

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОН-ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМАТА ($\text{La}_6\text{WO}_{12}$) И МОЛИБДАТА ЛАНТАНА ($\text{La}_6\text{MoO}_{12}$) ИЗ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ОКСИДОВ

А. В. Шляхтина^{1}, А. Н. Щеголихин², И. В. Колбанев¹,
О. К. Карягина², Л. Г. Щербакова¹*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, *e-mail: annashl@inbox.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

Поступила в редакцию 07.11.2018 г.

Аннотация – Методами РФА и КР-спектроскопии исследованы вольфраматы ($\text{La}_6\text{WO}_{12}$, $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$) и молибдаты ($\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$, $\text{La}_{5.8}\text{Zr}_{0.2}\text{MoO}_{12.1}$) лантана – практически важные материалы для электролитов протонпроводящих твердооксидных топливных элементов и протонпроводящих мембран. Молибдаты и вольфраматы лантана синтезированы с использованием метода механической активации оксидов с последующим отжигом при высоких температурах 1600 и 1650°C. Практически однофазные материалы $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ и $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$ со структурой двойного флюорита были получены при 1650°C в течение 3 ч. После отжига при более низкой температуре (1600°C) материалы номинального состава $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ и $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$ – двухфазные и содержат примесь La_2O_3 (~5%). Ромбоэдрические молибдаты $\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$ и $\text{La}_{5.8}\text{Zr}_{0.2}\text{MoO}_{12.1}$ являются однофазными материалами в температурном интервале 1600–1650°C. Согласно смешанным КР-люминесцентным спектрам, наиболее разупорядоченными с позиции молекулярной структуры являются высокопроводящие вольфраматы лантана ($\text{La}_6\text{WO}_{12}$, $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$), полученные при 1600 и 1650°C.

Ключевые слова: двойной флюорит, ромбоэдрическая структура, протонпроводящие мембраны, топливные элементы, РФА, КР спектроскопия, механическая активация.

HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF PROTON-ELECTRON CONDUCTORS BASED ON LANTHANUM TUNGSTATE $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ AND MOLYBDATE $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ FROM MECHANICALLY ACTIVATED OXIDES

A. V. Shlyakhtina^{1}, A. N. Shchegolikhin², I. V. Kolbanev¹,
O. K. Karyagina², and L. G. Shcherbakova¹*

¹Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, *e-mail: annashl@inbox.ru

²Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received November 07, 2018

Abstract – X-ray diffraction and Raman spectroscopy study of lanthanum tungstates ($\text{La}_6\text{WO}_{12}$, $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$) and molybdates ($\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$, $\text{La}_{5.8}\text{Zr}_{0.2}\text{MoO}_{12.1}$) has been performed taking into account the fact that these ceramic materials are practically important for applying as electrolytes for solid oxide fuel cells (SOFCs) and proton conducting membranes. Lanthanum molybdates and tungstates have been synthesized using a procedure for mechanical activation of oxides followed by annealing at high temperatures, i.e. 1600 and 1650°C. Substantially single-phase materials $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ and $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$ with a double fluorite structure have been obtained at 1650°C within 3 h. The products annealed at a lower temperature (1600°C) with a nominal composition of $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ and $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$ are characterized by two-phase structure and the presence of an admixture of La_2O_3 (~5%). Lanthanum molybdates $\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$ and $\text{La}_{5.8}\text{Zr}_{0.2}\text{MoO}_{12.1}$ synthesized in the temperature range of 1600-1650°C are shown to have rhombohedral single-phase structure. According to mixed Raman-luminescence spectra, the high-conducting lanthanum tungstates ($\text{La}_6\text{WO}_{12}$, $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$) synthesized at 1600 and 1650°C are found to be the most disordered ones from the viewpoint of their molecular structure.

Keywords: double fluorite, rhombohedral structure, proton conducting membranes, fuel cells, XRD, Raman spectroscopy, mechanical activation.

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых материалов с максимально высокой кислород-ионной и протонной проводимостью является важнейшей проблемой современного материаловедения в связи с разработкой новых альтернативных источников электроэнергии, преобразующих химическую энергию в электрическую. Такие материалы с новыми функциональными свойствами могут быть использованы для разнообразных электрохимических приложений, в том числе обеспечивающих химическую и экологическую безопасность, например, как высокотемпературные твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), мембраны для выделения кислорода, водорода, газовые сенсоры и другие.

В последнее время среди неперовскитных протонпроводящих материалов основное внимание было привлечено к твердым растворам на основе вольфрамата лантана $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ ($x = 0-0,8$), поскольку величина их протонной проводимости – высокая и составляет $1,5 \cdot 10^{-3}$ Ом/см при 600°C во влажном воздухе [1–7].

Следует отметить, однако, что существует проблема определения точной структуры этих твердых растворов и проблема синтеза однофазных материалов на основе $\text{La}_6\text{WO}_{12}$. В картотеке ICDD имеются данные (ICDD PDF-2 16-0391) из наиболее ранней работы [8], где соединение $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ представлено как разупорядоченный пироклор или двойной флюорит с параметром $a = 11.18 \text{ \AA}$. В 1972 г. авторы исследования [9] подтвердили результаты [8], проиндицировав дифрактограмму $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ в f.c.c. ячейку с параметром $a = 5.591 \text{ \AA}$, за исключением 2-х слабых отражений (200) и (422). Фазовая диаграмма наиболее полно исследована впервые в [10–12]. Изучение системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ проводили в температурном интервале $1400\text{-}2800^\circ\text{C}$ с использованием солнечной печи (точность $\pm 30^\circ$) путем закалки расплавленных оксидов (т.н. построение фазовой диаграммы «сверху»). Наиболее интересные сегодня с точки зрения проводимости составы были синтезированы также с использованием твердофазной реакции с отжигом при 1400°C в течение 7 дней (т.н. построение фазовой диаграммы «снизу»). Детальное исследование с использованием солнечной печи проведено только для температуры 1400°C , и установлено, что при этой температуре состав $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ (25 мол. % WO_3 + 75 мол. % La_2O_3) представляет собой смесь $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ и La_2O_3 , а состав (28,6 мол. % WO_3 + 71,4 мол. % La_2O_3) – является соединением $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$. При температуре выше 1790°C $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ распадается на $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ и $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$.

Таким образом, согласно результатам [10–12], получить двойной флюорит $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ и твердые растворы на его основе при синтезе на воздухе при температурах ниже 1790°C невозможно. Однако в последние годы представлены результаты синтеза твердых растворов на основе вольфрамата лантана при температурах $1500\text{-}1600^\circ\text{C}$ [3], что противоречит ранее полученным данным [10–12].

