -74 [74]	-84 [73], -110 [74]	
BaZr _{0,98} Y _{0,02} O _{3-δ}	-81 [9]	-94 [9]	
BaZr _{0,9} Y _{0,1} O _{3-δ}	-80 [9], -65 [74]	-89 [9], -150 [74]	-81±4 [76]
BaZr _{0,8} Y _{0,02} O _{3-δ}	-93 [9]	-103 [9]	
BaZr _{0,9} Sc _{0,1} O _{3-δ}	-119 [9], -86 [74]	-125 [9], -119 [74]	
BaZr _{0,9} In _{0,1} O _{3-δ}	-67 [9], -54 [74]	-90 [9], -131 [74]	
BaZr _{0,9} Gd _{0,1} O _{3-δ}	-66 [9], -58 [74]	-86 [9], -140 [74]	
BaSnO ₃	-60 [73]	-109 [73]	
BaSn _{0,87} Y _{0,13} O _{3-δ}	-59 [73]	-97 [73]	
BaSn _{0,95} Y _{0,05} O _{3-δ}	-46 [73]	-95 [73]	
BaIn _{0,5} Sn _{0,5} O _{2,75}	-73±10 [70]	-118±13 [70]	
Ba ₂ YSnO _{5,5}	-102 [71]	-93 [71]	
SrZrO ₃	-97 [73]	-141 [73]	
SrZr _{0,95} Yb _{0,05} O _{3-δ}	-106 [73]	-127 [73]	
Ba ₄ Ca ₂ Nb ₂ O ₁₁	-94±10 [75]	-154±15 [75]	-108±14 [75]
Ba ₂ In ₂ O ₅	87 [56]		
Ba _{0,5} La _{0,5} In ₂ O _{5,5}	-57 [65]	-112 [65]	

В литературе рассматривается взаимосвязь энтальпии гидратации ВТПП с различными факторами: 1) основностью оксида и эффективным зарядом кислорода (basicity of the lattice oxygen, basicity of oxides) [9], 2) разностью электроотрицательностей катионов в А- и В-позициях для перовскитов (ABO_3) [27, 71], 3) искажением симметрии и фактором толерантности Гольдшмидта [73]. Эти факторы позволяют объяснить существенное различие энтальпий гидратации при значительном изменении состава и структуры (например, для BaCeO_3 и BaSnO_3 $\Delta H^0 \approx -122$ и -60 кДж/моль, соответственно). При этом пока существует неоднозначность в оценке влияния допанта на величину энтальпии гидратации. Влияние природы допанта приводит к существенному изменению значений ΔH^0 при незначительном изменении состава и структуры (например, для $\text{BaZr}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaZr}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ по одним данным $\Delta H^0 \approx -122$ и -66 кДж/моль [9], по другим расчетным данным $\Delta H^0 \approx -86$ и -58 кДж/моль [74]). Недавние исследования в работе [72] показали, что наибольшее влияние на величину энтальпии гидратации оказывает электроотрицательность допанта (а также эффективный заряд кислорода) и в меньшей степени радиус допанта. Например, более высокая электроотрицательность In (≈ 2 по сравнению с $\approx 1,3$ для Y) приводит к ассоциации дефектов и к сниженной энтальпии гидратации $\text{BaCe}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ до $\Delta H^0 \approx -96$ кДж/моль [72] относительно $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\Delta H^0 \approx -135$ кДж/моль [72]). Следует отметить, что на данное время существует расхождение между энтальпиями (и энтропиями) гидратации, определенными из термогравиметрии и полученными квантовохимическими расчетами, однако по мере уточнения измерений и расчетов расхождение снижается.

Изменение энтропии ΔS^0 гидратации ВТПП примерно должно соответствовать переходу 1 моль воды из газа в конденсированное состояние [27], что соответствует -120 Дж/(моль·К). Однако расчетные (из данных ТГ и квантовохимические) величины ΔS^0 лежат в достаточно широком диапазоне (-84 – -171 Дж/(моль·К)) (таблица 1.3). Требуются дальнейшие исследования для снижения расхождения между измеренными и квантовохимически

рассчитанными ΔS^0 (например, для $\text{BaZr}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ -86 [9] и -140 [74] Дж/(моль·К)).

Для установления влияния состава и структуры на способность фазы к гидратации, в литературе использованы некоторые параметры, взаимосвязанные с энтальпией гидратации (как мерой сродства фазы к воде). Например, в литературе для объяснения величины энтальпии гидратации рассматривается влияние параметров состава фазы таких как: электроотрицательность [27, 72] и эффективный заряд [9, 72]. Влияние особенностей структуры на энтальпию гидратации выражается через следующие параметры: радиусы ионов [9, 72], фактор толерантности [27, 73], свободный объем элементарной ячейки [28]. Показано [27], что энтальпия гидратации более отрицательна (реакция более экзотермическая) в случае, когда снижается разность электроотрицательностей между А и В-позициями и снижается фактор толерантности Гольдшмита [73]. При этом также отмечено, что полученные зависимости характеризуются высокой погрешностью и нуждаются в дальнейшем уточнении [27].

Следует отметить, что подход, предложенный в [27] для оценки взаимосвязи энтальпии гидратации с электроотрицательностью, нуждается в дальнейшем развитии. Например, согласно термохимическим представлениям об электроотрицательности по Полингу [77], разность электроотрицательностей элементов пропорциональна энтальпии их взаимодействия. Если распространить данные представления также и на оксиды металлов, тогда энтальпия взаимодействия оксида с водой должна быть пропорциональна разности электроотрицательностей водорода и элемента.

Таким образом, химический состав фазы влияет на кислотно-основную реакцию, протекающую при взаимодействии воды с оксидом. В то же время, и структура фазы влияет на способность к гидратации, то есть, определяет возможность кристаллической решетки размещать OH^- или воду без энергетических затрат на изменение структуры. Поэтому требуются дальнейшие исследования для установления корреляции *химического* и *геометрического параметров* с энтальпией гидратации.

1.3.3 Параметры для оценки влияния состава и структуры на протонную проводимость ВТПП

В общем случае проводимость определяется концентрацией и подвижностью носителей и зависит от состава и структуры фазы. Влияние состава и структуры на исследуемое свойство (протонную проводимость) проявляется через ряд параметров.

Среди параметров, отвечающих за способность к протонному переносу, наряду с концентрацией вакансий кислорода, можно выделить еще два параметра, которые легко оценить, если известен точный состав и структура оксидной фазы:

1) эффективный заряд кислорода (в зарубежной литературе в качестве синонима используется понятие «oxygen basicity – кислородная основность» [9]) обусловлен электроотрицательностью атомов;

2) свободный (незанятый ионами) объем элементарной ячейки [10, 28, 78] обусловлен параметрами элементарной ячейки и величиной радиусов ионов.

Более отрицательный эффективный заряд на кислороде [9] для оксидов (как оснований Льюиса) задает более высокое сродство к воде, способность к гидратации и, значит, высокую концентрацию протонных дефектов. Повышение свободного объема способствует увеличению подвижности ионов кислорода [10, 28], при этом также можно ожидать увеличение протонной подвижности, связанной с динамикой кислородной подрешетки [27]. Хотя в литературе [28] параметр свободного объема элементарной ячейки предложен только для сопоставления фаз со структурой перовскита, если отнести данный параметр к числу атомов кислорода в элементарной ячейке, то можно сравнивать фазы с различным типом структуры.

Рассмотрим взаимосвязь кислотно-основных свойств с элементным составом фазы и зависящей от элементного состава характеристикой ковалентной полярной связи – эффективным зарядом $Z_{эфф}$. Эффективный заряд – это количественная

мера полярности ковалентной связи или смещения электронной плотности от менее электроотрицательного атома к более электроотрицательному [79]. Эффективные заряды экспериментально определены для полярных молекул как отношение измеренного дипольного момента к длине связи [80]. Для кристаллов эффективный заряд атома определяется рентгеноспектральным методом по энергии отрыва электронов с внутренних орбит или рентгеноструктурным методом по функции распределения электронной плотности [77]. Разность между числом электронов, реально принадлежащих окрестности атома, и числом электронов в нейтральном атоме называют эффективным зарядом атома [77] (проблема точности методов расчета в условии определения радиуса атома, в котором рассчитывается электронная плотность). Определенные различными методами эффективные заряды могут различаться в несколько раз (например, эффективный заряд на атоме кислорода в MgO, в учебной литературе [81] –0,42, в справочной [77] рентгеноспектральный –1, рентгеноструктурный –1,84). Поэтому есть противоречие при описании эффективного заряда кислорода и ионности связи в литературе (ионность связи i_{cv} – это отношение эффективного заряда атома к его формальной степени окисления). Один из подходов к разрешению противоречия и построению системы эффективных зарядов, согласованных как с экспериментальными дипольными моментами, так и с химическими свойствами и с представлениями об электроотрицательности (ЭО) рассмотрен в работе [77]. В данной работе рекомендуется использование уравнения (1.2), предложенного Полингом для пересчета разности электроотрицательности в ионность связи.

$$i_{cv} = 1 - \exp(-0,18 \cdot \Delta \text{ЭО}^2), \quad (1.2)$$

где i_{cv} – ионность связи, $\Delta \text{ЭО}$ – разность электроотрицательностей.

Это позволяет получить эффективный заряд, более согласованный с химическими свойствами (чем больше $\Delta \text{ЭО}$, тем выше i_{cv}). При этом следует учитывать [77, 82], что химический элемент характеризуется не единственной электроотрицательностью, а используется набор электроотрицательностей ЭО элемента, соответствующих его степеням окисления (чем выше степень окисления, тем выше ЭО, например $\text{ЭО}(\text{Nb}^{+3}) = \text{ЭО}(\text{Al}^{+3}) = 1,6$ $\text{ЭО}(\text{Nb}^{+5}) = 2$ [77]).

Примером могут служить высшие оксиды элементов 2-го и 3-го периода системы Д.И. Менделеева, для которых эффективные заряды рассчитаны в соответствии с уравнением Полинга (1.2). В **таблице 1.4** видно, что при снижении по модулю эффективного заряда кислорода в периоде растет кислотность оксида.

Таблица 1.4 – Эффективный заряд на кислороде в оксидах ряда элементов 2-го и 3-го периода по уравнению (1.2) [77] и по данным [81]

	Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5		
[77])	$O^{-1,30}$	$O^{-0,94}$	$O^{-0,64}$	$O^{-0,34}$	$O^{-0,14}$		
[81]	$O^{-0,80}$	$O^{-0,35}$	$O^{-0,24}$	$O^{-0,11}$	$O^{-0,05}$		
	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
[77]	$O^{-1,36}$	$O^{-1,12}$	$O^{-0,88}$	$O^{-0,64}$	$O^{-0,48}$	$O^{-0,28}$	$O^{-0,1}$
[81]	$O^{-0,81}$	$O^{-0,42}$	$O^{-0,36}$	$O^{-0,23}$	$O^{-0,13}$	$O^{-0,06}$	$O^{-0,01}$

В литературе [82] кислотно-основные свойства оксидов связывают: во-первых, с электроотрицательностью элементов (чем выше электроотрицательность элемента, тем выше кислотность его оксида), во-вторых, с шириной запрещенной зоны (чем шире запрещенная зона для оксида, тем выше его кислотность). Однако использование электроотрицательности в качестве параметра кислотно-основных свойств менее удобно по сравнению с эффективным зарядом. Так, если эффективный заряд в оксидах можно соотнести с экспериментально определенным для H_2O , то электроотрицательность, определенная изначально как свойство изолированного атома, в применении к простым и сложным оксидам не имеет четкого физического смысла. При этом разность электроотрицательностей можно пересчитать в эффективный заряд по уравнению (1.2).

Наиболее достоверно известны экспериментально определенные из дипольных моментов эффективные заряды для галогеноводородов и воды [80], также известны их константы кислотности [83]. В **таблице 1.5** показана корреляция

кислотности с эффективным зарядом на электроотрицательном атоме (далее рассматривается в разделе 2.9). Чем отрицательнее эффективный заряд на основании Льюиса (электроотрицательном атоме), тем меньше диссоциация (отщепление протона).

Таблица 1.5 – Эффективный заряд на электроотрицательном атоме [80] в галогеноводородах и воде, константы кислотности [83]

Соединение	H ₂ O	HF	HCl	HBr	HI
Эффективный заряд	-0,66	-0,43	-0,18	-0,12	-0,05
Константа кислотности	10 ⁻¹⁴	10 ⁻³	10 ⁷	10 ⁹	10 ¹¹

Из льюисовского определения основания, как донора электронной плотности [18], следует, что основность оксида тем выше, чем отрицательнее эффективный заряд на кислороде. Для оксидных фаз критерием кислотности/основности может являться эффективный заряд кислорода [9, 77].

Таким образом, величина эффективного заряда кислорода, как мера кислотности/основности по Льюису, может служить параметром для оценки способности фазы к гидратации (и, соответственно, к генерации протонных носителей тока). Однако из-за отсутствия общепринятой системы эффективных зарядов требуется уточнение расчетов эффективного заряда для оксидов и выявление общих закономерностей для ВТПП (далее рассматривается в разделе 2.10).

В итоге, как показано в обзорных статьях [13-19, 84, 85], основными представителями ВТПП являются сложные оксиды с вакансиями в кислородной подрешетке, с высоким содержанием щелочноземельных компонентов или лантана, а значит, с высоким эффективным зарядом кислорода (основностью по Льюису). Однако при этом общим недостатком подобных материалов (имеющих свойства сильных оснований) является взаимодействие с атмосферным

углекислым газом как с кислотным оксидом. Низкая химическая устойчивость к CO_2 остается проблемой для ВТПП, сдерживающей практическое применение данных материалов.

1.4 Проблема низкой химической стабильности ВТПП

В последнее время в литературе [2, 84-112] уделяется повышенное внимание увеличению химической стабильности ВТПП к кислотообразующим газам (CO_2 , H_2S , SO_2), так как проблема низкой устойчивости препятствует их широкому применению как протонных проводников. В частности, BaCeO_3 взаимодействует с углекислым газом при $P_{\text{CO}_2} = 1$ бар ниже 1000°C , а SrZrO_3 ниже 500°C [2]. Одной из причин низкой химической устойчивости ВТПП в литературе [92] считается высокая основность фазы, в частности присутствие в составе щелочноземельных металлов (ЩЗМ) [2]. Низкая электроотрицательность металлов соответствует высокой льюисовской основности их оксидов, что характеризуется более отрицательным эффективным зарядом кислорода – «oxygen basicity» [9, 77, 92, 97]. В связи с этим предлагается несколько возможных решений данной проблемы устойчивости (хотя часто за счет снижения электропроводности):

- 1) замещение атомов в В-подрешетке ABO_3 на более электроотрицательный элемент, например, для $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn}$ [44, 70, 87, 88, 93- 95]);
- 2) замещение ЩЗМ в перовскитоподобной структуре на редкоземельные или другие элементы (LaScO_3 [67, 68], $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{In}_2\text{O}_{5+0.5x}$ [10, 64, 65], $\text{LaSrMg}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ [2]);
- 3) использование в качестве ВТПП неперовскитных сложных оксидов на основе оксида лантана ($\text{La}_6\text{WO}_{12}$ [5, 6], $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [82, 97], LaNbO_4 [12, 98]);
- 4) образование композитов неустойчивых к CO_2 фаз ($\text{BaCeO}_{3-\delta}$) с устойчивыми фазами (YPO_4 [90], Na_2CO_3 и Li_2CO_3 [39], Na_3PO_4 [112]).

Наиболее подробно проблема устойчивости к углекислому газу изучена для BaCeO_3 , BaZrO_3 и твердых растворов на их основе, так как именно составы $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0,8-x}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ ($0,0 \leq x \leq 0,8$) характеризуются максимальными значениями протонной проводимости ($\sigma(H) \approx 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 600°C).

1.4.1 Химическая устойчивость к CO_2 протонных проводников на основе BaCeO_3

В литературе [92] отмечено, что устойчивость к CO_2 ВТПП должна быть более существенной при использовании водорода с большим содержанием CO_2 , полученного конверсией метана. Поэтому требуется повысить устойчивость к CO_2 материалов на основе BaCeO_3 . Приведен результат термодинамических расчетов [92], согласно которым BaCeO_3 неустойчив к парам воды ниже 400°C при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ бар и неустойчив к CO_2 ниже 1040°C при $P_{\text{CO}_2} = 1$ бар. Кроме того, в [92] изучено влияние природы допанта ($\text{Э} = \text{Sc}, \text{In}, \text{Y}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) на электропроводность и устойчивость к CO_2 для $\text{BaCe}_{0,9}\text{Э}_{0,1}\text{O}_{2,95}$. Обнаружено [92], что допанты Sc^{+3} и In^{+3} повышают устойчивость к CO_2 (температура удаления CO_2 снижается с $\sim 1040^\circ\text{C}$ для Y^{+3} и редкоземельных элементов (РЗЭ) до $\sim 950^\circ\text{C}$ для Sc^{+3} и In^{+3}). Однако при этом также снижается проводимость (при 600°C с $\sigma(H) \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для Y^{+3} и других РЗЭ до $\sigma(H) \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для Sc^{+3} и $\sigma(H) \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для In^{+3}). В качестве причины данных различий [92] рассматривается меньший радиус и более высокая электроотрицательность (меньшая основность) In^{+3} и Sc^{+3} по сравнению с Y^{+3} и РЗЭ. Высокая электроотрицательность элемента соответствует низкой основности его оксида.

В обзорной статье [93] приведены результаты различных вариантов допирования материалов на основе BaCeO_3 с целью повышения устойчивости к CO_2 . Среди изовалентных катионных допантов $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Э}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ (где $\text{Э} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}$): Ti^{+4} ($0 \leq x \leq 0,2$), Sn^{+4} ($0 \leq x \leq 0,3$) наиболее важен цирконий Zr^{+4} ($0 \leq x \leq 1$), который позволяет менять состав в широком интервале. Данные твердые растворы

$\text{BaCeO}_3\text{--BaZrO}_3$ далее будут рассмотрены более подробно с точки зрения устойчивости к CO_2 . Также в более узком интервале возможно допирование с формальным повышением числа вакансий в кислородной решетке $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Э}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9-0,5x}$, где $\text{Э} = \text{Bi}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) и In ($0 \leq x \leq 0,3$). В еще более узком интервале (примерно до $x=0,1$) возможно допирование со снижением числа вакансий в кислородной решетке $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Э}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9+0,5x}$ (где $\text{Э} = \text{Nb, Ta, P}$) или $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9}\text{Э}_x$ (где $\text{Э} = \text{F, Cl, Br}$) [93]. В целом, различные варианты допирования повышают устойчивость к CO_2 , но при снижении исходной проводимости церата $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9}$. Атомы с большей чем у церия электроотрицательностью и галогены (акцепторы электронной плотности) уменьшают основные свойства оксидной фазы BaCeO_3 (льюисовское основание – донор электронной плотности) и повышают устойчивость к CO_2 . Но при этом замещение также сопровождается сжатием объема элементарной ячейки (для замещения Ce^{+4} на Э^{+4}) или замещением вакансий кислорода (для замещения Ce^{+4} на Э^{+5} или O^{-2} на Э^{-1}), что снижает проводимость. При этом следует отметить, что при замещении Ce^{+4} на Bi^{+3} (частично Bi^{+5}) нет повышения устойчивости, а при замещении Ce^{+4} на In^{+3} не ясна причина повышения устойчивости к CO_2 , так как он не превосходит Ce^{+4} по электроотрицательности и, соответственно, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ так же неустойчив к CO_2 [91], как и BaCeO_3 .

1.4.2 Химическая устойчивость к CO_2 твердых растворов на основе

$\text{BaCeO}_3\text{--BaZrO}_3$

В работе [94] проведены термодинамические расчеты температуры, выше которой твердые растворы $\text{BaCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) устойчивы при различном парциальном давлении CO_2 . Результаты приведены на **рисунке 1.1**.

Расчетные данные [94] подтверждены экспериментально в работе [95], в которой изучена устойчивость к углекислому газу в системе твердых растворов $\text{BaZr}_y\text{Ce}_{0,8-y}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ ($0,0 \leq y \leq 0,8$).

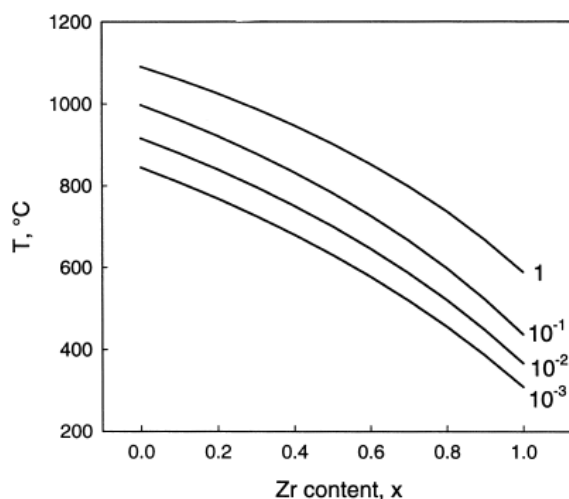


Рисунок 1.1 – Результаты термодинамических расчетов температуры устойчивости к CO_2 (выше которой фаза устойчива) для $\text{BaCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) при указанных давлениях P_{CO_2} в бар [94]

По данным РФА [95] при выдержке в течение 2 ч при 650 °C и $P_{\text{CO}_2}=1$ бар церат $\text{Ba}(\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2})\text{O}_{2,9}$ взаимодействует с CO_2 , а для цирконата $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,8}\text{Y}_{0,2})\text{O}_{2,9}$ на рентгенограмме нет заметных изменений (**рисунок 1.2**).

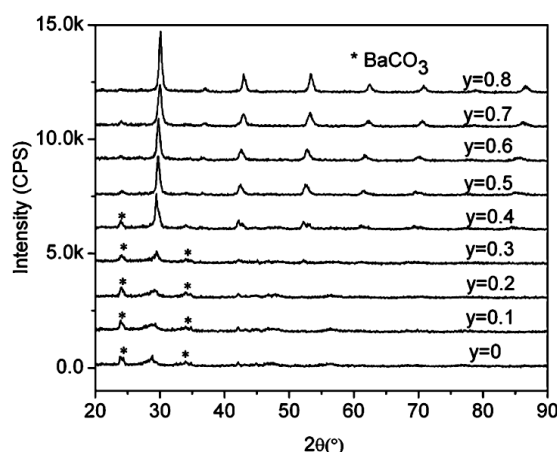


Рисунок 1.2 – Результаты РФА для $\text{BaZr}_y\text{Ce}_{0,8-y}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ ($0,0 \leq y \leq 0,8$) после выдержки 2 часа при 650 °C в чистом CO_2 [95]

В работе [95] отмечена недостаточная точность РФА для определения аморфных карбонатов на поверхности, поэтому в [95] также был использован метод термодесорбции с количественным определением выделившегося CO_2 при помощи масс-спектрометрии (**рисунок 1.3**).

Также в [95] методом БЭТ была определена удельная поверхность, что позволило рассчитать из данных термодесорбции поверхностную скорость взаимодействия с CO_2 . Для $\text{Ba}(\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2})\text{O}_{2,9}$ ($7,5 \cdot 10^{-6}$ моль·м⁻²·мин⁻¹) кинетика поверхностного взаимодействия с CO_2 (2 ч при 650 °C и $P_{\text{CO}_2} = 1$ бар) на два порядка выше, чем для $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,8}\text{Y}_{0,2})\text{O}_{2,9}$ ($0,07 \cdot 10^{-6}$ моль·м⁻²·мин⁻¹) [95].

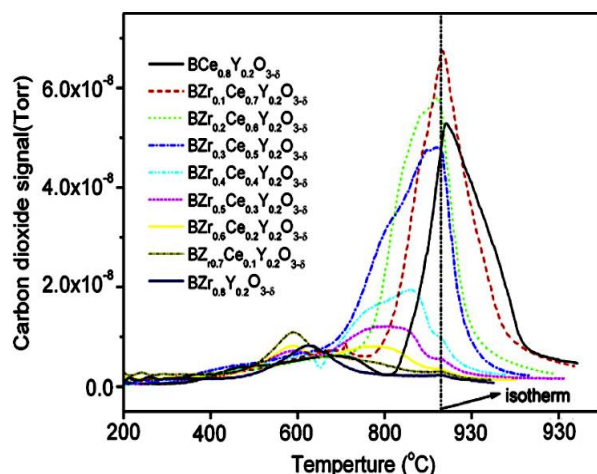


Рисунок 1.3 – Результаты измерений термодесорбции CO_2 для $\text{BaZr}_y\text{Ce}_{0,8-y}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ ($0,0 \leq y \leq 0,8$) [95]

Если сравнить данные термодесорбции в потоке аргона ($P_{\text{CO}_2} \ll 10^{-3}$ бар) [95] с результатами термодинамических расчетов [94, 96] температуры устойчивости в атмосфере CO_2 ($P_{\text{CO}_2} = 1$ бар) и на воздухе ($P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-3}$ бар), то видно (**таблица 1.6**), что температура начала термодесорбции согласуется с расчетной температурой, выше которой фаза устойчива на воздухе. При этом температура завершения термодесорбции согласуется с расчетной температурой, выше которой фаза устойчива в чистом CO_2 .

Таблица 1.6 – Сравнение экспериментальных температур термодесорбции CO_2 для образцов $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,8}\text{Y}_{0,2})\text{O}_{2,9}$ и $\text{Ba}(\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2})\text{O}_{2,9}$ [95] с рассчитанными из термодинамических данных температурами устойчивости для BaZrO_3 и BaCeO_3 [94, 96]

	$\text{Ba}(\text{Zr}_{0,8}\text{Y}_{0,2})\text{O}_{2,9}$		$\text{Ba}(\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2})\text{O}_{2,9}$	
Термодесорбция CO_2 [95]	начало 450 °C	завершение 700 °C	начало 850 °C	завершение 1100 °C
Устойчивость к CO_2 [94]	>300 °C $P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-3}$ бар	>600 °C $P_{\text{CO}_2} \approx 1$ бар	>850 °C $P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-3}$ бар	>1100 °C $P_{\text{CO}_2} \approx 1$ бар
Устойчивость к CO_2 [96]		>550 °C $P_{\text{CO}_2} \approx 1$ бар		>950 °C $P_{\text{CO}_2} \approx 1$ бар

Данные термодесорбции дают несколько завышенную температуру удаления CO_2 для $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,8}\text{Y}_{0,2})\text{O}_{2,9}$ по сравнению с термодинамическими расчетами, что может указывать на замедленную кинетику удаления CO_2 .

Также можно предположить, что затрудненное (относительно расчетов) удаление CO_2 для $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,8}\text{Y}_{0,2})\text{O}_{2,9}$ связано с образованием некоторых промежуточных оксокарбонатных фаз в системе $\text{BaO}-\text{CO}_2-\text{ZrO}_2$ (как, например, $(\text{BaO})_2 \cdot \text{BaCO}_3$ и $(\text{BaO})_5 \cdot \text{BaCO}_3$ в системе $\text{BaO}-\text{CO}_2$ [103]).

Кроме того, можно предположить, что характерное для $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,8}\text{Y}_{0,2})\text{O}_{2,9}$ высокое сопротивление границ зерен связано с образованием некоторых промежуточных оксокарбонатных фаз на поверхности зерен. Как было отмечено в [95], РФА может быть недостаточно чувствителен для обнаружения поверхностного слоя аморфного BaCO_3 (при этом аморфная фаза на поверхности зерен может значительно снижать проводимость за счет роста сопротивления границ зерен). Известно, что именно высокое сопротивление границ зерен является основной проблемой для использования материалов на основе BaZrO_3 , что требует дальнейших исследований.

В работах [96, 99], при изучении твердых растворов на основе $\text{Ba}(\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2})\text{O}_{2,9}$ – $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,8}\text{Y}_{0,2})\text{O}_{2,9}$ показано повышение устойчивости при замещении Ce^{+4} на Zr^{+4} , что также сопровождается снижением ионной проводимости (рисунк 1.4) и спекаемости.

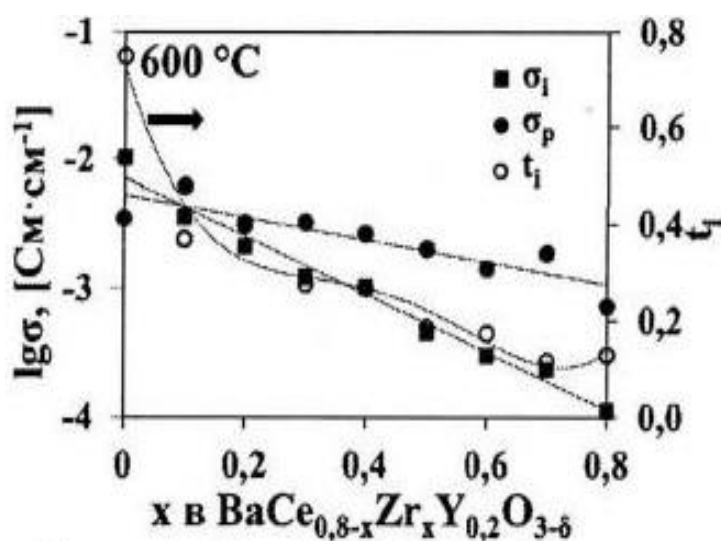


Рисунок 1.4 –
Концентрационные зависимости
парциальных проводимостей
[99] во влажном воздухе для
образцов состава
 $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0,8-x}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$

Также в [96, 99] предложен оптимальный по соотношению проводимости и устойчивости (к CO_2 и H_2S) состав $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,95}$. При этом сравнение [96] различных добавок для спекания (BaCeO_3 и BaZrO_3 и их твердых растворов) показывает, что CuO и Co_3O_4 более растворимы в структуре перовскита, чем ZnO и NiO . В итоге [96] предложена температура спекания $1450\text{ }^\circ\text{C}$ с добавкой CuO для составов ближе к BaCeO_3 и добавкой Co_3O_4 для составов ближе к BaZrO_3 .

Также следует отметить, что в работе [100] предпринята попытка максимально реализовать положительные свойства системы $\text{BaCeO}_3\text{--BaZrO}_3$ за счет особого послойного нанесения электролита: устойчивый $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,9}\text{Y}_{0,1})\text{O}_{2,95}$ использован в качестве двустороннего защитного покрытия для неустойчивого $\text{Ba}(\text{Ce}_{0,9}\text{Y}_{0,1})\text{O}_{2,95}$ (то есть в топливной ячейке три слоя электролита).

1.4.3 Химическая устойчивость к CO_2 протонных проводников на основе BaZrO_3

По данным термодинамических расчетов [94], BaZrO_3 устойчив при температуре выше $300\text{ }^\circ\text{C}$ к углекислому газу CO_2 , содержащемуся в воздухе ($P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-4}$ бар), и устойчив выше $600\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере CO_2 ($P_{\text{CO}_2} \approx 1$ бар). Однако, для образца, подвергнутого действию CO_2 , регенерация по массе происходит только при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в потоке аргона ($P_{\text{CO}_2} < 10^{-4}$ бар) [95] (таблица 1.6). При этом в литературе нет данных о том, насколько обработка CO_2 воздействует на проводимость материалов на основе BaZrO_3 , и при какой температуре происходит восстановление значений проводимости.

По данным [101], после выдержки 96 часов при $200\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 15 бар во влажном воздухе, не очищенном от содержащегося в нем CO_2 , на поверхности цирконатов бария или стронция образуются соответствующие карбонаты, что подтверждается данными ИК и КР спектроскопии. Также в [101] для цирконатов методом квазиупругого нейтронного рассеяния и термогравиметрией показано,

что массовая доля поверхностных водородсодержащих групп становится сопоставима с концентрацией протонных дефектов в объеме при 200 °С и ниже.

В связи с известной проблемой высокого зернограничного сопротивления для материалов на основе BaZrO_3 , остается невыясненным вопрос насколько полно удаляется BaCO_3 (неизбежно образующийся при хранении электролита на воздухе при 25 °С) с поверхности при рабочей температуре 600–900 °С. Возможно, продукты поверхностного взаимодействия BaZrO_3 с CO_2 не полностью удаляются, а блокируют трехфазную границу и границы зерен, что снижает общую проводимость за счет роста зернограничного и электродного сопротивления. По справочным данным [102], BaCO_3 образует эвтектики с BaTiO_3 и BaO , и эвтектика BaCO_3/BaO (64% BaCO_3) плавится при 1060 °С. Процесс разложения BaCO_3 проходит ступенчато через ряд промежуточных фаз и растянут в интервале температур 950–1050 °С, по данным [103]:



По другим данным температура разложения BaCO_3 составляет 1450 °С [104]. Известно, что температура взаимодействия фазы с CO_2 зависит от P_{CO_2} (например, **рисунок 1.1**). При этом контроль давления P_{CO_2} (а также влияние скорости потока газа, поддерживающего постоянный состав атмосферы) недостаточно отражен в литературе. Поэтому наблюдается неопределенность при определении температуры полного разложения BaCO_3 , например, на **рисунке 1.5** [105] снижение массы ниже 1300 °С может быть связано как с разложением BaCO_3 , так и с испарением BaO . Стабилизация массы в интервале 1200–1300 °С может быть связана как с окончанием разложения BaCO_3 , так и с повышением парциального давления CO_2 , что препятствует разложению BaCO_3 и достижению теоретической убыли массы (22,3%) вплоть до температуры 1450 °С. В итоге, по имеющимся данным можно предполагать, что BaCO_3 разлагается в интервале 950–1050 °С при $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$ бар и 1100–1200 °С (возможно 1450 °С) при $P_{\text{CO}_2} = 1$ бар.

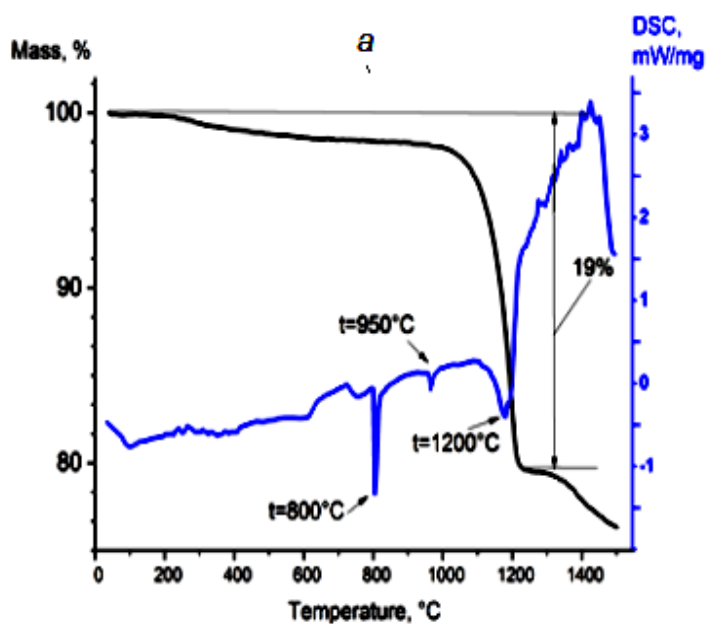


Рисунок 1.5 –
Термограмма для BaCO_3
(результаты ТГ и ДСК) [105]

При спекании BaZrO_3 для разложения карбоната BaCO_3 на границах зерен, попавшего в закрытые поры, может требоваться повышенная температура. Например, согласно [106], для $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,9}\text{Y}_{0,1})\text{O}_{2,95}$, изначально спеченного при 1700 °С, после длительного обжига при 2200 °С зернограницное сопротивление снизилось на два порядка (например, измеренное при 400 °С). При этом отмечено [106], что данный эффект связан не только с дополнительным спеканием керамики $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,9}\text{Y}_{0,1})\text{O}_{2,95}$ (повышение относительной плотности керамики и укрупнение зерен). После обжига при 2200 °С изменилась природа зернограницной проводимости, она стала зависеть от влажности, то есть проводимость объема и границ зерен во влажной атмосфере стала определяться в основном протонной проводимостью. Значит, после обжига при 2200 °С границы зерен стали меньше блокировать протонный перенос, что может указывать на изменение их химического состава (возможно, происходит очищение границ зерен от BaCO_3).

При сравнении литературных данных по проводимости $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,9}\text{Y}_{0,1})\text{O}_{2,95}$ из различных источников видно, что изначально заявленная величина протонной проводимости $\sigma(H) \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 600 °С [84] является одной из самых высоких для ВТЩ. Однако из-за сопротивления границ зерен общая проводимость оказывается на 1–2 порядка ниже. Сравнение протонной

проводимости, измеренной для $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,9}\text{Y}_{0,1})\text{O}_{2,95}$ при 600 °С во влажном воздухе $\sigma(H) \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [107] и во влажном водороде $\sigma(H) \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [108], показывает более высокие значения протонной проводимости для восстановительной атмосферы (водород) по сравнению с окислительной (воздух). Измерения проведены четырехзондовым методом на постоянном токе, значит, включают вклад сопротивления границ зерен, поэтому можно предполагать рост проводимости именно за счет падения высокого сопротивления границ зерен (проблема характерная для BaZrO_3). Следует отметить, что при снижении P_{O_2} равновесие $2\text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$ смещается в сторону снижения парциального давления CO_2 , что может приводить к разложению карбонатов на поверхности зерен. Это предположение может служить объяснением роста значений проводимости $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,9}\text{Y}_{0,1})\text{O}_{2,95}$ в восстановительной атмосфере по сравнению с окислительной.

Известно [109], что использование в качестве допанта иттербия вместо иттрия снижает сопротивление границ зерен, в результате электропроводность $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,9}\text{Yb}_{0,1})\text{O}_{2,95}$ в среднем выше, чем $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,9}\text{Y}_{0,1})\text{O}_{2,95}$. Однако, также остается существенным различие данных из разных источников: а) в ссылке за 2016 г. [110] для $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,85}\text{Yb}_{0,15})\text{O}_{2,925}$ при 600 °С $\sigma(\text{общ}) \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; б) в ссылке за 2019 г. [109] $\sigma(\text{общ}) \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При этом в работе [43] также рассмотрено влияние понижающей температуру спекания (с 1600–1700 °С до 1300 °С) добавки ZnO на общую проводимость и показано, что $\sigma(\text{общ}) \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ снижается для $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,81}\text{Yb}_{0,15}\text{Zn}_{0,04})\text{O}_{2,885}$ до $\sigma(\text{общ}) \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Снижение проводимости при понижении температуры спекания до 1300 °С, предположительно, связано с неполнотой удаления остаточного карбоната бария на границах зерен. Также в литературе [111] предлагается использование NiO в качестве добавки для спекания ($\sigma(\text{общ}) \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ удельная мощность $W = 490 \text{ мВт/см}^2$).

При сравнении работ по испытанию водородных топливных элементов [112] видно (таблица 1.7), что рост удельной мощности достигается за счет снижения

толщины электролита, при этом его проводимость также на 1–2 порядка ниже максимальной $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Таблица 1.7 – Сравнение параметров топливных ячеек на основе $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,9}\text{Y}_{0,1})\text{O}_{2,95}$ по данным обзора [112]

Удельная мощность W , мВт/см^2	Толщина электролита l , мкм	$\sigma(H)$ при 600 °С, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
7	1000	$7 \cdot 10^{-4}$
490	25	$1 \cdot 10^{-3}$
740	2	$2 \cdot 10^{-4}$

Приведенный выше обзор вызывает вопрос об устойчивости $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,9}\text{Y}_{0,1})\text{O}_{2,95}$ к поверхностному взаимодействию с CO_2 . Формально, по расчетам BaZrO_3 термодинамически устойчив к CO_2 при 650 °С (устойчив к $P_{\text{CO}_2}=1$ бар выше 550 [96] или 600 °С [94]), в отличие от BaCeO_3 (устойчив к $P_{\text{CO}_2}=1$ бар выше 950 [96] или 1100 °С [94]). Однако, это не исключает полностью взаимодействия $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,9}\text{Y}_{0,1})\text{O}_{2,95}$ с CO_2 , (например, согласно [95], скорость взаимодействия с CO_2 при 650 °С для $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,9}\text{Y}_{0,1})\text{O}_{2,95}$ на два порядка ниже, чем для $\text{Ba}(\text{Ce}_{0,9}\text{Y}_{0,1})\text{O}_{2,95}$, но, тем не менее, существенна).

Возможно, если BaCeO_3 взаимодействует активно с образованием зародышей продуктов BaCeO_3 и CeO_2 , то для BaZrO_3 продукты взаимодействия с CO_2 , предположительно, образуют слой, блокирующий поверхность (это возможная причина высокого сопротивления границ зерен). Значит, можно предположить, что для BaZrO_3 также стоит проблема повышения устойчивости к CO_2 . Например, возможно с повышением устойчивости к CO_2 связано улучшение характеристик $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,9}\text{Y}_{0,1})\text{O}_{2,95}$ в композите с Na_3PO_4 (проводник по ионам натрия и протонам $\sigma(H) \approx 4 \cdot 10^{-3}$) [113]. По данным [113], при получении композита 81,6 вес.% $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,95}$ / 3,4 вес.% ZnO / 15 вес.% Na_3PO_4 удалось на два порядка повысить зернограницную проводимость (относительно $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,95}$) и снизить температуру спекания до 1260 °С.

Если сопоставить большое разнообразие вариантов допирования, можно сделать следующее заключение. Пока не удалось достичь для ВТПП стабильного значения протонной проводимости выше $10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 600 °С. Поэтому продолжает оставаться актуальным исследование фаз с протонной проводимостью $\sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ (например, $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и $\text{La}_{27}\text{W}_5\text{O}_{55,5}$ при 500 °С). В основе проблемы низкой устойчивости к CO_2 находится термодинамическая причина: ВТПП являются основаниями Льюиса по отношению к льюисовским кислотам H_2O и CO_2 . Так как CO_2 более кислотный оксид, чем H_2O , то взаимодействие с CO_2 более значительно. Поэтому нужно решить задачу повышения избирательности взаимодействия ВТПП с H_2O .

В литературе для оценки химической устойчивости материала в условиях высокой активности CO_2 в основном исследуются изменения в химическом составе образца с помощью РФА (1–5% примесной фазы) и термогравиметрии с масс-спектрометрией (для образца 0,100 г точность измерения массы 0,01% или 10^{-5} г). Масс-спектрометрия позволяет точно связать изменение массы с выделением CO_2 , при этом минимальный фиксируемый ионный ток также примерно соответствует 10^{-5} г для CO_2 или 0,01 масс. %). При этом следует отметить недостаточную точность оценки устойчивости методом РФА для материалов с протонной проводимостью [95], так как возможно образование поверхностного слоя аморфного BaCO_3 на границе зерен основной фазы. Например, в работе [114] результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии приведены как доказательство наличия аморфного BaTiO_3 и BaCO_3 . При этом неопределяемые РФА примеси на поверхности и границе зерен могут значительно снижать проводимость за счет высокого сопротивления границ зерен.

Таким образом, для протонных электролитов, наряду со стандартной оценкой химической устойчивости фазы (по данным РФА) как объемного свойства, важно оценить: а) реальную температуру удаления CO_2 из объема и с поверхности при нагревании (термогравиметрия, совмещенная с масс-спектрометрией выделения

CO₂); б) влияние взаимодействия с CO₂ на зернограничную проводимость (измерение проводимости методом электрохимического импеданса).

1.5 Перовскитоподобные и флюоритоподобные фазы со структурными вакансиями в кислородной подрешетке

В настоящее время большое внимание уделяется исследованиям протонной проводимости в перовскитоподобных фазах со структурными вакансиями кислорода. В таких фазах, в отличие от ВТПП с примесным разупорядочением, могут реализоваться значимые концентрации вакансий кислорода, соответственно, могут быть инкорпорированы большие концентрации протонных дефектов. Это обстоятельство позволяет предполагать появление значимых величин протонной проводимости в таких фазах. Ниже будут обобщены данные для ниобата бария-кальция Ba_{4-x}Ca_{2+x}Nb₂O₁₁[V_O]₁ и флюоритоподобных фаз на основе La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[V_O]_{2-1,5x}.

1.5.1. Структура и транспортные свойства Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁

В литературе достаточно подробно исследованы структура и транспортные свойства твердых растворов Ba_{4-x}Ca_{2+x}Nb₂O₁₁ из области (-0,62 ≤ x ≤ 0,82) [3, 4, 50, 51, 69]. Известно, что фазы из данной области гомогенности твердого раствора обладают кубической структурой двойного перовскита с 1/12 структурных вакансий, статистически распределенных в подрешетке кислорода, что наглядно демонстрируется на «среднем» составе с x=0: (Ba₄)^A(Ca₂Nb₂)^BO₁₁(V_O^S)₁. Структура (**рисунок 1.6**) состоит из кислородных октаэдров, соединенных вершинами, в центре которых расположены атомы Ca и Nb (В-подрешетка с координационным числом к.ч.=6), атомы Ba заполняют кубооктаэдрические позиции (А-подрешетка к.ч.=12). Установлено, что данные фазы, благодаря своей структуре, могут

поглощать воду с заполнением кислородных вакансий и проявлять протонную проводимость.

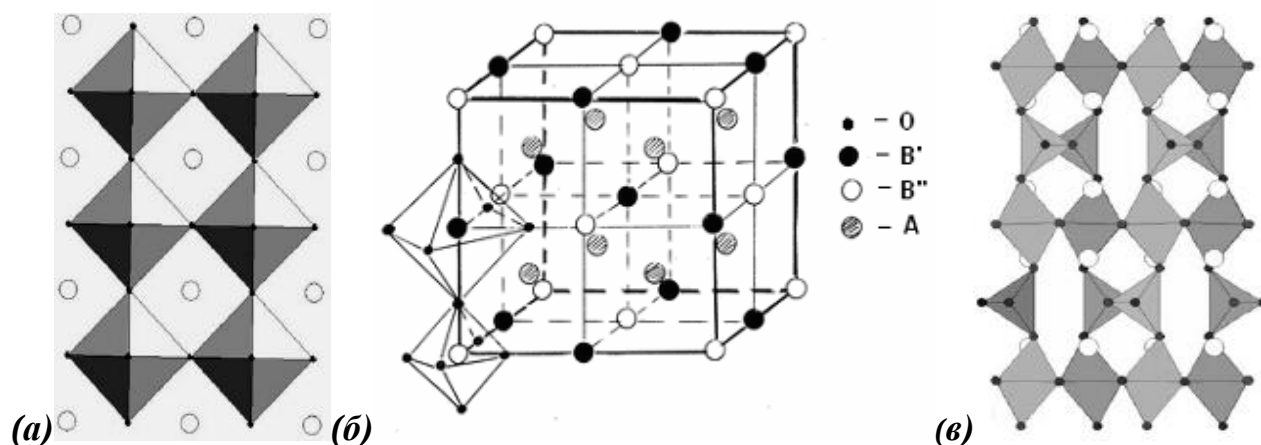


Рисунок 1.6 – Структура (а) перовскита ABO_3 ; (б) двойного перовскита $A_2B'B''O_6$ упорядоченного по типу 1:1 [115]; (в) браунмиллерита $A_2B_2O_5$ [62]

Перовскитоподобная фаза состава $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ обладает максимальной кислород-ионной и протонной проводимостью среди ниобатов бария-кальция $(Ba_{1-x}Ca_x)_6Nb_2O_{11}$ ($-0,62 \leq x \leq 0,82$), согласно [3, 4].

Синтезированный образец номинального состава $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ исследовался комплексом структурных методов [4, 69].

По данным локального энергодисперсионного рентгеновского микроанализа [4, 69] установлено, что стехиометрия сохранялась в пределах 1 ат.% (таблица 1.8), наблюдался незначительный разброс в значениях соотношений Ba:Ca:Nb, общий состав образца, нормированный по ниобию, характеризовался незначительным недостатком Ca ($Ba_{3,98}Ca_{1,87}Nb_{2,00}O_{10,85}$).

Таблица 1.8 – Катионный состав (масс. %) монокристалла $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$

Элемент	Химический анализ	Микронзондовый анализ	Стехиометрические значения
Ba	19,7%	21,12%	18,74%
Ca	7,8%	8,21%	8,09%
Nb	49,2%	52,22%	55,41%

Исследование морфологии порошкового образца не выявило наличия примесных фаз, наблюдалось гомогенное распределение металлических компонентов. Проведенные рентгеновские исследования также показали, что фазовый состав образцов не менялся в температурном интервале от комнатной до 1300 °C [4, 69].

В работе [4] также была детально исследована структура безводного монокристаллического образца состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$. Аттестация монокристалла осуществлялась комплексом методов. Прежде всего был определен количественный состав вещества. В таблице 1.8 представлены данные, полученные методом химического анализа и микронзондовым методом, в сравнении со значениями, соответствующими стехиометрическому составу. Плотность вещества определялась методом пикнометрии [4], среднее значение плотности составило 5,437 г/см³.

Для безводного $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ параметр кубической структуры двойного перовскита составляет $a=0,8444(9)$ нм [3]. В процессе внедрения воды соединение претерпевает изменение структуры и образует фазу $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$ с более низкой моноклинной симметрией и пространственной группой $C2/m$ ($a=0,8536(8)$ нм, $b=0,8557(9)$ нм, $c=0,6055(7)$ нм, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=44,215^\circ$) [3]. Это иллюстрируется особым характером ТГ-кривых и появлением локального максимума на температурной зависимости электропроводности [3].

