

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.6.018.42-16

ВЛИЯНИЕ СОВМЕСТНОГО ИЗО- И ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО
ДОПИРОВАНИЯ НА ГИДРАТАЦИЮ И СОСТОЯНИЕ КИСЛОРОДО-
ВОДОРОДНЫХ ГРУПП В БЛОЧНО-СЛОЕВЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ



© 2022 г. Н. А. Тарасова^{a,b,*}, А. О. Галишева^{a,b}, И. Е. Анимица^{a,b}, Д. В. Корона^a, Н. В. Лакиза^a

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

^b Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 06.09.2021 г.

После доработки 27.09.2021 г.

Принята к публикации 30.09.2021 г.

Впервые получены сложные оксиды $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{In}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{4-0.5x}$, характеризующиеся блочно-слоевой структурой Раддлесдена–Поппера. Установлено, что образцы способны к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы, единственной формой кислородо-водородных групп являются энергетически неэквивалентные OH^- -группы. Показано, что совместное изо- и гетеровалентное допирование катионных подрешеток BaLaInO_4 позволяет значительно увеличить концентрацию протонов в структуре гидратированных образцов, что может явиться благоприятным фактором при реализации протонного переноса.

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

DOI: 10.31857/S0044453722030232

Экономические и социальные вызовы последнего времени ставят перед учеными приоритетную задачу по созданию новых энергетических ресурсов, в том числе, путем укрепления позиций страны в области водородной энергетики [1, 2]. На сегодняшний день, глобального рынка водорода в привычном понимании этого понятия не существует. Производство водорода осуществляется непосредственно в местах его потребления, в основном, на металлургических, химических, нефте- и газоперерабатывающих объектах. Не развита инфраструктура для его транспортировки. По оценкам мировых консалтинговых компаний, к 2050 году до четверти мирового энергетического рынка будет занимать водород, а его цена будет сравнима с ценой на углеводороды. Это позволяет говорить о высокой перспективности рынка водорода и важности реализации для страны стратегической задачи по его освоению. Немаловажным является и то, что в данном контексте речь идет о “зеленом” водороде, который производится из воды методом электролиза с помощью энергии из возобновляемых источников. Получение такого “зеленого” водорода требует разработки и создания новых высокотехнологичных устройств, которыми могут стать протонно-керамические электролизеры.

Для создания долговечных и высокоэффективных устройств такого типа требуется, в том

числе, поиск и исследование перспективных материалов, обладающих комплексом функциональных свойств. В качестве материала электролита в таких устройствах выступают среднетемпературные протонные проводники. Мировым научным сообществом ведутся активные исследования протон-проводящей керамики, относящейся к различным структурным классам, и рассматриваются возможности ее практического применения [3–9]. При этом крайне важно обеспечение хорошей совместимости материалов различных компонентов электрохимического устройства, таких, как электроды и электролит, между собой.

Сегодня одними из перспективных катодных материалов являются соединения на основе $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, характеризующиеся блочно-слоевой структурой Раддлесдена–Поппера [10]. Фазы с такой структурой демонстрируют довольно высокую гибкость в отношении различных типов замещений и могут адаптировать атомы разной природы в катионных подрешетках. Это позволяет прогнозировать возможность существования соединений с блочно-слоевой структурой, которые будут характеризоваться высокими значениями протонной проводимости и иметь хорошую совместимость с материалами на основе $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

Ранее выполненные нами исследования транспортных свойств соединений на основе BaLaInO_4 позволили подтвердить предположение о возможности реализации протонного переноса в блочно-слоевых структурах [11–14]. Было показано, что такие соединения способны к внедрению рекордных концентраций протонов (до 1.5 моль на формульную единицу вещества) и проявлению практически 100%-го протонного переноса при температурах ниже 400°C . Однако фундаментальные закономерности переноса протонов в блочно-слоевых структурах, в частности, влияние совместного изо- и гетероваalentного допирования в катионной подрешетке на количество поглощаемой воды и состояние кислородо-водородных групп для этих систем на текущий момент еще не установлены.

В настоящей работе впервые изучена возможность проведения одновременного гетероваalentного (акцепторного) $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{La}^{3+}$ и изоваalentного $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{In}^{3+}$ допирования фазы BaLaInO_4 , а также оценено влияние допирования на процессы гидратации и состояние кислородно-водородных групп. Выполнен сравнительный анализ с результатами, полученными ранее при проведении донорного и акцепторного допирования катионных подрешеток.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{In}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{4-0.5x}$ были получены методом твердофазного синтеза из предварительно осушенных BaCO_3 , La_2O_3 , Y_2O_3 , In_2O_3 . Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры (800 – 1300°C) и многократных перетираньях 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 $2\theta = 20^\circ$ – 80° с шагом 0.05° и экспозицией 1 с на точку. Расчеты параметров решетки проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программы FullProf Suite.

