

УДК 543.429.23:544.1

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

**СОСТОЯНИЕ ПРОТОНОВ В ГИДРАТИРОВАННЫХ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ
БРАУНМИЛЛЕРИТАХ $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0,5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$** **И.Е. Анимица¹, Н.А. Тарасова¹, Т.А. Денисова², Я.В. Бакланова²**¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: Irina.Animitsa@urfu.ru

²Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: secretary@ihim.uran.ru

Статья поступила 12 апреля 2015 г.

С доработки — 4 декабря 2015 г.

Исследованы твердые растворы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0,5y}\text{F}_y$ со структурой браунмиллерита методами ИК спектроскопии и MAS ЯМР ^1H . При фтордопировании искажается ближайшее кислородное окружение атомов индия и сокращается часть расстояний In—O. Показано, что частичное замещение ионов кислорода на фторид-ионы приводит к увеличению подвижности протонов в гидратированных фазах $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0,5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

DOI: 10.15372/JSC20160509

Ключевые слова: браунмиллерит, анионное допирование, MAS ЯМР ^1H , колебательная спектроскопия, протонная подвижность.

ВВЕДЕНИЕ

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 [1—20]. Одним из важных аспектов применения перовскитоподобных соединений является их использование в качестве компонентов различных электрохимических устройств, таких как топливные элементы, водородные насосы и сенсоры, электролизеры для получения водорода, мембранные реакторы дегидрирования углеводородов.

Метод *анионного* допирования может стать альтернативой для модификации структуры и получения новых материалов с улучшенными свойствами. Например, замещение на галогенид-ионы в кислородной подрешетке позволяет улучшить химическую стабильность протонных электролитов на основе церата бария [21—23].

Нами в работах [24—27] была показана принципиальная возможность получения новых анион-допированных фаз на основе браунмиллерита — индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ путем частичного замещения ионов кислорода на фторид-ионы ($\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$) по двум механизмам.

Поскольку при твердофазном синтезе концентрацию фторид-ионов можно задавать, варьируя соотношение BaO/BaF_2 , то в соответствии с квазихимическим уравнением (1) можно предполагать формирование твердого раствора без изменения количества вакансий кислорода, но с образованием вакансий в катионной подрешетке бария в соответствии с формулой $\text{Ba}_{2-0,5x}[\text{V}_{\text{Ba}}]_{0,5x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x[\text{V}_{\text{O}}]_1$:



где $V_{\text{Ba}}^{\prime\prime}$ — вакансия бария; $\text{Ba}_{\text{Ba}}^{\times}$ — кристаллографическая позиция бария; $\text{F}_{\text{O}}^{\bullet}$ — фтор на месте кислорода.

С другой стороны, введение фторид-ионов может приводить к уменьшению анионных вакансий в исходной структуре в соответствии с формулой $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0,5y}\text{F}_y[V_{\text{O}}]_{1-0,5y}$:



где V_{O}^{\times} — структурная вакансия кислорода; $\text{Ba}_{\text{Ba}}^{\times}$ — кристаллографическая позиция бария; F'_{V} — фтор на месте кислородной вакансии; $\text{F}_{\text{O}}^{\bullet}$ — фтор на месте кислорода.

Было установлено [24—27], что независимо от механизма введения фтора (даже при понижении концентрации вакансий кислорода) для обоих твердых растворов прослеживалась общая тенденция роста ионных проводимостей (O^{2-} , H^+) при малых концентрациях допанта. Предполагается, что данный эффект обусловлен увеличением подвижности кислорода и протонов.

В настоящей работе для понимания взаимосвязи особенностей локальной структуры и подвижности протонов проведены исследования с помощью МАС ЯМР ^1H гидратированных составов из области гомогенности твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0,5y}\text{F}_y$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0,5y}\text{F}_y$ ($0 \leq y \leq 0,25$) были получены методом твердофазного синтеза из предварительно осушенных BaCO_3 , In_2O_3 , BaF_2 . Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры (800—1200 °C) и многократных перетирах.

