

Уральское отделение Российской академии наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии

На правах рукописи

Фарленков Андрей Сергеевич

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ КИСЛОРОДА, ВОДЫ
И ВОДОРОДА С ПРОТОНПРОВОДЯЩИМИ ОКСИДАМИ
НА ОСНОВЕ СКАНДАТА ЛАНТАНА И ИХ СТРУКТУРНО-
МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Специальность: 02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Ананьев Максим Васильевич
доктор химических наук, доцент

Екатеринбург – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
 ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	 18
1.1. Протонпроводящие оксиды	18
1.2. Механизм образования протонных дефектов	22
1.3. Методы исследования дефектообразования в протонпроводящих оксидах	24
1.4. Протонпроводящие оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$	29
1.4.1. Особенности кристаллической структуры.....	29
1.4.2. Взаимодействие с H_2O -содержащей атмосферой.....	31
1.4.3. Электроперенос.....	32
1.5. Постановка цели и задач исследования.....	35
 ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	 38
2.1. Метод синтеза объектов исследования.....	38
2.2. Метод рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа	38
2.3. Метод нейтронной дифракции	39
2.4. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии.....	40
2.5. Метод Брунауэра – Эммета – Теллера.....	40
2.6. Метод лазерного светорассеяния	41
2.7. Метод растровой электронной микроскопии.....	41
2.8. Метод просвечивающей электронной микроскопии.....	42
2.9. Метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии.....	42
2.10. Метод ядерного магнитного резонанса	43
2.10.1. Протонный магнитный резонанс.....	43
2.10.2. Ядерный магнитный резонанс на ядре ^{45}Sc	44
2.11. Метод высокотемпературного термогравиметрического анализа.....	46

2.11.1. Описание экспериментальной установки и методики термогравиметрического анализа	46
2.11.2. Описание методики релаксации массы	47
2.11.3. Математическая модель для расчета химических коэффициентов обмена и диффузии водорода	48
2.12. Метод изотопного обмена кислорода и водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы.....	49
2.12.1. Общее описание метода изотопного обмена	49
2.12.2. Описание экспериментальной установки для работы с изотопами кислорода	49
2.12.3. Методика изотопного обмена кислорода	51
2.12.4. Описание экспериментальной установки для работы с изотопами водорода	52
2.12.5. Методика изотопного обмена водорода	54
2.12.6. Математические модели для обработки экспериментальных данных.....	55
2.13. Метод импедансной спектроскопии	59
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	60
3.1. Особенности дефектообразования в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$	60
3.1.1. Уточнение элементного состава и кристаллической структуры.....	60
3.1.2. Дефектообразование и дефицит кислорода	63
3.2. Особенности химического равновесия между компонентами газовой фазы и оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$	79
3.2.1. Термодинамика процессов гидратации и окисления в $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ - и $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ -атмосферах.....	79
3.2.2. Взаимодействие оксидов с молекулярным водородом.....	92
3.3. Кинетика взаимодействия кислорода и водорода газовой фазы с протонпроводящими оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$	105

3.3.1. Кинетика взаимодействия с кислородом газовой фазы.....	105
3.3.2. Кинетика взаимодействия с водородом газовой фазы.....	115
3.4. Массо- и электроперенос в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ в атмосферах вода-водород.....	122
3.4.1. Ионный перенос в атмосфере молекулярного водорода	122
3.4.2. Ионный перенос в атмосфере влажного водорода.....	129
ВЫВОДЫ.....	134
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	136

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Одним из перспективных направлений развития водородной и распределенной энергетики является разработка твердооксидных электрохимических устройств (твердооксидные топливные элементы [1–5], риформеры [6–8], газовые сенсоры [9–13], электролизеры [14–18] и др.). Среди них выделяют устройства с кислородпроводящей [1] и протонпроводящей [5] керамической оксидной мембраной.

В протонно-керамических электрохимических устройствах в качестве мембраны используются протонпроводящие оксидные электролиты [19–23]. Данный класс оксидов способен инкорпорировать молекулы воды из газовой фазы, в результате чего в их структуре образуются протонные дефекты [23–31]. Протонная проводимость, которая появляется вследствие этого процесса, имеет достаточный уровень при более низких температурах по сравнению с кислород-ионной [20, 32], что позволяет рассматривать протонпроводящие оксиды как перспективные материалы для создания среднетемпературных электрохимических устройств [2–10, 12, 13, 15–18].

Из литературных источников следует, что самой высокой протонной проводимостью обладают оксидные материалы со структурой перовскита [20, 33], среди которых большой интерес могут вызывать протонпроводящие оксиды на основе LaScO_3 [34–37]. Оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ обладают высокими значениями протонной проводимости в среднетемпературном диапазоне (400–700 °C) [38, 39], при этом в отличие от других широко известных протонпроводящих оксидов на основе BaCeO_3 – BaZrO_3 [40] демонстрируют высокую химическую стойкость по отношению к CO_2 -, H_2O -, CH_4 -содержащим атмосферам.

В литературе имеются сведения по влиянию допанта на структуру [41, 42], электропроводность и числа переноса носителей заряда в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ [34, 35, 38, 43–45]. Достаточно подробно исследованы общая,

ионная, кислород-ионная и протонная проводимости; проведены исследования о влиянии влажности и парциального давления кислорода газовой фазы на парциальные проводимости; изучено влияние границ зерен на процессы электропереноса в данных материалах [37]. Тем не менее, механизмы взаимодействия оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ с компонентами газовой фазы (воды, водорода и кислорода) исследованы слабо.

Проводимые в диссертационной работе исследования лежат в рамках Больших вызовов и Стратегий научно-технологического развития Российской Федерации, соответствует приоритету научно-технологического развития, а именно, переходу к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышению эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формированию новых источников, способов транспортировки и хранения энергии.

Актуальность работы подтверждается тем, что выполнение исследований проводилось при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-00053) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-08-01139).

Цель работы. Выявление структурно-морфологических особенностей протонпроводящих стронцийзамещенных скандатов лантана и механизмов взаимодействия с ними компонентов газовой фазы (кислорода, воды и водорода).

В работе были решены следующие **задачи**:

1) проведены исследования элементного и фазового состава, кристаллической структуры и микроструктуры оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) методами атомно-эмиссионной спектроскопии, рентгеновской порошковой дифракции, растровой электронной микроскопии и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа;

2) установлены области преимущественной локализации дейтериев в структуре оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ методом дифракции нейтронов;

3) исследована структура и микроструктура поликристаллических образцов оксидов $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ методами дифракции обратнорассеянных электронов и просвечивающей электронной микроскопии;

4) исследована локальная структура оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) методами ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H и ^{45}Sc ;

5) исследована термодинамика процессов взаимодействия газовой фазы, содержащей газообразные воду, кислород и водород, с оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) методом высокотемпературного термогравиметрического анализа в температурном диапазоне $300\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$, диапазонах парциальных давлений кислорода $8.1\text{--}50.7$ кПа, воды $6.1\text{--}24.3$ кПа и водорода 4.1 кПа;

6) разработана и сконструирована экспериментальная установка для исследования кинетики взаимодействия молекулярного водорода газовой фазы с оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) методом изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы; предложена и отработана методика проведения экспериментов;

7) исследованы процессы инкорпорирования протонов и дейтериев из атмосферы молекулярного водорода в структуру протонпроводящих оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$); определены концентрации протонов и дейтериев в температурном интервале $300\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ и интервале давлений водорода $0.2\text{--}2.0$ кПа;

8) исследована кинетика обмена водорода газовой фазы с оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) методом изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы в температурном интервале $300\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ при давлении водорода 0.2 кПа; рассчитаны значения скоростей межфазного обмена и коэффициентов диффузии изотопов водорода (протия и дейтерия); определена скоростьопределяющая стадия обмена водорода;

9) исследована кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) методом изотопного обмена

кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы в температурном диапазоне 600–900 °С при давлении кислорода 1.01 кПа; рассчитаны значения скоростей межфазного обмена и коэффициентов диффузии кислорода; определена скоростьопределяющая стадия обмена кислорода;

10) предложена модель дефектообразования в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$.

На защиту выносятся следующие положения:

1) зависимости концентрации протонных дефектов от температуры в атмосферах $\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$, H_2O , $\text{H}_2\text{O--H}_2$ и H_2 ; зависимости скоростей межфазного обмена, коэффициента обмена и диффузии кислорода и водорода; зависимости электропроводности от температуры в атмосфере молекулярного водорода (протия и дейтерия); зависимости чисел переноса ионов от температуры в восстановительных атмосферах для оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$);

2) методика исследования процессов взаимодействия молекулярного водорода газовой фазы с протонпроводящими оксидами и механизм инкорпорирования протонов из атмосферы молекулярного водорода, типы протонных дефектов на поверхности и в объеме исследованных оксидов;

3) кристаллическая структура дейтерированных образцов оксидов и особенности локального окружения ионов скандия в зависимости от состава оксидов после термообработки в атмосферах, содержащих газообразную воду и молекулярный водород;

4) особенности микроструктуры поликристалла оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$: размеры зерен, их распределение, структурные неоднородности, включающие границы между антифазными доменами и их роль в переносе протонов;

5) предложенная модель дефектообразования на основе представлений о переконденсации структурных полиэдров как при замещении лантана на стронций, так и в процессах инкорпорирования воды и молекулярного водорода из газовой фазы;

б) предложенные модели для описания зависимости кажущегося уровня насыщения протонами от концентрации акцепторной примеси и термодинамические параметры процессов гидратации и окисления в атмосферах O_2-H_2O и H_2-H_2O ;

7) скоростьопределяющие стадии обмена газообразных кислорода и водорода с поверхностью исследованных оксидов.

Научная новизна. Впервые экспериментально показана возможность инкорпорирования протонов и дейтеронов из атмосферы молекулярного водорода в оксиды со структурой перовскита на примере стронцийзамещенных скандатов лантана. Обнаружен термодинамический изотопный эффект растворимости изотопов водорода в исследуемых протонпроводящих оксидах.

Методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядре ^{45}Sc выявлено, что введение примеси и появление протонных дефектов в структуре оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) приводит к повышению локальной симметрии вокруг ионов скандия.

Методом нейтронной дифракции и протонного магнитного резонанса однозначно показано существование протонных дефектов, инкорпорированных в структуру стронцийзамещенных скандатов лантана из атмосферы, содержащей как газообразную воду, так и молекулярный водород; определены области преимущественной локализации дейтеронов в структуре скандата лантана-стронция: дейтероны, главным образом, сосредоточены вокруг апикального кислорода позиции O1 (4c) структуры перовскита.

Методом высокотемпературного термогравиметрического анализа в атмосферах O_2-H_2O и H_2-H_2O установлено влияние парциальных давлений компонентов газовой фазы и концентрации стронция на кажущийся уровень насыщения протонами оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$). Рассчитаны значения энтальпий и энтропий процессов гидратации и окисления.

Методом изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы получены зависимости концентраций протонов и дейтериев, инкорпорированных из атмосферы молекулярного водорода, от содержания стронция в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$).

Методами просвечивающей электронной микроскопии и дифракции обратнорассеянных электронов в поликристаллическом образце оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ обнаружены протяженные дефекты, представляющие собой границы между антифазными доменами. Высказано предположение о существовании двух каналов диффузии водорода: один канал соответствует диффузии внутри зерна со структурой перовскита, другой – диффузии водорода в зоне обнаруженных протяженных дефектов.

Экспериментально показано, что в атмосфере молекулярного водорода оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ являются униполярными протонными проводниками в температурном диапазоне 500–800 °С на основе соответствия коэффициентов диффузии изотопов водорода, рассчитанных из результатов методов изотопного обмена водорода и электрохимического импеданса.

Методами изотопного обмена кислорода (водорода) с уравниванием изотопного состава газовой фазы показано, что скоростьопределяющей стадией обмена как кислорода, так и водорода для стронцийзамещенных скандатов лантана является стадия обмена между формами кислорода (водорода) в адсорбционном слое и в газовой фазе.

Теоретическая значимость. Развита теоретическая модель представления о механизме взаимодействия изотопов водорода с протонпроводящими оксидами с учетом изотопных эффектов. На основе предложенной модели показана неравноценность форм изотопов водорода в адсорбционном слое оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$.

Предложена модель дефектообразования в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ на основе представлений о переконденсации структурных октаэдров как при замещении лантана на стронций, так и в процессах инкорпорирования воды и молекулярного водорода из газовой фазы.

Практическая значимость. Разработана и сконструирована экспериментальная установка для исследования процессов взаимодействия водорода газовой фазы с оксидами методом изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы; отработана методика исследования кинетики обмена и диффузии изотопов водорода (протия и дейтерия) в протонпроводящих оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$).

Предложен способ выделения протонной проводимости из величин ионной и кислород-ионной, рассчитанной из коэффициента диффузии кислорода.

Разработана методика исследования керамических образцов методом дифракции обратнорассеянных электронов.

Методология и методы исследования. Для достижения цели работы и выполнения поставленных задач был использован комплекс современных и достоверных методов исследования, включая такие аналитические и физико-химические методы как: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ – для определения однофазности полученных материалов и расчета параметров их кристаллической структуры; атомно-эмиссионная спектроскопия – для определения элементного состава образцов; метод нейтронной дифракции – для выявления областей преимущественной локализации дейтериевых в структуре исследуемых оксидов; растровая и просвечивающая электронная микроскопия – для исследования микроструктуры и структуры порошкообразных и плотных керамических материалов; рентгеноспектральный микроанализ и дифракция обратнорассеянных электронов – для установления элементного и фазового состава керамических образцов; методы БЭТ и лазерного светорассеяния – для определения удельной поверхности и размера частиц порошкообразных материалов; метод рентгенофотоэлектронной микроскопии – для определения элементного состава поверхности изучаемых оксидов; метод ядерного магнитного резонанса – для изучения локальной структуры и динамики протонов в протонпроводящих материалах; а также методы исследования массо-

и электропереноса в оксидах, таких как: метод изотопного обмена кислорода и водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы, метод высокотемпературного термогравиметрического анализа и метод спектроскопии электрохимического импеданса.

Личный вклад автора. Постановка методик и проведение экспериментов методом высокотемпературной термогравиметрии, сборка экспериментальной установки для работы с изотопами водорода, проведение экспериментов методом изотопного обмена водорода, выполнение исследований методом растровой электронной микроскопии, разработка методики исследования керамических образцов методом дифракции обратнорассеянных электронов, обработка и анализ экспериментальных данных.

Постановка цели, задач, выбор объектов исследования, интерпретация, обобщение и обсуждение данных, проведение экспериментов методом изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы выполнены совместно с научным руководителем, д-ром хим. наук, доц., зав. лабораторией ТОТЭ ИВТЭ УрО РАН М. В. Ананьевым.

