

## Локальная структура и процессы гидратации галогензамещенных перовскитов на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$

© Н.А. Тарасова, А.О. Галишева, И.Е. Аниммица

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Институт естественных наук и математики,  
620002 Екатеринбург, Россия  
e-mail: Natalia.Tarasova@urfu.ru

Поступила в Редакцию 03.09.2018 г.  
В окончательной редакции 03.09.2018 г.  
Принята к публикации 11.12.2018 г.

Осуществлен синтез галогензамещенных перовскитов  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ , рентгенографически подтверждена их однофазность. Доказана способность исследуемых фаз к гидратации и формированию в структуре энергетически неравноценных  $\text{OH}^-$ -групп. Установлено, что введение галогенид-ионов приводит к уменьшению степени гидратации относительно матричного состава, что объяснено уменьшением свободного объема кристаллической ячейки.

DOI: 10.21883/OS.2019.04.47509.266-18

### Введение

Метод введения галогенид-ионов в кислородную подрешетку сложного оксида с целью изменения структуры и улучшения физико-химических свойств широко используется для различных классов перовскитоподобных систем, таких, например, как сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические материалы [1–4], сверхпроводники [5–8], магнитные материалы [9,10], катодные материалы [11–13].

На протяжении последних лет метод анионного гетеровалентного допирования стал успешно применяться для оптимизации транспортных свойств кислородно-ионных и протонных проводников с перовскитоподобной структурой. Так, было установлено, что введение галогенид-ионов в анионную подрешетку кислород-дефицитных сложных оксидов позволяет повысить кислородно-ионную и протонную проводимости, а также улучшить химическую стабильность к углекислому газу [14–16].

Как известно, наличие вакансий кислорода в соединениях со структурой перовскита  $\text{ABO}_{3-\delta}$  или производной от нее обеспечивает возможность транспорта ионов кислорода в сухой атмосфере и протонов во влажной. Максимальный кислородный дефицит реализуется у соединений состава  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5 \equiv \text{ABO}_{2.5}$ . Хотя для них большие концентрации вакансий кислорода обеспечивают значимые концентрации протонов, высокие значения кислород-ионной и протонной проводимостей не реализуются из-за упорядочения дефектов. Однако между составами  $\text{ABO}_3$  и  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$  возможно формирование индивидуальных фаз промежуточного состава, например  $\text{A}_4\text{B}'_2\text{B}''_2\text{O}_{11}$ , в которых 1/12 кислородных позиций вакантна. Для этих концентраций дефектов реализуется их статистическое расположение и, как следствие, высокие подвижности, поэтому фазы такого состава представляют интерес для исследования.

В настоящей работе были получены фтор- и хлорзамещенные составы на основе кислород-дефицитного состава  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ , ранее описанного как высокотемпературный протонный проводник [17]. Исследовано влияние природы галогенид-ионов на локальную структуру и процессы гидратации.

### Экспериментальная часть

Образцы  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$  были получены методом твердофазного синтеза из  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{BaCl}_2$ . Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры (800–1300°C) и многократных перетирианиях в агатовой ступке в среде этилового спирта. Время отжига на каждой стадии составляло 24 h. Состав  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  синтезирован для сравнения по аналогичной схеме.

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

Исследование локальной структуры образцов было проведено методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) на спектрометре WiTec Alpha 300 AR (синий лазер,  $\lambda = 488$  nm), 10-кратное увеличение, выдержка 5 s, усреднение трех спектров.

Термический анализ проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC в интервале температур 25–1000°C и скоростью нагрева 10°C/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°C/min с целью получения гидратированных форм образцов.

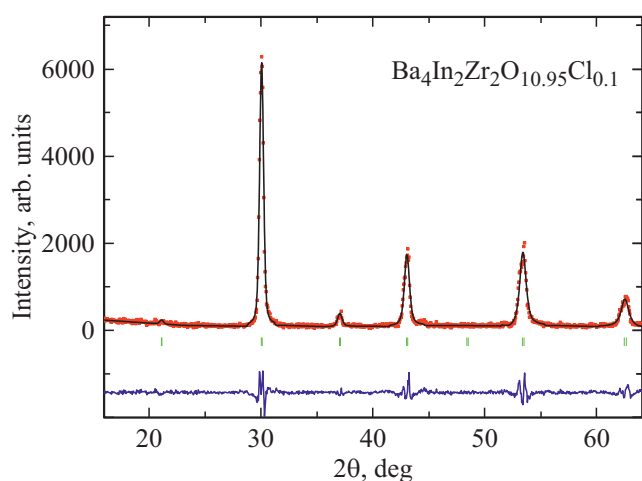
Влажность задавали путем барботирования воздуха при комнатной температуре последовательно через дистиллированную воду и насыщенный раствор бромида калия  $KBr$  ( $p_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-2}$  atm).