Для получения гидратированных форм образцы подвергались обработке во влажной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм) при медленном охлаждении от 1000 °C до 150 °C со скоростью 1°/мин. Влажную атмосферу получали барботированием воздуха при комнатной температуре последовательно через дистиллированную воду и насыщенный раствор KBr ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм). Влажность газов контролировали измерителем влажности газов ИВГ-1 МК-С. Состав гидратированных образцов определен методом термогравиметрии и представлен в пересчете на число молей воды на формульную единицу как $\text{Ba}_{2-0,5y}\text{In}_2\text{O}_{5-y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ соответственно: $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (или $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$), $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4,99}\text{F}_{0,02} \cdot 0,95\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4,95}\text{F}_{0,1} \cdot 0,87\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4,875}\text{F}_{0,25} \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$.

Рентгеновский анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале углов $2\theta = 10$ — 80° . Расчеты параметров решетки проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы FullProf.

ИК спектры регистрировали на Фурье спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне частот от 50 до 600 см^{-1} методом диффузного отражения с использованием приставки Smart Diffuse Reflectance.

Спектры 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 10—12 кГц. Величины химических сдвигов определены относительно тетраметилсилана (TMS). Расчет формы линии спектров ЯМР выполнен с использованием программного пакета DMFIT [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом порошковой рентгеновской дифракции было показано, что составы из области гомогенности $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0,5y}\text{F}_y$ являются однофазными в интервале $0 \leq y \leq 0,25$ и характеризуются ромбической структурой браунмиллерита, пр. гр. $Ibm2$ (рис. 1, а) [26].

Рентгенографический анализ гидратированных образцов показал, что при внедрении воды происходит переход из ромбической структуры в тетрагональную, изоструктурную

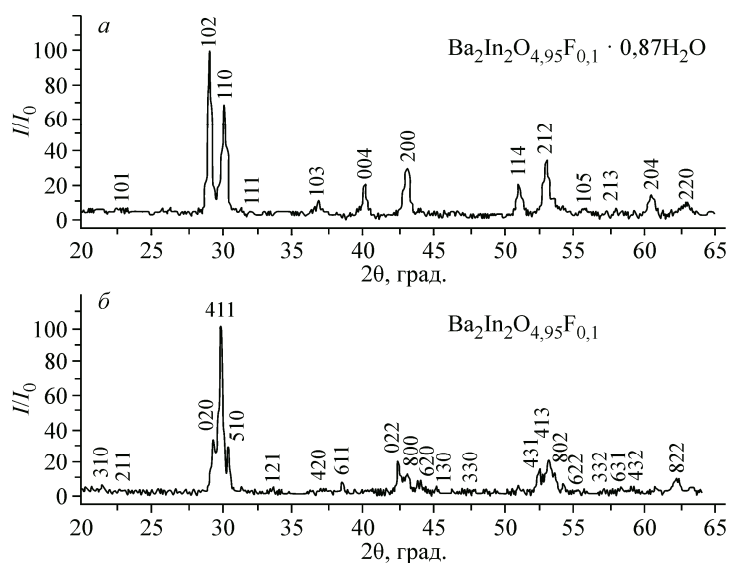


Рис. 1. Рентгенограммы гидратированного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4,95}\text{F}_{0,1} \cdot 0,87\text{H}_2\text{O}$ (а) и безводного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4,95}\text{F}_{0,1}$ (б) образцов

$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ (см. рис. 1, б). Каких-либо примесных фаз, появление которых возможно при гидролизном разложении соединений, не обнаружено.

Зависимость параметров решетки от концентрации фтора представлена на рис. 2. Как видно, для безводных образцов при практически неизменном параметре a наблюдается незначительное уменьшение параметров b и c (рис. 2, а), что, в целом, приводит к уменьшению объема ячейки (см. рис. 2, б). Можно отметить, что основное изменение затрагивает область малых концентраций фтора (см. рис. 2, б). Введение фтора в анионную подрешетку существенным образом не влияет на параметры кристаллической решетки гидратированных форм (см. рис. 2, в).

