

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н.Ельцина»
Институт естественных наук и математики
Кафедра физической и неорганической химии

На правах рукописи

Тарасова Наталия Александровна

**НОВЫЕ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ
СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ: СТРУКТУРА, ИОННЫЙ (O^{2-} , H^+)
ТРАНСПОРТ, ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ**

02.00.21 – Химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант:
доктор химических наук
Анимица Ирина Евгеньевна

Екатеринбург – 2020

Введение	5
Глава I Обзор литературы	11
1.1 Галогенсодержащие сложные оксиды	11
1.2 Высокотемпературные протонные проводники с примесным разупорядочением кислородной подрешетки	23
1.3 Высокотемпературные протонные проводники со структурным разупорядочением кислородной подрешетки	25
1.3.1 Структурное разупорядочение кислородной подрешетки	25
1.3.2 Структура и физико-химические свойства $Ba_2In_2O_5$	25
1.3.3 Свойства твердых растворов на основе $Ba_2In_2O_5$, формирующихся при допировании катионных подрешеток	29
1.3.3.1 Изовалентное замещение в А- и В-подрешетках	29
1.3.3.2 Гетеровалентное замещение в А-подрешетке	35
1.3.3.3 Гетеровалентное замещение в В-подрешетке	41
1.3.4 Структура и физико-химические свойства $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$	49
1.3.5 Структура и физико-химические свойства $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$	51
1.4 Анионное допирование кислородной подрешетки сложных оксидов	55
1.5 Постановка задачи исследования	57
Глава II Экспериментальная часть	61
2.1 Синтез образцов	61
2.2 Методика рентгеновских исследований	63
2.3 Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ	64
2.4 Методы количественного определения фтора	65
2.5 Методы ИК-, КР-спектроскопии	65
2.6 Синхронный термический анализ, масс-спектрометрия	66
2.7 Метод ядерного магнитного резонанса	66
2.8 Подготовка образцов для электрических измерений	67
2.9 Измерение электропроводности	69
2.9.1 Метод электрохимического импеданса	69
2.9.2 Задание влажности атмосферы	71
2.9.3 Измерение электропроводности в зависимости от температуры	71
2.9.4 Измерение электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода	71
2.10 Измерение чисел переноса методом ЭДС	73
2.11 Поляризационный метод	75

Глава III Структурные и морфологические особенности галогензамещенных перовскитоподобных фаз	76
3.1 Исследования методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии	76
3.1.1 Фторзамещенные фазы на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$	76
3.1.2 Фторзамещенные фазы на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$	84
3.1.3 Фторзамещенные фазы на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	87
3.1.4 Сравнительный анализ рентгеновских данных фторзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	96
3.1.5 Хлорзамещенные фазы на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	99
3.2 Спектроскопические исследования	106
3.2.1 Галогензамещенные фазы на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$	106
3.2.2 Твердые растворы $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$	106
3.2.1.2 Фазы $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ и $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$	116
3.2.2. Галогензамещенные фазы на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$	118
3.2.2.1 Твердые растворы $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$	118
3.2.2.2 Фазы $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$	122
3.2.3 Галогензамещенные фазы на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	124
3.2.3.1 Твердые растворы $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$	124
3.2.3.2 Фазы $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$	129
Глава IV Процессы гидратации и состояние кислородно-водородных групп в гидратированных галогензамещенных перовскитоподобных фазах	132
4.1 Термогравиметрические и масс-спектрометрические исследования	132
4.1.1 Фторзамещенные фазы на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$	133
4.1.2 Фторзамещенные фазы на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	137
4.1.3 Хлорзамещенные фазы на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	141
4.2 Формы кислородно-водородных групп	145
4.2.1 Фторзамещенные фазы на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$	145
4.2.2 Фторзамещенные фазы на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	149
4.2.3 Хлорзамещенные фазы на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	151
4.3 Исследования методом протонного магнитного резонанса	154

Глава V	Транспортные свойства	галогензамещенных перовскитоподобных фаз	158
5.1.	Электрические свойства фторзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$		158
5.1.1	Температурные зависимости общей электропроводности		158
5.1.2	Числа переноса и парциальные проводимости		163
5.1.3	Подвижность вакансий кислорода и протонов		175
5.2	Электрические свойства фторзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$		178
5.2.1	Температурные зависимости общей электропроводности		179
5.2.2	Кислородно-ионная проводимость		180
5.2.3	Протонная проводимость		182
5.3	Электрические свойства фторзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$		184
5.3.1	Температурные зависимости общей электропроводности		184
5.3.2	Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода и числа переноса		187
5.4	Электрические свойства хлорзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$		189
5.4.1	Электрические свойства в сухой атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм)		189
5.4.2	Электрические свойства во влажной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм)		194
5.5	Анализ подвижностей вакансий кислорода во фторзамещенных фазах на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$		197
5.6	Анализ подвижностей протонов во фторзамещенных фазах на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$		204
5.7	Сопоставление электрических характеристик фторзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$		209
Глава VI	Структура, процессы гидратации и транспортные свойства оксигалогенидов $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)		214
6.1	Структурные и морфологические особенности оксигалогенидов		214
6.2	Процессы гидратации и состояние кислородно-водородных групп		218
6.3	Электрические свойства оксигалогенидов		220
Глава VII	Химическая устойчивость	галогензамещенных перовскитоподобных фаз	224
	Заключение		229
	Список условных обозначений и сокращений		232
	Список использованной литературы		233

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

На протяжении последних десятилетий одной из актуальных задач современного материаловедения является создание новых керамических материалов с заданными свойствами. Сложные оксиды со структурой перовскита или производной от нее, обладающие высокими значениями ионной (O^{2-} , H^+) проводимости, могут быть использованы в качестве материала электролита твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). При этом использование протонпроводящих сложных оксидов имеет ряд преимуществ [1 – 3], таких как понижение рабочих температур и увеличение эффективности ТОТЭ.

Возможность диссоциативного поглощения паров воды из газовой фазы и, соответственно, появления протонной проводимости, обуславливается наличием вакантных позиций в кислородной подрешетке сложнооксидных соединений. Кислородные вакансии могут задаваться как акцепторным допированием, так и являться следствием структурного разупорядочения. Максимальный кислородный дефицит реализуется для перовскитоподобных фаз со структурным разупорядочением кислородной подрешетки с общей формулой $ABO_{2.5}$ ($A_2B_2O_5$). При этом между составами ABO_3 и $ABO_{2.5}$ возможно существование фаз с различной концентрацией вакансий кислорода, например, таких как $ABO_{2.75}$ ($A_4B_4O_{11}$). Значительное количество вакансий кислорода в данных фазах позволяет предполагать возможность реализации в них больших концентраций протонов при гидратации.

Традиционно для модифицирования структуры и физико-химических свойств сложнооксидных материалов применяется метод *катионного* допирования. Для структуры перовскита, благодаря ее высокой толерантности, осуществлено большое количество катионных замещений, что позволило достичь значимых изменений электронной структуры и концентрации носителей заряда. Однако развитие методов *анионного* допирования может стать альтернативой для модифицирования структуры и получения новых материалов с улучшенными транспортными свойствами, поскольку динамика кислородной подрешетки определяет подвижность протонов и, в итоге, протонную проводимость. Можно

полагать, что введение в анионную подрешетку ионов другой природы значительным образом повлияет на подвижность кислорода и протонов.

Используемый в настоящей работе подход анионного допирования (F^- , Cl^-) кислородной подрешетки реализован на примере перовскитоподобных соединений, принадлежащих к различным структурным типам: браунмиллериту ($Ba_2In_2O_5$), перовскиту ($Ba_4In_2Zr_2O_{11}$) и двойному перовскиту ($Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$), вакансии кислорода в которых являются собственными структурными дефектами. Хорошо аттестованные с точки зрения структуры и транспортных свойств, данные соединения являются удобными модельными объектами для проведения анионного допирования и проверки различных моделей ионного переноса в системах с двумя сортами анионов, а их высокие значения электропроводности позволяют прогнозировать получение на их основе новых высокопроводящих галогензамещенных фаз. В связи с этим, разработка методов гетеровалентного допирования анионной подрешетки и комплексное изучение галогензамещенных кислороддефицитных сложных оксидов с перовскитоподобной структурой является актуальной задачей.

Актуальность выбранной темы подтверждается поддержкой грантов РФФИ №12-03-31234 мол_а и №16-33-60018 мол_а_дк; РФФИ №18-73-00006.

Целью данной работы являлось установление механизмов влияния анионного допирования на протонный/кислородно-ионный транспорт и на химическую устойчивость новых галогензамещенных кислороддефицитных перовскитоподобных сложных оксидах.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. разработка методов синтеза фтор- и хлорсодержащих сложных оксидов со структурой перовскита и браунмиллерита и их физико-химическая аттестация;
2. установление влияния природы и концентрации допанта на концентрацию протонов в структуре сложных оксидов, а также на формы протонсодержащих групп и места их предпочтительной локализации;
3. анализ влияния концентрации и природы галогена-допанта на электрические свойства при широком варьировании параметров внешней среды (T , pO_2 , pH_2O);

4. установление основных факторов, влияющих на концентрацию и подвижность протонов, выявление эффектов взаимодействия протонной и кислородной подсистем, определение условий доминирования протонного переноса;

5. исследование химической устойчивости полученных материалов к парам воды и CO_2 .

Объектами исследования являлись галогензамещенные (F^- , Cl^-) сложные оксиды на основе браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, перовскита $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и двойного перовскита $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$; а также фазы со структурой Раддлесдена-Поппера $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$).

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1. Впервые синтезированы твердые растворы составов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$, $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{Cl}_x$, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{Cl}_y$, $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$, $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{Cl}_x$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{Cl}_y$, $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$, $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$, $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{Cl}_x$, $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{Cl}_y$, установлены границы их областей гомогенности. На основе комплекса методов (рентгеновская дифракция, ИК-, КР-спектроскопия) изучены особенности структуры, в том числе локальной. Установлено, что галогенид-ионы замещают позиции кислорода в кристаллической решетке сложных оксидов; наиболее предпочтительной для фтора является координация в тетраэдрах.

2. Доказано, что полученные галогензамещенные сложные оксиды способны к обратимому поглощению паров воды, а увеличение концентрации галогена приводит к уменьшению степени гидратации. Показано, что как базовые, так и галогензамещенные образцы являются химически стойкими в атмосфере с повышенным содержанием паров воды. Определен состав протонсодержащих групп и места их локализации. Установлено, что основной формой нахождения протонов являются кристаллографически неэквивалентные гидроксо-группы.

3. На основе комплексного исследования транспортных свойств проведен анализ величин и вкладов парциальных проводимостей в зависимости от условий внешней среды и состава твердого раствора. Установлена устойчивость галогензамещенных сложных оксидов в широком интервале температур и парциального давления кислорода и паров воды. Доказано, что они являются

протонными проводниками при $p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм и $T < 500$ °С. Впервые обнаружено, что введение в анионную подрешетку небольших концентраций ионов фтора и хлора способствует увеличению подвижности как кислорода, так и протонов, и, соответственно, росту кислородно-ионной и протонной проводимости.

4. Установлен механизм влияния галогенид-ионов на подвижность ионов кислорода и протонов. Показано, что рост подвижности ионов кислорода в случае фтордопирования обусловлен увеличением ковалентности связи М–О, а в случае хлордопирования – увеличением объема элементарной ячейки. Рост подвижности протонов для фторзамещенных сложных оксидов, а также для хлорзамещенных перовскитов определяется ростом подвижности ионов кислорода. Для хлорзамещенных браунмиллеритов упорядочение вакансий кислорода в структуре обуславливает снижение подвижности протонов при допировании.

5. Получены экспериментальные данные по увеличению химической устойчивости галогензамещенных твёрдых растворов к CO_2 по сравнению с недопированными соединениями.

6. Для фаз со структурой Раддлсдена-Поппера $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$, $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$ впервые изучена возможность к гидратации и проявлению протонного переноса.

Практическая значимость

1. Получены фазы, характеризующиеся высокой протонной проводимостью и химической устойчивостью к воде и углекислому газу, которые могут быть использованы в качестве материала электролита при разработке твердооксидных топливных элементов.

2. Предложенный метод допирования анионной подрешетки сложных оксидов позволяет увеличить ионную (кислородно-ионную и протонную) проводимость и химическую устойчивость и может быть рекомендован как общий способ оптимизации транспортных характеристик кислородно-ионных и протонных проводников с перовскитоподобной структурой.

3. Данные о строении и физико-химических свойствах полученных соединений могут быть использованы в качестве справочного материала.

Для комплексного исследования сложных оксидов были использованы современные *методы исследования*. Полученные фазы аттестованы на основе

комплексного подхода к анализу структуры и физико-химических свойств. Структура и морфология охарактеризована методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, КР- и ИК-спектроскопии; термические свойства исследованы методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии; электрические измерения выполнены в широком диапазоне температур и парциальных давлений газов (кислород, пары воды) методом импедансной спектроскопии.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Данные о границах областей гомогенности полученных в работе твёрдых растворов $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$, $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$, $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}Cl_x$, $Ba_2In_2O_{5-0.5y}Cl_y$, $Ba_{4-0.5x}In_2Zr_2O_{11-x}F_x$, $Ba_4In_2Zr_2O_{11-0.5y}F_y$, $Ba_{4-0.5x}In_2Zr_2O_{11-x}Cl_x$, $Ba_4In_2Zr_2O_{11-0.5y}Cl_y$, $Ba_{4-0.5x}Ca_2Nb_2O_{11-x}F_x$, $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5y}F_y$, $Ba_{4-0.5x}Ca_2Nb_2O_{11-x}Cl_x$, $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5y}Cl_y$.

2. Результаты исследования влияния концентрации и природы допанта, а также концентрации вакансий кислорода и степени их упорядочения в матрице сложного оксида на структуру, процессы гидратации и транспортные свойства.

3. Результаты исследования химической устойчивости полученных в работе галогенсодержащих сложных оксидов к парам воды и CO_2 .

4. Результаты исследования процессов гидратации и транспортных свойств фаз со структурой Раддлесдена-Полпера Ba_2InO_3F , Ba_2InO_3Cl и Ba_2InO_3Br .

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач исследований, методологическом обосновании путей реализации, их экспериментальном решении, получении результатов, их интерпретации и обобщении. Большое влияние на формирование концепции настоящей работы оказала научный консультант д.х.н. Анимица И.Е.

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность результатов обеспечена комплексным подходом к получению и анализу данных, использованием современного оборудования, апробацией результатов в широком круге изданий. Результаты настоящей работы представлены и обсуждены на 12-ом, 13-ом и 14-ом Международных Совещаниях «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (г. Черноголовка, 2014, 2016, 2018); Всероссийской международной научно-практической конференции с

международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (г.Улан-Удэ, 2018); Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики» (г. Черноголовка, 2013); 21th, 22th International Conference on Solid State Ionics (Padua, Italy, 2017; Pyeong Chang, Korea, 2019); XVI, XVII, XIX и XX Международных междисциплинарных симпозиумах «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (г.Ростов-на-Дону, 2013, 2014, 2016, 2017); XII Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (г. Санкт-Петербург, 2018); 17th, 18th International Conference on Solid State Protonic Conductors (Seoul, Korea, 2014; Oslo, Norway, 2016); International Workshop on Protonic Ceramic Fuel Cells: Status & Prospects (Bordeaux, France, 2015); 15th European Conference on Solid State Chemistry (Vienna, Austria, 2015); 15th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (Orleans, France, 2016); XX, XXI Менделеевском съездах по общей и прикладной химии (г. Екатеринбург, 2016, г. Санкт-Петербург, 2019); Collaborative Conference of Materials Research (Jeju, Korea, 2017); 6th, 8th International Conference of Material Science and Engineering Technology (Seoul, Korea, 2017; Singapore, 2019); 2nd International Conference of Materials Technology and Applications (Tokyo, Japan, 2017); Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) (г. Екатеринбург, 2017); 22nd International Symposium on Fluorine Chemistry (Oxford, United Kingdom, 2018); 13th International Conference on Solid State Chemistry (Pardubice, Czech Republic, 2018), III Всероссийской конференция с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам» (г. Новосибирск, 2019).

Глава I ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Галогенсодержащие сложные оксиды

Гетеровалентное допирование анионной подрешетки является одним из способов влияния на физико-химические свойства исходной матрицы. В настоящее время в литературе отсутствуют данные о протонном переносе в галогензамещенных перовскитах. Однако фторсодержащие соединения описаны как сверхпроводники, диэлектрики, пьезоэлектрики, фотокатализаторы и магнитные материалы.

Широкий круг оксифторидов, свойства которых активно изучаются специалистами по физико-химии твердого тела, представляют собой перовскиты и родственные им семейства перовскитоподобных кристаллов. Активное изучение различных методов фтордопирования и получения с их помощью новых фторсодержащих материалов началось вскоре после открытия сверхпроводимости в оксифториде $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ в 1994 году. Данное соединение было получено при частичном замещении кислорода на фтор в соединении Sr_2CuO_3 , характеризующемся перовскитоподобной структурой. Уже к середине 1990-х годов появился ряд работ, описывающих получение и сверхпроводящие свойства новых оксифторидов. Так, авторы [4 – 6] изучали соединение $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$, подрешетка стронция в котором допировалась катионами щелочноземельных металлов.

Матричная фаза Sr_2CuO_3 описывается той же структурой, что и La_2CuO_4 , однако при этом слои октаэдров $[\text{CuO}_6]$ в ней разделены структурными вакансиями кислорода на линейные цепи $[\text{CuO}_4]$ (рисунок 1.1а). Введение фтора приводит к замещению части атомов кислорода, и образуется соединение $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$, в котором присутствуют слои $[\text{CuO}_2]$ (рисунок 1.1б). Оно описывается ромбической симметрией и характеризуется параметрами кристаллической решетки $a=5.385 \text{ \AA}$, $b=5.501 \text{ \AA}$, $c=13.441 \text{ \AA}$.

Получение и свойства твердых растворов $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) и $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ ($0 \leq x \leq 2.0$) были описаны в работах [4, 5]. Установлено, что допирование А-подрешетки обуславливает изменение симметрии исходной структуры с ромбической на тетрагональную или псевдо тетрагональную (рисунок 1.2).

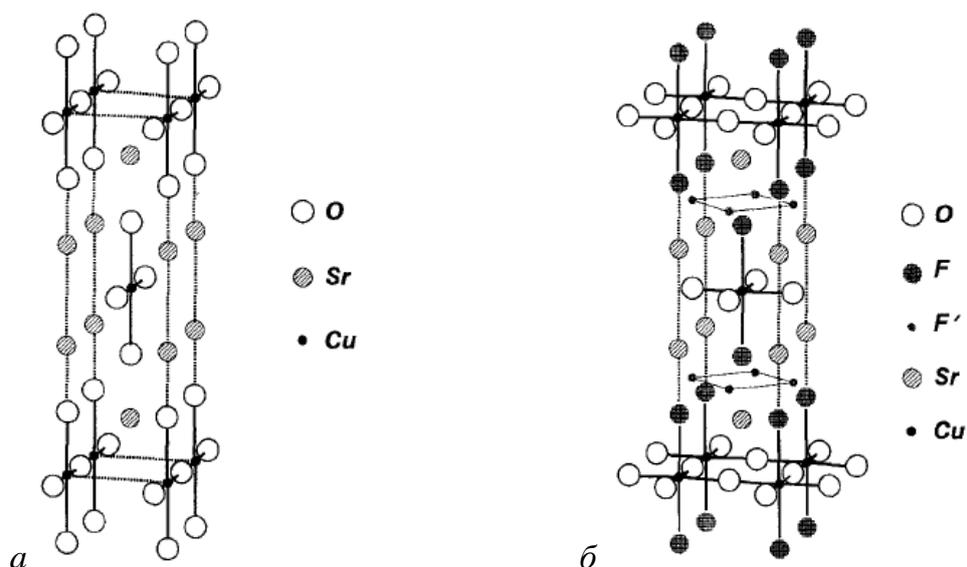


Рисунок 1.1 – Структура соединений SrCu₂O₃ (а) и Sr₂CuO₂F_{2+δ} (б) [4]

В данных работах также были описаны различные методы, позволяющие получить Sr_{2-x}Ba_xCuO₂F_{2+δ} из Sr₂CuO₃ путем фторирования. Были рассмотрены такие способы, как использование газообразного F₂ при прямом фторировании (метод I), а также применение таких фторирующих агентов, как фторид аммония NH₄F (метод II) и фториды металлов MF₂ (M = Cu, Zn, Ag, Ni) (метод III). При этом использование методов I и III было успешным для получения всех рассматриваемых в работе соединений, в то время как применение метода II не позволило получить кальций-замещенные образцы с концентрацией $x > 1.2$. Помимо этого, результаты рентгенографического анализа полученных по методу II соединений показали наличие в них примесей фазы SrF₂, в то время как анализ веществ, полученных методами I и III, примесей не выявил. Поскольку метод I обладает высокой токсичностью вследствие применения в нем газообразного F₂, наиболее предпочтительным, по мнению авторов, является метод III, в котором используются фториды металлов.

Сверхпроводящими свойствами обладали все барий-содержащие соединения, при этом рост содержания допанта приводил к росту температуры перехода в сверхпроводящее состояние (рисунок 1.3). Так, исходная фаза ($x = 0$) переходила в сверхпроводящее состояние при 46К, а для допированного образца Sr_{1.4}Ba_{0.6}CuO₂F_{2+δ} температура повышалась до 64К.

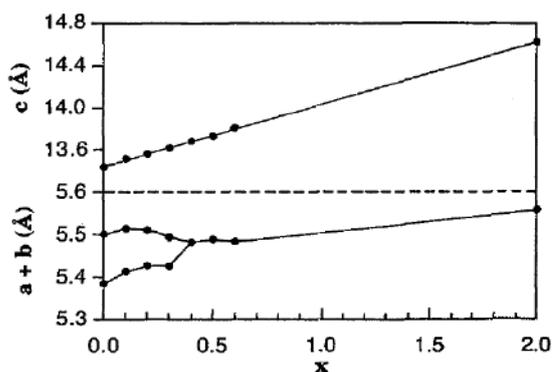


Рисунок 1.2 – Зависимость параметров элементарной ячейки от содержания бария в $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ [5]

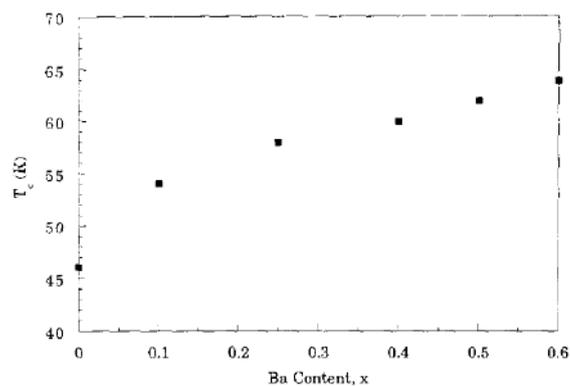


Рисунок 1.3 – Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние от содержания бария в $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ [4]

Необходимо отметить, что для образцов из области гомогенности $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ сверхпроводящие свойства имели корреляцию с методами синтеза. Использование в качестве фторирующего реагента фторида аммония NH_4F приводило к тому, что сверхпроводимость наблюдалась только для фазы с $x = 0.1$, и температура перехода в сверхпроводящее состояние была ниже 35 К. Применение газообразного F_2 позволило получить образцы с концентрацией допанта $0 \leq x \leq 1.0$, характеризующиеся температурой перехода в сверхпроводящее состояние в интервале 40 – 46 К.

В работе [7] для соединений Sr_2CuO_3 и $\text{NdSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{6-\delta}$ был применен сольво-термический метод фторирования. Порошки купратов и спиртовой раствор гидрофторида аммония NH_4HF_2 смешивали и помещали в автоклав ($T = 200^\circ\text{C}$), а затем быстро охлаждали. Продуктом синтеза был $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{4+\delta}$, который являлся сверхпроводником при температурах выше 38 К. При этом полученный этим же методом синтеза $\text{NdSr}_2\text{Cu}_2(\text{O},\text{F})_{6-\delta}$ характеризовался парамагнитными свойствами.

На сегодняшний день метод допирования кислородной подрешетки фтором успешно используется не только для синтеза новых высокотемпературных сверхпроводников, но и для модификации функциональных свойств иных классов материалов. Так, в ряде работ описываются исследования диэлектрических свойств оксифторидов, обладающих перовскитоподобной структурой, в том числе, фторзамещенных образцов на базе SrTiO_3 и BaTiO_3 [8], а также PbScO_3 [9].

Титанат стронция SrTiO_3 при комнатной температуре обладает кубической структурой перовскита и характеризуется параэлектрическими свойствами. Иными словами, он является нелинейным диэлектриком, который не обладает спонтанной

поляризацией, и относительная диэлектрическая проницаемость для которого понижается с повышением температуры. В результате фазового перехода, происходящего при 110 К, структура изменяется с кубической на тетрагональную. При этом титанат бария BaTiO_3 ниже 393 К является ферромагнетиком – веществом, обладающим намагниченностью в отсутствии внешнего магнитного поля. BaTiO_3 характеризуется тремя фазовыми переходами, в следствие которых его кристаллическая структура претерпевает изменения. При температуре 203 К происходит переход из ромбоэдрической структуры в ромбическую, которая затем при 278 К изменяется на тетрагональную, а затем при 393К переходит в кубическую.

Получение образцов $(\text{AM})(\text{Ti, Li})(\text{O,F})_3$, где $\text{A}=\text{Sr, Ba}$, $\text{M}=\text{Ca, Sr, Pb}$ было описано авторами в работе [8]. Ромбической симметрией характеризовались фазы, содержащие в катионной подрешетке атомы бария. Кубической симметрией обладали фазы, в катионной подрешетке которых находились атомы кальция. Состав образцов и диэлектрические характеристики приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 Диэлектрические характеристики образцов $(\text{AM})(\text{Ti,Li})(\text{O,F})_3$, где $\text{A} = \text{Sr, Ba}$, $\text{M} = \text{Ca, Sr, Pb}$ [8]

№	Начальный состав, моль	$T_{\text{Кюри}}$, К	$\epsilon'_r(T_{\text{Кюри}})$	$\epsilon'_r(293\text{K})$
1	0.97 SrTiO_3 ; 0.03 CaF_2 ; 0.03 LiF	–	–	260
2	0.97 SrTiO_3 ; 0.03 SrF_2 ; 0.03 LiF	–	–	280
3	0.95 SrTiO_3 ; 0.05 CaF_2 ; 0.05 LiF	–	–	274
4	0.97 SrTiO_3 ; 0.03 PbF_2 ; 0.03 LiF	–	–	450
5	0.95 BaTiO_3 ; 0.05 CaF_2 ; 0.05 LiF	293	3 500	3 500
6	0.97 BaTiO_3 ; 0.03 PbF_2 ; 0.03 LiF	283	7 800	7 650
7	1 BaTiO_3 ; 0.035 PbF_2 ; 0.031 LiF	263	7 900	7 400

Как видно, допирование приводит к понижению температуры Кюри, характеризующей переход в ферроэлектрическое состояние, для всех образцов на основе титаната бария BaTiO_3 . Причиной этого может являться уменьшение ковалентности связи В–Х ($\text{B} = \text{Ti, Li}$; $\text{X} = \text{O, F}$). Для данных образцов также регистрировался размытый фазовый переход из ферромагнитной ромбической структуры в параэлектрическую кубическую. Соединения $(\text{Sr,M})(\text{Ti, Li})(\text{O,F})_3$ при высокой частоте характеризовались явлением резонанса, а для $(\text{Ba,M})(\text{Ti, Li})(\text{O,F})_3$ наблюдалась диэлектрическая релаксация.

Обобщая, можно сказать, что замещение кислорода на фтор в ферроэлектриках, характеризующихся структурой перовскита, таких, как BaTiO_3 , приводит как к росту искажений кристаллической решетки, так и к увеличению температуры Кюри по сравнению с недопированными составами. Введение фтора в соединения, характеризующиеся параэлектрическими свойствами, например, SrTiO_3 , как и в случае ферроэлектриков приводит к искажению октаэдров в структуре перовскита и к росту температуры Кюри. Однако, все описанные в работе [8] фторзамещенные образцы являются более привлекательными по своим свойствам по сравнению с недопированными соединениями BaTiO_3 и SrTiO_3 .

С точки зрения диэлектрических свойств также было описано соединение PbScO_2F [9]. Методом рентгенографии для него установлена кубическая структурой перовскита, в которой атомы свинца расположены вдоль кристаллографического направления $[110]$. Исследования, выполненные с использованием метода термогравиметрии, позволили установить устойчивость данной фазы вплоть до температуры 690°C . Также показано, что для нее наблюдается незначительный рост диэлектрической проницаемости с ростом температуры, а около 100 K происходит аномальная частотная дисперсия, что может быть обусловлено сдвигом атомов свинца.

Также в литературе с точки зрения пьезоэлектрических свойств достаточно подробно описаны фазы со структурой эльпасолита $\text{A}_2\text{BM}^{\text{IV}}\text{OF}_5$, $\text{A}_2\text{BM}^{\text{V}}\text{O}_2\text{F}_4$, $\text{A}_2\text{BM}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{F}_3$, где А и В – ионы щелочного металла; $\text{M}^{\text{IV}} - \text{Ti, V}$; $\text{M}^{\text{V}} - \text{V, Nb, Ta}$; $\text{M}^{\text{VI}} - \text{Mo, W}$) [10 – 15]. В работе [15] был изучен пьезоэлектрик $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}$, относящийся к классу соединений, претерпевающих фазовый переход из параэлектрического состояния в пьезоэлектрическое при уменьшении температуры.

Основываясь на кристаллохимических представлениях, можно полагать, что сильное искажение полиэдров $[\text{MO}_3\text{F}_3]$ является результатом присутствия в них связей $\text{M}-\text{O}$ и $\text{M}-\text{F}$, характеризующихся различной долей ионности, что может служить причиной высокой пьезоэлектричности при упорядоченной структуре. В то же время, имеются сведения о том, что возможно полное разупорядочение в анионной подрешетке для некоторых соединений $\text{A}_2\text{BMO}_3\text{F}_3$, которые находятся в параэлектрическом состоянии при высокой температуре. При этом частичное упорядочение позиций в анионной подрешетке при понижении температуры

приводит к возникновению ацентрической кристаллической структуры и к спонтанной поляризации в ферроэлектрическое состояние.

Соединение $K_3WO_3F_3$ описывается двумя фазовыми переходами, сопровождающимися изменением структуры и свойств. В области температур выше 452 К $K_3WO_3F_3$ находится в параэлектрическом состоянии и характеризуется кубической структурой перовскита. При более низких температурах образец характеризуется ацентрической структурой и является ферроэлектриком. При комнатной температуре ферроэлектрические свойства для него сохраняются, при этом наблюдается частичное упорядочение позиций О/Ф.

С использованием метода сканирующей электронной микроскопии было установлено, что при температуре ниже 414 К образец $K_3WO_3F_3$ обладает моноклинной симметрией, при которой атомы вольфрама характеризуются октаэдрическим окружением. Каждый атом вольфрама окружен двумя атомами кислорода, двумя атомами фтора и двумя смешанными позициями (О, Ф). Необходимо отметить, что длина химической связи W–О (162 пм) меньше длины связи W–F (200 пм). Это обстоятельство обуславливает сильное искажение октаэдров $[WO_3F_3]$. При этом величины энергии связей W–О и W–F составляют 494.6 эВ и 648.8 эВ соответственно [15].

Фторзамещенные сложные оксиды щелочных металлов описаны как в аспекте проявления ими диэлектрических, так и каталитических и фотокаталитических свойств. В работе [16] приводится описание синтеза оксифторидов K_2TiOF_4 , K_3TiOF_5 , $K_7Ti_4O_4F_7$ и K_2TiF_6 и исследуются их фотокаталитические свойства.

В работах [17, 18] указывается на то, что диоксид титана TiO_2 может быть успешно применен в качестве катализатора в фотокаталитических процессах. Установлено, что замещение части атомов кислорода на атомы фтора в TiO_2 является перспективным способом допирования [19 – 21]. При этом наблюдается улучшение фотокаталитической активности допированной фазы, что может обусловлено рядом факторов. С одной стороны, замещение кислорода на фтор $F^- \rightarrow O^{2-}$ может приводить к понижению степени окисления ионов титана $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$, при этом появление ионов титана с пониженной степенью окисления Ti^{3+} будет приводить к снижению электронно-дырочного обмена. С другой стороны, введение фтора также может обуславливать образование вакансий кислорода и увеличение подвижности

носителей заряда. Иными словами, допирование анионной подрешетки ионами фтора оказывает комплексное воздействие на кристаллическую структуру, электронную подсистему, а также на перенос электронов на фотокаталитической поверхности, что в целом приводит к росту фотокаталитической активности допированных образцов относительно недопированных.

Для получения образцов, описываемых в работе [16], был использован сольвотермический метод синтеза, в качестве растворителей использовался метанол, а также системы метанол – H₂O и метанол – H₂O₂. С использованием метода рентгенографии было показано, что образцы K₂TiOF₄ и K₃TiOF₅ характеризуются тетрагональной симметрией с параметрами кристаллической решетки $a=7.713 \text{ \AA}$, $c=11.568 \text{ \AA}$ и $a=6.102 \text{ \AA}$, $c=8.655 \text{ \AA}$ соответственно, а образец K₂TiF₆ обладает гексагональной симметрией с параметрами $a=5.727 \text{ \AA}$, $c=4.661 \text{ \AA}$.

В качестве критерия фотокаталитической эффективности полученных соединений был выбран процесс разложения раствора родамина Б. Зависимость относительной концентрации родамина в присутствии различных катализаторов от времени его разложения представлена для ультрафиолетового (рисунок 1.4) и видимого (рисунок 1.5) излучения. Показано, что независимо от типа излучения происходит уменьшение каталитической активности в ряду K₂TiOF₄ > K₂TiF₆ > K₇Ti₄O₄F₇ > K₃TiOF₅. Необходимо отметить, что образец K₂TiOF₄ под действием ультрафиолетового излучения демонстрирует более высокие фотокаталитические характеристики в сравнении с коммерциализированным образцом P25 на основе фторзамещенного TiO₂. Это позволяет говорить о том, что данное соединение является перспективным и может быть в дальнейшем использовано в качестве фотокатализатора в реальных условиях.

Как магнитные материалы значительный потенциал имеют соединения, полученные на основе фторзамещенного браунмиллерита. Так, в работе [22] описана возможность получения фторзамещенных фаз на основе Sr₂CoFeO₅ и Sr₂Fe₂O₅. Замещение вакансий кислорода, присущих структуре браунмиллерита, на атомы фтора, обуславливает образование соединений SrCo_{0.5}Fe_{0.5}O_{2.5}F_{0.5} и SrCoO_{2.5}F_{0.5}, характеризующихся кубической структурой перовскита. В то же время, вследствие присутствия в В-подрешетке катионов со смешанной степенью окисления Co³⁺/Fe⁴⁺

и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ для данных образцов при температуре ниже 150 К происходит переход в ферромагнитное состояние.

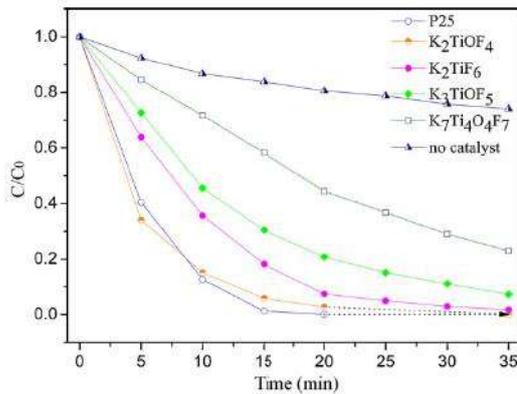


Рисунок 1.4 – Сравнение фотокаталитической активности с использованием различных фотокатализаторов в реакции разложения раствора родамина Б под действием ультрафиолетового излучения [16]

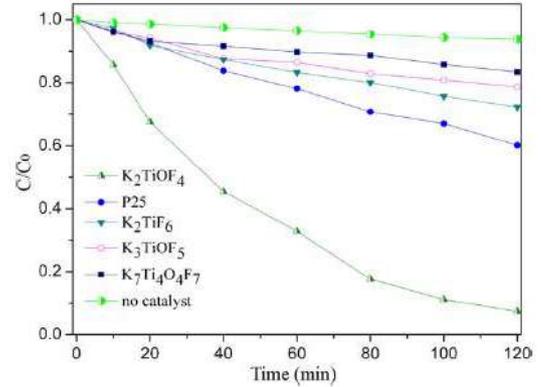


Рисунок 1.5 – Сравнение фотокаталитической активности с использованием различных фотокатализаторов в реакции разложения раствора родамина Б под действием видимого излучения [16]

Использование фторсодержащих фосфатов на основе $\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x\text{FePO}_4\text{F}$ в качестве катодных материалов для натрий- и литий-ионных батарей также описано в литературе [23]. Оксифториды редкоземельных элементов описаны в аспекте проявления ими кислородно-ионного переноса [24]. Так, в работе [24] был синтезирован ряд образцов составов $\text{Ln}_2\text{Ln}'_2\text{O}_3\text{F}_6$, где $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{La}$, а Ln' является редкоземельным элементом в ряду Y от до Lu. На рисунке 1.6 продемонстрирована зависимость проводимости от состава сложного оксида при температуре 650 °С и давлении $1 \cdot 10^{-6}$ атм. Показано, что наибольшими значениями проводимости характеризуется образец $\text{Nd}_2\text{Eu}_2\text{O}_3\text{F}_6$.

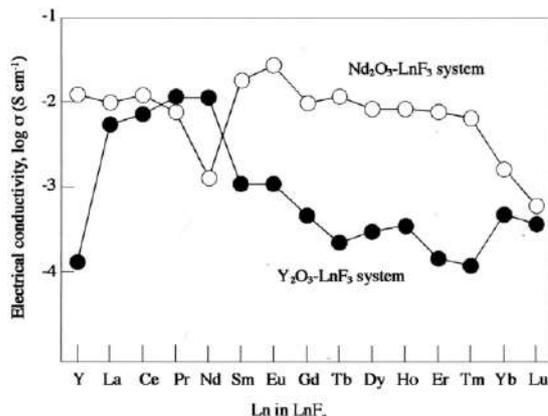


Рисунок 1.6 – Зависимости электропроводности образцов $\text{La}_2\text{Ln}_2'\text{O}_3\text{F}_6$ от природы допанта [24]

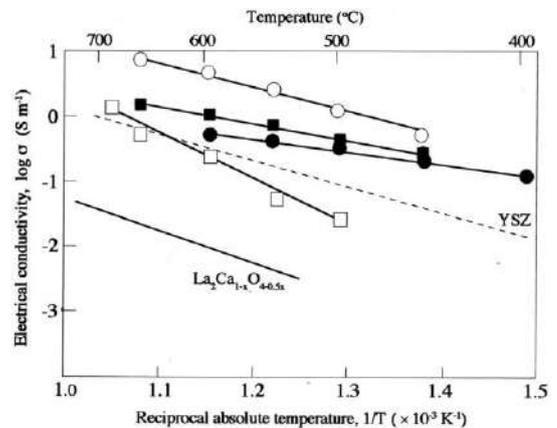


Рисунок 1.7 – Зависимости электропроводности образцов $\text{La}_2\text{Ln}_2'\text{O}_3\text{F}_6$ от температуры [24]

Зависимости электропроводности для некоторых образцов $\text{La}_2\text{Ln}_2'\text{O}_3\text{F}_6$ от температуры представлены на рисунке 1.7. Необходимо отметить, что наибольшими значениями электропроводности характеризуется образец $\text{Nd}_2\text{Eu}_2\text{O}_3\text{F}_6$, который при температуре $650\text{ }^\circ\text{C}$ демонстрирует значения проводимости $\sim 1.0\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Он описывается тетрагональной симметрией с параметрами кристаллической решетки $a = 5.63\text{ \AA}$ и $c = 11.32\text{ \AA}$. Анализ значений электропроводности, полученных при вариации парциального давления кислорода в газовой фазе (рисунок 1.8), показывает, что данное соединение характеризуется кислородно-ионной природой проводимости. Данный результат также подтвержден методом ЭДС (рисунок 1.9). Полученные результаты позволяют говорить о том, что соединение $\text{Nd}_2\text{Eu}_2\text{O}_3\text{F}_6$ является перспективным для использования его в качестве кислородного сенсора.

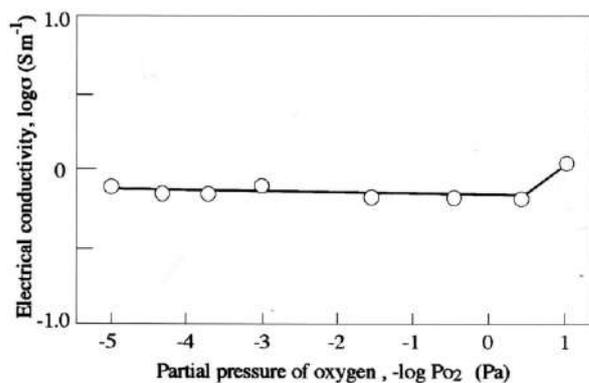


Рисунок 1.8 – Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода для $\text{Nd}_2\text{Eu}_2\text{O}_3\text{F}_6$ [24]

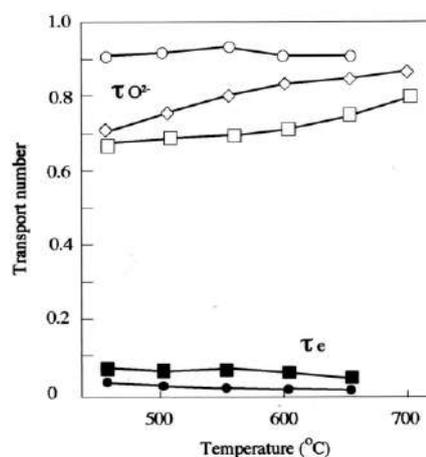


Рисунок 1.9 – Зависимости чисел переноса ионов кислорода от температуры: \circ - $\text{Nd}_2\text{Eu}_2\text{O}_3\text{F}_6$, \square - $\text{Nd}_2\text{Cd}_2\text{O}_3\text{F}_6$, \diamond - $\text{Nd}_2\text{Y}_2\text{O}_3\text{F}_6$ и электронных чисел переноса τ_e : \bullet - $\text{Nd}_2\text{Eu}_2\text{O}_3\text{F}_6$, \blacksquare - $\text{Nd}_2\text{Cd}_2\text{O}_3\text{F}_6$ [24]

Наряду с рассмотренными ранее соединениями, в литературе описан класс оксифторидов, характеризующихся блочно-слоевой структурой Раддлесдена-Поппера. Впервые данная структура была описана Р.С. Раддлесденом и П. Поппером в 1957 г. для соединения Sr_2TiO_4 [25], относящегося к структурному типу K_2NiF_4 . Данные соединения состоят из блоков ABX_3 со структурой перовскита по n октаэдров в высоту, которые соединены друг с другом вершинами и разделены слоями AX со структурой каменной соли (рисунок 1.10).

Соединения данного класса наиболее полно могут быть описаны формулой $\text{AX}(\text{ABX}_3)_n$, где А – атомы одного или двух щелочных, щелочноземельных или

редкоземельных элементов, В – атомы *d*-элементов, а также алюминия, галлия, индия, свинца или висмута.

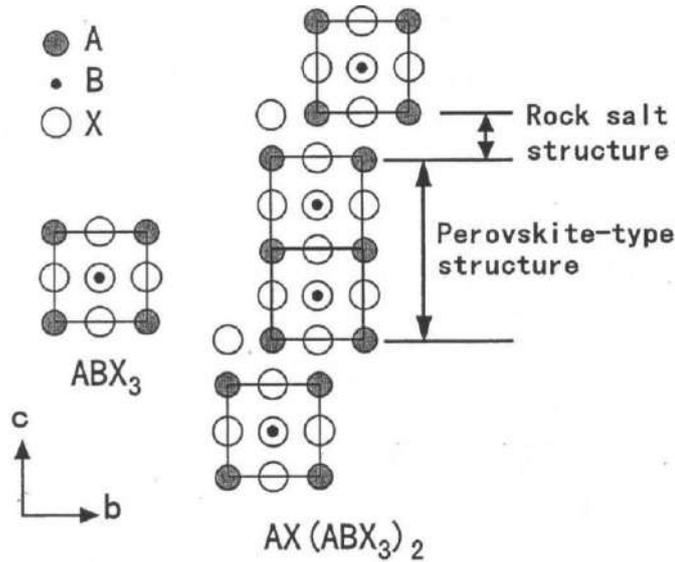


Рисунок 1.10 – Схематическое изображение структуры перовскита ABX_3 и структуры Раддлсдена-Поппера $AX(ABX_3)_2$

В случае $n=1$ соединение описывается структурным типом K_2NiF_4 или, иначе говоря, структурой Т-типа. Т-структура состоит из перовскитных слоев ABX_3 , чередующихся со слоями каменной соли AX (рисунок 1.11). В такой структуре атомы В, как и в перовските, имеют октаэдрическое окружение, а координационное окружение атома А уменьшается с 12 (структура перовскита) до 9 (структура Т-типа) [25]. Если связи В–Х, располагающиеся в экваториальной плоскости, обладают одной длиной, то в таком случае структура характеризуется тетрагональной симметрией. При значительной разнице в длине данных связей симметрия структуры изменяется на ромбическую. Необходимо отметить, что в такой структуре анионная подрешетка может содержать два типа атомов, в частности, атомы кислорода и фтора (рисунок 1.12).

Необходимо отметить, что помимо Т-структуры, возможно формирование структур, в которых часть позиций кислорода в координационной сфере металла В отсутствует. Дополнительно можно выделить Т'- и Т*-структуры. Т'-структуры состоят из слоев плоских квадратов $[BX_4]$, отделенных друг от друга слоями со структурой флюорита. При этом слои флюорита представляют собой плотную упаковку атомов А (к.ч. = 8) и Х [26]. Данную структуру можно также описать как структуру Т-типа, в которой апикальные анионные позиции вакантны (рисунок 1.13а).

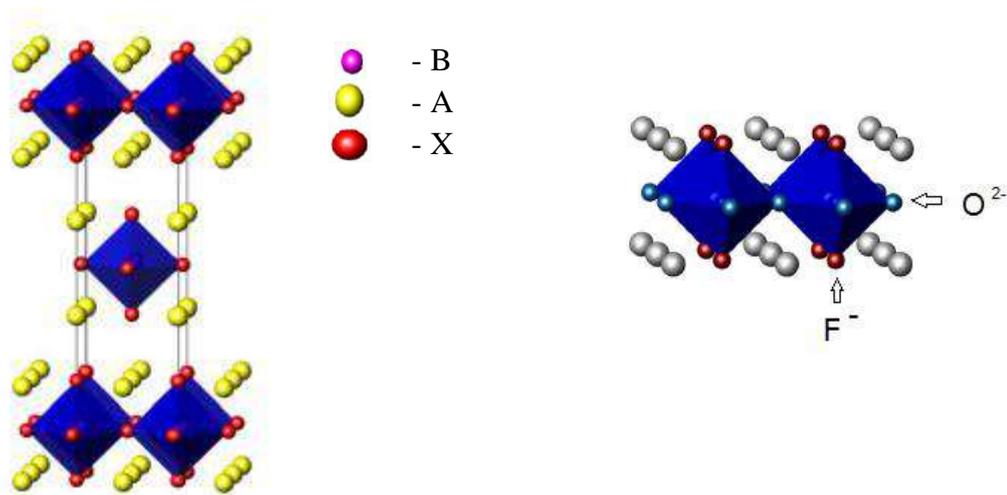
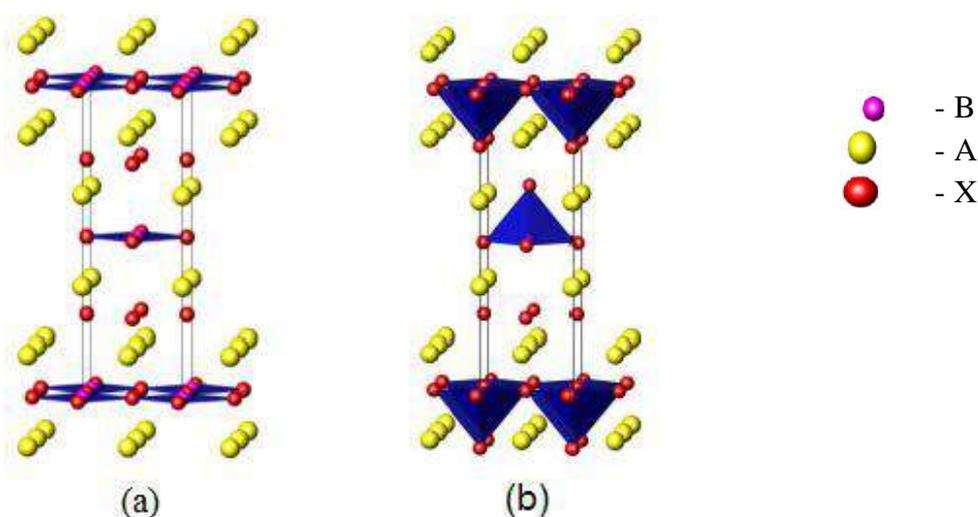


Рисунок 1.11 – Структура Т-типа [26]

Рисунок 1.12 – Частичное замещение $F^- \rightarrow O^{2-}$ в перовскитоподобной структуре [26]

T^* -структура может быть представлена как промежуточная между T - и T' -структурами. В ней атомы В имеют координационное окружение 5, а полиэдры (квадратные пирамиды) разделены блоками со структурой каменной соли и флюорита. T^* -структуру можно описать как производную от структуры T -типа, в которой половина апикальных анионных позиций вакантна, и катионы А характеризуются координационным окружением 8 или 9 [26] (рисунок 1.13б).

Рисунок 1.13 – Структуры T' - (а) и T^* - (б) типа

Структурой Раддлесдена-Поппера характеризуются описанные в литературе [27] соединения, полученные на основе Sr_2FeO_3F , например, образец состава $Sr_3Fe_2O_6F_{0.87}$. В то же время, образец Sr_2FeO_3F обладал T^* -структурой, а $Sr_2InFeO_5F_{0.68}$ – кубической структурой перовскита.

Значительный интерес представляет возможность замещения атомов кислорода атомами фтора в системе $\text{BaO} - \text{BaF}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$. Так, в работах [28 – 30] были описаны способы получения и особенности кристаллической структуры фторсодержащих соединений $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ и $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_2$.

Фаза состава $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ характеризуется структурой K_2NiF_4 , в которой один из апикальных атомов кислорода замещен на атом фтора. При этом атомы фтора расположены таким образом, что слои BaF со структурой каменной соли чередуются со слоями BaO (рисунок 1.14).

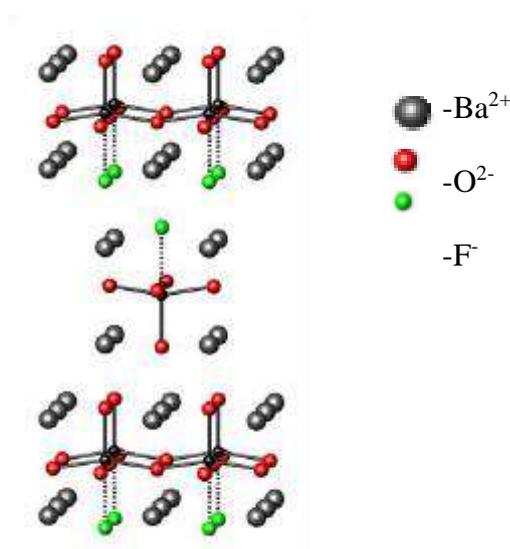


Рисунок 1.14 – Структура $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$

В работе [29] описана возможность получения образца состава $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_2$ методом твердофазного синтеза из порошков BaCO_3 , In_2O_3 и BaF_2 с конечной температурой синтеза $1050\text{ }^\circ\text{C}$. Структура данного соединения представляет собой чередование слоев соединенных между собой вершинами квадратных пирамид $[\text{InO}_5]$ с двойными слоями $[\text{BaF}]$ (рисунок 1.15).

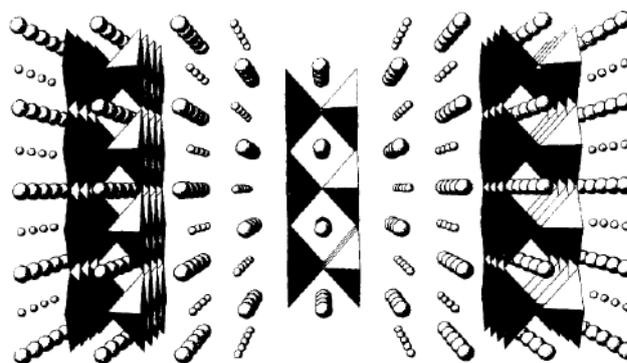


Рисунок 1.15 – Структура $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_2$ [29]

Таким образом, фторзамещенные сложные оксиды характеризуются различными физико-химическими свойствами. Известны соединения, обладающие сверхпроводимостью, а также проявляющие диэлектрические и фотокаталитические свойства. Описаны фазы, являющиеся как ионно-электронными, так и кислородно-ионными проводниками. Помимо этого, приведенные в литературе результаты демонстрируют возможность существования галогензамещенных сложных оксидов со структурой перовскита. На настоящий момент, однако, исследования данных фаз носят единичный характер.

1.2 Высокотемпературные протонные проводники с примесным разупорядочением кислородной подрешетки

Явление высокотемпературного протонного транспорта как функционального свойства материала было впервые зафиксировано Ивахарой в 1980х гг. [31 – 34], и на протяжении последующих почти сорока лет изучение сложных оксидов с точки зрения протонного переноса получило широкое распространение [35].

Процесс переноса протонов в твердом теле описывается в рамках механизма Гроттгуса. Поскольку у протона отсутствует собственная электронная оболочка, в кристаллической структуре оксида он локализуется на электроотрицательном атоме (кислороде), и оседлой формой протона является группа OH^- . Вследствие того, что энергия связи протона и кислорода ниже, чем энергия связи кислорода с кристаллической решеткой, подвижной частицей является непосредственно протон H^+ , а не гидроксид-ион OH^- . Перенос протона происходит посредством перескоккового, термически активированного процесса с разрывом связи O-H .

Возможность появления протонного переноса в сложных оксидах связана с наличием в их структуре незанятых кислородных позиций, которые в рамках квазихимического подхода описываются как вакансии кислорода $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ (здесь и далее используется система обозначений Крегера-Винка [36]). Появление вакансий кислорода в структуре перовскитов ABO_3 является результатом акцепторного допирования – в А- или В-подрешетку сложного оксида вводится элемент с меньшей степенью окисления, в результате чего образуется твердый раствор, например, $\text{AB}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$, а наличие акцепторной примеси компенсируется появлением вакансий кислорода $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2}[\text{M}'_{\text{B}}]$. При обработке в атмосфере, содержащей пары воды, в

структуре таких соединений формируются протонные дефекты, что обуславливает возникновение протонной проводимости [37]. Данный процесс может быть описан квазихимическим уравнением:



где V_o^{**} – вакансия кислорода, O_o^{\times} – атом кислорода в регулярной позиции, $(OH)_o^{\bullet}$ – гидроксо-группа в подрешетке кислорода, обладающая эффективным положительным зарядом.

То есть, образующиеся в ходе допирования вакансии кислорода обеспечивают возможность кислородно-ионного переноса в сухой атмосфере и протонного во влажной.

Наиболее изученными с точки зрения протонной проводимости являются допированные цераты [38 – 65] и цирконаты [66 – 79] бария. В работе [80] проведен анализ транспортных свойств широкого круга материалов на основе допированного церата бария и определены основные факторы, обуславливающие наивысшую протонную проводимость $BaCe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ среди других систем. Это большой ионный радиус атомов, занимающих позиции А и В в структуре перовскита ABO_3 и их относительно низкая электроотрицательность, а также низкий вклад сопротивления границ зерен в общее сопротивление керамических образцов. При этом, однако, допированные цераты являются неустойчивыми в атмосфере с высоким содержанием паров воды и углекислого газа [81].

Цирконаты обладают большей химической устойчивостью в сравнении с соответствующими цератами [82 – 84], и при применении определенных условий синтеза и способов предварительной обработки могут быть получены соединения, демонстрирующие значения электропроводности, сопоставимые с электропроводностью соответствующих цератов. Однако, как и для допированных цератов, концентрация протонов в структуре допированных цирконатов определяется уровнем кислородного дефицита, задаваемого концентрацией допанта, и не превышает 10 – 15 мол. %. Соответственно, проблема поиска материалов, характеризующихся одновременно высокой протонной проводимостью и химической устойчивостью, остается актуальной.

1.3 Высокотемпературные протонные проводники со структурным разупорядочением кислородной подрешетки

1.3.1 Структурное разупорядочение кислородной подрешетки

Помимо формирования вакансий кислорода в структуре сложных оксидов методом акцепторного допирования, возможен и другой путь их появления, а именно структурная разупорядоченность сложнооксидной матрицы. Кислородные вакансии V_o^\times в таких соединениях генетически принадлежат структуре и рассматриваются как незанятые кристаллографические позиции. Возможность диссоциативного поглощения воды из газовой фазы с последующим образованием протонов обусловлена способностью полиэдров с пониженным координационным числом (тетраэдры, пирамиды) в октаэдры, в координации которых принимают участие OH^- -группы. С квазихимической точки зрения данный процесс может быть описан уравнением [85]:



где V_o^\times – вакансия кислорода, O_o^\times – атом кислорода в регулярной позиции, $(\text{OH})_o^\bullet$ – гидроксо-группа в подрешетке кислорода, O_{V_o}'' – атом кислорода, занимающий место структурной вакансии.

Перовскитоподобные фазы могут максимально поглощать до 0.5 моль воды на формульную единицу вещества ($\text{ABO}_{2.5} \equiv \text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$). Кроме того, между соединениями ABO_3 и $\text{ABO}_{2.5}$ возможно существование фаз с различной концентрацией вакансий кислорода, таких как $\text{ABO}_{2.75} \equiv \text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{11}$. Известными кислороддефицитными протонными проводниками, характеризующимися различной концентрацией вакансий кислорода, являются браунмиллерит $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [86], вакансии кислорода в структуре которого упорядочены, а также перовскит $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ [87] и двойной перовскит $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ [88], характеризующиеся статистическим распределением кислородных вакансий.

1.3.2 Структура и физико-химические свойства $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

Структура браунмиллерита $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5[V_o^\times]_1$ может быть представлена как структура дефектного перовскита, один из шести атомов кислорода в которой отсутствует. Вследствие этого половина октаэдров $[\text{BO}_6]$ превращается в тетраэдры

[VO₄] (рисунок 1.16 [89]). Новая структура содержит чередующиеся слои октаэдров и тетраэдров "-o-t-o-t-". В результате данного чередования происходит упорядочение вакансий кислорода вдоль кристаллографического направления [101]. Структура данного типа описывается ромбической симметрией [90].

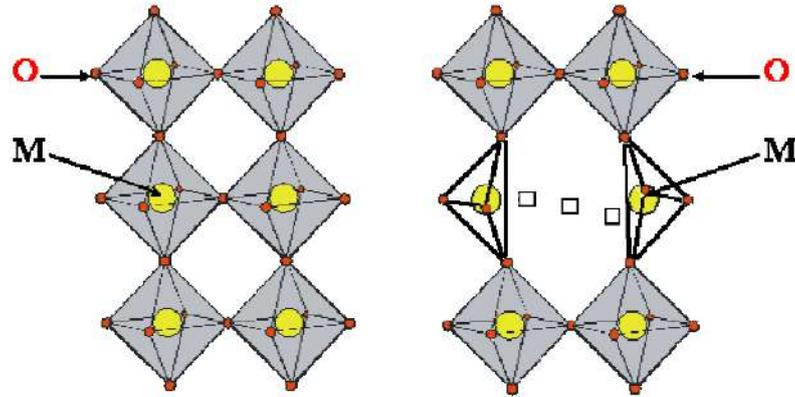


Рисунок 1.16 – Фрагмент структуры перовскита AMO_3 и браунмиллерита $AMO_{2.5}$ [89]

В аспекте протонного переноса среди соединений, обладающих структурой браунмиллерита $A_2B_2O_5$, в литературе наиболее подробно описан индат бария $Ba_2In_2O_5$ [95 – 98]. В атмосфере сухого воздуха при температурах ниже 925 °С индат бария описывается ромбической симметрией (параметры элементарной ячейки $a=16.7903 \text{ \AA}$, $b=6.0864 \text{ \AA}$, $c=5.9697 \text{ \AA}$) и принадлежит к пространственной группе $Icmm$ [97, 98]. Характеристики структуры $Ba_2In_2O_5$ приведены в таблице 1.2 [89].

Таблица 1.2 Структурные характеристики $Ba_2In_2O_5$ [89]

$Ba_2In_2O_5$						
groupe d'espace : $Icmm$ $a=6,0991 (1) \text{ \AA}$, $b=16,7365 (3) \text{ \AA}$, $c=5,9622 (1) \text{ \AA}$						
atome	symbole de Wyckoff	x	y	z	$B_{iso}(\text{Å})^2$	occupation
Ba	8(h)	0,5122 (2)	0,6093 (1)	0	0,45 (2)	1
In(1)	4(a)	0	0	0	0,25 (2)	1
In(2)	8(i)	0,5610 (5)	0,25	0,4649 (5)	0,29 (4)	0,5
O(1)	8(g)	0,25	0,992 (1)	0,25	0,45 (2)	1
O(2)	8(h)	0,0501 (2)	0,1371 (1)	0	aniso*	1
O(3)	8(i)	0,6303 (4)	0,25	0,1259 (4)	0,64 (3)	0,5

* $B_{11}=0,98(4)$, $B_{22}=0,66(3)$, $B_{33}=1,93(5)$, $B_{12}=0,21(4)$

Наряду с другими соединениями, обладающими данной структурой, индат бария характеризуется наличием инициируемого температурой фазового перехода «порядок-беспорядок». Так, в работах [91, 93] установлено, что при температуре 925 °С происходит разупорядочение вакансий кислорода. Следствием этого является

изменение ромбической симметрии (рисунок 1.17а) на тетрагональную (рисунок 1.17б). Данная симметрия сохраняется вплоть до температуры 1075 °С, после чего переходит в кубическую (рисунок 1.17в). Выше 925 °С концентрация подвижных вакансий кислорода в структуре начинает возрастать с увеличением температуры, а выше 1075 °С все вакансии становятся подвижными.

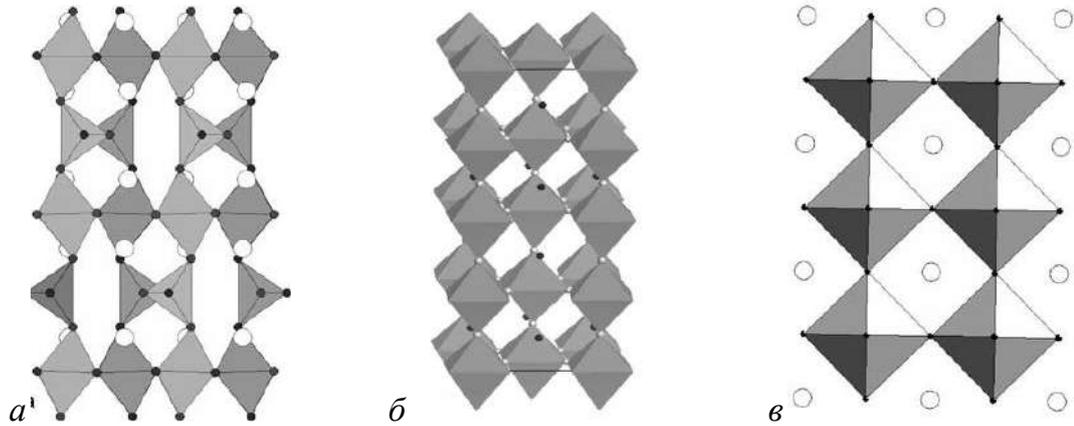


Рисунок 1.17 – Структуры $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$: ромбическая (а), тетрагональная (б), кубическая (в)

Анализ температурных зависимостей электропроводности показывает, что наблюдаемое при высоких температурах разупорядочение вакансий кислорода обуславливает резкий рост кислородно-ионной проводимости. Смешанная ионно-электронная природа электропроводности $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ была показана в работе [94]. Вклад ионной проводимости был обусловлен транспортом ионов кислорода, а электронный вклад в проводимость – переносом электронных носителей *p*-типа, который был зафиксирован в области высоких парциальных давлений кислорода.

Влияния влажности атмосферы на величину электропроводности было изучено в работах [95 – 102]. Установлена чувствительность электропроводности к присутствию паров воды в температурном интервале 250 – 500 °С, что проявлялось в росте значений общей проводимости в атмосфере влажного воздуха относительно значений, полученных в сухом воздухе (рисунок 1.18а) [95]. Показано, что индат бария способен к диссоциативному поглощению ~ 1 моль воды в расчете на формульную единицу состава, что соответствует полному заполнению имеющихся в структуре вакансий кислорода. Этот процесс сопровождается образованием гидроксофазы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. Максимум протонных чисел переноса наблюдается при 450 °С и составляет ~ 45% (рисунок 1.18б) [98]. Необходимо подчеркнуть, что в атмосфере влажного воздуха при температура ниже 300 °С $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ характеризуется

тетрагональной симметрией $P4/mmm$ ($a=b=4.182(7)$ Å, $c=8.961$ Å) [97] (рисунок 1.19).

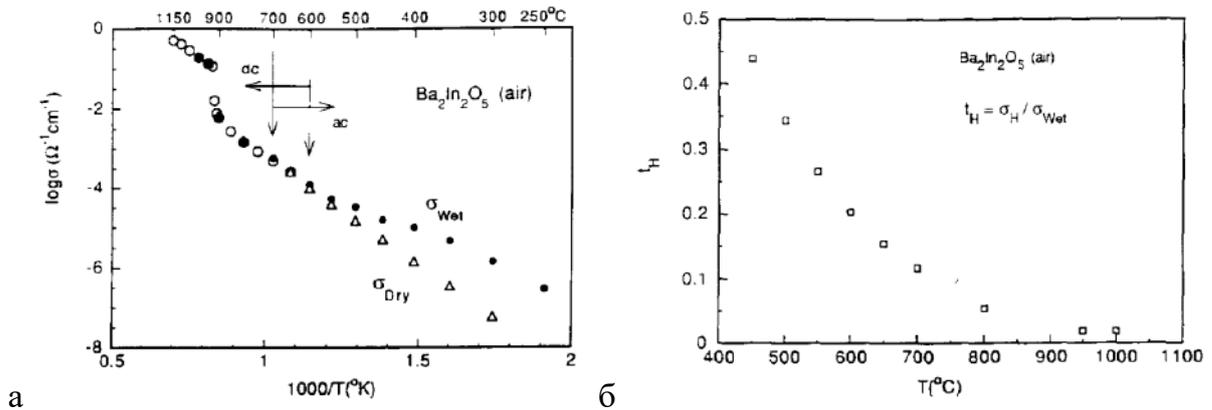


Рисунок 1.18 – Зависимость электропроводности в атмосферах сухого и влажного воздуха от температуры (а), а также чисел переноса протонов от температуры (б) для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [98]

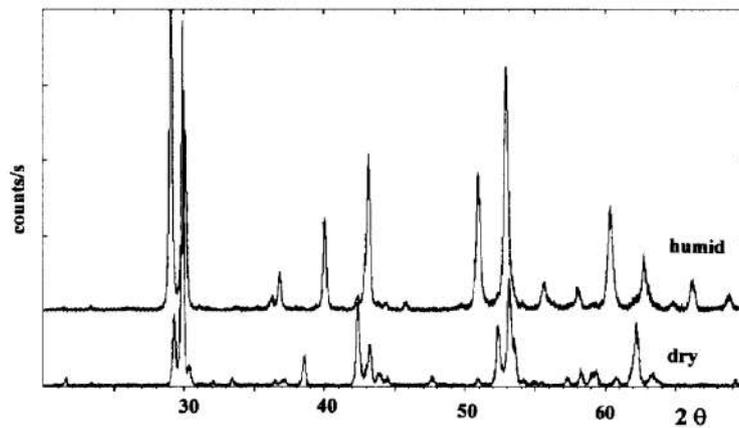


Рисунок 1.19 – Рентгенограммы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ в атмосферах сухого и влажного воздуха [98]

Таким образом, разупорядочение кислородных вакансий в $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, достигающееся при высоких температурах, обуславливает появление структуры дефектного перовскита и способствует значимому росту величин электропроводности. Поэтому значительный интерес представляют различные способы модификации данной структуры, в том числе, допирование катионной и анионной подрешеток, которые могут позволить получить фазы с более высокими значениями электропроводности и расширить температурный диапазон, в котором вакансии кислорода разупорядочены.

1.3.3 Свойства твердых растворов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, формирующихся при допировании катионных подрешеток

1.3.3.1 Изовалентное замещение в А- и В-подрешетках

Изовалентное допирование предполагает замещение ионов в А- и (или) В-подрешетках ионами той же степени окисления, при этом исходный уровень кислородного дефицита остается неизменным. Известны работы, описывающие электрические свойства галлий-замещенного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [103, 104]. Так, в работе [103] рассматривается система $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_5$ ($0.00 \leq x \leq 0.50$). Соединения с $x \geq 0.25$ описываются кубической симметрией с пространственной группой $R\bar{3}m$. Данная симметрия характерна для них уже при комнатной температуре, в отличие от недопированного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, который описывается ею только выше 1070°C , когда происходит разупорядочение кислородных вакансий. Иными словами, данное допирование приводит к стабилизации разупорядоченной структуры индата бария при комнатной температуре. Допирование галлием Ga^{3+} , обладающим меньшим ионным радиусом (0.62 \AA) по сравнению с индием In^{3+} (0.80 \AA), приводит к уменьшению параметра кубической ячейки $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_5$ с ростом концентрации галлия. Рисунок 1.20 схематически демонстрирует расположение катионов в В-подрешетке. Ионы Ga^{3+} замещают позиции ионов In^{3+} статистически, что обуславливает статистическое чередование октаэдров $[\text{InO}_6]$ и тетраэдров $[\text{InO}_4]$.

Анализ температурных зависимостей электропроводности составов из области гомогенности $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_5$ в атмосфере сухого воздуха показывает, что наибольшими значениями проводимости обладает образец с $x = 0.25$ (рисунок 1.21). При этом допирование не оказывает влияние на соотношение парциальных составляющих проводимости: как и недопированный индат бария, галлий-замещенные составы при высоких парциальных давлениях кислорода характеризуются смешанной, ионно-дырочной проводимостью.

Исследование влияния допирования на температуру фазового перехода было выполнено с использованием метода дилатометрии (рисунок 1.22) в работе [104]. Установлено, что введение Ga^{3+} приводит к снижению температуры фазового перехода с 930°C для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ до 850°C и 450°C для образцов составов $\text{Ba}_2(\text{In}_{0.9}\text{Ga}_{0.1})_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_5$ соответственно. Необходимо отметить, что при комнатной температуре данные фазы характеризуются структурой браунмиллерита,

а образцы с $x \geq 0.25$ уже обладают структурой перовскита. Это позволяет сделать вывод о том, что рост концентрации Ga^{3+} обуславливает переход от ромбической симметрии в кубическую.

В работе [104] также была изучена возможность изовалентного замещения А-подрешетки $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ на примере образцов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{In}_2\text{O}_5$ ($x = 0.1, 0.2$). Полученные фазы характеризовались ромбической симметрией, при этом соотношение параметров c/a возрастало с ростом концентрации допанта x , то есть, возрастали ромбические искажения кристаллической решетки. Данный эффект прямо противоположен эффекту, достигаемому при замещении ионов In^{3+} ионами Ga^{3+} , когда искажения уменьшались с ростом содержания допанта. Также допирование стронцием обуславливало рост температуры фазового перехода «порядок-беспорядок» относительно $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (рисунок 1.23).

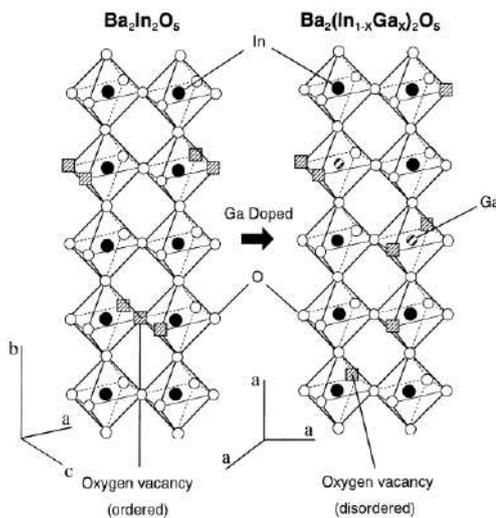


Рисунок 1.20 – Схематическое представление структуры $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_5$ [103]

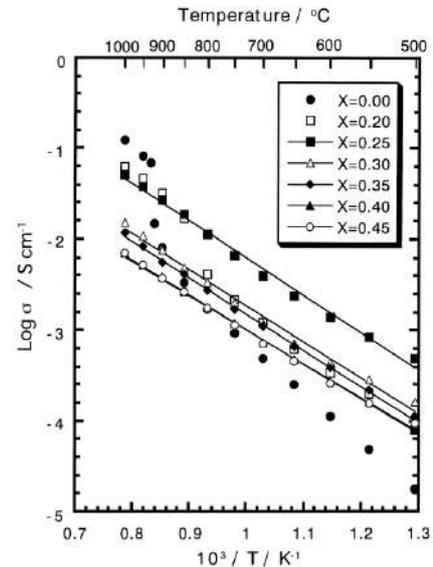


Рисунок 1.21 – Температурная зависимость электропроводности $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_5$ [104]

Для объяснения причины сдвига температуры фазового перехода и устойчивости структуры перовскита авторы использовали фактор толерантности (Гольдшмидта). Он определяется уравнением:

$$(r_O + r_A) = \sqrt{2} \cdot t \cdot (r_O + r_B) \quad (1.3)$$

где t – фактор толерантности; r_O , r_A и r_B – радиусы ионов в структуре ABO_3 . Идеальная структура перовскита имеет фактор толерантности равный единице, а искажение структуры приводит к отклонению от данного значения. Установлено, приближение значения фактора толерантности к единице коррелирует с

уменьшением температуры фазового перехода (рисунок 1.23). Величины радиусов ионов и факторов толерантности для твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{O}_5$ приведены в таблице 1.3.

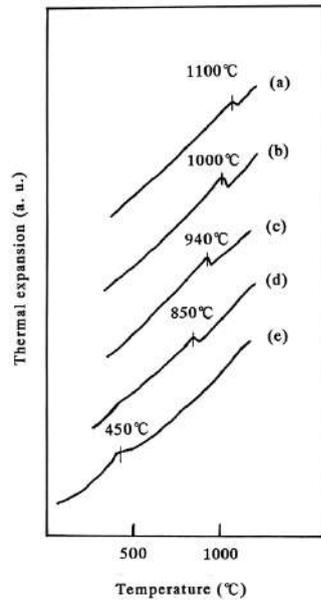


Рисунок 1.22 – Кривые термического расширения для $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{In}_2\text{O}_5$: $x = 0.2$, (a), $x = 0.1$ (b), для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (c) и для $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{O}_5$: $x = 0.1$ (d), $x = 0.2$ (e) [104]

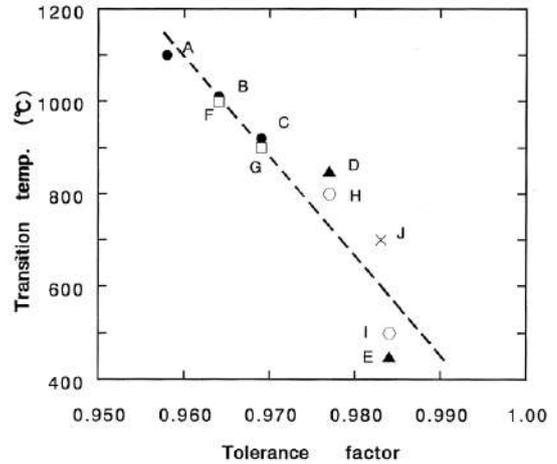


Рисунок 1.23 – Взаимосвязь значений температуры фазового перехода и фактора толерантности (A) $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_2\text{In}_2\text{O}_5$ (T), (B) $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_2\text{In}_2\text{O}_5$ (T), (C) $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (T), (D) $\text{Ba}_2(\text{In}_{0.9}\text{Ga}_{0.1})_2\text{O}_5$ (T), (E) $\text{Ba}_2(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_5$ (T), (F) $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_2\text{In}_2\text{O}_5$ (σ), (G) $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (σ), (H) $\text{Ba}_2(\text{In}_{0.9}\text{Ga}_{0.1})_2\text{O}_5$ (σ), (I) $\text{Ba}_2(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_5$ (σ), (J) $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, где (T) и (σ) – результаты измерений величин термического расширения и электропроводности соответственно [104]

Таблица 1.3 Ионные радиусы и факторы толерантности для систем $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{O}_5$ [104]

Формула	Ba^{2+} (Å)	Sr^{2+} (Å)	In^{3+} (Å)	Ga^{2+} (Å)	T
$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$	1.60		0.79		0.969
$(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_2\text{In}_2\text{O}_5$		1.44			0.964
$(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_2\text{In}_2\text{O}_5$					0.968
$\text{Ba}_2(\text{In}_{0.9}\text{Ga}_{0.1})_2\text{O}_5$				0.62	0.977
$\text{Ba}_2(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_5$					0.984

Вопрос смещения температуры фазового перехода в сторону более низких значений при допировании А-подрешетки также рассматривался в работе [105] для твердого раствора $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{In}_2\text{O}_5$ ($x = 0.1 - 0.6$). Установлено, что для образцов из области концентраций $x = 0.1 - 0.4$ фиксировались оба фазовых перехода, а их

температура увеличивалась с ростом содержания допанта. Для образцов с $x = 0.5$ и $x = 0.6$ регистрировался только фазовый переход при $1080\text{ }^\circ\text{C}$.

На рисунке 1.24 приведены результаты высокотемпературного рентгеновского анализа образца $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{In}_2\text{O}_5$. При $980\text{ }^\circ\text{C}$ все сигналы отвечают ромбической структуре браунмиллерита. При температуре $1080\text{ }^\circ\text{C}$ на рентгенограмме присутствуют сигналы как кубической фазы, так фазы с более низкой симметрией. При $1200\text{ }^\circ\text{C}$ часть из них (обозначение «•» на рисунке 1.24) исчезает, однако некоторые рефлексы остаются. Наличие этих сигналов (обозначение «○» на рисунке 1.24) позволяет описать структуру фазы $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{In}_2\text{O}_5$ как структуру искаженного перовскита.

Также было установлено (рисунок 1.25), что рост концентрации стронция приводит к росту интенсивности некоторых сигналов на рентгенограмме (обозначение «↓» на рисунке 1.25), снятой при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Это может быть обусловлено тем, что увеличение концентрации допанта приводит к увеличению отклонения фактора толерантности от единицы, что обуславливает увеличение степени искажения кристаллической решетки.

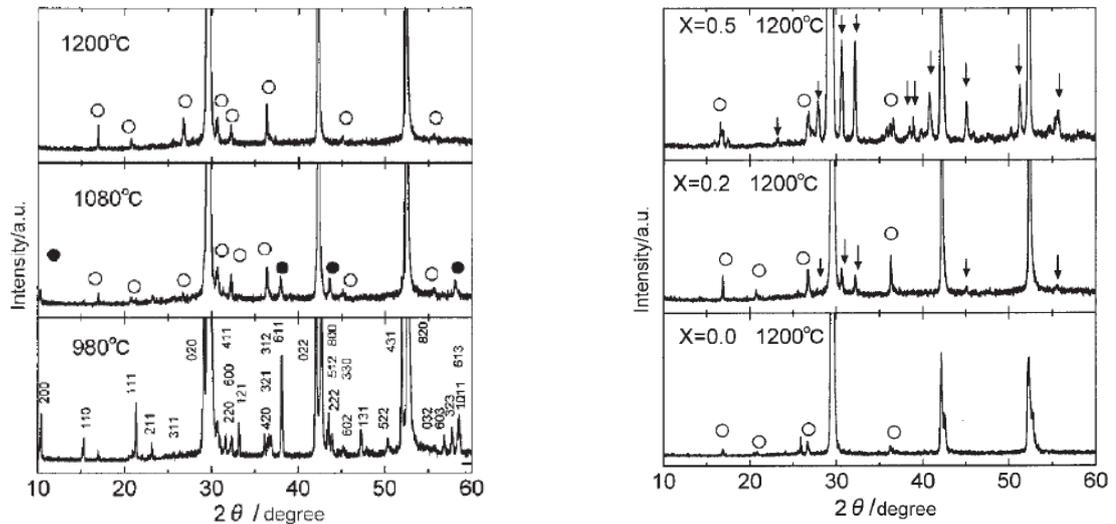


Рисунок 1.24 – Рентгенограммы для $\text{Ba}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{In}_2\text{O}_5$ при 980 , 1080 и $1200\text{ }^\circ\text{C}$ [105] Рисунок 1.25 – Рентгенограммы для $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{In}_2\text{O}_5$ ($x = 0.0; 0.2; 0.5$) [105]

Влияние природы допанта на смещение фазового перехода в $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ также изучалось для системы $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_5$ ($M = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Lu}$) [106]. Для полученных фаз была характерна ромбическая симметрия. Наблюдался закономерный рост параметров и объема элементарной ячейки с ростом ионного радиуса допанта (рисунок 1.26). При этом было зафиксировано изменение угла

наклона данной линейной зависимости. Это может быть обусловлено тем, что при допировании ионами Sc, Y, Yb, Dy и Lu образуются соединения $\text{Ba}_2\text{M}_2\text{O}_5$ с тетрагональной структурой, а допирование ионами Gd и Sm не позволяет получить аналогичные фазы.

Исследование электропроводности данной системы показало, что замещение ионами меньшего радиуса относительно радиуса In^{3+} приводит к снижению температуры фазового перехода, а замещение ионами большего радиуса – к увеличению данной температуры относительно ее значения для недопированного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (рисунок 1.27).

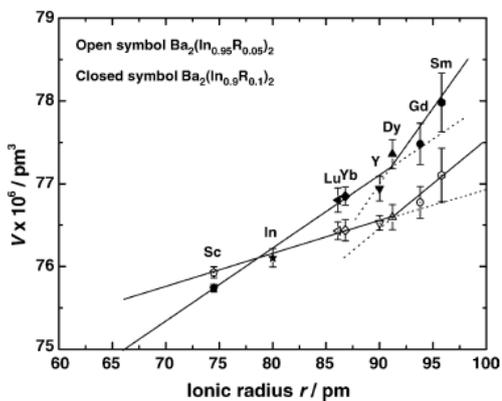


Рисунок 1.26 – Зависимость объема элементарной ячейки от радиуса ионов для $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_5$ [106]

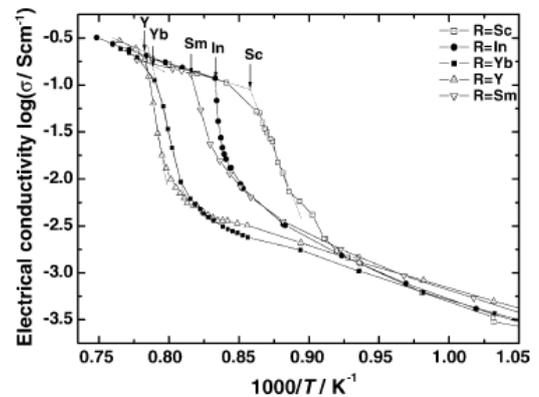


Рисунок 1.27 – Температурные зависимости электропроводности для $\text{Ba}_2(\text{In}_{0.9}\text{M}_{0.1})_2\text{O}_5$, где $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}, \text{Yb}, \text{Y}, \text{Sm}$ [106]

Аналогичные результаты были получены при проведении замещения ионов In^{3+} ионами Ga^{3+} в работе [104]. Выявленная закономерность может быть объяснена при анализе выбора наиболее предпочтительной локализации замещающего иона в исходной матрице. Ионы, обладающие меньшим радиусом относительно ионов In^{3+} , например, Sc^{3+} и Ga^{3+} , имеют предпочтение к тетраэдрическому окружению [107]. Это позволяет предполагать для них наиболее вероятную локализацию в тетраэдрических позициях индия по сравнению с октаэдрическими позициями. По мнению авторов, такое допирование будет приводить к уменьшению расстояния между атомами кислорода и допанта, что будет обуславливать снижение величины потенциальной энергии незанятых мест до величины энергии занятых мест. При этом перемещение ионов кислорода по вакантным позициям в анионной подрешетке потребует меньших затрат энергии, и температура фазового перехода может быть снижена.

Необходимо отметить, что известен большой круг соединений на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, полученных путем изовалентного замещения индия, однако их транспортные свойства практически не изучены. Известны единичные работы, описывающие такие фазы как кислородно-ионные [106] и протонные проводники. В работе [108] была изучена электропроводность твердых растворов $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_5$, где $\text{M} = \text{Sc}^{3+}$ ($0 \leq x < 0.5$) и $\text{M} = \text{Y}^{3+}$ ($0 \leq x < 0.35$). Образцы $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{O}_5$ ($0 \leq x < 0.5$) характеризовались структурой браунмиллерита, а образцы из области гомогенности $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{O}_5$ с $x > 0.15$ характеризовались тетрагональной симметрией. Для всех образцов гидратация приводила к изменению симметрии на тетрагональную, а рост концентрации допанта обуславливал рост термической устойчивости гидратированных образцов.

Зависимости электропроводности описываемых соединений от температуры в атмосферах сухого и влажного воздуха представлены на рисунке 1.28.

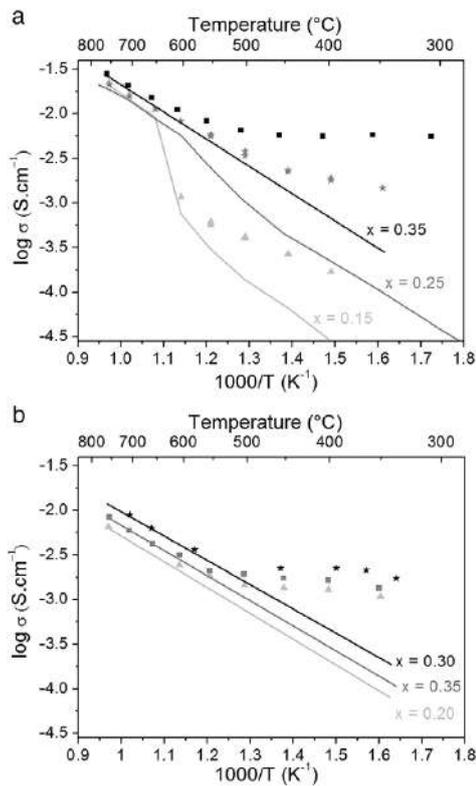


Рисунок 1.28 – Температурные зависимости общей электропроводности для $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{O}_5$ (а) и $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{O}_5$ (б) в атмосферах сухого (линия) и влажного (точки) воздуха [108]

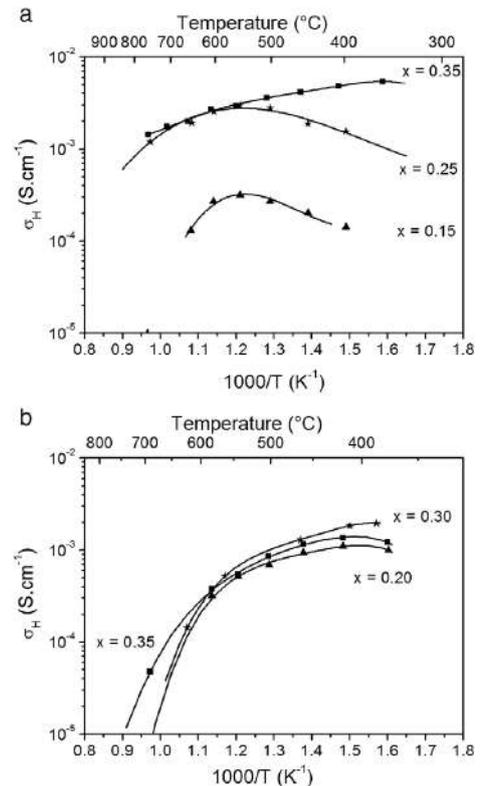


Рисунок 1.29 – Зависимости протонной проводимости от температуры для $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{O}_{5-y/2}(\text{OH})_y$ (а) и $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{O}_{5-y/2}(\text{OH})_y$ (б) [108]

Все образцы характеризовались высокими значениями электропроводности. Для кривых температурных зависимостей электропроводности для образцов с $x = 0.15$ и $x = 0.25$ из области гомогенности $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{O}_5$ регистрировалось изменение угла наклона, что обусловлено изменением симметрии кристаллической решетки. Показано, что допирование ионами Y^{3+} , в отличие от допирования ионами Sc^{3+} , приводит к стабилизации разупорядоченной структуры при более низкой температуре. Кроме того, установлено, что рост концентрации допанта приводит к увеличению протонной проводимости (рисунок 1.29). Наиболее высокопроводящим образцом являлся $\text{Ba}_2(\text{In}_{0.65}\text{Sc}_{0.35})_2\text{O}_5$.