Данные свойства $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ определяются его структурными особенностями. В соответствии с основными кристаллохимическими закономерностями, ионы металлов, обладающие меньшими размерами, занимают в структуре перовскита преимущественно октаэдрические позиции. Исходя из этого, состав $\text{Ba}_4^{\text{cub}}(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)^{\text{oct}}\text{O}_{11}$ обладает таким количественным соотношением щелочноземельных компонентов, что все ионы Ba^{2+} располагаются в кубооктаэдрах, что энергетически предпочтительнее, а меньшие по размеру ионы Ca^{2+} занимают октаэдрические позиции, где упорядоченно чередуются с Nb^{5+} . Подобный количественный баланс обеспечивает почти идеальную структуру

криолита (двойного перовскита с 1:1 упорядочением в В-подрешетке), то есть со строгим чередованием больших и малых октаэдров [3, 4].

График температурной зависимости общей электропроводности $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ во влажной атмосфере ($P_{\text{H}_2\text{O}}=2\cdot 10^{-2}$ бар) представлен на **рисунке 1.7а**. При температурах ниже 400 °С во влажном кислороде энергия активации составляет 0,44 эВ, что отражает энергетику миграции протонов [3].

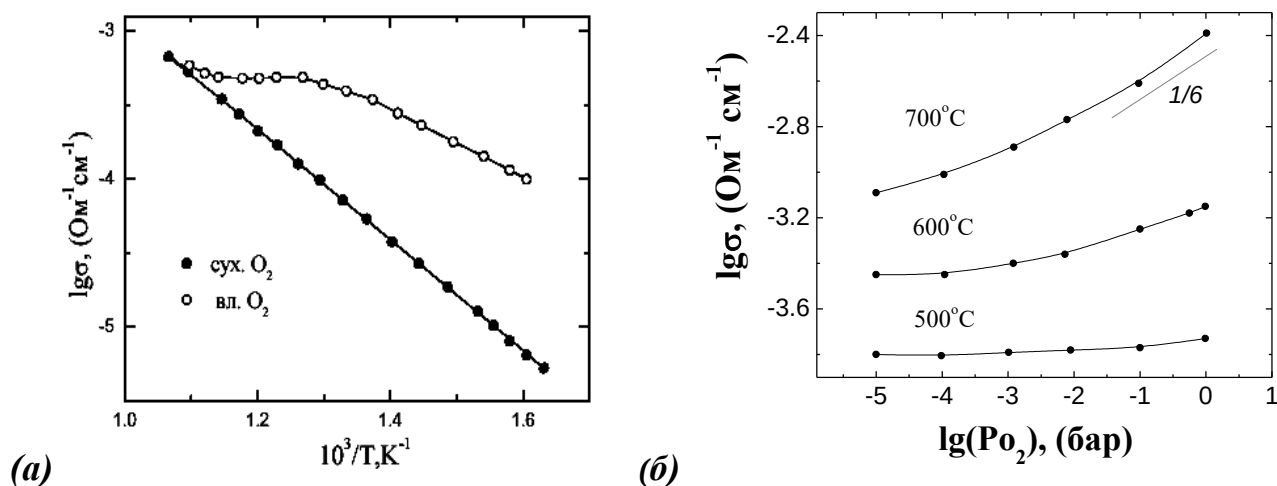


Рисунок 1.7 – (а) температурная зависимость общей электропроводности $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ в атмосфере сухого и влажного кислорода; **(б)** зависимость общей электропроводности $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ от парциального давления кислорода [3]

На **рисунке 1.7б** представлена зависимость общей электропроводности $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ от P_{O_2} в сухой атмосфере ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 3\cdot 10^{-5}$ бар) [3, 4]. В области высоких температур (выше 600 °С) общая электропроводность $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ увеличивается с ростом парциального давления кислорода, что свидетельствует о смешанном характере переноса и появлении электронной (р-типа) составляющей проводимости. Ниже 500 °С электропроводность $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ практически не зависит от P_{O_2} , что свидетельствует о ее преимущественно ионном характере. Принимая во внимание результаты измерений чисел переноса методом ЭДС [4], можно предполагать, что в сухой атмосфере ионная проводимость твердого раствора $\text{Ba}_4(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)\text{O}_{11}$ является смешанной кислородно-ионной и дырочной, а во влажной становится протонной.

Для $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ степень гидратации достигает почти 1 моль воды на формульную единицу [3]. Высокая степень гидратации имеет не только положительный эффект в виде высокой протонной проводимости, но и отрицательные последствия. Вследствие взаимодействия с H_2O и CO_2 на поверхности и границах зерен увеличивается зернограницное сопротивление, снижается общая электропроводность, плотность, термостойкость, и становится возможным разрушение керамики даже при хранении в обычной атмосфере.

Для ниобата бария-кальция $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ концентрация вакансий кислорода на перовскитную формульную единицу в 2 раза ниже, чем у $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, но в 2,5 раза выше, чем у фазы $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ с максимальной протонной проводимостью. Поэтому существует возможность модифицировать как кислородную, так и протонную проводимость $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ донорным допированием, уменьшая концентрацию вакансий кислорода. Это позволяет изучить эффект влияния природы такого допанта как лантан, концентрации щелочноземельного металла, числа вакансий кислорода, на протонную проводимость и сопряженные с ней свойства твердых растворов $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}[\text{VO}]_{1-0,5x}$ и $\text{Ba}_4(\text{La}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Nb}_2)\text{O}_{11+0,5x}[\text{VO}]_{1-0,5x}$, что будет реализовано в данном исследовании.

1.5.2. Структура и свойства фаз $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$

Как было показано выше, известные протонные проводники на основе перовскитов (цераты и цирконаты бария и стронция) обладают следующими недостатками: низкая спекаемость и высокое зернограницное сопротивление (для цирконатов), низкая химическая устойчивость к парам воды и углекислому газу (для цератов). Проведенные относительно недавно исследования [5, 6] показали большой потенциал вольфраматов лантаноидов с общей формулой $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$.

В 2012 г. в литературе появились уточненные данные о структуре $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ ($\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$) [6]. Ранее для $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ предполагалась обычная структура флюорита ($\text{La}_6\text{WO}_{12}[\text{VO}]_2$) с большим содержанием

структурных вакансий кислорода на формульную единицу [5]. По уточненным данным [6] оказалось, что флюоритоподобный твердый раствор состава $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ (x от 0 до 1,33) обладает кубической решеткой типа $\text{Y}_7\text{ReO}_{14}$ (элементарная ячейка $\text{Y}_{28}\text{Re}_4\text{O}_{56}$), которая является сверхструктурой по отношению к обычному флюориту (**рисунок 1.8**).

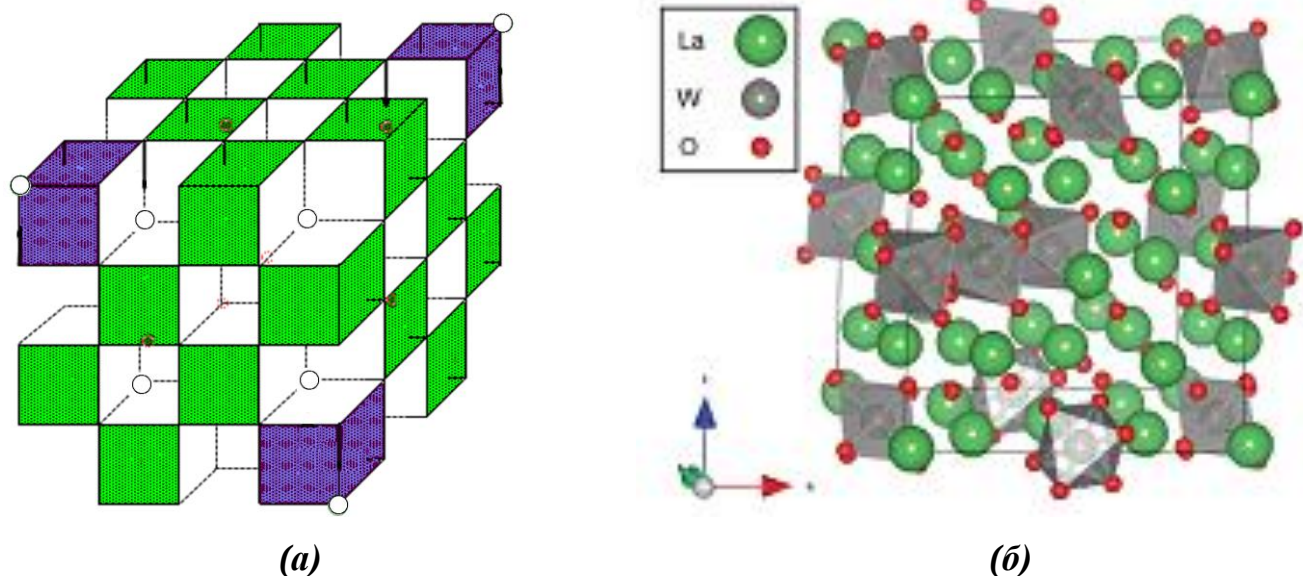


Рисунок 1.8 – Схематичное изображение отличия элементарной ячейки:

(a) двойного флюорита $\text{A}'_{28}\text{A}''_4\text{O}_{64}$; (б) флюоритоподобной структуры $\text{La}_{28}\text{W}_4\text{O}_{54}[\text{VO}]_2$ (тип $\text{Y}_7\text{ReO}_{14}$, [6]). Зеленые кубы заменяются на семивершинники LaO_7 , темные кубы заменяются на октаэдры WO_6

Для установления точной структуры использовались дифракционные методы с высокой разрешающей способностью (синхротронное излучение, нейтронная и электронная дифракция) [6]. Это позволило не только описать кристаллическую структуру материала $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ (пространственная группа F-43m с параметром кубической ячейки $a = 11,187(1) \text{ \AA}$ (1,1187(1) нм для $\text{La}_{27}\text{W}_5\text{O}_{55,5}$), но и установить взаимосвязь структуры с ее свойствами, такими как зависимость проводимости от P_{O_2} и степень гидратации от температуры [6].

Вольфрамат лантана состава $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, согласно фазовой диаграмме [116] на **рисунке 1.9**, неустойчив ниже 1740 °С. По данным [6], при комнатной температуре твердый раствор $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ существует в интервале $0,78 \leq x \leq 1,08$ и может быть получен после отжига при 1500 °С. То есть материал

получен однофазным для составов с номинальным атомным отношением La/W от 5,3 до 5,7 [6].

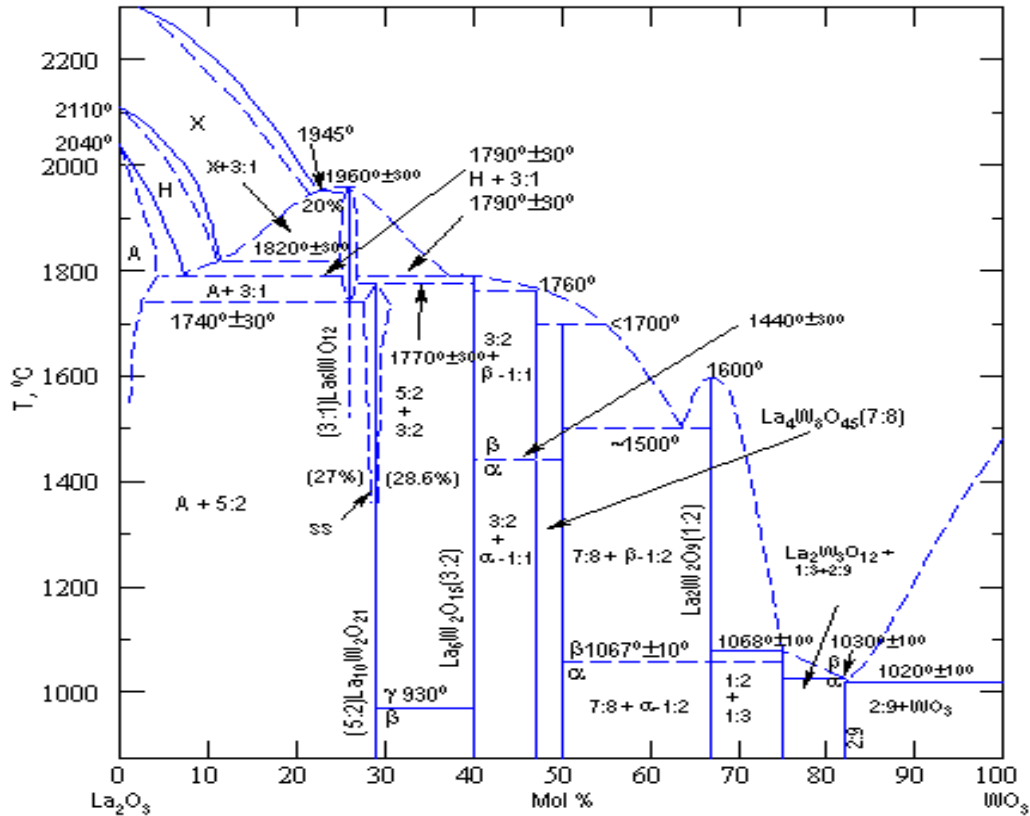


Рисунок 1.9 – Фазовая диаграмма $\text{La}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ [116]

Перспективным протонпроводящим материалом для ТОТЭ является состав $\text{La}_{27}\text{W}_5\text{O}_{55,5}$, который обладает подходящим сочетанием свойств:

- 1) высокая протонная проводимость и низкое сопротивление границ зерен для ионного транспорта (общая проводимость составляет $2\text{--}7 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 800°C и $2\text{--}3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 1100°C во влажном H_2 на **рисунке 1.10**);
- 2) стабильность в жестких условиях окружающей среды, например, в присутствии кислотных газов CO_2 и H_2S при температуре выше 650°C ;
- 3) преимущественно ионная проводимость в восстановительной атмосфере выше 750°C [6].

В работе [117] используется замещение W^{+6} на Nb^{+5} с целью получения электролита состава $\text{La}_{27}\text{W}_4\text{NbO}_{55}$ для топливного элемента. В работе [118]

показано, что замещение W^{+6} на Mo^{+6} на порядок повышает электронную проводимость, в результате получен состав $La_{27}(W_{0,7}Mo_{0,3})_5O_{55,5}$ со смешанной протон-электронной проводимостью для водородпроницаемых мембран.

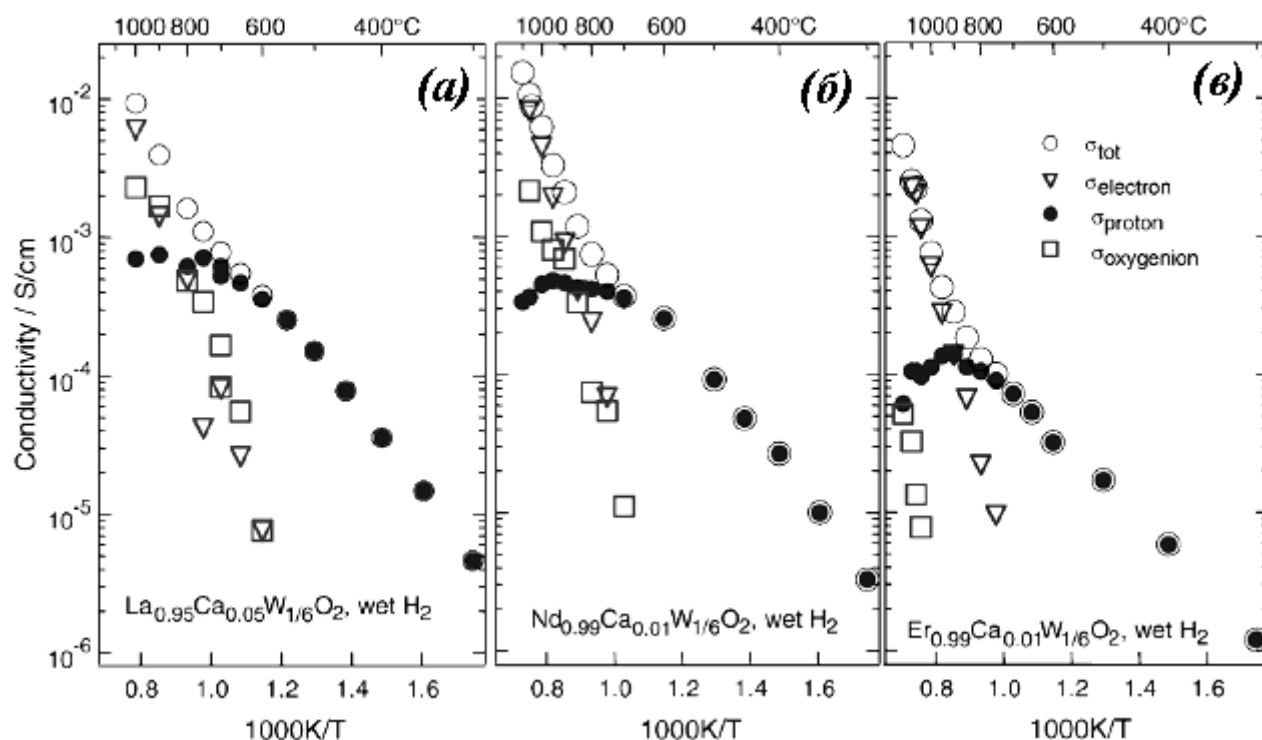


Рисунок 1.10 – Температурные зависимости парциальных проводимостей [5]

во влажном водороде для образцов состава: **(а)** $La_{0,99}Ca_{0,01}W_{1/6}O_{2-y}$; **(б)**

$Nd_{0,99}Ca_{0,01}W_{1/6}O_{2-y}$; **(в)** $Er_{0,99}Ca_{0,01}W_{1/6}O_{2-y}$

В работе [119] исследован композит состава {40% об. $La_{27}W_5O_{55,5}$ + 60% $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3-y}$ } с целью поиска катодного материала, совместимого с электролитом $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$, для перспективного топливного элемента. В работе [120] предложен состав Pr_2NiO_4 в качестве лучшего варианта материала для катода.

Таким образом, по литературным данным $La_{27}W_5O_{55,5}$ является перспективным материалом, например, для использования в качестве плотной керамической мембраны для выделения водорода из углеводородного сырья при температурах ~800 °C и выше. Также $La_{27}W_5O_{55,5}$ может использоваться как протонный электролит для топливного элемента, так как имеет чисто протонную

проводимость при температурах ~ 600 °С [5, 6]. При этом данная фаза не содержит щелочноземельного компонента и представляет интерес с точки зрения оценки устойчивости к углекислому газу.

1.6 Структура и свойства слоистой фазы $BaLaInO_4$

Еще в 1999 г. для фазы со структурой Раддлесдена-Поппера Sr_2TiO_4 при замещении Ti^{4+} на In^{3+} и Mg^{2+} обнаружена [121] протонная проводимость. При этом относительно недавно в литературе был описан новый класс кислородно-ионных проводников со структурой близкой к слоистой из ряда Раддлесдена-Поппера: ромбическая фаза $BaLaInO_4$ [7, 8] и моноклинная фаза $BaNdInO_4$ [122, 123]. Основной мотив кристаллической решетки $BaLaInO_4$ (**рисунок 1.11**) представлен двумя чередующимися слоями: 1) перовскитоподобный $(Ba,La)InO_3$ слой, образованный октаэдрами, связанными вершинами; 2) солеподобный $(Ba,La)O$ слой, образованный чередующимися атомами Ba и La. В этом проявляется сходство со слоистой структурой типа K_2NiF_4 , где чередуются первый перовскитоподобный слой $KNiF_3$ и второй солеподобный слой KF .

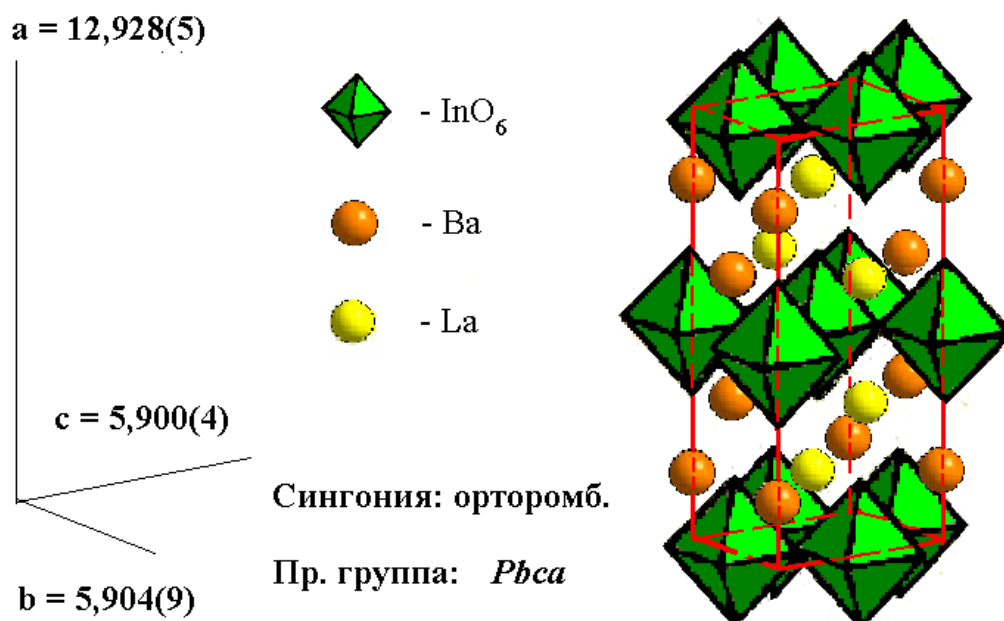


Рисунок 1.11 – Структура $BaLaInO_4$ [7]

В работе [8] приведена температурная зависимость электропроводности BaLaInO₄ (рисунок 1.12).

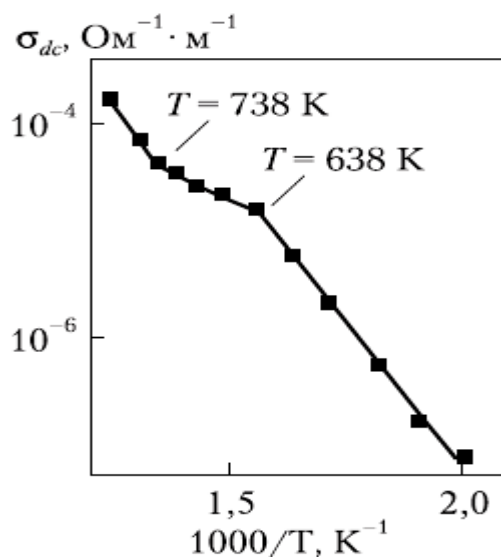


Рисунок 1.12 – Расчетная температурная зависимость проводимости на постоянном токе для BaLaInO₄ (получена экстраполяцией частотных зависимостей сопротивления) [8]

Также можно привести пример транспортных свойств, схожих по составу с BaLaInO₄, но отличающихся по структуре слоистых перовскитоподобных фаз BaNdInO₄ (пр. группа P2₁/c [122]). Известно [122], что акцепторное допирование BaNdInO₄ (с замещением Nd на Ba, Sr или Ca) приводит к увеличению общей проводимости на порядок с 10⁻³ до 10⁻² Ом⁻¹·см⁻¹ при 900 °С (для состава BaSr_{0,1}Nd_{0,9}InO_{3,95}). В тоже время наличие кислородной разупорядоченности в данных фазах может также создавать предпосылки реализации протонной проводимости в атмосферах с повышенной влажностью.

Можно предполагать, что для допированной фазы BaLaInO₄ также характерно наличие протонного переноса, но таких исследований ранее не проводилось.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Высокотемпературные протонные проводники на основе сложных оксидов — это перспективные материалы для датчиков на водород и воду, топливных элементов и других электрохимических устройств. Однако до сих пор недостаточно развито практическое применение высокотемпературных протонных проводников (ВТПП). Например, давно используются кислородные электрохимические насосы и датчики на базе стабилизированного ZrO_2 , но пока не существует аналогичных устройств на основе ВТПП. В данном случае применение сдерживает низкая устойчивость к углекислому газу.

Обобщая представленный в обзоре литературы материал, можно сделать заключение, что для решения проблемы нахождения оптимального соотношения высокой проводимости и устойчивости к CO_2 для ВТПП остается актуальным: 1) допирование высокопроводящих протонных проводников с целью повышения их устойчивости; 2) поиск новых устойчивых и высокопроводящих протонных проводников; 3) получение слоистых структур с чередованием устойчивого слоя и высокопроводящего слоя; 4) получение композитов из устойчивого компонента и высокопроводящего компонента; 5) нанесение устойчивого компонента в виде защитного покрытия на менее устойчивый высокопроводящий электролит.

Проведенные в данной работе исследования можно отнести к первым трем пунктам.

В литературе одной из причин низкой химической устойчивости ВТПП считается присутствие в составе щелочноземельных металлов (ЩЗМ). Один из подходов к повышению химической устойчивости — это снижение содержания щелочноземельного металла в составе, например, замещение на лантан. Среди известных протонных проводников наиболее подходящим в качестве модельного объекта для получения лантанзамещенных твердых растворов является фаза $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}[\text{VO}]_1$. Высокая концентрация структурных вакансий кислорода обеспечивает во влажной атмосфере также высокую степень гидратации и

протонную проводимость. При этом существует возможность для замещения Ba^{2+} и Ca^{2+} на La^{3+} с сохранением исходной структуры, хотя и со снижением концентрации структурных вакансий.

Также с точки зрения протонной проводимости и химической стойкости представляет интерес относительно малоизученная (и неизученная как протонный проводник) родственная перовскиту слоистая структура типа Раддлсдена–Поппера $BaLaInO_4$ [7, 8], где в слоеподобном слое чередуются Ba^{2+} и La^{3+} .

Сравнительно недавно в литературе появились данные о повышенной химической устойчивости к CO_2 протонпроводящих фаз $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$ с высоким содержанием La и не содержащих щелочноземельных компонентов. Поэтому поставлена задача аттестации данных фаз с точки зрения их проводимости и химической устойчивости, а также сравнение с фазами, в состав которых входит ШЗМ.

Набор объектов исследования позволяет комплексно изучить влияние на протонную проводимость и сопряженные свойства (гидратацию, устойчивость) четырех основных параметров: 1) *содержание вакансий кислорода*, 2) *химический параметр кислотности/основности фазы* (эффективный заряд кислорода [9]), 3) *геометрический параметр размера ионов и плотность их упаковки* (свободный объем элементарной ячейки [10] на ион кислорода), а также 4) *тип структуры* (перовскит, флюорит, слоистый перовскит). Среди факторов, отвечающих за способность к протонному переносу, можно выделить: 1) эффективный заряд кислорода и 2) свободный объем элементарной ячейки. Их взаимосвязь с протонным переносом мало изучена в литературе. Оценка влияния всех параметров позволит в дальнейшем планировать состав и структуру ВТПП с прогнозируемыми оптимальными свойствами.

Поэтому *целью* данной работы стало изучение физико-химических свойств (транспортные характеристики, гидратация, химическая устойчивость) сложнооксидных фаз $Ba_{4-x}La_xCa_2Nb_2O_{11+0,5x}$, $Ba_4Ca_{2-x}La_xNb_2O_{11+0,5x}$, $BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x}$, $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}$ и установление закономерностей влияния состава и особенностей структуры на свойства ВТПП.

В рамках указанной цели были поставлены следующие основные задачи:

- 1) синтез фаз $\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$, $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ $0 \leq x \leq 2$, $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ $(0 \leq x \leq 0,2)$, $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}$ $(0,85 \leq x \leq 1,01)$; 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 CO_2 , установление влияния состава и типа структуры;
- 5) расчет эффективного заряда кислорода и свободного объема элементарной ячейки, установление их корреляции со свойствами исследуемых фаз.

Глава 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

2.1 Синтез образцов

Синтез всех исследуемых образцов проводился твердофазным методом по керамической технологии. Перед синтезом исходные реагенты подвергались термической обработке с целью удаления влаги с выдержкой 4 часа. Сведения о квалификации исходных веществ и условия предварительной подготовки приведены в **таблице 2.1**.

Таблица 2.1 – Характеристика исходных веществ и режимы их предварительной обработки

Исходные вещества	Квалификация	Температура прокаливания, °С	Потеря массы при прокаливании, %
Nb_2O_5	Осч-7-3	600	меньше 1
BaCO_3	Осч-13-3	500	меньше 2
CaCO_3	Осч-7-3	300	меньше 2
In_2O_3	Осч-7-3	500	меньше 2
La_2O_3	ЛаО-Д	1100	меньше 15
WO_3	Осч-11-3	600	меньше 1

Фазы $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ ($x=0; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5; 1,75; 2$) и $\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ ($x=0; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5; 2$) синтезированы твердофазным методом при ступенчатом повышении температуры по схеме: 900 °С – 24 часа; 1100 °С – 24 часа; 1300 °С – 24 часа.

Твердофазный синтез $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}$ ($x=0,85; 1,01; 1,17; 1,33$) включал следующие стадии (каждая по 15 часов) 800 °С, 900 °С, 1000 °С, 1100 °С; окончательный синтез при спекании 1500 °С – 5 часов [6].

Твердофазный синтез $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ ($x=0; 0,1$ и $0,2$) включал следующие стадии (каждая по 24 часа): 800 °С; 900 °С; 1000 °С; 1100 °С; 1200 °С; 1300 °С.

После каждой стадии термообработки порошки перетирали в агатовой ступке в среде этилового спирта или гексана.

Синтез проводили в корундовых тиглях в печи с карбидкремниевыми нагревателями (скорость нагрева и охлаждения 300 °С в час). Перед рентгенофазовым анализом (РФА) полученные гигроскопичные вещества подвергали закалке: доставали из печи с 600 °С, охлаждали в эксикаторе и помещали в плотно закрытую, герметизированную парафином, ампулу.

2.2 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с целью контроля фазового состава продуктов синтеза. Рентгенограммы были получены на дифрактометре Bruker D8 Advance, излучение Cu K α , интервал углов 2θ =10–80°, с шагом 0,05° и экспозицией 1 с при комнатной температуре.

Уточнение параметров элементарных ячеек по методу Ритвельда проводили с помощью пакета программ для полнопрофильного анализа рентгенограмм FullProf.

Теоретическую плотность кристалла d (г/см³) рассчитывали по формуле:

$$d = M \times n_F / (N_A \times V_{\text{эя}}), \quad (2.1)$$

где M – молярная масса формульной единицы фазы (г/моль), n_F – число формульных единиц в элементарной ячейке, N_A – число Авогадро ($6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹) и $V_{\text{эя}}$ – объем элементарной ячейки (см³), рассчитанный по данным РФА.

2.3 Получение керамических образцов для исследования

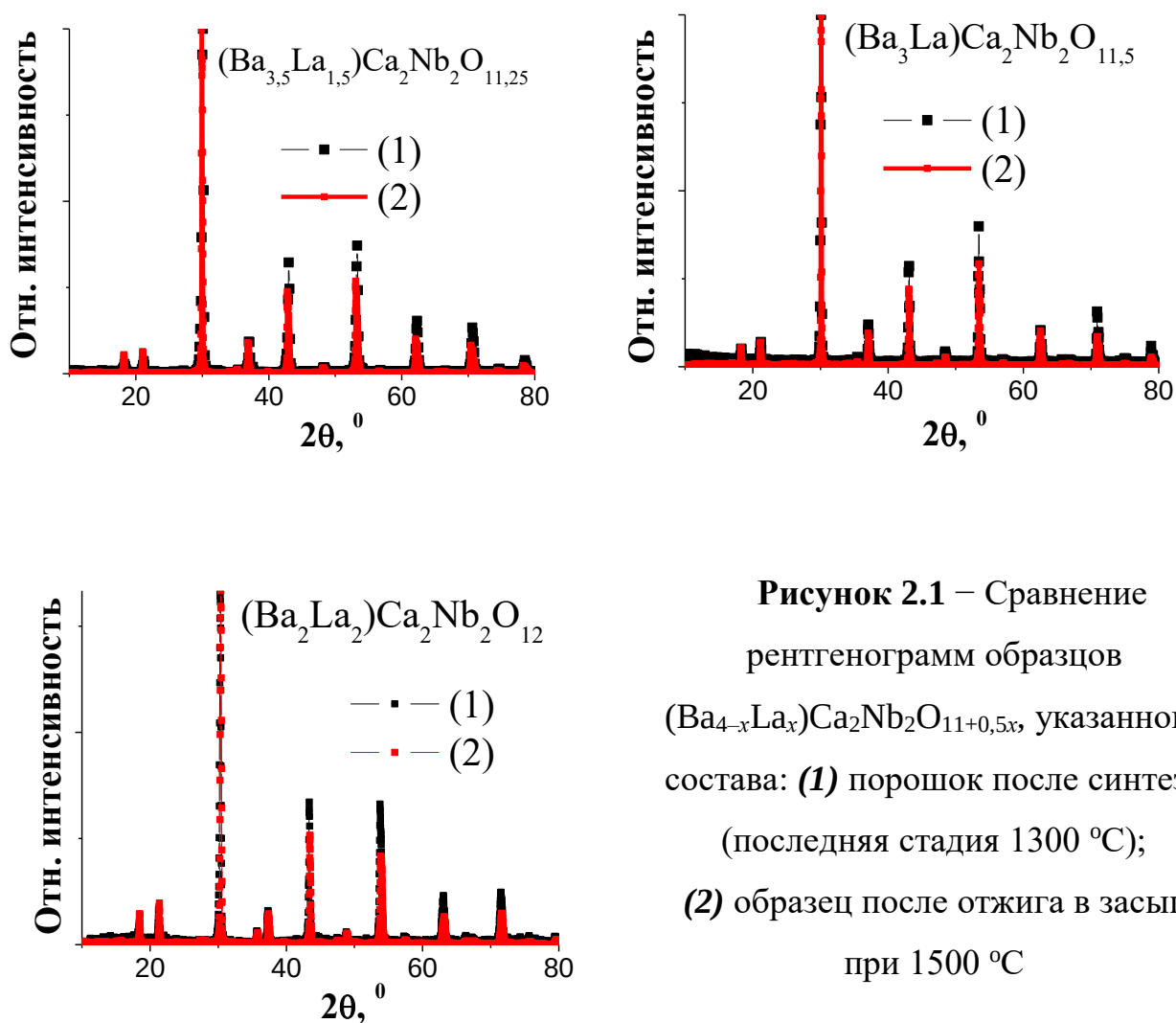
Гигроскопичные фазы ниобатов непосредственно перед прессованием прокаливали (чтобы избавиться от следов адсорбированных воды и СО₂) при 1100 °С в течение 3 ч, вынимали из печи с 600 °С и охлаждали в эксикаторе, затем помещали в герметизированную парафином тару.

Образцы в виде дисков (с диаметром 10 мм, толщиной 3 мм и массой около 0,8 г для измерения электропроводности или в виде дисков с диаметром 14 мм, толщиной 4 мм и массой около 2 г для измерения чисел переноса методом ЭДС) готовили прессованием с добавлением 10% по массе связующего – 10%-го раствора натурального каучука в бензине. Для прессования использовали цилиндрическую стальную или текстолитовую пресс-форму, образцы прессовали при давлении по манометру 40–80 бар (давление пресса 15000–30000 Н/см²).

Прессованные керамические образцы сразу подвергали отжигу с медленным нагревом до 1500 °С (1600 °С) со скоростью 1–2 °С /мин с часовой выдержкой при 100 °С, 300 °С и 700 °С (последовательное испарение летучих компонентов). Затем следовала выдержка 1500 °С (1600 °С) в течение 6–12 ч и охлаждение со скоростью 2 °С/мин до 200 °С. Далее вещества помещались в закрытую стеклянную емкость с цеолитом, герметизированную парафином.

Спекание таблетированных образцов ниобатов при температурах 1500 °С (1600 °С) проводилось в печи с нагревателями из хромита лантана $\text{La}_{1-x}(\text{Sr,Ca})_x\text{CrO}_{3-y}$ (ООО «Термокерамика»). Чтобы избежать нарушения состава фазы из-за испарения ВаО, высокотемпературный отжиг (1300–1600 °С) таблетированных образцов проводили в засыпке фазы того же состава. Защитный диск Al_2O_3 помещали на дно тигля (чтобы защитить дно тигля от разрушения), на диск Al_2O_3 помещали жертвенную таблетку исследуемой фазы. Затем таблетку–образец помещали на жертвенную и засыпали порошком фазы образца. Затем данный образец в засыпке накрывали малым тиглем и засыпали сверху порошком Al_2O_3 щель между тиглями (чтобы избежать попадания примеси Cr_2O_3 из нагревателей).

Сравнение рентгенограмм образцов (**рисунок 2.1**) после отжига в засыпке (из фазы того же состава) при 1300 и 1500 °С показало отсутствие эффекта снижения параметра ячейки из-за испарения ВаО.



Для образцов вольфраматов лантана $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+0,5x}$, в соответствии с литературой [5], окончательный синтез и спекание керамики проводили путем отжига при 1500 °С в течение ограниченного времени – 3 ч, во избежание испарения WO_3 .

Спекание керамики $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ проводили при 1300 °С в течение 24 часов.

Относительная плотность керамических прессованных и спеченных образцов состава $\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}[\text{VO}]_{1-0,5x}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}[\text{VO}]_{1-0,5x}$ составляет от 80 до 90%. Спеканность при 1500 °С керамики $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ достаточно высока для всех образцов (относительная плотность 95–97%). Относительная плотность керамики $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ составляет 86–93%.

Для исследования электрических характеристик на очищенные шлифованием торцевые поверхности спеченных дисков (таблетированных образцов) в качестве электродов наносили порошок платины или порошок сплава серебро–палладий (70% Ag, 30% Pd), смешанный с раствором натурального каучука в гексане. Припекание электродов проводили с медленным нагревом 1 °С/мин с часовой выдержкой при температуре 100 °С, 300 °С и 700 °С (последовательное испарение летучих компонентов) с выдержкой при 900 °С в течение 4 часов.

2.4 Измерение электропроводности

Электропроводность образцов была изучена методом электрохимического импеданса с целью выделения объемной составляющей проводимости.

Измерения температурных зависимостей сопротивления проводили двухконтактным методом при помощи измерителя параметров импеданса ИПИ-1 (Институт проблем управления им. В.А. Трапезникова, Москва) или импедансметра Z-1000P (ЗАО «Элинс», г. Черноголовка) в частотном интервале 100 Гц – 1 МГц.

Определение электропроводности проводили в интервале температур 900–300 °С, в атмосферах с различными P_{H_2O} и P_{O_2} . В ходе эксперимента температуру печи задавали автоматическим программируемым терморегулятором ТП403 или ТП703 (НПО "Варта", С-Петербург). Автоматическая запись зависимости температуры образцов от времени осуществляется с помощью измерителя с интерфейсом ТРМ200 (НПО «Овен», Москва).

Удельную электропроводность исследуемых фаз рассчитывали по формуле:

$$\lg \sigma = \lg(h / S) - \lg R_o, \quad (2.2)$$

где σ – объемная удельная электропроводность, Ом⁻¹·см⁻¹; h – высота (см) и S площадь основания (см²) цилиндрического образца; R_o – объемное сопротивление образца, Ом. Максимальная погрешность измерения удельной

электропроводности в основном определялась ошибкой определения геометрических размеров образца и не превышала 3%.

Энергия активации электропроводности E_a (1 эВ= 96,5 кДж/моль) определялась по уравнению Френкеля:

$$\lg(\sigma \cdot T) = \text{const} - E_a / (2,303 \cdot R \cdot T), \quad (2.3)$$

где R – молярная газовая постоянная, моль/К; T – абсолютная температура, К.

2.5 Метод электрохимического импеданса

Данный метод основан на измерении полного сопротивления цепи на переменном токе в широком диапазоне частот [124, 125]. Общее сопротивление электрической цепи синусоидальному переменному току с частотой ω (Гц) называется импедансом $Z(\omega)$.

$$Z(\omega) = \text{Re}Z + i \cdot \text{Im}Z, \quad (2.4)$$

где $\text{Re}Z$ и $\text{Im}Z$ – действительная и мнимая часть импеданса, Ом. Измерение сопротивления методом импеданса позволяет определить вклад объема и границ зерен в общее сопротивление образца.

Для поликристаллических керамических образцов годограф (график в координатах Найквиста $\text{Im}Z = f(\text{Re}Z)$) обычно имеет форму двух или трех пересекающихся полуокружностей, первая из которых выходит из начала координат. Первая полуокружность отсекает на оси $\text{Re}Z$ – объёмное сопротивление, вторая – зернограничное, третья полуокружность – электродное сопротивление. Так получают начальные значения параметров импеданса, для последующего уточнения с помощью математической обработки.

При построении годографа импеданса реальных объектов часто оказывается, что полуокружность смещена вниз. Это смещение моделируют при помощи замены на схеме емкости C (Ф) элементом постоянного сдвига фазы с двумя параметрами CPE (Ф) и экспоненциальным фактором n . X_{CPE} (Ом) – это сопротивление CPE , оно задается уравнением

$$X_{CPE} = 1/CPE (i\omega)^n = [\cos(n\pi/2)/CPE \cdot \omega^n] - i \cdot [\sin(n\pi/2)/CPE \cdot \omega^n], \quad (2.5)$$

Обработку полученных импедансных данных (**рисунок 2.2а**) и определение объемного и зернограничного сопротивления проводили с использованием программы «ZView2» на основе структурной модели, представленной на **рисунке 2.2б**.

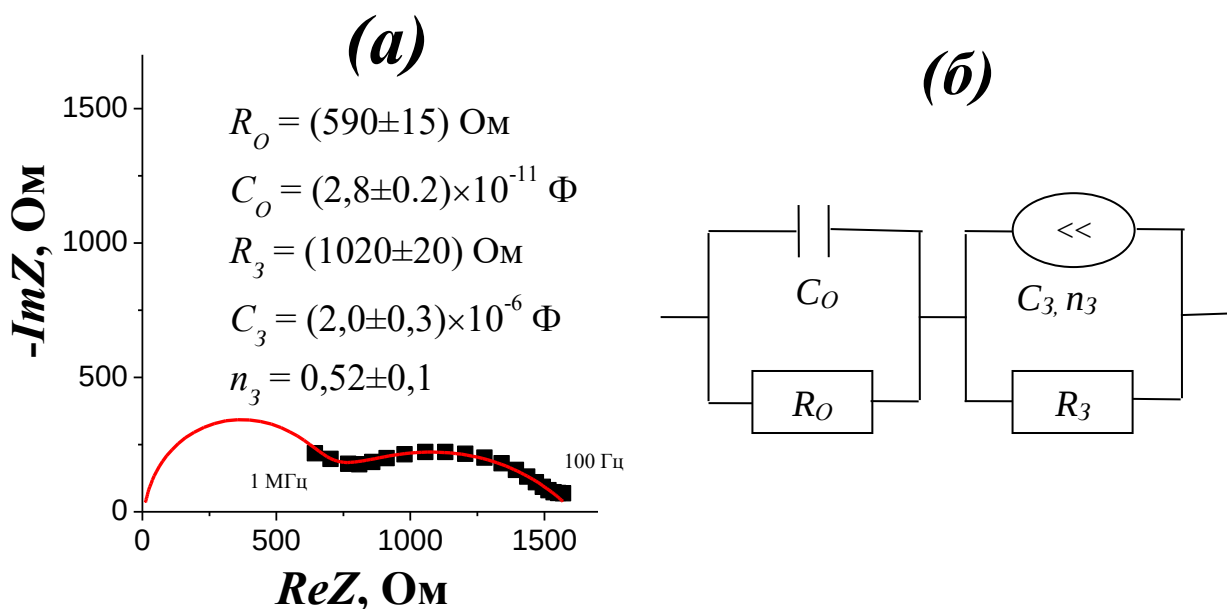


Рисунок 2.2 – **(а)** пример обработки годографа импеданса керамического образца, имеющего объёмное и зернограничное сопротивление; **(б)** эквивалентная электрическая схема, используемая для обработки спектров импеданса

Где R_o – объемное сопротивление, Ом; C_o – объемная емкость, Ф; R_3 – зернограничное сопротивление, Ом; C_3 – зернограничный элемент с постоянным сдвигом фазы (CPE), Ф; n_3 – экспоненциальный фактор зернограничного элемента с постоянным сдвигом фазы.

2.6 Система задания парциального давления кислорода и паров воды

Для задания и поддержания над образцами атмосферы с определенными P_{H_2O} и P_{O_2} использовали закрытую газовую систему, изолированную от внешней среды с циркуляцией потока воздуха 0,4 – 1 л/мин по замкнутому контуру. Соединения

выполнялись трубками из вакуумной резины и стеклянными трубками, щели герметизировались парафином или силиконовым герметиком.

Различные P_{O_2} в интервале $0,21-10^{-20}$ бар задавались системой, состоящей из 1) электрохимического кислородного насоса на базе стабилизированного ZrO_2 ; 2) аналогичного электрохимического датчика P_{O_2} ; 3) трубчатой печи с термопарой, в которой размещены насос O_2 и датчик O_2 при температуре $700\text{ }^{\circ}\text{C}$; 4) автоматического программируемого регулятора Zirconia-M, для управления насосом O_2 и печью.

Различные P_{H_2O} в интервале $2,5 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-5}$ бар задавали циркуляцией воздуха через осушители или увлажнители (таблица 2.2).

1) Сухую атмосферу с $P_{H_2O}=3 \cdot 10^{-5}$ бар создавали циркуляцией воздуха через осушитель цеолит NaAX (его влагоемкость около 20 г воды на кг). Использовали регенерированный цеолит, то есть высушенный при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 часов в круглодонной колбе, которая перед охлаждением плотно закрывается резиновой пробкой.

2) Влажную атмосферу с $P_{H_2O}=2,5 \cdot 10^{-2}$ бар создавали пропусканьем воздуха через склянку Дрекселя с насыщенным раствором КВг при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (относительная влажность 80% не вызывает конденсации влаги в системе).

Для улавливания CO_2 в сухой атмосфере использовали аскарит (гранулированный реагент, содержащий асбест, смешанный с NaOH). Для улавливания CO_2 во влажной атмосфере используется 15%-ный раствор NaOH.

Для задания P_{H_2O} не использовали кислотные осушающие реагенты P_2O_5 , H_2SO_4 и $ZnCl_2$, так как они агрессивны по отношению к датчику влажности.

Значения влажности, промежуточные между указанными $P_{H_2O} = 3 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-2}$ бар, создавали смешиванием двух потоков воздуха (10–1000 мл/мин) с разной влажностью (таблица 2.2). Потоки регулировали вентилями точной регулировки ВТР и смешивали в ротаметре РМА-0,063Г, по которому задавали их соотношение.

Таблица 2.2 – Задание P_{H_2O} с помощью осушающих реагентов и показания датчика относительной влажности НН4000

Реагенты	Температура датчика, °C	Относительная влажность, %	P_{H_2O} , бар
Цеолит NaAX	-35	15	$3 \cdot 10^{-5}$
Безводный $CaCl_2$	0	20	10^{-3}
Насыщенный раствор LiCl	25	15	$5 \cdot 10^{-3}$
Насыщенный раствор KBr	25	80	$2,5 \cdot 10^{-2}$

Для измерения влажности использовали датчик НН4000 («Honeywell»). Датчик НН4000 предназначен для измерения относительной влажности W от 0 до 90% (с погрешностью 2%) в интервале температур от +60 до –40 °C. На датчик НН4000 подавали постоянное напряжение 5 В с источника питания, и датчик выдавал сигнал в виде постоянного напряжения 1–4 В. Сигнал датчика прямо пропорционален относительной влажности. P_{H_2O} рассчитывали из относительной влажности с учетом температуры датчика:

$$P_{H_2O} = W \times P_{H_2O_{НП}}(T), \quad (2.6)$$

где W – относительная влажность (%), $P_{H_2O_{НП}}(T)$ – давление насыщенных паров.

Значение парциального давления паров воды и показания датчика зависят от температуры криостата (таблица 2.2).

Датчик влажности и датчик температуры (термопара хромель-копель) находились в трубке, через которую проходил поток воздуха с заданной влажностью из ротаметра. Трубка помещалась в криостат с регулируемой температурой. Для задания температуры датчика от +25 до –35 °C использовался охладитель с реле-регулятором ТРМ-1. Так как относительная влажность зависит от температуры, измерения сводятся к подбору температуры датчика, при которой он выдает достаточно точный сигнал ($10-80 \pm 2\%$). Если при данной температуре показания датчика составляют менее 10% относительной влажности, то необходимо охлаждение датчика. Снижение температуры повышает относительную влажность и, соответственно, увеличивает сигнал датчика. Это

позволяет с достаточной точностью измерять низкие давления воды вплоть до $\lg P_{H_2O} = -4,5$, что соответствует 15% относительной влажности при $-35\text{ }^\circ\text{C}$.

2.7 Измерение чисел переноса методом ЭДС

Определение ионных и протонных чисел переноса проводилось методом ЭДС [126-129]. Данный метод основан на измерении электродвижущей силы гальванической ячейки, в которой в качестве электролита используется образец исследуемого вещества (рисунок 2.3).