Более детальная картина об особенностях структуры при анионном допировании может быть получена с помощью колебательной спектроскопии (ИК) и ядерного магнитного резонанса.

На рис. 3 представлены ИК спектры безводных образцов из области гомогенности $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0,5y}\text{F}_y$ в сравнении с недопированным индатом бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

Имеющиеся в литературе сведения для перовскитов и перовскитоподобных структур позволяют выделить в ИК спектрах как недопированного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, так и фторзамещенных составов три группы линий, соответствующие фундаментальным колебаниям [29]. В области до 160 см^{-1} располагаются полосы, относящиеся к колебаниям катионной подрешетки (Ba^{2+} в октаэдрическом окружении $[\text{InO}_6]$). Данные полосы в спектре отделены от колебаний связей O—In—O и In—O энергетической щелью $\sim 200\text{ см}^{-1}$, что позволяет говорить о слабом взаимодействии групп друг с другом и рассматривать их в первом приближении как независимые.

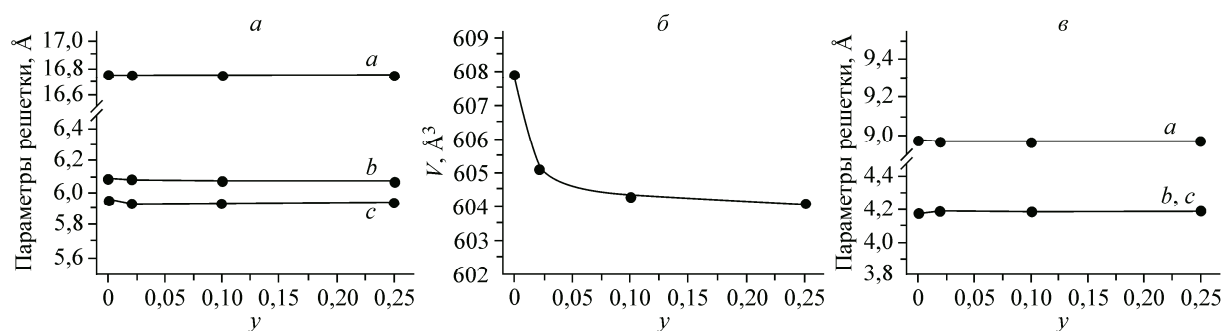


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров (а) и объема (б) решетки безводных $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0,5y}\text{F}_y$ и гидратированных $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0,5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (в) составов

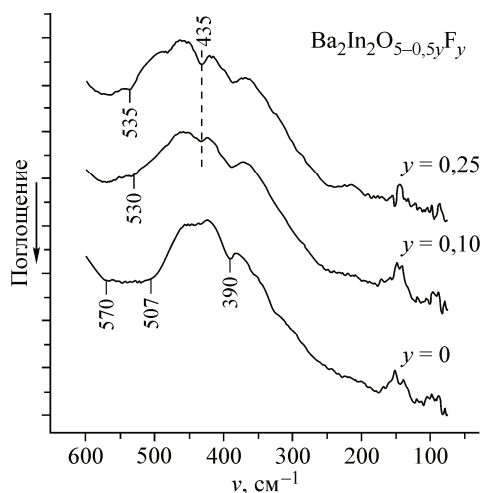


Рис. 3. ИК спектры безводных образцов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0,5y}\text{F}_y$

Полоса 390 см^{-1} характеризует деформационные колебания связей O—In—O , а широкая несимметричная полоса в области $500\text{—}570\text{ см}^{-1}$ — валентные колебания связей In—O . Полоса валентных колебаний In—O представляет собой две перекрывающиеся полосы с близкими частотами 570 и 507 см^{-1} , которые могут быть обусловлены наличием различных длин связей In—O как результат разного координационного окружения индия (тетраэдрического или октаэдрического).

Введение фтора в анионную подрешетку приводит к сужению полосы валентных колебаний связи In—O , причем с увеличением концентрации фтора высокочастотная полоса не меняет своего положения, а низкочастотная смещается в более высокочастотную область и составляет 535 см^{-1} для образца $y = 0,25$.