Измерения электропроводности в атмосферах молекулярного водорода методом импедансной спектроскопии выполнены канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. М. И. Власовым; проведение экспериментов по изотопному обмену кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы – асп. А. В. Ходимчук; синтез объектов исследования – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. А. Ю. Строевой в ИВТЭ УрО РАН.

Аналитические измерения проведены сотрудниками центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН. Исследования методом рентгенофазового анализа исследуемых оксидов выполнены канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Б. Д. Антоновым, канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. Е. А. Шерстобитовой, асп. А. В. Ходимчук; элементный анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии – канд. хим. наук, науч. сотр. Н. Г. Молчановой; измерение удельной поверхности

и гранулометрического состава методами БЭТ и лазерного светорассеяния исследуемых образцов оксидов – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Н. М. Поротниковой, пробоподготовка шлифов для растровой электронной микроскопии – канд. хим. наук, науч. сотр. В. А. Ерёминим.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопией проведены в ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН под руководством д-ра физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. О. М. Жигалиной. Исследования локальной структуры методом ядерного магнитного резонанса на ядре ^{45}Sc выполнены канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. А. Г. Смольниковым в ИФМ УрО РАН; методом нейтронной дифракции – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. И. А. Бобриковым в ОИЯИ; методом протонного магнитного резонанса – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. Н. А. Журавлевым под руководством д-ра хим. наук, гл. науч. сотр. Т. А. Денисовой в ИХТТ УрО РАН. Исследования методом рентгенофотоэлектронной микроскопии проведены д-ром хим. наук, вед. науч. сотр. А. В. Фетисовым в ЦКП «Урал-М» ИМЕТ УрО РАН.

Исследования методами изотопного обмена кислорода и водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы выполнены с использованием уникальной научной установки (УНУ) «Изотопный обмен» в ИВТЭ УрО РАН.

Оценка достоверности результатов исследования. Достоверность результатов работы определяется воспроизводимостью экспериментальных данных, которые получали на сертифицированном и поверенном оборудовании: дифрактометре D-MAX-2200V (Rigaku, Япония); атомно-эмиссионных спектрометрах Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США) и iCAP 6400 Duo (Thermo Scientific, США); лазерном дифракционном анализаторе Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Великобритания); приборе для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов Сорби N 4.1 (Meta, Россия); растровом электронном микроскопе Mira 3 LMU (Tescan, Чехия) с системой микроанализа на базе энергодисперсионного

детектора INCA Energy 350/X-max 80 (Oxford Instruments, Великобритания), а также с системой для определения фазового состава на базе детектора INCA Synergy Premium с детектором Nordlys II F+ (Oxford Instruments, Великобритания); рентгенофотоэлектронном спектрометре Multiprob Compact с энергоанализатором EA-125 (Scienta Omicron, Германия); ЯМР-спектрометрах Avance III 500 (Bruker, Германия) и VNMR 400WB (Agilent Technologies, США); приборе для синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия), масс-спектрометрах Agilent 5973N (Agilent Technologies, США) и Microvision 2 (MKS Instruments, США); потенциостате-гальваностате VesaSTAT 4 (Princeton Applied Research, США).

Экспериментальные данные обрабатывали при помощи лицензионного программного обеспечения. Величины погрешностей приборов учитывали при обработке результатов проведенных исследований. Для оценки точности определения варьируемых параметров, полученных из экспериментальных зависимостей, использовали метод построения изолинии ошибок. При интерпретации полученных экспериментальных данных опирались на имеющиеся в научной литературе сведения по изучаемой тематике.

Апробация работы. Результаты работы представлены на следующих российских и международных конференциях, семинарах и симпозиумах: Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 2016–2018; XX-ом Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016; 18th International Conference on Solid State Protonic Conductors, Oslo, Norway, 2016; Научной конференции грантодержателей РФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века», Москва, 2016; 21st International Conference on Solid State Ionics, Padua, Italy, 2017; Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике, Екатеринбург, 2017; 4th International Workshop Prospects on Protonic Ceramic Fuel Cells, Bordeaux, France, 2017; 14-ой конференции с международным участием «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики»,

Черноголовка, 2018; 6-ой Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Черноголовка, 2019; International Symposium Isotopic Studies in Catalysis and Electrocatalysis, Poitiers, France, 2019.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 10 статьях в журналах, рекомендованных ВАК и Аттестационным советом УрФУ, 1 патенте, 23 тезисах докладов на конференциях, семинарах и симпозиумах всероссийского и международного уровней.

Статьи по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1) **Farlenkov, A. S.** Oxygen isotope exchange in proton-conducting oxides based on lanthanum scandates / **A. S. Farlenkov**, A. V. Khodimchuk, N. A. Shevyrev, A. Yu. Stroeve, A. V. Fetisov, M. V. Ananyev // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 48 – P. 26577–26588. (0,75 п.л. / 0,13 п.л.) Scopus, WoS.

2) **Farlenkov, A. S.** Interaction of O₂, H₂O and H₂ with proton-conducting oxides based on lanthanum scandates / **A. S. Farlenkov**, N. A. Zhuravlev, T. A. Denisova, M. V. Ananyev // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 48 – P. 26419–26427. (0,56 п.л. / 0,14 п.л.) Scopus, WoS.

3) Vlasov, M. I. Effect of proton uptake on the structure of energy levels in the band-gap of Sr-doped LaScO₃: Diffuse reflectance spectroscopy and coherent potential approximation calculations / M. I. Vlasov, V. M. Zainullina, M. A. Korotin, **A. S. Farlenkov**, M. V. Ananyev // Physical Chemistry and Chemical Physics. – 2019. – V. 21 – P. 7989–7995. (0,44 п.л. / 0,09 п.л.) Scopus, WoS.

4) **Farlenkov, A. S.** Oxygen isotope exchange in doped lanthanum zirconates / **A. S. Farlenkov**, A. V. Khodimchuk, V. A. Eremin, E. S. Tropin, A. V. Fetisov, N. A. Shevyrev, I. I. Leonidov, M. V. Ananyev // Journal of Solid State Chemistry. – 2018. – V. 268. – P. 45–54. (0,63 п.л. / 0,08 п.л.) Scopus, WoS.

5) Ananyev, M. V. Isotopic exchange between hydrogen from the gas phase and proton-conducting oxides: Theory and experiment / M. V. Ananyev, **A. S. Farlenkov**, E. Kh. Kurumchin // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43. – P.13373–13382. (0,63 п.л. / 0,21 п.л.) Scopus, WoS.

6) Vlasov, M. I. Local levels in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-x/2}$ band-gap under interaction with components of O_2 , H_2 , H_2O atmospheres / M. I. Vlasov, M. V. Ananyev, **A. S. Farlenkov**, A. I. Slesarev, A. Yu. Stroeveva, I. A. Weinstein // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V.43 – P. 17364–17372. (0,56 п.л. / 0,09 п.л.) Scopus, WoS.

7) **Farlenkov, A. S.** Water uptake, ionic and hole transport in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$. **A. S. Farlenkov**, L. P. Putilov, M. V. Ananyev, E. P. Antonova, V. A. Eremin, A. Yu. Stroeveva, E. A. Sherstobitova, V. I. Voronin, I. F. Berger, V. I. Tsidilkovski, V. P. Gorelov // Solid State Ionics. – 2017. – V. 306. – P. 126–136. (0,69 п.л. / 0,06 п.л.) Scopus, WoS.

8) **Farlenkov, A. S.** Local disorder and water uptake in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ / **A. S. Farlenkov**, A. G. Smolnikov, M. V. Ananyev, A. V. Khodimchuk, A. L. Buzlukov, A. V. Kuzmin, N. M. Porotnikova // Solid State Ionics. – 2017. – V. 306. – P. 82–88. (0,44 п.л. / 0,06 п.л.) Scopus, WoS.

9) Antonova, E. P. Oxygen isotope exchange, water uptake and electrical conductivity of Ca-doped lanthanum zirconate / E. P. Antonova, **A. S. Farlenkov**, E. S. Tropin, V. A. Eremin, A. V. Khodimchuk, M. V. Ananyev // Solid State Ionics. – 2017. – V. 306. – P. 112–117. (0,38 п.л. / 0,06 п.л.) Scopus, WoS.

10) **Farlenkov, A. S.** Oxygen isotope exchange in doped calcium and barium zirconates / **A. S. Farlenkov**, M. V. Ananyev, V. A. Eremin, N. M. Porotnikova, E. Kh. Kurumchin, B. T. Melekh // Solid State Ionics. – 2016. – V. 290. – P. 108–115. (0,5 п.л. / 0,08 п.л.) Scopus, WoS.

Патент. Ананьев М. В. Патент РФ «Способ определения концентрации протонов в протонпроводящих оксидных материалах» / М. В. Ананьев, **A. С. Фарленков**, В. А. Ерёмин. № 2569172. ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург. Приоритет 05.05.2014.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 156 страниц, включая 16 таблиц и 64 рисунка. Библиографический список содержит 186 ссылок.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Протонпроводящие оксиды

Разработка твердооксидных электрохимических устройств является одним из перспективных направлений развития мировой энергетики и энергосбережения. Примером такого устройства может выступать твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ), который представляет собой электрохимическую ячейку с двумя электродными пространствами, разделенными твердым электролитом, на противоположные стороны которого нанесены электроды (анод и катод). К аноду подводится топливо (например, водород), к катоду – окислитель (например, кислород). Если анод и катод ТОТЭ соединить через нагрузку, то ионы будут переноситься через твердый ионпроводящий электролит, а электроны будут двигаться по внешней цепи. Существенными преимуществами ТОТЭ является отсутствие вредных выбросов (продукт реакции – вода), бесшумность работы при их функционировании и высокий КПД устройств [46, 47], что в конечном счете даёт потребителю безопасный и автономный источник энергии.

Конструкция традиционного ТОТЭ основана на несущем кислород-ионном YSZ электролите (от *англ.* yttria stabilized zirconia, $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$), работа которого подразумевает использование высоких рабочих температур (850–950 °С). В таких условиях деградация функциональных свойств электролита и электродов (например, изменение микроструктуры функциональных материалов [48] и протекание процессов химического взаимодействия между ними [49]) – одна из основных причин падения характеристик ТОТЭ во времени. В качестве топлива для работы такого электрохимического устройства обычно используется чистый водород, который получают путем предварительного риформинга углеводородов (например, метана). Риформинг метана – это очень энергозатратный процесс, требующий высоких рабочих температур (1100–1300 °С), а также использования различного рода катализаторов, чаще всего катализаторов платиновой группы [50–52].

В настоящее время активно ведутся исследования в области разработки среднетемпературных (500–700 °С) твердооксидных электрохимических устройств с протонно-керамической оксидной мембраной [2–10, 12, 13, 15–18]. В таких устройствах в качестве мембраны используются протонпроводящие оксидные электролиты, протонная проводимость в которых появляется вследствие их контакта с H₂O-содержащей газовой фазой [24–31]. Схематично, работа протонно-керамического топливного элемента представлена на рис. 1.1.

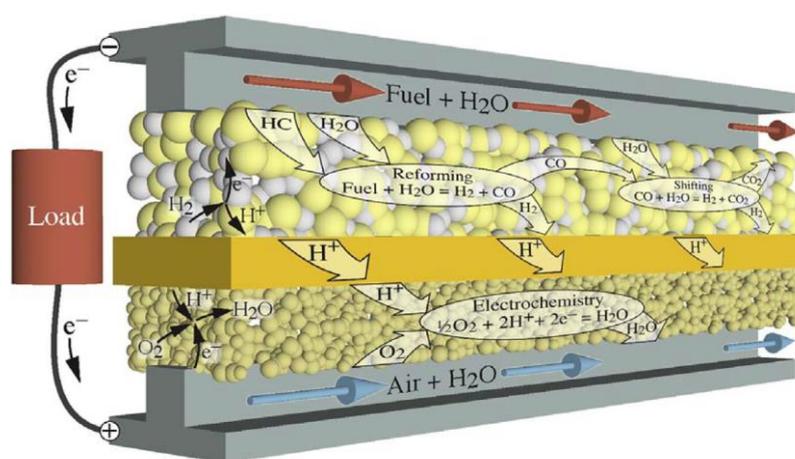


Рис. 1.1. Схематичное представление работы протонно-керамического топливного элемента, где Load – нагрузка, Fuel – топливо, Air – воздух [18]

По сравнению с традиционными кислород-ионными проводниками протонпроводящие оксиды имеют более высокую ионную проводимость в среднетемпературном интервале (рис. 1.2) ввиду довольно низкой энергии активации протонной проводимости (~0.5 эВ) [32, 53], а также обладают возможностью прямой подачи углеводородного топлива в анодное пространство [6–8, 15–18], тем самым минуя стадию предварительного риформинга углеводородов. Такой набор характеристик позволяет рассматривать протонпроводящие оксидные материалы как перспективные материалы для создания среднетемпературных электрохимических устройств водородной и распределенной энергетики.

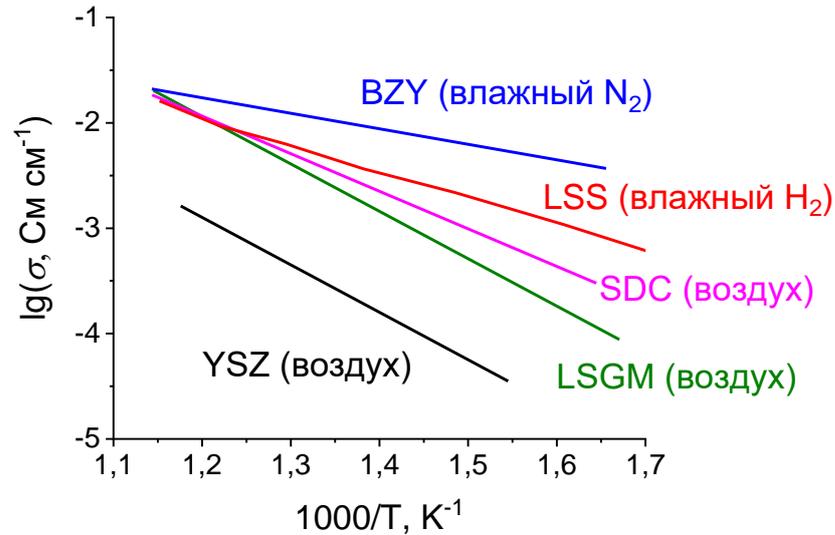


Рис. 1.2. Сравнение общей проводимости наиболее известных протонпроводящих и кислородпроводящих электролитов: BZY – $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [32]; YSZ – $\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}$ [32]; SDC – $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ [32]; LSGM – $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [32]; LSS – $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{ScO}_{3-\delta}$ [45]

Все протонпроводящие материалы условно можно разделить на два больших подкласса: низко- [54–57] и высокотемпературные проводники [19, 20, 23, 37]. Низкотемпературная протонная проводимость обусловлена главным образом наличием структурного водорода в самом соединении. Например, это могут быть как твердые кислоты и кислые соли [54], так и различные гидраты [55] и полимерные материалы [56, 57]. Поскольку при нагревании подавляющее большинство из них разлагается, тем самым теряя способность переносить водород, то область применения таких соединений существенно ограничена.

