

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования "Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина"

На правах рукописи



Тарасова Наталья Александровна

Новые галогензамещенные перовскитоподобные сложные оксиды:
структура, ионный (O^{2-} , H^+) транспорт, химическая устойчивость

02.00.21 – Химия твердого тела

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Екатеринбург – 2020

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, принадлежащим 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; РНФ №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 $Ba_2In_2O_5$, перовскита $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ и двойного перовскита $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$; а также фазы со структурой Раддлсдена-Поппера Ba_2InO_3X ($X = F, Cl, Br$).

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1. Впервые синтезированы твердые растворы составов $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$, $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$, $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}Cl_x$, $Ba_2In_2O_{5-0.5y}Cl_y$, $Ba_{4-0.5x}In_2Zr_2O_{11-x}F_x$, $Ba_4In_2Zr_2O_{11-0.5y}F_y$, $Ba_{4-0.5x}In_2Zr_2O_{11-x}Cl_x$, $Ba_4In_2Zr_2O_{11-0.5y}Cl_y$, $Ba_{4-0.5x}Ca_2Nb_2O_{11-x}F_x$, $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5y}F_y$, $Ba_{4-0.5x}Ca_2Nb_2O_{11-x}Cl_x$, $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5y}Cl_y$, 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 твердых растворов к CO_2 по сравнению с недопированными соединениями.

6. Для фаз со структурой Раддлесдена-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-Поппера 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).

Публикации. Материалы диссертационной работы представлены в 75 публикациях, в том числе в 27 статьях журналов, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов и 48 тезисах докладов и материалах всероссийских и международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 255 страницах, работа содержит 23 таблицы, 187 рисунков, список литературы насчитывает 218 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отмечены новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен анализ литературных источников, посвященных исследованию кислородно-ионного и протонного переноса в перовскитоподобных сложнооксидных соединениях. Проведен обзор высокотемпературных протонных проводников со структурным разупорядочением кислородной подрешетки. Показано, что модифицирование соединений с перовскитоподобной структурой путем катионного допирования позволяет получать новые высокопроводящие фазы, при этом возможность анионного допирования остается практически неизученной. Отмечено, что возможность протонного переноса в галогензамещенных перовскитах

и механизмы влияния анионного допирования на ионный транспорт остается неисследованной.

Во второй главе подробно описаны экспериментальные методики, используемые в настоящей работе.

Все исследуемые фазы получены твердофазным методом из предварительно осушенных BaCO_3 , CaCO_3 , In_2O_3 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , BaF_2 , BaCl_2 . Гидратированные образцы получены медленным охлаждением ($1^\circ\text{C}/\text{мин}$) с 1000°C до 150°C в атмосфере влажного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}}=2\cdot 10^{-2}$ атм). Количество поглощенной воды контролировалось методом термогравиметрии.

Рентгеновские исследования выполнены на дифрактометре Bruker Advance D8 ($\text{CuK}\alpha$ – излучение при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА, $2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом $0.05^\circ\theta$ и экспозицией 1 секунда на точку). Высокотемпературную съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре XRD-7000 Maxima diffractometer (Shimadzu) в комплекте с высокотемпературной приставкой НТК 1200N (Anton Paar). Уточнение структуры проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программ FullProf. Исследования проводились в ЦКП ИЕНиМ УрФУ.

Морфология поверхности порошковых и таблетированных образцов и локальный химический состав исследовались с помощью рабочей станции AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss NTS), а также электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA с приставкой рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора JEOL JED-2300 (ИХТТ УрО РАН и ЦКП ИЕНиМ УрФУ). Пикнометрическая плотность образцов определялась на приборе AccuPyc II 1340 Pycnometer (ИХТТ УрО РАН).

Количественное содержание фтора в образцах определялось потенциометрическим и гравиметрическим методами. Потенциометрическое определение фтора выполнялось с помощью ионоселективного электрода Элис–131F по стандартной методике согласно ГОСТ 23268.18-78. Гравиметрическое определение фтора выполнялось путем осаждения фторида алюминия AlF_3 .

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне частот от 50 до 600 см^{-1} и от 400 до 4000 см^{-1} (ЦКП ИЕНиМ УрФУ). Спектры комбинационного рассеяния света (КР) были получены на спектрометре WiTec Alpha 300 AR (синий лазер, $\lambda=488\text{ нм}$, спектральный диапазон $10\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) (ЦКП ИЕНиМ УрФУ) и на спектрометре HR800 LabRam (Horiba Scientific JobinYvon), когерентный лазер Ar^+ , $\lambda=514.5\text{ нм}$, спектральный диапазон $10\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ (лаборатория MONARIS, Université Pierre et Marie Curie, Sorbonne, Париж, Франция).

Термогравиметрические исследования (ТГ) и изучение дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводились на термоанализаторе TG STA 409 PC Luxx (Netzsch) в атмосфере аргона. Для анализа отходящих газов использовался квадрупольный масс-спектрометр QMS 403C Aëlos (Netzsch).

Спектры ядерного магнитного резонанса на ядрах фтора ЯМР ^{19}F при температуре 25°C и протонного магнитного резонанса ЯМР ^1H при температурах 25 и 100°C в условиях вращения под магическим углом (MAS) были получены на импульсном спектрометре Agilent 400WB 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 (ИХТТ УрО РАН).

Для измерения электрических характеристик образцы формировали в виде таблеток, температура и время спекания фаз подбирались индивидуально. Плотность полученной керамики составляла $90\text{--}93\%$. Измерения электропроводности проводили двухконтактным методом в интервале температур $200\text{--}1000^\circ\text{C}$ при варьировании парциального давления кислорода ($p_{\text{O}_2} = 0.21\text{--}10^{-20}$ атм) и паров воды ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5\cdot 10^{-5}\text{--}2\cdot 10^{-2}$ атм).

Влажная атмосфера ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2\cdot 10^{-2}$ атм) достигалась циркуляцией воздуха через насыщенный раствор бромида калия воздуха, очищенного от CO_2 . Сухая атмосфера ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5\cdot 10^{-5}$ атм) – путем циркуляции воздуха через порошок пентаоксида фосфора. Значения $p_{\text{H}_2\text{O}}$ фиксировали с помощью измерителя влажности газов ИВГ-1 МК-С.

Исследования общей проводимости проводили методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне 1 Гц – 1 МГц с использованием измерителя параметров импеданса Z-1000P (Elins). Полученные результаты обрабатывались с помощью программы «ZView2».

Значение парциального давления кислорода задавали и контролировали электрохимическим методом с помощью кислородного насоса и датчика, изготовленных из твердого электролита ZrO_2 (10 мол% Y_2O_3).

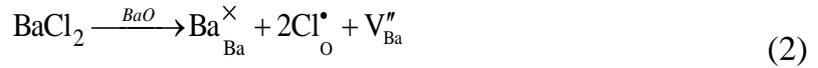
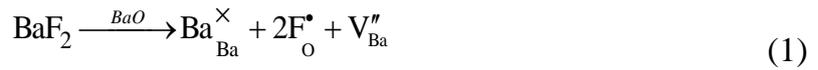
Числа переноса определяли методом ЭДС при реализации пароводяной концентрационной ячейки с разделенными газовыми пространствами ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 9.6\cdot 10^{-3}\text{--}2\cdot 10^{-2}$ атм).

Для дифференциации ионной проводимости в сухой атмосфере использовали поляризационный метод. Методика заключалась в приложении небольшого постоянного потенциала поляризации к ячейке с Pt-электродами, блокирующими F^- -транспорт, и последующем наблюдении за изменением силы тока в цепи во времени.

В третьей главе представлены результаты исследований кристаллической структуры безводных и гидратированных образцов методом рентгеновской дифракции, локальной структуры методами ИК- и КР-спектроскопии, а также морфологии поверхности порошков с помощью сканирующей электронной микроскопии.

В работе было осуществлено частичное замещение ионов кислорода на фторид- и хлорид-ионы в кислороддефицитных сложных оксидах $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ по двум механизмам. С одной стороны, введение

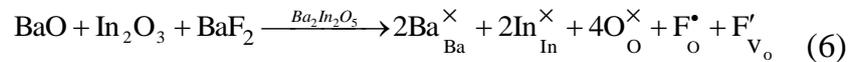
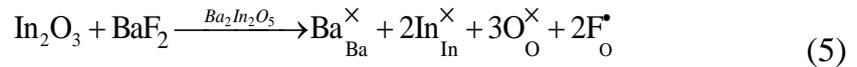
галогена не приводило к изменению количества вакансий кислорода, но сопровождалось образованием вакансий в катионной подрешетке бария:



С другой стороны, введение галогена обуславливало уменьшение анионных вакансий в исходной структуре:



Поскольку различные механизмы замещения при твердофазном методе синтеза реализовывались при соответствующем варьировании концентраций исходных оксидов/галогенидов, 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 фторид-ионами:



Рентгенографически установлены области гомогенности 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 $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$: $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.30$), $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ ($0 \leq y \leq 0.25$), $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.30$), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ ($0 \leq y \leq 0.30$), $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.30$), $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ ($0 \leq y \leq 0.60$). Однофазные образцы изоструктурны соответствующим базовым соединениям: $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (пр.гр. *Icmm*, ромбическая симметрия), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ (пр.гр. *Rm3m*, кубическая структура одинарного перовскита), $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (пр.гр. *Fm3m*, кубическая структура двойного перовскита).

Анализ морфологии поверхности порошков, выполненный с помощью метода сканирующей электронной микроскопии, показал, что все образцы имели крупные зерна округлой формы с размером 1 – 10 мкм, в межзеренной области не выявлено наличие примесных фаз. Введение допанта не приводило к изменению микроструктуры образцов (рис.1). По данным рентгеновского микроанализа катионный состав образцов соответствовал зашихтованному ± 1 ат.%. Количественное содержание фтора в образцах определялось потенциометрическим и гравиметрическим методами. Наблюдалось хорошее соответствие экспериментально определенной концентрации фтора в образцах относительно

теоретической (зашихтованной) (рис.2а). Также присутствие фтора в образцах было выполнено на качественном уровне при помощи метода ядерного магнитного резонанса на ядрах фтора ЯМР ^{19}F . Наличие сигнала в спектрах подтверждало присутствие фтора в образцах, при этом с ростом концентрации фтора наблюдалось увеличение интенсивности сигнала (рис.2б).

