

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.6.018.42-16

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ДОПИРОВАНИЯ КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКИ НА ГИДРАТАЦИЮ И СОСТОЯНИЕ КИСЛОРОДО-ВОДОРОДНЫХ ГРУПП В СЛОЖНОМ ОКСИДЕ $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3.95}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$) СО СТРУКТУРОЙ РАДДЛЕСДЕНА–ПОППЕРА

© 2021 г. Н. А. Тарасова^{a,*}, А. О. Галишева^a, И. Е. Анимитца^{a,b,**}

^a Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Россия

^b Российская академия наук, Уральское отделение, Институт высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург, Россия

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

**e-mail: Irina.Animitsa@urfu.ru

Поступила в редакцию 09.07.2020 г.

После доработки 09.07.2020 г.

Принята к публикации 16.09.2020 г.

Проведен синтез соединений BaLaInO_4 и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3.95}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$), характеризующихся структурой Раддлесдена–Поппера. Доказана способность исследуемых фаз к гидратации, при этом единственной формой кислородно-водородных групп являются энергетически неэквивалентные гидроксо-групп. Установлено, что введение магния и цинка приводит к увеличению степени гидратации по сравнению с недопированной фазой и перераспределению вкладов от различных OH^- -групп: увеличивается доля изолированных OH^- -групп и снижается доля OH^- -групп, вовлеченных в сильные водородные связи.

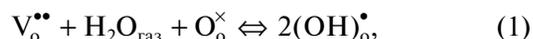
Ключевые слова: структура Раддлесдена–Поппера, термогравиметрия, ИК-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453721050265

Развитие экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики предполагает создание различных электрохимических устройств, в том числе, топливных элементов, для работы которых необходимы являются новые материалы, характеризующиеся комплексом функциональных свойств [1]. Сложные оксиды, обладающие высокими значениями ионной (O^{2-} , H^+) проводимости, могут быть использованы в качестве материала электролита твердооксидных топливных элементов ТОТЭ [2, 3]. При этом использование протонпроводящих сложных оксидов имеет ряд преимуществ, таких как понижение рабочих температур (до 300–500°C) и увеличение эффективности ТОТЭ [4–6].

Большинство известных протонных проводников – это сложные оксиды со структурой перовскита ABO_3 или производной от нее. Возможность возникновения протонных дефектов в этих соединениях обусловлена наличием в их структуре вакансий кислорода $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$, которые могут быть заданы введением акцепторного допанта. В катионную подрешетку сложного оксида, чаще всего состава $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$, вводится элемент с меньшей

степенью окисления, и наличие акцепторной примеси компенсируется появлением вакансий кислорода $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = 1/2[\text{M}'_\text{B}]$. При обработке в атмосфере, содержащей пары воды, в структуре таких соединений формируются протонные дефекты, что обуславливает возникновение протонной проводимости [7]:



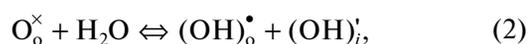
где $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ – вакансия кислорода, O_O^\times – атом кислорода в регулярной позиции, $(\text{OH})_\text{O}^\bullet$ – гидроксо-группа в подрешетке кислорода.

Концентрация OH^- -групп, их состояние (участие в водородных связях, места расположения и т.д.), температурные пределы гидратации определяют поведение протонной проводимости. Поэтому знание этих характеристик представляется важной задачей для выяснения закономерностей формирования протонной проводимости.

Наиболее изученными с точки зрения протонной проводимости являются акцепторно допированные цераты и цирконаты бария [8]. Однако концентрация протонов в их структуре определя-

ется уровнем кислородного дефицита, задаваемого концентрацией допанта, и не превышает 10–15 мол. %. Кроме того, они претерпевают ряд фазовых превращений, что является неблагоприятным фактором с точки зрения совместимости с компонентами топливных элементов. Соответственно, проблема поиска материалов, характеризующихся высокими значениями протонной проводимости, остается актуальной.