Выполненный анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что изовалентное допирование индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ приводит к изменению его физико-химических свойств. Замещение ионов индия на ионы меньшего радиуса обуславливает уменьшение температура фазового перехода, а замещение ионов бария на ионы большего радиуса – увеличение данной температуры. При этом наблюдается рост значений электропроводности по сравнению со значениями для недопированного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ для соединений со структурой браунмиллерита, характеризующихся меньшей температурой фазового перехода. Иными словами, большими значениями электропроводности обладают образцы, у которых стабилизация разупорядоченного состояния происходит при более низких температурах. Также установлено, что допирование не влияет на способность образцов к гидратации и реализации в них протонного транспорта.

1.3.3.2 Гетеровалентное замещение в A-подрешетке

Замещение подрешетки бария в $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ионами иной степени окисления рассмотрено в широком круге научных публикаций. Введение ионов с большим зарядом в катионную подрешетку Ba^{2+} позволяет сохранить разупорядоченное состояние вакансий кислорода в структуре при более низких температурах. При таком замещении происходит уменьшение концентрации вакансий кислорода, что обуславливает возможность стабилизации структуры со статистическим расположением дефектов при комнатной температуре, а также может приводить к росту электропроводности. В работах [109 – 112] описывается возможность замещения ионов Ba^{2+} ионами La^{3+} в $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ ($0.0 \leq x \leq 0.6$). При этом структура образцов характеризуется неоднозначно (таблица 1.4).

Таблица 1.4 Кристаллическая структура $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ ($0.0 \leq x \leq 0.6$) [109 – 112]

x	Симметрия [109]	Симметрия [110]	Симметрия [111]	Симметрия [112]
0.1	Ромбическая	Ромбическая	–	Ромбическая
0.2	Ромбическая	Кубическая	Кубическая	Тетрагональная
0.3	Тетрагональная	Кубическая	Кубическая	Кубическая
0.4	Тетрагональная	–	Кубическая	Кубическая
0.5	Кубическая	Кубическая	Кубическая	Кубическая
0.6	Кубическая	–	–	Кубическая

Отличие в описании симметрии структуры может быть обусловлено различиями в конечных температурах синтеза образцов, а также использованием разных методов аттестации кристаллической структуры (рентгенография и электронная микроскопия).

В работах [109, 110] установлено, что рост концентрации допанта La^{3+} обуславливает исчезновение фазового перехода «порядок-беспорядок» (рисунок 1.30). Вместе с этим наблюдается увеличение значений ионной проводимости (рисунок 1.31). Для доказательства доминирующего кислородно-ионного переноса в работе было проведено изучение электропроводности при варьировании значений парциального давления кислорода в газовой фазе (рисунок 1.32). В области высоких $p\text{O}_2$ регистрируется независимость значений электропроводности от парциального давления кислорода. Дополнительным подтверждением доминирования кислородного транспорта является отсутствие зависимости значений энергии активации от концентрации допанта, аналогично тому, как это было ранее зафиксировано для других кислородно-ионных проводников (рисунок 1.33) [113 – 115]. При этом введение La^{3+} в подрешетку Ba^{2+} обуславливает значимый рост значений электропроводности.

Наряду с подобным типом замещения, в литературе описана возможность одновременного замещения ионами Sr^{2+} и La^{3+} ионов Ba^{2+} . Кислородно-ионная проводимость $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y)_2\text{In}_2\text{O}_{5+y}$ подробно изучена в работе [116]. Рост концентрации стронция приводит к изменению симметрии с ромбической на кубическую, что сопровождается уменьшением параметра элементарной ячейки (рисунок 1.34). Для твердых растворов, характеризующихся перовскитоподобной структурой, допирование щелочным или щелочноземельным металлом приводит к

постепенному повышению симметрии структуры с ростом концентрации допанта. Наблюдается переход от ромбической структуры к тетрагональной, а затем к кубической. Необходимо отметить, что при совместном замещении подрешетки Ba^{2+} ромбическая структура трансформируется сразу в кубическую.

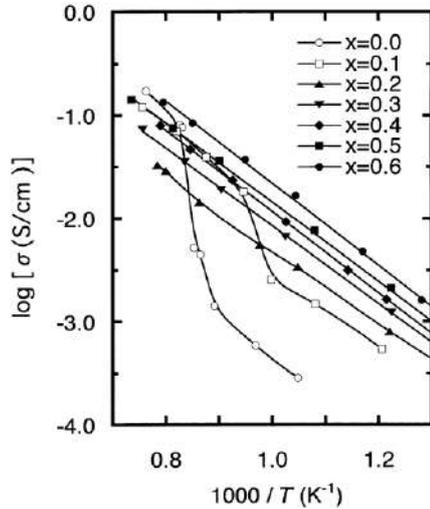


Рисунок 1.30 – Температурные зависимости электропроводности для $(Ba_{1-x}La_x)_2In_2O_{5+x}$ [109]

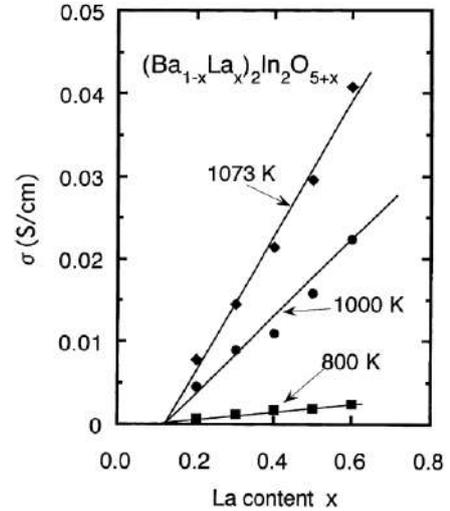


Рисунок 1.31 – Концентрационная зависимость кислородно-ионной проводимости для $(Ba_{1-x}La_x)_2In_2O_{5+x}$ [109]

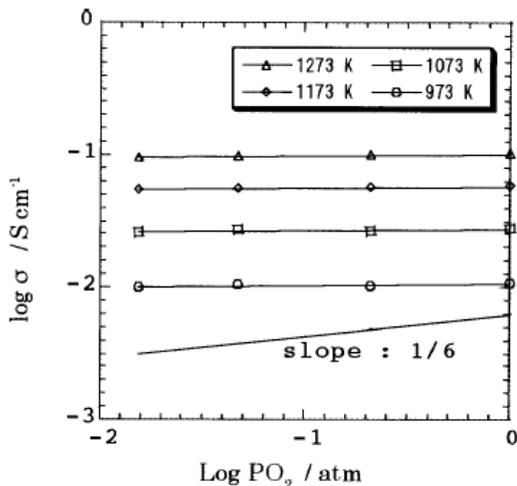


Рисунок 1.32 – Зависимости проводимости от pO_2 при различных температурах для $(Ba_{0.6}La_{0.4})_2In_2O_{5.4}$ [111]

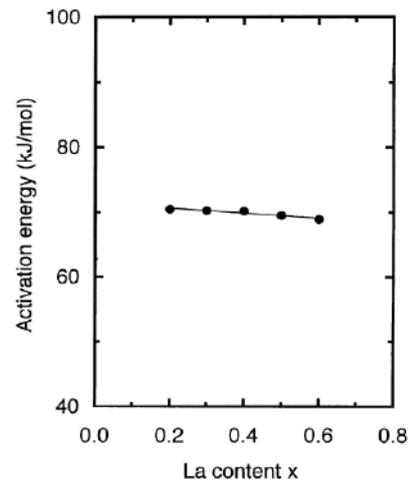


Рисунок 1.33 – Концентрационная зависимость энергии активации для $(Ba_{1-x}La_x)_2In_2O_{5+x}$ [109]

Результаты анализа величин электропроводности, полученных при варьировании значений парциального давления кислорода в газовой фазе для образцов из области гомогенности $(Ba_{1-x-y}Sr_xLa_y)_2In_2O_{5+y}$ говорят о преимущественно кислородно-ионном переносе в данных фазах при pO_2 ниже 10^{-2} атм. Температурная зависимость электропроводности, полученная в атмосфере аргона, представлена на рисунке 1.35. Значения проводимости увеличиваются с ростом содержания допантов и становятся максимальными для образца

$(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.5})_2\text{In}_2\text{O}_{5.5}$. Кроме того, в работе [116] демонстрируется рост значений электропроводности с ростом содержания кислорода (рисунок 1.36).

Необходимо отметить, что при одинаковой концентрации кислорода в $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y)_2\text{In}_2\text{O}_{5+y}$ ($x > 0$) и $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ ионная проводимость первого твердого раствора выше, чем второго. Помимо концентрации вакансий кислорода, на величину кислородно-ионной проводимости может оказывать влияние такой параметр, как свободный объем элементарной ячейки [115].

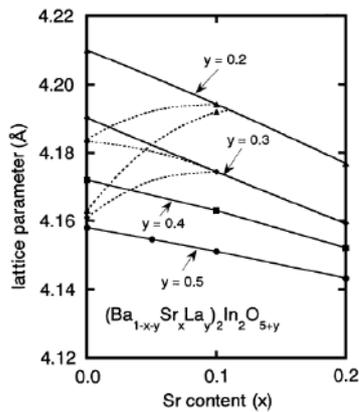


Рисунок 1.34 – Зависимость параметра элементарной ячейки от содержания Sr в $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y)_2\text{In}_2\text{O}_{5+y}$ [116]

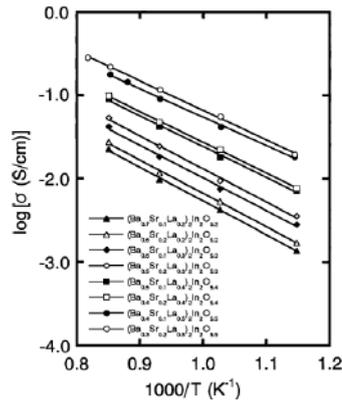


Рисунок 1.35 – Зависимости электропроводности от температуры для $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y)_2\text{In}_2\text{O}_{5+y}$ [116]

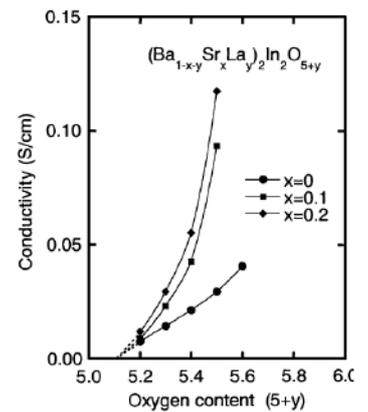


Рисунок 1.36 – Зависимость ионной проводимости от содержания кислорода в $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y)_2\text{In}_2\text{O}_{5+y}$ [116]

Для образцов $(\text{Ba}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{La}_{0.5})_2\text{In}_2\text{O}_{5.5}$ наблюдается монотонное уменьшение параметров и объема элементарной ячейки с ростом концентрации Sr^{2+} , однако при этом происходит увеличение свободного объема элементарной ячейки V_f . Он может быть вычислен как разность между общим объемом ячейки и суммой объемов, занимаемых индивидуальными ионами в ячейке [117]:

$$V_f = a^3 - \sum m_i \left(\frac{4}{3}\right) \pi r_i^3, \quad (1.4)$$

где a – параметр элементарной ячейки, m_i – коэффициент химического состава, r_i – радиус иона.

Аналогичная зависимость характерна и для других образцов из области гомогенности $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y)_2\text{In}_2\text{O}_{5+y}$. Так, при одинаковой концентрации La^{3+} значения свободного объема элементарной ячейки и значения электропроводности линейно возрастают с ростом концентрации Sr^{2+} . Это позволяет говорить о том, что рост свободного объема элементарной ячейки способствует повышению кислородно-ионной проводимости для данного твердого раствора.

Анализ литературы позволяет говорить о том, что для индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ возможно осуществление совместного допирования подрешеток Ba^{2+} и In^{3+} , при этом для индия осуществляется изовалентное замещение, а для бария – замещение на ионы с большей степенью окисления. Примером такого допирования могут служить полученные в работе [118] твердые растворы $(\text{Ba}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{La}_{0.5})(\text{In}_{1-y}\text{M}_y)_2\text{O}_{5.5}$, где $\text{M} = \text{Y}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$. Рентгенографически были установлены области гомогенности $(\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{In}_{1-y}\text{M}_y)_2\text{O}_{5.5}$ ($\text{M} = \text{Y}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, 0.0 \leq y \leq 0.2$) и $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.5})(\text{In}_{1-y}\text{M}_y)_2\text{O}_{5.5}$ ($\text{M} = \text{Y}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, 0.0 \leq y \leq 0.2$). При этом первый твердый раствор характеризовался кубической структурой перовскита, а для второго были зафиксированы небольшие тетрагональные искажения структуры.

Изменение параметра кубической ячейки от содержания допанта представлено на рисунке 1.37. Замещение In^{3+} ионами с большим радиусом ($r_{\text{In}^{3+}} = 0.80 \text{ \AA}$, $r_{\text{Y}^{3+}} = 0.90 \text{ \AA}$) приводит к закономерному увеличению параметра ячейки, а введение иона с меньшим радиусом – к его уменьшению ($r_{\text{Ga}^{3+}} = 0.62 \text{ \AA}$).

В ранних работах [94] природа проводимости $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ была описана как смешанная кислородно-дырочная. Впоследствии было установлено [118], что допирование катионных подрешеток лантаном и стронцием приводит к увеличению доли ионного переноса. Анализ зависимости электропроводности от парциального давления кислорода для соединений, описываемых в работе [118], подтверждает независимость электропроводности от парциального давления кислорода в области высоких $p\text{O}_2$ ($0.0 \leq p\text{O}_2 \leq 10^{-3.5}$ атм), что хорошо коррелирует с более ранними исследованиями.

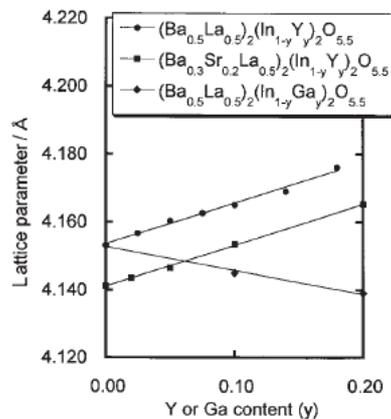


Рисунок 1.37 – Зависимость параметра элементарной ячейки от концентрации допанта в $(\text{Ba}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{La}_{0.5})(\text{In}_{1-y}\text{M}_y)_2\text{O}_{5.5}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Ga}$) [118]

На рисунке 1.38 показаны зависимости значений электропроводности от температуры, полученные в атмосфере аргона. Наибольшими значениями электропроводности характеризуются фазы $(\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{In}_{1-y}\text{Y})_2\text{O}_{5.5}$, в которых одновременно проведено замещение ионов бария на ионы с большей степенью окисления и замещение ионов индия на ионы той же валентности.

Для $(\text{Ba}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{La}_{0.5})(\text{In}_{1-y}\text{M}_y)_2\text{O}_{5.5}$, как и для $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y)_2\text{In}_2\text{O}_{5+y}$, зафиксировано влияние изменения величины свободного объема элементарной ячейки на величину электропроводности. Корреляция между ними наблюдается вплоть до значения свободного объема 24.3 \AA^3 , а при бóльших его значениях на величину электропроводности наиболее значимое влияние начинает оказывать иной фактор (рисунок 1.39а).

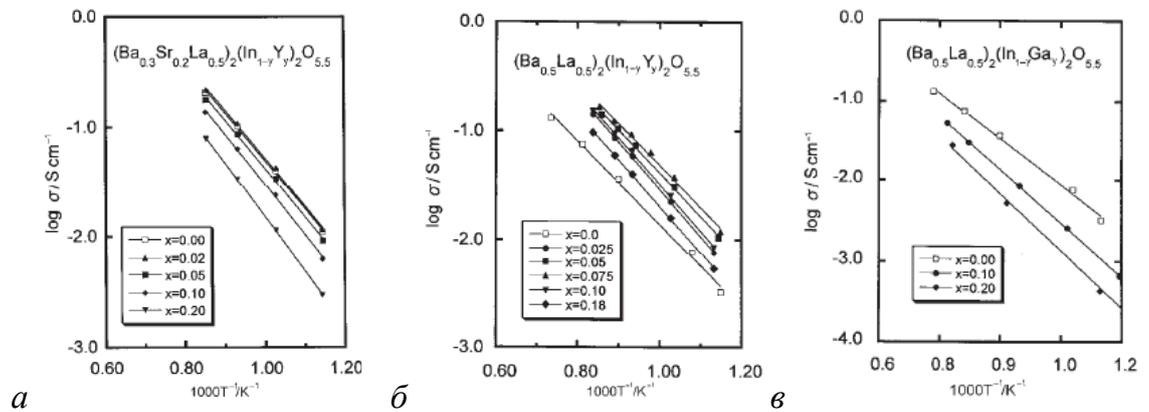


Рисунок 1.38 – Температурные зависимости электропроводности для $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.5})(\text{In}_{1-y}\text{Y})_2\text{O}_{5.5}$ (а), $(\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{In}_{1-y}\text{Y})_2\text{O}_{5.5}$ (б) и $(\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{In}_{1-y}\text{Ga})_2\text{O}_{5.5}$ (в) [118]

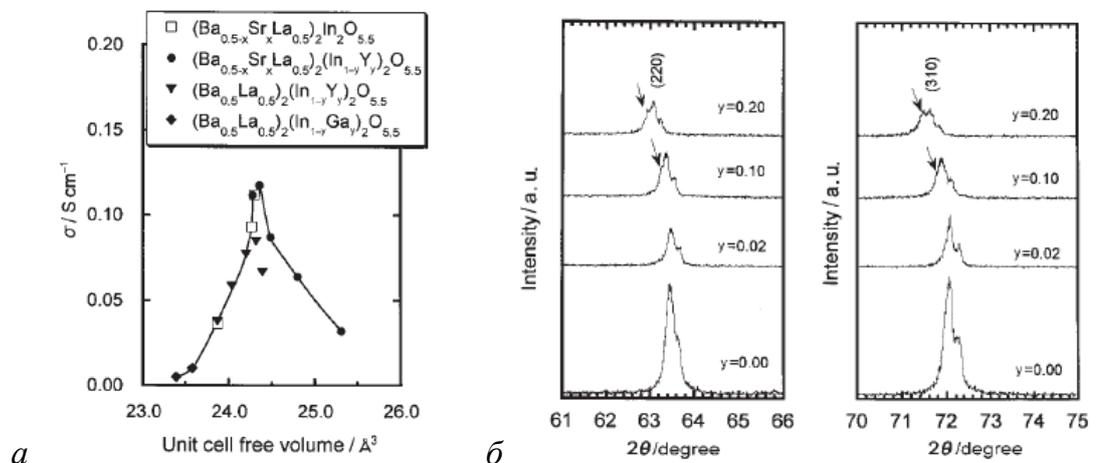


Рисунок 1.39 – Зависимость проводимости ионов кислорода от величины свободного объема элементарной ячейки при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$ для $(\text{Ba}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{La}_{0.5})(\text{In}_{1-y}\text{M}_y)_2\text{O}_{5.5}$, $\text{M} = \text{Y}, \text{Ga}$ (а), а также фрагменты рентгенограммы для $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.5})_2(\text{In}_{1-y}\text{Y})_2\text{O}_{5.5}$ (б) [118]

Так, для твердого раствора $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.5})(\text{In}_{1-y}\text{Y}_y)_2\text{O}_{5.5}$ регистрируется снижение значений электропроводности начиная с $y = 0.02$, при этом значения свободного объема элементарной ячейки больше чем 24.3 \AA^3 . Это позволяет говорить о том, что величина электропроводности определяется и другими параметрами помимо концентрации допанта, такими, например, как кристаллическая структура соединения. На рисунке 1.39б представлены фрагменты рентгенограмм для рассматриваемого твердого раствора. Для составов с $y > 0.02$ наблюдается некоторое расщепление пиков 220 и 310, что свидетельствует о понижении симметрии структуры. С точки зрения изменения значения фактора толерантности, введение иона с бóльшим радиусом в В-подрешетку соединения с перовскитоподобной структурой также обуславливает ее искажение [119].

Анализ работ, описывающих гетеровалентное замещение ионов Ba^{2+} в $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, позволяет говорить о том, что такое замещение обуславливает изменение кристаллической структуры относительно базового соединения. С ростом содержания допанта симметрия меняется с присущей недопированному $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ромбической до кубической структуры перовскита. Также при этом возрастают значения электропроводности, характер которой является преимущественно кислородно-ионным, что было подтверждено результатами измерений чисел переноса. Различие в величинах проводимости для соединений с одинаковым содержанием кислорода позволяет говорить о том, что на величину кислородно-ионной проводимости оказывает влияние не только концентрация вакансий кислорода, но и иные факторы, такие как свободный объем элементарной ячейки и кристаллическая структура соединения.

1.3.3.3 Гетеровалентное замещение в В-подрешетке

Как и для А-подрешетки, для В-подрешетки индата бария возможно проведение гетеровалентного замещения ионами большей степени окисления. В ряде работ [120 – 125] описано замещение In^{3+} в $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ионами элементов IV группы периодической системы [120 – 125]. Так, в работе [120] описаны транспортные свойства твердого раствора $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{O}_{5+x}$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$). Установлено, что допирование оловом приводит к снижению температуры фазового перехода «порядок-беспорядок» и к стабилизации высокотемпературной разупорядоченной модификации при более низких температурах. Увеличение

содержания допанта также обуславливает рост значений электропроводности, при этом ее максимальные значения регистрируются для образца с $x = 0.2$ (рисунок 1.40).

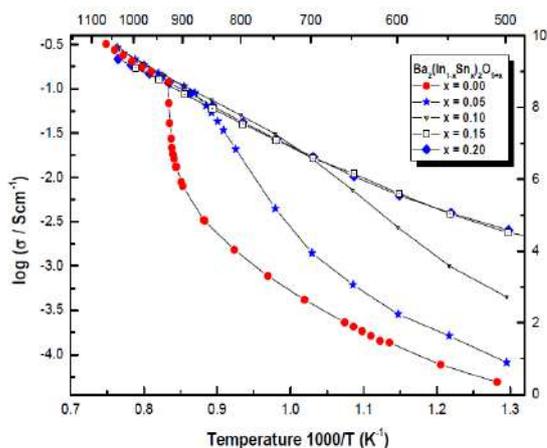


Рисунок 1.40 – Температурная зависимость электропроводности $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{O}_{5+x}$ [120]

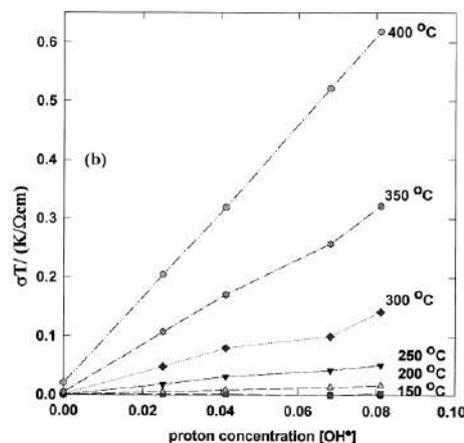


Рисунок 1.41 – σT -зависимость от концентрации протонов для $\text{Ba}_2\text{InSnO}_{5.5}$ [121]

Образец состава $\text{Ba}_2\text{InSnO}_{5.5}$, в котором половина позиций In^{3+} замещена на Sn^{4+} , был изучен как протонный проводник [121]. Показано, что степень гидратации для него составляла 0.34 моль на формульную единицу вещества при максимально возможном значении 0.5 моль. Установлено, что значения электропроводности монотонно возрастают с ростом содержания протонов в структуре (рисунок 1.41). Энергия активации миграции подвижных частиц в атмосфере сухого воздуха составляла 0.8 эВ, что свидетельствовало об ионно-электронном характере проводимости, а в атмосфере влажного воздуха ее значение было 0.56 эВ, что подтверждало доминирование протонного транспорта.

Как протонные проводники также описаны соединения, полученные путем допирования подрешетки In^{3+} ионами Zr^{4+} , Hf^{4+} и Ti^{4+} [122]. В данной работе были изучены образцы из области гомогенности твердого раствора $\text{Ba}(\text{In}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_{2.5+x/2}$ (где $x = 0.05, 0.1, 0.15$ для Zr^{4+} и 0.1 для Hf^{4+} и Ti^{4+}). Все образцы описывались ромбической структурой браунмиллерита, а для цирконий-замещенных фаз рост концентрации допанта приводил к росту параметра a и снижению параметров b и c .

Зависимости электропроводности от температуры для цирконий-замещенных образцов, полученные в атмосферах сухого и влажного воздуха, представлены на рисунке 1.42. Электропроводность увеличивается с ростом концентрации циркония, при этом температура фазового перехода «порядок-беспорядок» снижается. Различие значений проводимости, полученных в атмосферах различной влажности,

подтверждает наличие протонного переноса во влажной атмосфере (рисунок 1.43, закрытые знаки обозначают низкотемпературную область, а открытые – область, лежащую выше температуры фазового перехода). Установлен рост протонной проводимости с увеличением концентрации допанта. В условиях одинаковой концентрации допанта $x = 0.1$ значения протонной проводимости для Zr^{4+} - и Hf^{4+} -замещенных образцов близки, а для Ti^{4+} -замещенного образца они существенно ниже (рисунок 1.44). Необходимо отметить наличие корреляции величины протонной проводимости с величиной свободного объема элементарной ячейки (рисунок 1.45). Замещение в В-подрешетке обуславливает рост свободного объема элементарной ячейки и рост протонной проводимости.

В работах [123 – 125] также была изучена возможность замещения ионов In^{3+} ионами Ti^{4+} . Установлено, что рост содержания допанта в твердом растворе $Ba_2(In_{1-x}Ti_x)_2O_{5+x}$ ($0 \leq x \leq 0.7$) обуславливает изменение симметрии кристаллической структуры. В области концентраций $0 \leq x \leq 0.075$ образцы характеризуются ромбической структурой браунмиллерита, при $0.1 \leq x \leq 0.2$ – тетрагональной структурой, а при $0.1 \leq x < 0.7$ – кубической. С ростом содержания титана объем элементарной ячейки уменьшается (рисунок 1.46), что может быть обусловлено допированием В-подрешетки ионом с меньшим радиусом ($r_{Ti^{4+}} = 0.60 \text{ \AA}$).

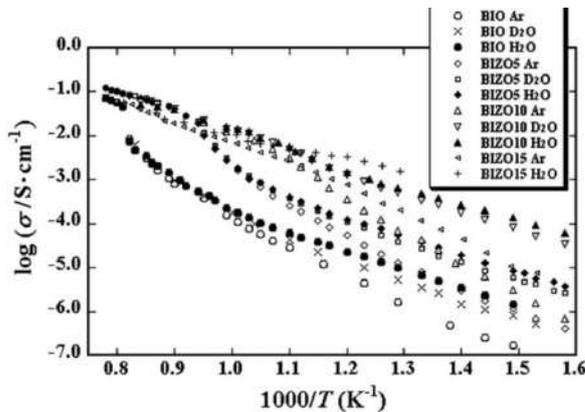


Рисунок 1.42 – Температурные зависимости общей электропроводности для $Ba(In_{1-x}Zr_x)O_{2.5+x/2}$ в атмосферах различной влажности, где $x = 0$ для BIO, $x = 0.05$ для BIZO5, $x = 0.1$ для BIZO10, BIZO15, $x = 0.15$ для BIZO15 [122]

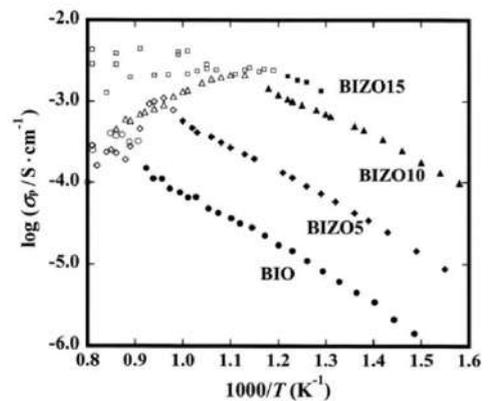


Рисунок 1.43 – Зависимости протонной проводимости от температуры для $Ba(In_{1-x}Zr_x)O_{2.5+x/2}$, где $x = 0$ для BIO, $x = 0.05$ для BIZO5, $x = 0.1$ для BIZO10, BIZO15, $x = 0.15$ для BIZO15 [122]

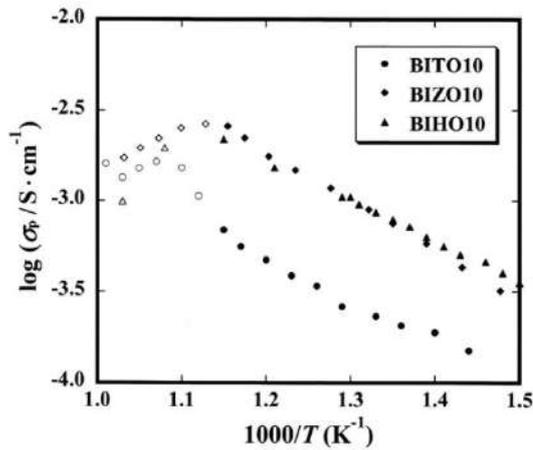


Рисунок 1.44 – Зависимость протонной проводимости от температуры для $\text{Ba}(\text{In}_{0.9}\text{M}_{0.1})\text{O}_{2.55}$ ($\text{M} = \text{Zr}$ (BIZO10), Hf (BHO10), Ti (BITO10)) [122]

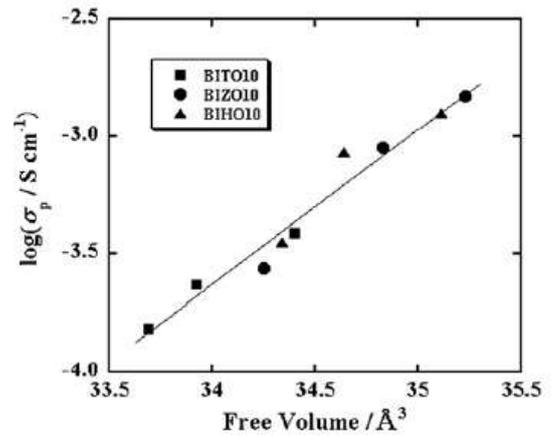


Рисунок 1.45 – Зависимость протонной проводимости от величины свободного объема ячейки для $\text{Ba}(\text{In}_{0.9}\text{M}_{0.1})\text{O}_{2.55}$ ($\text{M} = \text{Zr}$ (BIZO10), Hf (BHO10), Ti (BITO10)) [122]

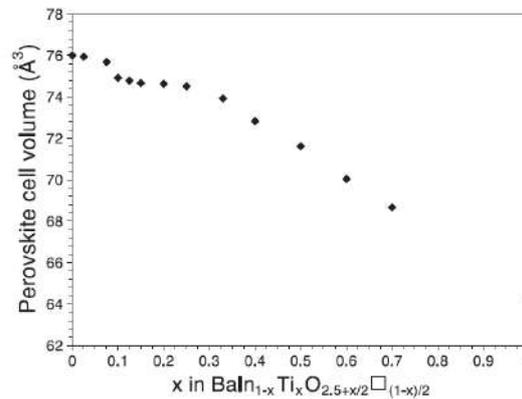


Рисунок 1.46 – Зависимость объема ячейки от концентрации Ti в $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_{5+x}$ [124]

Наблюдается немонотонная зависимость значений электропроводности и энергии активации с ростом содержания допанта (рисунок 1.47). При малом содержании допанта ($0 \leq x \leq 0.075$) увеличение концентрации титана приводит к увеличению электропроводности. Изменение симметрии структуры с ромбической на тетрагональную также приводит к увеличению значений проводимости и уменьшению величины энергии активации. При дальнейшем росте концентрации допанта вплоть до $x = 0.33$ значения электропроводности практически не изменяются, что может быть обусловлено постоянством объема элементарной ячейки в данном интервале. Зависимости электропроводности от температуры для ряда составов из области гомогенности твердого раствора $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_{5+x}$ приведены на рисунке 1.48.

Дальнейший рост концентрации допанта приводит к уменьшению величины объема элементарной ячейки и уменьшению значений электропроводности в интервале концентраций допанта $0.33 \leq x \leq 0.55$ (рисунок 1.47). В данном случае возникает конкуренция различных факторов, таких как уменьшение концентрации вакансий кислорода и рост их подвижности. Результатом становится рост энергии активации и понижение значений проводимости.

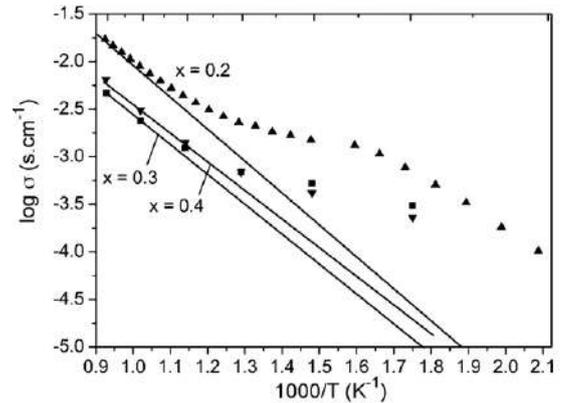
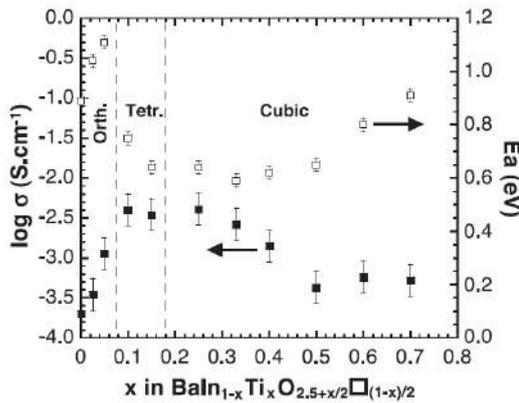


Рисунок 1.47 – Зависимости электропроводности при $700\text{ }^\circ\text{C}$ и энергии активации в области $450 - 800\text{ }^\circ\text{C}$ от концентрации титана в $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_{5+x}$ [124]

Рисунок 1.48 – Зависимости электропроводности от температуры для $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_{5+x}$ ($x = 0.2 - 0.4$) [123]

Изменение концентрации допанта также хорошо соотносится с концентрацией поглощаемой при гидратации воды в $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_{5+x}$. При этом степень гидратации уменьшается при увеличении x , и для составов с кубической симметрией ее значения ниже максимального возможного (рисунок 1.49).

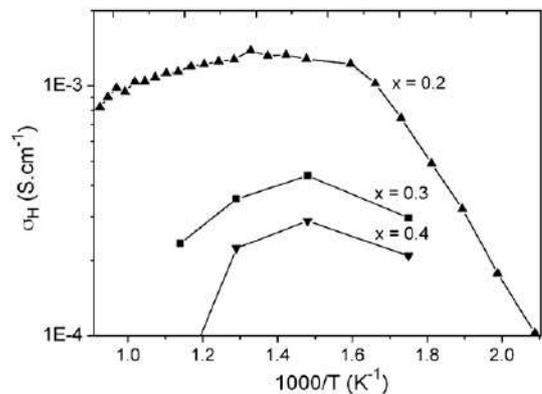
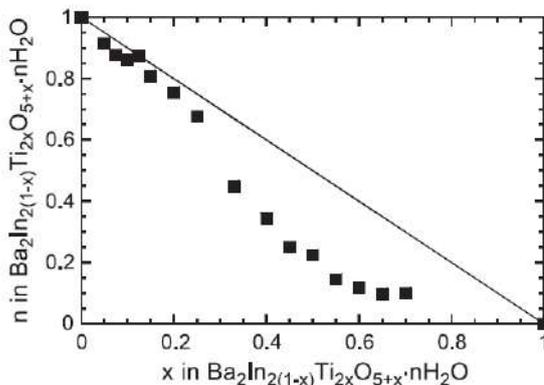


Рисунок 1.49 – Зависимость степени гидратации от концентрации допанта в $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_{5+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [125]

Рисунок 1.50 – Зависимость протонной проводимости от температуры для $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_{5+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.2 - 0.4$) [123]

Гидратированные образцы при $x \leq 0.25$ характеризуются тетрагональной симметрией, а при $x > 0.25$ – кубической. Для образцов с тетрагональной симметрией

зафиксировано увеличение значений электропроводности в атмосфере влажного воздуха с ростом содержания титана. Дальнейший рост x обуславливает уменьшение значений электропроводности.

Расчет протонной проводимости для $Ba_2(In_{1-x}Ti_x)_2O_{5+x}$ был осуществлен в работе [123] как разность значений электропроводности, полученных в атмосферах влажного и сухого воздуха. Зависимость протонной проводимости от температуры приведена на рисунке 1.50. Максимум регистрируется для образца состава $Ba_2(In_{0.8}Ti_{0.2})_2O_{5.2}$ в интервале температур от 450 до 600 °С. В рассматриваемом интервале вначале происходит рост значений протонной проводимости, а затем наблюдается их уменьшение несмотря на дальнейшее увеличение температуры. Данная нелинейная зависимость может быть объяснена возникновением конкуренции между такими факторами как рост подвижности протонов и уменьшение их концентрации с ростом температуры.

Зависимость протонных чисел переноса от температуры наглядно демонстрирует вклад протонной проводимости в общую электропроводность (рисунок 1.51). Для всех образцов с ростом температуры регистрируется уменьшение числа переноса протонов, обусловленное уменьшением концентрации протонов и введением допанта (рисунок 1.52).

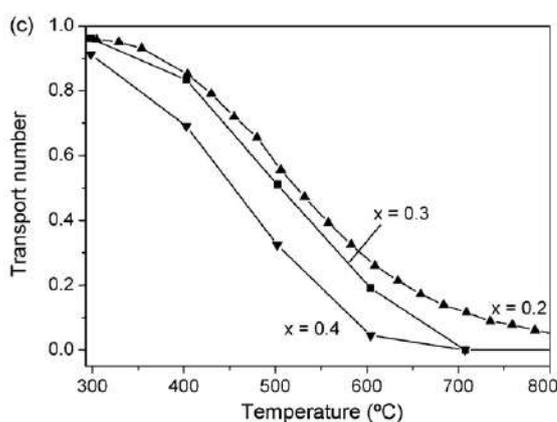


Рисунок 1.51 – Зависимости чисел переноса от температуры для $Ba_2(In_{1-x}Ti_x)_2O_{5+x} \cdot nH_2O$ ($x = 0.2 - 0.4$) [123]

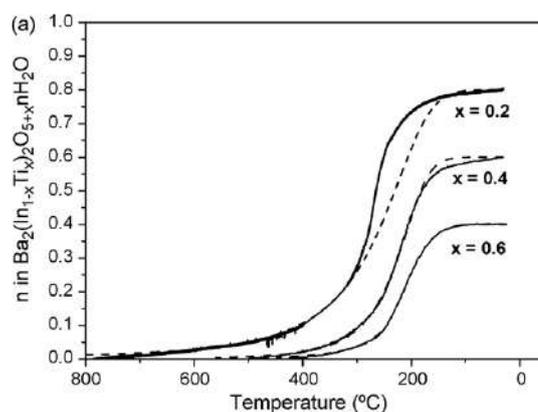


Рисунок 1.52 – Зависимости степени гидратации от концентрации допанта для $Ba_2(In_{1-x}Ti_x)_2O_{5+x} \cdot nH_2O$ ($x = 0.2 - 0.4$) [123]

Наряду с допированием В-подрешетке $Ba_2In_2O_5$ ионами элементов IV группы периодической системы, возможно осуществление аналогичного допирования элементами V и VI групп. Возможность введения ионов V^{5+} в позиции In^{3+} с образованием твердого раствора $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+\delta}$ описывается в работах [126 – 128]. Данное замещение сопровождается увеличением координационного окружения

индия до 6 в тетраэдрических слоях. При этом доля октаэдров увеличивается с ростом концентрации допанта. В области концентраций $0.0 \leq x < 0.2$ фазы сохраняют ромбическую структуру браунмиллерита, при $x = 0.2$ структура является тетрагональной, а в интервале концентраций $0.3 \leq x < 0.5$ – кубической.

Зависимость параметров элементарной ячейки от концентрации ванадия приведена на рисунке 1.53а. Аналогичными зависимостями характеризуются вольфрам-замещенные образцы (рисунок 1.53б). При этом введение как ванадия, так и вольфрама приводит к стабилизации кубической фазы при комнатной температуре при $x=0.3$.

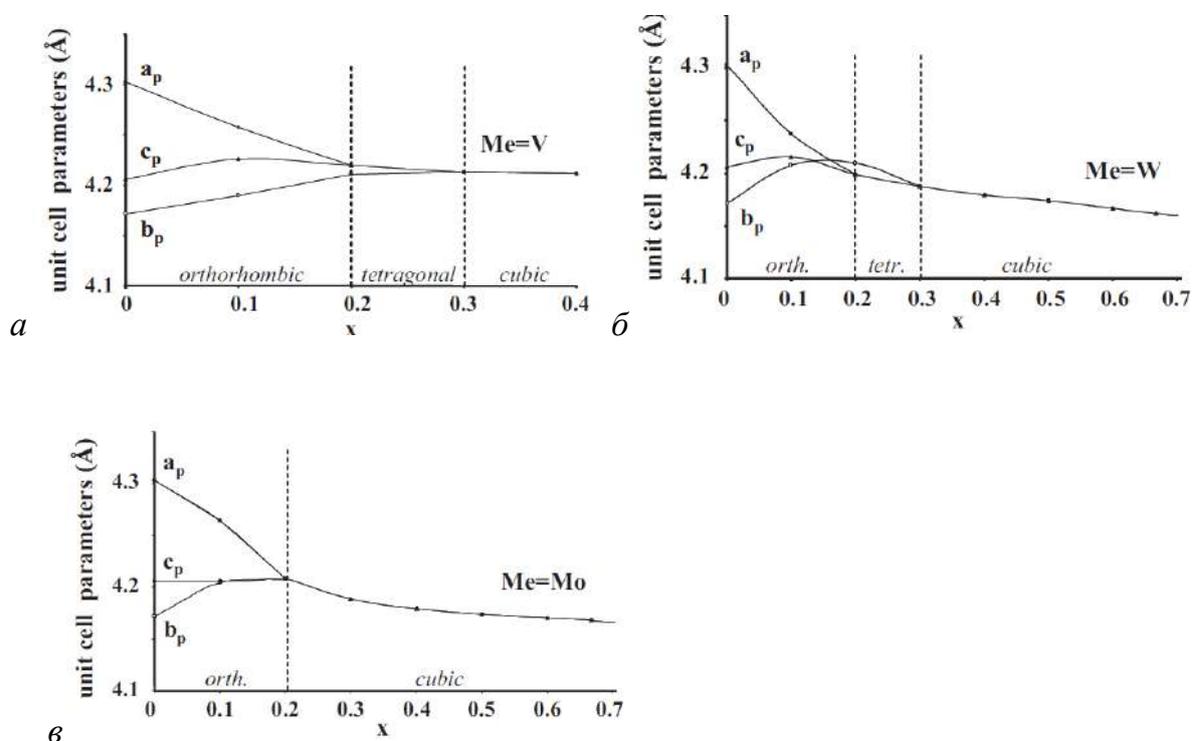


Рисунок 1.53 – Зависимости параметров элементарной ячейки от концентрации допанта в $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+\delta}$, где $M = \text{V}$ (а), W (б), Mo (в) [126]

Молибден-замещенные образцы характеризуются кубической симметрией уже при $x = 0.2$, а область существования образцов с тетрагональной симметрией отсутствует (рисунок 1.53в). Рост параметра b с ростом концентрации допанта, наблюдаемый для $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+\delta}$, обусловлен меньшим радиусом допанта по сравнению с исходным атомом В-подрешетки ($r_{\text{Mo}^{6+}} = 0.59 \text{ \AA}$, $r_{\text{W}^{6+}} = 0.60 \text{ \AA}$, $r_{\text{In}^{3+}} = 0.80 \text{ \AA}$). Необходимо отметить, что для допированных образцов, характеризующихся кубической симметрией, данный параметр возрастает. При

замещении ионами V^{5+} ($r_{V^{5+}} = 0.54 \text{ \AA}$) рост параметра b происходит во всем интервале концентраций.

Изучение температурных зависимостей электропроводности показало, что рост концентрации допанта обуславливает снижение ее значений (рисунок 1.54) для $Ba_2In_{2-x}M_xO_{5+\delta}$ ($M = V, Mo, W$). Установлено, что независимо от природы допанта образцы характеризуются доминированием электронной проводимости p -типа в области высоких парциальных давлений кислорода ($0.21 \leq pO_2 \leq 10^{-6}$ атм) (рисунок 1.55).

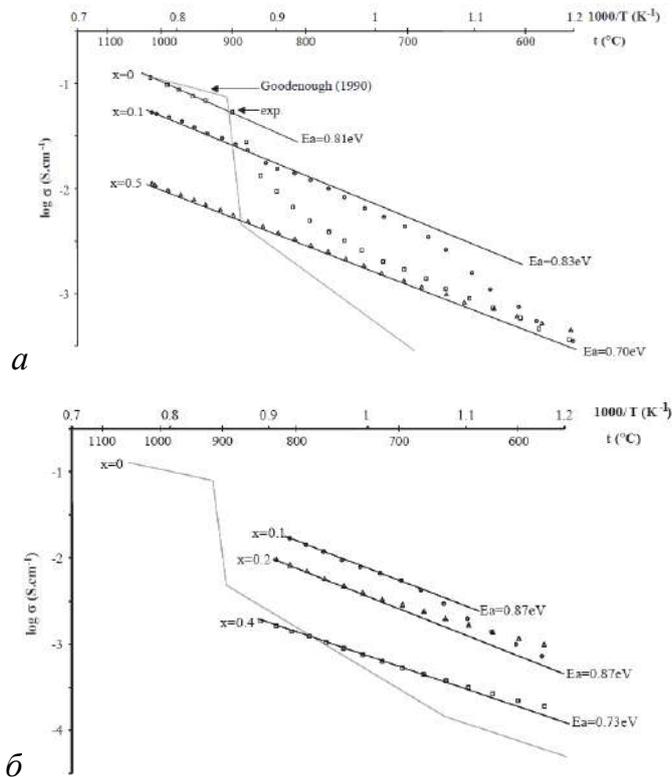


Рисунок 1.54 – Зависимости электропроводности от температуры для $Ba_2In_{2-x}M_xO_{5+\delta}$, где $M = Mo$ (a), V (б) [126]

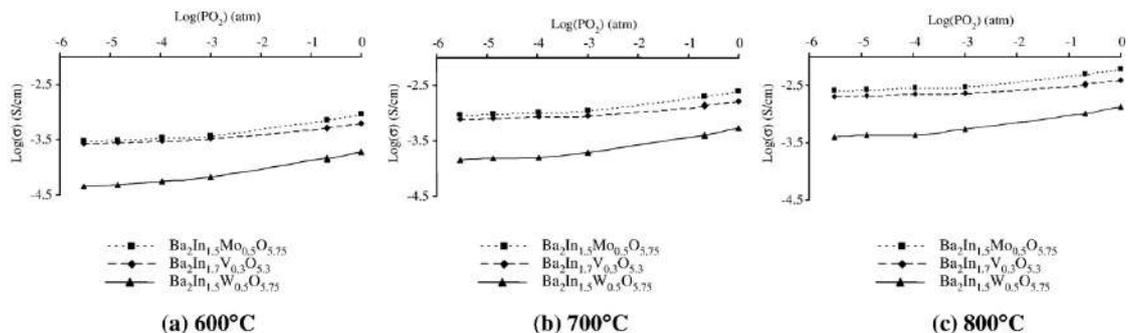


Рисунок 1.55 – Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода в газовой фазе для $Ba_2In_{2-x}M_xO_{5+\delta}$ при различных температурах [128]

Таким образом, можно обобщить, что замещение в В-подрешетке $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ на ионы бóльшего заряда является одним из способов сохранения разупорядоченной структуры при более низких температурах. При этом концентрация вакансий кислорода снижается, что обуславливает уменьшение температуры фазового перехода «порядок-беспорядок» и стабилизацию структуры со статистическим расположением вакансий кислорода. В данном случае, однако, возникает конкуренция между концентрацией вакансий кислорода и величиной их подвижности, что может в итоге приводить как к увеличению значений электропроводности с ростом концентрации допанта (Sn, Zr), так и к их уменьшению (V, Mo, W).

1.3.4 Структура и физико-химические свойства $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$

Как было показано ранее (раздел 1.3.3.3), замещение атомов индия атомами циркония в структуре индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ приводит к образованию твердых растворов на основе последнего. Так, в квазибинарном разрезе $\text{BaZrO}_3 - \text{BaInO}_{2.5}$ системы $\text{BaO} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ можно выделить три области гомогенности, в общем виде описываемые формулой $\text{BaIn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{3-0.5x}$ [129]. Составы из областей $0.1 \leq x \leq 0.4$ и $0.5 \leq x \leq 0.7$ характеризуются кубической структурой перовскита (рисунок 1.56). Составы $0.8 \leq x \leq 0.9$ описываются ромбической структурой браунмиллерита и могут быть записаны как $\text{BaInO}_{2.5} \equiv \text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. При этом наибольшие значения электропроводности демонстрируют составы из области гомогенности $0.5 \leq x \leq 0.7$.

Образец $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ ($x = 0.50$), в кубической структуре которого ($a = 4.204 \text{ \AA}$, пр. гр. $Pm\bar{3}m$) половина атомов индия замещена атомами циркония, характеризуется статистическим расположением вакансий кислорода. Его структура, спектроскопические характеристики и электрические свойства описаны в нескольких работах [87, 129 – 131].

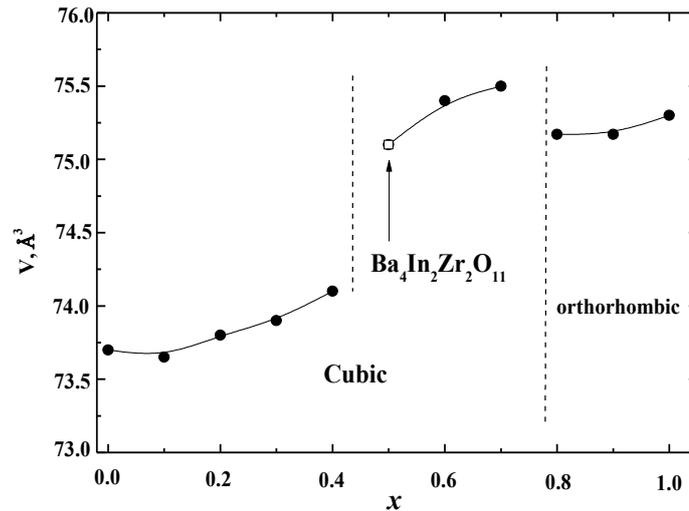


Рисунок 1.56 – Зависимость объема элементарной ячейки от x в $BaIn_xZr_{1-x}O_{3-0.5x}$ [129]

Как протонный проводник, $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ впервые описан в работе [87]. Результаты измерений электропроводности в атмосферах различной влажности представлены на рисунке 1.57.

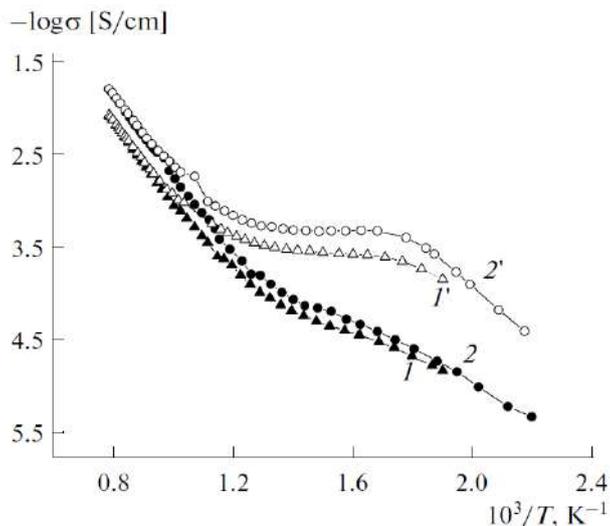


Рисунок 1.57 – Зависимости электропроводности $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ (1) и $Ba_3In_2ZrO_8$ (2) от температуры в сухой (закрытые знаки) и влажной (открытые знаки) атмосферах [87]

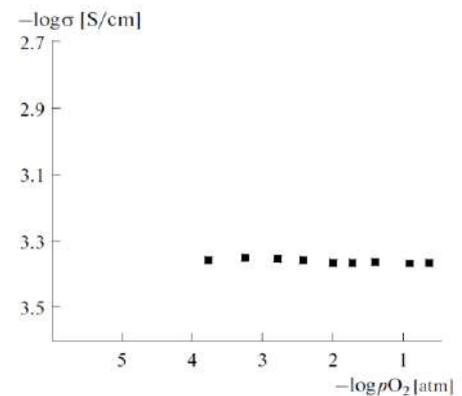


Рисунок 1.58 – Зависимость электропроводности от pO_2 в сухой атмосфере при $620\text{ }^\circ\text{C}$ для $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ [87]

При высоких температурах зависимости электропроводности, полученные в атмосфере сухого воздуха, хорошо линейризуются. Им соответствует энергия активации миграции подвижных носителей ~ 0.8 эВ, что характерно для переноса ионов кислорода в соединениях с перовскитоподобной структурой. Поскольку установлено, что значения электропроводности не зависят от парциального давления кислорода в широком диапазоне его значений (рисунок 1.58), это

позволяет говорить о доминирующем кислородно-ионном характере переноса. Наблюдаемое снижение энергии активации в области низких температур говорит о появлении небольшого вклада протонной проводимости вследствие изменения влажности атмосферы.

В атмосфере влажного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм) в средних и низких температурах (ниже 700°C) происходит рост значений общей электропроводности относительно значений, полученных в атмосфере сухого воздуха, и при 350°C различие в значениях составляет ~ 0.8 порядка величины. Величина энергии активации при температурах ниже 450°C составляет ~ 0.5 эВ, что подтверждает доминирование протонного переноса.

1.3.5 Структура и физико-химические свойства $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

Согласно исследованиям системы $\text{BaO} - \text{CaO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$, выполненным в работе [132], в квазибинарном разрезе $\text{Ba}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11} - \langle \text{Ca}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11} \rangle$ существует область гомогенности $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ($0.23 \leq x \leq 0.47$), составы из которой характеризуются смешанным ионно-электронным типом проводимости. Наибольшим вкладом ионной проводимости, и, соответственно, наименьшим вкладом электронной, обладает состав $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (рисунок 1.59).

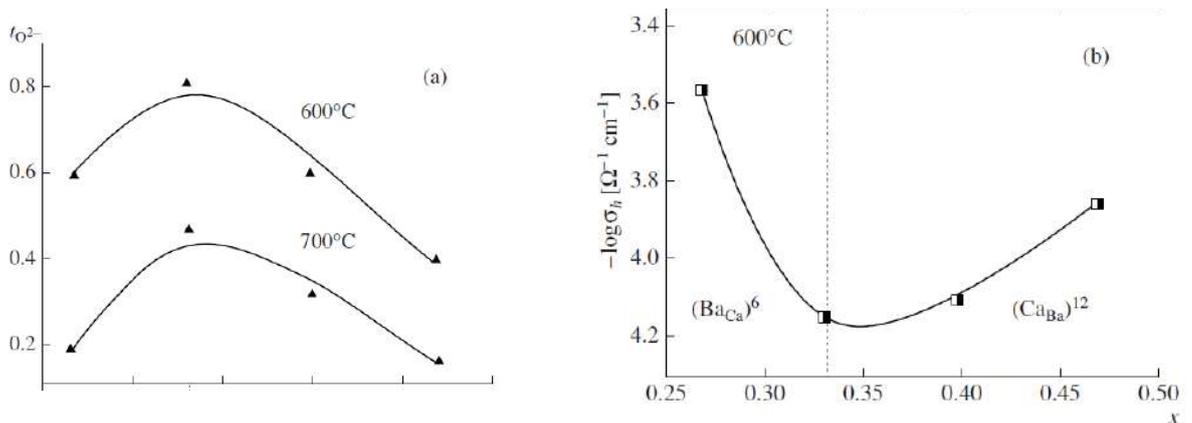


Рисунок 1.59 – Зависимость расчетных ионных чисел переноса (а) и дырочной проводимости (б) от концентрации допанта в твердом растворе $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ [132]

Структура соединения $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ подробно рассмотрена в работе [133]. Показано, что она характеризуется кубической структурой двойного перовскита $\text{A}_2(\text{BB}')\text{O}_6$ с пространственной группой $Fm\bar{3}m$. Соответственно, для четырех формульных единиц $\text{A}_2(\text{BB}')\text{O}_6$ происходит следующее распределение атомов по позициям: кристаллографические позиции $8c$ заполняются катионами Ba^{2+} (А-

подрешетка), катионы В-подрешетки (Nb^{5+} и Ca^{2+}) заселяют две кристаллографически неэквивалентные позиции – $4a$ и $4b$, а кислород занимает позиции $24e$ (Таблица 1.5).

Таблица 1.5 Структурные характеристики безводного образца $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ [133]

Атом	Позиция	Координаты атомов			Коэффициент заполнения	$V \times 100, \text{Å}^3$
		x	y	z		
Nb	$4a$	0	0	0	1,00	0,5(1)
Ca	$4b$	0	0	0,5	0,935(2)	1,76(4)
Ba	$8c$	0,25	0,25	0,25	1,00	1,59(9)
O	$24e$	0,2347(5)	0	0	0,917(5)	2,54(8)

На основе полученных структурных характеристик в работе [133] были рассчитаны межатомные расстояния (таблица 1.6). Структура $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ состоит из сочлененных вершинами упорядоченно чередующихся октаэдров $[\text{NbO}_6]$ и $[\text{CaO}_6]$ разного размера. Частичное заполнение позиций кислорода подтверждает наличие в структуре кислородного дефицита. Вакансии кислорода распределены в структуре статистически, поскольку преимущественных мест их локализации выявить не удастся.

Таблица 1.6 Межатомные расстояния (Å) в координационных полиэдрах в безводном образце $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ [133]

Связь	BaO_{12}	CaO_6	NbO_6
M–O	2.987	2.222	1.999
O–O	–	3.142	2.827

Степень гидратации для $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ была определена методом термогравиметрии и составила $0.96\text{H}_2\text{O}$ моль на формульную единицу вещества. Рентгенографически установлено, что фаза состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0.96\text{H}_2\text{O}$ характеризуется моноклинной симметрией с пространственной группой $P2_1/n$ [133]. Гидратация приводит к искажению октаэдров, и позиции атомов кислорода становятся неэквивалентными, соответственно, происходит изменение межатомных расстояний (Таблицы 1.7 и 1.8).

Таблица 1.7 Структурные характеристики гидратированной фазы $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0.96\text{H}_2\text{O}$ по данным нейтронной дифракции [133]

Атом	Позиция	Координаты атома			Заполнение (абс. ед.)	$B \times 100, \text{Å}^2$
		x	y	z		
Ba	4e	-0,01312	-0,00354	0,7422	4,00	1,893(2)
Nb	2d	0,50000	0,00000	0,00000	2,00	0,889(1)
Ca	2c	0,50000	0,00000	0,50000	1,815(7)	0,989(4)
O1	4e	0,24055	0,26523	0,49187	4,000(0)	2,705(3)
O2	4e	0,24067	-0,24146	0,49764	4,000(0)	3,069(8)
O3	4e	-0,02101	0,47958	0,73512	3,616(0)	1,13(11)
H1	4e	0,10214	0,47503	0,63517	0,764	1,13(11)
H2	4e	0,27941	0,15590	0,20102	0,366	1,13(11)
H3	4e	0,07867	0,19818	0,09212	0,727	1,13(11)

Таблица 1.8 Межатомные расстояния (Å) в структуре $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0.96\text{H}_2\text{O}$ по данным нейтронной дифракции [133]

Полиэдр	M–O1	M–O2	M–O3
CaO_6	2.226 (×2)	2.124 (×2)	2.254 (×2)
NbO_6	2.012(×2)	2.115(×2)	2.006 (×2)
BaO_{12}	3.068 3.109 2.885 2.945	2.941 3.164 2.861 3.032	3.098 2.899 2.798 3.203
d O–H			
O3–H1	1.125		
O3–H2	1.219		
O2–H3	1.371		

Протоны в структуре $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0.96\text{H}_2\text{O}$ локализируются в трех возможных позициях H1, H2, H3 (рисунок 1.60 [133]). Большая часть протонов (H1 и H2) локализуется на аксиальных атомах кислорода O3, образуя OH^- -группы с расстояниями кислород-водород 1.125 и 1.219 Å соответственно. Протоны H3 локализируются на экваториальных атомах кислорода. Они смещаются немного выше и ниже экваториальной плоскости и образуют OH^- -группы с достаточно большими длинами связи 1.37 Å (связь O2–H3). Необходимо отметить, что позиции H2 характеризуются небольшим заполнением, а основная часть протонов распределяется по позициям H1 и H3, заполнение которых примерно одинаковое (таблица 1.6 [133]).

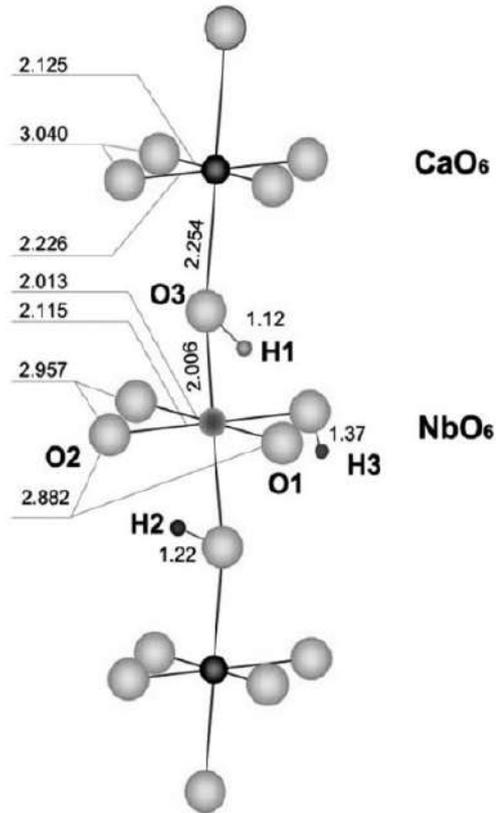


Рисунок 1.60 – Фрагмент структуры гидратированного образца $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0.96\text{H}_2\text{O}$ [133]

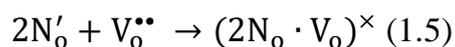
Транспортные свойства $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ описаны в работе [88]. Показано, что в сухой атмосфере соединение характеризуется смешанной ионно-электронной проводимостью, а во влажной атмосфере при температурах ниже $600\text{ }^\circ\text{C}$ преобладает вклад протонной проводимости.

В целом, можно сделать вывод о том, что модифицирование соединений с перовскитоподобной структурой путем замещения атомов в А- и В-подрешетках элементами разной валентности может приводить к образованию высокопроводящих фаз, при этом возможность анионного допирования остается практически неизученной.

1.4 Анионное допирование кислородной подрешетки сложных оксидов

На сегодняшний день, наиболее распространенным методом оптимизации транспортных характеристик сложных оксидов является допирование их катионных подрешеток. Однако в последние годы стали появляться исследования, описывающие возможность реализации анионного допирования, то есть, замещения ионов кислорода ионами иной природы. Исходя из таких характеристик ионов, как их размеры, электронные конфигурации и электроотрицательности, наиболее вероятными кандидатами для такого замещения являются ионы азота и фтора.

В литературе существуют единичные работы, описывающие замещение кислорода на азот в простых и сложных оксидах (ZrO_2 , TiO_2 , $BaZrO_3$, $SrZrO_3$) [134]. Азот, имеющий на один электрон меньше, чем кислород, может рассматриваться как акцепторный дефект N'_O . Однако, взаимодействие между азотом N'_O и кислородными вакансиями $V_{O}^{\bullet\bullet}$ приводит к ассоциации дефектов и увеличению энергии активации миграции для $V_{O}^{\bullet\bullet}$:



Взаимодействие между азотом N'_O и протонами OH_O^{\bullet} приводит к образованию кластеров:



Это позволяет говорить о том, что азот N'_O становится «ловушкой» для вакансий кислорода $V_{O}^{\bullet\bullet}$ и протонов $(OH)_O^{\bullet}$, что приводит к ухудшению транспортных свойств, и делает дальнейшее развитие данных исследований неперспективным.

Другим возможным кандидатом для проведения анионного допирования является фтор. Можно предполагать, что введение донорного допанта F_O^{\bullet} в сравнении с введением акцепторного N'_O , не будет служить «ловушкой» для вакансий кислорода $V_{O}^{\bullet\bullet}$, и, соответственно, не будет являться предпосылкой для роста энергии активации их миграции.

На момент начала выполнения работы, исследования, описывающие возможность введения фторид-ионов в кислородную подрешетку сложных оксидов, были немногочисленными. Так, для Li-проводящих систем со структурой перовскита $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ [135] и граната $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ [136] установлено, что

введение небольших концентраций фтора приводит к росту электропроводности. Для кислородно-ионного проводника $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ показана возможность формирования на его основе твердого раствора $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-0.5x}\text{F}_x$ ($x = 0.02 - 0.30$) [137]. Установлено, что увеличение концентрации фтора приводит к снижению температуры фазового перехода, характерного как для недопированного, так и для допированного образцов, что обуславливает рост значений электропроводности допированных образцов относительно недопированного вследствие образования более высокопроводящей модификации при более низкой температуре.

В последние годы появились работы, посвященные анионному замещению в смешанных ионно-электронных проводниках со структурой перовскита на основе допированного феррита стронция [138, 139]. В работе [138] было доказано существование фторзамещенных фаз $\text{SrCo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}\text{F}_{0.1}$ и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}\text{F}_{0.1}$. Соединения были получены твердофазным методом. С использованием методов рентгеновской дифракции, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии была доказана однофазность образцов и подтвержден их качественный и количественный состав. Установлено, что введение фтора приводит к росту кислородопроницаемости при сохранении хороших термомеханических свойств. Для фаз $\text{SrFeO}_{3-\sigma-\delta}\text{F}_\sigma$ и $\text{SrFe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-\sigma-\delta}\text{F}_\sigma$ ($\sigma = 0.05; 0.10$) выявлено [139], что анионное допирование приводит к росту восстановительной активности кислорода за счет увеличения коэффициента объемной диффузии.

Таким образом, приведенные в литературе результаты демонстрируют принципиальную возможность осуществления анионного допирования кислородной подрешетки сложных оксидов. При этом введение азота приводит к ухудшению транспортных характеристик, а введение фтора – к их улучшению. Однако на настоящий момент исследования фторзамещенных сложных оксидов носят единичный характер. Отсутствует комплексный подход к изучению механизмов анионного допирования. Неисследованными остается возможность протонного переноса в галогензамещенных перовскитах и механизмы влияния анионного допирования на ионный транспорт.

1.5 Постановка задачи исследования

На сегодняшний день одной из актуальных задач современного материаловедения является создание новых керамических материалов с заданными свойствами. Сложные оксиды со структурой перовскита или производной от нее, обладающие высокими значениями ионной (O^{2-} , H^+) проводимости, могут быть использованы в качестве материала электролита твердооксидных топливных элементов.

Традиционно для модифицирования структуры и физико-химических свойств сложнооксидных материалов применяется метод *катионного* допирования. Для структуры перовскита, благодаря ее высокой толерантности, осуществлено большое количество катионных замещений, что позволило достичь значимых изменений электронной структуры и концентрации носителей заряда. Однако развитие методов *анионного* допирования может стать альтернативой для модификации структуры и получения новых материалов с улучшенными свойствами. Можно полагать, что введение в кислородную подрешетку ионов другой природы значительным образом повлияет на подвижность основных носителей тока – кислорода и протонов.

Анализируя такие факторы, как близость размерных характеристик, электронных конфигураций и электроотрицательностей с атомами кислорода, в качестве допантов можно рассматривать атомы азота и фтора. Проведенный анализ немногочисленных на момент начала выполнения работы литературных источников о влиянии анионного допирования на транспортные свойства позволяет говорить о том, что введение азота приводит к ухудшению транспортных характеристик кислородпроводящих сложных оксидов, а введение фтора – к их улучшению, что делает дальнейшее развитие исследований, посвященных изучению влияния введения фтора на транспортные свойства ионных проводников, перспективными и актуальными. При этом близость размерных характеристик кислорода и фтора ($r_{O^{2-}} = 1.40 \text{ \AA}$, $r_{F^-} = 1.33 \text{ \AA}$ [140]) позволяет прогнозировать существование протяженных областей гомогенности, что дает возможность выявить закономерности изменения транспортных свойств при допировании. Для установления влияния природы галогена на транспортные свойства разумно проведение анионного замещения ионами иных элементов VIIA группы, а именно, хлорид-ионами.

Одним из наиболее исследованных классов протонных проводников на сегодняшний день являются соединения со структурой перовскита ABO_3 и производной от нее. В катионной А-подрешетке находится щелочноземельный элемент, В-подрешетку занимают атомы элементов в степени окисления +4. Однако для осуществления протонного переноса в данных фазах необходимо допирование В-подрешетки атомами с более низкой степенью окисления (+2 или +3). В этом случае появляющиеся вакансии кислорода обеспечивают кислородно-ионную проводимость в сухой атмосфере и протонную во влажной.

Возможен и другой путь появления вакансий кислорода в структуре, когда они не задаются путем акцепторного допирования, а являются особенностью структуры. Известными кислородно-дефицитными протонными проводниками с различной концентрацией кислородных вакансий являются браунмиллерит $Ba_2In_2O_5$, вакансии кислорода в структуре которого упорядочены, а также перовскит $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ и двойной перовскит $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$, характеризующиеся статистическим распределением кислородных вакансий. Хорошо аттестованные с точки зрения структуры и транспортных свойств, данные соединения являются удобными модельными объектами для проведения анионного допирования и проверки различных моделей ионного переноса в системах с двумя сортами анионов, а их высокие значения электропроводности позволяют прогнозировать получение на их основе новых высокопроводящих галогензамещенных соединений. В связи с этим, комплексное изучение гетеровалентного допирования анионной подрешетки и полученных данным методом галогензамещенных кислороддефицитных сложных оксидов с перовскитоподобной структурой является актуальной задачей.

Принципиально можно предположить несколько возможностей введения галогенид-ионов в анионную подрешетку. С одной стороны, возможен механизм замещения, когда количество вакансий кислорода не изменяется, но образуются вакансии в катионной подрешетке Ва, что, согласно литературным данным, в ряде случаев положительно сказывается на величине кислород-ионного переноса. Квазихимические уравнения, соответствующее образованию фтор- и хлорзамещенных фаз сокращенно могут быть представлены следующим образом:

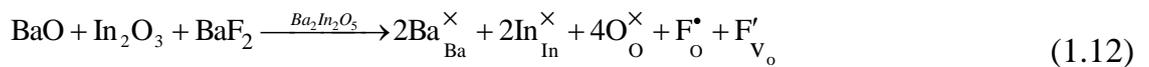
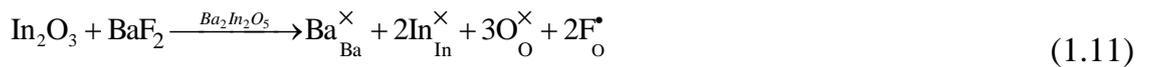




С другой стороны, введение галогенид-ионов может приводить к уменьшению анионных вакансий в исходной структуре. Механизм замещения упрощенно описывается следующими квазихимическими уравнениями:



Поскольку различные механизмы замещения при твердофазном методе синтеза реализовывались при соответствующем варьировании концентраций исходных оксидов/фторидов, это дает возможность использования сокращенной формы записи квазихимических уравнений, которая является более наглядной. В качестве примера записи полных уравнений ниже представлены квазихимические уравнения на примере замещения индата бария:



Таким образом, в настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны твердые растворы $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$, $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{Cl}_x$, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{Cl}_y$, $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$, $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{Cl}_x$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{Cl}_y$, $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$, $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$, $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{Cl}_x$, $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{Cl}_y$.

Помимо галогензамещенных сложных оксидов с перовскитоподобной структурой, в работе для возможности проявления протонного переноса выбраны галогенсодержащие соединения $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$, $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$, характеризующиеся блочно-слоевой структурой Раддлесдена-Поппера.

Целью данной работы являлось установление механизмов влияния анионного допирования на протонный/кислородно-ионный транспорт и на химическую устойчивость новых галогензамещенных кислороддефицитных перовскитоподобных сложных оксидах.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. разработка методов синтеза фтор- и хлорсодержащих сложных оксидов со структурой перовскита и браунмиллерита и их физико-химическая аттестация;
2. установление влияния природы и концентрации допанта на концентрацию протонов в структуре сложных оксидов, а также на формы протонсодержащих групп и места их предпочтительной локализации;
3. анализ влияния концентрации и природы галогена-допанта на электрические свойства при широком варьировании параметров внешней среды (T , pO_2 , pH_2O);
4. установление основных факторов, влияющих на концентрацию и подвижность протонов, выявление эффектов взаимодействия протонной и кислородной подсистем, определение условий доминирования протонного переноса;
5. исследование химической устойчивости полученных материалов к парам воды и CO_2 .

Глава II ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Синтез образцов

Синтез всех исследуемых образцов осуществлялся твердофазным методом из предварительно прокаленных на воздухе карбонатов, оксидов и галогенидов соответствующих металлов. Характеристика исходных реагентов и режимы их температурной обработки приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Квалификация и режимы предварительной термообработки исходных соединений

Название вещества	Формула	Квалификация	Режим термообработки
Карбонат бария	BaCO ₃	ос.ч. 7–4	500 °С – 3ч
Карбонат кальция	CaCO ₃	ос.ч. 7–3	400 °С – 3ч
Оксид индия	In ₂ O ₃	ос.ч. 12–3	500 °С – 3ч
Оксид ниобия	Nb ₂ O ₅	ос.ч. 12–3	600 °С – 3ч
Оксид циркония	ZrO ₂	ос.ч.	600 °С – 3ч
Фторид бария	BaF ₂	х.ч.	100 °С – 3ч
Хлорид бария	BaCl ₂ ·2H ₂ O	х.ч.	150 °С – 3ч
Бромид бария	BaBr ₂ ·2H ₂ O	х.ч.	150 °С – 3ч

Вследствие своей высокой гигроскопичности карбонаты щелочноземельных металлов после прокаливания подвергались быстрому охлаждению в эксикаторе, а затем взвешивались в бюксах известной массы с притертыми крышками. Оксиды также прокаливались для удаления воды. Галогениды прокаливались для удаления кристаллизационной воды. Все навески исходных реагентов были взяты на электронных аналитических весах Sartorius с точностью ±0.0001 г.

Синтез проводился на воздухе при ступенчатом повышении температуры. После каждой стадии термообработки образцы тщательно перетирались в среде этилового спирта в агатовой ступке. Температурно-временные режимы синтеза образцов представлены в таблице 2.2.

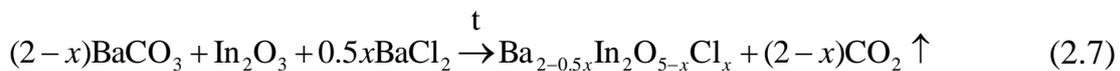
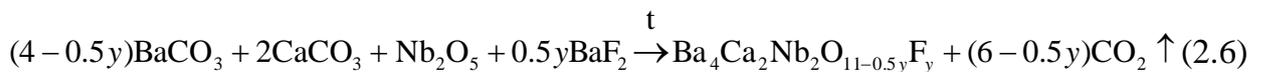
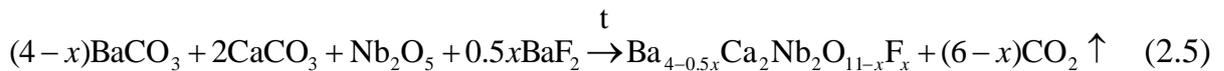
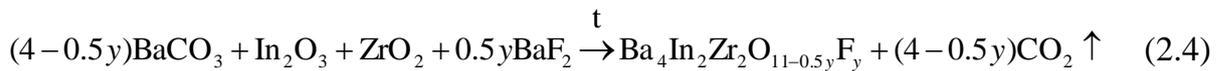
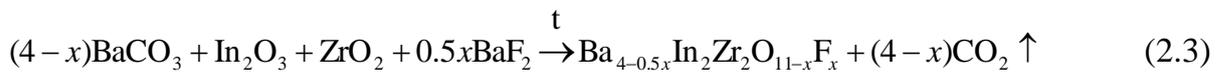
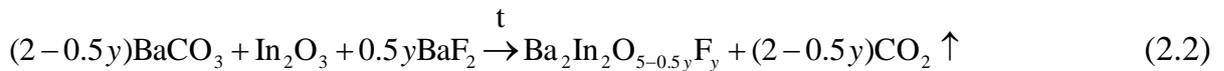
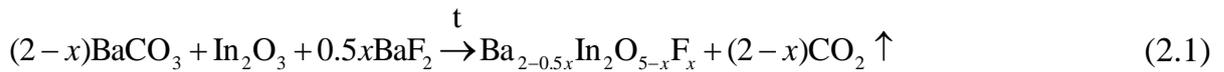
Таблица 2.2 Температурно-временные режимы синтеза образцов

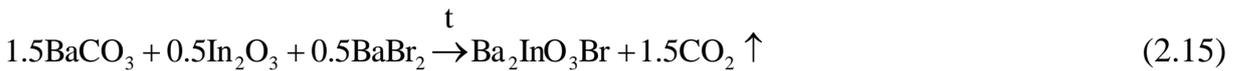
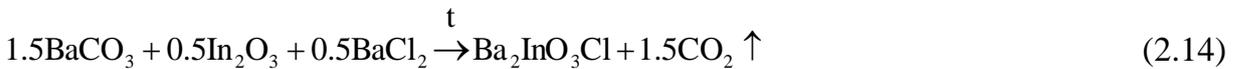
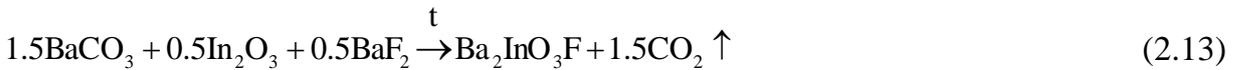
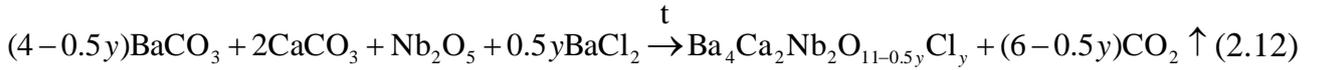
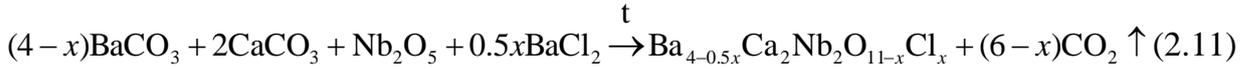
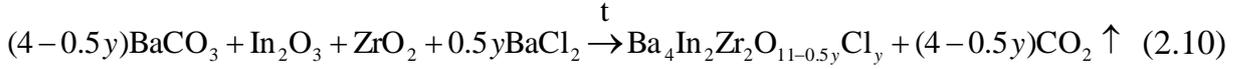
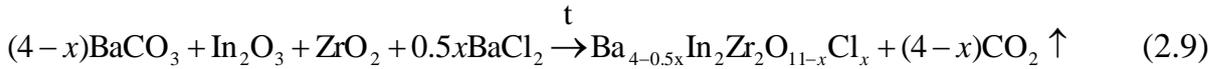
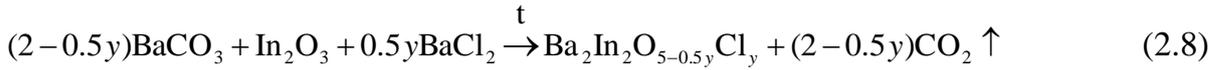
Твердый раствор	$Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$ ($\Gamma=F, Cl$)	$Ba_{4-0.5x}In_2Zr_2O_{11-x}F_x$ $Ba_4In_2Zr_2O_{11-0.5y}F_y$ ($\Gamma=F, Cl$)	$Ba_{4-0.5x}Ca_2Nb_2O_{11-x}F_x$ $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5y}F_y$ ($\Gamma=F, Cl$)
Режим	800 °С - 24 ч	800 °С - 24 ч	800 °С - 24 ч
	900 °С - 24 ч	900 °С - 24 ч	900 °С - 24 ч
	1000 °С - 24 ч	1000 °С - 24 ч	1000 °С - 24 ч
	1100 °С - 24 ч	1100 °С - 24 ч	1100 °С - 24 ч
	1200 °С - 24 ч	1200 °С - 24 ч	1200 °С - 24 ч
Отжиг в таблетках	1300 °С - 24 ч	1200 °С - 24 ч	1350 °С - 48 ч

Синтез оксигалогенидов Ba_2InO_3F , Ba_2InO_3Cl и Ba_2InO_3Br проводили на воздухе при температуре 900 °С в течение 24 ч с последующим таблетированием (1050 °С, 24 ч).

Критериями выбора температурных режимов синтеза исследуемых фаз и спекания таблеток служили температуры разложения и плавления. В данных температурных интервалах все образцы не подвергаются ни плавлению, ни разложению, что подтверждено методом ДСК.

Протекающие твердофазные реакции обобщенно могут быть записаны следующим образом:





Для дальнейших исследований были подготовлены безводные и гидратированные формы образцов. Безводные образцы были получены путем выдержки вещества при высоких температурах (1300 °С) с последующим постепенным охлаждением в атмосфере сухого воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм), предварительно очищенного от CO_2 , и закалкой при 100 – 150 °С. Гидратированные образцы были получены путем медленного охлаждения (1 °С/мин) с 1000°С до 150 – 200 °С в атмосфере влажного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм). Данный режим обеспечивал отсутствие адсорбционной воды в образцах. Количество поглощенной воды контролировалось методом термогравиметрии.

2.2 Методика рентгенографических исследований

Рентгенографический анализ образцов осуществлялся для контроля фазового состава продуктов синтеза, определения параметров элементарных ячеек и уточнения кристаллической структуры ряда образцов. Рентгенограммы были получены на дифрактометре Bruker Advance D8 в $\text{CuK}\alpha$ – излучении при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА. Съемка производилась в интервале углов $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ с шагом $0.05^\circ\theta$ и экспозицией 1 секунда на точку. Для определения фазового состава на этапе синтеза использовался комплекс прилагаемых к прибору специализированных программ для предварительной обработки экспериментальных

данных. Съемку рентгенограмм при высоких температурах проводили на дифрактометре XRD-7000 Maxima diffractometer (Shimadzu) в комплекте с высокотемпературной приставкой НТК 1200N (Anton Paar). Съемка рентгенограмм проводилась в центре коллективного пользования Института естественных наук и математики УрФУ.

Определение параметров элементарных ячеек и уточнение кристаллической структуры ряда фаз проводили по данным рентгеновской дифракции методом полнопрофильного анализа Ритвелда [141] с использованием компьютерной программы FullProf.

В качестве критерия качества уточнения использовали факторы сходимости (R-факторы) четырех видов:

$$R_p = \frac{\sum |y_{ie} - ky_{it}|}{\sum y_{ie}} \quad - \quad \text{профильный}, \quad (2.16)$$

$$wR_p = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{ie} - ky_{it})^2}{\sum w_i y_{ie}^2}} \quad - \quad \text{взвешенный профильный}, \quad (2.17)$$

$$R_B = \frac{\sum |I_{it} - cI_{kt}|}{\sum I_{ke}} \quad - \quad \text{брэгговский}, \quad (2.18)$$

$$R_f = \frac{\sum |F_{it} - cF_{kt}|}{\sum F_{ke}} \quad - \quad \text{структурный}, \quad (2.19)$$

где y_{ie} , y_{it} – экспериментальные и теоретические интенсивности на каждом угле, I_{it} , I_{kt} , I_{ke} – экспериментальные и теоретические интегральные интенсивности рефлексов; F_{it} , F_{kt} , F_{ke} – экспериментальные и теоретические структурные амплитуды; k , c – масштабные множители; $w=1/y_{ie}$ – весовые множители.

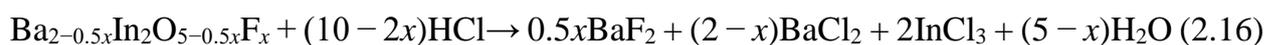
2.3 Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ

Морфология поверхности порошковых и таблетированных образцов, а также их локальный химический состав исследовались с помощью рабочей станции AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss NTS), а также при помощи электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA с приставкой для проведения рентгеновского энергодисперсионного микроанализа JEOL JED-2300. Условия съемки 20 кV, SEI, BES, рабочее состояние 10 мм. Для каждого исследуемого образца была получена серия изображений его поверхности во вторичных и отраженных электронах. Съемка поверхности проводилась на сколах безводных керамических образцов.

Для определения точного химического состава сняты изображения в рентгеновском излучении при сканировании по поверхности образца. Используемые стандарты (образцы сравнения) InAs, Zr, Nb, BaF₂, BaCl₂, CaSiO₃ (стандарт на кальций), SiO₂ (стандарт на кислород). Предел детектирования при обычных энергиях (5 – 20 кВ) составлял ~0.5 ат. %, ошибка измерения концентрации ±2%. Экспериментальные данные были получены в лаборатории структурного и фазового анализа института Химии твердого тела УрО РАН и в центре коллективного пользования Института естественных наук и математики УрФУ.

2.4 Методы количественного определения фтора

Количественное содержание фтора в образцах определялось потенциометрическим и гравиметрическим методами. Навески анализируемых веществ растворяли в растворе 1М HCl:



Потенциометрическое определение фтора в полученном растворе выполнялось с помощью ионоселективного электрода Элис-131F по стандартной методике согласно ГОСТ 23268.18-78. Погрешность измерений составляла не более 1.5%. Экспериментальные данные были получены на кафедре аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики УрФУ совместно с к.х.н. Лебедевой Е.Л.

Гравиметрическое определение фтора выполнялось путем осаждения фторида алюминия AlF₃ из исследуемого раствора, содержащего фторид-ионы, при добавлении к последнему избытка раствора хлорида алюминия AlCl₃. Полученный осадок AlF₃ отделяли методом декантации, промывали и взвешивали после прокаливания. Погрешность измерений составляла не более 1.5%.

2.5 Методы ИК-, КР-спектроскопии

Для идентификации кислородно-водородных групп использовался метод ИК-спектроскопии. Съёмка спектров осуществлялась на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 в диапазонах частот 50 – 600 см⁻¹ и 400 – 4000 см⁻¹ методом диффузного отражения с использованием приставки Smart Diffuse Reflectance. Порошкообразным образцом заполняли кюветное отделение приставки и помещали в прибор, затем проводили снятие ИК-спектра. Метод диффузного отражения

позволяет анализировать сильно рассеивающие свет твердые вещества, а также подходит для анализа порошков. Исследования проводились в центре коллективного пользования Института естественных наук и математики УрФУ.

Съемка КР-спектров была выполнена на спектрометре WiTec Alpha 300 AR (синий лазер, $\lambda=488$ нм, спектральный диапазон 10-2000 см^{-1}), 10-кратное увеличение, выдержка 5 сек, усреднение трех спектров (центр коллективного пользования Института естественных наук и математики УрФУ). Также экспериментальные данные были получены в лаборатории MONARIS (Université Pierre et Marie Curie, Sorbonne, Париж, Франция) на спектрометре HR800 LabRam (Horiba Scientific JobinYvon), когерентный лазер Ar^+ , $\lambda=514.5$ нм, спектральный диапазон 10 – 4000 см^{-1} .

2.6 Синхронный термический анализ, масс-спектрометрия

Предварительно гидратированные образцы исследовали на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC Luxx, позволяющем одновременно выполнять ТГ и ДСК измерения. Съемку проводили в алундовых тиглях в режиме нагрева от 40 до 1000 °С в атмосфере Ar. Скорость изменения температуры составляла 10 °С/мин. Выделяющиеся газообразные продукты исследовали на масс-спектрометрическом анализаторе NETZSCH QMS 403C Aeolos

2.7 Метод ядерного магнитного резонанса

Спектры ядерного магнитного резонанса на ядрах фтора ЯМР ^{19}F при температуре 25 °С и протонного магнитного резонанса ЯМР ^1H при температурах 25 и 100 °С были получены на импульсном спектрометре Agilent 400WB в условиях вращения под магическим углом (MAS) во внешнем магнитном поле 9.4 Тл с использованием ротора диаметром 4 мм при частоте вращения 12 кГц. Величины химических сдвигов определены относительно фтортрихлорметана (CFCl_3) для ^{19}F ЯМР-спектров и тетраметилсилана для ^1H ЯМР-спектров. Расчет формы линии спектров ЯМР выполнен с использованием пакета программ DMFIT. Исследование образцов методом ЯМР проведено совместно с д.х.н. Денисовой Т.А. (институт Химии твердого тела УрО РАН).

2.8 Подготовка образцов для электрических измерений

Приготовление керамики

Образцы изготавливались в виде таблеток диаметром 8 – 10 мм (для измерений электропроводности 2-х контактным методом), 12 мм (для исследований чисел переноса), толщиной 2 – 3 мм. Прессование осуществляли на ручном прессе под давлением ~ 60 атм. Режимы спекания указаны в таблице 2.2.