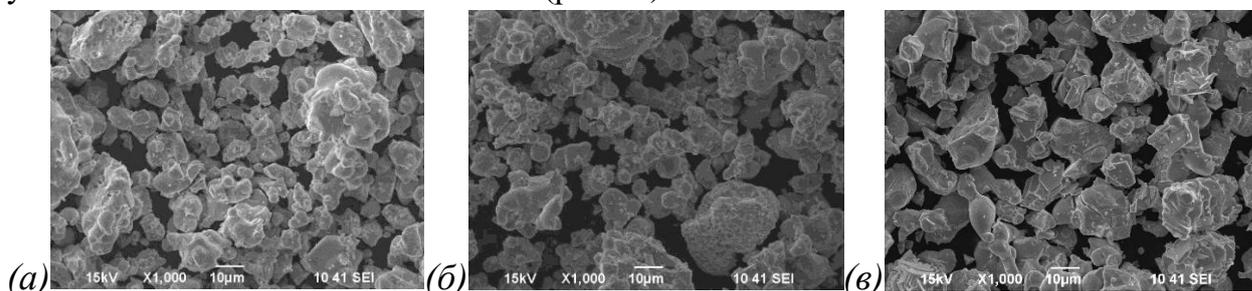


Рис.1. СЭМ изображение поверхности для порошков $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (а), $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.1}$ (б), $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$ (в)

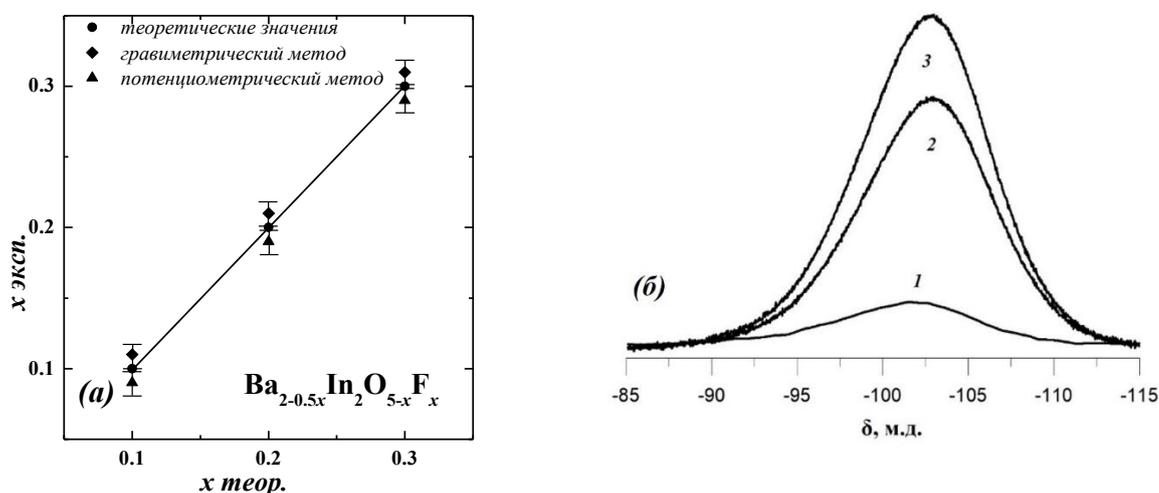


Рис.2. Сравнение теоретических и экспериментально полученных значений концентрации фтора в образцах $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (а), а также спектры ЯМР ^{19}F для $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ ($y=0.1$ (1), $y=0.4$ (2), $y=0.6$ (3)) (б)

Для экспериментального подтверждения соответствия полученных фторзамещенных образцов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ выбранным моделям твердых растворов, было проведено определение их плотности методом пикнометрии (рис.3). Наблюдалось хорошее соответствие экспериментально полученных значений плотности с теоретическими.

Исследование структуры гидратированных фаз $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.30$) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ ($0 \leq y \leq 0.25$) показало, что они относятся к тетрагональной симметрии (пр. гр. $P4/mmm$) и являются производными от структуры $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. Гидратированные фторзамещенные фазы на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ характеризуются тетрагональной симметрией с пр. гр. $P4_2/n$. Используемая запись общего состава гидратированных фаз, как $\text{ABO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, является формальной, так как не отражает реальных форм кислородно-водородных групп, но удобной для

сравнения. Каких-либо примесных фаз, появление которых возможно при гидролизном разложении соединений, не было обнаружено.

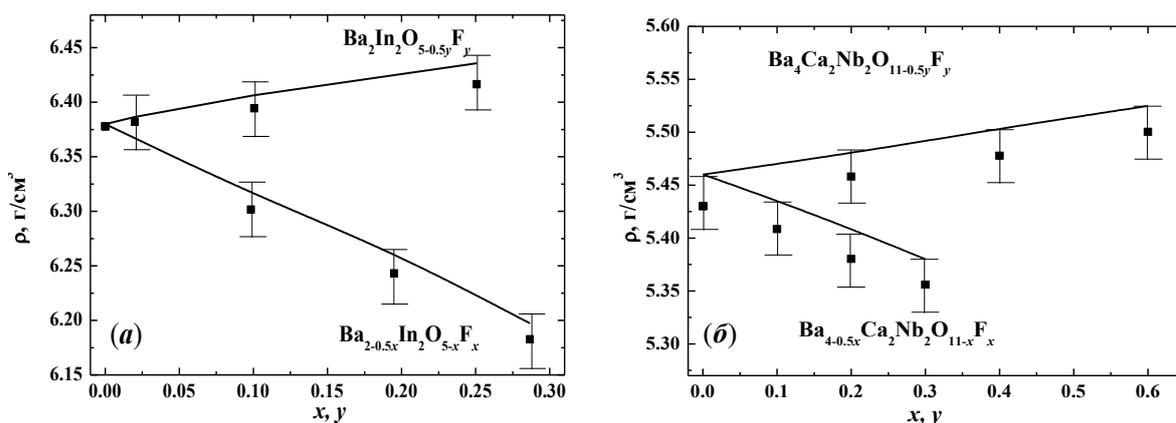


Рис.3. Концентрационные зависимости пикнометрических и рентгенографических плотностей для твердых растворов $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ и $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$ (а) и $Ba_{4-0.5x}Ca_2Nb_2O_{11-x}F_x$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5y}F_y$ (б)

Сравнительный анализ объема элементарных ячеек гидратированных и безводных образцов между был выполнен с использованием величины приведенного объема элементарных ячеек (V_p). Для этого параметры элементарной ячейки фторзамещенных соединений 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 $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ и $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$ и $a_p=a/2$ для твердых растворов со структурой двойного перовскита $Ba_{4-0.5x}Ca_2Nb_2O_{11-x}F_x$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5y}F_y$. Независимо от концентрации вакансий кислорода и степени их упорядочения, как для безводных, так и для гидратированных фаз наблюдалась общая закономерность уменьшения объема элементарной ячейки с ростом концентрации фтора (рис.4). Данный факт может быть обусловлен уменьшением длин связей при введении фторид-ионов. Гидратация приводила к увеличению объема элементарной ячейки для всех твердых растворов.

Все хлорзамещенные образцы изоструктурны базовым соединениям и характеризуются орторомбической структурой браунмиллерита ($Ba_{1.95}In_2O_{4.9}Cl_{0.1}$ и $Ba_2In_2O_{4.95}Cl_{0.1}$), а также кубической структурой одинарного ($Ba_{3.9}In_2Zr_2O_{10.9}Cl_{0.1}$ и $Ba_4In_2Zr_2O_{10.95}Cl_{0.1}$) и двойного перовскита ($Ba_{3.95}Ca_2Nb_2O_{10.9}Cl_{0.1}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{10.95}Cl_{0.1}$). Гидратированные хлорзамещенные фазы изоструктурны гидратированным фторзамещенным фазам и описываются тетрагональной симметрией с пр. гр. $P4/mmm$ (фазы на основе $Ba_2In_2O_5$) и $P4_2/n$ (фазы на основе $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$). Введение хлора приводило к увеличению объема элементарной ячейки относительно базовых соединений для всех исследуемых образцов.

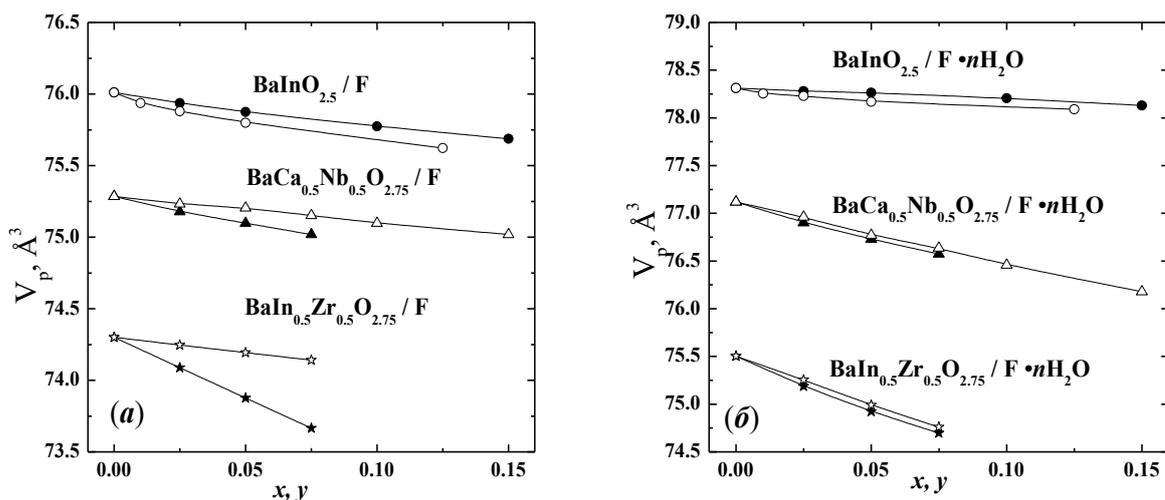


Рис.4. Концентрационные зависимости приведенного объема безводных (а) и гидратированных (б) фторзамещенных твердых растворов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (закрытые знаки – твердые растворы с вакансиями в катионной подрешетке; открытые знаки – твердые растворы с комплектной катионной подрешеткой)

Локальная структура галогензамещенных твердых растворов была изучена при помощи методов ИК- и КР-спектроскопии. На рис.5 представлены ИК- (рис. 5а) и КР-спектры (рис. 5б) фторзамещенных составов из области гомогенности $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$, характеризующихся структурой браунмиллерита. В ИК-спектрах можно выделить три группы сигналов, соответствующие фундаментальным колебаниям. Колебания катионной подрешетки бария (область частот ниже $\sim 160 \text{ см}^{-1}$), деформационные колебания связей $\text{O}-\text{In}-\text{O}$ (390 см^{-1} в ИК-спектрах; 295 и 325 см^{-1} в КР-спектрах) и валентные колебания связей $\text{In}-\text{O}$ ($500 - 570 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах; 530 и 605 см^{-1} в КР-спектрах). Данные колебания характерны для структуры браунмиллерита и были зафиксированы как для индата бария, так и для полученных на его основе фторзамещенных составов. При этом в ИК-спектрах сигнал валентных колебаний связей $\text{In}-\text{O}$ проявлялся широкой несимметричной полосой ($500 - 570 \text{ см}^{-1}$), которая с увеличением концентрации фтора уменьшалась по интенсивности и сужалась. Низкочастотная часть этого сигнала смещалась в более высокочастотную область, что свидетельствовало о уменьшении длины связей $\text{In}-\text{O}$. Отличительной особенностью спектров фторзамещенных составов являлось наличие сигнала 435 см^{-1} в ИК-спектрах и 400 см^{-1} в КР-спектрах, характеризующих валентные колебания связей $\text{In}-\text{F}$. В КР спектрах также фиксировался высокочастотный сигнал (830 см^{-1}), обусловленный появлением в структуре коротких связей $\text{In}-\text{O}$.

В КР-спектрах фторзамещенных фаз со структурой одинарного перовскита $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ (рис.6а) вследствие близости радиусов ионов в В-подрешетке ($r_{\text{Zr}^{4+}}=0.72 \text{ \AA}$, $r_{\text{In}^{3+}}=0.80 \text{ \AA}$ [4]) и отсутствия сверхструктурного упорядочения, валентные ($\sim 600-700 \text{ см}^{-1}$) и деформационные ($\sim 400 \text{ см}^{-1}$) колебания отвечают колебаниям связей $(\text{Zr}/\text{In})-\text{O}$. Введение фтора обуславливает расщепление сигнала валентных колебаний связи металл-кислород на два компонента, при этом

увеличение концентрации фтора приводит к увеличению частоты сигнала. Очевидно, данный сдвиг обусловлен уменьшением длины связи металл-кислород при введении фтора.