Высокотемпературные оксидные протонные проводники имеют главное принципиальное отличие от низкотемпературных, а именно водород изначально не входит в структуру этих соединений. Внедрение или инкорпорирование водорода в объем протонпроводящих оксидов происходит в результате их контакта с атмосферой, содержащей пары воды [24–31]. К протонным проводникам относятся допированные оксиды редкоземельных элементов со структурой перовскита [58, 59], флюорита [60, 61], пироклора [62, 63], браунмиллерита [23], шеелита [64] и др.

Акцепторная примесь вводится в оксид для создания кислородных вакансий, которые необходимы для растворения водорода из молекулы воды газовой фазы. Стоит также отметить, что кислородные вакансии могут быть созданы не только за счет допирования, но и за счет собственного разупорядочения, как, например, это реализуется в оксидах на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ [65], $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [66] и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [67].

Из литературных источников известно, что оксиды со структурой перовскита обладают самыми высокими значениями протонной проводимости среди средне- и высокотемпературных оксидных протонных проводников [20, 33]. К таким соединениям относятся сложные оксиды $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_{3-\delta}$, где $\text{A} = (\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr})$ и $\text{B} = (\text{Ce}, \text{Zr})$, среди которых самыми известными и наиболее исследованными материалами являются оксиды на основе церата бария BaCeO_3 и цирконата бария BaZrO_3 [20, 68–71]. Считается, что именно эти оксидные системы обладают самой высокой протонной (объемной) проводимостью по сравнению с другими протонпроводящими материалами [20, 72]. Однако, оксиды на основе BaCeO_3 имеют низкую химическую устойчивость по отношению к углерод- и водородсодержащим компонентам газовой фазы (CO_2 , H_2 , H_2O) [40], а оксиды на основе BaZrO_3 обладают высокими температурами спекания (выше 1600°C) для формирования плотной керамики [73] и низкой общей проводимостью за счет высокого вклада зернограничного сопротивления [32]. Исследователями предлагаются различные способы улучшения физико-химических свойств данных материалов. Например, авторами работ [74–80] для оксидных систем BaCeO_3 и BaZrO_3 повышение стабильности достигалось путем создания твердых растворов $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{X}_y\text{O}_{3-\delta}$ с подбором соотношения концентраций церия и циркония, а также использования катионного допирования для стабилизации структуры данных оксидов; снижение температуры, при которой формируется плотная керамика – подбором различных спекающих добавок.

Сложные оксиды со структурой перовскита $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_{3-\delta}$ имеют высокую химическую стабильность по отношению к CH_4 -, CO_2 -, H_2 - и H_2O -содержащим

атмосферам и механическую прочность. К таким соединениям, например, относятся оксиды $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{BO}_{3-\delta}$, где $\text{M} = (\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$ и $\text{B} = (\text{Y}, \text{Yb}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Lu})$ [34, 41, 81–83], среди которых перспективными представляются протонпроводящие оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ [34–37]. Данные материалы обладают высокими значениями протонной проводимости в среднетемпературном диапазоне (400–700 °C) в окислительных и восстановительных атмосферах [38, 39]. Несмотря на имеющиеся в литературе сведения по влиянию стронция на структуру [41, 42] и электропроводность [34, 35, 38, 43–45] оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$, данные соединения слабо исследованы с точки зрения механизмов их взаимодействия с компонентами газовой фазы (воды, водорода и кислорода), при контакте с которыми и происходит работа твердооксидного электрохимического устройства.

1.2. Механизм образования протонных дефектов

Возникновение в протонпроводящем оксиде протонных дефектов и, как следствие, появление протонной проводимости происходит при взаимодействии оксидов с атмосферой, содержащей пары воды [24–31]. В этом случае реакция образования протонных дефектов в оксидах может быть записана в общем виде (реакция диссоциативной адсорбции молекулы воды) следующим образом:



либо, прибегая к обозначениям Крёгера – Винка:



где O^{2-} и O_O^\times соответствуют ионам кислорода в газовой фазе и кислороду в решетке оксида, $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ – вакансиям кислорода, H^+ и $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ – ионам водорода и протонным дефектам, локализованным вблизи позиций кислорода. Константа равновесия K_{OH} реакции гидратации (1.2) в соответствии с законом действующих масс может быть записана в следующем виде:

$$K_{OH} = \frac{[OH_o^\bullet]^2}{[O_o^\times][V_o^{\bullet\bullet}]pH_2O}, \quad (1.3)$$

где pH_2O – парциальное давление паров воды в газовой фазе, выраженное в атм. Таким образом, для протонпроводящего оксида концентрация протонов будет задаваться температурой, парциальным давлением паров воды, а также концентрацией кислородных вакансий, которые образуются вследствие акцепторного допирования оксида при замене катионов с более высокой степенью окисления на катионы с более низкой степенью окисления.

Поскольку формально протонная проводимость является примесной проводимостью, обусловленной процессом гидратации (реакция 1.2), то появление протонов в оксиде неизбежно вносит изменения в его кристаллическую решетку, которая и определяет маршруты протонного транспорта. Протон H^+ является элементарной частицей с положительным зарядом, размеры и масса которого пренебрежимо малы по сравнению с остальными ионами решетки оксида, поэтому в сложных оксидных системах, протон H^+ как отдельная частица самостоятельно существовать не может и локализуется вблизи иона кислорода. В литературе принято считать, что механизм переноса протона в оксидных протонных проводниках, в общих чертах, соответствует механизму Гроттгуса [20, 84]. Поскольку, связь протон – кислород более слабая, чем связь кислорода с решеткой оксида, то перенос протона осуществляется не в виде иона OH^- , а в виде индивидуального протона H^+ ; при этом рассматриваются две стадии такого процесса: вращение (переориентация) и активационный перескок протона от одного атома кислорода к другому [85] – рис. 1.3. Протон, связанный с атомом кислорода, мигрирует от одного атома кислорода к другому, при этом возможна переориентация протона на кислородном узле для облегчения последующего прыжка – рис. 1.3(а). На рис. 1.3(б) представлено положение протона в равновесии перед прыжком: во время прыжка атом протона H^+ , связанный с атомом кислорода O_A , мигрирует к следующему атому кислорода O_B , разрывая связь O_A-H и формируя новую

связь O_B-H . Очевидно, что энергия активации протонного переноса зависит от расстояния между ионами кислорода в решетке оксида: отклонение кубической структуры перовскита от идеальной способствует повышению энергии активации процесса протонного переноса. Для сложных оксидов со структурой перовскита ее величина находится в диапазоне 0.5 ± 0.1 эВ.

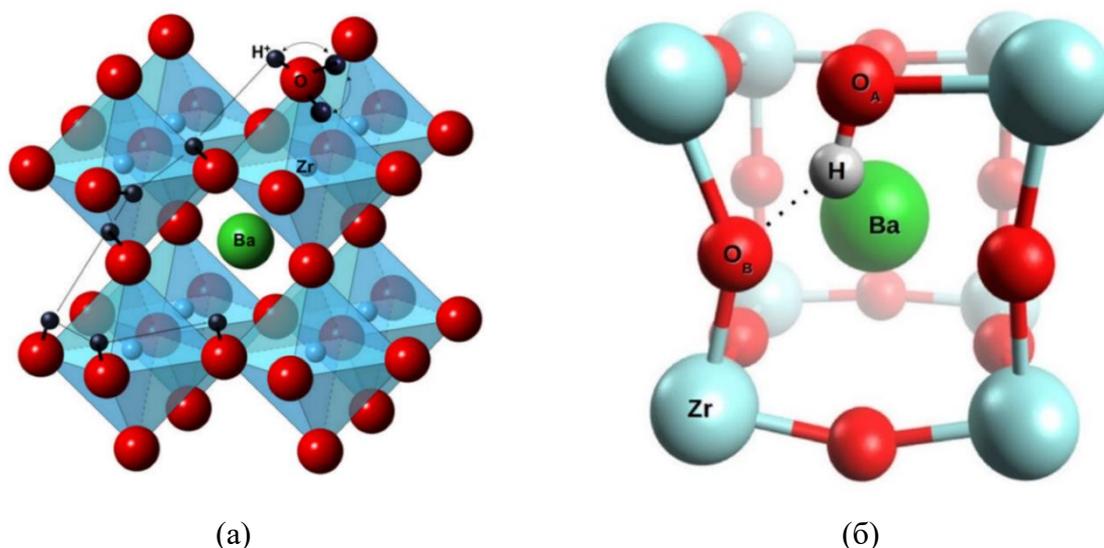


Рис. 1.3. Схематичное представление механизма переноса протона на примере оксида BaZrO₃ со структурой перовскита: (а) вращение (переориентация) и (б) перескок [85]

Поскольку появление протонных дефектов в объеме оксида по реакции гидратации (1.2) сопровождается увеличением массы образца, то концентрацию протонных дефектов в нем в зависимости от температуры обычно устанавливают при помощи термогравиметрических методов. Далее рассмотрим основные методы исследования дефектообразования в протонпроводящих оксидах.

1.3. Методы исследования дефектообразования в протонпроводящих оксидах

Наиболее часто используемым методом определения содержания протонных дефектов в протонпроводящих оксидах является метод высокотемпературного термогравиметрического анализа [20, 34, 68, 86]. Поскольку образование протонных дефектов и заполнение кислородных

вакансий ионами кислорода при растворении молекулы воды по реакции гидратации (1.2) сопровождается изменением массы протонпроводящего оксида, то концентрация протонных дефектов $\Delta n_{OH}(T)$ в исследуемом соединении может быть установлена путем измерения массы образца до и после выдержки во влажной атмосфере. Получаемые таким образом кривые изменения массы (кривые гидратации) используются для расчетов важных термодинамических параметров [20]:

$$K_{OH} = \exp\left(\frac{\Delta S_{hydr}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{hydr}}{RT}\right), \quad (1.4)$$

где K_{OH} – константа реакции, ΔH_{hydr} – энтальпия и ΔS_{hydr} – энтропия реакции гидратации, R – универсальная газовая постоянная. Типичные зависимости $\Delta n_{OH}(T)$, полученные методом высокотемпературной термогравиметрии при постоянном давлении паров воды в газовой атмосфере, а также рассчитанные термодинамические параметры реакции гидратации для различных протонпроводящих оксидов [20] представлены на рис. 1.4.

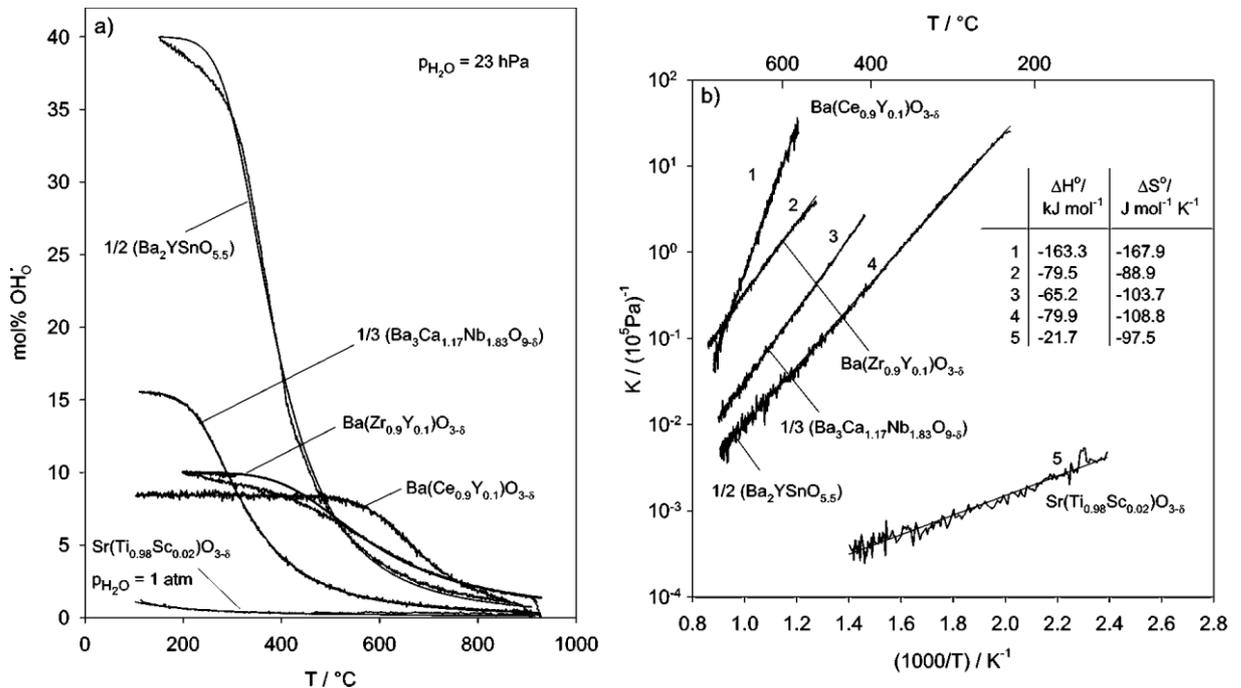


Рис. 1.4. Изобары (слева), полученные методом термогравиметрического анализа ($p_{H_2O} = 2.3$ кПа), а также константы равновесия и термодинамические параметры реакции гидратации (справа) для различных протонпроводящих оксидов [20]

Для исследования локализации протонов и их динамики в протонпроводящих оксидах чаще всего используются такие методы, как ядерный магнитный резонанс [58, 87–94] и дифракция нейтронов [42, 58]. Метод протонного магнитного резонанса обычно используют для определения различных водородсодержащих групп в оксиде (ОН-группы, молекулы воды H_2O или сложные комплексы H_3O^+) [87–92], в то время как метод ядерного магнитного резонанса на ядрах атомов, из которых состоит оксидное соединение (при условии, что данные ядра обладают собственным вращательным моментом), используется для исследований локальной структуры оксидов и изучения динамики протонов [58, 92–94]. Метод нейтронной дифракции применяют для определения кристаллографических позиций протонов в структуре оксида [42, 58].