Оценка плотности керамики

В качестве критерия оценки плотности полученной керамики использовали отношение объемной и рентгенографической плотности. Определение объемной плотности проводили методом гидростатического взвешивания. Перед измерениями образцы высушивали в сушильном шкафу при температуре 100 °С. К образцу прикрепляли тонкую проволоку, с помощью которой его подвешивали к коромыслу аналитических весов и определяли массу (m_1). Отдельно определяли массу проволоки (m_2). Затем образец покрывали тонким слоем лака и взвешивали его вместе с проволокой (m_3). Далее находили массу образца, помещенного в дистиллированную воду (m_4). Образец при этом был погружен в стакан с водой под уровень последней, и не касался стенок и дна стакана в момент взвешивания. При достижении равновесия уровень жидкости в стакане приводился к одному и тому же уровню для всех образцов. Расчет объемной плотности проводился по формуле:

$$\rho_0 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot \rho_v \rho_l}{(m_3 - m_4) \cdot \rho_l - (m_3 - m_1) \cdot \rho_v}, \quad (2.20)$$

где ρ_0 – объемная плотность, г/см³; m_1 – масса сухого образца с проволокой, г; m_2 – масса проволоки, г; m_3 – масса покрытого лаком образца, г; m_4 – масса покрытого лаком образца в воде, г; ρ_v – плотность воды, ($\rho_v = 0.9982$ г/см³); ρ_l – плотность лака, ($\rho_l = 0.97$ г/см³).

Значения рентгенографической (теоретической) плотности рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\text{теор}} = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}, \quad (2.21)$$

где Z – число формульных единиц в элементарной ячейке; M – молекулярная масса формульной единицы вещества, г/моль; N_A – число Авогадро, моль⁻¹; V – объем элементарной ячейки, см³.

В таблице 2.3 приведены значения плотности полученной керамики.

Таблица 2.3 Значения рентгенографической и объемной плотности исследуемых образцов

Образец	Рентгенографическая плотность, г/см ³	Объемная плотность, г/см ³	Плотность керамики, %
$Ba_2In_2O_5$	6.38	5.84	91.5
$Ba_{1.95}In_2O_{4.9}F_{0.1}$	6.31	5.82	92.2
$Ba_2In_2O_{4.95}F_{0.1}$	6.39	5.81	90.9
$Ba_{1.95}In_2O_{4.9}Cl_{0.1}$	6.33	5.81	91.8
$Ba_2In_2O_{4.95}Cl_{0.1}$	6.41	5.80	90.5
$Ba_4In_2Zr_2O_{11}$	6.35	5.79	91.2
$Ba_{3.95}In_2Zr_2O_{10.9}F_{0.1}$	6.33	5.77	91.1
$Ba_4In_2Zr_2O_{10.95}F_{0.1}$	6.36	5.89	92.6
$Ba_{3.95}In_2Zr_2O_{10.9}Cl_{0.1}$	6.33	5.78	91.3
$Ba_4In_2Zr_2O_{10.95}Cl_{0.1}$	6.36	5.79	91.0
$Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$	5.46	4.98	91.2
$Ba_{3.95}Ca_2Nb_2O_{10.9}F_{0.1}$	5.43	5.03	92.6
$Ba_4Ca_2Nb_2O_{10.95}F_{0.1}$	5.47	5.01	91.6
$Ba_{3.95}Ca_2Nb_2O_{10.9}Cl_{0.1}$	5.43	4.99	91.9
$Ba_4Ca_2Nb_2O_{10.95}Cl_{0.1}$	5.47	5.05	92.3

Пикнометрическая плотность образцов определялась на приборе Ассурис II 1340 Pycnometer (Micromeritics Instrument Corporation, USA). Погрешность измерений составляла не более 1.5%. Экспериментальные данные были получены в институте Химии твердого тела УрО РАН. Полученные результаты представлены в главе 3.

Нанесение электродов

Для измерения электрических характеристик торцевые поверхности таблетированных образцов шлифовали на наждачной бумаге и покрывали палладиево-серебряной пастой, смешанной со спиртовым раствором канифоли. Вжигание электродов проводили на воздухе в течение 3 часов при 900 °С.

2.9 Измерение электропроводности

2.9.1 Метод электрохимического импеданса

Измерение электропроводности

Электропроводность образцов была исследована методом электрохимического импеданса. Измерения проводили двухконтактным методом с использованием измерителя параметров импеданса Z-1000P (Elins) в диапазоне частот 1 Гц – 1 МГц при температурах 200 – 1000 °С. Скорость изменения температуры составляла 2 °С/мин. Относительная погрешность измерения составляющих импеданса составляла в среднем 0.3 – 0.5% (в зависимости от величин измеряемого импеданса и рабочей частоты).

Расчет удельной электропроводности осуществляли в соответствии с формулой:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{h}{S}, \quad (2.22)$$

которая в логарифмическом виде может быть представлена как:

$$\lg \sigma = \lg \left(\frac{h}{S} \right) - \lg R, \quad (2.23)$$

где σ – общая удельная электропроводность ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$); h – высота образца (см); S – площадь поверхности образца (см^2); R – сопротивление образца (Ом).

Значения сопротивления определялись либо из анализа спектров импеданса, либо при непосредственном измерении на частоте 1 кГц.

Относительная систематическая погрешность измерения электропроводности, обусловленная точностью используемых измерительных приборов и измерений размеров образца, выражается следующим образом:

$$\frac{\Delta \sigma}{\sigma} = \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta R}{R} + 2 \frac{\Delta r}{r}, \quad (2.24)$$

где l – толщина образца, см; r – радиус образца, см; R – объемное сопротивление образца, Ом.

Для стандартного образца с геометрией $l = 0.20$ см, $r = 0.50$ см и максимальной погрешностью измерения сопротивления 0.5 % она составляла не более 2 %.

Основы метода электрохимического импеданса

Данный метод основан на измерении полного сопротивления цепи на переменном токе в широком диапазоне частот. Величина тока, проходящего через сопротивление R при приложении поля U , определяется законом Ома

$$I=U/R \quad (2.25)$$

и не зависит от частоты поля. Конденсатор блокирует прохождение постоянного тока; проходящий через него переменный ток описывается выражением:

$$I=i\omega CU, \quad (2.26)$$

где ω – угловая частота, i – мнимая единица. Эти соотношения для R и C можно записать в виде:

$$I=U/Z^*(\omega), \quad (2.27)$$

где $Z^*(\omega)$ – полное сопротивление (импеданс) цепи, которое включает в себя действительную и мнимую части:

$$Z^*(\omega) = Z' - iZ''. \quad (2.28)$$

При последовательном соединении сопротивления и емкости оно определяется выражением:

$$Z^*(\omega) = R + 1/i\omega C = R - i/\omega C. \quad (2.29)$$

При параллельном соединении R и C складываются обратные величины омического и емкостного сопротивления, и рассчитывается обратная величина импеданса – адмиттанс цепи A^* . Импеданс при этом представляется следующим образом:

$$Z^*(\omega) = (A^*)^{-1} = R/[1+(i\omega RC)^2] - R(\omega RC/[1+(i\omega RC)^2]). \quad (2.30)$$

Графическая зависимость $Z^*(\omega)$ в координатах Z' и Z'' называется годографом импеданса или его спектром. В простейшем случае при параллельном соединении R и C годограф импеданса представляет собой окружность с центром, лежащим на оси Z' , при их последовательном соединении – луч, идущий параллельно оси Z'' [142–145].

Электрические параметры исследуемых фаз были рассчитаны с использованием компьютерной программы ZView2 в предположении «блочной-слоевой» модели образца. Данная модель широко используется для интерпретации данных, получаемых при исследовании поликристаллических материалов [144, 145]. Образец упрощенно рассматривается как совокупность равномерно расположенных

кристаллитов кубической формы, одинаковых по размеру и полностью разделенных однородной межзеренной фазой. Подразумевается, что электрические характеристики границ зерен существенно отличаются от свойств объема зерна.

2.9.2 Задание влажности атмосферы

Измерение электропроводности проводили в атмосферах с различной влажностью. Парциальное давление паров воды задавали циркуляцией воздуха через порошок оксида фосфора P_2O_5 для создания сухой атмосферы ($p_{H_2O} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм), а также через насыщенный раствор KBr для создания влажной атмосферы ($p_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-2}$ 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. Значения p_{H_2O} фиксировали с помощью измерителя влажности газов ИВГ-1 МК-С.

2.9.3 Измерение электропроводности в зависимости от температуры

Исследование транспортных свойств проведено в температурном интервале 200 – 1000 °С. Съёмка проводилась в режиме охлаждения. Для получения политерм общей электропроводности использовался динамический режим со скоростью охлаждения 2 °С/мин. Исследование изотерм проводимости проводилось в статическом режиме с шагом 10 – 20 °С и выдержками в каждой точке до наступления стационарного состояния.

В ходе эксперимента температуру печи задавали терморегулятором «Варта» ТП703 (погрешность не превышает ± 2 °С). Контроль температуры вблизи образца осуществляли с помощью термопары ПП в комплекте с терморегулятором «ОВЕН» ТРМ1.

2.9.4 Измерение электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода

Установка для измерения электропроводности позволяла производить измерения в интервале парциальных давлений кислорода 0.21 – 10^{-20} атм. В ходе эксперимента температуру печи задавали терморегулятором «Варта» ТП703 (погрешность не превышает ± 2 °С). Давление кислорода задавали и контролировали с помощью «кислородного насоса» и датчика парциальных давлений кислорода, изготовленных из стабилизированного твердого электролита на основе ZrO_2 .

Теоретические основы и техника соответствующих измерений изложены в работе [146].

Конструктивная схема ячейки представлена на рисунке 2.1. На алундовую трубу (1), помещенную в печь с силиковыми нагревателями (2), надеты водоохлаждаемые фланцы (3). К крышкам фланцев присоединены пробирки из твёрдого электролита (4) (электрохимический насос) и (10) (датчик). Платиновые токоподводы (5), соединенные с платиновыми поверхностями пробирок, позволяли измерять ЭДС (датчик), величина которой связана с парциальным давлением кислорода вне и внутри ячейки соотношением:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{pO_{2\text{внутр}}}{pO_{2\text{внеш}}}\right) \quad (2.31)$$

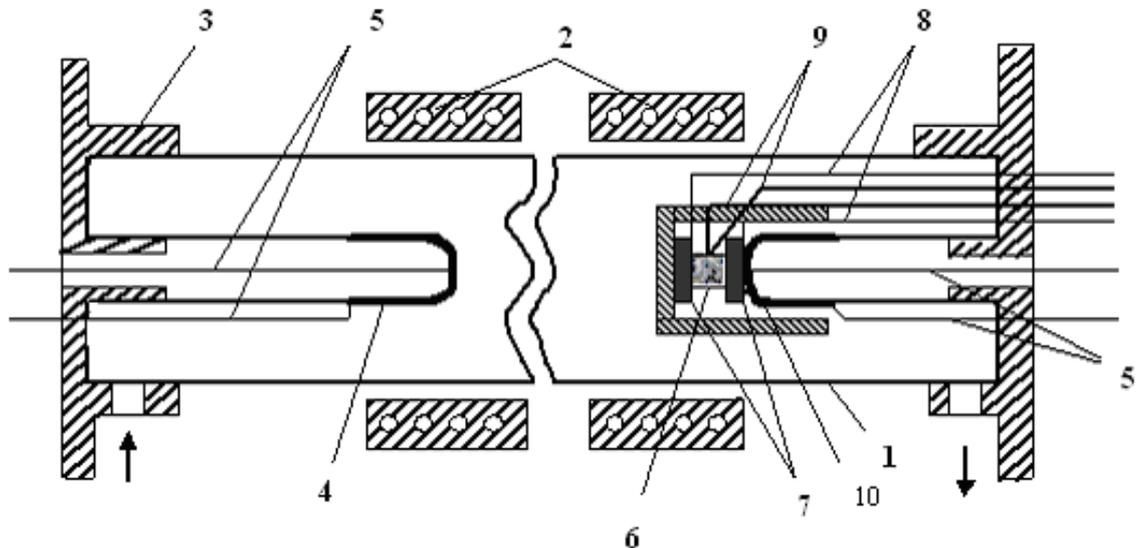


Рисунок 2.1 – Схема ячейки для измерения зависимости электропроводности от давления кислорода в газовой фазе

ЭДС измеряли при помощи цифрового вольтметра В7–40/3. Измерения проводили с интервалом 20 – 40 мВ. В качестве электрода сравнения использовали воздушный электрод, и значения парциального давления кислорода рассчитывали по формуле:

$$\lg pO_2 = -0.68 - \frac{20.159}{T} \cdot E(\text{мВ}). \quad (2.32)$$

Точность измерения давления кислорода определяется условиями работы датчика. Для диапазона значений pO_2 1 – 10^{-5} атм и температуры 870 – 1270 К она составляет 0.36 – 3.6 %.

Непосредственно вблизи датчика (10) расположен образец (6), помещенный между двумя платиновыми электродами (7), токосъемы которых (8) выведены из ячейки и позволяют фиксировать сопротивление образца. Температура вблизи исследуемого объекта контролируется термопарой (9).

О достижении стационарного состояния в системе «образец – газовая фаза» при $T = \text{const}$ и $pO_2 = \text{const}$ судили по постоянству значений измеряемой величины сопротивления.

2.10 Измерение чисел переноса методом ЭДС

Определение чисел переноса проводилось методом ЭДС. Данный метод основан на измерении электродвижущей силы гальванической ячейки, в которой в качестве электролита используется образец исследуемого вещества. Если электролит является смешанным кислородно-ионным и протонным проводником, то при градиенте кислорода и паров воды между электродами ЭДС концентрационной ячейки составляет [147, 148]:

$$E = \frac{RT}{4F} \int t_{\text{ион}} d \ln pO_2 - \frac{RT}{2F} \int t_{(H)} d \ln pH_2O, \quad (2.33)$$

где $t_{\text{ион}}$ – суммарное число переноса всех ионов, $t_{(H)}$ – кажущееся число переноса протонов, которое в общем виде может быть представлено так:

$$t_{(H)} = t_{H^+} + t_{H_3O^+} - t_{OH^-} \quad (2.34)$$

Если градиент на электродах небольшой, то по теореме о среднем значении подынтегральной функции, уравнение (2.33) может быть преобразовано к виду:

$$E = \frac{RT}{4F} \bar{t}_{\text{ион}} \ln \frac{pO_2''}{pO_2'} - \frac{RT}{2F} \bar{t}_H \ln \frac{pH_2O''}{pH_2O'}. \quad (2.35)$$

При условии равенства давления паров воды на обоих электродах $pH_2O'' = pH_2O'$, второе слагаемое в уравнении (2.35) исчезает, что позволяет определить среднее значение суммарного числа переноса ионов, $\bar{t}_{\text{ион}}$.

В случае равенства давлений кислорода $pO_2'' = pO_2'$, ЭДС концентрационной ячейки становится равной выражению:

$$E = -\frac{RT}{2F} \bar{t}_{(H)} \ln \frac{pH_2O''}{pH_2O'}, \quad (2.36)$$

откуда при известных значениях давлений паров воды можно рассчитать среднее значение кажущегося числа переноса протонов, t_{H^+} .

Методом ЭДС были определены средние значения чисел переноса. Далее при обсуждении результатов это указываться не будет.

Измерения чисел переноса проводили при реализации пароводяной концентрационной ячейки с разделенными газовыми пространствами. Ячейка была изготовлена из алундовой трубки и помещена в изотермическую зону печи. Схема измерительной ячейки приведена на рисунке 2.2.

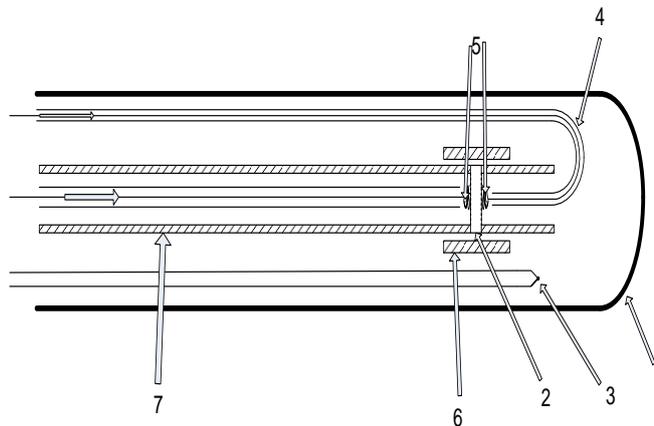


Рисунок 2.2 – Схема измерительной ячейки для измерения чисел переноса методом ЭДС (1 – алундовая трубка; 2 – образец; 3 – термопара; 4 – кварцевая трубка; 5 – платиновые электроды; 6 – алундовые фиксаторы; 7 – измерительная ячейка)

Температуру в печи задавали и контролировали терморегулятором “Варта” ТП403. Температуру вблизи образца фиксировали термопарой ПП.

Для задания градиента давлений паров воды использовался атмосферный воздух, пропущенный через водный раствор нитрата цинка $Zn(NO_3)_2$ (подавался в наружное пространство) и насыщенный раствор бромида калия KBr (подавался во внутреннее пространство). Поток газов регулировался с помощью ротаметров. Парциальные давления паров воды над солями нитрата цинка $Zn(NO_3)_2$ и бромида калия KBr составляли $9.6 \cdot 10^{-3}$ атм и $2 \cdot 10^{-2}$ атм соответственно. Контроль значений парциального давления паров воды осуществлялся с помощью датчика влажности ИВГ-1 МК-С.

После установления стационарного состояния в ячейке проводились измерения ЭДС. Значения фиксировали с помощью вольтметра В7-38. Для исключения «паразитных» ЭДС, возникающих в ячейке и не зависящих от градиентов p_{H_2O} , проводили предварительные измерения в условиях

$p_{\text{H}_2\text{O}'} = p_{\text{H}_2\text{O}''}$, значения которых учитывали при дальнейших расчетах. Общая относительная погрешность измерения чисел переноса составляла 10 – 15%.

2.11 Поляризационный метод

Для дифференциации ионной проводимости в сухой атмосфере использовали поляризационный метод исследований. Данный метод основан на использовании электрохимической ячейки



в которой роль твёрдого электролита выполняет исследуемое вещество, обладающее смешанной проводимостью по ионам кислорода и фтора. Платиновый электрод является обратимым по отношению к ионам кислорода и электронам и блокирующим (необратимым) по отношению к фторид-ионам [149, 150].

Методика заключается в приложении небольшого постоянного потенциала поляризации к ячейке (в настоящей работе значение составляло 0.2 В) и последующем наблюдении за изменением силы тока в цепи во времени. При наложении электрического поля на ячейку ток от начального значения i_0 спадает во времени по экспоненте до тех пор, пока не достигает стационарного состояния i_∞ . В начальный момент времени $\tau = 0$ ток i_0 определяется движением обоих типов носителей, а с течением времени ток, определяющийся переносом ионов фтора, блокируется, и установившийся стационарный ток i_∞ определяется переносом остальных носителей (ионов кислорода и электронов). Таким образом, в условиях блокирования переноса ионов фтора электродами, числа переноса по фторид-ионам определяются следующим отношением:

$$t_{F^-} = \frac{i_0 - i_\infty}{i_0} \quad (2.38)$$

Начальный ток i_0 не всегда можно точно определить из-за его быстрого падения в начальный момент времени, поэтому его обычно рассчитывают, предварительно определив объемное сопротивление электролита из импедансных измерений этой же ячейки.

Глава III СТРУКТУРНЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФАЗ

3.1 Исследования методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии

3.1.1 Фторзамещенные фазы на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

В настоящей работе твердофазным методом проведен синтез составов из областей гомогенности $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ ($0 \leq y \leq 2$). В работе также получен недопированный $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – базовый состав, на основе которого предполагается образование твердых растворов. Безводный образец обладает ромбической структурой браунмиллерита с параметрами решетки $a = 6.094(1) \text{ \AA}$, $b = 16.740(2) \text{ \AA}$, $c = 5.959(3) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (пространственная группа $Ibm2$), которые хорошо согласуются с литературными данными [96, 111, 112].

Рентгенографическое исследование безводных образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ показало, что однофазными получены образцы в областях концентраций допанта $0 \leq x \leq 0.30$ и $0 \leq y \leq 0.25$; они изоструктурны индату бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и характеризуются структурой браунмиллерита с пространственной группой $Ibm2$. Эволюция рентгенограмм ряда образцов из области гомогенности $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ с ростом концентрации допанта представлена на рисунке 3.1. Фазовый состав не являющихся однофазными образцов ($x \geq 0.40$ и $y \geq 0.50$) приведен в таблицах 3.1 и 3.2.

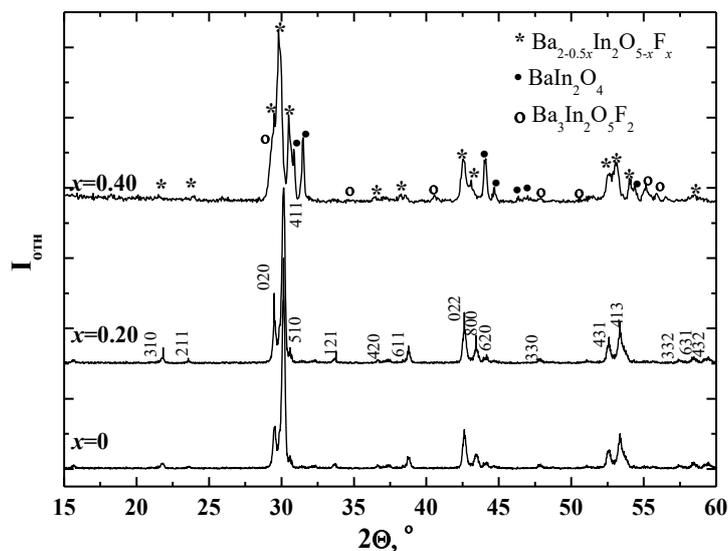


Рисунок 3.1 – Эволюция рентгенограмм ряда образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ с ростом концентрации фтора

Таблица 3.1 – Фазовый состав образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$, $0.40 \leq x \leq 1.00$

x	Фазовый состав
0.40 – 0.60	BaIn_2O_4 ; $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$; $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_2$
0.70 – 0.90	BaIn_2O_4 ; $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_2$; BaF_2
1.00	BaIn_2O_4 ; BaF_2

Таблица 3.2 – Фазовый состав образцов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$, $0.50 \leq y \leq 2.00$

y	Фазовый состав
0.50	BaIn_2O_4 ; $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_2$; $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$
1.00	BaIn_2O_4 ; $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_2$
1.50	BaIn_2O_4 ; $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_2$; BaF_2
2.00	BaIn_2O_4 ; BaF_2

Изучение морфологии поверхности порошковых образцов было выполнено с использованием метода сканирующей электронной микроскопии. В качестве примера представлены типичные микрофотографии поверхности для порошка образца состава $\text{Ba}_{1.85}\text{In}_2\text{O}_{4.7}\text{F}_{0.3}$ ($x = 0.30$) (рисунок 3.2). Образец состоит из крупных зерен округлой формы диаметром ~ 10 мкм, в межзеренной области не выявлено примесных фаз.

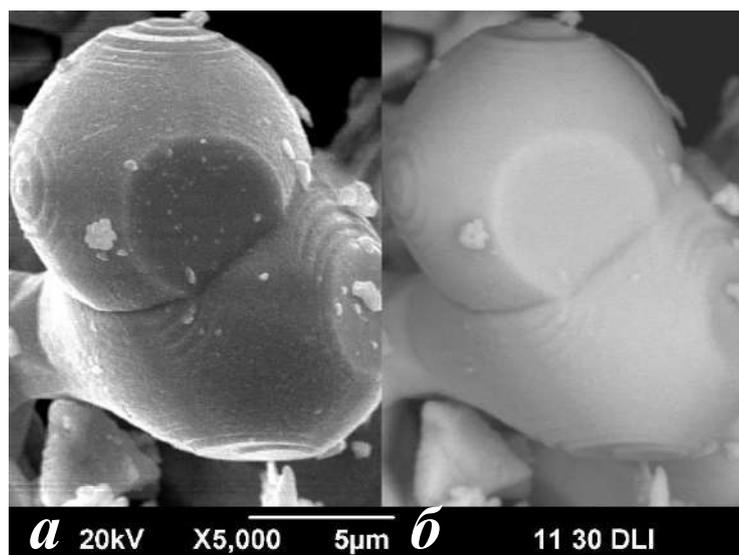


Рисунок 3.2 – СЭМ изображения поверхности для порошка $\text{Ba}_{1.85}\text{In}_2\text{O}_{4.7}\text{F}_{0.3}$ во вторичных (а) и отраженных (б) электронах при увеличении в 5000 раз

Результаты проведенного энергодисперсионного рентгеновского микроанализа подтверждают хорошее сохранение стехиометрии катионного

состава. Колебания состава по металлическим компонентам не превышают 1% и хорошо соотносятся с теоретическими значениями (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Данные энергодисперсионного рентгеновского микроанализа $\text{Ba}_{1.85}\text{In}_2\text{O}_{4.7}\text{F}_{0.3}$

№	Ba, ат.%	In, ат.%	№	Ba, ат.%	In, ат.%
1	47.92	52.08	10	48.21	51.79
2	47.76	52.24	11	48.71	51.29
3	48.46	51.54	12	48.86	51.14
4	48.61	51.39	13	48.39	51.61
5	47.54	52.46	14	48.19	51.81
6	48.46	51.54	15	48.10	51.90
7	47.93	52.07	<i>среднее</i>	48.11	51.82
8	47.10	52.90	<i>теоретическое</i>	48.05	51.95
9	47.66	52.34			

На рисунке 3.3 представлено изображение поверхности для порошка $\text{Ba}_{1.85}\text{In}_2\text{O}_{4.7}\text{F}_{0.3}$, полученное во вторичных электронах, а также соответствующий ему рентгеновский линейный профиль образца. Зависимости интенсивности характеристических рентгеновских линий Ba, In, O, F от координат пучка (рисунок 3.3б) были получены при сканировании по поверхности образца (горизонтальная линия на рисунке 3.3а). Несмотря на то, что количественное содержание анионов (O^{2-} , F^-) не определялось, методом рентгеновского микроанализа зафиксировано их присутствие.

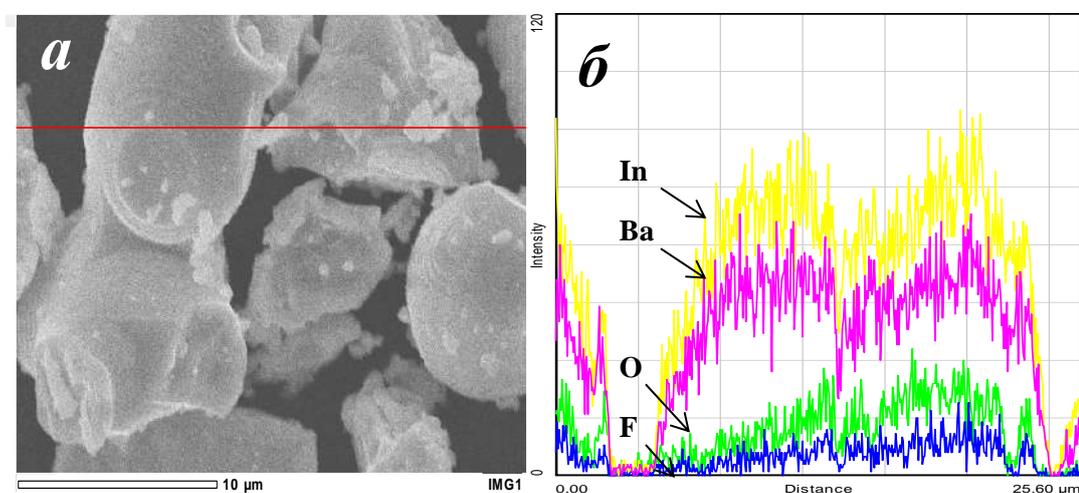


Рисунок 3.3 – Изображение, полученное во вторичных электронах (а) и рентгеновский линейный профиль (б) $\text{Ba}_{1.85}\text{In}_2\text{O}_{4.7}\text{F}_{0.3}$

Количественное содержание фтора в образцах определялось потенциометрическим и гравиметрическим методами. На рисунке 3.4а представлены результаты, полученные для образцов из области гомогенности $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$. Как видно, наблюдается хорошее соответствие экспериментально определенной концентрации фтора в образцах относительно теоретической (зашифтованной).

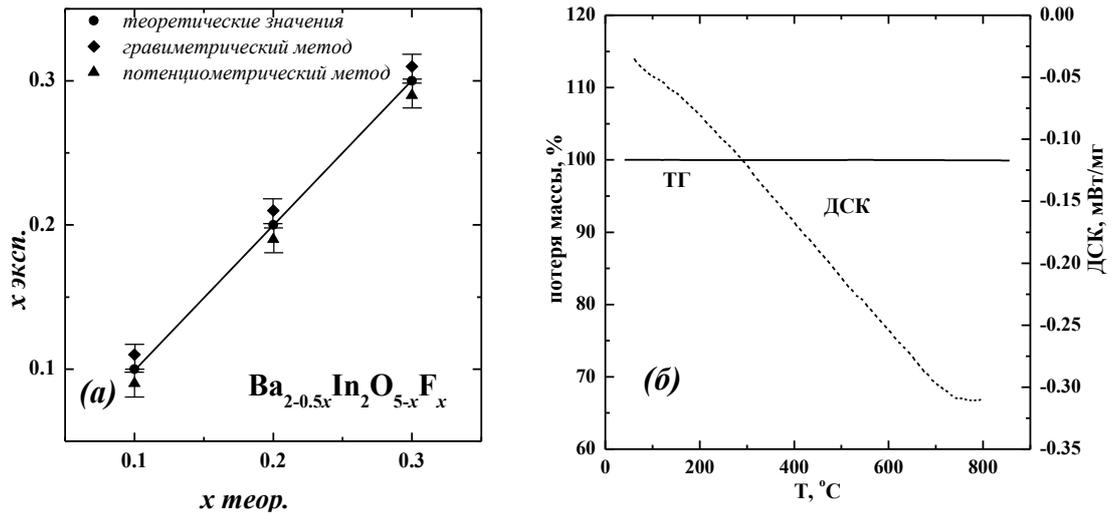


Рисунок 3.4 – Сравнение теоретических и экспериментально полученных значений концентрации фтора в образцах $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (а); и результаты ТГ- и ДСК-исследований BaF_2 (б)

Отсутствие термогидролиза выбранного для синтеза фторсодержащего реагента (BaF_2) было доказано методом термогравиметрии (рис.3.4б).

Для экспериментального подтверждения соответствия полученных образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ предполагаемым моделям твердых растворов, было проведено определение их плотности методом пикнометрии. Как видно (рисунок 3.5), наблюдается хорошее соответствие экспериментально полученных значений плотности с теоретическими, рассчитанными для процессов дефектообразования в соответствии с уравнениями (1.5) и (1.7). Для твердого раствора $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ рост концентрации допанта сопровождается уменьшением плотности образцов; образование твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ характеризуется противоположной тенденцией зависимости плотности образцов от содержания фтора – значения плотности увеличиваются с увеличением y .

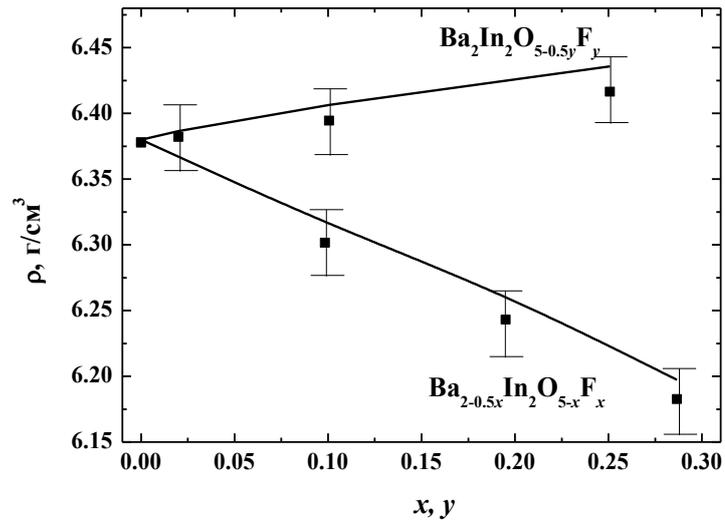


Рисунок 3.5 – Концентрационные зависимости пикнометрических и рентгенографических плотностей для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$

Таким образом, обобщая результаты исследований качественного и количественного содержания фтора в исследуемых образцах, можно сделать вывод о том, что метод твердофазного синтеза и выбранное сырье позволяют получать соединения с заданной стехиометрией.

Изучение влияния температуры на структуру образцов было выполнено на примере составов из области гомогенности твердого раствора $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ с помощью метода высокотемпературной рентгенографии. На рисунке 3.6 представлены результаты для образца $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$. В области концентраций допанта $x \leq 0.30$ симметрия всех образцов при температуре 910°C изменяется с ромбической на тетрагональную. То есть, происходит фазовый переход, характерный для недопированного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [104] и сопровождающийся разупорядочением вакансий кислорода. Это позволяет говорить о том, что исследуемый твердый раствор сохраняет типичные фазовые переходы, свойственные структуре браунмиллерита.

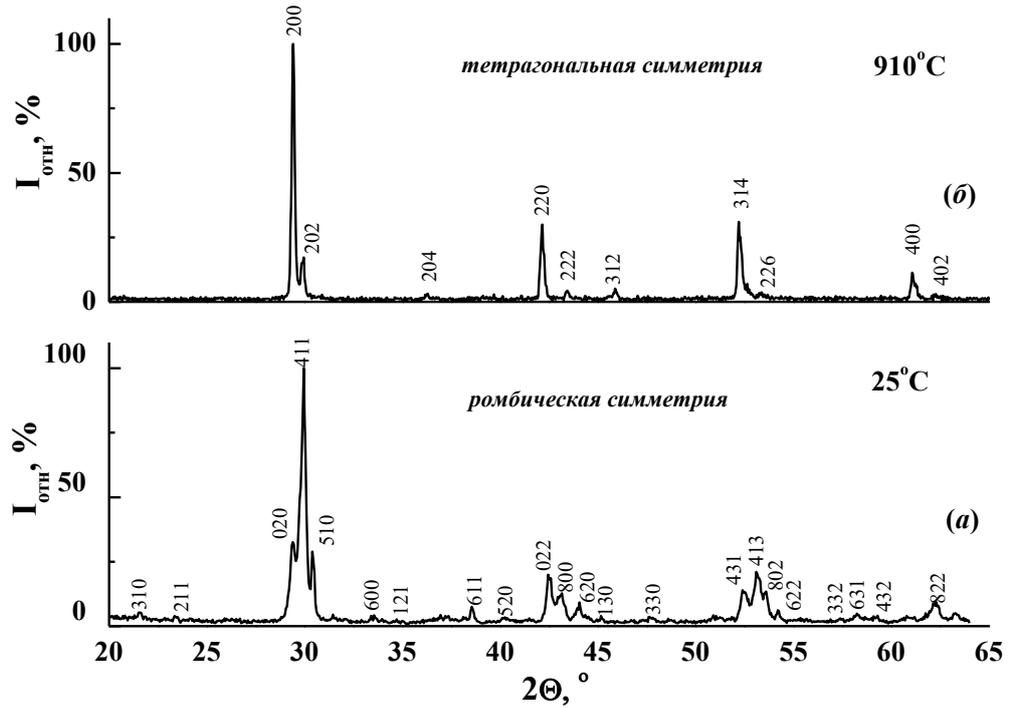


Рисунок 3.6 – Рентгенограммы образца $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ при 25°C (a) и 950°C (б)

Концентрационные зависимости параметров и объема элементарной ячейки твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ приведены на рисунке 3.7.

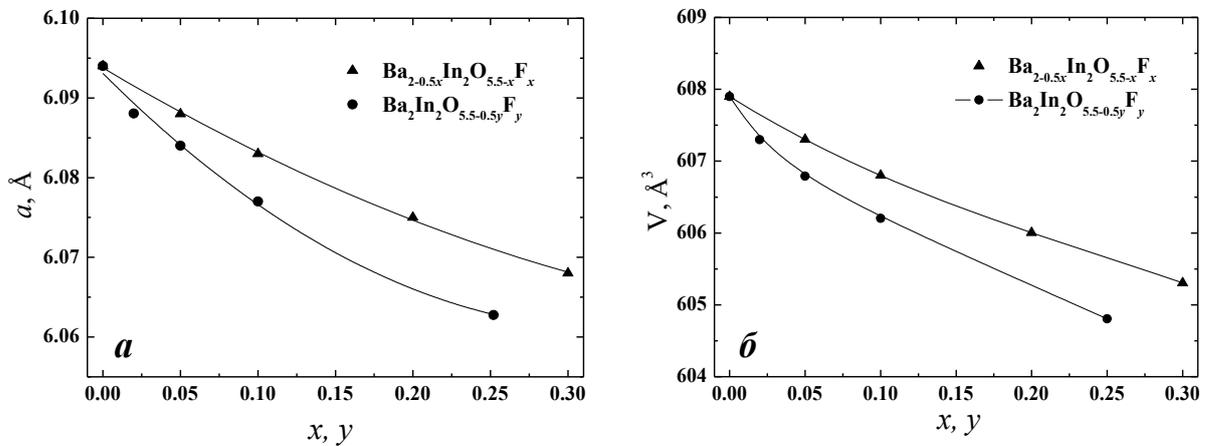


Рисунок 3.7 – Концентрационные зависимости параметров (a) и объема элементарной ячейки (б) твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (\blacktriangle) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ (\bullet)

Как видно, для образцов из обеих областей гомогенности наблюдается общая тенденция уменьшения параметра a и объема ячейки с ростом концентрации допанта. Значения параметров b ($16.740(2) \text{ Å}$) и c ($5.959(3) \text{ Å}$) не изменяются при введении фтора. Здесь и далее интервал ошибки измерений входит в диаметр точек на графике и потому не указывается дополнительно.

В качестве примера обработки рентгенограмм методом полнопрофильного анализа Ритвелда на рисунке 3.8 приведены результаты для состава $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ ($x = 0.10$).

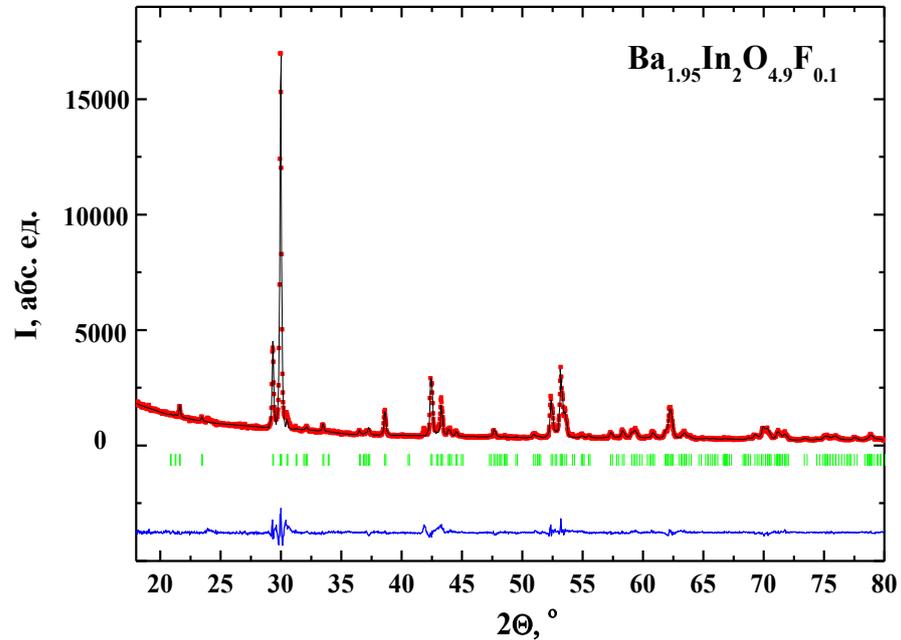


Рисунок 3.8 – Рентгенограмма образца состава $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$, показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи)

Для определения возможных изменений структуры образцов, обусловленных процессами взаимодействия с водой, рентгенографические исследования выполнялись также на образцах $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq y \leq 0.25$), предварительно обработанных во влажной атмосфере, то есть на гидратированных формах. Рентгенофазовый анализ показал, что гидратированные образцы характеризуются тетрагональной симметрией (пр. гр. $P4/mmm$) и изоструктурны $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. При этом параметры полученного в данной работе гидратированного индата бария хорошо согласуются с результатами предыдущих исследований ($a = b = 4.177(2) \text{ \AA}$, $c = 8.977(6) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) [102]. Сравнение рентгенограмм безводного $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ и гидратированного $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образцов представлено на рисунке 3.9. Используемая запись общего состава $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ является формальной, так как не отражает реальных форм кислородно-водородных групп, но удобна для сравнения. Формы кислородно-водородных групп будут обсуждены в разделе 4.2.

Таким образом, при гидратации образцов происходит смена их симметрии с ромбической на тетрагональную. Каких-либо примесных фаз, появление которых возможно при гидролизном разложении образцов, не обнаружено.

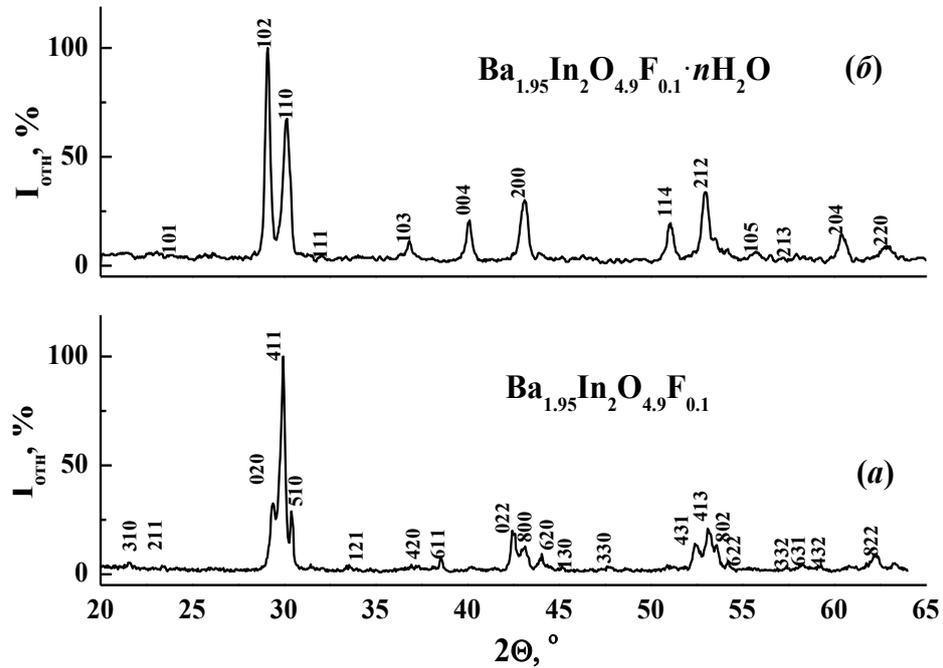


Рисунок 3.9 – Рентгенограммы безводного $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ (a) и гидратированного $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б) образцов

Введение фтора в случае обоих твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y\cdot n\text{H}_2\text{O}$ приводит к уменьшению параметров a и b и увеличению параметра c , при этом объем элементарной ячейки уменьшается (рисунок 3.10).

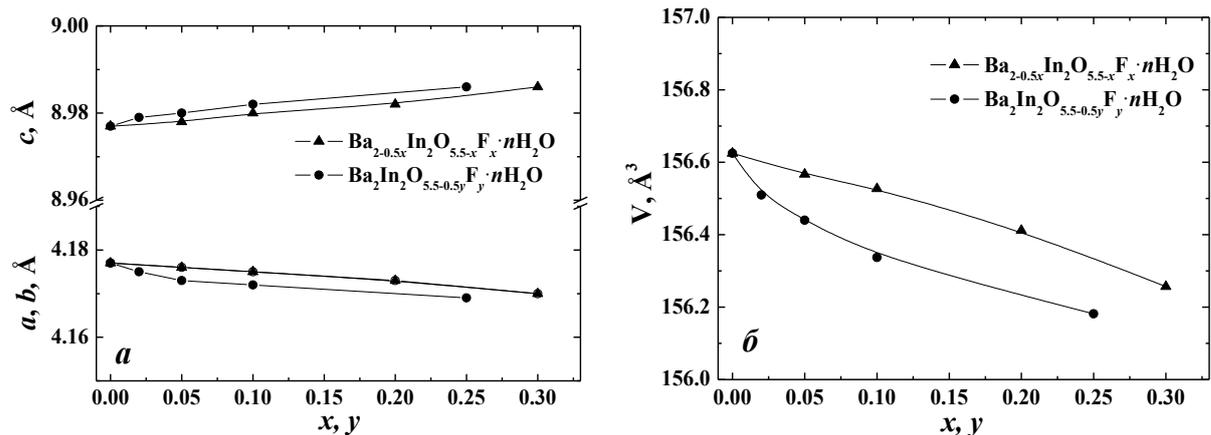


Рисунок 3.10 – Концентрационные зависимости параметров (a) и объема элементарной ячейки (б) твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (\blacktriangle) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (\bullet)

Сравнение объема элементарной ячейки гидратированных и безводных образцов, а также сравнительный анализ параметров решетки для всех полученных в работе фторзамещенных твердых растворов будет проведен в разделе 3.1.4.

Таким образом, можно заключить, что на основе индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ происходит формирование твердых растворов состава $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ при концентрациях фтора $x \leq 0.3$ и $y \leq 0.25$ соответственно. Безводные образцы характеризуются ромбической структурой браунмиллерита, гидратация сопровождается изменением их симметрии на тетрагональную.

3.1.2 Фторзамещенные фазы на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$

В работе методом твердофазного синтеза получены составы из областей гомогенности $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ ($x=0\dots0.3$) и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ ($y=0\dots0.3$). На основании данных рентгенофазового анализа установлено, что образцы $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ являются однофазными в интервалах $0 \leq x \leq 0.30$ и $0 \leq y \leq 0.30$, характеризуются кубической структурой простого (одинарного) перовскита (пространственная группа $Pm\bar{3}m$) и изоструктурны базовому составу $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ ($a = 4.204(3) \text{ \AA}$), параметры решетки которого соответствуют описанным ранее [87].

Изучение морфологии поверхности порошковых образцов было выполнено с использованием метода сканирующей электронной микроскопии. В качестве примера (рисунок 3.11) приведена микрофотография поверхности порошка $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.85}\text{F}_{0.3}$ ($y = 0.30$). Образец состоит из зерен неправильной формы с размером 1 – 5 мкм, в межзеренной области не выявлено примесных фаз.

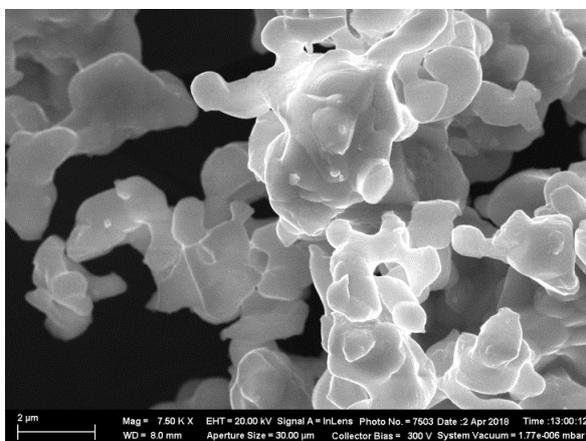


Рисунок 3.11 – СЭМ изображение поверхности для порошка $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.85}\text{F}_{0.3}$

Как и для фторзамещенных образцов на основе браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, для фторзамещенных образцов со структурой одинарного перовскита $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ введение фторид-ионов в анионную подрешетку приводит к уменьшению параметров и объема элементарной ячейки (рисунок 3.12). На рисунке 3.13 в качестве примера обработки рентгенограмм методом полнопрофильного анализа Ритвелда приведены результаты для образца состава $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$ ($x = 0.10$).

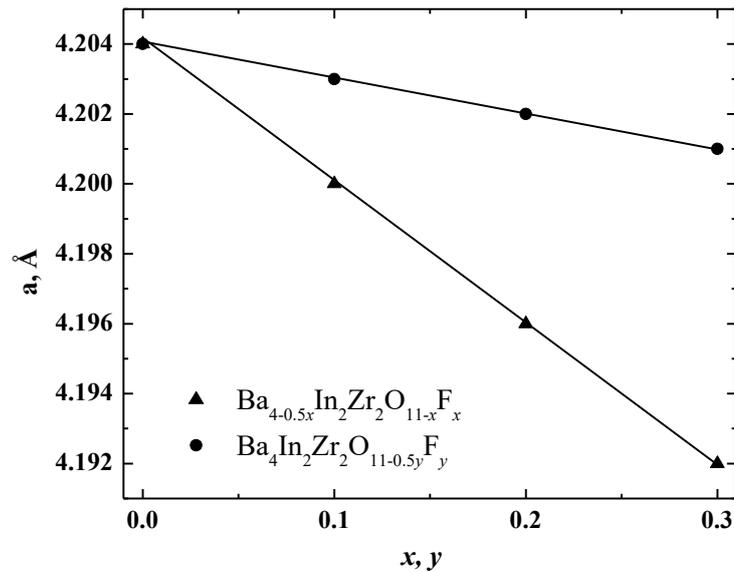


Рисунок 3.12 – Зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ (▲) и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ (●) от концентрации фтора

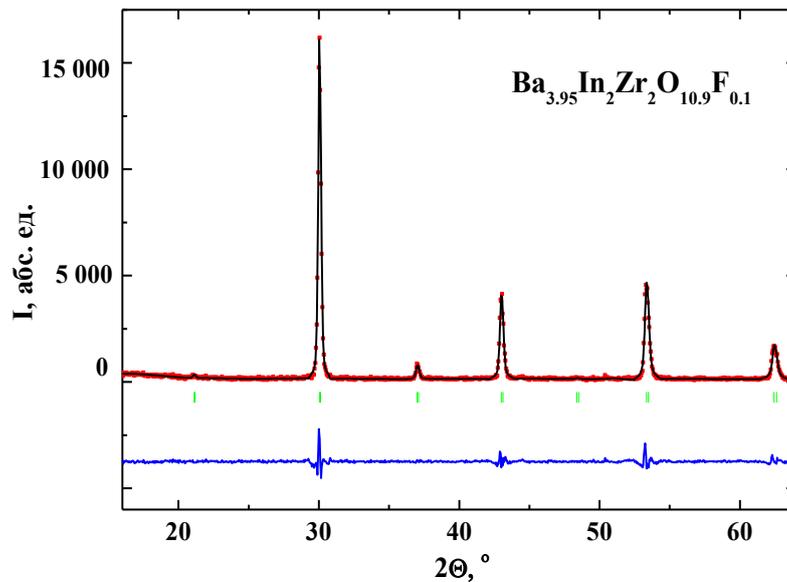


Рисунок 3.13 – Рентгенограмма образца состава $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$, показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи)

Результаты рентгенографических исследований гидратированных твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ показали, что исследуемые образцы не подвергались гидролизному разложению. Как для фторзамещенных образцов, так и для базового состава $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ происходил переход из кубической симметрии в тетрагональную (пр. гр. $P4_2/n$). На рисунке 3.14 в качестве примера представлены результаты полнопрофильного анализа для образца состава $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

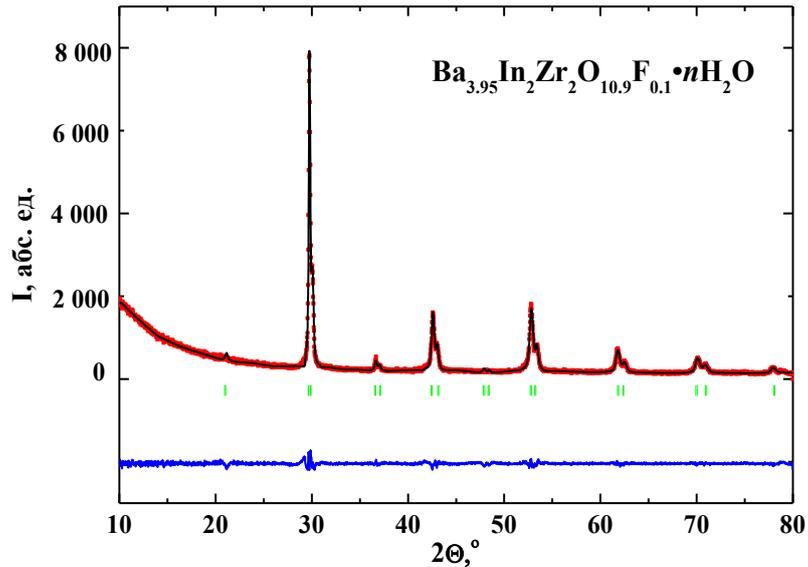


Рисунок 3.14 – Рентгенограмма образца состава $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи)

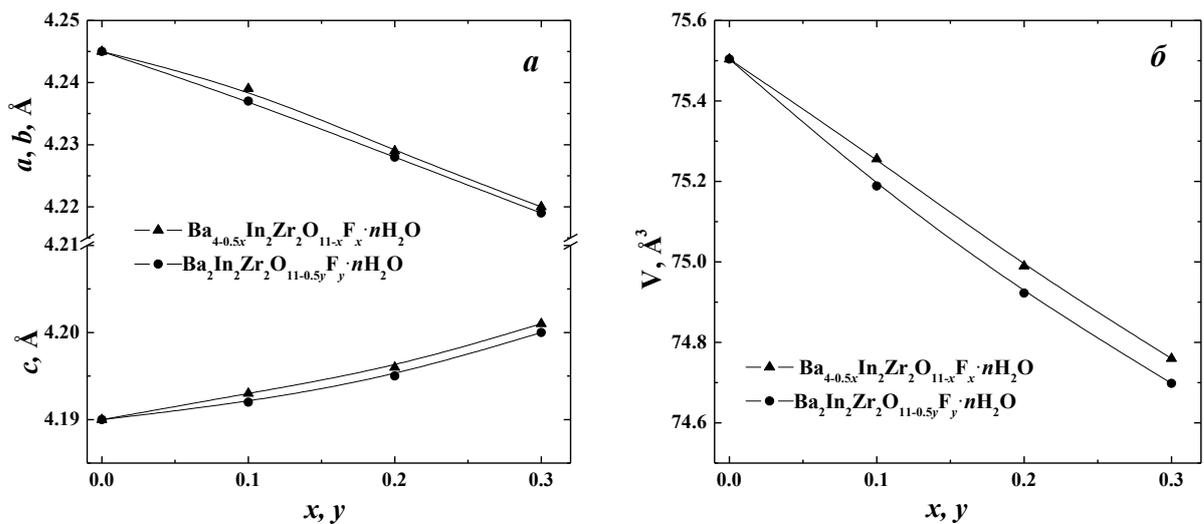


Рисунок 3.15 – Концентрационные зависимости параметров (а) и объема элементарной ячейки (б) твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (\blacktriangle) и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (\bullet)

Как для $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, так и для $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ введение фтора приводит к уменьшению параметров a и b и увеличению параметра c , при этом объем элементарной ячейки уменьшается (рисунок 3.15).

Таким образом, можно заключить, что на основе перовскита $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ происходит формирование твердых растворов состава $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ при концентрациях фтора $x \leq 0.30$ и $y \leq 0.30$ соответственно. Все фазы характеризуются кубической структурой одинарного перовскита, гидратация приводит к изменению симметрии структуры на тетрагональную.

3.1.3 Фторзамещенные фазы на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

В работе методом твердофазного синтеза получены составы из областей гомогенности $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.4$) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ ($0 \leq y \leq 2$). Методом рентгенофазового анализа показано, что формирование твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ происходит в областях составов $0 \leq x \leq 0.30$ и $0 \leq y \leq 0.60$ соответственно. Образцы из данных областей гомогенности получены однофазными и изоструктурны базовому составу $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, также синтезированному в данной работе. Параметры решетки недопированного соединения ($a = 8.445(3) \text{ \AA}$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) хорошо согласуются с литературными данными [88, 132, 133].

Морфология поверхности образцов была исследована методом электронной микроскопии. На рисунке 3.16 приведены изображения для образцов из области гомогенности $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ с малым ($y = 0.05$) и большим ($y = 0.4$) содержанием фтора, полученные во вторичных электронах. Образцы состоят из частиц неправильной формы с различной дисперсностью. Основу образцов составляют зерна микронного размера, по которым распределены зерна размером 100 – 200 нм. Форма и дисперсность схожа для всех исследуемых образцов, в межзеренной области не выявлено примесных фаз. Равномерное распределение элементов в образце подтверждено методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (рисунок 3.17).

Сравнение зашихтованного (теоретического) состава твердых растворов с полученными результатами элементного анализа представлено в таблицах 3.4 и 3.5. Катионный состав в целом сохраняется, за исключением небольшого недостатка

щелочноземельных металлов, обусловленного большей летучестью их оксидов по сравнению с летучестью оксида ниобия [151].

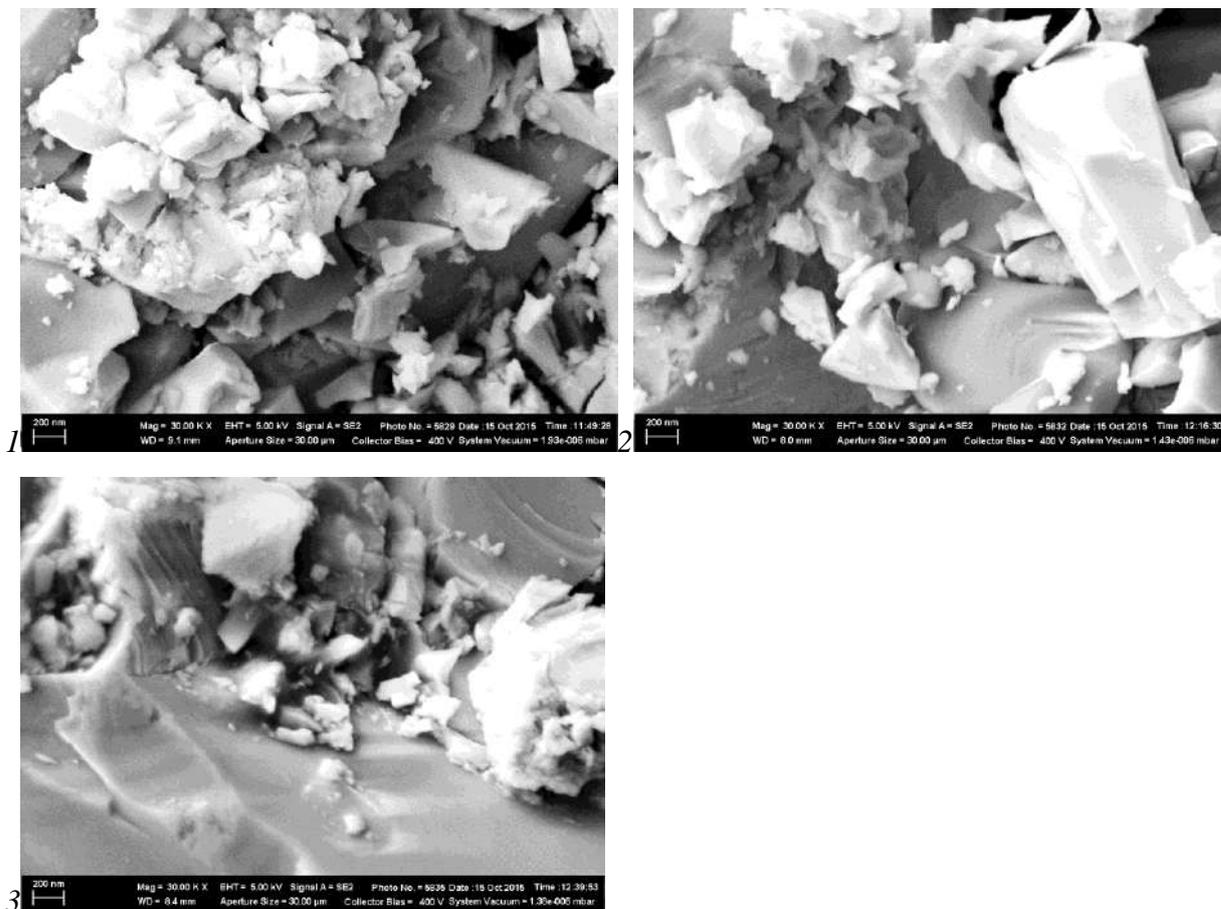


Рисунок 3.16 – СЭМ изображения общего вида поверхности образцов Ba₄Ca₂Nb₂O_{11-0.5y}F_y (y = 0 (1), y = 0.05 (2), y = 0.4 (3)), полученные во вторичных электронах при 30 000-кратном увеличении

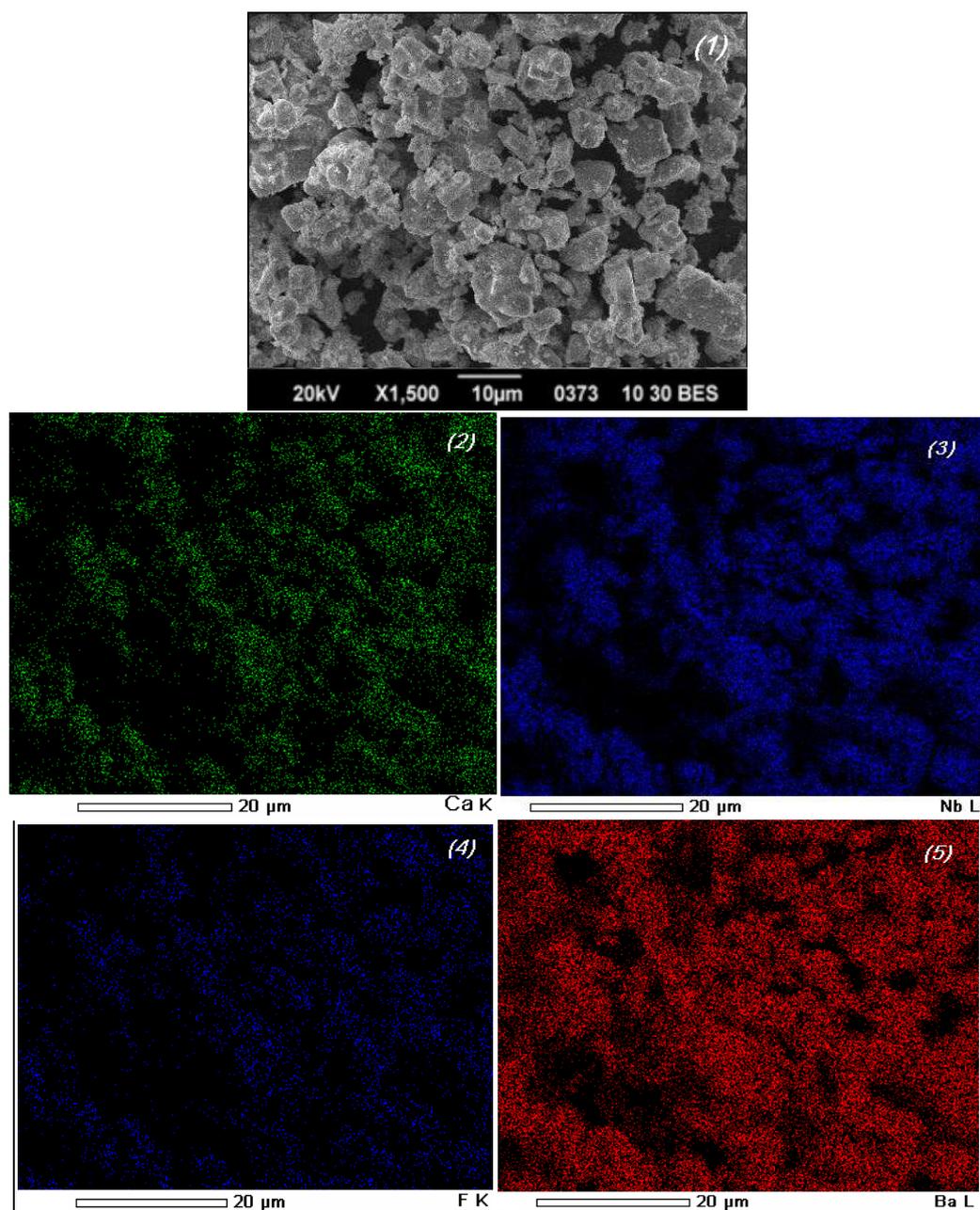


Рисунок 3.17 – СЭМ изображения поверхности образца $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.8}\text{F}_{0.4}$ (1), а также рентгеновские точечные изображения того же участка, соответствующие сигналам Ca (2), Nb (3), F (4), Ba (5) и демонстрирующие распределение этих элементов.

Таблица 3.4 – Данные локального энергодисперсионного микроанализа для твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ ($x = 0, 0.10, 0.30$)

Элемент	$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$		$\text{Ba}_{3.95}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$		$\text{Ba}_{3.85}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.7}\text{F}_{0.3}$	
	Теор. ат%	Эксп. ат%	Теор. ат%	Эксп. ат%	Теор. ат%	Эксп. ат%
Ba	50.00	50.65	49.68	49.98	49.04	49.95
Ca	25.00	23.38	25.16	24.87	25.48	24.60
Nb	25.00	25.97	25.16	25.15	25.48	25.45
состав*	$\text{Ba}_{3.9}\text{Ca}_{1.8}\text{Nb}_2\text{O}_{10.7}$		$\text{Ba}_{3.97}\text{Ca}_{1.98}\text{Nb}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$		$\text{Ba}_{3.92}\text{Ca}_{1.93}\text{Nb}_2\text{O}_{10.7}\text{F}_{0.3}$	

* Нормировка состава проводилась по ниобию

Таблица 3.5 – Данные локального энергодисперсионного микроанализа для твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ ($y = 0, 0.05, 0.4$)

Элемент	$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$		$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.975}\text{F}_{0.05}$		$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.8}\text{F}_{0.4}$	
	Теор. ат%	Эксп. ат%	Теор. ат%	Эксп. ат%	Теор. ат%	Эксп. ат%
Ba	50.00	50.65	50.00	49.96	50.00	49.98
Ca	25.00	23.38	25.00	24.49	25.00	24.40
Nb	25.00	25.97	25.00	25.55	25.00	25.62
состав*	$\text{Ba}_{3.9}\text{Ca}_{1.8}\text{Nb}_2\text{O}_{10.7}$		$\text{Ba}_{3.91}\text{Ca}_{1.92}\text{Nb}_2\text{O}_{10.805}\text{F}_{0.05}$		$\text{Ba}_{3.9}\text{Ca}_{1.9}\text{Nb}_2\text{O}_{10.6}\text{F}_{0.4}$	

* Нормировка состава проводилась по ниобию.

Качественное определение фтора в образцах было выполнено при помощи метода ядерного магнитного резонанса на ядрах фтора ЯМР ^{19}F . На рисунке 3.18 представлены спектры для соединений $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$. Наличие сигнала в спектрах подтверждает присутствие фтора в образцах, при этом с ростом концентрации фтора наблюдается увеличение интенсивности сигнала.

Для экспериментального подтверждения соответствия полученных образцов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ предполагаемым моделям твердых растворов, было проведено определение их плотности методом пикнометрии. Полученные результаты представлены на рисунке 3.19.

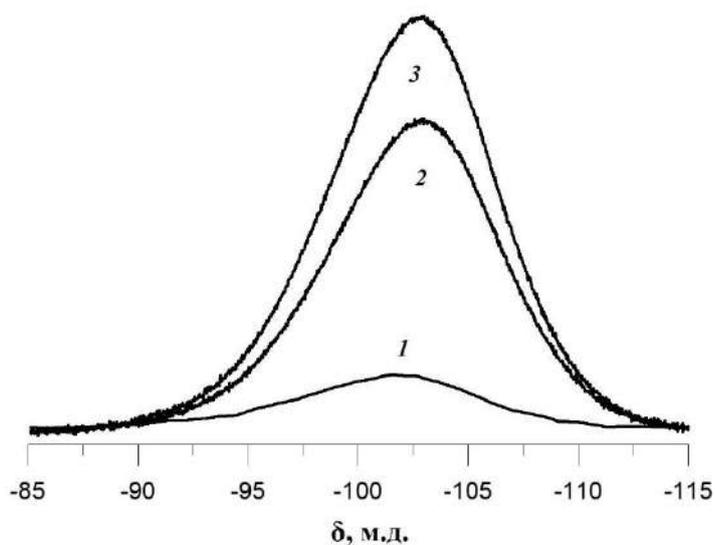


Рисунок 3.18 – Спектры ЯМР ^{19}F для соединений $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ ($y = 0.1$ (1), $y = 0.4$ (2), $y = 0.6$ (3))

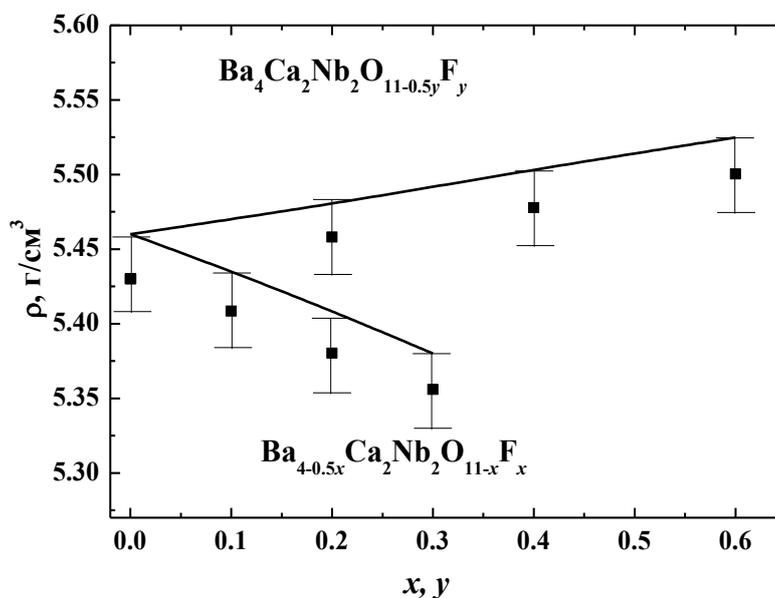


Рисунок 3.19 – Концентрационные зависимости пикнометрических и рентгенографических плотностей для твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$

Как видно, наблюдается хорошее соответствие экспериментально полученных значений плотности с теоретическими. Как и в случае для фторзамещенных соединений на основе индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, образование твердого раствора $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$, содержащего вакансии в катионной подрешетке, сопровождается уменьшением плотности с ростом концентрации допанта (аналогичная тенденция наблюдается и для $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$). Для твердого раствора $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$, в котором происходит уменьшение концентрации кислородных вакансий, зависимость плотности образцов от содержания фтора имеет

противоположную тенденцию, значения плотности увеличиваются с увеличением y (как и для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$).

В качестве примера обработки рентгенограмм методом полнопрофильного анализа Ритвелда, на рисунке 3.20 приведены результаты для образца $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$ ($y = 0.1$). На рисунке 3.21 представлены зависимости параметров и объема элементарной ячейки для твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ от концентрации фтора. Как видно, для фторзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, как и для ранее рассмотренных фаз на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, наблюдается уменьшение параметров ячейки с ростом концентрации допанта.

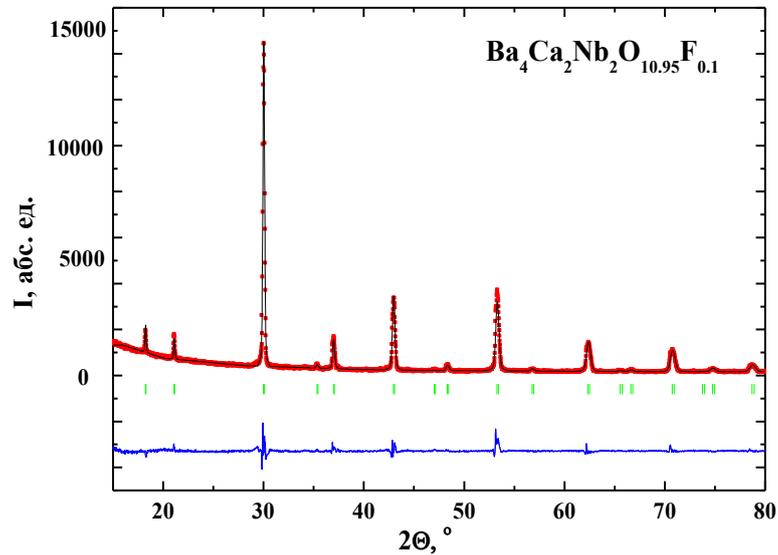


Рисунок 3.20 – Рентгенограмма образца состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$, показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи)

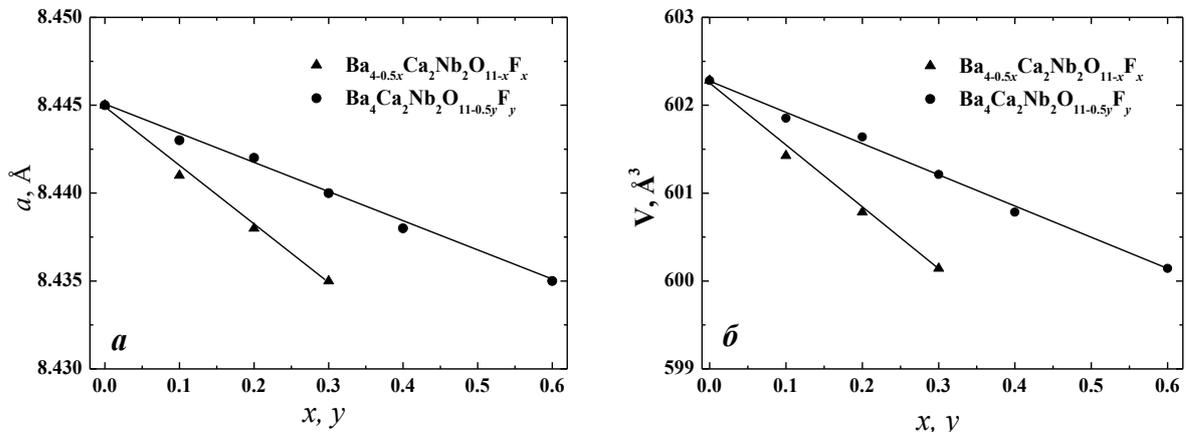


Рисунок 3.21 – Зависимости параметров (a) и объема ячейки (b) от концентрации фтора для твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ (\blacktriangle) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ (\bullet)

Для определения возможных изменений структуры образцов, обусловленных процессами взаимодействия с водой, были проведены рентгенографические исследования гидратированных форм твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Для всех образцов из областей гомогенности $0.00 \leq x \leq 0.30$ и $0.00 \leq y \leq 0.60$ происходила трансформация симметрии их структуры в тетрагональную (пространственная группа $P4_2/n$). Необходимо отметить, что для базового состава гидратация приводит к появлению моноклинных искажений (пр. гр. $P2_1/n$, $a = 5.986(4) \text{ \AA}$, $b = 5.996(4) \text{ \AA}$, $c = 8.495(8) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 89.84^\circ$, $V = 304.98 \text{ \AA}^3$).

Введение фтора приводит к уменьшению параметров a и b и увеличению параметра c для обоих твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, при этом объем элементарной ячейки уменьшается (рисунок 3.22). Необходимо отметить, что аналогичное уменьшение объема ячейки с ростом концентрации допанта было описано ранее для гидратированных фторзамещенных фаз на основе браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и перовскита $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$.

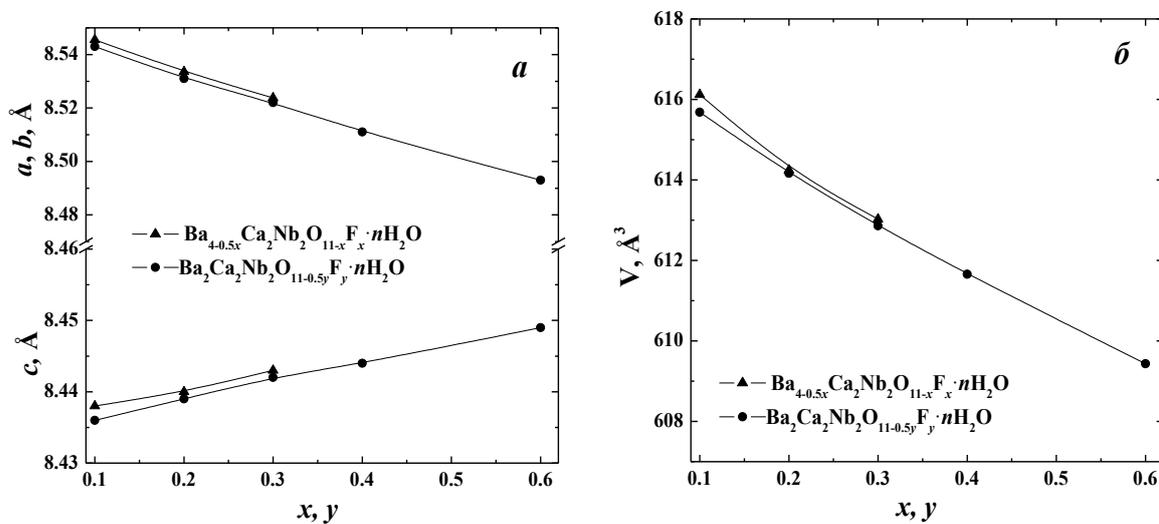


Рисунок 3.22 – Концентрационные зависимости параметров (а) и объема элементарной ячейки (б) твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (\blacktriangle) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (\bullet)

На рисунке 3.23 в качестве примера обработки рентгенограмм методом полнопрофильного анализа Ритвелда представлены данные для образца $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0.1$). Эволюция рентгенограмм (фрагментов, содержащих наиболее интенсивный рентгенографический максимум) гидратированных твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и

$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с ростом концентрации фтора представлена на рисунке 3.24. Как видно, с ростом концентрации допанта степень моноклинных искажений снижается, что связано с уменьшением степени гидратации (раздел 4.1.2). Наблюдается значительное уширение сигнала (плечо пика практически исчезает), при этом происходит смещение сигнала в область более высоких углов, что хорошо соотносится с уменьшением объема элементарной ячейки с ростом концентрации фтора.

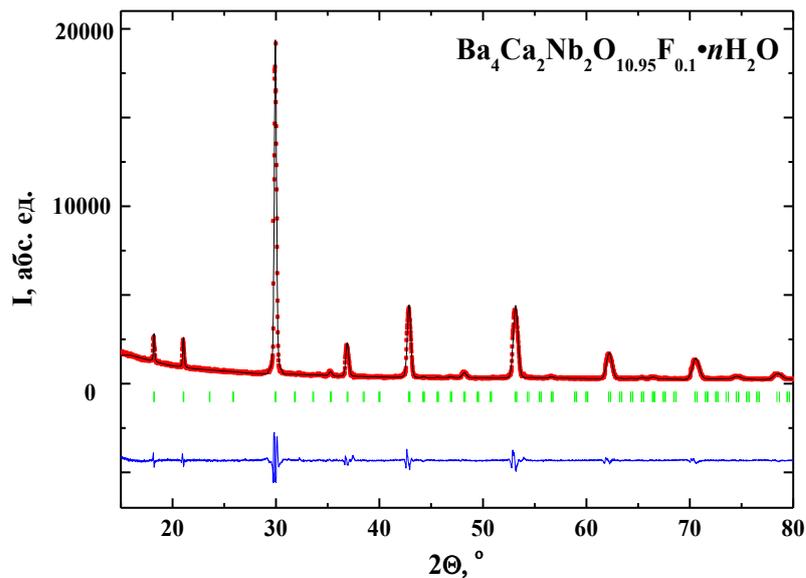


Рисунок 3.23 – Рентгенограмма образца состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи)

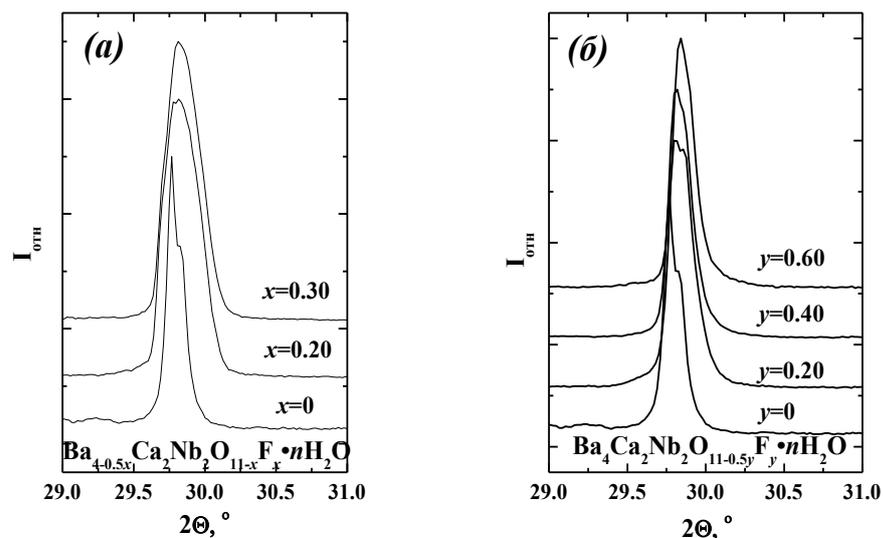


Рисунок 3.24 – Эволюция максимального рентгенографического сигнала твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б) с ростом концентрации фтора

С целью исследования изменений структуры при процессах гидратации-дегидратации, была проведена высокотемпературная рентгенография образца $\text{Ba}_{3.95}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.1$) (рисунок 3.25). Структура гидратированного образца стабильна в интервале температур $25\text{ }^\circ\text{C} - 500\text{ }^\circ\text{C}$ и описывается пространственной группой $P4_2/n$. Сдвиг рентгенографических сигналов в сторону более низких углов свидетельствует о термическом расширении элементарной ячейки.

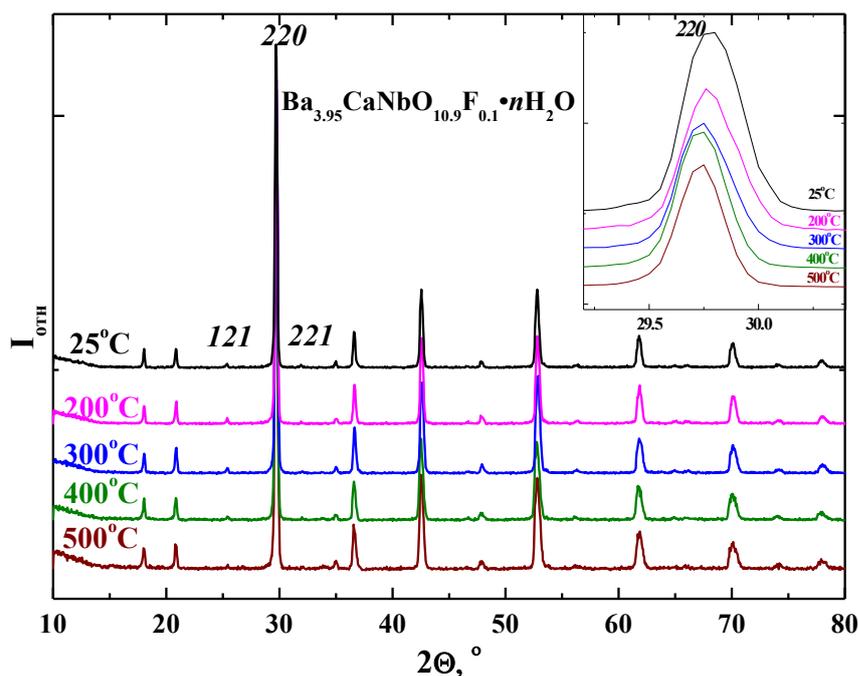


Рисунок 3.25 – Эволюция рентгенограмм $\text{Ba}_{3.95}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с температурой

Таким образом, можно заключить, что на основе ниобата бария-кальция $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ происходит формирование твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ при концентрациях фтора $x \leq 0.30$ и $y \leq 0.60$ соответственно. Все фторзамещенные образцы характеризуются кубической структурой двойного перовскита, гидратация приводит к изменению симметрии структуры на тетрагональную.

3.1.4 Сравнительный анализ рентгеновских данных фторзамещенных фаз основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

Поскольку исследуемые в работе сложные оксиды $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и фторзамещенные фазы на их основе характеризуются разной структурой (браумиллерита, перовскита и двойного перовскита соответственно), для осуществления сравнительного анализа рентгеновских данных необходима усредненная характеристика структурных параметров, в качестве которой в работе был выбран объем элементарной ячейки, приведенный к перовскитной единице (V_p). Параметры элементарных ячеек исследуемых фаз были приведены к параметрам псевдокубической перовскитной ячейки: $a_p = a/\sqrt{2}$, $b_p = b/4$, $c_p = c/\sqrt{2}$ для твердых растворов со структурой браунмиллерита $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ и $a_p = a/2$ для твердых растворов со структурой двойного перовскита $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$.

Поскольку величина приведенного объема отражает результаты рентгеновского анализа для структуры перовскита ABO_3 , в данном разделе формулы твердых растворов также приведены к перовскитной единице и записаны как $\text{BaInO}_{2.5} \equiv \text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{BaIn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2.75} \equiv \text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, $\text{BaCa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{2.75} \equiv \text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$.

На рисунке 3.26 представлена зависимость приведенного объема от концентрации фтора для безводных твердых растворов. Как видно, независимо от концентрации вакансий кислорода и степени их упорядочения, наблюдается общая закономерность уменьшения объема элементарной ячейки с ростом концентрации допанта. Как будет показано далее (раздел 3.2), данный факт обусловлен уменьшением длины связи металл-кислород при введении фторид-ионов.

На рисунке 3.27 представлена зависимость приведенного к перовскитному объема элементарной ячейки от концентрации фтора для гидратированных фторзамещенных твердых растворов. Как и для безводных образцов, для гидратированных фаз сохраняется общая закономерность уменьшения объема элементарной ячейки с ростом концентрации фтора.

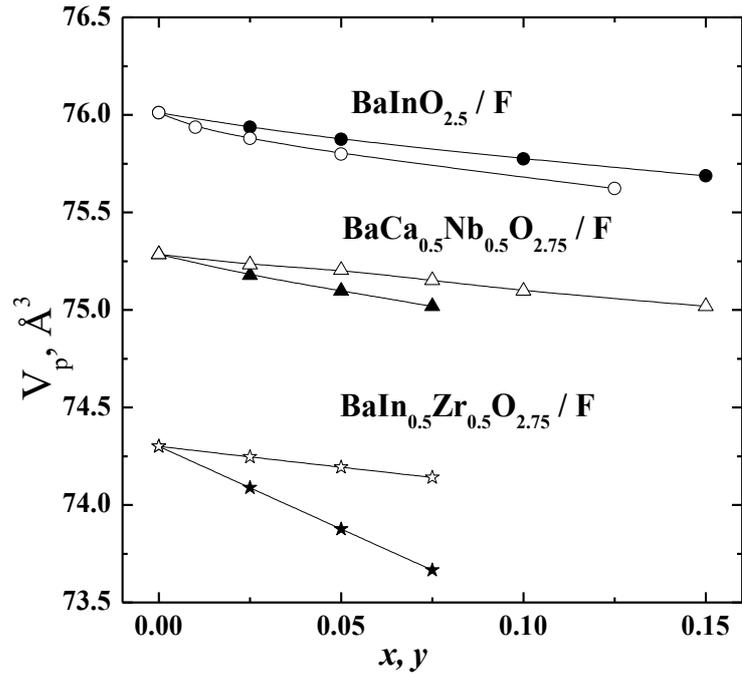


Рисунок 3.26 – Концентрационные зависимости приведенного объема безводных фторзамещенных твердых растворов (закрытые знаки – твердые растворы с вакансиями в катионной подрешетке; открытые знаки – твердые растворы с комплектной катионной подрешеткой)

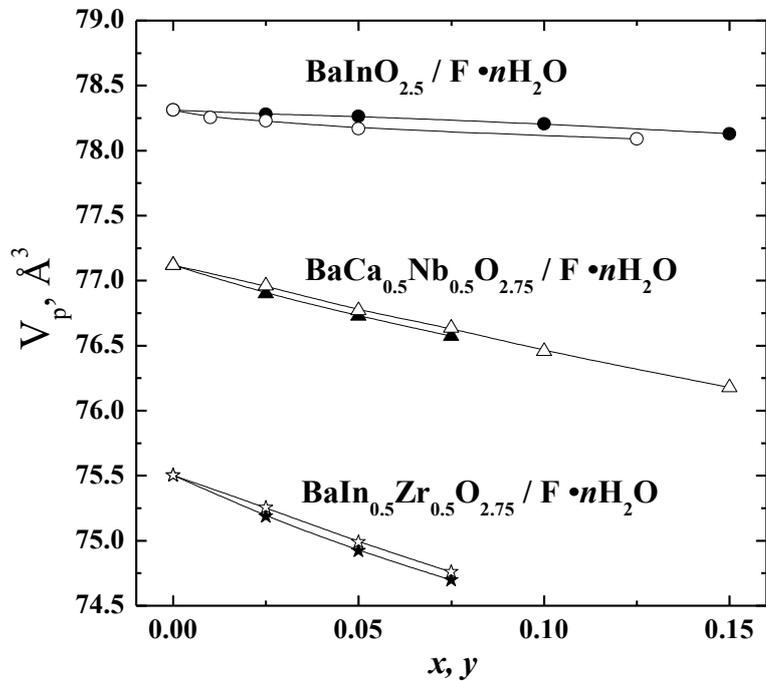


Рисунок 3.27 – Концентрационные зависимости приведенного объема гидратированных фторзамещенных твердых растворов (закрытые знаки – твердые растворы с вакансиями в катионной подрешетке; открытые знаки – твердые растворы с комплектной катионной подрешеткой)

Сравнение приведенных объемов безводных и гидратированных твердых растворов представлено на рисунке 3.28. Как видно, гидратация приводит к увеличению объема элементарной ячейки для всех твердых растворов, то есть, независимо от концентрации вакансий кислорода и степени их разупорядочения. Необходимо отметить, что эффект увеличения объема ячейки при гидратации был описан ранее для акцепторно-допированного BaZrO_3 и может быть объяснен бóльшими размерами гидроксид-иона относительно размера вакансии кислорода [152].