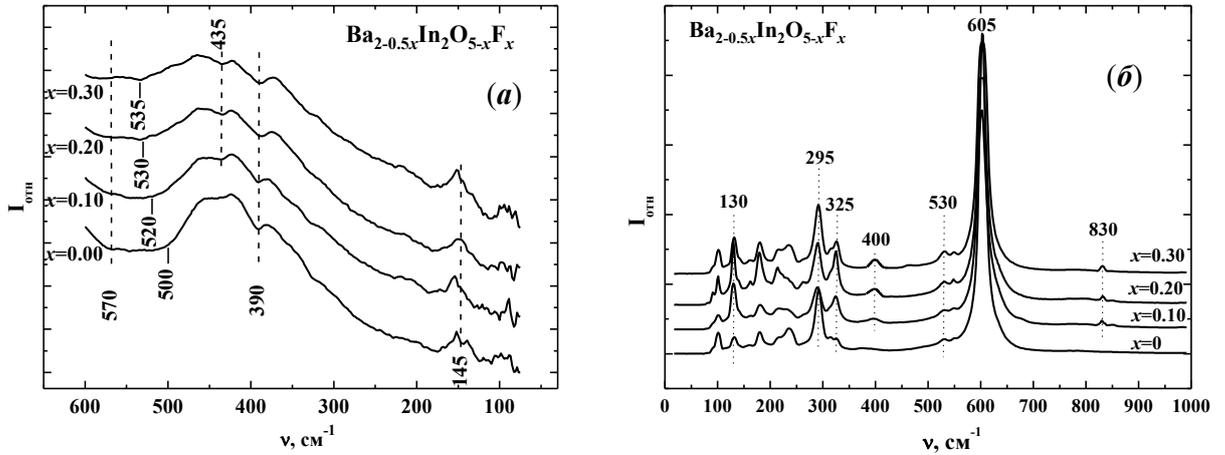


Рис.5. ИК- (а) и КР- (б) спектры $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$

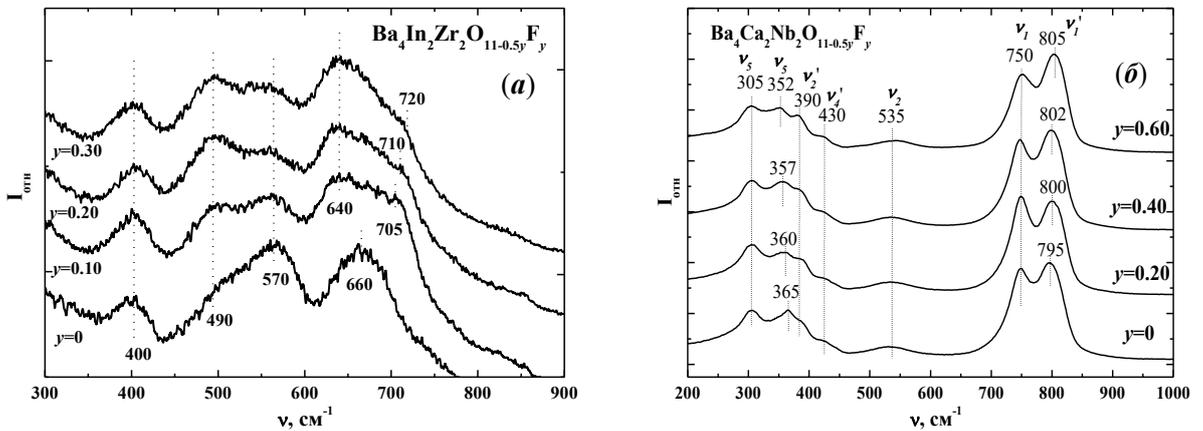


Рис.6. КР-спектры $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ (а) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$ (б)

В спектрах фторзамещенных составов из области гомогенности $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5y}\text{F}_y$, характеризующихся структурой двойного перовскита (рис.6б) наиболее информативной является область валентных колебаний. Наличие в данной области двух сигналов наиболее вероятно отражает присутствие атомов ниобия с разными координационными числами. 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 $[\text{NbO}_4]$. Влияние фтора проявляется в смещении сигналов, соответствующих валентным колебаниям ν_1' в область больших частот, что обусловлено уменьшением длины связи Nb–O в тетраэдрах. Так как сигнал ν_1 не изменяет своей частоты при введении фтора, наиболее предпочтительными для фтора являются позиции в тетраэдрах ниобия, при этом введение фтора приводит к уменьшению длины связи Nb–O и, соответственно, к уменьшению объема элементарной ячейки (рис.3).

Анализ спектров 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 $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ показал, что введение хлорид-ионов, как и фторид-ионов, приводит к

появлению связей металл-кислород с разными длинами, при этом галогенид-ионы участвуют преимущественно в тетраэдрической координации металла.

Таким образом, для всех исследованных твердых растворов, независимо от концентрации вакансий кислорода и степени их упорядочения, наиболее предпочтительной для фтора является координация в тетраэдрах, при этом введение фторид-ионов приводит к уменьшению объема элементарной ячейки за счет укорочения связи металл-кислород. Введение хлорид-ионов приводит к увеличению объема элементарной ячейки. Для всех образцов гидратация сопровождается изменением симметрии и приводит к увеличению объема ячейки как для фтор-, так и для хлорзамещенных образцов относительно безводных.

В четвертой главе представлены результаты исследования термических свойств гидратированных галогензамещенных сложных оксидов и состояния кислородно-водородных групп в них.

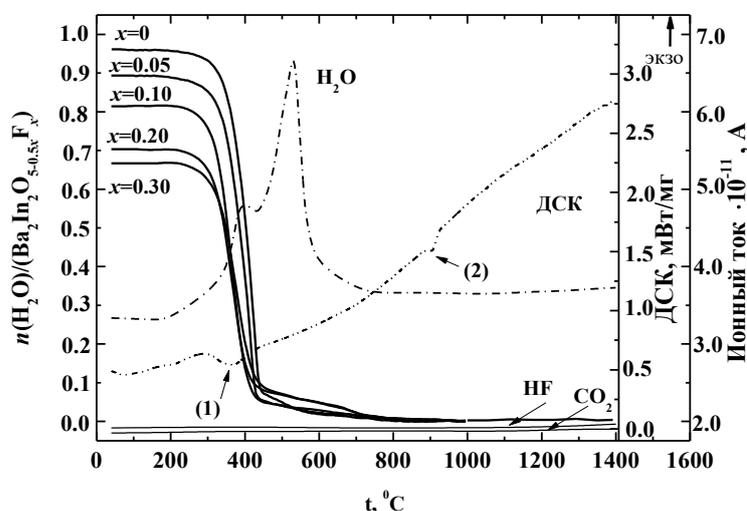


Рис.7. Данные ТГ для $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x \cdot nH_2O$ и данные МС и ДСК для состава $x=0.1$

обусловлено выходом H_2O , и сопровождалась эндотермическим эффектом (ДСК). Других возможных летучих веществ (CO_2 , O_2 , HF) не было обнаружено (рис.7).

Степени гидратации фторзамещенных сложных оксидов уменьшались с увеличением содержания фтора, причем увеличивалось расхождение экспериментальных значений (рис.8, кривые (1), (1') и (1'')) с теоретическими степенями гидратации (рис.8, кривая (3)), рассчитанными, исходя из предположения полного заполнения молекулами воды вакансий кислорода в соответствии с формулами $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x[V_o]_1$, $Ba_{4-0.5x}In_2Zr_2O_{11-x}F_x[V_o]_1$, $Ba_{4-0.5x}Ca_2Nb_2O_{11-x}F_x[V_o]_1$ (рис.8а) и $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y[V_o]_{1-0.5y}$, $Ba_4In_2Zr_2O_{11-0.5y}F_y[V_o]_{1-0.5y}$, $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5y}F_y[V_o]_{1-0.5y}$ (рис.8б).

По данным термогравиметрии (ТГ), для фторзамещенных фаз на основе $Ba_2In_2O_5$ потеря массы наблюдалась в температурном интервале $300 - 500^\circ C$, для фаз на основе $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ – в интервалах $200-500^\circ C$ и $250-650^\circ C$ соответственно, что, согласно результатам масс-спектрометрического (МС) анализа, было

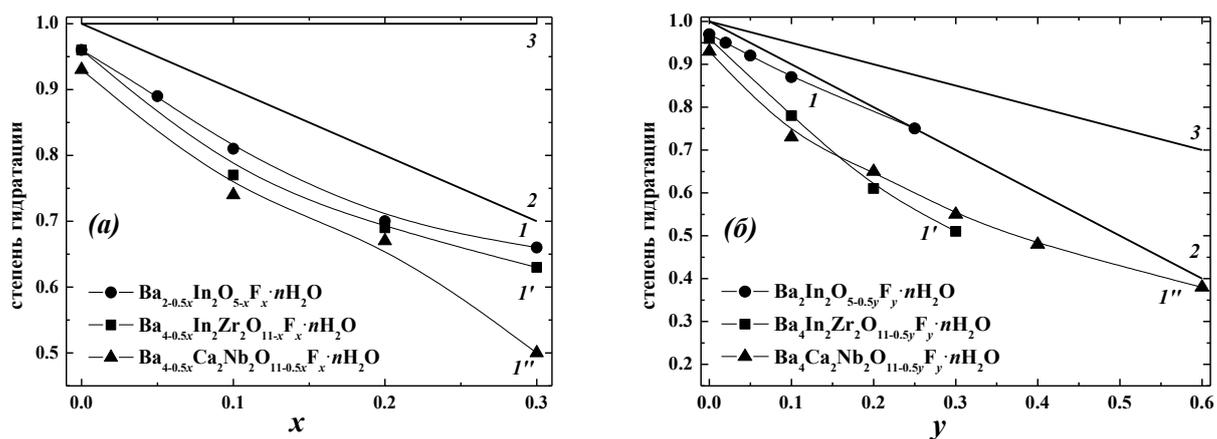


Рис.8. Концентрационные зависимости степени гидратации фторзамещенных твердых растворов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (●), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ (■) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (▲) с вакансиями в катионной подрешетке (а) и с комплектной катионной подрешеткой (б): (1), (1'), (1'') – экспериментальные; (2) – рассчитанные с учетом смешанного координационного окружения индия, (3) – рассчитанные с учетом номинального количества вакансий кислорода

Данный факт может быть обусловлен появлением в структуре фторзамещенных сложных оксидов тетраэдров $[\text{MO}_3\text{F}]$, не способных к трансформации в октаэдры при гидратации. Степени гидратации, рассчитанные с учетом смешанного окружения металла (рис.8, кривая (2)), хорошо коррелировали с экспериментальными данными. Как известно, 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 связи $\text{M}-\text{O}$, наблюдаемое при введении фтора, приводит к невозможности трансформации фторсодержащих тетраэдров $[\text{MO}_3\text{F}]$ 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.

Для 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 $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ вид термогравиметрических и масс-спектроскопических кривых аналогичен виду данных кривых для фторзамещенных образцов (рис.9). При этом для всех исследуемых образцов в ряду недопированный образец – фторзамещенный образец – хлорзамещенный образец наблюдалось уменьшение степени гидратации.

В работе для всех галогензамещенных образцов был рассчитан свободный объем элементарной ячейки как разность между приведенным к перовскитному объему ячейки и суммой объемов, занимаемых индивидуальными атомами в ячейке. 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 большим радиусом

относительно ионов кислорода, независимо от механизма допирования приводило к уменьшению свободного объема элементарной ячейки, и, соответственно, к геометрическим затруднениям встраивания OH^- -групп в кислород-дефицитные полиэдры. Таким образом, размерный фактор становится значимым и приводит к снижению степени гидратации для хлорзамещенных образцов относительно фторзамещенных и недопированных.

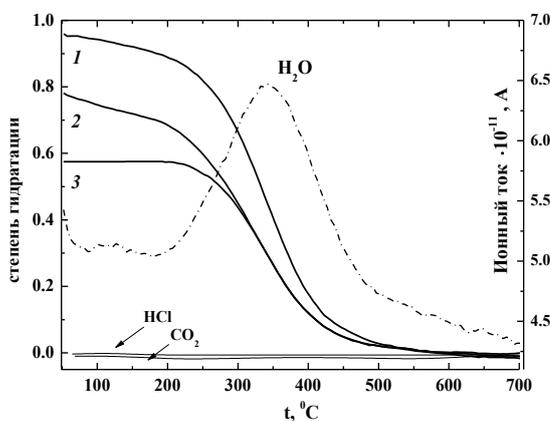


Рис.9. Данные ТГ, ДСК и масс-спектрометрии для гидратированных образцов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3)

деформационных колебаний фиксировались две близкорасположенные полосы с частотами 1370 и 1420 см^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям M-OH групп. То есть, единственной формой нахождения кислородно-водородных групп являлись гидроксо-группы. Полос, свидетельствующих о локализации протонов на атомах фтора, не было обнаружено.