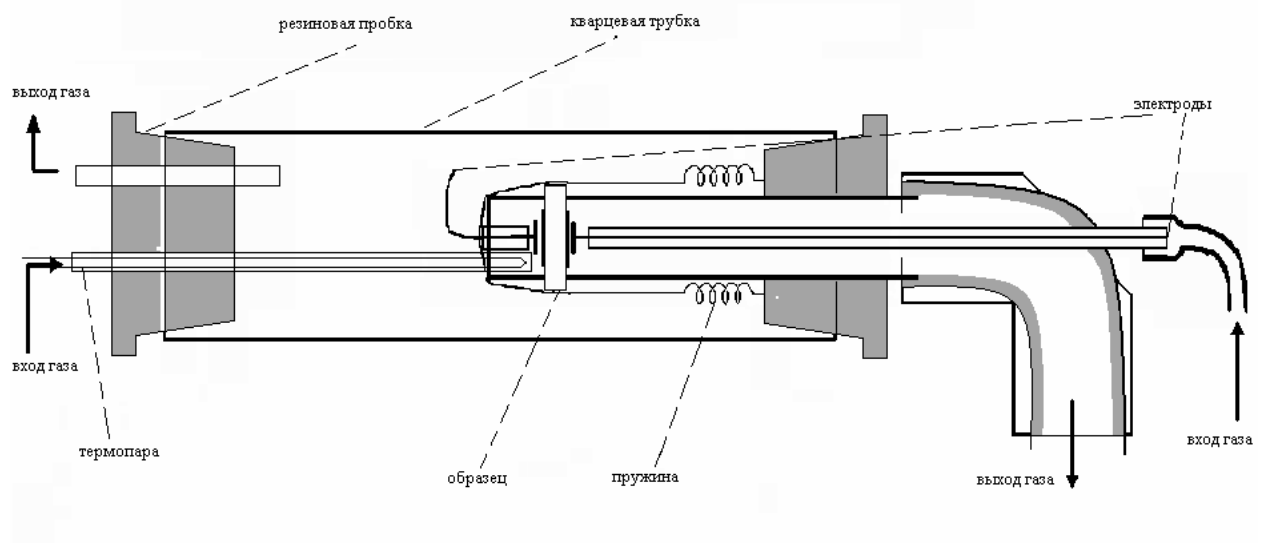


Рисунок 2.3 – Ячейка для измерения чисел переноса методом ЭДС

Если на электрохимическую ячейку накладывается градиент P_{O_2} :

$$E_{изм} - E_0 = t(u_{он}) \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2}''}{P_{O_2}'} \right), \quad (2.7)$$

где $E_{изм}$ – измеренная ЭДС при градиенте P_{O_2} , E_0 – поляризационная ЭДС без градиента P_{O_2} , $t(u_{он})$ – среднее по интервалу $P_{O_2}' — P_{O_2}''$ суммарное число переноса ионов. Градиент P_{O_2} задавался воздухом ($P_{O_2}' = 0,21$ бар) и кислородом ($P_{O_2}'' = 1$ бар) высокой чистоты из баллона.

Если на электролит наложен градиент P_{H_2O} , ЭДС между электродами концентрационной ячейки составляет:

$$E_{изм} - E_0 = t(H) \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2O}''}{P_{H_2O}'} \right), \quad (2.8)$$

где $E_{изм}$ – измеренная ЭДС при градиенте P_{H_2O} , E_0 – поляризационная ЭДС без градиента P_{H_2O} , $t(H)$ – среднее по интервалу P_{H_2O}' — P_{H_2O}'' число переноса протонов. Градиент P_{H_2O} задавался насыщенным раствором KBr ($P_{H_2O}' = 2,5 \cdot 10^{-2}$ бар) и насыщенным раствором LiCl ($P_{H_2O}'' = 5 \cdot 10^{-3}$ бар).

2.8 Термогравиметрические исследования

Термогравиметрические исследования гидратации синтезированных фаз (в виде порошка) в процессе медленного охлаждения проводили с помощью термовесов Pyris 1 TGA («Perkin-Elmer»). Измерения проводились в интервале температур от 30 до 980 °C, в потоке влажного азота 100 мл/мин ($P_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-2}$ бар), по следующей схеме: 1) быстрый нагрев со скоростью 5 °C/мин; 2) выдержка 10 часов и 3) медленное ступенчатое охлаждение с выдержкой через каждые 25 °C для наблюдения за наступлением равновесия.

Термогравиметрические исследования дегидратации полученных фаз проводили в процессе нагрева в атмосфере сухого воздуха или аргона на термоанализаторе TG STA 409 PC Luxx («Netzsch»). Данные измерения в режиме нагрева предварительно гидратированных образцов проводили в интервале температур 30–1000 °C со скоростью нагрева 5 °C/мин в потоке сухого азота или аргона 30 мл/мин ($P_{H_2O} = 3 \cdot 10^{-4}$ бар). Для анализа отходящих газов термический анализ осуществляли в комплекте с блоком квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C Aelos («Netzsch»).

2.9 Метод расчета эффективного заряда кислорода как параметра кислотности/основности простых и сложных оксидов

2.9.1 Связь эффективного заряда атомов в соединениях с соответствующими константами кислотности

Как показывает обзор литературы, протонная проводимость и взаимодействие с водой (гидратация и гидролиз) связаны с кислотно-основными свойствами фаз, которые в свою очередь определяются эффективными зарядами атомов в данных фазах [9, 92, 97]. Известно, что чем выше степень ионности связи в оксиде, тем выше его основность (**таблица 1.5** [77, 83]). Однако в литературе не приводятся уравнений, устанавливающих количественные отношения между эффективными зарядами и константами кислотности или основности. В отличие от систематизированных в литературе атомных радиусов (например, по Шэннону), эффективные заряды атомов являются менее надежными величинами, определенные различными методами они могут различаться на $\pm 50\%$. Тем не менее, следует отметить важность определения эффективного заряда, как одного из факторов влияния химического состава на свойства.

Известно, что химические свойства фазы определяются составом и структурой. Изменение свойств при изменении состава в случае допирования обусловлено не только радиусом и степенью окисления допанта, но также изменением эффективного заряда кислорода. Расчет эффективных зарядов кислорода для простых оксидов и сложных оксидов поможет объяснить закономерности в изменении степени гидратации, энтальпии гидратации [9], а также термодинамической устойчивости фазы к взаимодействию с CO_2 [92].

Поэтому в данной работе проводится расчет эффективных зарядов на кислороде для исследуемых фаз с использованием нового уравнения (связывающего эффективные заряды с константами диссоциации), полученного при анализе справочных данных.

Наиболее достоверными могут считаться эффективные заряды, рассчитанные из дипольных моментов [80], определяющих эффективное электростатическое поле молекул

$$Z_{\text{эфф}} \times e = \mu / l, \quad (2.9)$$

где $Z_{эфф}$ – эффективный заряд; e – заряд электрона, Кл; μ – дипольный момент, Кл·м; l – длина связи, м. Также в справочной литературе [81] представлены данные о величине констант кислотности сильных кислот с $Ka > 1$. Сопоставляя эффективные заряды для галогеноводородов и воды (рассчитанные из дипольных моментов [80]) с константами диссоциации соответствующих кислот [81], можно получить линейную зависимость (2.9), представленную на **рисунке 2.4**.

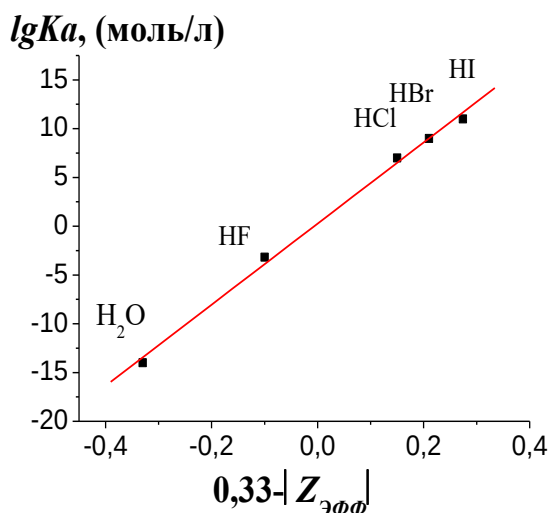


Рисунок 2.4 – Зависимость логарифма константы кислотности $lgKa$ от разности эффективных зарядов $(0,33 - |Z_{эфф}|)$

$$lgKa = 41,6 \cdot (0,33 - |Z_{эфф}|), \quad (2.10)$$

где Ka – константа кислотности, $(0,33 - |Z_{эфф}|)$ – разность эффективного заряда водорода в воде (0,33) и эффективного заряда галогена в галогеноводороде или кислорода в воде (взятого по модулю) $|Z_{эфф}|$.

Исходя из зависимости (2.10), можно сделать предположение, что кислотность убывает, а основность возрастает с увеличением эффективного заряда. Известно, что относительное деление гидроксидов на преимущественно кислотные или основные проводится по взаимодействию с водой. Вода является идеально амфотерным гидроксидом ($Ka=Kb=10^{-14}$) и границей между кислородными кислотами и основаниями с эффективным зарядом $|Z_{эфф}(O)|=0,66$. Значит можно предположить, что эффективный заряд кислорода для кислотных гидроксидов меньше $|-0,66|$, соответственно ионность связи меньше 33%. А для основных гидроксидов $|Z_{эфф}(O)| > |-0,66|$, соответственно ионность больше 33%. Так как

справочные данные по эффективным зарядам оксокислот и гидроксидов отсутствуют, можно провести оценку $|Z_{эфф}(O)|$ для них, с использованием справочных констант основности и кислотности. Для оценки $|Z_{эфф}(O)|$ кислородных кислот использовалось уравнение (2.10). Следует отметить, что для уравнения (2.10) выполняется условие: если $lgKa > -14$, то $|Z_{эфф}(O)| < |-0,66|$ (то есть, если кислотность больше чем у воды, то эффективный заряд по модулю меньше чем у воды). Для оценки $|Z_{эфф}(O)|$ оснований из уравнения (2.10) выведено уравнение (2.11). Поскольку для воды как для кислоты (с константой Ka) выполняется уравнение для кислот (2.10), предположим, что для воды как основания (с константой $Kв$) выполняется аналогичное уравнение для оснований (2.11). Так как для H_2O $lgKa = lgKв = -14$, при этом $-(-14) = -14 + 28$, значит, уравнение (2.11) выводится из (2.10) следующим преобразованием соответствующих уравнений $-(2.11) = (2.10) + 28$.

$$lgKв = 41,6 \cdot (|Z_{эфф}| - 0,99) \quad (2.11)$$

Следует отметить, что для уравнения (2.11) выполняется условие: если $lgKв > -14$, то $|Z_{эфф}(O)| > |-0,66|$ (если основность больше чем у воды, то эффективный заряд по модулю больше чем у воды).

Также следует отметить, что для малорастворимых гидроксидов вместо констант кислотности и основности использовались произведения растворимости.

Для оценки $|Z_{эфф}(O)|$ амфотерных гидроксидов (имеющих Ka и $Kв$ в водной среде) можно предложить решение системы уравнений (2.12) и (2.13), аналогичных уравнениям (2.10) и (2.11), но с поправкой Δ .

$$lgKa = 41,6 \cdot (0,33 - |Z_{эфф}| + \Delta) \quad (2.12),$$

$$lgKв = 41,6 \cdot (|Z_{эфф}| - 0,99 + \Delta), \quad (2.13)$$

где Δ – поправка, характерная для данного амфотерного гидроксида (сокращается при сложении $|Z_{эфф}| + \Delta$ и $|Z_{эфф}| - \Delta$). Поправка Δ , вероятно, связана с неидеальной амфотерностью гидроксидов в отличие от воды ($\Delta = 0$ для H_2O). Если вычесть уравнение (2.12) из уравнения (2.13), получим уравнение (2.14) для амфотерных гидроксидов.

$$(lgKв - lgKa)/2 = 41,6 \cdot (|Z_{эфф}| - 0,66) \quad (2.14)$$

Таблица 2.3 – Эффективный заряд кислорода в кислотах и гидроксидах, рассчитанный из кислотно-основных констант или произведений растворимости ПР [21, 130, 131] в соответствии с уравнениями (2.10–2.14)

Формула	$\lg K(ПР)$	$-Z_{эфф}(O)$	Формула	$\lg K(ПР)$	$-Z_{эфф}(O)$
HI	11	0,06	HCl	7	0,18
HBr	9	0,12	HF	-3,2	0,41
HClO ₃	3	0,26	HClO ₄	8	0,13
HClO	-7,53	0,5	HClO ₂	-1,96	0,37
HNO ₃	1,6	0,29	H[B(OH) ₄]	-9,15	0,55
HNO ₂	-3,16	0,41	H ₂ SO ₄	3	0,26
H ₃ PO ₄	-2,15	0,38	H ₂ SO ₃	-1,85	0,37
<i>H[NbO₃]</i>	-8,85	<i>0,42+Δ</i>	H ₂ CO ₃	-6,35	0,48
<i>NbO₂(OH)</i>	-16,6	<i>0,59-Δ</i>	<i>AgOH</i>	-2,3	<i>0,93-Δ</i>
HNbO ₃	средний	0,51	<i>H[Ag(OH)₂]</i>	-10,0	<i>0,57+Δ</i>
			AgOH	средний	0,75
H ₂ O	-14	0,66	Ba(OH) ₂	-1,7	0,95
<i>Be(OH)₂</i>	-6,5	<i>0,83-Δ</i>	LiOH	-1,4	0,96
<i>H₂[Be(OH)₄]</i>	-10,91	<i>0,59+Δ</i>	NaOH	0,77	1,01
Be(OH) ₂	средний	0,71	KOH	1,04	1,02

Курсивом обозначены промежуточные данные для расчета среднего эффективного заряда для амфотерных гидроксидов. Представленные в **таблице 2.3**, эффективные заряды $|Z_{эфф}(O)|$ для гидроксидов использованы в дальнейшем для расчета эффективного заряда кислорода в соответствующих простых оксидах.

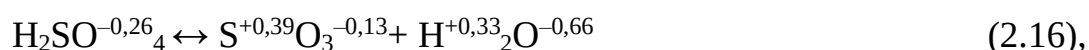
2.9.2 Расчет эффективного заряда кислорода как параметра кислотно-основных свойств оксидов

Для кислородсодержащих кислот и гидроксидов неизвестны дипольные моменты и эффективные заряды (формально соответствующие их диполям), однако эффективные заряды для простых оксидов можно приближенно оценить по разности электроотрицательностей [77]. Можно провести расчет эффективного заряда кислорода $Z_{эфф}(O)$ в простых оксидах, используя $Z_{эфф}(O)$ полученный для гидроксидов (таблица 2.3), и сопоставить с литературой [77]. Для расчета $Z_{эфф}(O)$ в соответствующих простых оксидах нужно учесть дополнительное условие сохранения эффективного заряда.

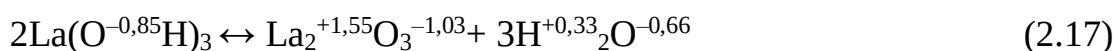
В окислительно-восстановительных реакциях (например, между простыми веществами) при изменении степеней окисления происходит также изменение положительного и, соответственно, отрицательного эффективного заряда. Для реакций без изменения степени окисления можно ожидать сохранение суммарного положительного $\sum Z_{эфф}(+)$ и отрицательного $\sum Z_{эфф}(-)$ эффективного заряда. Предположим, что выполняется условие сохранения суммарного эффективного заряда:

$$\sum Z_{эфф}(+) = -\sum Z_{эфф}(-) = const \quad (2.15)$$

Тогда, используя расчетные $Z_{эфф}(O)$ для гидроксидов (таблица 2.3), можно оценить $Z_{эфф}(O)$ кислорода в соответствующих оксидах (таблица 2.4). Подобный пересчет показан на примере уравнений (2.16) и (2.17).



$$0,26 \times 4 = |Z_{эфф}(O)| \times 3 + 0,66, \quad |Z_{эфф}(O)| = 0,13$$



$$2 \times 0,85 \times 3 = |Z_{эфф}(O)| \times 3 + 3 \times 0,66, \quad |Z_{эфф}(O)| = 1,03$$

Для кислотных оксидов эффективный заряд кислорода $|Z_{эфф}(O)|$ и ионность связи меньше, чем для $H^{+0,33}_2O^{-0,66}$ (заряд $|-0,66|$, ионность связи 33%), а для основных оксидов – больше, чем для H_2O . Для кислотных оксидов, как кислот Льюиса и акцепторов электронов, характерен дефицит электронной плотности на кислороде, а для основных оксидов, как доноров, характерен избыток электронной плотности.

Таблица 2.4 – Абсолютная величина $|Z_{эфф}(O)|$ эффективного заряда кислорода в простых оксидах элементов, рассчитанного из кислотно-основных констант соответствующих гидрооксосоединений в воде [21, 130, 131], в соответствии с уравнениями (2.10-2.15)

H ⁺ 0,66						
Li ⁺ 1,26	Be ⁺² 0,74	B ⁺³ 0,38	C ⁺⁴ 0,39	N ⁺³ 0,31 N ⁺⁵ 0,2		Cl ⁺ 0,34 Cl ⁺³ 0,27
Na ⁺ 1,34	Mg ⁺² 1,02	Al ⁺³ 0,59	Si ⁺⁴ 0,46	P ⁺⁵ 0,2	S ⁺⁴ 0,23 S ⁺⁶ 0,11	Cl ⁺⁵ 0,17 Cl ⁺⁷ 0,05
K ⁺ 1,38	Ca ⁺² 1,14	Sc ⁺³ 0,85	Ti ⁺⁴ 0,5	V ⁺³ 0,71 V ⁺⁵ 0,27	Cr ⁺³ 0,76 Cr ⁺⁶ 0,18	Mn ⁺² 0,89 Mn ⁺⁷ 0,21
Fe ⁺² 0,86 Fe ⁺³ 0,70		Co ⁺² 0,84			Ni ⁺² 0,84	
Cu ⁺² 0,78	Zn ⁺² 0,81	Ga ⁺³ 0,54	Ge ⁺⁴ 0,45	As ⁺⁵ 0,21	Se ⁺⁴ 0,26 Se ⁺⁶ 0,11	
	Sr ⁺² 1,2	Y ⁺³ 0,93	Zr ⁺⁴ 0,55	Nb ⁺⁵ 0,5	Mo ⁺⁶ 0,29	Tc ⁺⁷ 0,29
Ag ⁺ 0,84	Cd ⁺² 0,92	In ⁺³ 0,62	Sn ⁺² 0,61 Sn ⁺⁴ 0,5	Sb ⁺³ 0,53 Sb ⁺⁵ 0,29	Te ⁺⁴ 0,45 Te ⁺⁶ 0,36	I ⁺ 0,5 I ⁺⁷ 0,15
	Ba ⁺² 1,25	La ⁺³ 1,03	Ce ⁺⁴ 0,65	Ta ⁺⁵ 0,55	W ⁺⁶ 0,33	Re ⁺⁷ 0,24
	Hg ⁺² 0,79		Pb ⁺² 0,82	Bi ⁺³ 0,7		

Полученные эффективные заряды кислорода в простых оксидах, представленные в **таблице 2.4**, в целом удовлетворительно согласуются (**рисунок 2.5**) с системой электроотрицательностей (ЭО) и эффективных зарядов, представленной в литературе [77], расчет по уравнению (1.2). Преимуществом системы ЭО, используемой в [77, 82], является учет того факта, что электроотрицательность элемента зависит от степени окисления. Если степень окисления элемента в оксиде выше, то ионность связи ниже.

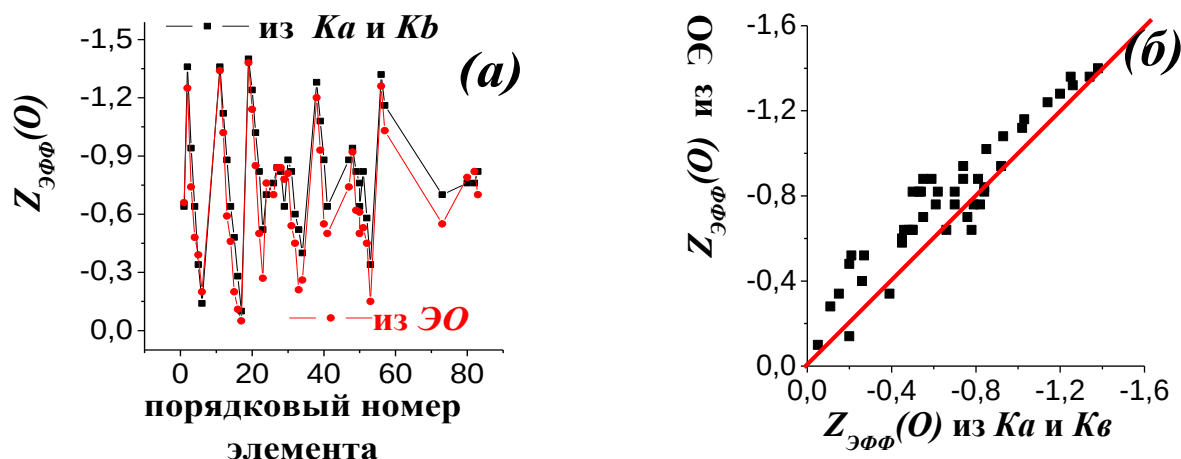


Рисунок 2.5 – (а) сравнение зависимостей от порядкового номера элемента величин $Z_{ЭФФ}(O)$ в оксидах, рассчитанных из разности электроотрицательностей ($\Delta ЭО$) по уравнению (1.2) из литературы [77] и по уравнениям (2.10–2.15) из Ka и Kb , данных в таблице 2.4; **(б)** сопоставление величины $Z_{ЭФФ}(O)$, рассчитанного из ($\Delta ЭО$), с величиной $Z_{ЭФФ}(O)$, рассчитанного из Ka и Kb (при их совпадении точка лежит на красной прямой)

Таким образом, расчет эффективных зарядов из констант кислотности/основности по уравнениям (2.10-2.15) позволяет независимым методом дополнить и уточнить систему электроотрицательностей и эффективных зарядов, представленную в литературе [77].

В отличие от некоторых приведенных в литературе [82] параметров кислотности/основности, эффективный заряд кислорода позволяет оценить кислотность сложных оксидов, образованных простыми оксидами с известным эффективным зарядом. При этом используется предположение (2.15), что суммарный эффективный заряд кислорода (также как и степень окисления) не изменяется при образовании сложного оксида (или, например, гидроксида) из простых оксидов. Тогда средний эффективный заряд кислорода в сложном оксиде $A_a Z_{ЭФФ1} B_b Z_{ЭФФ2} O_c$ рассчитывается путем усреднения (известного для простых оксидов элементов A и B) суммарного эффективного заряда элементов по всем атомам кислорода.

$$|Z_{ЭФФ}(O)| = (a \cdot Z_{ЭФФ1} + b \cdot Z_{ЭФФ2})/c, \quad (2.18).$$

где a, b, c – коэффициенты из формулы сложного оксида $A_a^{Z_{\text{эфф}}1} B_b^{Z_{\text{эфф}}2} O_c$.

Проведен расчет по уравнению (2.18) среднего эффективного заряда кислорода в сложных оксидах и солях кислородных кислот, на базе которых известны протонпроводящие фазы или композиты (таблица 2.5). При этом использованы исходные данные по $Z_{\text{эфф}}(O)$ простых оксидов из таблицы 2.4.

Таблица 2.5 – Средний эффективный заряд кислорода (рассчитанный по уравнению (2.18) с использованием таблицы 2.4) в некоторых основных и кислотных сложных оксидах (солях), на основе которых известны протонпроводящие фазы или композиты

Фаза	$Z_{\text{эфф}}(O)$	Фаза	$Z_{\text{эфф}}(O)$	Фаза	$Z_{\text{эфф}}(O)$
Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁	-0,89	Ba ₂ Sc ₂ O ₅	-1,01	Li ₃ PO ₄	-0,59
Ba₄La₂Nb₂O₁₂	-0,89	BaCeO ₃	-0,85	Na ₃ PO ₄	-0,63
Ba₂La₂Ca₂Nb₂O₁₂	-0,87	Ba ₄ In ₂ Zr ₂ O ₁₁	-0,83	K ₃ PO ₄	-0,64
Ba ₃ CaNb ₂ O ₉	-0,82	LaScO ₃	-0,9	Li ₂ SO ₄	-0,41
Sr ₄ Nb ₂ O ₉	-0,81	La ₂ Zr ₂ O ₇	-0,76	KHSO ₄	-0,34
BaLaInO₄	-0,93	LaNbO ₄	-0,71	BPO ₄	-0,31
Sr ₆ Nb ₂ O ₁₁	-0,88	NaOH	-1,01	AlPO ₄	-0,35
La₆WO₁₂	-0,86	Na ₂ CO ₃	-0,71	LaPO ₄	-0,51
La ₁₀ W ₂ O ₂₁	-0,84			TiP ₂ O ₇	-0,29
La ₆ W ₂ O ₁₅	-0,75	NaHCO ₃	-0,6	ZrP ₂ O ₇	-0,3
BaZrO ₃	-0,79	BaCO ₃	-0,68	SiP ₂ O ₇	-0,27
SrZrO ₃	-0,77	CaCO ₃	-0,64	GeP ₂ O ₇	-0,27
Ba ₂ In ₂ O ₅	-0,88	La(OH)CO ₃	-0,66		
BaLaIn ₂ O _{5,5}	-0,75				

Одним из главных факторов, определяющих процесс диссоциативного поглощения паров воды в структуре ВТПП, является кислотно-основное взаимодействие. Классические основные ВТПП с $Z_{\text{эфф}}(O) \approx -1 - -0,7$ (более отрицательным, чем -0,66) выступают в роли оснований по отношению к воде

$\text{H}^{+0,33}_2\text{O}^{-0,66}$, которая выступает в роли кислоты Льюиса. Проблемой ВТПП с высокой основностью является взаимодействие с углекислым газом. Так как оксид углерода $\text{C}^{+0,78}\text{O}^{-0,39}_2$ является более кислотным чем $\text{H}^{+0,33}_2\text{O}^{-0,66}$ ($-0,66 < -0,39$), поэтому CO_2 способен вытеснять или замещать H_2O с образованием блокирующих протонный перенос карбонатов. Образующиеся карбонаты ЩЗМ и лантана (из-за эффективного заряда $Z_{\text{эфф}}(\text{O}) \approx -0,68 - -0,64$, близкого к заряду в H_2O) проявляют слабое кислотно-основное взаимодействие с H_2O и не способны к гидратации при высокой температуре.

Также известен ряд кислотных ВТПП с $Z_{\text{эфф}}(\text{O}) \approx -0,5 - -0,25$ (менее отрицательным, чем $-0,66$), которые выступают в роли кислоты при взаимодействии с H_2O как с основанием Льюиса. Кислотные ВТПП в таблице 2.5 в основном представлены фосфатами, что, вероятно, связано с возможностью их гидратации с образованием энергетически выгодной гидрофосфатной группы $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ (например, P_2O_5 – сильнейший кислотноксидный осушитель с максимальной энергией гидратации). В результате специфически сильного взаимодействия с водой некоторые фосфаты также способны удерживать воду до 900°C (TiP_2O_7 [22]) и проявлять протонный перенос.

Таким образом, поиск ВТПП с оптимальным сочетанием электропроводности и химической устойчивости требует оценки как структурных особенностей (содержание вакансий, радиусы ионов, параметры элементарной ячейки) так и кислотно-основных свойств (эффективные заряды).

2.10 Метод расчета константы и энтальпии гидратации

Исследуемые в данной работе двойные перовскиты $\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}[\text{Vo}]_{1-0,5x}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}[\text{Vo}]_{1-0,5x}$ являются промежуточными по содержанию вакансий между акцепторно-допированными перовскитами ABO_3 и браунмиллеритом $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$.

Для описания процессов разупорядочения вышеуказанных фаз можно выбрать кристалл сравнения, соответствующий составу фазы, так что вакансии кислорода

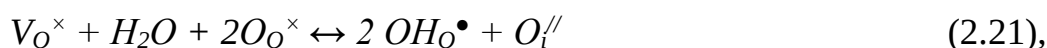
считаются структурными. Базовое разупорядочение в оксидах со структурными вакансиями кислорода описано в литературе [132-135]. Формально это антифренкелевское (AF) разупорядочение – переход кислорода из регулярной позиции в междоузлие, которым в данном случае является структурная вакансия кислорода $V_O^\times$.



$$K_{ap} = [V_O^{\bullet\bullet}] \times [O_i^{\prime\prime}] \times [O_O^\times]^{-1} \times [V_O^\times]^{-1}, \quad (2.20)$$

где K_{ap} – константа антифренкелевского разупорядочения; $[]$ – соответствующие молярные доли дефектов.

В литературе [75] для расчета энтальпии гидратации $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}[Vo]_1$ использован подход, представленный ранее в работах [3, 4, 48, 51], что также можно применить к исследуемым фазам $Ba_{4-x}La_xCa_2Nb_2O_{11+0,5x}[Vo]_{1-0,5x}$ и $Ba_4Ca_{2-x}La_xNb_2O_{11+0,5x}[Vo]_{1-0,5x}$:



$$K_{гидр} = \frac{[OH_O^\bullet]^2 \times [O_i^{\prime\prime}]}{[V_O^\times] \times [O_O^\times]^2 \times P_{H_2O}} \quad (2.22),$$

$$[OH_O^\bullet] = 2X_{H_2O} \quad (2.23),$$

$$[OH_O^\bullet] = 2[O_i^{\prime\prime}], \quad (2.24)$$

где X_{H_2O} – число моль воды на моль безводной фазы.

Условия сохранения числа мест кислородной подрешетки:

$$[O_O^\times] + [O_i^{\prime\prime}] + [OH_O^\bullet] = [O] + X_{H_2O} \quad (2.25),$$

$$[V_O^\times] = [V_O] - X_{H_2O}, \quad (2.26)$$

где $[O]$ и $[V_O]$ – исходное число моль атомов кислорода и вакансий на моль безводной фазы, являются известными константами для данной фазы $[O]=11+0,5x$ и $[V_O]=1-0,5x$. Тогда по данным термогравиметрии рассчитывается $K_{гидр}$ по уравнению:

$$K_{гидр} = 0,5 [OH_O^\bullet]^3 \times ([V_O] - 0,5[OH_O^\bullet])^{-1} \times ([O] - [OH_O^\bullet])^{-2} \times P_{H_2O}^{-1} \quad (2.27)$$

Если перейти от молярной концентрации $[OH_O^\bullet]$ к степени гидратации X_{H_2O} (моль воды на моль фазы), то из уравнения (2.27) получится:

$$K_{гидр} = 4 X_{H_2O}^3 \times ([V_O] - X_{H_2O})^{-1} \times ([O] - 2 X_{H_2O})^{-2} \times P_{H_2O}^{-1} \quad (2.28),$$

$$K_{\text{гидр}} = \exp(-\Delta H_{\text{гидр}}/(R \times T) + \Delta S_{\text{гидр}}/R) \quad (2.29)$$

Энтальпия гидратации $\Delta H_{\text{гидр}}$ определяется из наклона зависимости $\lg K_{\text{гидр}} = f(1/T)$ после линейной математической обработки $y = a \times x + b$. Тогда

$$\Delta H_{\text{гидр}} = -\ln 10 \times R \times a \approx -19,15 \times a \text{ (кДж/моль)} \quad (2.30)$$

2.11 Метод расчета протонной проводимости

2.11.1 Зависимости концентраций точечных дефектов от P_{O_2} и P_{H_2O}

Электронное разупорядочение:

$$\text{нуль} \leftrightarrow e' + h^\bullet \quad (2.31),$$

$$K_{\text{эп}} = [e'] \times [h^\bullet] \quad (2.32)$$

Равновесие с кислородом:

$$V_O^\times + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow O_i^{//} + 2 h^\bullet \quad (2.33),$$

$$K_{\text{рк}} = [h^\bullet]^2 \times [O_i^{//}] \times [V_O^\times]^{-1} \times P_{O_2}^{-1/2} \quad (2.34)$$

или с учетом уравнения (2.19):

$$K_{\text{рк}} = K_{\text{ап}} \times [h^\bullet]^2 \times [O_O^\times] \times [V_O^{\bullet\bullet}]^{-1} \times P_{O_2}^{-1/2} \quad (2.35)$$

Упрощения полного условия электронейтральности используются для построения диаграммы Броуэра – зависимости концентраций дефектов от P_{O_2} и P_{H_2O} (рисунок 2.6).

Условия электронейтральности для различных P_{O_2} :

1) Низким P_{O_2} соответствует

$$[e'] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad (2.36)$$

2) Средним P_{O_2} соответствует

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = [O_i^{//}] \quad (2.37)$$

3) Высоким P_{O_2} соответствует

$$2[O_i^{//}] = [h^\bullet] \quad (2.38)$$

Условия электронейтральности для различных P_{H_2O} :

1) Низким P_{H_2O} соответствует

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = [O_i^{//}] \quad (2.39)$$

II) Средним P_{H_2O} соответствует

$$2[O_i^{\prime\prime}] = [OH_o^{\bullet}] \quad (2.40)$$

III) Высоким P_{H_2O} соответствует

$$2[O_i^{\prime\prime}] = [OH_o^{\bullet}] = \text{const} \quad (2.41)$$

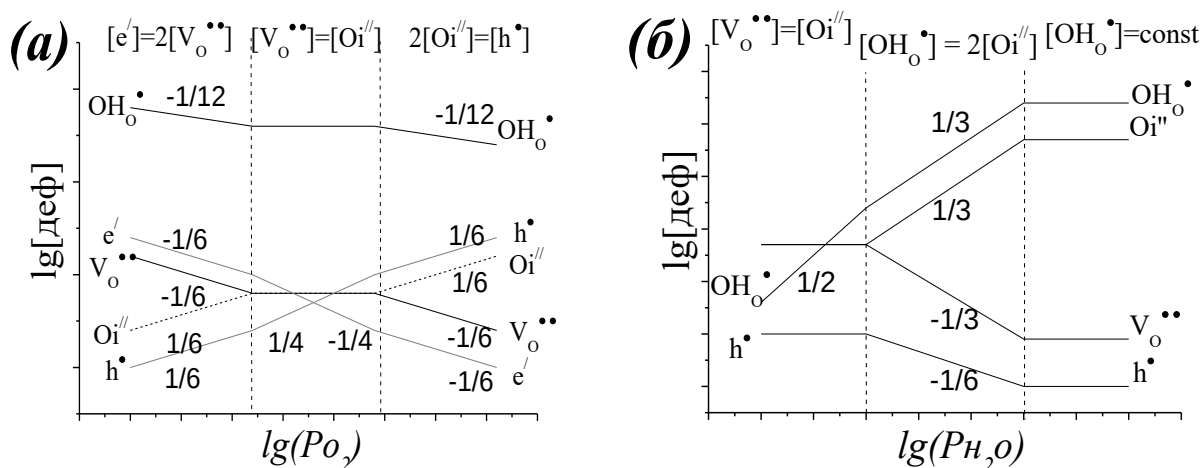


Рисунок 2.6 – Диаграммы зависимости концентраций точечных дефектов:

(а) от PO_2 ; (б) от P_{H_2O}

2.11.2 Расчет протонной проводимости

Расчет величины протонной проводимости проводили при сопоставлении данных по проводимости в сухой и влажной атмосфере. В соответствии с диаграммой на **рисунке 2.6б** при низких P_{H_2O} и условии $[V_o^{\bullet\bullet}] = [O_i^{\prime\prime}]$ – общая проводимость приближенно определяется выражением:

$$\sigma(\text{низ}) = \sigma^0(H) \times (P_{H_2O} / P_{H_2O}^0)^{1/2} + \sigma^0(h) + \sigma^0(O) \approx \sigma^0(h) + \sigma^0(O), \quad (2.42)$$

где $\sigma^0()$ – соответствующая парциальная проводимость в точке перехода между участками при $P_{H_2O} = P_{H_2O}^0$, $P_{H_2O}^0$ – давление, при котором заканчивается участок низких P_{H_2O} и начинается участок средних P_{H_2O} .

При средних P_{H_2O} и условии $2[O_i^{\prime\prime}] = [OH_o^{\bullet}]$ общая проводимость приближенно определяется выражением:

$$\sigma(\text{сред}) = \sigma^0(H) \times (P_{H_2O}/P_{H_2O^0})^{1/3} + \sigma^0(h) \times (P_{H_2O}/P_{H_2O^0})^{-1/6} + \sigma^0(O) \times (P_{H_2O}/P_{H_2O^0})^{-1/3} \quad (2.43)$$

В высокотемпературной области в сухой атмосфере ($\sigma(\text{общ}) \approx \sigma(h) + \sigma(O)$) зависимости $\lg \sigma(\text{общ}) = f(1/T)$ являются линейными, так как это проводимость безводных фаз. При снижении температуры происходит отклонение зависимости от линейности, связанное с появлением протонной проводимости $\sigma(H)$. Предполагая линейную зависимость $\lg \sigma(\text{общ}) = f(1/T)$ для безводных фаз (при постоянной энергии активации дырочной и кислородной проводимости), можно оценить протонную проводимость. При расчете линейная высокотемпературная часть зависимости $\lg \sigma(\text{общ}) = f(1/T)$ (то есть проводимость безводной фазы $\sigma(\text{бв}) = \sigma(h) + \sigma(O)$) экстраполировалась на низкие температуры, и затем рассчитывалась разность

$$\sigma(H) = \sigma(\text{общ}) - \sigma(h) - \sigma(O) = \sigma(\text{общ}) - \sigma(\text{бв}) = 10^{\lg \sigma(\text{общ})} - 10^{\lg \sigma(\text{бв})} \quad (2.44)$$

При средних P_{H_2O} и условии $2[O_i^{//}] = [OH_O^{\bullet}]$ (рисунк 2.6б), если протонная проводимость по логарифму $\lg \sigma(H)$ (наклон $+1/3$) возрастает на величину $+\Delta \lg$, то кислород-ионная $\lg \sigma(O)$ (наклон $-1/3$) снижается на величину $-\Delta \lg$, дырочная проводимость $\lg \sigma(h)$ снижается по логарифму (наклон $-1/6$) на величину $-0,5\Delta \lg$. Чтобы учесть данное снижение дырочной $\sigma(h)$ и кислород-ионной $\sigma(O)$ проводимости при заполнении вакансий в результате поглощения H_2O , для расчета используется уравнение:

$$\sigma(H) = 10^{\lg \sigma(\text{общ})} - 10^{(\lg \sigma(O) - \Delta \lg)} - 10^{(\lg \sigma(h) - 0,5\Delta \lg)}, \quad (2.45)$$

где $\Delta \lg = \lg \sigma(\text{общ}) - \lg \sigma(\text{бв})$.

Для расчета протонных чисел переноса $t(H)$ использована формула:

$$t(H) = \sigma(H) / \sigma(\text{общ}) \quad (2.46)$$

Глава 3 РЕНТГЕНОФАЗОВАЯ АТТЕСТАЦИЯ

3.1 Твердые растворы $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ и $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$

Согласно результатам РФА, синтезированные твердые растворы $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}[\text{Vo}]_{1-0,5x}$ и $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}[\text{Vo}]_{1-0,5x}$ характеризуются кубической структурой двойного перовскита в области составов $0 \leq x \leq 2$, то есть область гомогенности существует вплоть до полного заполнения вакансий кислорода. В качестве примера на **рисунке 3.1** показаны рентгенограммы, полученные для безводных образцов, а на **рисунке 3.1в** и **3.1г** представлен пример полнопрофильной обработки (программа «FullProf»).

Тот факт, что для двух твердых растворов сохраняется высокая кубическая симметрия в широкой области составов, подтверждается расчетом фактора толерантности t (Гольдшмита), который при изменении x от 0 до 2 меняется незначительно. Например, для твердого раствора $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ фактор толерантности меняется от 0,96 до 0,92, что подтверждает возможность существования кубических твердых растворов в пределах $0 \leq x \leq 2$. Фактор t рассчитывали по формуле [136]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (3.1)$$

где r – это радиусы ионов в соответствующих подрешетках (для расчетов использованы ионные радиусы по Шеннону [137], **таблица 3.1**).

Концентрационные зависимости параметров кубической ячейки двух твердых растворов представлены на **рисунке 3.2**.

Таблица 3.1 – Радиусы катионов для координационных чисел 6 и 12 [137]

Координационное число	Ba^{+2} , нм	La^{+3} , нм	Ca^{+2} , нм	Nb^{+5} , нм	W^{+6} , нм
12	0,161	0,136	0,134		
6		0,103	0,100	0,064	0,060

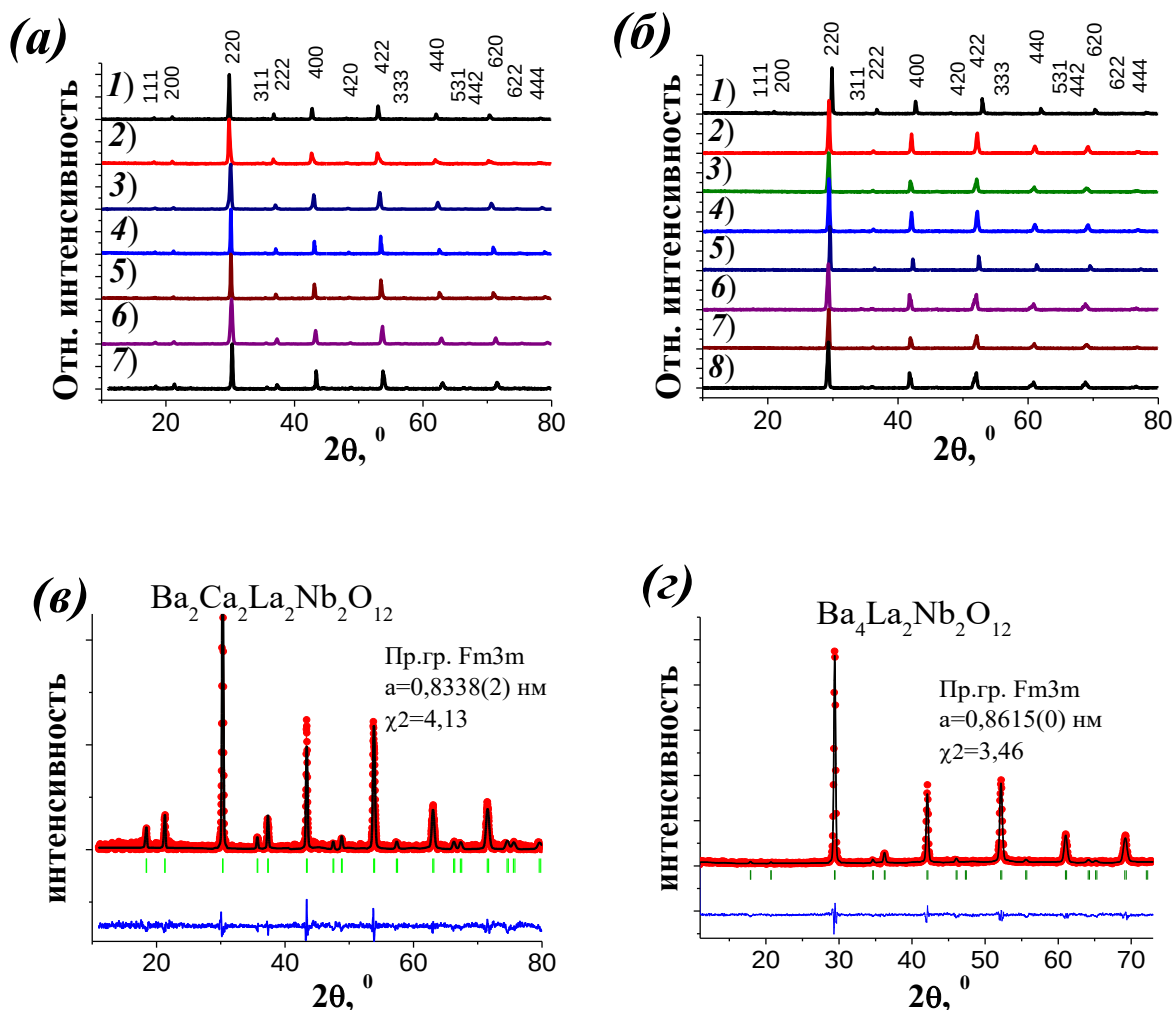


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы образцов: **(а)** $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$

1) $x=0,25$; 2) $x=0,5$; 3) $x=0,75$; 4) $x=1$; 5) $x=1,25$; 6) $x=1,5$; 7) $x=2$;

(б) $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ 1) $x=0$; 2) $x=0,25$; 3) $x=0,5$; 4) $x=0,75$; 5) $x=1$;

6) $x=1,25$; 7) $x=1,5$; 7) $x=2$;

(е) $(\text{Ba}_2\text{La}_2)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$; **(з)** $(\text{Ba}_2\text{La}_2)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$

(пример обработки данных методом полнопрофильного анализа:

экспериментальные (красные точки), расчетные (черная линия),

угловые положения рефлексов (зеленые штрихи),

разностные данные (синяя линия) между экспериментом и расчетом)

Как видно на **рисунке 3.2**, параметр кубической ячейки для $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ уменьшается при замещении бария на лантан, что закономерно, так как радиус La^{+3} значительно меньше радиуса Ba^{+2} . Однако, при

замещении Ca^{+2} на La^{+3} в $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}[\text{Vo}]_{1-0,5x}$ происходит монотонное увеличение параметра ячейки (**рисунок 3.2**), что не может быть объяснено только различием в радиусах ионов Ca^{+2} и La^{+3} , так как они достаточно близки (**таблица 3.1**).

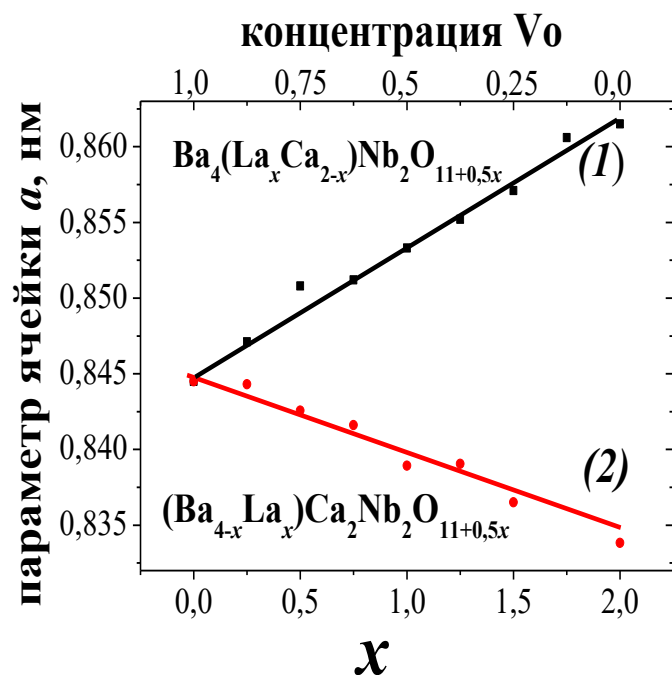


Рисунок 3.2 – Зависимость параметра кубической ячейки a от содержания лантана x для твердых растворов:

(1) $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$;

(2) $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$

Известно [11, 138], что при акцепторном допировании перовскитов образование вакансий кислорода Vo сопровождается сжатием решетки. Например, объем вакансии кислорода для $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_{3-0,5x}$ оказывается в несколько раз меньше, чем объем иона кислорода, вследствие релаксации (сжатия) структуры вокруг вакансии. Поэтому возрастание параметра ячейки для $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}[\text{Vo}]_{1-0,5x}$ при замещении Ca^{+2} на La^{+3} объясняется тем, что вакансии кислорода замещаются на бóльшие по размеру ионы кислорода.

3.2 Фазы состава $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{Vo}]_{2-1,5x}$

Образцы $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{Vo}]_{2-1,5x}$ составов: $x=0,85$ (La5,6W); $x=1,01$ (La5,4W); $x=1,17$ (La5,2W); $x=1,33$ (La5W) получены методом

твердофазного синтеза при 1500 °С, согласно методике, представленной в работе [5]. В качестве примера на **рисунке 3.3** представлены результаты РФА для составов La5W и La5,6W. Установлено, что два образца $\text{La}_{27}\text{W}_5\text{O}_{55,5}[\text{Vo}]_{0,5} \equiv \text{La}_{5,4}\text{W}$ и $\text{La}_{27,15}\text{W}_{4,85}\text{O}_{55,275}[\text{Vo}]_{0,725} \equiv \text{La}_{5,6}\text{W}$ однофазны и характеризуются структурой флюорита ($\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{Vo}]_{2-1,5x}$ $x=0,85; 1,01$). Это согласуется с данными [6], где установлено, что область твердых растворов $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{Vo}]_{0,5-1,5x}$ составляет $0,78 \leq x \leq 1,08$, или La5,7W – La5,3W.