Мы полагаем, что результаты, полученные с использованием неравновесных методик, к числу которых относится и криохимический метод синтеза [3], не могут быть применены для уточнения традиционных равновесных диаграмм состояния, построенных «снизу» и «сверху» [11, 13, 14],

поскольку при этом могут реализоваться совершенно другие механизмы синтеза одних и тех же соединений. Об этом упомянуто и в [13, 14].

Методы синтеза, основанные на химической (соосаждение, криохимия) или интенсивной механической гомогенизации (механоактивация, механосинтез) исходных компонентов представляются наиболее целесообразными для получения твердых растворов в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$. При этом не требуются длительные многочасовые отжиги. В результате применения химических методов гомогенизации смешение компонентов происходит на атомном уровне, а интенсивное механическое воздействие приводит к достаточно высокой однородности распределения исходных компонентов и их значительной активации (вплоть до формирования рентгеноаморфного состояния из кристаллического). Кроме того, указанные методы формируют, как правило, особое высокодисперсное состояние исходных реакционных смесей. Оба этих фактора, однородность и дисперсность, настолько интенсифицируют процесс последующего синтеза многокомпонентных соединений, что это приводит к значительному снижению температуры, и часто – к изменению механизма их образования. Таким образом, используя неравновесные методы синтеза, можно получать однофазные соединения при более низких температурах, чем при использовании традиционной методики твердофазного синтеза [19].

В работе [3], где использовался криохимический метод синтеза твердых растворов на основе $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ ($\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ ($x = 0\text{--}0,8$; 25–28 мол. % WO_3), твердые растворы на основе вольфрамата лантана, начиная с $\text{La}_{5,3}\text{WO}_{12-\delta}$ (27,4 мол. % WO_3 + 72,6 мол. % La_2O_3) и до $\text{La}_{5,7}\text{WO}_{12-\delta}$ (26 мол. % WO_3 + 74 мол. % La_2O_3), были получены однофазными при 1500°C . Там же показано, что $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ после отжига при 1500°C не является однофазным материалом, а содержит, наряду с основной фазой, примесь La_2O_3 , что согласуется с результатом, полученным ранее при использовании традиционного твердофазного метода [8–14]. Среди однофазных материалов наиболее высокой протонной проводимостью обладали, согласно [3, 16], $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ ($x = 0,4, 0,5$), но, как показали последующие исследования, их протонная проводимость достаточно резко падала при длительной выдержке в атмосфере влажного H_2 при 1100°C , а наиболее устойчивыми оказались $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ ($x = 0,6, 0,7$) [17].

Недавно было проведено исследование протонпроводящих молибдатов $\text{Ln}_{6-x}\text{Zr}_x\text{MoO}_{12+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho}$; $x = 0,2\text{--}0,6$), большинство из которых относится к структурному типу флюорита $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ [18–21]. Однако наиболее высокопроводящим оказался ромбоэдрический ($R\bar{3}$) $\text{La}_{5,8}\text{Zr}_{0,2}\text{MoO}_{12,1}$ с общей проводимостью $2,5 \cdot 10^{-5}$ Ом/см при 500°C во влажном воздухе. При этом следует особо отметить высокую устойчивость $\text{La}_{5,8}\text{Zr}_{0,2}\text{MoO}_{12,1}$ в восстановительных условиях и отсутствие какого-либо зернограничного вклада в проводимость в его импеданс-спектрах в процессе редокс циклирования, как в сухом воздухе или аргоне, так и во влажных средах в температурном интервале $350\text{--}700^\circ\text{C}$ [18–20]. Это – заметное преимущество нового материала перед рекордно проводящими протонными проводниками со структурой перовскита (например, $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$), у которых в результате использования высоких

температур при синтезе керамики вследствие летучести BaO происходит нарушение стехиометрии по барии в объеме зерен и его сегрегация на границах зерен, что на несколько порядков снижает общую проводимость таких образцов [22]. По-видимому, проблема с низкой зернограничной проводимостью существует и для протонпроводящих вольфраматов лантана. Например, в работе [23] при изучении проводимости $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ ($x = 0,4, 0,6, 0,8, 1,0$) со структурой двойного флюорита, сравнение годографов импеданса до и после выдержки во влажной атмосфере показало существенный прирост сопротивления границ зерен при 800°C .

Несомненно, что в области обсуждаемых составов $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ ($x = 0-0,8$), однофазность этих материалов зависит от температуры синтеза [17]. Чем выше температура, тем большее количество La_2O_3 входит в состав, и получить однофазный вольфрамат лантана $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ можно, например, повысив температуру синтеза хотя бы до 1650°C , но при условии использования прекурсоров, полученных такими эффективными методами синтеза как механоактивация, криохимия, соосаждение, которые могут обеспечить синтез соединения при наиболее низкой температуре.

В настоящей работе исследуемые композиции вольфраматов $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ (25 мол. % WO_3 + 75 мол. % La_2O_3), $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{11,25}$ (26,7 мол. % WO_3 + 73,3 мол. % La_2O_3), $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ (25 мол. % MoO_3 + 75 мол. % La_2O_3), а также молибдатов лантана – $\text{La}_{5,5}\text{MoO}_{11,25}$ (26,7 мол. % MoO_3 + 73,3 мол. % La_2O_3), $\text{La}_{5,8}\text{Zr}_{0,2}\text{MoO}_{12,1}$ будут получены с использованием предварительной механической активации оксидов и последующего отжига при высоких температурах 1600 и 1650°C на воздухе. Для полученных таким образом вольфраматов и молибдатов лантана будет проведено исследование структуры соединений и твердых растворов методами РФА и КР спектроскопии, и установлены границы однофазных материалов при температурах $1600-1650^\circ\text{C}$ при их синтезе из механически активированных прекурсоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе мы синтезировали вольфраматы $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{11,25}$ и молибдаты $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$, $\text{La}_{5,5}\text{MoO}_{11,25}$, $\text{La}_{5,8}\text{Zr}_{0,2}\text{MoO}_{12,1}$. Все композиции: $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{11,25}$, $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$, $\text{La}_{5,5}\text{MoO}_{11,25}$ и $\text{La}_{5,8}\text{Zr}_{0,2}\text{MoO}_{12,1}$ были приготовлены с использованием механической активации смеси оксидов соответствующего состава с последующей термообработкой прессованных порошков при высоких температурах.

