

02

Влияние природы галогена на локальную структуру и интеркаляцию воды в оксигалогенидах Ba_2InO_3X ($X = F, Cl, Br$)

© Н.А. Тарасова, И.Е. Аниммица

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

e-mail: Natalia.Tarasova@urfu.ru

Поступила в редакцию 27.07.2017 г.

Осуществлен синтез оксигалогенидов Ba_2InO_3F , Ba_2InO_3Cl и Ba_2InO_3Br , рентгенографически подтверждена их однофазность. Установлено влияние природы галогенид-иона на параметры кристаллической решетки и изменение длин связей In–O. Доказана способность исследуемых фаз к гидратации и формированию в их структуре кислородно-водородных групп.

DOI: 10.21883/OS.2018.02.45518.171-17

Введение

Для реализации крупной научно-технической и социально-экономической программы, такой как переход к экологически безопасной и экономически выгодной энергетике, особое значение имеют работы по разработке новых источников энергии высокой эффективности, таких как топливные элементы. Данные электрохимические устройства позволяют напрямую преобразовывать энергию химической реакции в электрическую, поэтому имеют высокий КПД и являются чистыми с экологической точки зрения.

На настоящий момент приоритетными являются работы по созданию топливных элементов (ТЭ), которые позволяют использовать водород для получения электрической энергии. Принципиально топливный элемент состоит из двух электродов и мембраны с электролитической проводимостью.

Хотя во второй половине XX столетия ученые и технологи достаточно далеко продвинулись в направлении разработки практически работающих устройств [1], однако их широкомасштабное использование до сих пор не реализовано. Это в первую очередь связано с тем, что используемые материалы не позволяют создать долговременно работающее устройство. Основная проблема состоит в подборе технологичного и недорогого твердого электролита с высокой ионной проводимостью, стабильного как в окислительной, так и в восстановительной атмосферах, надежно сопрягаемого по обширнейшему комплексу физико-химических, механических и функциональных характеристик с электродами и интерконнекторами [2].

В настоящее время мировым трендом являются разработки по созданию среднетемпературных ТЭ (500–700°C) [3]. Данный температурный интервал (500–700°C) является оптимальным с точки зрения энергетических затрат, увеличения срока службы и упрощения конструкции топливного элемента, а также из-за удешевления материала его компонентов.

Перспективными материалами для этого температурного диапазона являются электролиты на основе

сложных оксидов. Соединения со структурой перовскита или производной от нее являются наиболее изученными кислородно-ионными и протонными проводниками [3–7]. Поиск материалов среди других структурных классов и накопление знаний в этой области может привести к созданию нового поколения электрохимических устройств.

Так, для соединений, принадлежащих к структурному типу Раддлсдена–Поппера, в частности, для оксифторидов Ba_2InO_3F и $Ba_3In_2O_5F_2$, была доказана возможность протонного переноса [8,9]. Однако фундаментальные закономерности, в том числе особенности интеркаляции воды в данные фазы, на сегодняшний день остаются малоизученными.

В настоящей работе рассмотрено влияние природы галогенид-ионов на локальную структуру и процессы интеркаляции воды в оксигалогенидах Ba_2InO_3X ($X = F, Cl, Br$).

Экспериментальная часть

Образцы Ba_2InO_3X ($X = F, Cl, Br$) были получены методом твердофазного синтеза из $BaCO_3$, In_2O_3 , BaF_2 , $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и $BaBr_2 \cdot 2H_2O$. Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры, максимальная температура отжига составляла 1050°C [10,11]. Состав кристаллогидратов предварительно подтверждали методом ТГ.

Рентгенографический анализ был выполнен на дифрактометре Bruker Advance D8 в $CuK\alpha$ -излучении при напряжении на трубке 40 kV и токе 40 mA. Съемка производилась в интервале $2\theta = 20–80^\circ$ с шагом по θ 0.05° и экспозицией 1 s на точку. Расчеты параметров решетки проводили с помощью программы FullProf.

Исследования морфологии поверхности и состава проводили на рабочей станции AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss NTS). Используемые стандарты (образцы сравнения) KCl, KBr, BaF_2 , InAs, SiO_2 (стандарт на кислород). Предел детектирования при обычных энергиях (5–20 kV) составлял ~ 0.5 at.%, ошибка измерения концентрации $\pm 2\%$.