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

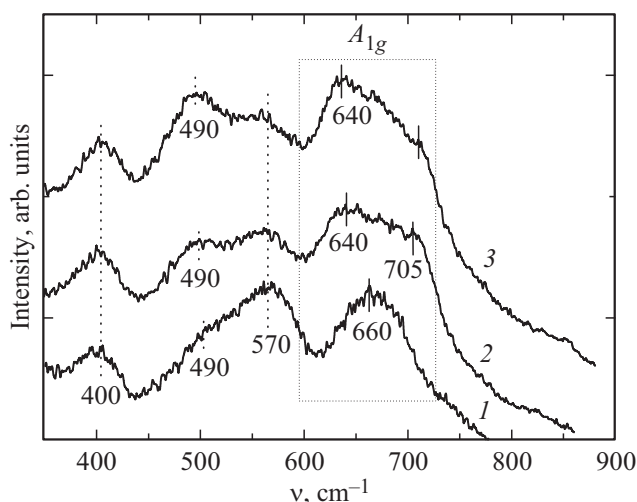
## Результаты и обсуждение

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что составы  $Ba_4In_2Zr_2O_{10.95}F_{0.1}$  и  $Ba_4In_2Zr_2O_{10.95}Cl_{0.1}$  являются однофазными, характеризуются структурой одинарного перовскита (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ) и изоструктурны матричному составу  $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ . В качестве примера полнопрофильной обработки полученных рентгенограмм на рис. 1 представлены результаты для образца  $Ba_4In_2Zr_2O_{10.95}Cl_{0.1}$ . Параметры элементарной ячейки галогензамещенных образцов и недопированного состава приведены в таблице. Необходимо отметить, что значения для  $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$  хорошо соотносятся с ранее полученными данными [17]. Как видно, введение в кислородную подрешетку иона с меньшим радиусом ( $F^-$ ) приводит к уменьшению параметров и объема ячейки, а введение иона с большим радиусом ( $Cl^-$ ) — к увеличению параметров и объема ( $r_{O^{2-}} = 1.40\text{ \AA}$ ,  $r_{F^-} = 1.33\text{ \AA}$ ,  $r_{Cl^-} = 1.81\text{ \AA}$  [18]).

Локальная структура галогензамещенных перовскитов была исследована с помощью спектроскопии КР. КР-спектры образцов, характеризующихся идеальной кубической структурой, не должны содержать сигналов [19]. Однако локальные структурные искажения кубической структуры, такие, например, как вакансии



**Рис. 1.** Рентгенограмма образца  $Ba_4In_2Zr_2O_{10.95}Cl_{0.1}$ . Показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи).



**Рис. 2.** КР-спектры безводных образцов  $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$  (1),  $Ba_4In_2Zr_2O_{10.95}F_{0.1}$  (2) и  $Ba_4In_2Zr_2O_{10.95}Cl_{0.1}$  (3).

Параметры и объем элементарной ячейки исследуемых образцов

Формула	$A, \text{ \AA}$	$V_{\text{cell}}, \text{ \AA}^3$	$V_{\text{free}}, \text{ \AA}^3$
$Ba_4In_2Zr_2O_{11}$	4.204(3)	74.30	23.37
$Ba_4In_2Zr_2O_{10.95}F_{0.1}$	4.203(5)	74.25	23.22
$Ba_4In_2Zr_2O_{10.95}Cl_{0.1}$	4.205(2)	74.35	22.94

кислорода, приводят к появлению сигналов в спектрах исследуемых образцов.