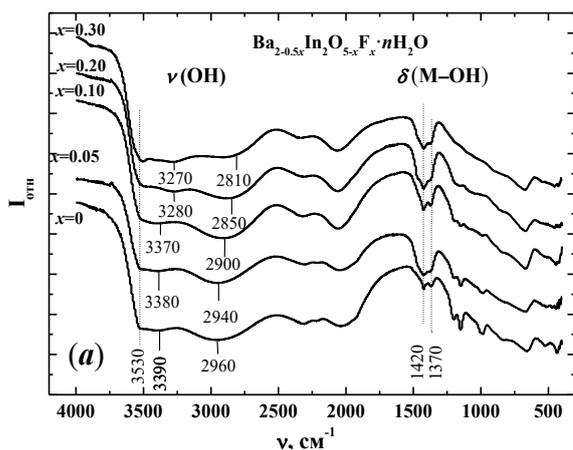


Рис.10. ИК-спектры гидратированных образцов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в области высоких частот

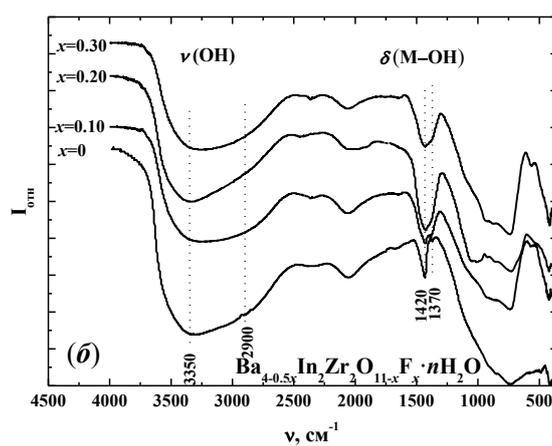


Рис.11. ИК спектры гидратированных образцов $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в области высоких частот

Сложный вид полосы $2800 - 3500 \text{ см}^{-1}$ свидетельствовал о наложении нескольких сигналов, то есть, о наличии OH^- -групп с различным кристаллографическим положением и, соответственно, с разной степенью их

участия в водородных связях. С увеличением концентрации фтора происходило перераспределение вкладов от различных OH^- -групп. На фоне общего понижения интенсивности сигнала уменьшение интенсивности полосы $\sim 2960 \text{ см}^{-1}$ обусловлено снижением числа гидроксильных групп, вовлеченных в сильные водородные связи. Высокочастотная полоса (3530 см^{-1}), наоборот, усиливалась, что свидетельствовало о росте вклада свободных OH^- -групп. Смещение полос 3390 и 2960 см^{-1} в сторону более низких частот свидетельствовало об образовании более прочных водородных связей.

Для фторзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, как и для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, рост концентрации допанта приводил к уменьшению интенсивности сигнала валентных колебаний, что обусловлено снижением концентрации протонов в структуре (рис.11). В сравнении с ИК-спектрами, полученными для соединений на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, данная полоса является менее размытой и более однородной, что 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 гидроксо-групп, осложненных водородными связями, менее выражена. Высокочастотная полоса, соответствующая относительно свободным гидроксо-группам, для фаз на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ не проявлялась, но асимметрия полосы $\nu(\text{OH})$ может свидетельствовать о ее маскировке основным максимумом. В области деформационных колебаний спектры характеризовались полосами поглощения 1370 и 1420 см^{-1} , типичными для всех исследуемых фаз.

Общий вид ИК-спектров 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 $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ был аналогичен виду спектров для фторзамещенных образцов. Четко прослеживалось наличие трех сигналов для хлорзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и двух сигналов для хлорзамещенных фаз на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, что подтверждало энергетическую неэквивалентность OH^- -групп.

Исследования методом протонного магнитного резонанса ЯМР ^1H , выполненные для фторзамещенных образцов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, показали, что введение фторид-ионов приводит к увеличению доли подвижных протонов в гидратированных фазах. Методом ИК- и КР-спектроскопии было показано, что при F^- -допировании искажается ближайшее кислородное окружение атомов индия и сокращается часть расстояний $\text{In}-\text{O}$. Соответственно, при гидратации фторзамещенных соединений образуются OH^- -группы с большим расстоянием $\text{O}-\text{H}$ по сравнению с недопированным образцом. Это сопровождается усилением водородных связей таких OH^- -групп и способствует росту подвижности протонов, что демонстрируют результаты, полученные методом ЯМР ^1H .

Таким образом, все исследованные твердые растворы способны к обратимому диссоциативному поглощению воды из газовой фазы, единственной формой нахождения протонов в структуре являются энергетически неэквивалентные гидроксо-группы, в разной степени участвующие в водородных связях. С ростом

концентрации галогенид-ионов степень гидратации снижается, однако введение фторид-ионов приводит к увеличению доли подвижных протонов в структуре гидратированных сложных оксидов.

В пятой главе представлены исследования транспортных свойств, определены вклады парциальных проводимостей при варьировании T , pO_2 , pH_2O и состава твердых растворов, а также выполнен расчет подвижностей ионных носителей заряда.

Измерения электропроводности выполнялись с помощью метода импедансной спектроскопии. Для всех исследуемых образцов спектр состоял из двух полуокружностей; первая полуокружность отвечала объемной составляющей проводимости ($C_{об} \sim 10^{-11}$ Ф), а небольшая вторая – проводимости границ зерен ($C_{ГЗ} \sim 10^{-9}$ Ф). Для расчетов электропроводности использовали значение сопротивления образца, полученное путем экстраполяции первой полуокружности на ось абсцисс (программа «ZView2»). Введение допанта не приводило к изменению вида годографа (рис.12).

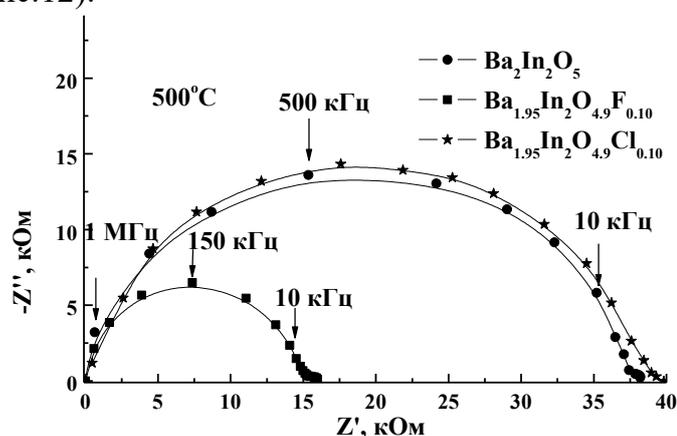


Рис.12. Годографы импеданса для образцов состава $Ba_2In_2O_5$, $Ba_2In_2O_{4.95}F_{0.1}$, $Ba_{1.95}In_2O_{4.9}Cl_{0.1}$ в сухой атмосфере при температуре $500^\circ C$

Типичный вид температурных зависимостей электропроводностей для галогензамещенных сложных оксидов на основе браунмиллерита $Ba_2In_2O_5$ представлен на примере образца $Ba_{1.95}In_2O_{4.9}F_{0.10}$ ($x=0.10$) (рис.13). Для всех галогензамещенных образцов при температуре $\sim 900^\circ C$ наблюдалось резкое увеличение проводимости, обусловленное изменением симметрии структуры с ромбической на тетрагональную (пик (2) на ДСК-кривой, рис.7). При этом данный фазовый переход был смещен в область более низких значений относительно недопированного $Ba_2In_2O_5$. Ниже $600^\circ C$ регистрировалась чувствительность электропроводности к присутствию паров воды, что свидетельствует о появлении протонного вклада проводимости.

На рис.14 представлены концентрационные зависимости электропроводности на примере составов из области гомогенности $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$. Независимо от механизма допирования наблюдалось увеличение значений электропроводности относительно базового состава в области малых концентраций фтора ($x=0.10$,

$y=0.05$) как в сухой, так и во влажной атмосфере. Дальнейший рост концентрации допанта приводил к некоторому уменьшению электропроводности.

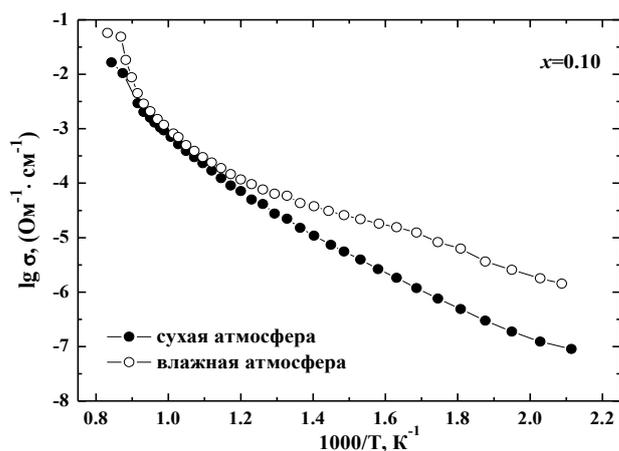


Рис.13. Температурные зависимости общей электропроводности для $Ba_{1.95}In_2O_{4.9}F_{0.10}$

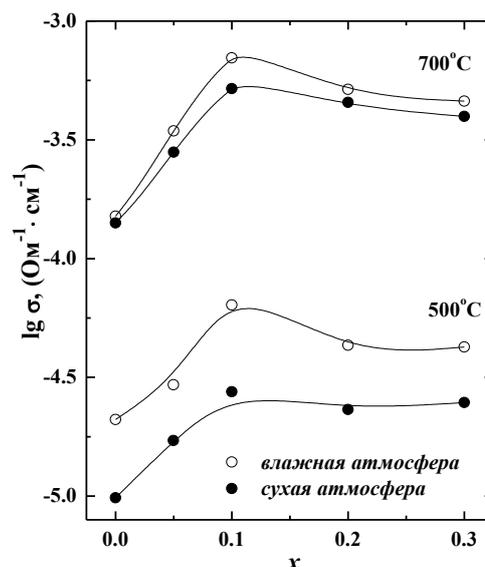


Рис.14. Концентрационная зависимость общей проводимости твердых растворов $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ при $700^\circ C$ и $500^\circ C$

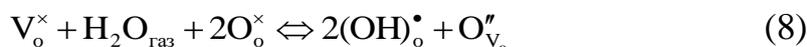
Для определения вклада парциальных составляющих проводимости для твердых растворов $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ и $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$ были получены зависимости общей электропроводности от парциального давления кислорода ($pO_2=0.21-10^{-20}$ атм) в температурном интервале $500-1000^\circ C$ в атмосферах различной влажности (рис.15). Независимо от механизма и количества введенного допанта для исследуемых образцов сохранялись основные закономерности, характерные для недопированного $Ba_2In_2O_5$.

В *сухой атмосфере* ниже $700^\circ C$ в области высоких парциальных давлений кислорода ($pO_2 > 10^{-4}$ атм) зависимости имели положительный наклон, что характеризовало появление электронной проводимости *p*-типа:



В области средних и низких значений pO_2 ($pO_2 < 10^{-4}$ атм) электропроводность не зависела от давления кислорода, что указывало на преобладающий вклад ионной проводимости. При температуре выше $750^\circ C$ область pO_2 -независимости проводимости наблюдалась во всем исследуемом интервале, что свидетельствовало о доминирующем ионном типе проводимости в широком интервале pO_2 .

Во *влажной атмосфере* наиболее значимое увеличение проводимости наблюдалось в области плато, обусловленное образованием протонных дефектов $(OH)_o^{\bullet}$:



В области высоких pO_2 в результате взаимодействия оксида с молекулами воды согласно уравнению (7) концентрация дырок h^{\bullet} уменьшалась, одновременно с

этим увеличивалась концентрация протонов, обладающих меньшей подвижностью. Это обуславливало менее значимые эффекты увеличения электропроводности во влажной атмосфере относительно сухой.

