

УНИВЕРСИТЕТЫ РОССИИ



И. Е. Анимица

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ:

ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ



Уральский
федеральный
университет

Юрайт
издательство
biblio-online.ru



И. Е. Анимица

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ: ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ ВУЗОВ

*Рекомендовано методическим советом УрФУ
в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся
по программам бакалавриата и магистратуры
по направлению подготовки «Химия»,
по специальности «Фундаментальная и прикладная химия»*

Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru

Москва ■ Юрайт ■ 2017
Екатеринбург ■ Издательство Уральского университета

УДК 544.6.018.42-16(075.8)

ББК 24.1я73

A67

Автор:

Анимца Ирина Евгеньевна — доктор химических наук, старший научный сотрудник, заведующая кафедрой неорганической химии Химического департамента Института естественных наук Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина.

Рецензенты:

лаборатория электрохимических материалов Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (исполняющий обязанности заведующего лабораторией — кандидат химических наук *Кузьмин А. В.*):

Денисова Т. А. — доктор химических наук (Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук).

Анимца, И. Е.

A67

Неорганическая химия: протонный транспорт в сложных оксидах : учеб. пособие для вузов / И. Е. Анимца. — М. : Издательство Юрайт, 2017 ; Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та. — 213 с. [16] с. цв. вкл. — Серия : Университеты России.

ISBN 978-5-9916-9904-4 (Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1907-7 (Изд-во Урал. ун-та)

Серия «Университеты России» позволит высшим учебным заведениям нашей страны использовать в образовательном процессе учебники и учебные пособия по различным дисциплинам, подготовленные преподавателями лучших университетов России и впервые опубликованные в издательствах университетов. Все представленные в этой серии учебники прошли экспертную оценку учебно-методического отдела издательства и публикуются в оригинальной редакции.

Систематизированы данные о физико-химических свойствах высокотемпературных протонных проводников на основе сложных оксидов. Описаны методы их синтеза, дефектность, процессы гидратации, транспортные свойства. Рассмотрены основные области использования этого класса материалов, показана их перспективность как компонентов различных электрохимических устройств.

Предыдущее издание пособия вышло в Издательстве Уральского федерального университета под названием «Протонный транспорт в сложных оксидах».

Для студентов химических факультетов, специализирующихся в области неорганического материаловедения, а также для студентов других специализаций естественных факультетов.

УДК 544.6.018.42-16(075.8)

ББК 24.1я73



Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

ISBN 978-5-9916-9904-4

(Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1907-7

(Изд-во Урал. ун-та)

© Анимца И. Е., 2014

© Уральский федеральный университет, 2014

© ООО «Издательство Юрайт», 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список основных сокращений	6
Предисловие	7
Введение	9
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1. Высокотемпературные протонные проводники со структурой перовскита	12
1.1.1. История открытия высокотемпературной протонной проводимости	12
1.1.2. Механизмы миграции протонов в высокотемпературных протонных проводниках	14
1.1.3. Транспортные характеристики высокотемпературных протонных проводников с примесным разупорядочением	17
1.2. Перовскитоподобные протонные проводники со структурным разупорядочением кислородной подрешетки	31
1.2.1. Структурные особенности	32
1.2.2. Транспортные свойства	40
1.3. Выводы из литературного обзора	48
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	53
2.1. Твердофазный метод синтеза образцов	53
2.2. Методы рентгено- и нейтронографических исследований	54
2.3. Исследование морфологии поверхности образцов методом растровой электронной микроскопии	56
2.4. Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ	57
2.5. Методы ИК-, КР-спектроскопии	57
2.6. Метод протонного магнитного резонанса	58
2.7. Методы приготовления керамики	58
2.7.1. Прессование на ручном прессе	59
2.7.2. Магнитно-импульсное прессование	59
2.8. Денситометрический метод анализа	59
2.8.1. Определение пикнометрической плотности	59
2.8.2. Определение объемной плотности образцов	60
2.9. Исследование механических свойств	62