После предварительной дегидратации оксида лантана La_2O_3 при 1000°C в течение 2 ч, его смешали с остальными оксидами (WO_3 , ZrO_2 , MoO_3) в заданной пропорции и механически активировали в шаровой мельнице SPEX8000 в течение 1 ч. Оксид молибдена MoO_3 предварительно был активирован в высокоэнергетической мельнице конструкции Аронова в течение 4 мин.

Для систем $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ и $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ было показано, что увеличение времени помола не приводит к реакции механосинтеза. Наблюдается помол каждого из оксидов по отдельности. Длительность помола составила 1 ч,

чтобы избежать чрезмерного измельчения оксидов, что, как правило, приводит к трудностям при прессовании таблеток из полученного порошка.

Механически активированные смеси оксидов были спрессованы в таблетки при 914 МПа и синтезированы при 1600°C и 1650°C в течение 3 ч. Время отжига при 1600, 1650°C было выбрано равным 3-м часам, чтобы избежать возможной потери оксидов молибдена и вольфрама при заметном увеличении длительности отжига.

Кроме того, мы спрессовали таблетку из дегидратированного La_2O_3 , который использовался для синтеза всех образцов как прекурсор, и отожгли ее при 1600°C 3 ч. Спеченная при 1600°C в течение 3 ч таблетка La_2O_3 была размолота в порошок и использована в качестве стандарта для определения наличия La_2O_3 в полученных после высокотемпературного отжига керамиках.

После синтеза образцы вольфраматов номинального состава $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$ и молибдатов номинального состава $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$, $\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$, $\text{La}_{5.8}\text{Zr}_{0.2}\text{MoO}_{12.1}$ хранились на воздухе, и по истечении месяца оказалось, что темно-коричневые таблетки состава $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ рассыпались и превратились в светло-желтый порошок. Можно полагать, что La_2O_3 , присутствовавший в этих таблетках в достаточно больших количествах, гидратировался и карбонизировался. Сопоставление данных РФА для La_2O_3 , $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ (сразу после синтеза при 1600°C) и порошка, образовавшегося из этой $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ керамики при хранении на воздухе, позволило пронаблюдать при комнатной температуре динамику процессов гидратации и карбонизации примеси La_2O_3 в синтезированных при высоких температурах молибдатах и вольфраматах и определить, что явилось причиной полного разрушения плотной керамики.

Геометрическая плотность синтезированной керамики сразу после синтеза составила 91,1–98,5% от теоретической. РФА поликристаллических образцов был проведен при комнатной температуре на автоматическом дифрактометре ДРОН-3М (Cu $\text{K}\alpha$ излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 35 кВ, 28 мА) в интервале 2θ 13–65° (шаг сканирования 0.1°).

Спектры комбинационного рассеивания высокотемпературной керамики различного состава были зарегистрированы с помощью спектрометра Perkin-Elmer RamanStation 400, снабженного спектрографом Echelle и 785-нм источником лазерного излучения. Спектры снимали при оптическом разрешении 2 см^{-1} с использованием лазера с мощностью 10 мВт и времени накопления 15–20 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ примесей в вольфраматах и молибдатах лантана, синтезированных при 1600 и 1650°C с использованием механоактивированной смеси оксидов

На первом этапе нашей задачей было исследование наличия в синтезированных с использованием механической активации композициях общей формулы $\text{La}_6\text{MO}_{12}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), $\text{La}_{5.5}\text{MO}_{11.25}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), примеси La_2O_3 и ее гидратированных и карбонизированных форм. Присутствие остаточных количеств оксида лантана может способствовать деградации материалов, предназначенных для эксплуатации во влажных условиях в интервале 600–

800°C. Сравнение дифрактограмм основных образцов $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$ и $\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$ будет проведено с полученными в этой работе после отжига при 1600°C в течение 3 ч оксидом лантана La_2O_3 и молибдатом лантана $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ ((1) после отжига и (2) после распада на воздухе). На рисунке 1 представлены данные для La_2O_3 после отжига при 1600°C (рис. 1, кривая 1); керамики $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ (сразу после отжига при 1600°C) (рис. 1, кривая 2); керамики $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ после ее распада при хранении на воздухе (рис. 1, кривая 3); керамики $\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$ (рис. 1, кривая 4), полученной при 1600°C; а также вольфраматов: $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, синтезированного при 1600°C (рис. 1, кривая 5); $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$, синтезированного при 1600°C (рис. 1, кривая 6); $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, синтезированного при 1650°C (рис. 1, кривая 7); $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$, синтезированного при 1650°C (рис. 1, кривая 8).

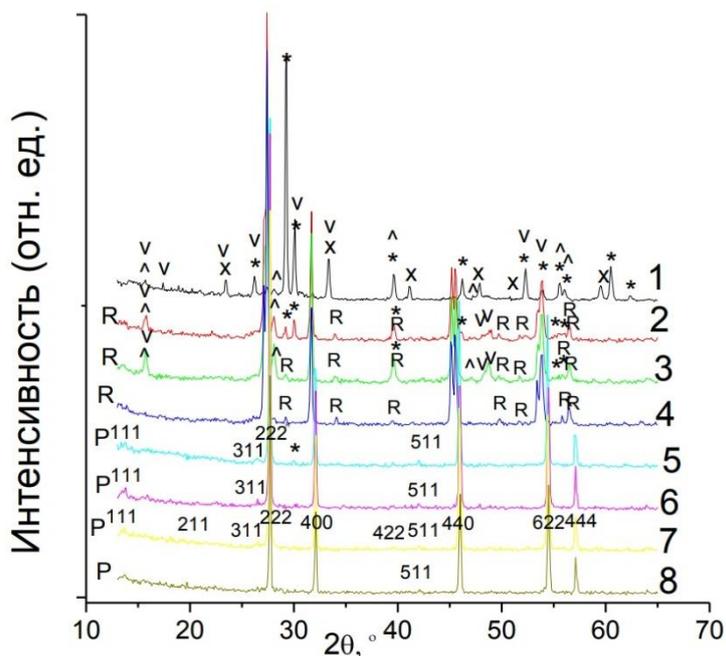


Рис. 1. РФА (1) La_2O_3 керамика (1600°C, 3ч); (2) керамика $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ сразу после отжига при 1600°C; (3) керамика $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ после ее превращения в порошок при хранении на воздухе; (4) $\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$, синтезированный при 1600°C; (5) $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, синтезированный при 1600°C; (6) $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$, синтезированный при 1600°C; (7) $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, синтезированный при 1650°C; (8) $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$, синтезированный при 1650°C. Условные обозначения: * – La_2O_3 (ICDD PDF-2 77-1144), ^ – $\text{La}(\text{OH})_3$ (ICDD PDF-2 83-2034), v – $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ICDD PDF-2 28-512), x – LaCO_3OH (ICDD PDF-2 49-981); R – линии низкой интенсивности, принадлежащие ромбоэдрической фазе. Индексы hkl – в соответствии с [8, 10].

