

ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И СОСТОЯНИЕ КИСЛОРОДО-
ВОДОРОДНЫХ ГРУПП ВО ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ
ПЕРОВСКИТАХ НА ОСНОВЕ $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$

© 2019 г. Н. А. Тарасова^{а,*}, А. О. Галишева^а, И. Е. Анимца^а

^а Уральский федеральный университет им. Первого президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Россия

* e-mail: Natalia.Tarasova@urfu.ru

Поступила в редакцию 03.09.2018 г.

После доработки 14.12.2018 г.

Принята к публикации 17.12.2018 г.

Проведен синтез фторзамещенных перовскитов на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$. Доказана способность исследуемых фаз к гидратации. Установлено, что введение фторид-ионов приводит к уменьшению степени гидратации относительно матричного состава. Показано, что допирование не приводит к изменению типа протонсодержащих частиц и, независимо от степени разупорядочения кислородной подрешетки, во фторзамещенных кислороддефицитных перовскитоподобных фазах на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ единственной формой кислородно-водородных групп являются энергетически неэквивалентные гидроксо-группы.

Ключевые слова: перовскит, анионное гетеровалентное допирование, термогравиметрия, ИК-спектроскопия

DOI: 10.1134/S0044453719070276

Интерес к разработкам твердооксидных топливных элементов ТОТЭ не ослабевает уже в течение длительного времени [1]. Это обусловлено как их высоким КПД, так и возможностью использования различных видов топлива. Кроме того, отсутствие необходимости применения дорогостоящих катализаторов, таких как платина, способствует значительному удешевлению таких устройств. Однако такие недостатки ТОТЭ, как высокие рабочие температуры и разбавление топлива продуктами сгорания, например, вследствие выделения воды в анодной секции, приводят к поиску альтернативных решений.

Так, применение протонпроводящего сложного оксида в качестве материала электролита ТОТЭ имеет ряд неоспоримых достоинств [2–10]: снижение рабочих температур с 900–1000°C до 500–700°C, увеличение КПД за счет 100% использования топлива вследствие выделения воды в катодной секции. Кроме того, достоинствами протонных электролитов являются их более высокие величины электропроводности относительно кислородно-ионных проводников как результат более низких значений энергии активации (~0.5 эВ для протонов относительно ~1 эВ для ионов кислорода) [11].

Важно отметить, что для применения материалов с протонной проводимостью в топливных элементах особенно остро стоит проблема хими-

ческой стабильности сложного оксида к кислотным газам, в частности, к CO_2 . Ранее было установлено, что введение фторид- и хлорид-ионов в анионную подрешетку кислород-дефицитных сложных оксидов позволяет значительно улучшить химическую стабильность к углекислому газу [12, 13]. Поскольку метод анионного допирования оказался весьма перспективным, то представляется важным исследование процессов гидратации, то есть, механизмов появления протонных дефектов, мест локализации протонов, их концентрации для таких галоген-допированных сложных оксидов.

Ранее особенности процессов гидратации анион-допированных протонных проводников с перовскитоподобной структурой были изучены на примере фторзамещенных составов на основе браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, вакансии кислорода в котором упорядочены, и двойного перовскита $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, вакансии кислорода в котором разупорядочены [14]. Поскольку круг таких протон-проводящих систем со смешанным анионным окружением еще остается малочисленным, то вопросы о взаимосвязи между величиной степени гидратации, состоянием кислородно-водородных групп и кристаллохимическими особенностями сложнооксидных систем еще остаются до конца не выясненными.

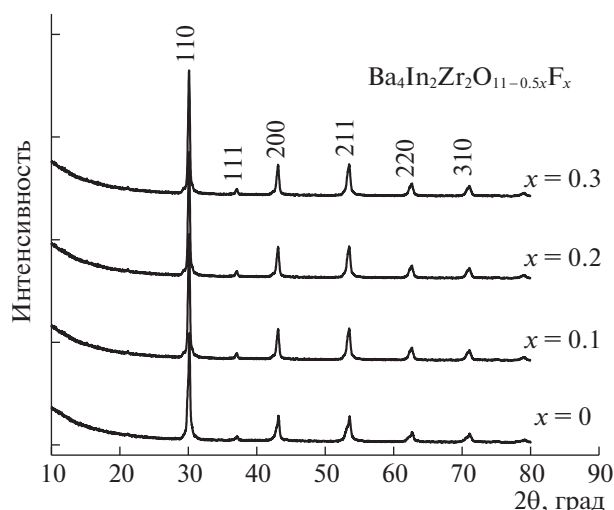


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$).