Соединения с блочно-слоевой структурой, в том числе, со структурой Раддлсдена–Поппера, являются перспективными с точки зрения возможности реализации в них протонной проводимости. Наличие в структуре таких соединений ($A'A''BO_4$) оксидных слоев $[A, A'-O]$, разделяющих октаэдры $[BO_6]$ перовскитных блоков $[A_{3/4}A'_{1/4}B'O_4]$, предполагает возможность поглощения из газовой фазы больших количеств воды при гидратации:



где $(OH)_o^{\bullet}$ – гидроксо-группа в регулярной позиции кислорода, а $(OH)_i'$ – гидроксо-группа, расположенная в солевых блоках.

До недавнего времени, в аспекте ионного переноса соединения со структурой Раддлсдена–Поппера с изучались только как кислородно-ионные проводники [9–13]. Однако, в течение последних лет была показана возможность протонного переноса в таких соединениях [14, 15], в том числе, в составах на основе $BaLaInO_4$ [16, 17]. Было установлено, что при температурах ниже $500^{\circ}C$ в атмосфере с повышенным содержанием паров воды фазы на основе $BaLaInO_4$ демонстрируют 100% протонный перенос, а допирование катионных подрешеток La и In приводит к росту значений электропроводности на ~1.5 порядка величины. Однако фундаментальные закономерности переноса протонов, в том числе, влияние природы допанта на количество поглощаемой воды и состояние кислородо-водородных для этих систем на настоящий момент еще не установлены.

В настоящей работе изучена возможность проведения акцепторного допирования фазы $BaLaInO_4$ в подрешетке In на атомы Mg и Zn, а также влияние допирования на процессы гидратации и состояние кислородно-водородных групп. Выполнен сравнительный анализ с результатами, полученными ранее при проведении донорного допирования в подрешетке In на атомы Ti, Zr [17] и Nb [18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $BaLaInO_4$, $BaLaIn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3.95}$ и $BaLaIn_{0.9}Zn_{0.1}O_{3.95}$ были получены методом твердофазного синтеза из предварительно осушенных $BaCO_3$, La_2O_3 , In_2O_3 , MgO, ZnO. Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении темпера-

туры ($800^{\circ}C$ – $1350^{\circ}C$) и многократных перетираниях 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 CuK_{α} -излучении при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА. Съемка производилась в интервале $2\theta = 20^{\circ}$ – 80° с шагом $0.05^{\circ}\theta$ и экспозицией 1 с на точку. Расчеты параметров решетки проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда с помощью программы FullProf Suite.

Безводные образцы были получены путем выдержки вещества при высоких температурах ($1300^{\circ}C$) с последующим охлаждением в атмосфере сухого воздуха ($p_{H_2O} = 3.5 \times 10^{-5}$ атм) и закалкой при 100 – $150^{\circ}C$. Гидратированные образцы были получены путем медленного охлаждения от $1000^{\circ}C$ до $200^{\circ}C$ со скоростью 1 К/мин в атмосфере влажного воздуха ($p_{H_2O} = 2 \times 10^{-2}$ атм).

Парциальное давление паров воды задавали циркуляцией воздуха через порошок оксида фосфора P_2O_5 для создания сухой атмосферы ($p_{H_2O} = 3.5 \times 10^{-5}$ атм), а также через насыщенный раствор KBr для создания влажной атмосферы ($p_{H_2O} = 2 \times 10^{-2}$ атм). Для предотвращения карбонизации керамики воздух был предварительно очищен от CO_2 путем циркуляции через реактив АС-КАРИТ, содержащий твердую щелочь, в случае сухой атмосферы, либо через 30% раствор NaOH в случае влажной атмосферы.