Следует заключить, что повышение частоты валентных колебаний связи In—O , по всей видимости, свидетельствует об уменьшении ее длины. Можно сказать, что эти выводы ИК спектроскопии хорошо согласуются с данными рентгеновских исследований об уменьшении объема элементарной ячейки при увеличении концентрации фтора.

Различием между ИК спектрами недопированного индата бария и его фторзамещенных аналогов является наличие полосы поглощения 435 см^{-1} , интенсивность которой увеличивается с ростом концентрации фтора. Как было показано [30], данная полоса характеризует валентное колебание связи In—F .

Спектры MAS ЯМР ^1H гидратированного индата бария и его фторзамещенных производных представлены на рис. 4. Для недопированного индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ хорошо различимы две линии 1 и 2 с величинами изотропного химического сдвига $\delta_1 = 8,60$ и $\delta_2 = 1,73$ м.д., а также линия 3 меньшей интенсивности с $\delta_3 = 3,94$ м.д. В соответствии с результатами работ [31, 32] резонансную линию при $8,60$ м.д. следует отнести к протонам OH -групп (H_2) в плоскости связей $\text{In}_2\text{—O}_3$ (рис. 5), где в исходном индате бария находятся кислородные вакансии вблизи индий-кислородных тетраэдров. Такие OH -группы располагаются в межтетраэдрическом пространстве структуры браунмиллерита, образуют сильные водородные связи и составляют 50 % от гидратного состава вследствие диссоциативного внедрения молекул воды в структуру $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Вторая половина протонов H_1 статистически распределена в слое ионов кислорода O_2 , соединяющих кислородные тетраэдры и октаэдры индия. По мнению авторов [32] сигнал с δ_2 следует отнести к протонам OH -групп, направленным в сторону ионов кислорода в плоскости связей $\text{In}_1\text{—O}_1$, тогда как протоны OH -групп, ориентированные на атом кислорода O_3 , имеют химический сдвиг δ_3 .

При сопоставлении спектров ЯМР гидратированного индата бария и его фторзамещенных аналогов следует отметить заметное уменьшение общей интенсивности спектров с ростом содержания фтора в соответствии с уменьшением общего содержания воды. Согласно модели образования твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0,5y}\text{F}_y[\text{V}_\text{O}]_{1-0,5y}$ при допировании ионы F^- изоморфно замещают ионы O^{2-} и заполняют вакансии кислорода (ур. 2). Поэтому при гидратации в соответствии с известным квазихимическим уравнением



степень гидратации уменьшается с увеличением содержания F^- . Однако, согласно данным термического анализа, наблюдается расхождение экспериментальных значений с теоретическими степенями гидратации, рассчитанными, исходя из предположения полного заполнения молекулами воды вакансий кислорода. Данный факт объясняется [33] сохранением в структуре гидратированных фторзамещенных твердых растворов тетраэдров $[\text{InO}_3\text{F}]$, не способных к транс-