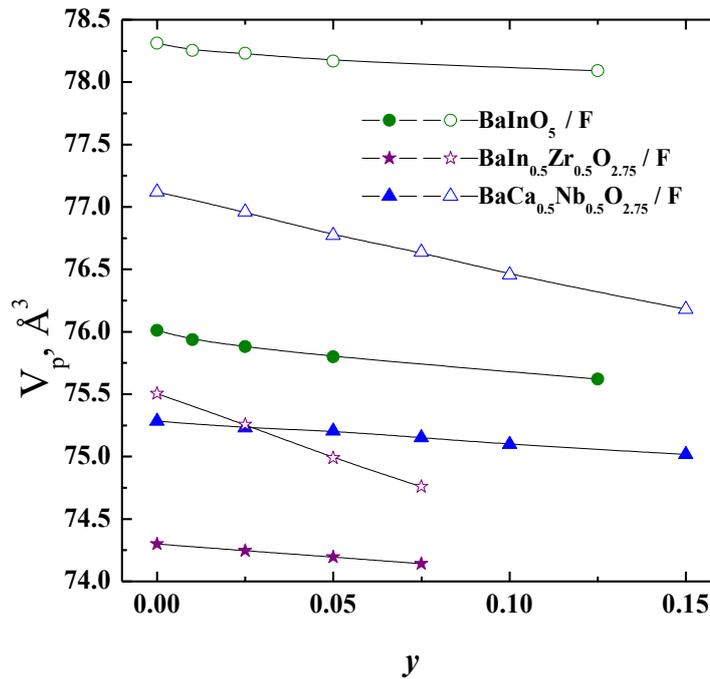


Рисунок 3.28 – Концентрационные зависимости приведенного к перовскитному объема элементарной ячейки фторзамещенных твердых растворов с комплектной катионной подрешеткой (безводные образцы – закрытые знаки; гидратированные образцы – открытые знаки)

Таким образом, для всех полученных в работе фторзамещенных твердых растворов наблюдалась общая тенденция уменьшения объема элементарной ячейки с ростом концентрации фтора независимо от концентрации вакансий кислорода и степени их упорядочения.

3.1.5 Хлорзамещенные фазы на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

Помимо фторзамещенных твердых растворов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, в работе были получены хлорзамещенные фазы по обоим механизмам замещения, предполагающим как сохранение исходной концентрации вакансий кислорода $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$, $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$ и $\text{Ba}_{3.95}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$ (уравнение 1.6), так и ее уменьшение с ростом концентрации допанта $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ (уравнение 1.8). Образцы с большей концентрацией хлора не были получены однофазными в силу значительного различия радиусов кислорода и хлора ($r_{\text{O}^{2-}} = 1.40 \text{ \AA}$, $r_{\text{F}^-} = 1.33 \text{ \AA}$, $r_{\text{Cl}^-} = 1.81 \text{ \AA}$ [140]).

Все хлорзамещенные образцы изоструктурны базовым соединениям и характеризуются ромбической структурой браунмиллерита ($\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$), а также кубической структурой одинарного ($\text{Ba}_{3.9}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$) и двойного перовскита ($\text{Ba}_{3.95}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$).

Изучение морфологии поверхности порошковых образцов было выполнено с использованием метода сканирующей электронной микроскопии. Анализ морфологии поверхности показал, что все образцы имели крупные зерна округлой формы с размером 1 – 10 мкм, в межзеренной области не выявлено наличие примесных фаз. Для определения химического состава были сняты изображения в рентгеновском излучении при сканировании по поверхности образца. На рисунках 3.29 и 3.30 представлены изображения поверхности образцов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ в отраженных электронах. Для образца $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$ также представлен соответствующий рентгеновский линейный профиль, а для $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ приведены рентгеновские точечные изображения того же участка, соответствующие сигналам Ba, In, Zr, O, Cl и демонстрирующие распределение этих элементов.

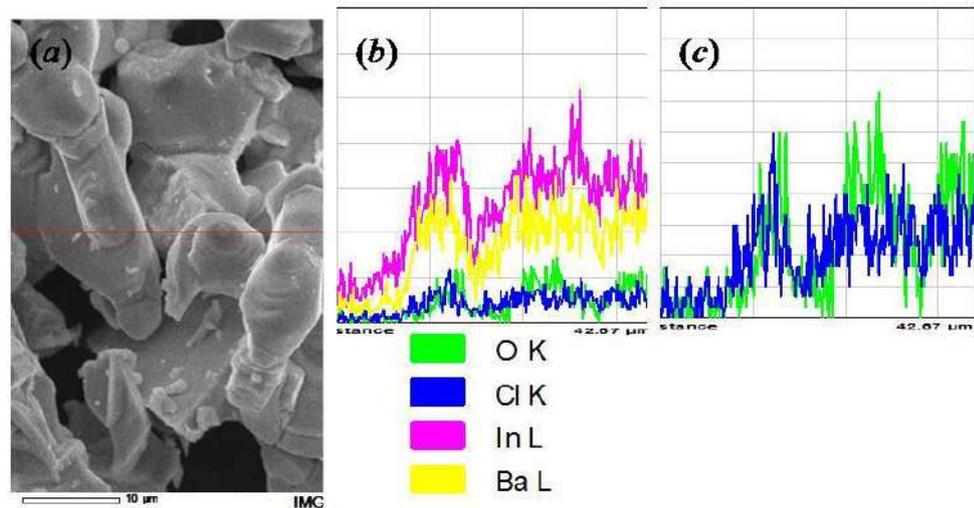


Рисунок 3.29 – СЭМ изображение поверхности образца $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$ (а) и соответствующий ему линейный концентрационный профиль (интенсивность характеристических рентгеновских линий элементов в зависимости от координат пучка) (б, в)

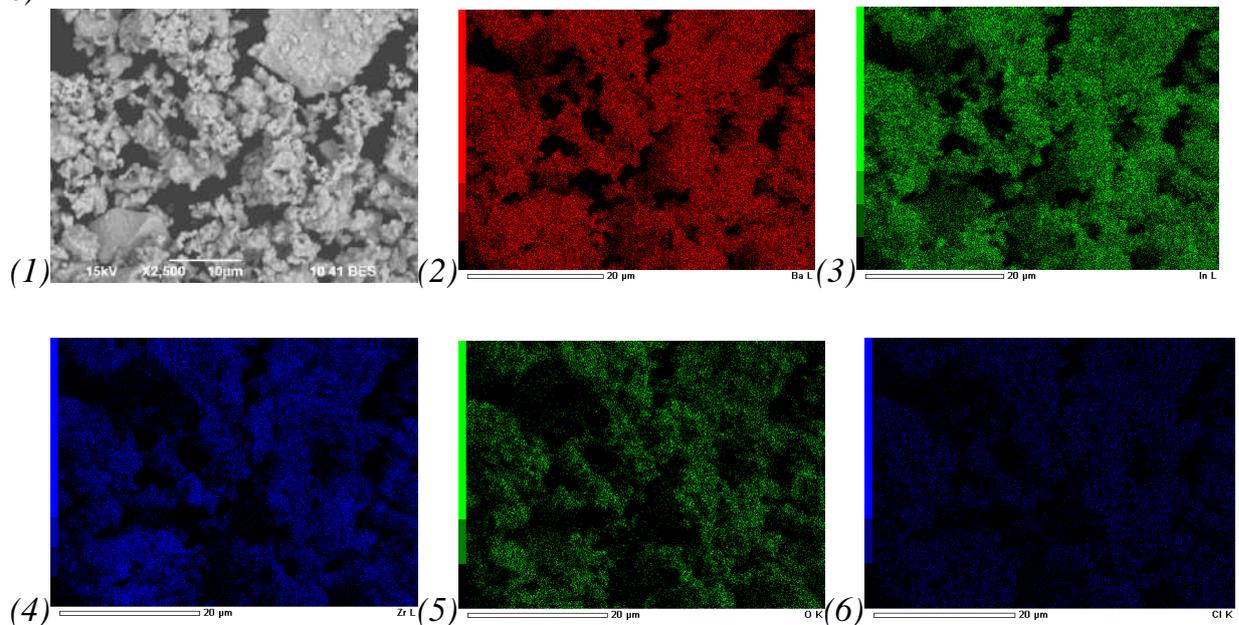


Рисунок 3.30 – СЭМ изображения поверхности образца $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ (1), а также рентгеновские точечные изображения того же участка, соответствующие сигналам Ba (2), In (3), Zr (4), O (5), Cl (6) и демонстрирующие распределение этих элементов.

Анализ химического состава также проводился на сколах таблетированных образцов. Колебания состава по металлическим компонентам не превышали 1%, наблюдалось равномерное распределение элементов. Результаты исследования элементного состава приведены в таблице 3.6. Как видно, наблюдалось хорошее соответствие состава зашихтованного (теоретического) образца и состава образца, полученного после твердофазного синтеза.

Таблица 3.6 – Содержание элементов в образцах $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ (*1* – теоретические значения, масс. %; *2* – экспериментальные значения, масс. %)

Образец	$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$	
	содержание элемента, массовая доля, %	
Элемент	<i>1</i>	<i>2</i>
Ba	46.79	48.03 – 48.49
In	39.12	38.76 – 37.33
O	13.49	12.56 – 13.67
Cl	0.60	0.65 – 0.51
Образец	$\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$	
	содержание элемента, массовая доля, %	
Элемент	<i>1</i>	<i>2</i>
Ba	55.26	54.77 – 55.73
In	8.06	8.34 – 7.83
Zr	18.70	18.21 – 19.05
O	17.62	18.30 – 17.12
Cl	0.36	0.38 – 0.27
Образец	$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$	
	содержание элемента, массовая доля, %	
Элемент	<i>1</i>	<i>2</i>
Ba	55.26	54.80 – 55.76
Ca	8.06	8.31 – 7.85
Nb	18.70	18.19 – 19.00
O	17.62	18.31 – 17.11
Cl	0.36	0.39 – 0.28

Необходимо отметить, что введение допанта не приводило к изменению микроструктуры образцов как в порошковом, так и в спеченном состоянии. В качестве примера на рисунке 3.31 приведены результаты сканирующей электронной микроскопии, выполненные на порошках недопированного индата бария, а также полученных на его основе галогензамещенных образцов.

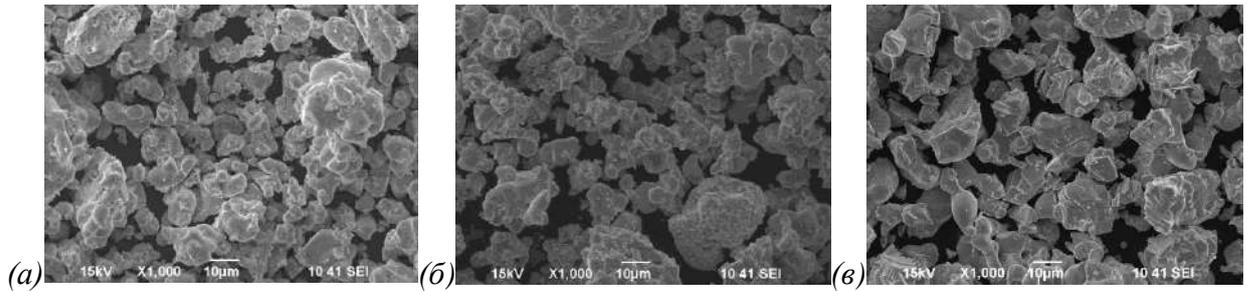


Рисунок 3.31 – СЭМ изображения поверхности образцов $Ba_2In_2O_5$ (а), $Ba_2In_2O_{4.95}F_{0.1}$ (б), $Ba_{1.95}In_2O_{4.9}Cl_{0.1}$ (в)

На рисунке 3.32 в качестве примера обработки рентгенограмм методом полнопрофильного анализа Ритвелда представлены данные для образцов $Ba_2In_2O_{4.95}Cl_{0.1}$, $Ba_4In_2Zr_2O_{10.95}Cl_{0.1}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{10.95}Cl_{0.1}$. Введение хлора приводит к увеличению объема элементарной ячейки для всех исследуемых образцов (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Параметры и объем элементарной ячейки для хлорзамещенных образцов на основе $Ba_2In_2O_5$, $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ в сравнении с данными для фторзамещенных и недопированных образцов

Образец	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$Ba_2In_2O_5$	6.094(1)	16.740(0)	5.959(0)	607.90
$Ba_{1.95}In_2O_{4.9}F_{0.1}$	6.074(2)	16.740(4)	5.959(3)	605.90
$Ba_{1.95}In_2O_{4.9}Cl_{0.1}$	6.084(3)	16.776(4)	5.959(0)	608.21
$Ba_2In_2O_{4.95}F_{0.1}$	6.077(2)	16.739(3)	5.939(2)	604.18
$Ba_2In_2O_{4.95}Cl_{0.1}$	6.091(1)	16.753(6)	5.959(0)	608.09
$Ba_4In_2Zr_2O_{11}$	4.204(3)	4.204(3)	4.204(3)	74.30
$Ba_{3.95}In_2Zr_2O_{10.9}F_{0.1}$	4.200(2)	4.200(2)	4.200(2)	74.09
$Ba_{3.95}In_2Zr_2O_{10.9}Cl_{0.1}$	4.205(6)	4.205(6)	4.205(6)	74.35
$Ba_4In_2Zr_2O_{10.95}F_{0.1}$	4.203(1)	4.203(1)	4.203(1)	74.25
$Ba_4In_2Zr_2O_{10.95}Cl_{0.1}$	4.205(1)	4.205(1)	4.205(1)	74.35
$Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$	8.445(3)	8.445(3)	8.445(3)	602.28
$Ba_{3.95}Ca_2Nb_2O_{10.9}F_{0.1}$	8.441(3)	8.441(3)	8.441(3)	601.42
$Ba_{3.95}Ca_2Nb_2O_{10.9}Cl_{0.1}$	8.447(3)	8.447(3)	8.447(3)	602.71
$Ba_4Ca_2Nb_2O_{10.95}F_{0.1}$	8.443(2)	8.443(2)	8.443(2)	601.85
$Ba_4Ca_2Nb_2O_{10.95}Cl_{0.1}$	8.449(3)	8.449(3)	8.449(3)	603.14

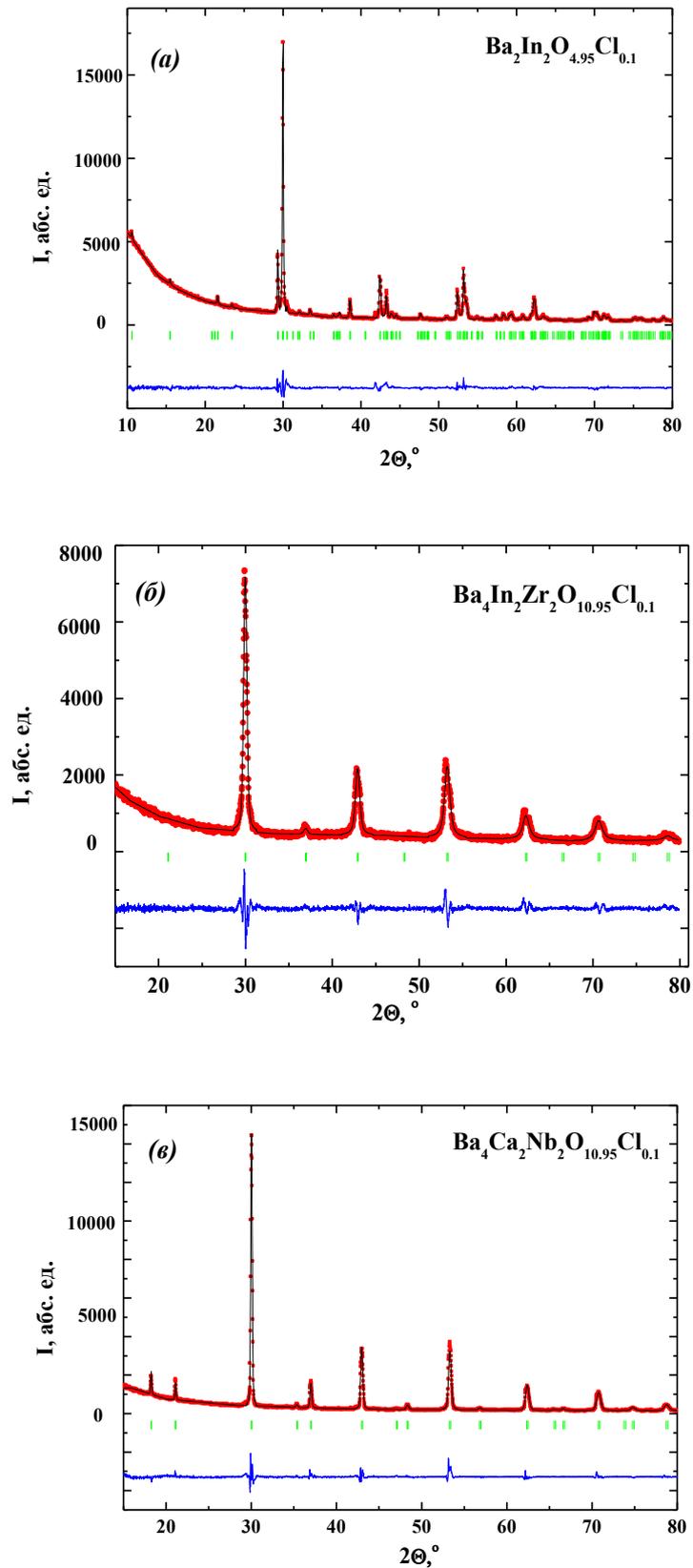


Рисунок 3.32 – Рентгенограммы образцов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$ (а), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ (б) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ (в), показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи)

Рентгенографические исследования предварительно гидратированных хлорзамещенных образцов показали, что гидратация приводит к изменению симметрии. Гидратированные хлорзамещенные образцы были изоструктурны гидратированным фторзамещенным образцам и характеризовались тетрагональной симметрией с пространственной группой $P4/mmm$ (фазы на основе $Ba_2In_2O_5$) и $P4_2/n$ (фазы на основе $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$).

Сравнение величин приведенного к перовскитному объема для безводных и гидратированных хлорзамещенных образцов в сравнении с данными для фторзамещенных и недопированных образцов представлено в таблице 3.8. Как видно, гидратация приводит к увеличению объема элементарной ячейки как для недопированных, так и для галогензамещенных фаз.

Таблица 3.8 – Приведенный объем элементарной ячейки для безводных и гидратированных хлорзамещенных образцов на основе $Ba_2In_2O_5$, $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ в сравнении с данными для фторзамещенных и недопированных образцов

Образец	$V_p, (\text{Å}^3)$	Образец	$V_p, (\text{Å}^3)$
$Ba_2In_2O_5$	76.01	$Ba_2In_2O_5 \cdot nH_2O$	78.31
$Ba_{1.95}In_2O_{4.9}F_{0.1}$	75.87	$Ba_{1.95}In_2O_{4.9}F_0$	78.26
$Ba_{1.95}In_2O_{4.9}Cl_{0.1}$	76.02	$Ba_{1.95}In_2O_{4.9}Cl_{0.1} \cdot nH_2O$	78.32
$Ba_2In_2O_{4.95}F_{0.1}$	75.80	$Ba_2In_2O_{4.95}F_{0.1} \cdot nH_2O$	78.25
$Ba_2In_2O_{4.95}Cl_{0.1}$	76.04	$Ba_2In_2O_{4.95}Cl_{0.1} \cdot nH_2O$	78.28
$Ba_4In_2Zr_2O_{11}$	74.30	$Ba_4In_2Zr_2O_{11} \cdot nH_2O$	75.50
$Ba_{3.95}In_2Zr_2O_{10.9}F_{0.1}$	74.09	$Ba_{3.95}In_2Zr_2O_{10.9}F_{0.1} \cdot nH_2O$	75.19
$Ba_{3.95}In_2Zr_2O_{10.9}Cl_{0.1}$	74.35	$Ba_{3.95}In_2Zr_2O_{10.9}Cl_{0.1} \cdot nH_2O$	75.68
$Ba_4In_2Zr_2O_{10.95}F_{0.1}$	74.25	$Ba_4In_2Zr_2O_{10.95}F_{0.1} \cdot nH_2O$	75.25
$Ba_4In_2Zr_2O_{10.95}Cl_{0.1}$	74.35	$Ba_4In_2Zr_2O_{10.95}Cl_{0.1} \cdot nH_2O$	75.69
$Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$	75.28	$Ba_4Ca_2Nb_2O_{11} \cdot nH_2O$	77.12
$Ba_{3.95}Ca_2Nb_2O_{10.9}F_{0.1}$	75.18	$Ba_{3.95}Ca_2Nb_2O_{10.9}F_{0.1} \cdot nH_2O$	76.90
$Ba_{3.95}Ca_2Nb_2O_{10.9}Cl_{0.1}$	75.34	$Ba_{3.95}Ca_2Nb_2O_{10.9}Cl_{0.1} \cdot nH_2O$	76.95
$Ba_4Ca_2Nb_2O_{10.95}F_{0.1}$	75.23	$Ba_4Ca_2Nb_2O_{10.95}F_{0.1} \cdot nH_2O$	76.96
$Ba_4Ca_2Nb_2O_{10.95}Cl_{0.1}$	75.39	$Ba_4Ca_2Nb_2O_{10.95}Cl_{0.1} \cdot nH_2O$	77.00

Таким образом, на базе кислороддефицитных соединений $Ba_2In_2O_5$, $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ возможно образование как фтор-, так и хлорзамещенных фаз, изоструктурных базовым. Введение фтора приводило к уменьшению объема элементарной ячейки, а введение хлора – к его увеличению независимо от концентрации вакансий кислорода и степени их упорядочения.

3.2 Спектроскопические исследования

Результаты рентгенографических исследований позволяют получить информацию о дальнем порядке структуры соединений. Более детальная информация о строении изучаемых веществ может быть получена при исследовании локальной симметрии их структуры такими спектроскопическими методами как инфракрасная спектроскопия (ИК) и спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР).

3.2.1 Галогензамещенные фазы на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

3.2.1.1 Твердые растворы $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$

Инфракрасная спектроскопия

В зависимости от конкретных спектроскопических задач исследования проводятся в различных диапазонах волновых чисел. В данной главе представлены ИК-спектры, записанные в низкочастотной области (ниже 600 см^{-1}), анализ которых позволяет идентифицировать колебания решетки. Область высоких частот $400 - 4000\text{ см}^{-1}$, анализ колебаний в которой дает представление о присутствии кислородно-водородных групп в структуре, будет рассмотрена далее, в главе, посвященной процессам гидратации исследуемых соединений (раздел 4.2).

Для структуры браунмиллерита в литературе не представлены данные теоретико-группового анализа групп симметрии, которые бы позволили однозначно отнести регистрирующиеся в спектрах полосы к колебаниям конкретных связей. Однако для структуры перовскита эти представления достаточно подробно описаны [153]. Поэтому полученные в работе спектры анализировались как с учетом этих представлений, так и при сопоставлении со спектрами индата бария и полученных на его основе различных твердых растворов.

ИК-спектры безводного и гидратированного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ приведены на рисунке 3.33. Имеющиеся в литературе данные для соединений со структурой перовскита или производной от нее позволяют выделить в ИК-спектрах три группы сигналов, соответствующих фундаментальным колебаниям [154]. В области частот ниже 160 см^{-1} располагаются полосы, характеризующие колебания катионной подрешетки (Ba^{2+} в октаэдрическом окружении [InO_6]). Наибольшей интенсивностью характеризуется сигнал с частотой 145 см^{-1} . Данные полосы в

спектре отделены от деформационных O–In–O и валентных In–O колебаний связей энергетической щелью $\sim 200 \text{ см}^{-1}$, что позволяет говорить о слабом взаимодействии групп между собой и рассматривать их в первом приближении как независимые друг от друга.

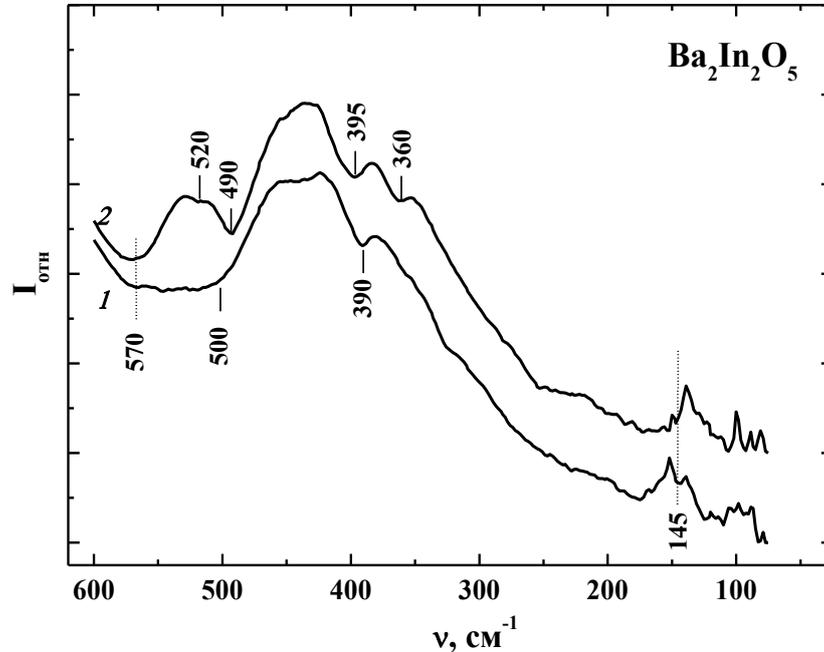


Рисунок 3.33 – ИК-спектры безводного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (1) и гидратированного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ (2) образцов

Сигнал с частотой 390 см^{-1} характеризует деформационное колебание связи O–In–O, а широкая несимметричная полоса в области $500 - 570 \text{ см}^{-1}$ – валентное In–O. Полоса валентных колебаний In–O является результатом перекрытия двух близко расположенных полос с частотами 570 и 500 см^{-1} . Это обусловлено присутствием в структуре связей In–O с разными длинами, что является результатом различного координационного окружения индия (тетраэдрического и октаэдрического). Гидратация сопровождается расщеплением сигналов в спектре, что обусловлено изменением симметрии структуры при образовании $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$.

Спектры безводных образцов из областей гомогенности $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ представлены на рисунках 3.34 и 3.35. Как видно, сигналы, обусловленные колебаниями Ba^{2+} -подрешетки, для фторзамещенных образцов имеют ту же частоту, что и для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Это позволяет говорить о том, что допирование не оказывает влияния на колебания катионной подрешетки, поэтому

колебания в данной области частот являются мало информативными с точки зрения решаемых в работе спектроскопических задач и далее обсуждаться не будут.

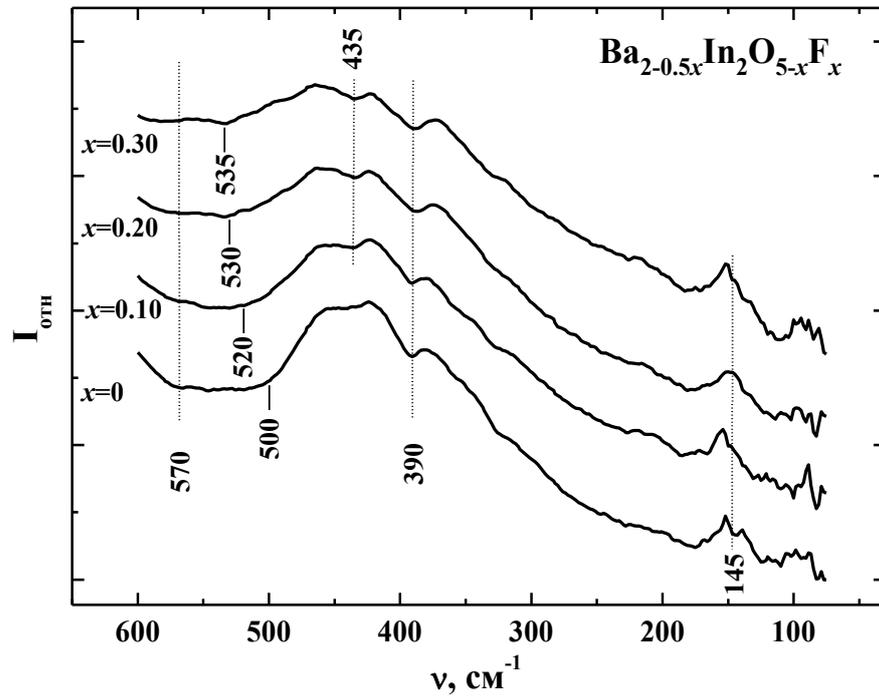


Рисунок 3.34 – ИК-спектры безводных образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$

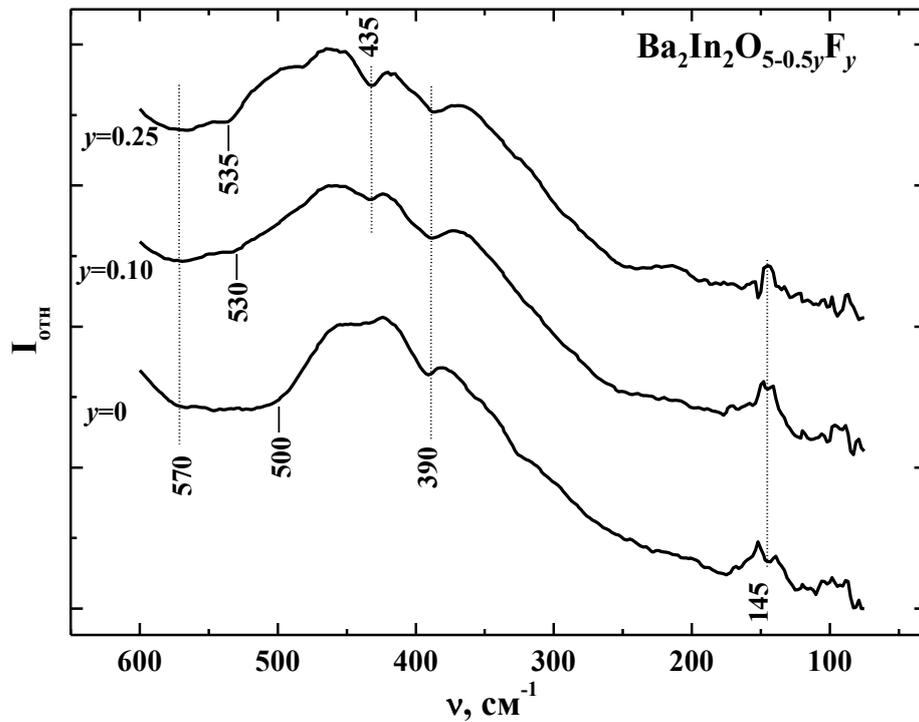


Рисунок 3.35 – ИК-спектры безводных образцов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$

Для фторзамещенных образцов сигнал с частотой 390 см^{-1} , обусловленный деформационными колебаниями связи O-In-O , характеризуется той же частотой, что и для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Широкая полоса валентных колебаний связей In-O с ростом концентрации допанта уменьшается по интенсивности и сужается. При этом высокочастотное плечо данной полосы не изменяет своего положения при допировании, а низкочастотное смещается в область более высоких частот и характеризуется значением частоты 535 см^{-1} для $x = 0.30$ и $y = 0.25$. Необходимо отметить, что повышение частоты валентных колебаний связи In-O свидетельствует об уменьшении ее длины.

Отличительной особенностью спектров фторзамещенных образцов является наличие в них сигнала 435 см^{-1} , интенсивность которого увеличивается с ростом концентрации фтора. Анализ ИК-спектров фторсодержащих перовскитов позволяет ожидать появление сигнала, отвечающего валентным колебаниям связи M-F , в области меньших частот относительно $\nu(\text{M-O})$ [155 – 160]. В то же время, анализ ИК-спектров стекол, содержащих InF_3 , позволяет ожидать появление сигналов, отвечающих валентным колебаниям связей In-F , в области частот $400 - 500 \text{ см}^{-1}$ [160, 161]. Регистрируемый в спектрах фторзамещенных образцов сигнал 435 см^{-1} лежит ниже частоты валентных колебаний связей In-O (570 см^{-1}), но выше частоты деформационных колебаний O-In-O (390 см^{-1}). Это позволяет отнести сигнал 435 см^{-1} к валентным колебаниям связей In-F . Данные результаты также косвенно подтверждают присутствие фтора в структуре исследуемых фаз.

Спектры гидратированных образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представлены на рисунке 3.36. Как видно, рост содержания фтора приводит к смещению сигналов, характеризующих валентные колебания связей In-O в более высокочастотную область, при этом сигналы, отвечающие деформационным колебаниям, сближаются и при концентрациях фтора ~ 0.2 разрешаются слабо. С ростом интенсивности полосы колебаний связей In-F происходит резкое уменьшение интенсивности колебаний каркаса In-O , что не позволяет выявить каких-либо закономерностей. Важно отметить, что полоса колебания связей In-F для гидратированных образцов не изменяет своего положения в сравнении с безводными образцами.

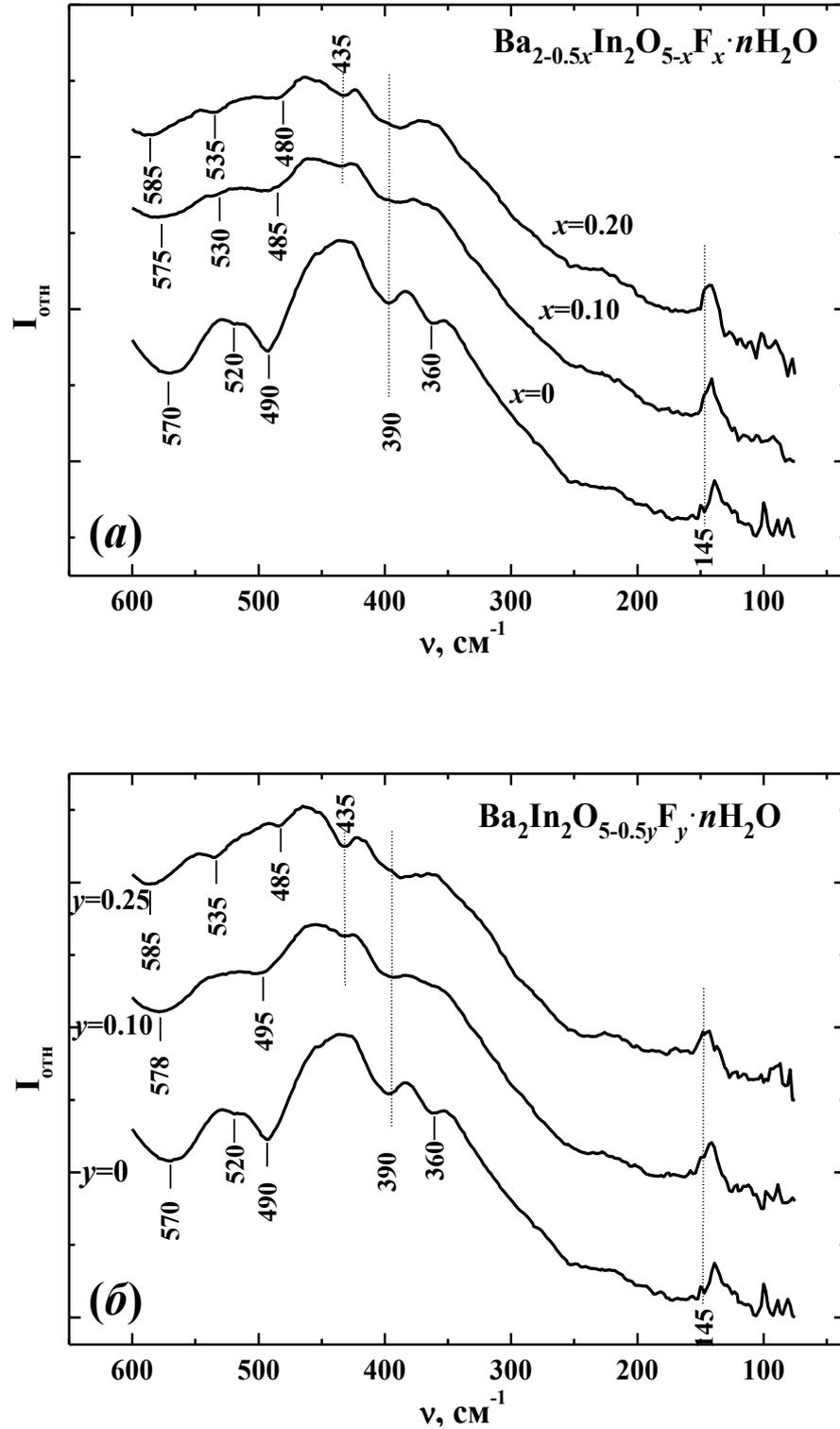


Рисунок 3.36 – ИК-спектры гидратированных образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б)

Таким образом, использование метода ИК-спектроскопии позволило выделить основные колебания связей для фторзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, а также проанализировать влияние присутствия дополнительного сорта ионов в анионной подрешетке. Установлено, что область колебаний $\text{Ba}^{2+}-[\text{InO}_6]$ отделена от

области валентных и деформационных колебаний связей индий-кислород широкой энергетической щелью, что позволяет считать данные колебания независимыми друг от друга. Прямым следствием этого является отсутствие влияния допирования на частоту колебаний катионной подрешетки Ba^{2+} .

Присутствие фтора в образцах подтверждено сигналом валентных колебаний связей In-F 435 см^{-1} , интенсивность которого закономерно увеличивается с ростом концентрации допанта. Помимо этого, допирование оказывает влияние на колебания связей индий-кислород. Так, низкочастотное плечо сигнала валентных колебаний связи In-O с ростом концентрации фтора смещается в область более высоких частот, что свидетельствует об укорочении связи In-O . Таким образом, участие фтора в координационном окружении индия приводит к уменьшению длины связи индий-кислород как результат появления более длинной связи индий-фтор.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) широко применяется при изучении локальной структуры твердых веществ. Поскольку в литературе отсутствует неприводимое представление групп симметрии для соединений со структурой браунмиллерита, анализ полученных в работе КР-спектров проводился с использованием спектров, представленных в работах [162 – 168] для соединений на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, а также спектров перовскитоподобных сложных оксифторидов [169 – 171].

Анализ КР-спектра безводного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (рисунок 3.37) позволяет выделить три группы сигналов. Низкочастотная область ниже 200 см^{-1} отражает колебания подрешетки щелочноземельного металла, сигнал с частотой 130 см^{-1} соответствует колебаниям $\text{Ba-[InO}_6]$ [162]. В области средних частот расположены сигналы, принадлежащие деформационным колебаниям связей металл-кислород. Так, сигналы 325 и 295 см^{-1} ранее были описаны для структуры индата бария [165] и соответствуют деформационным колебаниям связей O-In-O .

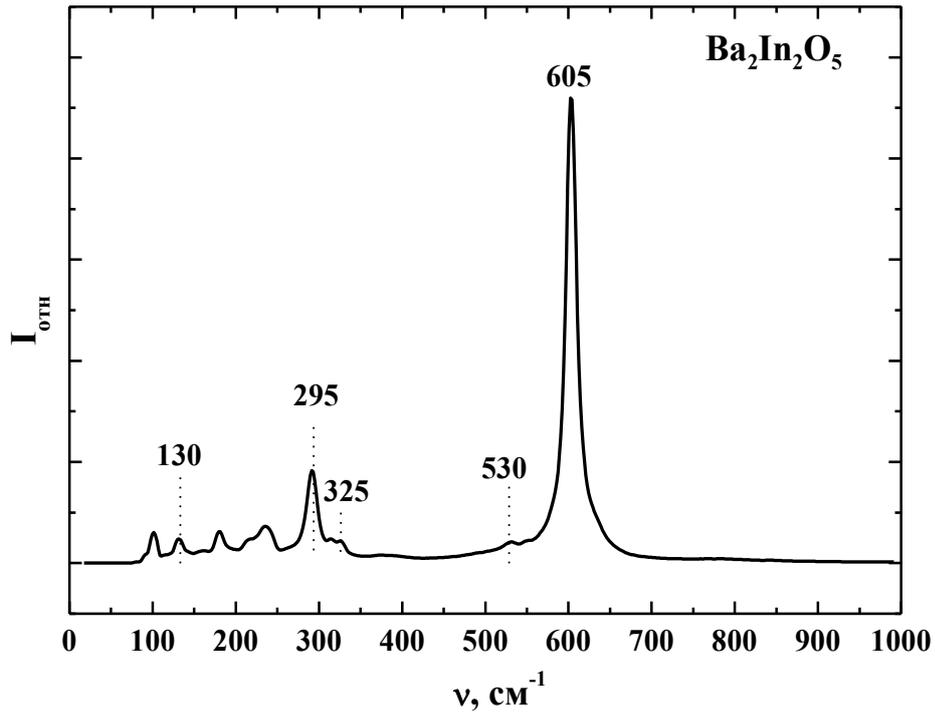


Рисунок 3.37 – КР-спектр безводного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

Наибольшей интенсивностью в спектре обладает сигнал с частотой 605 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям связей In–O в полиэдрах индия. Сигнал 530 см^{-1} малой интенсивности также может быть отнесен к данным колебаниям. Полученные результаты хорошо коррелируют с результатами ИК-спектроскопии для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, в ИК-спектре которого присутствует широкая полоса поглощения, обусловленная валентными колебаниями связей In–O с разной длиной. Наличие в КР-спектре нескольких сигналов, характеризующих колебания связей In–O, обусловлено различным кристаллографическим положением индия. Поскольку в тетраэдрах $[\text{InO}_4]$ расстояние между атомами индия и кислорода меньше, чем в октаэдрах $[\text{InO}_6]$, и, соответственно, связи In–O в тетраэдрах характеризуются большей энергией, разумно отнести более высокочастотный сигнал 605 см^{-1} к колебаниям связей In–O в тетраэдрах, а сигнал 530 см^{-1} – к колебаниям связей In–O в октаэдрах. В пользу данного утверждения свидетельствуют и результаты работы [163], в которой сигнал 605 см^{-1} однозначно отнесен к колебаниям связей In–O в тетраэдрических полиэдрах $[\text{InO}_4]$.

Результаты КР-спектроскопии для гидратированного индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ приведены на рисунке 3.38. Вид спектра значительно меняется по сравнению с результатами, полученными для безводного образца. Сигнал с частотой

605 cm^{-1} , характеризующий колебания связей индий-кислород, после гидратации исчезает, при этом наблюдается рост интенсивности сигналов в области низких частот. В самом общем случае подобное поведение может быть объяснено сменой правил отбора, так как при гидратации образца происходит изменение его симметрии с ромбической на тетрагональную. Для соединений с перовскитоподобной структурой известно, что исчезновение сигналов, отвечающих колебаниям связей металл-кислород, подтверждает наличие центра симметрии у октаэдрического аниона $[\text{MO}_6]$ [168]. Действительно, гидратация приводит к смене тетраэдрического окружения ионов In^{3+} на октаэдрическое как результат заполнения структурных вакансий кислорода и появления в структуре OH^- -групп. Можно полагать, что образующиеся кислородные октаэдры при этом являются центросимметричными.

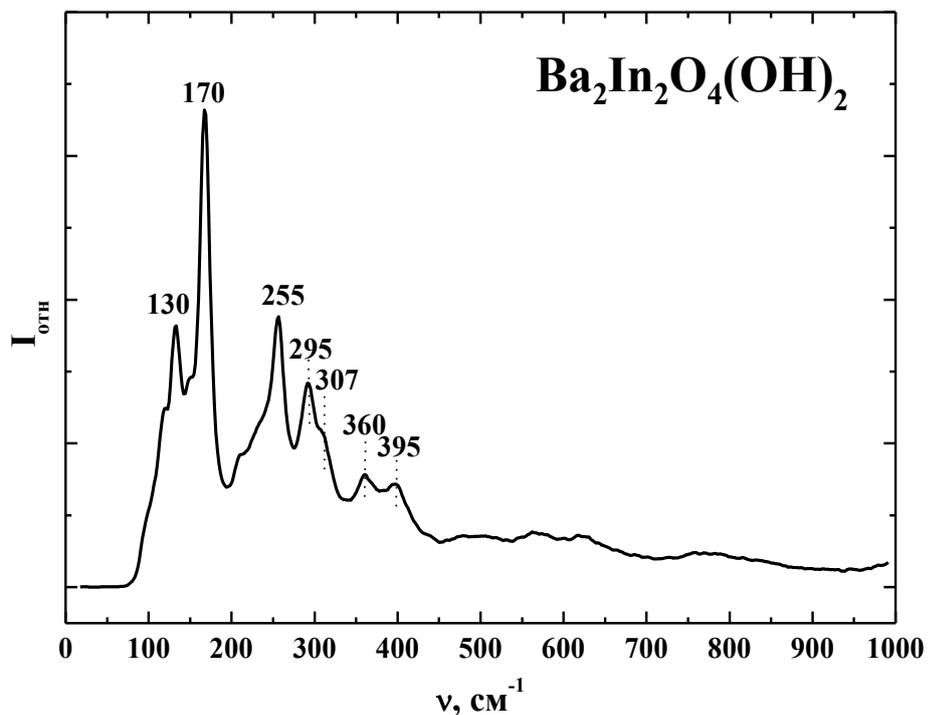
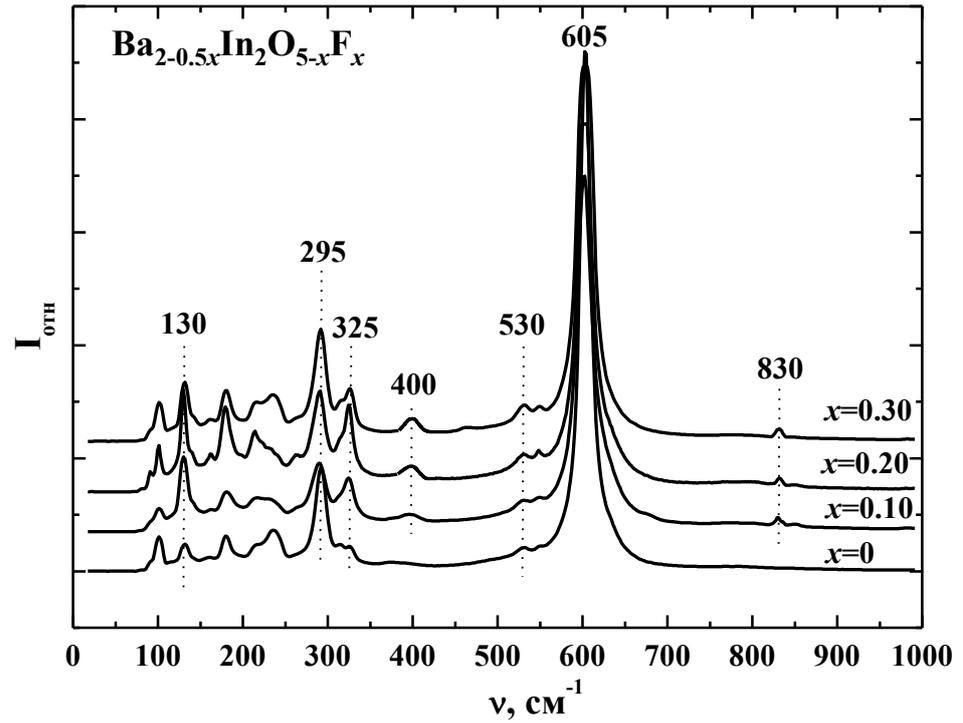
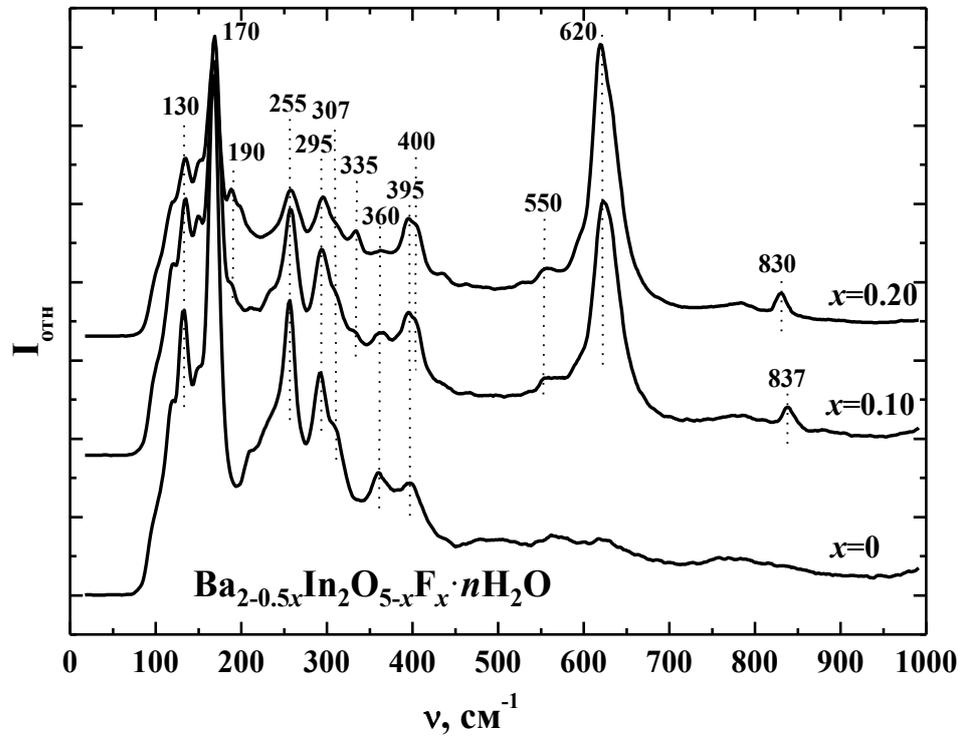


Рисунок 3.38 – КР-спектр гидратированного индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$

КР-спектры безводных фторзамещенных образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ приведены на рисунке 3.39. Основные сигналы, отвечающие колебаниям катионной подрешетки Ba^{2+} (130 cm^{-1}), а также деформационным (325 и 295 cm^{-1}) и валентным (605 и 530 cm^{-1}) колебаниям связей индий-кислород в полиэдрах индия, характерные для недопированного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, присутствуют и в спектрах фторсодержащих образцов.

Рисунок 3.39 – КР-спектры безводных образцов Ba_{2-0.5x}In₂O_{5-x}F_xРисунок 3.40 – КР-спектры гидратированных образцов Ba_{2-0.5x}In₂O_{5-x}F_x·nH₂O

Принципиальной особенностью спектров $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ является наличие в них сигналов 400 и 830 см^{-1} . При этом сигнал 400 см^{-1} может быть отнесен к колебанию связей In-F . Появление высокочастотного сигнала 830 см^{-1} может быть обусловлено только колебаниями связей In-O . При этом возникновение подобных высокочастотных колебаний в литературе обычно связывают с появлением в структуре коротких связей металл-кислород. Можно полагать, что участие фтора в координационном окружении индия приводит к появлению более коротких связей In-O .

Для фторзамещенных образцов, как и для недопированного индата бария, гидратация обуславливает существенное изменение вида их КР-спектров (рисунок 3.40). Как и в спектре $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, в спектрах допированных образцов в области низких частот наблюдается резкое увеличение интенсивности сигналов. При этом пики, характеризующие колебания связей индий-кислород в полиэдрах индия и отсутствовавшие в спектре недопированного образца, напротив, присутствуют в спектрах фторзамещенных фаз. Наиболее вероятной причиной этого является снижение степени гидратации фторзамещенных образцов относительно недопированного индата бария (процессы гидратации обсуждаются в следующей главе). То есть, структура фторзамещенных образцов характеризуется наличием тетраэдров $[\text{InO}_4]$, колебаниям связи In-O в которых отвечает частота 620 см^{-1} . Ее сдвиг в область высоких частот свидетельствует об уменьшении длины связей In-O при гидратации.

Таким образом, использование спектроскопических методов исследования позволило получить данные о локальной структуре исследуемых соединений. Наличие в спектрах двух сигналов в области валентных колебаний связей In-O подтверждает нахождение атомов индия в различных кристаллографических положениях. Введение фтора обуславливает сдвиг сигнала, характеризующего валентные колебания связей In-O , в область больших частот, что свидетельствует об уменьшении длины данных связей. Сигналы 435 см^{-1} в ИК-спектре и 400 см^{-1} в спектре КР являются убедительным доказательством присутствия связей In-F в структуре полученных фторзамещенных образцов. Гидратация не оказывает влияния на положение сигнала, ответственного за колебание связей In-F .

3.2.1.2 Фазы $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ и $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$

Установление влияния природы галогена-допанта на локальную структуру фаз, полученных на основе индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, было выполнено на примере образцов $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ и $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$. На рисунке 3.41 представлены КР-спектры безводных образцов $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ и $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$ в сравнении со спектром базового состава $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Как видно, основные сигналы, характеризующие колебания катионной подрешетки Ba^{2+} (130 см^{-1}), а также деформационные (325 и 295 см^{-1}) и валентные (605 и 530 см^{-1}) колебания связей индий-кислород в полиэдрах индия, характерные для недопированного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, присутствуют и в спектрах обоих галогензамещенных образцов.

Отличительной особенностью спектров $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ и $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$ является присутствие в них сигналов 400 и 395 см^{-1} соответственно, которые отвечают колебаниям связей $\text{In}-\text{F}$ [$169 - 171$] и $\text{In}-\text{Cl}$ [172]. Помимо этого, введение в анионную подрешетку галогенид-иона влияет на вид и частоту сигнала, характеризующего колебания связей $\text{In}-\text{O}$ в тетраэдрах [InO_4].

Так, для фторзамещенного образца $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ наблюдается небольшое смещение сигнала 605 см^{-1} к 600 см^{-1} , что можно трактовать как незначительное увеличение длины связей $\text{In}-\text{O}$. Для хлорзамещенного образца $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$ наблюдается наиболее выраженное изменение формы сигнала $\sim 605\text{ см}^{-1}$: происходит его значительное уширение, причем со стороны высоких частот появляется плечо $\sim 610\text{ см}^{-1}$, а в низких – слабо разрешающийся сигнал 599 см^{-1} , что свидетельствует об искажении In -полиэдра и появлении связей $\text{In}-\text{O}$ с разными длинами.

Таким образом, введение как фторид-, так и хлорид-ионов в анионную подрешетку индата бария приводит к изменению длин связей $\text{In}-\text{O}$. Можно предполагать, что фторид-ионы участвуют в смешанной координации индия, в частности, преимущественно в тетраэдрической координации.

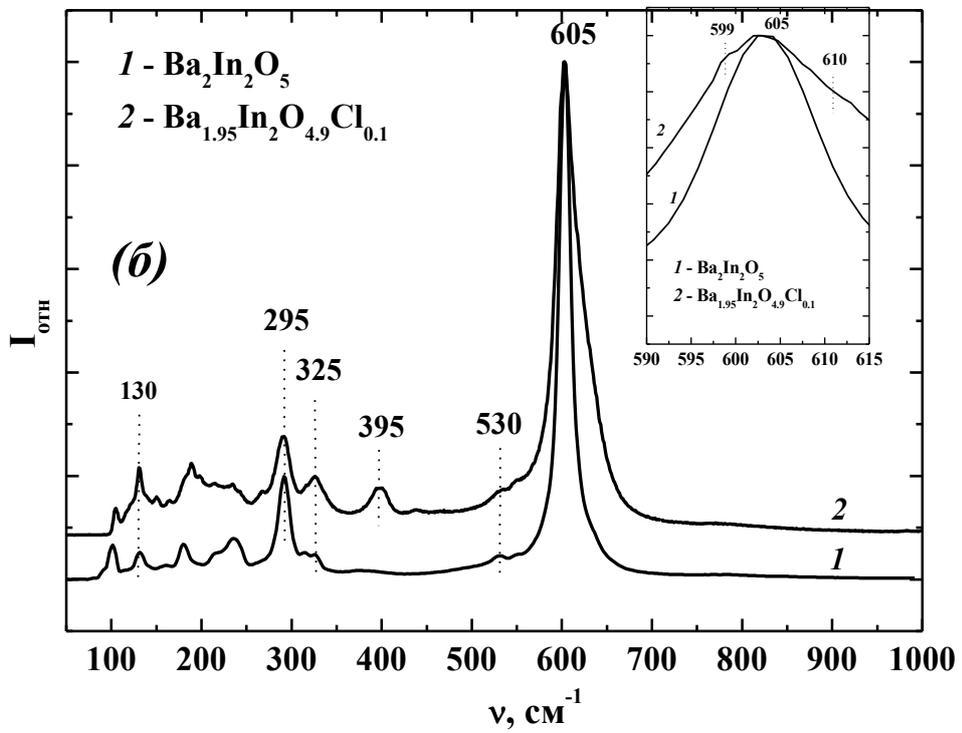
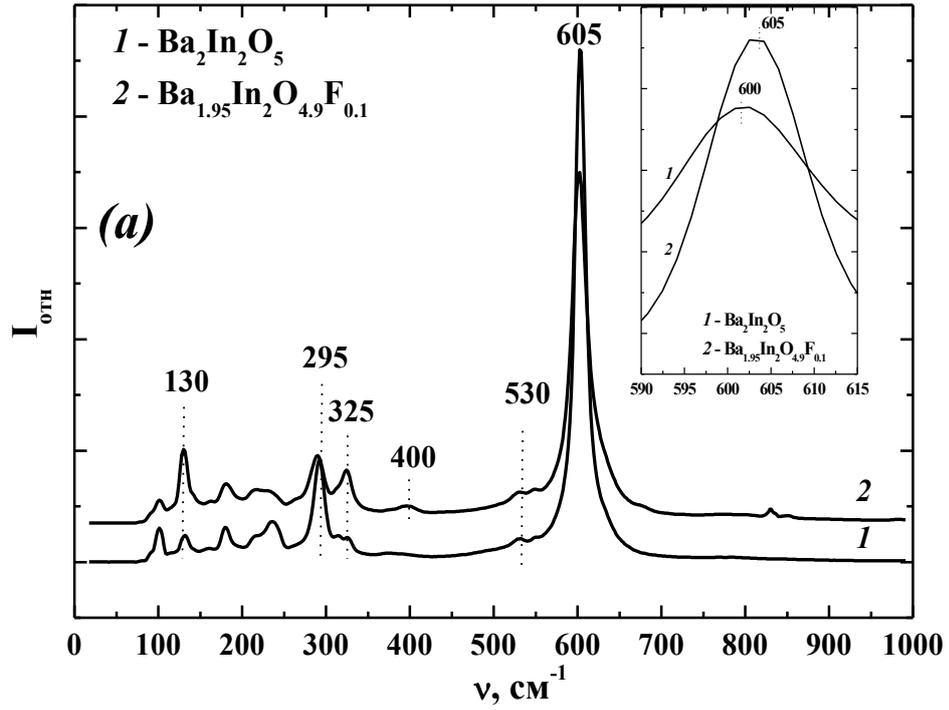


Рисунок 3.41 – КР-спектры безводных образцов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (1) и $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ (2) (a); $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (1) и $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$ (2) (б).

3.2.2 Галогензамещенные фазы на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$

3.2.2.1 Твердые растворы $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$

Инфракрасная спектроскопия

Согласно полному неприводимому представлению, которым может быть охарактеризована структура перовскита ABO_3 [173]:

$$\Gamma = 3F_{1u} + F_{2u} \quad (3.2)$$

ИК-спектры соединений данной структуры содержат три типа сигналов ($3F_{1u}$): сигналы, отвечающие колебаниям катионной подрешетки $A-[\text{BO}_6]$, а также сигналы валентных и деформационных колебаний связей $B-O$ и $O-B-O$ соответственно. Колебания F_{2u} в ИК-спектрах являются неактивными. Основываясь на данных правилах отбора, в ИК-спектре недопированного BaZrO_3 выделяют три основных сигнала [174]. Линия 135 см^{-1} отвечает колебаниям катионной подрешетки Ba^{2+} (валентные колебания $\text{Ba}-[\text{ZrO}_6]$). Сигналы с частотой 330 см^{-1} и 550 см^{-1} соответствуют деформационным $O-Zr-O$ и валентным $Zr-O$ колебаниям.

В настоящей работе получены фторзамещенные образцы из областей гомогенности твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$, в В-подрешетке которых содержится равное количество атомов циркония и индия. Спектры безводных образцов с $x = 0$ и $x = 0.10$ представлены на рисунке 3.42. Сигналы в спектрах допированных образцов, характеризующие колебания подрешетки Ba^{2+} , не изменяют своего положения относительно аналогичных сигналов в спектре недопированного $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ ($\sim 135 \text{ см}^{-1}$). Это позволяет говорить о том, что допирование анионной подрешетки ионами фтора не оказывает существенного влияния на колебания Ba^{2+} -подрешетки.

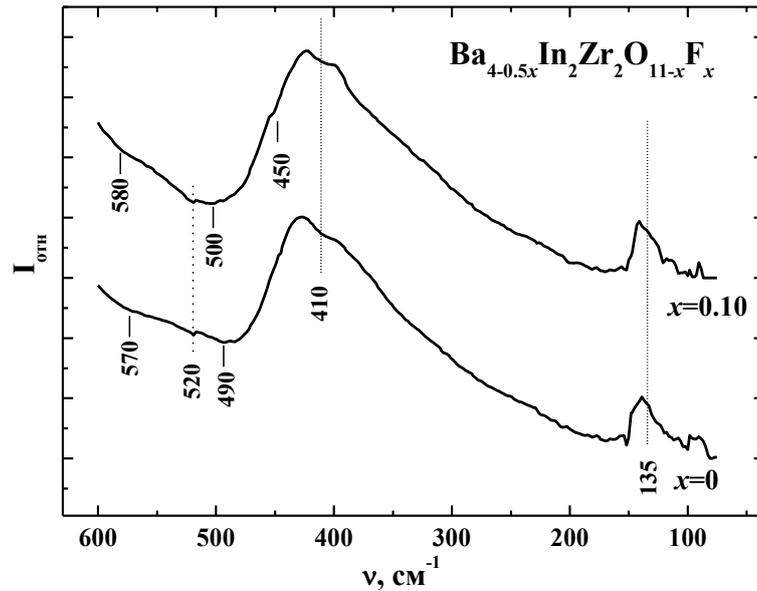


Рисунок 3.42 – ИК-спектры безводных образцов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$

Полученные спектры как фторзамещенных образцов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$, так и базового состава $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, в области валентных колебаний связей металл-кислород содержат широкую несимметричную полосу $430 - 570 \text{ см}^{-1}$, вид которой свидетельствует о наложении областей колебаний связей Zr-O и In-O друг на друга. Иными словами, происходит перекрывание областей валентных колебаний связей In-O и Zr-O , что приводит к невозможности выделения колебаний отдельных связей.

Спектры фторзамещенных образцов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$, в отличие от спектра недопированного образца, содержат сигнал с частотой 450 см^{-1} . Поскольку колебания связей In-O и Zr-O лежат в более высокочастотной области, это позволяет отнести данный сигнал к колебаниям связей металл-фтор. Однако нельзя однозначно сказать, какой связи In-F или Zr-F он принадлежит ввиду перекрывания областей их колебаний.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Локальная структура фторзамещенных образцов, полученных на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, была также изучена методом комбинационного рассеяния света. Согласно неприводимому представлению (уравнение 3.15), идеальная кубическая структура не содержит активных сигналов в КР-спектре. Однако наличие в структуре локальных структурных искажений, таких как вакансии кислорода, приводит к возникновению таких сигналов.

КР-спектры фторзамещенных образцов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ представлены на рисунке 3.43. Поскольку радиусы ионов, находящихся в В-подрешетке ($r_{\text{Zr}^{4+}} = 0.72 \text{ \AA}$, $r_{\text{In}^{3+}} = 0.80 \text{ \AA}$ [140]) близки, и сверхструктурного упорядочения (с образованием структуры двойного перовскита) не происходит, валентные ($\sim 600 - 700 \text{ см}^{-1}$) и деформационные ($\sim 400 \text{ см}^{-1}$) колебания могут быть приписаны колебаниям связей (Zr/In)–O в октаэдрах $[(\text{Zr/In})\text{O}_6]$.

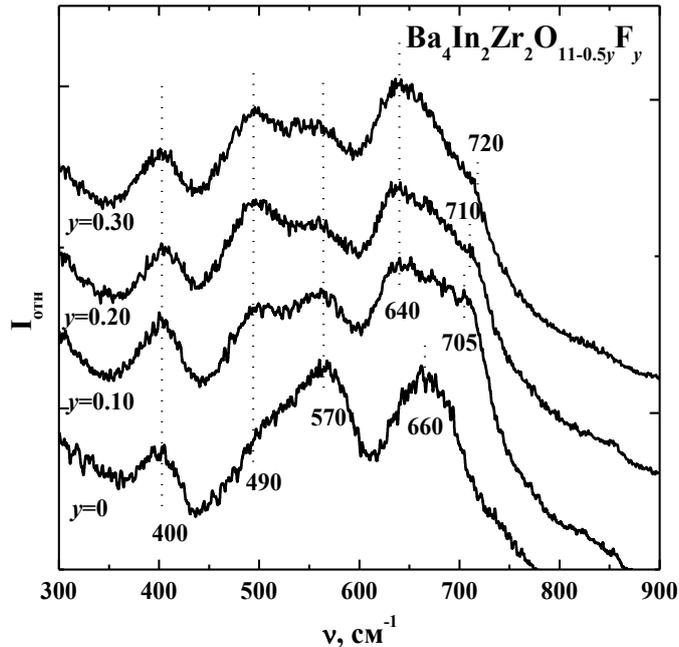


Рисунок 3.43 – КР-спектры безводных образцов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$

Известно, что для перовскитоподобных структур полносимметричное валентное колебание проявляется в виде сильного пика в области $600 - 800 \text{ см}^{-1}$. Частота колебаний определяется природой катионов В' и В'' в структуре $\text{A}_4\text{B}'_2\text{B}''_2\text{O}_{11}$, а также расстояниями В'–O и В''–O. С другой стороны, очевидно, что вследствие некомплектности кислородной подрешетки часть катионов в В-позициях будет иметь более низкие координационные числа, что приведет к появлению дополнительных пиков в высокочастотной области.

Сравнение спектров $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ со спектром индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (рисунок 3.37), структура которого характеризуется чередованием тетраэдров $[\text{InO}_4]$ и октаэдров $[\text{InO}_6]$, позволяет заключить, что пик $\sim 660 \text{ см}^{-1}$ (по форме и положению) принадлежит валентным колебаниям тетраэдров $[\text{InO}_4]$. В то же время, сигнал колебаний октаэдров $[\text{ZrO}_6]$ $\sim 745 \text{ см}^{-1}$ [172], вероятно, маскируется высокочастотной частью сигнала $\sim 660 \text{ см}^{-1}$.

Необходимо отметить, что в ряду $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11} - \text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (то есть, с увеличением концентрации индия) происходит смещение валентных колебаний в область меньших частот (от $\sim 660 \text{ см}^{-1}$ для $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ до $\sim 605 \text{ см}^{-1}$ для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$), что можно трактовать как увеличение доли более длинных связей In–O относительно Zr–O в полиэдрах [175]. Увеличение интенсивности данных сигналов для браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и фторзамещенных соединений на его основе говорит о большей степени локальных структурных искажений последних, что хорошо коррелирует с более низкой симметрией $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (ромбической) относительно кубических $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$.

Возвращаясь к анализу спектров фторзамещенных образцов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$, необходимо отметить, что введение фтора не влияет на положение и форму сигнала, соответствующего деформационным колебаниям ($\sim 400 \text{ см}^{-1}$), в то время как пики валентных колебаний претерпевают значительные изменения. Происходит расщепление сигнала колебаний связей In–O на два компонента: основной максимум сдвигается в область низких частот $\sim 640 \text{ см}^{-1}$, а плечо – в высокочастотную область $\sim 705 - 720 \text{ см}^{-1}$. При этом увеличение концентрации фтора приводит к увеличению частоты сигнала. Очевидно, данный сдвиг обусловлен уменьшением длины связей In–O при введении фтора. Необходимо отметить, что эти результаты хорошо согласуются с данными рентгенографического анализа, показавшими уменьшение объема элементарной ячейки для $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ с ростом концентрации допанта (рисунок 3.44)

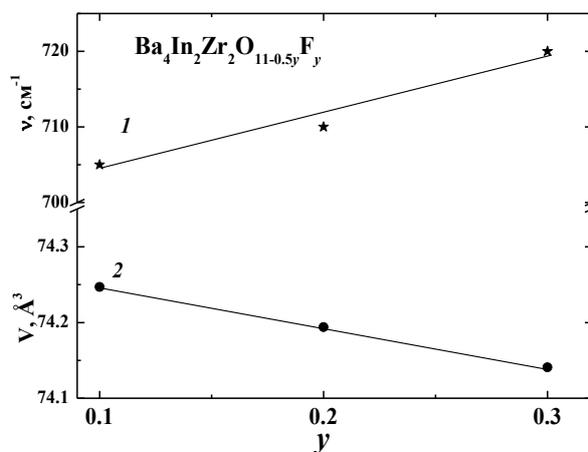


Рисунок 3.44 – Концентрационные зависимости смещения сигналов КР-спектров, относящихся к колебаниям связи In–O в тетраэдрах $[\text{InO}_4]$ (1), и объема элементарной ячейки для твердого раствора $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ (2)

КР-спектры гидратированных фторзамещенных образцов на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ будут рассмотрены в сравнении со спектрами недопированного и хлорзамещенных образцов в разделе 3.2.2.2.

Таким образом, на основании результатов спектроскопических исследований установлено, что для фторзамещенных фаз на основе одинарного перовскита $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, как и для фаз на основе браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, допирование анионной подрешетки ионами фтора приводит к смещению валентных колебаний связей металл-кислород в область более высоких частот, что свидетельствует об уменьшении длины данных связей. Наличие в ИК-спектрах фторзамещенных образцов сигнала 450 см^{-1} подтверждает присутствие в их структуре связей In–F.

3.2.2.2 Фазы $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$

Влияние природы галогена-допанта на локальную структуру фаз на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ показано на примере образцов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$. На рисунке 3.45 представлены КР-спектры безводных образцов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ в сравнении со спектром недопированного состава $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$.

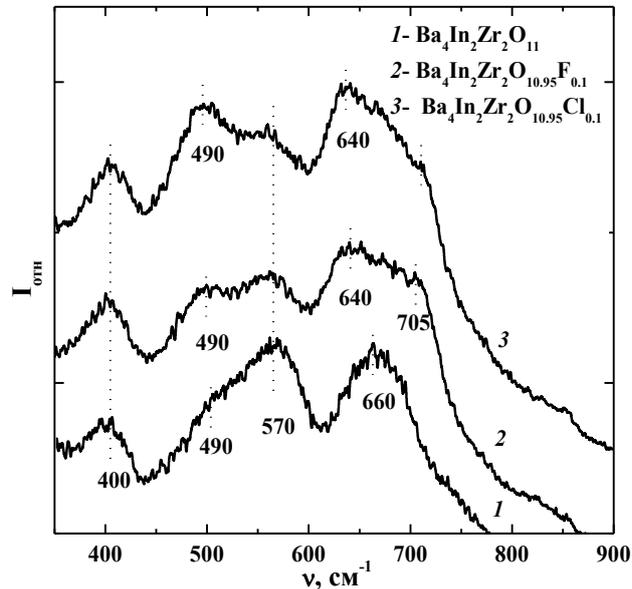


Рисунок 3.45 – КР-спектры безводных образцов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ (1), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$ (2) и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ (3)

В спектрах как базового, так и галогензамещенных образцов можно выделить области, отвечающие валентным ($\sim 600 - 700\text{ см}^{-1}$) и деформационным ($\sim 400\text{ см}^{-1}$) колебаниям связи металл-кислород. Введение галогенид-ионов не влияет на положение и форму сигнала, отвечающего деформационным колебаниям, однако

приводит к значительному расщеплению полосы валентных колебаний связей In–O на две составляющие. Как для хлорзамещенного $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$, так и для фторзамещенного $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$ образцов наблюдается смещение основного максимума $\sim 660 \text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область $\sim 640 \text{ см}^{-1}$ и появление высокочастотного плеча $\sim 705 \text{ см}^{-1}$. Наряду с этим, в спектрах галогензамещенных фаз низкочастотное плечо сигнала $\sim 570 \text{ см}^{-1}$ становится более выраженным ($\sim 490 \text{ см}^{-1}$), что свидетельствует о значительном искажении полиэдров $[\text{InO}_4]$ и появлении связей In–O с разными длинами.

Для изучения влияния гидратации на локальную структуру исследуемых образцов были получены КР-спектры гидратированных соединений $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Сравнение спектров безводных и гидратированных образцов приведено на рисунке 3.46. Как видно, наиболее значимые изменения регистрируются для сигнала $\sim 660 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которого уменьшается для гидратированных образцов относительно безводных. Аналогичные результаты были получены ранее для базового состава $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ [175].

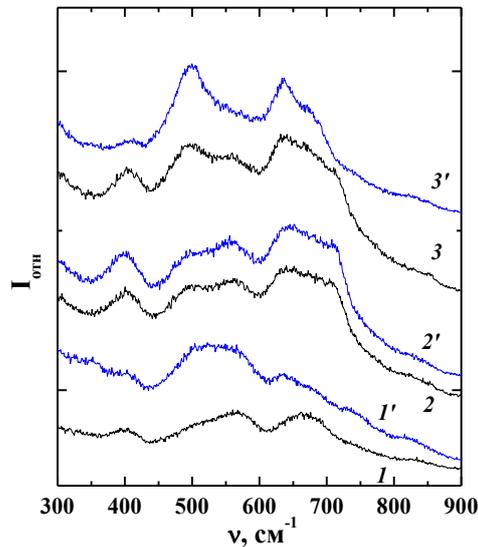


Рисунок 3.46 – КР-спектры безводных образцов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ (1), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$ (2), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ (3) и гидратированных $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1'), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2') и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3') образцов

Таким образом, введение галогенид- (фторид-, хлорид-) ионов в кислородную подрешетку перовскита $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, как и браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, приводит к появлению связей металл-кислород с разными длинами, при этом галогенид-ионы участвуют преимущественно в тетраэдрической координации металла.

3.2.3 Галогензамещенные фазы на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

3.2.3.1 Твердые растворы $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$

Для анализа КР-спектров двойного перовскита $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и галогензамещенных фаз на его основе можно использовать неприводимое представление групп симметрии для соединений со структурой двойного перовскита $A_2(B''B''')O_6$ [176]:

$$\Gamma_{\text{отт}} = A_{1g}(v_1) + E_g(v_2) + 2T_{1u}(v_3, v_4) + T_{2g}(v_5) + T_{2u}(v_6), \quad (3.3)$$

В КР-спектре активными являются колебания v_1 (A_{1g} , полносимметричные валентные колебания связей Nb–O), v_2 (E_g , дважды вырожденные валентные колебания связей Nb–O), v_5 (T_{2g} , деформационные колебания O–Nb–O); в ИК-спектрах активны колебания v_3 и v_4 (T_{1u}); колебания v_6 (T_{2u}) – неактивны.

В спектре базового состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (рисунок 3.47) можно выделить три области сигналов. В области низких частот сигналы $\sim 305 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 365 \text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям O–Nb–O в октаэдре $[\text{NbO}_6]$ (v_5) [177], однако они смешаны с трансляционными колебаниями катионной подрешетки, поэтому их детальный анализ затруднен. Сигнал $\sim 535 \text{ см}^{-1}$ в области средних частот отвечает валентным колебаниям v_2 [178 – 180]. На основании работ [181, 182] сигналы $\sim 390 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 420 \text{ см}^{-1}$ могут быть приписаны колебаниям v_2' и v_4' соответственно.

Область высокочастотных колебаний является наиболее информативной и будет рассмотрена подробно. Сигнал v_1 колебаний связей ниобий-кислород в октаэдрах $[\text{NbO}_6]$ в перовскитах наблюдается, как правило, в области частот $600 - 650 \text{ см}^{-1}$ [183 – 186]. Однако, присутствие октаэдров другого типа $[\text{CaO}_6]$ с большим катионом (Ca^{2+}) приводит к сжатию октаэдров $[\text{NbO}_6]$, что обуславливает смещение колебания v_1 для $[\text{NbO}_6]$ в область более высоких частот [187 – 189].

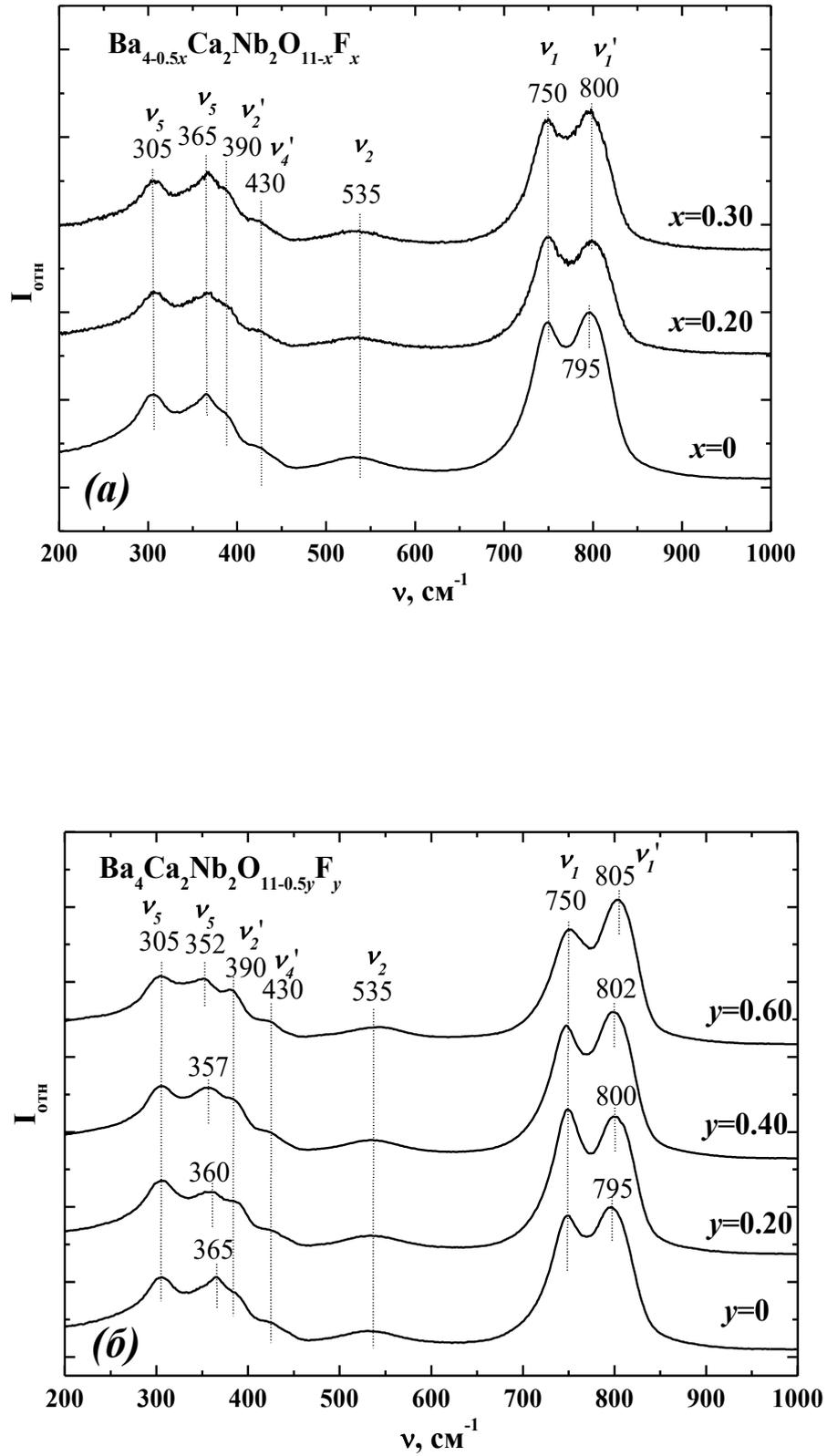


Рисунок 3.47 – КР-спектры безводных образцов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ (a) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ (б)

Таким образом, для двойного перовскита появление колебания ν_1 ожидается в интервале частот $700 - 800 \text{ см}^{-1}$. Необходимо учитывать, что данное колебание является чувствительным к упорядочению катионов в В-подрешетке [190, 191] и к присутствию локальных разупорядочений, таких, как вакансии в кислородной подрешетке [192]. То есть, наличие двух сигналов в данной области спектра может свидетельствовать как о присутствии в структуре двух типов октаэдров, длины связей Nb–O в которых различны, так и о наличии полиэдров ниобия с пониженным координационным числом (сигнал в области бóльших частот).

Структура сложного оксида $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ характеризуется присутствием в ней вакансий кислорода, то есть, наличием полиэдров ниобия с пониженным координационным числом (< 6). Это позволяет говорить о том, что присутствие двух сигналов в КР-спектре наиболее вероятно отражает присутствие атомов ниобия с различными координационными числами [193]. Принимая во внимания координационные предпочтения ниобия [194], можно предположить, что атомы ниобия будут координированы в тетраэдре $[\text{NbO}_4]$, а не в $[\text{NbO}_5]$. То есть, сигнал $\sim 750 \text{ см}^{-1}$ (ν_1) может быть отнесен к валентным колебаниям связей Nb–O в октаэдрах $[\text{NbO}_6]$, а сигнал $\sim 800 \text{ см}^{-1}$ (ν_1') – к валентным колебаниям Nb–O в тетраэдрах $[\text{NbO}_4]$. Необходимо отметить, что в спектрах перовскитов, вакансии кислорода в которых отсутствуют, в данной области регистрируется только один сигнал [193].

Сравнение спектра базового состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ со спектрами фторзамещенных образцов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ (рисунок 3.47) показывает, что все сигналы, характерные для $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, регистрируются и в спектрах фторсодержащих твердых растворов. Сигналы, относящиеся к валентным колебаниям связей Nb–F в КР-спектрах можно ожидать в области частот $490 - 560 \text{ см}^{-1}$, однако в полученных спектрах твердых растворов сигнал маскируется пиком валентных колебаний Nb–O ν_2 [178 – 180].

Влияние введения фтора в анионную подрешетку проявляется в смещении сигналов, отвечающих валентным колебаниям связи Nb–O в тетраэдрах $[\text{NbO}_4]$ (ν_1') в область бóльших частот. Данный сдвиг обусловлен упрочнением связи Nb–O при введении фтора в структуру, что может быть следствием уменьшения длины связи Nb–O. В то же время, сигнал, отвечающий валентным колебаниям Nb–O в октаэдрах $[\text{NbO}_6]$ (ν_1) не изменяет своей частоты при введении фтора, то есть, длина связи

Nb–O не изменяется при допировании. Учитывая эти факты, можно предположить, что более предпочтительными для фтора являются позиции в тетраэдрах ниобия.

Необходимо отметить, что результаты КР-спектроскопии находятся в соответствии с ранее описанными результатами рентгенографических исследований. На рисунке 3.48 сопоставлены концентрационные зависимости смещения сигналов КР-спектров твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$, относящихся к колебаниям связей Nb–O в тетраэдрах $[\text{NbO}_4]$, и объема элементарной ячейки. Как видно, уменьшение объема ячейки обусловлено уменьшением длины связей Nb–O, подтверждающимся сдвигом колебаний ν_1' в область больших частот.

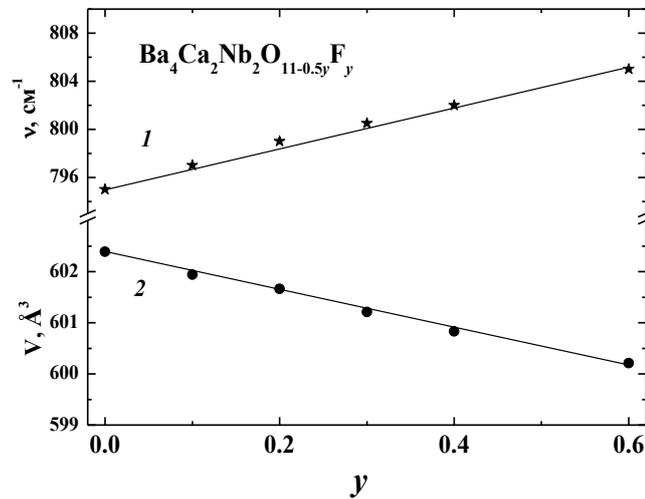


Рисунок 3.48 – Концентрационные зависимости смещения сигналов КР-спектров, относящихся к колебаниям связи Nb–O в тетраэдрах $[\text{NbO}_4]$ (1), и объема элементарной ячейки для твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ (2)

КР-спектры гидратированных образцов представлены на рисунке 3.49. Для базового состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ гидратация приводит к изменению положения сигналов, характеризующих валентные колебания связей ниобий-кислород (рисунок 3.49a). Дублет в области валентных колебаний, наблюдаемый в спектре безводного образца, при поглощении воды трансформируется в несимметричный моносигнал, имеющий плечо в низкочастотной области спектра. Диссоциативное поглощение воды обуславливает трансформацию тетраэдров $[\text{NbO}_4]$ в октаэдры $[\text{NbO}_6]$ (с участием в координации OH^- -групп). То есть, в спектре гидратированного образца в области валентных колебаний должен присутствовать один сигнал, отвечающий колебаниям связей ниобий-кислород в октаэдрах. Как видно, появление основного

сигнала 795 см^{-1} , вероятно, отражает этот процесс, при этом смещение полос неперезоброзованных октаэдров проявляется на спектре в виде плеча 735 см^{-1} . Необходимо отметить, что аналогичное появление в структуре полиэдров с усредненными по длинам связями Nb–O при гидратации также наблюдается и для других перовскитов [194].

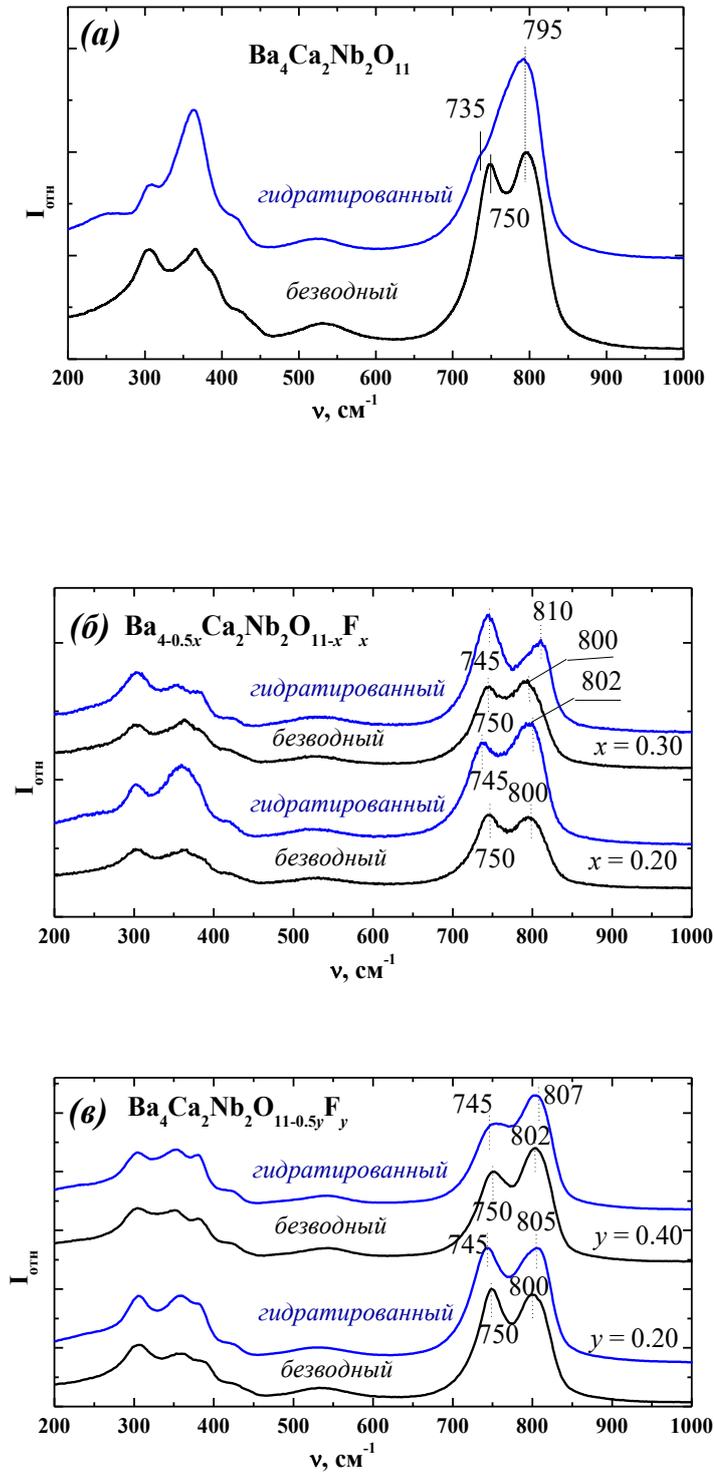


Рисунок 3.49 – Сравнение КР-спектров безводных и гидратированных образцов: $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (а), $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ (б) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ (в).