В настоящей работе было осуществлено анионное гетеровалентное допирование $\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ протонного проводника $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, характеризующегося структурой простого (одинарного перовскита) с $1/12$ вакантных позиций в кислородной подрешетке и их статистическим расположением [15]. Исследовано влияние концентрации фторид-ионов на процессы гидратации и состояние кислородно-водородных групп, а также проведен сравнительный анализ результатов с полученными ранее данными для фторзамещенных составов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5z}\text{F}_z$ [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$ были получены методом твердофазного синтеза из предварительно осушенных BaCO_3 , In_2O_3 , ZrO_2 , BaF_2 . Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры ($800\text{--}1300^\circ\text{C}$) и многократных перетирах в агатовой ступке в среде этилового спирта. Время отжига на каждой стадии составляло 24 ч.

Рентгенографический анализ был выполнен на дифрактометре Bruker Advance D8 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА. Съемка производилась в интервале $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ с шагом 0.05° и экспозицией 1 с на точку. Расчеты параметров решетки проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда с помощью программы FullProf Suite.

Термический анализ проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC в комплекте с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolus (NETZSCH), позволяющем одновременно выполнять термогравиметрические измерения (ТГ),

дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и анализ отходящих газов (масс-спектрометрия МС), в интервале температур $25\text{--}1000^\circ\text{C}$ и скоростью нагрева 10 К/мин . Перед измерениями образцы подвергались термической обработке во влажном воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^{-2}\text{ атм}$) путем медленного охлаждения от 1000 до 200°C со скоростью 1 К/мин с целью получения гидратированных форм образцов. Влажность задавали путем барботирования воздуха при комнатной температуре последовательно через дистиллированную воду и насыщенный раствор бромида калия KBr ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^{-2}\text{ атм}$).

Для идентификации кислородно-водородных групп использовали метод ИК-спектроскопии. Исследования проводили на ИК-фурье-спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне частот от 400 до 4000 см^{-1} методом диффузного отражения с использованием приставки Smart Diffuse Reflectance.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что составы $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$ являются однофазными в интервале $0 \leq x \leq 0.3$ и, как и матричный состав $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, характеризуются структурой одинарного перовскита (пространственная группа $Pm\bar{3}m$). Эволюция рентгенограмм с ростом концентрации допанта представлена на рис. 1. Введение фторид-ионов, обладающих меньшим радиусом относительно ионов кислорода ($r_{\text{F}^-} = 1.33\text{ \AA}$, $r_{\text{O}^{2-}} = 1.40\text{ \AA}$ [16]), обусловило уменьшение параметров и объема элементарной ячейки образцов с ростом концентрации фтора, которые для состава с $x = 0.3$ составили соответственно $a = 4.201(2)\text{ \AA}$, $V = 74.14\text{ \AA}^3$. Значения, полученные для матричного состава ($a = 4.204(3)\text{ \AA}$, $V = 74.30\text{ \AA}^3$), хорошо согласуются с описанными ранее в литературе [15]. Необходимо отметить, что аналогичное уменьшение объема элементарной ячейки с ростом концентрации допанта было зафиксировано ранее для фторзамещенных составов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5z}\text{F}_z$ [14].