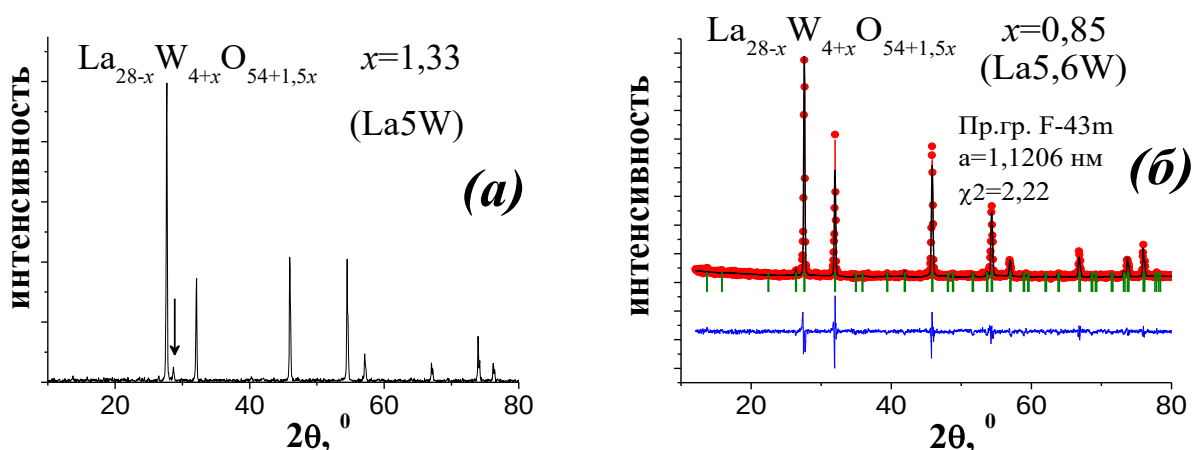


Рисунок 3.3 – Рентгенограммы образцов $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{Vo}]_{2-1,5x}$:

(a) неоднородный состав $x=1,33$ (La5W), стрелкой указана примесь $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$;

(б) пример обработки полнопрофильным анализом для однофазного состава $x=0,85$ (La5,6W)

Образцы номинальных составов La5W и La5,2W не получены однофазными, кроме основной флюоритной фазы они содержали ~10 и 3%, соответственно, примесной фазы $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ (La3W). Оценочный расчет содержания примеси La3W, который производился на основании рентгеновских данных по соотношению интенсивностей пиков, дал следующий состав двухфазных смесей:

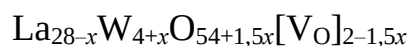
$$\begin{aligned} &\text{La}_{26,66}\text{W}_{5,33}\text{O}_{55,995}[\text{Vo}]_{0,005} \rightarrow 0,9 \text{La}_{26,88}\text{W}_{5,12}\text{O}_{55,68}[\text{Vo}]_{0,32} + 0,1 \text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15} \\ &\text{или } \text{La5W} \rightarrow 0,9 \text{La}_{5,25}\text{W} + 0,1 \text{La3W} \end{aligned} \quad (3.2),$$

$$\begin{aligned} &\text{La}_{26,84}\text{W}_{5,16}\text{O}_{55,74}[\text{Vo}]_{0,26} \rightarrow 0,97 \text{La}_{26,88}\text{W}_{5,12}\text{O}_{55,68}[\text{Vo}]_{0,32} + 0,03 \text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15} \\ &\text{или } \text{La5,2W} \rightarrow 0,97 \text{La}_{5,25}\text{W} + 0,03 \text{La3W} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Основную кубическую фазу для двухфазных образцов из уравнений (3.2) и (3.3) можно приблизительно представить как $\text{La}_{5,25}\text{W} \equiv \text{La}_{26,88}\text{W}_{5,12}\text{O}_{55,68}[\text{V}_\text{o}]_{0,32}$. То есть расчетный граничный состав твердого раствора – $\text{La}_{5,25}\text{W}$, оказывается близок к граничному составу $\text{La}_{5,3}\text{W}$, который указан в работе [6].

Основные рентгеновские характеристики исследованных составов представлены в **таблице 3.2**. При увеличении содержания лантана происходило монотонное увеличение параметра кубической ячейки. С уменьшением x в $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{o}]_{2-1,5x}$ происходит замещение W^{6+} на La^{3+} , что закономерно приводит к росту параметра элементарной ячейки.

Таблица. 3.2 – Параметры ячейки и рентгеновская плотность



Состав	Параметр ячейки флюорита, нм	Плотность, г/см ³
$\text{La}_{26,88}\text{W}_{5,12}\text{O}_{55,68}[\text{V}_\text{o}]_{0,32}$ (в образце La_5W)	1,1174	6,65
$\text{La}_{26,88}\text{W}_{5,12}\text{O}_{55,68}[\text{V}_\text{o}]_{0,32}$ (в образце $\text{La}_{5,2}\text{W}$)	1,1178	6,62
$\text{La}_{27}\text{W}_5\text{O}_{55,5}[\text{V}_\text{o}]_{0,5} \equiv (\text{La}_{5,4}\text{W})$	1,1188	6,59
$\text{La}_{27,15}\text{W}_{4,85}\text{O}_{55,275}[\text{V}_\text{o}]_{0,725} \equiv (\text{La}_{5,6}\text{W})$	1,1206	6,55

Параметр кубической ячейки для $\text{La}_{27}\text{W}_5\text{O}_{55,5}[\text{V}_\text{o}]_{0,5}$ $a=1,1188$ нм согласуется с литературой [6] (1,1187 нм).

Глава 4 ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

4.1 Твердые растворы $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ и $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$

Термические исследования, совмещенные с масс-спектрометрией, проводились в режиме нагрева (дегидратации) предварительно гидратированных образцов. Термогравиметрические измерения также проводились в режиме нагрева (дегидратации) и охлаждения (гидратации безводных образцов).

Кроме непосредственной задачи получения гидратированных форм образцов, важно было устранить процессы, которые относятся к адсорбционной воде и не отвечают за формирование протонной проводимости, как объемного свойства материала. Поэтому гидратированные образцы изучаемых составов были получены медленным охлаждением (1 °/мин) с 1000 °С до 150–200 °С в атмосфере влажного воздуха/азота ($P_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$ бар), так как при более низкой температуре может происходить хемосорбция на поверхности.

На **рисунке 4.1а и б** представлен пример термогравиметрических измерений гидратации фаз по методике [42, 72] ступенчатого охлаждения с изотермическими выдержками для достижения равновесия гидратации.

При этом гидратация некоторых фаз достаточно быстро проходит при нагреве со скоростью 1 град/мин. Как видно на **рисунке 4.1в**, кривые для быстрого нагрева и для медленного ступенчатого охлаждения практически совпадают.

На **рисунке 4.2а** в качестве примера показана типичная ТГ-кривая и масс-спектр выделения воды для предварительно гидратированного состава $x=0,5$ твердого раствора $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}[\text{VO}]_{1-0,5x}$. Таким образом, было установлено, что эффекты уменьшения массы обусловлены потерей воды, других летучих веществ обнаружено не было. Все полученные данные по термогравиметрии перестраивали в координатах "степень гидратации $X_{\text{H}_2\text{O}}$ (количество моль воды на моль безводной фазы) – температура T " (**рисунок 4.2б**). Следует подчеркнуть, что если мы регистрируем выделение молекул воды при нагревании (либо поглощение молекул воды из газовой фазы при охлаждении), то это не означает присутствие молекулярной воды в структуре сложного оксида.

Как было показано в уравнении (2.21) в разделе 2.10, при взаимодействии кислород-дефицитных фаз с парами воды происходит формирование OH^- -групп, однако для удобства сравнения далее будет использована запись степени гидратации как $X_{\text{H}_2\text{O}}$.

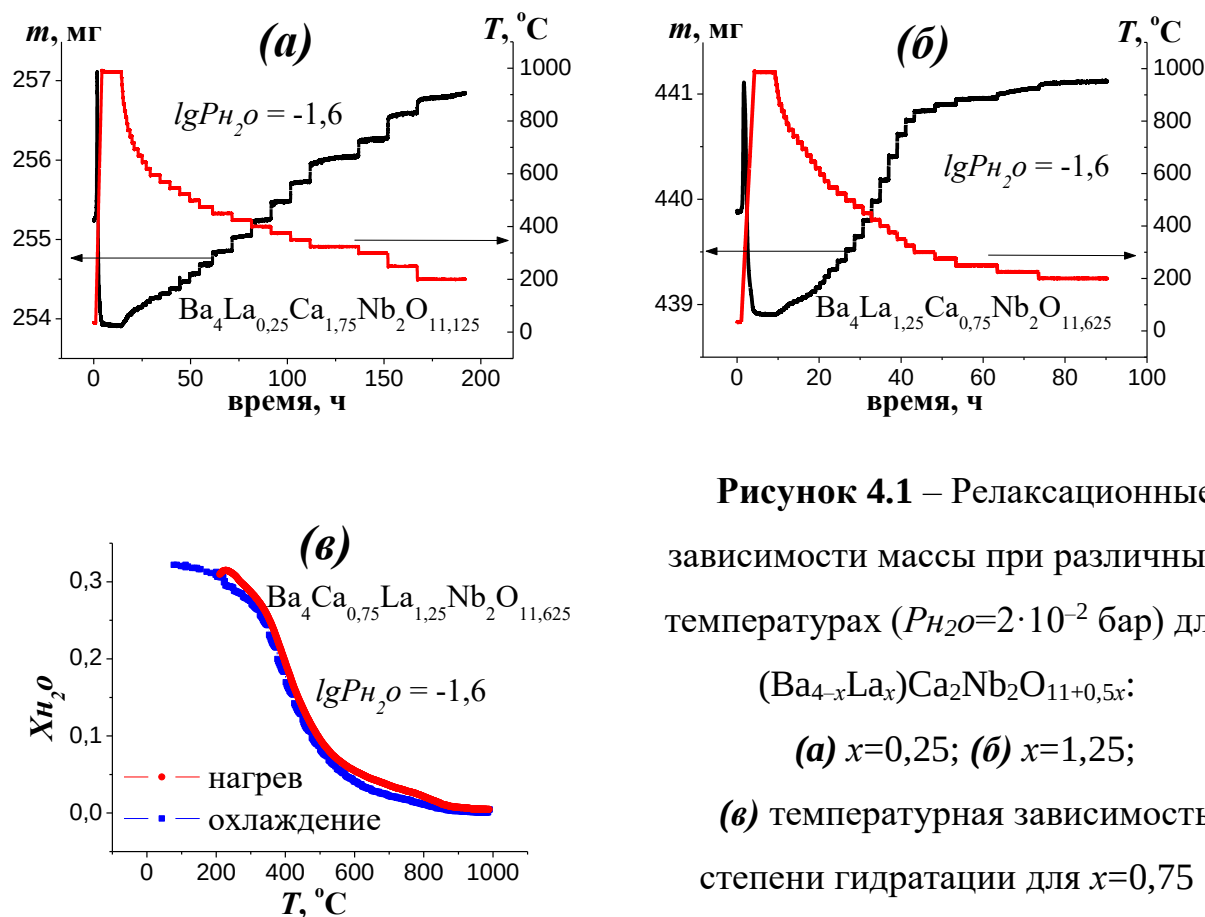


Рисунок 4.1 – Релаксационные зависимости массы при различных температурах ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ бар) для $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0.5x}$:
(а) $x=0.25$; (б) $x=1.25$;
(в) температурная зависимость степени гидратации для $x=0.75$

Общий вид полученных ТГ-кривых для всех составов $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0.5x}[\text{V}_\text{O}]_{1-0.5x}$ одинаков: изменения массы (~90% от общего эффекта) происходят в довольно широком температурном интервале 300 – 600 °C (рисунок 4.2б), 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 $\text{V}_\text{O}^\times$) снижаются степени гидратации $X_{\text{H}_2\text{O}}$. Также с ростом значения x положение ступени потери массы смещается в область более низких температур с 600 до 300 °C. Для твердых растворов $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0.5x}$ получен аналогичный блок данных, что

показано на **рисунке 4.2в**. Характер ТГ-кривых был схожим с описанным выше для твердых растворов $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$.

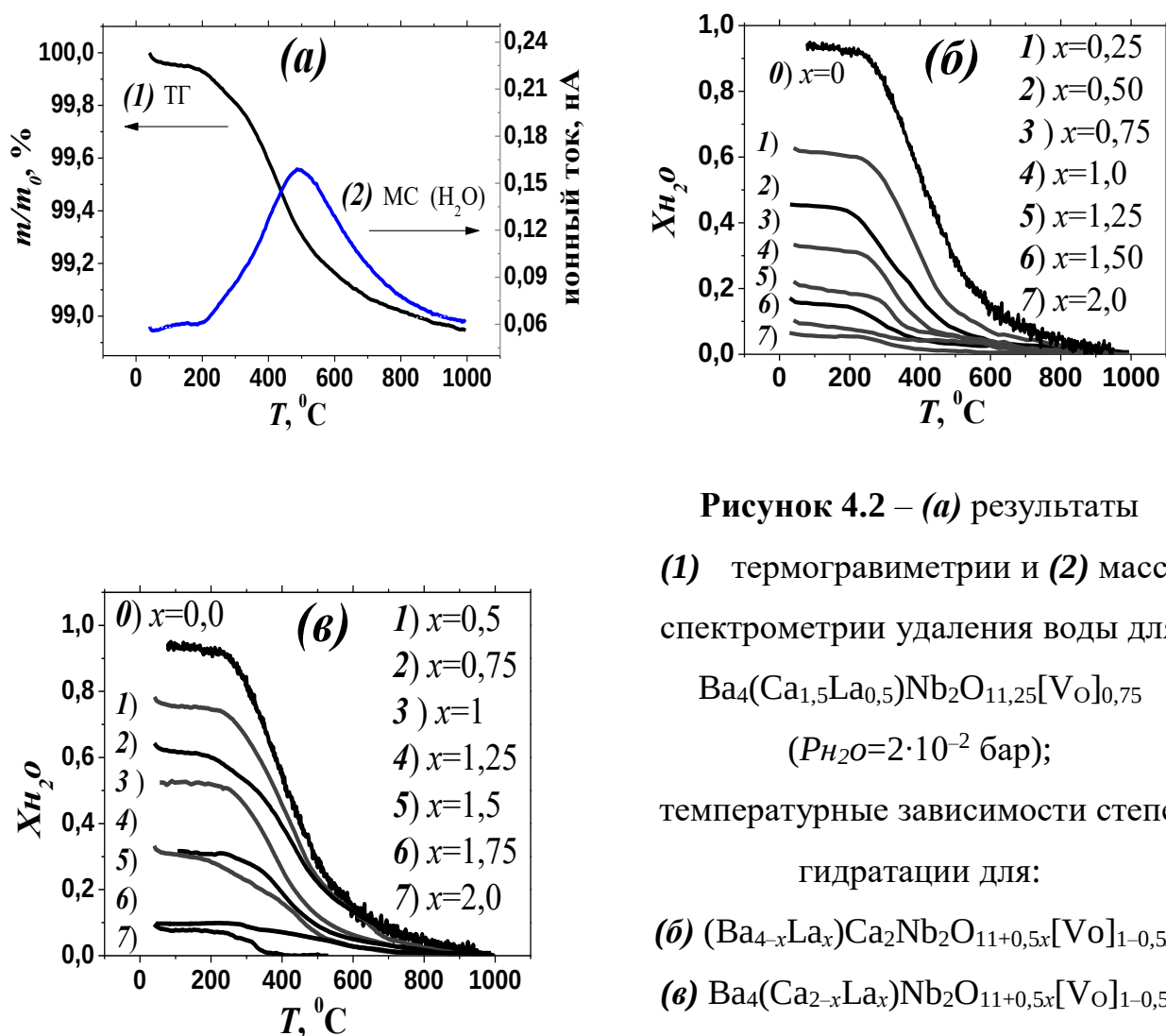


Рисунок 4.2 – (а) результаты

(1) термогравиметрии и **(2)** масс-спектрометрии удаления воды для



($P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ бар);

температурные зависимости степени

гидратации для:

(б) $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}[\text{VO}]_{1-0,5x}$;

(в) $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}[\text{VO}]_{1-0,5x}$

Гидратация ($X_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,1$) номинально не содержащих вакансии кислорода фаз с $x=2$ может быть обусловлена как гидратацией поверхности [101], так и нестехиометрией по кислороду δ , которая наблюдается из-за отклонения от номинального состава (например, для монокристалла $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ $\delta \approx 0,15$ химический состав $\text{Ba}_{3,98}\text{Ca}_{1,87}\text{Nb}_{2,00}\text{O}_{10,85}$ [4]).

Сравнение результатов масс-спектрометрии H_2O показало (**рисунк 4.3**), что пик удаления H_2O примерно соответствует 500°C для фаз $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ с замещением Ca^{2+} на La^{3+} и смещается в более низкие температуры при замещении Ba^{2+} на La^{3+} для $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$.

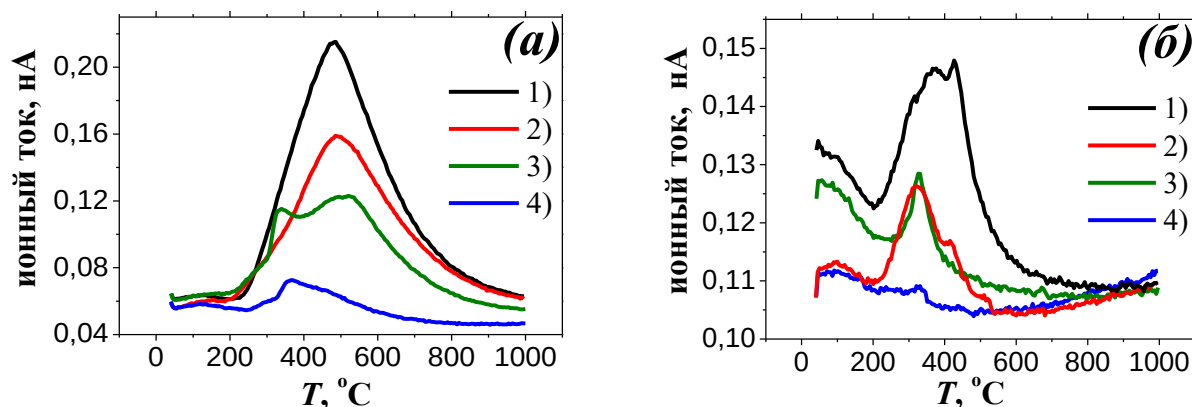


Рисунок 4.3 – Результаты масс-спектрометрии удаления H₂O для образцов (а) Ba₄(Ca_{2-x}La_x)Nb₂O_{11+0,5x}; (б) (Ba_{4-x}La_x)Ca₂Nb₂O_{11+0,5x}; состава: 1) x=0,5; 2) x=1,0; 3) x=1,5; 4) x=2,0

Предполагая возможность заполнения кислородных вакансий кислородом, пришедшим от молекулы воды, можно ожидать, что фаза определенного состава будет характеризоваться некоторым пределом гидратации $X_{H_2O} = [V_O]$. Поскольку в ряду исследуемых твердых растворов происходит изменение концентрации вакансий кислорода, представляет интерес выяснение корреляции между концентрацией вакансий кислорода и степенью гидратации.

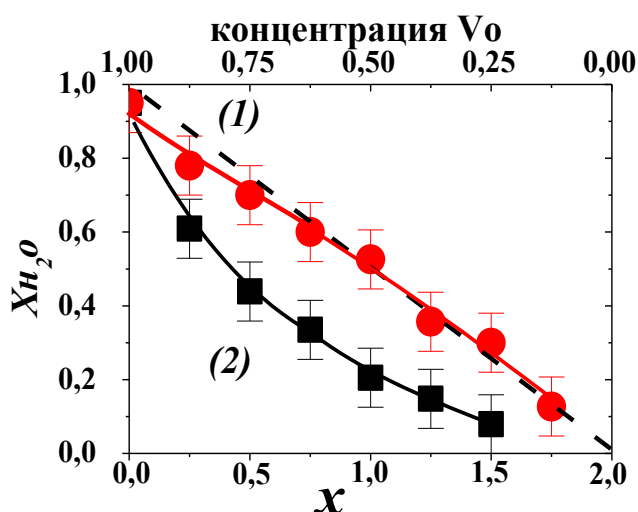


Рисунок 4.4 – Концентрационные зависимости степени гидратации X_{H_2O} (при ≈ 200 °C, $P_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-2}$ бар): (1) Ba₄(Ca_{2-x}La_x)Nb₂O_{11+1,5x}[V_O]_{1-0,5x}; (2) (Ba_{4-x}La_x)Ca₂Nb₂O_{11+0,5x}[V_O]_{1-0,5x} (пунктирной линией показан теоретический предел степени гидратации $X_{H_2O} = [V_O]$)

На рисунке 4.4 представлено сравнение экспериментальных степеней гидратации с предельными значениями. В целом, для двух рядов твердых растворов наблюдается снижение предельной степени гидратации при

уменьшении $[V_O^\times]$. Однако также очевидно различие двух зависимостей. Для одних твердых растворов $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5x}[VO]_{1-0,5x}$ наблюдается хорошая корреляция экспериментальных и теоретических значений, то есть предельная степень гидратации соответствует полному заполнению структурных вакансий кислорода молекулами воды. Для других твердых растворов $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$ экспериментальные значения предельной степени гидратации были ниже теоретически возможных, то есть при гидратации наблюдается неполное заполнение вакансий кислорода водой.

В литературе описаны аналогичные факты, когда допирование $La^{+3} \rightarrow Ba^{+2}$ приводило к уменьшению степени заполнения вакансий кислорода молекулами воды (точнее ОН-группами, образованными при диссоциативной абсорбции H_2O из газовой фазы). Например известно [73], что при допировании $Ba_2In_2O_5$ лантаном, в твердых растворах $(Ba_{1-x}La_x)_2In_2O_{5+0,5x}[VO]_{1-0,5x}$ с увеличением содержания лантана уменьшается степень заполнения имеющихся вакансий кислорода. Однако объяснение этому факту дано не было.

Согласно [75] и представленным уравнениям (2.27) и (2.28), взаимосвязь степени гидратации и температуры $f(X_{H_2O}) = f(T)$ для фаз со структурными вакансиями кислорода можно теоретически задать уравнением:

$$4 X_{H_2O}^3 \times (1 - 0,5x - X_{H_2O})^{-1} \times (11 + 0,5x - 2 X_{H_2O})^{-2} \times P_{H_2O}^{-1} = \exp(-\Delta H_{гидр}/(R \times T) + \Delta S_{гидр}/R) \quad (4.1)$$

Значит, можно предположить, что различие X_{H_2O} для фаз $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}[VO]_{1-0,5x}$ и $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5x}[VO]_{1-0,5x}$ с одинаковым x и, соответственно равным содержанием кислородных вакансий $[V_O]$, связано с различием в $\Delta H_{гидр}$ (различное сродство к воде). Расчет энтальпии гидратации подтверждает данное предположение, как показано далее в разделе 4.3.

4.2. Гидратация $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$

Результаты термогравиметрического исследования гидратации двух однофазных образцов $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ ($x=0,85$ и $1,01$) приведены на **рисунке 4.5** (при $x=0,85$ состав $\text{La}_{27,15}\text{W}_{4,85}\text{O}_{55,28}[\text{VO}]_{0,72}$ или сокращенно $\text{La}_{5,6}\text{W}$, при $x=1,01$ состав $\text{La}_{27}\text{W}_5\text{O}_{55,5}[\text{VO}]_{0,5}$ или сокращенно $\text{La}_{5,4}\text{W}$). При охлаждении во влажной атмосфере (относительная влажность 80%, $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2,5 \cdot 10^{-2}$ бар, $\lg P_{\text{H}_2\text{O}} \approx -1,6$) происходит набор массы за счет внедрения воды. Ниже 100°C (**рисунк 4.5б**) наблюдается увеличение массы, соответствующее степени гидратации больше, чем $[\text{VO}]$, вероятно, это результат хемосорбции на поверхности.

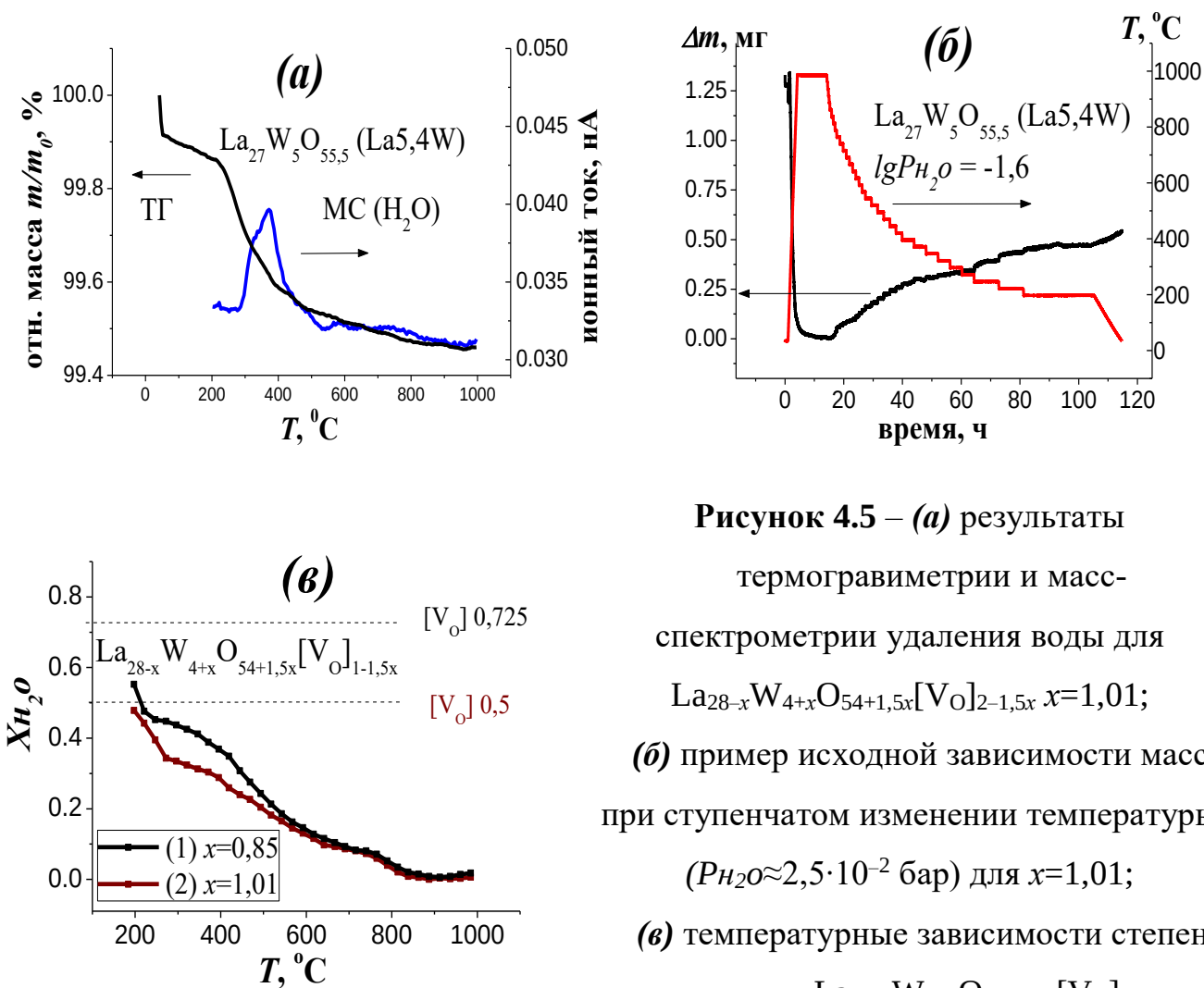


Рисунок 4.5 – (а) результаты термогравиметрии и масс-спектрометрии удаления воды для $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ $x=1,01$; **(б)** пример исходной зависимости массы при ступенчатом изменении температуры ($P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2,5 \cdot 10^{-2}$ бар) для $x=1,01$; **(в)** температурные зависимости степени гидратации $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$: **(1)** $x=0,85$; **(2)** $x=1,01$

Наличие нескольких ступеней на кривых гидратации (**рисунк 4.5в**), возможно, указывает на энергетически неэквивалентные водород-кислородные

группы в решетке. Различие водород-кислородных групп может быть связано с различной доступностью вакансий кислорода из-за локальных искажений симметрии кислородных полиэдров. Хотя структура $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ (тип $\text{Y}_{28}\text{Re}_4\text{O}_{56}$) характеризуется кубической сингонией, локальная симметрия структуры (**рисунок 1.8б**) более низкая. Переход от флюорита $\text{A}_{32}\text{O}_{64}$ к структуре $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ связан с потерей 8-ми позиций анионов и с искажением формы полиэдров (вместо кубов $\{\text{AO}\}_8$ присутствуют $\{\text{WO}\}_6$ и $\{\text{LaO}\}_7$). Значит, наличие неэквивалентных позиций протонсодержащих групп из-за низкой локальной симметрии структуры $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}$ на уровне полиэдров может быть причиной нескольких ступеней гидратации.

Максимальная степень гидратации фаз (200 °C и $P_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$ бар) не превышает содержания вакансий кислорода: $\text{La}_{27,15}\text{W}_{4,85}\text{O}_{55,28}[\text{VO}]_{0,72} \cdot 0,55\text{H}_2\text{O}$ и $\text{La}_{27}\text{W}_5\text{O}_{55,5}[\text{VO}]_{0,5} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

4.3 Расчет энтальпии гидратации

Одной из важных характеристик ВТПП является энтальпия гидратации $\Delta H^0_{\text{гидр}}$, которая является мерой сродства фазы к воде.

В литературе представлены расчеты энтальпии гидратации $\Delta H^0_{\text{гидр}}$ с использованием данных термогравиметрии на основе конкретной модели разупорядочения [9, 65, 75]. Антифренкелевская модель разупорядочения для структурных вакансий кислорода рассматривается в методике расчета энтальпии гидратации в разделе 2.10. Для расчета константы гидратации $K_{\text{гидр}}$ использовано уравнение (4.1) на основе подхода, представленного в работе [75].

На **рисунке 4.6** показан пример экспериментальных зависимостей $\lg K_{\text{гидр}} = f(1/T)$.

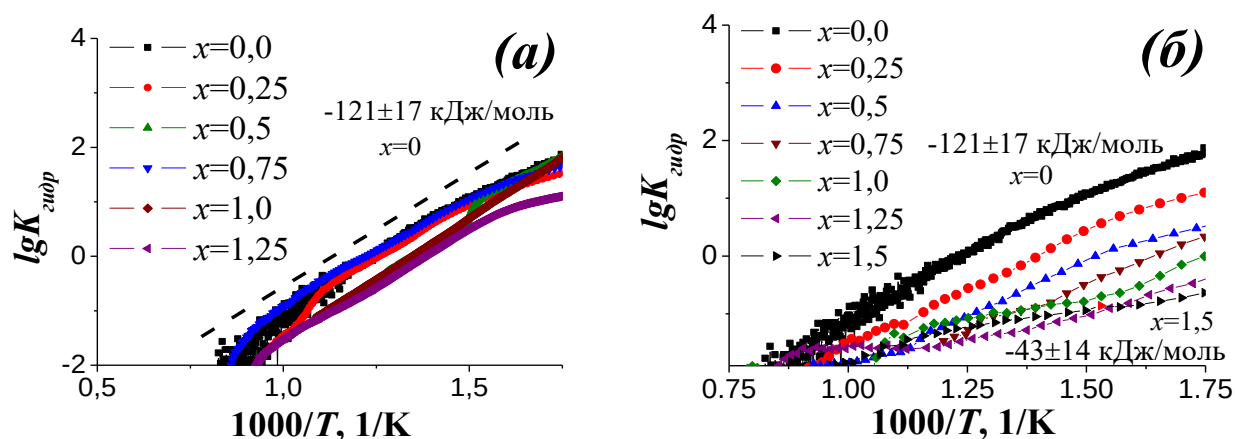


Рисунок 4.6 – Зависимости логарифма константы гидратации от обратной температуры: **(а)** $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$; **(б)** $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$

Для расчета $\Delta H^0_{\text{гидр}}$ из наклона зависимости $\lg K_{\text{гидр}} = f(1/T)$ использовался средний линейный участок в интервале температур 300–700 °С. Следует отметить, что рассчитанная для $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ в данной работе энтальпия гидратации $\Delta H^0_{\text{гидр}} = -121 \pm 17$ кДж/моль согласуется с определенной калориметрическим методом в работе [75] $\Delta H^0_{\text{гидр}} = -108 \pm 14$ кДж/моль.

При замещении Ca^{2+} на La^{3+} абсолютные значения $|\Delta H^0_{\text{гидр}}|$ (**рисунок 4.7**) с учетом погрешности изменяются незначительно, а при замещении Ba^{2+} на La^{3+} $|\Delta H^0_{\text{гидр}}|$ заметно убывают.

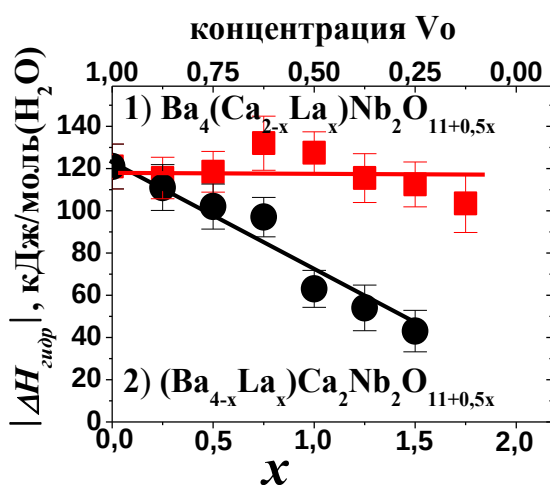


Рисунок 4.7 – Зависимости энтальпии гидратации от содержания вакансий кислорода Vo для:
1) $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}[\text{Vo}]_{1-0,5x}$;
2) $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}[\text{Vo}]_{1-0,5x}$

При сравнении **рисунков 4.7** и **4.4** можно видеть более существенное снижение наряду с $|\Delta H^0_{\text{гидр}}|$ также и предельной $X_{\text{H}_2\text{O}}$ (**рисунок 4.4**) с ростом x для

$(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}[\text{Vo}]_{1-0,5x}$ (в отличие от $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}[\text{Vo}]_{1-0,5x}$). Таким образом, общий характер зависимостей $\Delta H^0_{\text{гидр}}$ и предельной $X_{\text{H}_2\text{O}}$ указывает на снижение химического сродства к воде с ростом x для $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$.

Известно, что физико-химические свойства фазы определяются двумя группами параметров: это параметры структуры и параметры состава. В общем случае изменение состава твердого раствора в результате замещения (при постоянной структуре) приводит к изменению свойств фазы из-за параметров, связанных с валентностью, радиусом, электроотрицательностью допанта (правило Юм-Розери). В случае исследуемых фаз также можно выделить три главных параметра: содержание вакансий, свободный объем элементарной ячейки, эффективный заряд кислорода.

Данные параметры предложены в литературе для оценки влияния состава и структуры на свойства ВТПП (раздел 1.3.3): 1) эффективный заряд кислорода – «кислородная основность» [9] (усредненное влияние электроотрицательностей атомов на сродство к воде) и 2) свободный (незанятый ионами) объем элементарной ячейки [10, 28] (усредненное влияние плотности упаковки и величины радиусов ионов на подвижность ионов).

В этой связи, наряду с содержанием V_O рассмотрим отдельно влияние на энтальпию гидратации как свободного объема (ионных радиусов), так и эффективных зарядов (основности). В данной работе рассчитан свободный объем элементарной ячейки, приходящийся на атом кислорода, по следующей формуле:

$$V_{CB}(O) = (V_{\text{ЭЯ}} - \sum ni \times Vi) / N(O), \quad (4.2)$$

где $V_{CB}(O)$ – свободный объем на кислород, ni – число ионов данного типа в элементарной ячейке, Vi – объем сферы i -того иона, $V_{\text{ЭЯ}}$ – объем элементарной ячейки, $N(O)$ – число атомов кислорода в элементарной ячейке. При расчете использованы ионные радиусы по Шеннону [137]. Результаты расчета $V_{CB}(O)$ представлены на рисунке 4.8а. Также рассчитан эффективный заряд кислорода $Z_{\text{ЭФФ}}(O)$ как параметр основности исследуемых фаз, с использованием предложенной (на основе анализа литературы) методики расчета $Z_{\text{ЭФФ}}(O)$ в

сложных оксидах (раздел 2.9). Результаты расчета $Z_{ЭФФ}(O)$ представлены на рисунке 4.8б.

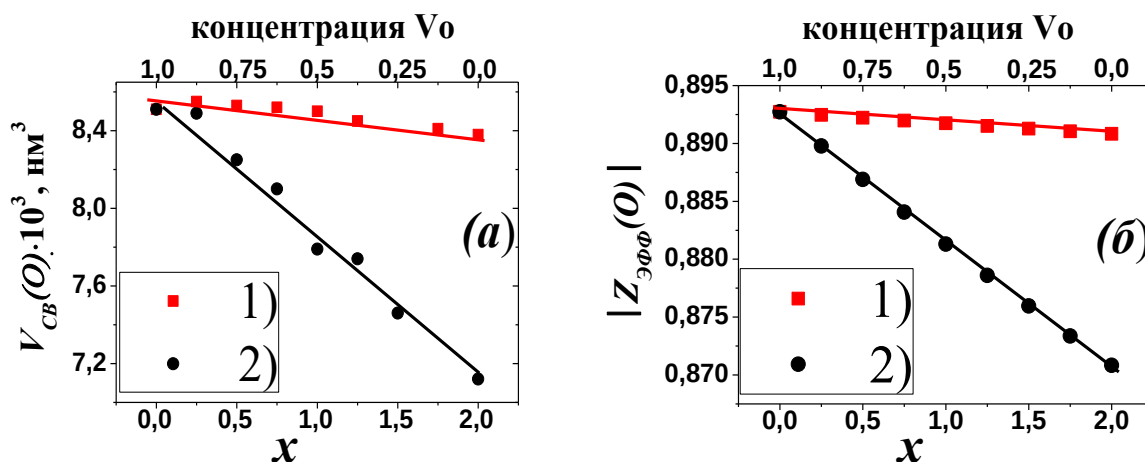


Рисунок 4.8 – Концентрационные зависимости:

(а) свободного объема $V_{CB}(O)$ элементарной ячейки на атом кислорода;

(б) среднего эффективного заряда кислорода $Z_{ЭФФ}(O)$:

1) $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$; 2) $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$

Как видно на **рисунке 4.8**, для $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ эти параметры слабо меняются с изменением состава. Напротив, для $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ наблюдается уменьшение свободного объема элементарной ячейки, а также снижение $|Z_{ЭФФ}(O)|$.

Таким образом, наблюдаемое на **рисунке 4.7** для $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ снижение $|\Delta H^0_{гидр}|$ с ростом x можно объяснить данными, представленными на **рисунке 4.8**. Во-первых, изменение состава при замещении Ba^{2+} на La^{3+} приводит к снижению параметра основности (среднего эффективного заряда кислорода $|Z_{ЭФФ}(O)|$ **рисунке 4.8б**), что снижает тепловой эффект (энтальпию) гидратации. Во-вторых, для $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ с ростом x наблюдается уменьшение параметров ячейки (**рисунке 3.2**) и свободного объема элементарной ячейки $V_{CB}(O)$ (**рисунке 4.8а**), то есть сжатие структуры препятствует гидратации.

Энтальпии $\Delta H^0_{гидр}$, рассчитанные из данных ТГ для исследуемых фаз вольфраматов и ниобатов, представлены в **таблице 4.1** в сравнении с литературными данными для других ВТПП. Можно видеть, что энтальпии $\Delta H^0_{гидр}$

для исследованных вольфраматов La лежат в интервале -90 – -100 кДж/моль, а для ниобатов Ba-Ca-La в интервале -40 – -120 кДж/моль.

Таблица 4.1 – Энтальпии гидратации $\Delta H^0_{гидр}$ (кДж/моль), объем элементарной ячейки $V_{ЭЯ}$, свободный объем $V_{СВ}(O)$ на атом О (часть $V_{ЭЯ}$ незанятая ионами) и параметр основности (средний эффективный заряд $Z_{ЭФФ}$ кислорода)

Состав перовскитной фазы		$-\Delta H^0_{гидр}$, кДж/моль H_2O	$V_{ЭЯ} \cdot 10^3$, нм ³ (ABO_3 или AO_2)	$V_{СВ}(O) \cdot 10^3$, нм ³	$-Z_{ЭФФ}(O)$
BaCe _{0,9} Y _{0,1} O _{2,95}	135[72], 170[76]		84,635	10,33	0,871
BaZr _{0,9} Y _{0,1} O _{2,95}	65 [74], 81 [76]		74,71	7,33	0,81
Ba ₂ In ₂ O ₅	87 [56]		76,01	11,07	0,88
Ba _{1,8} La _{0,2} In ₂ O _{5,1}	93 [65]		75,12	11,00	0,854
Ba _{1,6} La _{0,4} In ₂ O _{5,2}	96 [65]		73,81	10,77	0,828
Ba _{1,4} La _{0,6} In ₂ O _{5,3}	93 [65]		72,41	10,51	0,802
Ba _{1,2} La _{0,8} In ₂ O _{5,4}	59 [65]		72,20	10,71	0,776
BaLaIn ₂ O _{5,5}	47 [65]		71,92	10,88	0,75
Ba _{4-x} La _x Ca ₂ Nb ₂ O _{11+0,5x} [VO] _{1-0,5x}					
$x=0$	121		75,29	8,51	0,893
$x=0,25$	111		75,23	8,49	0,890
$x=0,5$	102		74,77	8,25	0,887
$x=0,75$	97		74,51	8,10	0,884
$x=1$	63		73,84	7,79	0,881
$x=1,25$	54		73,80	7,74	0,879
$x=1,5$	43		73,17	7,46	0,876
Ba ₄ Ca _{2-x} La _x Nb ₂ O _{11+0,5x} [VO] _{1-0,5x}					
$x=0$	121		75,29	8,51	0,8927
$x=0,25$	116		75,95	8,59	0,8924

$x=0,5$	119	76,76	8,53	0,8922
$x=0,75$	132	77,03	8,52	0,8920
$x=1$	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
Состав флюоритной фазы				
$\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{1-1,5x}$				
$x=1,01$ (La5,4W)	87	43,78	9,73	0,848
$x=0,85$ (La5,6W)	97	43,98	9,85	0,852

По данным **таблицы 4.1** видно, что для заметной гидратации при высокой температуре ВТПП должны обладать значительными энтальпиями гидратации -70 – -170 кДж/моль. Для ВТПП характерен значительный свободный объем элементарной ячейки на атом кислорода $V_{CB}(\text{O})$ $(7-11) \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$, что обусловлено большими радиусами катионов. Также для ВТПП характерен значительный по модулю средний эффективный заряд на кислороде $|Z_{\text{эфф}}(\text{O})|$ 0,8–0,9. Исходя из представлений общей химии, можно предположить, что более энергетически выгодна гидратация более сильных оксидных оснований (Льюиса) со значительным эффективным зарядом на кислороде (химический параметр), образованных атомами с большим радиусом и менее плотной упаковкой (геометрический параметр). Однако для определения количественного вклада в $\Delta H_{\text{гидр}}$ геометрического и химического факторов требуются дальнейшие исследования.

На **рисунке 4.9** приведены энтальпии гидратации на моль H_2O для ВТПП (данные из **таблицы 4.1**) в сравнении с простыми оксидами (с преобладанием основных свойств) в зависимости от разности эффективных зарядов кислорода для гидратированной фазы (гидроксид или гидратированная форма ВТПП) и для H_2O (-0,66). Следует отметить, что энтальпия взаимодействия элементов пропорциональна разности их электроотрицательностей по Полингу [77] (при этом электроотрицательность элемента связана с эффективным зарядом для его

оксида). С другой стороны, энтальпия гидратации определяется разностью энтальпий конечного и начального состояния. Поэтому построенная на **рисунке 4.9** зависимость $\Delta H_{гидр}^0$ от разности $|Z_{эфф}(O)|$ для начального состояния (пар H_2O) и конечного состояния (гидроксид или гидратированная форма ВТПП) может отражать влияние состава фазы на ее энтальпию гидратации.

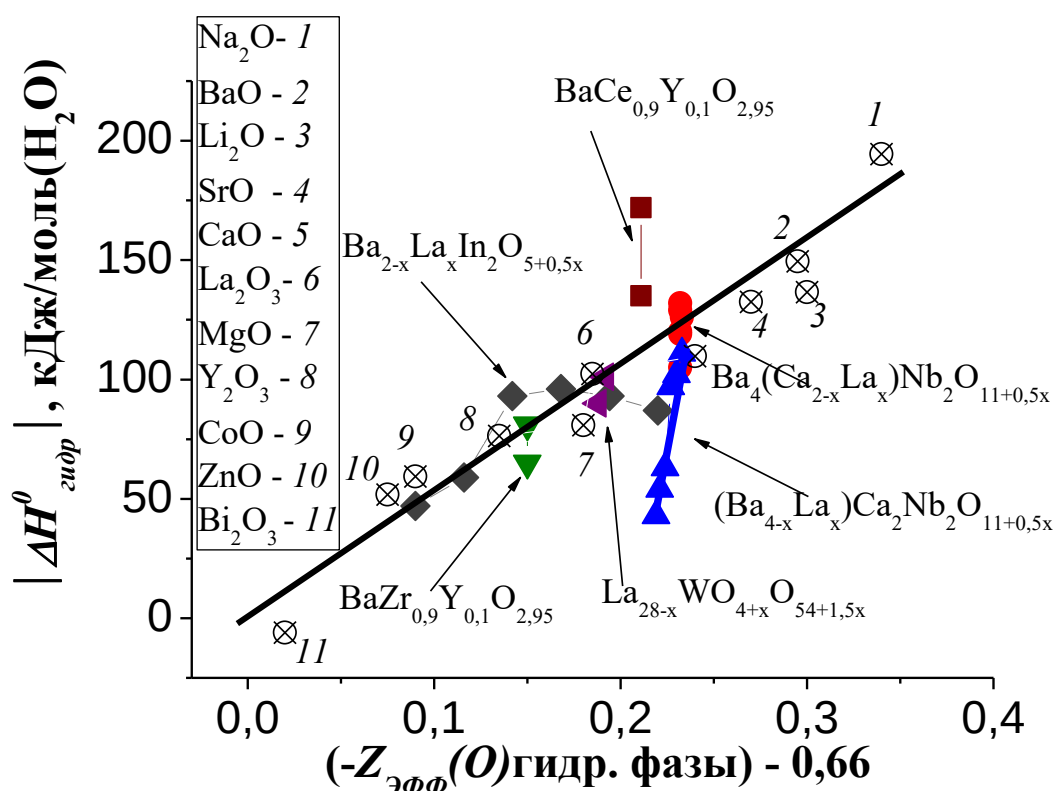


Рисунок 4.9 – Зависимость энтальпии гидратации для ВТПП и простых оксидов от разности эффективных зарядов кислорода гидратированной фазы и H_2O

Из **рисунка 4.9** видно, что зависимость для ВТПП в основном согласуется с зависимостью для простых основных оксидов. В целом, полученная зависимость указывает на то, что тепловой эффект (энтальпия) гидратации пропорционален изменению эффективного заряда кислорода при гидратации.

Однако, при этом для $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$ и $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$ есть отклонение от общей зависимости, связанное с влиянием дополнительных факторов. Для $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$ значительное расхождение расчетных $\Delta H_{гидр}^0$ из данных

термогравиметрии [72] и определенных калориметрическим методом [76] требует дальнейших исследований. Для фаз $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ наблюдаемое на **рисунке 4.9** отклонение от общей зависимости с замещением Ba^{2+} на La^{3+} может объясняться снижением свободного объема элементарной ячейки (**рисунок 4.8a**). Вероятно, сжатие структуры приводит к снижению теплового эффекта (энтальпии) гидратации. Также и для простых оксидов более плотно упакованная структура характеризуется меньшим тепловым эффектом гидратации, например, для MgO и La_2O_3 (а также Li_2O и BaO) при близком $Z_{\text{эфф}}(\text{O})$ тепловой эффект гидратации ниже для оксида с меньшим радиусом катиона.

Таким образом, снижение основности (химический фактор) и уменьшение свободного объема (геометрический фактор) – возможные причины, позволяющие объяснить, почему для $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}[\text{VO}]_{1-0,5x}$ с ростом x происходит снижение энтальпии гидратации (сродства к воде) (**рисунок 4.7**) и снижение предела гидратации (неполное заполнение структурных вакансий **рисунок 4.4**).

Значительные отрицательные значения $\Delta H^0_{\text{гидр}}$ могут указывать не только на способность фазы к гидратации и хемосорбции на поверхности, но также на возможность последующего гидролизного разложения (например, $\Delta H^0_{\text{гидр}} = -170$ кДж/моль для BaCeO_3 и при этом есть данные о гидролизе фазы ниже 400°C при $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$ бар [92]).

Глава 5 ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

5.1 Твердые растворы $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ и $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$

5.1.1 Температурные зависимости общей проводимости

Измерения сопротивления методом электрохимического импеданса позволили определить вклад объема и границ зерен в общее сопротивление образца. В основном наблюдались (рисунки 5.1) годографы импеданса в форме двух пересекающихся полуокружностей, соответствующих объемному и зернограничному сопротивлениям (соответствующие параметры рассчитаны согласно методике из раздела 2.5).

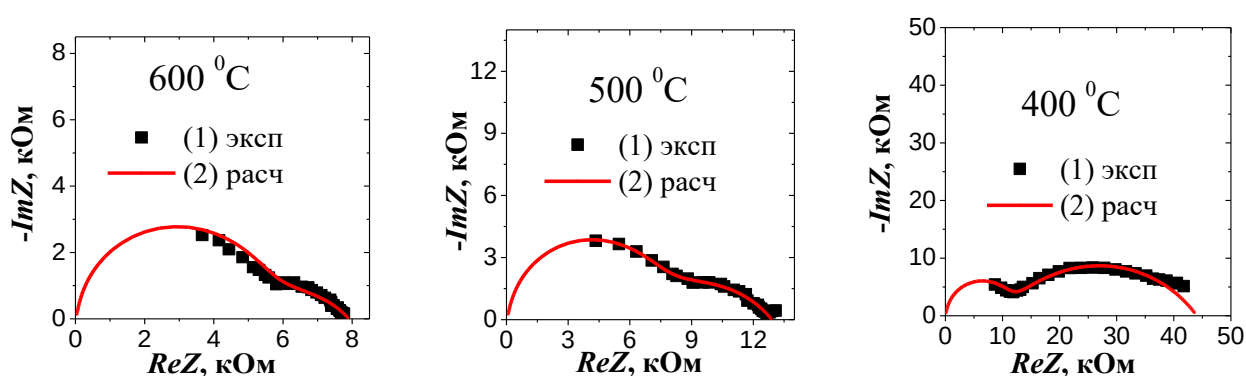


Рисунок 5.1 Годографы импеданса $(\text{Ba}_{3,5}\text{La}_{0,5})\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11,25}$ в сухом воздухе ($P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 10^{-4}$ бар, $\lg P_{\text{H}_2\text{O}} = -4,0$) при различных температурах (расчетные линии получены математической обработкой экспериментальных точек)

Таблица 5.1 – Пример уточненных параметров импеданса

$(\text{Ba}_{3,5}\text{La}_{0,5})\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11,25}$ в сухом воздухе ($P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 10^{-4}$ бар) при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	$R_O, \text{k}\Omega$	C_O, Φ	$R_3, \text{k}\Omega$	C_3, Φ	n_3
600	$4,2 \pm 0,1$	$(2,1 \pm 0,3) \times 10^{-11}$	$4,1 \pm 0,2$	$(3,1 \pm 0,4) \times 10^{-7}$	$0,56 \pm 0,01$
500	$6,3 \pm 0,4$	$(3,0 \pm 0,2) \times 10^{-11}$	$6,5 \pm 0,7$	$(3,0 \pm 0,5) \times 10^{-7}$	$0,54 \pm 0,01$
400	$10,0 \pm 0,8$	$(2,8 \pm 0,2) \times 10^{-11}$	27 ± 17	$(9 \pm 7) \times 10^{-8}$	$0,65 \pm 0,01$

Измерения электросопротивления фаз проводились по методике ступенчатого охлаждения с изотермическими выдержками для достижения равновесия (рисунок 5.2).