Термический анализ предварительно гидратированных образцов проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC в комплекте с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aëolos (NETZSCH), позволяющем одновременно выполнять термогравиметрические измерения (ТГ), и анализ отходящих газов (масс-спектрометрия МС), в интервале температур 25 – $1000^{\circ}C$ и 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 установлено, что образцы $BaLaInO_4$, $BaLaIn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3.95}$ и $BaLaIn_{0.9}Zn_{0.1}O_{3.95}$ являются однофазными и характеризуются ромбической симметрией (пространственная группа $Pbca$). Значения параметров решетки, полученные для $BaLaInO_4$, хорошо согласуются с описанными ранее в литературе [19]. Введение магния и цинка в подрешетку ин-

Таблица 1. Параметры, объем (V), приведенный к перовскитному объему (V_p) и свободный объем (V_f) элементарных ячеек

Образец	a , Å	b , Å	c , Å	V , (Å ³)	V_p , (Å ³)	V_f , (Å ³)
BaLaInO ₄	12.932(3)	5.906(1)	5.894(2)	450.195(8)	112.54(3)	39.41
BaLaIn _{0,9} Mg _{0,1} O _{3,95}	12.931(4)	5.890(7)	5.888(2)	448.533(6)	112.13(0)	39.66
BaLaIn _{0,9} Zn _{0,1} O _{3,95}	12.928(3)	5.891(2)	5.871(3)	447.177(0)	111.87(7)	39.56

дия приводит к изменению объема элементарной ячейки (таблица 1). Значения объема элементарной ячейки допированных образцов близки между собой и ниже значения для недопированного образца, что обусловлено меньшими ионными радиусами металлов-допантов ($r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.72$ Å, $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.74$ Å, $r_{\text{In}^{3+}} = 0.80$ Å [20]) относительно радиуса замещаемого металла.

Гидратация как недопированного, так и допированных образцов приводила к изменению их симметрии с ромбической на моноклинную ($P2/m$), гидролизного разложения фаз не было обнаружено. В качестве примера обработки полученных в работе рентгенографических данных методом полнопрофильного анализа Ритвелда, на рис. 1 приведена рентгенограмма для гидратированного образца BaLaIn_{0,9}Zn_{0,1}O_{3,95} · n H₂O.

Для определения количества поглощаемой воды из газовой фазы для предварительно гидратированных образцов BaLaInO₄ · n H₂O и BaLaIn_{0,9}M_{0,1}O_{3,95} · n H₂O (M = Mg, Zn) были проведены термические и масс-спектрометрические исследования. По убыли массы 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 масс-спектрометрии (МС) для BaLaIn_{0,9}Zn_{0,1}O_{3,95} · n H₂O.

Как для недопированного, так и для допированных образцов основная потеря массы наблюдается в температурном интервале 200–700°C, что, согласно результатам масс-спектрометрического анализа, обусловлено выходом H₂O. Выделения других возможных летучих веществ (CO₂, O₂) не было обнаружено. Значения степени гидратации для допированных образцов близки (~0.78 моль для BaLaIn_{0,9}Zn_{0,1}O_{3,95} и ~0.83 моль для BaLaIn_{0,9}Mg_{0,1}O_{3,95}) и выше, чем значение для недопированного BaLaInO₄ (~0.62 моль).

Поскольку введение акцепторного допанта (Mg²⁺, Zn²⁺) приводит к образованию в структуре вакансий кислорода:



то можно было предположить, что рост степени гидратации при допировании обусловлен взаимодействием вакансий с водой (уравнение 1). Од-

нако, исходя из концентрации вакансий кислорода, заданной уровнем допирования, можно было ожидать увеличение степени гидратации на 0.05 моль воды для допированных образцов BaLaIn_{0,9}M_{0,1}O_{3,95}[V₀]_{0,05} · n H₂O относительно недопированного. Так как наблюдаемое увеличение степени гидратации составляет в среднем ~0.2 моль воды, это позволяет предполагать, что рост степени гидратации при допировании обусловлен иным фактором.