Прежде всего, обратимся к первым трем дифрактограммам, которые отражают динамику изменения интенсивности линий La_2O_3 в керамике $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ и порошке, получившимся из нее после хранения на воздухе (рис. 1, кривые 1-3). На рисунке 1, кривая 1, показана дифрактограмма La_2O_3 , который был спрессован после дегидратации (1000°C, 2 ч) в таблетку и отожжен при 1600°C, 3 ч, вновь размолот в порошок, помещен в бюкс и отснят на

дифрактометре на следующий день. На дифрактограмме (рис. 1, кривая 1) присутствуют не только линии оксида лантана La_2O_3 (ICDD PDF-2 74-144) (*), но также и линии $\text{La}(\text{OH})_3$ (ICDD PDF-2 83-2034) (^), LaCO_3OH (ICDD PDF-2 49-981) (x) и $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ICDD PDF-2 28-512) (v), т.е. продуктов его гидратации и карбонизации. Отметим, что основной дублет La_2O_3 в нашем случае – это максимальная линия 29.275° и вторая по интенсивности линия 30.089° , тогда как по данным ICDD PDF-2 у оксида лантана La_2O_3 (ICDD PDF-2 74-144) наблюдается обратное соотношение интенсивностей основного дублета. Возможно, это связано с тем, что $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ также имеет интенсивную линию 30.089° . Второй по количеству фазой в этой смеси является LaCO_3OH .

Интересная ситуация наблюдалась в керамике $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$, синтезированной при 1600°C (рис. 1, кривая 2). В результате высокотемпературного отжига при 1600°C , 3 ч, из механоактивированной смеси оксидов получился многофазный материал, состоящий из ромбоэдрической ($R\bar{3}$) модификации $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ как основной фазы, и La_2O_3 ~20% (причем наблюдается обычное соотношение интенсивности линий основного дублета, как у La_2O_3 (ICDD PDF-2 74-144)): максимальная линия – 30.089° , вторая по интенсивности – 29.275° ; из остальных линий существенна 39.610° . Кроме того, мы наблюдали заметное увеличение количества $\text{La}(\text{OH})_3$ и $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рост линий 15.767° , 28.136° , трех линий $\sim 47.7\text{--}49^\circ$). Ромбоэдрическая модификация известна для $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ (ICDD PDF-2 34-1220), синтезированного в [24].

После распада керамики номинального состава $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ до порошка при хранении на воздухе (рис. 1, кривая 3) видно, что основной дублет La_2O_3 практически исчез, и от него осталась только очень слабая линия 29.275° . Отметим, что эта линия 29.275° также принадлежит к одной из линий ромбоэдрической фазы [25]. При этом значительно возросло количество гидратированных и карбонизированных форм (заметно усилились линии 15.767° , 28.136° , три линии $\sim 47.7\text{--}49^\circ$).

Напомним, что анализ дифракционных линий (1–3) на рисунке 1 мы проводили с одной только целью – определить, присутствует ли La_2O_3 , а также другие минорные примесные фазы на его основе в вольфраматах $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$ и молибдатах $\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$, $\text{La}_{5.8}\text{Zr}_{0.2}\text{MoO}_{12.1}$, полученных нами при высоких температурах 1600 и 1650°C .

Итак, анализируя дифрактограмму $\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$, синтезированного при 1600°C из механоактивированной смеси оксидов (рис. 1, кривая 4), можно отметить, что La_2O_3 в этом образце отсутствует. Линия 29.275° принадлежит ромбоэдрической фазе на основе $R\bar{3}$ $\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$ [25]. Все остальные сильные линии оксида лантана La_2O_3 , в том числе 30.089° , 46.121° , на дифрактограмме $\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$ отсутствуют.

На дифрактограммах вольфраматов лантана $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ и $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$, полученных при той же температуре 1600°C (рис. 1, кривые 5, 6), мы видим 2 слабых дополнительных линии около 30.008° . Можно отнести их к одной из линий основного дублета, принадлежащей La_2O_3 . Структура $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ и

$\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$, синтезированных при 1600°C (рис. 1, кривые 5, 6), отличается от структуры ромбоэдрического $\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$ (рис. 1, кривая 4): в ней отсутствует расщепление линий ~ 27.5 , 46 и 54° , и она может быть проиндицирована как двойной флюорит. Образцы отличаются также по цвету: $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ и $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$ имеют светло-бежевую окраску, тогда как ромбоэдрический $\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$ – грязно-желтого цвета.

Таким образом, оба состава $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ (25% WO_3) и $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$ (26,7% WO_3), полученные из механоактивированной смеси оксидов при 1600°C , содержат примесь La_2O_3 до 5%. Основными фазами являются двойные флюориты: $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ с параметром $11.165(5)$ Å и $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$ с параметром $11.158(3)$ Å.

Анализ дифрактограмм $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ и $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$, полученных при наиболее высокой температуре отжига 1650°C (рис. 1, кривые 7, 8), показывает, что $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ не содержит La_2O_3 , а на дифрактограмме $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$ присутствует в микроколичествах примесь $\sim 2\%$ соединения $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ (линии 27.973 , 28.299 , 28.787 , 29.438 , 30.659 , 30.903°), которое, согласно [13, 14], всегда присутствует как сопутствующая фаза в составах с содержанием $\text{WO}_3 > 26$ мол. %. Состав $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$ (26,7 мол. % $\text{WO}_3 + 73,3$ мол. % La_2O_3) содержит 26,7 мол. % WO_3 , и попадает в область существования этой фазы. Оба образца имеют бежевую окраску, и все их дифракционные линии также могут быть проиндицированы в структурном типе двойного флюорита (таблица 1).