Для определения возможности поглощения воды из газовой фазы для предварительно гидратированных образцов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) были проведены термические и МС-исследования. По убыли массы гидратированных составов была определена степень гидратации. Для удобства сравнения данные приведены в пересчете на число молей воды на формульную единицу сложного оксида (рис. 2). Совместно с ТГ-кривыми представлены результаты ДСК и масс-спектрометрии для состава $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.85}\text{F}_{0.3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Основная потеря массы наблюдается в

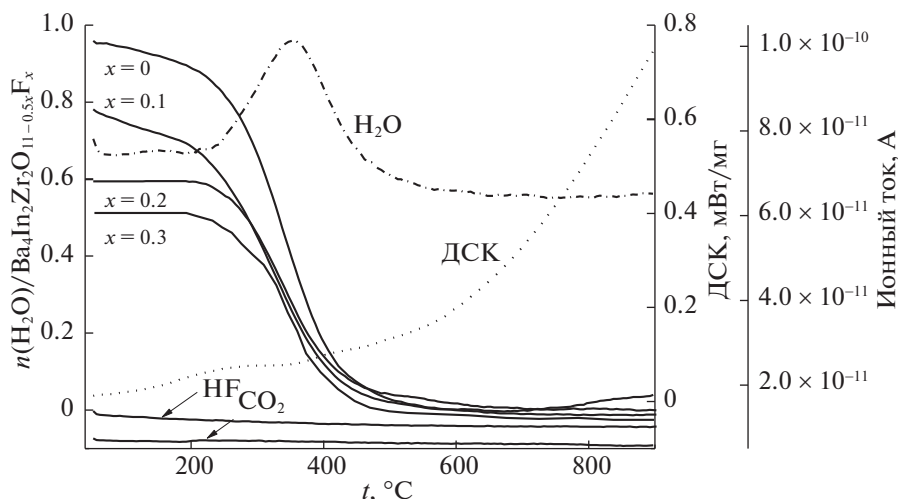
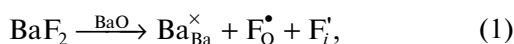


Рис. 2. Данные термогравиметрии (ТГ) для образцов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.3$), а также данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и масс-спектрометрии для образца $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.85}\text{F}_{0.3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

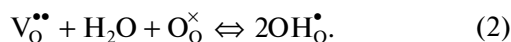
температурном интервале 300–500 °С, что, согласно результатам масс-спектрометрического анализа, обусловлено выходом H_2O . Одновременно на ДСК кривой фиксируется слабо разрешенный эндотермический эффект. Выделения других возможных летучих веществ (CO_2 , HF) не было обнаружено.

То есть, исследуемые в работе фторзамещенные перовскиты $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) способны к поглощению воды из газовой фазы. Однако рост концентрации допанта приводит к снижению степени гидратации от ~0.95 моль для недопированного состава до ~0.50 моль для состава с содержанием допанта $x = 0.3$. Одной из причин снижения степени гидратации является уменьшение концентрации вакансий кислорода в структуре фторзамещенных образцов с ростом содержания допанта:



где $\text{F}_{\text{O}}^{\bullet}$ – атом фтора, находящийся в позиции кислорода, F_i^{\prime} – атом фтора, заполняющий структурную вакансию и выступающий в качестве междоузельного дефекта, расположенного в подрешетке кислорода.

Как известно, для высокотемпературных протонных проводников на основе сложных оксидов, появление во влажной атмосфере протонных дефектов описывается квазихимическим уравнением:



Поэтому, исходя из номинальной концентрации вакансий кислорода, заданной уровнем допирования, можно было бы ожидать степени гидратации 0.95, 0.90 и 0.85 моль для составов

$\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}[\text{V}_{\text{O}}]_{0.95}$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.2}[\text{V}_{\text{O}}]_{0.9}$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.85}\text{F}_{0.3}[\text{V}_{\text{O}}]_{0.85}$ соответственно. Однако экспериментальные значения степени гидратации, как было показано выше, оказываются меньше. Эти различия тем больше, чем больше концентрация фтора.

