

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.6.018.42-16

ГИДРАТАЦИЯ И СОСТОЯНИЕ КИСЛОРОДО-ВОДОРОДНЫХ ГРУПП
В СЛОЖНОМ ОКСИДЕ $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}$ СО СТРУКТУРОЙ
РАДДЛЕСДЕНА–ПОППЕРА

© 2020 г. Н. А. Тарасова^{а,*}, А. О. Галишева^а, И. Е. Анимица^а, Д. В. Корона^а

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

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

Поступила в редакцию 06.05.2019 г.

После доработки 03.06.2019 г.

Принята к публикации 18.06.2019 г.

Синтезированы соединения BaLaInO_4 и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}$, характеризующиеся структурой Раддлесдена–Поппера. Доказана способность исследуемых фаз к гидратации. Показано, что допирование не приводит к изменению типа протонсодержащих частиц, единственная форма кислородно-водородных групп – три типа энергетически неэквивалентных гидроксогрупп. Установлено, что введение ниобия приводит к увеличению степени гидратации относительно недопированного состава за счет увеличения доли изолированных OH^- -групп, размещающихся в солевом блоке.

Ключевые слова: структура Раддлесдена–Поппера, термогравиметрия, ИК-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453720030310

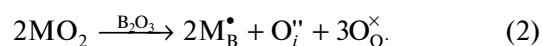
На сегодняшний день исследование и разработка новых керамических материалов с протонной проводимостью является актуальной задачей вследствие их возможного применения в качестве электролита протон-проводящих твердооксидных топливных элементов [1–5]. Наиболее известные протонные проводники – сложные оксиды со структурой перовскита или производной от нее [6]. Однако дальнейшее развитие протон-проводящих материалов предполагает исследование соединений с иным типом структуры.

Недавно появились сведения о проявлении ионного транспорта в соединениях со структурой Раддлесдена–Поппера [7–9]. Соединение BaNdInO_4 было описано как смешанный кислородно-ионный проводник [7–9], допирование Nd- и In-подрешеток которого приводило к росту ионной проводимости [10, 11]. Было показано, что рост кислородно-ионной проводимости в случаях акцепторного допирования подрешетки Nd был обусловлен появлением в структуре вакансий кислорода:



Донорное допирование подрешетки In приводит к образованию межзельного кислорода в сло-

ях Ba/Nd-O , что также обеспечивало рост кислородной проводимости:



Несмотря на то, что процессы транспорта ионов кислорода в системах на основе BaNdInO_4 широко обсуждаются, возможность гидратации и соответственно протонный транспорт в данных фазах не исследован. Тем не менее, о наличии протонного переноса для фаз со структурой Раддлесдена–Поппера ранее сообщалось для оксифторидов $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ и $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_2$ [12], составов $\text{Pr}_{1-x}\text{M}_{1+x}\text{InO}_4$ ($\text{M} = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}; x = 0, 0.1$), характеризующихся структурой K_2NiF_4 [13], а также слоистых перовскитов $\text{Sr}_{1+x}\text{Sm}_{1-x}\text{AlO}_{4-\delta}$ и $\text{Sr}_{1+x}\text{Pr}_{1-x}\text{AlO}_{4-\delta}$ [14]. Ранее нами была показана принципиальная возможность протонного переноса в составах на основе BaLaInO_4 , в которых часть позиций La была замещена атомами Ca [15].

В настоящей работе изучена возможность проведения донорного допирования фазы BaLaInO_4 в подрешетке In на атомы Nb, а также влияние допанта на процессы гидратации и состояние кислородно-водородных групп.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек

Образец	a , Å	b , Å	c , Å	β , град	Объем, Å ³
BaLaInO ₄	12.932(3)	5.906(1)	5.894(2)	90	450.195(8)
BaLaIn _{0,9} Nb _{0,1} O _{4,1}	12.961(8)	5.938(5)	5.878(5)	90	452.709(5)
BaLaInO ₄ · n H ₂ O	12.683(6)	14.708(1)	7.169(9)	92.81(9)	1335(9)
BaLaIn _{0,9} Nb _{0,1} O _{4,1} · n H ₂ O	12.685(1)	14.722(3)	7.181(6)	92.89(8)	1339(4)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы BaLaInO₄ и BaLaIn_{0,9}Nb_{0,1}O_{4,1} получали методом твердофазного синтеза из предварительно осушенных BaCO₃, La₂O₃, In₂O₃, Nb₂O₅. Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры (800–1350°C) и многократных перетираханиях в агатовой ступке в среде этилового спирта. Время отжига на каждой стадии составляло 24 ч.

Рентгенографический анализ выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 в CuK α -излучении при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА. Съемку производили в интервале $2\theta = 20^\circ$ – 80° с шагом 0.05° и экспозицией 1 с на точку. Расчеты параметров решетки проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда с помощью программы FullProf Suite.