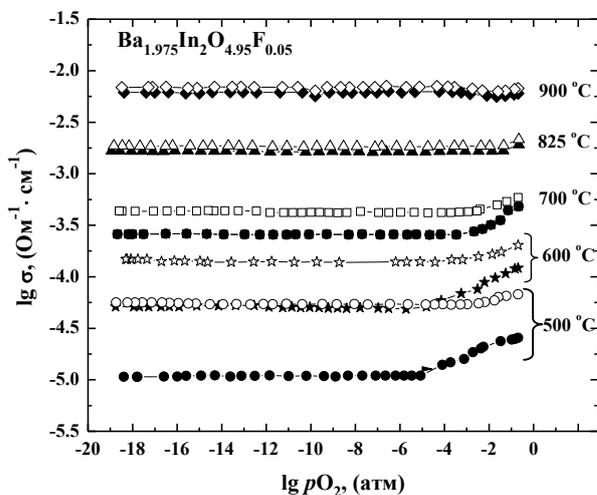
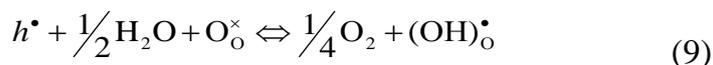


Рис.15. Зависимость общей электропроводности от $p\text{O}_2$ для образца состава $\text{Ba}_{1.975}\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.05}$ в атмосфере сухого (закрытые знаки) и влажного (открытые знаки) воздуха

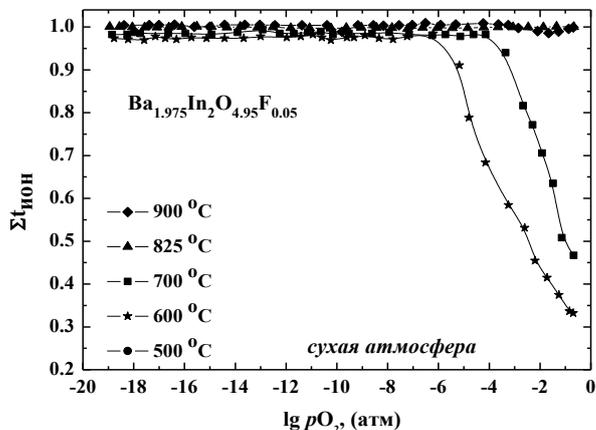


Рис.16. Зависимость ионных чисел переноса от $p\text{O}_2$ в сухой атмосфере для образца состава $\text{Ba}_{1.975}\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.05}$

Из полученных зависимостей были рассчитаны ионные числа переноса. Их типичные зависимости от парциального давления кислорода представлены на примере состава $\text{Ba}_{1.975}\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.05}$ ($x=0.05$) (рис.16). С увеличением температуры наблюдался рост ионных чисел переноса во всем исследуемом интервале $p\text{O}_2$, а также расширение электролитической области. На воздухе (в окислительной атмосфере) характер проводимости являлся смешанным (ионно-дырочным).

Типичные температурные зависимости ионных чисел переноса представлены на примере образца состава $\text{Ba}_{1.975}\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.05}$ ($x=0.05$) (рис.17). В *сухой атмосфере* они увеличивались с ростом температуры, и при температуре выше 800°C ионный транспорт становился доминирующим.

Во *влажной атмосфере* в области температур $500\text{--}700^\circ\text{C}$ числа переноса были выше, чем в сухой вследствие появления протонного вклада, однако при увеличении температуры они падали, так как концентрация протонов уменьшалась. При $T > 700^\circ\text{C}$, когда вода уходила из структуры сложного оксида, ионные числа переноса совпадали со значениями, полученными в сухой атмосфере. Числа переноса фтора увеличивались с ростом температуры и содержанием фтора, однако их заметный вклад фиксировался только выше 700°C . Таким образом, все исследованные фазы характеризовались доминирующим протонным транспортом при $p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм и $T < 500^\circ\text{C}$.

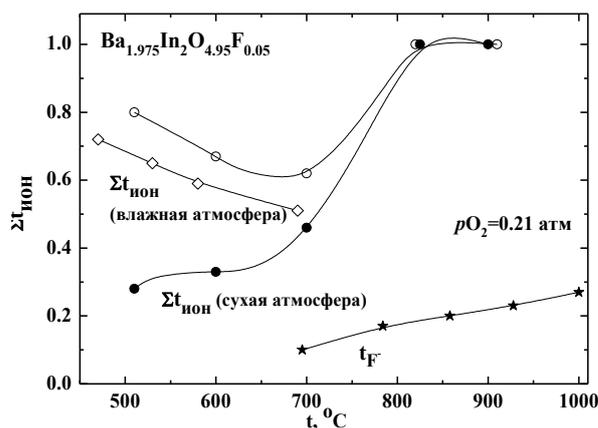


Рис.17. Температурная зависимость суммарных ионных чисел переноса в сухой (закрытые значки) и влажной (открытые значки, \diamond -метод ЭДС) атмосферах, а также чисел переноса фторид-ионов для образца состава $\text{Ba}_{1.975}\text{In}_2\text{O}_{4.95}\text{F}_{0.05}$ (сухая атмосфера)

На основе полученных результатов были рассчитаны значения парциальных проводимостей и проанализированы их концентрационные зависимости. В *сухой атмосфере* при высоких температурах ($T > 700^\circ\text{C}$), то есть в условиях, когда фтор-ионный транспорт заметен, наблюдалось резкое увеличение как общей, так и парциальных проводимостей в области малых концентраций фтора ($x \leq 0.10, y \leq 0.02$) (рис. 18). В области больших концентраций фтора для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (рис. 18а) значения электропроводности изменялись не существенно, а для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ (рис. 18б) уменьшались. Во *влажной атмосфере* при температуре появления протонных носителей ($T < 500^\circ\text{C}$), когда числа переноса F^- малы, максимальные значения общей и парциальных проводимостей реализовались для фаз с малой концентрацией фтора ($x=0.10, y=0.05$) также как и для сухой атмосферы (рис.19).

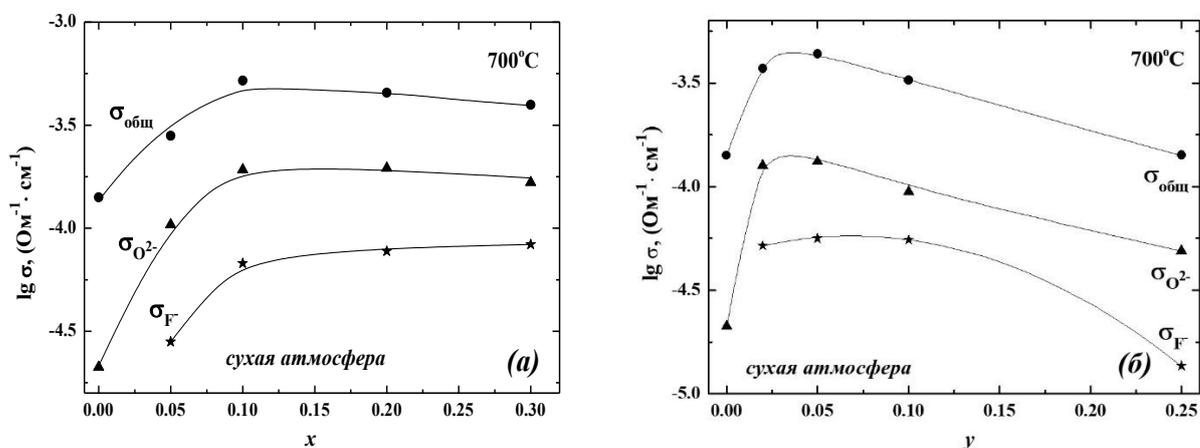


Рис.18. Концентрационные зависимости общей и парциальных электропроводностей в сухой атмосфере при 700°C для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (а) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ (б)

Типичный вид температурных зависимостей электропроводностей для галогензамещенных сложных оксидов на основе перовскитов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ представлен на примере образцов с малым содержанием допанта ($x=0.10$) (рис.20).

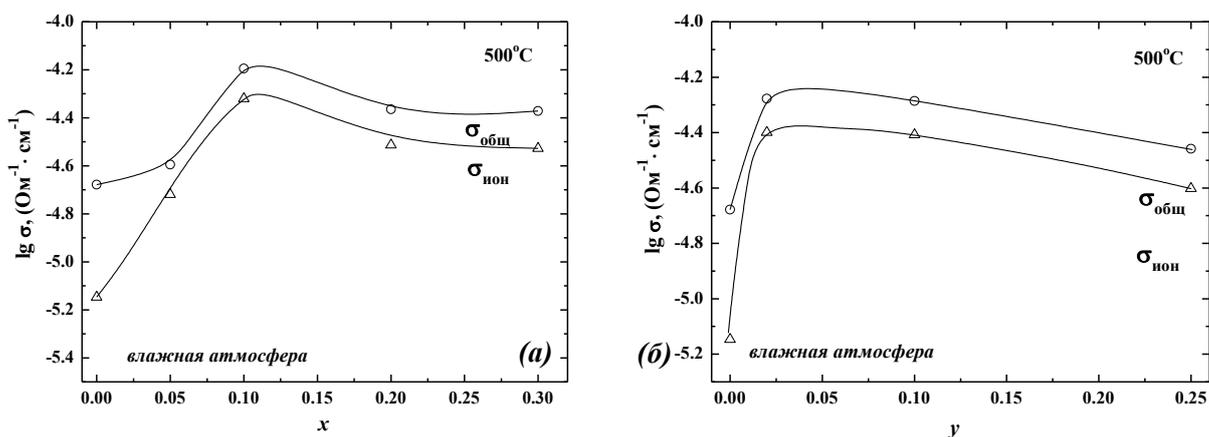


Рис.19. Концентрационные зависимости общей и ионной электропроводностей для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (а) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ (б) во влажной атмосфере при 500°C

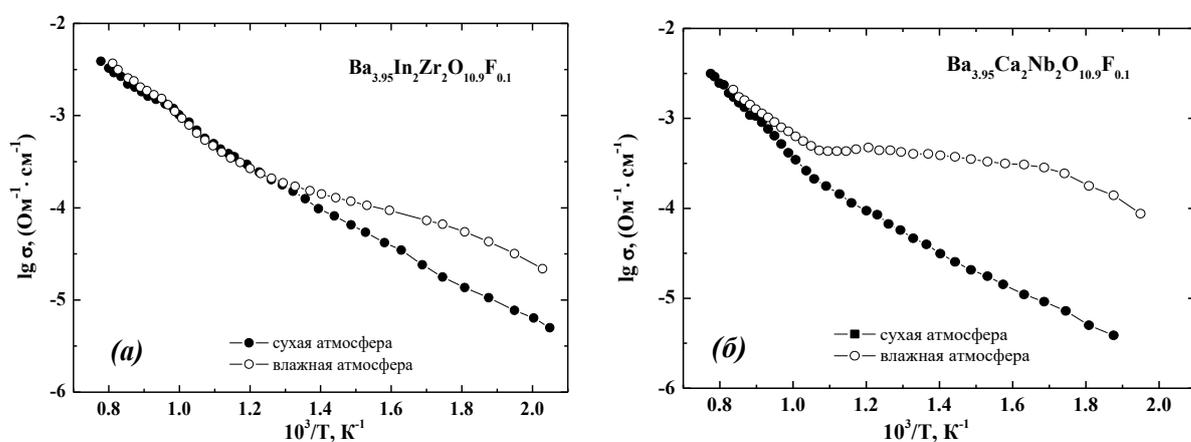


Рис.20. Температурные зависимости общей электропроводности для $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$ (а) $\text{Ba}_{3.95}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$ (б) в сухой (открытые знаки) и влажной (закрытые знаки) атмосферах

В области высоких температур ($650\text{--}1000^\circ\text{C}$) влажность атмосферы не оказывает влияния на величину электропроводности. При $T < 650^\circ\text{C}$ для $\text{Ba}_{3.95}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$ и $T < 550^\circ\text{C}$ для $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$ наблюдается рост значений проводимости во влажной атмосфере относительно значений в сухой атмосфере, обусловленный появлением протонной составляющей проводимости.