Безводные образцы были получены путем выдержки вещества при высоких температурах (1300°C) с последующим 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 были получены 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 циркуляцией воздуха через порошок оксида фосфора P_2O_5 для создания сухой атмосферы ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \times 10^{-5}$ атм.), а также через насыщенный рас-

твор KBr для создания влажной атмосферы ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^{-2}$ атм.). Для предотвращения карбонизации керамики воздух был предварительно очищен от CO_2 путем циркуляции через реактив АСКАРИТ, 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 Aeolos (NETZSCH), позволяющем одновременно выполнять термогравиметрические измерения (ТГ), и анализ отходящих газов (масс-спектрометрия МС), в интервале температур 25 – 1000°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 была определена область гомогенности $0 \leq x \leq 0.15$ твердого раствора $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{In}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{4-0.5x}$. Установлено, что образцы с содержанием допанта x , равным 0.05, 0.10 и 0.15 являются однофазными и кристаллизуются в ромбической симметрии с пространственной группой $Pbca$. Значения параметров решетки, полученные для недопированного образца BaLaInO_4 , хорошо согласуются с имеющимися в литературе [15]. Введение бария и иттрия, характеризующихся большими значениями ионных радиусов по сравнению с лантаном и индием соответственно ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 1.47 \text{ \AA}$, $r_{\text{La}^{3+}} = 1.216 \text{ \AA}$, $r_{\text{In}^{3+}} = 0.80 \text{ \AA}$, $r_{\text{Y}^{3+}} = 0.90 \text{ \AA}$, [16]), закономерно приводит к росту параметров и объема элементарной ячейки (рис. 1). В качестве примера обработки полученных в работе рентгенографических данных методом полнопрофильного анализа Ритвелда, на рис. 2 приведена рентгенограмма для образца $\text{Ba}_{1.05}\text{La}_{0.95}\text{In}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{3.975}$.

Способность исследуемых образцов к гидратации была доказана методами термогравиметрии и масс-спектрометрии. Количество поглощенной воды было определено по убыли массы гидратированных образцов и представлено на рис. 3 в пересчете на число молей воды на формульную единицу сложного оксида. Совместно с ТГ-кривыми показаны результаты масс-спектрометрии (МС) для образца $\text{Ba}_{1.05}\text{La}_{0.95}\text{In}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{3.975} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Потеря массы образцами регистрируется в температурном интервале 200 – 700°C , и, согласно результатам масс-спектрометрического анализа,

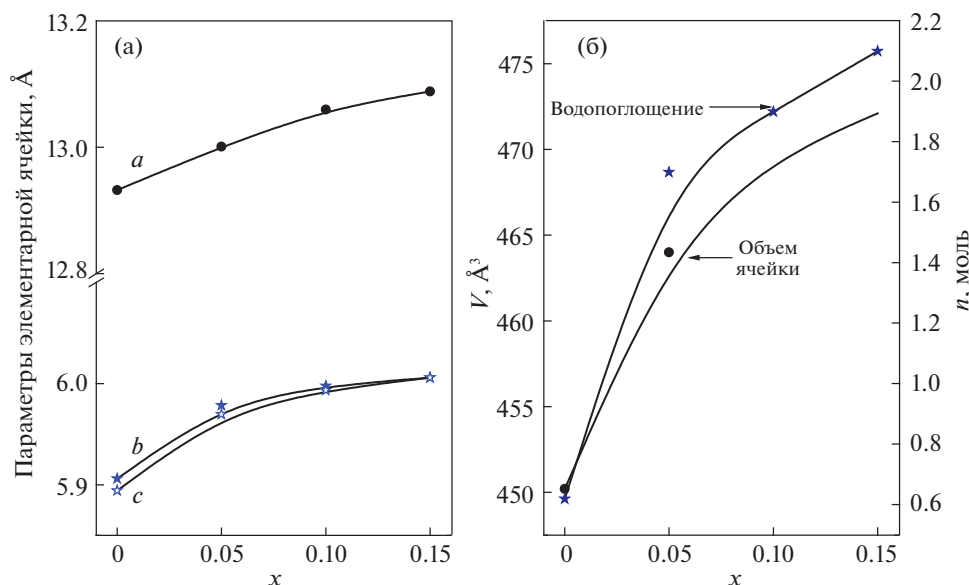


Рис. 1. Зависимости параметров элементарной ячейки (а), а также объема элементарной ячейки и степени гидратации (б) от концентрации допанта для $Ba_{1-x}La_xIn_{0.5}Y_{0.5}O_{4-0.5x}$; n – водопоглощение.

