

УДК 544.6.018.42-16(075.8)
А 672

Рецензенты:
лаборатория электрохимических материалов
Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН
(и. о. заведующего лабораторией
кандидат химических наук *А. В. Кузьмин*);
Т. А. Денисова, доктор химических наук
(Институт химии твердого тела УрО РАН)

Анимица, И. Е.
А 672 Протонный транспорт в сложных оксидах : [учеб. пособие] /
И. Е. Анимица ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал.
федер. ун-т. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014. — 216 с.

ISBN 978-5-7996-1332-7

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.

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

УДК 544.6.018.42-16(075.8)

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 ЦЗМ	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