Как известно, способность сложного оксида к гидратации обеспечивается не только наличием вакансий кислорода, но и способностью полиэдров с пониженным координационным числом (к.ч. < 6) восстанавливать свое координационное окружение (до к.ч. = 6) при участии OH^- -групп. Можно предположить, что появившиеся в структуре в ходе допирования фторсодержащие полиэдры $[\text{InO}_3\text{F}]/[\text{ZrO}_3\text{F}]$ не способны к трансформации в октаэдры при диссоциативном поглощении воды, то есть, не реализуют смешанное окружение с участием OH^- -групп. Эта причина, вероятно, обуславливает снижение степени гидратации.

Для фторзамещенных составов, характеризующихся как структурой браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5-0.5y\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, так и структурой двойного перовскита $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5z}\text{F}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, рост концентрации допанта также приводит к снижению степени гидратации [14], что позволяет утверждать, что данный эффект является общим для исследуемых кислороддефицитных перовскитоподобных фаз и не зависит от степени разупорядочения вакансий кислорода.

Установление форм кислородно-водородных групп было выполнено с помощью метода ИК-спектроскопии (рис. 3). Анализ области деформационных колебаний позволяет говорить о присутствии в данной области (ниже 2000 cm^{-1}) нескольких сигналов, относящихся к колебаниям

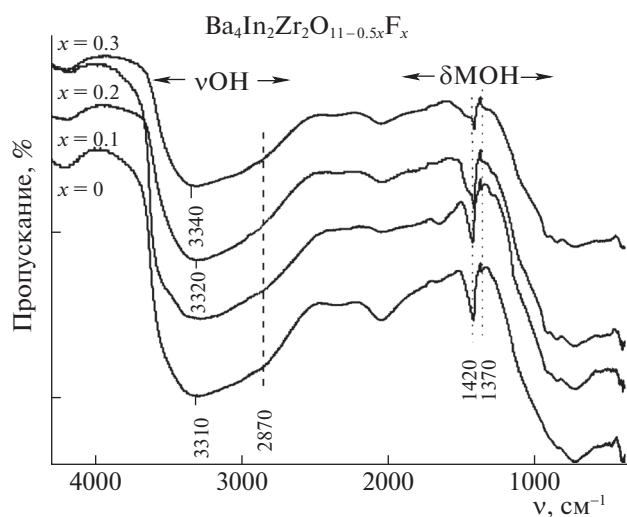


Рис. 3. ИК-спектры гидратированных образцов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$).

кислородно-водородных групп. Близкорасположенные полосы с частотами 1420 и 1370 cm^{-1} принадлежат деформационным колебаниям гидроксо-групп, связанных с атомами металла М–ОН [17, 18]. Сигналов, относящихся к колебаниям молекулярной воды и катионам гидроксония ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ и $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$) зарегистрировано не было. Асимметричный вид широкой полосы в области валентных колебаний 2800–3500 cm^{-1} свидетельствует о наложении нескольких сигналов, то есть, о наличии OH^- -групп с различным кристаллографическим положением, и, соответственно, с разной степенью их участия в водородных связях. Четко прослеживается наличие двух полос. Полоса в области 3310–3340 cm^{-1} соответствует OH^- -группам, вовлеченным в слабые водородные связи. Полоса с меньшей частотой $\sim 2870 \text{ cm}^{-1}$ (низкочастотное плечо главной полосы) указывают на наличие OH^- -групп, участвующих в образовании более сильных водородных связей.

Также с ростом концентрации фторид-ионов наблюдается уменьшение интенсивности полосы в области валентных колебаний, что говорит об уменьшении концентрации OH^- -групп в структуре. Данный факт хорошо коррелирует с результатами ТГ-исследований, показавших уменьшение степени гидратации образцов с ростом концентрации допанта.

Кроме того, можно отметить общую тенденцию (рис. 3) – с ростом концентрации допанта наблюдалось смещение сигнала от OH^- -групп, слабо связанных водородными связями ($\sim 3310 \text{ cm}^{-1}$), в сторону больших частот (~ 3320 – 3340 cm^{-1}), что свидетельствует о дополнительном ослаблении

водородных связей. Этот факт может быть следствием укорочения длин связей М–ОН в полиэдрах, что хорошо коррелирует с уменьшением параметра решетки с ростом концентрации допанта.