Известно, что способность к гидратации для сложных оксидов определяется не только присутствием в структуре вакансий кислорода, но и наличием достаточного пространства в кристаллической решетке для размещения гидроксо-групп. В качестве критерия оценки данного параметра была выбрана величина свободного объема элементарной ячейки. В работе для всех исследуемых образцов на основе полученных значений объема элементарной ячейки были рассчитаны значения объема псевдокубической ячейки (V_p) $a_p = a/2$, $b_p = b/\sqrt{2}$, $c_p = c/\sqrt{2}$, а также значения свободного объема элементарной ячейки (V_f). Он определялся как разность между общим (приведенным) объемом ячейки и суммой объемов, занимаемых индивидуальными ионами в ячейке, и был рассчитан по следующей формуле:

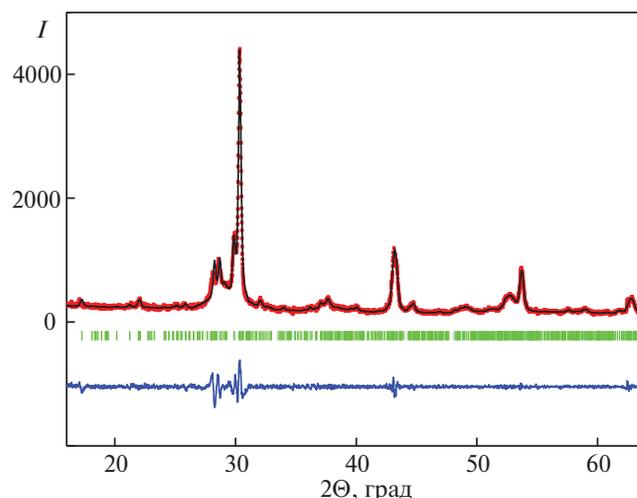


Рис. 1. Рентгенограмма гидратированного образца BaLaIn_{0,9}Zn_{0,1}O_{3,95} · n H₂O; экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи).

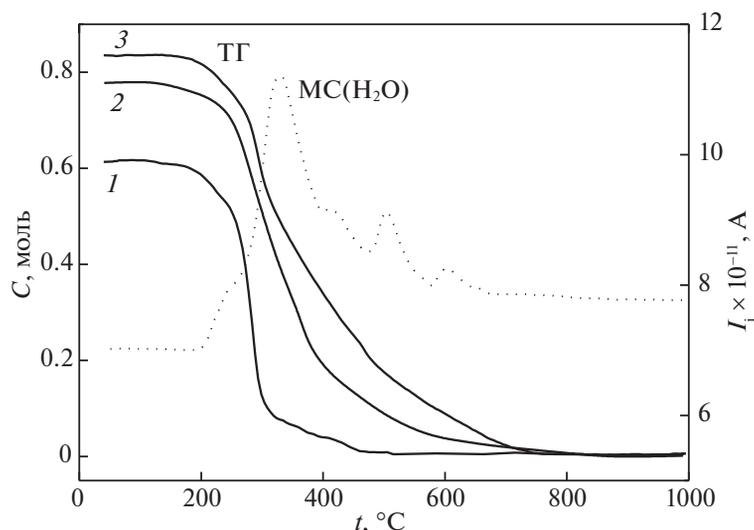


Рис. 2. Данные термогравиметрии (ТГ) для образцов $\text{BaLaInO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2) и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.95} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3), а также данные масс-спектрометрии (МС) для образца $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.95} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, C – водопоглощение, I_i – ионный ток.

$$V_f = V_p - \sum m_i (4/3) \pi r_i^3, \quad (4)$$

где V_p – это объем псевдокубической ячейки, m_i – коэффициент химического состава, r_i – ионный радиус.

Как видно (таблица 1), введение допанта, обладающего меньшим радиусом, приводит к увеличению свободного объема элементарной ячейки, то есть, к увеличению в кристаллической решетке пространства, доступного для размещения гидроксо-групп, что, в итоге, обуславливает рост степени гидратации при допировании.