Таблица 1. Характеристика образцов

№ образца	Состав	Условия синтеза	Цвет	Относительная плотность, %	Структура	Параметры ячейки, Å
1	$\text{La}_6\text{WO}_{12}$	воздух, 1600°C , 3 ч	бежевый	78,2	двойной флюорит + следы La_2O_3 (3%)	11.165(5)
2	$\text{La}_6\text{WO}_{12}$	воздух, 1650°C , 3 ч	бежевый	91,2	двойной флюорит	11.164(5)
3	$\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$	воздух, 1600°C , 3 ч	бежевый	98,5	двойной флюорит + следы La_2O_3 (3%)	11.158(3)
4	$\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$	воздух, 1650°C , 3 ч	бежевый	98	двойной флюорит + следы $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$	11.149(4)
5	$\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$	воздух, 1600°C , 3 ч	грязно-желтый	91,1	Ромбоэдрическая фаза	$a = 10.526(7)$ $c = 9.88(1)$
6	$\text{La}_{5.8}\text{Zr}_{0.2}\text{MoO}_{12.1}$	воздух, 1600°C , 3 ч	желтый	92,5	Ромбоэдрическая фаза	$a = 10.479(6)$ $c = 9.813(8)$
7	$\text{La}_{5.8}\text{Zr}_{0.2}\text{MoO}_{12.1}$	воздух, 1650°C , 3 ч	желтый	93	Ромбоэдрическая фаза	-

Рисунок 2 иллюстрирует сходство ромбоэдрических фаз в молибдатах, полученных в настоящей работе. Ромбоэдрические фазы показаны в сравнении с двойным флюоритом - вольфраматом $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$ (рис. 2, кривая 5). На рисунке представлены дифрактограммы La_2O_3 , полученного отжигом при 1600°C (кривая 1); ромбоэдрического $\text{La}_{5.8}\text{Zr}_{0.2}\text{MoO}_{12.1}$, синтезированного при 1600°C (кривая 2); ромбоэдрического $\text{La}_{5.8}\text{Zr}_{0.2}\text{MoO}_{12.1}$, полученного при 1650°C (кривая 3); ромбоэдрического $\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$, синтезированного при 1600°C (кривая 4), и для сравнения – кубического двойного флюорита $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$ (1650°C , 3 ч) (кривая 5). По нашему мнению, в молибдатах и вольфраматах, приведенных на рис. 2, оксид лантана La_2O_3 в качестве примеси отсутствует. Индексы hkl основных линий ромбоэдрической фазы приведены для ромбоэдрического $\text{La}_{5.8}\text{Zr}_{0.2}\text{MoO}_{12.1}$, синтезированного при 1600°C (рис. 2, кривая 2).

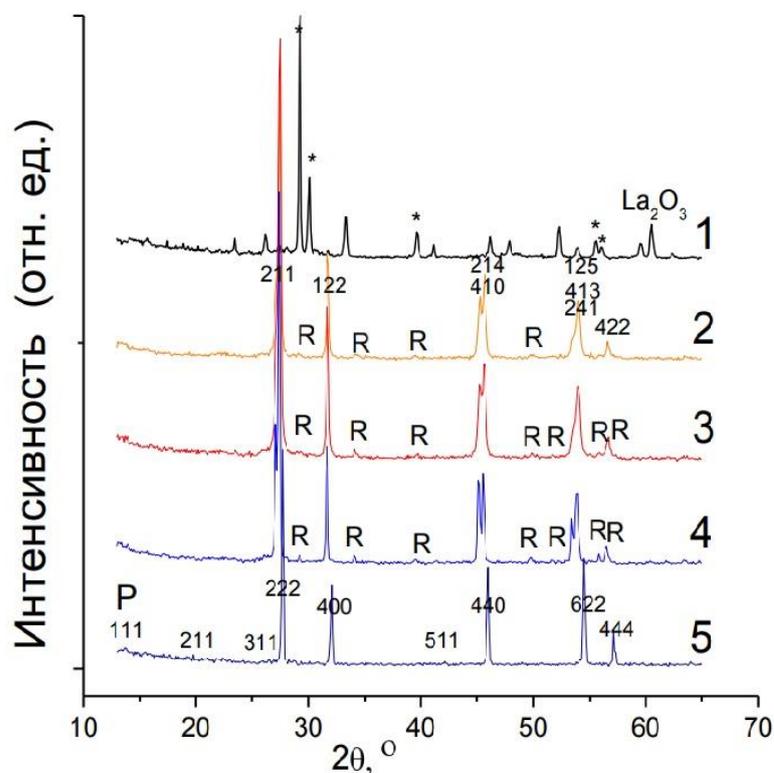


Рис. 2. РФА (1) La_2O_3 (ICDD PDF-2 77-1144) (2) $\text{La}_{5.8}\text{Zr}_{0.2}\text{MoO}_{12.1}$ (1600°C), (3) $\text{La}_{5.8}\text{Zr}_{0.2}\text{MoO}_{12.1}$ (1650°C), (4) $\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$ (1600°C), (5) $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$ (1650°C). Обозначения: R – линии низкой интенсивности, принадлежащие R-фазе, * – La_2O_3 (ICDD PDF-2 77-1144).

Анализ основных фаз в образцах номинального состава $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$, $\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$ в интервале $1600\text{--}1650^\circ\text{C}$

Независимо от температуры отжига, оба образца $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ от 1600 и 1650°C имели светло-бежевую окраску и один и тот же вид дифрактограмм (рис. 1, кривые 5, 7). Параметры рассчитанной элементарной ячейки высокотемпературного и низкотемпературного образца при этом совпали

между собой и составили 11.164(5) и 11.165(5) Å (табл. 1), соответственно, что близко к параметрам, представленным в литературе для твердых растворов такого же состава, 11.177 и 11.179 Å [10, 12]. Как показано ранее, $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ от 1600°C содержал примесь оксида лантана, тогда как на рентгенограмме $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, синтезированного при более высокой температуре 1650°C, мы видим только линии двойного флюорита (рис. 1, кривые 5 и 7). Таким образом, увеличение температуры синтеза на 50 градусов привело к синтезу чистого двойного флюорита $\text{La}_6\text{WO}_{12}$. Полученный результат согласуется с представлением о том, что при более высокой температуре $T \geq 1650^\circ\text{C}$ возрастает возможность получения чистого $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, так как несколько расширяется область гомогенности твердых растворов со структурой двойного флюорита на основе $\text{La}_6\text{WO}_{12}$.

Исследованные нами далее образцы с меньшим содержанием оксида лантана, $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$, после отжига при температурах 1600 и 1650°C также имели бежевую окраску, как и $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ после аналогичной термообработки, и были просчитаны в структурном типе двойного флюорита. Параметры элементарной ячейки составили 11.158(3) и 11.149(4) Å, соответственно (табл. 1).

После отжига при 1600°C молибдат лантана $\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$ имел грязно-желтую окраску, а его структура соответствовала ромбоэдрической фазе на основе ($R\bar{3}$) [25]. Индексирование в ромбоэдрическую ячейку в настоящей работе проведено только по основным линиям, а линии низкой интенсивности (отмечены на рисунках 1, 2, кривая 4, буквами R) при этом не учитывались. Точное описание ромбоэдрической структуры для $\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$ с учетом всех линий представлено в [25].

