

**ВЛИЯНИЕ ГИДРАТАЦИИ НА СТРУКТУРУ
И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ГЕРМАНИЙ-ЗАМЕЩЕННОГО ИНДАТА БАРИЯ**

Симонова Т.Д., Корона Д.В., Кочетова Н.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Обострение экологических проблем делает все более актуальным переход к возобновляемым источникам энергии, в т. ч. к водородной энергетике. Одной из ее задач является создание твердооксидных топливных элементов на основе электролитов, обладающих высокой кислородно-ионной и протонной проводимостью. Интересен для исследования протон-проводящий сложный оксид $Ba_2In_2O_5$ со структурой браунмиллерита, однако упорядоченное расположение структурных вакансий ухудшает его электрические свойства. Различные типы замещения позволяют стабилизировать разупорядоченное расположение вакансий.

Ранее твердофазным методом были получены образцы при частичном замещении позиций индия на атомы германия $Ba_2In_{2-x}Ge_xO_{5+x/2}$ ($0 < x \leq 0.25$), с ростом x наблюдалась частичное, либо полное разупорядочение вакансий кислорода, приводящее к росту электропроводности. В настоящей работе более детально изучен процесс гидратации и его влияние на структуру и свойства образцов.

Термический анализ (STA 409 PC Luxx, Netzsch, Германия) предварительно гидратированных образцов показал, что основной выход воды из структуры наблюдается в интервале температур 250–400 °С. Предел гидратации, рассчитанный из полного заполнения структурных вакансий кислорода, достигается для образцов с малым x , при увеличении количества германия – не достигается.

Полностью гидратированные образцы с $x \leq 0.1$, внедряющие большие количества воды (~0.9–0.95 моль на формульную единицу), согласно рентгенофазовому анализу (XRD-7000 Maxima, Shimadzu, Япония), меняют симметрию структуры с ромбической (*пр. гр. $Icmm$*), характерной для структуры браунмиллерита, на тетрагональную (*пр. гр. $P4/mmm$*), свойственную оксигидратной фазе $Ba_2In_2O_4(OH)_2$. Таким образом, составы с небольшим содержанием германия при внедрении воды претерпевают структурно-химическую трансформацию. С ростом x при меньших количествах внедренной воды изменений структуры не происходит. Методом ИК-спектроскопии (Nicolet 6700, Thermo Fisher Scientific, США) установлено, что в структуре гидратированных образцов протоны присутствуют преимущественно в виде гидроксильных групп OH^- .

Измерения электропроводности методом электрохимического импеданса ($Z-1000P$, Elins, Россия) в диапазоне частот от 100 Гц до 1 МГц при 300–900 °С на воздухе ($pH_2O=3 \cdot 10^{-5}$ атм – сухо; $pH_2O=1 \cdot 10^{-2}$ атм – влажно), показали существенный рост электропроводности гидратированных образцов, что обусловлено появлением протонной составляющей проводимости. Для температур ниже 400 °С, в том числе для формирующихся оксигидратных фаз, можно предполагать реализацию доминирующего протонного типа проводимости.