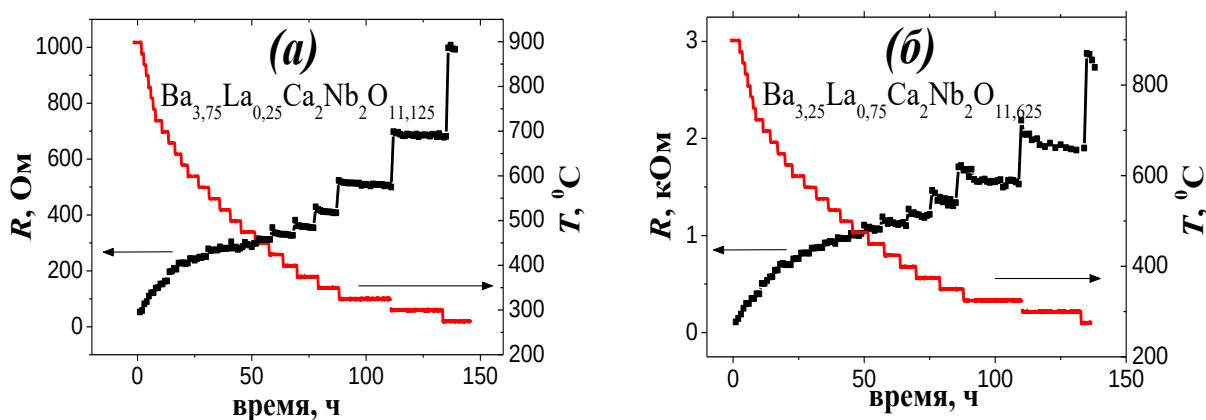


Рисунок 5.2 – Релаксационные зависимости сопротивления при ступенчатом снижении температуры во влажном воздухе ($P_{H_2O} \approx 2 \cdot 10^{-2}$ бар, $\lg P_{H_2O} = -1,6$)
($Ba_{4-x}La_x$) $Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$: (a) $x=0,25$; (б) $x=0,75$

В данном разделе рассматриваются данные по объемной проводимости образцов. На **рисунках 5.3a и 5.4a** представлены в качестве примера типичные температурные зависимости объемной проводимости для твердых растворов $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5x}$ и $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$ в сухом и влажном воздухе. Также на **рисунке 5.3б и 5.4б** представлено сравнение проводимостей во влажном воздухе с составом $x=0$ из литературы [3]. На приведенных зависимостях можно выделить высокотемпературный – (1) и низкотемпературный – (2) участки с различными наклонами: (1) участок в области температур 600–900 °С, линейный в сухом воздухе и (2) участок ниже 600 °С с постепенно уменьшающимся наклоном, что является результатом гидратации и реализации вклада протонной проводимости. Во влажном воздухе ниже 600 °С общая проводимость возрастает за счет вклада протонной проводимости. При сравнении **рисунков 5.3 и 5.4** наблюдаются общие для исследованных твердых растворов $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5x}$ и $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$ особенности, связанные с уменьшением проводимости при снижении концентрации вакансий кислорода Vo .

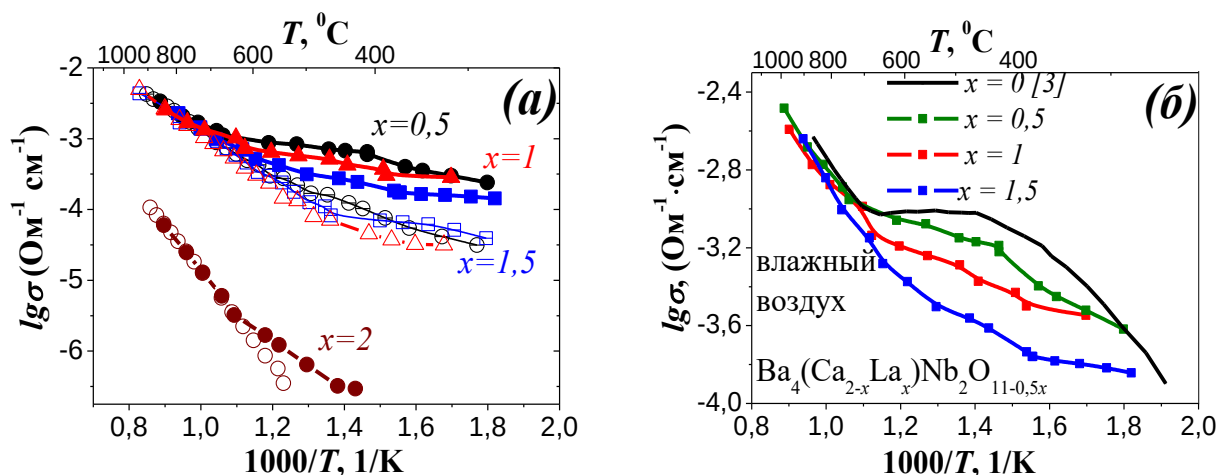


Рисунок 5.3 – Температурные зависимости электропроводности твердых растворов $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}[\text{VO}]_{1-0,5x}$:

- (a) в сухом воздухе ($P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 10^{-4}$ бар) – открытые значки «□» и во влажном воздухе ($P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2 \cdot 10^{-2}$ бар) – закрытые значки «■»
- (б) во влажном воздухе в сравнении с $x = 0$, $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ [3]

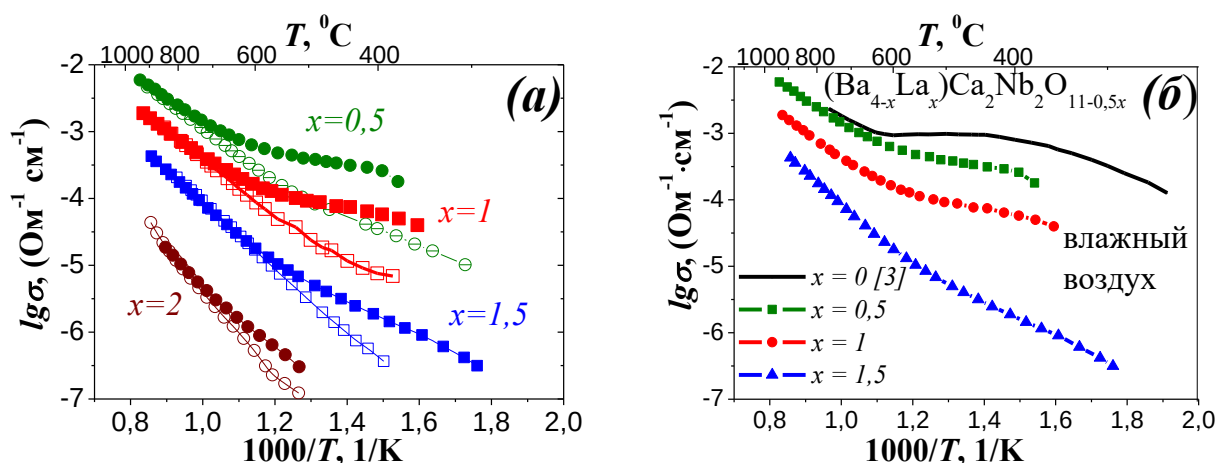


Рисунок 5.4 – Температурные зависимости электропроводности твердых растворов $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}[\text{VO}]_{1-0,5x}$:

- a) в сухом воздухе ($P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 10^{-4}$ бар) – открытые значки «□» и во влажном воздухе ($P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2 \cdot 10^{-2}$ бар) – закрытые значки «■»
- (б) во влажном воздухе в сравнении с $x = 0$, $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ [3]

Наибольшая разница между проводимостью в сухой и во влажной атмосфере характерна для фаз с наибольшим содержанием вакансий. Наименьшее влияние влажность оказывает на электропроводность фаз без структурных вакансий. Фазы

с $x = 2$ ($\text{Ba}_4\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ и $\text{Ba}_2\text{La}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$), в которых номинально отсутствуют структурные вакансии кислорода, характеризуются электропроводностью на 2 порядка ниже, чем у кислород-дефицитного состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$.

Более подробный анализ концентрационных зависимостей проводимостей будет сделан ниже при определении парциальных проводимостей.

5.1.2 Зависимости проводимости от P_{O_2} и анализ концентрационных зависимостей кислород-ионной проводимости

На рисунках 5.5 и 5.6 представлены типичные изотермы проводимости от P_{O_2} .

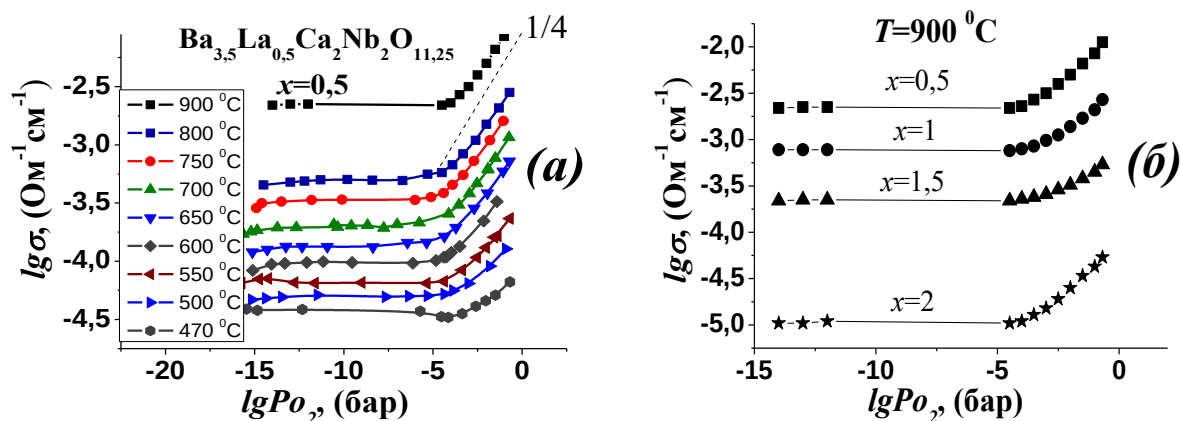


Рисунок 5.5 – Изотермы объемной проводимости от P_{O_2} для $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ в сухой атмосфере ($P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 10^{-4}$ бар, $\lg P_{\text{H}_2\text{O}} = -4,0$):
(а) $x = 0,5$ при указанных температурах; (б) $x = 0,5; 1; 1,5; 2$ при 900 °C

При высоких активностях кислорода присутствует некоторая доля электронной проводимости p -типа, что проявляется как положительный наклон зависимости. В области парциальных давлений кислорода 10^{-15} – 10^{-5} бар электропроводность не зависит от P_{O_2} – это электролитическая область, в данном интервале доминирует ионная проводимость. На рисунке 2.6а схематически изображена диаграмма Броуэра, показывающая изменение концентрации дефектов с увеличением парциального давления кислорода для кристалла с антифренкелевским

разупорядочением (раздел 2.11 – модель разупорядочения структурных вакансий кислорода V_O^X).

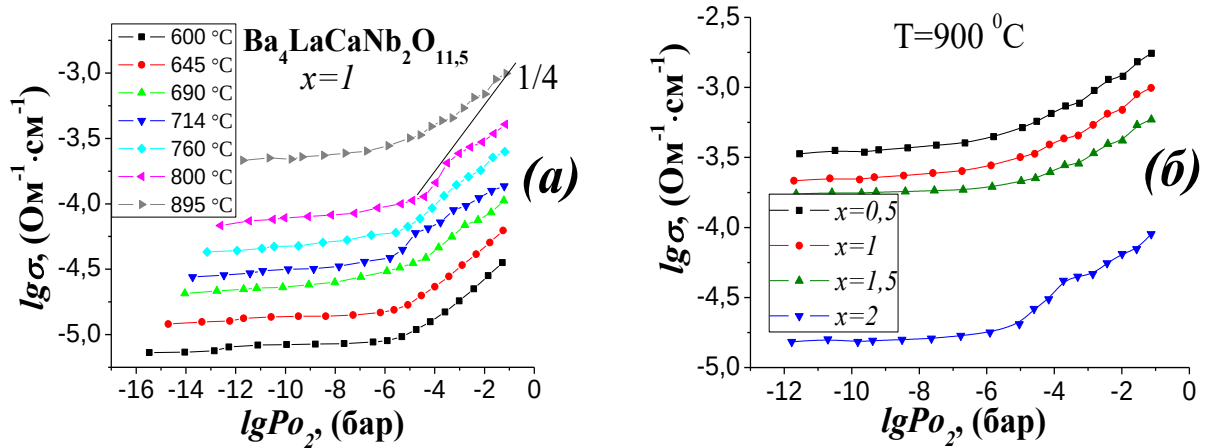


Рисунок 5.6 – Изотермы объемной проводимости $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0.5x}$ от P_{O_2} в сухой атмосфере $\lg P_{H_2O} = -4,0$: (а) $x = 1$; (б) $x = 0,5; 1; 1,5; 2$ при 900 °C

Для средних P_{O_2} , при условии $[V_O] = [O_i'']$, общая проводимость определяется уравнением:

$$\sigma = \sigma(\text{ион}) + \sigma(h) = \sigma(\text{ион}) + \sigma(\text{ион}) \times (P_{O_2} / P_{O_2}^0)^{1/4}, \quad (5.1)$$

где $P_{O_2}^0$ – значение P_{O_2} в точке перегиба зависимости, где $\sigma(h) = \sigma(\text{ион})$.

Уравнение (5.1) можно привести в логарифмической форме:

$$\lg \sigma = \lg[10^{c_1} + 10^{c_1} \times (10^{\lg P_{O_2} - c_2})^{1/4}], \quad (5.2)$$

где c_1 и c_2 – варьируемые параметры математической обработки: $c_1 - \lg \sigma(\text{ион})$, $c_2 - \lg P_{O_2}^0$ в точке перегиба зависимости, где $\lg \sigma(\text{ион}) = \lg \sigma(h)$.

Примеры математической обработки экспериментальных данных (рисунки 5.4 и 5.5), в соответствии с уравнением (5.2), приведенные на рисунке 5.7, указывают на реализацию для области средних P_{O_2} условия электронейтральности $[V_O^{\bullet\bullet}] = [O_i'']$. Поэтому наблюдаемый промежуточный наклон 1/6 для зависимости $\lg \sigma(\text{общ}) = f(\lg P_{O_2})$ является результатом суперпозиции нулевого наклона ионной проводимости и наклона дырочной проводимости равного 1/4.

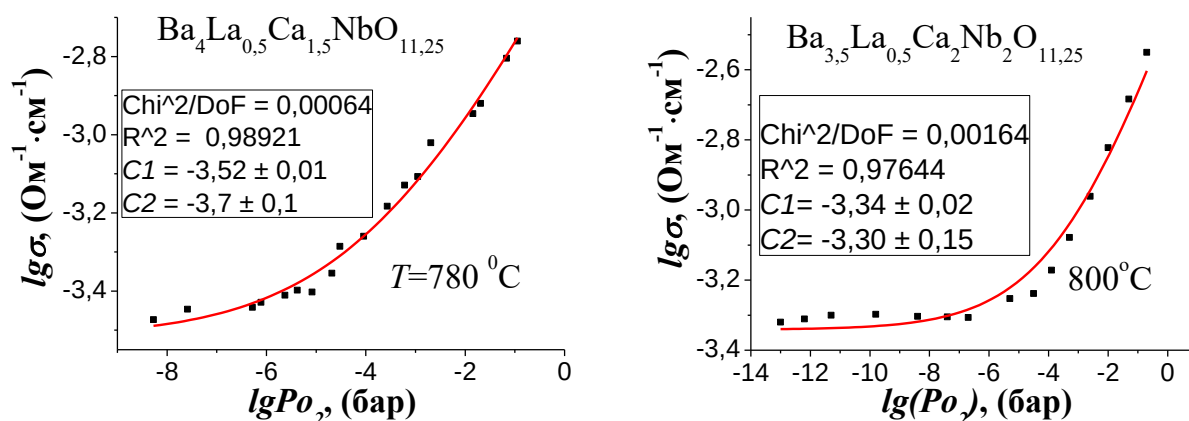


Рисунок 5.7 – Результаты математической обработки графиков зависимости проводимости $\text{Ba}_4(\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{1.5})\text{Nb}_2\text{O}_{11.25}$ и $(\text{Ba}_{3.5}\text{La}_{0.5})\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11.25}$ от парциального давления кислорода в соответствии с уравнением (5.2)

В соответствии с представленным выше методом математической обработки, были определены парциальные проводимости – ионная и дырочная. На **рисунке 5.8** в качестве примера показаны температурные зависимости парциальных проводимостей.

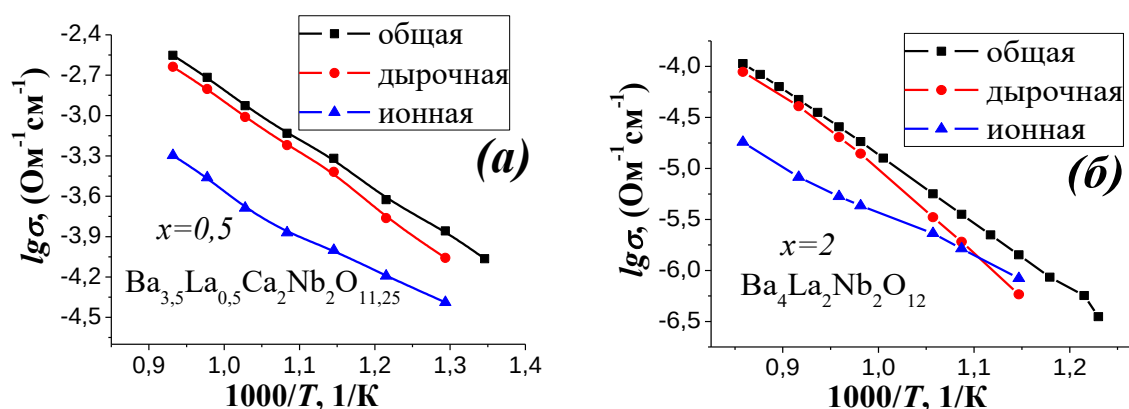


Рисунок 5.8 – Температурные зависимости парциальных проводимостей фаз: (а) $(\text{Ba}_{3.5}\text{La}_{0.5})\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11.25}$; (б) $\text{Ba}_4\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ (в сухом воздухе $P_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-4}$ бар, $P_{\text{O}_2}=0.21$ бар). Энергии активации рассчитаны для интервала $700\text{--}900^\circ\text{C}$

Концентрационные зависимости ионной проводимости для двух твердых растворов представлены на **рисунке 5.9** для высокотемпературной области ($700\text{--}900^\circ\text{C}$) для сухой атмосферы, то есть при отсутствии вклада протонной

проводимости. Также для этой температурной области рассчитаны энергии активации E_a ионной проводимости.

На **рисунке 5.9** наблюдается тенденция снижения ионной проводимости с ростом x , то есть с уменьшением концентрации структурных вакансий кислорода $[V_O]$.

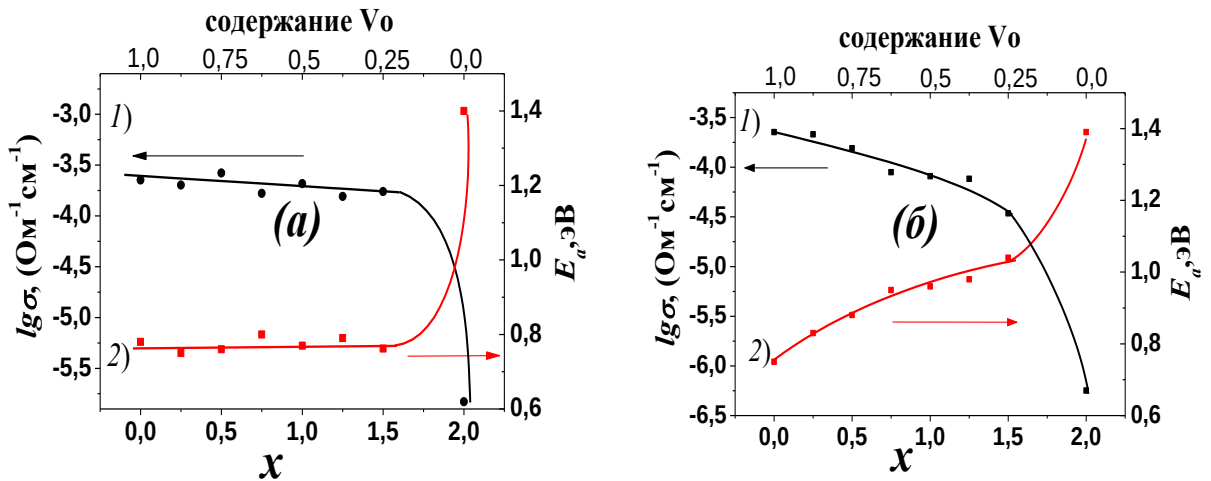


Рисунок 5.9 – Зависимости: **1)** кислород-ионной проводимости при 800 °С и **2)** энергии активации (700–900 °С) от содержания La для фаз:
(а) $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$; **(б)** $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$

Также на **рисунке 5.9** видно, что полученные зависимости ионной проводимости и энергии активации имеют противоположный характер, то есть, снижение электропроводности сопровождается ростом энергии активации. При этом характер изменения зависимостей $\sigma(\text{ион})=f(x)$, $E_a=f(x)$ для двух твердых растворов различен. Для фаз с замещением Ca^{+2} на La^{+3} энергия активации незначительно изменяется (**рисунк 5.9а**) с увеличением содержания лантана, вплоть до $x=2$ ($\text{Ba}_4\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}[\text{V}_\text{O}]_0$), для которого E_a резко возрастает. Для фаз с замещением Ba^{+2} на La^{+3} энергия активации монотонно увеличивается с ростом x (**рисунк 5.9б**).

Из литературы [28] известно, что одним из параметров, влияющих на энергию активации ионной проводимости, является свободный объем элементарной ячейки. Таким образом, наблюдаемый на **рисунке 5.9** более существенный рост

энергии активации и снижение проводимости с ростом x для $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}[\text{VO}]_{1-0,5x}$ обусловлены не только снижением содержания структурных вакансий (данный фактор оказывает одинаковое влияние на оба твердых раствора с замещением на La^{3+} или Ca^{2+} или Ba^{2+}), но также и уменьшением свободного объема (рисунк 4.8а).

Дальнейшее рассмотрение наблюдаемых различий проводится с использованием экспериментальных и расчетных зависимостей чисел переноса протонов и их подвижности.

5.1.3 Ионные числа переноса

Ионные числа переноса рассчитывали из зависимостей $\lg \sigma = f(P_{\text{O}_2})$, приведенных на рисунках 5.5 и 5.6 в соответствии с уравнением:

$$t(\text{ион}) = \sigma_{\text{ион}} / (\sigma(\text{ион}) + \sigma(h)) \quad (5.3)$$

На рисунке 5.10 представлены данные расчетных суммарных ионных чисел переноса $t(\text{ион})$ от P_{O_2} . Видно, что с уменьшением температуры ниже 600 °C наблюдается расширение электролитической области.

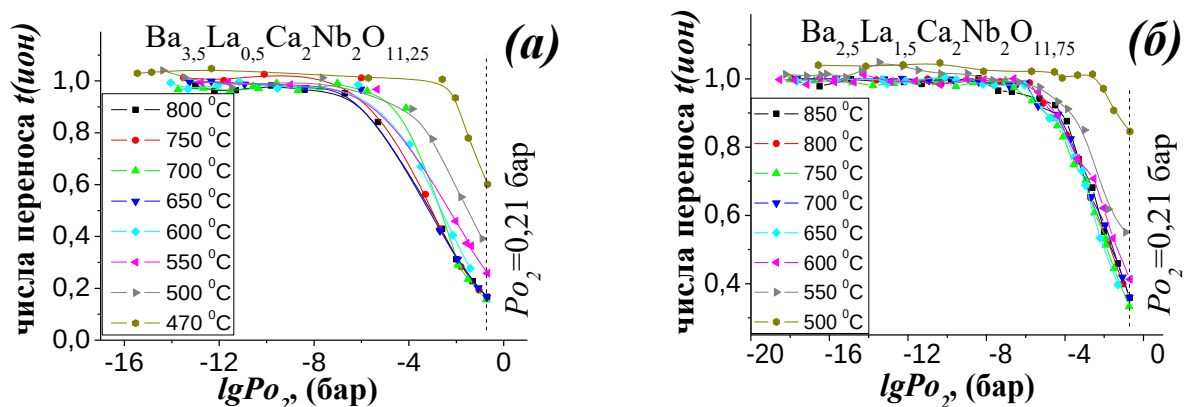


Рисунок 5.10 – Зависимость ионных чисел переноса от P_{O_2} в сухой атмосфере при $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 10^{-4}$ бар: (а) $(\text{Ba}_{3,5}\text{La}_{0,5})\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11,25}$; (б) $(\text{Ba}_{2,5}\text{La}_{1,5})\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11,75}$

На рисунке 5.11 для всех исследованных фаз (кроме $\text{Ba}_4\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$) ионные числа переноса $t(\text{ион})$ слабо зависят от температуры в сухом воздухе $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-4}$ бар в области высоких температур 650–900 °C (то есть, при низком содержании

протонных дефектов). При снижении температуры (ниже 600 °С) наблюдается увеличение $t(\text{ион})$.

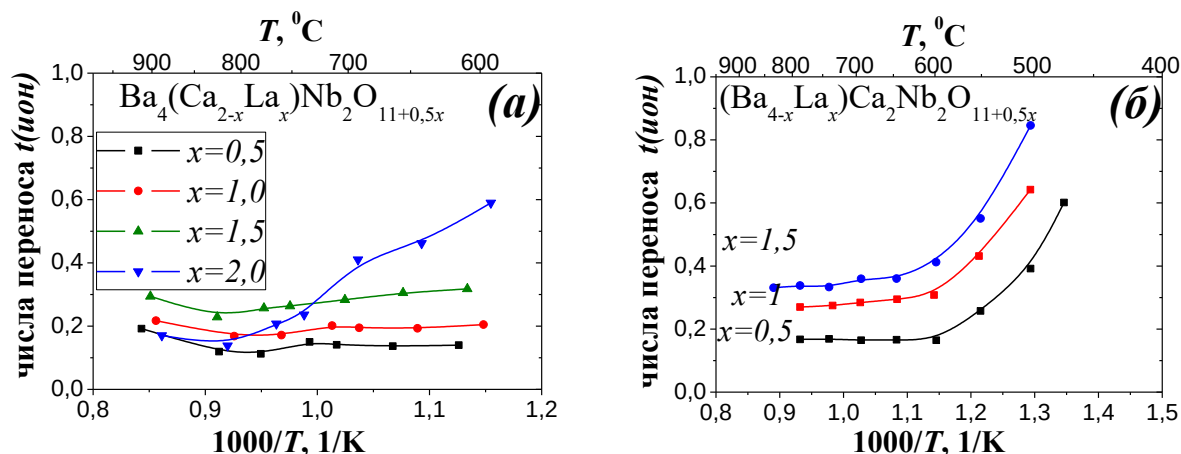


Рисунок 5.11 – Температурные зависимости расчетных ионных чисел переноса в атмосфере сухого воздуха ($P_{\text{O}_2}=0,21$ бар, $P_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-4}$ бар)

(а) $\text{Ba}_4(\text{La}_x\text{Ca}_{2-x})\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ ($x = 0,5; 1; 1,5; 2$);

(б) $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ ($x = 0,5; 1; 1,5$)

Таким образом, все исследованные фазы в сухом воздухе при высокой температуре ≥ 700 °С являются преимущественно дырочными проводниками ($t(h) = 0,7 - 0,9$) и становятся в основном ионными (протонными) проводниками ($t(\text{ион}) = 0,7 - 0,9$) при температуре ≤ 400 °С.

5.1.4 Протонные числа переноса и протонная проводимость (подвижность)

Протонные числа переноса определялись как методом ЭДС пароводяной концентрационной ячейки (методика в разделе 2.7), так и расчетным способом, по данным $\lg \sigma = f(T)$ в сухой и влажной атмосфере, с использованием квазихимической модели гидратации вакансий (методика в разделе 2.11). Преимуществом расчетного метода является большая точность измерения электросопротивления, отсутствие градиента $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и определение объемной составляющей проводимости. Однако, расчетный метод пригоден только для

случая, когда имеется значимая разница между проводимостью в сухой и влажной атмосфере, например, при температурах ниже 600 °С.

На рисунке 5.12 представлены расчетные и экспериментальные данные по протонным числам переноса.

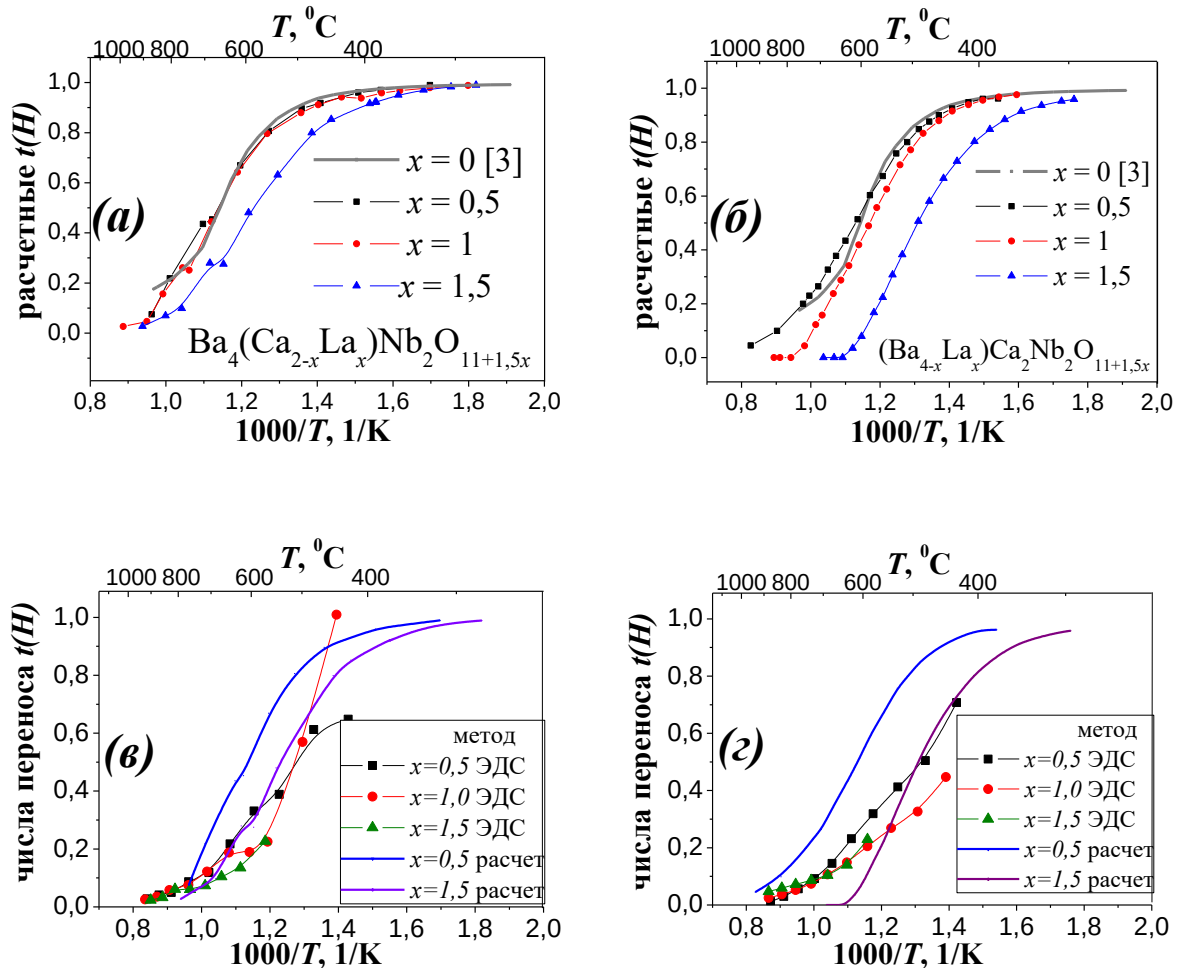


Рисунок 5.12 – Зависимости расчетных чисел переноса протонов $t(H)$ от температуры: (а) $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0.5x}$; (б) $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0.5x}$. Сравнение чисел переноса $t(H)$ расчетных (линии) с измеренными методом ЭДС (точки) для (в) $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0.5x}$; (г) $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0.5x}$

Как видно, $t(H)$ резко возрастают в интервале 700 – 400 °С, а ниже достигают значения близкого к 1. При этом на рисунках 5.12в и 5.12г видно, что метод ЭДС дает заниженные $t(H)$ по сравнению с расчетными. Это обусловлено тем, что в методе ЭДС достаточно сложно реализовать идеальное разделение газовых пространств в ячейке. Кроме того, необходимо принимать во внимание, что метод

ЭДС позволяет определять среднее значение чисел переноса для данного градиента P_{H_2O} . Кроме того, ниже 700 °С точность метода ЭДС существенно снижается из-за замедления установления электродного равновесия и роста поляризации. В целом, расчетный метод для температуры ниже 700 °С и метод ЭДС выше 700 °С взаимно дополняют данные по числам переноса.

С использованием зависимостей $t(H)$ были рассчитаны протонные проводимости, представленные на **рисунке 5.13**. Температурные зависимости $\lg \sigma(H) = f(T)$ на **рисунках 5.13а и 5.13б** имеют вид кривых, проходящих через максимум, что является типичным для высокотемпературных протонных проводников. Данный максимум связан с тем, что две составляющих проводимости – концентрация протонных носителей заряда $C(H)$ и подвижность протонов $u(H)$ меняются с температурой разнонаправлено (при снижении температуры растет $C(H)$ и снижается $u(H)$).

Сравнение концентрационных зависимостей двух твердых растворов (**рисунок 5.13в**) показывает снижение протонной проводимости с ростом x , то есть с увеличением содержания La^{+3} . Данный факт хорошо согласуется с моделями образования твердых растворов: при донорном замещении $La^{+3} \rightarrow Ca^{+2}$ и $La^{+3} \rightarrow Ba^{+2}$ происходит уменьшение концентрации структурных вакансий кислорода. Более существенное снижение протонной проводимости с ростом x (содержания La) на **рисунке 5.13в** для фаз $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$ согласуется со снижением их степени гидратации X_{H_2O} (**рисунок 4.4**). При этом снижение X_{H_2O} можно объяснить снижением эффективного заряда кислорода (основности) и свободного объема элементарной ячейки (**рисунки 4.8а, 4.8б**), как показано в разделе 4.3.

Расчет подвижности протонов проводили по известному [128] уравнению:

$$u(H) = \sigma(H) / (q(H) C(H)), \quad (5.4)$$

где $u(H)$ – подвижность протонов ($cm^2 V^{-1} s^{-1}$), q – заряд (Кл), $C(H)$ – объемная концентрация протонов ($1/cm^3$). Концентрацию протонов $C(H) = f(T)$ рассчитывали с использованием данных термогравиметрии из температурных зависимостей степени гидратации X_{H_2O} .

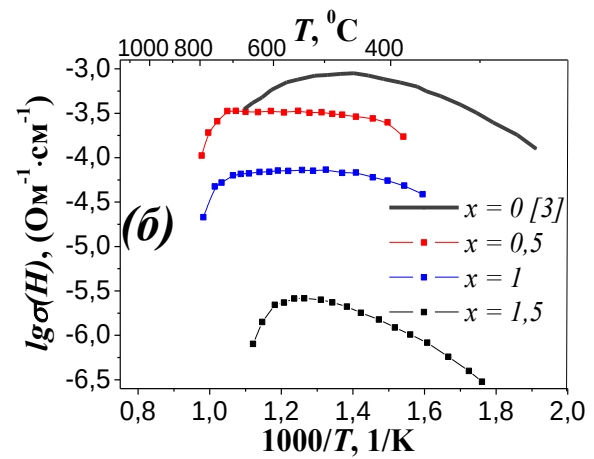
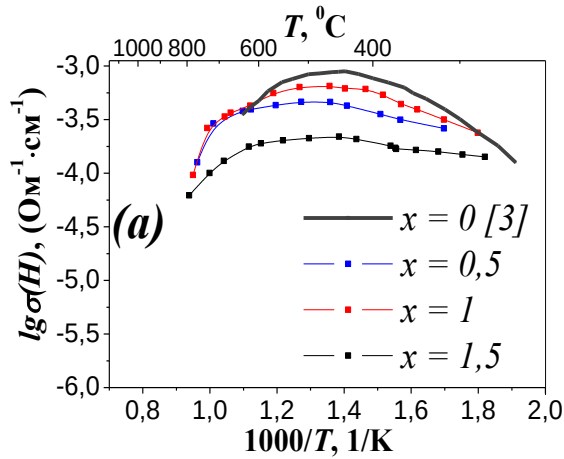


Рисунок 5.13 – Температурные зависимости расчетной протонной

проводимости:

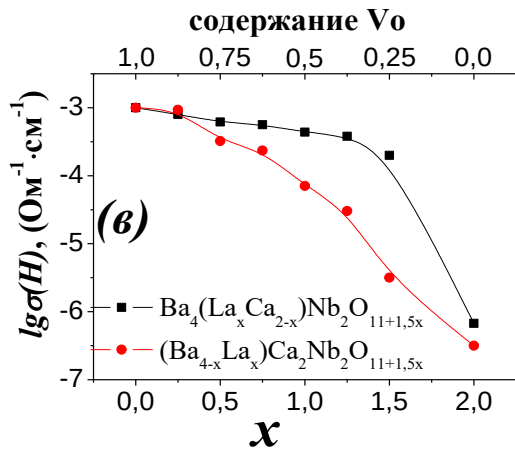
(a) $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$;

(б) $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$;

(в) зависимости протонной

проводимости от концентрации вакансий кислорода при 500 °C во влажном воздухе

$(\lg P_{\text{H}_2\text{O}} = -1,6)$



Температурные зависимости подвижности протонов представлены на **рисунке 5.14**. Энергии активации для протонной подвижности $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ ($x=0,5; 1; 1,5$) составили $E_a(H) \approx 0,4(4)$ эВ (**рисунк 5.14a**), что согласуется с литературными данными для $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (0,55 эВ) [3], а также $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1,18}\text{Nb}_{1,82}\text{O}_{8,73}$ (0,45 эВ) [3]. На **рисунке 5.14a**, также видно, что протонные подвижности $u(H)$ примерно одинаковы для всех исследованных фаз твердого раствора $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ ($x=0,5; 1; 1,5$). Таким образом, подвижность протонов в данных фазах с замещением Ca^{+2} на La^{+3} слабо зависит от концентрации структурных вакансий кислорода.

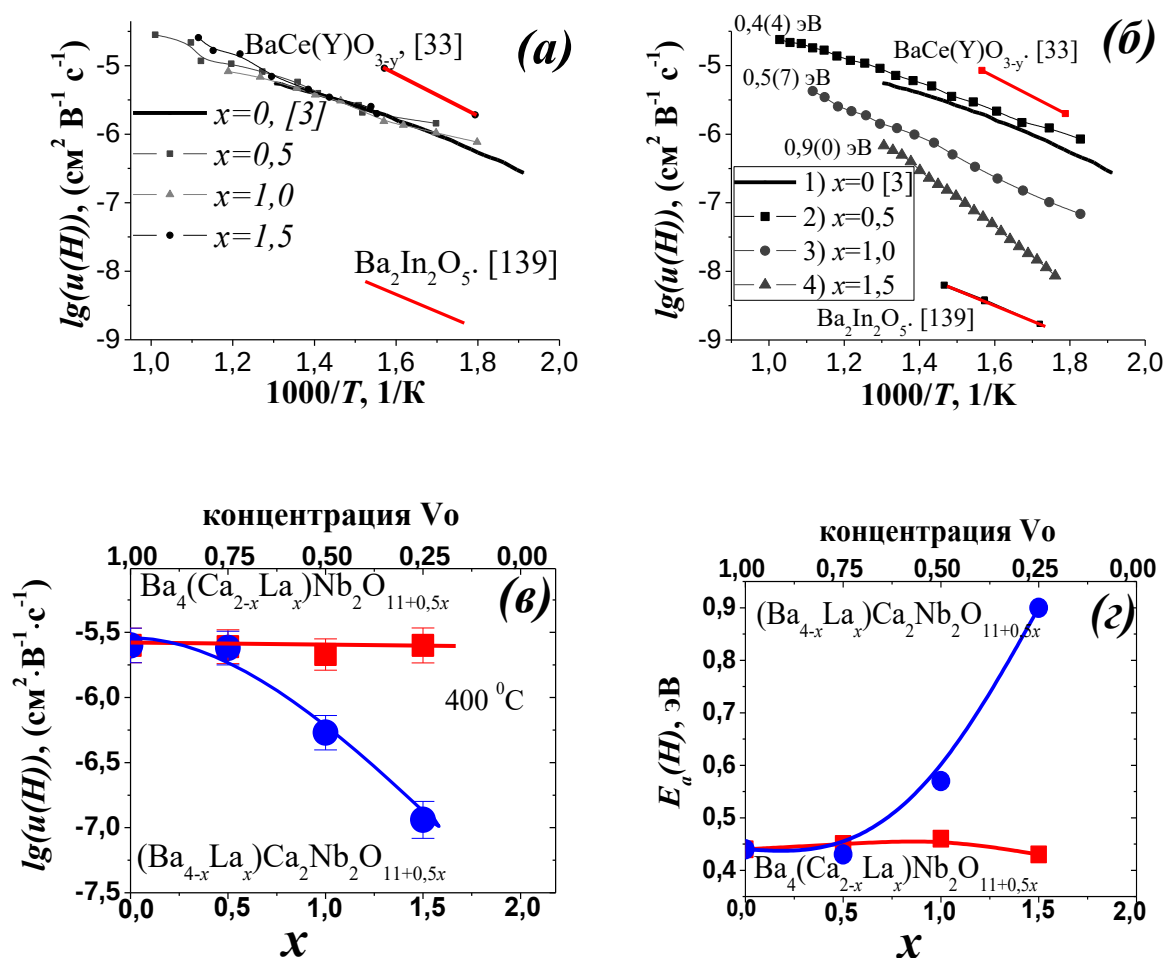


Рисунок 5.14 – Температурные зависимости протонной подвижности:
 (а) $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ ($x=0,5; 1; 1,5$); (б) $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ ($x=0,5; 1; 1,5$).
 Концентрационные зависимости при 400°C : (в) протонной подвижности
 (г) энергии активации протонной подвижности

Напротив, для фаз с замещением Ba^{+2} на La^{+3} $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ ($x=0,5; 1; 1,5$) подвижность протонов значительно снижается с увеличением x на **рисунке 5.14б**. При этом наблюдается рост энергии активации от 0,44 до 0,90 эВ. Из литературы [28] известно, что одним из параметров, влияющих на энергию активации кислород-ионной и протонной проводимости, является свободный объем элементарной ячейки. Таким образом, сжатие структуры с ростом x для твердого раствора $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ (уменьшение свободного объема элементарной ячейки, **рисунок 4.8а**) приводит не только к снижению предельной степени гидратации XH_2O (**рисунок 4.4**) и концентрации протонных дефектов C_H , но также

к снижению подвижности протонов в структуре за счет повышения активационного барьера для миграции $E_a(H)$ (рисунок 5.14).

Следует отметить, ранее также было показано (рисунок 5.9), что более существенный рост энергии активации и снижение ионной проводимости наблюдается для $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}[\text{VO}]_{1-0,5x}$ с ростом x , что также объясняется уменьшением свободного объема элементарной ячейки.

Для сравнения также показаны (рисунок 5.14а, б) зависимости подвижностей протонов для известных высокотемпературных протонных проводников – допированного церата бария [34] (фаза с примесным разупорядочением) и индата бария (фаза со структурным разупорядочением [139]). Как видно, исследованные ниобаты $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ ($x=0,5; 1; 1,5$) уступают по подвижности протонов церату бария, но значительно превосходят индат бария.

5.1.5 Зависимость проводимости от $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и анализ процессов дефектообразования

Для анализа процессов дефектообразования в протонных проводниках значительный интерес представляют исследования зависимости проводимости и концентрации протонов от $P_{\text{H}_2\text{O}}$.

Следует отметить, что перед измерением каждой изотермы проводимости (при вариации $P_{\text{H}_2\text{O}}$) образец подвергался термообработке при 950 °С с целью наиболее полной дегидратации, т.е. использовалась следующая циклическая схема: 1) нагрев до 950 °С со скоростью 2 °С в минуту, 2) выдержка в сухой атмосфере до равновесия, 3) охлаждение до температуры эксперимента, 4) выдержка и ступенчатое повышение влажности. Образец выдерживался при заданном $P_{\text{H}_2\text{O}}$ до постоянного во времени значения сопротивления. Равновесие достигалось за период от нескольких часов до суток. Далее эксперимент повторялся, начиная с пункта 1.

Зависимости проводимости от P_{H_2O} для твердых растворов $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$ измерены для двух фаз состава $Ba_{3,5}La_{0,5}Ca_2Nb_2O_{11,25}$ и $Ba_3LaCa_2Nb_2O_{11,5}$ (рисунок 5.15), проводимости которых в сухом и влажном воздухе существенно отличаются.

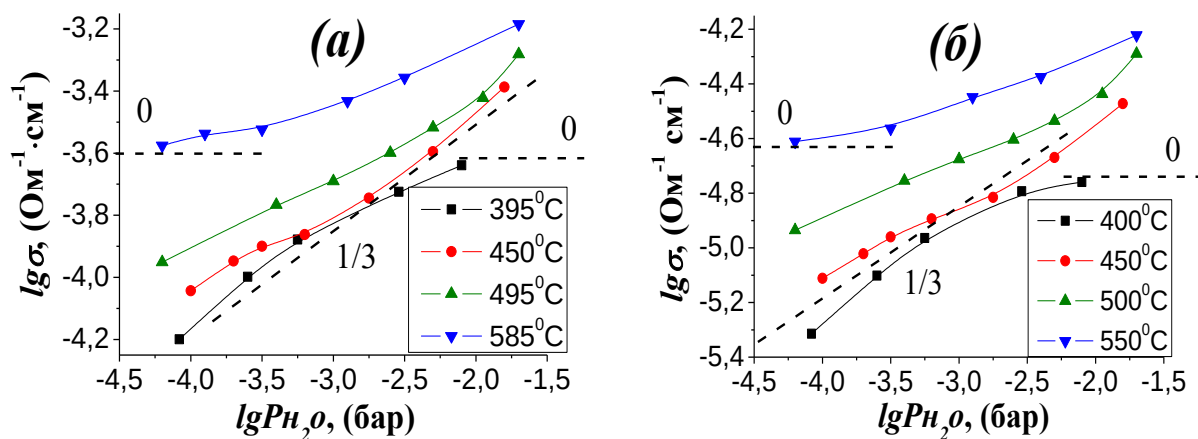


Рисунок 5.15 – Зависимости проводимости от парциального давления паров воды в воздухе ($P_{O_2}=0,21$ бар):

(a) $Ba_{3,5}La_{0,5}Ca_2Nb_2O_{11,25}$ ($x=0,5$); (б) $Ba_3LaCa_2Nb_2O_{11,5}$ ($x=1$)

Известно, что протонная проводимость прямо пропорциональна концентрации протонов, которая определяется количеством воды, внедрившейся в структуру сложного оксида. В свою очередь, концентрация протонов будет возрастать при снижении температуры и при росте парциального давления воды P_{H_2O} . В соответствии с этим, на **рисунке 5.15** можно видеть, как с ростом концентрации протонов проводимость в логарифмических координатах переходит от наклона близкого к 0 (585 и 550 °C, $\lg P_{H_2O} = -4$) к наклону 1/3 (450 °C, $\lg P_{H_2O} = -4 - -2$), а затем снова стремится к нулевому наклону (400 °C, $\lg P_{H_2O} = -2$).

Для анализа зависимостей $\sigma=f(P_{H_2O})$ используем квазихимический подход. В общем случае, зависимость концентрации протонов от P_{H_2O} может быть представлена диаграммой Броуэра, **рисунок 2.6б**. Таким образом, можно ожидать, что в невысоких температурах концентрация протонных дефектов будет возрастать с увеличением P_{H_2O} и в логарифмических координатах иметь наклон 1/3. В случае полного заполнения вакансий кислорода в результате внедрения воды происходит постепенный выход зависимостей на плато (нулевой наклон) в

области высоких парциальных давлений паров воды. Таким образом, квазихимический подход дает возможность адекватного описания полученных экспериментальных данных.

