

На правах рукописи



Белова Ксения Геннадьевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТОН-ПРОВОДЯЩИХ
ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$:
СТРУКТУРА, ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ, ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ**

02.00.04-физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2017

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

Научный руководитель:

доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Анимица Ирина Евгеньевна

Официальные оппоненты:

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

Кузьмин Антон Валериевич,
кандидат химических наук,
ФГБУН Институт высокотемпературной
электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург),
заведующий лабораторией
электрохимического материаловедения

Ведущая организация:

ФГБУН Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН (г. Новосибирск)

Защита состоится 3 октября 2017 года в 11-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина 51, Зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» и на сайте университета по адресу <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?id=51&rid=270386>.

Автореферат разослан «__» августа 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета,
кандидат химических наук, доцент



Неудачина Л.К.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы.

Повышение эффективности превращения одного вида энергии в другой является одним из приоритетов развития современной науки и техники. В авангарде данного направления находятся разработки в области топливных элементов. Данные электрохимические устройства позволяют напрямую преобразовывать энергию химической реакции в электрическую и имеют высокий КПД. В настоящее время мировым трендом являются работы по созданию среднетемпературных твердооксидных топливных элементов – ТОТЭ (500-700°C) [1]. Перспективными проводниками для этого температурного диапазона являются протонные электролиты на основе сложных оксидов, поскольку протон, как носитель тока, характеризуется высокими подвижностями и низкими энергиями активации [2].

Основная проблема, сдерживающая успешную коммерциализацию среднетемпературных ТОТЭ, заключается в необходимости использования электролита с высокими значениями протонной проводимости, обладающего химической устойчивостью и механической стабильностью. Поэтому задача поиска материалов, сочетающих комплекс функциональных характеристик, остаётся актуальной.

Основным методом модифицирования состава и оптимизации физико-химических свойств сложных оксидов, в частности транспортных характеристик, остаётся метод катионного допирования. Однако недавние исследования различных научных групп показали, что введение ионов неметаллической природы, как в анионную, так и в катионную подрешётки, позволяет улучшить транспортные характеристики и радикально повысить химическую устойчивость к солеобразующим компонентам атмосферы. Такой метод модифицирования был успешно реализован на перовскитоподобных соединениях с упорядоченным расположением структурных вакансий кислорода, в частности, для браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [3, 4]. *Анионное* допирование – замещение ионов кислорода в анионной подрешётке, было реализовано при введении фторид-ионов (F^-) в решётку $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [3]; *оксоанионное* допирование – введение ионов неметалла в катионную подрешётку, в ходе которого формируются тетраэдрические группировки [ЭO_4], реализовано при замещении индия атомами серы, кремния и фосфора [4]. Несомненно, интерес представляет распространение этих методов модифицирования на сложные оксиды со статистическим способом расположения кислородных вакансий, для которых реализуются более высокие значения ионной проводимости. Следует также отметить, что механизм влияния таких допантов на транспортные свойства перовскитоподобных структур остаётся невыясненным, поскольку круг исследованных систем пока ограничен.

Известно, что двойной перовскит $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}[\text{V}_o^*]$ обладает высокой степенью кислородного дефицита (1/12 позиций кислорода вакантна) со статистическим разупорядочением вакансий, он способен поглощать до 1 моль воды на формульную единицу, за счет чего реализуются высокие значения

протонной проводимости [5]. Такой класс протонных электролитов на основе структурно-разупорядоченных перовскитов [6] характеризуется рядом преимуществ по сравнению со сложными оксидами с примесным типом разупорядочения: 1) высоким уровнем кислородного дефицита и, соответственно, способностью генерировать высокие концентрации протонных носителей тока; 2) отсутствием акцепторной примеси, имеющей эффективный отрицательный заряд и являющейся «ловушкой» для протонов, снижающей их подвижность [7]. Таким образом, сложный оксид $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ является хорошим модельным объектом для исследования влияния различных методов допирования на протонный транспорт и химическую устойчивость. Поэтому комплексное изучение структуры и физико-химических свойств твёрдых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$ является актуальной задачей как с точки зрения выявления закономерностей допирования неметаллами, так и с целью получения фаз с улучшенными функциональными характеристиками.

Актуальность выбранной темы подтверждается грантовой поддержкой Российского Фонда Фундаментальных Исследований (№16-33-00323 мол_а).

Целью данной работы являлось изучение физико-химических свойств протон-проводящих двойных перовскитов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$ и установление закономерностей влияния анионного и оксоанионного допирования на транспортные характеристики и химическую стабильность.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Синтез новых сложнооксидных фаз $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$ и исследование влияния концентрации допантов на кристаллические характеристики.
2. Изучение процессов гидратации, определение степени гидратации в зависимости от температуры и концентрации допанта.
3. Установление форм протонсодержащих групп и мест их предпочтительной локализации.
4. Комплексное исследование электрических свойств при широком варьировании параметров внешней среды (T , $p\text{O}_2$, $p\text{H}_2\text{O}$) и состава твёрдого раствора. Определение парциальных вкладов проводимости.
5. Исследование химической стабильности полученных фаз в атмосферах с высокими парциальными давлениями H_2O и CO_2 .

Научная новизна и теоретическая значимость:

1. Впервые синтезированы твёрдые растворы состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$, установлены границы областей гомогенности. Изучены особенности структуры, в том числе локальной.
2. Впервые доказана возможность обратимой гидратации полученных твёрдых растворов и установлены формы нахождения протонов в структуре сложных оксидов. Определены концентрации протонов в зависимости от состава твёрдого раствора и температуры.
3. На основе комплексного исследования транспортных свойств впервые доказана возможность реализации протонного переноса в гидратированных фазах $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$. Установлены закономерности

влияния концентрации допантов, парциальных давлений кислорода и паров воды на электрические свойства. Обнаружено, что допирование приводит к увеличению кислород-ионной ($p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-4}$ атм) и протонной проводимостей ($p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$ атм) как результат увеличения подвижности носителей.

4. Получены экспериментальные данные по увеличению химической стабильности твёрдых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$ по сравнению с недопированным составом.

5. Впервые получена новая фаза со структурой двойного перовскита – оксифторид состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}\text{F}_2$, аттестованы его физико-химические свойства.

Практическая значимость:

1. Получены составы, характеризующиеся высокой протонной проводимостью и химической устойчивостью к высоким $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и p_{CO_2} , которые могут быть использованы в научно-исследовательской деятельности организаций, занимающихся разработкой устройств с использованием высокотемпературных протонных проводников.

2. Предложенные методы допирования могут быть рекомендованы как способ улучшения химической стабильности и оптимизации транспортных характеристик кислород-ионных и протонных проводников со структурой перовскита.

3. Данные о строении и физико-химических свойствах могут быть рекомендованы для использования в справочной литературе, монографиях и курсах лекций по ионике твёрдого тела.

Для комплексного исследования сложных оксидов были использованы современные **методы исследования** и приборы высокой точности. Полученные фазы аттестованы комплексом физико-химических свойств. Структура охарактеризована методами рентгеновской дифракции (уточнение параметров решетки проводилось с помощью пакета программ Fullprof–2011), сканирующей электронной микроскопии, КР- и ИК-спектроскопии; термические свойства исследованы методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии; электрические измерения выполнены в широком диапазоне температур и парциальных давлений газов (кислород, пары воды) методом импедансной спектроскопии.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Данные о границах областей гомогенности полученных в работе твёрдых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$.

2. Результаты исследования влияния концентрации допантов на кристаллическую структуру и транспортные характеристики.

3. Результаты исследования химической стабильности керамики на основе твёрдых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$.

4. Результаты исследования гидратации синтезированных фаз и форм кислородно-водородных групп.

5. Механизмы влияния природы допанта при анионом и оксоанионом допировании на электрические свойства.

6. Данные о структуре и транспортных свойствах фазы $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}\text{F}_2$.