Спектры гидратированных фторзамещенных твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{CaNbO}_{5.5-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3.49б) и $\text{Ba}_2\text{CaNbO}_{5.5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3.49в) близки к спектрам безводных образцов вследствие уменьшения степени гидратации с ростом концентрации фтора (глава 4). Для них наблюдается только небольшое смещение пиков, относящихся к валентным колебаниям связей металл-кислород в октаэдрах и тетраэдрах. Сигнал 750 см^{-1} , отвечающий колебаниям октаэдров, смещается в сторону низких частот (сдвиг около 5 см^{-1}), а сигнал 795 см^{-1} , отвечающий колебаниям тетраэдров, – в сторону высоких частот (сдвиг около 10 см^{-1}), что обусловлено перераспределением длин связей.

Таким образом, методом КР-спектроскопии установлено, что введение фтора в анионную подрешетку двойного перовскита $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ приводит к смещению валентных колебаний связи Nb–O в область более высоких частот, что свидетельствует об уменьшении длины данной связи, при этом наиболее предпочтительной для фтора является расположение в тетраэдрах $[\text{NbO}_4]$. Аналогичный эффект смещения сигналов, отвечающих колебаниям связей металл-кислород, был описан ранее для спектров фторзамещенных фаз на основе одинарного перовскита $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

3.2.3.2 Фазы $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$

Установление влияния галогена-допанта на локальную структуру фаз на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ было выполнено на примере образцов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$. На рисунке 3.50 представлены КР-спектры безводных образцов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ в сравнении со спектром недопированного состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$.

В спектрах как базового $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, так и галогензамещенных фаз, можно выделить области, отвечающие деформационным (ν_5, ν_4', ν_2') и валентным (ν_1, ν_2) колебаниям связей Nb–O. Введение хлора, как и введение фтора, приводит к сдвигу сигнала ν_1' , отвечающему колебаниям связей Nb–O в тетраэдрах $[\text{NbO}_4]$, в высокочастотную область, что подтверждает уменьшение длины связей Nb–O при введении галогенид-ионов.

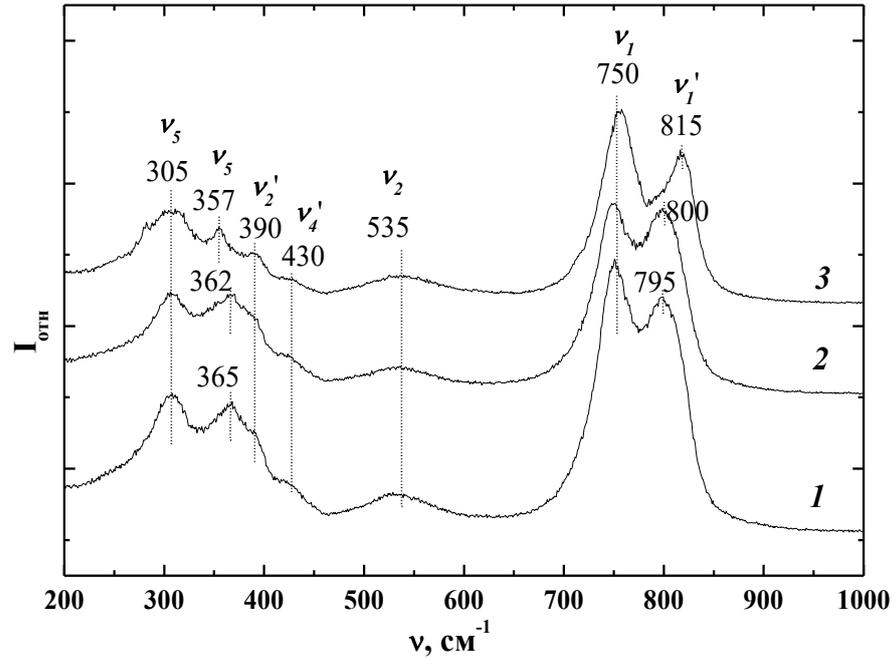


Рисунок 3.50 – КР-спектры безводных образцов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (1), $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$ (2) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ (3)

Таким образом, введение галогенид-ионов в кислородную подрешетку двойного перовскита $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, приводит к появлению связей Nb–O с разными длинами, при этом галогенид-ионы участвуют преимущественно в тетраэдрической координации ниобия.

Результаты, представленные в данной главе, позволяют сделать следующие обобщения и выводы.

1. В работе показана принципиальная возможность формирования фторзамещенных твердых растворов на основе кислороддефицитных фаз с перовскитной и перовскитоподобной структурой, характеризующихся различной концентрацией вакансий кислорода и степенью их упорядочения: $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.30$), $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ ($0 \leq y \leq 0.25$), $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.30$), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ ($0 \leq y \leq 0.30$), $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.30$), $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ ($0 \leq y \leq 0.60$). Также получены хлорзамещенные фазы с концентрацией допанта $x, y = 0.1$. Очевидно, что значительная разница в размерах ионов кислорода и хлора не позволяет получить фазы с большей концентрацией допанта.

2. Доказаны механизмы образования твердых растворов. Установлено, что наиболее предпочтительной для фтора является координация в тетраэдрах.

3. Показано, что изменение объемов элементарных ячеек галогензамещенных твердых растворов имеет одинаковые тенденции независимо от концентрации вакансий кислорода степени их упорядочения в анионной подрешетке. Введение фторид-ионов приводит к уменьшению объема элементарной ячейки за счет укорочения связей металл-кислород для всех исследованных твердых растворов. Введение хлорид-ионов приводит к увеличению объема элементарной ячейки. Для всех образцов гидратация сопровождалась изменением симметрии и приводила к увеличению объема ячейки для гидратированных образцов относительно безводных как для фтор-, так и для хлорзамещенных фаз.

Глава IV. ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И СОСТОЯНИЕ КИСЛОРОДНО-ВОДОРОДНЫХ ГРУПП В ГИДРАТИРОВАННЫХ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФАЗАХ

4.1. Термогравиметрические и масс-спектрометрические исследования

Появление протонной проводимости для сложных оксидов обусловлено возможностью диссоциативного поглощения в их структуру молекул воды из газовой фазы, что приводит к образованию протонных дефектов. Присутствие в исследуемом веществе кислородно-водородных групп может быть доказано с использованием метода синхронного термического анализа в совокупности с масс-спектрометрией. По убыли массы вещества при его нагревании можно оценить количество молей воды, приходящееся на формульную единицу сложного оксида (при условии, что никаких других летучих веществ не выделяется). Исходя из предположения возможности взаимодействия всех содержащихся в структуре вакансий кислорода с молекулами воды при гидратации (уравнение 1.2), фаза определенного состава может быть охарактеризована некоторой предельной степенью гидратации.

4.1.1 Фторзамещенные фазы на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

Результаты термогравиметрических исследований гидратированных образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представлены на рисунке 4.1. Данные приведены в пересчете на число молей воды на формульную единицу вещества. Для образцов $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.1$) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($y=0.1$) совместно с ТГ-кривой показаны результаты ДСК и масс-спектрометрии.

Основная потеря массы происходит в интервале температур 300 – 500 °С, и, согласно масс-спектрометрическим исследованиям, обусловлена выходом H_2O . При дальнейшем нагревании происходит незначительное уменьшение массы вплоть до 800 °С. Общий масс-спектрометрический спектр выделения воды представлен двумя эффектами, различающимися по интенсивности, их положение совпадает с основным эффектом потери массы. Основываясь на данных ИК-спектроскопии и ЯМР ^1H (глава 5), можно говорить о присутствии в структуре гидратированных образцов энергетически неэквивалентных OH^- -групп, характеризующихся различным кристаллохимическим положением и различной термической

стойкостью. Необходимо отметить, что процессы гидратации-дегидратации являются обратимыми, и при термоциклировании во влажной атмосфере все исследуемые образцы полностью восстанавливают исходное значение массы.

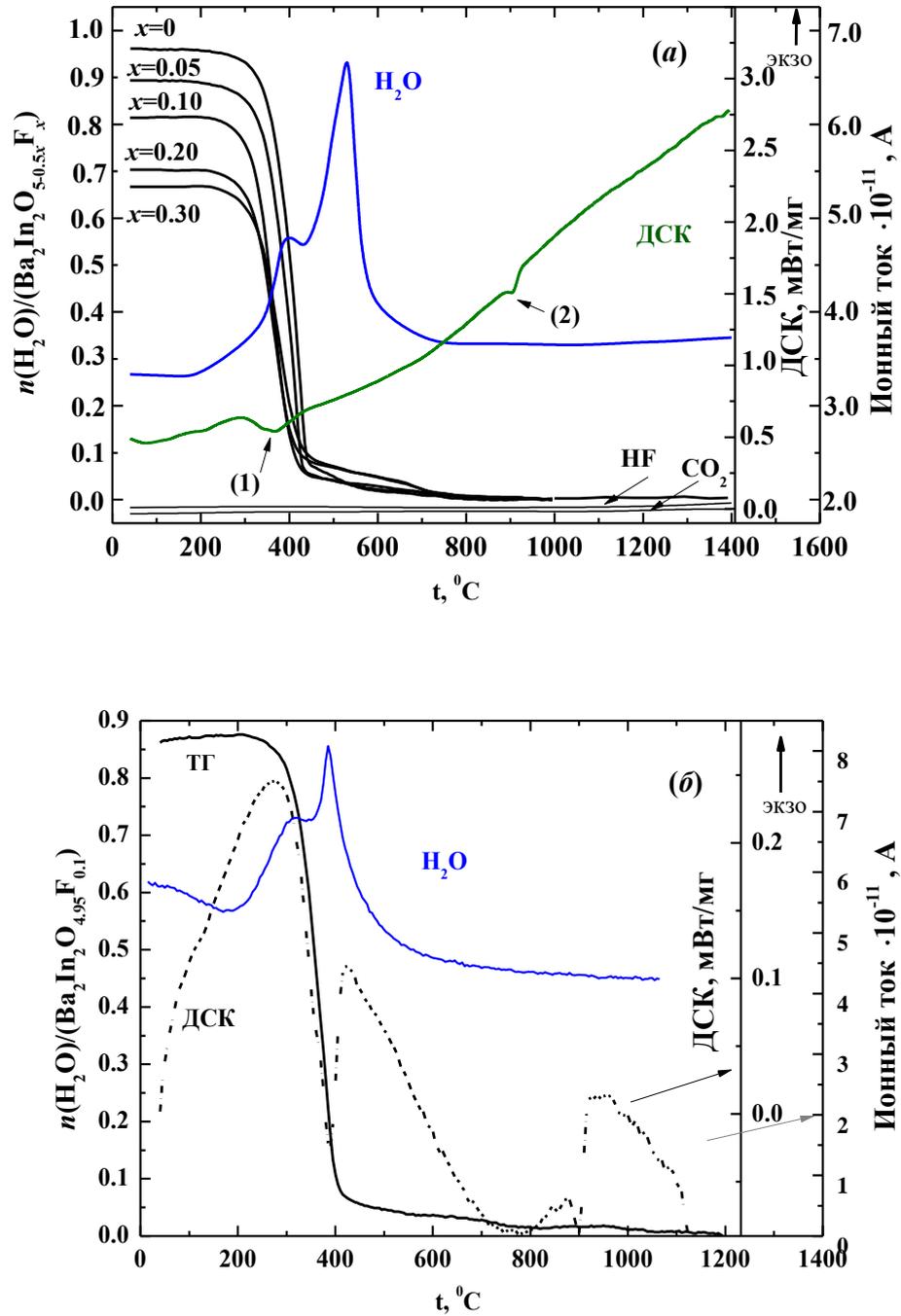
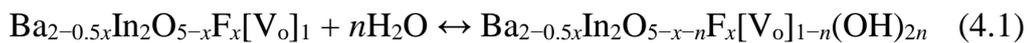


Рисунок 4.1 – Данные термогравиметрических измерений для гидратированных образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б), а также данные дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии для $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б)

По данным ДСК, наблюдаемая потеря массы сопровождается эндо-эффектом (пик 1 на кривой ДСК, рисунок 4.1). Выделения других летучих веществ (CO_2 , HF , F_2) не было обнаружено. Пик 2 на кривой ДСК обусловлен переходом структуры от ромбической к тетрагональной и соответствует переходу порядок-беспорядок, аналогичному для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Данный факт подтверждают результаты высокотемпературной рентгенографии, которые показывают, что при температурах выше 910°C образец характеризуется ромбической симметрией (п. 3.1.1).

Поскольку при температуре 1000°C вода полностью удаляется из структуры образцов (рисунок 4.1), это позволяет по убыли массы рассчитать для них степени гидратации. Полученные результаты дают возможность оценить, все ли вакансии кислорода в структуре сложного оксида способны к взаимодействию с молекулами воды. Реакции заполнения вакансий кислорода в атмосфере паров воды могут быть представлены следующим образом:



С точки зрения квазихимического подхода, процесс взаимодействия сложного оксида с парами воды может быть описан уравнением (1.2). При полном заполнении вакансий достигается теоретический предел гидратации. Для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x[\text{V}_o]_1$ он составляет 1 моль H_2O , то есть совпадает с концентрацией вакансий кислорода. Для твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y[\text{V}_o]_{1-y}$ концентрация вакансий кислорода уменьшается с ростом концентрации допанта, теоретический предел гидратации определяется как $(1 - 0.5y)$ моль H_2O .

На рисунке 4.2 проведено сопоставление теоретического предела гидратации (кривая 3) с экспериментально полученными значениями степеней гидратации (кривая 1). Как видно, для всех исследуемых фторзамещенных образцов он не достигается. Причем с ростом концентрации фтора наблюдается постепенное уменьшение степени гидратации, вплоть до 0.65 моль для $\text{Ba}_{1.85}\text{In}_2\text{O}_{4.7}\text{F}_{0.30}$ и до 0.75 моль для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.88}\text{F}_{0.25}$.

Процесс гидратации может быть рассмотрен не только с позиции квазихимического описания, то есть, как встраивание кислорода от молекулы воды на место вакансии кислорода, но и с точки зрения кристаллохимии. Как известно, для сложных оксидов со структурным разупорядочением кислородной подрешетки

процесс гидратации сопровождается трансформацией координационно ненасыщенных полиэдров (тетраэдров) в октаэдры. Соответственно, для протекания данного процесса необходимо наличие в структуре достаточного межтетраэдрического пространства, в котором возможно расположение дополнительных атомов O^{2-} (или OH^- -групп). Координационная формула индата бария может быть представлена в виде $Ba_2^{VIII+I}In^VI In^IV O_5$, где в верхних индексах располагаются координационные числа [195], то есть, данная структура характеризуется равным количеством тетраэдров и октаэдров. Способность фазы к гидратации обеспечивается легкой трансформацией тетраэдров $[InO_4]$ в октаэдры, то есть, появлением структурных единиц типа $[InO_4(OH)_2]$, соответственно с образованием $Ba_2InO_4(OH)_2$.

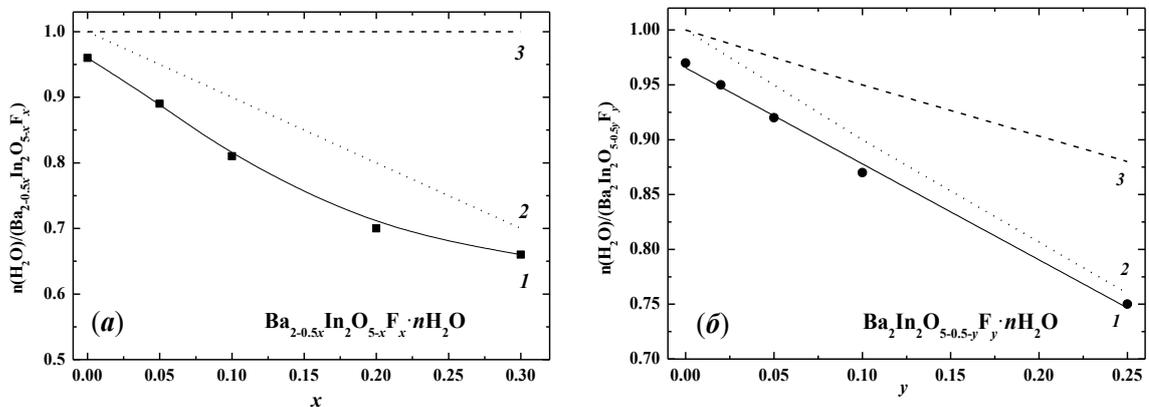


Рисунок 4.2 – Концентрационные зависимости степени гидратации твердых растворов $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x \cdot nH_2O$ (а) и $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y \cdot nH_2O$ (б): (1) – экспериментальная; (2) – рассчитанная с учетом смешанного координационного окружения индия, (3) – рассчитанная с учетом полного заполнения вакансий кислорода в структуре твердых растворов

Для фторзамещенных фаз на основе индата бария возникает вопрос о месте локализации фтора в структуре. Исходя из предположения участия фтора в октаэдрической координации индия, число тетраэдров $[InO_4]$ во фторзамещенных образцах не должно изменяться относительно их числа в $Ba_2In_2O_5$. Соответственно, экспериментальные значения степеней гидратации должны составлять ~ 1 моль H_2O . В нашем случае, однако, этого не происходит. Поэтому можно предполагать, что фтор принимает участие в тетраэдрической координации индия, и тетраэдры $[InO_3F]$ не трансформируются в октаэдры в процессе гидратации. Необходимо отметить, что, согласно спектроскопическим исследованиям (глава 3), наиболее предпочтительной для фтора является координация в тетраэдрах.

Поскольку способность кислороддефицитных сложных оксидов к гидратации обуславливается не только наличием в их структуре вакансий кислорода, но и возможностью трансформации координационно ненасыщенных полиэдров в октаэдры, можно предполагать, что уменьшение длины связей In–O, наблюдаемое при введении фтора, приводит к невозможности трансформации фторсодержащих тетраэдров $[\text{InO}_3\text{F}]$ в октаэдры, что, в итоге, приводит к снижению степени гидратации. С точки зрения квазихимического подхода, можно полагать, что образование в анионной подрешетке дефекта F^\bullet блокирует образование в этом же координационном полиэдре дефекта OH^\bullet , обладающего тем же зарядом.

Основываясь на том, что индий, находясь в тетраэдрических позициях, характеризуется смешанным окружением $[\text{InO}_4]_{1-x}[\text{InO}_3\text{F}]_x$ в $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $[\text{InO}_4]_{1-1.5y}[\text{InO}_3\text{F}]_y$ в $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$, возможно провести расчет концентрации тетраэдров, не содержащих фтор. Для составов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$, в которых концентрация вакансий кислорода остается постоянной $[\text{V}_\text{o}]_1$, она будет определяться как $(1 - x)$, где x – индекс в формуле твердого раствора. Для составов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$, в которых концентрация вакансий кислорода уменьшается с ростом концентрации допанта $[\text{V}_\text{o}]_{1-0.5y}$, она может быть выражена как $(1 - 0.5y - y)$, то есть как $(1 - 1.5y)$. Соответственно, степени гидратации образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ будут равны числу тетраэдров $[\text{InO}_4]_{1-x}$ и $[\text{InO}_4]_{1-1.5y}$, способных к трансформации в октаэдры. Рассчитанные таким образом значения степеней гидратации (кривая 2 на рисунке 4.2) коррелируют с экспериментальными данными (кривая 1 на рисунке 4.2). То есть, представленные выше рассуждения позволяют адекватно описать экспериментально полученные значения.

Таким образом, фторзамещенные образцы на основе браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ способны к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы, при этом рост концентрации допанта приводит к уменьшению степени гидратации. Наиболее вероятной причиной этого можно считать появление в структуре фторзамещенных фаз нового типа тетраэдров $[\text{InO}_3\text{F}]$, недоступных для внедрения воды. При этом увеличение концентрации фтора обуславливает рост концентрации данных полиэдров и соответственное снижение степени гидратации.

4.1.2 Фторзамещенные фазы на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

Термогравиметрические и масс-спектрометрические исследования также проведены для фторзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$. Полученные результаты представлены на рисунках 4.3 и 4.4 соответственно. Для фторзамещенных образцов на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ основная потеря массы происходит в температурном интервале 200 – 500 °С, и, по данным масс-спектрометрии, обусловлена выходом воды. Одновременно на ДСК кривой фиксируется слабо разрешенный эндотермический эффект. Выделения других возможных летучих веществ (CO_2 , HF , F_2) не было обнаружено.

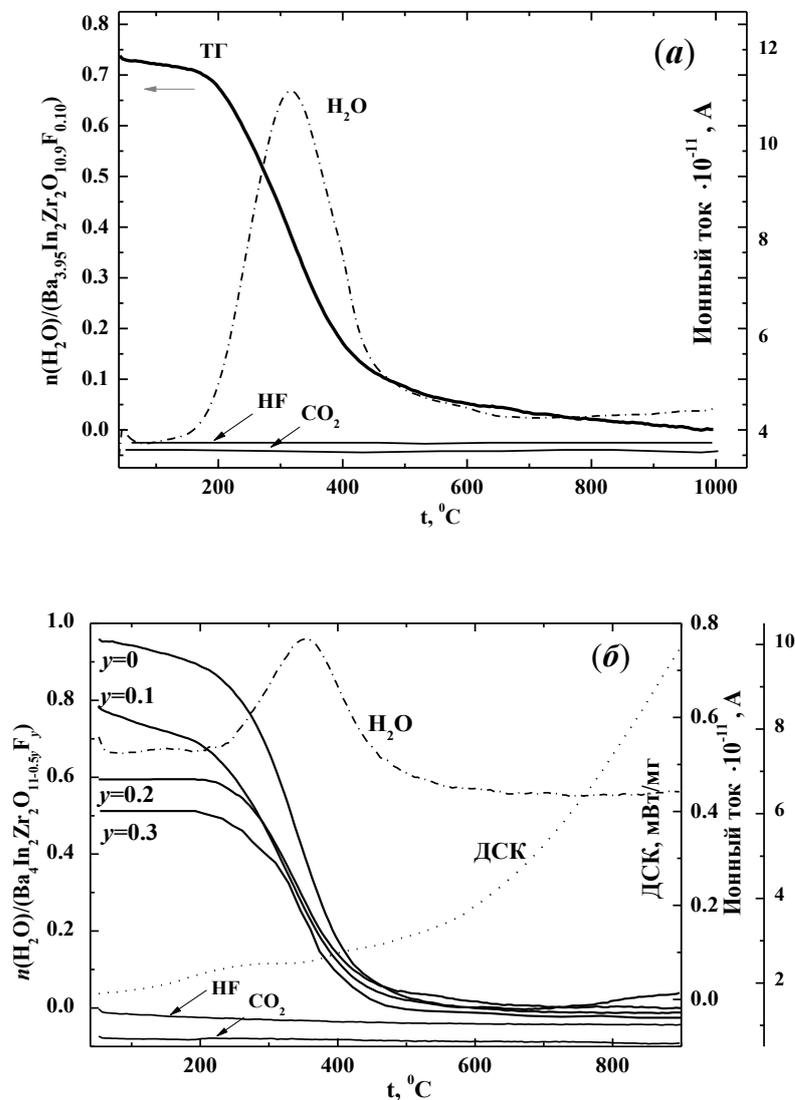


Рисунок 4.3 – Данные термогравиметрических измерений для гидратированных образцов $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б), а также данные дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии для $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.10} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б)

Несмотря на неоднородность формирующихся в процессе гидратации OH^- -групп (что подтверждено результатами ИК-спектроскопии и ЯМР ^1H и будет обсуждаться в п. 4.2), масс-спектрометрические спектры гидратированных составов $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.10}\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ представлены одним широким сигналом, тонкая структура которого не наблюдалась. Это позволяет предполагать, что состав OH^- -групп во фторзамещенных перовскитах на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ более однородный (то есть, длины связей $\text{O}-\text{H}$ являются более близкими между собой), чем в образцах на основе индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

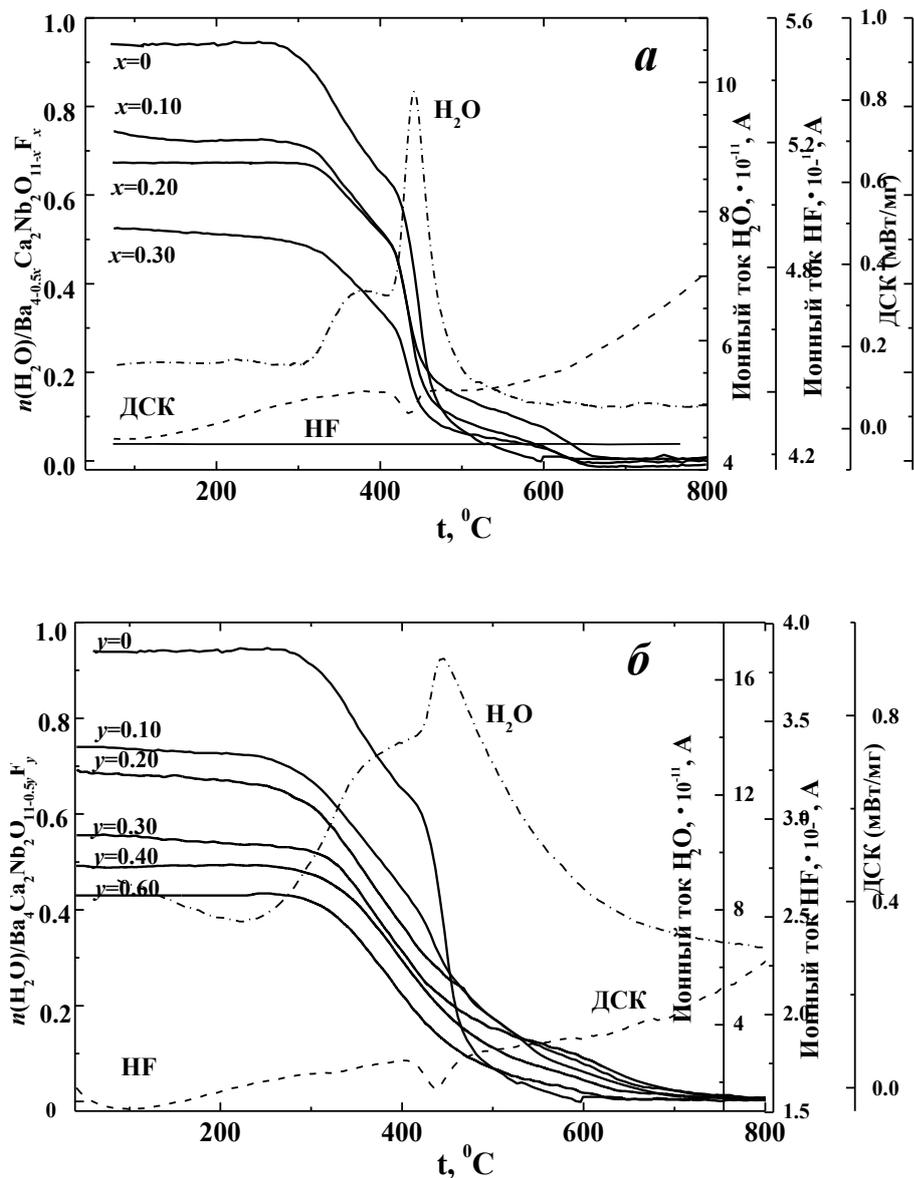


Рисунок 4.4 – Данные термогравиметрических измерений для гидратированных образцов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б), а также данные дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии для $\text{Ba}_{3.95}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.10}\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б)

Для гидратированных фторзамещенных образцов на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (рисунок 4.4) потеря массы наблюдалась в температурном интервале 250 – 650 °С, что, согласно результатам масс-спектрометрического анализа, обусловлено выходом H_2O . ТГ-кривая имеет слабовыраженные, неразрешившиеся ступени, что говорит о наложении друг на друга нескольких процессов. Два разных по интенсивности пика на масс-спектрометрической кривой подтверждают данные ИК-спектроскопии о наличии в структуре неэквивалентных гидроксильных групп, вовлеченных в различные по силе водородные связи (раздел 4.2), и, соответственно, характеризующихся различной термической стойкостью. Одновременно на ДСК кривой фиксируется эндотермический эффект. С дальнейшим повышением температуры происходит монотонное уменьшение массы до полной стабилизации ее значения при температурах выше 800 °С. Выделения других возможных летучих веществ не было обнаружено.

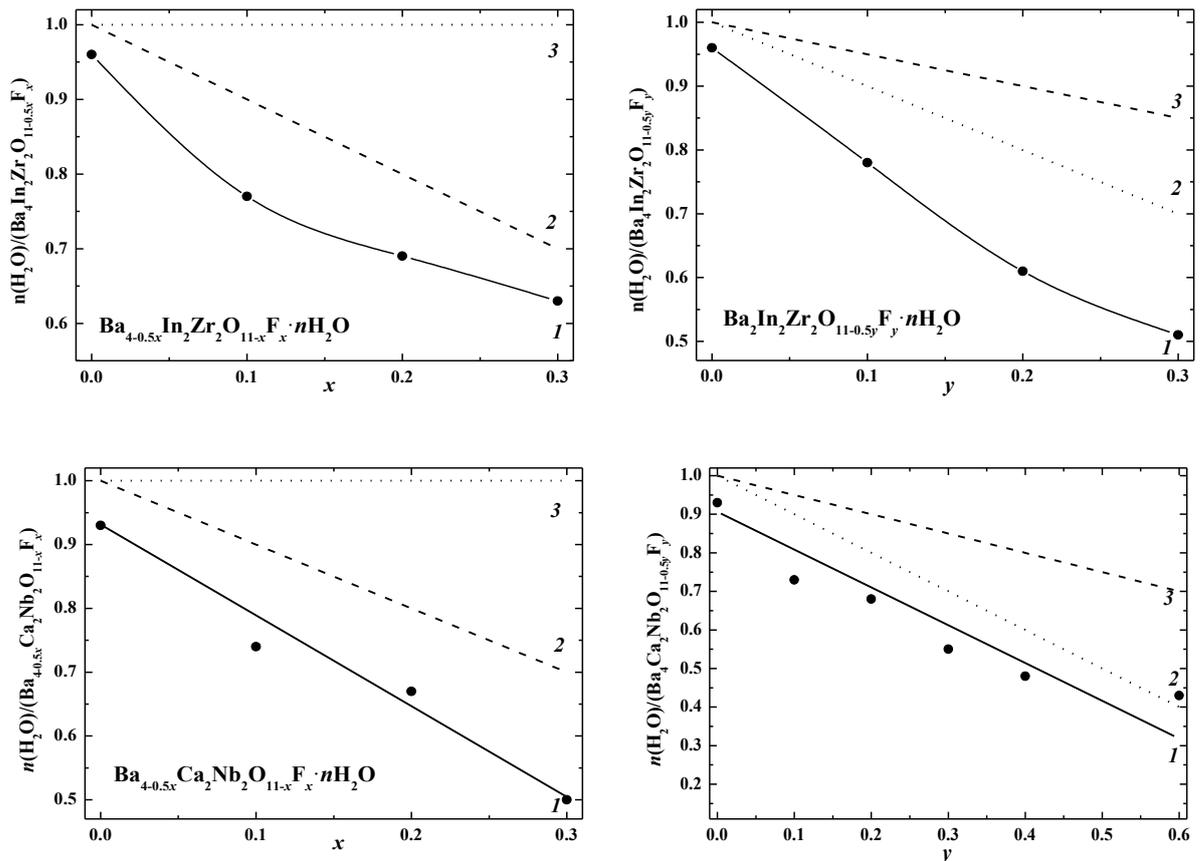


Рисунок 4.5 – Концентрационные зависимости степени гидратации твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б), $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (e) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (z): (1) – экспериментальная; (2) – рассчитанная с учетом смешанного координационного окружения металла, (3) – рассчитанная с учетом полного заполнения вакансий кислорода в структуре твердых растворов

На основе полученных ТГ-данных были рассчитаны степени гидратации для фторсодержащих твердых растворов на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$. Полученные результаты дают возможность оценить количество вакансий кислорода в структуре сложного оксида, способных к взаимодействию с молекулами воды. Сравнение теоретического предела гидратации (кривая 1) с экспериментальными значениями степеней гидратации (кривая 3) приведено на рисунке 4.5. Теоретический предел гидратации для твердых растворов с постоянной концентрацией вакансий кислорода $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x[\text{V}_\text{o}]_1$ и $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x[\text{V}_\text{o}]_1$ составляет 1 моль H_2O , то есть совпадает с концентрацией вакансий кислорода. Для твердых растворов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y[\text{V}_\text{o}]_{1-y}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y[\text{V}_\text{o}]_{1-y}$ концентрация вакансий кислорода уменьшается с ростом концентрации допанта, и теоретический предел гидратации определяется как $(1 - 0.5y)$ моль H_2O .

Как видно (рисунок 4.5), для фторзамещенных твердых растворов на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, как и для ранее рассмотренных твердых растворов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, наблюдается уменьшение степени гидратации при увеличении содержания допанта, при этом различие между теоретическим пределом гидратации и экспериментально полученными значениями увеличивается с ростом концентрации фтора.

Для кислороддефицитных сложных оксидов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, как и для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, способность к гидратации определяется не только наличием вакансий кислорода в их структуре, но и возможностью полиэдров с пониженным координационным числом $[\text{MO}_4]$ к трансформации в октаэдры $[\text{MO}_4(\text{OH})_2]$ при взаимодействии с водой. Предполагая, что во фторзамещенных фазах полиэдры со смешанным окружением $[\text{MO}_3\text{F}]$ не преобразуются в октаэдры при гидратации, степени гидратации составов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{M}_2\text{M}'_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{M}_2\text{M}'_2\text{O}_{11}\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ будут равны числу тетраэдров $[\text{MO}_4]_{1-x}$ и $[\text{MO}_4]_{1-1.5y}$, способных к трансформации в октаэдры, как это было подробно рассмотрено для фторзамещенных составов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Рассчитанный из этих предположений предел гидратации представлен кривой 2 на рисунке 4.5. Как видно, экспериментальные значения хорошо коррелируют с теоретическими, полученными на основе представленных выше рассуждений.

Таким образом, для фторзамещенных фаз на основе перовскитов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, как и для фаз на основе браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, наблюдается общая закономерность уменьшения степени гидратации с ростом концентрации фтора вследствие наличия в их структуре фторсодержащих тетраэдров $[\text{MO}_3\text{F}]$, не способных к трансформации в октаэдры при гидратации.

4.1.3 Хлорзамещенные фазы на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

Термогравиметрические и масс-спектрометрические исследования были выполнены для всех полученных в работе хлорзамещенных фаз. В качестве примера на рисунке 4.6 приведены результаты ТГ, ДСК и масс-спектрометрии для образцов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

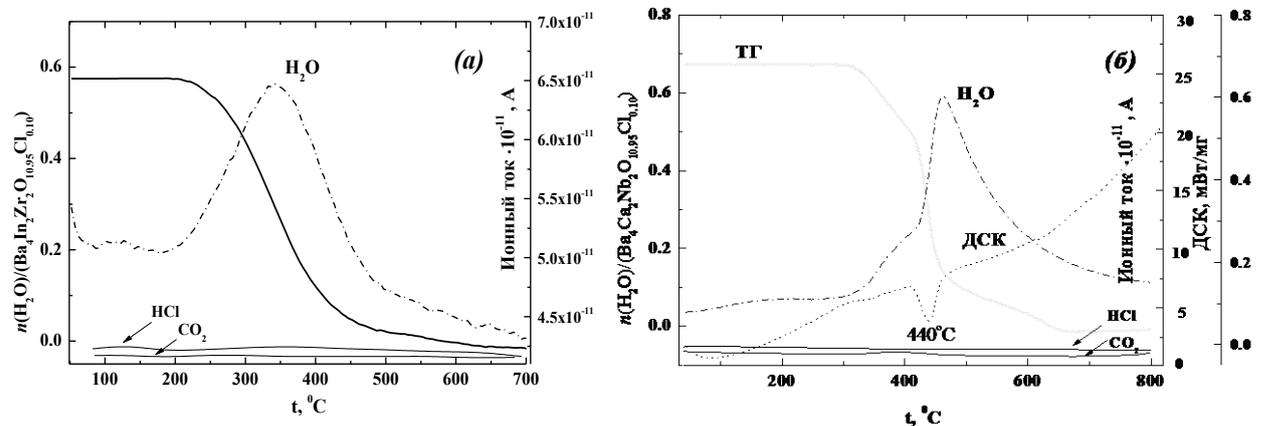


Рисунок 4.6 – Данные термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии для гидратированных образцов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б)

Как видно, процесс потери массы образцами происходит в температурных интервалах 200 – 500 °С для $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и 250 – 650 °С для $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, обусловлен выделением воды и сопровождается эндоэффектом (сигнал на кривой ДСК). Выделения других летучих соединений (CO_2 , HCl , Cl_2) не было обнаружено. Масс-спектрометрический сигнал для хлорзамещенного образца на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ имеет вид, аналогичный сигналу для фторзамещенного образца, и представлен одним широким пиком, тонкая структура которого не наблюдалась. Сигнал для хлорзамещенного образца на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ характеризуется наличием двух различных по интенсивности пиков, которые также наблюдались для фторзамещенного образца. То есть, вид термогравиметрических и масс-спектроскопических кривых для хлорзамещенных

фаз на основе кислороддефицитных перовскитов аналогичен виду данных кривых для фторзамещенных фаз. При этом для всех исследуемых образцов в ряду недопированный состав – фторзамещенный состав – хлорзамещенный состав наблюдалось уменьшение степени гидратации (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Степени гидратации хлорзамещенных образцов

Образец	$n\text{H}_2\text{O}$, моль	Образец	$n\text{H}_2\text{O}$, моль	Образец	$n\text{H}_2\text{O}$, моль
$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$	0.96	$\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$	0.95	$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	0.94
$\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$	0.81	$\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.10}$	0.77	$\text{Ba}_{3.95}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.10}$	0.73
$\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$	0.72	$\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.10}$	0.65	$\text{Ba}_{3.95}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.10}$	0.68
$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.1}$	0.86	$\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$	0.76	$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$	0.72
$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$	0.70	$\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$	0.60	$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$	0.67

В работе для всех галогензамещенных образцов был рассчитан свободный объем элементарной ячейки (V_f). Он определялся как разность между приведенным к перовскитному объему ячейки и суммой объемов, занимаемых индивидуальными ионами в ячейке, и был рассчитан по уравнению (1.4). Как видно (рисунок 4.7), для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$, $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ наблюдалось увеличение свободного объема с ростом концентрации фтора, что может быть объяснено ростом концентрации вакансий бария в катионной подрешетке при увеличении концентрации допанта. Для твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$, $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$, в которых с ростом содержания фтора происходило уменьшение концентрации вакансий кислорода, наблюдалось уменьшение свободного объема. То есть, для фторзамещенных образцов изменение свободного объема с ростом концентрации допанта имело разнонаправленные тенденции в зависимости от механизма допирования и не являлось определяющим фактором при изменении степени гидратации.

Введение ионов хлора, характеризующихся бóльшим радиусом относительно ионов кислорода, независимо от механизма допирования приводит к уменьшению свободного объема элементарной ячейки (Таблица 4.2). Очевидно, это обуславливает геометрическое затруднение встраивания OH^- -групп в кислороддефицитные полиэдры и, соответственно, приводит к уменьшению степени

гидратации. То есть, при введении ионов хлора, характеризующихся бóльшим радиусом относительно ионов кислорода становится значимым фактор уменьшения свободного объема элементарной ячейки, что приводит к снижению степени гидратации для хлорзамещенных образцов относительно фторзамещенных и недопированных.

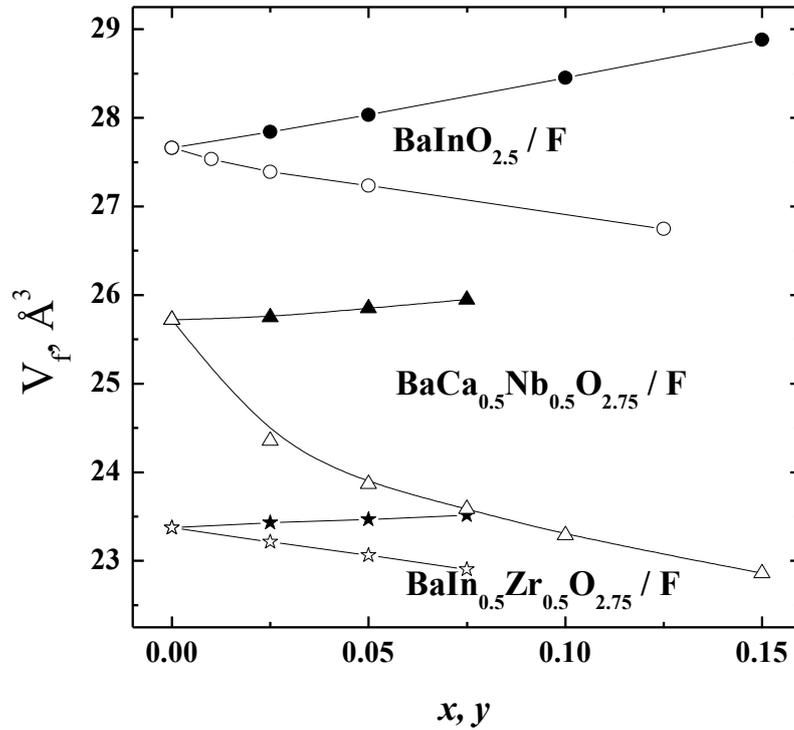


Рисунок 4.7 – Концентрационные зависимости свободного объема фторзамещенных твердых растворов (закрытые знаки – твердые растворы с вакансиями в катионной подрешетке; открытые знаки – твердые растворы с комплектной катионной подрешеткой)

Таблица 4.2 – Свободный объем для хлорзамещенных образцов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ в сравнении с данными для фторзамещенных и недопированных образцов

Образец	V_f , (Å ³)	Образец	V_f , (Å ³)	Образец	V_f , (Å ³)
$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$	27.66	$\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$	25.72	$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	23.37
$\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$	28.03	$\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$	25.75	$\text{Ba}_{3.95}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$	23.43
$\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$	27.43	$\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$	25.55	$\text{Ba}_{3.95}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$	22.66
$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.1}$	27.23	$\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$	25.35	$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$	23.21
$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$	26.73	$\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$	25.31	$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$	22.51

Таким образом, полученные в работе галогензамещенные фазы на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ способны к диссоциативному поглощению воды. С ростом концентрации допанта степень гидратации снижается, что обусловлено присутствием в структуре фторзамещенных сложных оксидов тетраэдров $[\text{MO}_3\text{F}]$, не способных к трансформации в октаэдры при гидратации, а также уменьшением свободного объема элементарной ячейки при введении хлорид-ионов в кислородную подрешетку.

4.2 Формы кислородно-водородных групп

Использование метода ИК-спектроскопии позволяет осуществлять идентификацию кислородно-водородных групп в сложных соединениях. В структуре сложных оксидов вода может присутствовать как в виде гидроксид-ионов OH^- , так и ионов гидроксония H_3O^+ и непосредственно H_2O . Для изолированной молекулы H_2O характерно три основных нормальных колебания, которым соответствуют частоты 1595 см^{-1} (деформационное колебание δ), 3654 (симметричное валентное колебание ν_s) и 3756 (асимметричное валентное колебание ν_{as}). В интервале частот $2100 - 2300 \text{ см}^{-1}$ также может присутствовать слабый сигнал, являющийся суперпозицией валентных и деформационных колебаний молекул воды.

Для иона гидроксония H_3O^+ в области деформационных колебаний характерна узкая интенсивная полоса, частота которой колеблется в пределах $1670 - 1750 \text{ см}^{-1}$. Полосы валентных колебаний располагаются в интервале частот $3400 - 2700 \text{ см}^{-1}$ и отличаются большой шириной.

Валентные колебания гидроксо-групп OH^- лежат в интервале частот $3700 - 3650 \text{ см}^{-1}$, а деформационные – ниже 1500 см^{-1} [196, 197].

Вследствие того, что в области валентных колебаний невозможно однозначное разделение полос, относящихся к колебаниям различных типов кислородно-водородных групп, анализ, как правило, осуществляется на основе деформационных колебаний.

4.2.1 Фторзамещенные фазы на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

Спектры гидратированных образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представлены на рисунке 4.8. Во всех спектрах регистрируется широкая полоса в области частот $2800 - 3550 \text{ см}^{-1}$, что подтверждает присутствие в структуре гидратированных образцов кислородно-водородных групп. Отсутствие сигналов в области деформационных колебаний $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$ доказывает, что в структуре сложных оксидов молекулы воды и ионы гидроксония отсутствуют. В данной области регистрируются сигналы 1370 и 1420 см^{-1} , характеризующие деформационные колебания M–OH групп. Это позволяет отнести

широкую полосу в области валентных колебаний ($2800 - 3550 \text{ см}^{-1}$) к колебаниям OH^- -групп.

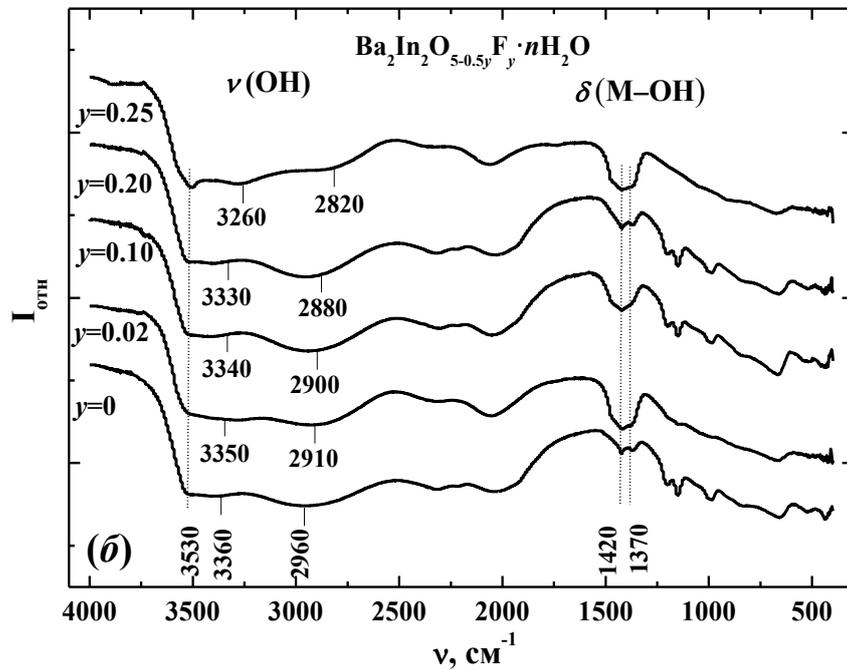
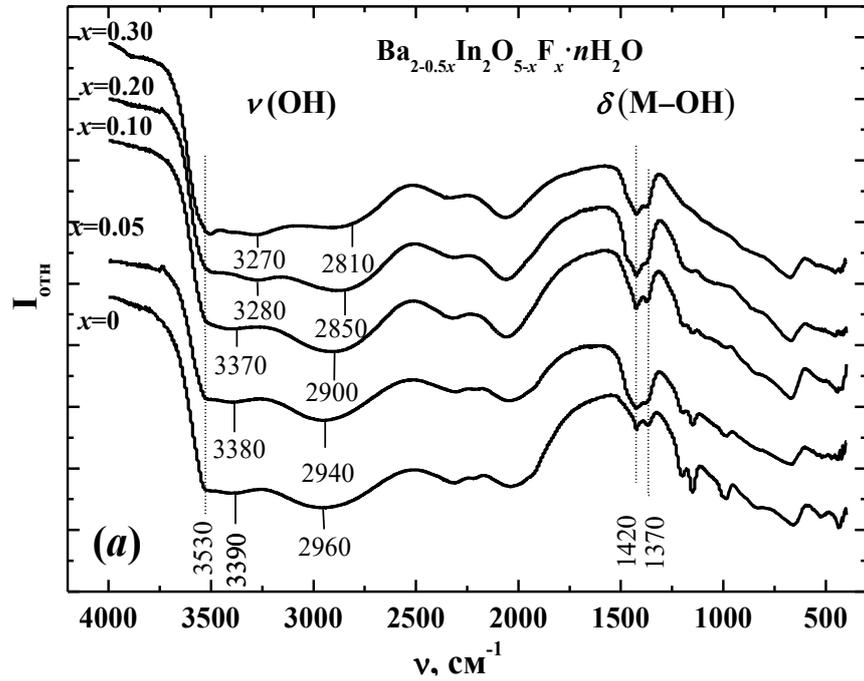


Рисунок 4.8 – ИК-спектры гидратированных образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б) в области высоких частот

В спектрах $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и фторзамещенных фаз на его основе в области $\nu(\text{OH})$ можно выделить три компонента, как результат присутствия OH^- -групп с различным набором силовых постоянных. Такая неоднородность обусловлена наличием OH^- -групп с различным кристаллографическим положением и, соответственно, с различной степенью их участия в водородных связях [196]. Как известно, появление водородных связей приводит к смещению сигналов валентных колебаний OH^- -групп в более низкочастотную область спектра. Чем меньше расстояние между атомом кислорода OH^- -группы и возмущающим атомом кислорода, тем меньше силовая постоянная самой $\text{O}-\text{H}$ связи, и тем больше смещение сигнала в сторону низких частот.

Возвращаясь к анализу валентных колебаний $\text{O}-\text{H}$ связей (рисунок 4.8), необходимо отметить, что основной максимум широкой полосы проявляется около 2960 см^{-1} . Это указывает на то, что некоторое количество OH^- -групп характеризуется наибольшей длиной $\text{O}-\text{H}$ связи и участвует в сильных водородных связях. То есть близкое расположение протона к соседнему атому кислорода ($\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$) приводит к возникновению сильных водородных связей. Высокочастотное плечо 3530 см^{-1} основного сигнала соответствует колебаниям относительно изолированных OH^- -групп.

Рост концентрации допанта, приводящий к уменьшению степени гидратации, обуславливает перераспределение интенсивности полос в спектрах. Увеличение содержания фтора приводит к общему снижению интенсивности широкой полосы $\nu(\text{OH})$, при этом также снижается интенсивность низкочастотной полосы ($\sim 2960 \text{ см}^{-1}$), что обусловлено уменьшением доли OH^- -групп, вовлеченных в сильные водородные связи (рисунок 4.7).

Низкочастотный сигнал ИК-спектра обусловлен появлением в экваториальной плоскости гидроксогрупп вследствие трансформации полиэдров $[\text{InO}_4]-[\text{InO}_4] \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} [\text{InO}_4]-(\text{OH})_3-[\text{InO}_4]$ [102]. Присутствие фтора приводит к появлению фторсодержащих полиэдров $[\text{InO}_3\text{F}]$ (глава 3), недоступных для внедрения воды, и структурных фрагментов $[\text{InO}_4]-[\text{InO}_3\text{F}]$. Следовательно, уменьшается доля полиэдров $[\text{InO}_4]-[\text{InO}_4]$, в экваториальной плоскости которых располагаются OH^- -группы, осложненными водородными связями, и сигнал низкочастотной полосы $\nu(\text{OH})$ в спектре уменьшается.

Высокочастотная полоса (3530 см^{-1}), наоборот, усиливается, что свидетельствует о росте концентрации свободных OH^- -групп. При этом изменяется положение сигналов: наблюдается смещение полос 3390 и 2960 см^{-1} в сторону более низких частот. То есть, присутствие фтора в структуре сложного оксида не приводит к изменению форм кислородно-водородных групп, однако способствует при этом образованию более прочных водородных связей.

Необходимо отметить, что влияние введения фтора на вид ИК-спектров носит аналогичный характер, наблюдаемый для спектров образцов индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ с различной степенью гидратации [198]. В обоих случаях при снижении степени гидратации в первую очередь уменьшается концентрация OH^- -групп, вовлеченных в сильные водородные связи.

Следует обратить внимание, что в спектрах фторсодержащих образцов не обнаружено полос, свидетельствующих о локализации протонов на атомах фтора. Анализ литературы показывает [199, 200], что колебание связи H-F в области валентных колебаний характеризуется широкой асимметричной полосой $1530 - 1800 \text{ см}^{-1}$, а в области деформационных – узким сигналом в диапазоне $1150 - 1190 \text{ см}^{-1}$. Однако в исследуемых спектрах данные аналитические сигналы отсутствуют. Кроме того, колебанию связи H-F в области высоких частот соответствует полоса $\sim 4000 \text{ см}^{-1}$ [201]. На рисунке 4.9 представлены ИК-спектры образцов составов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в интервале частот $3900 - 8000 \text{ см}^{-1}$. В обоих спектрах присутствует полоса с частотой $\sim 4270 \text{ см}^{-1}$, соответствующая обертонам фундаментальных колебаний связей M-OH [202]. Полосы, отвечающей колебаниям связей F-H не наблюдается, что позволяет говорить о том, что локализация протонов происходит на атомах кислорода.

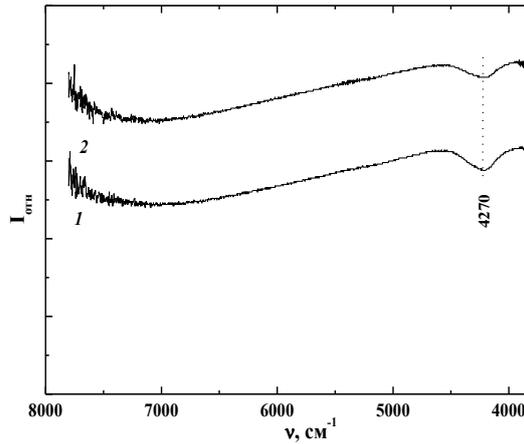


Рисунок 4.9 – ИК-спектры гидратированных образцов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б) в интервале частот $3900 - 8000 \text{ cm}^{-1}$

Таким образом, можно сделать вывод о том, что протоны локализируются на атомах кислорода, образуя при этом неравноценные OH^- -группы. Присутствие OH^- -групп с разной прочностью O-H связи обусловлено их различным кристаллографическим положением, что предполагает их различное участие в водородных связях.

4.2.2 Фторзамещенные фазы на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

ИК-спектры гидратированных фторзамещенных твердых растворов на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, для которых, в отличие от твердых растворов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, характерно статистическое распределение вакансий кислорода, представлены на рисунках 4.10 – 4.12. Рост концентрации допанта приводит к уменьшению интенсивности сигналов в области валентных колебаний, что обусловлено снижением концентрации протонов в структуре. Данный факт хорошо соотносится с результатами термогравиметрических исследований, зафиксировавшими уменьшение степени гидратации с ростом концентрации фтора.

Как видно, в области деформационных колебаний фиксируются только дублетные полосы поглощения 1370 и 1420 cm^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям M-OH групп (рис. 4.10 и 4.11), что позволяет отнести все сигналы в области валентных колебаний к колебаниям OH^- -групп. Анализ областей валентных колебаний для фторзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ (рис. 4.10) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (рисунок 4.12) показывает, что все спектры характеризуются присутствием широкой полосы валентных колебаний OH^- -групп $3600 - 2900 \text{ cm}^{-1}$.

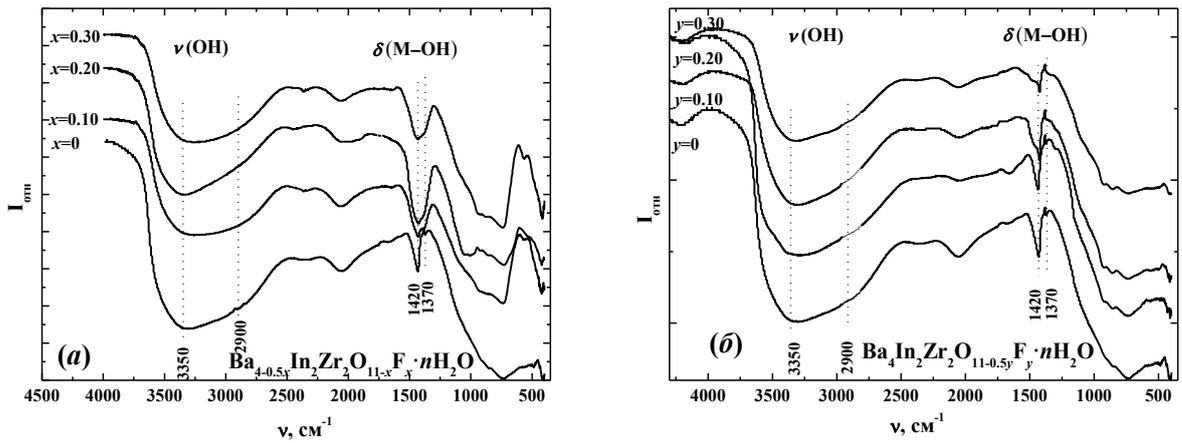


Рисунок 4.10 – ИК-спектры гидратированных образцов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б) в области высоких частот

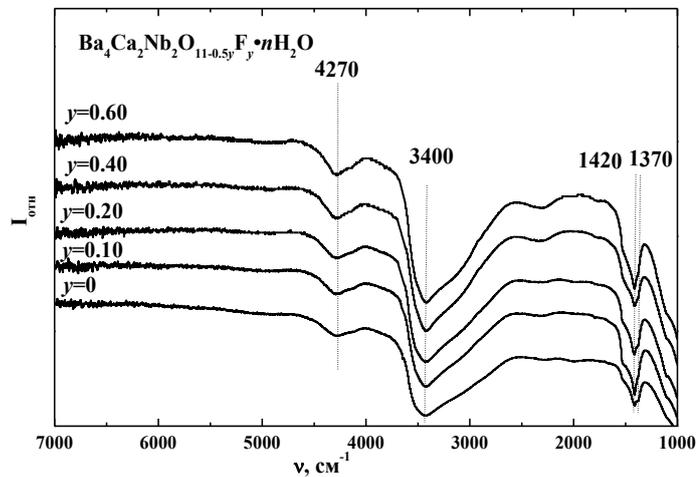


Рисунок 4.11 – ИК-спектры гидратированных образцов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в области частот 1000 – 7000 cm^{-1}

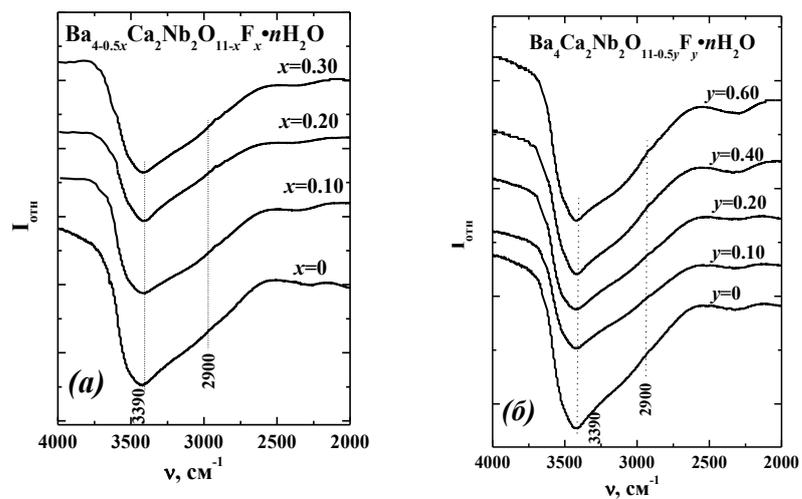


Рисунок 4.12 – ИК-спектры гидратированных образцов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б) в области частот 2000 – 4000 cm^{-1}

В сравнении с ИК-спектрами, полученными для фаз на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, полоса валентных колебаний OH^- -групп является менее размытой и более однородной, что может быть обусловлено статистическим распределением вакансий кислорода в структуре перовскита в отличие от браунмиллерита, вакансии в котором упорядочены. Низкочастотная полоса $\sim 2900 \text{ см}^{-1}$, характеризующая присутствие гидроксогрупп, осложненных водородными связями, менее выражена.

Высокочастотная полоса, соответствующая колебаниям относительно свободных гидроксогрупп, для образцов на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ не проявлялась, но асимметрия полосы $\nu(\text{OH})$ может свидетельствовать о ее маскировке основным максимумом.

Для уточнения мест локализации протонов в структуре также были получены спектры в области частот выше 4000 см^{-1} . На рисунке 4.11 представлены результаты для твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Как видно, во всех спектрах присутствует полоса с частотой $\sim 4270 \text{ см}^{-1}$, соответствующая обертонам фундаментальных колебаний связи $\text{M}-\text{OH}$. Полос, описывающих колебания связи $\text{F}-\text{H}$ не было обнаружено, что позволяет утверждать, что локализация протонов происходит на атомах кислорода.

Таким образом, можно заключить, что в гидратированных фторзамещенных твердых растворах на основе перовскитов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, как и в твердых растворах на основе браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, протоны локализуются на атомах кислорода, что приводит к образованию OH^- -групп, в различной степени участвующих в водородных связях.

4.2.3 Хлорзамещенные фазы на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

Спектроскопические исследования были выполнены для всех полученных в работе хлорзамещенных фаз. В качестве примера на рисунке 4.13 приведены спектры для образцов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Для сравнения на графиках также представлены спектры для фторзамещенных и недопированных образцов.

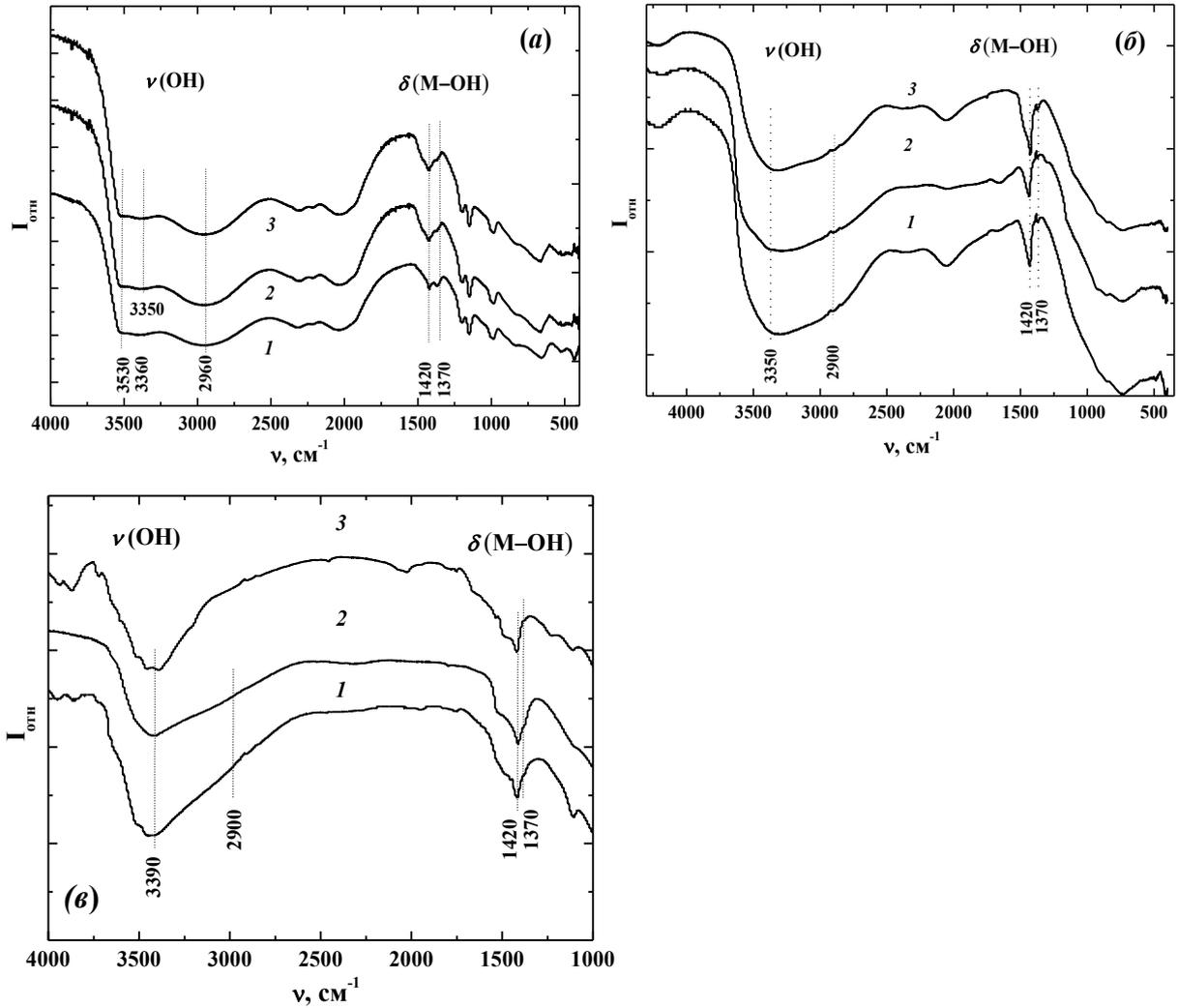


Рисунок 4.13 – ИК-спектры гидратированных образцов (а): $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3); (б): $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3); (в): $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3) в области высоких частот

Для всех рассматриваемых фаз в спектрах регистрируется широкая полоса в области $2800 - 3550 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о присутствии кислородно-водородных групп. Отсутствие полос в области деформационных колебаний $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$ подтверждает, что в структуре сложных оксидов отсутствуют молекулы воды и ионы гидроксония. В данной области регистрируются сигналы 1370 и 1420 см^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям OH^- -групп.

Сложный вид широкой полосы $2800 - 3500 \text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{OH})$ свидетельствует о наложении нескольких сигналов, то есть, о наличии OH^- -групп с различным кристаллографическим положением. Четко прослеживается наличие трех сигналов для галогензамещенных образцов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (рисунок 4.12а) и двух

сигналов для галогензамещенных образцов на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ (рисунок 4.12б) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (рисунок 4.12в), что позволяет говорить о энергетической неэквивалентности OH^- -групп. Необходимо отметить, что с уменьшением степени гидратации наблюдается снижение интенсивности полосы в области валентных колебаний, что подтверждает уменьшение концентрации OH^- -групп в структуре сложных оксидов.

4.3 Исследования методом протонного магнитного резонанса

Метод протонного магнитного резонанса ЯМР ^1H , как и метод ИК-спектроскопии, является чувствительным к ближнему порядку расположения атомов в структуре и позволяет идентифицировать кислородно-водородные группы. Для анализа состояния кислородно-водородных групп были выполнены исследования с использованием метода протонного магнитного резонанса на примере гидратированных образцов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Спектры ЯМР ^1H гидратированного индата бария и фторзамещенных фаз, полученных на его основе, представлены на рисунке 4.14. Как видно, для недопированного индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ хорошо различимы две линии с величинами изотропного химического сдвига $\delta_{\text{iso}} = 8.60$ и 1.73 м.д. Согласно литературным данным [203], первая линия ($\delta_1 = 8.60$ м.д.) относится к протонам OH^- -групп, участвующим в сильных водородных связях. Такие OH^- -группы располагаются в межтетраэдрическом пространстве структуры браунмиллерита. Они возникают при локализации протонов на экваториальных атомах кислорода, при этом $\text{O}\dots\text{O}$ расстояния соответствуют $d(\text{O}\dots\text{O}) = 2.81\text{\AA}$ [101]. Гидроксильным группам, слабо участвующим в водородных связях, соответствует второй сигнал $\delta_2 = 1.73$ м.д. Такие протоны удалены от соседних OH^- -групп на расстояния, сопоставимые с размерами октаэдра $d(\text{O}\dots\text{O}) \approx 3\text{\AA}$ [101].

Анализ температурного поведения протонов в $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ позволил выделить третью линию спектра с величиной изотропного химического сдвига $\delta_3 = 3.94$ м.д., которая может быть отнесена к подвижным протонам вследствие роста ее интенсивности при увеличении температуры [102].

Из анализа спектров ЯМР ^1H гидратированных фаз $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ следует, что при F^- -допировании практически не происходит смещения линии с $\delta_1 = 8.60$ м.д. Однако наблюдается заметное увеличение химического сдвига второй линии σ_2 от 1.73 до 2.4 м.д. (рисунок 4.15), что может отражать усиление водородных связей OH^- -групп. Принимая во внимание корреляцию между величиной химического сдвига и длиной водородной связи [204], можно предположить, что усиление водородной связи является следствием увеличением расстояния $\text{O}-\text{H}$ в результате уменьшения длины связи $\text{In}-\text{O}$. Следует также отметить (рисунок 4.15), что основной эффект влияния допирования на сдвиг линии при 1.73 м.д.

наблюдается в области малых концентраций фтора ($y \leq 0.02$), при дальнейшем увеличении y смещение незначительное.

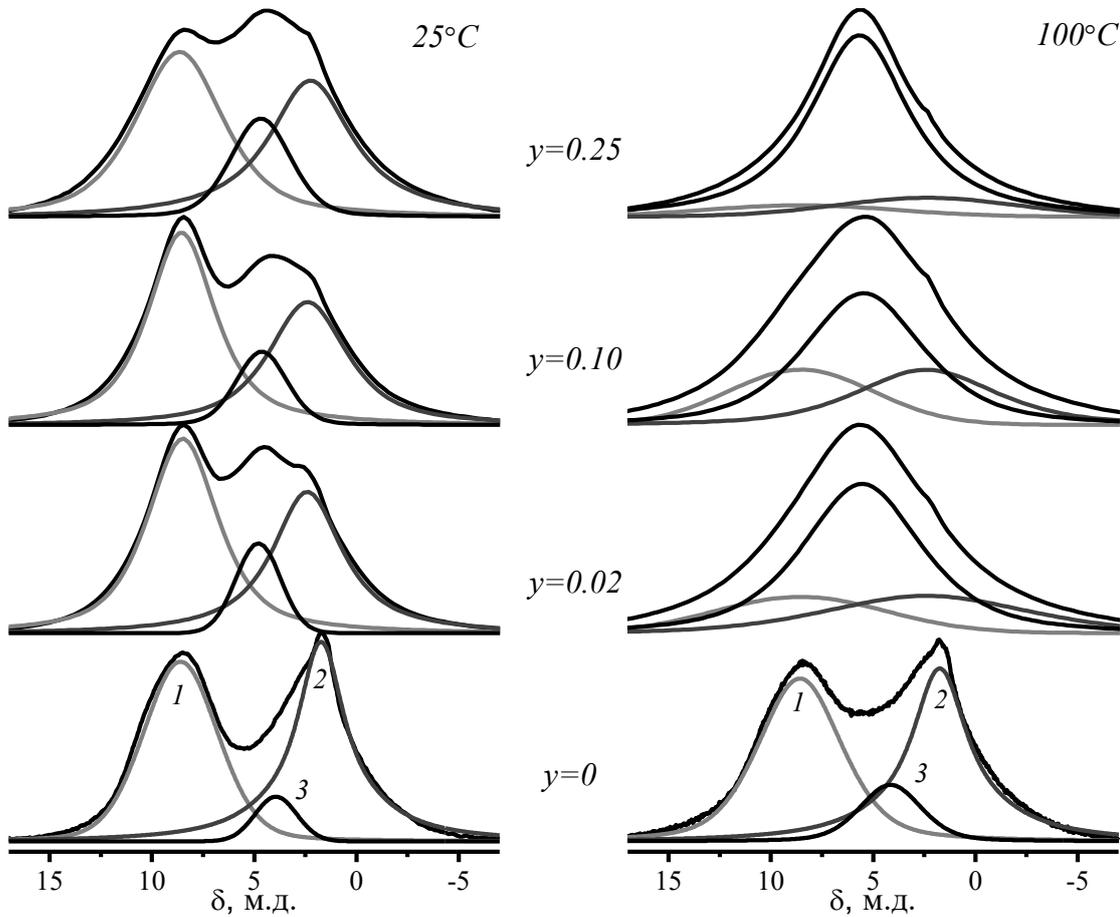


Рисунок 4.14 – Спектры ЯМР ^1H гидратированных фаз $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при температурах 25 и 100 °С. Линиями 1, 2, 3 указаны компоненты спектра с величинами изотропного химического сдвига δ_1 , δ_2 и δ_3 соответственно

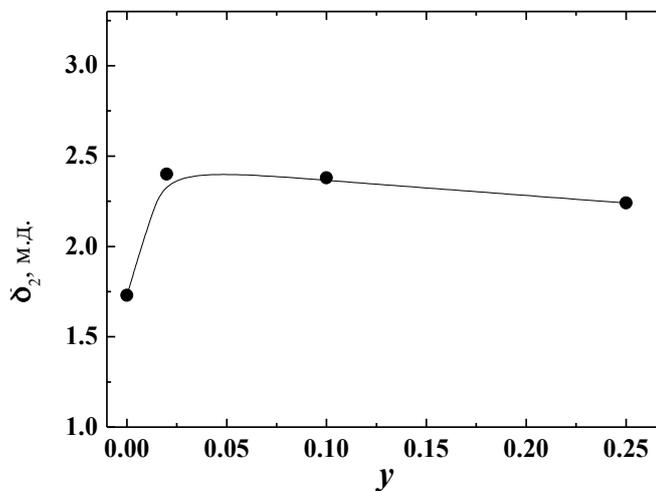


Рисунок 4.15 – Зависимость величины химического сдвига δ_2 от содержания фтора в $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Как можно видеть из сопоставления ЯМР ^1H спектров $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ и гидратированных образцов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ (рисунок 4.14), с увеличением концентрации фтора происходит перераспределение интенсивности сигналов от всех трех типов протонов в составе фаз. На рисунке 4.16 представлены концентрационные зависимости интегральных интенсивностей I (%) компонент спектров ЯМР ^1H составов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Важным является факт увеличения доли подвижных протонов (линия 3) с ростом содержания фтора, причем с увеличением температуры до 100°C этот эффект проявляется еще более значимо.

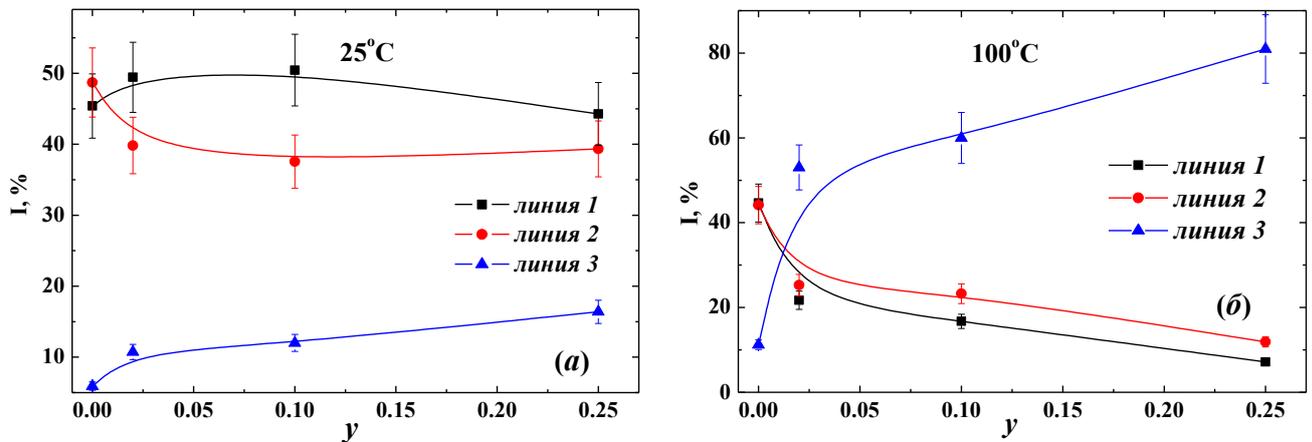


Рисунок 4.16 – Концентрационные зависимости интегральных компонент спектров ЯМР ^1H составов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при 25°C (а) и при 100°C (б).

Необходимо отметить, что, как и для концентрационной зависимости δ_2 (рисунок 4.15), основной эффект влияния допирования на долю подвижных протонов (рисунок 4.16) реализуется при малых концентрациях фтора.

Таким образом, на основании проведенного ЯМР-исследования можно заключить, что частичное замещение ионов кислорода на фторид-ионы в структуре индата бария приводит к увеличению доли подвижных протонов в гидратированных фазах $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При F^- -допировании искажается ближайшее кислородное окружение атомов индия и сокращается часть расстояний $\text{In}-\text{O}$, как следствие, при гидратации составов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ образуются OH^- -группы с бóльшим расстоянием $\text{O}-\text{H}$ по сравнению с недопированным образцом. Это сопровождается усилением водородных связей таких OH^- -групп и способствует росту подвижности протонов.

Результаты, представленные в данной главе, позволяют сделать следующие обобщения и выводы.

1. Полученные в работе галогензамещенные фазы на основе кислороддефицитных перовскитов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ способны к обратимому диссоциативному поглощению воды из газовой фазы.

2. Вода в структуре сложного оксида присутствует в виде энергетически неэквивалентных гидроксо-групп, вовлеченных в разные по силе водородные связи.

3. С ростом концентрации допанта степень гидратации снижается, что обусловлено присутствием в структуре фторзамещенных сложных оксидов полиэдров $[\text{MO}_3\text{F}]$, не способных к трансформации в октаэдры при гидратации, а также уменьшением свободного объема элементарной ячейки при введении хлорид-ионов в кислородную подрешетку.

4. Введение в анионную подрешетку фторид-ионов приводит к усилению водородных связей OH^- -групп и к увеличению доли подвижных протонов в структуре гидратированных сложных оксидов.

Глава V ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФАЗ

5.1 Электрические свойства фторзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

5.1.1 Температурные зависимости общей электропроводности

Как было продемонстрировано ранее, фторзамещенные твердые растворы $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ способны к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы, что позволяет предполагать возможность реализации в них протонного транспорта. Вследствие этого исследования электрических свойств данных соединений проводились в атмосферах с контролируемой влажностью.

Типичные годографы импеданса приведены на рисунке 5.1 на примере образца состава $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.10}$ в атмосферах различной влажности при 500°C . Спектр представлен двумя полуокружностями, первая из которых отвечает объемной составляющей проводимости, о чем свидетельствуют малые значения емкости $C_{об} \sim 10^{-11}\text{Ф}$, а вторая (небольшая) – проводимости границ зерен ($C_{гз} \sim 10^{-9}\text{Ф}$). Для расчетов электропроводности использовали значение сопротивления образца, полученное путем экстраполяции первой полуокружности на ось абсцисс.

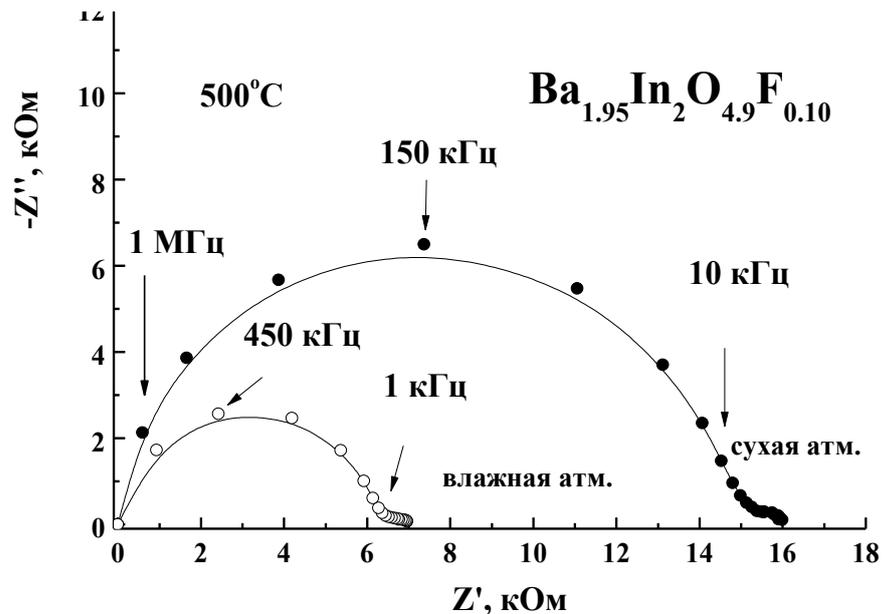


Рисунок 5.1 – Годографы импеданса для образца состава $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.10}$ в сухой и влажной атмосферах

Необходимо отметить, вид годографов для фторзамещенных образцов аналогичен виду годографов для недопированного индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (рисунок 5.2). Введение фторид-ионов не приводит к изменению вклада сопротивления границ зерен в общее сопротивление образца; для фторзамещенных образцов наблюдается только сдвиг полуокружности в сторону меньших значений сопротивления, что говорит о повышении значений проводимости.

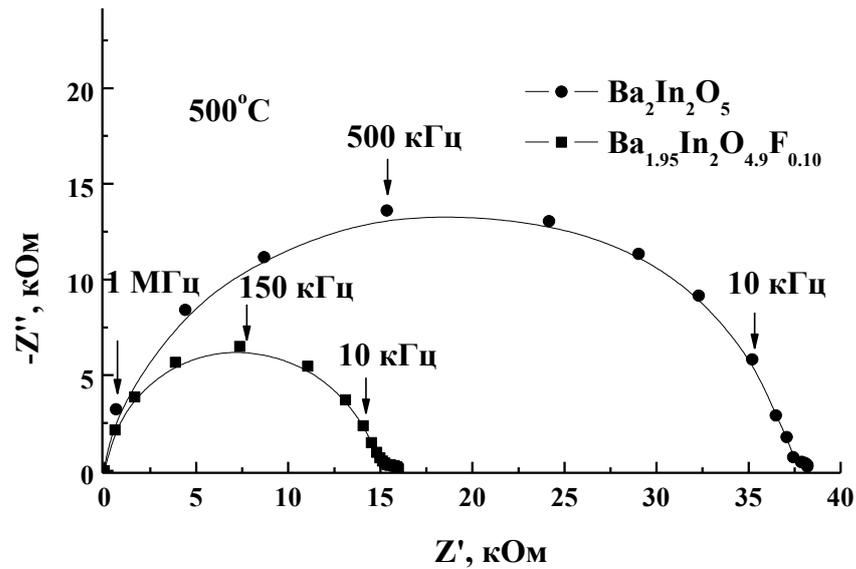


Рисунок 5.2 – Годографы импеданса для образцов состава $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.1}$ в сухой атмосфере при температуре 500°C

На рисунке 5.3 представлены зависимости общей электропроводности твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ от температуры, полученные в атмосферах различной влажности. При температуре $\sim 910^\circ\text{C}$ происходит резкое увеличение электропроводности, обусловленное фазовым переходом «порядок-беспорядок», характерным для структуры браунмиллерита. При данной температуре происходит изменение симметрии структуры с ромбической на тетрагональную, в которой вакансии кислорода частично разупорядочены [104]. Происходящее разупорядочение вакансий обуславливает рост электропроводности образцов в высоких температурах.

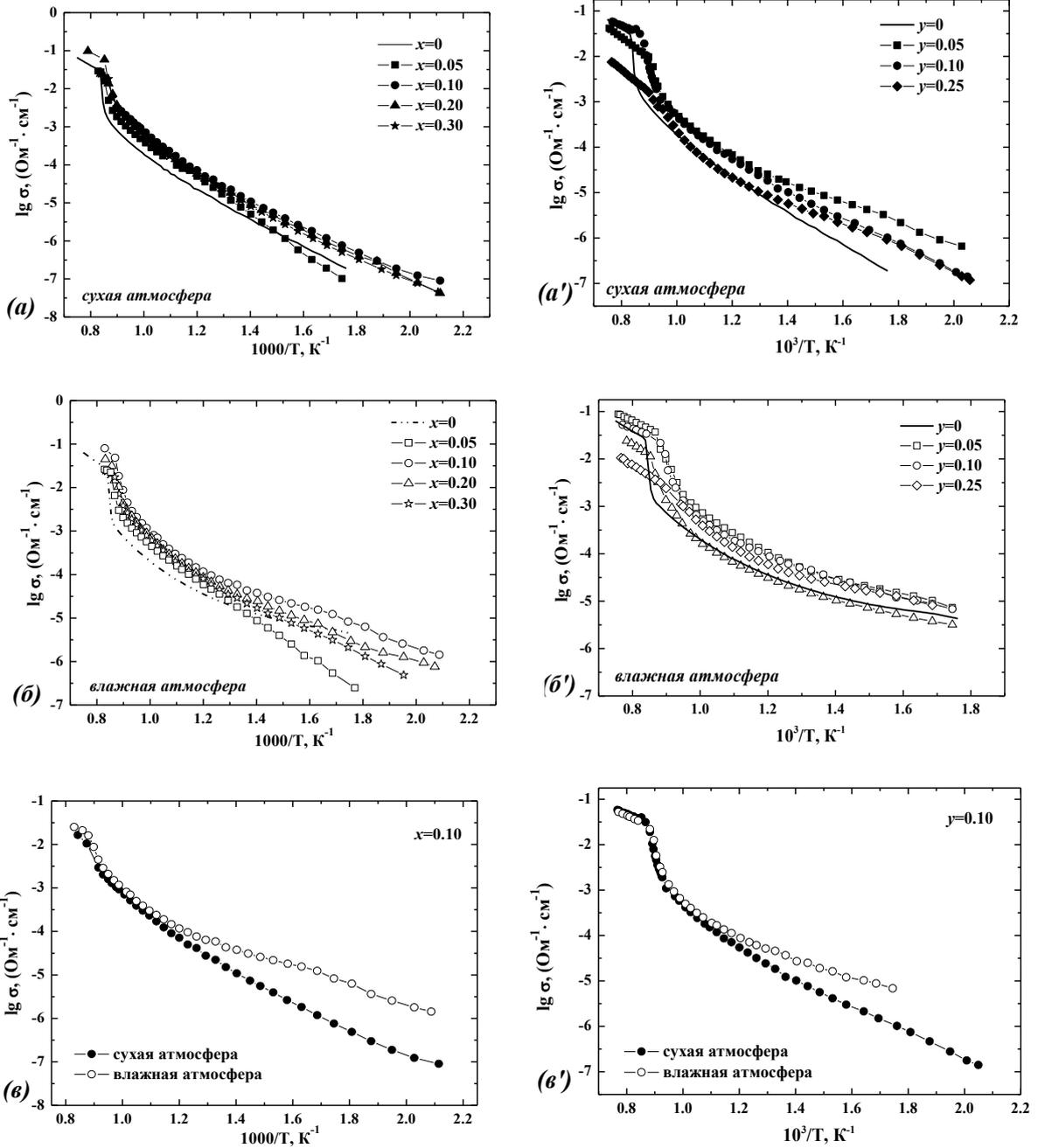


Рисунок 5.3 – Зависимости общей электропроводности твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ от температуры в сухой (а и а') и влажной атмосферах (б и б'), а также образцов $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.10}$ (е) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.10}$ (е') (закрытые знаки – сухая атмосфера, открытые знаки – влажная)

Анализ полученных температурных зависимостей электропроводности показывает, что для всех фторзамещенных образцов сохраняется фазовый переход «порядок-беспорядок», при этом допирование приводит к смещению температуры фазового перехода в область более низких значений (до ~ 830 °С при $x, y = 0.1$). Для образца состава с $y = 0.25$ фазовый переход становится размытым. Дополнительным доказательством сохранения фазового перехода для допированных образцов служат результаты дифференциальной сканирующей калориметрии: на ДСК кривых регистрируется эндо-эффект (рисунок 5.4). Для недопированного индата бария температура эффекта соответствует 910 °С, а для фторзамещенного образца $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.10}$ она смещается к 830 °С. Это позволяет говорить о хорошей корреляции результатов ДСК и электрических измерений, а также результатов высокотемпературных рентгеновских исследований (раздел 3.1.1).

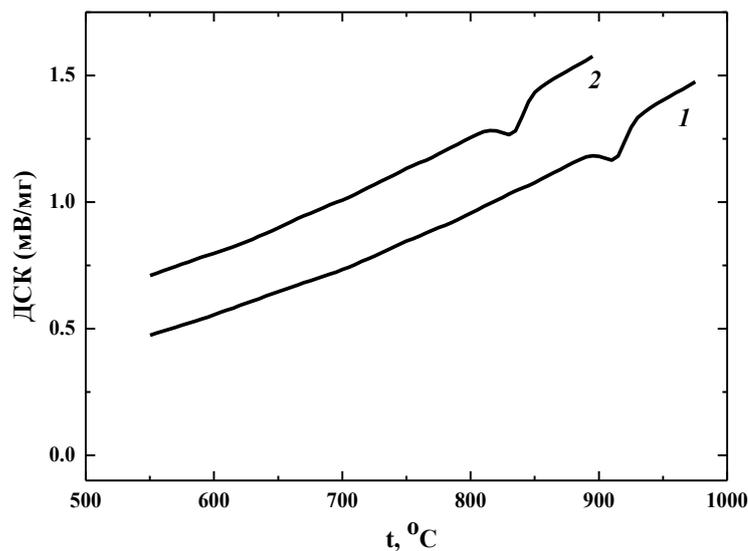


Рисунок 5.4 – Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии для образцов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (1) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.10}$ (2)

Влияние влажности на величину общей электропроводности регистрируется при температурах ниже 600 °С. При температуре ~ 300 °С различие величин электропроводностей в сухой и влажной атмосферах составляет ~ 1 порядок величины. Чувствительность электропроводности к присутствию паров воды в газовой фазе свидетельствует о появлении протонного вклада проводимости.

Зависимости величин общей электропроводности от концентрации допанта для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ представлены на рисунке 5.5.