Возвращаясь к анализу результатов термогравиметрии и масс-спектрометрии, необходимо отметить, что как для недопированного, так и для допированных образцов процесс выделения воды происходит ступенчато. ТГ-кривые представляют суперпозицию слабо разрешившихся ступеней, что подтверждает наличие нескольких сигналов на МС-кривой. Очевидно, это обусловлено наличием в структуре гидратированных образцов энергетически неэквивалентных гидроксо-групп, то есть, гидроксо-групп, вовлеченных в различные по силе водородные связи. Введение допанта приводит к уменьшению вклада низкотемпературного эффекта и росту вклада высокотемпературного эффекта. Иными словами, допирование приводит к перераспределению вкладов OH^- -групп.

Для анализа природы кислородно-водородных групп в работе были получены ИК-спектры гидратированных образцов (рис. 3). Сигнал 1420 см^{-1} , регистрирующийся в области валентных колебаний, отвечает деформационным колебаниям гидроксо-групп, связанных с атомами металла $\text{M}-\text{OH}$ [21, 22]. Отсутствие в данной области (ниже 2000 см^{-1}) сигналов, относящихся к

колебаниям молекулярной воды и катионам гидроксония ($\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$) позволяет говорить о том, что единственной формой существования протона в структуре исследуемых образцов являются OH^- -группы.

Асимметричный вид широкой полосы в области валентных колебаний $2800\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ 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. Полосы 2800 и 3520 см^{-1} соответствуют колебанию OH^- -групп, вовлеченных в сильные и более слабые водородные связи соответственно. Узкая полоса с большей частотой $\sim 3600 \text{ см}^{-1}$ указывает на наличие изолированных OH^- -групп.

Сопоставляя данные ИК-спектроскопии с результатами, полученными методом термогравиметрии, необходимо отметить, что основной сигнал на ТГ-кривых, лежащий в температурном интервале $200\text{--}350^\circ\text{C}$, соответствует выделению наименее термически стойких OH^- -групп, то есть групп, вовлеченных в сильные и слабые водородные связи. Высокотемпературный сигнал на ТГ-кривых ($350\text{--}700^\circ\text{C}$) соответствует потере изолированных OH^- -групп, являющихся наиболее термически стойкими. Величина этой ступени для допированных образцов была значительно больше, по сравнению с недопированной фазой.

Возвращаясь к анализу результатов ИК-спектроскопии, видно, что введение допанта приводит к уменьшению интенсивности сигнала 2800 см^{-1} относительно недопированного образца, то есть, к снижению доли наименее термически стойких, вовлеченных в сильные водородные

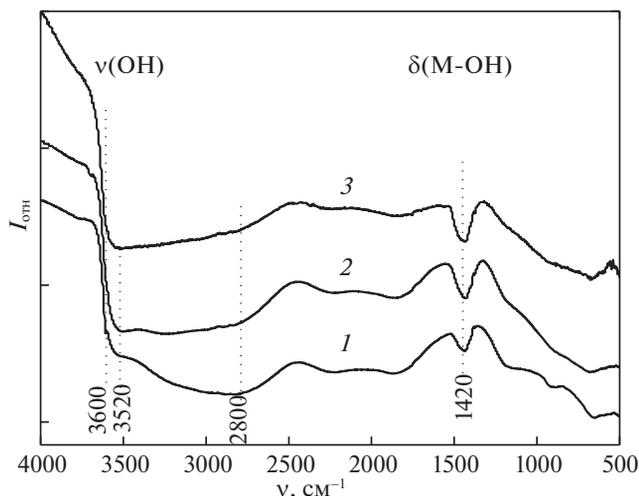


Рис. 3. ИК-спектры гидратированных образцов $\text{BaLaInO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{BaLaIn}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{3,95} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2) и $\text{BaLaIn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3,95} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3); $I_{\text{отн}}$ — относительная интенсивность.

связи OH^- -групп, что хорошо коррелирует с результатами ТГ. Иными словами, введение акцепторного допанта приводит к перераспределению вкладов от различных OH^- -групп. Других форм кислородно-водородных групп при допировании не образуется.