Личный вклад автора состоит в планировании и проведении экспериментов, в обработке, анализе и обобщении полученных данных, в подготовке текста публикаций. Часть исследований была выполнена на оборудовании ЦКП УрФУ. Постановка задач, обсуждение и обобщение полученных данных осуществлялись совместно с научным руководителем Анимидцей И.Е.

Степень достоверности и апробация работы.

Достоверность результатов обеспечена комплексным подходом к получению и анализу данных, использованием современного оборудования последнего поколения, апробацией результатов в широком спектре изданий. Результаты настоящей работы представлены и обсуждены на XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2013); X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2013); XXIII, XXIV, XXV и XXVI Российских молодёжных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2013, 2014, 2015, 2016); Всероссийской научной конференции с международным участием «Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодёжи-2014» (Иркутск, 2014); 12 и 13 Международных совещаниях «Фундаментальные проблемы ионика твердого тела» (Черноголовка, 2014, 2016); VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых учёных по химии «Менделеев-2014» (Санкт-Петербург, 2014); 17th International conference on Solid State Protonic Conductors (Seoul, Korea, 2014); IX International conference of young scientists on chemistry «Mendeleev – 2015» (Санкт-Петербург, 2015); 3rd International Workshop Prospects Protonic Ceramic Fuel Cells (Pessac, France, 2015); 15th European conference on solid state chemistry (Vienna, Austria, 2015); XVIII Международном междисциплинарном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (Ростов-на Дону, 2015); III International scientific conference «Chemistry in the Federal Universities» (Екатеринбург, 2015); 15th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (Orlean, France, 2016); III Всероссийской молодёжной конференции «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2016); IX Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, 2016); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016).

Публикации. Материалы диссертационной работы представлены в 34 публикациях, в том числе 6 статьях в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов, и 28 тезисах докладов и материалах всероссийских и международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 147

страницах, работа содержит 8 таблиц, 85 рисунков, список литературы насчитывает 122 наименования.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отмечены новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приведен обзор работ, посвященных исследованиям влияния анионного и оксоанионного допирования на структуру, транспортные свойства и химическую стабильность сложнооксидных протонных проводников. Немногочисленные методы анионного и оксоанионного допирования реализованы на структурах с упорядоченным расположением вакансий кислорода. Механизм влияния таких допантов-неметаллов на подвижность протонов остается невыясненным. Интерес представляет распространение данных методов допирования на соединения со статистическим расположением вакансий кислорода, поэтому перспективный протонный проводник $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ был выбран нами как модельная система.

Во второй главе подробно описаны экспериментальные методики, используемые в данной работе.

Все исследуемые фазы получены твердофазным методом из BaCO_3 , CaCO_3 , Nb_2O_5 , BaF_2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, квалификация исходных веществ – ос.ч.

Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре Advance D8 (Bruker), с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА. Уточнение структуры проводили с помощью программы FullProf.

Морфология поверхности образцов и локальный химический состав были исследованы с помощью рабочей станции AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss NTS), а также электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA с приставкой рентгеновского энергодисперсионного микро-анализатора JEOL JED-2300. Используемые стандарты (образцы сравнения) Nb, BaF_2 , SiO_2 , CaSiO_3 , GaP.

Гидратированные образцы получены медленным охлаждением ($1^\circ/\text{мин}$) с 1000°C до 150°C в атмосфере влажного воздуха ($p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм). Количество поглощенной воды контролировалось методом термогравиметрии.

ИК-спектры гидратированных фаз записывали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне частот от 400 до 7000 см^{-1} . Спектры комбинационного рассеяния света (КР) были получены на спектрометре Alpha300 AR+ (WiTec GmbH) с использованием Ar^+ -лазера, $\lambda = 488 \text{ нм}$.

Термогравиметрические исследования проводились на термоанализаторе TG STA 409 PC Luxx (Netzsch) в атмосфере аргона. Для анализа выделяющихся газообразных веществ использовался квадрупольный масс-спектрометр QMS 403C Aëlos (Netzsch).

Для измерения электрических характеристик образцы в виде таблеток отжигались при температуре 1400°C 24 часа. Плотность полученной керамики составляла ~85%.

Электропроводность образцов была изучена методом электрохимического импеданса двухконтактным методом с использованием измерителя параметров

импеданса Z-1000P (Elins) на переменном токе в частотном интервале 1 Гц – 2 МГц при варьировании температуры, парциального давления кислорода и паров воды в атмосфере. Полученные результаты обрабатывали с помощью программы ZView. Измерения проводили при варьировании парциального давления паров воды ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$ атм) и кислорода ($p_{\text{O}_2} = 10^{-18} - 0.21$ атм) в интервале температур 200 – 1000°C.

Влажная атмосфера ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм) задавалась барботированием воздуха, очищенного от CO_2 (30% раствор KOH), через насыщенный раствор бромида калия. Сухая атмосфера ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-4}$ атм) – воздух циркулировал последовательно через хлорид кальция, реактив «Аскарит» и порошок пентаоксида фосфора. Промежуточные значения влажности задавались смешением вышеуказанных газовых потоков. Значения $p_{\text{H}_2\text{O}}$ фиксировали с помощью датчика влажности ННН 3610 (Honeywell).

Значение парциального давления кислорода задавали и контролировали электрохимическим методом с помощью кислородного насоса и датчика, изготовленных из твердого электролита ZrO_2 (10 мол% Y_2O_3).

Числа переноса определяли методом ЭДС при реализации пароводяной концентрационной ячейки с разделенными газовыми пространствами.

В ходе исследований химической устойчивости керамические образцы подвергали обработке в атмосфере углекислого газа ($p_{\text{CO}_2} = 1$ атм) в течение 10 ч при температуре 500°C.

В третьей главе обсуждаются структурные особенности, механизмы процессов гидратации и транспортные характеристики твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$.

Область гомогенности твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ ограничена составом $x = 0.5$. По данным рентгеновского микроанализа, катионный состав образцов соответствовал зашихтованному с погрешностью ± 2 ат.%. Данные фазы характеризуются кубической симметрией, пр.гр $Fm\bar{3}m$ (рис. 1). Уменьшение параметра решётки (табл. 1) связано с введением меньшего по размерам иона P^{5+} на место Nb^{5+} .

Таблица 1. Параметры решетки твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ $0.0 \leq x \leq 0.5$.

Формула твердого раствора	Параметр решетки (a), Å
$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	8.465(4)
$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{1.9}\text{P}_{0.1}\text{O}_{11}$	8.463(5)
$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{1.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_{11}$	8.462(8)
$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{1.7}\text{P}_{0.3}\text{O}_{11}$	8.445(2)
$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{1.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_{11}$	8.441(8)
$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{1.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{11}$	8.434(8)

Локальная структура твердых растворов была установлена методом КР-спектроскопии. В области валентных колебаний (рис. 2) выделены две линии, отвечающие колебаниям полиэдров ниобия – линии ~ 750 и 795 см^{-1} , и

линия колебаний тетраэдров $[PO_4]$ – линия $\sim 925\text{ см}^{-1}$. При повышении концентрации допанта все вышеуказанные линии значительно смещаются в высокочастотную область спектра, отражая уменьшение длин связей как Nb–O, так и P–O, что коррелирует с рентгеновскими данными об уменьшении параметра решетки.

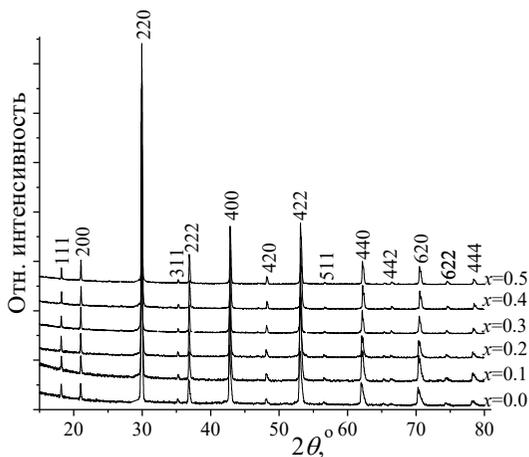


Рис.1. Дифрактограммы твердых растворов $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$.