Полученные результаты можно также сопоставить с литературными данными по зависимости концентрации протонов от P_{H_2O} в $BaCe_{0,8}(Y_{0,2})O_{2,9}$ и $Ba_2In_2O_5$ (рисунок 5.16) [34, 58].

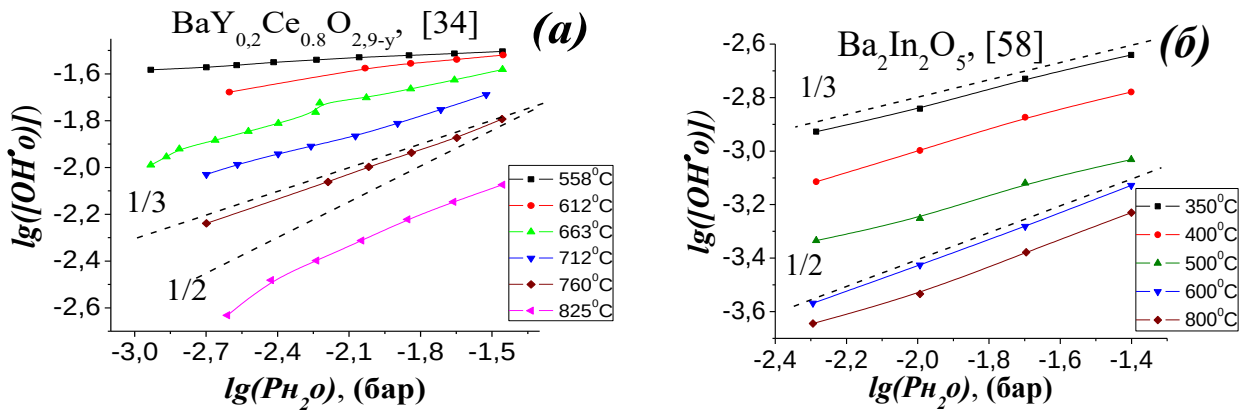


Рисунок 5.16 – Рассчитанные по литературным данным зависимости концентрации протонов от P_{H_2O} (воздух $P_{O_2}=0,21$ бар):

(a) $BaCe_{0,8}(Y_{0,2})O_{2,9}$ [34], (б) $Ba_2In_2O_5$ [58]

На приведенных графиках (рисунки 5.15, 5.16), в области низких температур и высоких концентраций $OH_o^\bullet$ можно видеть участок с наклоном 1/3 ($\lg\sigma(H) = 1/3 \times \lg P_{H_2O} + const$ или $\lg[OH_o^\bullet] = 1/3 \times \lg P_{H_2O} + const$). Также наклон 1/3 имеют подобные зависимости для TiP_2O_7 [22] и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ [4].

Наблюдаемые зависимости важны тем, что указывают на одинаковый мотив разупорядочения, как при малой концентрации примесных вакансий (1,6%) в $BaZr_{0,9}(Y_{0,2})O_{2,95}$, так и для большой концентрации структурных вакансий (16,6%) в $Ba_2In_2O_5$.

Однако, данные предположения остаются предварительными, в связи с ограниченным объемом экспериментальных исследований для ВТПШ, выполненных при варьировании P_{H_2O} . Более глубокий анализ квазихимии протонных электролитов требует дальнейших исследований, связанных с получением более полных и точных экспериментальных данных.

Известно [34, 41], что зависимость $\lg \sigma(\text{общ}) = f(\lg P_{H_2O})$ для допированных $BaCe(Y)O_{3-y}$ и $BaZr(Y)O_{3-y}$ незначительна или имеет нелинейный характер, поэтому данные материалы неприменимы в качестве резистивных датчиков влажности. В то же время для отдельных фаз на основе $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ изотермы $\lg \sigma(\text{общ}) = \text{const} + 1/3 \cdot f(\lg P_{H_2O})$ близки к прямолинейным для 450 и 500 °С. Такие материалы могут использоваться как датчики P_{H_2O} в случае решения проблемы их низкой химической устойчивости к CO_2 .

5.2 Твердый раствор $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$

5.2.1 Зависимость электропроводности от температуры

Для всех полученных образцов состава $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$, как однофазных, с $x = 0,85$ и $1,01$, так и содержащих примесь $La_6W_2O_{15}$ (La_3W), с $x = 1,17$ и $1,33$, были измерены температурные зависимости объемной проводимости в атмосфере сухого и влажного воздуха (сокращенные условные обозначения: $x=0,85$ или $La_{5,6}W$; $x=1,01$ или $La_{5,4}W$; $x=1,17$ или $La_{5,2}W \equiv La_{5,25}W + 3\%La_3W$; $x=1,33$ или $La_5W \equiv La_{5,25}W + 9\%La_3W$). Результаты показаны на **рисунке 5.17** в сравнении с литературными данными [5]. На приведенных графиках можно выделить два участка с разными наклонами: высокотемпературный и низкотемпературный. На высокотемпературном линейном участке в интервале 700–900 °С для всех образцов характерны близкие энергии активации $E_a \approx 0,84\text{--}0,85$ эВ. Наблюдается увеличение электропроводности при переходе от $La_{27}W_5O_{55,5}[VO]_{0,5}$ ($La_{5,4}W$) к $La_{27,15}W_{4,85}O_{55,28}[VO]_{0,72}$ ($La_{5,6}W$), то есть с увеличением содержания лантана и вакансий кислорода. При этом для неомнофазных составов $La_{5,2}W \equiv La_{5,25}W + 3\%La_3W$ и $La_5W \equiv La_{5,25}W + 9\%La_3W$ на проводимость также оказывает влияние примесная фаза $La_6W_2O_{15}$ (La_3W). Согласно литературным данным [140], примесная фаза $La_6W_2O_{15}$ отличается более низкой проводимостью, кроме того, из-за фазовых переходов при 600 и 930 °С керамика $La_6W_2O_{15}$ растрескивается. Таким образом, неомнофазные

образцы не интересны с точки зрения реализации возможных композитных эффектов и поэтому исключены из дальнейшего обсуждения.

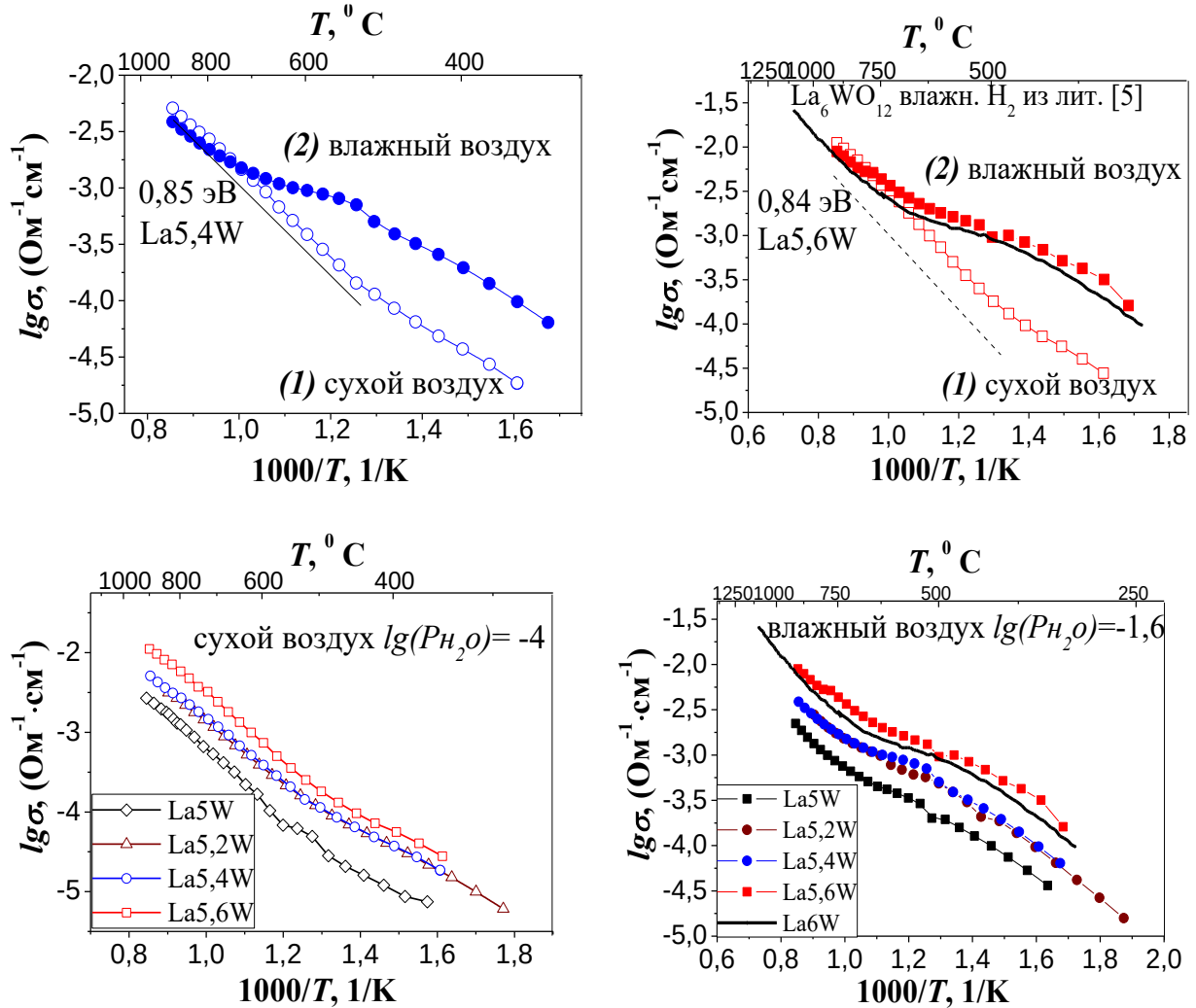


Рисунок 5.17 – Температурные зависимости объемной проводимости

в (1) сухом и (2) влажном воздухе для $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$:

$x=0,85$ ($\text{La}_{5,6}\text{W}$); $x=1,01$ ($\text{La}_{5,4}\text{W}$); $x=1,17$ ($\text{La}_{5,2}\text{W}$); $x=1,33$ ($\text{La}_{5\text{W}}$)

(сплошная линия – зависимость для $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ в атмосфере влажного H_2 [5])

На низкотемпературном участке (ниже 600°C) объемная проводимость всех фаз во влажной атмосфере выше, чем в сухой из-за появления вклада протонной проводимости (увеличение примерно на порядок). Величины протонной проводимости будут обсуждаться ниже в разделе 5.2.3.

Проводимость $\text{La}_{27,15}\text{W}_{4,85}\text{O}_{55,28}[\text{VO}]_{0,72}$ ($\text{La}_{5,6}\text{W}$) во влажной атмосфере близка к литературным данным для $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ [5].

5.2.2 Зависимости проводимости от P_{O_2} $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$

На **рисунке 5.18** представлены изотермы проводимости $lg\sigma=f(lgP_{O_2})$ однофазных образцов $La_{5,6}W$ и $La_{5,4}W$. Зависимости удовлетворительно описываются уравнением (5.2), то есть полученные данные по проводимости относятся к так называемой средней области P_{O_2} с условием электронейтральности $[V_O^{\bullet\bullet}] = [O_i^{\prime\prime}]$. В данной области при $P_{O_2} < 10^{-5}$ бар ионная проводимость $\sigma(ион)$ не зависит от P_{O_2} , и фазы являются ионными проводниками, а при $P_{O_2} > 10^{-5}$ бар наклон зависимости возрастает, приближаясь к $1/4$, так как растет вклад дырочной проводимости $\sigma_h \sim P_{O_2}^{1/4}$.

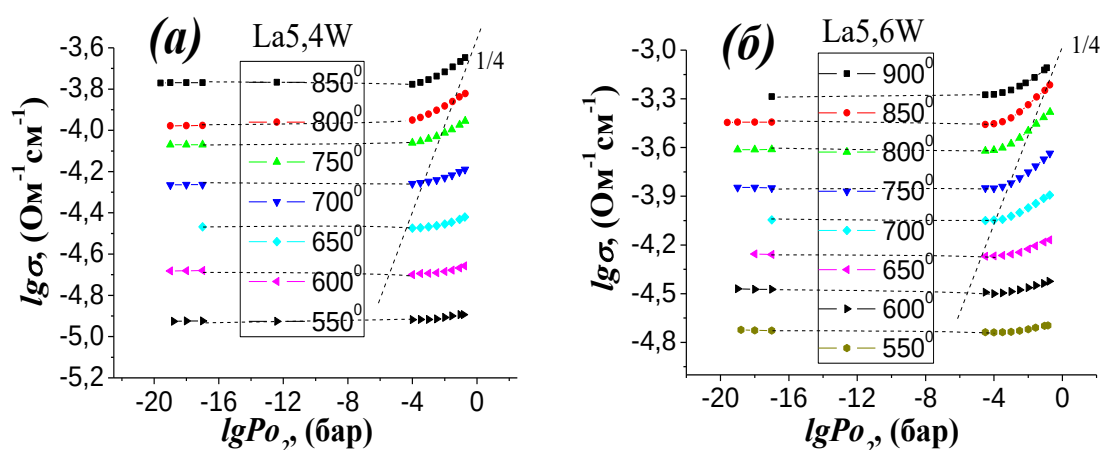


Рисунок 5.18 – Изотермы объемной проводимости от P_{O_2} для фаз $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$: **(а)** $x=1,01$ ($La_{5,4}W$); **(б)** где $x=0,85$ ($La_{5,6}W$), в сухой атмосфере $P_{H_2O} \approx 10^{-4}$ бар ($lgP_{H_2O}=-4,0$)

На **рисунке 5.18** видно, что положительный наклон зависимостей, связанный с вкладом дырочной проводимости, монотонно снижается при снижении температуры, что отражает факт снижения доли дырочной проводимости с уменьшением температуры. Таким образом, при атмосферном давлении $lgP_{O_2} = -0,68$ (0,21 бар) и высоких температурах исследуемые фазы являются смешанными ионно-дырочными проводниками.

Из зависимостей проводимости от парциального давления кислорода были рассчитаны суммарные ионные числа переноса $t(ион)$ для исследуемых фаз, в

соответствии с уравнением (5.3). На **рисунке 5.19** видно, что $t(\text{ион})$ практически достигают 1 при $P_{O_2} < 3 \cdot 10^{-5}$ бар для всех образцов. Рассчитанные числа переноса ионов $t(\text{ион})$ $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ для $P_{O_2} = 0,21$ бар (воздух) при снижении температуры увеличиваются с 0,6—0,8 (при 900 °С) до 0,9 (при 550 °С) (**рисунк 5.20**), что согласуется с $t(\text{ион})$ для $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ в литературе [5].

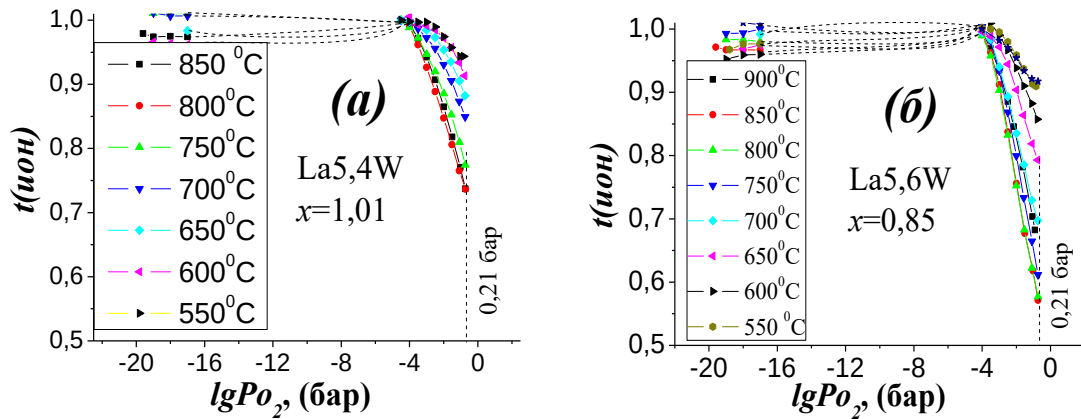


Рисунок 5.19 – Зависимости расчетных ионных чисел переноса $t(\text{ион})$ от парциального давления кислорода $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$: (а) $x=1,01$ ($\text{La}_{5,4}\text{W}$); (б) где $x=0,85$ ($\text{La}_{5,6}\text{W}$), (в сухой атмосфере $P_{H_2O}=10^{-4}$ бар)

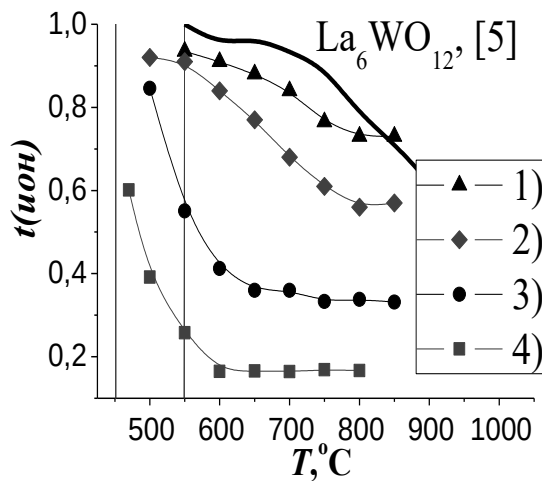


Рисунок 5.20 – Сравнение температурных зависимостей ионных чисел переноса (сухой воздух $P_{H_2O}=10^{-4}$ бар, $P_{O_2}=0,21$ бар) $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$:
1) $x=1,01$ ($\text{La}_{5,4}\text{W}$);
2) $x=0,85$ ($\text{La}_{5,6}\text{W}$);
в сравнении с
3) $\text{Ba}_{2,5}\text{La}_{1,5}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11,75}$;
4) $\text{Ba}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11,25}$

Сплошной линией на **рисунке 5.20** показаны литературные данные $t(\text{ион})$ для $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, измеренные методом ЭДС [5].

При сравнении температурных зависимостей $t(\text{ион})$ для ниобатов $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ ($x=0,5$ и $1,5$) с вольфраматами $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}$ (рисунок 5.20) видно, что доля ионной проводимости в сухом воздухе значительно выше для вольфрамовых оксидов.

5.2.3 Протонная проводимость и подвижность протонов $u(H)$.

В соответствии с рассуждениями, представленными в разделе 2.11, были рассчитаны величины протонных проводимостей. Общая тенденция изменения протонной проводимости образцов при снижении температуры (рисунок 5.21а) является типичной для ВТПП.

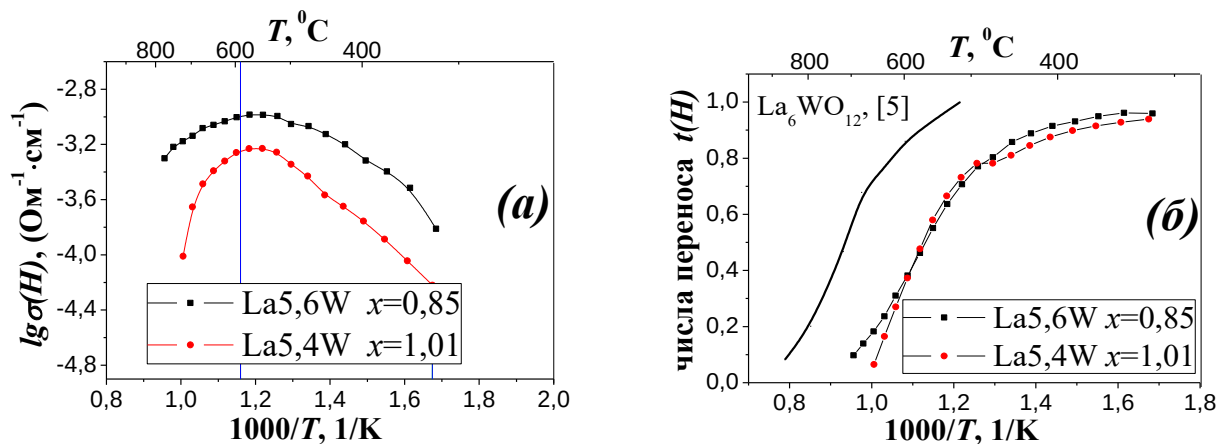


Рисунок 5.21 – Температурные зависимости: (а) расчетной протонной проводимости во влажной атмосфере ($\lg p_{\text{H}_2\text{O}} = -1,6$); (б) расчетных чисел переноса протонов во влажной атмосфере ($\lg p_{\text{H}_2\text{O}} = -1,6$) для фаз $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$, где $x=0,85$ (La5,6W); $1,01$ (La5,4W). Сплошная линия – литературные данные $t(H)$ для $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, измеренные методом ЭДС [5].

Сначала в интервале $500\text{--}700^{\circ}\text{C}$ с уменьшением температуры значение $\sigma(H)$ возрастает (это связано с гидратацией и постепенным увеличением количества протонных дефектов в структуре оксидов); при 500°C протонный перенос становится доминирующим, а ниже 500°C температурная зависимость $\sigma(H)$ приобретает обычный аррениусовский характер. Сравнение протонной

проводимости для фаз $\text{La}_{27,15}\text{W}_{4,85}\text{O}_{55,28}[\text{VO}]_{0,72}$ (La5,6W) и $\text{La}_{27}\text{W}_5\text{O}_{55,5}[\text{VO}]_{0,5}$ (La5,4W) показывает, что $\sigma(H)$ ниже при меньшем содержании структурных вакансий кислорода.

Расчетные числа переноса протонов $t(H)$ почти не изменяются при изменении состава (**рисунок 5.21б**). Как видно, ниже 500 °C фазы проявляют доминирующий протонный перенос.

Рассчитанные по уравнению (5.4) протонные подвижности $E_a(H)$ для вольфрамов лантана $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ представлены на **рисунке 5.22**. Подвижность протонов ниже для фазы с меньшей концентрацией вакансий кислорода $\text{La}_{27}\text{W}_5\text{O}_{55,5}[\text{VO}]_{0,5}$ (La5,4W 0,9% вакансий VO), но различия незначительны (0,25 порядка). В то же время, значения протонных подвижностей $u(H)$ и энергий активации (0,5 эВ) для фазы $\text{La}_{27,15}\text{W}_{4,85}\text{O}_{55,28}[\text{VO}]_{0,72}$ (La5,6W 1,3% вакансий VO), близки к допированному церату $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,95}$ [34] (1,7% вакансий VO). Можно отметить, что протонная подвижность ниобата $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ [3] лежит на 0,5 порядка ниже.

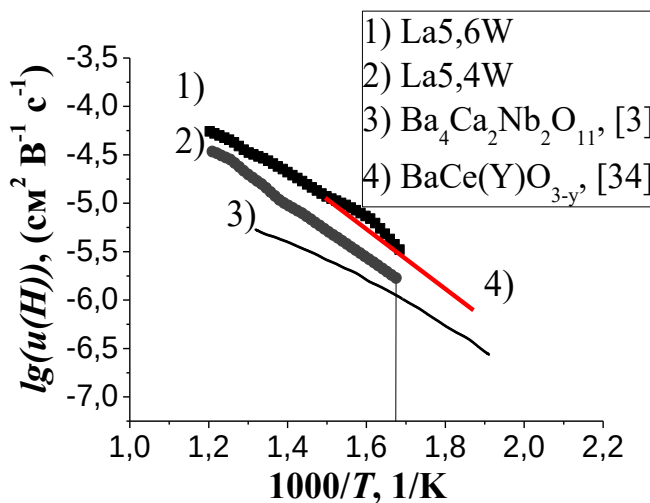


Рисунок 5.22 – Температурные зависимости протонной подвижности

$\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$, где $x=0,85$ (La5,6W); $x=1,01$ (La5,4W).

Сравнение с литературными данными $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,95}$ [34] и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ [3]

Таким образом, флюоритоподобная структура $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ не уступает по протонной подвижности перовскиту $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-0,5x}[\text{VO}]_{0,5x}$, но при этом характеризуется на порядок более низкой концентрацией протонных дефектов (при 500 °C) и протонной проводимостью из-за меньшего химического сродства к H_2O (сравнение энтальпий гидратации в **таблице 4.1**).

Глава 6 ГИДРАТАЦИЯ, ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ФАЗ $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ ($x=0$; 0,1 и 0,2)

6.1 Рентгенофазовая аттестация Ca^{2+} -допированных фаз на основе BaLaInO_4

В литературе [9, 10] описана фаза BaLaInO_4 с блочной (слоистой) структурой типа Раддлесдена-Поппера, кристаллизующаяся в орторомбической сингонии. Акцепторное допирование с образованием вакансий кислорода в данной структуре может создать предпосылки реализации протонной проводимости в атмосферах с повышенной влажностью. Поэтому в данной работе впервые проведена физико-химическая аттестация термических и транспортных свойств фаз $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ ($x=0$; 0,1 и 0,2) в аспекте доказательства их способности к гидратации и реализации высокотемпературной протонной проводимости. Для замещения La^{+3} (координационное число 6, $r=1,03$ Å или 0,103 нм) в структуре BaLaInO_4 был выбран наиболее близкий по радиусу допант Ca^{+2} (кч=6 $r=1,00$ Å) [137]. В результате акцепторного допирования образуются вакансии кислорода ($\text{BaLa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95}[\text{V}_\text{O}]_{0,05}$, $\text{BaLa}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{InO}_{3,9}[\text{V}_\text{O}]_{0,1}$), которые потенциально способны к взаимодействию с парами H_2O с образованием протонных носителей заряда.

Однофазность образцов состава $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ ($x=0$; 0,1 и 0,2) подтверждена методом рентгенофазового анализа (**рисунок 6.1а**). Обработка результатов РФА методом полнопрофильного анализа показала, что безводные фазы $\text{BaLa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95}$ и $\text{BaLa}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{InO}_{3,9}$ изоструктурны BaLaInO_4 и кристаллизуются в ромбической сингонии, пространственная группа $Pbca$ (**рисунок 6.2**). Параметры решетки фазы $\text{BaLa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95}$ близки к литературным данным для недопированной фазы BaLaInO_4 (**таблица 6.1**).

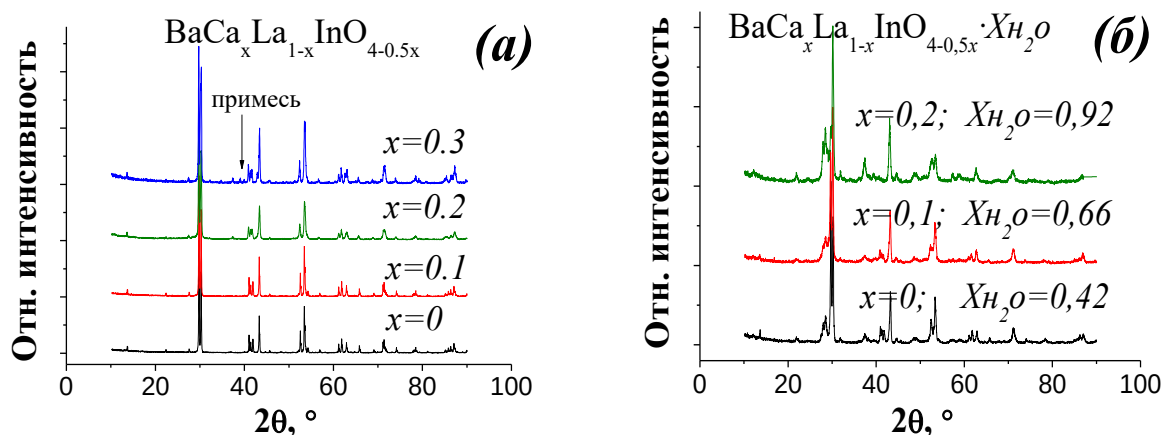


Рисунок 6.1 – Рентгенограммы для фаз

(а) безводных $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0.5x}$ ($x=0; 0,1; 0,2$ и $0,3$) и

(б) гидратированных $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0.5x} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=0; 0,1$ и $0,2$)

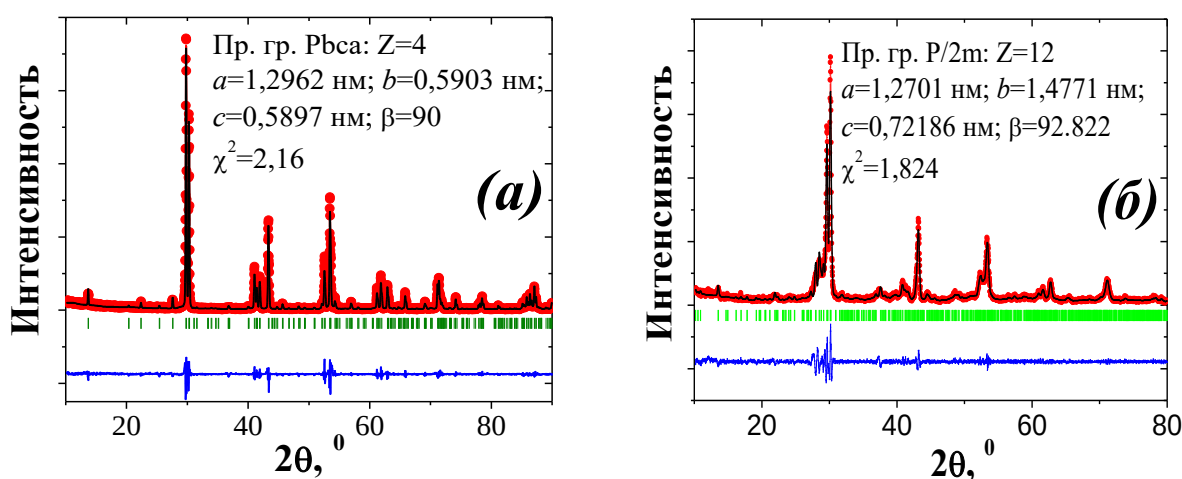


Рисунок 6.2 – Результаты обработки рентгеновских данных методом полнопрофильного анализа для фазы:

(а) безводная $\text{BaLa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95}$; (б) гидрат $\text{BaLa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95} \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$,

показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи)

Появление протонной проводимости для сложных оксидов обусловлено возможностью диссоциативного поглощения молекул воды из газовой фазы, что приводит к образованию протонных дефектов. Поэтому проведена гидратация полученных фаз в атмосфере влажного воздуха $P_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$ бар. В результате

гидратации фазы $\text{BaLa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95}$ и $\text{BaLa}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{InO}_{3,90}$ изменяют состав на $\text{BaLa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95}\cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaLa}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{InO}_{3,90}\cdot 0,92\text{H}_2\text{O}$ и переходят из ромбической в моноклинную сингонию (**Таблица 6.1**).

Таблица 6.1 – Параметры ячейки безводных и гидратированных фаз

Состав фазы и ее сингония	Параметры элементарной ячейки			
	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	β , °
BaLaInO_4 , [9] (ромбическая)	1,2935(2)	0,5912(1)	0,5900(1)	90
BaLaInO_4 (ромбическая)	1,2928(5)	0,5904(9)	0,5900(4)	90
$\text{BaLaInO}_4\cdot 0,42\text{H}_2\text{O}$ (моноклинная)	1,2717(4)	1,4763(4)	0,7214(9)	92,92(6)
$\text{BaLa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95}$ (ромбическая)	1,2962(2)	0,5903(4)	0,5897(0)	90
$\text{BaLa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95}\cdot 0,66 \text{H}_2\text{O}$ (моноклинная)	1,2700(8)	1,4770(8)	0,7218(6)	92,82(2)
$\text{BaLa}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{InO}_{3,9}$ (ромбическая)	1,2980(7)	0,5906(8)	0,5891(8)	90
$\text{BaLa}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{InO}_{3,9}\cdot 0,92 \text{H}_2\text{O}$ (моноклинная)	1,2747(2)	1,4768(4)	0,7229(2)	92,95(9)

Рентгенографирование образцов после дегидратации показало, что фазы восстанавливают исходную ромбическую структуру. Поэтому можно полагать, что процессы гидратации-дегидратации обратимы, и фазы не подвергаются гидролизному разложению.

Таблица 6.2 – Сравнение объема $V_{\text{ЭЯ}}$ и числа формульных единиц n_F элементарной ячейки для безводных и гидратированных фаз

Фаза	Пр. гр.	$V_{\text{ЭЯ}}$, нм ³	n_F	$V_{\text{ЭЯ}}/n_F$, нм ³
BaLaInO_4	<i>Pbca</i>	0,4504(5)	4	0,1126
$\text{BaLaInO}_4 [\text{VO}]_0 \cdot 0,42\text{H}_2\text{O}$	<i>P2/m</i>	1,352(8)	12	0,1127
$\text{BaLa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95}[\text{VO}]_{0,05}$	<i>Pbca</i>	0,4512(4)	4	0,1128
$\text{BaLa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95}[\text{VO}]_{0,05}\cdot 0,66 \text{H}_2\text{O}$	<i>P2/m</i>	1,3525(8)	12	0,1127

Сравнение параметров ячейки для безводных и гидратированных фаз показало (**Таблица 6.2**), что объем ячейки на формульную единицу почти не изменяется при гидратации, это указывает на внедрение воды в пространство внутри солеподобного слоя структуры Раддлесдена-Поппера. Поэтому степень

гидратации велика даже для фазы без вакансий кислорода и намного превышает номинальное содержание вакансий кислорода, полученных допированием. Кроме того, число формульных единиц в элементарной ячейке гидратированных фаз равно 12. Это может дать объяснение величинам измеренных степеней гидратации данных фаз, примерно кратным одной двенадцатой (1/12):
 $\text{BaLaInO}_4[\text{VO}]_0 \cdot 0,42\text{H}_2\text{O} \approx 5/12$; $\text{BaLa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95}[\text{VO}]_{0,05} \cdot 0,66\text{H}_2\text{O} \approx 8/12$;
 $\text{BaLa}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{InO}_{3,9}[\text{VO}]_{0,1} \cdot 0,92\text{H}_2\text{O} \approx 11/12$. При внедрении одной молекулы воды в элементарную ячейку степень гидратации повышается на 1/12.

6.2 Процессы гидратации и термические свойства

Методом термогравиметрии, по убыли массы предварительно гидратированных составов, было определено количество молей воды, приходящееся на формульную единицу сложного оксида (**рисунок 6.3**). Установлено, что состав гидратированных фаз соответствовал следующему: $\text{BaLaInO}_4 \cdot 0,42\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaLa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95} \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaLa}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{InO}_{3,90} \cdot 0,92\text{H}_2\text{O}$. В качестве наиболее показательного примера (более четкое разделение пиков масс-спектрометрии) рассмотрим результаты термических исследований на **рисунке 6.3б** для $\text{BaLa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95} \cdot 0,66 \text{H}_2\text{O}$. На кривой ТГ процесс удаления воды растянут в интервале от 200 до 800 °С, что свидетельствует о наложении друг на друга нескольких процессов. При этом на масс-спектрометрической (МС) кривой удаления H_2O (**рисунок 6.3б**) можно выделить до 6-ти пиков: 100, 250, наибольший по интенсивности 300, 420, 490 °С, широкий 600–650 °С, что указывает на присутствие в структуре энергетически неравноценных OH^- -групп. Одновременно на ДСК кривой фиксируются шесть размытых эндотермических эффектов. Стабилизация массы начинается выше 800 °С.

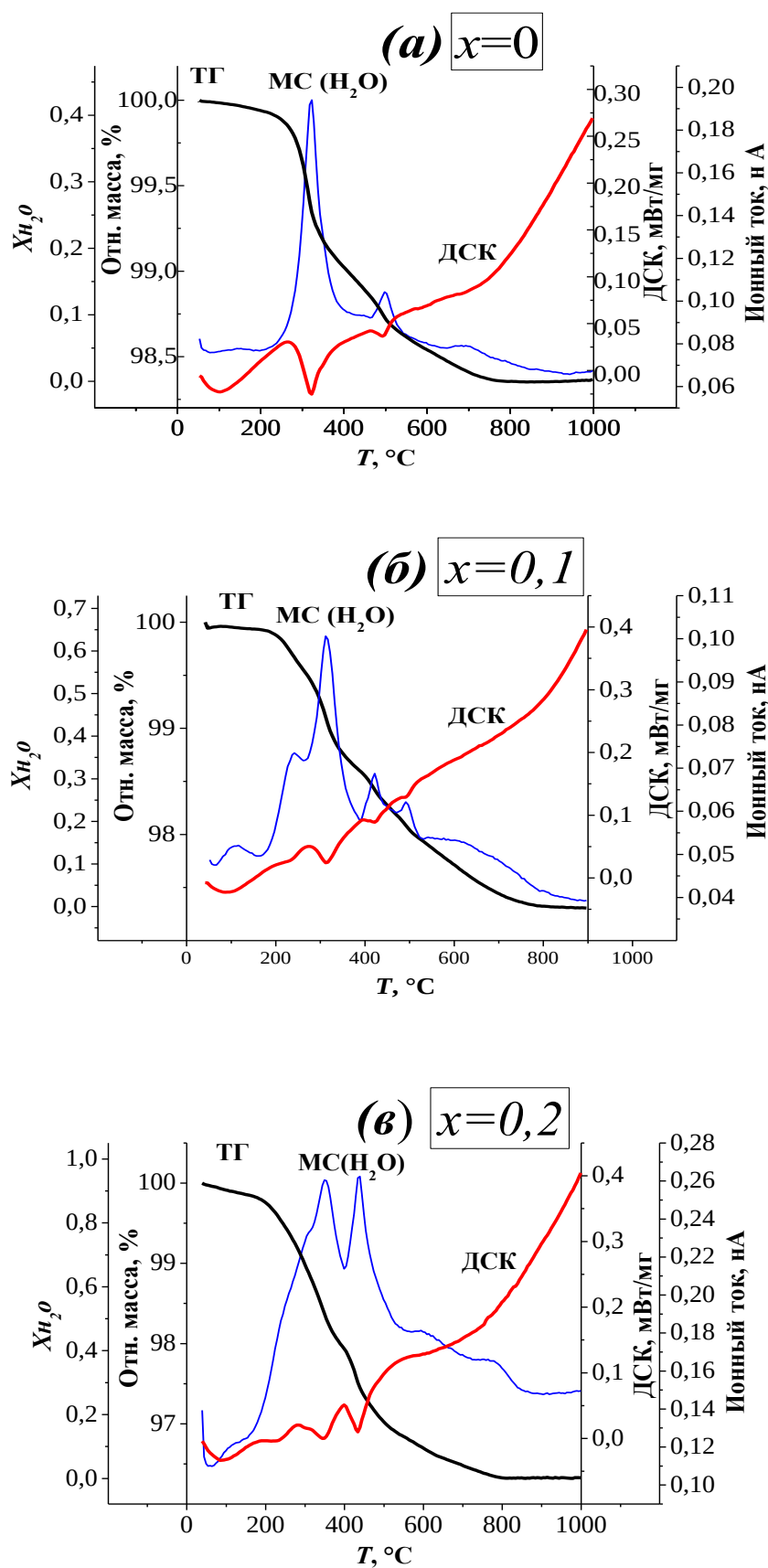


Рисунок 6.3 – Результаты ТГ, ДСК и МС (H₂O) исследований дегидратации фаз BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x} X_{H₂O}: (а) $x=0$; (б) $x=0,1$ и (в) $x=0,2$

Для состава $\text{BaLa}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{InO}_{3,9}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ процесс удаления воды такой же многоступенчатый как для $\text{BaLa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ и при этом смещен на 100 °С в область более высоких температур (**рисунок 6.3в**). Наибольшие по интенсивности пики удаления H_2O наблюдаются при 300 и 400 °С. Стабилизация массы происходит выше 850 °С.

Что касается количества поглощенной воды, то степень гидратации фаз $\text{BaLaInO}_4[\text{VO}]_{0,0,42}\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaLa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95}[\text{VO}]_{0,05}\cdot 0,66\cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaLa}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{InO}_{3,90}[\text{VO}]_{0,1}\cdot 0,92\text{H}_2\text{O}$ гораздо выше концентрации кислородных вакансий. Появление во влажной атмосфере протонных дефектов, как известно, для высокотемпературных протонных проводников на основе сложных оксидов описывается квазихимическим уравнением:



Поэтому, исходя из концентрации вакансий кислорода, заданной уровнем допирования, можно было бы ожидать степень гидратации $0\text{H}_2\text{O}$, $0,05\text{H}_2\text{O}$ и $0,1\text{H}_2\text{O}$ для $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ с $x=0$, $x=0,1$ и $x=0,2$, соответственно. Однако, способность к гидратации обеспечивается не только наличием вакансий кислорода, но и особенностями структуры. Так, для ряда перовскитных систем с комплектной кислородной подрешеткой описываются эффекты гидратации. Например, близкая к двойному перовскиту структура $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ способна поглощать существенные количества воды из газовой фазы, образуя гидраты различных составов, например $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\cdot 1/6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ [141]. Кроме того, для блочных (слоистых) структур возможность поглощать пары воды может объясняться способностью к гидратации солевых блоков, чередующихся с блоками основной (например, перовскитной) матрицы. Например, для Ba_2ZrO_4 (структура типа K_2NiF_4) в [142] подтверждено образование кристаллогидратов $\text{Ba}_2\text{ZrO}_4\cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_2\text{ZrO}_4\cdot 2,15\text{H}_2\text{O}$. Очевидно, исследуемые фазы проявляют способность к гидратации не только в соответствии с уравнением реакции (6.1), но и благодаря наличию в структуре солевых (Ba,La)-O блоков.

Таким образом, результаты исследований ТГ и ДСК, совмещенные с масс-спектрометрией подтверждают, что исследуемые образцы способны к

диссоциативному поглощению воды из газовой фазы, образующиеся энергетически неэквивалентные OH^- -группы характеризуются различной термической стойкостью и полностью удаляются из структуры выше 800°C .

6.3 Температурные зависимости электропроводности и чисел переноса

Методом электрохимического импеданса проведено исследование температурной зависимости электропроводности. Полученные годографы импеданса близки к полуокружности, выходящей из начала координат. Математическая обработка с помощью программы Zview2 позволила выделить объемное сопротивление и рассчитать объемную электропроводность.

Измерения электропроводности фаз проводились по методике ступенчатого охлаждения с изотермическими выдержками для достижения равновесия (рисунок 6.4а). При условии быстрого нагрева и охлаждения (рисунок 6.4б) наблюдаются неравновесные значения проводимости.

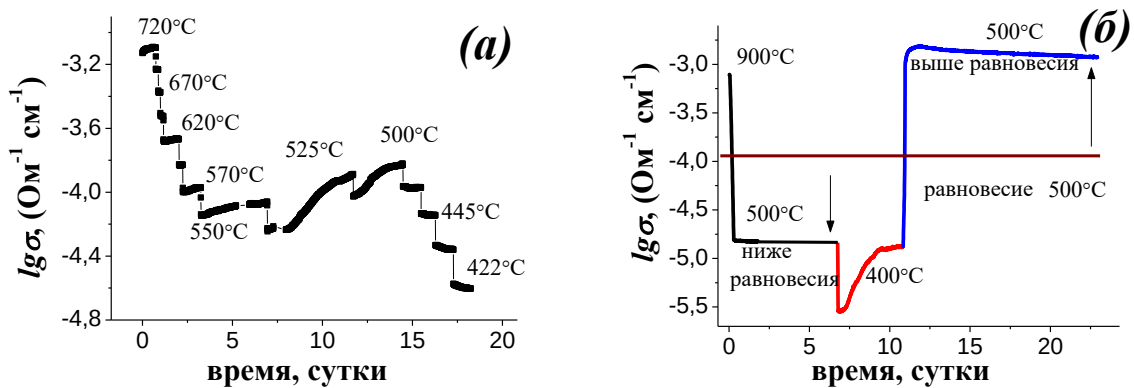


Рисунок 6.4 – Релаксационные зависимости сопротивления при изменении температуры для $\text{BaLa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95}$ во влажном воздухе ($P_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$ бар):

(а) ступенчатое снижение температуры с шагом 25°C с достижением равновесных значений проводимости; (б) сравнение неравновесных значений проводимости при 500°C , полученных охлаждением с 900°C и нагревом с 400°C

Таким образом, для исследуемых слоистых индатов, в отличие от ранее представленных неслоистых ниобатов и вольфраматов, наблюдалась характерная

особенность, связанная с замедленной кинетикой гидратации и дегидратации. Благодаря кинетическим затруднениям взаимодействия с атмосферой (**рисунок 6.4б**), в течении длительного времени при 500 °С наблюдаются значения проводимости (протонной) ниже или выше равновесной проводимости $\sigma \approx 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (полученной ступенчатым охлаждением на **рисунке 6.4а**). На **рисунке 6.4б** видно, что при охлаждении (1 град/мин) с 900 до 500 °С устанавливается (кинетически стабильная на длительное время) заниженная концентрация протонных дефектов и значение проводимости ($\sigma \approx 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Также на **рисунке 6.4б** видно, что при нагреве с 400 до 500 °С устанавливается завышенная концентрация протонных дефектов и значение проводимости ($\sigma \approx 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

На **рисунке 6.5а** представлены температурные зависимости равновесной объемной проводимости. Как видно, электропроводность допированных фаз оказывается на порядок выше недопированного BaLaInO_4 в исследованном интервале температур (для недопированной фазы BaLaInO_4 зависимость электропроводности представлена также по данным работы [8]). Влияние влажности выражается в возрастании проводимости при температурах ниже 600 °С, причем максимальный эффект наблюдается при 500 °С для всех составов $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ с $x=0$, $x=0,1$ и $x=0,2$. Следует отметить, что все образцы показывают близкую величину протонной проводимости, даже фаза без допанта и вакансий кислорода. Это также указывает на то, что появление протонных дефектов связано не только с гидратацией вакансий, полученных допированием, а в основном с гидратацией солеподобного слоя структуры Раддлсдена-Поппера (как показано ранее при обсуждении **рисунка 6.3**).

На **рисунке 6.5б** для $\text{BaLa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95}$ представлены температурные зависимости ионных $\Sigma t(\text{ион})$ и протонных чисел переноса $t(H)$, измеренных методом ЭДС в кислород-воздушной и пароводяной концентрационных ячейках. Можно видеть, что доля ионного переноса $\Sigma t(\text{ион})$ возрастает с 0,20 до 0,85 при снижении температуры с 900 °С до 450 °С. При этом доля протонного переноса $t(H)$ возрастает с 0,05 до 0,5 при снижении температуры с 900 до 550 °С. Таким

образом, ниже 700 °С ионный перенос является преимущественно протонным. При температуре ниже 550 °С наблюдается значительное снижение скорости электродных реакций и возрастание поляризации электродов, поэтому не удастся измерить протонные числа переноса $t(H)$ в более низких температурах. Однако, на основе полученных значений $\Sigma t(\text{ион})$ можно предполагать, что ниже 550 °С исследуемые фазы будут характеризоваться доминирующим ионным переносом, который обусловлен протонными носителями заряда.

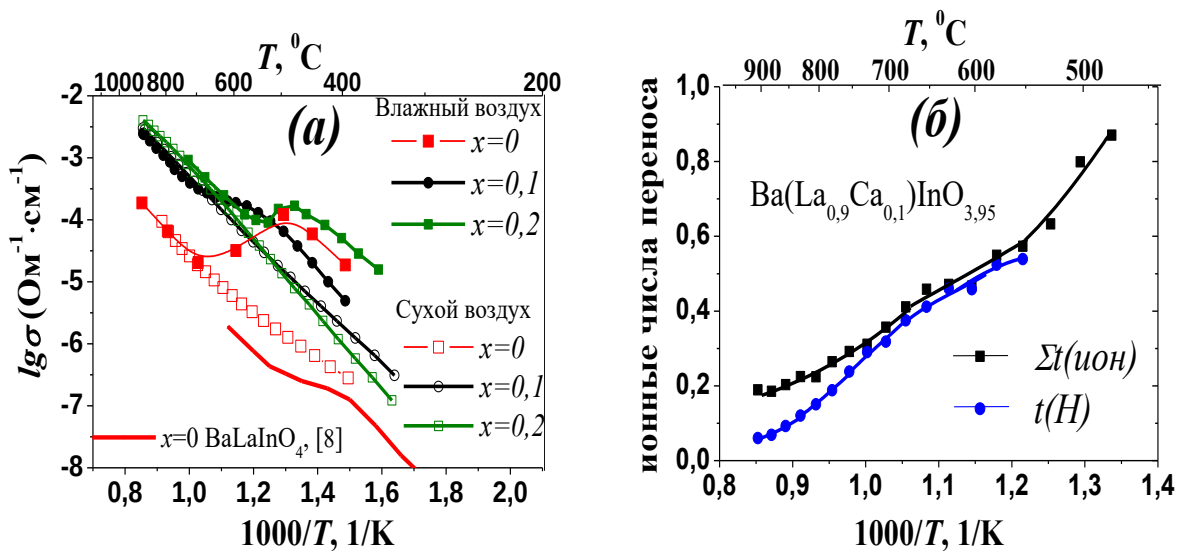


Рисунок 6.5 – Температурные зависимости: (а) электропроводность $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ ($x=0$; 0,1 и 0,2) в сухом ($P_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-4}$ бар) и влажном ($P_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$ бар) воздухе; (б) суммарные ионные $\Sigma t(\text{ион})$ и протонные $t(H)$ числа переноса в атмосфере влажного воздуха ($P_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$ бар) для $\text{BaLa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95}$

Исследование зависимостей общей электропроводности от парциального давления кислорода P_{O_2} в диапазоне температур 400–900 °С (рисунок 6.6) показало, что в интервале P_{O_2} : $10^{-5} - 10^{-15}$ бар электропроводность не зависит от P_{O_2} – это электролитическая область. При $P_{\text{O}_2} > 10^{-5}$ бар присутствует некоторая доля электронной проводимости p -типа (дырочной), что проявляется как положительный наклон зависимости.