обусловлена выходом воды. Выделения других возможных летучих веществ, таких как углекислый газ и кислород, не было обнаружено. Введение допантов приводит к значимому увеличению (вплоть до ~2.1 моль для образца с $x = 0.15$) степени гидратации по сравнению с недопированным образцом (~0.62 моль).

Поскольку введение акцепторного допанта приводит к появлению вакансий кислорода в структуре допированных образцов:

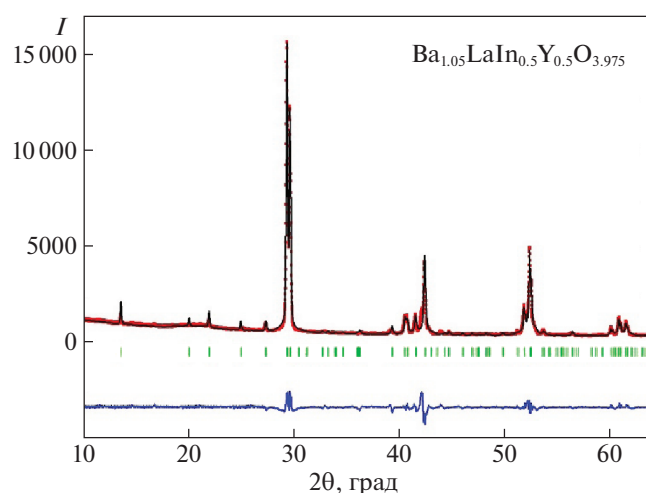
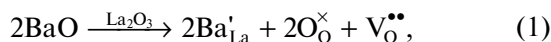
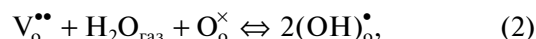
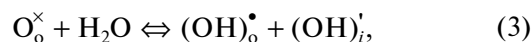


Рис. 2. Рентгенограмма образца $Ba_{1.05}La_{0.95}In_{0.5}Y_{0.5}O_{3.975}$. Показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи), I – интенсивность.

то необходимо учитывать этот факт при оценке величины степени гидратации. Однако, если исходить из предположения о том, что гидратация осуществляется только за счет заполнения молекулами воды вакансий кислорода по диссоциативному механизму:



где $V_o^{\bullet\bullet}$ – вакансия кислорода, O_o^\times – атом кислорода в регулярной позиции, $(OH)_o^\bullet$ – гидроксо-группа в подрешетке кислорода, то следует ожидать реализации степеней гидратации, равных концентрации вакансий кислорода, то есть, не более 0.15 моль на формульную единицу вещества. С учетом значимо больших экспериментально полученных значений степеней гидратации (более, чем на порядок величины), разумно говорить о том, что для исследуемых блочно-слоевых структур локализация протонсодержащих частиц в структуре происходит не только за счет наличия вакансий кислорода, но и посредством их размещения в межслоевом пространстве между слоями октаэдров $[In/YO_6]$:



где $(OH)_o^\bullet$ – гидроксо-группа в регулярной позиции кислорода, а $(OH)_i'$ – гидроксо-группа, расположенная в межслоевом пространстве. В этом случае увеличение межслоевого пространства должно приводить к росту степени гидратации, что и наблюдается для исследуемых образцов (рис. 1б).

Анализируя результаты настоящей работы в сравнении с полученными ранее для допированных (акцепторно и донорно) образцов на основе