Исследование локальной структуры образцов было выполнено на спектрометре комбинационного рассеяния WiTec Alpha 300 AR ($\lambda = 488$ nm), объектив $\times 10$, выдержка 5 s, усреднение по трем спектрам.

Термический анализ проводили на приборе Netzsch STA 409 PC в комплекте с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aëolos (Netzsch), позволяющим одновременно выполнять термогравиметрические измерения (ТГ), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и анализ отходящих газов (масс-спектрометрия), в интервале температур 40–1000°C и скоростью нагрева 10°/min. Перед измерениями образцы подвергались термической обработке во влажной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ atm) путем медленного охлаждения от 1000 до 200°C со скоростью 1°/min с целью получения гидратированных форм образцов.

Для идентификации кислородно-водородных групп использовали метод ИК спектроскопии. Исследования проводили на ИК Фурье-спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне частот от 400 до 4000 cm^{-1} методом диффузного отражения с использованием приставки Smart Diffuse Reflectance.

Результаты и обсуждение

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что полученные образцы $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$, $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$ являются однофазными и характеризуются тетрагональной симметрией (пространственная группа

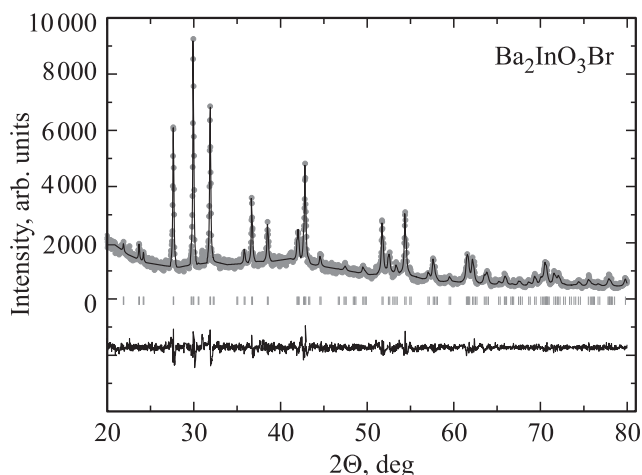


Рис. 1. Рентгенограмма образца $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$, показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи).

$P4/nmm$). Параметры решетки были уточнены с использованием полнопрофильного анализа Ритвельда и составили $a = b = 4.162(4)$ 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 $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$. Данные значения хорошо соотносятся с полученными ранее результатами [10,11]. Как видно, увеличение радиуса галогенид-иона приводит к увеличению параметров решетки ($r_{\text{F}^-} = 1.33$ Å, $r_{\text{Cl}^-} = 1.81$ Å, $r_{\text{Br}^-} = 1.96$ Å [12]).