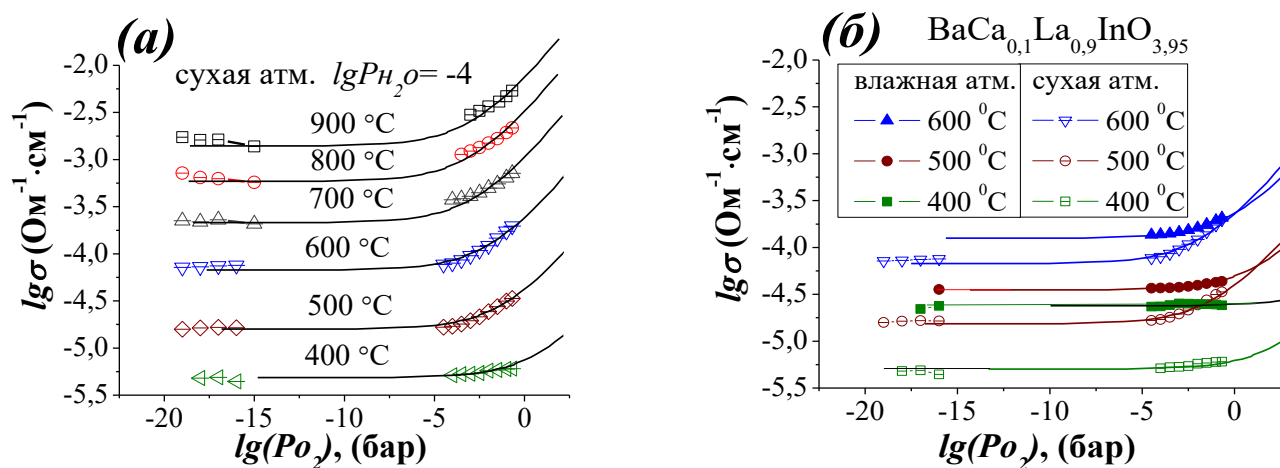


Рисунок 6.6 – Изотермы проводимостей от P_{O_2} для фазы $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$:

(а) в сухой атмосфере ($\lg P_{H_2O} = -4,0$): $x = 0,5$; (б) сравнение в сухой и влажной ($\lg P_{H_2O} = -1,6$) атмосфере

Вклад проводимости p -типа снижается при уменьшении температуры и увеличении влажности, то есть электролитическая область расширяется. В результате ниже 400 °C в сухой атмосфере и ниже 500 °C во влажной атмосфере ионный перенос доминирует в интервале P_{O_2} : $0,21 - 10^{-15}$ бар.

Глава 7 ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ К УГЛЕКИСЛОМУ ГАЗУ

7.1 Термогравиметрическая оценка устойчивости ВТПП к CO_2 .

Важной характеристикой ВТПП является химическая устойчивость к гидролизному разложению и взаимодействию с CO_2 . Причем известно, что практическому применению ВТПП мешает именно низкая устойчивость к CO_2 , так как CO_2 является более кислотным оксидом (более сильной кислотой Льюиса) чем H_2O и, поэтому более активен по отношению к оксидам с высокой основностью.

Химическая устойчивость фазы к CO_2 (при данных T и P_{CO_2}) в общем случае определяется термодинамикой и кинетикой взаимодействия. Фаза может быть термодинамически устойчива к CO_2 , если энергия Гиббса $\Delta G(p\text{-iii}) > 0$, тогда взаимодействие с CO_2 невозможно. Также при отсутствии термодинамической устойчивости (если $\Delta G(p\text{-iii}) < 0$) фаза может проявлять другой тип устойчивости, связанный с кинетическими затруднениями взаимодействия (реакция протекает, но в замедленном режиме, например, в случае медленной диффузии CO_2 через блокирующий слой продукта реакции).

Для определения химической устойчивости к CO_2 , при наличии стандартных термодинамических данных можно оценить термодинамическую устойчивость фаз. Реакция взаимодействия с CO_2 оксидной фазы с высокой (льюисовской) основностью является экзотермической реакцией с уменьшением объема и энтропии, характеризуется $\Delta H^0_{298} < 0$ и $\Delta S^0_{298} < 0$ (газ $\rightarrow$ твердая фаза). Поэтому при повышении температуры до значения $T_{\text{уст}}$ – температуры устойчивости, энергия Гиббса реакции становится равной нулю $\Delta G(p\text{-iii})_T = 0$. Таким образом, при температуре выше $T_{\text{уст}}$ фаза термодинамически устойчива к CO_2 . Температура устойчивости $T_{\text{уст}}$ может быть рассчитана в зависимости от P_{CO_2} в атмосфере. Для записи энергии Гиббса реакции $\Delta G(p\text{-iii})$ можно использовать уравнение

изотермы химической реакции [143]. Для твердофазной реакции с участием CO_2 можно получить следующие уравнения:

$$\Delta G(p\text{-}iii)_T = \Delta G^0_T + R \cdot T \cdot \ln(1 / P_{\text{CO}_2}) \quad (7.1),$$

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T \cdot \Delta S^0_T \quad (7.2),$$

$$\text{при } \Delta G(p\text{-}iii)_T = 0, \text{ тогда } T_{\text{уст}} = \Delta H^0_T / (\Delta S^0_T + R \cdot \ln(P_{\text{CO}_2})) \quad (7.3)$$

Поэтому интервал термодинамической устойчивости оксидной фазы ВТПП к CO_2 начинается с высоких температур, и термодинамическая устойчивость фазы (при данном P_{CO_2}) тем выше, чем ниже температура начала взаимодействия с CO_2 . При этом для устойчивости фазы в атмосфере CO_2 ($P_{\text{CO}_2} \approx 1$ бар) требуется более высокая температура, чем в воздухе ($P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-4}$ бар).

Температура устойчивости $T_{\text{уст}}$ может использоваться в качестве более удобного (чем энергия Гиббса реакции с CO_2) параметра для оценки термодинамической устойчивости оксидных ВТПП (и выбора их рабочей температуры). $T_{\text{уст}}$ – это температура, выше которой направление реакции (карбонат $\leftrightarrow$ оксид + CO_2) в системе {ВТПП, продукты карбонизации/ CO_2 } меняется от поглощения CO_2 из атмосферы к выделению CO_2 .

При этом следует отметить, что с одной стороны существует недостаток справочных данных для термодинамических расчетов $T_{\text{уст}}$. С другой стороны, точность экспериментальных $T_{\text{уст}}$ ограничена кинетикой реакции, также влияет скорость нагрева, скорость потока газа для поддержания постоянного P_{CO_2} (и отвода выделяющегося CO_2). Поэтому для сравнения фаз по устойчивости к CO_2 требуется провести измерения в одинаковых условиях.

Чтобы выстроить исследуемые фазы в ряд для сравнения их термодинамической устойчивости к CO_2 , использована методика оценки устойчивости из литературы [95] на основе термогравиметрии и масс-спектрометрии. Температура устойчивости для ряда оксидных систем определена с помощью термогравиметрии в атмосферном воздухе (скорость потока 100 мл/мин) с парциальным давлением $P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-4}$ бар и в углекислом газе $P_{\text{CO}_2} \approx 1$ бар. Также для сравнения приведены температуры устойчивости карбонатов Ва и La. Ниже на рисунках приведены экспериментальные зависимости температуры и

массы от времени, а также данные масс-спектрометрии CO_2 , использованные для определения температуры устойчивости.

Следует отметить, что оценка температуры устойчивости в основном проводится в режиме нагрева с удалением CO_2 , что связано с большей точностью для определения масс-спектрометром выделившихся, а не поглощенных газов. Также при нагревании почти отсутствуют кинетические затруднения для выделения CO_2 под давлением разложения, тогда как при охлаждении с поглощением CO_2 можно ожидать замедление реакции из-за образования блокирующего стадию диффузии поверхностного слоя карбонатов.

На рисунке 7.1 показано, что BaCO_3 в потоке воздуха 100 мл/мин начинает разлагаться при температуре выше 950°C , CaCO_3 разлагается выше 600°C . В атмосфере с $P_{\text{CO}_2} = 1$ бар, разложение BaCO_3 наблюдается при 1200°C [105], разложение CaCO_3 при 850°C .

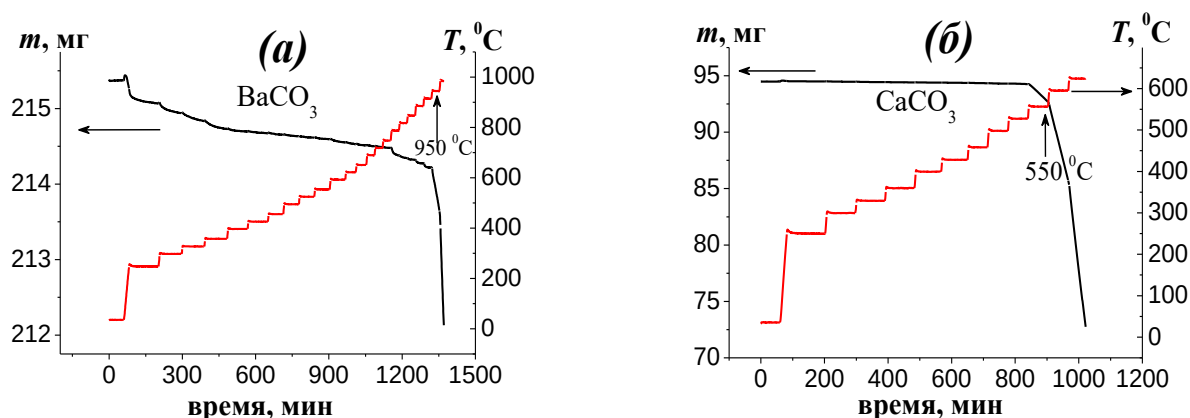


Рисунок 7.1 – Зависимости массы и температуры от времени при ступенчатом нагреве в потоке воздуха 10 мл/мин при $P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-4}$ бар:

(a) $\text{BaCO}_3 = \text{BaO} + \text{CO}_2$; (б) $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

Температуры устойчивости (удаления CO_2) на воздухе для BaCO_3 ($T_{\text{уст}} \approx 950^\circ\text{C}$) и CaCO_3 ($T_{\text{уст}} \approx 600^\circ\text{C}$) могут служить исходными точками для сравнения устойчивости сложнооксидных фаз.

Также для сравнения с литературными данными и оценки достоверности методики измерены температуры устойчивости к CO_2 таких известных

материалов для получения ВТПП как BaCeO_3 и BaZrO_3 (**рисунк 7.2**). Для церата бария BaCeO_3 (аттестованного в литературе как материал относительно неустойчивый к CO_2) температура устойчивости (при $P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-4}$ бар) составляет: по литературе [94] – $T_{\text{уст}} \approx 850$ °C; по результатам ТГ на **рисунке 7.2a** – $T_{\text{уст}} \approx 800$ °C. Для цирконата бария BaZrO_3 (описанного в литературе как относительно устойчивый к CO_2 материал) температура устойчивости (при $P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-4}$ бар) составляет: по литературе [95] – $T_{\text{уст}} \approx 600$ °C на **рисунке 1.3**; по результатам ТГ на **рисунке 7.2б** – $T_{\text{уст}} \approx 650$ °C. Что не согласуется с литературными расчетными данными [94] на **рисунке 1.1** $T_{\text{уст}} \approx 300$ °C. Расхождение может быть связано с замедленной кинетикой реакции при 300 °C, в результате процесс идет только при 650 °C. Возможно также, что процесс удаления CO_2 может быть растянут по температуре за счет промежуточных фаз.

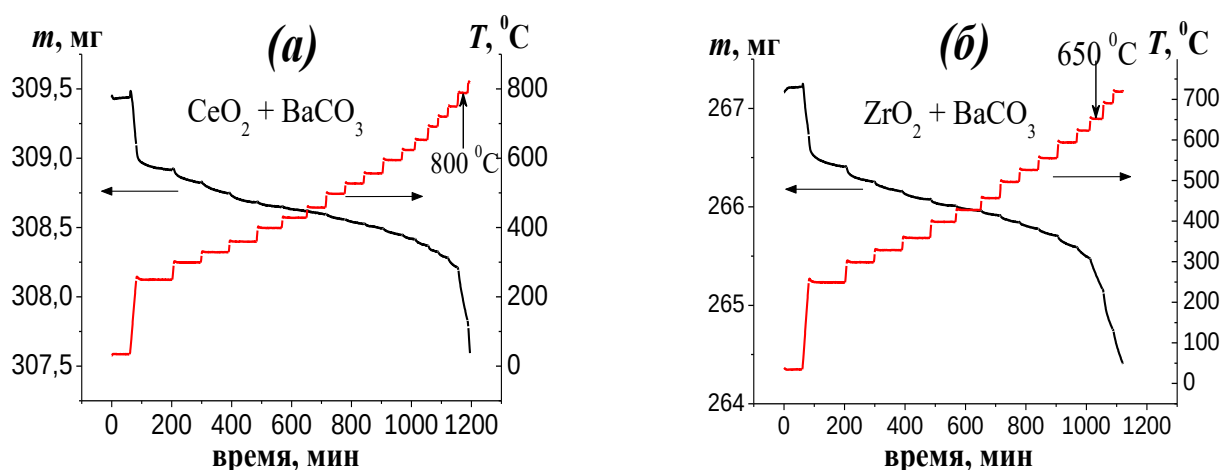
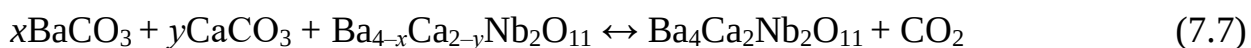


Рисунок 7.2 – Зависимости массы и температуры от времени при ступенчатом нагреве в потоке воздуха 100 мл/мин при $P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-4}$ бар:

(a) $\text{CeO}_2 + \text{BaCO}_3 \leftrightarrow \text{BaCeO}_3 + \text{CO}_2$; (б) $\text{ZrO}_2 + \text{BaCO}_3 \leftrightarrow \text{BaZrO}_3 + \text{CO}_2$

На **рисунке 7.3** представлены данные термогравиметрии (ТГ), дополненные масс-спектрометрией (МС) для реакции удаления CO_2 с образованием $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ на воздухе ($P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-4}$ бар):



Исходная смесь сложнооксидной фазы $\text{Ba}_{4-x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ с карбонатами ($x\text{BaCO}_3 + y\text{CaCO}_3$) получена уравниванием $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ в течении 30 суток на воздухе ($P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-4}$ бар) при 200 °С.

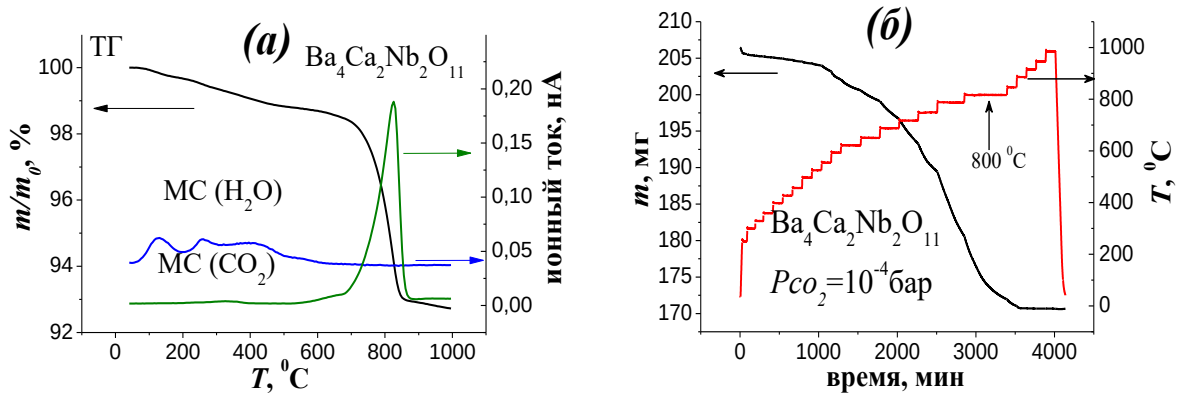


Рисунок 7.3 – Оценка температуры устойчивости к CO_2 для $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$:

- (а) результаты термогравиметрии (ТГ) и масс-спектрометрии (МС);
 (б) зависимости массы и температуры от времени при ступенчатом нагреве в потоке воздуха 100 мл/мин при $P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-4}$ бар

Как видно на **рисунке 7.3**, удаление CO_2 на воздухе ($P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-4}$ бар) происходит при ≈ 800 °С, то есть ниже температуры разложения карбоната BaCO_3 (950 °С), но выше температуры разложения CaCO_3 (600 °С). Аналогичная ситуация реализуется для BaCeO_3 ($T_{\text{уст}} \approx 800$ °С), значит $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ($T_{\text{уст}} \approx 800$ °С) также относительно неустойчив к CO_2 (по сравнению с более устойчивым BaZrO_3 $T_{\text{уст}} \approx 600$ °С).

На **рисунке 7.4а** для сравнения приведены данные для образования оксида лантана ($T_{\text{уст}} \approx 650$ °С) из выдержанного 30 суток на воздухе гидрокарбоната $\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3$. Для фаз $\text{La}_{27,15}\text{W}_{4,85}\text{O}_{55,28}$ наблюдается удаление CO_2 при близких температурах $T_{\text{уст}} \approx 650$ °С для ТГ (**рисунк 7.4б**) и $T_{\text{уст}} \approx 600$ °С для МС (**рисунк 7.4в**). Таким образом, фазы на основе $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, аттестованные в литературе [8] как устойчивые выше 650 °С, обладают температурой устойчивости к CO_2 близкой к CaO , La_2O_3 и BaZrO_3 ($T_{\text{уст}} \approx 600$ °С **рисунк 7.4б и в**). Однако при близкой температуре устойчивости (удаление CO_2 при 600 °С на воздухе) для вольфрамата $\text{La}_{27,15}\text{W}_{4,85}\text{O}_{55,28}$ ($\text{La}_{5,6}\text{W}$) и оксида La_2O_3 , следует отметить

значительно более высокую, связанную с кинетическими затруднениями, устойчивость к CO_2 для $\text{La}_{27,15}\text{W}_{4,85}\text{O}_{55,28}$ (La5,6W). Например, спеченный керамический образец $\text{La}_{27,15}\text{W}_{4,85}\text{O}_{55,28}$ (La5,6W) практически не меняется при хранении в течение 30 и более суток при комнатной температуре на воздухе, в отличие от керамики из La_2O_3 , быстро взаимодействующей с CO_2 и H_2O .

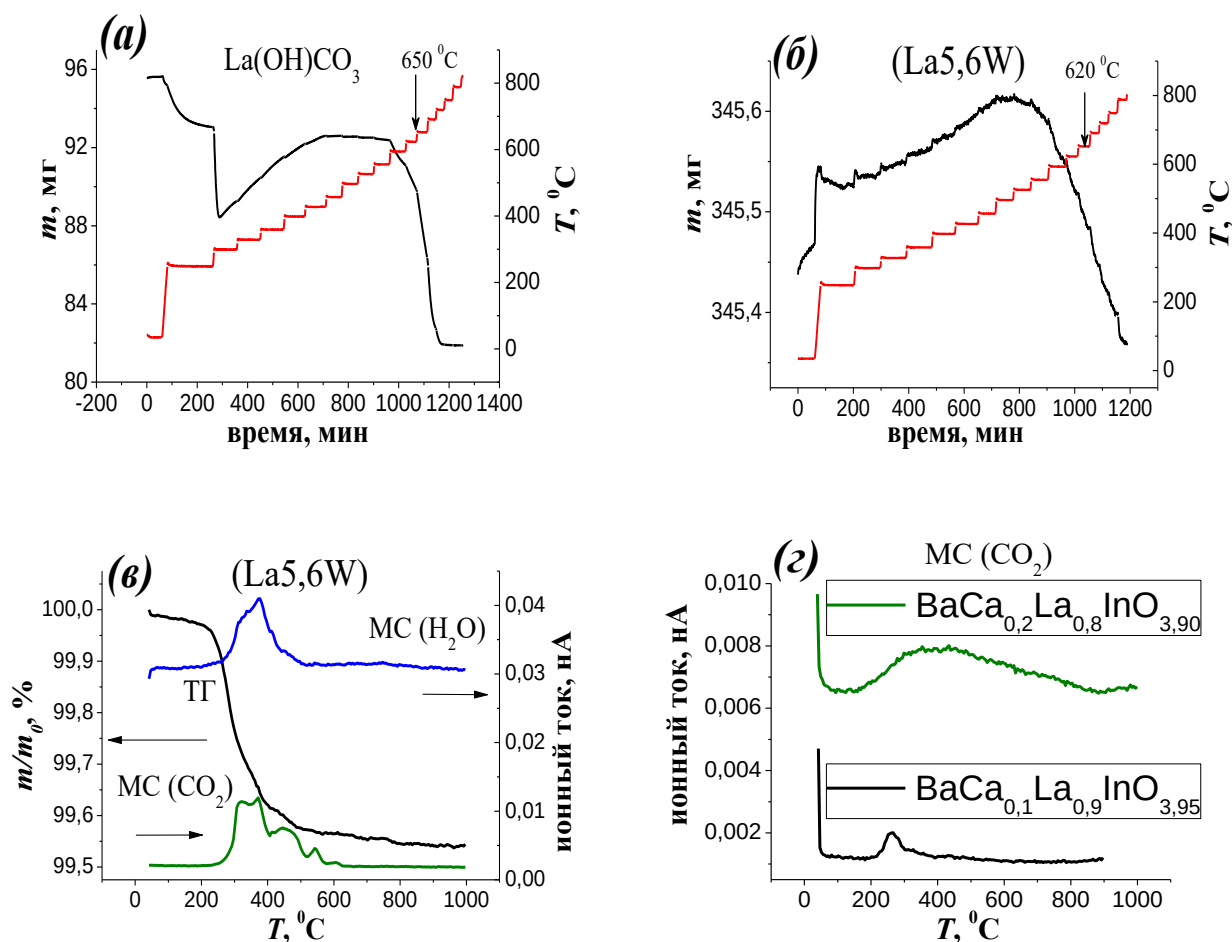
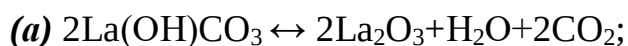
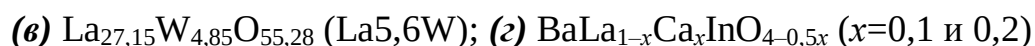


Рисунок 7.4 – Релаксационные зависимости массы и температуры при ступенчатом нагреве в потоке воздуха 100 мл/мин при $P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-4}$ бар:



результаты масс-спектрометрии удаления CO_2 :



Для фаз со слоистой (блочной) структурой $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ ($x=0,1$ и $0,2$) удаление CO_2 по данным масс-спектрометрии (рисунок 7.4г) наблюдается в

широком интервале от 300 до 900 °С. Возможное объяснение данных особенностей связано с блочной структурой: 1) в целом, устойчивость фазы к CO_2 низкая и определяется блоками Ва-О ($T_{\text{уст}} \approx 900$ °С близка к $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$); 2) при этом блоки La-О отличаются повышенной химической устойчивостью ($T_{\text{уст}} \approx 600$ °С близка к La_2O_3) и способны создавать барьер для карбонизации.

Для оценки влияния содержания лантана на химическую устойчивость к CO_2 ($1 \leq x \leq 2$) проведено сравнение фаз в одинаковых условиях (рисунок 7.5). Температура устойчивости к CO_2 исследованных образцов определена масс-спектрометрией после карбонизации в ходе выдержки 30 суток в воздухе ($P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-4}$ бар) при комнатной температуре.

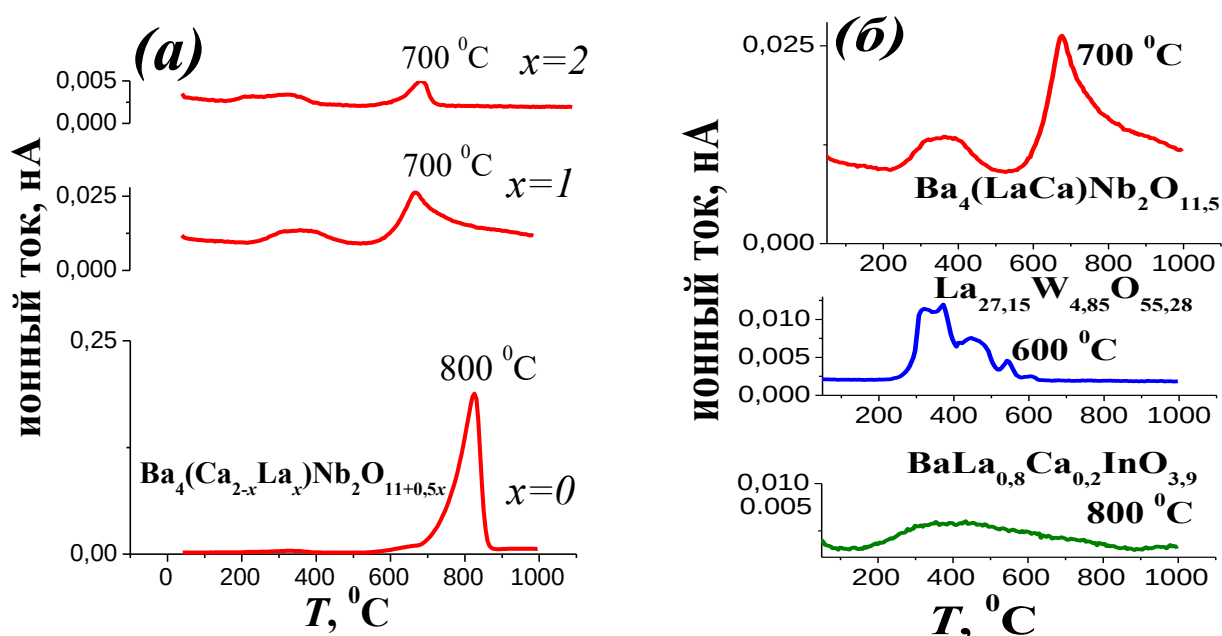


Рисунок 7.5 – Результаты масс-спектрометрии удаления CO_2 :

(a) влияние замещения Ca^{2+} на La^{3+} в перовските $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$;

(б) сравнение для трех типов структур: перовскит $\text{Ba}_4(\text{CaLa})\text{Nb}_2\text{O}_{11,5}$,

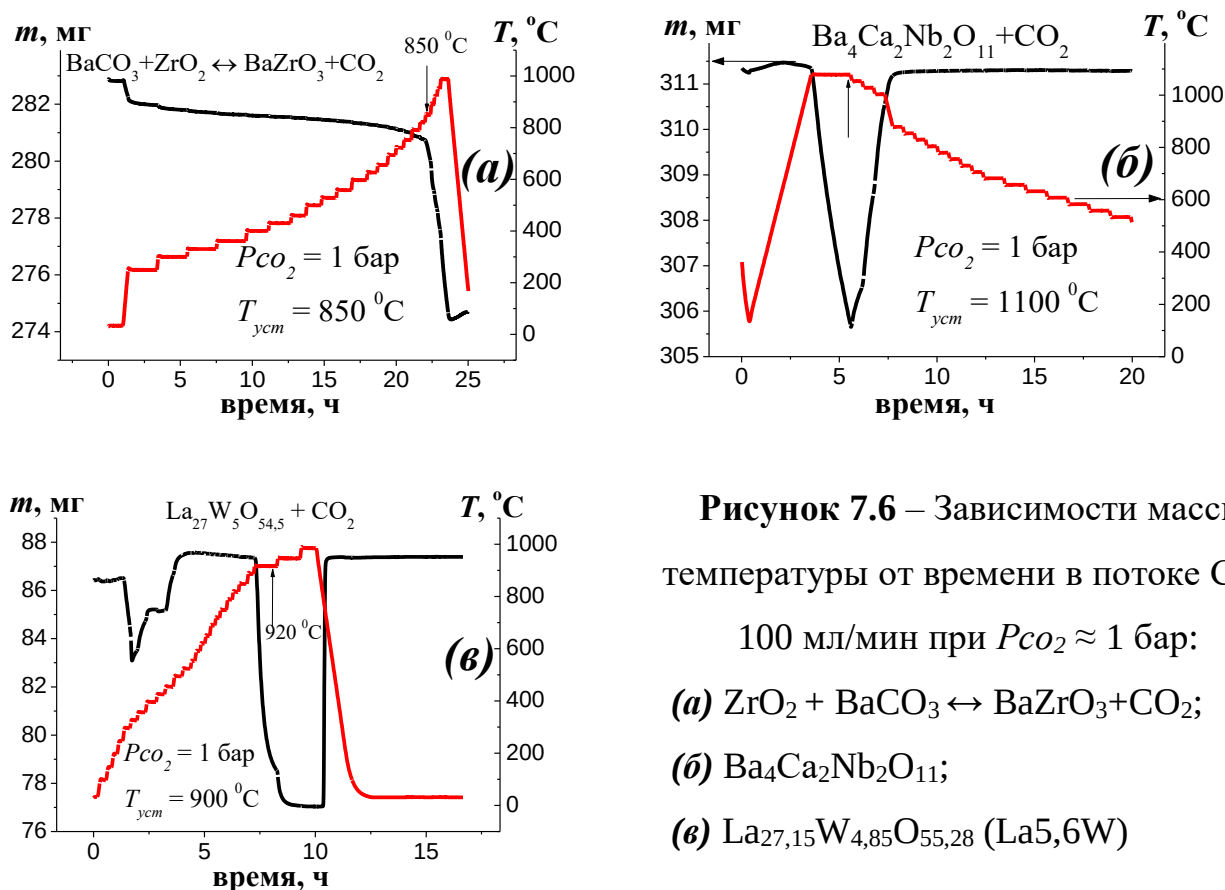
флюорит $\text{La}_{27,15}\text{W}_{4,85}\text{O}_{55,28}$ (La5,6W),

слоистая фаза типа Раддлсдена-Поппера $\text{BaLa}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{InO}_{3,9}$

Для трех образцов со структурой перовскита, при замещении на лантан видно смещение области удаления CO_2 в низкие температуры, а также и для слоистой

фазы. Таким образом, рост концентрации лантана повышает устойчивость, хотя и незначительно, по сравнению с вольфрамом лантана.

На **рисунке 7.6** приведены данные ТГ для оценки температуры устойчивости фаз в атмосфере CO_2 .



Определенная методом ТГ температура устойчивости в атмосфере углекислого газа примерно на 200–300 °C выше, чем $T_{\text{уст}}$ в атмосфере воздуха, что согласуется с повышением $T_{\text{уст}}$ с ростом P_{CO_2} по уравнению (7.6).

В **таблице 7.1** приведены значения температуры $T_{\text{уст}}$ (выше которой CO_2 удаляется) на воздухе и в чистом CO_2 , определенные из данных термогравиметрии (ТГ). Можно отметить, что устойчивость сложнооксидной фазы к CO_2 возрастает с уменьшением содержания более основного оксидного компонента и с увеличением содержания более кислотного оксидного компонента.

Для эффективной работы на воздухе ВТПП в качестве электролита важна устойчивость при средних рабочих температурах (≈ 500 °C), когда вклад

протонного переноса максимален. Однако как видно из **таблицы 7.1**, все представленные ВТПП в большей или меньшей степени химически неустойчивы к CO_2 (по устойчивости превосходят BaO , но остаются на уровне CaO , La_2O_3). Например, при 500°C даже на воздухе ($P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-4}$ бар) равновесие смещено в сторону образования карбонатов.

Таблица 7.1 – Сравнение химической устойчивости к CO_2 для ряда оксидных фаз, содержащих барий, кальций и лантан, по температуре T_{ycm} начала выделения CO_2 в реакционной системе

Реакционная оксидная система с участием CO_2	$(T_{\text{ycm}} \pm 50), ^\circ\text{C}$	
	$P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-4}$ бар	$P_{\text{CO}_2} \approx 1$ бар
$\text{BaO} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{BaCO}_3$	950	1200 [105]
$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{BaCO}_3 + \text{BaIn}_2\text{O}_4$	900	1150
$2\text{BaLaInO}_4 + 3\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{BaCO}_3 + \text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 + \text{In}_2\text{O}_3$	600-900	1150
$\text{BaCeO}_3 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{BaCO}_3 + \text{CeO}_2$	800	1100, [92]
$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} + \text{CO}_2 \leftrightarrow x\text{BaCO}_3 + \text{Ba}_{4-x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}$	800	1100
$\text{Ba}_4\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_{11+1,5x} (1 \leq x \leq 2)$	700	
$\text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$	650	900
$\text{La}_{27,15}\text{W}_{4,85}\text{O}_{55,28} + 2m\text{CO}_2 \leftrightarrow m\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 + m\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$	600	900
$\text{CaO} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3$	600	850
$\text{BaZrO}_3 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{BaCO}_3 + \text{ZrO}_2$	600	850

Однако известно, что термодинамически неустойчивая фаза может найти применение в случае высокой устойчивости, связанной с кинетическими затруднениями. Поэтому для исследуемых фаз также требуется оценка устойчивости, связанной с кинетическими затруднениями, при помощи долговременных измерений.

7.2 Сравнение долговременной стабильности электропроводности

Для практического применения материала в качестве протонного электролита требуется стабильность его электрических характеристик в течение длительного времени. Стабильность сопротивления во времени может служить также дополнительной характеристикой химической устойчивости. Измерения сопротивления проводили в условиях выдержки в течение тридцати суток при 500 °С на воздухе с обычным содержанием углекислого газа.

Проведено сравнение стабильности сопротивления для трех образцов с различной структурой: 1) перовскитоподобной $\text{Ba}_4(\text{CaLa})\text{Nb}_2\text{O}_{11,5}[\text{VO}]_{0,5}$ (на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$); 2) флюоритоподобной $\text{La}_{27,15}\text{W}_{4,85}\text{O}_{55,28}[\text{VO}]_{0,72}$ ($x=0,85$ La5,6W) (на основе $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}$) 3) слоистой $\text{BaCa}_{0,2}\text{La}_{0,8}\text{InO}_{3,9}[\text{VO}]_{0,1}$ из ряда Раддлесдена-Поппера (на основе BaLaInO_4). На **рисунке 7.7** для трех образцов с различным типом структуры виден рост сопротивления независимо от природы катиона. При этом для флюоритоподобного вольфрамата лантана видна стабилизация сопротивления, образец достиг равновесия карбонизации, так как его температура устойчивости близка к 500 °С. Для слоистой фазы скорость роста сопротивления наименьшая.

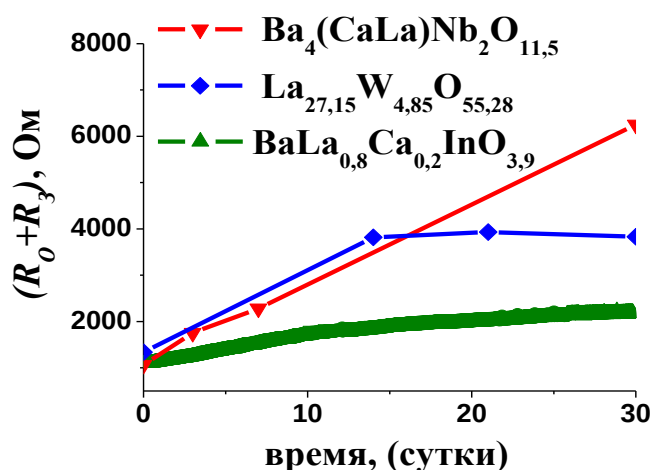


Рисунок 7.7 – Зависимости суммарного (объемного и зернограничного) сопротивления от времени

Однако данный результат является предварительным, так как прирост сопротивления может быть обратимым (если сопротивление возвратится к исходному после нагрева до 900 °С). Поэтому был проведен нагрев до 900 °С с

последующим охлаждением в сухом воздухе без CO_2 (чтобы очистить поверхность), при этом проведены измерения импеданса, выделена объемная и зернограницная составляющие проводимости.

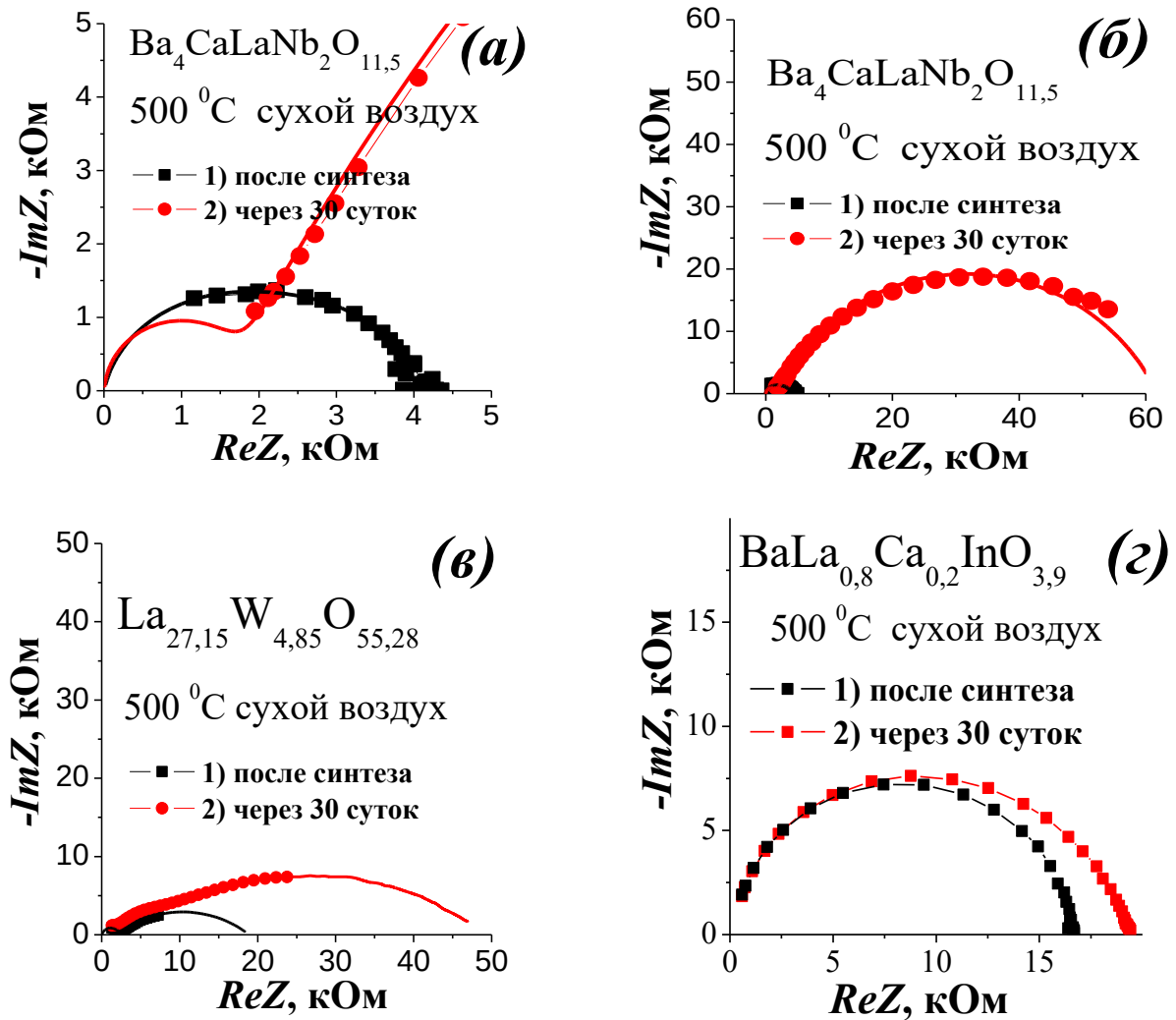


Рисунок 7.8 – Сравнение годографов импеданса измеренных при 500 °C в сухом воздухе ($P_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-4}$ бар): **1)** измерение после синтеза; **2)** после выдержки 30 суток во влажном воздухе ($P_{\text{H}_2\text{O}}=3\cdot 10^{-2}$ бар, $P_{\text{CO}_2}=3\cdot 10^{-4}$ бар):

(a) $\text{Ba}_4(\text{CaLa})\text{Nb}_2\text{O}_{11,5}$ в масштабе 5 $\text{k}\Omega$; **(б)** $\text{Ba}_4(\text{CaLa})\text{Nb}_2\text{O}_{11,5}$ в масштабе 60 $\text{k}\Omega$; **(в)** $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}$ $x=0,85$ (La5,6W); **(г)** $\text{BaLa}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{InO}_{3,9}$

На рисунке 7.8а, б представлены примеры годографов импеданса керамического образца $\text{Ba}_4(\text{CaLa})\text{Nb}_2\text{O}_{11,5}$, измеренные в сухом воздухе при температуре 500 °C: во-первых, сразу после синтеза, во-вторых, после выдержки 30 суток при 500 °C во влажном атмосферном воздухе, содержащем обычную

примесь CO_2 ($P_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$ бар, $P_{\text{CO}_2}=10^{-4}$ бар). В **таблице 7.2** представлен пример расчетных параметров импеданса.

Таблица 7.2 – Сравнение расчетных параметров импеданса измеренных при 500 °С в сухом воздухе ($P_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-4}$ бар): 1) после синтеза; 2) после выдержки 30 суток во влажном воздухе ($P_{\text{H}_2\text{O}}=3 \cdot 10^{-2}$ бар, $P_{\text{CO}_2}=3 \cdot 10^{-4}$ бар)

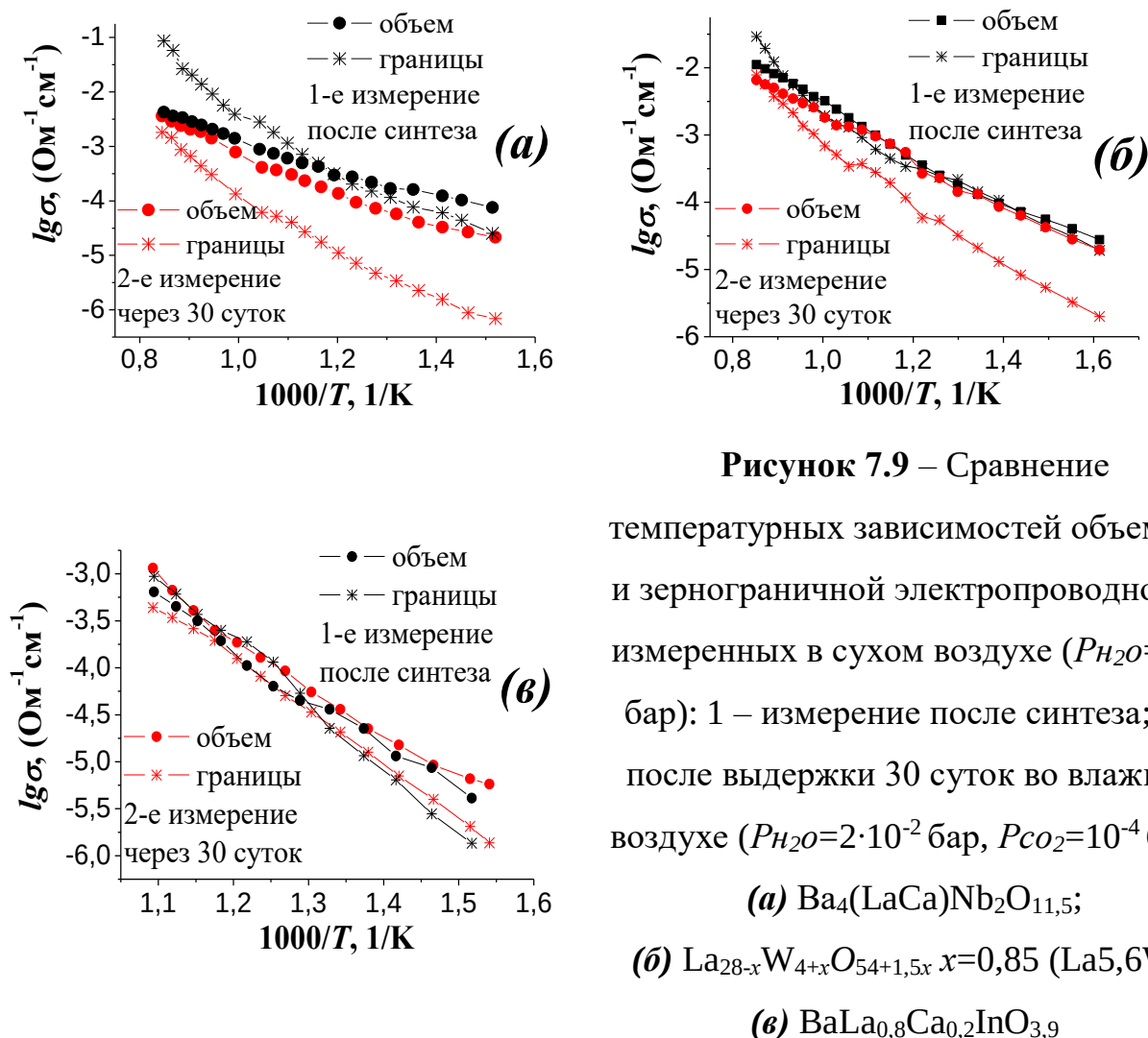
№	R_O , кОм	C_O , Ф	R_3 , кОм	C_3 , Ф	n_3
Ba₄(LaCa)Nb₂O_{11,5}					
1)	0,99±0,28	$(6 \pm 2) \times 10^{-11}$	3,1±0,3	$(2,3 \pm 0,9) \times 10^{-9}$	0,79±0,04
2)	1,52±0,06	$(2,5 \pm 0,2) \times 10^{-11}$	59±2	$(3,7 \pm 0,7) \times 10^{-8}$	0,72±0,01
La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x} x=0,85 (La_{5,6}W)					
1)	1,9±0,3	$(4,7 \pm 0,8) \times 10^{-10}$	17±1	$(6,9 \pm 0,5) \times 10^{-6}$	0,42±0,01
2)	2,3±0,5	$(4,3 \pm 0,8) \times 10^{-10}$	56±6	$(2,9 \pm 0,4) \times 10^{-6}$	0,34±0,01
BaLa_{0,8}Ca_{0,2}InO_{3,9}					
1)	9,2±0,9	$(5,2 \pm 0,6) \times 10^{-11}$	7,6±0,9	$(1,2 \pm 0,6) \times 10^{-9}$	0,81±0,02
2)	7,4±0,4	$(6,2 \pm 0,2) \times 10^{-11}$	12,1±0,4	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^{-9}$	0,79±0,01

На **рисунках 7.8а, б** можно видеть, что под действием содержащихся в воздухе CO_2 и H_2O объемное сопротивление керамики $\text{Ba}_4(\text{CaLa})\text{Nb}_2\text{O}_{11,5}$ изменяется незначительно по сравнению с зернограничным сопротивлением, которое возрастает на порядок (с 3 до 60 кОм). Таким образом, происходит деградация электрических свойств материала, поскольку общая проводимость понижается.

Для состава $\text{La}_{27,15}\text{W}_{4,85}\text{O}_{55,28}$ (La_{5,6}W) (**рисунок 7.8в**) в тех же условиях зернограничное сопротивление возрастает на полпорядка (с 17 до 56 кОм, **таблица 7.2**).

В то же время на **рисунке 7.8г** зернограничное сопротивление фазы $\text{BaLa}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{InO}_{3,9}$ изменяется сравнительно мало (с 8 до 12 кОм, **таблица 7.2**).

Сравнение температурных зависимостей объемной и зернограничной проводимости на **рисунке 7.9** также подтверждает незначительное снижение зернограничной проводимости $\text{BaLa}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{InO}_{3,9}$ и, значит, повышение устойчивости фазы к присутствию CO_2 в воздухе ($P_{\text{CO}_2}=10^{-4}$ бар).



Таким образом, благодаря структурным особенностям, для слоистой фазы может замедляться кинетика взаимодействия с углекислым газом (рисунок 7.7). В результате, слоистая структура $BaLa_{0,8}Ca_{0,2}InO_{3,9}$ характеризуется наименьшим приростом сопротивления на рисунке 7.8г и 7.9в (в отличие от фаз с не слоистой структурой перовскита или флюорита).