Спектроскопические методы, такие как инфракрасная и рамановская спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния света), используются для анализа частот колебаний групп, связанных с протоном [96–99]. Данные методы чувствительны к локальной структуре и позволяют идентифицировать группы, содержащие протоны, например, ОН-группы на поверхности оксида.

Отдельно можно выделить методы с использованием стабильных изотопов, которые применяются для определения состояния протонов и исследования процессов с участием последних в протонпроводящих оксидах. Например, использование метода ядерного микроанализа позволяет получать концентрацию водорода вблизи поверхности (~3 мкм) [100]. Авторами работы [101] было установлено, что при облучении дейтеронным пучком протонпроводящего оксида $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, содержащего протий (или дейтерий) в своей структуре, происходит процесс изотопного обмена водорода (смены протия на дейтерий и наоборот). Исследователями обнаружен термодинамический изотопный эффект, заключающийся в различии между значениями концентраций дейтерия и протия в оксиде

с величиной изотоп-эффекта $C_D/C_H = 1.64 \pm 0.05$, иными словами, показано, что растворимость дейтерия в оксиде больше по сравнению с протием [102].

В изучении электропереноса протонов (дейтеронов) в твердых протонпроводящих оксидах изотопные методы исследования также находят свое применение [81, 99, 103–104]. Поскольку замещение атомов водорода на атомы дейтерия приводит к увеличению массы частицы в два раза, то ее подвижность в оксиде уменьшается и наблюдается кинетический изотопный эффект. Например, авторами работы [103] методом импедансной спектроскопии исследована электропроводность протонпроводящего оксида $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе, насыщенной парами H_2O и D_2O . Обнаружен кинетический изотопный эффект в проводимости по объему и границам зерен исследуемого оксида. Исследователями установлено, что данный изотопный эффект является следствием термодинамического изотопного эффекта, вызванного различной растворимостью протонов и дейтеронов в структуре протонпроводящего оксида.

Изотопные методы исследования в изучении процессов взаимодействия компонентов газовой фазы (например, кислорода или водорода) с протонпроводящими оксидными материалами могут быть использованы для получения информации как о процессах обмена кислорода (водорода) с поверхностью, так и о процессах массопереноса в данных материалах в соответствующих атмосферах. По зависимостям изменения массы оксида от времени при скачкообразном изменении парциального давления паров воды в газовой фазе можно определить коэффициент сопряженной химической диффузии протонов и кислородных вакансий [105–108]. Поскольку коэффициент диффузии протонов существенно выше коэффициента диффузии кислородных вакансий, то в кислородсодержащей атмосфере процесс диффузии может лимитироваться переносом ионов кислорода [108].

Для нахождения коэффициентов диффузии как кислорода, так и водорода используют метод изотопного обмена [109–115]. Существует по меньшей мере две группы разновидностей данного метода: первая группа включает в себя методы с анализом изотопного состава твердого тела [113, 114] и вторая – методы с анализом изотопного состава газовой фазы [109–113]. Существенным преимуществом второй группы методов является возможность проведения эксперимента *in situ*, что дает возможность проводить более детальный анализ кинетики обмена кислорода или водорода газовой фазы с твердооксидным материалом.

В литературе хорошо описано использование метода изотопного обмена кислорода для изучения кинетики обмена кислорода газовой фазы с различными оксидами [109–111], в то время как работ, связанных с применением метода изотопного обмена водорода с анализом газовой фазы, в литературе представлено мало. Впервые данный метод был применен для исследования кинетики обмена водорода с металлами [116–119] и простыми оксидами [120]. На данный момент существуют лишь единичные работы [111–113], в которых авторы применяют метод изотопного обмена водорода для изучения свойств протонпроводящих оксидов, при этом пренебрегают изотопными эффектами, возникающими при использовании изотопов водорода, и применяют математический аппарат, разработанный для метода изотопного обмена кислорода [121].

Впервые о кинетических уравнениях с учетом изотопных эффектов было упомянуто в работе [122]. Полученные автором кинетические уравнения невозможно использовать для изучения кинетики обмена водорода (осложненной присутствием нескольких типов обмена) с протонпроводящими оксидами, что привело к необходимости разработки новой модели с учётом изотопных эффектов для сложных механизмов обмена водорода газовой фазы с ними [110]. На данный момент важно отметить, что работ, где бы детально изучались изотопные эффекты в растворимости водорода в протонпроводящих оксидах из атмосферы молекулярного водорода, нам не известно.

Открытым до настоящего времени остаются вопросы и о механизмах взаимодействия молекулярного водорода с протонпроводящими оксидами.

1.4. Протонпроводящие оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$

1.4.1. Особенности кристаллической структуры

Структурные исследования оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ проводились разными группами авторов [37, 41–44]. Граница растворимости стронция с образованием твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ по данным работы [37, 44] составила $x = 0.2$. При этом отмечено, что величины параметров и объемов элементарных ячеек исследуемых оксидов имеют слабую зависимость от состава в изученном интервале добавок стронция – рис. 1.5.

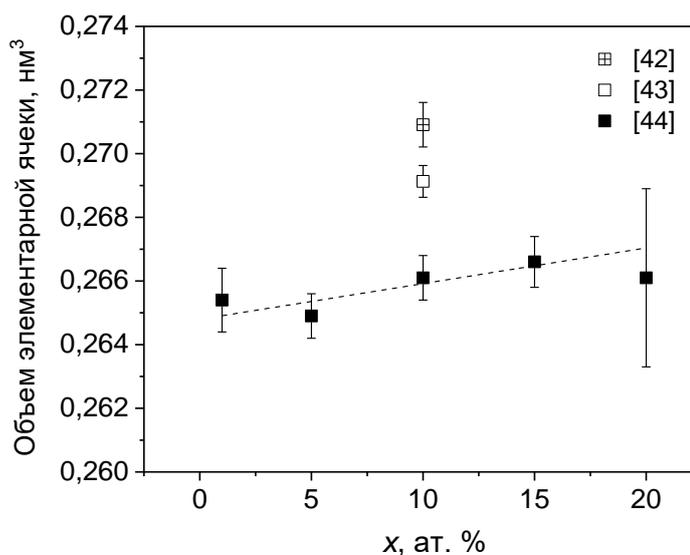


Рис. 1.5. Зависимость объема элементарной ячейки оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ от содержания стронция [42–44]

В работе [41] методом дифракции электронов показано, что оксид $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ в диапазоне температур от комнатной до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ имеет структуру перовскита с ромбическими искажениями, кристаллическая решетка которого состоит из разупорядоченных октаэдров ScO_6 , связанных между собой вершинными (апикальными) атомами кислорода – рис. 1.6(a). Полости между октаэдрами заполнены катионами лантана и стронция

в 12-координатном окружении: атомы лантана и стронция занимают $4c$ позицию; атомы скандия – $4b$; атомы кислорода занимают две позиции $4c$ (O1) и $8d$ (O2). Отклонения от кубического перовскита вызваны наклоном и разворотом октаэдров ScO_6 вокруг кубических осей. В такой решетке октаэдры ScO_6 являются искаженными, наблюдаются две удлиненные связи Sc–O вдоль длинной оси решетки b и четыре короткие в базисной плоскости.

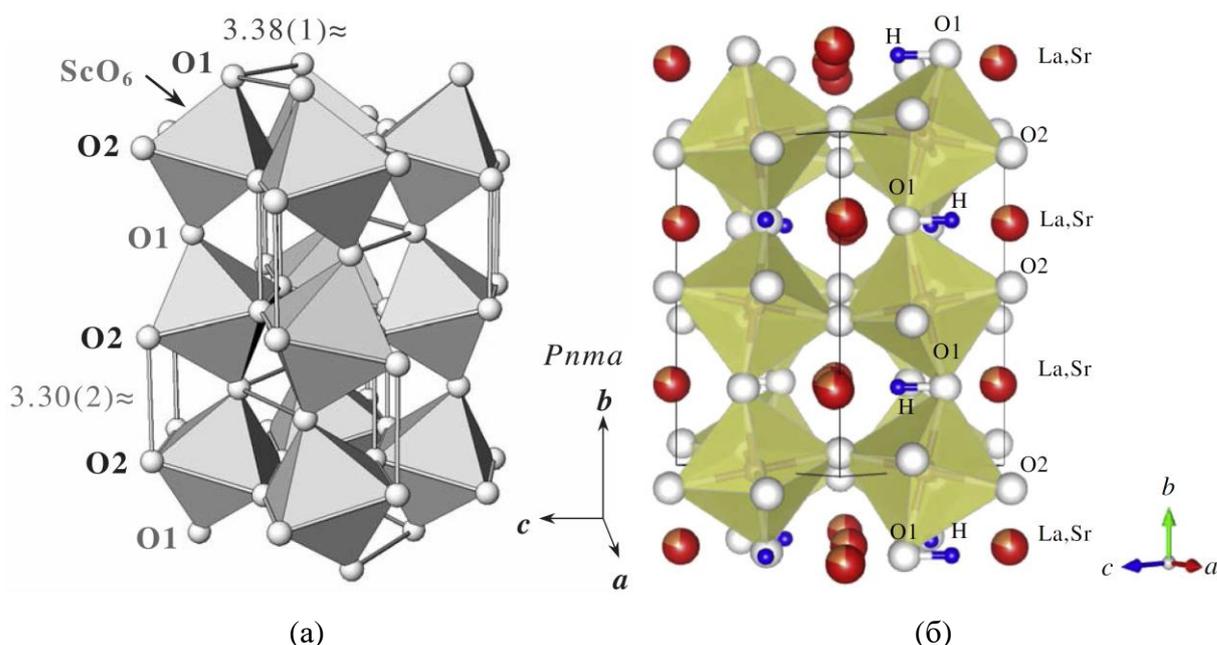


Рис. 1.6. Кристаллическая структура оксида $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1$ [41]; 0.2 [42])

В работе [42] методом нейтронной дифракции в температурном диапазоне от 3 до 298 К исследована структура гидратированного (предварительно выдержанного при 873 К в течение 30 ч во влажной атмосфере 21 % O_2 – 79 % N_2 с $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.12$ атм) и негидратированного (предварительно выдержанного при 1273 К в течение 6 ч в сухой атмосфере 21 % O_2 – 79 % N_2) оксида $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{ScO}_{3-\delta}$. Установлено, что протонные дефекты в структуре гидратированного соединения локализуются главным образом в позиции кислорода O1 ($4c$) – рис. 1.6(б), при этом длины связей O1–H1 составили $1.12(2) \text{ \AA}$ и $1.10(2) \text{ \AA}$ при 3 и 298 К соответственно.

1.4.2. Взаимодействие с H₂O-содержащей атмосферой

Взаимодействие оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ с атмосферой, содержащей пары воды (D_2O или H_2O), исследовалось двумя научными группами [34, 100, 123]. Авторами первой группы в работах [100, 123] определялось содержание дейтерия в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ методом ядерного микроанализа – рис. 1.7(а). До выполнения измерений порошкообразные образцы предварительно выдерживали в D_2O -содержащей атмосфере сначала при температуре 500 °С в течение 56 ч, затем при 400 °С в течение 120 ч.

Проведенные эксперименты показали, что содержание дейтерия в образце $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{3-\delta}$, с учетом погрешности экспериментов, соответствует предполагаемой концентрации кислородных вакансий в исследуемом оксиде (~0.1 ат. % дейтерия на 0.05 ат. % вакансий кислорода) [123] – рис. 1.7(б).

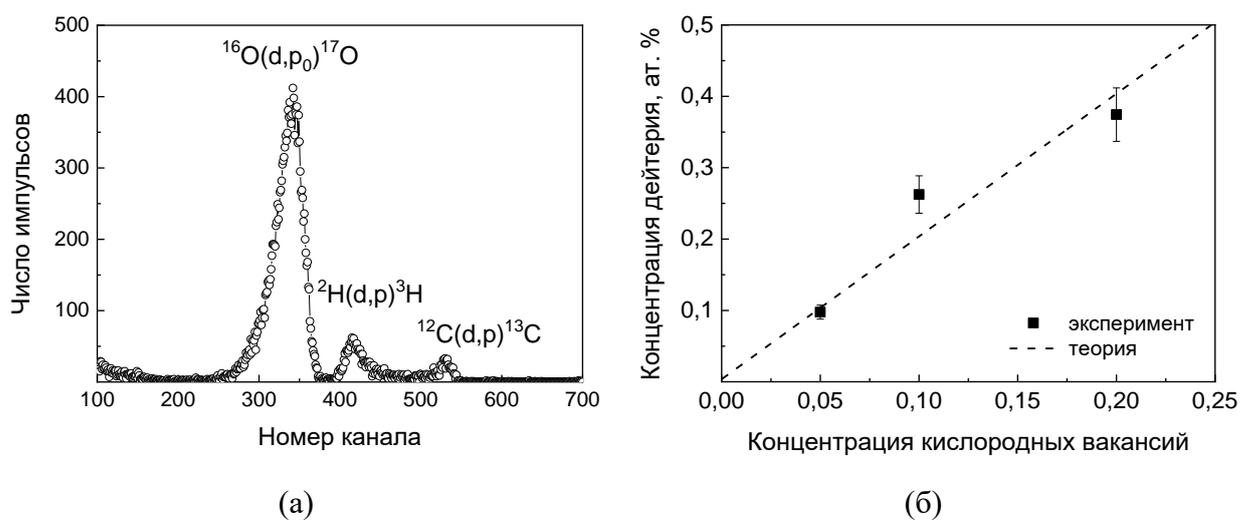


Рис. 1.7. (а) Спектр продуктов ядерных реакций; (б) концентрация дейтерия в образцах $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Sc}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Sc}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от предполагаемого содержания кислородных вакансий на формульную единицу [123]

Авторами второй группы в работе [34] исследована термодинамика процесса гидратации оксида $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{3-\delta}$ в температурном диапазоне 285–1200 °С во влажной атмосфере при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.019$ атм и $p_{\text{O}_2} = 0.1$ атм – рис. 1.8.