На рис. 2 представлены КР-спектры безводных галогензамещенных перовскитов  $Ba_4In_2Zr_2O_{10.95}F_{0.1}$  и  $Ba_4In_2Zr_2O_{10.95}Cl_{0.1}$  в сравнении со спектром недопированного состава  $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ . В спектрах исследуемых образцов можно выделить области, отвечающие валентным ( $\sim 600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ ) и деформационным ( $\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ) колебаниям октаэдров  $[(Zr/In)O_6]$ . Известно, что для перовскитоподобных структур полносимметричное валентное колебание  $A_{1g}$  всегда проявляется в виде сильного пика в области  $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ . Частота колебания определяется природой катионов  $B'$  и  $B''$ , а также расстояниями  $B'\text{--}O$  и  $B''\text{--}O$ . С другой стороны, очевидно, что в исследуемых фазах из-за некомплектности кислородной подрешетки часть катионов в  $B$ -позициях будут иметь пониженные координационные числа, что приводит к появлению дополнительных пиков в высокочастотной области. Сравнение с КР-спектрами индата бария  $Ba_2In_2O_5$  [20], структура которого характеризуется чередованием тетраэдров  $[InO_4]$  и октаэдров  $[InO_6]$ , позволяет сделать вывод о принадлежности пика  $\sim 660\text{ cm}^{-1}$  (по форме и положению) валентным колебаниям тетраэдров  $[InO_4]$  [21,22]. В то же время колебательная мода для октаэдров  $[ZrO_6]$ , соответствующая положению  $745\text{ cm}^{-1}$  [23], вероятно, маскируется высокочастотной частью сигнала  $\sim 660\text{ cm}^{-1}$ .

Как видно, введение галогенид-ионов не оказывает влияния на положение и форму сигнала, отвечающего деформационным колебаниям, в то время как линии валентных колебаний претерпевают значительные изменения. Как для фтор-, так и для хлорзамещенного образца происходит значительное расщепление полосы валентных колебаний In—O на две составляющие: при этом основной максимум смещается в низкочастотную область  $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ , а со стороны высоких частот появляется плечо  $\sim 705 \text{ cm}^{-1}$ . Наряду с этим в спектрах галогензамещенных составов низкочастотное плечо сигнала  $\sim 570 \text{ cm}^{-1}$  становится более выраженным ( $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$ ). Это свидетельствует о значительном искажении полиэдров  $[\text{InO}_4]$  и появлении связей In—O с разными длинами.

Возможность диссоциативного поглощения воды из газовой фазы для исследуемых образцов обусловлена наличием кислородных вакансий:



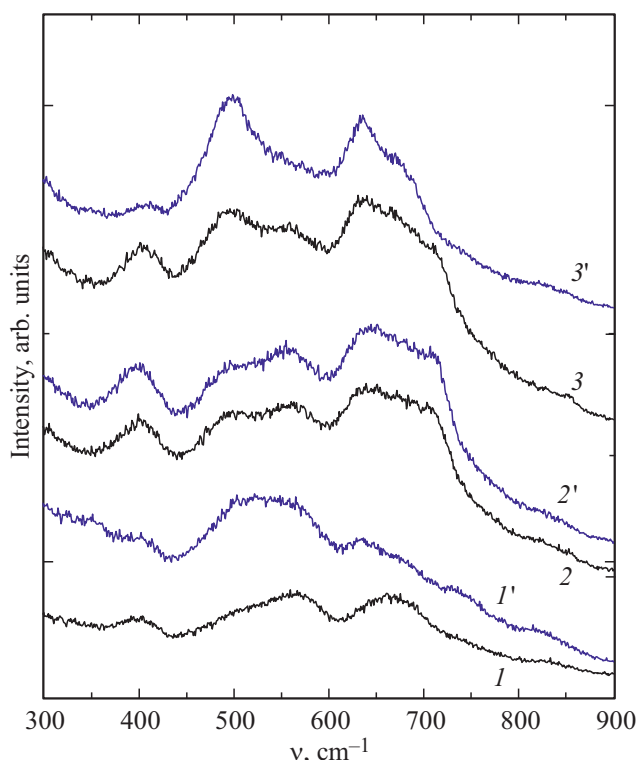
где  $\text{O}_\text{O}^\times$  — кислород в кристаллографической позиции кислорода,  $\text{V}_\text{O}^\times$  — структурная вакансия кислорода,  $\text{OH}_\text{O}^\bullet$  — гидроксо-группа, образующаяся в результате локализации протона на кислороде, стоящем в регулярной позиции,  $\text{OH}'_{\text{V}_\text{O}}$  — гидроксо-группа, пришедшая от молекулы воды и занявшая структурную вакансию кислорода. Поэтому образцы подвергались термообработке во влажном воздухе для получения гидратированных форм.