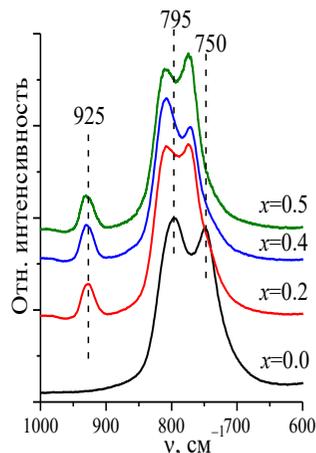


Рис.2. КР-спектры твердых растворов $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$

Наличие тетраэдров $[PO_4]$ позволяет преобразовать формулу твердого раствора $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$ как $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}(PO_4)_xO_{11-4x}$, последняя более адекватно отражает суть метода оксоанионного допирования.

Процесс гидратации сложных оксидов $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$ сопровождается фазовым переходом (куб. $Fm\bar{3}m \rightarrow$ монокл. $P2_1/n$) и образованием фаз с общей формулой близкой к составу $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{10+x}(OH)_{2-2x}$.

Формы нахождения протонов в структуре определялись методом ИК-спектроскопии. По присутствию на ИК-спектрах предварительно гидратированных твердых растворов $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$ (рис. 3) широкой полосы в области валентных колебаний ($2800 - 3550\text{ см}^{-1}$) и нескольких сигналов в области деформационных колебаний

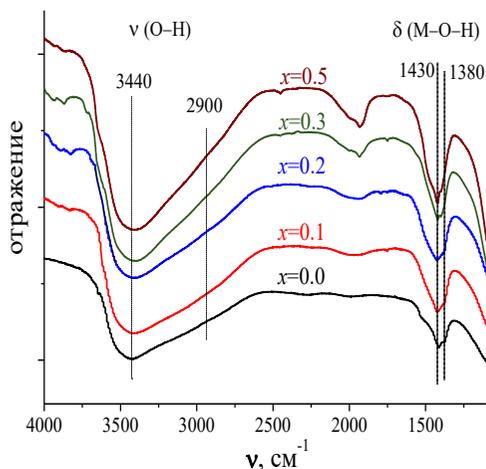


Рис.3. ИК-спектры гидратированных твердых растворов $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$

(1380 и 1430 см^{-1}) можно заключить, что основными кислородно-водородными группами являются OH^- -группы, вовлеченные в разные по силе водородные связи. Введение фосфора приводит к перераспределению концентрации OH^- -групп, в первую очередь уменьшается концентрация гидроксильных групп, вовлеченных в сильные водородные связи ($\sim 2900 \text{ см}^{-1}$).

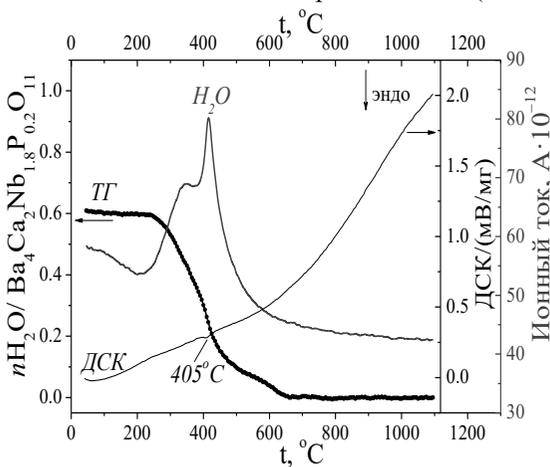


Рис.4. Данные синхронного термического анализа и масс-спектрометрических исследований предварительно гидратированного состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{1.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_{11}$

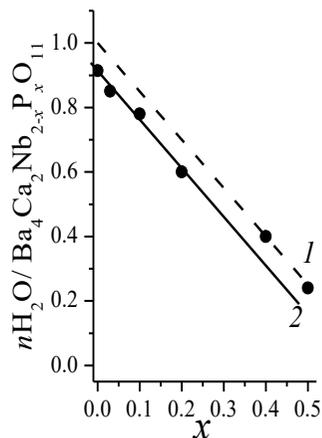


Рис.5. Концентрационная зависимость, расчетная (1) и экспериментальная (2), степени гидратации твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$

Удаление воды из структуры твердых растворов происходит в области температур 220–650 $^{\circ}\text{C}$ и осуществляется в две стадии, что также подтверждается данными масс-спектрометрии (рис. 4). Стадийность удаления воды обусловлена различной термической стойкостью энергетически неэквивалентных OH^- -групп, как результат их различного кристаллографического положения. Уменьшение степени гидратации твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ с увеличением x (концентрации допанта) (рис. 5) сопровождается уменьшением интенсивности низкотемпературного пика выделения воды, то есть уменьшением содержания OH^- -групп, участвующих в наиболее сильных водородных связях. Поскольку возможность гидратации определяется способностью трансформации тетраэдров $[\text{NbO}_4]$ в октаэдры, то уменьшение степени гидратации при увеличении содержания фосфора можно объяснить неспособностью фосфора реализовать октаэдрическое окружение, что подтверждается данными КР-спектроскопии. Исходя из этого, был рассчитан предел гидратации, который согласуется с экспериментальными данными (рис. 5).

Типичный вид температурных зависимостей электропроводности твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ представлен на рис. 6. Все полученные зависимости имеют характер, схожий с политермой недопированного состава

$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$. Общим свойством для всех изученных составов является увеличение проводимости во влажной атмосфере до 1 порядка величины (400°C) по сравнению со значениями, полученными в сухих условиях, что обусловлено поглощением паров воды и появлением вклада протонной проводимости (рис. 7).

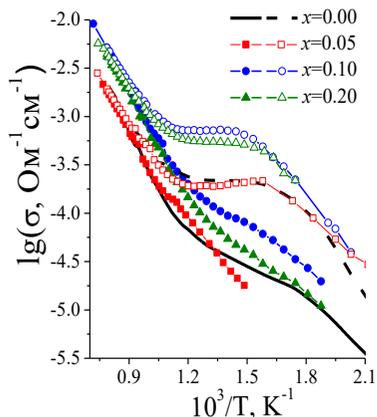


Рис.6. Температурные зависимости общей электропроводности твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$

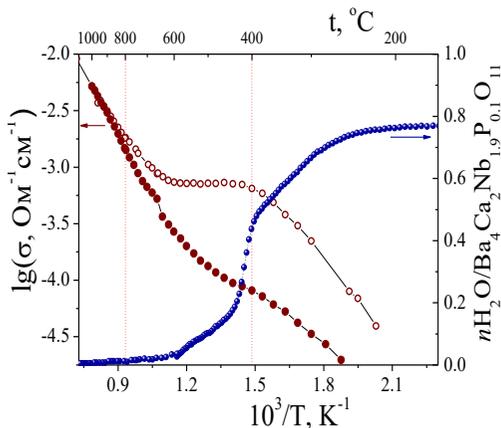


Рис.7. Совмещение данных ТГ-исследований и проводимости состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{1.9}\text{P}_{0.1}\text{O}_{11}$

При допировании фосфором $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ *характер проводимости* не меняется. Электропроводность твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ в сухой атмосфере определяется переносом ионов кислорода (плато в средних значениях $p\text{O}_2 < 10^{-3}$ атм) и вкладом электронных носителей p -типа (положительный наклон в высоких $p\text{O}_2$) (рис. 8а). Во влажной атмосфере ниже 700°C доля ионной составляющей проводимости значимо увеличивается, что обусловлено появлением протонного вклада. В общем случае общая проводимость складывается из ионной ($\sigma_{\text{ион}}$) и электронной ($\sigma_{\text{эл}}$), эти значения $\sigma_{\text{ион}}$ и $\sigma_{\text{эл}}$ были определены с помощью аналитической обработки экспериментальных данных $\sigma = f(p\text{O}_2)$, соответственно, были рассчитаны ионные числа переноса $\Sigma t_{\text{ион}} = \sigma_{\text{ион}}/\sigma_{\text{общ}}$.