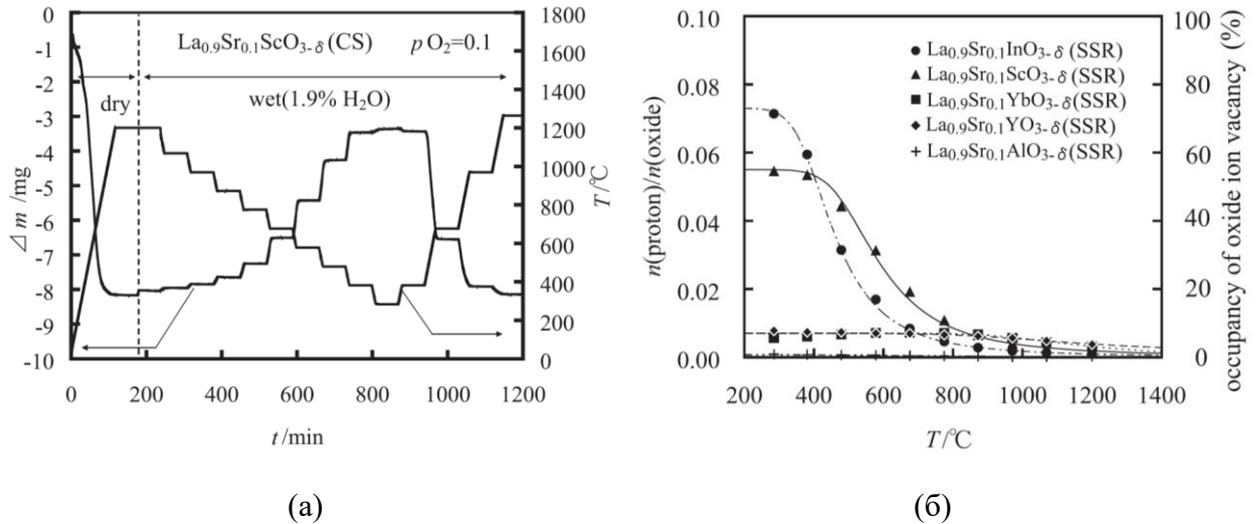


Рис. 1.8. (а) Зависимости изменения массы оксида $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ от времени; (б) зависимости концентрации протонов в образцах $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MO}_{3-\delta}$ ($M = \text{Al}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Yb}, \text{Y}$) от температуры при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.019$ атм и $p_{\text{O}_2} = 0.1$ атм [34]

Рассчитанные величины энтальпии и энтропии реакции гидратации составили -105 ± 9 кДж моль⁻¹ и -116 ± 9 Дж моль⁻¹ К⁻¹ соответственно. При этом максимальный уровень насыщения протонами исследуемого образца был установлен ~ 0.06 – рис. 1.8(б). Авторы работы [36] связали неполное насыщение оксида с неэквивалентными структурно-устойчивыми к заполнению вакансиями кислорода в $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$.

1.4.3 Электроперенос

В литературе достаточно полно описаны электрические свойства протонпроводящих оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ окислительных и восстановительных атмосферах. Так, в работах [37, 45, 81] показано, что как в сухой, так и во влажной кислородсодержащей атмосфере данные оксиды обладают смешанной ионной и дырочной проводимостями, при этом доля дырочной проводимости уменьшается с понижением температуры и парциального давления кислорода – рис. 1.9.

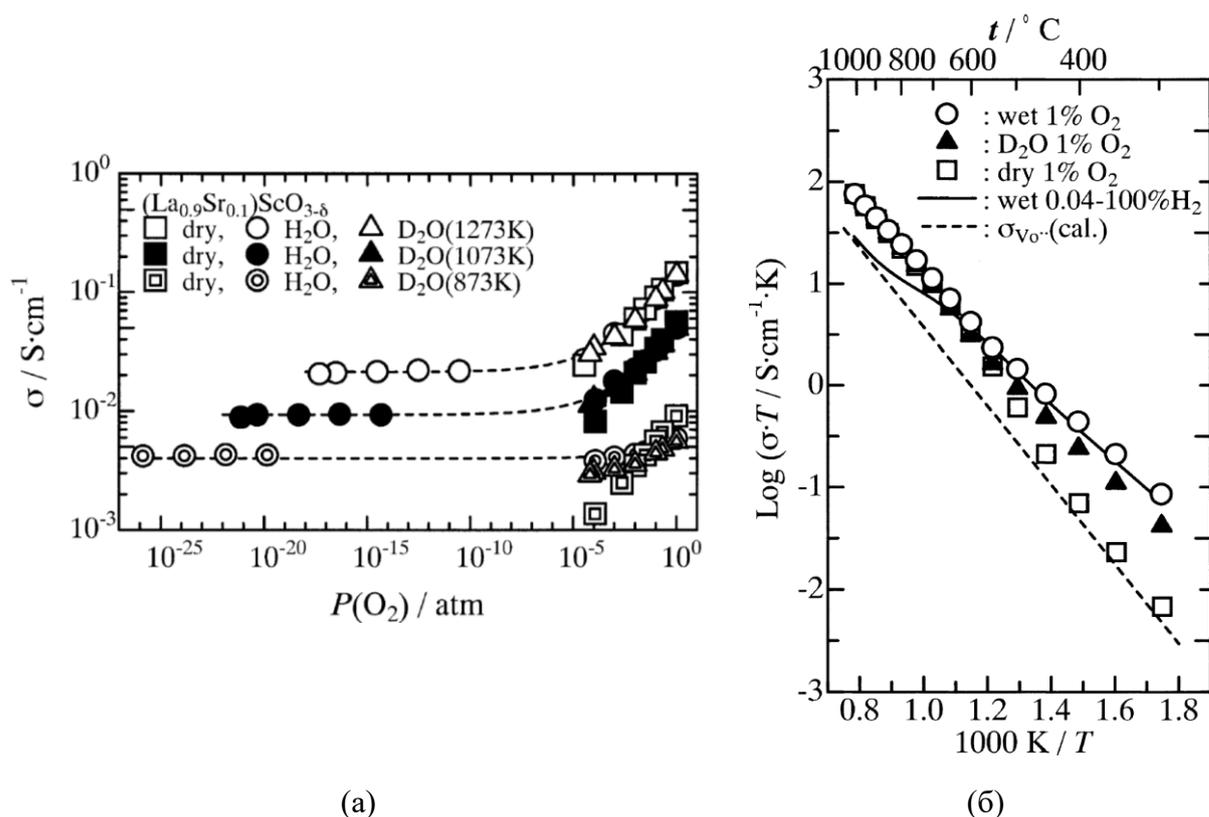


Рис. 1.9. Зависимости: (а) общей электропроводности от содержания кислорода в газовой фазе; (б) общей электропроводности от температуры для оксида $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ в атмосферах сухого 1 % O_2 , влажного 1 % O_2 ($p_{\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}} = 0.042 \text{ атм}$) и влажного 0.04–100 % H_2 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.042 \text{ атм}$) [81]

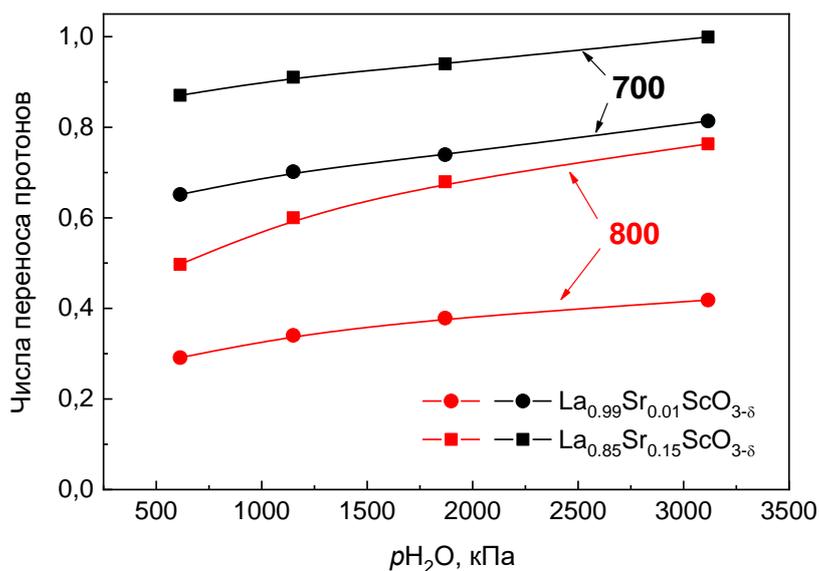


Рис. 1.10. Зависимость чисел переноса протонов от $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в восстановительной атмосфере при температуре 800 °С (красные значки) и 700 °С (черные значки) образцов $\text{La}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{ScO}_{3-\delta}$ (круглые значки) и $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{ScO}_{3-\delta}$ (квадратные значки) [38]

Во влажной восстановительной атмосфере ионная проводимость оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ является смешанной кислород-ионной и протонной, при этом анализ зависимостей чисел переноса протонов, полученных методом ЭДС в работе [38], от температуры и от парциального давления паров воды в газовой фазе показал, что доля протонного переноса растет с увеличением влажности и понижением температуры – рис. 1.10.

Исследования в области влияния температуры и составов оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0.05; 0.1$) на объемную и граничнозеренную проводимости во влажной окислительной атмосфере показали, что величина общей электропроводности определяется, главным образом, сопротивлением межзеренных границ [44] – рис. 1.11. С увеличением влажности (при температурах ниже $500\text{ }^\circ\text{C}$) существенно возрастает объемная проводимость, при этом общая и граничнозеренная проводимости слабо зависят от влажности воздуха [44].

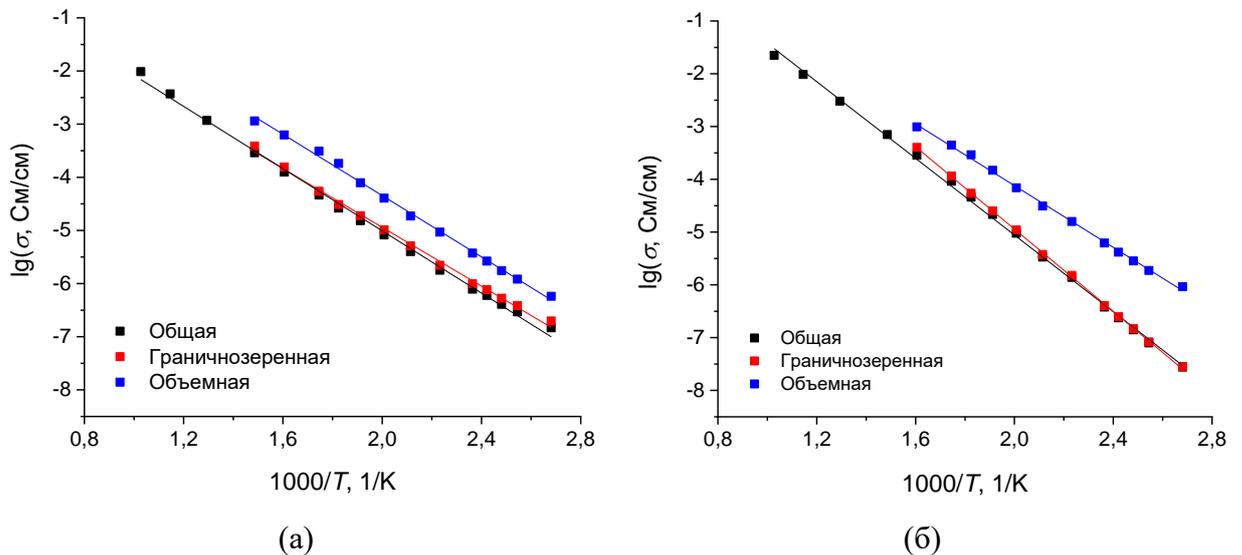
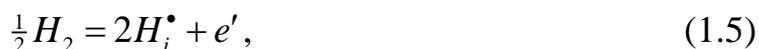


Рис. 1.11. Температурные зависимости общей, граничнозеренной и объемной проводимостей, найденных методом электрохимического импеданса на воздухе при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.35\text{ кПа}$ для протонпроводящих оксидов (а) $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$ и (б) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ [44]

Проведенных электрохимических исследований в атмосфере молекулярного водорода нами в литературе не обнаружено. Однако в работе

[37] отмечено, что процесс взаимодействия молекулярного водорода с оксидами на основе скандата лантана может быть описан в рамках двух реакций:



Реакция (1.5) может проходить с диссоциацией растворяющегося атома водорода на протон и электрон [25]. Однако оксиды $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ в атмосфере влажного водорода являются чисто ионными проводниками, следовательно, данный механизм реакции не реализуется, либо должен существовать другой механизм, компенсирующий появление электронов в оксиде. При этом, в сильно восстановительных средах также можно ожидать растворения водорода в оксидах с образованием гидрид-иона H^- в кислородном узле [25] – реакция (1.6).

1.5. Постановка цели и задач исследования

Анализ литературных данных показал, что имеются лишь единичные сведения по влиянию стронция на структуру и электропроводность оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$, при этом полностью отсутствуют данные о термодинамике процесса гидратации данных соединений как в зависимости от концентрации стронция, так и от состава газовой атмосферы. Не представлены данные и о механизмах взаимодействия компонентов газовой фазы (кислорода, воды и водорода) с оксидами $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$.

Таким образом, целью настоящей работы явилось выявление структурно-морфологических особенностей протонпроводящих стронцийзамещенных скандатов лантана и механизмов взаимодействия с ними компонентов газовой фазы (кислорода, воды и водорода).

Для достижения поставленной цели в работе были поставлены следующие задачи:

1) провести исследования элементного и фазового состава, кристаллической структуры и микроструктуры оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) методами атомно-эмиссионной спектроскопии, рентгеновской порошковой дифракции, растровой электронной микроскопии и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа;

2) установить области преимущественной локализации дейтериев в структуре оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ методом дифракции нейтронов;

3) исследовать структуру и микроструктуру поликристаллических образцов оксидов $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ методами дифракции обратнорассеянных электронов и просвечивающей электронной микроскопии;

4) исследовать локальную структуру оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) методами ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H и ^{45}Sc ;

5) исследовать термодинамику процессов взаимодействия газовой фазы, содержащей газообразные воду, кислород и водород, с оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) методом высокотемпературного термогравиметрического анализа в температурном диапазоне $300\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$, диапазонах парциальных давлений кислорода $8.1\text{--}50.7\text{ кПа}$, воды $6.1\text{--}24.3\text{ кПа}$ и водорода 4.1 кПа ;

6) разработать и сконструировать экспериментальную установку для исследования кинетики взаимодействия молекулярного водорода газовой фазы с оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) методом изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы; предложить и отработать методику проведения экспериментов;

7) исследовать процессы инкорпорирования протонов и дейтериев из атмосферы молекулярного водорода в структуру протонпроводящих оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$); определить концентрации протонов и дейтериев в температурном интервале $300\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ и интервале давлений водорода $0.2\text{--}2.0\text{ кПа}$;

8) исследовать кинетику обмена водорода газовой фазы с оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) методом изотопного обмена водорода

с уравниванием изотопного состава газовой фазы в температурном интервале 300–800 °С при давлении водорода 0.2 кПа; рассчитать значения скоростей межфазного обмена и коэффициентов диффузии изотопов водорода (протия и дейтерия); определить скоростьопределяющую стадию обмена водорода;

9) исследовать кинетику взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) методом изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы в температурном диапазоне 600–900 °С при давлении кислорода 1.01 кПа; рассчитать значения скоростей межфазного обмена и коэффициентов диффузии кислорода; определить скоростьопределяющую стадию обмена кислорода;

10) предложить модель дефектообразования в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Метод синтеза объектов исследования

Синтез объектов исследования проводили по методике, описанной в работе [37]. Порошкообразные и керамические оксидные материалы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ получали методом соосаждения гидроксидов лантана и скандия с последующим введением добавок карбоната стронция. В качестве исходных материалов использовали: нитрат лантана $\text{La}(\text{NO}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (квалиф. «ос. ч.»); нитрат скандия $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (квалиф. «ос. ч.»); стронций углекислый для оптического стекловарения SrCO_3 (квалиф. «ос. ч. 7-4»); спирт этиловый, подвергавшийся перегонке в лабораторных условиях; аммиак, 5 % спиртовой раствор (готовили растворением газообразного NH_3 в этиловом спирте).