У синтезированного ранее при 1600°C ромбоэдрического $\text{La}_{5.8}\text{Zr}_{0.2}\text{MoO}_{12.1}$, который обладает преимущественно протонной проводимостью при $T \leq 800^\circ\text{C}$ и парциальном давлении кислорода от 10^{-9} до 10^{-2} атм [21], повышение температуры отжига до 1650°C не привело к изменению цвета образца: он сохранил желтую окраску и структура его осталась прежней. В таблице 1 представлена характеристика всех образцов, синтезированных в настоящей работе.

Обобщая результаты по синтезу вольфраматов лантана различными методами, заключаем, что номинальный состав $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, синтезированного с использованием различных методик (твердофазный синтез, криохимия, механоактивация [3, 14, настоящая работа]) после отжига в интервале температур 1500-1600°C не был однофазным и содержал примесь La_2O_3 . Однофазный материал $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ со структурой двойного флюорита получен только при использовании механоактивированной смеси оксидов с последующим отжигом при более высокой температуре 1650°C. Синтез твердого раствора $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$ при температуре 1650°C впервые проведен в настоящей работе, и получен двойной флюорит $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$ с микропримесью ~2% $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$.

Получить кубический молибдат лантана на основе $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ отжигом механоактивированной смеси оксидов в интервале 1600-1650°C не удалось. В

этом температурном диапазоне молибдаты лантана, как чистый, так и легированный цирконием, сохраняли ромбоэдрической структуру. Однако в [26] при использовании быстрой закалки от высоких температур был получен образец со структурой флюорита $Fm\bar{3}m$ на основе La_6MoO_{12} , тогда как охлаждение с печью приводило образованию ромбоэдрической модификации.

КР-спектры вольфрамов и молибдатов лантана

Для того чтобы подтвердить близость структуры ромбоэдрических фаз в молибдатах $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$ и $La_{5.5}MoO_{11.25}$ и сопоставить с кубическим двойным флюоритом $La_{5.5}WO_{11.25}$, мы исследовали спектры комбинационного рассеивания этих материалов. Спектры КР всех трех образцов представлены на рисунке 3. Видно, что у ромбоэдрических $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$ и $La_{5.5}MoO_{11.25}$, синтезированных при $1600^\circ C$, спектры КР весьма похожи (рис. 3 (А) и (В)), что может служить подтверждением однотипности структуры этих соединений. Однако уточненное положение полос, согласно [27, 28], показывает (см. таблицу 2 и рисунок 3, А, В), что между $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$ и $La_{5.5}MoO_{11.25}$ есть и некоторые структурные различия, связанные, по-видимому, с присутствием Zr в первом из них. Высокотемпературная (от $1650^\circ C$) кубическая модификация $La_{5.5}WO_{11.25}$ дает другой спектр (рис. 3, С), который существенно отличается от спектров ромбоэдрических фаз.

Таблица 2. Отнесение некоторых полос КР спектров для ромбоэдрических $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$, $La_{5.5}MoO_{11.25}$, полученных при $1600^\circ C$, и двойного флюорита $La_{5.5}WO_{11.25}$, полученного при $1650^\circ C$

$La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$ ($T_{\text{син}} = 1600^\circ C$)		$La_{5.5}MoO_{11.25}$ ($T_{\text{син}} = 1600^\circ C$)		$La_{5.5}WO_{11.25}$ ($T_{\text{син}} = 1650^\circ C$)		Отнесение полос модам колебаний
Полоса КР, см ⁻¹	Интенсивность полосы КР, ед. детектора	Полоса КР, см ⁻¹	Интенсивность полосы КР, ед. детектора	Полоса КР, см ⁻¹	Интенсивность полосы КР, ед. детектора	
150.8	4921	154.3	1050	116.6	209	
238.3	4133	203.6	465	194.1	309	
		252.2	1674	245.8	172	
307.5	34640	306.4	6318	282.0	632	v(La-O)
369.8	13731	351.4	3647	371.9	1004	
				411.0	2453	v(La-O)
447.1	28118	446.8	3944	479.4	966	v(La-O)
521.2	3968	498.4	1391	505.0	601	
575.0	8990	578.5	1545	574.2	785	v(La-O)
633.9	2413	629.0	333	600.4	224	
710.4	2668	710.2	311			
		758.5	731			
777.7	475	781.1	717			
		804.3	914	800.0	2882	v(O-W-O)
833.1	966	830.3	1417			v(O-Mo-O)
		856.2	571			

Таким образом, представленные нами спектры КР подтверждают структурное родство ромбоэдрических фаз на основе молибдата лантана.

Следует отметить, что представленный в настоящей работе спектр двойного флюорита $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$ (рис. 3 С) весьма похож на спектры, полученные авторами работы [27] для флюоритоподобного $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$, в которых наиболее интенсивная линия находится при $\sim 800 \text{ см}^{-1}$, а остальные линии при 400 (вторая по интенсивности), 300, 200 см^{-1} имеют меньшую интенсивность. В спектре $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$, полученного в настоящей работе, полос несколько больше, что указывает, скорее всего, на примесь других фаз. Действительно, согласно данным РФА, в этом образце имеется микропримесь второй фазы $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$.