Температурные зависимости ионных чисел переноса приведены на рис. 8б. С понижением температуры числа переноса во влажной атмосфере возрастают вследствие увеличения количества протонных носителей тока.

Дифференциация общей электропроводности продемонстрирована на примере образца состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{1.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_{11}$ (рис. 8в). Представленные данные доказывают, что при температурах ниже 650°C в фосфор-допированных образцах доминирующим является протонный перенос.

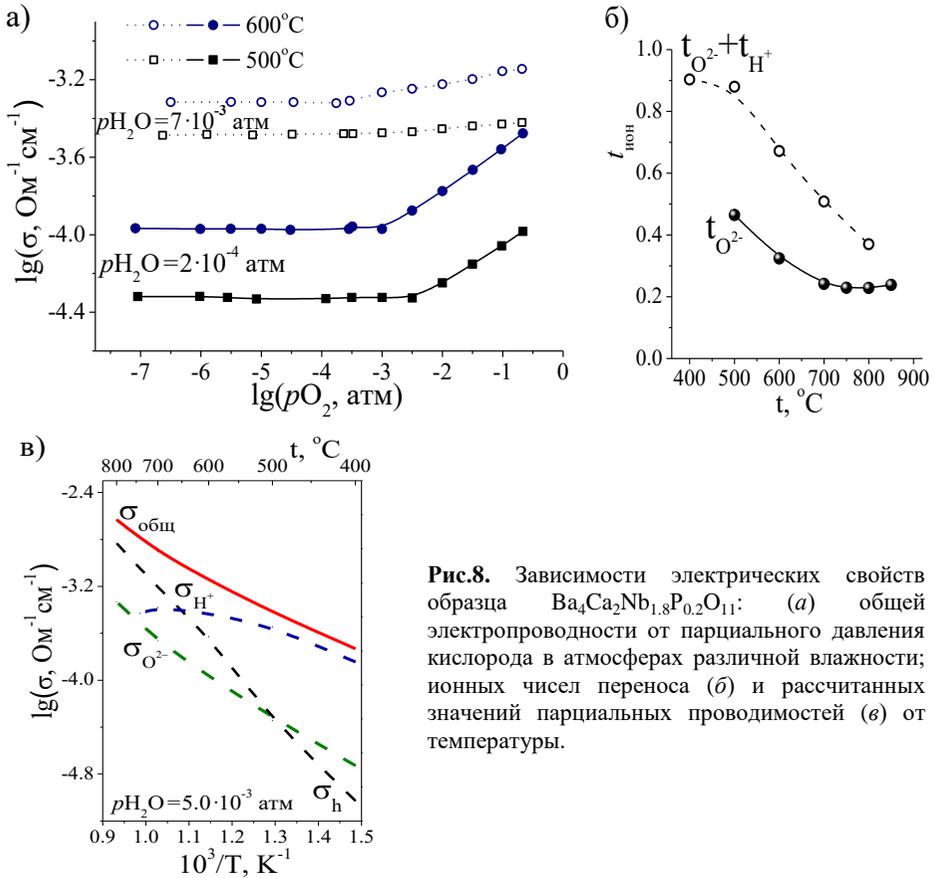


Рис.8. Зависимости электрических свойств образца $Ba_4Ca_2Nb_{1.8}P_{0.2}O_{11}$: (а) общей электропроводности от парциального давления кислорода в атмосферах различной влажности; ионных чисел переноса (б) и рассчитанных значений парциальных проводимостей (в) от температуры.

Концентрационные зависимости ионных проводимостей представлены на рис. 9. Зависимости кислород-ионной и протонной проводимостей проходят через максимум. В области небольших концентраций допанта $x \leq 0.1$ в сухой атмосфере при высоких температурах $T \geq 700^\circ\text{C}$ (рис. 9а), то есть в условиях отсутствия протонного транспорта, наблюдается увеличение кислород-ионной проводимости. В ряду твердых растворов $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$ при изовалентном замещении $P^{5+} \rightarrow Nb^{5+}$ концентрация вакансий кислорода остается неизменной, потому рост ионной проводимости обусловлен увеличением подвижности носителей тока. Фосфор, в отличие от ниобия – элемент, относящийся к р-семейству, является более электроотрицательным ($\chi(Nb) = 1.23$, $\chi(P) = 2.32$), следовательно, в системе появляются кардинально отличные по характеристикам (более ковалентные) связи P–O. Таким образом, в структуре твердых растворов появляется система связей, в которых атомы кислорода находятся в сильно асимметричном электрическом поле и имеют сильно

деформированную электронную оболочку, т.е., находятся в сильно поляризованном состоянии, что способствует увеличению их подвижности.

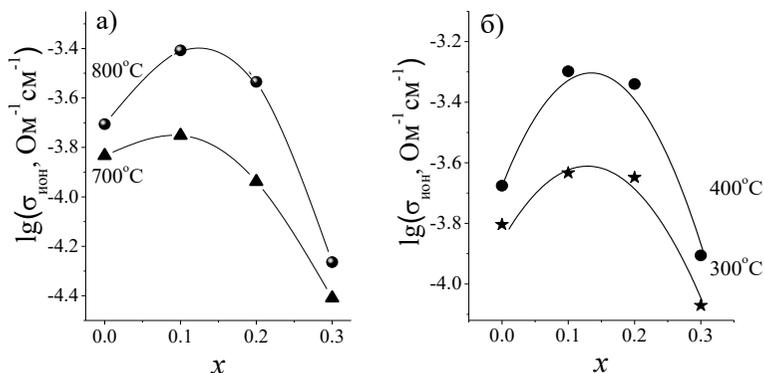


Рис.9. Концентрационные зависимости ионной электропроводности для твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ в сухой атмосфере при 800°C и 700°C (а) и во влажной атмосфере при 400°C и 300°C (б)

Протонный перенос характеризуются теми же тенденциями, что и кислород-ионный (рис. 9б). Основной причиной, влияющей на подвижность протонов, являются изменения в электронной плотности атомов кислорода, что приводит к изменениям энергии связи протона с решёткой. Можно предполагать, что появление сильно ковалентных связей P–O приводит к изменению характеристик связи Nb–O и возникновению «поляризованных» атомов кислорода, локализуясь на которых протон становится более подвижным.

При высоких концентрациях допанта, вследствие уменьшения свободного объема миграции, подвижность, как кислорода, так и протонов, уменьшается, соответственно, проводимость снижается.

Четвертая глава посвящена исследованию твёрдых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$. В системе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$ обнаружены область гомогенности – $0.0 \leq x \leq 0.8$ и индивидуальная фаза $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}\text{F}_2$, которой посвящена пятая глава диссертации.

Структура твёрдых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$ аналогична структуре $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и характеризуется кубической решеткой с пр.гр. $Fm\bar{3}m$. По данным рентгеновского микроанализа катионный состав образцов соответствовал зашихованному с погрешностью ± 2 ат.%. С ростом концентрации фтора параметр и объём ячейки монотонно уменьшаются (рис. 10). Данную зависимость можно объяснить разницей размерных характеристик ионов F^- и O^{2-} ($r(\text{O}^{2-}) = 1.40 \text{ \AA}$, $r(\text{F}^-) = 1.33 \text{ \AA}$), которая приводит к сжатию решётки.