Термогравиметрические исследования гидратированных образцов  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  показали, что все составы способны к интеркаляции воды. Однако если для матричного состава предел гидратации, обусловленный концентрацией вакансий кислорода, достигается почти полностью и составляет  $\sim 0.95 \text{ mol}$  на формульную единицу вещества, то для фтор- и хлорзамещенных составов степени гидратации достигает  $\sim 0.8$  и  $\sim 0.6 \text{ mol}$  соответственно. То есть введение галогенид-ионов приводит к уменьшению степени гидратации относительно недопированного состава. Для объяснения данного факта был рассчитан свободный объем элементарной ячейки исследуемых образцов (таблица). Он определяется как разность между общим объемом ячейки и суммой объемов, занимаемых индивидуальными ионами в ячейке и может быть рассчитан по следующей формуле:

$$\text{свободный объем элементарной ячейки} = a^3 - \sum m_i (4/3)\pi r_i^3, \quad (2)$$

где  $a$  — это параметр решетки,  $m_i$  — коэффициент химического состава,  $r_i$  — ионный радиус.

В ряду  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ — $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$ — $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$  происходит уменьшение свободного объема элементарной ячейки, что, очевидно, приводит к геометрическим затруднениям встраивания

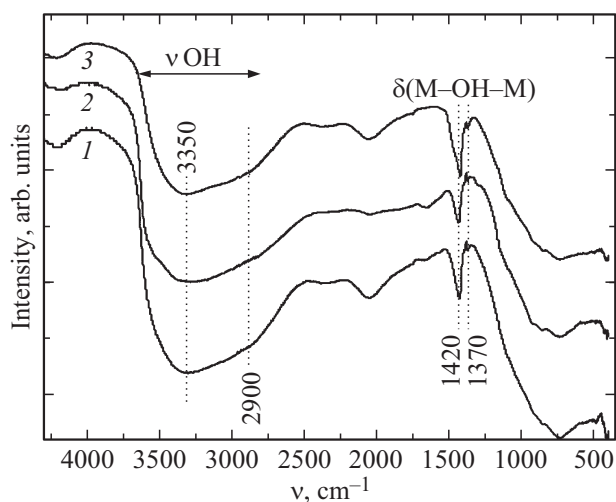


**Рис. 3.** КР-спектры безводных образцов  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  (1),  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$  (2),  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$  (3) и гидратированных образцов  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11} \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$  (1'),  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1} \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$  (2') и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$  (3').

$\text{OH}^-$ -групп в кислород-дефицитные полиэдры и соответственно к уменьшению степени гидратации образцов в данном ряду.

Для изучения влияния процессов гидратации на локальную структуру исследуемых образцов были получены КР-спектры гидратированных составов  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11} \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1} \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ . Сравнение спектров безводных и гидратированных образцов приведено на рис. 3. Как видно, наиболее значимые изменения регистрируются для сигнала  $\sim 660 \text{ cm}^{-1}$ , интенсивность которого уменьшается для гидратированных образцов относительно безводных. Аналогичные результаты были получены ранее для матричного состава  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  [24].

Установление форм кислородно-водородных групп было выполнено с помощью метода ИК спектроскопии (рис. 4). Для всех рассматриваемых фаз в спектрах регистрируется широкая полоса в области  $2800$ – $3550 \text{ cm}^{-1}$ , что свидетельствует о присутствии кислородно-водородных групп. Отсутствие полос в области деформационных колебаний  $\sim 1600$  и  $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$  подтверждает, что в структуре сложных оксидов нет молекул воды и ионов гидроксония. В данной области фиксируются две пары близкорасположенных полос с частотами  $1370$  и  $1420 \text{ cm}^{-1}$ , относящиеся к деформацион-



**Рис. 4.** ИК спектры гидратированных образцов  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11} \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1} \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$  (2),  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$  (3).

ным колебаниям  $\delta(\text{M-OH-M})$  [25,26], другими словами, это подтверждает наличие мостиковых  $\text{OH}^-$ -групп. Поскольку единственной формой существования кислородно-водородных групп в исследуемых фазах являются  $\text{OH}^-$ -группы, то сложный вид широкой полосы  $2800\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{OH})$  свидетельствует о наложении нескольких сигналов, т.е. о наличии  $\text{OH}^-$ -групп в различных кристаллографических положениях. Четко прослеживается наличие двух сигналов  $3350$  и  $2900\text{ cm}^{-1}$ , что позволяет говорить о двух неэквивалентных позициях  $\text{OH}^-$ -групп.

Природа галогенид-ионов принципиально не влияет на вид спектров, т.е. состав кислородно-водородных групп для допированных образцов значимо не изменяется. Однако при уменьшении степени гидратации наблюдается снижение интенсивности полосы в области валентных колебаний, что подтверждает уменьшение концентрации  $\text{OH}^-$ -групп в структуре. Смещения положения полос при допировании также не наблюдалось, т.е. изменений в энергетике водородных связей не происходило.