Изучение электропроводности при варьировании $p\text{O}_2$ показало, что фторзамещенные образцы на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, как и базовая фаза, характеризуются доминированием ионного (кислородно-ионного в сухой атмосфере и протонного во влажной) переноса во всем исследуемом температурном интервале ($200\text{--}1000^\circ\text{C}$), а образцы на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ – при температурах ниже 600°C . Это позволяет считать, что значения электропроводности, полученные в сухой атмосфере, соответствуют значениям кислородно-ионной проводимости во всем температурном интервале для соединений на фаз $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и при температурах ниже 600°C для фаз на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$. Соответственно, протонная проводимость была рассчитана как разность между значениями общей электропроводности во влажной и сухой атмосферах.

На рис. 21 представлены концентрационные зависимости электропроводности в сухой и влажной атмосферах для фторзамещенных образцов на основе перовскитов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$. Как и для образцов на основе браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, введение малых концентраций фтора в кислородную подрешетку приводит к увеличению электропроводности независимо от механизма допирования.

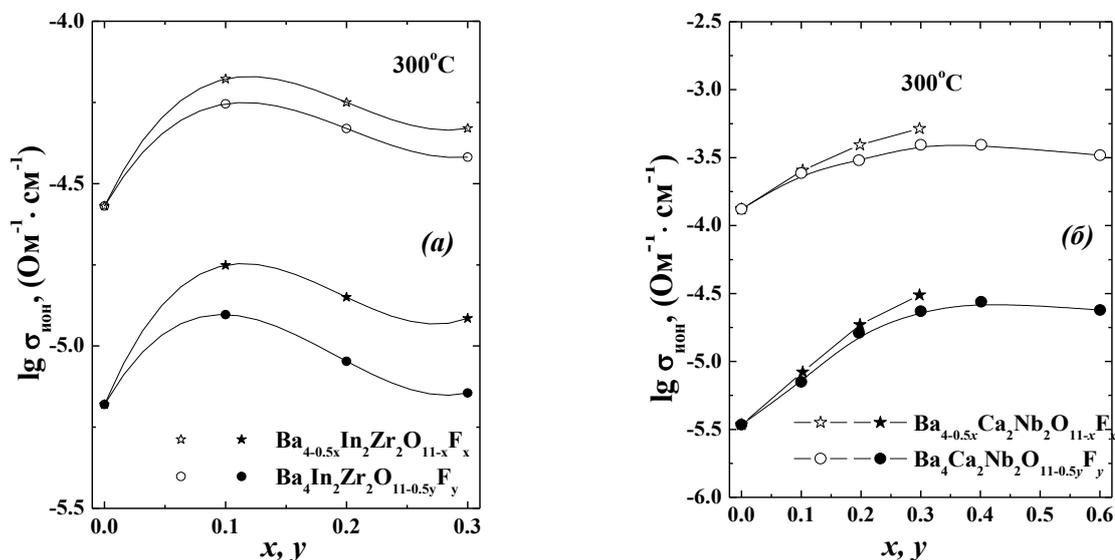


Рис.21. Концентрационные зависимости общей проводимости в сухой (закрытые знаки) и влажной (открытые знаки) атмосферах для фторзамещенных твердых растворов на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ (а) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (б)

Температурные зависимости электропроводности 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 $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ имели вид, аналогичный зависимостям для фторзамещенных и недопированных образцов. Изучение σ - $p\text{O}_2$ зависимостей для хлорзамещенных соединений на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ показало, что данные зависимости демонстрируют независимость от парциального давления кислорода во всем исследуемом температурном интервале, то есть, введение хлорид-ионов приводит к значимому росту ионной составляющей проводимости.

Таким образом, независимо от концентрации вакансий кислорода и степени их упорядочения, для галогензамещенных 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 $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ установлена общая тенденция увеличения электропроводности при введении малых концентраций допанта.

Как известно, основными факторами, определяющими величину электропроводности, является концентрация проводящих частиц и их подвижность. Анализ концентрационных зависимостей подвижности вакансий кислорода (рис.22) показывает, что данные зависимости изменяются симбатно концентрационным зависимостям кислородно-ионной проводимости. То есть, рост кислородно-ионной проводимости обусловлен увеличением подвижности кислородных вакансий.

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

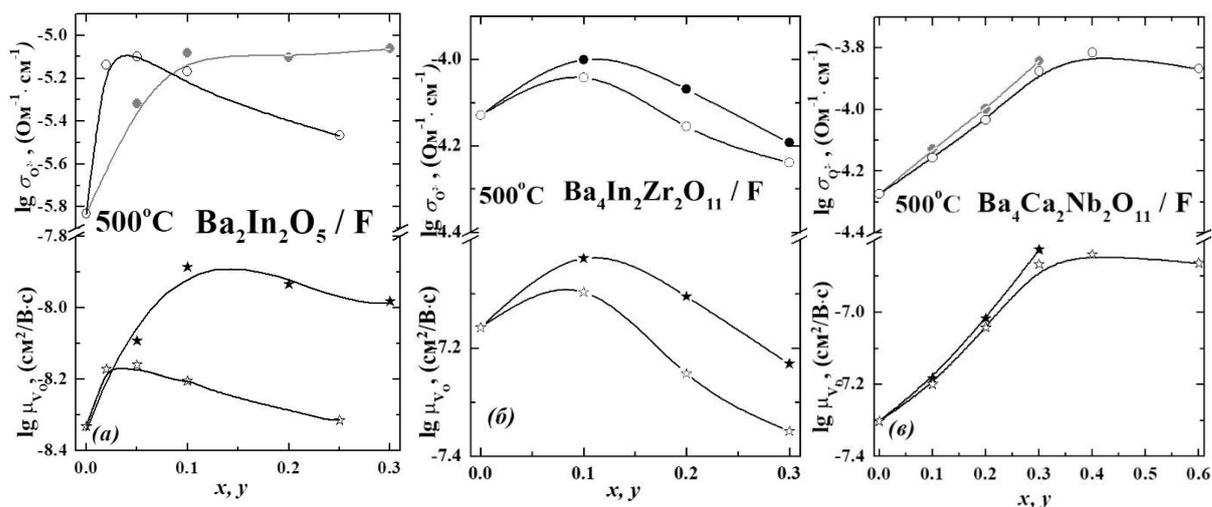


Рис.22. Концентрационные зависимости кислородно-ионной проводимости и подвижности вакансий кислорода для фторзамещенных твердых растворов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (а), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ (б) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (в) при 500°C (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 было показано по результатам рентгенографических данных, введение фторид-ионов приводит к уменьшению объема элементарной ячейки (рис.4), 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, это позволяет сделать вывод о том, что геометрический фактор не позволяет объяснить рост подвижности ионов кислорода, наблюдающийся при введении фторид-ионов, соответственно, не является определяющим фактором.

Переходя к анализу влияния энергетического фактора, что, например, проявляется в изменении ионности связи при допировании и, соответственно, в изменении в 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, увеличение ионности ионно-ковалентной связи A_1-M приводит к уменьшению ионности связи A_2-M , то есть, к росту ее ковалентности и, соответственно, к

понижению ее энергии [6]. 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.

Прогнозируя влияние добавок 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.

Для анализа влияния природы галогена-допанта на величину кислородно-ионной проводимости, на рис.23 представлены зависимости кислородно-ионной проводимости от электроотрицательности галогена (по Оллреду-Рохову) в сравнении с кислородом. Как видно, минимум на кривых соответствует значениям кислородной проводимости для базовых фаз, 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.

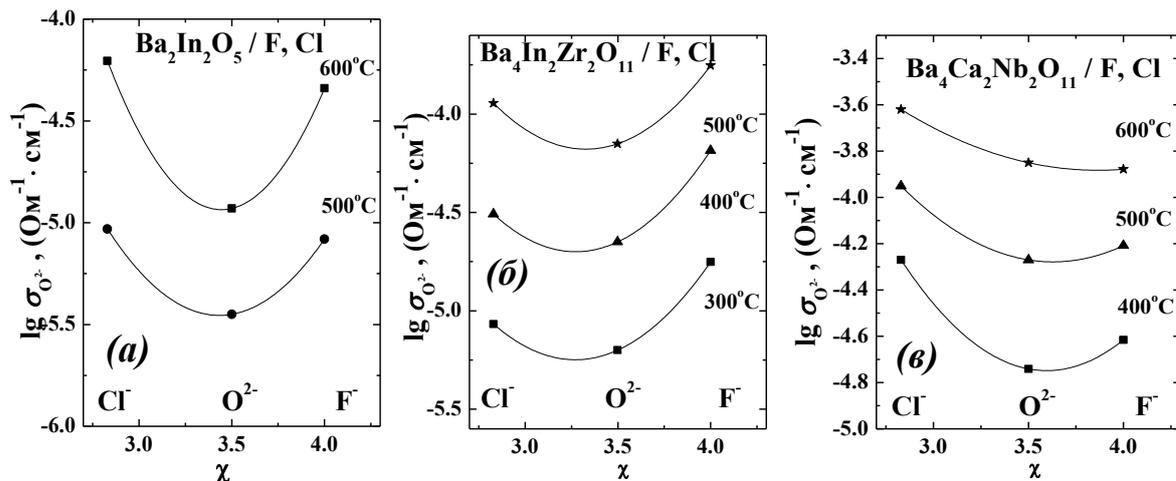


Рис.23. Зависимости кислородно-ионной проводимости от электроотрицательности для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ и $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$ (а), $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$ и $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$ (б), $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_{3.95}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$, $\text{Ba}_{3.95}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$ (е)

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 большим 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^*/Cl_o^* . 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 [7], что взаимодействие дефектов V_o^{**} 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^{**} , также сопровождается их ассоциацией этих $(2N'_o \cdot V_o)^{\times}$. Это приводит к увеличению энергии активации миграции для вакансий кислорода и снижению подвижности [8]. Иными словами, дефект, обладающий противоположными по знаку зарядом (M'_B , N'_o) становится «ловушкой» для вакансий кислорода V_o^{**} . Это дает основание полагать, что появление в кристаллической решетке нового сорта дефектов F_o^*/Cl_o^* , обладающих тем же по знаку зарядом, что и вакансии кислорода V_o^{**} , не будет служить «ловушкой» для вакансий кислорода V_o^{**} , и, соответственно, не является предпосылкой для роста энергии активации их миграции. Данные рассуждения хорошо соотносятся с полученными в работе экспериментальными данными. В работе было установлено, 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.

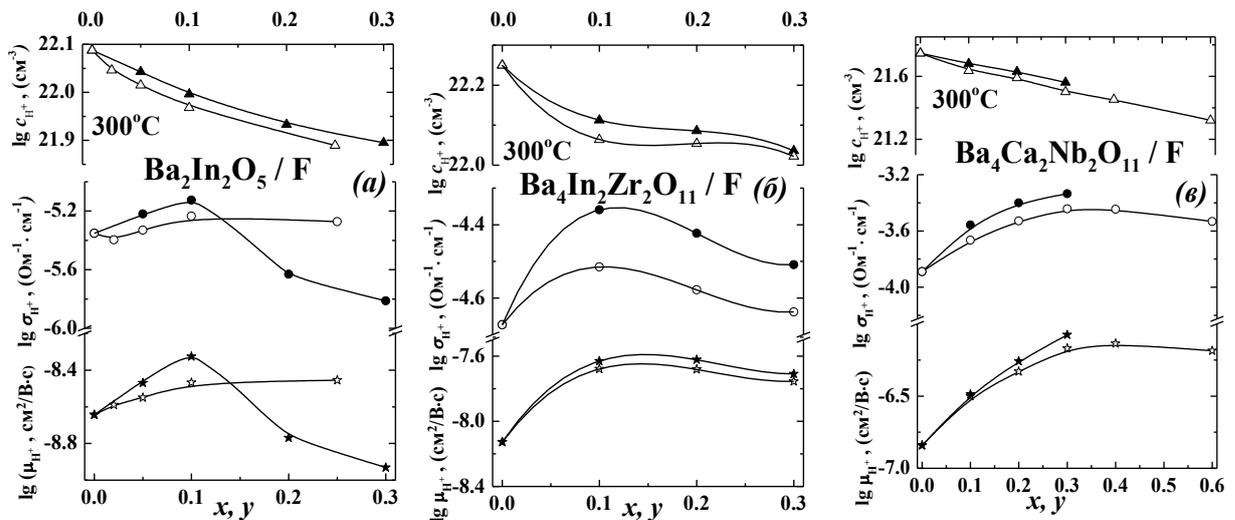


Рис.24. Концентрационные зависимости концентрации протонов, протонной проводимости и подвижности для фторзамещенных твердых растворов на основе $Ba_2In_2O_5$ (а), $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ (б) и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ (в) при 300 °С (закрытые знаки – $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$, $Ba_{4-0.5x}In_2Zr_2O_{11-x}F_x$ и $Ba_{4-0.5x}Ca_2Nb_2O_{11-x}F_x$; открытые знаки – $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$, $Ba_4In_2Zr_2O_{11-0.5y}F_y$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5y}F_y$)

Протонная проводимость, как и кислородно-ионная проводимость, для всех исследуемых фторзамещенных твердых растворов возрастает относительно базовых составов в областях малых концентраций допантов (рис.24). При этом для образцов на основе перовскитов $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ введение малых концентраций как фторид-, так и хлорид-ионов приводит к росту значений протонной проводимости (рис. 25). Поскольку введение допанта (F^- , Cl^-) приводит к

уменьшению концентрации протонов, разумно предполагать, что наблюдающийся рост значений протонной проводимости обусловлен ростом подвижности протонов.