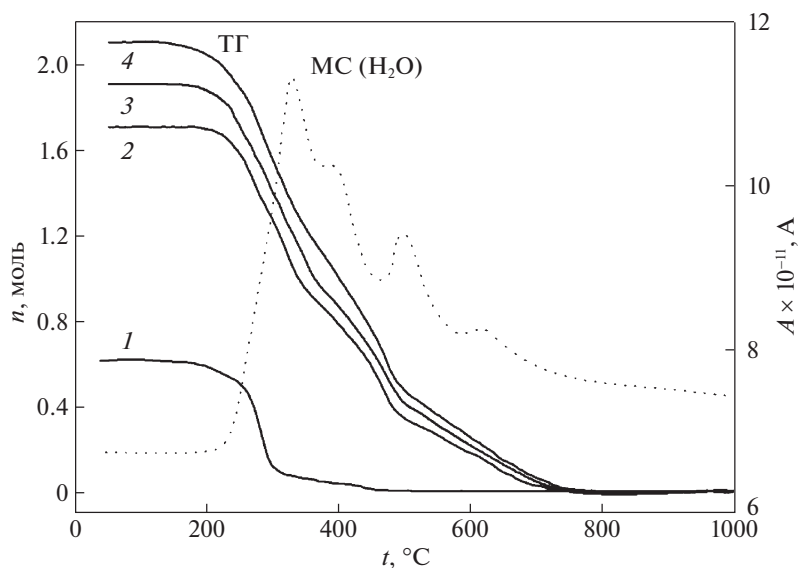


Рис. 3. Данные термогравиметрии (ТГ) для образцов $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{In}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{4-0.5x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$: $x = 0$ (1), $x = 0.05$ (2), $x = 0.10$ (3), $x = 0.15$ (4), а также данные масс-спектрометрии (МС) для образца $\text{Ba}_{1.05}\text{La}_{0.95}\text{In}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{3.975} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; A – ионный ток, n – водопоглощение.

BaLaInO_4 , можно говорить об общей тенденции роста водопоглощения (степени гидратации) при увеличении объема элементарной ячейки, то есть, пространства, доступного для размещения кислородо-водородных групп [11–14, 17, 18]. При этом сопоставление значений степеней гидратации для твердого раствора $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ [13] со значениями для $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{In}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{4-0.5x}$, позволяет говорить о том, что введение в качестве изовалентного допанта иттрия позволяет увеличить водопоглощение в среднем на 0.7 моль при том же содержании акцепторного допанта (бария) и, соответственно, той же концентрации вакансий кислорода в структуре. Данный вывод является значимым в аспекте дальнейшего исследования полученных в работе материалов с точки зрения протонной проводимости.

Анализ вида термогравиметрических кривых позволяет говорить о том, что дегидратация как недопированного, так и допированных образцов, происходит ступенчато, что также подтверждают результаты масс-спектрометрии. Иными словами, гидроксо-группы в структуре локализуются в кристаллографически неэквивалентных позициях, что обуславливает энергетическую неэквивалентность. Гидроксо-группы, вовлеченные в сильные водородные связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ являются менее термически стойкими и удаляются из структуры при более низких температурах. В противоположность этому, изолированные гидроксо-группы, а также группы, вовлеченные в слабые водородные связи, обладают большей термической стойкостью и покидают структуру при более высоких температурах.

Подтверждением присутствия в структуре неэквивалентных гидроксо-групп становятся результаты выполненных спектроскопических исследований (рис. 4). Наличие в области деформационных колебаний сигнала 1420 см^{-1} подтверждает, что единственной формой нахождения протона в структуре исследуемых образцов являются OH^- -группы [19, 20]. Широкая асимметричная полоса $2800\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, регистрирующаяся в области валентных колебаний, представляет собой суперпозицию сигналов от OH^- -групп, принимающих различное участие в образовании водородных связей.

Полосы 3600 и 3520 см^{-1} соответствуют колебаниям изолированных гидроксо-групп, а также OH^- -групп, вовлеченных в слабые водородные связи, соответственно. Иными словами, данные сигналы относятся к наиболее термически стойким гидроксо-группам, выделению которых при нагревании соответствует высокотемпературный сигнал на ТГ-кривых ($350\text{--}700^\circ\text{C}$) (рис. 3). Низкочастотные полосы в ИК-спектрах, лежащие в интервале частот $2800\text{--}2950\text{ см}^{-1}$, соответствуют колебаниям наименее термически стойких OH^- -групп, вовлеченных в сильные водородные связи (температурный интервал $200\text{--}350^\circ\text{C}$ на ТГ-кривых). При этом рост концентрации допанта (и соответствующий рост объема элементарной ячейки) приводит к смещению этих полос в сторону более высоких частот. То есть, расширение элементарной ячейки при допировании приводит не только к росту концентрации протонов, но и к снижению доли OH^- -групп, вовлеченных в сильные водородные связи, что потенциально может оказать влияние на подвижность протонов.