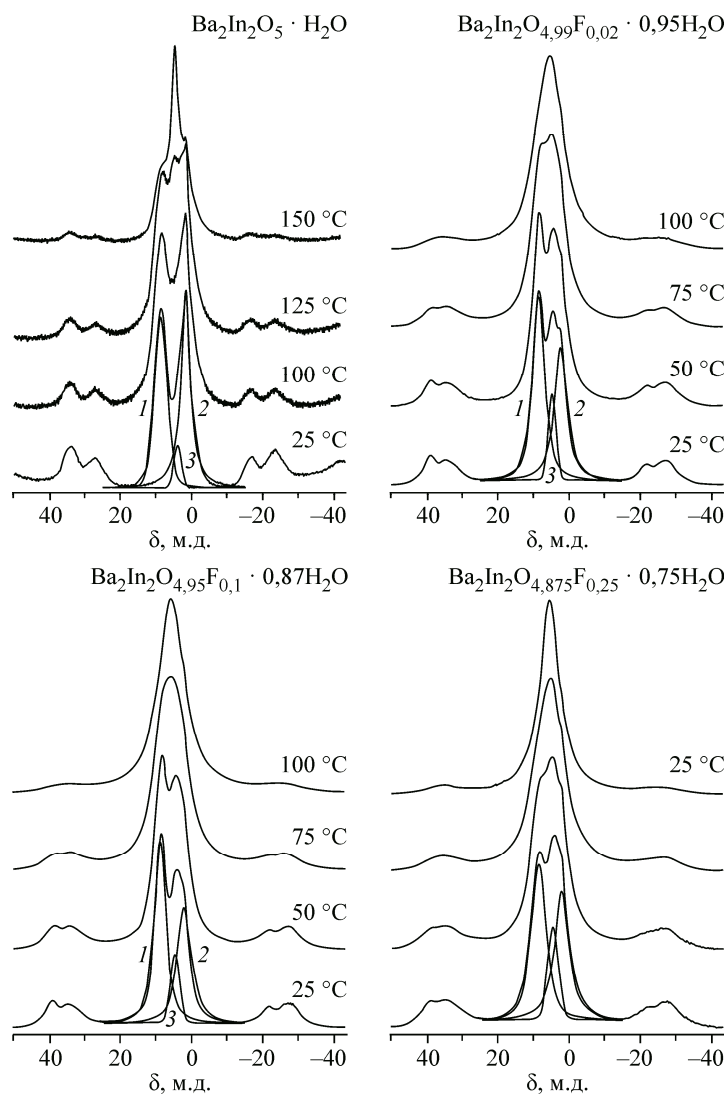
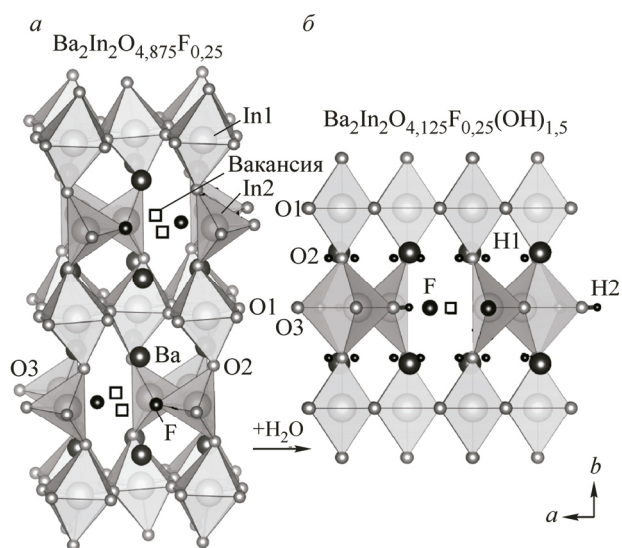


Рис. 4. Спектры MAS ЯМР ^1H гидратированных фаз $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$. Линиями 1, 2, 3 указаны компоненты спектра с величинами изотропного химического сдвига δ_1 , δ_2 и δ_3 соответственно

Рис. 5. Модель кристаллической структуры фторзамещенного индата бария (а) и его гидратированного аналога (б). Заселенность позиции Н1 составляет 0,125



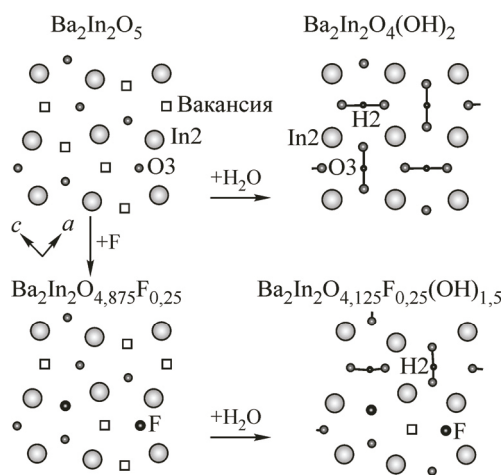


Рис. 6. Схема распределения ионов в плоскости ионов кислорода O3 кристаллической структуры индата бария и его производных

таких растворов представлена на рис. 5, а схема распределения всех ионов в плоскости кислорода O3 для состава с $y = 0,25$ приведена на рис. 6.