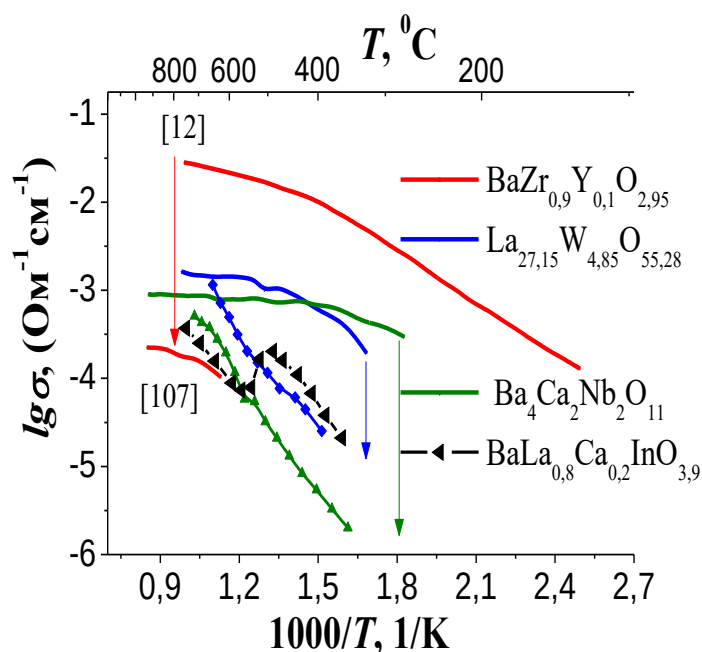


Рисунок 7.10 – Температурные зависимости протонной проводимости ранее изученных ВТПП: $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,95}$ [12, 107], $\text{La}_{27,15}\text{W}_{4,85}\text{O}_{55,28}$ [5, 6] $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ [3], в сравнении с $\text{BaLa}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{InO}_{3,9}$. Стрелками показано падение общей проводимости из-за роста сопротивления границ зерен после выдержки на воздухе

При сравнении с известными ВТПП новой фазы $\text{BaCa}_{0,2}\text{La}_{0,8}\text{InO}_{3,9}$ (впервые исследованной в данной работе) на **рисунке 7.10** видно, что ее объемная протонная проводимость ниже на 1–2 порядка. Однако все данные ВТПП при 500–600 °С в большей или меньшей степени неустойчивы к взаимодействию с CO_2 (**таблица 7.1**) на поверхности и границах зерен, что проявляется в виде прироста сопротивления границ зерен (при взаимодействии с CO_2). В результате снижения проводимости из-за высокого сопротивления границ зерен все данные ВТПП оказываются сопоставимы по общей проводимости. Поэтому для практического применения решающее значение может иметь долговременная устойчивость фазы к H_2O и CO_2 и стабильность проводимости. В результате более перспективными могут оказаться материалы на основе слоистой структуры $\text{BaLa}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{InO}_{3,9}$, благодаря замедленной кинетике взаимодействия с CO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследовано влияние состава и структуры на протонную проводимость и сопряженные свойства (степень гидратации и энтальпия гидратации, протонная подвижность, химическая устойчивость к CO_2) для ряда высокотемпературных протонных проводников (ВТПП): 1) твердых растворов на основе двойного перовскита $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (с замещением бария или кальция на лантан); 2) слоистого перовскита BaLaInO_4 типа Раддлсдена-Поппера (с чередованием лантана и бария); 3) двойного флюорита $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ (не содержащего щелочноземельных компонентов).

Главным условием для появления высокотемпературной протонной проводимости в сложных оксидах, не содержащих протоны в своем составе, является диссоциативное внедрение воды из газовой фазы при высоких температурах 300–600 °С в структуру, содержащую вакансии кислорода. Сопоставление результатов, полученных для различных структурных типов и твердых растворов на их основе, позволяет провести учет всех факторов (как структурных, так и химических), определяющих характерные свойства ВТПП. Это в дальнейшем позволит наметить пути решения проблемы низкой химической устойчивости ВТПП, препятствующей их широкому применению.

В работе развивается подход к описанию термических и транспортных свойств оксидных ВТПП с точки зрения анализа 4-х параметров: 1) *содержание вакансий кислорода*, 2) *эффективный заряд кислорода*, 3) *свободный объем приходящийся на атом кислорода*, 4) *тип структуры*.

1) *Вакансии кислорода* $[\text{V}_\text{O}]$. Содержание вакансий кислорода задает предел гидратации. Поэтому степень гидратации $X_{\text{H}_2\text{O}}$ не превышает содержания вакансий кислорода $[\text{V}_\text{O}]$ для перовскитоподобных структур (например, $\text{Ba}_4(\text{LaCa})\text{Nb}_2\text{O}_{11,5}[\text{V}_\text{O}]_{0,5} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{Ba}_3\text{La})\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11,5}[\text{V}_\text{O}]_{0,5} \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$) и флюоритоподобных фаз ($\text{La}_{27,15}\text{W}_{4,85}\text{O}_{55,28} [\text{V}_\text{O}]_{0,72} \cdot 0,45\text{H}_2\text{O}$ или $\text{La}_{27}\text{W}_5\text{O}_{55,5} [\text{V}_\text{O}]_{0,5} \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$). Однако для слоистых структур $\text{BaLa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95}[\text{V}_\text{O}]_{0,05} \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$

или $\text{BaLaInO}_4[\text{V}_\text{O}]_0\cdot 0,42\text{H}_2\text{O}$ (впервые описанных как протонные электролиты) степень гидратации $X_{\text{H}_2\text{O}}$ не ограничена содержанием вакансий кислорода $[\text{V}_\text{O}]$, что, вероятно, обусловлено возможностью внедрения воды в солеподобный слой структуры.

2) *Эффективный заряд кислорода.* Электроотрицательность элементов, входящих в состав фазы, определяет кислотно-основные свойства и сродство к воде – энтальпию и степень гидратации. Для фаз с высоким содержанием щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba), а также лантана, высокое сродство к воде является следствием высокой основности или, другими словами, высокой ионности связи и значительного эффективного заряда кислорода $Z_{\text{эфф}}(\text{O})$.

Анализ литературы позволил установить линейную зависимость между константами кислотности/основности гидроксидов и эффективным зарядом кислорода. Предложена методика расчета среднего эффективного заряда кислорода $Z_{\text{эфф}}(\text{O})$ как параметра кислотно-основных свойств оксидов и, соответственно, сродства к H_2O . Для оксидов с преобладанием основных свойств (оснований по Льюису) эффективный заряд кислорода отрицательнее чем у воды и лежит в интервале $-1,4 - -0,66$ (ионность связи выше, чем у H_2O). Для оксидов с преобладанием кислотных свойств эффективный заряд кислорода лежит в интервале $-0,02 - -0,66$ (ионность связи ниже, чем у H_2O). Для сложных оксидов средний эффективный заряд кислорода может служить параметром основности/кислотности.

Показано, что ВТПП преимущественно представлены сложнооксидными фазами с вакансиями кислорода, с высокой основностью и средним эффективным зарядом $Z_{\text{эфф}}(\text{O}) \approx -0,80 - -0,95$ (например, $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,95}$ $-0,8$; $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,95}$ $-0,85$; $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ $-0,89$; $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ $-0,86$; BaLaInO_4 $-0,93$). Высокое химическое сродство к воде наблюдается для оксидов с высокой основностью (то есть, с высокой ионностью связи и значительным эффективным зарядом кислорода). Чем отрицательнее эффективный заряд кислорода, тем выше энтальпия гидратации и степень гидратации фазы. Чем выше концентрация внедрившейся воды и, значит, протонных дефектов, тем выше протонная проводимость, однако тем ниже

химическая устойчивость по отношению к воде и углекислому газу (образование карбонатов с разрушением керамики или блокированием протонного переноса).

3) *Влияние свободного объема элементарной ячейки, приходящегося на атом кислорода* (усредненного параметра, учитывающего размеры ионов и плотность их упаковки в элементарной ячейке). Уменьшение свободного объема решетки, например, как результат допирования катионами с меньшими размерами, может приводить к снижению энтальпии гидратации и степени гидратации фазы.

Для ВТПП свободный объем $V_{CB}(O)$ составляет $7 \cdot 10^{-3} - 11 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$ (например, $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ $7,9 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$; $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ $9,9 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$; BaLaInO_4 $11,5 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$). Величина $V_{CB}(O)$ оказывает существенное влияние на степень гидратации: например, для твердых растворов $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}[\text{VO}]_{1-0,5x}$ установлено, что при увеличении x свободный объем элементарной ячейки уменьшается и, соответственно, экспериментальные значения энтальпии гидратации $|\Delta H^0_{\text{гидр}}|$ и степени гидратации $X_{\text{H}_2\text{O}}$ оказываются ниже теоретически возможных. В противоположность этому, для твердого раствора $\text{Ba}_4(\text{La}_x\text{Ca}_{2-x})\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$, для которого с изменением x свободный объем не меняется, величина степени гидратации хорошо согласуется с концентрацией вакансий кислорода, а величина энтальпии гидратации согласуется с зависимостью для других ВТПП и простых оксидов с преобладанием основных свойств.

Также на примере $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}[\text{VO}]_{1-0,5x}$ установлено, что снижение свободного объема элементарной ячейки, приходящегося на атом кислорода (с $8,6 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$ до $7,3 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$), при увеличении x (с 0 до 2) приводит к значительному снижению (на два порядка) подвижности протонов.

4) *Влияние особенностей и типа структуры на гидратацию и химическую устойчивость к CO_2* . Исследования были выполнены для фаз с различными структурными типами – *перовскита, флюорита, слоистого перовскита*.

Степень гидратации $X_{\text{H}_2\text{O}}$ для неслоистых фаз не превышает концентрации вакансий кислорода, при этом заполнение имеющихся вакансий тем выше, чем больше свободный объем решетки и основность фаз. Степень гидратации $X_{\text{H}_2\text{O}}$ для фаз со слоистой структурой $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ значительно превышает

номинальную концентрацию вакансий кислорода и обусловлена возможностью внедрения воды в солеподобный слой.

Что касается сравнения *химической устойчивости к CO_2* , среди исследованных фаз наиболее устойчив $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}$ (удаление CO_2 наблюдается при температуре выше 650°C на воздухе при $P_{\text{CO}_2} = 10^{-4}$ бар и выше 900°C в атмосфере CO_2 при $P_{\text{CO}_2} = 1$ бар, **таблица 6.3**). Что касается сравнения *устойчивости к CO_2 за счет кинетических затруднений*, более медленно взаимодействуют с CO_2 слоистые фазы на основе $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ (по сравнению с неслоистыми фазами на основе перовскита $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и флюорита $\text{La}_6\text{WO}_{12}$). Для неслоистых фаз наблюдалось существенное снижение проводимости при 500°C за счет прироста зернограничного сопротивления (в 10 раз для $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и в 3 раза $\text{La}_6\text{WO}_{12}$) после выдержки 30 суток в атмосфере обычного воздуха. Снижение проводимости слоистых фаз (на основе BaLaInO_4) оказалось наименьшим (в 1,5 раза).

Однако, устойчивость ВТПП к CO_2 за счет кинетических затруднений обычно достигается за счет медленной стадии диффузии через блокирующий поверхностный слой продуктов карбонизации, который не только сохраняет фазу от взаимодействия с CO_2 , но также может блокировать трехфазную границу электролита с электродом и атмосферой. Поэтому требуется дальнейшее исследование различных термодинамических и кинетических факторов, влияющих на взаимодействие с CO_2 и устойчивость ВТПП. Например, литературные данные о существовании $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{O}_5\text{CO}_3$ [144] также указывают на возможное влияние промежуточных оксокарбонатов на поверхностное взаимодействие с CO_2 и зернограничную проводимость.

В итоге, в качестве перспективного направления для дальнейших исследований можно предложить поиск протонпроводящих фаз со слоистой структурой на основе BaLaInO_4 , содержащих барий и лантаноиды, для получения сочетания как повышенной термодинамической устойчивости к CO_2 (благодаря модификации состава фазы), так и устойчивости, связанной с кинетическими затруднениями (благодаря составу и структуре). Круг поиска новых ВТПП можно

оптимизировать следующими параметрами: 1) температура устойчивости в воздухе $T_{уст} \approx 600$ °С (в CO_2 $T_{уст} \approx 900$ °С); 2) средний эффективный заряд кислорода $Z_{эфф}(\text{O})$ от -0,8 до -1; 3) свободный объем элементарной ячейки на кислород $V_{CB}(\text{O})$ от 10 до $12 \cdot 10^{-3}$ нм³. Планируется изменение состава фазы BaLaInO_4 с целью повышения термодинамической устойчивости к CO_2 при сохранении преимуществ данной слоистой структуры (низкий вклад зернограничного сопротивления и замедленная кинетика взаимодействия с CO_2).

ВЫВОДЫ

1) Впервые синтезированы твердые растворы $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ и $\text{Ba}_4(\text{La}_x\text{Ca}_{2-x})\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ ($0 \leq x \leq 2$) со структурой двойного перовскита и $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) со структурой Раддлсдена-Поппера. Установлено, что параметр кубической ячейки с ростом x возрастает для $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ и убывает для $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$. Показано, что концентрационные зависимости параметров ячейки определяются соотношением размеров замещающих катионов, а также иона кислорода и вакансии кислорода.

2) Установлено, что твердые растворы $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$, $\text{Ba}_4(\text{La}_x\text{Ca}_{2-x})\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ способны к обратимому диссоциативному поглощению паров воды. Термогравиметрическим методом определены степени гидратации $X_{\text{H}_2\text{O}}$ и рассчитаны энтальпии гидратации $\Delta H^0_{\text{гидр}}$. Показано, что величины $X_{\text{H}_2\text{O}}$ и $|\Delta H^0_{\text{гидр}}|$ зависят не только от концентрации вакансий кислорода, но также растут с увеличением такого параметра основности, как эффективный заряд кислорода. Для фаз со слоистой структурой $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ 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 дифференциация общей проводимости на составляющие и рассчитана подвижность протонов. Установлено, что для $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$

подвижность протонов не меняется ростом x . При этом для $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ с ростом x подвижность протонов снижается, что можно связать с уменьшением свободного объема элементарной ячейки.

4) Впервые обнаружена протонная проводимость ($\sigma \sim 1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 500°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ бар) в фазах $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ ($x=0; 0,1$ и $0,2$) со слоистой структурой Раддлесдена-Поппера.

5) Проведена оценка химической устойчивости к CO_2 . Показано, что введение лантана в подрешетку ЩЗМ приводит к увеличению устойчивости к CO_2 фаз на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, вследствие меньшей основности La_2O_3 по сравнению с щелочноземельными оксидами. Этой причиной также обусловлена более высокая устойчивость к CO_2 фаз на основе $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ по сравнению с $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и BaLaInO_4 . Для слоистых фаз $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ наблюдается замедленная кинетика взаимодействия с содержащимся в воздухе CO_2 (500°C и $P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-4}$ бар).

Список условных обозначений

$C(H)$ –объемная концентрация протонных носителей заряда, $1/\text{см}^3$

CPE – элемент постоянного сдвига фаз

d – плотность образца, $\text{г}/\text{см}^3$

E – электродвижущая сила (ЭДС), мВ

E_a – энергия активации, эВ

ΔG – изменение энергии Гиббса, кДж/моль

ΔH – изменение энтальпии, кДж/моль

K, K_a, K_b – константа равновесия, кислотности, основности.

P_{H_2O}, P_{O_2} – парциальное давление паров воды, кислорода в газовой фазе, бар

R – молярная газовая постоянная, моль / $\cdot$ К

R_O, R_3 – объемное, зернограничное сопротивление, Ом.

ΔS – изменение энтропии, Дж/(моль $\cdot$ К)

$T_{уст}$ – температура устойчивости оксидной фазы к CO_2 , $^{\circ}\text{C}$

$t(\text{ион}), t(O), t(H), t(h)$ – число переноса ионов, кислорода, протонов, электронных дырок

u – дрейфовая подвижность носителей заряда $\text{см}^2/(\text{В с})$

$V_{CB}(O)$ – свободный (незанятый ионами) объем элементарной ячейки, приходящийся на атом кислорода, нм^3

$\text{Vo}^{\times}$ – структурная вакансия кислорода

X_{H_2O} – степень гидратации образца, число моль воды на моль фазы

$Z_{эфф}$ – эффективный заряд

$\sigma(\text{общ}), \sigma(\text{ион}), \sigma(H), \sigma(h)$ – общая, ионная, протонная, дырочная электропроводность $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$

ВТПП – высокотемпературный протонный проводник

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

МС – масс-спектрометрия

РФА – рентгенофазовый анализ

ТГ – термогравиметрия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демин, А.К. Термодинамика твердооксидного топливного элемента на электролите с протонной проводимостью [Текст] / А.К. Демин // Сборник научно-технических статей. «Твердооксидные топливные элементы». – Снежинск : Изд. РФЯЦ – ВНИИТФ, 2003. – С. 16–24.
2. Kawasaki, Y. Proton conduction and chemical stability of $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Mg}_{0.5+y}\text{Nb}_{0.5-y})\text{O}_{3-d}$ [Text] / 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 $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ [Text] / I. Animitsa, A. Neiman, N. Kochetova [et al.] // Solid State Ionics. – 2003. – Vol. 162–163. – P. 63–71.
4. Кочетова, Н.А. Электроперенос в двойных перовскитах на основе ниобатов и танталатов ЩЗМ с природной некомплектностью кислородной подрешетки [Текст] : дисс... канд. хим. наук: 02.00.04 / Кочетова Надежда Александровна. – Екатеринбург, 2006. – 198 с.
5. 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, N 7–10. – P. 555–560.
6. Magraso, A. Complete structural model for lanthanum tungstate: a chemically stable high temperature proton conductor by means of intrinsic defects [Text] / A. Magraso, J. M. Polfus, C. Frontera [et al.] // Journal of Materials Chemistry – 2012. – Vol. 22, N 5. – P. 1762–1764.
7. Titov, Yu.A. Synthesis and crystal structure of BaLaInO_4 and SrLnInO_4 ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}$) [Text] / Yu.A. Titov, N.M. Belyavina, V.Ya. Markiv [et al.] // Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine. – 2009. – N 10. – P. 160–166.
8. Титов, Ю.О. Диэлектрические и электропроводные свойства соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}, n = 1, 2$) со слоистой структурой [Текст] / Ю.О. Титов, М.С. Слободяник, Р.М. Кузьмин [и др.] // Доклады Национальной Академии Наук Украины. – 2017. – № 1. – С. 74–81.

9. Kreuer, K.D. Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications [Text] / K.D. Kreuer, St. Adams, W. Munch [et al.] // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 145, N 1–4. – P. 295–306.
10. Kakinuma, K. Oxide-ion conductivity of the perovskite-type solid-solution system, $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y)_2\text{In}_2\text{O}_{5+y}$ [Text] / K. Kakinuma, H. Yamamura, H. Haneda, T. Atake // Solid State Ionics. – 2002. – Vol. 154–155. – P. 571–576.
11. Jedvik, E. Size and shape of oxygen vacancies and protons in acceptor-doped barium zirconate [Text] / E. Jedvik, A Lindman, M.P. Benediktsson, G. Wahnström // Solid State Ionics. – 2015. – Vol. 275. – P.2–8.
12. 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, N 11. – P. 4370–4387.
13. Norby, T. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects [Text] / T. Norby // Solid State Ionics. – 1999. – Vol. 125, N 1–4. – P.1–11.
14. Пономарева, В.Г. Композиционные протонные электролиты на основе гидросульфатов и дигидрофосфатов щелочных металлов [Текст] : дис... д-ра. хим. наук: 02.00.21 / Пономарева Валентина Георгиевна – Новосибирск, 2009. – 339 с.
15. Ярославцев, А.Б. Протонная проводимость неорганических гидратов [Текст] / А.Б. Ярославцев // Успехи химии. – 1994. – Т. 63, № 5. – С. 449–455.
16. Анимица, И.Е. Материалы для водородной энергетики : учеб. пособие для вузов [Текст] / И. Е. Анимица, Н.А. Кочетова, А.Я. Нейман. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2009. – 124 с.
17. Пальгуев, С.Ф. Высокотемпературные протонные твердые электролиты. [Текст] / С. Ф. Пальгуев – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 82 с.
18. Дамаскин Б.Б. Электрохимия: Учебное пособие для студентов вузов [Текст] / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина – М. : Химия, КолосС, 2006. – 624 с.
19. Байков, Ю.М. Твердогидроксидные протонные проводники: суперионная проводимость, фазовые переходы, изотопный эффект, самоорганизующаяся

микрогетерогенность [Текст] / Ю.М. Байков, В.М. Егоров // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 1. – С. 33–42.

20. Cui, Z. Chitosan/heteropolyacid composite membranes for direct methanol fuel cell [Text] / Z. Cui, W. Xing, C. Liu [et al.] // Journal of Power Sources. – 2009. – Vol. 188, N 1. – P. 24–29.

21. Tao S. Chemical stability study of Li_2SO_4 on the operation condition of a H_2/O_2 fuel cell [Text] / S. Tao, Z. Zhan, P. Wang, G. Meng // Solid State Ionics. – 1999. – Vol. 116, N 1. – P. 29–33.

22. Nalini, V. High-temperature proton conductivity and defect structure of TiP_2O_7 [Text] / V. Nalini, R. Haugrud, T. Norby // Solid State Ionics. – 2010. – Vol. 181, N 11–12. – P. 510–516.

23. Ярославцев, А.Б. Протонная проводимость неорганических гидратов [Текст] / А.Б. Ярославцев // Успехи химии. – 2016. – Т. 85, № 11. – С. 1255–1276.

24. Kruth, A. Water incorporation studies on doped barium cerate perovskites [Text] / A. Kruth, J. T. S. Irvine // Solid State Ionics. – 2003. – Vol. 162–163. – P. 83–91.

25. Matsushita E. Tunneling mechanism on proton conduction in perovskite oxides [Text] / E. Matsushita // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 145, N 1–4. – P. 445–450.

26. Samgin, A.L. Lattice-assisted proton motion in perovskite oxides [Text] / A.L. Samgin // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 136–137. – P. 291–295.

27. Norby, T. Hydrogen in oxides [Text] / T. Norby, M. Widerøe, R. Gløckner, Y. Larring // Dalton Transactions. – 2004. – N 19. – P. 3012–3018.

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

29. Iwahara, H. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production [Text] / H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda // Solid State Ionics. – 1981. – Vol. 3, N 4. – P. 359–363.

30. Iwahara, H. High-temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolytes [Text] / H. Iwahara, H. Uchida, N. Maeda // Journal of Power Sources. – 1982. – Vol. 7, N 3. – P. 293–301.

31. Valkenberg, S. The electrical conductivity of the high temperature proton conductor $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{9-\delta}$ [Text] / S. Valkenberg, H. G. Bohn, W. Schilling // Solid State Ionics. – 1997. – Vol. 97, N 1–4. – P. 511–515.
32. Schober, T. The high temperature proton conductor $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{9-\delta}$ [Text] / T. Schober, H.G. Bohn, T. Mono, W. Schilling // Solid State Ionics. – 1999. – Vol. 118, N 1–4. – P.173–178.
33. Арестова, Н.В. Электропроводность и ионный перенос в перовските $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\delta}$ [Текст] / Н.В. Арестова, В.П. Горелов // Электрохимия. – 1994. – Т. 30, № 8. – С. 988–990.
34. Kreuer, K.D. Proton and oxygen diffusion in BaCeO_3 based compounds: A combined thermal gravimetric analysis and conductivity study [Text] / K.D. Kreuer, E. Schonherr and J. Maier // Solid State Ionics. – 1994. – Vol. 70–71. – P. 278–284.
35. Kreuer, K.D. Water solubility, proton and oxygen diffusion in acceptor doped BaCeO_3 : single crystal analysis [Text] / K.D. Kreuer, Th. Dippel, Yu. M. Baikov and J. Maier // Solid State Ionics. – 1996. – Vol. 86–88. – P. 613–620.
36. Шарова, Н.В. Изучение электропроводности и термическое расширение оксидных керамик в системе $\text{BaCe}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{3-\delta}$. [Текст] / Н.В. Шарова, В.П. Горелов // Неорганические материалы. – 1997. – Т.33, № 8. – С. 1021–1024.
37. Горелов, В.П. Электропроводность твердых электролитов $\text{BaCe}_{0.85}\text{R}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ [Текст] / В. П. Горелов, Н. В. Жарова, Ю. Б. Соколова // Электрохимия. – 1997. – Т. 33, № 12. – С. 1455–1460.
38. Wang, J.-X. Structure, thermal expansion and transport properties of $\text{BaCe}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{3-\delta}$ oxides [Text] / J.-X. Wang, L.-P. Li, B. J. Campbell [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2004. – Vol. 86, N 1. – P. 150–155.
39. Schober, T. Composites of ceramic high-temperature proton conductors with inorganic compounds [Text] / T. Schober // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2005. – Vol. 8, N 4. – P. 199–200.
40. Кузьмин, А.В. Физикохимические свойства и структурные особенности цератов бария и стронция [Текст] : дисс... канд. хим. наук: 02.00.04. / Кузьмин Антон Валерьевич – Екатеринбург, 2010. – 139 с.

41. Ji, H.-I. Three dimensional representations of partial ionic and electronic conductivity based on defect structure analysis of $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ [Text] / H.-I. Ji, B.-K. Kim, J. H. Yu [et al.] // Solid State Ionics. – 2011. – Vol. 203, N 1. – P. 9–17.

42. Yamazaki, Y. Unraveling the defect chemistry and proton uptake of yttrium-doped barium zirconate [Text] / Y. Yamazaki, C.-K. Yang and S. M. Haile // Scripta Materialia. – 2011. – Vol. 65, N 2. – P. 102–107.

43. Park, J.-S. Effects of ZnO addition methods on proton conductivities of barium zirconate modified by ytterbium [Text] / J.-S. Park, J.-H. Lee, H.-W. Lee, B.-K. Kim // Solid State Ionics. – 2012. – Vol. 224. – P. 1–5.

44. Lin, B. 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 [Text] / B. Lin, M. Hu, J. Ma [et al.] // Journal of Power Sources. – 2008. – Vol. 183. – P. 479–484.

45. Нейман, А. Я. Дефектная структура и механизм проводимости твердых электролитов на основе $\text{M}_6^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{V}}\text{O}_{11}$ (M^{II} – Sr, Ba; M^{V} – Nb, Ta) [Текст] / А. Я. Нейман, А. Л. Подкорытов, П.П. Лещенко, Л.Н. Лыкова // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1986. – Т. 22, № 7. – С. 1186–1193.

46. Нейман, А.Я. Твердые электролиты $\text{Sr}(\text{Ba})_6\text{Nb}(\text{Ta})_2\text{O}_{11}$ со структурным разупорядочением подрешетки кислорода [Текст] / А.Я. Нейман, А.Л. Подкорытов, Н.Ю. Юрковская, В.М. Жуковский // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1986. – Т. 22, № 7. – С. 1182–1185.

47. Glockner, R. Protons in $\text{Sr}_3(\text{Sr}_{1+x}\text{Nb}_{2-x})\text{O}_{9-3x/2}$ perovskite [Text] / R. Glockner, A. Neiman, Y. Larring, T. Norby // Solid State Ionics. – 1999. – Vol. 125, N 1–4. – P. 369–376.

48. Animitsa, I. Incorporation of water in strontium tantalates with perovskite-related structure [Text] / I. Animitsa, T. Norby, S. Marion [et al.] // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 145, N 1–4. – P. 357–364.

49. Animitsa, I. Strontium tantalates with perovskite-related structure [Text] / I. Animitsa, A. Nieman, S. Titova [et al.] // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 136–137. – P. 265–271.

50. Animitsa, I. States of H⁺-containing species and proton migration forms in hydrated niobates and tantalates of alkaline-earth metals with a perovskite-related structure [Text] / I. Animitsa, T. Denisova, A. Neiman [et al.] // Solid State Ionics. – 2003. – Vol. 162–163. – P. 73–81.

51. Анимица, И.Е. Высокотемпературные протонные проводники со структурным разупорядочением кислородной подрешетки [Текст] / Анимица И.Е. // Электрохимия. – 2009. – Т.45, № 6. – С. 712–721.

52. Animitsa, I. Phase relations during water incorporation in the oxygen and proton conductor Sr₆Ta₂O₁₁ [Text] / I. Animitsa, A. Nieman, S. Titova [et al.] // Solid State Ionics. – 2003. – Vol. 156, N 1–2. – P. 95–102.

53. Schober, T. Phase diagrams in the proton conductor systems Sr₆Ta₂O₁₁-nH₂O and Sr_{5.92}Ta_{2.08}O_{11.12}-nH₂O [Text] / T. Schober // Solid State Ionics. – 2006. – Vol. 177, N 5–6. – P. 471–474.

54. Jalarvo, N. Conductivity and water uptake of Sr₄(Sr₂Nb₂)O₁₁·nH₂O and Sr₄(Sr₂Ta₂)O₁₁·nH₂O [Text] / N. Jalarvo, C. Haavik, C. Kongshaug [et al.] // Solid State Ionics. – 2009. – Vol. 180, N 20–22. – P. 1151–1156.

55. Baliteau, S. Investigation on double perovskite Ba₄Ca₂Ta₂O₁₁ [Text] / S. Baliteau, F. Mauvy, S. Fourcade, J.C. Grenier // Solid State Sciences. – 2009. – Vol. 11, N 9. – P. 1572–1575.

56. Zhang, G.B. Protonic conduction in Ba₂In₂O₅ [Text] / G.B. Zhang, D.M. Smyth // Solid State Ionics. – 1995. – Vol. 82, N 3–4. – P.153–160.

57. Schober, T. Phase transformation in the oxygen and proton conductor Ba₂In₂O₅ in humid atmospheres below 300°C [Text] / T. Schober, J. Friedrich, F. Krug // Solid State Ionics. – 1997. – Vol. 99, N 1–2. – P. 9–13.

58. Schober, T., Friedrich J. The oxygen and proton conductor Ba₂In₂O₅: Thermogravimetry of proton uptake [Text] / T. Schober, J. Friedrich // Solid State Ionics, – 1998. – Vol. 113–115. – P. 369–375.

59. Fisher, C.A.J. Detect, protons and conductivity in brounmillerite-structured Ba₂In₂O₅ [Text] / C.A.J. Fisher, M.S. Islam // Solid State Ionics. – 1999. – Vol. 118, N 3–4. – P. 355–363.

60. Fischer, W. Structural transformation of the oxygen and proton conductor $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ in humid air: an in-situ X-ray powder diffraction study [Text] / W. Fisher, G. Reck, T. Schober // Solid State Ionics. – 1999. – Vol. 116, N 3–4. – P. 211–215.

61. Goodenough, J.B. Oxide-ion conduction in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{MO}_8$ (M=Ce, Hf, or Zr) [Text] / J.B. Goodenough, J.E. Ruiz-Diaz, Y.S. Zhen // Solid State Ionics. – 1990. – Vol. 44, N 1–2. – P. 21–31.

62. Berastegui, P. The crystal structures, microstructure and ionic conductivity of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and $\text{Ba}(\text{In}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_{3-x/2}$ [Text] / P. Berastegui, S. Hull, F. J. García-García, S.-G. Eriksson // Journal of Solid State Chemistry. – 2002. – Vol. 164, N 1. – P. 119–130.

63. Jayaraman, V. Characterization of perovskite systems derived from $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Part II: The proton compounds $\text{Ba}_2\text{In}_{2(1-x)}\text{Ti}_{2x}\text{O}_{4+2x}(\text{OH})_y$ [$0 \leq x \leq 1$; $y \leq 2(1-x)$] [Text] / V. Jayaraman, A. Magrez, M. Caldes [et al.] // Solid State Ionics. – 2004. – Vol. 170, N 1–2. – P. 25–32.

64. Kakinuma, K. Oxide-ion conductivity of $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ system based on brownmillerite structure [Text] / K. Kakinuma, H. Yamamura, H. Haneda, T. Atake // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 140, N 3–4. – P. 301–306.

65. Noirault, S. Water incorporation into the $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ ($0 \leq x < 0.6$) system [Text] / S. Noirault, S. Celerier, O. Joubert [et al.] // Solid State Ionics. – 2007. – Vol. 178, N 23–24. – P. 1353–1359.

66. Omata, T. Hydration behavior of $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ with an oxygen-deficient perovskite structure [Text] / T. Omata, T. Fuke, S. Otsuka-Yao-Matsuo // Solid State Ionics. – 2006. – Vol. 177, N 26–32. – P. 2447–2451.

67. Lybye, D., Poulsen F.-W., Mogens M. Conductivity of A- and B-site doped LaAlO_3 , LaGaO_3 , LaScO_3 and LaInO_3 perovskites [Text] / D. Lybye, F.-W. Poulsen, M. Mogens // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 128, N 1–4. – P. 91–103.

68. Строева, А.Ю. Электропроводность и природа ионного переноса в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\alpha}$ ($0,01 \leq x=y \leq 0,20$) в сухом и влажном воздухе [Текст] / А.Ю. Строева, В.Б. Балакирева, Л.А. Дунюшкина, В.П. Горелов // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 5. – С. 585–593.

69. Анимица И.Е. Протонный транспорт в сложных оксидах: [учеб. пособие] / И.Е. Анимица. – Екатеринбург : Изд-во Урал. Ун-та, 2014. – 216 с.
70. Schober, T. Protonic conduction in $\text{BaIn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ [Text] / T. Schober // Solid State Ionics. – 1998. – Vol. 109, N 1–2. – P. 1–11.
71. Murugaraj, P. High proton conductivity in barium yttrium stannate $\text{BaYSnO}_{5.5}$ [Text] / P. Murugaraj, K.D. Kreuer, T. He [et al.] // Solid State Ionics. – 1997. – Vol. 98, N 1–2. – P. 1–6.
72. Løken, A. The pivotal role of the dopant choice on the thermodynamics of hydration and associations in proton conducting $\text{BaCe}_{0.9}\text{X}_{0.1}\text{O}_{3\delta}$ ($\text{X} = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{Y}, \text{In}, \text{Gd}$ and Er) [Text] / A. Løken, T. S. Bjørheim and R. Haugrud. // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – Vol. 3, N 46. – P. 23289–23298.
73. Bjørheim, T. S. On the relationship between chemical expansion and hydration thermodynamics of proton conducting perovskites [Text] / T. S. Bjørheim, A. Løken and R. Haugrud // Journal of Materials Chemistry A. – 2016. – Vol. 4, N 16. – P. 5917–5924.
74. Bjørheim, T. S. Hydration entropy of BaZrO_3 from first principles phonon calculations [Text] / T. S. Bjørheim, E. A. Kotomin and J. Maier // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – Vol. 3, N 14. – P. 7639–7648.
75. Sereda, V. Hydration thermodynamics of proton-conducting perovskite $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ [Text] / V. Sereda, D. Malyshev, D. Tsvetkov, A. Zuev // Materials Letters. – 2019. – Vol. 235. – P. 97–100.
76. Kjøseth, C. Determination of the enthalpy of hydration of oxygen vacancies in Y-doped BaZrO_3 and BaCeO_3 by TG-DSC [Text] / C. Kjøseth, L.-Y. Wang, R. Haugrud, T. Norby // Solid State Ionics. – 2010. – Vol. 181, N 39–40. – P. 1740–1745.
77. Бацанов, С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. [Текст] / С.С. Бацанов. – М. : Диалог–МГУ, 2000. – 292 с.
78. Nomura, K. Electrical conduction behavior in $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{M}^{\text{III}}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}, \text{and Lu}$) perovskites [Text] / K Nomura S Tanase // Solid State Ionics. – 1997. – Vol. 98, N 3–4. – P. 229–236.

79. Глинка, Н.Л. Общая химия. [Текст] / Н.Л. Глинка. – Ленинград.: Химия, 1985. – 702 с.
80. Гиллеспи, Р. Геометрия молекул [Текст] / Р. Гиллеспи. – М. : Мир, 1975. – 282 с.
81. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. 4-е изд., испр. [Текст] / Н.С. Ахметов. – М. : Высшая школа, 2001. – 743 с.
82. Portier, J. Acid–base behavior of oxides and their electronic structure [Text]/ J. Portier, P. Poizot, J.-M. Tarascon [et al.] // Solid State Sciences. – 2003. – Vol. 5, N 5. – P. 695–699.
83. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. [Текст] / под общ. ред. С.А. Симановой. – СПб. : Профессионал, 2004. – 998 с.
84. Kreuer, K.D. Proton-conducting oxides [Text]/ K.D. Kreuer // Annual Revue of Materials Research – 2003. – Vol. 33, N 1. – P. 333–359.
85. Reijers, R. Literature review on high temperature proton conducting materials. Electrolyte for fuel cell or mixed conducting membrane for H₂ separation [Electronic resource] / R. Reijers, W. Haije. – URL: ecnl.nl/docs/library/report/2008/e08091.pdf. – 58 p.
86. Pasierb, P. Application of DTA-TG-MS for determination of chemical stability of BaCeO_{3-δ} based protonic conductors [Text] / P. Pasierb, R. Gajerski, M. Osiadly, A. Lacz // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2014. – Vol. 117, N 2. – P. 683–691.
87. Fabbri, E. Tailoring the chemical stability of Ba(Ce_{0.8-x}Zr_x)Y_{0.2}O_{3-δ} protonic conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs) [Text] / E.Fabbri, A. D'Epifanio, E. Di Bartolomeo [et al.] // Solid State Ionics. – 2008. – Vol. 179, N 15–16. – P. 558–564.
88. Magraso, A. Structure, chemical stability and mixed proton–electron conductivity in BaZr_{0.9-x}Pr_xGd_{0.1}O_{3-I} [Text] / A. Magraso, C. Frontera, A. E. Gunnes [et al.] // Journal of Power Sources. – 2011. – Vol. 196, N 22. – P. 9141–9147.

89. 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 // *Journal of Power Sources*. – 2009, N 2. – Vol. 186. – P. 311–319.

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

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

92. Matsumoto, H. Relation Between Electrical Conductivity and Chemical Stability of BaCeO_3 -Based Proton Conductors with Different Trivalent Dopants [Text] / H. Matsumoto, Y. Kawasaki, N. Ito [et al.] // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2007 – Vol. 10, N 4. – P. B77–B80.

93. Medvedev, D.A. Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes [Text] / D.A. Medvedev, J.G. Lyagaeva, E.V. Gorbova [et al.] // *Progress in Material Sciences*. – 2016. – Vol. 75. – P. 38–79.

94. Ryu, K. H. Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO_3 – BaZrO_3 solid solutions [Text] / K. H. Ryu, S. M. Haile // *Solid State Ionics*. – 1999. – Vol. 125, N 1–4. – P. 355–367.

95. Guo, Y. Zirconium doping effect on the performance of proton-conducting $\text{BaZr}_y\text{Ce}_{0.8-y}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq y \leq 0.8$) for fuel cell applications [Text] / Y. Guo, Y. Lin, R. Ran, Z. Shao // *Journal of Power Sources*. – 2009. – Vol. 193, N 2. – P. 400–407.

96. Medvedev, D. Sulfur and carbon tolerance of BaCeO_3 – BaZrO_3 proton-conducting materials [Text] / D. Medvedev, J. Lyagaeva, S. Plaksin [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2015. – Vol. 273. – P. 716–723.

97. Omata, T. Proton solubility for $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ with a pyrochlore structure doped with a series of alkaline-earth ions [Text] / T. Omata, K. Ikeda, R. Tokashiki, S. Otsuka-Yao-Matsuo // *Solid State Ionics*. – 2004. – Vol. 167, N 3–4. – P. 389–397.

98. Haugrud, R. Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates [Text] / R. Haugrud and T. Norby // Nature Materials. – 2006. – Vol. 5, N 3. – P. 193–196.

99. Лягаева Ю.Г. Протонпроводящие материалы на основе $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$: синтез, свойства и применение [Текст]: автореф. дисс... канд. хим. наук: 02.00.05 / Лягаева Юлия Георгиевна. – Екатеринбург, 2016. – 24 с.

100. Bi, L. chemically stable electrolyte with a novel sandwiched structure for proton-conducting solid oxide fuel cells (SOFCs) [Text] / L. Bi, E. Traversa // Electrochemistry Communications. – 2013. – Vol. 36. – P. 42–45.

101. Colomban, P. Proton content and nature in perovskite ceramic membranes for medium temperature fuel cells and electrolyzers [Text] / P. Colomban, O. Zaafrani and A. Slodczyk // Membranes. – 2012. – Vol. 2, N 3. – P. 493–509.

102. Химическая энциклопедия. Т 1. [Текст] / Гл. ред. И.Л. Кнунянц – М. : Советская энциклопедия, 1988. – 623 с.

103. Medvedev, D. BaCeO_3 : Materials development, properties and application. [Text] / D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova [et al.] // Progress in Materials Science. – 2014. – Vol. 60. – P. 72–129.

104. Краткий справочник по химии. [Текст] / Под ред. О.Д. Куриленко – Киев : Наукова думка, 1974. – 991 с.

105. Безматерных, А.О. Фазовые превращения карбоната бария и кальция, гидроксида алюминия, полученных методом непрерывного осаждения [Текст] / А.О. Безматерных, Ю.Б. Швалев, А.В. Килин // Ползуновский Вестник. – 2017. – № 3. – С. 96–100

106. Duval, S.B.C. Electrical conductivity of the proton conductor $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-d}$ obtained by high temperature annealing [Text] / S.B.C. Duval, P. Holtappels, U.F. Vogt [et al.] // Solid State Ionics. – 2007. – Vol. 178, N 25–26. – P. 1437–1441.

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

108. Балакирева, В. Б. Ионная проводимость в системе $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,02-0,20$) в атмосферах $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{D}_2 + \text{D}_2\text{O}$ [Текст] / В. Б. Балакирева, А. В. Кузьмин, В. П. Горелов // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 7. – С. 800–804.

109. Satapathy, A. A comparative proton conductivity study on Yb-doped BaZrO_3 perovskite at intermediate temperatures under wet N_2 environment [Text] / A. Satapathy, E. Sinha // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 772. – P. 675–682.

110. Han, D. Microstructure, proton concentration and proton conductivity of barium zirconate doped with Ho, Er, Tm and Yb [Text] / D. Han, N. Hatada, T. Uda // Journal of The Electrochemical Society – 2016. – Vol. 163, N 6. – P. F470–F476.

111. Duan, C.C. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures [Text] / C.C. Duan, J.H. Tong, M. Shang [et al.] // Science. – 2015. – Vol. 349, N 6254. – P. 1321–1326.

112. Dai, H. Electrochemical performance of protonic ceramic fuel cells with stable BaZrO_3 -based electrolyte: A mini-review [Text] / H. Dai, H. Kou, H. Wang, L. Bi // Electrochemistry Communications. – 2018. – Vol. 96, N 11. – P. 11–15.

113. Ma, G. Enhanced proton conduction of $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ by hybrid doping of ZnO and Na_3PO_4 [Text] / G. Ma, Z. Wen, J. Han [et al.] // Solid State Ionics. – 2015. – Vol. 281, N 1. – P. 6–11.

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

115. Du, Y. Structural transitions and proton conduction on $\text{A}_3\text{B}^{\text{B}}\text{B}^{\text{B}}_2\text{O}_9$ nonstoichiometric perovskite-type oxides [Text] / Y. Du, A. S. Nowik // Journal of American Ceramic Society – 1995. – Vol. 78, N 11. – P. 3033–3039.

116. Yoshimura, M. Rapid quenching of melts in the system $\text{WO}_3\text{--La}_2\text{O}_3$ [Text] / M. Yoshimura and A. Rouanet // Material Research Bulletin – 1976. – Vol. 11, N 2. – P. 151–158.

117. Zayas-Rey, M. J. Evaluation of lanthanum tungstates as electrolytes for proton conductors Solid Oxide Fuel Cells [Text] / M. J. Zayas-Rey, L. dos Santos-Gómez, J.

M. Porras-Vázquez [et al.] // Journal of Power Sources. – 2015. – Vol. 294. – P. 483–493.

118. Magrasó, A. Transport number measurements and fuel cell testing of undoped and Mo-substituted lanthanum tungstate [Text] / A. Magrasó // Journal of Power Sources. – 2015. – Vol. 240. – P. 583–588.

119. Solis, C. Electrochemical properties of composite fuel cell cathodes for $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{12-d}$ proton conducting electrolytes [Text] / C. Solis C., L. Navarrete L., S. Roitsch S. and J. M. Serra // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Vol. 22, N 31. – P. 16051–16059.

120. Quarez, E. Optimization of the lanthanum tungstate/ Pr_2NiO_4 half cell for application in proton conducting solid oxide fuel cells [Text] / E. Quarez, Y. Oumellal, O. Joubert // Fuel Cells. – 2013. – Vol. 13, N 1. – P. 34–41.

121. Shimura, T. Conduction properties of Mg-, Fe- or Co-substituted Sr_2TiO_4 at elevated temperatures [Text] / T. Shimura, K. Suzuki, H. Iwahara // Solid State Ionics. – 1999. – Vol. 125, N 1–4. – P. 313–318.

122. Fujii, K. Improved oxide-ion conductivity of NdBaInO_4 by Sr doping [Text] / K. Fujii, M. Shiraiwa, Y. Esaki [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2015 – Vol. 3, N 22. – P. 11885–11890.

123. Yang, X. Acceptor Doping and Oxygen Vacancy Migration in Layered Perovskite NdBaInO_4 – Based Mixed Conductors [Text] / X. Yang, S. Liu, F. Lu [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016 – Vol. 120, N 12. – P. 6416–6426.

124. Иванов-Шиц, А.К. Ионика твердого тела. Т. 1. [Текст] / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин – С.-Петербург. : СПбГУ. 2000. – 616 с.

125. Буянова, Е.С. Импедансная спектроскопия электролитических материалов: уч. пособие [Текст] / Е.С. Буянова, Ю.В. Емельянова. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2008. – 70 с.

126. Norby, T. EMF method determination of conductivity contributions from protons and other foreign ions in oxides [Text] / T. Norby // Solid State Ionics. – 1988. – Vol. 28–30. – P. 1586–1591.

127. Sutija, D. P. Transport number determination by the concentration-cell/open circuit voltage method for oxides with mixed electronic, ionic and protonic conductivity [Text] / D.P. Sutija, T. Norby, P. Bjornbom // Solid State Ionics. – 1995. – Vol. 77. – P. 167–174.
128. Чеботин, В.Н. Электрохимия твердых электролитов. [Текст] / В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев – М. : Химия, 1978. – 310 с.
129. Frade, J.R. Theoretical behavior of concentration cells based on ABO_3 perovskite materials with protonic and oxygen ion conduction [Text] / J.R. Frade // Solid State Ionics. – 1995. – Vol. 78, N 1–2. – P. 87–97.
130. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии [Текст] / Ю.Ю. Лурье – М. : Химия, 1971. – 456 с.
131. Гусева, А.Ф. Справочник по общей и неорганической химии. [Текст] / под. ред. А.Ф. Гусевой, Е. В. Закс – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2003. – 75 с.
132. Smyth, D.M. Defect and ordering in perovskite-related oxides [Text] / D.M. Smyth // Annual Revue Material Science – 1985. – Vol. 15. – P. 329–357.
133. Norby, T. Dissolution of Protons in Oxides [Text] / T. Norby // The Korean Journal of Ceramics. – 1998. – Vol. 2, N 4. – P. 128–135.
134. Norby, T. The Influence of Hydrogen Defects on Transport Properties of Oxides [Text] / T. Norby // Advances in Ceramics: Nonstoichiometric Compounds. – 1987. – Vol. 23. – P. 105–123.
135. Norby, T. Electrical conductivity of Y_2O_3 as a function of oxygen partial pressure in a wet and dry atmosphere [Text] / T. Norby, P. Kofstad // American Ceramic Society. – 1986. – Vol. 69, N 11. – P. 784–789.
136. Урусов, В.С. Теоретическая кристаллохимия / В.С. Урусов. – М. : Издательство МГУ, 1987. – 275 с.
137. Shannon, R.D. Ionic radii [Text] / R.D. Shannon // Acta Crystallographica. – 1976. – Vol. A32. – P.751–767.

138. Chatzichristodoulou, C. Size of oxide vacancies in fluorite and perovskite structured oxides [Text] / C. Chatzichristodoulou, P. Norby, P. V. Hendriksen, M. B. Mogensen // Journal of Electroceramics. – 2015. – Vol. 34, N 1. – P. 100–107.

139. Тарасова, Н.А. Влияние анионного допирования на подвижность ионных носителей заряда в твердых растворах на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [Текст] / Н.А. Тарасова, И.Е. Анимца // Электрохимия. – 2013. – Т. 49, № 7. – С. 780–785.

140. 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, J. Seeger, J. M. Serra [et al.] // Chemistry and Materials Research. – 2012. – Vol. 2, N 1. – P. 56–83.

141. Ling, C.D. Structures, phase transitions, hydration, and ionic conductivity of Ba_4NbO_9 [Text] / C. D Ling, M. Avdeev, R. Kutteh [et al.] // Chemistry of Materials. – 2009. – Vol. 21, N 16. – P. 3853–3864.

142. Шпанченко, Р.В. Ba_2ZrO_4 и его кристаллогидраты [Текст] / Р.В. Шпанченко, Е.В. Антипов, Л.М. Ковба // Журнал Неорганической Химии. – 1993. – Т. 38, № 4. – С. 599–605.

143. Петров, А.Н. Химическая термодинамика: избр. главы химии для физиков: учеб. пособие [Текст] / А.Н. Петров. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2006. – 300 с.

144. Deakin, J. Carbonate: an alternative dopant to stabilize new perovskite phases; synthesis and structure of $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{O}_5\text{CO}_3$ and related isostructural phases $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{O}_5\text{CO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Y, Dy, Ho, Er, Tm and Lu}$) [Text] / J. Deakin, I. Trussov, A. Gibbs, [et al.] // Dalton Transactions. – 2018. – Vol. 47, N 38. – P. 13535–13542.

Благодарности от автора работы

Огромная благодарность научному руководителю Анимеце Ирине Евгеньевне. Выражаю глубокую признательность в память об ушедшем из жизни руководителе Неймане Аркадии Яковлевиче. Также благодарен сотрудникам кафедры неорганической химии: Кочетовой Надежде Александровне, Пестеревой Наталье Николаевне, Нохрину Сергею Семеновичу, Шарафутдинову Альберту Рашитовичу, Атманских Ирине Николаевне, Тарасовой Наталье Александровне, Алябышевой Ирине Владимировне, Беловой Ксении Геннадьевне и всем другим сотрудникам кафедры за советы и помощь в работе. Также благодарю сотрудника кафедры физики твердого тела Селезневу Надежду Владимировну за РФА. А также сотрудника ИВТЭХ УрО РАН Береснева Сергея Михайловича за изготовление кислородных насосов. Вылкова Алексея Ильича и Удилова Александра Евгеньевича за регулятор P_{O_2} . Благодарю всех студентов и выпускников, с которыми выполнял работу, особенно Партина Григория Сергеевича.