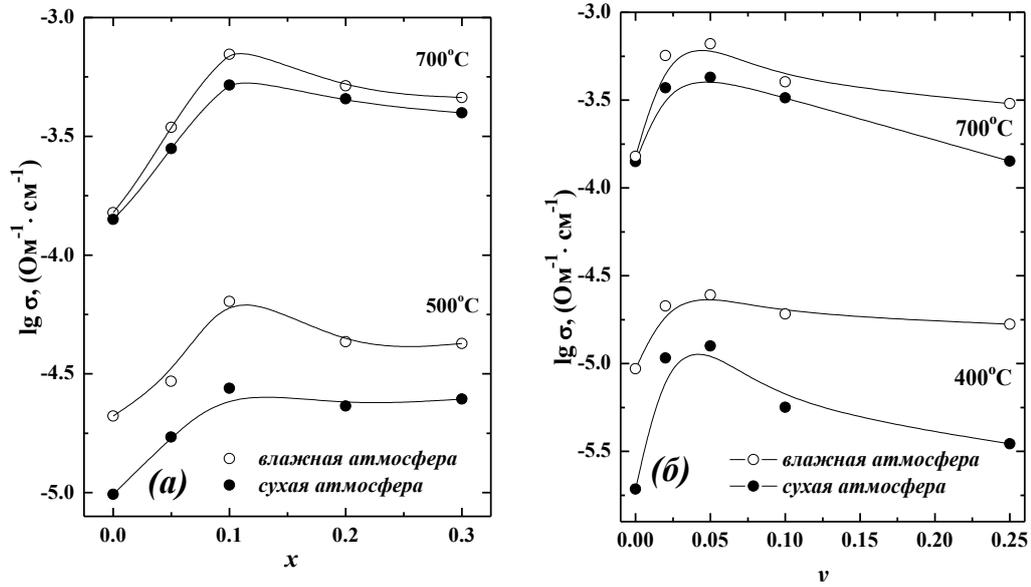


Рисунок 5.5 – Зависимости общей электропроводности от концентрации допанта для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (а) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ (б) в сухой и влажной атмосферах

Независимо от механизма образования твердого раствора, введение небольших концентраций фтора приводит к росту электропроводности, максимальные значения которой наблюдаются для образцов с $x = 0.10$ и $y = 0.05$ как в сухой, так и во влажной атмосфере. Дальнейший рост концентрации допанта приводит к некоторому уменьшению электропроводности. Поскольку для корректного анализа концентрационных зависимостей необходимо знать вклады парциальных электропроводностей (ионной и электронной), их обсуждение будет представлено далее.

5.1.2 Числа переноса и парциальные проводимости

Измерение значений общей электропроводности при варьировании *парциального давления кислорода* осуществляли в диапазоне значений $p_{O_2} = 0.21 - 10^{-20}$ атм в интервале температур 500 – 1000 °С в атмосферах различной влажности.

В качестве примера на рисунке 5.6 представлены изотермы проводимости для составов из области гомогенности твердого раствора $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ с малыми ($x = 0.05$) и большими ($x = 0.20$) концентрациями фтора, а также для состава из области гомогенности $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$ с $y=0.10$. Независимо от концентрации допанта, для всех исследуемых образцов сохраняются тенденции, характерные для недопированного $Ba_2In_2O_5$ [91]. Так, в *сухой атмосфере* при температуре ниже 700 °С в области парциальных давлений кислорода $p_{O_2} > 10^{-4}$ атм кривые имеют положительный наклон, характеризующий вклад электронной проводимости *p*-типа. Процесс образования дырочных носителей при $p_{O_2} > 10^{-4}$ атм для структурно-разупорядоченных соединений обычно описывают следующим уравнением:



В области парциальных давлений кислорода $p_{O_2} < 10^{-4}$ атм наблюдается плато p_{O_2} -независимости, которое является проявлением доминирующей ионной проводимости. При температуре выше 750 °С проводимость не зависит от парциального давления кислорода во всем исследуемом интервале, что свидетельствует о доминирующем кислород-ионном типе проводимости в широком интервале p_{O_2} .

Во *влажной атмосфере* наиболее значимое увеличение проводимости наблюдается в области плато, что объясняется появлением нового типа носителей заряда – протонов, и может быть описано уравнением (1.2).

В области высоких p_{O_2} в результате диссоциативного поглощения паров воды в структуру сложного оксида (уравнение 5.2) концентрация дырок h^{\bullet} снижается, одновременно с этим возрастает концентрация протонов, обладающих меньшей подвижностью. Это обуславливает менее значимые эффекты увеличения общей электропроводности во влажной атмосфере относительно сухой.



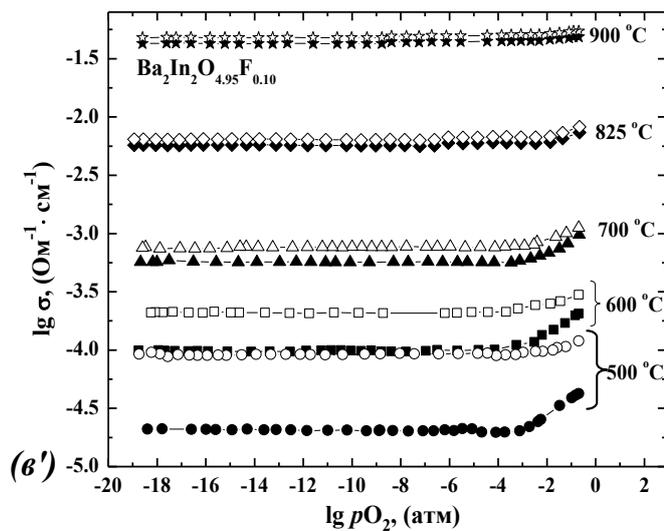
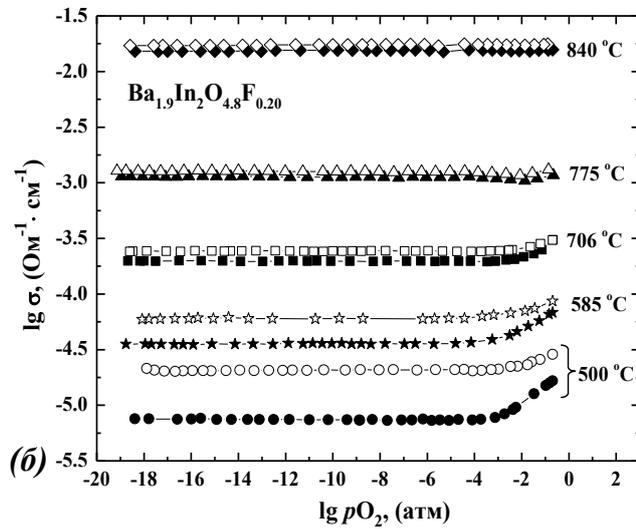
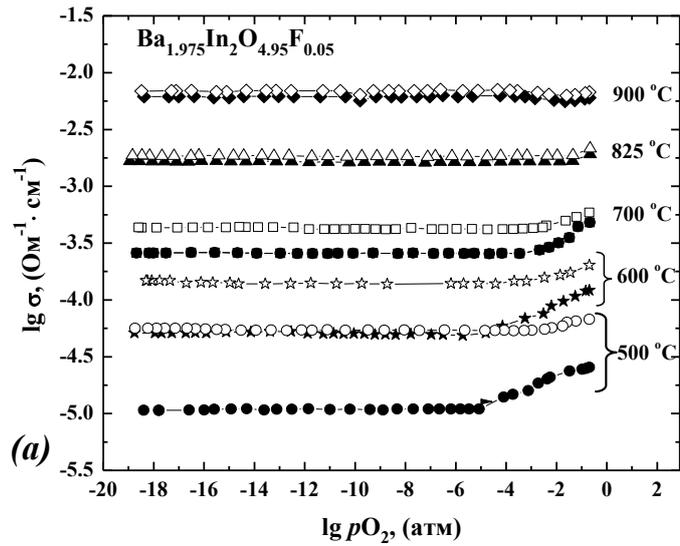


Рисунок 5.6 – Зависимости величин общей электропроводности от парциального давления кислорода для образцов $\text{Ba}_{1.975}\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.05}$ (a) $\text{Ba}_{1.9}\text{In}_2\text{O}_{4.8}\text{F}_{0.20}$ (б) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.10}$ (б') в атмосфере сухого (закрытые знаки) и влажного (открытые знаки) воздуха

Основываясь на том, что область независимости электропроводности от pO_2 отражает ионный характер проводимости, для расчета парциальных вкладов проводимостей в широком интервале pO_2 общая проводимость аппроксимировалась уравнением ($T = \text{const}$):

$$\sigma_{\text{общ}} = \sigma_{\text{эл}} + \sigma_{\text{ион}} = K \cdot pO_2^{1/4} + \sigma_{\text{ион}}, \quad (5.3)$$

где ионная проводимость $\sigma_{\text{ион}}$ от pO_2 не зависит, а электронная проводимость p -типа описывается функцией $KpO_2^{1/4}$.

Зная парциальные вклады проводимостей, числа переноса носителей заряда могут быть рассчитаны по формуле:

$$t_{\text{ион}} = \frac{\sigma_{\text{ион}}}{\sigma_{\text{общ}}} \quad (5.4)$$

Зависимости рассчитанных **ионных чисел переноса** от парциального давления кислорода в сухой и влажной атмосферах представлены на рисунках 5.7 и 5.8 для составов из области гомогенности твердого раствора $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ с малыми ($x = 0.05$) и большими ($x = 0.20$) концентрациями фтора. На рисунке 5.9 представлены аналогичные зависимости для состава из области гомогенности $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$ с $y = 0.10$. Как видно, в *сухой атмосфере* с ростом температуры происходит увеличение ионных чисел переноса во всем исследуемом интервале pO_2 и расширение электролитической области. На воздухе (в окислительной атмосфере) характер проводимости является смешанным (ионно-электронным). Необходимо отметить, что такой характер зависимостей чисел переноса от парциального давления кислорода является типичным для фаз с упорядоченным расположением вакансий кислорода. То есть, введение фтора не оказывает значимого влияния на общие тенденции изменения ионных чисел переноса с температурой. Во *влажной атмосфере* ионные числа переноса уменьшаются с ростом температуры ($500 - 700^\circ\text{C}$) (рисунки 5.7б и 5.8б) вследствие уменьшения концентрации протонов. Значения чисел переноса, полученные во влажной атмосфере, выше значений чисел переноса, полученных в сухой атмосфере, во всем исследованном интервале парциальных давлений кислорода как результат появления во влажной атмосфере протонного переноса (рисунки 5.7в и 5.8в).

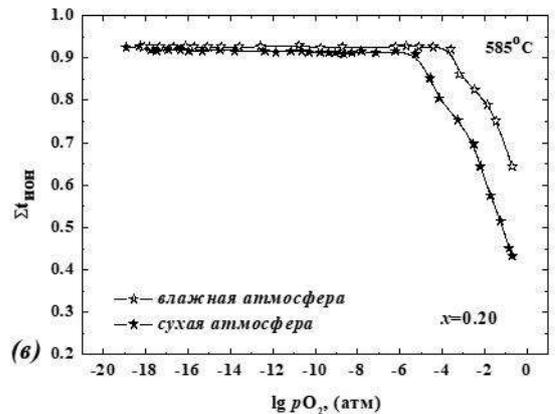
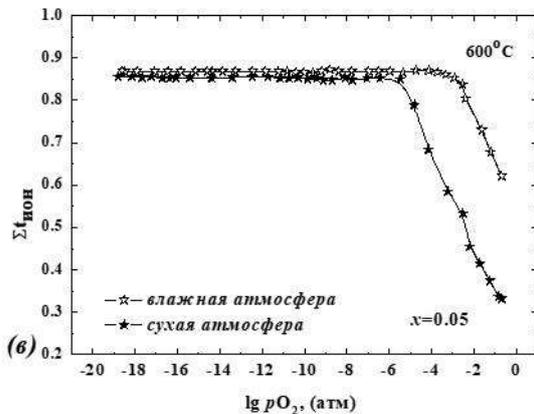
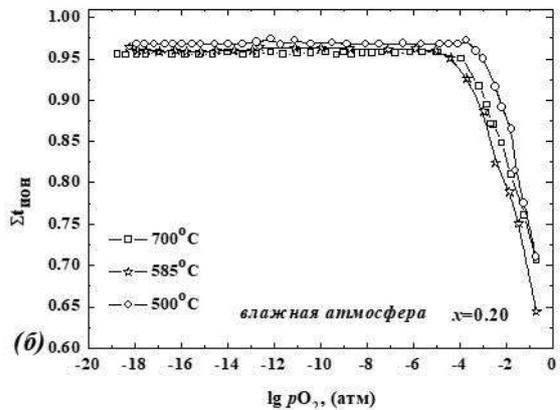
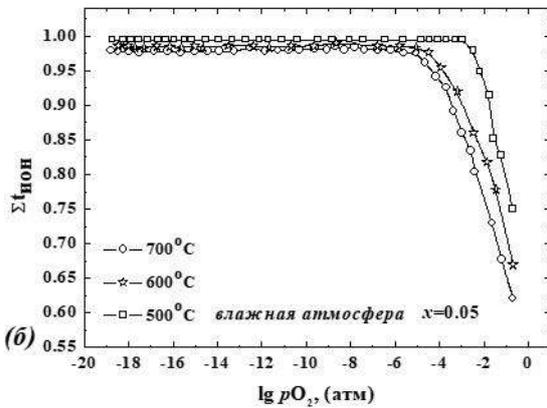
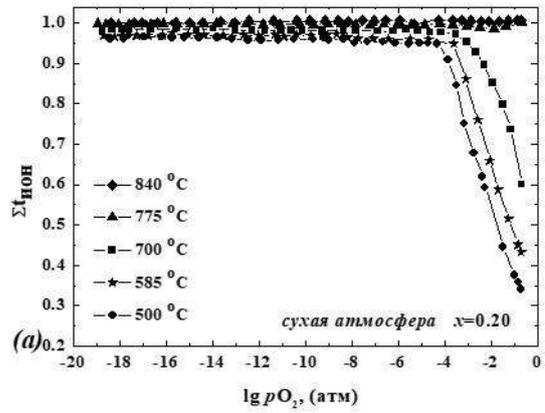
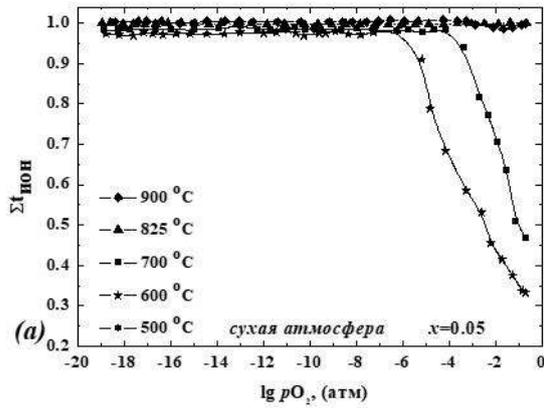


Рисунок 5.7 – Зависимость ионных чисел переноса от pO_2 в сухой (а) и влажной (б) атмосферах, а также в сухой и влажной атмосферах при $600\text{ }^\circ\text{C}$ (в) для образца состава $Ba_{1.975}In_2O_{4.95}F_{0.05}$

Рисунок 5.8 – Зависимость ионных чисел переноса от pO_2 в сухой (а) и влажной (б) атмосферах, а также в сухой и влажной атмосферах при $585\text{ }^\circ\text{C}$ (в) для образца состава $Ba_{1.9}In_2O_{4.8}F_{0.20}$

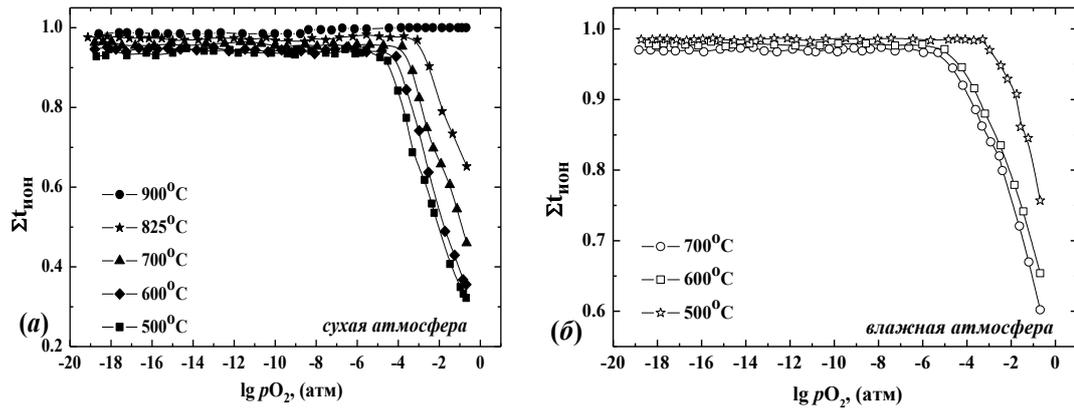


Рисунок 5.9 – Зависимость ионных чисел переноса от pO_2 в сухой (а) и влажной (б) атмосферах для образца состава $Ba_2In_2O_{4.95}F_{0.10}$

Зависимости ионных чисел переноса от температуры, полученные для *сухой атмосферы*, представлены на рисунке 5.10а для составов из области гомогенности твердого раствора $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$. Числа переноса возрастают как с ростом температуры, так и с увеличением концентрации допанта. При температурах выше 750 – 800 °С все составы демонстрируют 100% ионный перенос. Температурные зависимости ионных чисел переноса, полученные для *влажной атмосферы*, представлены на рисунке 5.10б. Сопоставление значений ионных чисел переноса, полученных в сухой и влажной атмосферах, приведено на рисунке 5.11 для образцов $Ba_{1.975}In_2O_{4.95}F_{0.05}$ ($x = 0.05$) и $Ba_2In_2O_{4.95}F_{0.10}$ ($y = 0.10$). В интервале температур 500 – 700 °С числа переноса во влажной атмосфере выше, чем в сухой атмосфере вследствие появления протонного вклада. Однако с ростом температуры они уменьшаются из-за снижения концентрации протонов. При температурах выше 700 °С, в условиях отсутствия протонов в структуре исследуемых соединений, значения ионных числа переноса, полученные во влажной и сухой атмосферах, совпадают.

Для проверки адекватности проведенных расчетов были осуществлены измерения чисел переноса методом ЭДС концентрационной ячейки. На рисунке 5.11а представлены также экспериментальные зависимости для образца состава с $x = 0.05$. С учетом погрешности метода ЭДС, составляющей 10 – 15%, между полученными кривыми наблюдается хорошая корреляция, что подтверждает адекватность значений чисел переноса, полученных из зависимостей $\sigma = f(pO_2)$.

Очевидно, что ионная составляющая проводимости в сухой атмосфере может быть обусловлена вкладом ионов кислорода и ионов фтора. Для определения чисел переноса фтора использовался метод поляризационных измерений.

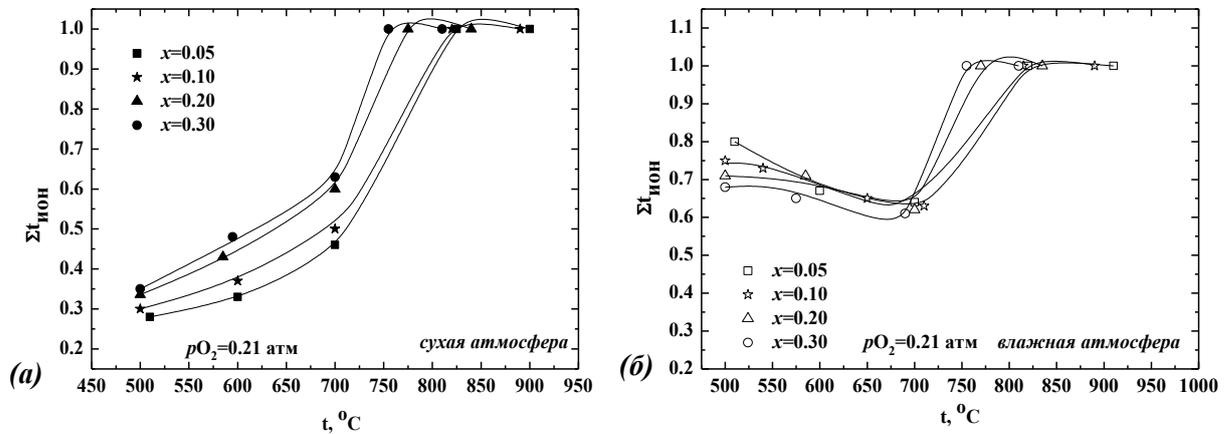


Рисунок 5.10 – Зависимости ионных чисел переноса от температуры для образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ в сухой (а) и влажной (б) атмосферах

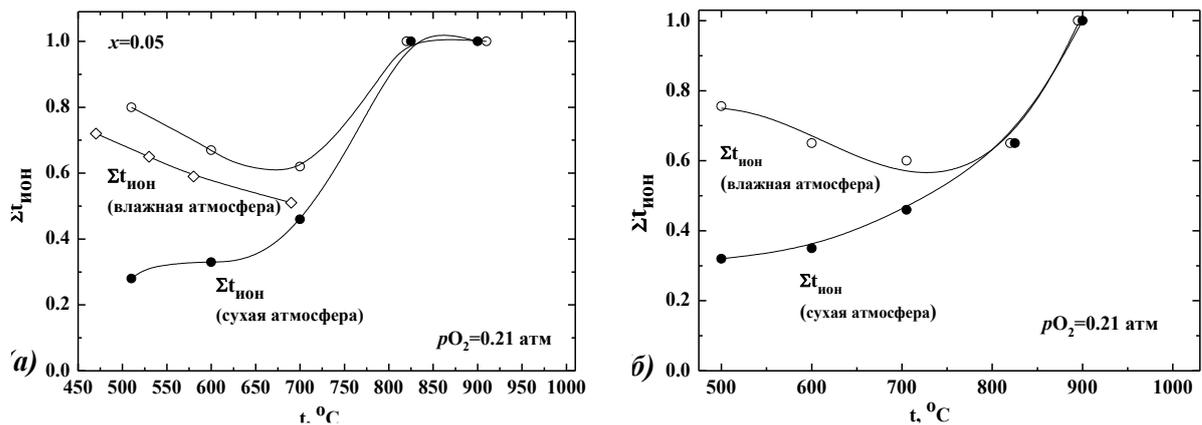


Рисунок 5.11 – Зависимости суммарных ионных чисел переноса от температуры в сухой (закрытые знаки) и влажной (открытые знаки, \diamond -метод ЭДС) атмосферах для образцов $\text{Ba}_{1.975}\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.05}$ (а) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.10}$ (б)

На рисунке 5.12 представлены результаты поляризационных измерений фторзамещенных образцов на примере составов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ ($0.05 \leq x \leq 0.30$). На графике показана зависимость силы тока от времени в процессе поляризации ячейки $\text{O}_2, \text{Pt} | \text{твердый электролит} | \text{Pt}, \text{O}_2$. В качестве твердого электролита использовались фторсодержащие образцы, для которых Pt-электроды являются обратимыми по ионам кислорода и электронам и необратимыми по ионам F^- [149, 150]. В начальный момент времени значение силы тока i_0 было максимально и определялось движением всех указанных выше носителей заряда. С течением времени ток ионов F^- через ячейку блокировался, и установившийся стационарный ток i_∞ определялся переносом остальных носителей. Числа переноса по ионам F^- рассчитывались по

формуле (2.38). После снятия поляризации образцы восстанавливали исходное значение i_o за ~ 30 мин.

Для проверки адекватности полученных значений чисел переноса F^- , метод поляризационных измерений был также применен для недопированного $Ba_2In_2O_5$. В данном случае Pt-электроды являлись обратимыми для всех типов носителей (ионы O^{2-} , электроны), и падения тока со временем не происходило (рисунок 5.12).

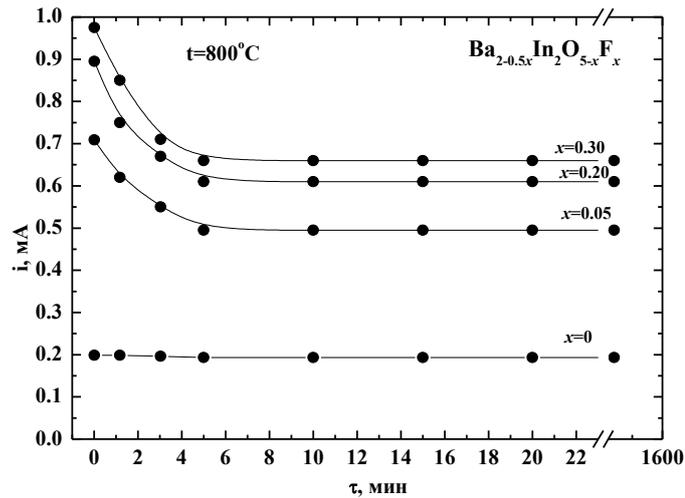


Рисунок 5.12 – Зависимость силы тока от времени при поляризации ячейки $O_2, Pt | Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x | Pt, O_2$

Зависимости чисел переноса ионов F^- от температуры для твердых растворов $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ и $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$ представлены на рисунке 5.13. Числа переноса возрастают при увеличении температуры и концентрации фтора, однако их заметный вклад фиксируется только при температурах выше 700°C .

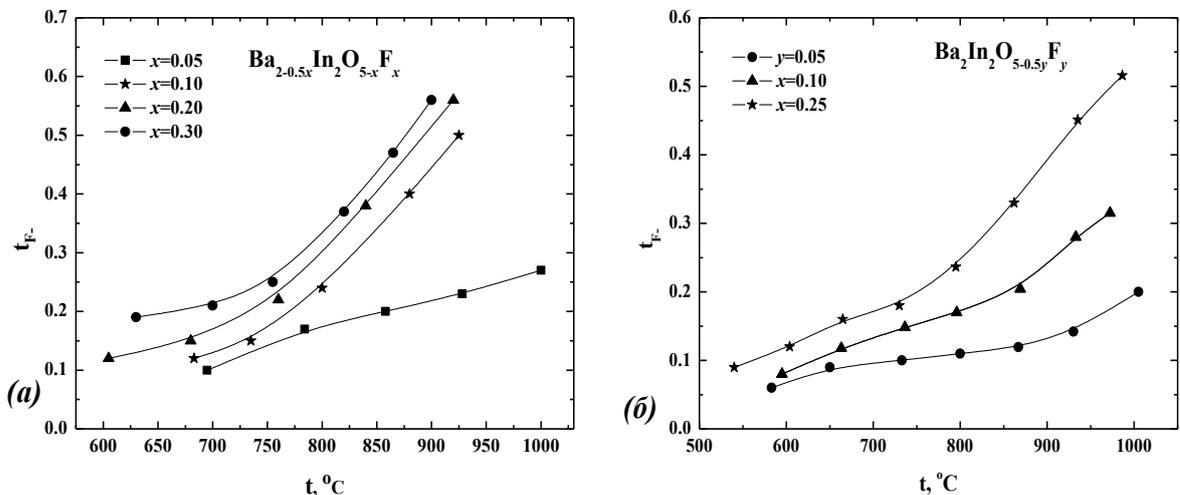


Рисунок 5.13 – Зависимости чисел переноса ионов фтора от температуры для твердых растворов $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ (a) и $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$ (б) (сухая атмосфера)

Зависимость ионных чисел переноса от концентрации допанта в *сухой атмосфере* представлена на рисунке 5.14. Рост содержания фтора приводит к росту ионных чисел переноса. На рисунке 5.15 представлены числа переноса ионов кислорода и фтора при 700 °С. Во всем концентрационном интервале числа переноса ионов кислорода значимо выше чисел переноса фтора, при этом рост суммарных чисел переноса обуславливается преимущественно увеличением чисел переноса фтора.

Зависимость ионных чисел переноса от концентрации допанта во *влажной атмосфере* представлена на рисунке 5.16. Введение фтора приводит к значимому росту значений чисел переноса, однако варьирование концентрации допанта практически не приводит к дальнейшему изменению чисел переноса.

На основе полученных результатов были рассчитаны значения *парциальных проводимостей* и проанализированы закономерности их изменения при варьировании температуры и концентрации допанта. Для сухой атмосферы расчеты парциальных проводимостей осуществляли по следующим формулам:

$$\sigma_{эл} = (1 - \sum t_{ион}) \cdot \sigma_{общ} \quad (5.6)$$

$$\sigma_{F^-} = t_{F^-} \cdot \sigma_{общ} \quad (5.7)$$

$$\sigma_{O^{2-}} = (\sum t_{ион} - t_{F^-}) \cdot \sigma_{общ} \quad (5.8)$$

В качестве примера разделения электропроводности на парциальные вклады в работе приведены результаты для образцов с $x = 0.20$ и $y = 0.10$. Зависимости парциальных электропроводностей в атмосфере сухого воздуха от температуры представлены на рисунке 5.17. В области высоких температур проводимость является ионной, однако ниже 600 °С она становится смешанной ионно-электронной. При этом сопоставление величин кислородно-ионной и электронной проводимостей показывает, что последняя становится преобладающей при температурах ниже 700 °С. Величина фтор-ионной составляющей проводимости значимо меньше величины кислородно-ионной.

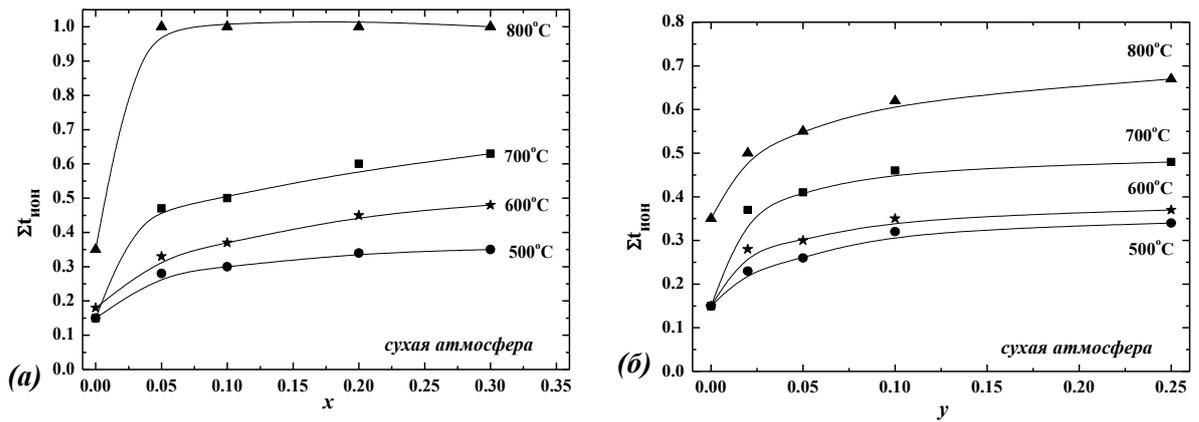


Рисунок 5.14 – Зависимость ионных чисел переноса от концентрации допанта для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (a) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ (б) (сухая атмосфера)

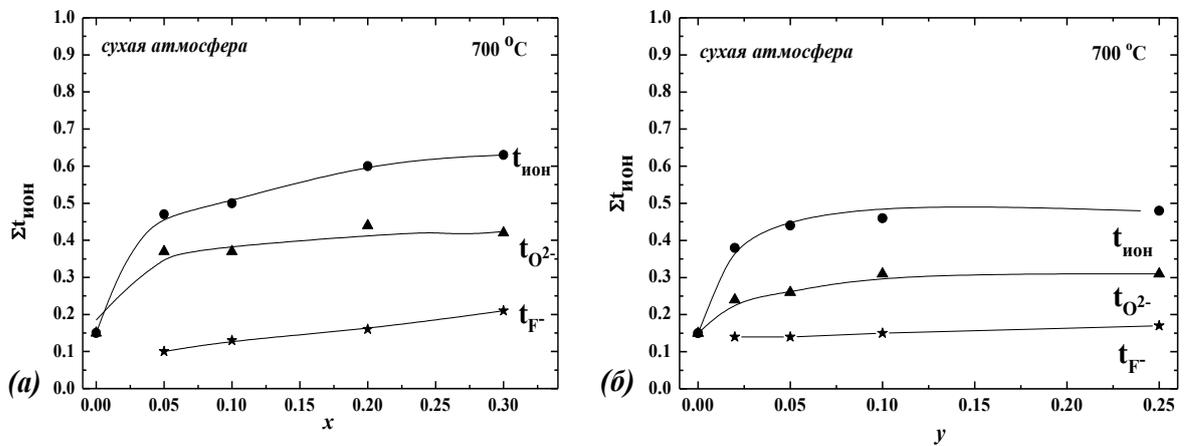


Рисунок 5.15 – Зависимости ионных, кислородно-ионных чисел переноса и чисел переноса фтора от концентрации допанта для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (a) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ (б) (сухая атмосфера)

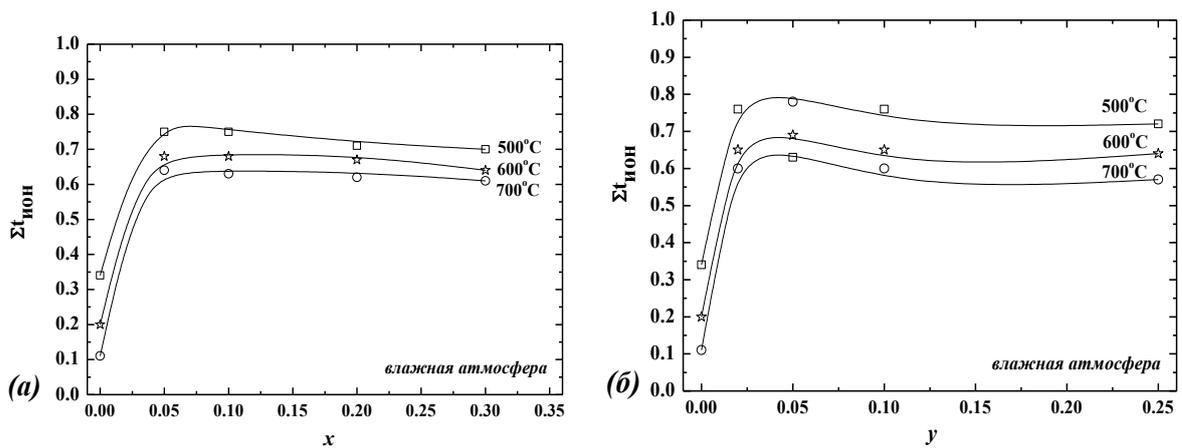


Рисунок 5.16 – Зависимости ионных чисел переноса от концентрации допанта для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (a) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ (б) (влажная атмосфера)

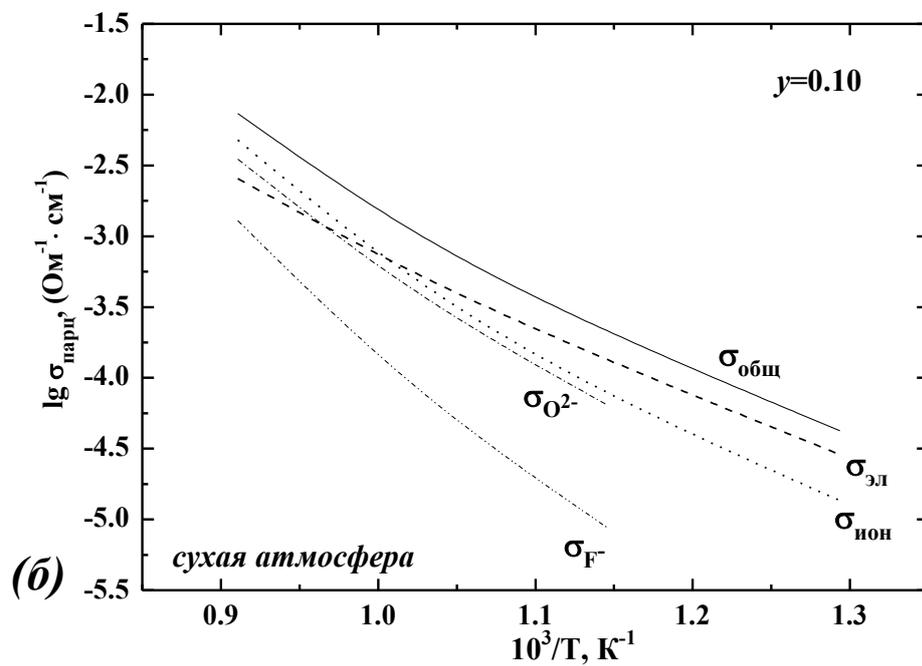
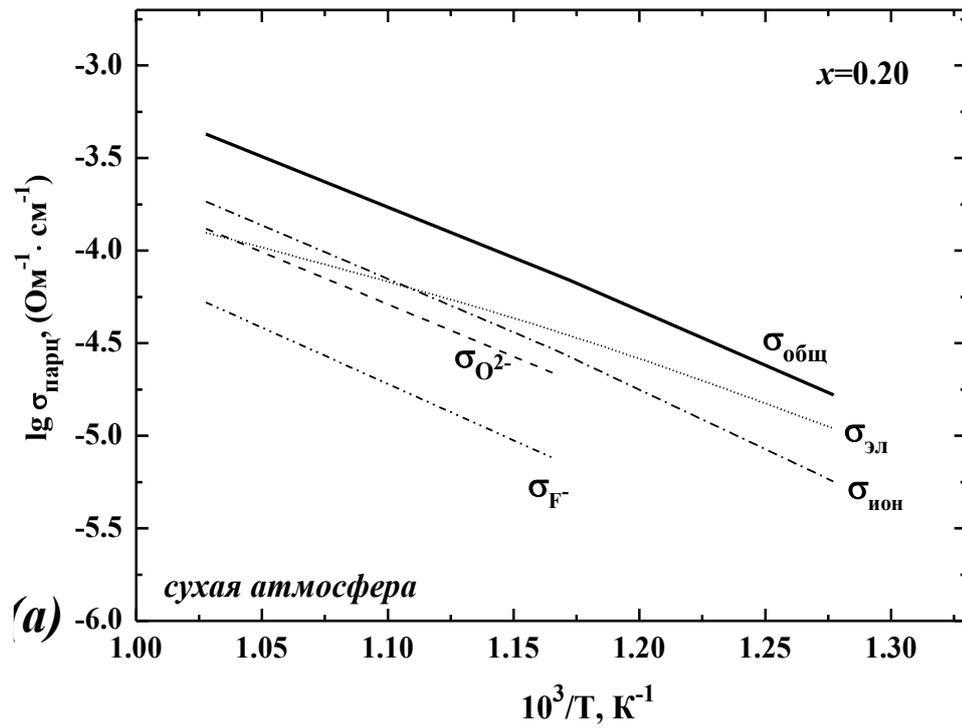


Рисунок 5.17 – Зависимости парциальных электропроводностей от температуры для образцов $\text{Ba}_{1.9}\text{In}_2\text{O}_{4.8}\text{F}_{0.20}$ (a) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.10}$ (б) (сухая атмосфера)

Зависимости парциальных проводимостей от температуры во *влажной* атмосфере для образца с $x = 0.20$ представлены на рисунке 5.18. Значения протонной проводимости, рассчитанные по разности парциальных вкладов ионной проводимости во влажной атмосфере и фтор-ионной в сухой (пунктир на рисунке 5.18), коррелируют со значениями, полученными из чисел переноса методом ЭДС (точки на рис. 5.18). Значения энергии активации кислородно-ионного и протонного переноса, рассчитанные из температурных зависимостей парциальных электропроводностей, составили 0.74 эВ и 0.66 эВ соответственно.

Наибольший интерес представляет анализ концентрационных зависимостей парциальных проводимостей. На рисунке 5.19*а,б* представлены данные для сухой атмосферы, взятые при 700 °С, то есть в условиях, когда фтор-ионный транспорт значителен. Введение малых концентраций фтора ($x \leq 0.10$ и $x \leq 0.02$) приводит к значимому росту как общей, так и парциальных проводимостей. В области больших концентраций фтора значения электропроводности изменяются незначительно ($\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$), либо уменьшаются с ростом концентрации фтора ($\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$).

На рисунке 5.19*в* представлены данные для более низкой температуры (500° С), то есть для условий, когда доля переноса по фторид-ионам пренебрежимо мала, и ионную проводимость определяет перенос ионов кислорода. Как видно, зависимости характеризуются теми же тенденциями, что и при высоких температурах. Малые концентрации допанта приводят к росту как общей, так и ионной проводимости.

Зависимости общей и ионной проводимостей от концентрации допанта во влажной атмосфере при температуре появления протонных носителей представлены на рисунке 5.20. Как и для сухой атмосферы, максимальными значениями как ионной, так и общей проводимостей характеризуются образцы с $x = 0.10$ и $y = 0.05$. При дальнейшем росте концентрации фтора ($x > 0.10$, $y > 0.05$) наблюдается некоторое уменьшение общей электропроводности, обусловленное уменьшением ионной электропроводности.

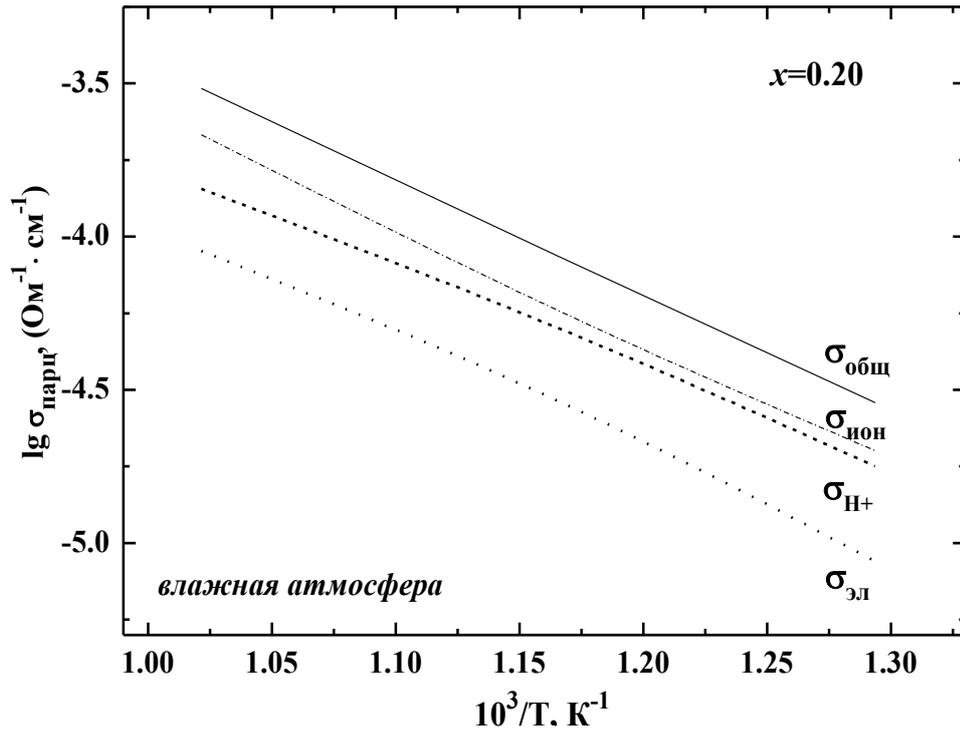


Рисунок 5.18 – Температурные зависимости парциальных проводимостей для образца $\text{Ba}_{1.9}\text{In}_2\text{O}_{4.8}\text{F}_{0.20}$ (влажная атмосфера)

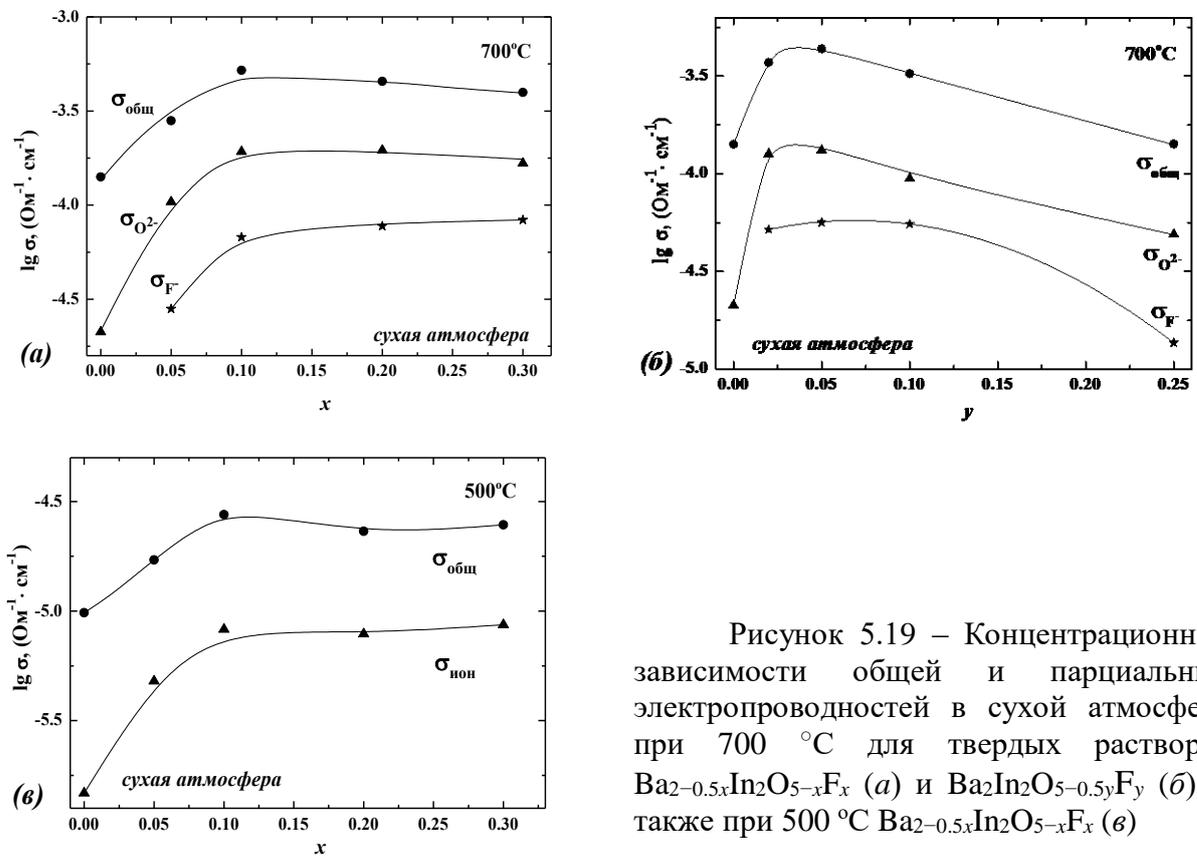


Рисунок 5.19 – Концентрационные зависимости общей и парциальных электропроводностей в сухой атмосфере при 700°C для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (а) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ (б), а также при 500°C $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (в)

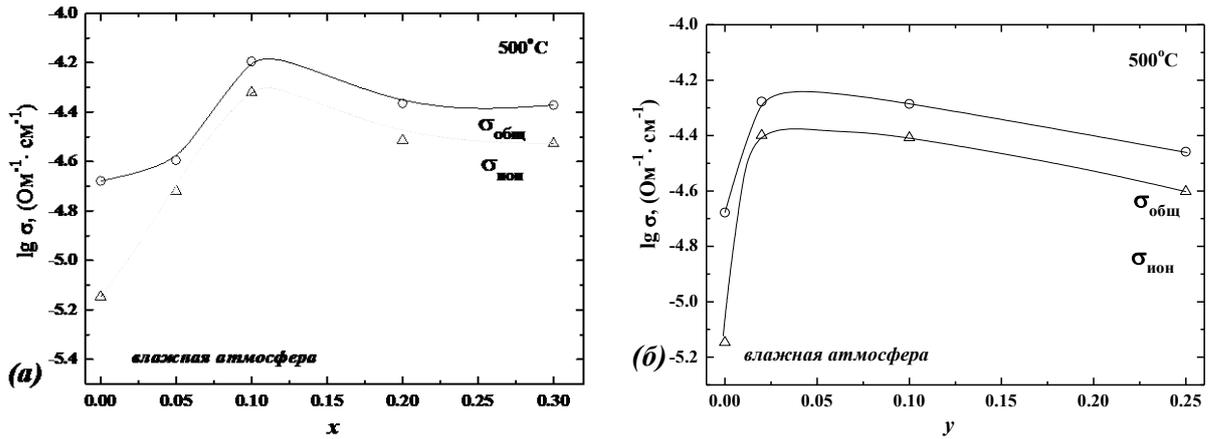


Рисунок 5.20 – Зависимости общей и ионной проводимостей от концентрации допанта для твердых растворов $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ (а) и $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$ (б) во влажной атмосфере при $500^\circ C$

5.1.3 Подвижность вакансий кислорода и протонов

Результаты электрических измерений фторзамещенных твердых растворов на основе $Ba_2In_2O_5$ показывают, что введение малых концентраций фтора в структуру сложных оксидов приводит к увеличению электропроводности. Для выявления факторов, определяющих данную зависимость, необходимо выполнить анализ подвижности кислородной подрешетки. Подвижность вакансий кислорода $\mu_{V_o^{\bullet\bullet}}$ может быть рассчитана из по уравнению:

$$\mu_{V_o^{\bullet\bullet}} = \sigma_{V_o^{\bullet\bullet}} / (Z \cdot e \cdot c_{V_o^{\bullet\bullet}}) \quad (5.9)$$

где $Z \cdot e$ – абсолютная величина заряда; $c_{V_o^{\bullet\bullet}}$ – концентрация вакансий кислорода, ($1/cm^3$). Концентрация вакансий кислорода для $Ba_{2-0.5x}[V_{Ba}]_{0.5x}In_2O_{5-x}F_x[V_o]_1$ неизменна, для $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y[V_o]_{1-0.5y}$ она уменьшается с ростом концентрации допанта и определяется как $(1 - 0.5y)$.

Несмотря на то, что вакансии кислорода, находящиеся в структуре исследуемых фаз, являются собственными структурными дефектами и потому должны рассматриваться как нейтральные V_o^x , неизбежно протекание процессов миграции решеточного кислорода O_o^x на место структурной вакансии согласно уравнению:



при этом образуется двукратно ионизированная вакансия кислорода $V_O^{\bullet\bullet}$, а атом кислорода формально приобретает эффективный отрицательный заряд, соответствующий заряду атома в позиции вакансии кислорода O_V'' [205].

Зависимости подвижности вакансий кислорода от концентрации допанта при 700°C для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (а) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ (б) представлены на рисунке 5.21. Наибольшими значениями подвижности кислорода характеризуются образцы с малыми концентрациями фтора ($x = 0.1$ и $y = 0.05$). То есть, введение небольших концентраций фторид-ионов приводит к значимому увеличению подвижности вакансий кислорода, что обуславливает увеличение значений кислородно-ионной проводимости.

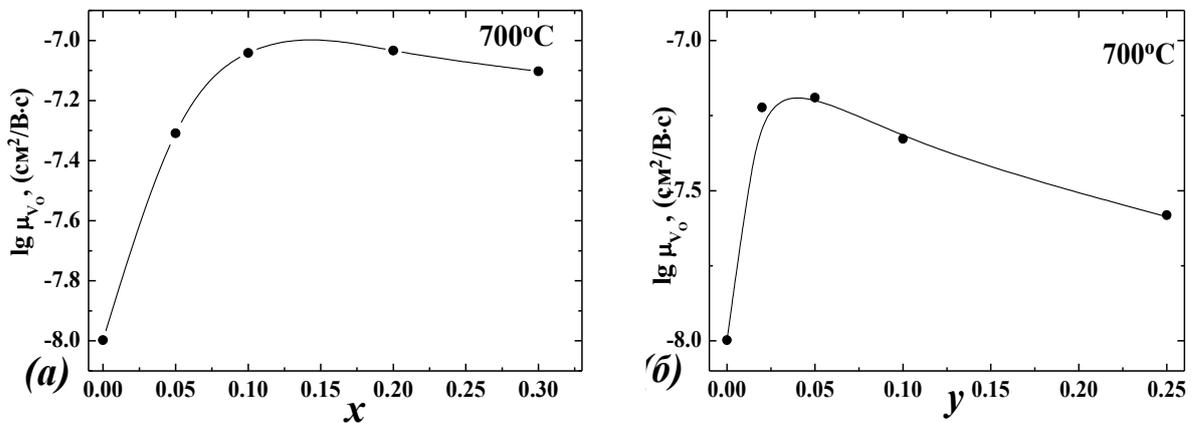


Рисунок 5.21 – Зависимости подвижностей вакансий кислорода от концентрации допанта при 700°C для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (а) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ (б)

Во влажной атмосфере происходит диссоциативное растворение паров воды в матрице сложного оксида согласно квазихимическому уравнению (1.2). Оценить подвижность протонных носителей μ_{H^+} можно исходя из уравнения:

$$\mu_{H^+} = \sigma_{H^+} / Z \cdot e \cdot c_{H^+} \quad (5.11)$$

где $Z \cdot e$ – абсолютная величина эффективного заряда ($Z = 1$), c_{H^+} – концентрация протонных носителей. Концентрация протонов рассчитывается по уравнению:

$$c_{H^+} = \frac{2 \cdot n}{V} \quad (5.12)$$

где n – степень гидратации из данных термогравиметрии, V – объем элементарной ячейки, см^3 .

Зависимости подвижности протонов от концентрации допанта для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (а) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ (б) представлены на рисунке 5.22.

Введение небольших концентраций фтора обуславливает рост подвижности протонов, что хорошо согласуется с данными общей электропроводности во влажной атмосфере. Очевидно, данный факт объясняется ростом подвижности ионов кислорода в присутствии малых концентраций фтора, поскольку динамика кислородной подрешетки определяет подвижность протонов.

Необходимо отметить, что, несмотря на то, что с ростом концентрации допанта снижается степень гидратации и, соответственно, уменьшается концентрация протонов, подвижность последних увеличивается, и электропроводность фторзамещенных составов с малыми концентрациями допанта во влажной атмосфере значимо возрастает по сравнению с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

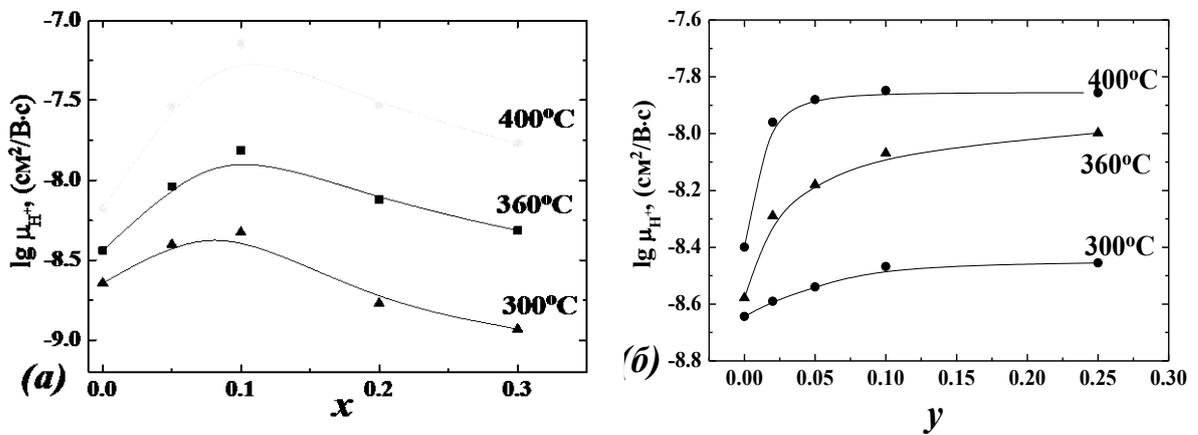


Рисунок 5.22 – Зависимости подвижностей протонов от концентрации допанта для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (а) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ (б)

Результаты выполненных комплексных исследований позволяют сделать вывод о том, что полученные фторзамещенные фазы на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ являются смешанными ионно-электронными проводниками, способными к поглощению воды из газовой фазы и проявлению протонной проводимости. Введение малых концентраций фтора приводит к росту как общей электропроводности, так и ее парциальных вкладов (ионной, протонной), что является общей закономерностью для всех исследованных фаз. Это позволяет сделать вывод о том, что введение небольших добавок фторид-ионов в структуру сложных оксидов обуславливает рост значений электропроводности.

5.2 Электрические свойства фторзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$

5.2.1 Температурные зависимости общей электропроводности

Для фторзамещенных твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ методом электрохимического импеданса проведены исследования общей проводимости в атмосферах различной влажности. На рисунке 5.23 представлена эволюция спектров импеданса с температурой для образца состава $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.10}$, снятых в сухой атмосфере. На врезке рис. 5.23 представлено разложение полуокружности на компоненты, отвечающие объемному ($C_{об} \sim 10^{-11}$ Ф) и зернограничному ($C_{гз} \sim 10^{-9}$ Ф) сопротивлению образца. Для расчетов удельной проводимости использовали значение сопротивления образца, полученное путем экстраполяции высокочастотной полуокружности на ось абсцисс.

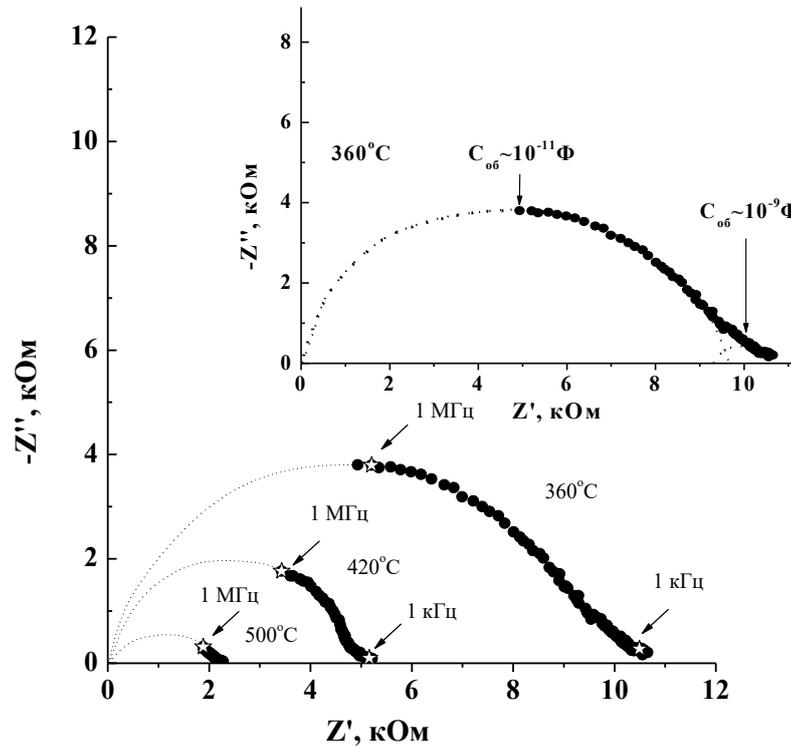


Рисунок 5.23 – Эволюция годографов импеданса для $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.10}$ в сухой атмосфере

Зависимости электропроводности фторзамещенных твердых растворов от температуры приведены на рисунке 5.24. В области высоких температур (600 – 900 °С) значения электропроводностей в сухой и влажной атмосферах совпадают. При температурах ниже 550 °С значения общей проводимости во влажной атмосфере выше чем сухой, что свидетельствует о появлении протонного переноса.

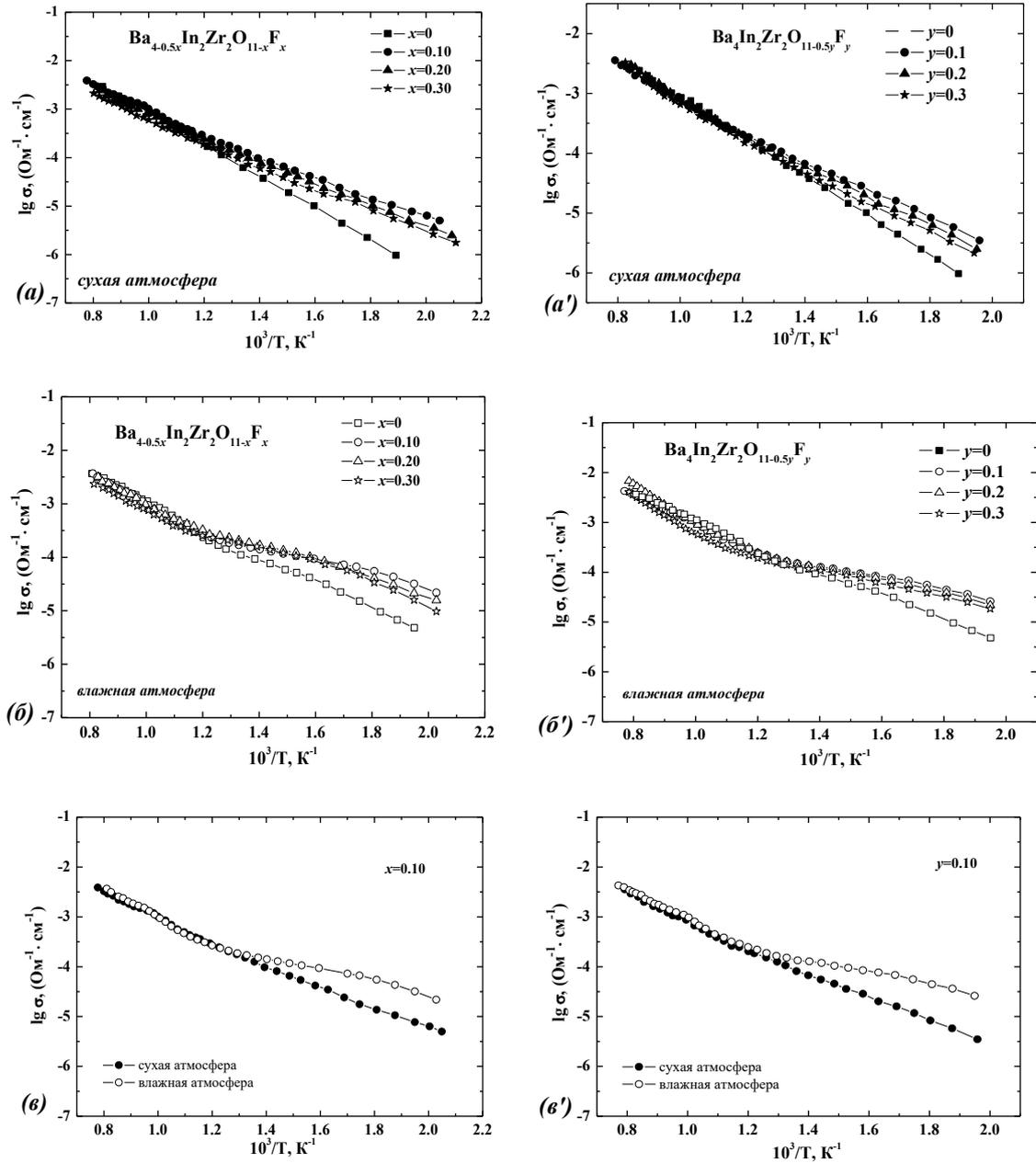


Рисунок 5.24 – Зависимости общей электропроводности от температуры для твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ в сухой (а и а') и влажной атмосферах (б и б'), а также для $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.10}$ (е) и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.10}$ (е') (закрытые знаки – сухая атмосфера, открытые знаки – влажная)

5.2.2 Кислородно-ионная проводимость

Ранее было показано, что недопированный состав $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ характеризуется преимущественно кислородно-ионным типом проводимости в сухой атмосфере [87]. Для подтверждения ионной природы переноса у фторзамещенных образцов были проведены измерения общей электропроводности при варьировании температуры в атмосфере сухого азота. На рисунке 5.25 представлены результаты для образца состава $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.10}$. Как видно, значения электропроводности в атмосфере азота и на воздухе ($p\text{O}_2 = 0.21$ атм) близки, что позволяет говорить о доминировании кислородно-ионного переноса.

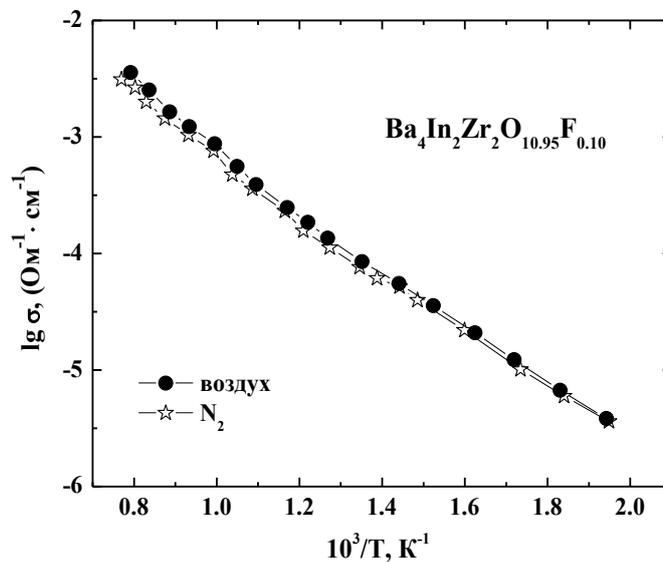


Рисунок 5.25 – Зависимости общей электропроводности от температуры для $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.10}$ в сухом азоте (открытые знаки) и в сухом воздухе (закрытые знаки)

На рисунке 5.26 представлены температурные зависимости чисел переноса ионов F^- для твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$. Как и для фторзамещенных фаз на основе индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, числа переноса возрастают с увеличением температуры и концентрации фтора, при этом их заметный вклад фиксируется только при температурах выше 700°C . Это позволяет говорить о том, что значения электропроводности, полученные в сухой атмосфере при температурах ниже 700°C , соответствуют значениям кислородно-ионной проводимости. Эффективная энергия активации миграции в сухой атмосфере для фторзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ составляет ~ 0.76 эВ, что дает основания говорить о доминирующем кислородно-ионном характере проводимости.

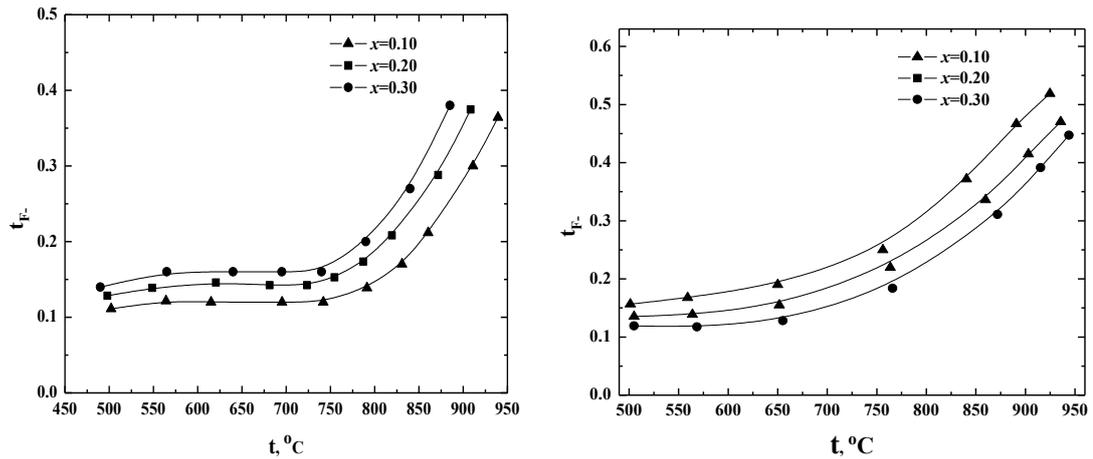


Рисунок 5.26 – Зависимости чисел переноса ионов фтора от температуры для твердых растворов $Ba_{4-0.5x}In_2Zr_{11}O_{5-x}F_x$ (а) и $Ba_4In_2Zr_2O_{11-0.5y}F_y$ (б) (сухая атмосфера)

Концентрационные зависимости кислородно-ионной проводимости для твердых растворов $Ba_{4-0.5x}In_2Zr_{11}O_{5-x}F_x$ и $Ba_4In_2Zr_2O_{11-0.5y}F_y$ представлены на рисунке 5.27. Сравнение выполнено для различных температур. Как видно, введение малых концентраций фтора ($x, y = 0.1$) приводит к значимому росту значений электропроводности (~ 0.5 порядка при 300 °C) для обоих твердых растворов. Дальнейшее увеличение концентрации допанта приводит к некоторому уменьшению значений электропроводности. Можно заключить, что, независимо от механизма допирования, введение малых концентраций фтора в кислородную подрешетку $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ приводит к увеличению электропроводности.

Для понимания механизма влияния анионного допирования на кислородно-ионную проводимость, по уравнению 5.9 были рассчитаны величины подвижности вакансий кислорода при различных температурах (рисунок 5.28). Как видно, максимумы на кривых подвижности совпадают с максимумами, наблюдаемыми на концентрационных зависимостях ионной проводимости (рисунок 5.27). То есть, как и для фторзамещенных фаз на основе браунмиллерита $Ba_2In_2O_5$, так и для фаз на основе перовскита $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ малые концентрации фтора приводят к увеличению подвижности вакансий кислорода и, соответственно, к росту значений кислородно-ионной проводимости.

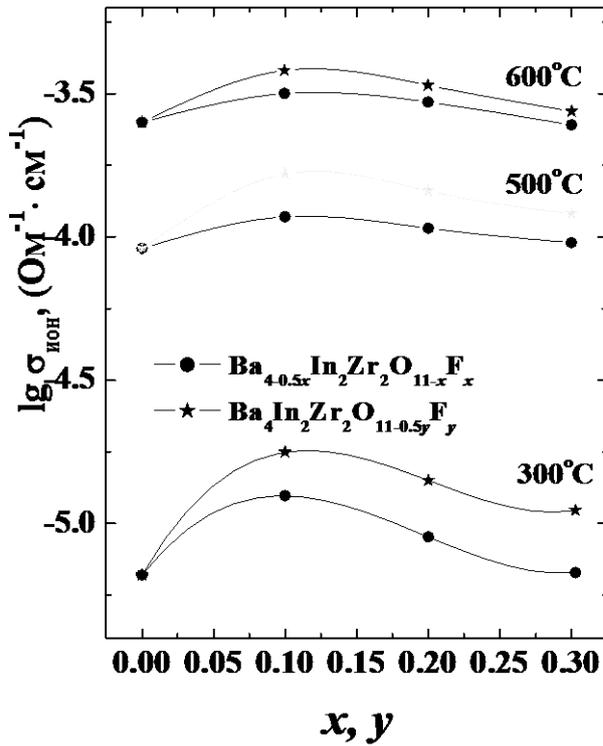


Рисунок 5.27 – Концентрационные зависимости кислородно-ионной проводимости твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$

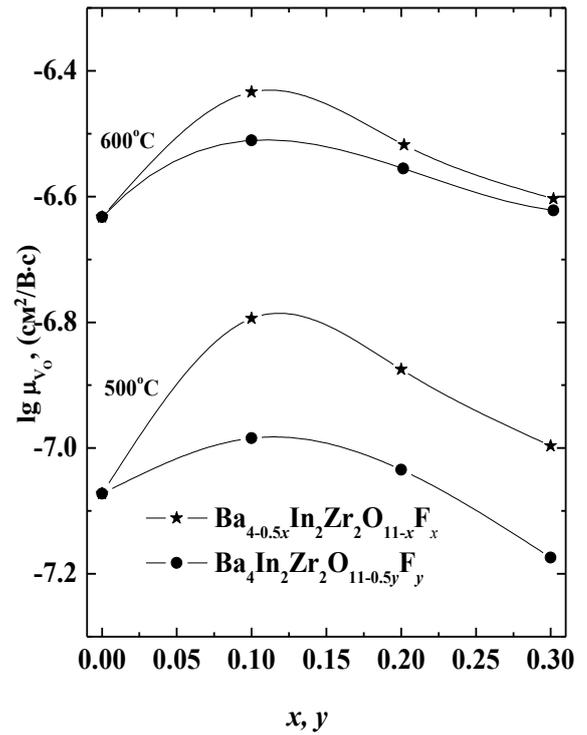


Рисунок 5.26 – Концентрационные зависимости подвижности вакансий кислорода для твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$

5.2.3 Протонная проводимость

На рисунке 5.29 представлены концентрационные зависимости электропроводности для твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ при температуре 300 °С, полученные в сухой и влажной атмосферах. Как видно, независимо от влажности атмосферы, наиболее проводящими являются составы с малой концентрацией допанта ($x = 0.1$ и $y = 0.1$). Во влажной атмосфере наблюдается рост значений электропроводности относительно значений, полученных в сухой атмосфере, что обусловлено появлением протонной составляющей проводимости. При температурах ниже 550 °С энергия активации миграции снижается с ~ 0.76 эВ до ~ 0.42 эВ, что позволяет предполагать переход от доминирующего кислородного переноса к протонному. Следует отметить, что разница в величинах электропроводности в сухой и влажной атмосферах достигает 0.7 порядка при температуре ~ 300 °С.

Для понимания механизма влияния допанта на протонную проводимость в твердых растворах $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_{11}\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$, по уравнению 5.9 была рассчитана подвижность протонов (рисунок 5.30). Значения протонной проводимости рассчитывались по разности значений электропроводности, полученных во влажной и сухой атмосферах.

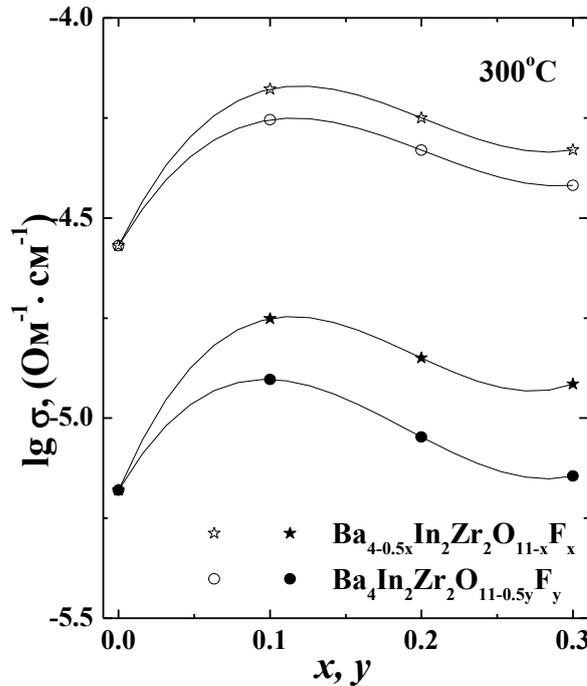


Рисунок 5.29 – Зависимости общей проводимости от концентрации допанта для твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_{11}\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ в сухой (закрытые знаки) и влажной (открытые знаки) атмосферах

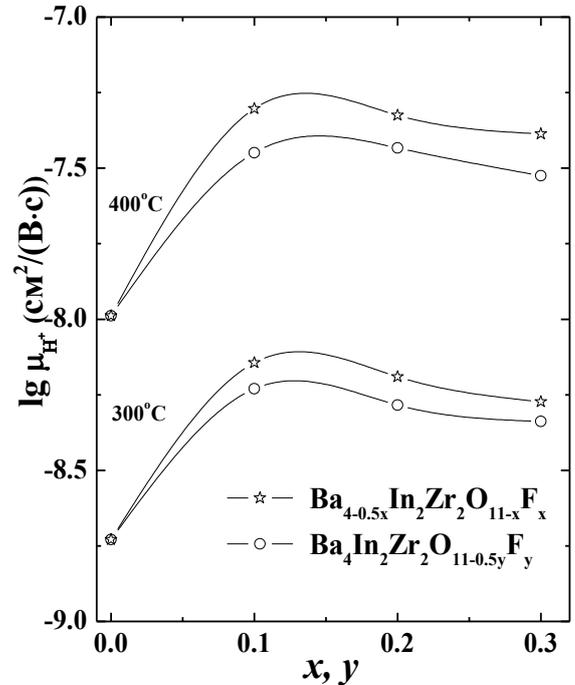


Рисунок 5.30 – Зависимости подвижности протонов от концентрации допанта для твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_{11}\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$

Как видно, введение фтора приводит к увеличению подвижности протонов. Как и на концентрационных зависимостях подвижностей вакансий кислорода, максимум на зависимостях подвижностей протонов фиксируется для образцов с малой концентрацией допанта ($x = 0.1$ и $y = 0.1$). Таким образом, для фаз на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, как и для фторзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, в области малых концентраций допанта наблюдается общая тенденция роста как кислородно-ионной, так и протонной проводимости, обусловленная ростом подвижности вакансий кислорода и протонов.

5.3 Электрические свойства фторзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

5.3.1 Температурные зависимости общей электропроводности

Исследования температурных зависимостей электропроводности для фторзамещенных твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ были выполнены методом электрохимического импеданса в атмосферах различной влажности. Типичные годографы импеданса приведены на рисунке 5.31 на примере образца состава $\text{Ba}_{3.85}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.7}\text{F}_{0.30}$ ($y = 0.3$) в атмосферах различной влажности при 400°C .

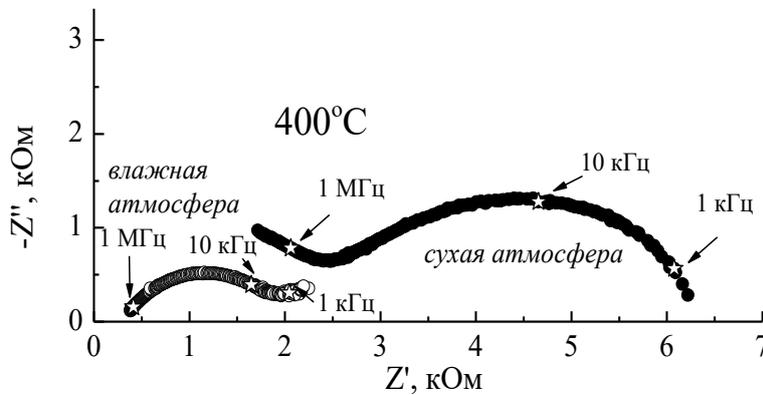


Рисунок 5.31 – Эволюция годографов импеданса для образца состава $\text{Ba}_{3.85}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.7}\text{F}_{0.30}$ в сухой (закрытые знаки) и влажной (открытые знаки) атмосферах при 400°C .

Спектр представлен двумя полуокружностями: первая проявляется частично и исходит из нуля координат, отвечая проводимости объема зерен ($C_{об} \sim 10^{-11}$ Ф), а вторая регистрируется в низкочастотной области и отвечает проводимости границ зерен ($C_{гз} \sim 10^{-9}$ Ф). Для расчетов электропроводности использовали значение сопротивления образца, полученное путем экстраполяции первой полуокружности на ось абсцисс.

На рисунке 5.32 приведены зависимости общей электропроводности от температуры для образцов из областей гомогенности твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$, полученные в атмосферах различной влажности. Как видно, политермы проводимости фторзамещенных образцов имеют вид, аналогичный зависимостям, полученным для недопированного состава

$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, при этом допирование приводит к увеличению значений электропроводности на 0.5 – 0.7 порядка величины.

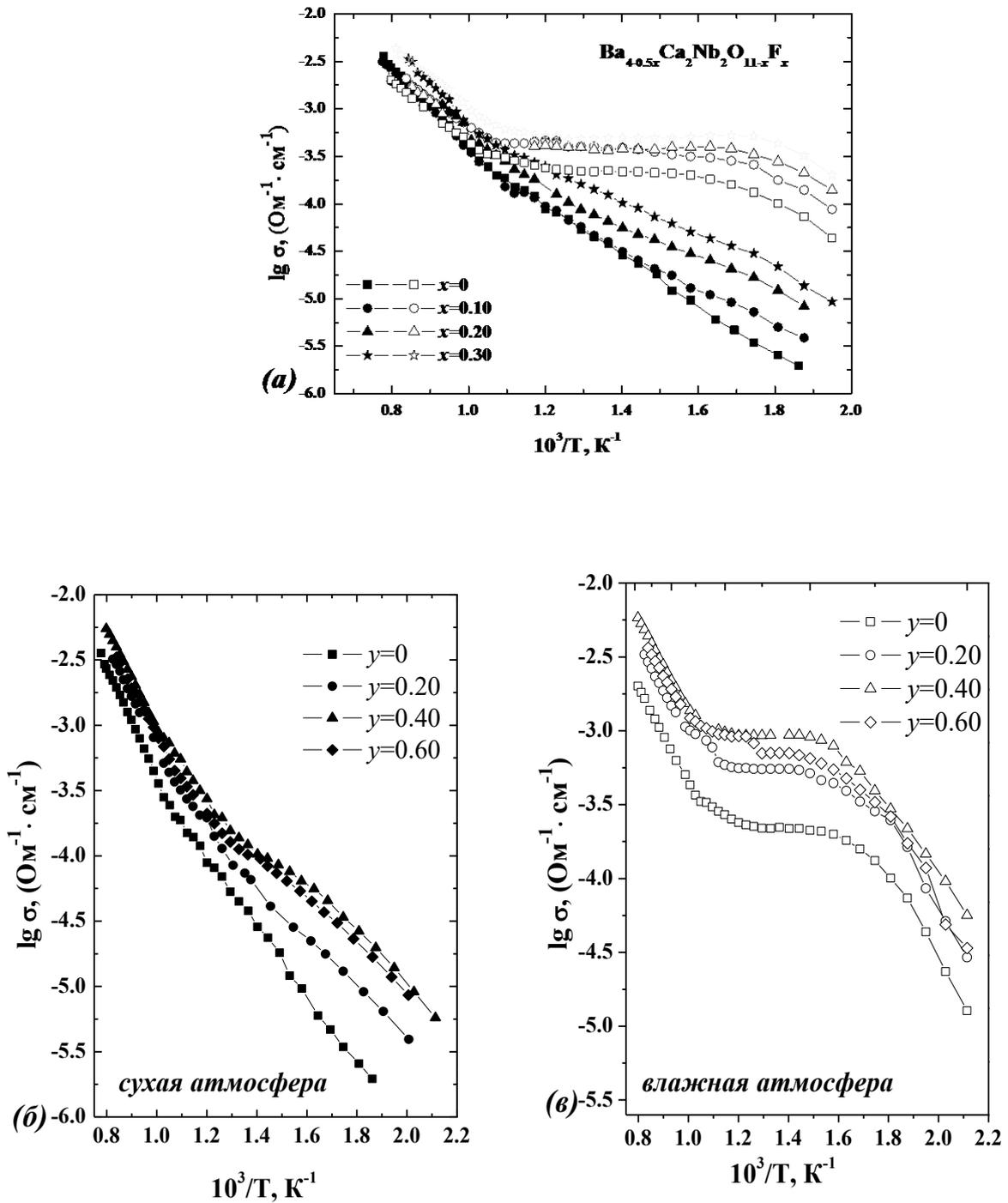


Рисунок 5.32 – Зависимости общей электропроводности от температуры для твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_{11}\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ сухой и влажной атмосферах (а) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ в сухой (б) и влажной атмосферах (в) (закрытые знаки – сухая атмосфера, открытые знаки – влажная)

В области высоких температур (650 – 1000 °С) влажность атмосферы не оказывает значимого влияния на величину электропроводности. При температурах ниже 650 °С наблюдается увеличение значений проводимости во влажной атмосфере относительно значений в сухой атмосфере, обусловленное появлением протонной составляющей проводимости. Наибольший вклад протонного переноса регистрируется в интервале температур 250 – 450 °С. Следует отметить, что разница в величинах электропроводности в сухой и влажной атмосферах достигает 1 порядка при температуре ~300 °С, что предполагает появление доминирующей протонной проводимости и подтверждается значением энергии активации $E_a \sim 0.5$ эВ.

Зависимости электропроводности от концентрации допанта для $Ba_{4-0.5x}Ca_2Nb_2O_{11-x}F_x$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5y}F_y$ представлены на рисунке 5.33. Сопоставление проведено для разных температур и разных атмосфер: для 700 °С и 600 °С в сухой атмосфере, где практически отсутствует протонный транспорт, и для 300 °С во влажной атмосфере, где протонный транспорт доминирует.

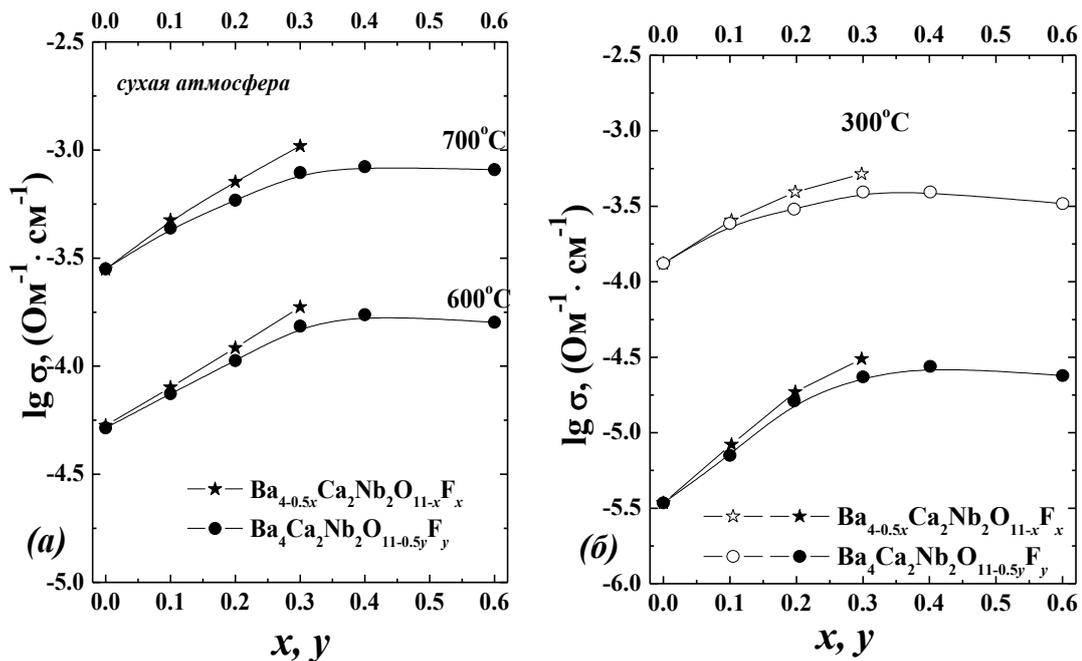


Рисунок 5.33 – Зависимости общей электропроводности от концентрации допанта в сухой атмосфере при 700 °С (а) и в сухой (открытые знаки) и влажной (закрытые знаки) атмосферах при 300 °С (б) для составов их областей гомогенности твердых растворов $Ba_{4-0.5x}Ca_2Nb_2O_{11-x}F_x$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5y}F_y$

Как видно, для твердого раствора $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5y}F_y$, характеризующегося уменьшением вакансий кислорода относительно базового состава $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$, зависимости носят нелинейный характер: проводимость возрастает, достигая

максимальных значений для состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.8}\text{F}_{0.40}$, при дальнейшем введении фтора значения электропроводности практически не изменяются. Для твердого раствора $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$, у которого номинальная концентрация вакансий кислорода постоянна, значения электропроводности линейно возрастают с увеличением концентрации фторид-ионов.

Таким образом, можно обобщить, что, независимо от механизма образования твердого раствора, введение небольших концентраций ионов фтора обуславливает рост электропроводности.

5.3.2 Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода и числа переноса

Измерение значений общей электропроводности при варьировании парциального давления кислорода осуществляли в диапазоне значений $p\text{O}_2 = 0.21 - 10^{-20}$ атм в интервале температур $500 - 1000$ °С в атмосферах различной влажности. На рисунке 5.34 представлены результаты для образца состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.8}\text{F}_{0.4}$ ($y = 0.4$). Как видно, для фторзамещенного образца сохраняются тенденции, характерные для недопированного $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ [88]. Так, в *сухой атмосфере* при температурах выше 600 °С в области значений $p\text{O}_2 > 10^{-4}$ атм кривые имеют положительный наклон, характеризующий вклад электронной проводимости p -типа. В области $p\text{O}_2 < 10^{-4}$ атм электропроводность не зависит от парциального давления кислорода, что свидетельствует о доминировании ионной составляющей проводимости. При температурах ниже 600 °С проводимость не зависит от парциального давления кислорода во всем исследуемом интервале, что свидетельствует о доминирующем ионном типе проводимости в широком интервале $p\text{O}_2$.

Во *влажной атмосфере* (при $T \leq 600$ °С) электропроводность не зависит от парциального давления кислорода во всем исследуемом интервале $p\text{O}_2$, при этом значения проводимости, полученные в атмосфере влажного воздуха, выше, чем в атмосфере сухого, что подтверждает появление протонного переноса.

Для установления вклада в ионную проводимость переноса по фторид-ионам были получены температурные зависимости чисел переноса ионов F^- (рисунок 5.35). Как и для фторзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, для фаз на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ числа переноса возрастают с увеличением температуры и

концентрации фтора, при этом их заметный вклад фиксируется только при температурах выше 700 °С.