Для соосаждения гидроксидов готовили титрованные спиртовые растворы $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$. Необходимые количества растворов отмеряли бюреткой и смешивали в рассчитанном количестве между собой. К получившейся смеси нитратов добавляли спиртовой раствор аммиака до полного осаждения. Осадок гидроксидов отфильтровывали и сушили при температуре $105\text{ }^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу. Высушенный фильтрат прокаливали на воздухе при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

К полученному соосаждением порошку $\text{La}_{1-x}\text{ScO}_{3-\delta}$ добавляли рассчитанное количество карбоната стронция. Предварительный синтез проводили при $900\text{ }^\circ\text{C}$. Смесь порошков растирали в циркониевой ступке в среде перегнанного этилового спирта. Из подготовленной шихты прессовали таблетки в стальной пресс-форме с давлением 150–200 МПа, окончательное спекание сформованных образцов проводили при температуре $1500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч на воздухе, скорость нагрева и охлаждения составляла $200\text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$.

2.2. Метод рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа

Контроль фазового состава полученных образцов проводили методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония) в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении ($\lambda = 1.5418\text{ \AA}$) с шагом

$\Delta 2\theta \approx 0.02^\circ$ при угловой скорости сканирования $4^\circ/\text{мин}$ при комнатной температуре в воздушной атмосфере. Анализ фазового состава и расчет кристаллографических параметров осуществляли с использованием программных пакетов MDI Jade 6.5, Match-DEMO и базы данных PDF-2 ICDD. Съемку образцов для полнопрофильного анализа проводили в диапазоне углов $15^\circ < 2\Theta < 85^\circ$ и $20^\circ < 2\Theta < 120^\circ$ с выдержкой 3 с в точке. Уточнение кристаллической структуры по методу Ритвельда [124, 125] выполняли при помощи программного пакета FullProf [126].

2.3. Метод нейтронной дифракции

Нейтроннографические исследования проводили с помощью фурье-дифрактометра высокого разрешения на импульсном реакторе ИБР-2 (Дубна, Российская Федерация) [127, 128]. Длина волны монохроматических нейтронов $\lambda = 1.5302 \text{ \AA}$, угловое разрешение дифрактометра составляло $\Delta d/d = 0.001$. Все измерения дифракционных спектров проводили при комнатной температуре. Порошкообразные образцы оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$, выдержанные в атмосферах O_2 , D_2O и D_2 , использовали для определения областей преимущественной локализации дейтериевых атомов.

Подготовку образца оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ в увлажненной (D_2O) атмосфере выполняли следующим образом: порошкообразный образец помещали в термоанализатор STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия), оборудованный генератором водяного пара Asteam DV2MK (Adrop, Германия), и медленно нагревали со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ в потоке чистого (чистота 99.9998 %) сухого ($p_{\text{H}_2\text{O}} \leq 10^{-2} \text{ кПа}$) аргона до температуры 950°C и выдерживали в течение 8 ч; далее атмосфера сухого аргона автоматически изменялась на атмосферу влажного аргона с парциальным давлением воды ($p_{\text{D}_2\text{O}}$) равным 24.3 кПа; затем медленно ступенчато охлаждали со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 300°C с выдержками на каждой ступени от 900 до 300°C с шагом в 100°C в течение 2 ч; далее охлаждали до комнатной температуры в потоке сухого ($p_{\text{H}_2\text{O}} \leq 10^{-2} \text{ кПа}$) аргона.

Подготовку образца оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ в атмосфере молекулярного водорода проводили по следующей программе: порошкообразный образец помещали в кварцевый реактор и нагревали при непрерывной откачке на высокий вакуум (до остаточного давления 10^{-6} кПа) до температуры $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживали в течение 45 мин; далее напускали дейтерий (степень обогащения 99.9 %) и выдерживали в течение 15 мин; затем охлаждали до температуры $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживали в течение 3 ч; далее охлаждали до температуры $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Давление дейтерия варьировалось от 0.2 до 9.8 кПа. Скорости нагрева и охлаждения – $60\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$.

Полученные результаты сравнивали с образцом, выдержанном в атмосфере кислорода (степень чистоты 99.999 %) по уже описанной ранее температурной программе. Обработку нейтронограмм выполняли методом полнопрофильного анализа по Ритвельду [124, 125] с использованием программного пакета FullProf [126].

2.4. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии

Элементный анализ порошкообразных и плотно спеченных образцов проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с помощью спектрометров с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США) и Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США). Твердые материалы предварительно переводились в раствор с помощью азотной кислоты. Ошибка определения метода АЭС не превышала 2–3 отн. % от определяемой величины.

2.5. Метод Брунауэра – Эммета – Теллера

Удельную поверхность порошкообразных материалов определяли методом Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) с помощью прибора Сорби N 4.1 (МЕТА, Россия) по разработанной методике [129]. В качестве стандартных образцов использовали порошкообразные материалы на основе

оксида алюминия с различной пористостью производства компании МЭТА (Россия).

2.6. Метод лазерного светорассеяния

Гранулометрический анализ порошкообразных материалов проводили методом лазерного светорассеяния с использованием лазерного дифракционного анализатора Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Великобритания), позволяющего измерять размер частиц в диапазоне от 10 нм до 1 мм. Комплектация прибора позволяла выполнять измерения размеров частиц суспензий с использованием ультразвукового диспергирования.

2.7. Метод растровой электронной микроскопии

Исследование микроструктуры порошкообразных и плотных керамических материалов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью микроскопа Mira 3 LMU (Tescan, Чехия), оснащенного детекторами вторичных электронов (SE) для изучения топографии, и обратнорассеянных электронов (BSE) для визуализации фаз по среднему атомному номеру, системой микроанализа на базе энергодисперсионного детектора (EDX) INCA Energy 350/X-max 80 (Oxford Instruments, Великобритания) для исследования элементного состава образцов, а также системой регистрации картин дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD) на базе детектора INCA Synergy Premium с детектором Nordlys II F+ (Oxford Instruments, Великобритания) для определения фазового состава (типа кристаллической решетки, преимущественной кристаллографической ориентации зерен в керамических образцах [130–135]). Для выполнения исследований использовали ускоряющие напряжения в диапазоне от 10 до 20 кВ.

Изготовление шлифов керамических образцов проводили на шлифовально-полировальном комплексе MetPrep 4 / PH-4 System (Allied,

США) с использованием алмазных суспензий. Предварительно образец под вакуумом заливали в эпоксидную смолу для сохранения структуры.

Напыление тонких проводящих металлических и углеродных покрытий выполняли с использованием системы Q150T ES (Quorum Technologies, Великобритания). Толщина проводящего слоя не превышала 10 нм для каждого из исследуемых образцов.

2.8. Метод просвечивающей электронной микроскопии

Фазовый состав, структуру зерен, дефекты кристаллического строения, химическую неоднородность в объеме и по границам зерен в керамических образцах оксидов исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), электронной микроскопии высокого разрешения (ЭМВР), просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) с z -контрастом с использованием широкоуглового детектора темного поля, электронной дифракции и энергодисперсионного анализа с помощью микроскопа OSIRIS (FEI, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Пробоподготовку образцов для исследований методами ПЭМ проводили с помощью фокусированного ионного пучка в микроскопе Scios Dual Beam (FEI, США). Ламели вырезали в плоскости, расположенной перпендикулярно поверхности образца. Элементный анализ выполняли с помощью специальной системы SuperX EDS (FEI, США). Для обработки и анализа изображений и электронограмм, полученных в электронном микроскопе, использовали программы Digital Micrograph, Esprit, TIA, JEMS.

2.9. Метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии

Элементный анализ поверхности керамических материалов проводили методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометрическом комплексе Multiprob Compact с энергоанализатором EA-125 (Scienta Omicron, Германия). Источником рентгеновских лучей служила рентгеновская трубка с алюминиевым анодом мощностью 165 Вт.

Энергетическую шкалу калибровали по следующим линиям: Au $4f_{7/2}$ (84.00 эВ), Ag $3d_{5/2}$ (368.29 эВ) и Cu $2p_{3/2}$ (932.67 эВ). Точность определения позиций пиков составляла 0.1 эВ, глубина анализа – 10 нм.

Для количественного элементного анализа поверхности использовали интенсивности I_i характеристических РФЭС пиков: La $3d$, La $4d$, Sr $3d$ и Sc $2p$, определенных с помощью программного пакета XPSPeak 4.1. Концентрации элементов рассчитывали по уравнению:

$$X_i = \frac{I_i \cdot \sigma_i \cdot \phi(E_b)}{\sum I_i \cdot \sigma_i \cdot \phi(E_b)} \quad (2.1)$$

где X_i – доля i -го элемента в исследуемом поверхностном слое, σ_i – сечение фотоионизации i -го элемента, $\phi(E_b)$ – аппаратный фактор, определяемый при калибровке спектрометра с использованием стандартных образцов.

2.10. Метод ядерного магнитного резонанса

Исследования локальной структуры оксидов выполняли методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Важной особенностью данного метода является его восприимчивость к изменениям в структуре ближайшего окружения исследуемых ядер и наличие неэквивалентных позиций атомов. Такой параметр ЯМР, как время спин-решеточной релаксации T_1 , чувствительный к флуктуациям локальных магнитных полей использовали для получения информации о динамических процессах, протекающих вблизи ядра зонда.

2.10.1. Протонный магнитный резонанс

Исследования локальной структуры оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) проводили методом протонного магнитного резонанса (^1H ЯМР). Спектры записывали в режиме вращения под магическим углом (MAS – *от англ.* Magic Angle Spinning) с использованием стандартного зонда Agilent 4.0 mm MAS Probehead (спектрометр VNMR 400WB, Agilent Technologies,

США, 9.4 Тл) в температурном диапазоне 23–110 °С при скорости вращения 10 кГц. Температуру образца устанавливали изменением температуры газоносителя. Спектры получали Фурье-преобразованием затухания свободной индукции и/или сигналов спинового эха с возбуждающим импульсом 2 мкс. Для исследований использовали образцы оксидов после термогравиметрических измерений в атмосфере, содержащей водяной пар, а также после выдержек в атмосфере молекулярного водорода.

2.10.2. Ядерный магнитный резонанс на ядре ^{45}Sc

В качестве ядра-зонда при выполнении исследований использовали ядро ^{45}Sc со спином $I = 7/2$ и электрическим квадрупольным моментом $e^{45}Q = -0.22 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Измерения проводили на спектрометре Avance III 500 (Bruker, Германия) во внешнем магнитном поле $H_0 = 11.7 \text{ Т}$. ^{45}Sc ЯМР-спектры получали при температуре 300 К с использованием стандартной методики спинового эха $\tau_{\pi/2}-t_{\text{del}}-\tau_{\pi}-t_{\text{del}}-\text{эхо}$. Длительность первого импульсов выбирали $\tau_{\pi/2} = 2.2 \text{ мкс}$. Поскольку ширина спектра превышала полосу частот, возбуждаемую радиочастотным импульсом, спектр регистрировали путем суммирования массива Фурье-сигналов, накопленных на равноотстоящих частотах ($\Delta\nu = 100 \text{ кГц}$). Время спин-решеточной релаксации T_1 измеряли методом инвертирования и последующего восстановления ядерной намагниченности, которое удовлетворительно описывалось двухэкспоненциальной зависимостью. При измерении T_1 использовали импульсную последовательность $\tau_{\pi}-t_{\text{inv}}-\tau_{\pi/2}-t_{\text{del}}-\tau_{\pi}-t_{\text{del}}-\text{эхо}$ при постоянной задержке $t_{\text{del}} = 30 \text{ мкс}$ в интервале $t_{\text{inv}} = (0.01-6) \text{ с}$ при возбуждении сигнала на частоте $\nu_{\text{res}} = 121.51 \text{ МГц}$.

Для получения статических спектров особое внимание уделяли пробоподготовке образцов, а именно: для того чтобы избежать адсорбции воды на поверхности порошкообразных оксидных материалов при контакте их с окружающей средой, образцы высушивали при температуре 950 °С в течение 1 ч при непрерывной откачке на высокий вакуум до остаточного

давления $\sim 10^{-9}$ атм в кварцевой ампуле (№ 3, рис. 2.1а); далее ампулу запаивали с сохранением в ней вакуума (рис. 2.1б).

