

ными проводниками имеет ряд преимуществ, таких как снижение рабочей температуры и повышение эффективности ТОТЭ.

Большинство протонпроводящих сложных оксидов имеют структуру перовскита ABO_3 или производную от нее. В таких структурах перенос протона обеспечивается диссоциативным поглощением воды из газовой фазы в кристаллическую решетку твердого оксида. Блочно-слоевая структура соединений Раддлсдена — Поппера содержит солевые блоки $[\text{A}, \text{A}'-\text{O}]$, разделяющие октаэдры $[\text{BO}_6]$ перовскитных слоев $[\text{A}_{3/4}\text{A}'_{1/4}\text{B}'\text{O}_4]$, что приводит к появлению межслоевого пространства. При обработке во влажной атмосфере в структуре данных фаз формируются протонные дефекты, что обуславливает возникновение протонной проводимости.

Для сложных оксидов данной структуры ранее было показано, что при введении допанта в катионные подрешетки La и In увеличивается межслоевое расстояние, что приводит к росту водопоглощения, что, в свою очередь, увеличивает концентрацию протонов в структуре. В конечном счете это допирование приводит к увеличению показателей электропроводности. Однако фундаментальные закономерности переноса протонов, в частности, влияние природы допанта на количество поглощаемой воды на настоящий момент еще не установлены.

Целью данной работы было установить влияние природы допанта на значение проводимости.

**Сложные оксиды $\text{Ba}_3(\text{InM}_2)\text{O}_{7,5}$ ($\text{M} — \text{Al}, \text{Ga}$):
синтез, исследование электрических свойств
и химической стабильности во влажной атмосфере**

В. А. Черепанова, Н. А. Кочетова
*Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина*

Изучение высоко- и среднетемпературного протонного переноса в сложных оксидах является одним из приоритетных направлений химии твердого тела. Интерес обусловлен возможностью практи-

ческого применения протонных проводников в качестве функциональных материалов электрохимических устройств: твердооксидных топливных элементов, электролизеров, датчиков парциального давления газов и др.

Сложные оксиды с перовскитной или перовскитоподобной структурой, некомплектные по кислородной подрешетке, в водосодержащей атмосфере способны к диссоциативному внедрению молекул воды и проявлению протонной проводимости. В работах последних лет на предмет протонной проводимости исследованы фазы типа $Ba_3(RM_2)O_{7.5}$ (R — редкоземельный элемент, M — Al, Ga), которые характеризуются особым типом структуры, где, помимо вакантных кислородных позиций, содержатся слои конденсированных полиэдров $[M_2O_7]$ [1; 2]. Изоструктурные данным фазам сложные оксиды, содержащие в позиции R , вместо редкоземельного элемента, ионы индия, в литературе не описаны, но могут также быть интересны с точки зрения проявления протонного переноса.

Целью настоящего исследования было проведение синтеза, изучение электрических и термических свойств сложных оксидов $Ba_3(InM_2)O_{7.5}$ (M — Al, Ga).

Образцы были получены твердофазным методом синтеза из $BaCO_3$, In_2O_3 , Ga_2O_3 , либо Al_2O_3 при ступенчатом нагревании в температурном интервале от 800 до 1200 °C. Методом РФА (XRD-7000, Maxima, Shimadzu, Япония) был изучен фазовый состав образцов. Установлено, что Al-содержащий образец заданного состава получить однофазным не удалось. Ga-содержащий образец был получен однофазным, он изоструктурен фазам типа $Ba_3(RM_2)O_{7.5}$, характеризуется моноклинной симметрией (пр. гр $P/2c$), параметры элементарной ячейки: $a = 7,942(1)$ Å, $b = 5,868(5)$ Å, $c = 18,201(6)$ Å, $b = 91,52(9)^\circ$.

Изучение морфологии образца $Ba_3InGa_2O_{7.5}$ проводили методом сканирующей электронной микроскопии (VEGA3, TESCAN, Чехия). Было установлено, что зерна полученного порошка представлены достаточно крупными агломератами размером ~ 20 мкм, состоящими из более мелких частиц ~ 1–5 мкм. На СЭМ-изображении не было обнаружено примесных фаз, что подтверждает однофазность образца.