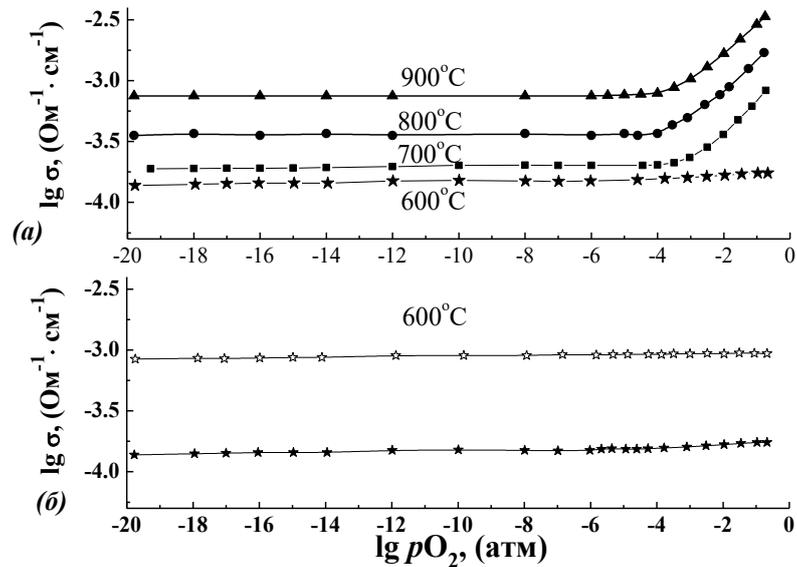


Рисунок 5.34 – Зависимости общей электропроводности от парциального давления кислорода для образца состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.8}\text{F}_{0.4}$ в сухой атмосфере при различных температурах (а) и в сухой (закрытые знаки) и влажной атмосферах (открытые знаки) при температуре 600 °С (б)

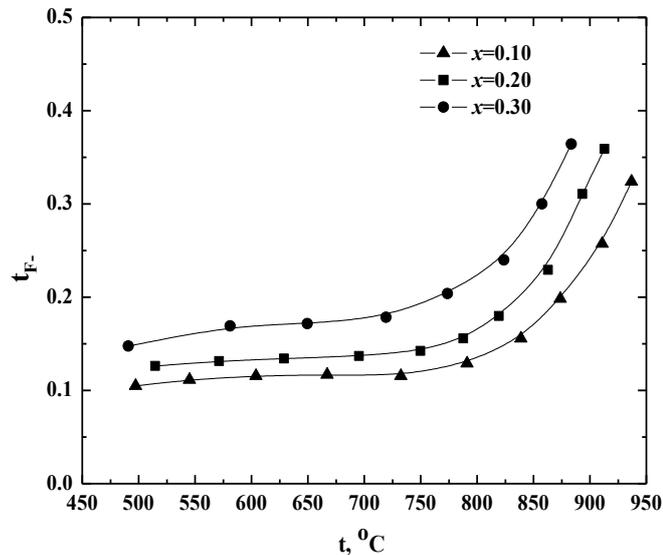


Рисунок 5.35 – Зависимости чисел переноса ионов фтора для твердых растворов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_{11}\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (сухая атмосфера)

Таким образом, можно говорить о том, что значения электропроводности, полученные в сухой атмосфере при температурах ниже 600 °С, соответствуют значениям кислородно-ионной проводимости. Анализ подвижностей вакансий кислорода и протонов для фторзамещенных образцов на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ будет представлен в разделе 5.6 совместно с результатами для фторзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$.

5.4 Электрические свойства хлорзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

5.4.1 Электрические свойства в сухой атмосфере ($p\text{H}_2\text{O} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм)

Помимо фторзамещенных твердых растворов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, в работе были получены хлорзамещенные фазы $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$; $\text{Ba}_{3.9}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$; $\text{Ba}_{3.95}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$. На рисунке 5.36 показаны типичные годографы импеданса и их эволюция с температурой в сухой атмосфере для образцов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$ (а), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ (б) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ (в). Как видно, для хлорзамещенных образцов спектры импеданса представлены двумя полуокружностями. Первая выходит из начала координат и отвечает сопротивлению объема зерен образца ($C_{об} \sim 10^{-11}$ Ф), вторая (небольшая для фаз на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$) – сопротивлению границ зерен ($C_{гз} \sim 10^{-9}$ Ф). Для расчетов удельной проводимости использовали значение сопротивления образца, полученное путем экстраполяции высокочастотной полуокружности на ось абсцисс.

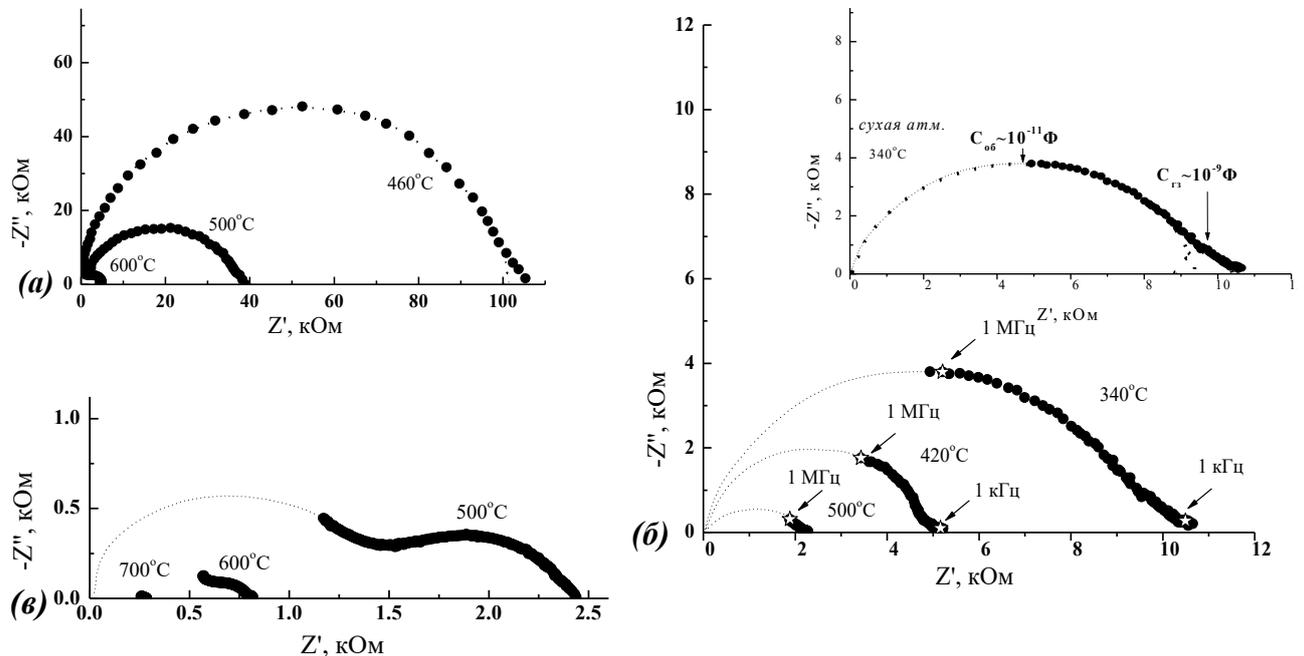


Рисунок 5.38 – Эволюция годографов импеданса для образцов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$ (а), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ (б) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ (в) с температурой в сухой атмосфере

Необходимо отметить, что введение хлорид-ионов, как и фторид-ионов, не приводило к изменению вида годографа, то есть, не оказывало влияния на

соотношение вкладов объемной и зернограничной проводимостей, что представлено на примере хлорзамещенного браунмиллерита на рисунке 5.37.

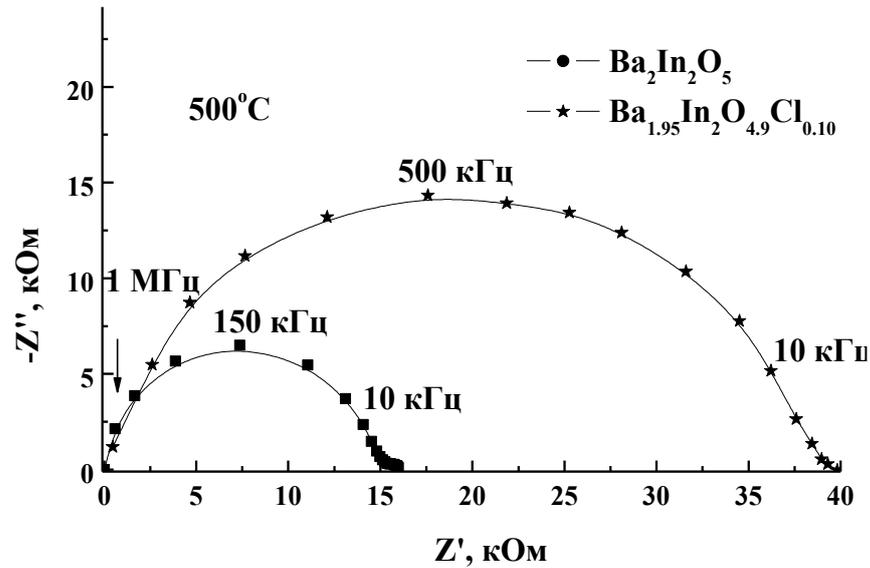


Рисунок 5.37 – Годографы импеданса для образцов состава $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$ в сухой атмосфере при температуре 500°C

Температурные зависимости общей электропроводности в сухой атмосфере для хлорзамещенных образцов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ в сравнении с фторзамещенными и недопированными образцами представлены на рисунке 5.38. Для низких парциальных давлений паров воды можно говорить о пренебрежимо малом протонном вкладе для исследуемых фаз, поэтому дальнейшее обсуждение данных по электропроводности, полученных в сухой атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм), приводится в предположении отсутствия протонного переноса.

Как видно, для хлорзамещенных, как и для фторзамещенных образцов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ сохраняется фазовый переход "порядок-беспорядок", характерный для недопированного индата бария, однако при этом он смещается в область более низких температур. Значения электропроводности для фторзамещенных фаз выше, чем для недопированного индата бария во всем исследуемом температурном интервале. Для хлорзамещенных фаз значения электропроводности выше, чем для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ в области высоких температур ($500 - 870^\circ\text{C}$) и ниже в области низких температур $T < 500^\circ\text{C}$.

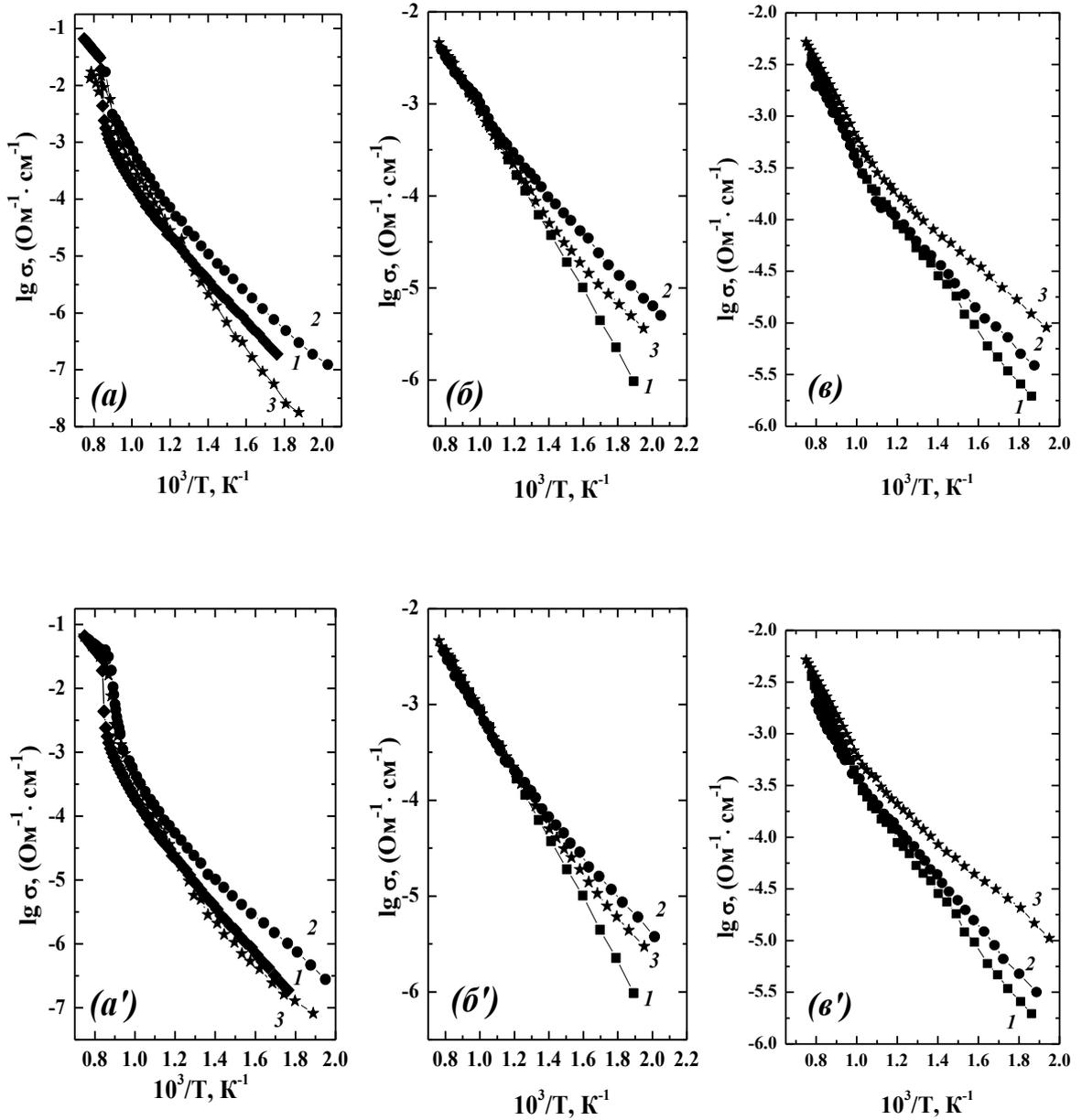


Рисунок 5.38 – Температурные зависимости общей электропроводности в сухой атмосфере для образцов (a): 1 – $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, 2 – $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$, 3 – $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$; (a'): 1 – $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, 2 – $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.1}$, 3 – $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$; (б): 1 – $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, 2 – $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$, 3 – $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$; (б'): 1 – $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, 2 – $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$, 3 – $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$; (e): 1 – $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, 2 – $\text{Ba}_{3.95}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.5}\text{F}_{0.1}$, 3 – $\text{Ba}_{3.95}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$; (e'): 1 – $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, 2 – $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$, 3 – $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$

Полимеры проводимости галогензамещенных образцов на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ имеют вид, аналогичный зависимостям, полученным для недопированных соединений. В области высоких температур (700 – 1000 °С) влияние допанта оказывает не столь значимое влияние на электропроводность по сравнению с более низкими температурами. Поскольку интерес представляет температурная область, где фазы потенциально способны к внедрению паров воды и проявлению протонного переноса, то дальнейшее обсуждение результатов (полученных как в сухой, так и во влажной атмосфере) будет касаться области температур ниже 700 °С.

Как видно, в сухой атмосфере для галогензамещенных фаз на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ при $T < 700$ °С наблюдается рост значений проводимости относительно базовой фазы. Так как $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и фторзамещенные фазы на их основе характеризуются доминирующим ионным переносом при низких температурах (ниже 600 °С), мы можем считать, что значения электропроводности для хлорзамещенных фаз, полученные в сухой атмосфере, соответствуют значениям ионной проводимости. Поскольку ранее при измерении чисел переноса фторид-ионов во всех исследуемых в работе твердых растворах было установлено, что перенос F^- -ионов пренебрежимо мал при $T < 700$ °С, это дает основание предполагать отсутствие переноса больших по размеру ионов хлора. Соответственно, все дальнейшие рассуждения об ионной проводимости хлорзамещенных образцов будут относиться к кислородно-ионному транспорту.

Таким образом, можно заключить, что допирование как фтором, так и хлором перовскита $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и двойного перовскита $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ приводит к увеличению кислород-ионной проводимости, которая увеличивается в рядах фаз $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}-\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}-\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}-\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}-\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$; $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}-\text{Ba}_{3.95}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}-\text{Ba}_{3.95}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}-\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}-\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$.

Для разделения вкладов ионной и электронной составляющих проводимости хлорзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ были выполнены измерения зависимости электропроводности от парциального давления кислорода. Изотермы для фторзамещенных образцов были представлены ранее на рисунке 5.6. На рисунке 5.39 представлена эволюция изотерм проводимости для образца состава

$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$ (рисунок 5.39а), а также сравнение изотерм галогензамещенных образцов с результатами для недопированного индата бария при 500 °С (рисунок 5.39б).

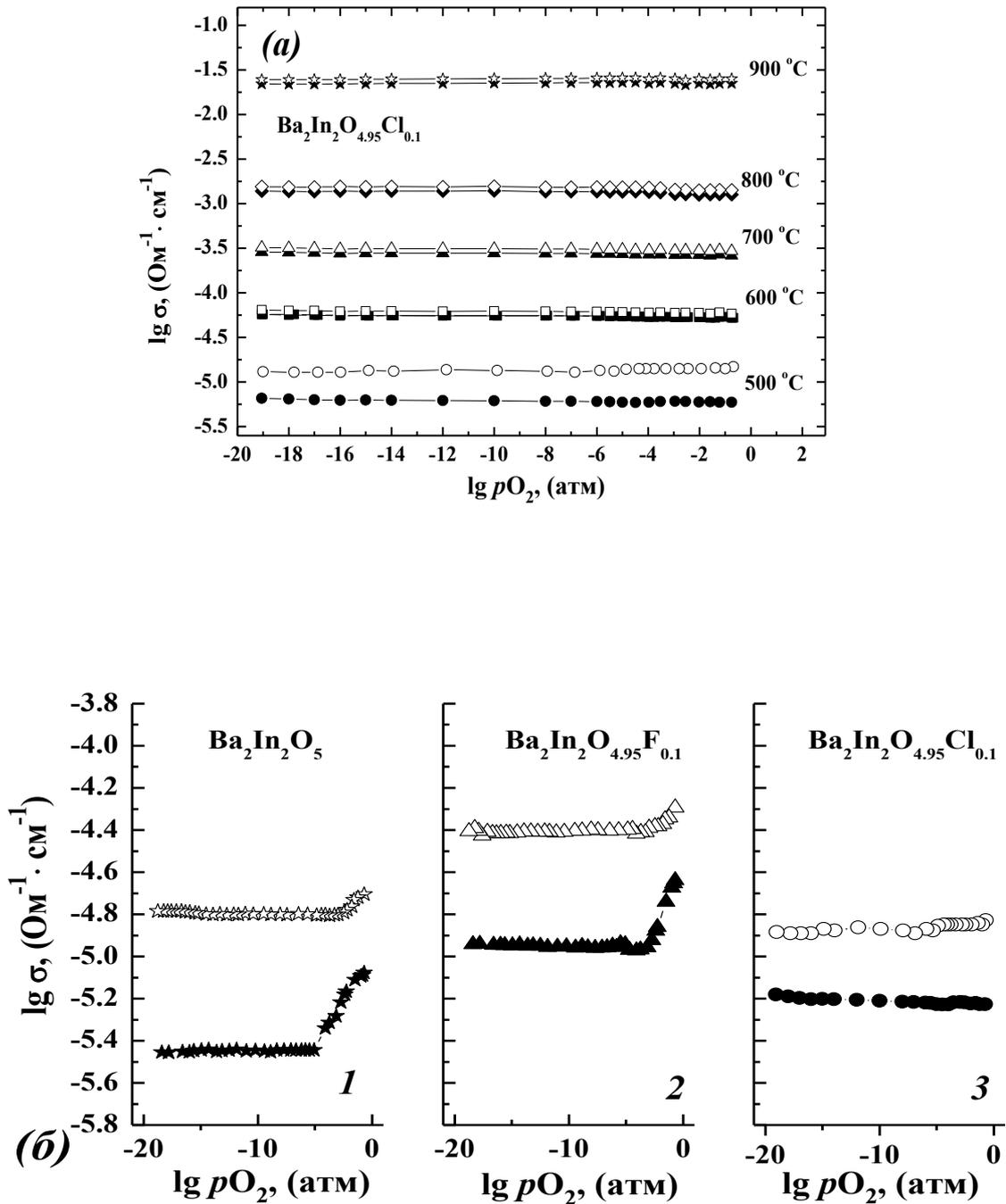


Рисунок 5.39 – Изотермические зависимости электропроводности от парциального давления кислорода в сухой (закрытые знаки) и влажной (открытые знаки) атмосферах для образца $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$ (а), а также изотермы для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (1), $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.1}$ (2) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$ (3) при 500 °С (б)

Как было показано ранее (рисунок 5.6), для фторзамещенных фаз сохраняются тенденции, характерные для недопированного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. То есть, при допировании фтором тип проводимости и парциальные вклады не меняются, но изменяется величина проводимости. В противоположность этому, для хлорзамещенного образца состава $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$ $\sigma - p\text{O}_2$ зависимости демонстрируют независимость от парциального давления кислорода во всем исследуемом температурном интервале (рисунок 5.39а). Как видно, введение хлорид-ионов приводит к расширению электролитической области и значимому росту ионной составляющей проводимости (около 0.5 порядка величины при 500 °С) (рисунок 5.39б). То есть, исследуемый хлорзамещенный образец на воздухе ($p\text{O}_2 = 0.21$ атм) является более ионным по сравнению с исходной матрицей, и при температурах ниже 500 °С уменьшение значений общей электропроводности для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$ по сравнению с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.1}$ обусловлено снижением дырочной проводимости.

5.4.2 Электрические свойства во влажной атмосфере ($p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм)

Для галоген-замещенных фаз на основе индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ температурные зависимости электропроводности во влажной атмосфере представлены на рисунке 5.40. Как и в сухой атмосфере, наиболее проводящими являются фтор-замещенные фазы (рис. 5.40а,б). Сравнение зависимостей электропроводности в сухой и влажной атмосферах для хлорзамещенного образца состава $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$ (рисунок 5.40в) показывает, что при температурах ниже 600 – 700 °С значения электропроводности во влажной атмосфере выше значений в сухой атмосфере, что говорит о появлении протонного вклада проводимости. Необходимо отметить, что если для фторзамещенного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.1}$ и недопированного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ образцов различие в значениях электропроводности в сухой и влажной атмосферах составляют около одного порядка величины при температуре 300 °С, то для хлорзамещенного образца $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$ эта разность меньше и составляет ~0.5 порядка величины.

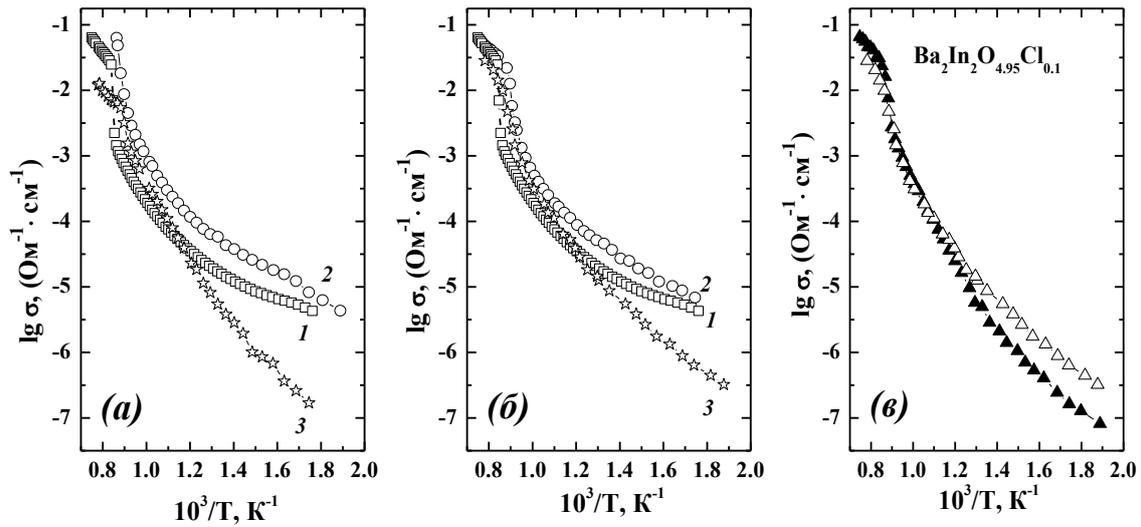


Рисунок 5.40 – Зависимости общей электропроводности от температуры во влажной атмосфере для: 1 – $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, 2 – $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$, 3 – $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$ (а), 1 – $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, 2 – $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.1}$, 3 – $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$ (б), а также в сухой и влажной атмосфере для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$ (в)

На рисунке 5.41 представлены температурные зависимости электропроводности, полученные во влажной атмосфере, для галогензамещенных фаз на основе перовскита $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и двойного перовскита $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$. Как видно, наиболее проводящими относительно недопированных фаз (как и в сухой атмосфере) являются фторзамещенные образцы на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ (рисунки 5.41а и а') и хлорзамещенные образцы на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (рисунки 5.41б и б'). Во влажной атмосфере наблюдается рост значений проводимости относительно значений в сухой атмосфере, обусловленный появлением протонной составляющей проводимости (рис. 5.41в и в'). Следует отметить, что разница в величинах электропроводности в сухой и влажной атмосферах достигает 1 порядка при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$.

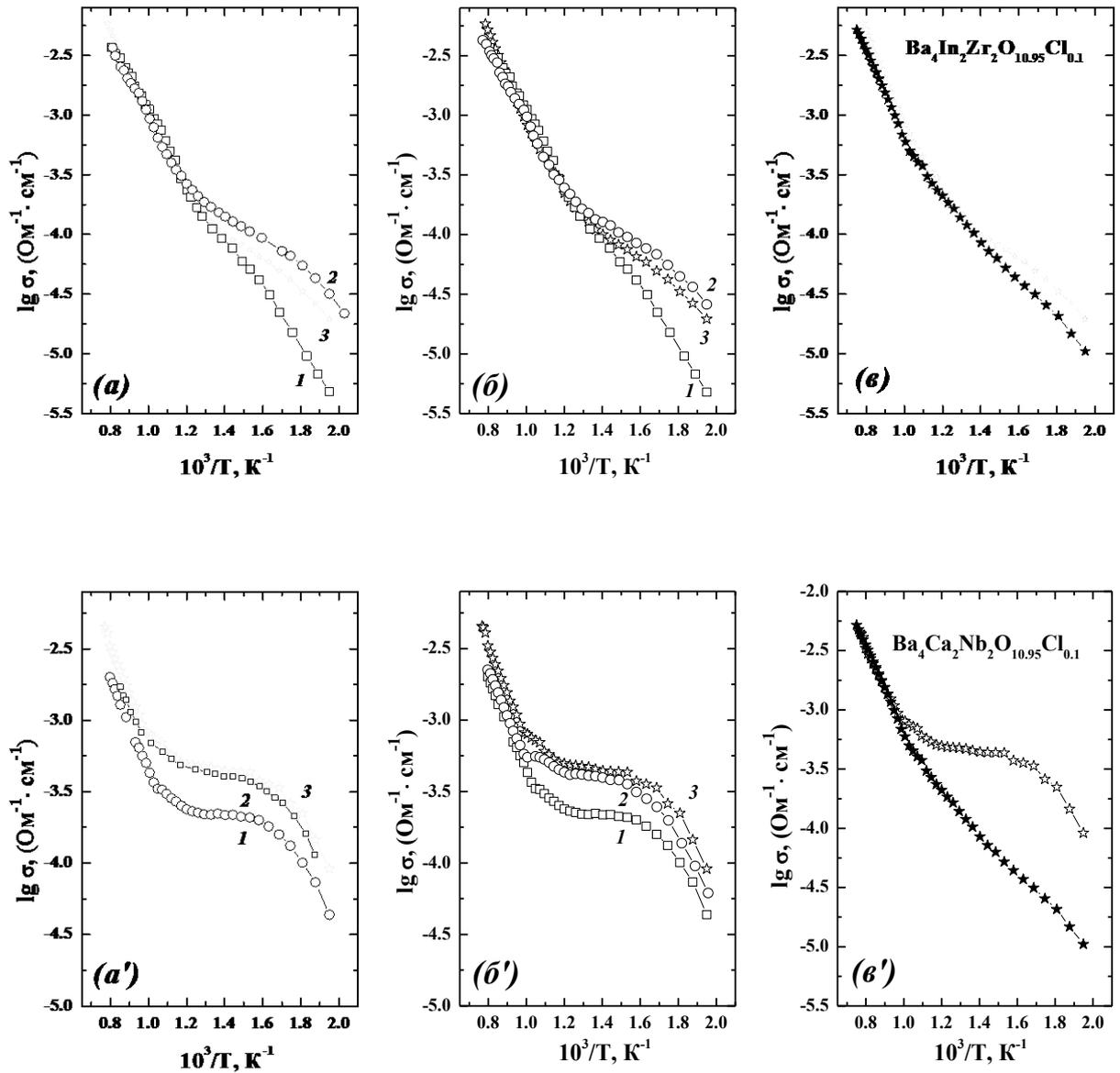


Рисунок 5.41 – Зависимости общей электропроводности от температуры во влажной атмосфере для: 1– $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, 2– $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$, 3– $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$ (a); 1– $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, 2– $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$, 3– $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ (б); 1– $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, 2– $\text{Ba}_3.95\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$, 3– $\text{Ba}_3.95\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$ (a'); 1– $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, 2– $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$, 3– $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ (б'); а также в сухой и влажной атмосферах для $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ (в) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ (в')

5.5 Анализ подвижностей вакансий кислорода в галогензамещенных фазах на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

Результаты электрических измерений фтор- и хлорзамещенных твердых растворов на основе кислороддефицитных фаз со структурой браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, перовскита $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и двойного перовскита $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ показывают, что введение малых концентраций допанта в кислородную подрешетку приводит к увеличению электропроводности. При этом, независимо от природы галогена-допанта, механизма его введения, концентрации вакансий кислорода в исходной матрице и степени их упорядочения, для всех исследуемых образцов характерна общая тенденция увеличения электропроводности при введении малых концентраций допанта. Для выявления факторов, определяющих данный эффект, необходим сравнительный анализ подвижностей носителей заряда.

На рисунке 5.42 представлены концентрационные зависимости кислородно-ионной проводимости и подвижности вакансий кислорода для фторзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$. Подвижность вакансий кислорода была рассчитана по уравнению 5.9. Концентрация вакансий кислорода для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$, $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ при допировании не изменяется и составляет 1 моль на формульную единицу вещества. Для твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ концентрация вакансий кислорода уменьшается с ростом концентрации фтора и рассчитывается как $(1 - 0.5y)$.

Как видно (рисунок 5.42), для всех твердых растворов наблюдается рост кислородно-ионной проводимости в области малых концентраций допанта. Дальнейшее увеличение концентрации фтора приводит к уменьшению значений электропроводности (за исключением фаз на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$). Необходимо отметить, что значения электропроводности для составов из областей гомогенности твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$, $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ выше, чем для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ соответственно. То есть, при одинаковой концентрации допанта большими значениями электропроводности характеризуются составы с большей концентрацией вакансий кислорода.

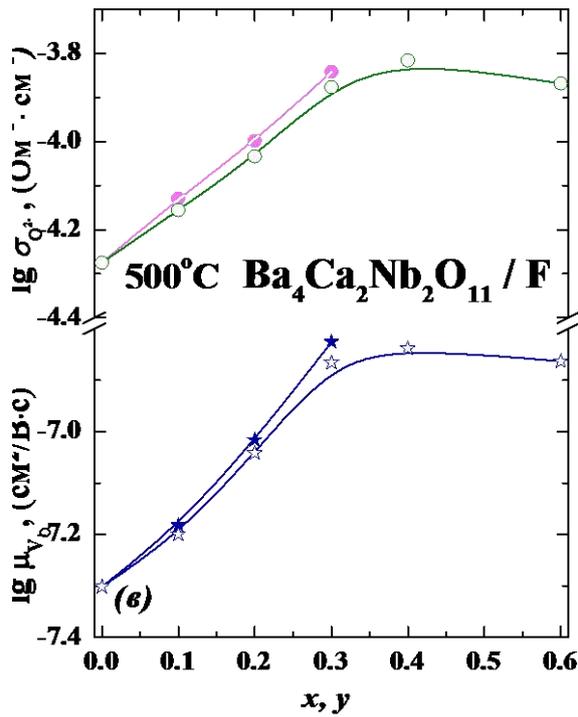
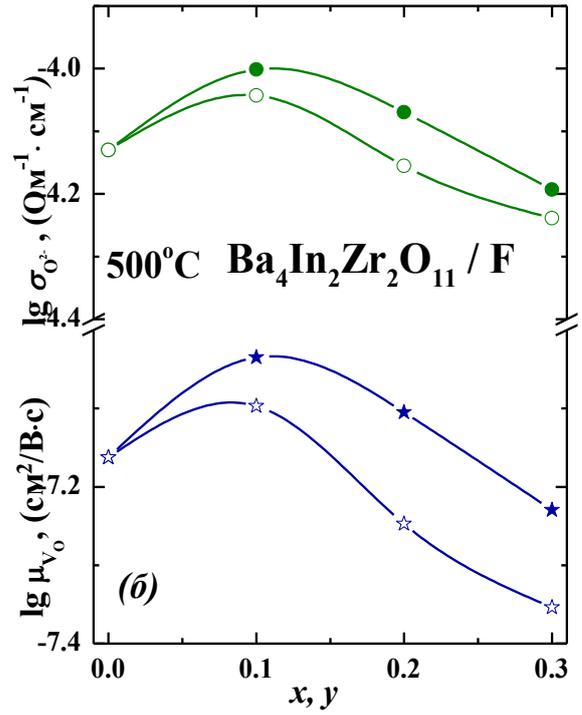
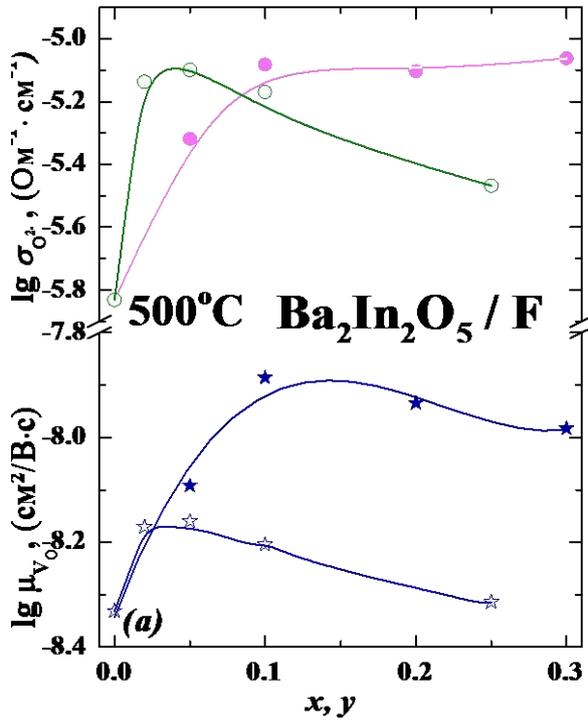


Рисунок 5.42 – Концентрационные зависимости кислородно-ионной проводимости и подвижности вакансий кислорода для фторзамещенных твердых растворов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (а), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ (б) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (в) при 500°C (закрытые знаки – $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$, $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$; открытые знаки – $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$)

Как известно, основными факторами, определяющими величину электропроводности, является концентрация носителей и их подвижность (уравнение 5.9). Анализ концентрационных зависимостей подвижности вакансий кислорода (рисунок 5.42) показывает, что данные зависимости изменяются симбатно концентрационным зависимостям кислородно-ионной проводимости. Как обсуждалось ранее, концентрация вакансий кислорода при введении фтора изменяется по-разному в зависимости от механизма введения допанта, то есть, изменение концентрации вакансий кислорода не позволяет объяснить наблюдаемые тенденции. Это позволяет говорить о том, что рост кислородно-ионной проводимости обусловлен увеличением подвижности вакансий кислорода, достигающейся при введении малых концентраций фтора.

Анализ литературы позволяет выделить основные факторы, влияющие на изменение подвижности ионных носителей в твердых телах: это энергетический фактор, то есть, величина энергии связи подвижного иона с кристаллической решеткой, а также геометрический фактор, включающий такие характеристики, влияющие на процесс переноса ионов, как расстояние между доступными для иона позициями в кристаллической решетке, и величина доступного пространства для осуществления перескока между ними [206].

Анализируя влияние добавок *фтора* на изменение подвижности ионов кислорода, следует подчеркнуть, что, радиусы ионов кислорода и фтора близки [140], а различие в значениях электроотрицательности кислорода и фтора велико [207], соответственно, можно прогнозировать, что роль этих двух факторов будет проявляться по-разному.

Как было установлено на основе рентгенографических данных (глава 3), введение фторид-ионов приводит к уменьшению объема элементарной ячейки, то есть, к уменьшению пространства, доступного для переноса ионов кислорода, что должно приводить к уменьшению подвижности ионов кислорода. Однако экспериментально полученные зависимости подвижности кислорода от концентрации допанта (область малых концентраций) имеют противоположную тенденцию. Таким образом, геометрический фактор не позволяет объяснить рост подвижности ионов кислорода, наблюдающийся при введении фторид-ионов, и, соответственно, не является определяющим подвижность кислорода фактором.

Переходя к анализу влияния энергетического фактора, что, например, проявляется в изменении ионности связи при допировании и, соответственно, в изменении электронной плотности кислорода, необходимо рассмотреть изменение конкуренции анионов A_1 и A_2 в оттягивании электронной плотности от катиона металла M во фрагменте кристаллической решетки A_1-M-A_2 . Как известно [208], увеличение ионности связи A_1-M приводит к уменьшению ионности связи A_2-M , то есть, к росту ее ковалентности и, соответственно, к понижению ее энергии. При введении фторид-ионов в кристаллической решетке фторзамещенных образцов появляются фрагменты $F-M-O$, иными словами, появление более ионной связи $M-F$ приводит к увеличению ковалентности связи $M-O$ во фторзамещенных составах относительно недопированных, и, соответственно, к ее ослаблению, что должно сопровождаться ростом подвижности кислорода при введении допанта. Можно также предполагать, что при этом меняется эффективный заряд кислорода (уменьшается по модулю), что также позволяет объяснить увеличение подвижности кислорода.

Таким образом, на изменение подвижности ионов кислорода при введении фтора в кислородную подрешетку кислороддефицитных сложных оксидов наиболее значимое влияние оказывает энергетический фактор, а именно введение допанта, характеризующегося большей величиной электроотрицательности, приводящее к увеличению ковалентности связи $M-O$ и, соответственно, к уменьшению ее энергии.

Прогнозируя влияние введения *хлора* на изменение подвижности ионов кислорода, можно предполагать, что наиболее значимым будет влияние геометрического фактора, поскольку различие в значениях радиусов ионов кислорода и хлора достаточно велико [140].

Для анализа влияния природы галогена-допанта на величину кислородно-ионной проводимости, на рисунке 5.43 представлены зависимости кислородно-ионной проводимости от электроотрицательности галогена (по Оллреду-Рохову [207]) в сравнении с кислородом. Как видно, минимум на кривых соответствует значениям кислородной проводимости для базовых фаз $Ba_2In_2O_5$ (*a*), $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ (*b*) и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ (*в*), при этом не наблюдается корреляции с электроотрицательностью галогена. То есть, для всех базовых фаз наблюдаются сходные тенденции: как фтор- так и хлордопирование приводит к увеличению кислородно-ионной проводимости.

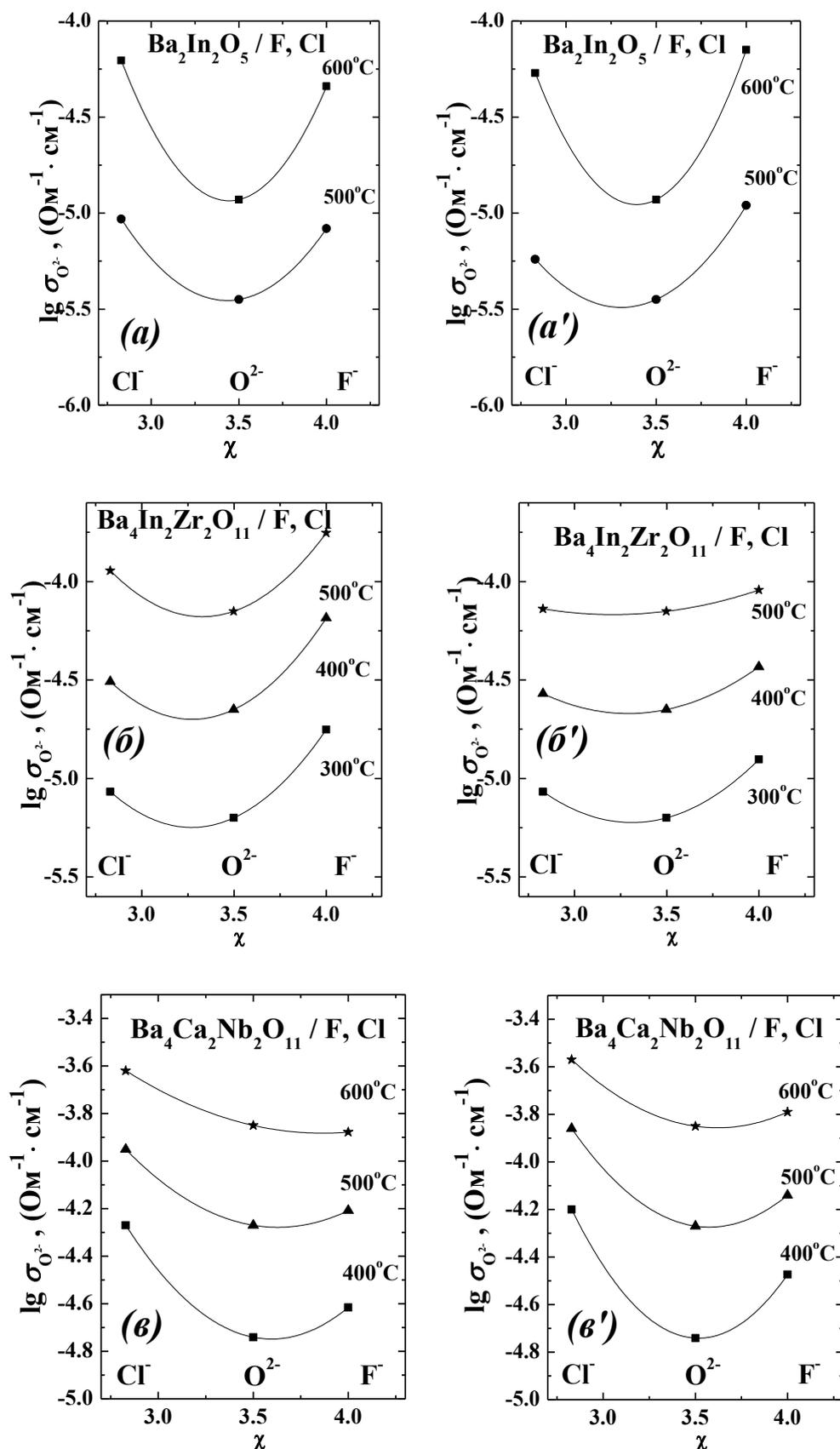


Рисунок 5.43 – Зависимости кислородно-ионной проводимости от электроотрицательности для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ и $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$ (a), $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.1}$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$ (a'), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$ и $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$ (b), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ (b'), $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_{3.95}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$, $\text{Ba}_{3.95}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$ (e), $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$, $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ (e')

Как было показано ранее (глава 3), введение хлорид-ионов приводит к увеличению объема элементарной ячейки, то есть, к увеличению пространства, доступного для переноса ионов кислорода, что обуславливает рост подвижности ионов кислорода. Это позволяет говорить о том, что на изменение подвижности ионов кислорода при введении хлора в кислородную подрешетку кислороддефицитных сложных оксидов наиболее значимое влияние оказывает геометрический фактор, а именно введение допанта, характеризующегося бóльшим значением ионного радиуса, приводящее к увеличению объема элементарной ячейки.

Рассматривая ситуацию на микроуровне, то есть, в рамках квазихимического подхода, при введении допанта образуются примесные дефекты донорного типа $F_o^{\bullet}/Cl_o^{\bullet}$. В литературе имеются сведения о взаимодействии между собой дефектов, обладающих эффективными зарядами противоположных знаков, что приводит к уменьшению подвижности вакансий кислорода. Так, для акцепторно-допированных перовскитов $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ было показано [209], что взаимодействие дефектов $V_o^{\bullet\bullet}$ и M'_B может приводить к их ассоциации с образованием кластеров $(2M'_B \cdot V_o)^{\times}$. Взаимодействие между дефектами, находящимися в одной подрешетке (например, при введении азота на место кислорода), с разными по знаку зарядами N'_o и $V_o^{\bullet\bullet}$, также сопровождается их ассоциацией $(2N'_o \cdot V_o)^{\times}$. Это приводит к увеличению энергии активации миграции для вакансий кислорода и снижению их подвижности [134, 210, 211]. Иными словами, дефект, обладающий противоположными по знаку зарядом (M'_B , N'_o) становится «ловушкой» для вакансий кислорода $V_o^{\bullet\bullet}$. Это дает основание полагать, что появление в кристаллической решетке нового сорта дефектов $F_o^{\bullet}/Cl_o^{\bullet}$, обладающих тем же по знаку зарядом, что и вакансии кислорода $V_o^{\bullet\bullet}$, не будет служить «ловушкой» для вакансий кислорода $V_o^{\bullet\bullet}$, и, соответственно, не является предпосылкой для роста энергии активации их миграции. Данные рассуждения хорошо соотносятся с полученными в работе экспериментальными данными. Так, было установлено (таблица 5.1), что введение галогенид-ионов приводило к снижению энергии активации миграции ионов кислорода с ~ 0.86 эВ для недопированных $Ba_2In_2O_5$, $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ до ~ 0.75 эВ для галогензамещенных образцов.

Таблица 5.1 – Значения энергии активации для фторзамещенных образцов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

$\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$		$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$	
X	E_a , эВ	y	E_a , эВ
0	0.85	0	0.85
0.1	0.73	0.02	0.75
0.2	0.74	0.1	0.77
0.3	0.76	0.25	0.79
$\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$		$\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$	
X	E_a , эВ	y	E_a , эВ
0	0.86	0	0.86
0.1	0.75	0.1	0.76
0.2	0.76	0.2	0.77
0.3	0.77	0.3	0.77
$\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$		$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$	
X	E_a , эВ	y	E_a , эВ
0	0.87	0	0.87
0.1	0.75	0.1	0.77
0.2	0.74	0.3	0.75
0.3	0.73	0.6	0.74

Таким образом, обобщая полученные в работе результаты, можно заключить, что введение малых концентраций галогенид-ионов приводит к росту кислородно-ионной проводимости, обусловленной увеличением подвижности ионов кислорода. Необходимо отметить, что аналогичная зависимость роста ионной проводимости при введении малых концентраций фторид-ионов была недавно (2018 г.) описана в литературе для F^- -замещенных составов на основе $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ [212]. Кроме того, необходимо отметить, что наши подходы получили развитие в исследованиях китайских ученых (2019 г.), которые применили метод допирования кислородной подрешетки фторид-ионами для улучшения транспортных свойств смешанных ионно-электронных проводников на основе на основе $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ [213]. Так, на примере состава $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{0.85}\text{Sn}_{0.05}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.9-\delta}\text{F}_{0.1}$ было показано, что введение малых концентраций фторид-ионов приводит к уменьшению энергии активации миграции ионов кислорода и, как следствие, к росту кислородно-ионной проводимости.

Нужно подчеркнуть, что закономерности роста кислородно-ионной проводимости при введении галогенид-ионов справедливы для области малых концентраций допанта, где галогенид-ионы не являются доминирующим типом носителей, но при этом «активируют» кислородную подрешетку. В области значимых концентраций допанта (фтора) подвижность кислорода изменяется слабо, либо проявляет тенденцию к уменьшению, которая наиболее явно проявляется для фторзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$. Очевидно, что с ростом концентрации допанта, который размещается в кислородной подрешетке и транспорт которого осуществляется по незанятым кислородным позициям, из-за перекрытия путей миграции часть вакансий кислорода остается недоступной для транспорта кислорода, и его подвижность уменьшается.

5.6 Анализ подвижностей протонов в галогензамещенных фазах на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

Сопоставление концентрационных зависимостей протонной проводимости для галогензамещенных образцов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ представлено на рисунках 5.44 – 5.46. Протонная проводимость для твердых растворов основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ была рассчитана с использованием данных температурных зависимостей электропроводности и чисел переноса протонов. Поскольку электропроводность твердых растворов на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ носит преимущественно кислородно-ионный характер в сухой атмосфере (для твердых растворов на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ниже $600\text{ }^\circ\text{C}$), то значения общей проводимости соответствуют значениям кислородно-ионной проводимости. Соответственно, протонная проводимость была рассчитана как разность между значениями общей электропроводности во влажной и сухой атмосферах.

Для всех исследуемых фторзамещенных твердых растворов (рисунок 5.44) протонная проводимость возрастает относительно базовых составов в областях малых концентраций допантов. При этом для образцов на основе перовскитов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ введение малых концентраций как фторид-, так и хлорид-ионов приводит к росту значений протонной проводимости (рисунок 5.45).

Поскольку введение допанта (F^- , Cl^-) приводит к уменьшению концентрации протонов, разумно предполагать, что наблюдающийся рост значений протонной проводимости обусловлен ростом подвижности протонов. Как известно, основными

факторами, влияющие на подвижность протонов, являются динамика кислородной подрешетки [35], а также геометрические характеристики кристаллической решетки [206], то есть, оптимальное расстояние для переноса протона.

Поскольку для всех фторзамещенных образцов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (рисунок 5.42), а также для хлорзамещенных образцов на основе перовскитов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (рисунок 5.43) зависимости протонной и кислородной проводимостей носят симбатный характер, это позволяет говорить о том, что для данных образцов наиболее значимое влияние на подвижность протонных носителей оказывает динамика кислородной подрешетки.

Зависимости протонной проводимости и подвижности протонов для галогензамещенных фаз на основе индата бария от электроотрицательности аниона представлены на рисунке 5.46. Как видно, в отличие от фаз на основе перовскитов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (рисунок 5.45), для галогензамещенных фаз на основе браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ отсутствует симбатная зависимость с кислородной проводимостью (рисунок 5.43). При этом наблюдается рост значений, как протонной проводимости, так и подвижности протонов в рядах фаз $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$ – $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$ – $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.1}$, то есть, с увеличением электроотрицательности атома (рисунок 5.46) и с уменьшением радиуса галогенид-иона (рисунок 5.47). Это позволяет говорить о том, что подвижность протонной подсистемы в составах на основе индата бария определяется не только влиянием динамики кислородной подрешетки, но и иными факторами.

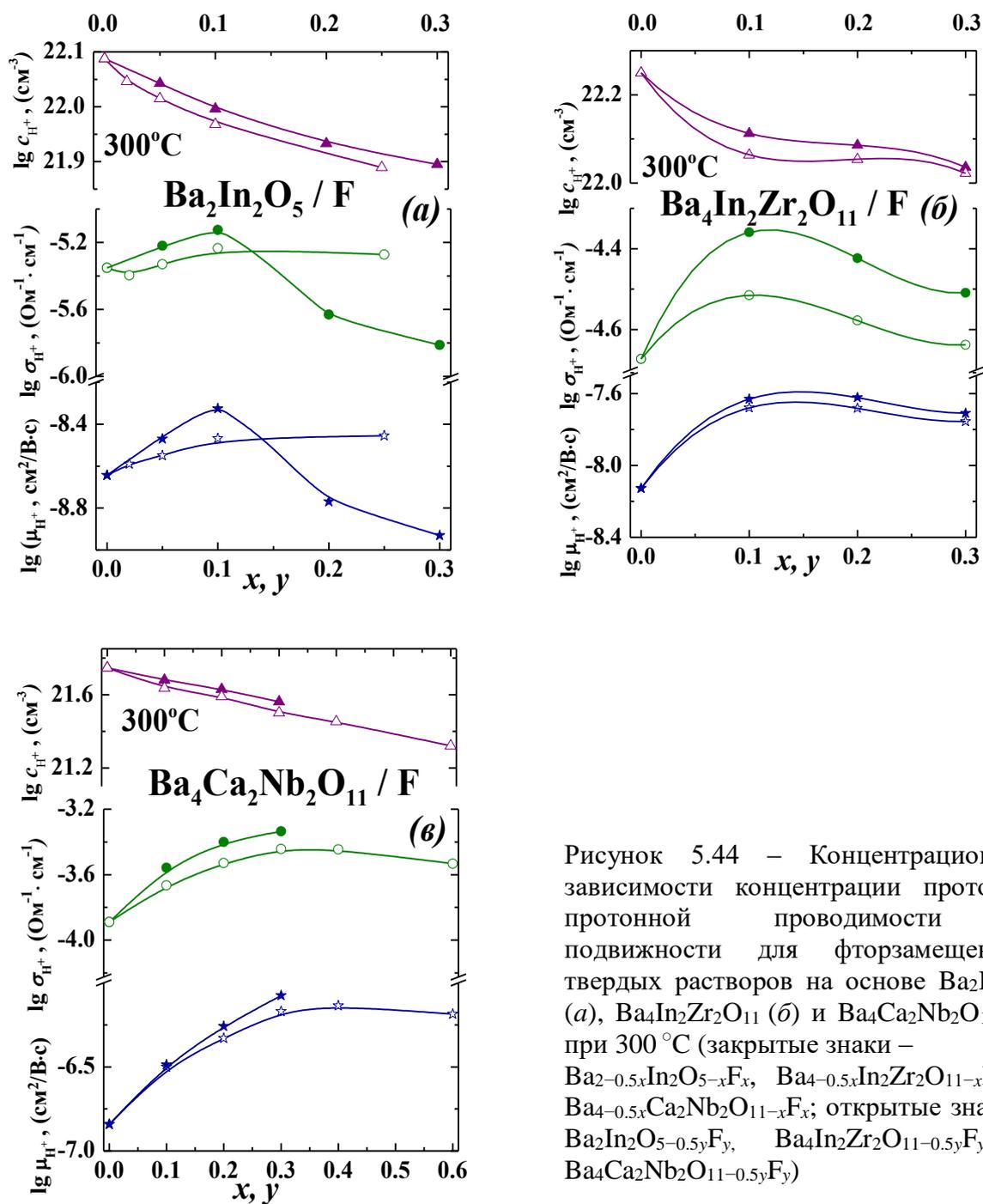


Рисунок 5.44 – Концентрационные зависимости концентрации протонов, протонной проводимости и подвижности для фторзамещенных твердых растворов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (a), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ (б) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (е) при 300 °C (закрытые знаки – $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$, $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$; открытые знаки – $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$)

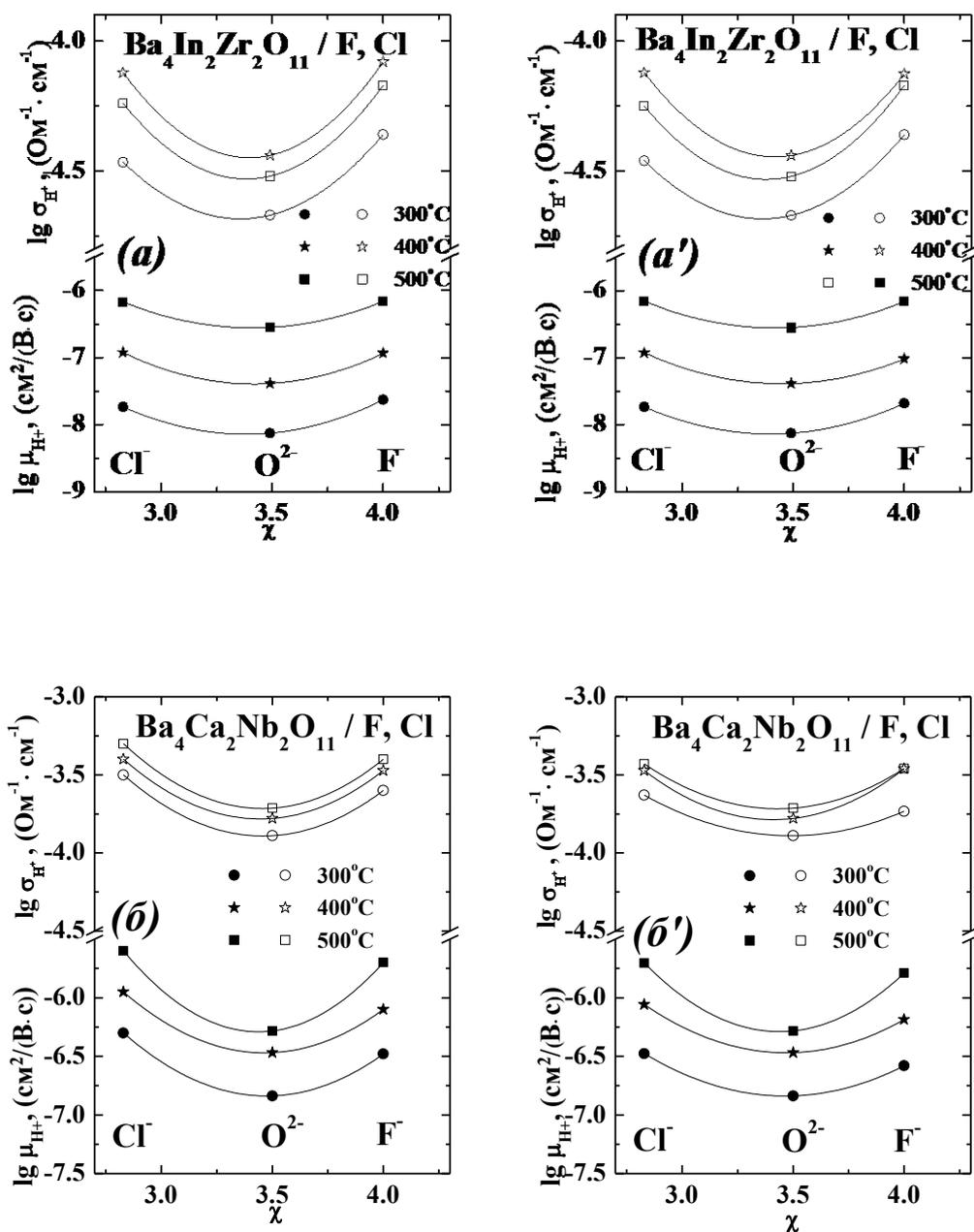


Рисунок 5.45 – Зависимости протонной проводимости и подвижности протонов от электроотрицательности для: $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$, $Ba_{3.95}In_2Zr_2O_{10.9}F_{0.1}$ и $Ba_{3.95}In_2Zr_2O_{10.9}Cl_{0.1}$ (a), $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$, $Ba_4In_2Zr_2O_{10.95}F_{0.1}$ и $Ba_4In_2Zr_2O_{10.95}Cl_{0.1}$ (a'), $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$, $Ba_{3.95}Ca_2Nb_2O_{10.9}F_{0.1}$ и $Ba_{3.95}Ca_2Nb_2O_{10.9}Cl_{0.1}$ (b) $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$, $Ba_4Ca_2Nb_2O_{10.95}F_{0.1}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{10.95}Cl_{0.1}$ (b')

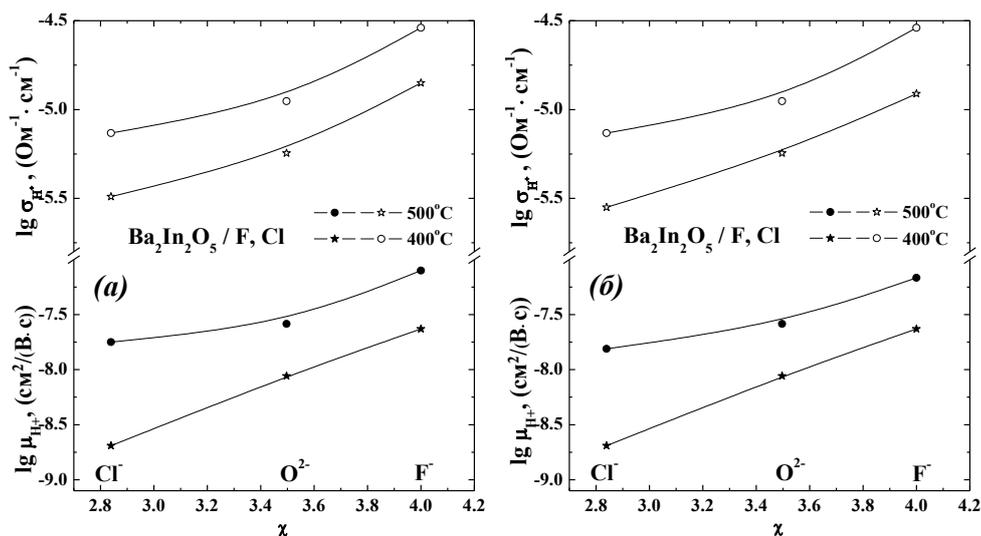


Рисунок 5.46 – Зависимости протонной проводимости и подвижности протонов от электроотрицательности для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$, $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$ (а) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.1}$, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$ (б)

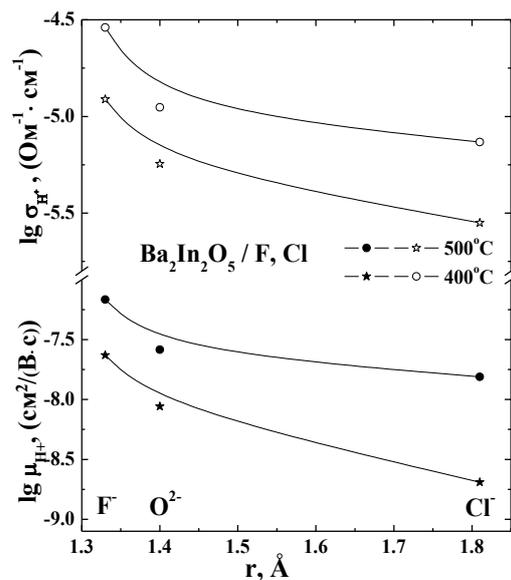


Рисунок 5.47 – Зависимости протонной проводимости и подвижности протонов от радиуса галогенид-ионов для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$, $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$

Поскольку в структуре браунмиллерита кислородные вакансии расположены упорядочено, и, соответственно, в составах, характеризующихся данной структурой, реализуется упорядоченное расположение OH^- -групп, то при Cl^- -допировании становится значимым влияние геометрического фактора, а именно, изменения расстояния между доступными для перескока протона позициями в кристаллической решетке, то есть, расстояния до ближайших к протону ионов кислорода. Можно полагать, что при введении хлорид-ионов реализуются значительные локальные искажения и происходит увеличение части длин связи металл-кислород, то есть, увеличивается расстояние перескока до части ионов кислорода. Иными словами, это приводит к исключению части путей миграции, доступных для переноса протонов. Это обуславливает уменьшение их подвижности и, в итоге, уменьшение протонной проводимости для хлорзамещенных образцов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ относительно недопированного и фторзамещенных.

5.7 Сопоставление электрических характеристик фторзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

В работе выполнено сопоставление результатов исследования электропроводности фторзамещенных фаз на основе различных перовскитоподобных матриц ($\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$) между собой. На рисунке 5.48 представлены концентрационные зависимости подвижности вакансий кислорода и кислородно-ионной проводимости. Для удобства сравнения формулы твердых растворов приведены к перовскитной единице и записаны как $\text{BaInO}_{2.5} \equiv \text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{BaIn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2.75} \equiv \text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, $\text{BaCa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{2.75} \equiv \text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$.

Как видно, независимо от концентрации вакансий кислорода и степени их упорядочения в структуре сложных оксидов, при введении малых концентраций фторид-ионов наблюдается общая тенденция роста подвижности вакансий кислорода и, как следствие, увеличение кислородно-ионной проводимости. Наибольшими значениями подвижности и электропроводности среди исследуемых в работе фаз характеризовались фторзамещенные фазы на основе перовскитов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, вакансии кислорода в которых расположены статистически. Фазам на основе браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, характеризующимся упорядочением кислородных вакансий в анионной подрешетке, отвечали меньшие значения подвижности и проводимости.

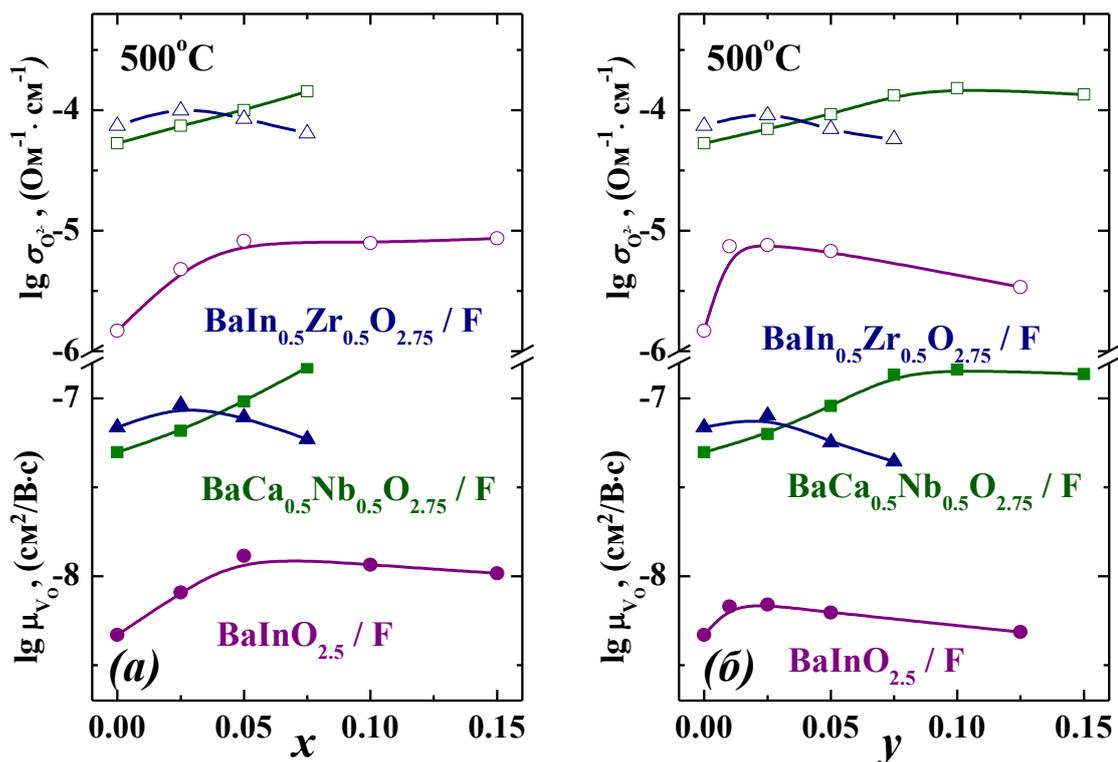


Рисунок 5.48 – Концентрационные зависимости кислородно-ионной проводимости и концентрации вакансий кислорода для фторзамещенных твердых растворов с вакансиями в катионной подрешетке (а) и с комплектной катионной подрешеткой (б)

Анализируя соотношение значений величин электропроводности перовскитов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ необходимо помнить, что в В-подрешетке данных соединений находятся катионы различной природы, образующие кислородные полиэдры с неравноценными по длине и энергии связями М–О. Чем больше энергия данной связи, тем ниже подвижность кислорода и, соответственно, тем меньше кислородно-ионная проводимость. Согласно результатам спектроскопических исследований и анализу литературных данных в данной области, частота колебаний связей Nb–О в двойных перовскитах ($\sim 700 - 800 \text{ cm}^{-1}$) выше частоты колебаний связей (Zr/In)–О ($\sim 600 - 700 \text{ cm}^{-1}$) (глава 3). То есть, силовая постоянная первой связи больше, чем второй, что, при прочих равных условиях, позволяет говорить о том, что энергия связи Nb–О больше, чем энергия связи (Zr/In)–О. Иначе говоря, увеличение заряда катиона в В-подрешетке приводит к увеличению энергии связи М–О. Соответственно, образец $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, в котором заряд катиона в В-подрешетке выше (Nb^{+5}), характеризуется меньшими значениями кислородно-ионной проводимости, чем образец $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ с меньшим зарядом катиона (Zr^{4+}). Необходимо отметить, что аналогичные результаты по соотношению величин

электропроводности были описаны в литературе ранее для ниобатов и вольфраматов щелочноземельных металлов [214].

На рисунке 5.49 представлены концентрационные зависимости подвижности и проводимости протонов для фторзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$. Как видно, наименьшими значениями проводимости и подвижности протонов (как и проводимости и подвижности ионов кислорода) характеризуются составы на основе браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, вакансии кислорода в котором упорядочены. То есть, меньшая подвижность кислорода в браунмиллерите по сравнению с подвижностью кислорода в перовскитах ($\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$) обуславливает меньшую подвижность протонов.

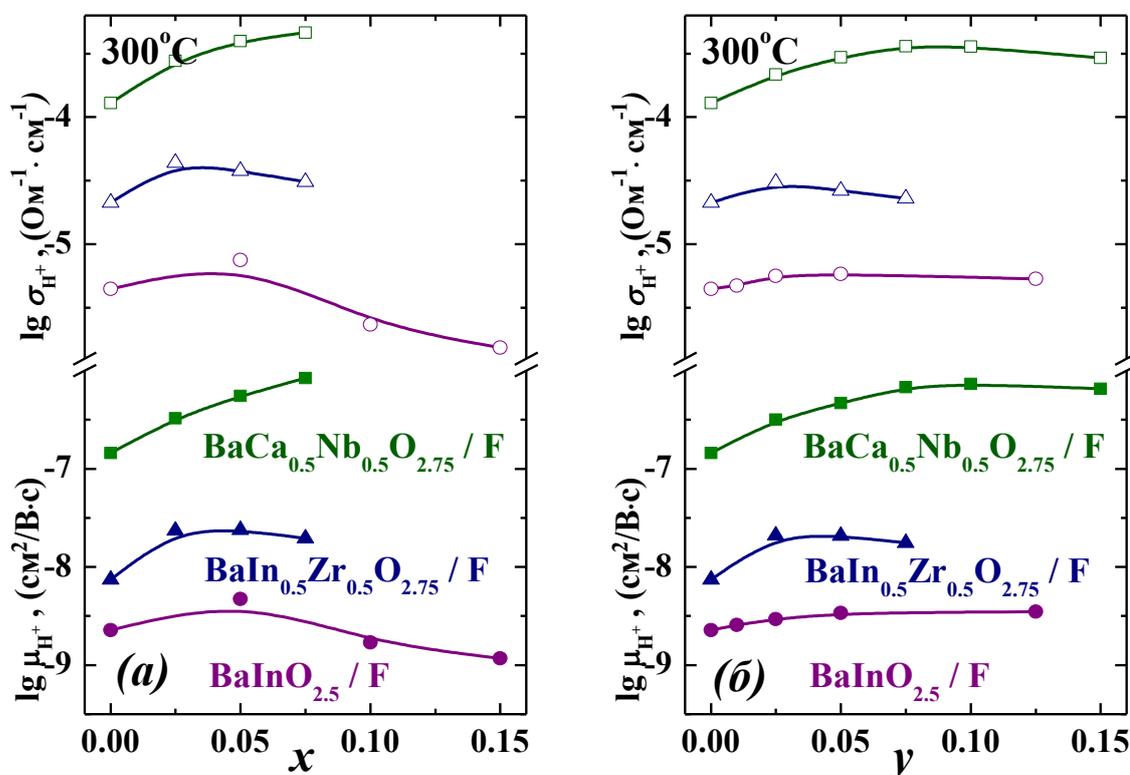


Рисунок 5.49 – Концентрационные зависимости протонной проводимости и подвижности для фторзамещенных твердых растворов с вакансиями в катионной подрешетке (а) и с комплектной катионной подрешеткой (б)

Анализ концентрационных зависимостей подвижности протонов для перовскитов показывает, что $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, обладающий меньшими значениями подвижности вакансий кислорода чем $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, характеризуется бóльшими значениями подвижности протонов. Очевидно, в данном случае на величину подвижности протонов также значимо влияет природа связи М–О. Наличие высокозарядного катиона в В-подрешетке приводит к поляризации атома кислорода,

и протон, связанный с таким кислородом, становится более «кислым», то есть, более подвижным [35]. Соответственно, значения подвижности и проводимости протонов для фторзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ выше, чем для фаз на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$.

Результаты, представленные в данной главе, позволяют сделать следующие обобщения и выводы.

1. Полученные галогензамещенные твердые растворы на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ являются ионными или смешанными ионно-электронными проводниками, способными к поглощению воды из газовой фазы и проявлению протонной проводимости.

2. Введение галогена-допанта (как F^- , так и Cl^-), приводит к увеличению кислородно-ионной проводимости независимо от степени упорядочения вакансий кислорода в исходной матрице сложного оксида. Причиной этого является рост подвижности ионов кислорода, обусловленный, в случае фтордопирования, введением допанта, характеризующегося большей величиной электроотрицательности и обуславливающего увеличение ковалентности связи $\text{M}-\text{O}$, а, в случае хлордопирования, введением допанта, характеризующегося большим значением ионного радиуса и обуславливающего увеличение объема элементарной ячейки.

3. Поведение протонной проводимости в исследованных F^- и Cl^- -замещенных фазах определяется изменениями в подвижности протонов. Симбатное изменение протонной и кислородно-ионной проводимости в допированных перовскитах $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ со статистически расположенными вакансиями кислорода позволяет говорить о значимом влиянии динамики кислородной подрешетки на протонный транспорт: F^- - и Cl^- -допированные фазы с большей подвижностью кислорода характеризуются большими значениями протонной проводимости по сравнению с базовыми составами.

Для браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ введение F^- -ионов приводит к увеличению подвижности протонов, а введение Cl^- -ионов – к уменьшению. Анализ подвижности протонов в галогензамещенных фазах на основе браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, вакансии кислорода в которых упорядочены, показывает, что для данных систем значимым

становится влияние геометрического фактора, а именно, изменение расстояния между доступными для перескока протона позициями в кристаллической решетке при допировании. Введение большего по размеру аниона приводит к исключению части путей миграции, доступных для переноса протонов. Это обуславливает уменьшение их подвижности и, в итоге, уменьшение протонной проводимости для хлорзамещенных образцов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ относительно недопированного и фторзамещенных.

Таким образом, метод анионного допирования демонстрирует новую стратегию увеличения кислородно-ионной и протонной проводимости в перовскитах и перовскитоподобных соединениях. Настоящие исследования выполнены для соединений с различным расположением вакансий кислорода, как упорядоченным ($\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$), так и статистическим ($\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$), что позволяет прогнозировать возможность использования данного способа допирования для оптимизации транспортных свойств широкого круга перовскитоподобных соединений.

Глава VI СТРУКТУРА, ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИГАЛОГЕНИДОВ Ba_2InO_3X ($X=F, Cl, Br$)

6.1 Структурные и морфологические особенности оксигалогенидов

В работе твердофазным методом проведен синтез оксигалогенидов Ba_2InO_3F , Ba_2InO_3Cl и Ba_2InO_3Br . Рентгенографически установлено, что полученные оксигалогениды являются однофазными и характеризуются тетрагональной симметрией (пр. группа $P4/nmm$) с параметрами решетки $a=b=4.162(4)$ Å, $c=13.943(8)$ Å для Ba_2InO_3F , $a=b=4.221(2)$ Å, $c=15.031(5)$ Å для Ba_2InO_3Cl и $a=b=4.235(8)$ Å, $c=15.481(3)$ Å для Ba_2InO_3Br . Полученные значения хорошо соотносятся с описанными ранее в литературе [28, 30] результатами. Увеличение радиуса галогенид-иона закономерно приводит к увеличению параметров элементарной ячейки образцов ($r_{F^-}=1.33$ Å, $r_{Cl^-}=1.81$ Å, $r_{Br^-}=1.96$ Å [140]).

В качестве примера обработки полученных рентгенограмм методом полнопрофильного анализа Ритвелда, на рисунке 6.1 представлены результаты для образца Ba_2InO_3F .

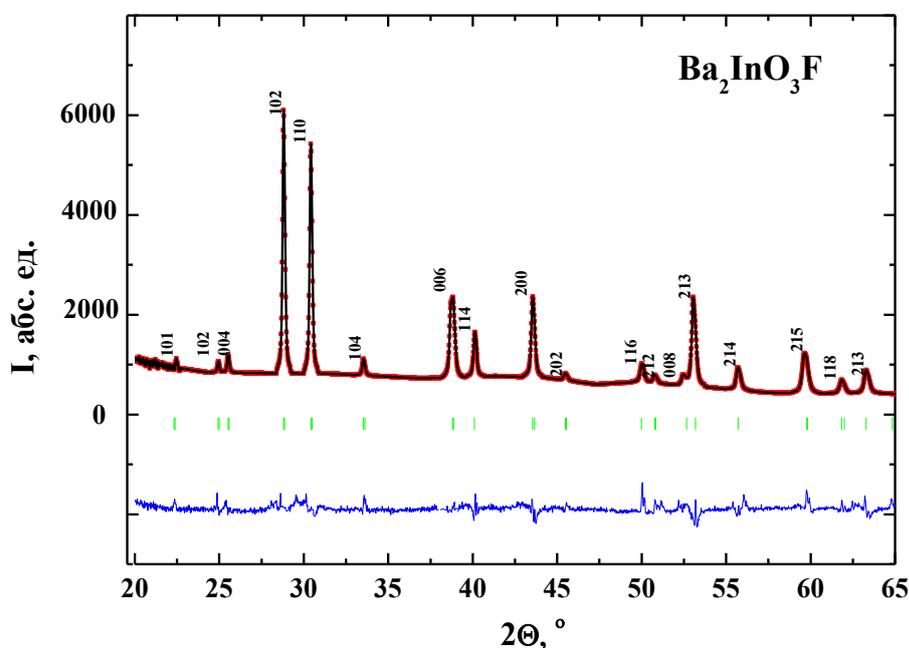


Рисунок 6.1 – Рентгенограмма образца состава Ba_2InO_3F , показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи)

Изучение морфологии поверхности порошковых образцов было выполнено с использованием метода сканирующей электронной микроскопии. Результаты рентгеновского энергодисперсионного микроанализа подтверждают равномерное распределение элементов в образце, что показано на примере состава $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ (рисунок 6.2).

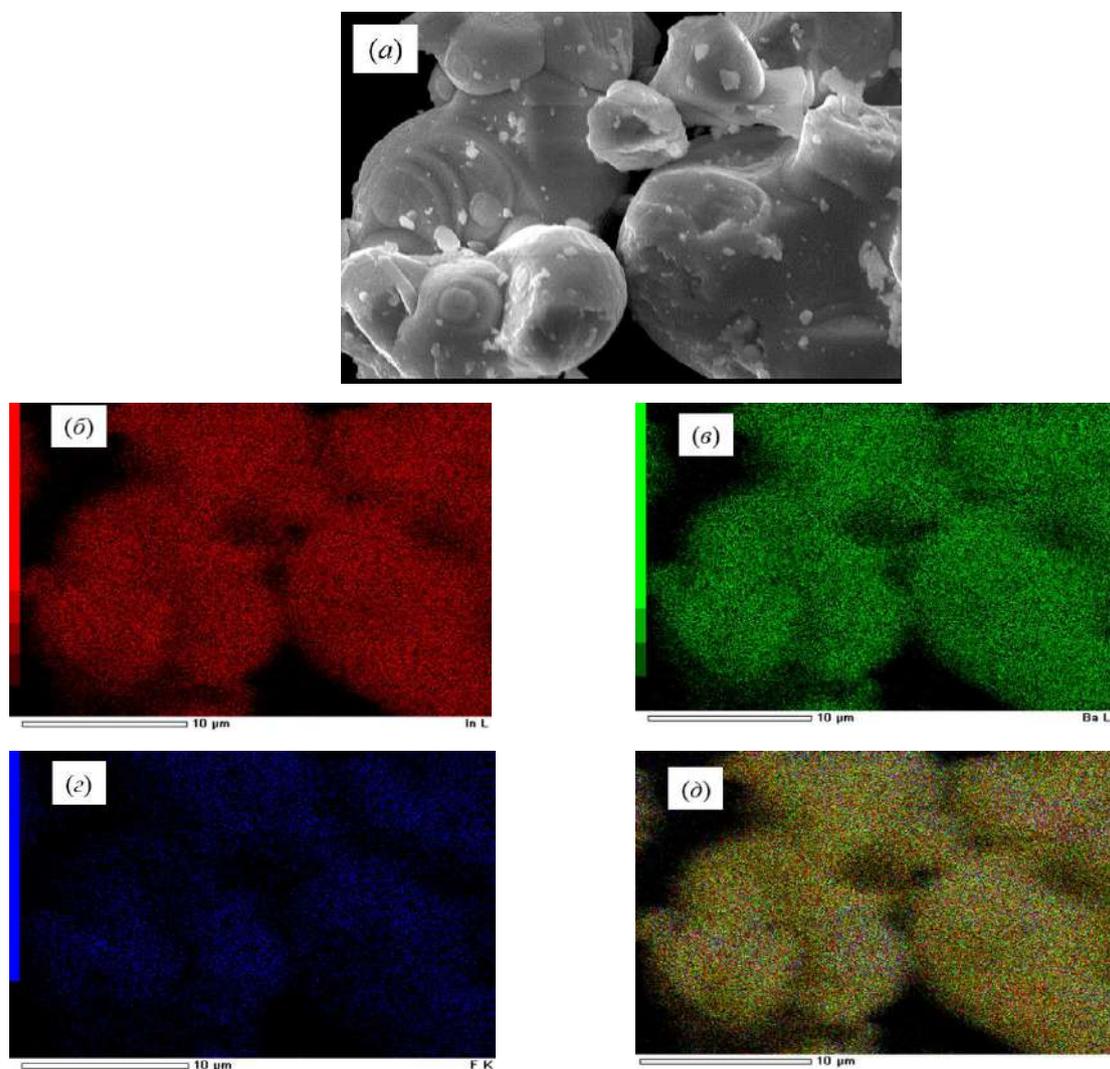
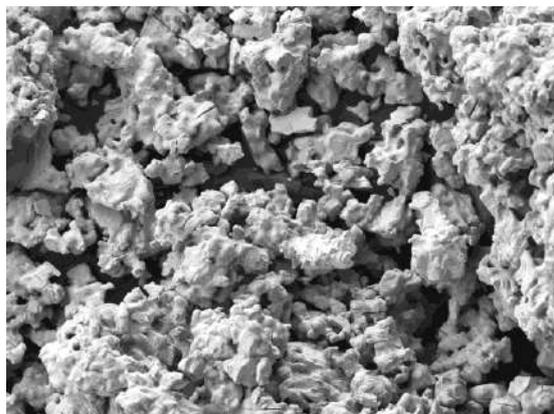


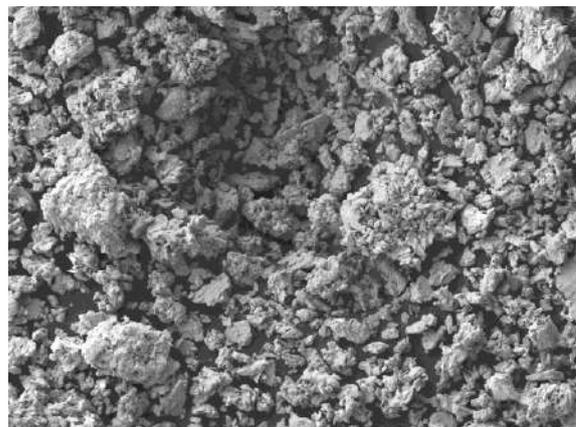
Рисунок 6.2 – СЭМ изображения поверхности для порошка $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ (а), а также рентгеновские точечные изображения того же участка, соответствующие сигналам In (б), Ba (в), F (г) и демонстрирующие распределение этих элементов (д).

На рисунке 6.3 (а – в) представлены микрофотографии поверхности порошков исследуемых оксигалогенидов. Образцы состоят из крупных зерен неправильной формы с размером $\sim 20 - 50$ мкм, в межзеренной области не выявлено наличия примесных фаз. На рисунке 6.3г представлен полученный для образца $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ спектр, в котором присутствуют сигналы для всех элементов, в том числе, для хлора, что является убедительным доказательством присутствия последнего в структуре исследуемого соединения. Наличие сигнала от атомов углерода обусловлено

методической необходимостью напыления углерода на поверхность исследуемых образцов.



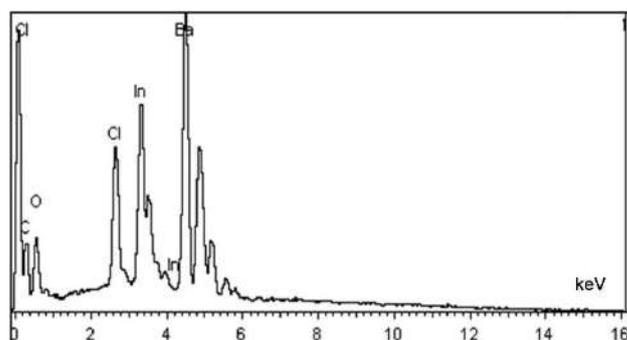
(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 6.3 – Микрофотографии образцов $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ (a), $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ (б) и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$ (в) и энергетический спектр распределения элементов для состава $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ (г), полученные методом сканирующей электронной микроскопии

Локальная структура оксигалогенидов была исследована с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света. В КР-спектрах безводных образцов (рисунок 6.4.) можно выделить три группы сигналов. Сигнал 400 см^{-1} характеризует валентные колебания связей индий-галоген и хорошо виден в спектрах образцов $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$. В области валентных колебаний связи In-O ($530 - 630\text{ см}^{-1}$) в спектре каждого из образцов присутствуют два сигнала, что свидетельствует о наличии в структуре двух различных по длине связей In-O . При этом с ростом радиуса галогенид-иона низкочастотный пик сдвигается в сторону более высоких частот (то есть, длина данной связи уменьшается), а высокочастотный пик – в сторону более низких частот (то есть, длина данной связи увеличивается).

Согласно более ранним исследованиям [28, 30], изучаемые в работе оксигалогениды состоят из квадратных пирамид $[\text{InO}_5]$, разделенных слоями $[\text{BaF}]$ и $[\text{BaO}]$. В пирамидах длина связи $\text{In}-\text{O}_{\text{экваториальный}}$ возрастает от оксифторида к оксидбромиду вследствие увеличения параметра решетки a , а длина связи $\text{In}-\text{O}_{\text{апикальный}}$ уменьшается от $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ к $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$, и затем менее существенно к $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$. На основании этих данных можно отнести низкочастотный сигнал (530 см^{-1} для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$, 533 см^{-1} для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$) к колебаниям связи $\text{In}-\text{O}_{\text{апикальный}}$, а высокочастотный сигнал (625 см^{-1} для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$, 595 см^{-1} для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ и 585 см^{-1} для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$) – к колебаниям связи $\text{In}-\text{O}_{\text{экваториальный}}$.

Область деформационных колебаний связи $\text{O}-\text{In}-\text{O}$ представлена сигналами 280 см^{-1} для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ и 255 см^{-1} для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$.

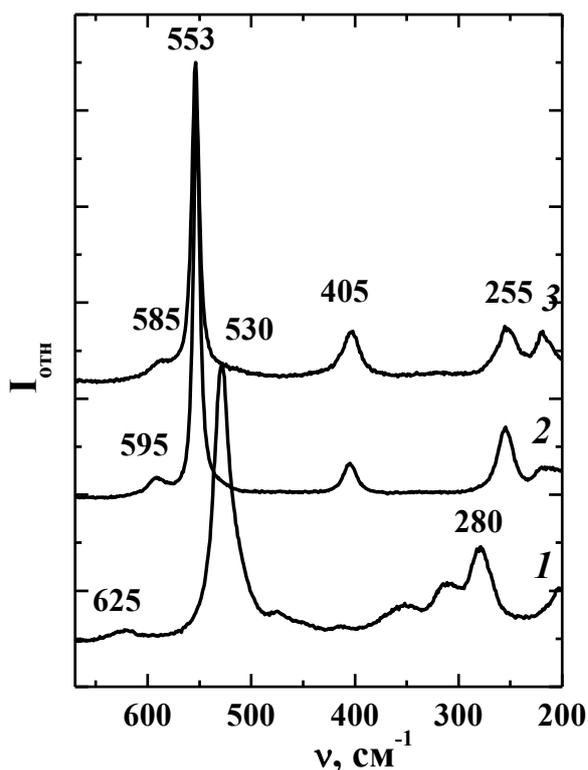


Рисунок 6.4 – КР-спектры безводных образцов $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ (1), $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ (2) и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$ (3)

6.2 Процессы гидратации и состояние кислородно-водородных групп

Для определения возможности диссоциативного поглощения воды из газовой фазы для предварительно гидратированных оксигалогенидов $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$, $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$ были проведены термические и масс-спектрометрические исследования. Для всех исследуемых образцов потеря массы составила ~ 0.95 моль на формульную единицу вещества.

На рисунке 6.5а представлены результаты термогравиметрических исследований гидратированного образца $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Данные приведены в пересчете на число молей воды на формульную единицу вещества. Совместно с ТГ-кривой показаны результаты ДСК и масс-спектрометрии. Основная потеря массы наблюдается в температурном интервале $400 - 700$ °С. На кривой ТГ наблюдаются две ступени потери массы, которым соответствуют два сигнала на кривой ДСК. Результаты масс-спектрометрических исследований подтверждают, что потеря массы происходит в результате выхода воды, что может быть обусловлено присутствием в структуре гидратированного оксифторида различных форм кислородно-водородных групп. Выделения других возможных летучих веществ (CO_2 , O_2 , HF) не было обнаружено.

На рисунке 6.5б приведены результаты для образца $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$. Как видно, дегидратация происходит ступенчато, что подтверждается эндотермическими сигналами на кривой ДСК. Наиболее вероятно, что потеря массы ~ 0.25 моль воды при низких температурах (110 °С) относится к удалению адсорбционной воды, а основной эффект потери массы реализуется в области температур $500 - 700$ °С. При этом на ТГ-кривой наблюдаются несколько слабовыраженных ступеней при 250 , 500 , 550 °С. Согласно результатам масс-спектрометрического анализа, вся потеря массы обусловлена именно выходом воды. Других возможных летучих веществ не было обнаружено. Следует отметить, что вид ТГ- и ДСК-кривых для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$ аналогичен виду данных зависимостей для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$.

Поскольку структура оксигалогенидов представляет собой каркас из координационно ненасыщенных полиэдров (квадратных пирамид $[\text{InO}_5]$), можно предполагать, что процесс гидратации сопровождается трансформацией полиэдров $[\text{InO}_5]$ в октаэдры. То есть, при гидратации для атома In реализуется октаэдрическое окружения с участием гидроксо-групп.