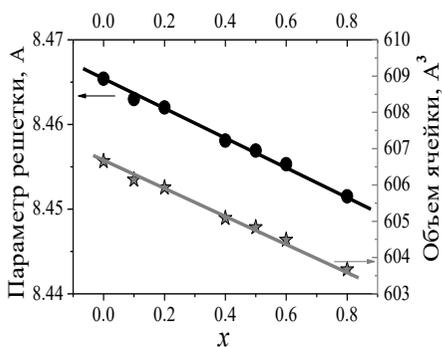


Рис.10. Концентрационная зависимость параметра решетки твердых растворов $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5x}F_x$

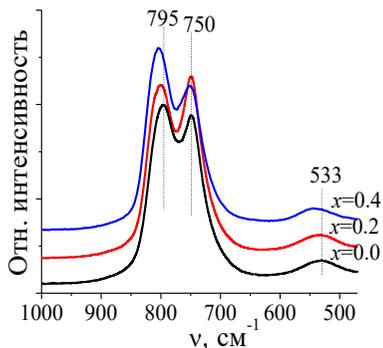


Рис.11. КР-спектры твердых растворов $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5x}F_x$

Локальная структура твердых растворов $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5x}F_x$ исследовалась методом КР-спектроскопии (рис. 11). Валентные колебания Nb–F в спектрах комбинационного рассеяния проявляются в области $490–560\text{ см}^{-1}$ и маскируются модой Nb–O. При увеличении концентрации фтора наблюдается сдвиг частоты валентных колебаний связей Nb–O (795 см^{-1}) к высоким частотам, что является следствием уменьшения длины связи Nb–O и согласуется с результатами рентгеновских исследований.

Для всех гидратированных твердых растворов $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5x}F_x$ (рис. 12) в ИК-спектрах регистрировалась широкая сложная полоса в области валентных колебаний, являющаяся суммой вкладов от кристаллографически неэквивалентных OH-групп, деформационные колебания которых фиксировались на частотах 1400 и 1510 см^{-1} .

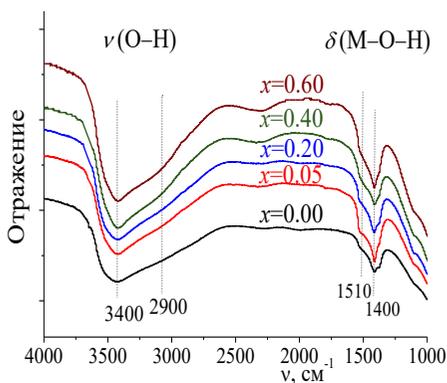


Рис.12. ИК-спектры гидратированных образцов $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5x}F_x$

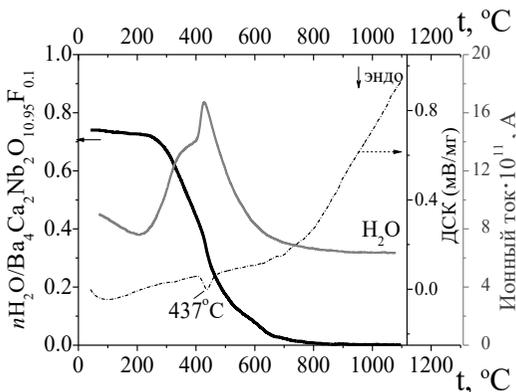


Рис.13. Данные синхронного термического анализа и масс-спектрометрических исследований предварительно гидратированного состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$.

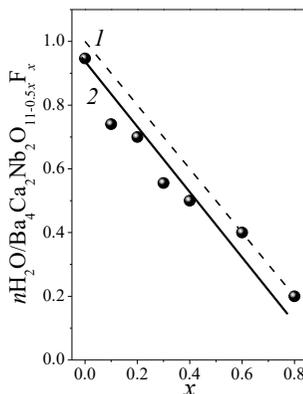


Рис.14. Концентрационная зависимость, расчетная (1) и экспериментальная (2), степени гидратации твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$.

По данным ТГ, для всех твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$ потеря массы наблюдалась в температурном интервале 220–650°C, что, согласно результатам масс-спектрометрического анализа, обусловлено выходом H_2O из структуры и сопровождается эндотермическим эффектом (рис. 13). Степени гидратации уменьшались с увеличением содержания фтора F^- (рис. 14), причём различие между теоретическим пределом гидратации, рассчитанным с учетом полного заполнения вакансий кислорода, и экспериментально полученными данными увеличивается с ростом концентрации фтора. Очевидно, присутствующие в структуре твердых растворов полиэдры ниобия со смешанным окружением $[\text{NbO}_n\text{F}]$ не преобразуются в октаэдры при гидратации. На рис. 15, рассчитанный на основе этих предположений предел гидратации показан прямой 1. Экспериментальные данные (прямая 2) коррелируют с теоретически рассчитанными.

Изменение вида политерм проводимости при увеличении влажности представлено на рис. 15а на примере состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.8}\text{F}_{0.4}$. С ростом влажности атмосферы проводимость твердых растворов возрастает при температурах ниже 700°C. Разница в величинах достигает 1 порядка при температуре 300°C. Политерму проводимости во влажной атмосфере можно условно разделить на три области. Высокотемпературная область отражает в основном процессы переноса без участия протонов, то есть проводимость в этой части обусловлена переносом электронных дырок и ионов кислорода. В среднетемпературной области, согласно результатам термогравиметрии, происходит гидратация, поэтому с понижением температуры начинает нарастать вклад протонного переноса. На низкотемпературном участке концентрации

протонов достигает значимых значений, и можно считать, что в данной области доминирует протонный перенос.

На рис. 15б представлены политермы проводимости твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$ во влажной атмосфере. Вид зависимостей всех твердых растворов схож и имеет плато в области средних температур образованное благодаря существенному росту концентрации протонов, а значит и протонной проводимости.

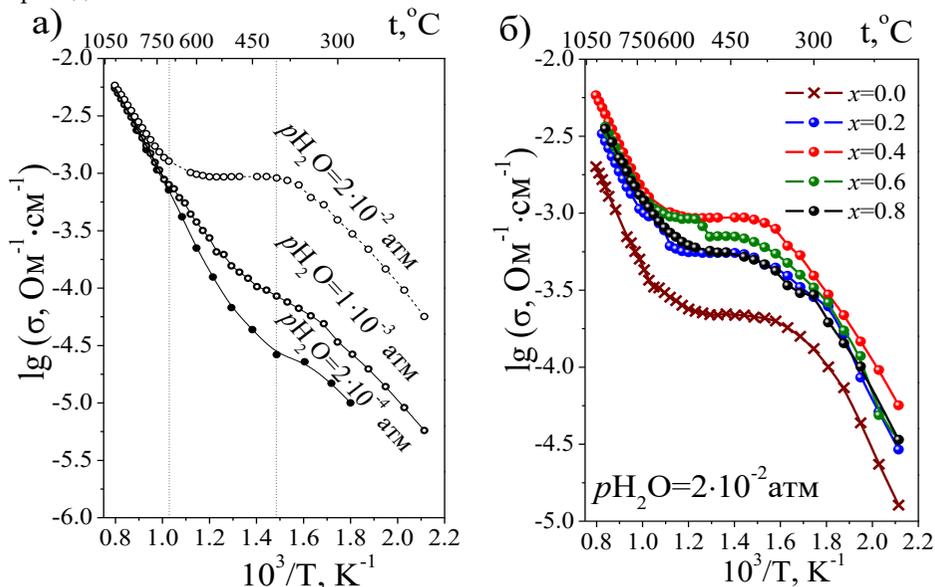


Рис.15. Температурные зависимости общей электропроводности состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.8}\text{F}_{0.4}$ при варьировании влажности (а) и ряда твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$ во влажной атмосфере (б)

С целью разделения общей электропроводности на *парциальные вклады* общая электропроводность была изучена как функция парциального давления кислорода при температурах 400 – 900°C. Данные для состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.8}\text{F}_{0.4}$ в атмосферах различной влажности приведены на рис. 16. В области высоких $p\text{O}_2 > 10^{-3}$ атм проявляется вклад электронной проводимости *p*-типа. В интервале $p\text{O}_2 < 10^{-3}$ атм наблюдается область электролитической проводимости. При допировании фтором для исследуемых твердых растворов сохранились основные закономерности, характерные для недопированного $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (рис.16а).