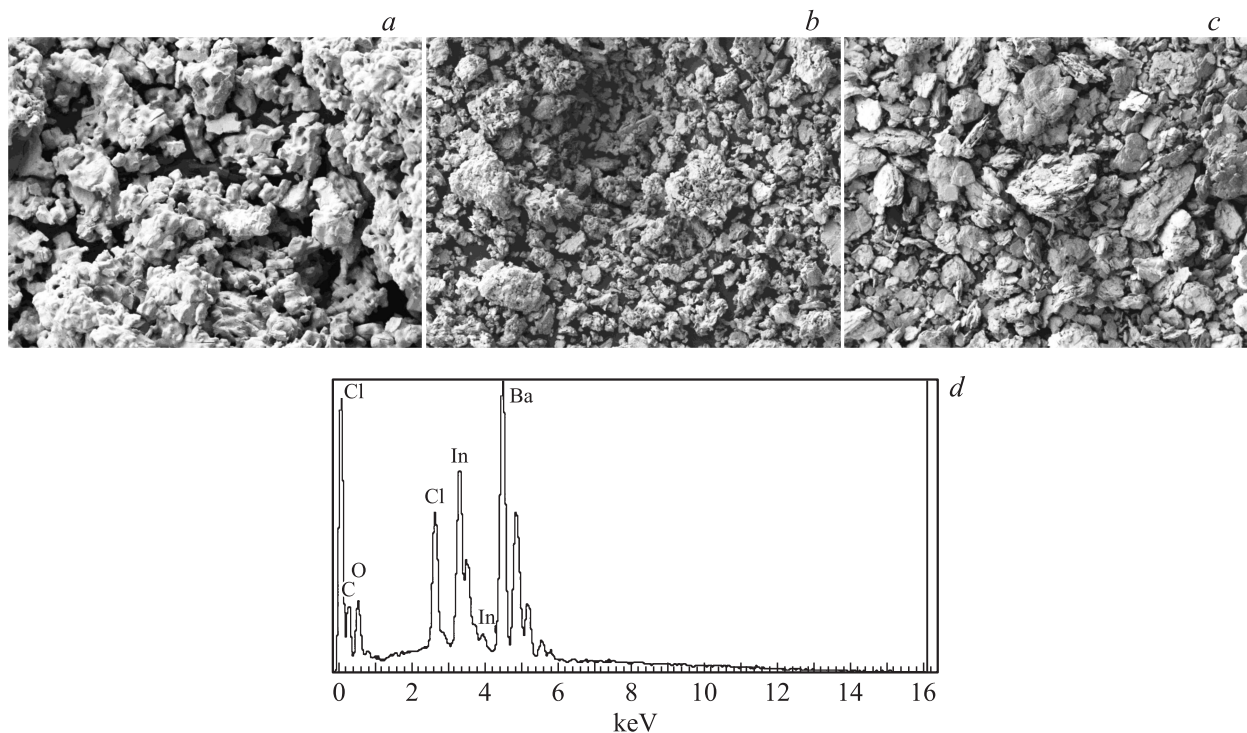


Рис. 2. Микрофотографии образцов $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ (a), $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ (b) и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$ (c) и энергетический спектр распределения элементов для состава $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ (d), полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

В качестве примера обработки рентгенограммы по методу Ритвельда на рис. 1 представлены результаты для состава $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$.

Морфология поверхности порошковых образцов была изучена с помощью метода сканирующей электронной микроскопии. На рис. 2, *a–c* показаны микрофотографии поверхности порошков исследуемых составов. Как видно, образцы состоят из крупных зерен неправильной формы с размером $\sim 20\text{--}50\ \mu\text{m}$, межзеренная область чистая. На рис. 2, *d* представлен полученный для образца $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ спектр, в котором присутствуют сигналы для всех элементов, в том числе для хлора, что является убедительным доказательством присутствия последнего в структуре исследуемого соединения. Наличие сигнала от атомов углерода обусловлено методической необходимостью напыления углерода на поверхность исследуемых образцов.

Локальная структура оксигалогенидов была исследована с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). В КР-спектрах безводных образцов (рис. 3) можно выделить три группы линий. Сигнал $400\ \text{cm}^{-1}$ отвечает валентным колебаниям связи In–галоген и хорошо виден в спектрах образцов $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$. В области валентных колебаний связи In–O ($530\text{--}630\ \text{cm}^{-1}$) в спектре каждого из образцов присутствуют два сигнала, что свидетельствует о наличии в структуре двух различных по длине связей In–O. При этом с ростом радиуса галогенид-

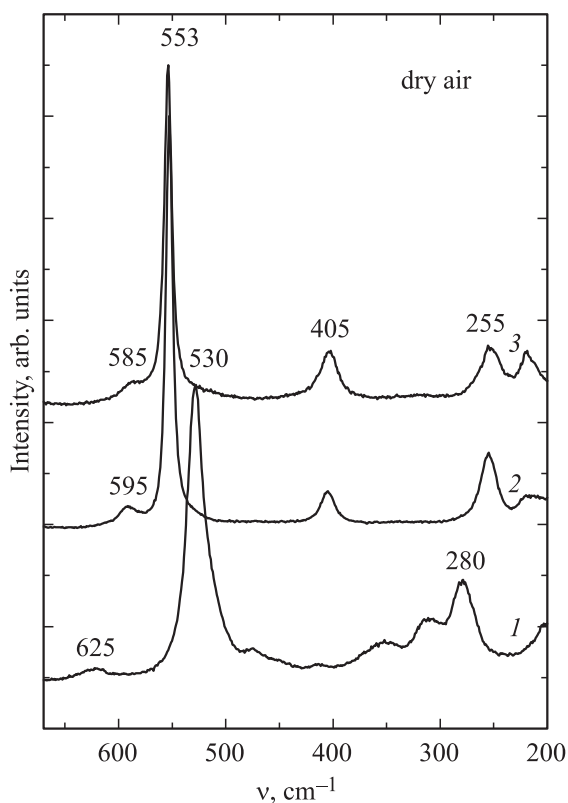


Рис. 3. КР-спектры безводных образцов $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ (1), $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ (2) и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$ (3).