Таким образом, гидратированные фторзамещенные образцы $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, как и матричный состав $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11} \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$, содержат энергетически неравноценные OH^- -группы, что подтверждается наличием двух сигналов в области валентных колебаний. Новых форм кислородно-водородных групп при допировании фтором не появлялось.

Аналогичный вид ИК-спектров был зафиксирован ранее для фторзамещенных фаз $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5z}\text{F}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [14], характеризующихся, как и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, статистическим распределением вакансий кислорода. В ИК-спектрах данных фаз в области валентных колебаний также присутствуют две полосы, отвечающие колебаниям энергетически неэквивалентных OH^- -групп.

В то же время, ИК-спектры индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5-0.5y\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [14], вакансии кислорода в котором упорядочены, имеют существенные отличия в области валентных колебаний по сравнению со спектрами для составов с разупорядоченными вакансиями кислорода $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5z}\text{F}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В области высоких частот в спектрах $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5-0.5y\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ появляется третий сигнал, отвечающий колебаниям изолированных OH^- -групп, т.е. OH^- -групп, вовлеченных в слабые водородные связи. Данный факт позволяет сделать вывод о том, что состояние анионной подрешетки кислород-дефицитных перовскитов, а именно, степень разупорядочения вакансий кислорода, оказывает влияние на степень вовлеченности OH^- -групп в водородные связи.

Таким образом, в работе осуществлен синтез фторзамещенных перовскитов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$), рентгенографически подтверждена их однофазность. Установлено, что введение фторид-ионов приводит к уменьшению параметров кристаллической решетки. Доказана способность исследуемых фаз к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы, сопровождающаяся появлением в структуре OH^- -групп, концентрация которых уменьшается с ростом концентрации допанта. Показано, что независимо от степени разупорядочения кислородной подрешетки, во фторзамещенных кислороддефицитных перовскитоподобных фазах на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ единственной формой кислородно-водородных групп являются энергетически неэквивалентные гидроксо-группы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tatsumi Ishihara*. Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells. Fuel Cells and Hydrogen Energy, 2009.
2. *Iwahara H., Asakura Y., Katahira K., Tanaka M.* // Solid State Ionics. 2004. V. 168. P. 299.
3. *Tao S., Irvine J.T.S.* // Advanced Materials. 2006. V. 18. P. 1581.
4. *Fabbri E., Bi L., Pergolesi D., Traversa E.* // Advanced Materials. 2012. V. 24. P. 195.
5. *Colomban Ph., Zaafrani O., Slodczyk A.* // Membranes. 2012. V. 2. P. 493.
6. *Kochetova N., Animitsa I., Medvedev D. et al.* // RSC Advances. 2016. V. 6. P. 73222.
7. *Medvedev D.A., Lyagaeva J.G., Gorbova E.V. et al.* // Progress in Materials Science. 2016. V. 75. P. 38.
8. *Marrony M., Dailly J.* // ECS Transactions. 2017. V. 78. P. 3349.
9. *Dubois A., Ricote S., Braun R.J.* // ECS Transactions. 2017. V. 78. P. 1963.
10. *Shin E., Shin M., Lee H., Park J.-S.* // Ceramics International. 2018. V. 44. P. 8423.
11. *Duan C., Tong, J., Shang M. et al.* // Science. 2015. V. 349. I. 6254. P. 1321.
12. *Wang Y., Wang H., Liu T. et al.* // Electrochem. Commun. 2013. V. 28. P. 87.
13. *Tarasova N., Animitsa I.* // J. Alloys and Compounds. 2018. V. 739. P. 353.
14. *Tarasova N.A., Animitsa I.E., Belova K.G.* // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2017. V. 81. P. 632.
15. *Animitsa I.E., Dogodaeva E.N., Nokhrin S.S. et al.* // Russ. J. Electrochemistry. 2010. V. 46. P. 734.
16. *Shannon R.D.* // Acta Crystallographica. 1976. V. A32. P. 155.
17. *Юхневич Г.В.* Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 205 с.
18. *Карякин А.В., Кривенцова Г.А.* Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 176 с.