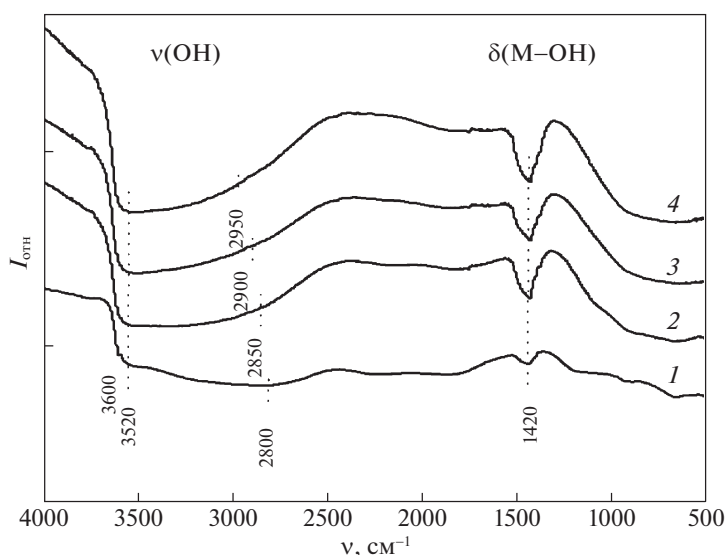


Рис. 4. ИК-спектры гидратированных образцов $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{In}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{4-0.5x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$: $x = 0$ (1), $x = 0.05$ (2), $x = 0.10$ (3), $x = 0.15$ (4); $I_{\text{отн}}$ – относительная интенсивность.

Таким образом, в работе впервые проведено совместное гетеровалентное (акцепторное) $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{La}^{3+}$ и изовалентное $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{In}^{3+}$ допирование фазы BaLaInO_4 . Получены сложные оксиды $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{In}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{4-0.5x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$), характеризующиеся блочно-слоевой структурой Раддлследа-Поппера. Установлено, что образцы способны к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы, единственной формой кислородо-водородных групп являются энергетически неэквивалентные OH^- -группы. Показано, что введение допантов приводит к росту объема элементарной ячейки и увеличению (до ~ 3.3 раза) степени гидратации относительно недопированного образца, что одновременно сопровождается снижением доли OH^- -групп, вовлеченных в сильные водородные связи. Это позволяет говорить о том, что совместное изо- и гетеровалентное допирование катионных подрешеток BaLaInO_4 позволяет значимо увеличить концентрацию протонов в структуре гидратированных образцов, что может явиться благоприятным фактором при реализации протонного переноса.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и образования РФ (Пер. №: АААА-А20-120061990010-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Watts N., Amann M., Arnell N. et al. // The Lancet. 2021. V. 397. P. 127.
2. Corvalan C., Prats E.V., Sena A. et al. // Intern. J. of Environmental Research and Public Health. 2020. V. 17 (23). 8849.
3. Duan C., Huang J., Sullivan N., O'Hayre R. // Applied Physics Reviews. 2020. V. 7.
4. Colombari Ph. // Solid State Ionics. 2019. V. 334. P. 125.
5. Medvedev D. // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 26711.
6. Shim J.H. // Nature Energy. 2018. V. 3. P. 168.
7. Meng Y., Gao J., Zhao Z. et al. // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. P. 9291.
8. Kim J., Sengodan S., Kim S. et al. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2019. V. 109. P. 606.
9. Hossain S., Abdalla A.M., Jamain S.N.B. et al. // Renewable Sustainable Energy Reviews. 2017. V. 76. P. 750.
10. Tarutin A., Lyagaeva J., Medvedev D., Bi L., Yaremchenko A. // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 154.
11. Tarasova N., Animitsa I., Galisheva A., Korona D. // Materials. 2019. V. 12. 1668.
12. Tarasova N., Animitsa I., Galisheva A., Pryakhina V. // Solid State Sciences. 2020. V. 101. 106121.
13. Tarasova N., Animitsa I., Galisheva A. // Journal of Solid State Electrochemistry. 2020. V. 24. P. 1497.
14. Tarasova N., Galisheva A., Animitsa I. // Ionics. 2020. V. 26. P. 5075.
15. Titov Yu.A., Belyavina N.M., Markiv V.Ya. // Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine. 1999. V. 10. P. 160.
16. Shannon R.D. Acta Crystallographica. 1976. V. A32. P. 155.
17. Тарасова Н.А., Галишева А.О., Анимица И.Е., Корона Д.В. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. С. 590.
18. Тарасова Н.А., Галишева А.О., Анимица И.Е. // Там же. 2021. Т. 95. С. 787.
19. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 205 с.
20. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 176 с.