Безводные образцы получали путем выдержки вещества при высоких температурах (1300°C) с последующим постепенным охлаждением в атмосфере сухого воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \times 10^{-5}$ атм) и закалкой при 100–150°C. Гидратированные образцы получали путем медленного охлаждения от 1000 до 200°C со скоростью 1 К/мин в атмосфере влажного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^{-2}$ атм).

Парциальное давление паров воды задавали путем барботирования воздуха при комнатной температуре последовательно через реактив АС-КАРИТ, содержащий твердую щелочь (для улавливания CO₂), гранулированный хлорид кальция CaCl₂ и порошок оксида фосфора P₂O₅ ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \times 10^{-5}$ атм); а также через 30%-ный раствор NaOH, дистиллированную воду и насыщенный раствор KBr ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^{-2}$ атм).

Термический анализ предварительно гидратированных образцов проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC в комплекте с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos (NETZSCH), позволяющим одновременно выполнять термогравиметрические измерения (ТГ) и анализ отходящих газов (масс-спектрометрия МС) в интервале температур 25–1000°C и со скоростью нагрева 10 К/мин.

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 образцы BaLaInO₄ и BaLaIn_{0,9}Nb_{0,1}O_{4,1} однофазным и характеризуются орторомбической симметрией (пространственная группа *Pbca*). Значения параметров решетки, полученные для BaLaInO₄, хорошо согласуются с описанными ранее [15]. Введение ниобия в In-подрешетку приводит к изменению объема элементарной ячейки (табл. 1). Объем элементарной ячейки увеличивается, несмотря на уменьшения ионного радиуса металла в катионной подрешетке [16]. Следует отметить, что это увеличение обусловлено увеличением параметров a и b ; параметр c уменьшается при введении допанта. Данное увеличение параметров может быть объяснено введением межзельного кислорода в слои La–O, которое сопровождается расширением межслоевого пространства в плоскости (*aOb*) [17].

Гидратация образцов BaLaInO₄ и BaLaIn_{0,9}Nb_{0,1}O_{4,1} приводила к изменению их симметрии с орторомбической на моноклинную (*P2/m*). Как для безводных, так и для гидратированных образцов введение допанта приводило к увеличению объема элементарной ячейки. Рентгенограммы для безводного BaLaIn_{0,9}Nb_{0,1}O_{4,1} и гидратированного BaLaIn_{0,9}Nb_{0,1}O_{4,1} · n H₂O представлены на рис. 1.

Исследование гидратированных форм исследуемых образцов выполняли с помощью спектроскопических и гравиметрических методов. Анализ форм кислородно-водородных групп проводили методом ИК-спектроскопии (рис. 2). В области деформационных колебаний (ниже 2000 см⁻¹) регистрируется сигнал при 1420 см⁻¹, принадлежащий деформационным колебаниям гид-

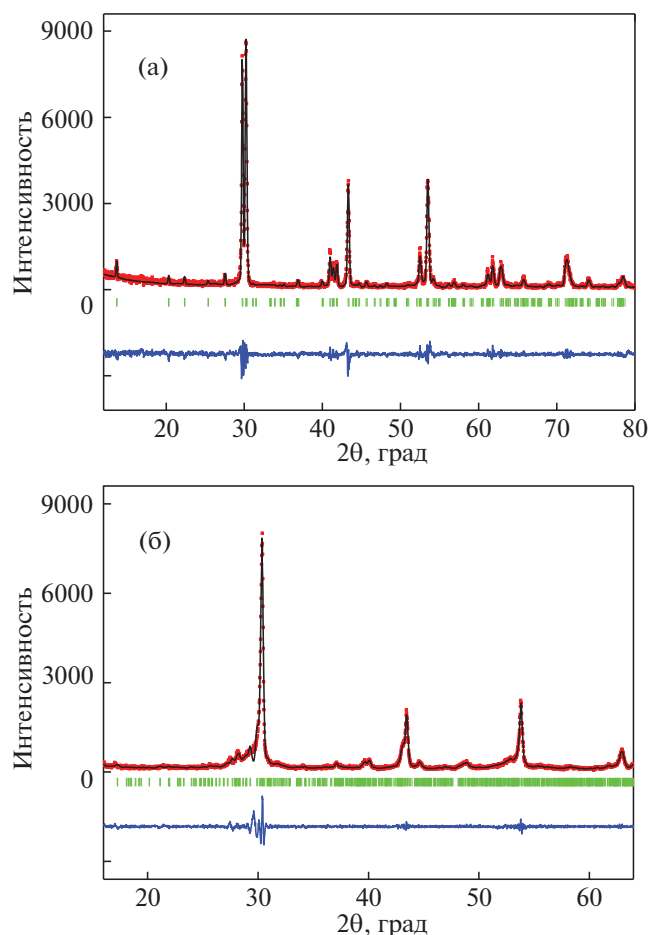


Рис. 1. Рентгенограммы безводного $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}$ (а) и гидратированного $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б) образцов. Показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи).