Сравнение изотерм проводимости при различной влажности показывает (рис.16б), что повышение влажности атмосферы приводит как к увеличению проводимости (наиболее значимо в электролитической области), так и к расширению электролитической области, что сопровождается уменьшением

положительного наклона в области высоких pO_2 . Такое поведение объясняется появлением в системе подвижных ионных носителей заряда – протонов (H^+).

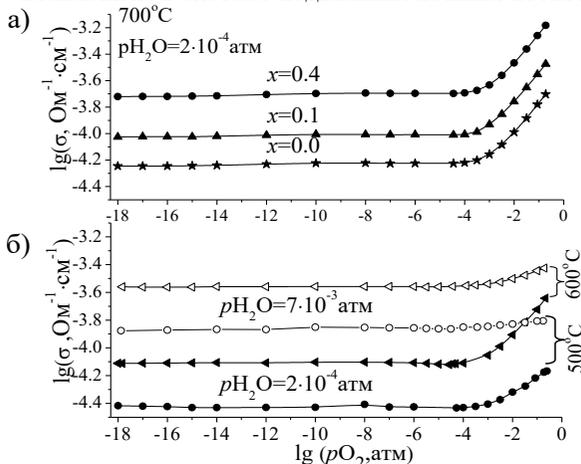


Рис.16. Зависимость общей электропроводности от парциального давления кислорода при температуре 700°C для твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$) в атмосфере сухого воздуха (а); для состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.8}\text{F}_{0.4}$ при разных pH_2O (б).

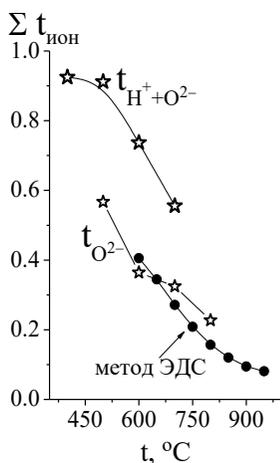


Рис.17. Температурная зависимость суммарных ионных чисел переноса во влажной атмосфере для состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.8}\text{F}_{0.4}$

Рассчитанные числа переноса увеличиваются с уменьшением температуры (рис. 17). При температуре ниже 700°C для образца характерен преимущественно ионный транспорт. Числа переноса во влажной атмосфере выше, чем в сухой, вследствие появления вклада протонного типа проводимости, однако при увеличении температуры они снижаются, так как концентрация протонов в структуре уменьшается.

На рис. 18 представлены концентрационные зависимости проводимостей для двух температурных областей: при высоких температурах, когда протонный вклад пренебрежимо мал (рис. 18а), и при низких температурах во влажном воздухе, когда протонный транспорт является доминирующим (рис. 18б). Обе зависимости имеют максимум в области концентраций $x = 0.3 - 0.6$. Поскольку при допировании снижается концентрация как вакансий кислорода, так и протонов, увеличение проводимости обусловлено ростом подвижности носителей заряда. При высоких добавках допанта ($x > 0.6$) концентрационный фактор начинает преобладать.

Повышение подвижности ионов кислорода при введении небольших количеств ионов F^- в анионную подрешетку является результатом дополнительных эффектов отталкивания ионов различной природы в анионной подрешетке (полианионный эффект). Появление фрагментов F–M–O приводит к перераспределению электронной плотности, и связь M–O становится более ковалентной. Протон, связанный с таким ионом кислорода, становится более

"кислым", т.е. более подвижным. Увеличение подвижности кислорода и протонов (и, следовательно, их проводимостей) сопровождается уменьшением энергии активации, рис. 18б демонстрирует эту взаимосвязь.

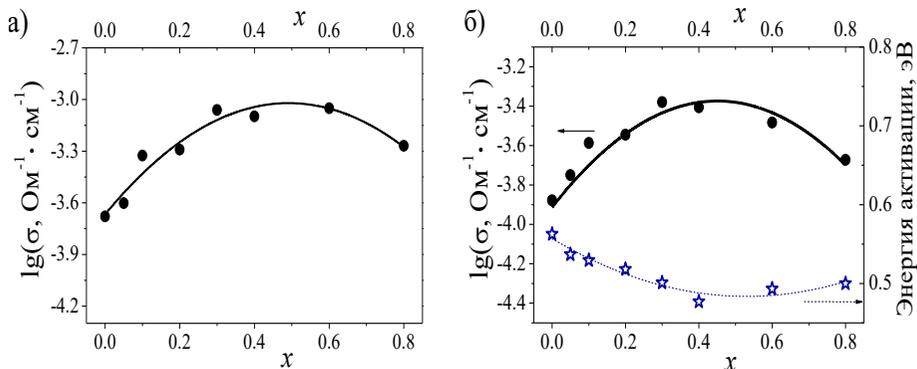


Рис.18. Концентрационная зависимость общей проводимости твердых растворов $Va_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5x}F_x$ ($0.0 \leq x \leq 0.8$) (а) при температуре 700°C в сухой атмосфере и (б) при 300°C во влажной атмосфере совместно с энергией активации в низкотемпературной области ($T < 400^\circ\text{C}$)

В пятой главе представлены физико-химические свойства оксифторида $Va_4Ca_2Nb_2O_{10}F_2$.

Впервые синтезирована фаза $Va_4Ca_2Nb_2O_{10}F_2$ с полностью комплектной анионной подрешеткой, которая характеризуется кубической структурой двойного перовскита с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ и параметром решетки $a = 8.444(6) \text{ \AA}$. Пример обработки рентгенограммы с помощью пакета программ Fullprof приведен на рис. 19.

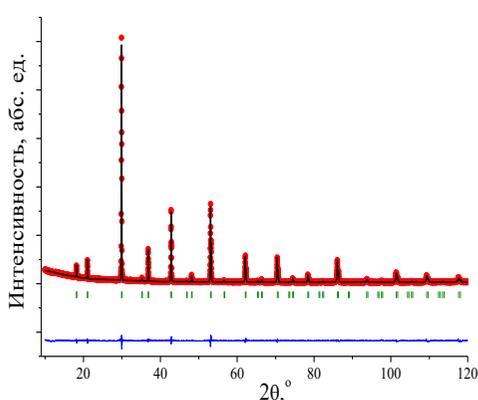


Рис.19. Дифрактограмма образца $Va_4Ca_2Nb_2O_{10}F_2$

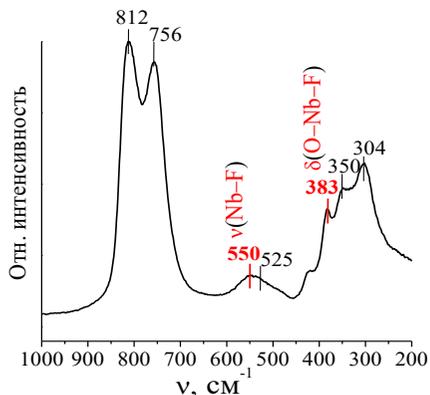


Рис.20. КР-спектр $Va_4Ca_2Nb_2O_{10}F_2$ (выделены моды, относящиеся к колебаниям связи Nb-F в полиэдрах $[\text{NbO}_n\text{F}_m]$)

Локальная структура изучена методом КР-спектроскопии, на спектрах (рис. 20), можно выделить линии, соответствующие как колебаниям Nb–O, так и

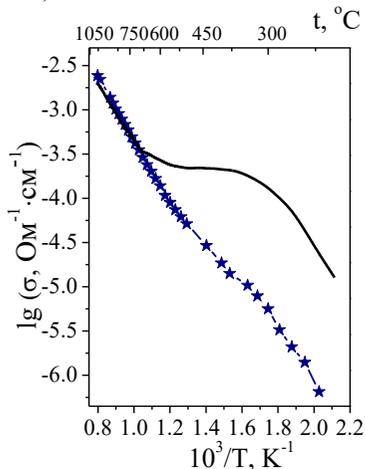


Рис.21. Температурные зависимости общей электропроводности $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (линия) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}\text{F}_2$ во влажной атмосфере

Nb–F связей. Таким образом, структура оксифторида $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}\text{F}_2$ содержит полиэдры со смешанным окружением типа $[\text{NbO}_n\text{F}_m]$.