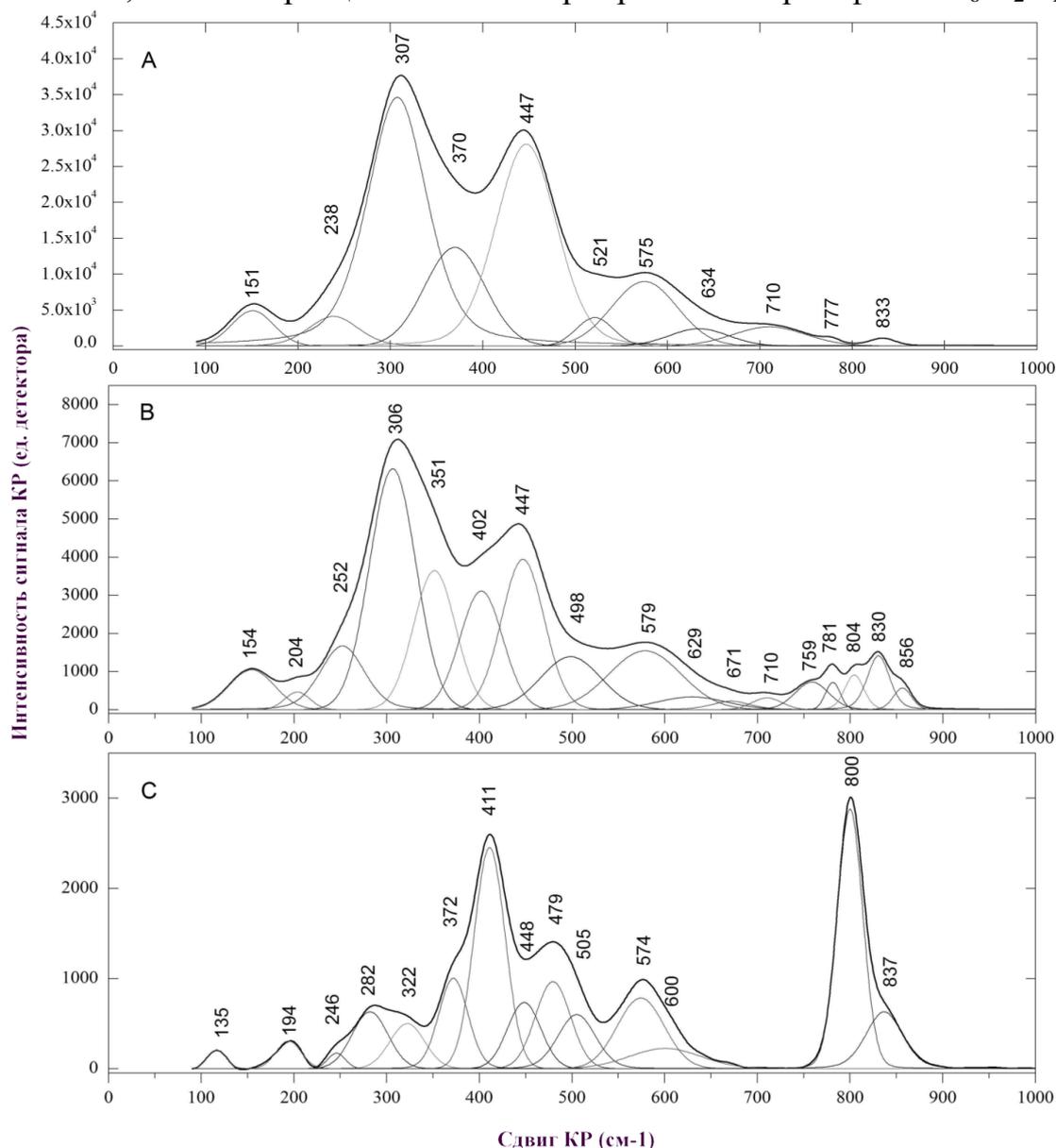


Рис. 3. КР-спектры для ромбоэдрических (А) $\text{La}_{5.8}\text{Zr}_{0.2}\text{MoO}_{12.1}$ (1600°C), (В) $\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$ (1600°C) и двойного флюорита (С) $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$ (1650°C).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что использование метода механической активации оксидов с последующим высокотемпературным отжигом при 1650°C позволило получить практически однофазные двойные флюориты $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$ — известные электрон-протонные проводники. Только ромбоэдрическая модификация молибдата лантана $\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$ получена в

результате отжига в температурном интервале 1600–1650°C. Молибдаты $\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$ и $\text{La}_{5.8}\text{Zr}_{0.2}\text{MoO}_{12.1}$ принадлежат к одному структурному типу на основе $R\bar{3}$ [25], что подтверждается данными РФА и КР-спектроскопии. Согласно данным КР-спектроскопии, молибдат $\text{La}_{5.8}\text{Zr}_{0.2}\text{MoO}_{12.1}$ представляется наиболее упорядоченным с позиций молекулярной структуры. Наиболее разупорядоченными с позиций молекулярной структуры являются двойные флюориты вольфраматы $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$, полученные при 1600 и 1650°C. Отметим, что полученные данные по молекулярной структуре согласуются с исследованием протонной проводимости этих материалов, величина которой увеличивается в той же последовательности, т.е., $\text{La}_{5.8}\text{Zr}_{0.2}\text{MoO}_{12.1} < \text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25} < \text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25} < \text{La}_6\text{WO}_{12}$.

Таким образом, синтез чистых разупорядоченных кубических фаз в системах $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MO}_3$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) достаточно сложен, но, благодаря использованию метода механоактивации исходной смеси оксидов, нам впервые удалось получить однофазный материал $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ при температуре 1650°C на воздухе.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0082-2014-0011 «Нанохимия» (AAAA-A17-117111600093-8).

Спектры КР и люминесценции измерены в ЦКП «Новые материалы и технологии» ИБХФ РАН.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was performed in accordance with Government Task No. 0082-2014-0011, “Nanochemistry”, Government Registration no. AAAA-A17-117111600093-8.

Raman Scattering and Luminescence spectra were measured at Common Use Center “New Materials and Technologies” of the IBCP RAS.

Список литературы:

1. Shimura T., Fujimoto S., Iwahara H. // Solid State Ionics. 2001. V. 143 P. 117.
2. Haugrud R. // Solid State Ionics. 2007. V. 178. P. 555.
3. Magraso A., Fontera C., Marrero-Lopez D., Nunez P. // Dalton Trans. 2009. V. 46. P. 10274.
4. Solis C., Escolastico S., Haugrud R., Serra J.M. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 11124.
5. Seeger J., Ivanova M.E., Meulenberg W.A. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 10375.
6. Escolastico S., Schroeder M., Serra J.M. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 6616.
7. Magraso A., Polfus J.M., Frontera C. et al. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 1762.
8. Chang L.L.Y., Phillips B. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 1792.
9. McCarthy G.J., Fisher R.D., Johnson G.G., Gooden C.E. // National Bureau of Standards Special Publication 364, Solid State Chemistry in Proceedings of the 5th Materials Research Symposium. 1972. P. 397.
10. Yoshimura M., Rouanet A., Sibieude F. // High Temp - High Pressures. 1975. V. 7. P. 227.
11. Yoshimura M., Rouanet A. // Mater. Res. Bull. 1976. V 11. P. 151.
12. Yoshimura M., Sibieude F., Rouanet A., Foex M. // J. Solid State Chem. 1976. V. 16 (3-4). P. 219.