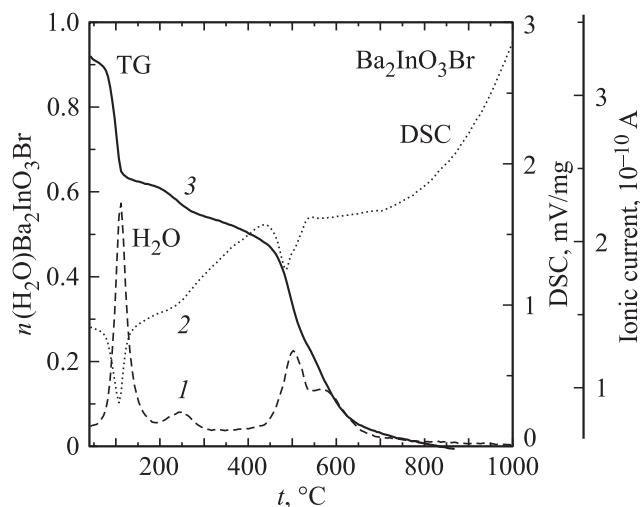


Рис. 4. Данные термогравиметрии (TG), дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) и масс-спектрометрии для гидратированного образца $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$.

иона низкочастотный пик сдвигается в сторону более высоких частот (т. е. длина данной связи уменьшается), а высокочастотный пик — в сторону более низких частот (длина данной связи увеличивается).

Согласно более ранним исследованиям [10,11], изучаемые в работе оксигалогениды состоят из квадратных пирамид $[\text{InO}_5]$, разделенных слоями $[\text{BaF}]$ и $[\text{BaO}]$, в пирамидах длина связи In–O (экваториальный) возрастает от оксифторида к оксбромиду вследствие увеличения параметра решетки a , а длина связи In–O (апикальный) уменьшается от $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ к $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ и затем менее существенно к $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$. На основании этих данных мы можем отнести низкочастотный сигнал ($530\ \text{cm}^{-1}$ для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$, $533\ \text{cm}^{-1}$ для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$) к колебаниям связи In–O (апикальный), а высокочастотный сигнал ($625\ \text{cm}^{-1}$ для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$, $595\ \text{cm}^{-1}$ для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ и $585\ \text{cm}^{-1}$ для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$) — к колебаниям связи In–O (экваториальный).

Область деформационных колебаний O–In–O представлена сигналами $280\ \text{cm}^{-1}$ для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ и $255\ \text{cm}^{-1}$ для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$.

Для определения возможности диссоциативного поглощения воды из газовой фазы для предварительно гидратированных образцов были проведены термические и масс-спектрометрические исследования. Для всех исследуемых образцов потеря массы составила $\sim 0.9\ \text{mol}$ на формульную единицу вещества. На рис. 4 приведены результаты для образца $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$. Как видно, дегидратация происходит ступенчато, что подтверждается эндотермическими пиками на кривой ДСК, кривая 2. Вероятно, что потеря массы $\sim 0.25\ \text{mol}$ воды при низких температурах (110°C) относится к удалению адсорбционной воды, а основной эффект потери массы реализуется в области температур $500\text{--}700^\circ\text{C}$. Причем на ТГ-кривой,