На рис. 21 представлено сравнение политерма проводимости оксифторида $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}\text{F}_2$ и сложного оксида $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$. В высокотемпературной области значения электропроводности данных составов близки. Энергия активации высокотемпературного участка для $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}\text{F}_2$ равна 0.72 эВ. В низкотемпературной области ($T < 700^\circ\text{C}$), где сложный оксид $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ начинает реагировать на присутствие в атмосфере паров воды, политерма проводимости

оксифторида практически не изменяется. Поэтому можно сделать вывод, что фаза $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}\text{F}_2$ не чувствительна к парам воды и, следовательно, не способна проявлять протонную проводимость. Различие в поведении фаз обусловлено комплектностью анионной подрешетки оксифторида.

В шестой главе представлены данные по исследованию химической стабильности твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2O_{11-0.5x}}\text{F}_x$.

Твердые растворы $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2O_{11-0.5x}}\text{F}_x$ не подвергаются гидролизному разложению в присутствии паров воды: происходит преобразование структуры – появляются моноклинные искажения, что характерно для недопированного $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$.

Допирование неметаллами (фтором и фосфором) существенно повышает химическую устойчивость полученных сложных оксидов к углекислому газу. Данные рентгеновского анализа образцов, предварительно обработанных в углекислом газе ($p\text{CO}_2 = 1$ атм), представлены на рис. 22. Недопированный $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ при выдержке в углекислом газе подвергается значительному разложению, были идентифицированы примеси: карбонат кальция CaCO_3 (~10%) и фаза состава $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$. Для допированных образцов примесь CaCO_3 зафиксирована в следовых количествах после выдержки 10 часов, других примесных фаз обнаружено не было.

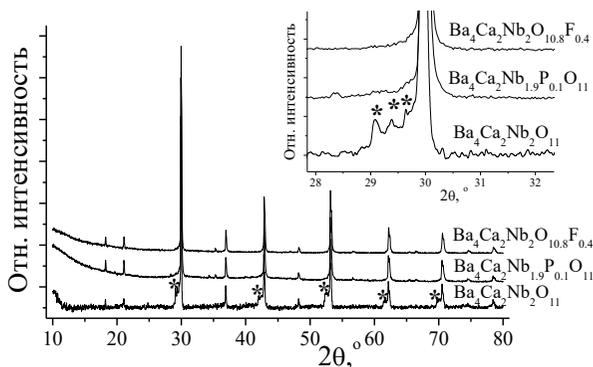


Рис.22. Дифрактограммы образцов, обработанных в токе углекислого газа (* обозначена примесная фаза). Температура обработки 500°C, время выдержки – 10ч.

В седьмой главе проведено сопоставление полученных данных по проводимости. Протонные проводимости наиболее высокопроводящих твердых растворов $Ba_4Ca_2Nb_{1.9}P_{0.1}O_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}F_{0.4}$ сопоставимы с электропроводностями известных протонных проводников – допированных цератов бария и стронция.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены твердые растворы $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) и $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}F_x$ ($0.0 \leq x \leq 0.8$), характеризующиеся структурой двойного перовскита. Введение в структуру атомов меньших размеров (фтора и фосфора) приводит к снижению параметра решётки.

2. Изучена локальная структура твердых растворов. Доказано присутствие фосфора в структуре в виде тетраэдров $[PO_4]$ и образование полиэдров со смешанным окружением $[NbO_nF]$.

3. Все образцы способны к поглощению воды из газовой фазы. Степень гидратации уменьшается с увеличением содержания допантов, что связано с ростом концентрации тетраэдров $[PO_4]$ или полиэдров ниобия со смешанным окружением $[NbO_nF]$, которые не трансформируются в октаэдры при гидратации.

4. Основной формой кислородно-водородных групп, образующихся в процессе поглощения воды, являются два вида OH^- -групп с разной степенью участия в водородных связях и характеризующихся различной термической стойкостью. С уменьшением степени гидратации (при увеличении концентрации допантов) уменьшается доля OH^- -групп, участвующих в более сильных водородных связях.

5. Проведено комплексное исследование электрических свойств твердых растворов $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}F_x$. В сухой атмосфере ($p_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-4}$ атм) при $p_{O_2} = 0.21$ атм все полученные твердые растворы проявляют смешанный кислородно-дырочный тип проводимости. Во влажной

атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм) при температурах ниже 700°C появляется вклад протонной составляющей проводимости. Концентрация протонных носителей заряда растет с понижением температуры и обуславливает рост ионной составляющей проводимости, и ниже 650°C в фазах доминирует протонный транспорт.

6. Введение малых добавок атомов неметаллической природы (фтора и фосфора) повышает ионную проводимость (кислород-ионную и протонную) сложного оксида. Это обусловлено изменением параметров химической связи М–О и появлением сильно поляризованных атомов кислорода, что способствует увеличению подвижности кислорода и, как следствие, подвижности протонов.

7. Введение как фтора, так и фосфора в матрицу сложного оксида $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ повышает химическую устойчивость керамики к углекислому газу.

8. Впервые получен оксифторид $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}\text{F}_2$, доказана его принадлежность к структурному типу двойного перовскита, аттестованы электрические свойства. Фаза не способна к гидратации и, соответственно, к проявлению протонного переноса.

Список процитированной литературы

1. Taracón, A. Strategies for Lowering Solid Oxide Fuel Cells Operating Temperatures / A. Taracón // *Energies*. – 2009. – V.2. – P.1130-1150.

2. Malavasi, L. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features / L. Malavasi, C.A.J. Fisher, M.S. Islam // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V.39. – P.4370-4387.

3. Animitsa, I. Electrical properties of the fluorine-doped $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ / I. Animitsa, N. Tarasova, Ya. Filinkova // *Solid State Ionics*. – 2012. – V.207. – P.29-37.

4. Hancock, C.A. Oxyanions in perovskites: From superconductors to solid oxide fuel cells / C.A. Hancock, J.M. Porras-Vazquez, P.J. Keenan, P.R. Slater // *Dalton Transactions*. – 2015. – V. 44. – P. 10559-10569.

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

6. Borowski, M. Perovskites: Structure, Properties and Uses / Ed. M. Borowski. – New York: Nova Science Publishers Inc., 2010. – 571 pp.

7. Анимица, И.Е. Протонный транспорт в сложных оксидах / И.Е. Анимица. – Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2014. – 216 с.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов:

1. Белова, К.Г. Электрические свойства и процессы гидратации твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$ / К.Г. Белова, С.А. Баскакова // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2014. – №09 (149). – С.60-64. (0.6 п.л./0.3 п.л.)

2. Белова, К.Г. Проводимость перовскитоподобных твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ / К.Г. Белова, А.В. Обрубова, С.С. Нохрин, И.Е. Анимица //

Научно-технический вестник Поволжья. – 2015. – Т.3. – С.71-73. (0.35 п.л./0.085 п.л.)

3. Белова, К.Г. Гидратация и состояние протонов в двойном перовските $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ / К.Г. Белова, А.В. Обрубова, С.С. Нохрин, И.Е. Анимитца // Альтернативная энергетика и экология. – 2016. – №01-02 (189-190). – С. 37-42. (0.7 п.л./ 0.175 п.л.)

4. Belova, K. The effect of F⁻-doping on the conductivity of proton conductor $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ / K. Belova, S. Baskakova, Chr. Argirusis, I. Animitsa // Electrochimica Acta. – 2016. – V. 193. – P. 63-71. (1.04 п.л./ 0.26 п.л.)

5. Тарасова, Н. А. Локальная структура и термические свойства фторзамещенных перовскитоподобных сложных оксидов / Н. А. Тарасова, И. Е. Анимитца, К. Г. Белова // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2017. – Т. 81. – № 5. – С. 686–690. (0.6 п.л./0.2 п.л.)