2.10. Термогравиметрические исследования	64
2.11. Методы исследования электропроводности.....	65
2.11.1. Подготовка образцов	65
2.11.2. 4-контактный метод измерения электропроводности.....	66
2.11.3. Метод электрохимического импеданса	67
2.11.4. Измерение электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода.....	70
2.11.5. Измерение электропроводности в зависимости от парциального давления паров воды.....	72
2.11.6. Измерение электропроводности в зависимости от температуры.....	73
2.12. Измерение чисел переноса методом ЭДС	73
Глава 3. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КИСЛОРОД- ДЕФИЦИТНЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФАЗ	77
3.1. Ниобаты и танталаты щелочноземельных металлов.....	77
3.1.1. Рентгеновские и нейтронные исследования.....	77
3.1.2. КР-спектроскопия	94
3.2. Вольфраматы натрия и ЩЗМ.....	101
3.2.1. Вольфрамат бария-натрия $Ba_4Na_2W_2O_{11}$	101
3.2.2. Вольфрамат бария-кальция $Ba_4Ca_{2,5}W_{1,5}O_{11}$	102
3.3. Цирконаты $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ и $Ba_3In_2ZrO_8$	104
Глава 4. СОСТОЯНИЕ КИСЛОРОДНО-ВОДОРОДНЫХ ГРУПП В ГИДРАТИРОВАННЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ СО СТРУКТУРНЫМ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕМ	106
4.1. Основные подходы к анализу состава протонсодержащих групп в перовскитах.....	106
4.2. Гидратированные танталаты и ниобаты щелочноземельных металлов $Sr_{6-2x}Ta_{2+2x}O_{11+3x} \cdot nH_2O$ и $(Ba_{1-y}Ca_y)Nb_2O_{11} \cdot nH_2O$	108
4.2.1. ИК-спектроскопия.....	108
4.2.2. Протонный магнитный резонанс.....	113
4.3. Фазы $Ba_2In_{2-k}Zr_kO_{5+k/2} \cdot nH_2O$ ($k = 0; 0,67; 1$).....	116
4.3.1. ИК-спектроскопия.....	116
4.3.2. Протонный магнитный резонанс.....	119
4.4. Вольфрамат бария-натрия $Ba_4Na_2W_2O_{11} \cdot nH_2O$	121
4.4.1. ИК-спектроскопия.....	121
4.4.2. Протонный магнитный резонанс.....	123

Глава 5. ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРАТИРОВАННЫХ КИСЛОРОД-ДЕФИЦИТНЫХ СЛОЖНООКСИДНЫХ ФАЗ.....	126
5.1. Твердые растворы $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	127
5.1.1. Термические свойства.....	127
5.1.2. Процессы гидратации при варьировании парциального давления паров воды	132
5.2. Твердые растворы $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	135
5.2.1. Термические свойства.....	135
5.2.2. Процессы гидратации $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ при варьировании парциального давления паров воды.....	138
5.3. Фазы $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	139
5.4. Вольфраматы $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2,5}\text{W}_{1,5}\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	141
Глава 6. ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОД-ДЕФИЦИТНЫХ ФАЗ С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ.....	143
6.1. Электрические свойства твердых растворов $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	143
6.1.1. Температурные зависимости общей проводимости	143
6.1.2. Кислородно-ионная проводимость.....	146
6.1.3. Протонная проводимость	151
6.2. Электрические свойства твердых растворов $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$	157
6.2.1. Общие сведения об электропроводности твердых растворов $\text{Sr}_{6-2x}\text{M}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$)	157
6.2.2. Анализ зависимостей «проводимость — $p\text{H}_2\text{O}$ ».....	159
6.2.3. Кислородно-ионная проводимость.....	161
6.2.4. Анализ модели дефектообразования	169
6.2.5. Протонная проводимость	171
6.3. Электрические свойства $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$	176
6.4. Электрические свойства вольфраматов $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2,5}\text{W}_{1,5}\text{O}_{11}$	178
6.5. Сравнительный анализ транспортных характеристик	184
6.5.1. Концентрационные зависимости подвижности протонов	184
6.5.2. Протонная проводимость	186
6.6. Тестирование $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ в электрохимических устройствах.....	189
6.6.1. Испытания керамики $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ в качестве чувствительного элемента пароводяного сенсора	189
6.6.2. Испытание $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ в качестве протонной мембраны в водородно-воздушном топливном элементе	189
Основные выводы	191
Заключение	193
Список библиографических ссылок	195