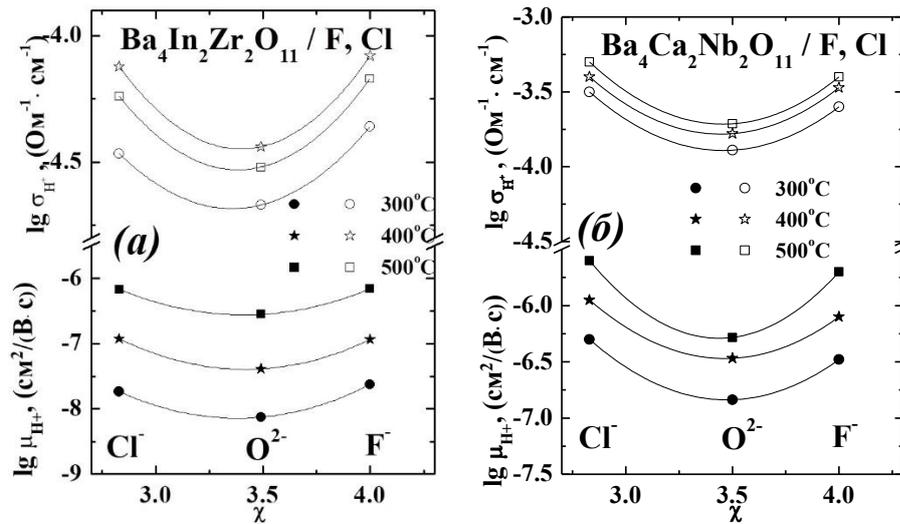


Рис.25. Зависимости протонной проводимости и подвижности протонов от электроотрицательности для: $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$ и $\text{Ba}_{3.95}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.9}\text{Cl}_{0.1}$ (а), $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_{3.95}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.9}\text{F}_{0.1}$ и $\text{Ba}_{3.95}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ (б)

Как известно, основными факторами, влияющие на подвижность протонов, являются динамика кислородной подрешетки, а также геометрические характеристики кристаллической решетки, 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 $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (рис.22), а также для хлорзамещенных образцов на основе перовскитов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (рис.23) 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 представлены на рис.24. Как видно, в отличие от фаз на основе перовскитов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (рис.23), для галогензамещенных фаз на основе браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ отсутствует симбатная зависимость с кислородной проводимостью (рис.21). 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 (рис.26а) и с уменьшением радиуса галогенид-иона (рис.26б). 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.

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 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.

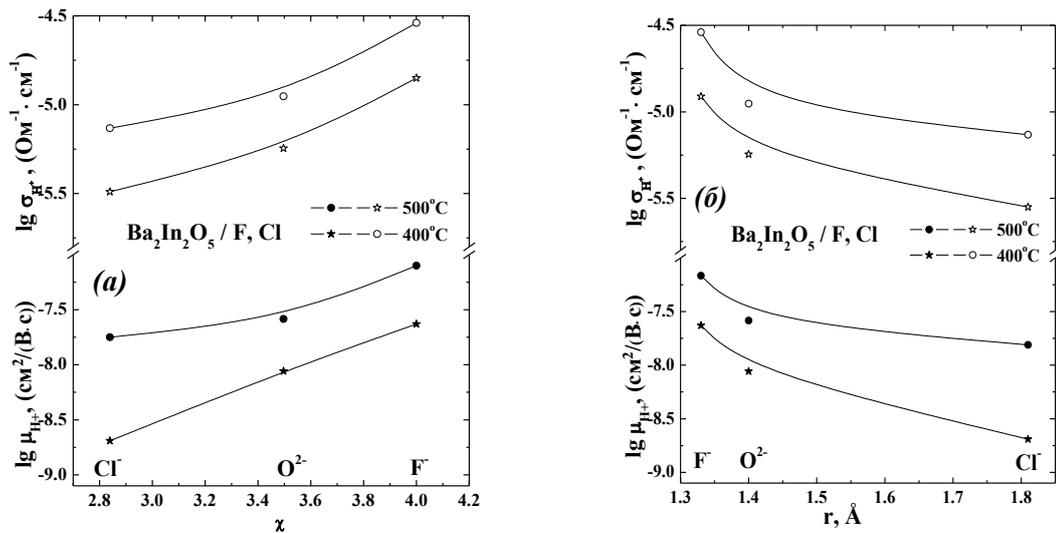


Рис.26. Зависимости протонной проводимости и подвижности протонов от электроотрицательности (а) и от радиуса галогенид-ионов (б) для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$, $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{Cl}_{0.1}$

Таким образом, 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. Введение галогена-допанта приводит к увеличению кислородно-ионной и протонной проводимости независимо от степени упорядочения вакансий кислорода в исходной матрице сложного оксида.

В шестой главе представлены результаты исследования структуры, процессов гидратации и транспортных свойств оксигалогенидов $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Полученные в работе оксигалогениды $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$, $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$ характеризовались тетрагональной симметрией (пр. группа $P4/nmm$). Параметры решетки были уточнены с использованием полнопрофильного анализа Ритвелда и составляли $a=b=4.162(4)$ Å, $c=13.943(8)$ Å для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$, $a=b=4.221(2)$ Å, $c=15.031(5)$ Å для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ и $a=b=4.235(8)$ Å, $c=15.481(3)$ Å для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$. Увеличение радиуса галогенид-иона приводило к увеличению параметров решетки. Равномерное распределение элементов в образцах было доказано методом энергодисперсионного микроанализа.

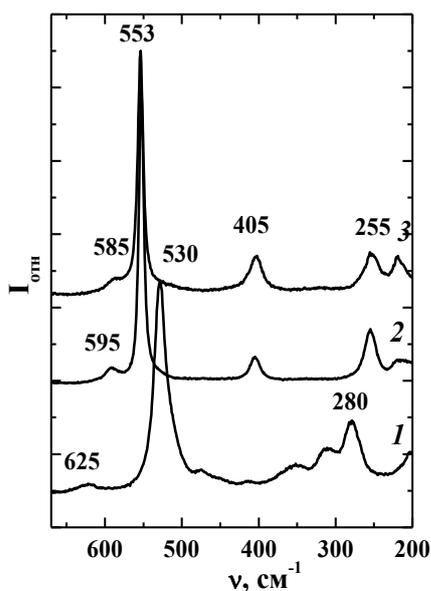


Рис.27. КР-спектры безводных образцов $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ (1), $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ (2) и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$ (3)

высокочастотный пик, соответствующий колебанию связей $\text{In}-\text{O}_{\text{эквиаториальный}}$, — в сторону более низких частот (то есть, длина данных связей увеличивается). Область деформационных колебаний $\text{O}-\text{In}-\text{O}$ 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 $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$.

Термические исследования гидратированных оксигалогенидов показали, что для всех исследуемых образцов степень гидратации составляет ~ 0.95 моль на формульную единицу вещества. Основная потеря массы наблюдается в температурном интервале $400 - 700^\circ\text{C}$ и происходит ступенчато, что, по данным ИК-спектроскопии, обусловлено присутствием в структуре гидратированных оксигалогенидов различных форм кислородно-водородных групп (OH^- и H_2O). Анализ масс-спектрометрических данных подтверждает, что потеря массы происходит в результате выхода воды, других возможных летучих веществ не было обнаружено.

Анализ температурных зависимостей общей электропроводности в сухой атмосфере для исследуемых оксигалогенидов (рис.28) показывает, что 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. Исследования электропроводности, выполненные для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ при варьировании $p\text{H}_2\text{O}$ и $p\text{O}_2$ (рис.29) доказывают смешанную ионно-электронную природу проводимости. При температурах ниже 650°C во влажной атмосфере образец демонстрирует доминирование протонного переноса.

Локальная структура оксигалогенидов была исследована с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света. КР-спектры безводных образцов (рис.27) содержат три группы линий. Сигнал 400 см^{-1} отвечает валентным колебаниям 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 связей $\text{In}-\text{O}$ ($530-630\text{ см}^{-1}$) в спектре каждого из образцов присутствуют два сигнала, что свидетельствует о наличии в структуре двух различных по длине связей $\text{In}-\text{O}$. С ростом радиуса галогенид-иона низкочастотный пик, соответствующий колебаниям связей $\text{In}-\text{O}_{\text{апикулярный}}$, сдвигается в сторону более высоких частот (то есть, длина данных связей уменьшается), а

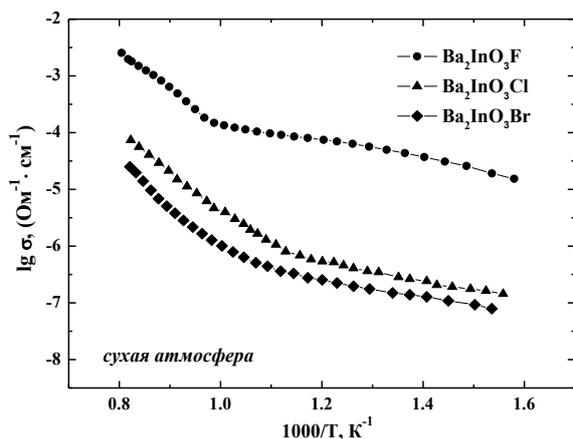


Рис.28. Температурные зависимости общей электропроводности для соединений Ba_2InO_3F , Ba_2InO_3Cl и Ba_2InO_3Br в сухой атмосфере

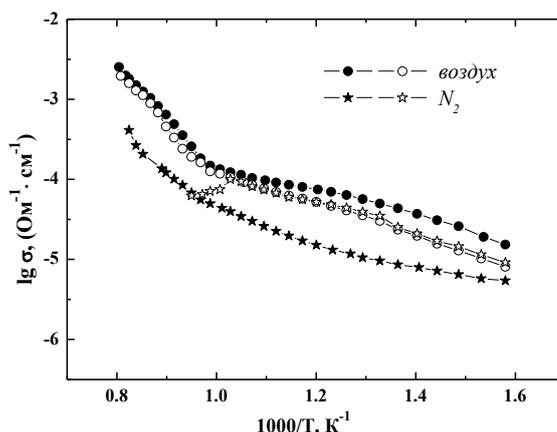


Рис.29. Температурные зависимости общей электропроводности Ba_2InO_3F в атмосфере воздуха ($p_{O_2}=0.21$ атм) и в атмосфере азота (закрытые знаки – сухая атмосфера, открытые знаки – влажная атмосфера)

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.

В седьмой главе представлены результаты химической устойчивости галогензамещенных кислороддефицитных сложных оксидов на основе $Ba_2In_2O_5$, $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ к парам воды и углекислому газу.