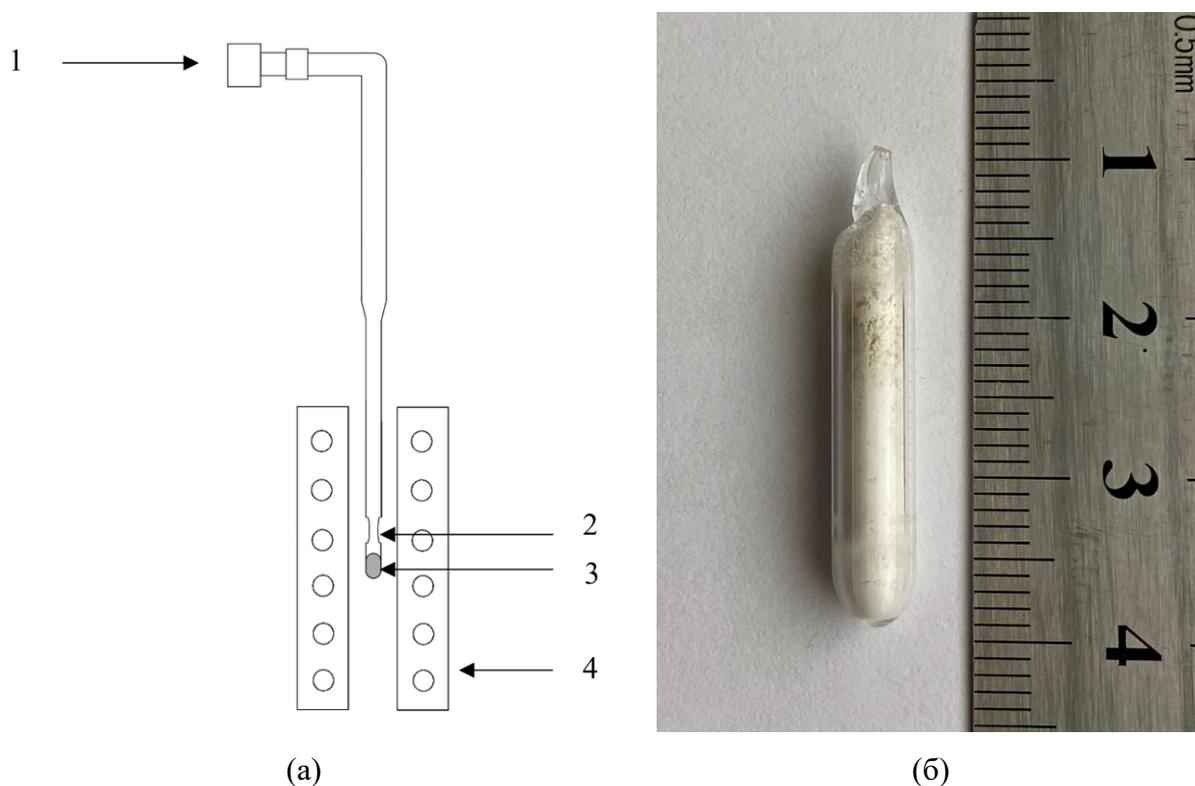


Рис. 2.1. (а) Схема реактора с ампулой под образцы для ЯМР:

1 – место подключения к вакуумному крану, который соединяли с вакуумным насосом MiniTask 2 (Agilent Technologies, США); 2 – место, в котором кварцевую ампулу впоследствии запаивали; 3 – кварцевая ампула с образцом (б); 4 – печь

Образцы после термогравиметрических измерений в атмосфере, содержащей водяной пар, помещали в кварцевую ампулу и высушивали при температуре $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ для удаления воды, адсорбированной на поверхности порошкообразных оксидных материалов, в течение 2 ч при непрерывной откачке на высокий вакуум до остаточного давления $\sim 10^{-9}$ кПа.

Пробоподготовку образца $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$, выдержанного в атмосфере молекулярного водорода, производили по тому же принципу.

2.11. Метод высокотемпературного термогравиметрического анализа

2.11.1. Описание экспериментальной установки и методики

термогравиметрического анализа

Метод высокотемпературного термогравиметрического анализа (ТГА) использовали для определения количества поглощенной воды из газовой фазы порошкообразными оксидами. Исследования проводили с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия), оснащенного генератором водяного пара Asteam DV2MK (Adrop, Германия), во влажных и сухих атмосферах кислорода (или водорода) и аргона в интервале температур 30–950 °С со скоростями нагрева и охлаждения 2 °/мин. Термогравиметрические исследования образцов протонпроводящих оксидов выполняли по методике, состоящей из двух этапов.

Первый этап. До проведения всех термогравиметрических исследований порошки оксидов термотренировали следующим образом: образец помещали в печь и нагревали от комнатной температуры до 950 °С с постоянной скоростью нагрева 1 °С/мин и выдерживали при данной температуре в течение 1 ч, после выдержки образец охлаждали с той же скоростью. Данная процедура сопровождалась постоянной откачкой на высокий вакуум, до остаточного давления $\sim 10^{-9}$ атм. Данная процедура была необходима для достижения одинакового исходного состояния всех образцов.

Второй этап. Необходимую навеску образца (порядка ~ 1 г) после термотренировки помещали в термоанализатор и медленно нагревали со скоростью 2 °С/мин в потоке сухого ($p_{\text{H}_2\text{O}} \leq 10^{-2}$ кПа) аргона (степень чистоты 99.9998 %) до температуры 950 °С с выдержкой в течение 8 ч для установления постоянства массы. После этого атмосфера сухого аргона автоматически сменялась на атмосферу влажного аргона, содержащего кислород или водород, с соответствующими парциальными давлениями паров воды, аргона и кислорода (или водорода). Далее происходило медленное ступенчатое охлаждение исследуемого образца со скоростью 2 °С/мин до 300 °С с выдержками на каждой ступени в диапазоне температур

900–300 °С с шагом в 100 °С в течение 2 ч. В ходе экспериментов по насыщению водой исследуемого оксида фиксировали значение массы образца относительно установившегося значения при температуре 950 °С. Для проведения количественного анализа перед каждым экспериментом по указанным программам проводили съемку базовых линий с тиглем без образца. Концентрацию протонных дефектов Δn_{OH} в оксиде рассчитывали по следующей формуле:

$$\Delta n_{\text{OH}} = \frac{2 \cdot \Delta m \cdot M_{\text{оксид}}}{m_{\text{оксид}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (2.2)$$

где Δm – изменение массы образца, $M_{\text{оксид}}$ – молярная масса образца, $m_{\text{оксид}}$ – масса образца при температуре 950 °С и $p_{\text{H}_2\text{O}} \leq 10^{-2}$ кПа, $M_{\text{H}_2\text{O}}$ – молярная масса воды.

2.11. 2. Описание методики релаксации массы

Исследования диффузии водорода в оксидах в атмосферах $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}-\text{H}_2$ проводили методом релаксации массы в температурном диапазоне 500–800 °С, парциальных давлений воды 8.1–24.3 кПа (и водорода 4.1 кПа). Керамический образец диаметром 10 мм, высотой 0.344 мм помещали в термоанализатор и медленно нагревали со скоростью 2 °С/мин в потоке аргона (степень чистоты 99.9998 %) до температуры 950 °С с выдержкой в течение 8 ч для установления постоянства массы. После этого происходило медленное охлаждение со скоростью 2 °С/мин до температуры эксперимента (из диапазона 500–800 °С). Далее следовала выдержка в течение 2 ч для установления постоянства массы. Затем атмосфера аргона автоматически сменялась на атмосферу влажного аргона ($\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$) с парциальным давлением паров воды 8.1 кПа. Далее следовала очередная выдержка до установления постоянства массы. Затем происходил следующий скачок давления паров воды. Парциальные давления скачков паров воды составляли 8.1, 14.2 и 24.3 кПа. Для проведения количественного анализа проводили съемку базовых линий с тиглем без образца.

Аналогичным образом проходила серия экспериментов, в которых, после достижения температуры эксперимента и постоянства массы, атмосфера чистого аргона сменялась на атмосферу аргона, паров воды и водорода ($\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}-\text{H}_2$).

2.11.3. Математическая модель для расчета химических коэффициентов обмена и диффузии водорода

Химические коэффициенты обмена и диффузии водорода в исследуемых оксидах определяли при ступенчатом изменении влажности атмосферы при изотермических выдержках. Образец выдерживали до равновесия в атмосфере с фиксированным значением $p\text{H}_2\text{O}$, в момент времени t_0 давление паров воды скачком изменяли до нового значения. В процессе эксперимента регистрировали изменения массы во времени от значения m_0 , соответствующего начальному времени, до нового равновесного значения m_∞ .

Для расчета значений химических коэффициентов обмена k_{chem} и диффузии D_{chem} водорода использовали модель бесконечной пластины. Решение второго уравнения Фика с учетом граничных условий метода релаксации массы для данной геометрии образца получено в работах [136, 137]. Обработку кривых релаксации нормированной массы $(m - m_0)/(m_\infty - m_0)$ проводили с помощью подгонки теоретической зависимости под экспериментальные значения относительного изменения массы:

$$\frac{m - m_0}{m_\infty - m_0} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2L^2}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + L^2 + L)} \cdot \exp\left(-\frac{\beta_n^2 D_{chem} t}{l^2}\right), \quad (2.3)$$

где $L = \frac{l k_{chem}}{2D_{chem}}$, l – толщина образца, а коэффициент β_n является n -ым корнем

уравнения:

$$\beta_n \cdot \text{tg}(\beta_n) = L. \quad (2.4)$$

Процедуру минимизации проводили с использованием функции суммы квадратов отклонений Φ :

$$\Phi = \sum_{i=1}^P (m_i^{exp} - m_i^{calc})^2, \quad (2.5)$$

где индексы *exp* и *calc* относятся к рассчитанным и экспериментально полученным значениям массы соответственно; *i* — номер точки; *P* — общее число точек. Расчеты проводили с использованием программного обеспечения [138].

2.12. Метод изотопного обмена кислорода и водорода с изотопным уравниванием состава газовой фазы

2.12.1. Общее описание метода изотопного обмена

В основе метода изотопного обмена лежит следующая идея: газовая атмосфера, находящаяся над образцом и содержащая природный изотопный состав, обогащается каким-либо компонентом иного изотопного состава; за счет градиента химического потенциала происходит перераспределение изотопа в системе «газ – твердое тело». В случае изотопного обмена кислорода чаще всего используют свободный кислород ^{16}O , обогащенный изотопом ^{18}O , для изотопного обмена водорода используют свободный водород ^1H , обогащенный дейтерием ^2H (*D*).

Все эксперименты проводили в оригинальных установках [139]. Перед началом измерений поверхность всех керамических образцов оксидов тщательно полировали с использованием алмазных суспензий (ASM 7/5 NVM, размер зерна 5–7 мкм, и ASM 1/0 NOM, размер зерна 1 мкм).

2.12.2. Описание экспериментальной установки для работы с изотопами кислорода

Изучение кинетики обмена кислорода газовой фазы с оксидами проводили методом изотопного обмена кислорода (ИО $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$) в вакуумной циркуляционной установке, схема которой приведена на рис. 2.2.

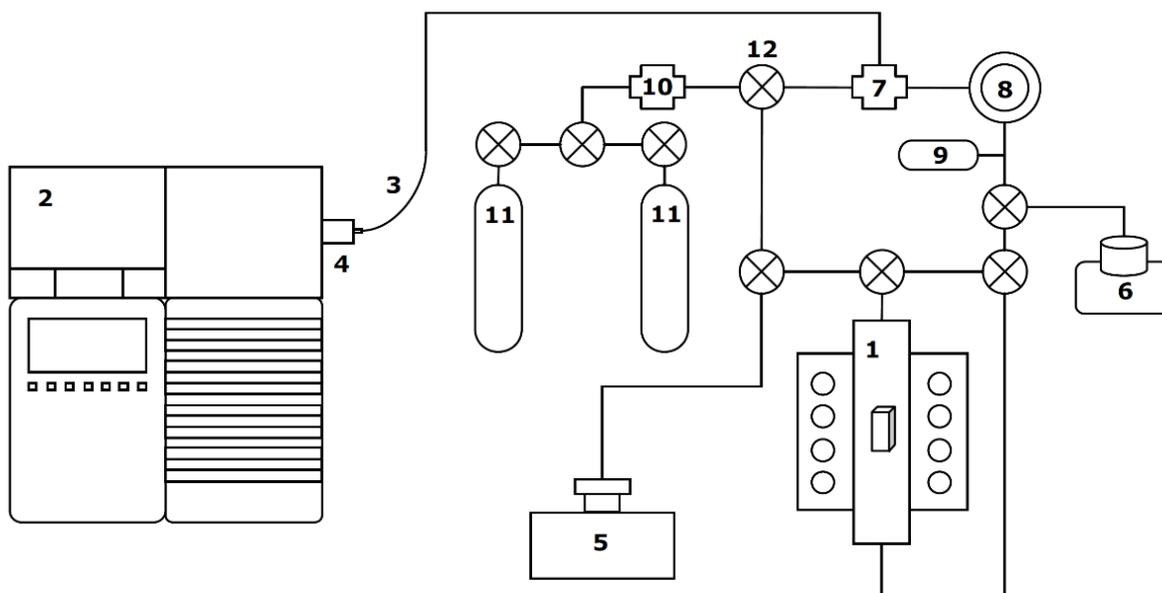


Рис. 2.2. Схема вакуумной циркуляционной установки для работы с изотопами кислорода [111]: 1 – кварцевый реактор с образцом; 2 – масс-спектрометр 5973N (Agilent Technologies, США); 3 – кварцевый капилляр; 4 – интерфейс; 5 – вакуумный пост MiniTask 2 (Agilent Technologies, США); 6 – магниторазрядный насос НМД 0.16 (Россия); 7 – вентиль игольчатого типа; 8 – циркуляционный насос (Россия); 9 – датчик давления FRG-720 (Agilent Technologies, США); 10 – автоматическая система напуска СНА-2 (Россия); 11 – газовые баллоны

Установка состоит из двух основных частей: из газового контура, включающего реактор с образцом (1), и из аналитической части. Объем газового контура составляет ~500 мл. По контуру циркулирует кислород, в котором в процессе эксперимента изменяется изотопный состав по трем компонентам: $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{18}\text{O}_2$. Газовый контур соединен с квадрупольным масс-спектрометром с ионизацией электронным ударом Agilent 5973N (2) через кварцевый капилляр (3) длиной 10 см через фланец (4). Вакуумная схема установки, включающая масс-спектрометр и газовый контур, снабжена трехступенчатой системой откачки. Откачка на форвакуум осуществляется с помощью вакуумного поста Agilent MiniTask 2 (5), состоящего из мембранного и турбомолекулярного насосов с датчиком на вакуум магнетронного типа. Вакуумный пост позволяет добиться остаточного давления $\sim 10^{-6}$ кПа. Третья ступень откачки осуществляется высоковакуумным магниторазрядным насосом типа НМД 0.16-1 (6),

с помощью которого достигается остаточное давление порядка 10^{-9} кПа. Для откачки вакуумной системы масс-спектрометра используется насос В2М1.5 (Edwards, Великобритания). Давление на фор линии масс-спектрометра в рабочем состоянии установки достигает $\sim 10^{-4}$ кПа. Для получения высокого вакуума в системе масс-спектрометра используется паромасляный диффузионный насос, достигаемое остаточное давление которого составляет порядка 10^{-7} кПа. Напуск газа из контура на входе в капилляр регулируется с помощью дозирующего вентиля игольчатого типа (7). Для ускорения перемешивания газа в контуре используется циркуляционный насос (8). Давление в вакуумной установке контролируется с помощью комбинированного датчика Баярда – Альперта – Пирани Agilent FRG-720 (9), позволяющего измерять давление в диапазоне от 10^{-11} кПа до 100 кПа. Напуск газов в контур осуществляется с помощью системы напуска СНА-2 (10) из баллонов (11). Для монтажа установки использовали вакуумные краны типа ДУ-2 (Россия) и ДУ-6 (Россия) с медными уплотнителями (12). Работа печи реактора (1) обеспечивается с помощью терморегулятора ТП703 (ВАРТА, Россия). Тип используемой термопары – ТХА.