Особенностью спектров ЯМР гидратированных фторзамещенных составов по сравнению с $Ba_2In_2O_4(OH)_2$ является перераспределение интенсивностей резонансных линий в области химических сдвигов 1,7—4,0 м.д. Поскольку общая форма линии спектра ЯМР остается практически неизменной при нагревании от 25 до 50 °С, можно допустить, что увеличение относительной интенсивности линии с $\delta_3 = 3,94$ м.д. (рис. 7, а) отражает не изменение в подвижности ионов, а перераспределение протонов в слое ионов кислорода O2 (см. рис. 5, б). По-видимому, во фторзамещенных составах доля протонов, ориентированных на ионы кислорода O3, возрастает по сравнению с $Ba_2In_2O_4(OH)_2$ вследствие искажения ближайшего кислородного окружения атомов индия и сокращения части расстояний In—O, как было установлено из анализа колебательных спектров. Этот же эффект по всей вероятности обуславливает и большую подвижность протонов во фторированных аналогах индата бария. Как видно из температурных зависимостей спектров ЯМР (см. рис. 4 и 7), при температурах выше 75 °С заметно возрастает сигнал в области $\delta \approx 4$ м.д. Последний следует рассматривать как суперпозицию линии с δ_3 и сигнала подвижных протонов, обусловленного обменом протонов между всеми тремя позициями в кристаллической структуре индата бария [32]. Отметим, что возникновение линии подвижных протонов во фторзамещенных фазах наблюдается при более низких температурах по сравнению с $Ba_2In_2O_4(OH)_2$, а ее интенсивность растет с увеличением содержания ионов фтора (см. рис. 7, б).

Таким образом, на основании проведенного ЯМР исследования можно заключить, что частичное замещение ионов кислорода на фторид-ионы в структуре браунмиллерита индата бария приводит к изменению в ориентации протонов и увеличению их подвижности. Предложенная

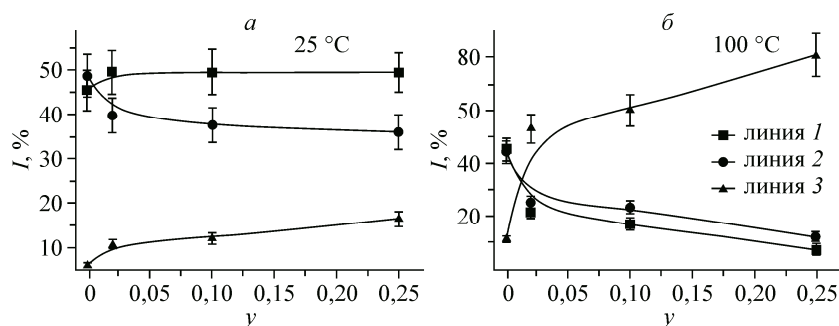


Рис. 7. Концентрационные зависимости интегральных интенсивностей I компонент спектров MAS ЯМР 1H гидратированных фаз $Ba_2In_2O_{5-0,5y}F_y$ при 25 °C (а) и при 100 °C (б)