роксогрупп, связанных с атомами металла $\text{M}-\text{OH}$ [18, 19]. Сигналов, относящихся к колебаниям молекулярной воды и катионам гидроксония (~ 1600 и ~ 1700 cm^{-1}) зарегистрировано не было.

Асимметричный вид широкой полосы в области валентных колебаний $2800\text{--}3600$ cm^{-1} свидетельствует о наложении нескольких сигналов, т.е. о наличии OH^- -групп с различным кристаллографическим положением и соответственно с различной степенью их участия в водородных связях. Четко прослеживается наличие трех полос. Полосы при 2800 , (3200) и 3520 cm^{-1} соответствуют OH^- -группам, вовлеченным в сильные и более слабые водородные связи соответственно. Узкая полоса с большей частотой (~ 3600 cm^{-1}) указывает на наличие изолированных OH^- -групп, т.е. введение ниобия в подрешетку индия приводит к

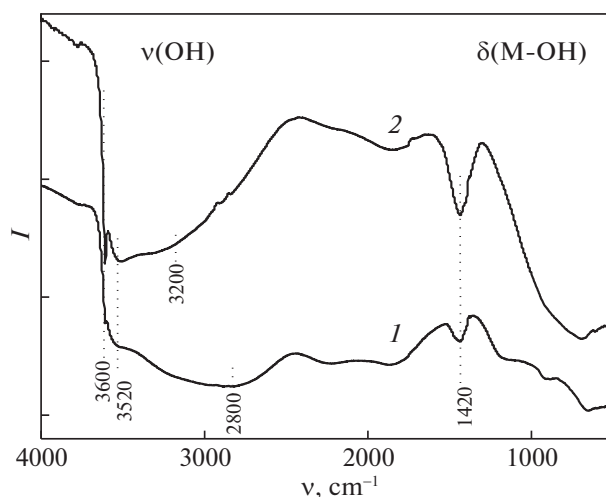
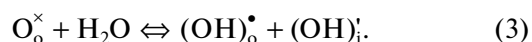


Рис. 2. ИК-спектры гидратированных образцов $\text{BaLaInO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1) и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2).

уменьшению доли OH^- -групп, вовлеченных в сильные водородные связи и увеличению доли изолированных групп.

Появление в структуре гидратированных образцов OH^- -групп с различным кристаллографическим положением может быть описано в рамках квазихимического подхода следующим уравнением:



Локализация протона на атоме кислорода, стоящем в регулярной позиции, приводит к появлению дефекта $(\text{OH})_o^\bullet$, а на кислороде, пришедшем от молекулы воды и занявшем структурную вакансию, — к появлению $(\text{OH})_i^\cdot$. Очевидно, образующийся в ходе донорного допирования межзвездный кислород (уравнение (2)) также может участвовать в процессах диссоциативного поглощения воды, что будет приводить к перераспределению вкладов от различных OH^- -групп и соответственно к смещению полос в ИК-спектрах:



Таким образом, гидратированный Nb-замещенный образец $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, как и недопированный состав $\text{BaLaInO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, содержит энергетически неравноценные OH^- -группы, что подтверждается наличием трех сигналов в области валентных колебаний. Введение допанта приводит к перераспределению вкладов от различных OH^- -групп. Новых форм кислородно-водородных групп при допировании не образуется.

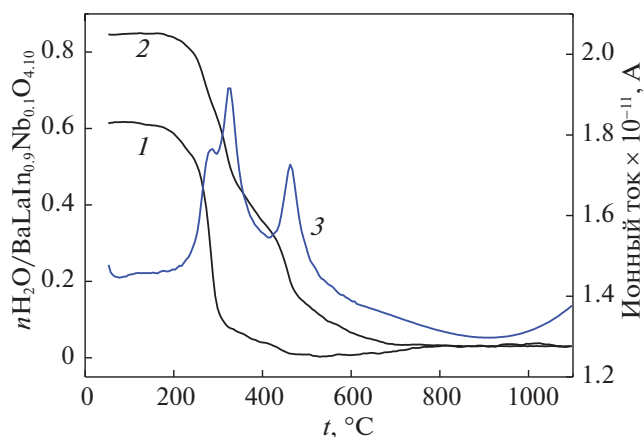


Рис. 3. Данные термогравиметрии (ТГ) для образцов $\text{BaLaInO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1) и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2), а также данные и масс-спектрометрии для образца $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3).