13. *Chambrier M.-H.* Analyse structurale au sein du diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ et exploration des propriétés de conduction ionique. Extended Abstract of Doct. Sci. (Chem.) Dissertation. Maine. 2009.
14. *Chambrier M.-H., Le Bail A., Giovanelli F., Redjaimia A., Florian P., Massiot D., Suard E., Goutenoire F.* // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 147.
15. *Шляхтина А.В.* Синтез сложных оксидов из высокодисперсных реагентов в системах Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O, Ln-Ti-O. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. М.: 1997.
16. *Magraso A.* // *J. Power Sources.* 2013. V. 240. P. 583.
17. *Magraso A., Haugsrud R.* // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. P. 12630.
18. *Savvin S.N., Shlyakhtina A.V., Kolbanev I.V. et al.* // *Solid State Ionics.* 2014. V. 262. P. 713.
19. *Savvin S.N., Shlyakhtina A.V., Borunova A.B. et al.* // *Solid State Ionics.* 2015. V. 271. P. 91.
20. *Shlyakhtina A.V., Savvin S.N., Knotko A.V. et al.* // *Inorganic Materials.* 2016. V. 52. P. 1055.
21. *Shlyakhtina A.V., Savvin S.N., Lyskov N.V. et al.* // *Solid State Ionics.* 2017. V. 302, P. 143.
22. *Yamazaki Y., Hernandez-Sanchez R., Haile S.M.* // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 8158.
23. *Partin G.S., Korona D.V., Neiman A.Ya., Belova K.G.* // *Rus. J. Electrochem.* V. 2015. V. 51. P. 381.
24. *Cros B., Czeskleba-Kerner H.* // *Rev. Chim. Miner.* 1978. V. 15. P. 521.
25. *Savvin S.N., Avdeev M., Kolbanev I.V. et al.* // *Solid State Ionics.* 2018. V. 319. P. 148.
26. *Lopez-Vergara A., Porras-Vazquez J. M., Infantes-Molina A. et al.* // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. P. 6966.
27. *Escolastico S., Solís C., Scherb T., Schumacher G., Serra J. M.* // *J. Membrane Sci.* 2013. V. 444. P. 276.
28. *Dilawar N., Mehrotra S., Varandani D., Kumaraswamy B.W., Haldar S.K.* // *Mat. Charact.* 2008. V.59. P. 462.

References:

1. *Shimura T., Fujimoto S., Iwahara H.* // *Solid State Ionics.* 2001. V. 143 P. 117. doi: 10.1016/S0167-2738(01)00839-6.
2. *Haugsrud R.* // *Solid State Ionics.* 2007. V. 178. P. 555. doi: 10.1016/j.ssi.2007.01.004.
3. *Magraso A., Fontera C., Marrero-Lopez D., Nunez P.* // *Dalton Trans.* 2009. V. 46. P. 10274. doi: 10.1039/B916981B.
4. *Solis C., Escolastico S., Haugsrud R., Serra J.M.* // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P. 11124. doi: 10.1021/jp2015066.
5. *Seeger J., Ivanova M.E., Meulenber W.A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 10375. doi: 10.1021/ic401104m.
6. *Escolastico S., Schroeder M., Serra J.M.* // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2 . P. 6616. doi: 10.1039/C3TA14324D.
7. *Magraso A., Polfus J.M., Frontera C. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2012.V. 22. P. 1762. doi: 10.1039/C2JM14981H.
8. *Chang L.L.Y., Phillips B.* // *Inorg. Chem.* 1964. V. 3. P. 1792.
9. *McCarthy G. J., Fisher R. D., Johnson G. G., Gooden C. E.* // National Bureau of Standards Special Publication 364, Solid State Chemistry in Proceedings of the 5th Materials Research Symposium. 1972. P. 397.
10. *Yoshimura M., Rouanet A., Sibieude F.* // *High Temp - High Pressures.* 1975. V. 7. P. 227.
11. *Yoshimura M., Rouanet A.* // *Mater. Res. Bull.* 1976. V 11. P. 151.
12. *Yoshimura M., Sibieude F., Rouanet A., Foex M.* // *J. Solid State Chem.* 1976. V.16 (3–4). P. 219.

13. *Chambrier M.-H.* Dissertation “Analyse structurale au sein du diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ et exploration des propriétés de conduction ionique” of Doct. Sci. in Chem. Maine: 2009.
14. *Chambrier M.-H., Le Bail A., Giovanelli F.* et al. // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P.147. doi: 10.1021/ic401801u.
15. *Shlyakhtina A.V.* Ph.D. Thesis in Chemistry. M.: 1997 [in Russian].
16. *Magraso A.* // *J. Power Sources.* 2013. V. 240. P. 583. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.04.087.
17. *Magraso A., Haugrud R.* // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. P. 12630. doi: 10.1039/C4TA00546E.
18. *Savvin S.N., Shlyakhtina A.V., Kolbanev I.V.* et al. // *Solid State Ionics.* 2014. V. 262. P. 713. doi: 10.1016/j.ssi.2014.01.031.
19. *Savvin S.N., Shlyakhtina A.V., Borunova A.B.* et al. // *Solid State Ionics.* 2015. V. 271. P. 91. doi: 10.1016/j.ssi.2014.12.003.
20. *Shlyakhtina A.V., Savvin S.N., Knotko A.V.* et al. // *Inorganic Materials.* 2016. V. 52. P. 1055. doi: 10.1134/S0020168516100149.
21. *Shlyakhtina A.V., Savvin S.N., Lyskov N.V.* et al. // *Solid State Ionics.* 2017. V. 302, P. 143. doi: 10.1016/j.ssi.2017.01.020.
22. *Yamazaki Y., Hernandez-Sanchez R., Haile S.M.* // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 8158. doi: 10.1039/C0JM02013C.
23. *Partin G.S., Korona D.V., Neiman A.Ya., Belova K.G.* // *Rus. J. Electrochem.* V. 2015. V. 51. P. 381. doi: 10.1134/S1023193515050092.
24. *Cros B., Czeskleba-Kerner H.* // *Rev. Chim. Miner.* 1978. V. 15. P. 521.
25. *Savvin S.N., Avdeev M., Kolbanev I.V.* et al. // *Solid State Ionics.* 2018. V. 319. P. 148. doi: 10.1016/j.ssi.2018.02.001.
26. *López-Vergara A., Porrás-Vázquez J. M., Infantes-Molina A.* et al. // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. P. 6966. doi: 10.1021/acs.chemmater.7b02481.
27. *Escolastico S., Solís C., Scherb T., Schumacher G., Serra J. M.* // *J. Membrane Sci.* 2013. V. 444. P. 276.
28. *Dilawar N., Mehrotra S., Varandani D., Kumaraswamy B.W., Haldar S.K.* // *Mat. Charact.* 2008. V.59. P. 462.