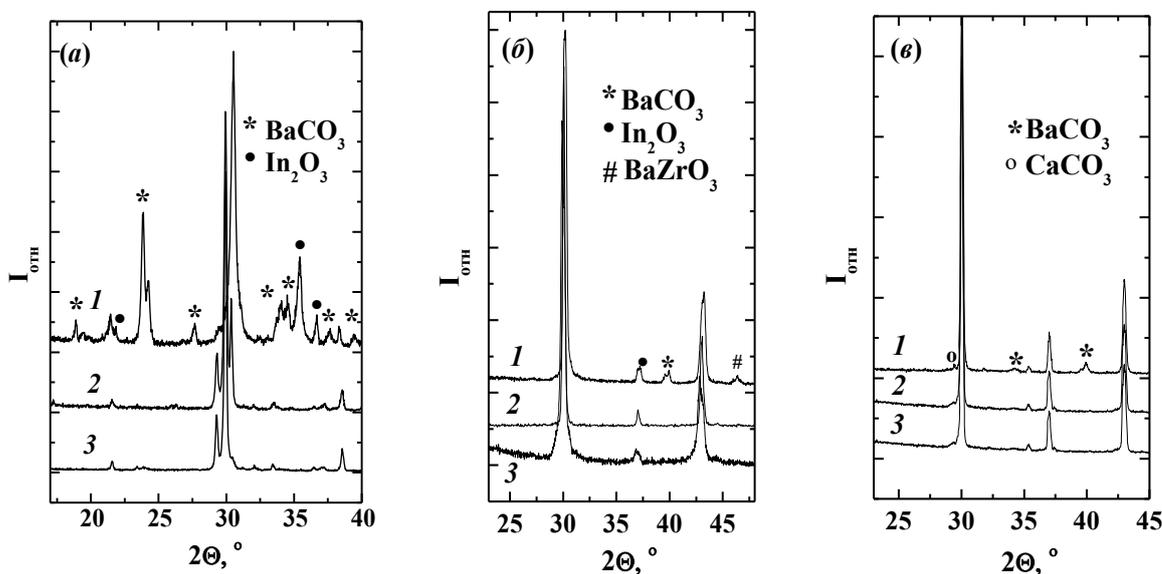


Рис.30. Рентгенограммы образцов (а): $Ba_2In_2O_5$ (1), $Ba_2In_2O_{4.95}F_{0.1}$ (2), $Ba_2In_2O_{4.95}Cl_{0.1}$ (3); (б): $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ (1), $Ba_4In_2Zr_2O_{10.95}F_{0.1}$ (2), $Ba_4In_2Zr_2O_{10.95}Cl_{0.1}$ (3); (с): $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ (1), $Ba_4Ca_2Nb_2O_{10.95}F_{0.1}$ (2), $Ba_4Ca_2Nb_2O_{10.95}Cl_{0.1}$ (3) после обработки в смеси газов CO_2 /воздух (1:1) при $500^\circ C$ 10ч.

Атмосфера высокого содержания паров воды. Влияние процессов гидратации на структуру исследуемых соединений было рассмотрено в главе 4; показано, что гидратация приводит к изменению симметрии, при этом гидролизного разложения как базовых, так и галогензамещенных фаз не наблюдается.

Атмосфера углекислого газа. Базовые составы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ 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°C в течение 10 часов. Галогензамещенные образцы сохраняют исходный состав без каких-либо примесей, в то время как недопированные составы подвергаются разложению в атмосфере углекислого газа (рис.30).

Таким образом, галогензамещенные образцы являются химически более устойчивыми к углекислому газу 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 $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, 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 $[\text{MO}_3\text{F}]$, не способных к трансформации в октаэдры при гидратации, а также уменьшением свободного объема элементарной ячейки при введении хлорид-ионов в кислородную подрешетку.

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 кислород-дефицитных 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 ($pH_2O = 2 \cdot 10^{-2}$ 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 цитированной 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. 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.
5. Чеботин, В.Н. Электрохимия твердых электролитов / В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. – Москва, Издательство «Химия», 1988. – 312с.
6. Бацанов, С. С. Экспериментальные основы структурной химии / С.С. Бацанов. – Москва, Издательство стандартов, 1986. – 238с.
7. 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.
8. 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.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. Tarasova, N. The influence of fluorine doping on transport properties in the novel proton conductors $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$ with perovskite structure / N. Tarasova, I. Animitsa // *Solid State Sciences*. – 2019. – V. 87. – P. 87 – 92. (Scopus, WoS)
2. Tarasova, N.A. The Local Structure and Hydration Processes of Halogen-Substituted Perovskites Based on $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ / N.A. Tarasova, A.O. Galisheva, I.E. Animitsa // *Optics and Spectroscopy*. – 2019. – V. – 126. P. 336 – 340. (Scopus, WoS)
3. Tarasova, N.A. Hydration Processes and State of Oxygen-Hydrogen Groups in Fluorine-Substituted Perovskites Based on $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ / N.A. Tarasova, A.O. Galisheva, I.E. Animitsa // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2019. – V. 93. – P. 1281 – 1284. (Scopus, WoS)

4. Tarasova, N. Fluorine and chlorine doping in oxygen-deficient perovskites: a strategy for improving chemical stability / N. Tarasova, I. Animitsa // *Comptes rendus chimie*. – 2019. – V.22. – P. 363 – 368. (Scopus, WoS)
5. Tarasova, N.A. Effect of the Halogen Dopant (F^- , Cl^-) on the Transport Properties of Proton Conductors Based on $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ / N.A. Tarasova, A.O. Galisheva, I.E. Animitsa // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2019. – V.55. – P. 756 – 761. (Scopus, WoS)
6. Tarasova, N.A. Structural Features and Electrical Properties of Chlorine-Substituted Proton Conductors $Ba_4In_{2+2x}Zr_{2-2x}O_{11-x}$ / N.A. Tarasova, A.O. Galisheva, I.E. Animitsa // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2019. – V. 89. – P. 1662 – 1666. (Scopus, WoS)
7. Tarasova N. Synthesis, Short-Range Structure and Hydration Processes of Oxyhalides Ba_2InO_3X ($X = F, Cl, Br$) with Ruddlesden-Popper Structure / N. Tarasova, I. Animitsa // *Materials Science Forum*. – 2018. – V. 916. – P. 130 – 133. (Scopus)
8. Tarasova, N. Synthesis, Structure and Transport Properties of Novel Chlorine-Doped Perovskite Based on $Ba_2CaNbO_{5.5}$ / N. Tarasova, I. Animitsa, A. Galisheva // *Materials Science Forum*. – 2018. – V. 917. – P. 88 – 92. (Scopus)
9. Tarasova, N. The influence of anionic heterovalent doping on transport properties and chemical stability of F-, Cl-doped brownmillerite $Ba_2In_2O_5$ / N. Tarasova, I. Animitsa // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 739. – P. 353 – 359. (Scopus, WoS)
10. Tarasova, N. Anionic doping (F^- , Cl^-) as the method for improving transport properties of proton-conducting perovskites based on $Ba_2CaNbO_{5.5}$ / N. Tarasova, I. Animitsa // *Solid State Ionics*. – 2018. – V. 317. – P. 21 – 25. (Scopus, WoS)
11. Tarasova, N. The short-range structure and hydration process of fluorine-substituted double perovskites based on barium-calcium niobate $Ba_2CaNbO_{5.5}$ /N. Tarasova, I. Animitsa, Ph. Colomban // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2018. – V. 118. – P. 32 – 39. (Scopus, WoS)
12. Tarasova, N.A. Effect of the Nature of a Halogen Dopant (F^- , Cl^-) on the Hydration Processes and State of Oxygen-Hydrogen Groups in Perovskites Based on $Ba_2CaNbO_{5.5}$ / N.A. Tarasova, I.E. Animitsa, A.O. Galisheva // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2018. – V. 92. – P. 438 – 441. (Scopus, WoS)
13. Tarasova, N.A. The Influence of the Nature of Halogen on the Local Structure and Intercalation of Water in Oxyhalides Ba_2InO_3X ($X=F, Cl, Br$) / N.A. Tarasova, I.E. Animitsa // *Optics and Spectroscopy*. – 2018. – V. 124. P. 163 –166. (Scopus, WoS)
14. Tarasova, N.A. Electrical Properties of Fluoro-Substituted Perovskites $Ba_{2-0.5x}CaNbO_{5.5-x}F_x$ / N.A. Tarasova, I.E. Animitsa // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2018. – V.54. – P. 1104 – 1110. (Scopus, WoS)
15. Tarasova, N. Fluorine-doped oxygen-ion conductors based on perovskite $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ / N. Tarasova, I. Animitsa // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2018. – V. 216. – P. 107 – 111. (Scopus, WoS)
16. Tarasova, N. 3D structure of brownmillerite $Ba_{1.95}In_2O_{4.9}F_{0.1}$ / N. Tarasova, I. Animitsa, A. Galisheva // *3D Research*. – 2017. – V.8. – No 27. – P.1 – 8. (Scopus)
17. Tarasova, N.A. Local structure and thermal properties of fluorine-doped perovskite related solid oxides / N.A. Tarasova, I.E. Animitsa, K.G. Belova // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2017. – V.81. – P. 632 – 636. (Scopus)

18. Tarasova, N.A. The effect of the halide-ion (F^- , Cl^-) dopant nature on the local structure and hydration processes of brownmillerite $Ba_2In_2O_5$ / N.A. Tarasova, I.E. Animitsa // Optics and Spectroscopy. – 2017. – V.123. – P. 44 – 48. (Scopus, WoS)
19. Tarasova, N.A. Synthesis, hydration, and electric properties of chlorine-substituted brownmillerite $Ba_{1.95}In_2O_{4.9}Cl_{0.1}$ / N.A. Tarasova, I.E. Animitsa // Russian Journal of Electrochemistry – 2017. – V.53. – P. 734 – 738. (Scopus, WoS)
20. Tarasova, N.A. Effect of F^- -doping on the transport properties of perovskite-like complex oxides / N.A. Tarasova, I.E. Animitsa, K.G. Belova // Russian Journal of Electrochemistry. – 2017. – V.53. – P. 813 – 818. (Scopus, WoS)
21. Animitsa, I.E. Proton state in hydrated fluoro-substituted brownmillerites $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y \cdot nH_2O$ / I.E. Animitsa, N.A. Tarasova, T.A. Denisova, Ya.V. Baklanova // Journal of Structural Chemistry. – 2016. – T.57. – P. 910 – 916. (Scopus, WoS)
22. Tarasova, N.A. Synthesis, hydration, and electrical properties of oxyfluoride Ba_2InO_3F / N.A. Tarasova, I.E. Animitsa // Russian Journal of Electrochemistry. – 2015. – V.51. – P. 401 – 405. (Scopus, WoS)
23. Tarasova, N. Protonic transport in oxyfluorides Ba_2InO_3F and $Ba_3In_2O_5F_2$ with Ruddlesden-Popper structure / N. Tarasova, I. Animitsa // Solid State Ionics. – 2015. – V. 275. – P. 53 – 57. (Scopus, WoS)
24. Tarasova, N. The influence of fluorine doping on short-range structure in brownmillerite $Ba_{1.95}In_2O_{4.9}F_{0.1}$ / N. Tarasova, I. Animitsa, T. Denisova, R. Nevmyvako // Solid State Ionics. – 2015. – V. 275. – P. 47 – 52. (Scopus, WoS)
25. Tarasova, N. Novel proton-conducting oxyfluorides $Ba_{4-0.5x}In_2Zr_2O_{11-x}F_x$ with perovskite structure / N. Tarasova, I. Animitsa // Solid State Ionics. – 2014. – V.264. – P. 69 – 75. (Scopus, WoS)
26. Tarasova, N.A. Features of the local structure of hydrated fluorine-substituted solid solutions based on $Ba_2In_2O_5$ / N.A. Tarasova, N.A. Zhuravlev, I.E. Animitsa, T. A. Denisova, Ya.V. Baklanova, V.Ya. Kavun // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2014. – V.78. – P. 730 – 732. (Scopus)
27. Tarasova, N.A. Effect of anion doping on mobility of ionic charge carriers in solid solutions based on $Ba_2In_2O_5$ / N.A. Tarasova, I.E. Animitsa // Russian Journal of Electrochemistry. – 2013. – V.49. – P. 698 – 703. (Scopus, WoS)