Электрические свойства образца исследовали методом импедансной спектроскопии (Z-1000P, Elins, Россия) при $1\text{--}10^6$ Гц в интервале $200\text{--}900$ °С в сухой ($p\text{H}_2\text{O} = 3 \cdot 10^{-5}$ атм.) и влажной ($p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм.) атмосферах. Установлено, что при увеличении влажности атмосферы общая электропроводность образца значительно возрастает, разница в значениях при 500 °С составляет около полутора порядков величины. При повторном измерении электропроводности в режиме нагрева от 500 °С и повторного охлаждения, значения электропроводности воспроизводятся. Однако при обработке ниже $450\text{--}500$ °С в атмосфере с высоким $p\text{H}_2\text{O}$ на зависимости электропроводности наблюдаются максимумы, свидетельствующие о гидролизном разложении.

Процесс гидролизного разложения был подтвержден методом синхронного термического анализа (409 PC analyzer, Netzsch, Германия). Установлено, что образец, предварительно обработанный во влажной атмосфере, при нагреве теряет массу, что, согласно данным масс-спектропии, связано с выходом воды. Общее количество воды велико, превышает 1 моль H_2O на формульную единицу состава. Удаление воды протекает в несколько ступеней, отражающих разложение гидроксидных фаз.

Из данных рентгенофазового анализа и СЕМ-изображений образца, обработанного во влажных условиях, был установлен характер взаимодействия с парами воды и формирующиеся в ходе разложения фазы: BaGa_2O_4 , $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Для исследования типа проводимости сложного оксида $\text{Ba}_3(\text{InGa}_2)\text{O}_{7,5}$ были проведены измерения общей электропроводности при вариации парциального давления кислорода $p\text{O}_2 = 10^{-4}\text{--}0,68$ атм. (Zirconia-M, Россия) в температурном интервале $500\text{--}900$ °С в сухой и влажной атмосферах. На основании полученных данных была проведена дифференциация общей электропроводности на составляющие, а также проведен расчет вкладов парциальных проводимостей и чисел переноса.

Таким образом, исследованный в настоящей работе сложный оксид стабилен во влажной атмосфере при температурах выше 500 °С, в области $500\text{--}900$ °С проявляет протонный перенос.

Список источников

1. Oxide ion conductivity, proton conductivity, and phase transitions in perovskite-derived $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{YGa}_2\text{O}_{7.5}$, $0 \leq x \leq 3$ materials / A. Fuller, J. Murrell, D. Blom et al. // J. Chem. Mater. 2022. Vol. 34, № 4. P. 3185–3196.
2. Fuller A., Blom D., Vogt Th. Oxide ion and proton conductivity in a family of highly oxygen deficient perovskite derivatives // J. Am. Chem. 2022. Vol. 144, № 4. P. 615–624.

Исследование каталитических свойств никелевых пен по отношению к реакции выделения кислорода с помощью импедансной спектроскопии*

Е. А. Черепанова, А. Д. Терещенко, В. С. Никитин

Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

Одним из способов получения водорода является щелочной электролиз воды, также сопровождающийся выделением кислорода. Эти реакции протекают при очень высоких перенапряжениях, поэтому для снижения энергозатрат широко используются электроды с высокоразвитой поверхностью. К таким каталитически активным материалам относятся никелевые пены, которые в дальнейшем могут служить носителями как катодных, так и анодных катализаторов.

Целью данной работы была оценка эффективности использования электролитических никелевых пен для снижения анодного перенапряжения при щелочном электролизе воды с помощью импедансной спектроскопии.

Рабочие электроды были изготовлены из медных пластин, на поверхность которых предварительно наносили слой никеля толщиной 9 мкм из электролита Уоттса ($250 \text{ г/л NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 40 г/л

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект Уральского федерального университета в рамках программы «Приоритет-2030»).