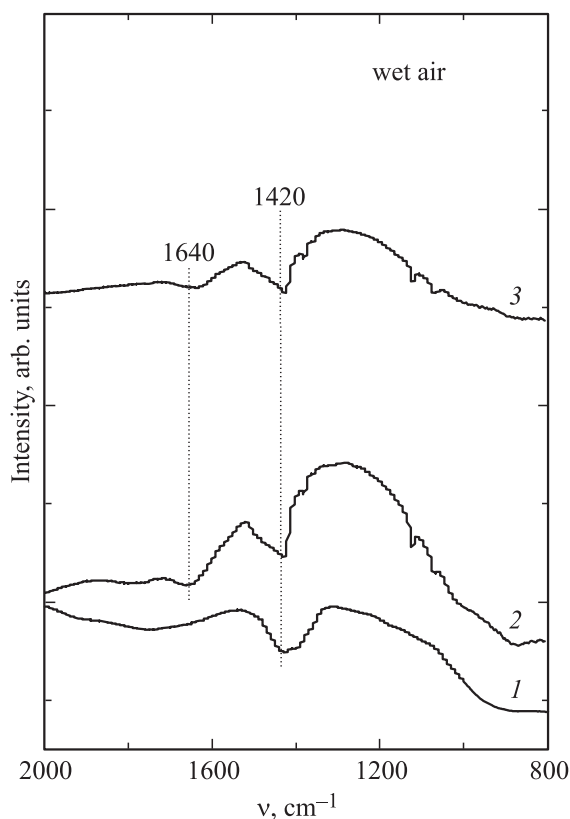


Рис. 5. ИК спектры гидратированных образцов $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ (1), $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ (2) и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$ (3).

кривая 3, наблюдаются несколько слабо выраженных ступеней при 250, 500, 550°C. Следует отметить, что, согласно результатам масс-спектрометрического анализа (кривая 1), вся потеря массы обусловлена именно выходом воды. Других возможных летучих веществ (CO_2 , O_2 , HX , X_2 ($\text{X} = \text{F}$, Cl , Br)) не было обнаружено.

Установление форм кислородно-водородных групп было выполнено с помощью метода ИК спектроскопии. Анализ области деформационных колебаний (рис. 5) позволяет говорить о присутствии в данной области (ниже 2000 cm^{-1}) нескольких сигналов, относящихся к колебаниям кислородно-водородных групп. Полоса 1420 cm^{-1} принадлежит деформационным колебаниям гидроксо-групп, связанных с атомами металла $\text{M}-\text{OH}$ [13,14]. Колебание 1640 cm^{-1} для $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$ обусловлено присутствием молекулярной воды [13,14]. То есть в структуре гидратированных образцов присутствуют кислородно-водородные группы разной природы (OH^- и H_2O), что предполагает их различную термическую стойкость и хорошо коррелирует с результатами термогравиметрических исследований.

Таким образом, в работе осуществлен синтез оксигалогенидов $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$, $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Cl}$ и $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{Br}$, а также исследована их локальная структура и изучены процессы интеркаляции воды. Установлено, что увеличение радиуса галогенид-иона приводит к увеличению параметров кристаллической решетки и перераспределению длин

связи индий–кислород. Для всех составов доказана способность к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы, сопровождающаяся появлением в структуре кислородно-водородных групп (OH^- и H_2O).

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам.

Список литературы

- [1] *Srinivasan S.* Fuel Cells. From Fundamentals to Applications. NY: Springer, 2006. 671 p.
- [2] Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells / Ed. by Ishihara T., Springer, 2009. doi 10.1007/978-0-387-77708-53
- [3] *Tarancón A.* // Energies. 2009. V. 2. P. 1130.
- [4] *Kreuer K.D.* // Annual Review of Materials Research. 2003. V. 33. P. 333.
- [5] *Kharton V.V., Marques F.M.B., Kilner J.A., Atkinson A.* // Oxygen Ion-Conducting Materials. 2009. P. 301-334.
- [6] *Colomban Ph. et al.* // J. Phys. Soc. of Jpn. 2010. V. 79. P. 1.
- [7] *Colomban Ph.* // Fuel Cells. 2013. V. 13 (1). P. 6.
- [8] *Tarasova N., Animitsa I.* // Russ. J. Electrochem. 2015. V. 51. P. 401.
- [9] *Tarasova N., Animitsa I.* // Sol. Stat. Ionics. 2015. V. 275. P. 53.
- [10] *Needs R.L., Weller M.T.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995. V. 3. P. 353.
- [11] *Needs R.L., Weller M.T., Scheler U., Harris R.K.* // J. Mater. Chem. 1996. V. 6. P. 1219.
- [12] *Shannon R.D.* // Acta Crystallographica. 1976. V. A32. P. 155.
- [13] *Юхневич Г.В.* Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 205 с.
- [14] *Карякин А.В., Кривенцова Г.А.* Состояние воды в неорганических и органических соединениях. М.: Наука, 1973. 176 с.