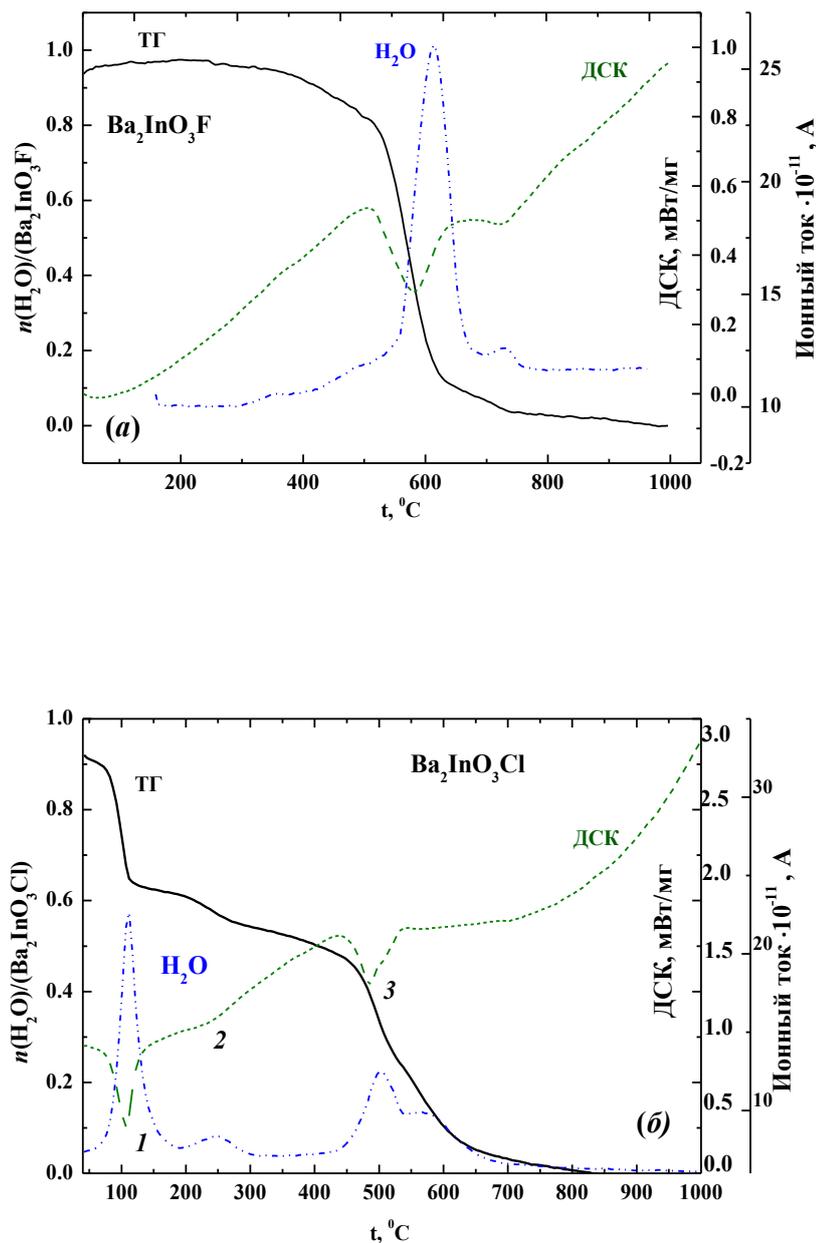


Рисунок 6.5 – Данные термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии для гидратированных образцов $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б)

Установление форм кислородно-водородных групп было выполнено с помощью метода ИК-спектроскопии. Анализ области деформационных колебаний (рисунок 6.6) позволяет говорить о присутствии в данной области (ниже 2000 cm^{-1}) нескольких сигналов, относящихся к колебаниям кислородо-водородных групп. Сигнал 1420 cm^{-1} отвечает деформационным колебаниям гидроксо-групп, связанных с атомами металла $\text{M}-\text{OH}$ [196, 197]. Колебание 1640 cm^{-1} для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$ обусловлено присутствием молекулярной воды [196, 197]. То есть, в структуре

гидратированных образцов присутствуют кислородо-водородные группы разной природы (OH^- и H_2O), что предполагает их различную термическую стойкость и хорошо коррелирует с результатами термогравиметрических исследований.

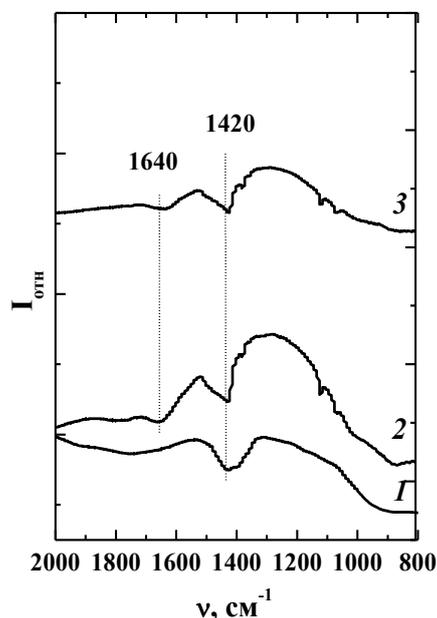


Рисунок 6.6 – ИК-спектры гидратированных образцов $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ (1), $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ (2) и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$ (3)

Таким образом, установлено, что оксигалогениды $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$, $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$ способны к диссоциативному поглощению воды и, как следствие, для них может быть реализована протонная проводимость. Поэтому исследования электрических свойств данных соединений проведены в атмосферах с контролируемой влажностью.

6.3 Электрические свойства оксигалогенидов

На рисунке 6.7 на примере оксифторида $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ приведены типичные годографы импеданса в атмосферах различной влажности при 360°C . Спектр представлен двумя полуокружностями, первая из которых отвечает объемной проводимости ($C_{об} \sim 10^{-11}$ Ф), а вторая (небольшая) – зернограничной проводимости. Для расчетов использовали значение сопротивления образца, полученное путем экстраполяции первой полуокружности на ось абсцисс.

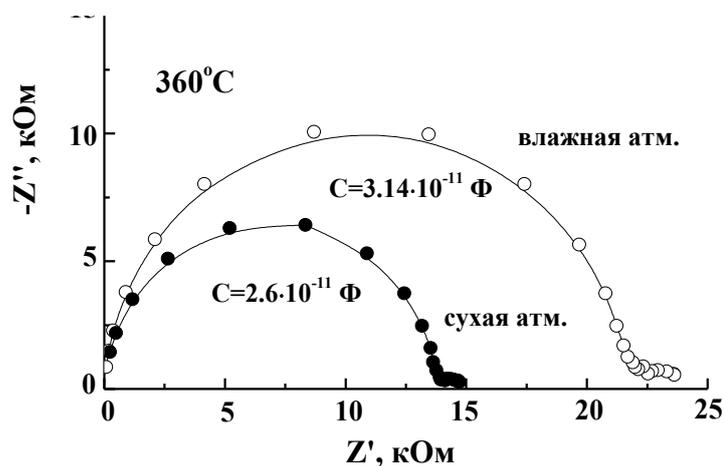


Рисунок 6.7 – Вид годографов импеданса $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ в атмосфере воздуха ($p_{\text{O}_2}=0.21$ атм) (закрытые значки – сухая атмосфера, открытые значки – влажная атмосфера)

Зависимости электропроводности от температуры в сухой атмосфере для всех исследуемых в работе оксигалогенидов представлены на рисунке 6.8. Как видно, наибольшими значениями электропроводности характеризуется состав $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$; значения проводимости для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$ близки и ниже значений для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ на ~ 2 порядка величины. Поскольку электропроводность для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$ является низкой ($\sim 10^{-6}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ при 600 °С), изучение электропроводности во влажной атмосфере выполнено только для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$.

Зависимости общей электропроводности от температуры для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ в сухой и влажной атмосферах представлены на рисунке 6.9. В сухой атмосфере значения электропроводности в атмосфере азота ниже значений, полученных на воздухе ($p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм), что говорит о доминировании электронной составляющей проводимости. С увеличением влажности атмосферы при температурах ниже 700 °С при пониженных p_{O_2} проводимость увеличивается в среднем на полпорядка величины, что является подтверждением появления вклада протонной проводимости. Поскольку исследуемое соединение формально можно рассматривать как фазу с незанятыми кристаллографическими позициями кислорода, то процесс растворения паров воды можно представить квазихимическим уравнением (1.2), согласно которому кислород от молекулы воды встраивается на место структурной вакансии, а протоны размещаются на регулярных узлах кислорода.

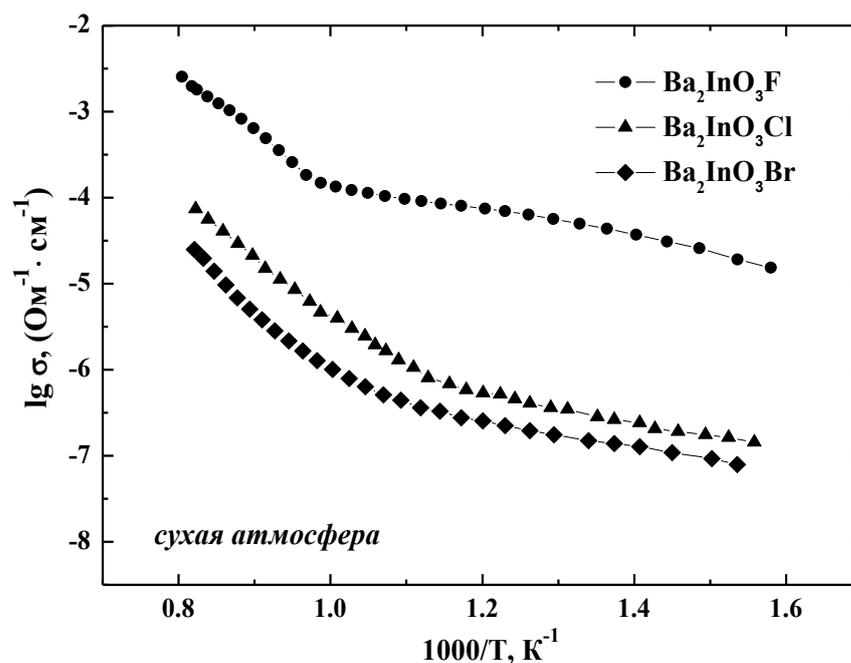


Рисунок 6.8 – Зависимости общей электропроводности от температуры для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$, $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$ в сухой атмосфере

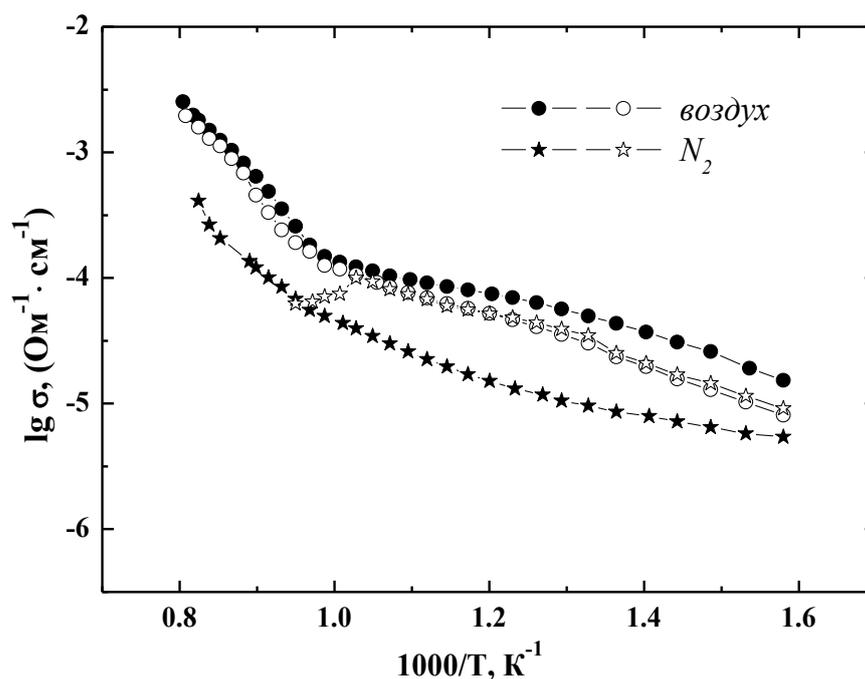


Рисунок 6.9 – Зависимости общей электропроводности от температуры для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ в атмосфере воздуха ($p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм) и в атмосфере азота (закрытые знаки – сухая атмосфера, открытые знаки – влажная атмосфера)

Если в области высокой активности кислорода присутствует некоторый вклад дырочных носителей (сухая атмосфера), появление которых можно описать уравнением (5.1), то во влажной атмосфере концентрация дырочных носителей уменьшается в результате взаимодействия оксида с молекулами воды. Суммарный процесс при комбинации равновесий может быть представлен уравнением (5.2). То есть, при наличии электронных дефектов *p*-типа может происходить уменьшение общей проводимости во влажной атмосфере. Очевидно, этими причинами объясняется поведение температурных зависимостей проводимости на воздухе при смене влажности.

Таким образом, исследования электропроводности, выполненные для оксифторида $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ при варьировании $p\text{H}_2\text{O}$ и $p\text{O}_2$ доказывают смешанную ионно-электронную природу проводимости. При температурах ниже $650\text{ }^\circ\text{C}$ во влажной атмосфере образец демонстрирует доминирование протонного переноса.

Необходимо отметить, что полученные результаты демонстрируют принципиальную возможность появления протонной проводимости в новых структурах, в частности, в блочных, типа Раддлесдена-Поппера. Поэтому возможен поиск перспективных фаз среди структурных аналогов таких систем.

Глава VII ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФАЗ

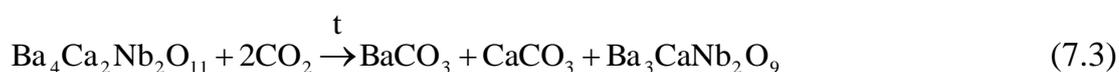
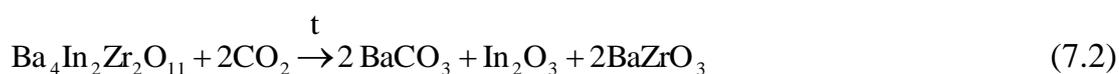
Хорошо известно, что значимым ограничением материалов на основе перовскитов для их использования в качестве электролита топливных элементов является конкуренция между высокой проводимостью и хорошей химической стабильностью. В этом аспекте анионное допирование является многообещающим способом для улучшения свойств протонных проводников. Так, в последние годы появились исследования, показывающие, что замещение в кислородной подрешетке на галогенид-ионы позволяет улучшить химическую устойчивость электролитов на основе церата бария к углекислому газу [215, 216].

В настоящей работе была изучена химическая устойчивость фтор- и хлорзамещенных образцов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ в сравнении с базовыми соединениями.

Атмосфера высокого содержания паров воды. Влияние процессов гидратации на структуру исследуемых фаз было рассмотрено ранее. Показано, что гидратация приводит к изменению симметрии, при этом гидролизного разложения как базовых, так и галогензамещенных фаз не наблюдается.

Атмосфера углекислого газа. Базовые фазы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, а также галогензамещенные фазы на их основе с концентрацией допанта $y = 0.1$ были обработаны в смеси газов $\text{CO}_2/\text{воздух}$ (1:1) при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 часов. На рисунке 7.1 представлены рентгенограммы исследуемых образцов после данной обработки.

Как видно, галогензамещенные образцы сохраняют исходный состав без каких-либо примесей, в то время как недопированные образцы подвергаются разложению в атмосфере углекислого газа. Реакции, описывающие процессы разложения, могут быть представлены следующими химическими уравнениями:



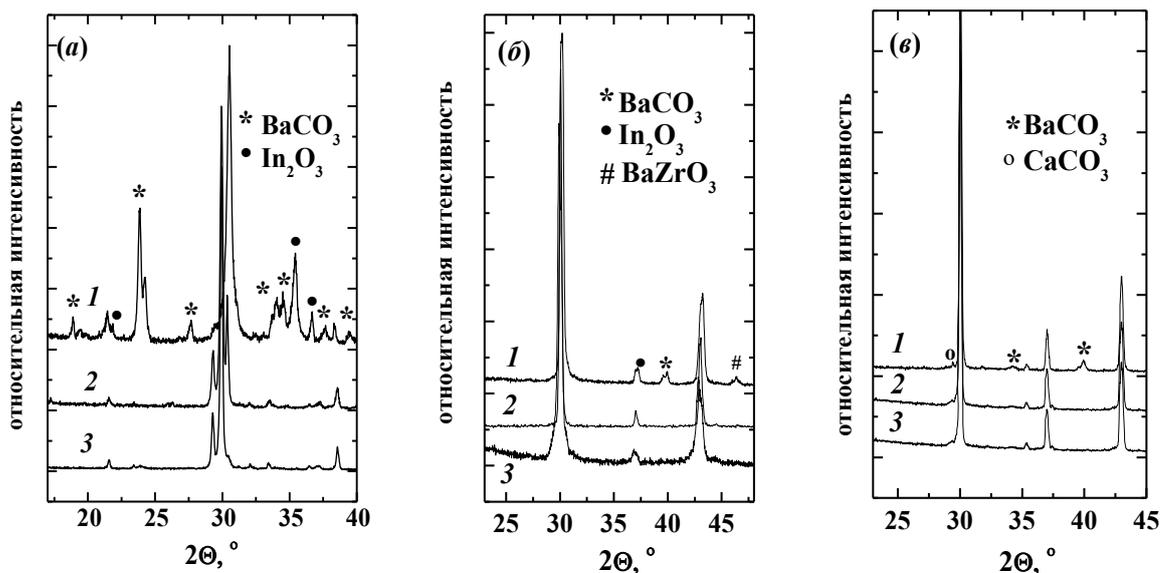
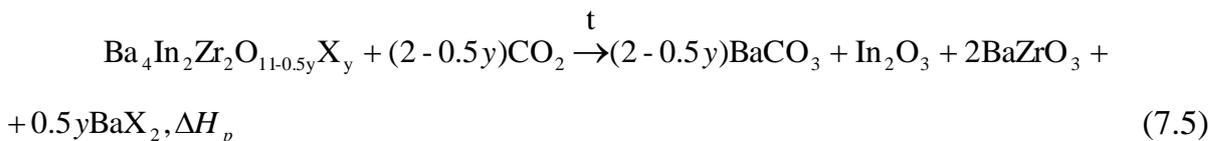
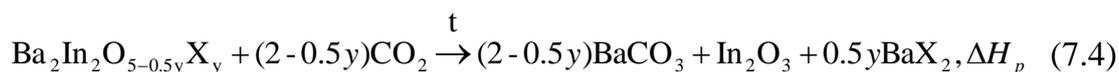
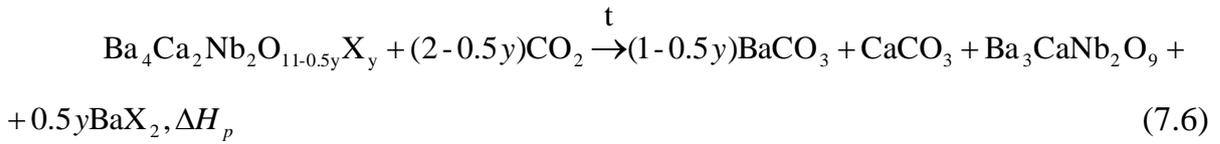


Рисунок 7.1 – Рентгенограммы образцов (а): $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (1), $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.1}$ (2), $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$ (3); (б): $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ (1), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$ (2), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ (3); (с): $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (1), $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$ (2), $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ (3) после обработки в смеси газов $\text{CO}_2/\text{воздух}$ (1:1) при 500°C 10ч.

Таким образом, галогензамещенные фазы являются более химически стойкими к воздействию углекислого газа, что позволяет сделать вывод о том, что введение фторид- и хлорид-ионов в анионную подрешетку способствует увеличению химической устойчивости кислороддефицитных сложных оксидов к CO_2 . Для объяснения этого факта в работе было оценено изменение устойчивости кислороддефицитных сложных оксидов при проведении анионного допирования.

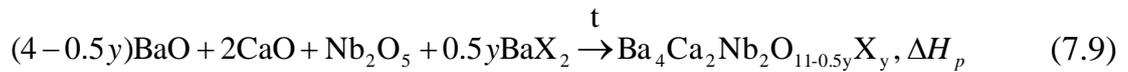
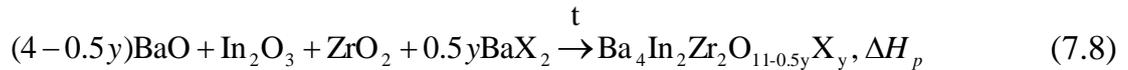
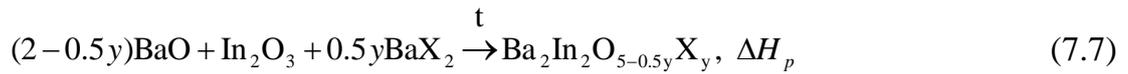
Как известно, критерием самопроизвольного протекания химических процессов является величина изменения энергии Гиббса, соответствующая данным процессам. В нашем случае, чем менее отрицательно изменение энергии Гиббса реакции разложения сложного оксида в среде углекислого газа, и, соответственно, чем менее отрицательно изменение энтальпии данной реакции, тем меньше возможность ее самопроизвольного протекания:





Поскольку величина изменения энтальпии реакции ΔH_p определяется как разность изменения энтальпий образования исходных веществ и продуктов реакции, очевидно, что чем меньше величина энтальпии образования первых и чем больше вторых, тем менее отрицательна величина ΔH_p . Тогда влияние анионного допирования на изменение устойчивости сложных оксидов, вступающих в реакцию взаимодействия с углекислым газом, можно оценить по изменению величин их энтальпий образования.

Изменение энтальпии образования твердых растворов из исходных веществ (оксидов и галогенидов) может быть рассчитано по уравнениям реакций, которые в общем виде ($X = F, Cl$) могут быть записаны как:



Известно, что для перовскитов теплота реакции образования сложного оксида из простых связана с фактором толерантности (t) [217]. Рассчитав данный параметр, можно оценить изменение теплоты реакций при введении допанта. В общем случае фактор толерантности рассчитывается по формуле (1.3), которая может быть применена при определении t для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, так как его высокотемпературная модификация характеризуется структурой перовскита. В случае наличия двух катионов в В-подрешетке сложного оксида со структурой перовскита ($\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$) фактор толерантности рассчитывается как:

$$t = \frac{(r_O + r_A)}{\sqrt{2}(r_O + \frac{1}{2}r_{B'} + \frac{1}{2}r_{B''})}, \quad (7.10)$$

где t – фактор толерантности; r_O – радиус иона в анионной подрешетке; r_A – радиус катиона в А-подрешетке (к.ч. = 12); $r_{B'}$, $r_{B''}$ – радиус катиона в В-подрешетке (к.ч. = 6).

Для сложных оксидов со структурой двойного перовскита ($\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$) фактор толерантности может быть вычислен по формуле:

$$t = \sqrt{\frac{(rA + rO)^2}{\frac{1}{2}(rB' + rB'' + 2rO)^2} + \frac{1}{4}(rB' - rB'')^2} \quad (7.11)$$

В таблице 7.1 приведены полученные значения фактора толерантности. Для расчетов использовался средневзвешенный радиус аниона, который также приведен в таблице.

Таблица 7.1 – Факторы толерантности и средневзвешенный радиус аниона для галогензамещенных твердых растворов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

Образец	Средневзвешенный радиус аниона, Å	Фактор толерантности (<i>t</i>)
$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$	1.40	0.96(745)
$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.1}$	1.3986	0.96(762)
$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{Cl}_{0.1}$	1.4081	0.96(648)
$\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$	1.40	0.98(536)
$\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$	1.3994	0.98(544)
$\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$	1.4037	0.98(489)
$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	1.40	0.99(829)
$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$	1.3994	0.99(833)
$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$	1.4037	0.99(784)

Поскольку разброс значений фактора толерантности для изоструктурных фаз пренебрежимо мал, следовательно, можно считать, что тепловой эффект реакции ΔH_p не изменяется при введении допанта. Тогда, преобразовав уравнения для расчёта теплового эффекта реакции, представленные в общем виде ($X=\text{F}, \text{Cl}$):

$$\Delta H_p = \Delta H_f(\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{X}_y) - \Delta H_f \cdot (2 - 0.5y)\text{BaO} - \Delta H_f(\text{In}_2\text{O}_3) - 0.5y \cdot \Delta H_f(\text{BaX}_2) \quad (7.12)$$

$$\Delta H_p = \Delta H_f(\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{X}_y) - (4 - x) \cdot \Delta H_f(\text{BaO}) - \Delta H_f(\text{In}_2\text{O}_3) - \Delta H_f(\text{ZrO}_2) - 0.5y \cdot \Delta H_f(\text{BaX}_2) \quad (7.13)$$

$$\Delta H_p = \Delta H_f(\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{X}_y) - (4-x) \cdot \Delta H_f(\text{BaO}) - 2 \cdot \Delta H_f(\text{CaO}) - \Delta H_f(\text{Nb}_2\text{O}_5) - 0.5y \cdot \Delta H_f(\text{BaX}_2) \quad (7.14)$$

в уравнение для расчета энтальпии образования твердых растворов:

$$\Delta H_f(\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{X}_x) = \Delta H_p + \Delta H_f \cdot (2-0.5y)\text{BaO} + \Delta H_f(\text{In}_2\text{O}_3) + 0.5y \cdot \Delta H_f(\text{BaX}_2) \quad (7.15)$$

$$\Delta H_f(\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{X}_y) = \Delta H_p + (4-0.5y) \cdot \Delta H_f(\text{BaO}) + \Delta H_f(\text{In}_2\text{O}_3) + \Delta H_f(\text{ZrO}_2) + 0.5y \cdot \Delta H_f(\text{BaX}_2) \quad (7.16)$$

$$\Delta H_f(\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{X}_y) = \Delta H_p + (4-0.5y) \cdot \Delta H_f(\text{BaO}) + 2 \cdot \Delta H_f(\text{CaO}) + \Delta H_f(\text{Nb}_2\text{O}_5) + 0.5y \cdot \Delta H_f(\text{BaX}_2) \quad (7.17)$$

можно утверждать, что в них от наличия галогена-допанта и его природы (F^- , Cl^-) зависят только слагаемые $\Delta H_f(\text{BaO})$ и $\Delta H_f(\text{BaX}_2)$ (то есть, $\Delta H_f(\text{BaF}_2)$ и $\Delta H_f(\text{BaCl}_2)$), величины которых равны -538 , -1192 , -860 кДж/моль [218], соответственно. При введении допанта появление слагаемого $\Delta H_f(\text{BaX}_2)$ (где $\text{X}=\text{F}$, Cl) является более значимым, чем уменьшение вклада $\Delta H_f(\text{BaO})$, что приводит к снижению энтальпии образования сложного оксида и, как следствие, повышает его устойчивость к CO_2 .

Таким образом, в работе выполнено исследование химической устойчивости исследуемых фаз к углекислому газу. Установлено, что галогензамещенные образцы являются химически более устойчивыми по сравнению с недопированными образцами, что позволяет сделать вывод о том, что введение фторид- и хлорид-ионов в анионную подрешетку способствует увеличению химической устойчивости кислороддефицитных сложных оксидов к CO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе выполнено комплексное физико-химическое исследование влияния метода гетеровалентного допирования анионной подрешетки на транспортные свойства и химическую устойчивость кислороддефицитных сложных оксидов с перовскитоподобной структурой. Результаты, полученные в работе, позволяют сделать следующие обобщения и выводы.

1. В работе впервые показана принципиальная возможность формирования галогензамещенных (F^- , Cl^-) твердых растворов на основе кислороддефицитных перовскитов $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ и браунмиллерита $Ba_2In_2O_5$, характеризующихся различной концентрацией вакансий кислорода и степенью их упорядочения. Установлено, что наиболее предпочтительной для фтора является координация в тетраэдрах.

2. Доказана способность полученных галогензамещенных образцов к обратимому диссоциативному поглощению воды из газовой фазы. Показано, что как базовые, так и галогензамещенные образцы являются химически стойкими в атмосфере с повышенным содержанием паров воды. С ростом концентрации допанта степень гидратации снижается, что обусловлено присутствием в структуре фторзамещенных сложных оксидов полиэдров $[MO_3F]$, не способных к трансформации в октаэдры при гидратации, а также уменьшением свободного объема элементарной ячейки при введении хлорид-ионов в кислородную подрешетку.

3. Основной формой нахождения протона в структуре галогензамещенных сложных оксидов являются энергетически неэквивалентные гидроксо-группы, вовлеченные в разные по силе водородные связи. Введение в анионную подрешетку фторид-ионов приводит к усилению водородных связей OH^- -групп и к увеличению доли подвижных протонов в структуре гидратированных сложных оксидов.

4. Выполнено комплексное исследование электрических свойств кислороддефицитных галогензамещенных сложных оксидов. Проанализировано изменение типа и величины электропроводности в зависимости от термодинамических параметров внешней среды (T , pO_2 , pH_2O) и состава твердого раствора.

4.1 Установлено, что полученные галогензамещенные твердые растворы на основе $Ba_2In_2O_5$, $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ сухой атмосфере ($pH_2O = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм)

являются ионными или смешанными ионно-электронными проводниками. Введение галогена-допанта (как F^- , так и Cl^-), приводит к увеличению кислородно-ионной проводимости независимо от степени упорядочения вакансий кислорода в исходной матрице сложного оксида. Причиной этого является рост подвижности ионов кислорода, обусловленный, в случае фтордопирования, введением допанта, характеризующегося большей величиной электроотрицательности и обуславливающего увеличение ковалентности связи $M-O$, а, в случае хлордопирования, введением допанта, характеризующегося бóльшим значением ионного радиуса и обуславливающего увеличение объема элементарной ячейки.

4.2 Во влажной атмосфере ($p_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм) при температурах ниже $700^\circ C$ все галогензамещенные фазы демонстрируют появление вклада протонной составляющей проводимости. Поведение протонной проводимости в исследованных F^- и Cl^- -замещенных фазах определяется изменениями в подвижности протонов. Симбатное изменение протонной и кислородно-ионной проводимости в допированных перовскитах $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ со статистически расположенными вакансиями кислорода позволяет говорить о значимом влиянии динамики кислородной подрешетки на протонный транспорт: F^- и Cl^- -допированные фазы с бóльшей подвижностью кислорода проявляют бóльшие протонные проводимости по сравнению с базовыми соединениями.

На подвижность протонов в хлорзамещенных фазах на основе браунмиллерита $Ba_2In_2O_5$, характеризующегося упорядоченным расположением вакансий кислорода, значимое влияние оказывает геометрический фактор, а именно, исключение части путей миграции, доступных для переноса протонов, при введении большего по размеру аниона.

6. Для фаз со структурой Раддлесдена-Поппера Ba_2InO_3F , Ba_2InO_3Cl и Ba_2InO_3Br впервые установлена принципиальная возможность реализации протонного переноса.

7. Выполнено исследование химической устойчивости галогензамещенных сложных оксидов к парам воды и углекислому газу. Показано, что как базовых, так и галогензамещенных образцов при гидратации происходит изменение симметрии кристаллической решетки, гидролизного разложения не наблюдается. Установлено, что F^- - и Cl^- -содержащие образцы являются более химически стойкими к

углекислому газу по сравнению с недопированными составами, что позволяет сделать вывод о том, что введение фторид- и хлорид-ионов в анионную подрешетку способствует увеличению химической устойчивости кислороддефицитных сложных оксидов к CO_2 .

В целом, можно заключить, что метод анионного допирования демонстрирует новую стратегию увеличения кислородно-ионной и протонной проводимости в перовскитах и перовскитоподобных соединениях, характеризующихся различной концентрацией вакансий кислорода и степенью их упорядочения. Это позволяет в качестве перспектив дальнейшей разработки темы прогнозировать возможность использования метода анионного допирования для оптимизации транспортных свойств широкого круга перовскитоподобных соединений.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

$p_{\text{H}_2\text{O}}, p_{\text{O}_2}$	– парциальное давление паров воды, кислорода в газовой фазе
T	– температура в градусах Кельвина
t	– температура в градусах Цельсия
t	– фактор толерантности
τ	– время
r	– радиус
к.ч.	– координационное число
V, V_f, V_p	– объем, свободный объем, приведенный объем элементарной ячейки
ИК	– инфракрасная спектроскопия
КР	– спектроскопия комбинационного рассеяния
СЭМ	– сканирующая электронная микроскопия
ТГ	– термогравиметрия
ДСК	– дифференциальная сканирующая калориметрия
ЯМР	– ядерный магнитный резонанс
m	– масса
ρ	– плотность
n	– число молей воды в расчете на формульную единицу вещества
ν	– волновое число
χ	– электроотрицательность
I, R, U, C	– сила тока, сопротивление, напряжение, ёмкость
E	– электродвижущая сила (ЭДС)
E_a	– энергия активации
$t_{\text{ион}}$	– суммарное число переноса ионов
$t_{\text{O}^{2-}}, t_{\text{H}^+}, t_{\text{F}^-}$	– число переноса ионов кислорода, протонов, фторид-ионов
$\sigma_{\text{общ}}, \sigma_{\text{ион}}, \sigma_{\text{эл}}$	– общая, ионная, электронная электропроводность
$\sigma_{\text{O}^{2-}}, \sigma_{\text{F}^-}, \sigma_{\text{H}^+}$	– электропроводность ионов кислорода, фторид-ионов, протонов
$\mu_{\text{V}_\bullet}, \mu_{\text{H}^+}$	– подвижность вакансий кислорода, протонов
c_{H^+}	– концентрация протонов
ΔH	– изменение энтальпии

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fabbri, E. Towards the next generation of solid oxide fuel cells operating below 600°C with chemically stable proton-conducting electrolytes / E. Fabbri, L. Bi, D. Pergolesi, E. Traversa // *Advanced Materials*. – 2012. – V. 24. – P. 195 – 208.
2. Marrony, M. Advanced Proton Conducting Ceramic Cell as Energy Storage Device / M. Marrony, J. Dailly // *ECS Transactions*. – 2017. – V. 78 – P. 3349 – 3363.
3. Shim, J.H. Ceramics breakthrough / J.H. Shim // *Nature Energy*. – 2018. – V. 3. – P. 168 – 169.
4. Slater, P.R. Superconductivity up to 64 K in the copper oxyfluorides $\text{Sr}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ (A =Ca, Ba) prepared using NH_4F as a fluorinating reagent / P.R. Slater, P.P. Edwards, C. Greaves, I. Gameson, M.G. Francesconi, J.P. Hodges, M. Al-Mamouri, M. Slaski // *Physica C*. – 1995. – V. 241. – P. 151 – 157.
5. Slater, P.R. An improved route to the synthesis of superconducting copper oxyfluorides $\text{Sr}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ (A =Ca, Ba) using transition metal difluorides as fluorinating reagents / J.P. Hodges, M.G. Francesconi, P.P. Edwards, C. Greaves, I. Gameson, M. Slaski // *Physica C*. – 1995. – V. 253. – P. 16 – 22.
6. Francesconi, M.G. Superconducting $\text{Sr}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ (A =Ca, Ba): Synthetic Pathways and Associated Structural Rearrangements / M.G. Francesconi, P.R. Slater, J.P. Hodges, C. Greaves, P.P. Edwards, M. Al-Mamouri, M. Slaski // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1998. – V. 135. – P. 17 – 27.
7. Sheng, J. Solvothermal fluorination: A new chemical fluorination method to insert fluorine into Sr_2CuO_3 and $\text{NdSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{6-\delta}$ / J. Sheng, K. Tang, Z. Liang, Y. Wang, D. Wang, W. Zhang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – V. 115. – P. 483 – 487.
8. Benziada-Taïbi, L. Structural and nonlinear dielectric properties in fluoride containing SrTiO_3 or BaTiO_3 ceramics / L. Benziada-Taïbi, H. Kermoun // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 1999. – V. 96. – P. 25 – 29.
9. Katsumata, T. Synthesis of the novel perovskite-type oxyfluoride PbScO_2F under high pressure and high temperature / T. Katsumata, M. Nakashima, H. Umemoto, Y. Inaguma // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2008. – V. 181. – P. 2737 – 2740.

10. Ravez, J. A new family of ferroelectric materials with composition $A_2BMO_3F_3$ (A , $B = K, Rb, Cs$, for $r_{A^+} > r_{B^+}$ and $M = Mo, W$) / J. Ravez, J.G. Peraudeau, H. Arend, S.C. Abrahams, P.A. Hagenmuller // *Ferroelectrics*. – 1980. – V. 26. – P. 767 – 769.
11. Fokina, V.D. Effect of cationic substitution on ferroelectric and ferroelastic phase transitions in oxyfluorides $A_2AWO_3F_3$ ($A, A: K, NH_4, Cs$) / V.D. Fokina, I.N. Flerov, M.V. Gorev, M.S. Molokeev, A.D. Vasiliev, N.M. Laptash // *Ferroelectrics*. – 2007. – V. 347. – P. 60 – 64.
12. Flerov, I.N. Ferroelastic phase transitions in $Rb_2KM^{3+}F_6$ / I.N. Flerov, M.V. Gorev, A. Tressaud, J. Grannec // *Ferroelectrics*. – 1998. – V. 217. – P. 21 – 33.
13. Pogoreltsev, E. Dielectric properties and phase transitions in some oxyfluorides with the MeO_xF_{6-x} ($x = 1, 2, 3$) anion in structure / E. Pogoreltsev, I. Flerov, N. Laptash // *Ferroelectrics*. – 2010. – V. 401. – P. 407 – 410.
14. Chaminade, J.P. Ferroelastic and ferroelectric behavior of the oxyfluoride $Na_3MoO_3F_3$ / J.P. Chaminade, M. Cervera-Marzal, J. Ravez, P. Hagenmuller // *Materials Research Bulletin*. – 1986. – V. 21. – P. 1209 – 1214.
15. Atuchin, V.V. Structural and electronic parameters of ferroelectric $K_3WO_3F_3$ / V.V. Atuchin, T.A. Gavrilova, V.G. Kesler, M.S. Molokeev, K.S. Aleksandrov // *Solid State Communications*. – 2010. – V. 150. – P. 2085 – 2088.
16. Sheng, J. Controllable solvothermal synthesis and photocatalytic properties of complex (oxy)fluorides K_2TiOF_4 , K_3TiOF_5 , $K_7Ti_4O_4F_7$ and K_2TiF_6 / J. Sheng, K. Tang, W. Cheng, J. Wang, Y. Nie, Q. Yang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 171. – P. 279 – 287.
17. Salem, I. Recent studies on the catalytic activity of titanium, zirconium, and hafnium oxides / I. Salem // *Catalysis Reviews – Science and Engineering*. – 2003. – V. 45. – P. 205 – 296.
18. Linsebigler, A.L. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results / A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates // *Chemical Review*. – 1995. – V. 95. – P. 735 – 758.
19. Hattori, A. High photocatalytic activity of F-doped TiO_2 film on glass / A. Hattori, H. Tada // *J. of Sol-Gel Science and Technology*. – 2001. – V. 22. – P. 47 – 52.

20. Yu, J.C. Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders / J.C. Yu, J.G. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang // *Chemistry of Materials*. – 2002. – V. 14. – P. 3808 – 3816.
21. Wang, J.S. Mechanochemical synthesis of SrTiO_{3-x}F_x with high visible light photocatalytic activities for nitrogen monoxide destruction / S. Wang, S. Yin, Q.W. Zhang, F. Saito, T. Sato // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003. – V. 13. – P. 2348 – 2352.
22. Sullivan, E. Fluorine insertion reactions of the brownmillerite materials Sr₂Fe₂O₅, Sr₂CoFeO₅, and Sr₂Co₂O₅ / E. Sullivan, C. Greaves // *Materials Research Bulletin*. – 2012. – V. 47 – P. 2541 – 2546.
23. Kosova, N.V. Crystal Structure and Electrochemistry of Na_{2-x}Li_xFePO₄F (0 ≤ x ≤ 1) New Cathode Materials for Na- and Li-Ion Batteries / N.V. Kosova, V.R. Podugolnikov, I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov // *ECS Transactions*. – 2014. – V. 62. – P. 67 – 78.
24. Takashima, M. Chemistry of rare earth containing oxide-fluoride compounds / M. Takashima, S. Yonezawa, J. H. Kim, S. Nishibu // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2004. – V. 10. – P. 1230 – 1241.
25. Ruddlesden, S.N. New compounds of the K₂NiF₄ type / S.N. Ruddlesden, P. Popper // *Acta Crystallographica*. – 1957. – V. 10. – P. 538 – 539.
26. Headspith, D.A. The Preparation and characterisation of mixed-anion and non-oxide materials: diss. ... the degree of PhD / Headspith Andrew David. – Hull, 2009. – 326 p.
27. Case, G.S. Syntheses, powder neutron diffraction structures and Mössbauer studies of some complex iron oxyfluorides: Sr₃Fe₂O₆F_{0.87}, Sr₂FeO₃F and Ba₂InFeO₅F_{0.68} / G. S. Case, A. L. Hector, W. Levason, R. L. Needs, M. F. Thomas, M. T. Weller // *Journal of Material Chemistry*. – 1999. – V. 9. – P. 2821 – 2827.
28. Needs, R.L. Synthesis and structure of Ba₂InO₃F: oxide/fluoride ordering in a new K₂NiF₄ superstructure / R.L.Needs, M.T. Weller // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1995. – V. 3. – P. 353 – 354.
29. Needs, R.L. Structure of Ba₃In₂O₅F₂ by Combined Powder X-Ray and Neutron Diffraction Analysis; Oxide/Fluoride Ordering in a Ruddlesden–Popper Phase /

- R.L. Needs, M.T. Weller // *Journal Chemical Society, Dalton Transaction.* – 1995. – P. 3015 – 3017.
30. Needs, R.L. Synthesis and structure of $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) and $\text{Ba}_2\text{ScO}_3\text{F}$; oxide/halide ordering in K_2NiF_4 -type structures / R.L. Needs, M.T. Weller, U. Scheler, R.K. Harris // *Journal Materials Chemistry.* – 1996. – V. 6. – P. 1219 – 1224.
31. Takahashi, T. Solid-state ionics: Protonic conduction in perovskite-type oxide solid solution / T. Takahashi, H. Iwahara // *Revue de Chimie Minérale.* – 1980. – V. 17. – No 4. – P. 243 – 253.
32. Iwahara, H. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production / H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda // *Solid State Ionics.* 1981. – V. 3 – 4. – P. 359 – 364.
33. Uchida, H. Relation between proton and hole conduction in SrCeO_3 -based solid electrolytes under water containing atmospheres at high temperatures / H. Uchida, N. Maeda, H. Iwahara // *Solid State Ionics.* – 1983. – V. 11. – P. 117 – 124.
34. Iwahara, H. Proton-conducting ceramics / H. Iwahara // *Ceramics Japan: Bulletin of the Ceramic Society of Japan.* – 1983. – V. 18. – P. 855 – 862.
35. Kreuer, K.D. Proton-conducting oxides / K.D. Kreuer // *Annual Review of Materials Research.* – 2003. – V. 33. – P. 333 – 359.
36. Kröger, F. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids / F. Kröger, H. Vink // *Solid State Physics.* – 1956. – V. 3. – P. 307 – 435.
37. Iwahara, H. High temperature protonic conduction based on perovskite-type oxides / H. Iwahara // *ISSI Letters.* – 1992. – V. 2. – P. 11 – 13.
38. Sharova, N.V. Characteristics of proton-conducting electrolytes $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.16$) in moist air / N.V. Sharova, V. P. Gorelov // *Russian Journal of Electrochemistry.* – 2005. – V. 41. P. 1001 – 1007.
39. Shimura, T. Influence of the transition-metal doping on conductivity of a BaCeO_3 -based protonic conductor / T. Shimura, H.I. Tanaka, H. Matsumoto, T. Yogo // *Solid State Ionics.* – 2005. – V. 176. P. 2945 – 2950.
40. Su, X. Effect of co-dopant addition on the properties of yttrium and neodymium doped barium cerate electrolyte / X. Su, Q. Yan, X. Ma, W. Zhang, C. Ge // *Solid State Ionics.* – 2006. – V. 177. – P. 1041 – 1045.

41. Maffei, N. An ammonia fuel cell using a mixed ionic and electronic conducting electrolyte // N. Maffei, L. Pelletier, J.P. Charland, A. McFarlan // *Journal of Power Sources*. – 2006 – V. 162. – P. 165 – 167.
42. Wang, M. Ionic conduction in $\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / M. Wang, L. Qi, G. Ma // *Chinese Journal of Chemical Physics*. – 2007. – 25. – 1273 – 1277.
43. Wang, M. Mixed conduction in $\text{BaCe}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ceramic / M. Wang, L. Qi // *Chinese Journal of Chemical Physics*. – 2008. – V. 21. – P. 286 – 290.
44. Gorbova, E. Investigation of the protonic conduction in Sm-doped BaCeO_3 / E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2008. – V. 181. – P. 207 – 213.
45. Matskevich, N.I. Preparation, stability and thermodynamic properties of Nd- and Lu-doped BaCeO_3 proton-conducting ceramics / N.I. Matskevich, T. Wolf, M. Yu. Matskevich, T.I. Chupakhina // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2009. – V. 11. – P. 1477 – 1482.
46. Azimova, M.A. Transport properties and stability of cobalt doped proton conducting oxides / M.A. Azimova, S. McIntosh // *Solid State Ionics*. – 2009. – V. 180. P. 160 – 167.
47. Chen, C. Proton conduction in $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ at intermediate temperature and its application to synthesis of ammonia at atmospheric pressure / C. Chen, G. Ma // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 485. P. 69 – 72.
48. Matskevich, N.I. The enthalpies of formation of $\text{BaCe}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{3-\delta}$ (RE = Eu, Tb, Gd) / N.I. Matskevich, T.A. Wolf // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2010. – V. 42. – P. 225 – 228.
49. Wang, W.B. Microstructures and proton conduction behaviors of Dy-doped BaCeO_3 ceramics at intermediate temperature / W. B. Wang, J.W. Liu, Y.D. Li, H.T. Wang, F. Zhang, G.L. Ma // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. P. 667 – 671.
50. Qiu, L. Ionic conduction and fuel cell performance of $\text{Ba}_{0.98}\text{Ce}_{0.8}\text{Tm}_{0.2}\text{O}_3$ ceramic // L. Qiu, M. Wang // *Chinese Journal of Chemical Physics*. – 2010. – V. 23. P. 707 – 712.
51. Caldes, M.T. Metallic nanoparticles and proton conductivity: improving proton conductivity of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ by Ni-doping / M.T. Caldes, K.V. Kravchyk, M. Benamira, N. Besnard, O. Joubert, O. Bohnke // *ECS*

- Transactions. – V. 2012. – V.45. P. 143 – 154.
52. Costa, R. On the use of NiO as sintering additive for $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ / R. Costa, N. Grunbaum, M. Berger, L. Dessemond, A. Thorel // *Solid State Ionics*. – 2009. – V. 180. – P. 891 – 895.
 53. Liu, Y. Enhanced sinterability of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ by addition of nickel oxide / Y. Liu, L. Yang, M. Liu, Z. Tang, M. Liu // *Journal of Power Sources*. – 2011. V. 196. – P. 9980 – 9984.
 54. Medvedev, D. Investigation of the structural and electrical properties of Co-doped $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ / D. Medvedev, V. Maragou, T. Zhuravleva, A. Demin, E. Gorbova, P. Tsiakaras // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 182. – P. 41 – 46.
 55. Lee, Y. The effects of doped Nd on conductivity and phase stability of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based electrolyte for solid oxide fuel cell // Y. Lee, I. Hung, S. Chang, C. Ciou, J. Wu // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2011. – V. 31. P. 3137 – 3143.
 56. Yin, J. Ionic conduction in $\text{BaCe}_{0.85-x}\text{Zr}_x\text{Er}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ and its application to ammonia synthesis at atmospheric pressure // J. Yin, X. Wang, J. Xu, H. Wang, F. Zhang, G. Ma // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 185. P. 6 – 10.
 57. Zhang, C. Influence of In content on the electrical conduction behavior of Sm- and In-co-doped proton conductor $\text{BaCe}_{0.80-x}\text{Sm}_{0.20}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ / C. Zhang, H. Zhao // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 206. – P. 7 – 21.
 58. Shi, Z. Samarium and yttrium codoped BaCeO_3 proton conductor with improved sinterability and higher electrical conductivity / Z. Shi, W. Sun, Z. Wang, J. Qian, W. Liu // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2014. – V. 6. P. 5175 – 5182.
 59. Amsif, M. The effect of Zn addition on the structure and transport properties of $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ / M. Amsif, D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, S.N. Savvin, P. Núñez // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2014. – V. 34. – P. 1553 – 1562.
 60. Medvedev, D.A. Conductivity of Gd-doped BaCeO_3 protonic conductor in H_2 – H_2O – O_2 atmospheres / D.A. Medvedev, E.V. Gorbova, A.K. Demin, P. Tsiakaras // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. – V. 39. – P. 21547 – 21552.
 61. Choi, S.M. Determination of electronic and ionic partial conductivities of BaCeO_3 with Yb and in doping / S.M. Choi, J.H. Lee, M.B. Choi, J. Hong, K.J. Yoon, B.K.

- Kim, H.W. Lee, J.H. Lee // *Journal of the Electrochemical Society*. 2015. – V. 162. – P. F789 – F795.
62. Danilov, N. The effect of oxygen and water vapor partial pressures on the total conductivity of $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\Delta}$ / N. Danilov, J. Lyagaeva, A. Kasyanova, G. Vdovin, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Ionics*. – 2017. – V. 23. – P. 795 – 801.
63. Lyagaeva, J. $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ proton-conducting electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // J. Lyagaeva, G. Vdovin, L. Hakimova, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. – 2017. – V. 251. – P. 554 – 561.
64. Danilov, N. Transport properties of highly dense proton-conducting $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ materials in low- and high-temperature ranges // N. Danilov, J. Lyagaeva, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 284. – P. 551 – 559.
65. Zhang, Z. High performance In, Ta and Y-doped BaCeO_3 electrolyte membrane for proton-conducting solid oxide fuel cells / Z. Zhang, L. Chen, Q. Li, T. Song, J. Su, B. Cai, H. He // *Solid State Ionics*. – 2018. – V. 323. – P. 25 – 31.
66. Investigation of protonic conduction in Yb- and Y-doped barium zirconates / R. C. T. Slade, S. D. Flint, N. Singh // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 82. P. 135 – 141.
67. Babilo, P. Processing of yttrium doped barium zirconate for high proton conductivity / P. Babilo, T. Uda, S. M. Haile // *Journal of Materials Research*. – 2007. – V. 22. P. 1322 – 1330.
68. Gorelov, V. P. Preparation and electrical conductivity of $\text{BaZr}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{3-\delta}$ (R = Sc, Y, Ho, Dy, Gd, In) / V. P. Gorelov, V. B. Balakireva, Y. N. Kleshchev, V. P. Brusentsov // *Inorganic Materials*. – 2001. – V. 37. P. 535 – 538.
69. Wang, W. Ionic and electron-hole conduction in $\text{BaZr}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_{3-\delta}$ by 4-probe dc measurements / W. Wang and A. V. Virkar // *Journal Power Sources*. – 2005. – V. 142. – P. 1 – 9.
70. Iguchi, F. Performance of BaZrO_3 based proton conductors as an electrolyte for intermediate temperature operating SOFC / F. Iguchi, T. Tokikawa, T. Miyoshi, T. Tsurui, Y. Nagao, N. Sata, H. Yugami // *ECS Transactions*. – 2007. – V. 7. – P. 2331 – 2336.

71. Kuz'min, A. V. Total and hole conductivity in the $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ system ($x=0.02-0.20$) in oxidizing atmosphere / A. V. Kuz'min, V. B. Balakireva, S. V. Plaksin, V. P. Gorelov // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2009. – V. 45. – P. 1351 – 1357.
72. Gorelov, V. P. Ionic, proton, and oxygen conductivities in the $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ system ($x=0.02-0.15$) in humid air / V. P. Gorelov, V. B. Balakireva, A. V. Kuz'min // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2010. – V. 46. P. 890 – 895.
73. Park, H. J. Electrical properties of the protonic conductor 1 mol% Y-doped $\text{BaZrO}_{3-\delta}$ / H. J. Park // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2011. – V. 15. – P. 2205 – 2211.
74. Yoo, C. Y. The effects of NiO addition on the structure and transport properties of proton conducting $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / C. Y. Yoo, D. S. Yun, J. H. Joo, J. H. Yu // *Journal of Alloys and Compounds*. – V. 2015. – V. 621. – P. 263 – 267.
75. Han, D. Correlation between electroconductive and structural properties of proton conductive acceptor-doped barium zirconate // D. Han, K. Shinoda, S. Sato, M. Majima, T. Uda // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. – P. 1243 – 1250.
76. Han, D. Microstructure, proton concentration and proton conductivity of barium zirconate doped with Ho, Er, Tm and Yb // D. Han, N. Hatada, T. Uda // *Journal of Electrochemical Society*. – 2016. V. 163. – F470 – F476.
77. Zhu, Z. Proton-conducting solid oxide fuel cells with yttrium-doped barium zirconate electrolyte films sintered at reduced temperatures / Z. Zhu, W. Sun, Z. Shi, W. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 658. – P. 716 – 720.
78. Lyagaeva, J. A new Dy-doped $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$ proton-conducting material as a promising electrolyte for reversible solid oxide fuel cells / J. Lyagaeva, N. Danilov, G. Vdovin, J. Bu, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – V. 4. – P. 15390 – 15399.
79. Xie, H. New Gd-Zn co-doping enhanced mechanical properties of BaZrO_3 proton conductors with high conductivity for IT-SOFCs / H. Xie, Z. Wei, Y. Yang, H. Chen, X. Ou, B. Lin, Y. Ling // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. – 2018. – V. 238 – 239. – P. 76 – 82.
80. Kochetova, N. Recent activity in the development of proton-conducting oxides for

- high-temperature applications / N. Kochetova, I. Animitsa, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // RSC Advances. – 2016. – V. 6. – P. 73222 – 73268.
81. Medvedev, D. BaCeO₃: Materials development, properties and application / D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Podias, A. Demin and P. Tsiakaras // Progress in Materials Science. – 2014. – V. 60. P. 72 – 129.
82. Davies, R.A. Dopant and proton incorporation in perovskite-type zirconates / R.A. Davies, M.S. Islam, J.D. Gale // Solid State Ionics. – 1999. – V. 126. – P. 323 – 335.
83. Kreuer, K.D. Proton conducting alkaline earth zirconate and titanates for high grain electrochemical applications / K.D. Kreuer, St. Adams, W. Münch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier // Solid State Ionics. – 2001. – V. 145. – P. 295 – 306.
84. Горелов, В.П. Синтез и свойства высокоплотного протонного твердого электролита BaZr_{0.9}Y_{0.1}O₃ / В.П. Горелов, В.Б. Балакирева // Электрохимия. – 2009. – Т. 45. – С. 507 – 513.
85. Fisher, C.A.J. Detect, protons and conductivity in brounmillerite-structured Ba₂In₂O₅ / C.A.J. Fisher, M.S. Islam // Solid State Ionics. – 1999. – V. 118. – P. 355 – 363.
86. Zhang, G.B. Protonic conduction in Ba₂In₂O₅ / G.B. Zhang, D.M. Smyth // Solid State Ionics. – 1995. – V. 82. – P. 153 – 160.
87. Анимца, И.Е. Синтез, структура и электрические свойства кислород-дефицитных перовскитов Ba₃In₂ZrO₈ и Ba₄In₂Zr₂O₁₁ / И.Е. Анимца, Е.Н. Догодаева, С.С. Нохрин, О.А. Косарева, А.Я. Нейман // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – С. 785 – 791.
88. Animitsa, I. Proton and oxygen-ion conductivity of Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁ / I. Animitsa, A. Neiman, N. Kochetova, B. Melekh, A. Sharafutdinov // Solid State Ionics. – 2003. – V. 162 – 163. P. 63 – 71.
89. Rolle, A. Nouvelle phases derives de Ba₂In₂O₅: comprehension des mecanismes de substitution et de diffusion des ion oxyde: diss. ... la grade de docteur: soutenu 26.09.2005 / Rolle Aurélie. – Lille, 2005. – 197p.
90. Hagenmuller, P. Nonstiochiometry in oxides: extended defects in perovskite-related phases / P. Hagenmuller, M. Pouchard, J.C. Grenier // Journal of Materials Education. – 1990. – V. 12. – P. 297 – 324.

91. Goodenough, J.B. Oxide-ion conduction in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{MO}_8$ (M=Ce, Hf, or Zr) / J.B. Goodenough, J.E. Ruiz-Diaz, Y.S. Zhen // *Solid State Ionics*. – 1990. – V. 44. – P. 21 – 31.
92. Fisher, W. Structural transformation of the oxygen and proton conductor $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ in humid air: an in-situ X-ray powder diffraction study / W. Fisher, G. Reck, T. Schober // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 116. – P. 211 – 215.
93. Goodenough, J.B. Fast oxide-ion conduction in intergrowth structures / J.B. Goodenough, A. Manthiran, P. Paranthaman, Y.S. Zhen // *Solid State Ionics*. – 1992. – V. 52. – P. 105 – 109.
94. Zhang, G.B. Defects and transport of the brownmillerite oxides with high oxygen ion conductivity – $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ / G.B. Zhang, D.M. Smyth // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 82. – P. 161 – 172.
95. Hashimoto, T. Absorption and secession of H_2O and CO_2 on $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and their effects on crystal structure / T. Hashimoto, Y. Inagaki, A. Kishi, M. Dokiya // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 128. – P. 227 – 231.
96. Uchimoto, S.A. In-situ diffraction study of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ / S.A. Speakman, J.W. Richardson, B.J. Mitchell, S.T. Mixture // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 149. – P. 247 – 259.
97. Bielecki, J. Short-range structure of the brownmillerite-type oxide $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and its hydrated proton-conducting form BaInO_3H / J. Bielecki, S.F. Parker, D. Ekanayake, S.M.H. Rahman, L. Borjesson, M. Karlsson // *Journal Materials Chemistry A*. – 2014. – V. 2. – P. 16915 – 16924.
98. Schober, T. Phase transformation in the oxygen and proton conductor $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ in humid atmospheres below 300°C / T. Schober, J. Friedrich, F. Krug // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 99. – P. 9 – 13.
99. Norby, T. Dissolution of Protons in Oxides / T. Norby // *The Korean Journal of Ceramics*. – 1998. – V. 2. – No 4. – P. 128 – 135.
100. Bielecki, J. Structure and dehydration mechanism of the proton conducting oxide $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_x$ / J. Bielecki, S.F. Parker, L. Mazzei, L. Borjesson, M. Karlsson // *Journal Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 4. – P. 1224 – 1232.

101. Fisher, C.A.J. A Computer Simulation Investigation of Brownmillerite-Structured $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ / C.A.J. Fisher, M.S. Islam, R.J. Brook // *Journal of Solid State Chemistry* – 1997. – V. 128. – P. 137 – 141.
102. Dervişoğlu, R. Joint Experimental and Computational ^{17}O and ^1H Solid State NMR Study of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ Structure and Dynamics / R. Dervişoğlu, D.S. Middlemiss, F. Blanc, Y.L. Lee, D. Morgan, C.P. Grey // *Chemistry of Materials*. – V. 27. – P. 3861 – 3873.
103. Yao, T. Cristal structure of Ga-doped $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and its oxide ion conductivity / T. Yao, Y. Uchimoto, M. Kinuhata, T. Inagaki, H. Yoshida // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 132. – P. 189 – 198.
104. Yamamura, H. Order-disorder transition of oxygen vacancy in brownmillerite system / H. Yamamura, Y. Yamada, M. Toshiyuki, A. Tooru // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 108. – P. 377 – 381.
105. Hashimoto, T. Characterization of phase transition of $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{In}_2\text{O}_5$ by thermal analysis and high temperature X-ray diffraction / T. Hashimoto, M. Yoshinaga, Y. Ueda, K. Komazaki, K. Asaoka, S. Wang // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2002. – V. 169. – P. 909 – 917.
106. Ta, T.Q. Thermal and electrical properties of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ substituted for In site by rare earth elements / T.Q. Ta, T. Tsuji, Y. Yamamura // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – V. 408 – 412. – P. 253 – 256.
107. Резницкий, Л.А. Энергия предпочтения катионов к октаэдрическим позициям / Л.А. Резницкий // *Неорганические материалы*. – 1976. – Т. 12. – С. 1909 – 1911.
108. Noirault, S. Water incorporation into the $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Sc}^{3+}$ $0 \leq x < 0.5$ and $\text{M} = \text{Y}^{3+}$ $0 \leq x < 0.35$) system and protonic conduction / S. Noirault, E. Quarez, Y. Piffard, O. Joubert // *Solid State Ionics*. – 2009. – V. 180. – P. 1157 – 1163.
109. Kakinuma, K. Oxide-ion conductivity of $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ system based on brownmillerite structure / K. Kakinuma, H. Yamamura, H. Haneda, T. Atake // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 140. – P. 301 – 306.
110. Mitome, M. Structure analysis of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and related compounds by electron microscopy / M. Mitome, M. Okamoto, Y. Bando // *Journal of Vacuum Science Technology B*. – 2001. – V. 19. – P. 2284 – 2288.

111. Uchimoto, Y. EXAFS study of crystal structures of $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ and oxide ion conductivity / Y. Uchimoto, H. Takagi, T. Yao, N. Ozawa, T. Inagaki, H. Yoshida // *Journal of Synchrotron Radiation* – 2001. – V. 8. – P. 857 – 859.
112. Liu, Y. TEM, XRD, and crystal chemical investigation of oxygen/vacancy ordering in $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ $0.0 \leq x \leq 0.6$ / Y. Liu, R.L. Withers, J.F. Gerald // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2003. – V. 170. – P. 247 – 254.
113. Nomura, K. Electrical conduction behavior in $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{M}^{\text{III}}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}^{\text{III}}=\text{Al}$, Ga, Sc, In, and Lu) perovskites / K. Nomura, S. Tanase // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 98. – P. 229 – 236.
114. Arachi, Y. Electrical conductivity of the $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln = lanthanides) system / Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishai // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 121. – P. 133 – 139.
115. Chiba, R. Temperature dependence of ionic conductivity in $(1-x)\text{ZrO}_2\text{-(x-y)}\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-yYb}_2\text{O}_3$ electrolyte material / R. Chiba, T. Ishii, F. Yoshimura // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 91. – P. 249 – 256.
116. Kakinuma, K. Oxide-ion conductivity of the perovskite-type solid-solution system, $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y)_2\text{In}_2\text{O}_{5+y}$ / K. Kakinuma, H. Yamamura, H. Haneda, T. Atake // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 154 – 155. – P. 571 – 576.
117. Park, C. The Crystal Structures of the High Temperature Cuprate Superconductors / C. Park, R.L. Snyder // *Journal of American Ceramics Society*. – 1995. – V. 78. – P. 3171 – 3194.
118. Kakinuma, K. Oxide-ion conductivity of the oxygen deficient perovskite solid-solution system $(\text{Ba}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{La}_{0.5})(\text{In}_{1-y}\text{M}_y)_2\text{O}_{5.5}$ ($\text{M}=\text{Y}$ or Ga) / K. Kakinuma, H. Yamamura, T. Atake // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2002. – V. 69. – P. 897 – 904.
119. Бескровный, А.И. Исследование структуры нового соединения $\text{Bi}_{2.53}\text{Li}_{0.29}\text{Nb}_2\text{O}_9$ методами порошковой нейтронной и рентгеновской дифракции / А.И. Бескровный, С.Т. Василовский, А.В. Белушкин, А.С. Смирнов, А.М. Балагуров, М.Л. Мартинез Саррион, Л. Местрес, М. Херриаз // *Объединенный институт ядерных исследований*. – Дубна. – 2001.

120. Ta, T.Q. Electrical properties of $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{O}_{5+x}$ / T.Q. Ta, T. Tsuji, Y. Yamamura // Book of Abstracts of International Conference on Solid State Ionics. – 2005. – Baden-Baden. – P.244.
121. Schober, T. Protonic conduction in $\text{BaIn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ [Text] / T. Schober // Solid State Ionics. – 1998. – V. 109. – P. 1 – 11.
122. Hideshima, N. Effect of partial substitution of In by Zr, Ti and Hf on protonic conductivity of $\text{BaInO}_{2.5}$ / N. Hideshima, K. Hashizume // Solid State Ionics. – 2010. – V. 181. – P. 1659 – 1664.
123. Quarez, E. Water incorporation and proton conductivity in titanium substituted barium indate / E. Quarez, S. Noirault, T. Caldes, O. Joubert // J. of Power Sources. – 2010. – V. 195. – P. 1136 – 1141.
124. Jayaraman, V. Characterization of perovskite systems derived from $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$
 □. Part I: the oxygen-deficient $\text{Ba}_2\text{In}_{2(1-x)}\text{Ti}_{2x}\text{O}_{5+x}$ □ $1-x$ ($0 \leq x \leq 1$) compounds / V. Jayaraman A. Magrez, M. Caldes, O. Joubert, M. Ganne, Y. Piffard, L. Brohan // Solid State Ionics. – 2004. – V. 170. – P. 17 – 24.
125. Jayaraman, V. Characterization of perovskite systems derived from $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$
 □. Part II: The proton compounds $\text{Ba}_2\text{In}_{2(1-x)}\text{Ti}_{2x}\text{O}_{4+2x}(\text{OH})_y$ [$0 \leq x \leq 1$; $y \leq 2(1-x)$] [Text] / V. Jayaraman A. Magrez, M. Caldes, O. Joubert, F. Taulelle, J. Rodriguez-Carvajal, Y. Piffard, L. Brohan // Solid State Ionics. – 2004. – V. 170. – P. 25 – 35.
126. Rolle, A. Structural and electrochemical characterization of new oxide ion conductors for oxygen generating systems and fuel cells / A. Rolle, R.N. Vannier, N.V. Giridharan, F. Abraham // Solid State Ionics. – 2005. – V. 176. – P. 2095 – 2103.
127. Rolle, A. A neutron diffraction study of the oxygen diffusion in molybdenum doped $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ / A. Rolle, P. Roussel, N.V. Giridharan, E. Suard, R.N. Vannier // Solid State Ionics. – 2008. – V. 179. – P. 1986 – 1995.
128. Rolle, A. Redox stability of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ -doped compounds / A. Rolle, G. Fafilek, R.N. Vannier // Solid State Ionics. – 2008. – V. 179. – P. 113 – 119.
129. Manthiram, A. Characterization of oxygen-deficient perovskites as oxide-ion electrolytes / A. Manthiram, J.F. Kuo, J.B. Goodenough // Solid State Ionics. – 1993. – V. 62. – P. 225 – 234.
130. Berastegui, P. The Crystal Structures, Microstructure and Ionic Conductivity

- of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and $\text{Ba}(\text{In}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_{3-x/2}$ / P. Berastegui, S. Hull, F.J. García-García, S.-G. Eriksson // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2002. – V. 164. – P. 119 – 130.
131. Ahmed, I. Synthesis and structural characterization of perovskite type proton conducting $\text{BaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.75$) / I. Ahmed, S.G. Eriksson, E. Ahlberg, C.S. Knee, P. Berastegui, L.G. Johansson, H. Rundlöf, M. Karlsson, A. Matic, L. Börjesson, D. Engberg // *Solid State Ionics*. 2006. – V. 177. – P. 1395 – 1403.
132. Kochetova, N.A. The Synthesis and Properties of Solid Solutions Based on $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ / N.A. Kochetova, I.E. Animitsa, A.Ya. Neiman // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2009. – V. 83. – P. 203 – 208.
133. Animitsa, I. Crystal structure and imperfection of the perovskite-like proton conductor $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ / I.E. Animitsa, N.A. Kochetova // *Chimica Techno Acta*. – 2016. – V. 1. – P. 5 – 13.
134. Polfus, J.M. The defect chemistry of nitrogen in oxides: A review of experimental and theoretical studies, / J.M. Polfus, T. Norby, R. Haugrud // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2013. – V. 198. – P. 65 – 76.
135. Li, J. Lithium-ion conduction in the anion substituted $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x-y}\text{TiO}_{3-y}\text{F}_y$ electrolyte with perovskite-type structure / J. Li, Z. Wen, X. Xu, X. Zhu // *Solid State Ionics*. – 2005. – V. 176. – P. 2269 – 2273.
136. Liu, C. High ion conductivity in garnet-type F-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ / C. Liu, Z.-Y. Wen, K. Rui // *Wuji Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials*. – 2015. – V. 30. – P. 995 – 1001.
137. Arulraj, A. Synthesis and Characterization of the Anionic Conductor System $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-0.5x}\text{F}_x$ ($x = 0.02 - 0.30$) / A. Arulraj, F. Goutenoire, M. Tabellout, O. Bohnke, P. Lacorre // *Chemistry of Materials*. – 2002. – V. 14. – P. 2492 – 2498.
138. Zhu, J. Unprecedented Perovskite Oxyfluoride Membranes with High-Efficiency Oxygen Ion Transport Paths for Low-Temperature Oxygen Permeation / J. Zhu, G. Liu, Z. Liu, Z. Chu, W. Jin, N. Xu // *Advanced Materials*. – 2016. – V. 28. – P. 3511 – 3515.
139. Zhang, Z. Anion Doping: A New Strategy for Developing High-Performance Perovskite-Type Cathode Materials of Solid Oxide Fuel Cells / Z. Zhang, Y. Zhu, Y. Zhong, W. Zhou, Z. Shao // *Advanced Energy Materials*. – 2017. – V. 7. – 1700242 (1 – 9).

140. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / *Acta Crystallographica*. – 1976. – V. A32. – P. 751 – 767.
141. Rietveld, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H.M. Rietveld // *Journal of Applied Crystallography*. – 1969. – V. 2. – P. 65 – 71.
142. Вест, Антони Р. Химия твердого тела. Теория и приложения : В 2 ч. : Пер. с англ. Ч. 2 / А. Р. Вест; Под ред. Ю. Д. Третьякова. — М. : Мир, 1988.
143. Электрохимический импеданс / З. Б. Стойнов [и др.]; отв. ред. Е. Б. Будевски, отв. ред. В. Е. Казаринов. — М.: Наука, 1991. — 335 с. : ил. — Библиогр. в конце гл. — Прил.: с. 324–327. — ISBN 5–02–001945–3
144. Boukamp, B.A. A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical system / B.A. Boukamp // *Solid State Ionics*. 1986. – V. 20. – P. 31 – 44.
145. Fleig, J. The impedance of ceramics with highly resistive grain boundaries: validity and limits of the brick layer model / J. Fleig, J. Maier // *Journal of European Ceramic Society*. – 1999. – V. 19. – P. 693 – 696.
146. Калякин, А.С. Электроперенос в двойных молибдатах и вольфраматах со структурой шеелита: дис...канд. хим. наук / Калякин А.С. – Свердловск. 1985. – 145с
147. Горелов, В.П. Измерение чисел переноса протонов в оксидах при высоких температурах методом ЭДС / В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, Д.С. Зубанкова // *Электродные реакции в твердых электролитах: Сб. науч. трудов. Свердловск: УрО АН СССР. – Свердловск, 1990. – С. 58 – 62*
148. Norby, T. EMF method determination of conductivity contributions from protons and other foreign ions in oxides / T. Norby // *Solid State Ionics*. – 1988. – V. 28 – 30. – P. 1586 – 1591.
149. Ремез, И.Д. Двойной электрический слой в CaF_2 в контакте с платиновым электродом /И.Д. Ремез, И.А. Закс, С.В. Карпачев // *Доклады АН СССР*. – 1980. – Т.253. – С. 407 – 409.
150. Ремез, И.Д. Двойной электрический слой во фториде кальция, легированном СаО / И.Д. Ремез, И.А. Закс // *Электродные реакции в твердых*

- электролитах: Сб. науч. тр. / УрО АН СССР. — Свердловск: Б. и., 1990.
151. Казенас, Е.К. Термодинамика испарения оксидов воды / Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков – М.: Издательство ЛКИ, 2008. – 474 с.
 152. Jedvik, E. Size and shape of oxygen vacancies and protons in acceptor-doped barium zirconate / Jedvik E., Lindman A., Benediktsson M., Wahnström G. // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 275. – P. 2 – 8.
 153. Вязовов, В.Б. Колебательная спектроскопия твердых растворов сложных оксидов ниобия, тантала и вольфрама: дисс. ... канд.хим.наук: 02.04.04 / Вязовов Виктор Борисович. – М., 1985
 154. Tenailleau, C. Composition-induced structural phase transition in the $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) system / C. Tenailleau, A. Pring, S.M. Moussa, Y. Liu, R.L. Withers, S. Tarantino, M. Zhang, M.A. Carpenter // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2005. – V. 178. – P. 882 – 891.
 155. Aleksandrov, K.S. Raman spectra and ordering processes in alkaline-tungsten oxyfluorides / K.S. Aleksandrov, A.N. Vtyurin, Ju.V. Gerasimova, A.S. Krylov, N.M. Laptash, E.I. Voyt, A.G. Kocharova, S.V. Surovtsev // *Ferroelectrics*. – 2007. – V. 347. – P. 79 – 85.
 156. Udovenko, A.A. Orientational disorder and crystal structures of $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ and $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ / A.A. Udovenko, N.M. Laptash // *Acta Crystallographica*. – 2008. – V. B64. – P. 305 – 311.
 157. Sheng, J. Controllable solvothermal synthesis and photocatalytic properties of complex (oxy)fluorides K_2TiOF_4 , K_3TiOF_5 , $\text{K}_7\text{Ti}_4\text{O}_4\text{F}_7$ and K_2TiF_6 / K. Sheng, W. Tang, J. Cheng, Y. Wang, Q. Yang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 171. – P. 279 – 287.
 158. Zhang, B. Fourier transformation infrared spectrum studies on the role of fluorine in $\text{SnO}_2\text{:F}$ films / B. Zhang, Y. Tian, J. X. Zhang, W. Cai // *Applied physics letters*. – 2011. – V. 98. – 021906.
 159. Ignatieva, L.N. Glasses in the system of $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--BiF}_3\text{--ErF}_3$ / L.N. Ignatieva, N.V. Surovtsev, N.N. Savchenko, S.V. Adichtchev, S.A. Polyshchuk, Yu.V. Marchenko, V.M. Bouzник // *Jornal of Non-Crystalline Solids*. – 2011. – V. 375. – P. 2645 – 2650.
 160. Messaddeq, Y. $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ stabilised fluoroindate glasses / Y. Messaddeq, D.

- Grando, P. Melnikova, S.J.L. Ribeiro, L.F.C. Oliveira // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1998. – V. 275 – 277. – P. 81 – 85.
161. Nalin, M. Scandium fluorophosphate glasses: a structural approach / M. Nalin, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, J. Schneider, P. Donoso // *C. R. Chimie*. – 2002. – V.5. – P. 915 – 920.
162. Karlsson, M. Short-range structure of proton-conducting $\text{BaM}_{0.10}\text{Zr}_{0.90}\text{O}_{2.95}$ (M=Y, In, Sc and Ga) investigated with vibrational spectroscopy / M. Karlsson, I. Ahmed, A. Matic, S.G. Eriksson // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – P. 126 – 129.
163. Rolle, A. Structure of $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{5+x}$ phases: Complementarity of diffraction, Raman and absorption techniques / A. Rolle, S. Daviero-Minaud, P. Roussel, A. Rubbens, R.N. Vannier // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 179. – P. 771 – 775.
164. Shin, J.F. Oxyanion doping strategies to enhance the ionic conductivity in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ / J.F. Shin, A. Orera, D.C. Apperley, P.R. Slater // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – V. 21. – P. 874 – 879.
165. Rey, J.F.Q. Primary particle size effect on phase transition in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ / J.F.Q. Rey, F.F. Ferreira, E.N.S. Muccillo // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 179. – P. 1029 – 1031.
166. Kakinuma, K. Oxide ion conductivity in $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.5})(\text{In}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_{2.75}$ (M=Sc and Yb) systems/ K. Kakinuma, T. Waki, H. Yamamura, T. Atake // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2009. – V. 117. – P. 529 – 533.
167. Motta, F.V. In_2O_3 microcrystals obtained from rapid calcination in domestic microwave oven / F.V. Motta, R.C. Lima, A.P.A. Marques, E.R. Leite, J.A. Varela, E. Longo // *Materials Research Bulletin*. – 2010. – V. 45. – P. 1703 – 1706.
168. Палатников, М.Н. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин. — СПб. : Наука. Санкт–Петербургская издательская фирма, 2001. — 303 с. — Библиогр.: с. 257–270. — Прил.: с. 271–295. — ISBN 5–02–024948–3.
169. Luth, R.W. Raman spectroscopic study of the solubility mechanisms of F in glasses in the system $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$ / R.W. Luth // *American Mineralogist*. – 1988.

- V. 73. – P. 297 – 305.
170. Крылов, А.С. Исследование фазовых переходов в оксифториде $\text{Cs}_2\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}_3$ методом комбинационного рассеяния света / А.С. Крылов, А.Н. Втюрин, В.Д. Фокина, С.В. Горяйнов, А.Г. Кочегарова // Физика твердого тела. – 2006. – Т.48. – С. 1001 – 1003.
171. Крылов, А.С. Исследование фазовых переходов в оксифториде $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ методом комбинационного рассеяния света / А.С. Крылов, А.А. Екимов, А.Н. Втюрин, А.Г. Кочегарова, Е.И. Войт // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. – 2008. – Т.5. – С. 1 – 3.
172. Marques, M.A. Raman spectroscopic investigations of concentrated aqueous solutions of InCl_3 and of InBr_3 / M.A. Marques, M.A.S. Oliveira, J.R. Rodrigues, R.M. Cavagnat, J. Devaure // Journal of The Chemical Society, Faraday Transactions. – 1990. – V. 86. – P. 3883 – 3889.
173. Last, J.T. Infrared-Absorption Studies on Barium Titanate and Related Materials / J.T. Last // Physical Review. – 1957. – V. 105. – P. 1740 – 1750.
174. Shi, F. Investigation and theoretical calculation of the lattice vibrational spectra of BaZrO_3 ceramic, / F. Shi, H. Dong, Q. Liu, Y. Yang, S. Ren, H. Sun, J. Xiong // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2017. – V. 28 – P. – 3467 – 3473.
175. Karlsson, M. Short-Range Structure of Proton-Conducting Perovskite $\text{BaIn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$ ($x = 0-0.75$) / M. Karlsson, M. Matic, Ch. Knee, I. Ahmed, S. Eriksson, L. Börjesson // Chemistry of Materials. – 2008. – V. 20. – P. 3480 – 3496.
176. Schaufele, R.F. Raman Scattering by Lithium Niobate / R.F. Schaufele, M.J. Weber // Physical Review. – 1966. – V.152. – P. 705 – 708.
177. Антохина, Т.Ф. Синтез и характеристика новых фторокомплексов ниобия и тантала со смешанными катионами щелочных металлов / Т.Ф. Антохина, Ф.Н. Савченко, Л.Н. Игнатъева, Т.А. Кайдалова // Современные неорганические фториды – Сборник трудов II Международного сибирского семинара ISIF-2006 по химии и технологии современных неорганических фторидов. – 2006. – С. 20 – 24
178. Paulsen, A.L. Stoichiometry, vibrational modes, and structure of niobium (V) oxosulfato complexes in the molten $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--K}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{--K}_2\text{SO}_4$ system studied by

- Raman Spectroscopy / A.L. Paulsen, B. Flemming, R.W. Berg, S.B. Paulsen // Journal of Physical Chemistry A. – 2010. – V. 114. – P. 7485 – 7493.
179. Keller, O. L. Identification of complex ions of niobium (V) in hydrofluoric acid solutions by Raman and infrared spectroscopy / O.L. Keller // Inorganic Chemistry. – 1963. – V. 2. – P. 783 – 787.
180. Von Barner, J.H. Gilbert of niobium(V) fluoro and oxofluoro complexes formed in alkali–metal fluoride melts / J.H. Von Barner, E. Christensen, N.J. Bjerrum, // Inorganic Chemistry. – 1991. – V. 30. – P. 561 – 566.
181. Blasse, G. Vibrational spectra of yttrium niobate and tantalate / G. Blasse // Journal Solid State Chemistry. – 1973. – V.7. – P. 169 – 171.
182. Jehng, J.M. Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides / J.M. Jehng, I.E. Wachs // Chemistry of Materials. – 1991. – V.3. – P. 100 – 107.
183. Liu J. Phase transition in single crystal $\text{Cs}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ / J. Liu, E.P. Kharitonova, C.G. Duan, W.N. Mei, R.W. Smith, J.R. Hardy // Journal of Chemical Physics. – 2005. – V. 122. – P. 144503/1 – 144503/7.
184. Noked, O. Pressure-induced amorphization of $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ / O. Noked, S. Yakovlev, Y. Greenberg, E. Sterer, // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2011. – V.357. – P. 3334 – 3337.
185. Laguna, M.A. Antiferroelectric Instability in Double Perovskite Systems $\text{La}_{(2-x)/3}\text{Li}_x\text{TiO}_3$, $\text{La}_{(1-x)/3}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ and $\text{La}_{(1-x)/3}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ / M.A. Laguna, M.L. Sanjuán // Ferroelectrics. – 2002. – V.272. – P. 63 – 68.
186. Brunckova, H. Effect of solvent on phase composition and particle morphology of lanthanum niobates prepared by polymeric complex sol-gel method / H. Brunckova, L. Medvecký, P. Hvizdos, V. Girman // Journal of Sol-Gel Science Technology. – 2014. – V. 69. – P. 272 – 280.
187. Ruiz-Trejo, E. Dopant substitution and oxygen migration in the complex perovskite oxide $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$: A computational study / E. Ruiz-Trejo, R.A. De Souza // Journal of Solid State Chemistry. – 2005. – V. 178. – P. 1959 – 1967.
188. Isupov, V.A. Ion ordering and ferroelectricity in $\text{Pb}(\text{B}'_{0.5}\text{B}''_{0.5})\text{O}_3$ perovskites / V.A. Isupov // Physics of the Solid State. – 2007. – V. 49. – P.505 – 509.
189. Hardcastle, F.D. Determination of niobium-oxygen bond distances and bond orders by Raman spectroscopy / F.D. Hardcastle, I.E. Wachs // Solid State Ionics. –

1991. – V.45. – P. 201 – 213.
190. Rodrigues, J.E.F.S. Structural ordering and dielectric properties of Ba₃CaNb₂O₉-based microwave ceramics / J.E.F.S. Rodrigues, P.J. Castro, P.S. Pizani, W.R. Correr, A.C. Hernandez // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – P. 18087 – 18093.
191. Rodrigues, J.E. Ordering effect on the electrical properties of stoichiometric Ba₃CaNb₂O₉-based perovskite ceramics / J.E. Rodrigues, D.M. Bezerra, A.C. Hernandez // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – P. 14015 – 14022.
192. Gouadec, G. Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties / G. Gouadec, Ph. Colomban // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. – 2007. – V. 53. – P. 1 – 56.
193. Colomban, Ph. Double perovskites with oxygen structural vacancies: Raman spectra, conductivity and water uptake / Ph. Colomban, F. Romain, A. Neiman // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 145. – P. 339 – 347.
194. Graham, J. The crystal chemistry of complex niobium and tantalum oxides: I. Structural classification of MO₂ phases // J. Graham, M.R. Thornber *American Mineralogist*. – 1974. – V. 59. – P. 1026 – 1039.
195. Безносиков, Б.В. Кристаллы типа браунмиллерита. (Кристаллохимия, прогноз новых соединений) / Б.В. Безносиков, К.С. Александров. – Красноярск, Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 2007. – 28с.
196. Юхневич, Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды / Г.В. Юхневич. – М.: Наука, 1973. – 205с.
197. Карякин, А.В. Состояние воды в органических и неорганических соединениях / А.В. Карякин, Г.А. Кривенцова. — М.: Наука, 1973. — 173, [3] с.: ил. — Библиогр.: с. 165–174.
198. Анимица, И.Е. Высокотемпературные протонные проводники на основе перовскитоподобных сложных оксидов со структурным разупорядочением кислородной подрешетки : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.04 / И. Е. Анимица ; Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б. Н. Ельцина ; науч. консультант А. Я. Нейман. — Екатеринбург : [б. и.], 2011. — 296, [7] с. : ил., табл. — Библиогр.: с. 279–303.

199. Ikrami, D.D. Infrared spectra of acid fluorides earth elements / D. D. Ikrami, E. D. Ruchkin, N. S. Nikolaev // *Journal of structural chemistry*. – 1967. – V. 8. – P. 354 – 356.
200. Redington, R.L. Infrared Evidence for FHF⁻ in Annealed LiF-HX Films / R.L. Redington, T.E. Redington // *Journal of Physical Chemistry*. – 1968. – V. 72. – P. 2456 – 2460.
201. Hunt, R.D. Photolysis of hydrogen and fluorine in solid argon. Matrix infrared spectra of (HF)₂,(HF)(DF), and (DF)₂ / R.D. Hunt, L. Andrews // *Journal of Chemical Physics*. – 1985. – V. 82. – P. 4442 – 4448.
202. Rossman, G.R. Vibrational spectroscopy of hydrous components / G.R. Rossman // *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology*. – 1988. – V. 18. – P. 193 – 206.
203. Holmes, L. Study of dynamic processes in unique oxide-ion conduction materials via solid state NMR spectroscopy. – Stony Brook University, 2008.
204. Yesinowski, J.P. Characterization of hydrous species in minerals by high-speed proton MAS-NMR / J.P. Yesinowski, H. Eckert, G.R. Rossman // *Journal of American Chemical Society* – 1988. – 110 – P. 1367 – 1375.
205. Smyth, D.M. Defect and ordering in perovskite-related oxides / D.M. Smyth // *Annual Review of Material Science*. – 1985. V. 5. – P. 329 – 357.
206. Чеботин, В.Н. Электрохимия твердых электролитов / В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. – Москва, Издательство «Химия», 1988. – 312с.
207. Allred, A.L. Electronegativity values from thermochemical data / A.L. Allred // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1961. – V. 17. – P. 215 – 221.
208. Бацанов, С. С. Экспериментальные основы структурной химии / С.С. Бацанов. – Москва, Издательство стандартов, 1986. – 238с.
209. Yashiro, K. Electrical properties and defect structure of niobia-doped ceria / K. Yashiro, T. Suzuki, A. Kaimai, H. Matsumoto, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, J. Sfeir, J. Van herle // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 175. – P. 341 – 344.
210. Polfus, J.M. Nitrogen defects in wide band gap oxides: defect equilibria and electronic structure from first principles calculations / J.M. Polfus, T.S. Bjørheim, T. Norby, R. Haugsrud // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – V.14. –

- P. 11808 – 11815.
211. Polfus, J.M. Nitrogen defects from NH_3 in rare-earth sesquioxides and ZrO_2 / J.M. Polfus, T. Norby, R. Haugrud / Dalton Transactions. 2011. – V. 40. – P. 132 – 135.
212. Ushakov, A.E. Ceramic and transport properties of halogen-substituted strontium ferrite / .E. Ushakov, O.V. Merkulov, A.A. Markov, M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – P. 11301 – 11306.
213. Liu, J. A novel anions and cations co-doped strategy for developing high-performance cobalt-free cathode for intermediate-temperature proton-conducting solid oxide fuel cells / J. Liu, Z. Jin, L. Miao, J. Ding, H. Tang, Z. Gong, R. Peng, W. Liu // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – P. 11079 – 11087.
214. Animitsa, I. Oxygen-ion and proton transport in $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ / I. Animitsa, E. Dogodaeva, N. Tarasova, O. Kosareva, A. Neiman // Solid State Ionics. – 2011. – V. 185. – P. 1– 5.
215. Wang, Y. Improving the chemical stability of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte by Cl doping for proton-conducting solid oxide fuel cell / Y. Wang, H. Wang, T. Liu, F. Chen, C. Xia // Electrochemistry Communications. – 2013. – V. 28. – P. 87 – 90.
216. Zhou, H. Effect of fluorine, chlorine and bromine doping on the properties of gadolinium doped barium cerate electrolytes / H. Zhou, L. Dai, L. Jia, J. Zhu, Y. Li, L. Wang // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – V.40. – P. 8980 – 8988
217. Haile, S.M. Non-stoichiometry, grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites / S.M. Haile, G. Staneff, K.H. Ryu // Journal of Materials Science. – 2001. – V. 36. – P. 1149 – 1160.
218. Лидин, Р.А. Константы неорганических веществ: справочник / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко; под ред. Р. А. Лидина.— М.: Дрофа, 2008. – 685 с.

От автора работы

Выражаю глубокую признательность доктору химических наук, профессору кафедры физической и неорганической химии УрФУ Анимице Ирине Евгеньевне за научное руководство.

Благодарю Белову Ксению Геннадьевну, кандидата химических наук, ассистента кафедры физической и неорганической химии УрФУ и Селезневу Надежду Владимировну, кандидата физико-математических наук, доцента кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных систем за плодотворное научное общение.

Выражаю благодарность ученому секретарю ИХТТ УрО РАН д.х.н. Денисовой Татьяне Александровне за совместную работу при проведении исследований методом ядерного магнитного резонанса.

Благодарю сотрудников центра коллективного пользования ИЕНиМ УрФУ за помощь в исследованиях.

Благодарю сотрудников кафедры физической и неорганической химии ИЕНиМ УрФУ за разностороннюю помощь на различных этапах выполнения работы.