модель строения гидратированных фаз $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$ предусматривает наличие смешанного окружения ионов индия и незаполненных вакансий кислорода и объясняет экспериментальную зависимость уменьшения степени гидратации с увеличением содержания фтора в образцах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта фундаментальных и поисковых научных исследований, выполняемых в рамках соглашения о сотрудничестве УрФУ и УрО РАН, контракт № 02.А03.21.0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yao T., Uchimoto Y., Kimuhata M. et al. // *Solid State Ionics*. – 2000. – **132**. – P. 189.
2. Yamamura H., Yamada Y., Toshiyuki M. et al. // *Solid State Ionics*. – 1998. – **108**. – P. 377.
3. Hashimoto T., Yoshinaga M., Ueda Y. et al. // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2002. – **169**. – P. 909.
4. Ta T.Q., Tsuji T., Yamamura Y. // *J. Alloys and Compounds*. – 2006. – **408-412**. – P. 253.
5. Noirault S., Quarez E., Piffard Y. et al. // *Solid State Ionics*. – 2009. – **180**. – P. 1157.
6. Kakinuma K., Yamamura H., Haneda H. et al. // *Solid State Ionics*. – 2001. – **140**. – P. 301.
7. Mitome M., Okamoto M., Bando Y. // *J. Vacuum Science Technology B*. – 2001. – **19**. – P. 2284.
8. Uchimoto Y., Takagi H., Yao T. et al. // *J. Synchrotron Rad.* – 2001. – **8**. – P. 857.
9. Liu Y., Withers R.L., Gerald J.F. // *J. Solid State Chem.* – 2003. – **170**. – P. 247.
10. Nomura K., Tanase S. // *Solid State Ionics*. – 1997. – **98**. – P. 229.
11. Arachi Y., Sakai H., Yamamoto O. et al. // *Solid State Ionics*. – 1999. – **121**. – P. 133.
12. Chiba R., Ishii T., Yoshimura F. // *Solid State Ionics*. – 1996. – **91**. – P. 249.
13. Kakinuma K., Yamamura H., Haneda H. et al. // *Solid State Ionics*. – 2002. – **154-155**. – P. 571.
14. Kakinuma K., Yamamura H., Atake T. // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2002. – **69**. – P. 897.
15. Hideshima N., Hashizume K. // *Solid State Ionics*. – 2010. – **181**. – P. 1659.
16. Quarez E., Noirault S., Caldes T. et al. // *J. Power Sources*. – 2010. – **195**. – P. 1136.
17. Jayaraman V., Magrez A., Caldes M. et al. // *Solid State Ionics*. – 2004. – **170**. – P. 17.
18. Jayaraman V., Magrez A., Caldes M. et al. // *Solid State Ionics*. – 2004. – **170**. – P. 25.
19. Rolle A., Vannier R.N., Giridharan N.V. et al. // *Solid State Ionics*. – 2005. – **176**. – P. 2095.
20. Rolle A., Fafilek G., Vannier R.N. // *Solid State Ionics*. – 2008. – **179**. – P. 113.
21. Wang Y., Wang H., Liu T. et al. // *Electrochem. Commun.* – 2013. – **28**. – P. 87.
22. Zhou H., Dai L., Jia L. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2015. – **40**. – P. 8980.
23. Su F., Xia Ch., Peng R. // *J. Europ. Cer. Soc.* – 2015. – **35**. – P. 3553.
24. Tarasova N.A., Filinkova Ya.V., Animitsa I.E. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. – 2002. – **86**. – P. 1208.
25. Tarasova N., Filinkova Ya., Animitsa I. // *Solid State Ionics*. – 2012. – **207**. – P. 29.
26. Tarasova N.A., Filinkova Y.V., Animitsa I.E. // *Russ. J. Electrochem.* – 2013. – **49**. – P. 45.
27. Tarasova N.A., Animitsa I.E. // *Russ. J. Electrochem.* – 2013. – **49**. – P. 698.
28. Massiot D.F., Capron M., King I. et al. // *Magn. Reson. Chem.* – 2002. – **40**. – P. 70.
29. Вязовов В.Б. Колебательная спектроскопия твердых растворов сложных оксидов ниобия, тантала и вольфрама. Дис. ... канд. хим. наук. – Москва, 1985.
30. Tarasova N., Animitsa I., Denisova T. et al. // *Solid State Ionics*. – 2015. – **275**. – P. 47.
31. Jayaramana V., Magreza A., Caldesa M. et al. // *Solid State Ionics*. – 2004. – **170**. – P. 25.
32. Dervişoğlu R., Middlemiss D.S., Blanc F. et al. // *Chem. Mater.* – 2015. – **27**. – P. 3861.
33. Animitsa I., Tarasova N., Filinkova Ya. // *Solid State Ionics*. – 2012. – **207**. – P. 29.