Необходимо отметить, что помимо акцепторного допирования подрешетки индия, осуществленного в данной работе, ранее нами была изучена возможность донорного допирования данной подрешетки. Было установлено, что замещение In^{3+} на Ti^{4+} и Zr^{4+} [17], а также на Nb^{5+} [18], приводит к росту степени гидратации вследствие увеличения в кристаллической решетке пространства, доступного для размещения гидроксо-групп (объема элементарной ячейки), а также к перераспределению вкладов от различных OH^- -групп. Как и для акцепторно-допированных образцов ($\text{BaLaIn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3,95}$ и $\text{BaLaIn}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{3,95}$), для донорно-допированных образцов ($\text{BaLaIn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{4,05}$, $\text{BaLaIn}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_{4,05}$ и $\text{BaLaIn}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{4,10}$) наблюдалось уменьшение доли OH^- -групп, вовлеченных в сильные водородные связи.

Таким образом, в работе осуществлен синтез образцов BaLaInO_4 , $\text{BaLaIn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3,95}$ и $\text{BaLaIn}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{3,95}$, характеризующихся структурой Раддлестена–Поппера, рентгенографически подтверждена их однофазность. Установлено, что введение магния и цинка приводит к уменьшению объема элементарной ячейки, но увеличению свободного объема. Доказана способность исследуемых фаз к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы, при этом, единственной формой кислородо-водородных групп являются энергетически неэквивалентные OH^- -груп-

пы. Показано, что независимо от вида допирования (донорного/акцепторного), увеличение в кристаллической решетке пространства, доступного для размещения гидроксо-групп, приводит росту степени гидратации для допированных образцов относительно BaLaInO_4 , что сопровождается снижением доли OH^- -групп, вовлеченных в сильные водородные связи. Это позволяет говорить о том, что гетеровалентное допирование подрешетки индия позволяет увеличить концентрацию протонов в структуре гидратированных образцов и является благоприятным фактором с точки зрения реализации протонного переноса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Al-Khori K., Bicer Y., Koç M. // J. of Cleaner Production. 2020. V. 245. 118924.
2. Belmonte M. // Advanced Engineering Materials. 2006. V. 8. P. 693.
3. Fabbri E., Bi L., Pergolesi D., Traversa E. // Advanced Materials. 2012. V. 24. P. 195.
4. Marrony M., Dailly J. // ECS Transactions. 2017. V. 78. P. 3349.
5. Shim J.H. // Nature Energy. 2018. V. 3. P. 168.
6. Colomban Ph. // Solid State Ionics. 2019. V. 334. P. 125.
7. Iwahara H. // ISSI Letters. 1992. V. 2. P. 11.
8. Kochetova N., Animitsa I., Medvedev D. et al. // RSC Advances. 2016. V. 6. P. 73222.
9. Fujii K., Shiraiwa M., Esaki Y. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 11985.
10. Yang X., Liu S., Lu F., Xu J., Kuang X. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 6416.
11. Shiraiwa M., Fujii K., Esaki Y. et al. // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. P. F1392.
12. Ishihara T., Yan Yu., Sakai T., Ida S. // Solid State Ionics. 2016. V. 288. P. 262.
13. Yang X., Liu S., Lu F., Xu J., Kuang X. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 6416.
14. Tarasova N., Animitsa I. // Solid State Ionics. 2015. V. 275. P. 53.
15. Li X., Shimada H., Ihara M. // ECS Transactions. 2013. V. 50. P. 3.
16. Tarasova N., Animitsa I., Galisheva A., Korona D. // Materials. 2019. V. 12. 1668.
17. Tarasova N., Animitsa I., Galisheva A., Pryakhina V. // Solid State Sciences. 2020. V. 101. 106121.
18. Tarasova H.A., Галишева А.О., Анимитца И.Е., Корона Д.В. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. С. 590.
19. Titov Yu.A., Belyavina N.M., Markiv V.Ya. // Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine. 1999. V. 10. P. 160.
20. Shannon R.D. Acta Crystallographica. 1976. V. A32. P. 155.
21. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 205 с.
22. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 176 с.