Для определения количества поглощаемой воды из газовой фазы для предварительно гидратированных образцов $\text{BaLaInO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ были проведены термические и масс-спектрометрические 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. 3). Совместно с ТГ-кривыми представлены результаты ДСК и масс-спектрометрии для $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Основная потеря массы наблюдается в температурном интервале 200–700°C, что, согласно результатам масс-спектрометрического анализа, обусловлено выходом H_2O . Выделения других возможных летучих веществ (CO_2 , O_2) не было обнаружено, т.е. исследуемый в работе Nb-замещенный образец $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}$, как и недопированный BaLaInO_4 , способен к поглощению воды из газовой фазы. Очевидно, способность к гидратации данных фаз обусловлена способностью к гидратации блоков La–O. Для блочных структур возможность поглощения паров воды вследствие гидратации солевых блоков, чередующихся с блоками перовскитной матрицы, была описана ранее для состава Ba_2ZrO_4 [20].

Введение допанта приводит к росту степени гидратации (~0.85 моль для $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}$ и ~0.62 моль для BaLaInO_4), что может быть обусловлено увеличением параметров a и b при введении допанта и увеличением межслоевого пространства.

Как для базового, так и для допированного образцов, процесс выделения воды происходит ступенчато, что соответствует трем сигналам на

спектрометрической кривой. Основной сигнал на ТГ-кривых лежит в температурном интервале 200–350°C и включает две плохо разрешившиеся ступени. Данный сигнал соответствует наименее термически стойким OH^- -группам, т.е. группам, вовлеченным в сильные и слабые водородные связи. Как видно, основное различие в ТГ-кривых рассматриваемых в работе соединений проявляется в различии вкладов высокотемпературного эффекта (300–600°C), обусловленного наличием в структуре образцов наиболее термически стойких изолированных OH^- -групп. С ростом степени гидратации (т.е. при введении допанта) вклад высокотемпературного эффекта возрастает, в то время как основной эффект потери массы не претерпевает существенных изменений. Данные результаты хорошо коррелируют с результатами спектроскопических исследований, продемонстрировавшими увеличение доли изолированных OH^- -групп при допировании.

Таким образом, в работе осуществлен синтез соединений BaLaInO_4 и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}$, характеризующихся структурой Раддлестена–Поппера, рентгенографически подтверждена их однофазность. Установлено, что введение ниобия приводит к увеличению объема элементарной ячейки. Доказана способность исследуемых фаз к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы, сопровождающаяся появлением в структуре энергетически неэквивалентных OH^- -групп. Показано, что допирование In-подрешетки не приводит к изменению формы кислородно-водородных групп и обуславливает увеличение степени гидратации за счет увеличения доли изолированных OH^- -групп. Очевидно, такой тип допирования благоприятен с точки зрения реализации протонного переноса.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (проект МК-24.2019.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shim J.H. // Nature Energy. 2018. V. 3. P. 168.
2. Fabbri E., Bi L., Pergolesi D., Traversa E. // Advanced Materials. 2012. V. 24. P. 195.
3. Marrony M., Dailly J. // ECS Transactions. 2017. V. 78. P. 3349.
4. Norby T. // ECS Transactions. 2017. V. 80. P. 23.
5. Colomban Ph., Zaafrani O., Slodczyk A. // Membranes. 2012. V. 2. P. 493.
6. Kochetova N., Animitsa I., Medvedev D., Demin A., Tsiakaras P. // RSC Advances. 2016. V. 6. P. 73222.
7. Fujii K., Shiraiwa M., Esaki Y. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 11985.
8. Yang X., Liu S., Lu F., Xu J., Kuang X. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 6416.
9. Shiraiwa M., Fujii K., Esaki Y., Kim S.J., Lee S., Yashima M. // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. P. F1392.

10. *Ishihara T., Yan Yu., Sakai T., Ida S.* // Solid State Ionics. 2016. V. 288. P. 262.
11. *Yang X., Liu S., Lu F., Xu J., Kuang X.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 6416.
12. *Tarasova N., Animitsa I.* // Solid State Ionics. 2015. V. 275. P. 53.
13. *Li X., Shimada H., Ihara M.* // ECS Transactions. 2013. V. 50. P. 3.
14. *Matsuhira T., Kurahashi Y., Hasegawa K., Ihara M.* // Book of Abs. of 232nd ECS Meeting 2017, 1710.
15. *Корона Д.В., Обрубова А.В., Козлюк А.О., Анимица И.Е.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. С. 1439.
16. *Shannon R.D.* // Acta Crystallographica. 1976. V. A32. P. 155.
17. *Aguadero A., Alonso J.A., Martínez-Lope M.J., Fernández-Díaz M.T., Escudero M.J., Daza L.* // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. P. 3402.
18. *Юхневич Г.В.* Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 205 с.
19. *Карякин А.В., Кривенцова Г.А.* Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 176 с.
20. *Шпанченко Р.В., Антипов Е.В., Ковба Л.М.* // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. С. 599.