Таким образом, в работе осуществлен синтез галогензамещенных перовскитов  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{F}_{0.1}$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{10.95}\text{Cl}_{0.1}$ , рентгенографически подтверждена их однофазность. Установлено влияние природы иона-заместителя на параметры кристаллической решетки. Доказана способность исследуемых фаз к гидратации и формированию в структуре энергетически неравноценных  $\text{OH}^-$ -групп. Установлено, что введение галогенид-иона приводит к уменьшению степени гидратации относительно недопированного состава  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00006).

## Список литературы

- [1] Ravez J., Peraudeau J.G., Arend H., Abrahams S.C., Hagenmuller P.A. // *Ferroelectrics*. 1980. V. 26. P. 767.
- [2] Fokina V.D., Flerov I.N., Gorev M.V., Molokeev M.S., Vasiliev A.D., Laptash N.M. // *Ferroelectrics*. 2007. V. 347. P. 60.
- [3] Flerov I.N., Gorev M.V., Tressaud A., Grannec J. // *Ferroelectrics*. 1998. V. 217. P. 21.
- [4] Pogoreltsev E., Flerov I., Laptash N. // *Ferroelectrics*. 2010. V. 401. P. 407.
- [5] Al-Mamouri M., Edwards P.P., Greaves C., Slaski M. // *Nature*. 1994. V. 369. P. 382.
- [6] Francesconi M.G., Slater P.R., Hodges J.P., Greaves C., Edwards P.P., Al-Mamouri M., Slaski M.J. // *Solid State Chem.* 1998. V. 135. P. 17.
- [7] Chen J.M., Nachimuthu P., Liu R.S., Lees S.T., Gibbons K.E., Gameson I., Jones M.O., Edwards P.P. // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 60. P. 6888.
- [8] Greaves C., Francesconi M.G. // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 1998. V. 132. P. 132.
- [9] Robbins M., Pierc R.D., Wolfe R. // *J. of Physics and Chemistry of Solids*. 1971. V. 32. P. 1789.
- [10] Antipov E.V., Abakumov A.M. *Functionalized Inorganic Fluorides*. / Ed. by Alain Tressaud. Wiley-VCH, 2010.
- [11] Kosova N.A., Resepova N.O. // *Materials Today: Proc.* 2017. V. 4. P. 4496.
- [12] Kosova N.A., Resepova N.O., Petrov S.A., Slobodyuk A.B. // *J. Electrochemical Society A*. 2017. V. 164. P. 6192.
- [13] Kosova N.A., Slobodyuk A.B., Podgornova O.A. // *J. Structural Chemistry*. 2016. V. 57. P. 345.
- [14] Tarasova N., Animitsa I. // *J. Alloys and Compounds*. 2018. V. 739. P. 353.
- [15] Tarasova N.A., Animitsa I.E. // *Opt. and Spectrosc.* 2017. V. 123. P. 44.
- [16] Tarasova N.A., Animitsa I.E. // *Russian J. Electrochemistry*. 2017. V. 53. P. 734.
- [17] Animitsa I.E., Dogodaeva E.N., Nokhrin S.S., Kosareva, O.A., Neiman, Ya A. // *Russian J. Electrochemistry*. 2010. V. 46. P. 734.
- [18] Shannon R.D. // *Acta Crystallographica A*. 1976. V. 32. P. 155.
- [19] Last J.T. // *Phys. Rev.* 1951. V. 105. P. 1740.
- [20] Tarasova N.A., Animitsa I.E. // *Opt. and Spectrosc.* 2017. V. 123. P. 44.
- [21] Rolle A., Daviero-Minaud S., Roussel P., Rubbens A., Vannier R.N. // *Solid State Ionics*. 2008. V. 179. P. 771.
- [22] Bielecki J., Parker S.F., Ekanayake D., Rahman S.M.H., Borjesson L., Karlsson M.J. // *Materials Chemistry A*. 2014. V. 2. P. 16915.
- [23] Shi F., Dong H., Liu Q., Yang Y., Ren S., Sun H., Xiong J. // *J. Mater. Sci.: Mater Electron*. 2017. V. 28. P. 3467.
- [24] Karlsson M., Matic M., Knee Ch., Ahmed I., Eriksson S., Börjesson L. // *Chemistry of Materials*. 2008. V. 20. P. 3480.
- [25] Юневич Г.В. *Инфракрасная спектроскопия воды*. М.: Наука, 1973. 205 с.
- [26] Карякин А.В., Кривенцова Г.А. *Состояние воды в неорганических и органических соединениях*. М.: Наука, 1973. 176 с.