6. Belova, K. G. Effect of phosphate doping on electric properties and chemical stability of $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ protonic conductor / K. G. Belova, A. V. Obrubova, I. E. Animitsa // Russian Journal of Electrochemistry. – 2017. – V. 53. – No. 7. – P. 761–768. (0.93 п.л./0.31 п.л.)

Другие публикации:

7. Баскакова, С.А. Высокотемпературные протонные проводники на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_{2x}$: синтез и электрические свойства [Электронный ресурс] / С.А. Баскакова, К.Г. Белова // XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010». – Материалы докладов – Москва, 2013.

8. Белова, К.Г. Оптимизация электрических свойств $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ различными видами допирования / К.Г. Белова // X российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – Сборник материалов. – Москва, 2013. – С.157-158.

9. Баскакова, С.А., Белова К.Г. Анимитца И.Е. Изучение транспортных свойств аниондопированного $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ / С.А. Баскакова, К.Г. Белова, И.Е. Анимитца // XXIII Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Тезисы докладов. – Екатеринбург, 2013. – С.362-363.

10. Плеханов, М.С. Влияние оксоанионного допирования на протонную проводимость двойного перовскита $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ / М.С. Плеханов, А.Ю. Ветлугина, К.Г. Белова [и др.] // XXIII Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Тезисы докладов. – Екатеринбург, 2013. – С.371-372.

11. Баскакова, С.А. Протонная проводимость твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_{2x}$ / С.А. Баскакова, К.Г. Белова, И.Е. Анимитца // XXIV Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Тезисы докладов. – Екатеринбург, 2014. – С.251-252.

12. Василенко, Н.А. Транспортные характеристики $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, полученного раствором методом / Н.А. Василенко, Н.А.Вьюгин, К.Г. Белова [и др.] // XXIV Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Тезисы докладов. – Екатеринбург, 2014. – С.255-256.

13. Обрубова, А.В. Транспортные свойства твердого электролита $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ / А.В. Обрубова, А.А. Фионина, И.А. Анохина [и др.] // XXIV Российская молодежная

научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Тезисы докладов. – Екатеринбург, 2014. – С.283-284.

14. Белова, К.Г. Твердые растворы $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$: влияние фосфорного допирования на стабильность и транспортные свойства / К.Г. Белова, А.В. Обрубова, И.Е. Анимитца // 12-ое Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». – Труды совещания. – Черноголовка, 2014. – С.141-142.

15. Баскакова, С.А. Процессы гидратации и состояния кислородно-водородных групп в гидратированных оксифторидах на основе $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ / С.А. Баскакова, К.Г. Белова, И.Е. Анимитца // Всероссийская научная конференция с международным участием «Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи». – Тезисы докладов. – Иркутск, 2014. – С.23-24.

16. Баскакова, С.А. Влияние температуры и содержания кислорода в газовой фазе на электрические свойства твердых растворов $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-x}F_{2x}$ / С.А. Баскакова, К.Г. Белова // VIII Всероссийская конференция молодых ученых по химии с международным участием «Менделеев-2014». – Тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2014. – С.27-28.

17. Belova, K. Proton transport and hydration process in double perovskite $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$ / K. Belova, A. Obrubova, I. Animitsa // 17th International conference on Solid State Protonic Conductors. – Book of abstracts. – Seoul, Korea, 2014. – P.208.

18. Belova, K. Electrical properties of fluorine doped double perovskite $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5x}F_x$ / K. Belova, S. Baskakova, I. Animitsa // 17th International conference on Solid State Protonic Conductors. – Book of abstracts. – Seoul, Korea, 2014. – P.205.

19. Belova, K. F⁻-doped solid solutions based on $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ (synthesis, structure, electrical properties) / K. Belova, S. Baskakova, N. Tarasova, I. Animitsa // 3rd International Workshop Prospects Protonic Ceramic Fuel Cells. – Book of abstract. – Pessac, France, 2015. – P.123.

20. Animitsa, I. NMR study of proton motion in fluorine-doped complex oxides with perovskite and brownmillerite structures / I. Animitsa, T. Denisova, K. Belova [et al.] // 15th European conference on solid state chemistry. – Book of abstract. – Vienna, Austria, 2015. – P.249.

21. Animitsa, I. The effect of phosphate doping on local structure and ion transport of $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$ / I. Animitsa, K. Belova, A. Obrubova // 15th European conference on solid state chemistry. – Book of abstract. – Vienna, Austria, 2015. – P.250.

22. Белова, К.Г. Анион-допированные среднетемпературные протонные проводники на основе $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ / К.Г. Белова, С.А. Баскакова, И.Е. Анимитца [и др.] // XVIII международный междисциплинарный симпозиум симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». – Труды симпозиума. – Ростов-на Дону, 2015. – С.40-42.

23. Белова, К.Г. Электрические, термические и спектроскопические свойства твердых растворов $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$ / К.Г. Белова, А.В. Обрубова, И.Е. Анимитца [и др.] // XVIII международный междисциплинарный симпозиум симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». – Труды симпозиума. – Ростов-на Дону, 2015. – С.43-46.

24. Belova, K.G. Oxoanions doping influence on the structure and physical properties of solid solutions of $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$ / K.G. Belova, A.V. Obrubova, I.E. Animitsa // III International scientific conference «Chemistry in the Federal Universities». – Proceeding papers. – Ekaterinburg, Russia, 2015. – P.106-109.

25. Баскакова, С.А. Термические и электрические свойства твердых растворов $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-x}F_{2x}$ / С.А. Баскакова, К.Г. Белова, И.Е. Анимитца // XXV Российская молодёжная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Тезисы докладов. – Екатеринбург, 2015. – С.362-363.

26. Обрубова, А.В. Термические свойства и формы протонсодержащих групп твердых растворов $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11} \cdot nH_2O$ / А.В. Обрубова, И.А. Анохина, К.Г. Белова, И.Е. Анимита // XXV Российская молодёжная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Тезисы докладов. – Екатеринбург, 2015. – С.281-282.

27. Baskakova, S.A. Mobility of ionic carriers in oxyfluorides $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}F_{2x}$ / S.A. Baskakova, K.G. Belova, I.E. Animitsa // IX International conference of young scientists on chemistry «Mendeleev – 2015». – Book of abstracts. – Saint Petersburg, Russia, 2015. – P.19.

28. Белова, К.Г. Разделение вкладов проводимости твердых растворов $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$ / К.Г. Белова, А.В. Обрубова, И.Е. Анимита // XXVI Российская молодёжная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Тезисы докладов. – Екатеринбург, 2016. – С.329-330.

29. Animitsa, I. Proton conducting ceramics $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$: hydration process and conductivity / I. Animitsa, K. Belova, A. Obrubova [et al.] // 15th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry. – Book of abstracts. – Orlean, France, 2016. – P.127.

30. Обрубова, А.В. Перовскитоподобный протонный проводник $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$ / А.В. Обрубова, К.Г. Белова, И.Е. Анимита // III международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации». – Тезисы докладов. – Екатеринбург, 2016. – С.389-390.

31. Обрубова, А.В. Транспортные свойства твердых электролитов $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$ / А.В. Обрубова, К.Г. Белова, С.С. Нохрин [и др.] // IX Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы». – Тезисы докладов. – Сыктывкар, 2016. – С.363-365.

32. Белова, К.Г. Модификация транспортных свойств $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ методом оксоанионного допирования / К.Г. Белова, А.В. Обрубова, И.Е. Анимита // III Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики». – Тезисы докладов. – Черноголовка, 2016. – С.228.

33. Обрубова, А.В. Влияние допирования атомами неметаллов на электрические свойства и химическую устойчивость сложного оксида $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ / А.В. Обрубова, К.Г. Белова, И.Е. Анимита // 13-ое Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». – Труды совещания. – Черноголовка, 2016. – С.293.

34. Обрубова, А.В. Влияние фосфорного допирования электрические свойства и химическую стабильность твердых растворов $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$ / А.В. Обрубова, К.Г. Белова, И.Е. Анимита // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Тезисы докладов в 5 томах. – Екатеринбург, 2016. – Т.3. – С.429.