2.12.3. Методика изотопного обмена кислорода

Эксперименты методом изотопного обмена кислорода с изотопным уравниванием состава газовой фазы проводили на плотных керамических образцах оксидов. Методика измерений включала в себя три основных этапа.

Первый этап: подготовка образца. Исследуемый образец помещали в кварцевый реактор и проводили откачку газового контура и реактора на высокий вакуум. После этого в контур с реактором напускали кислород природного изотопного состава (чистота 99.999 %). Далее реактор с образцом нагревали до температуры 950 °С и проводили обжиг образца в течение 10–15 ч.

Второй этап: приведение образца в равновесие с газовой фазой при условиях эксперимента. Для этого образец доводили до температуры эксперимента и создавали необходимое давление кислорода. Критерием достижения состояния равновесия образца с газовой фазой являлось постоянство общего давления в системе «газовый контур – реактор с образцом».

Третий этап: изотопный обмен. После установления равновесия сообщение между реактором и газовым контуром перекрывали, при этом температура и давление кислорода в реакторе оставались неизменными. Из газового контура откачивали кислород природного изотопного состава и осуществляли напуск кислорода, обогащенного изотопом кислорода ^{18}O (степень обогащения 91–93 ат. %.), до давления, при котором образец был приведен в состояние равновесия с газовой фазой. После напуска изотопно-обогащенного кислорода открывали сообщение между реактором и газовым контуром. Этот момент считался началом эксперимента по изотопному обмену кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы.

2.12.4. Описание экспериментальной установки для работы с изотопами водорода

Принципиальная схема установки для работы с изотопами водорода похожа на схему установки для работы с изотопами кислорода – рис. 2.3.

Установка для работы с изотопами водорода выполнена на базе масс-спектрометра MKS Instruments Microvision 2 с квадрупольным масс-фильтром и чашей Фарадея (3). Реакторы для образцов (1, 2) выполнены из кварца. Установка снабжена четырехступенчатой системой вакуумной откачки, сочетающей спиральный насос (6), вакуумный пост с мембранным и турбомолекулярным насосом (4) и геттерно-ионный насос (5). Для измерения давления используются датчики Баярда – Альперта – Пирани (9, 10, 11, 12) на газовый контур и реактор, позволяющие измерять давление в диапазоне от 10^{-11} кПа до 100 кПа; датчик магнетронного типа IMG-100

(Agilent Technologies, США), встроенный в вакуумный пост; датчик емкостного типа, размещенный в системе напуска, рассчитанный на диапазон до 300 кПа с автоматической системой напуска СНА-2 (13) и газовыми баллонами (14).

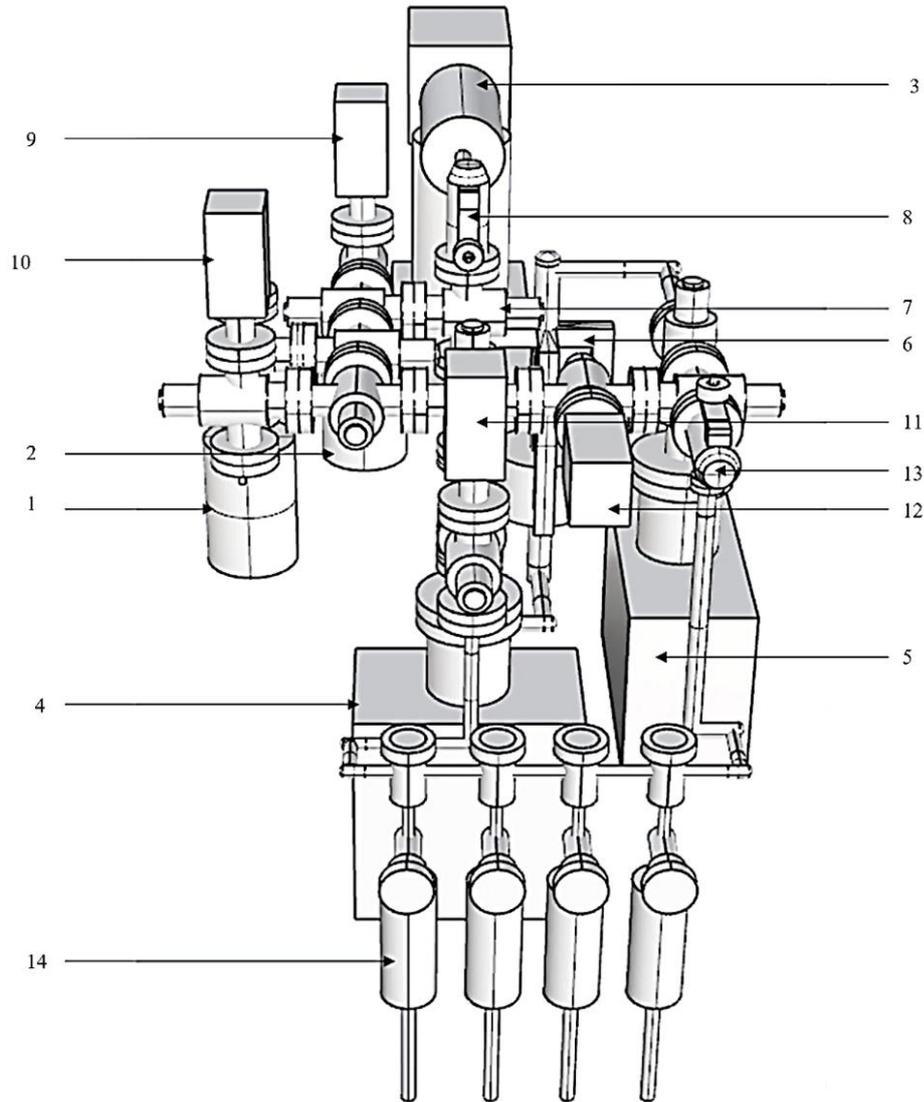


Рис. 2.3. Схема вакуумной установки для работы с изотопами водорода:

1, 2 – реакторы с печами, 3 – квадрупольный масс-спектрометр с ионизацией электронным ударом Microvision 2 (MKS Instruments, США); 4 – система вакуумной откачки Mini-TASK AG81 (Agilent Technologies, США); 5 – геттерно-ионный насос Ion Pump Vaclon Plus 40 (Agilent Technologies, США), 6 – спиральный насос (Agilent Technologies, США); 7 – газовый контур, состоящий из вакуумных кранов (Agilent Technologies, США), 8 – вентиль напуска; 9, 10, 11, 12 – датчики давления FRG-720 (Agilent Technologies, США); 13 – автоматическая система напуска СНА-2 (Россия); 14 – газовые баллоны с изотопами (Swagelok, США)

Газовый контур (7) собран на основе вакуумных кранов Agilent, а система напуска – на базе вакуумных кранов Swagelok. Объем газового контура составляет ~500 мл. Вентиль напуска для напуска исследуемого газа в ионизационную камеру масс-спектрометра (8) позволяет получать моментальный отклик и изучать кинетику быстрых процессов с малыми временами полупревращения (вплоть до 5 с). Работа печи реакторов (1, 2) обеспечивается с помощью терморегулятора 19Е6 (Термодат, Россия). Тип используемой термопары – ТХА.

2.12.5. Методика изотопного обмена водорода

Эксперименты методом изотопного обмена водорода (ИО Н/D) с изотопным уравниванием состава газовой фазы проводили на плотных керамических и порошкообразных образцах оксидов. Методика измерений включала в себя четыре основных этапа [140].

Первый этап: термотренировка образца. Перед экспериментом образец оксида нагревали при постоянной откачке на высокий вакуум со скоростью 1 °/мин до температуры 950 °С и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. В результате этого происходила десорбция остаточной воды и/или водорода.

Второй этап: растворение водорода природного изотопного состава. После термотренировки перед экспериментом по изотопному обмену водорода необходимо провести процесс растворения водорода в протонпроводящем оксиде. Для этого в газовый контур с открытым реактором и образцом, нагретым до температур эксперимента, напускали водород природного изотопного состава (степень чистоты 99.9996 %) до необходимого давления. Критерием равновесия выступало постоянство давления водорода в замкнутой системе.

Третий этап: прямой эксперимент по изотопному обмену на дейтерий. После достижения равновесия в системе «газовая фаза – протонпроводящий оксид» реактор перекрывали и в оставшуюся часть контура напускали

водород, обогащенный дейтерием (степень обогащения 99.9 %). Момент открытия реактора считался началом эксперимента по изотопному обмену.

Четвертый этап: обратный эксперимент по изотопному обмену на протий. После достижения изотопного равновесия образца оксида с газовой фазой необходимо провести обратный эксперимент, чтобы, во-первых, не происходило утяжеления образца дейтерием; во-вторых, чтобы была возможность исследовать термодинамический и кинетический изотопные эффекты растворимости водорода в оксиде. Для этого реактор с образцом после проведения прямого эксперимента перекрывали, а в газовый контур напускали водород природного изотопного состава до давления, установившегося в результате прихода образца в состояние равновесия по изотопному составу в результате прямого эксперимента. После этого открывали реактор. Момент открытия считался началом обратного эксперимента по изотопному обмену водорода.

2.12.6. Математические модели для обработки экспериментальных данных

Модель для обработки данных метода изотопного обмена кислорода

Для расчета скорости межфазного обмена и коэффициента диффузии кислорода использовали модель Клира и Кучеры [141]. Кинетика изотопного обмена между кислородом газовой фазы и поверхностью оксида подчиняется следующему уравнению:

$$\frac{N}{S} \dot{\alpha} = r_H (\alpha_S - \alpha), \quad (2.6)$$

где r_H – скорость межфазного обмена кислорода, S – площадь поверхности образца, N – количество атомов кислорода в газовой фазе, α – доля ^{18}O -изотопа кислорода в газовой фазе, α_S – доля ^{18}O -изотопа кислорода на поверхности оксида. Диффузия изотопа кислорода в твердом теле в условиях адсорбционно-десорбционного равновесия с газовой фазой подчиняется

второму уравнению Фика (2.7) с соответствующими начальными (2.8) и граничными (2.9) – (2.10) условиями:

$$\dot{\alpha} = D_o \nabla^2 \alpha, \quad (2.7)$$

$$\tau = 0, \alpha = \alpha^0, \alpha_s = \alpha_s^0 \quad (2.8)$$

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \Big|_{r=0} = 0 \quad (2.9)$$

$$\frac{N}{S} \cdot \frac{\partial \alpha_s}{\partial \tau} = r_H S (\alpha - \alpha_s) - \frac{N_v D_H}{L} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \Big|_{r=L} \quad (2.10)$$

где D_o – коэффициент диффузии кислорода, L – толщина образца, r – положение от середины образца, N – число атомов кислорода в объеме образца.

Для описания механизма взаимодействия кислорода газовой фазы с исследуемыми оксидами использовали двухступенчатую модель [142, 143], включающую две последовательные стадии диссоциативной адсорбции (2.11) и инкорпорирования (2.12) кислорода:



Расчет скоростей r_a проводили по зависимостям, полученных решением уравнения (2.13), которые выражаются через y – отклонение от равновесной концентрации молекул ${}^{16}O^{18}O$, согласно уравнениям (2.14) – (2.16):

$$\frac{N}{S} \dot{y} = -r_a y + 2 \frac{r_H^2}{r_a} (\alpha_s - \alpha), \quad (2.13)$$

$$C_{32}(t) = (1 - \alpha)^2 + \frac{y}{2}, \quad (2.14)$$

$$C_{34}(t) = 2\alpha(1 - \alpha) - y, \quad (2.15)$$

$$C_{36}(t) = \alpha^2 + \frac{y}{2}, \quad (2.16)$$

где C_{32} , C_{34} и C_{36} – доли молекулярных форм кислорода $^{16}O_2$, $^{16}O^{18}O$ и $^{18}O_2$ в газовой фазе соответственно.

Процедуру минимизации $C_{32} = f(t)$, $C_{34} = f(t)$, $C_{36} = f(t)$ проводили с использованием функции суммы квадратов отклонений:

$$\sigma = \sum_{i=1}^N (C_{32}^{\text{exp}} - C_{32}^{\text{theor}})^2 + \sum_{i=1}^N (C_{34}^{\text{exp}} - C_{34}^{\text{theor}})^2 + \sum_{i=1}^N (C_{36}^{\text{exp}} - C_{36}^{\text{theor}})^2, \quad (2.17)$$

где индексы *exp* и *theor* относятся к экспериментальным и рассчитанным значениям долей молекулярных форм кислорода C_{32} , C_{34} и C_{36} в газовой фазе, i – номер точки, N – общее число экспериментальных точек.

Скорость инкорпорирования кислорода находили по формуле:

$$r_i = \frac{r_a r_H}{r_a - r_H}. \quad (2.18)$$

Коэффициент обмена кислорода с поверхностью оксида рассчитывали из значений скорости межфазного обмена кислорода:

$$k_O = r_H \frac{M_r}{(3 - \frac{\alpha}{2}) N_a \rho}, \quad (2.19)$$

где M_r – молекулярная масса оксида, N_a – число Авогадро, ρ – кристаллографическая плотность образца оксида.

Расчеты проводили с использованием программного обеспечения [144].

Модель для обработки данных метода изотопного обмена водорода

Реакция изотопного обмена водорода в газовой фазе записывается следующим образом:

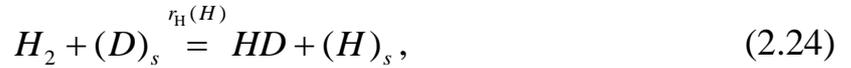
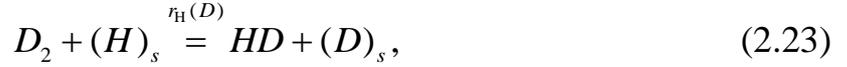


Доли протия π и дейтерия δ в газовой фазе связаны с долями молекулярных форм водорода C_2 , C_3 и C_4 (H_2 , HD и D_2 соответственно) согласно следующим уравнениям:

$$\pi = \frac{1}{2} C_3 + C_2, \quad (2.21)$$

$$\delta = \frac{1}{2} C_3 + C_4. \quad (2.22)$$

Скорости гетерообмена дейтерия $r_H(D)$ и протия $r_H(H)$ характеризуют скорости протекания реакций (2.23) и (2.24) в случае прямого и обратного эксперимента по изотопному обмену:



где $(H)_s$ и $(D)_s$ согласуются с формами протия и дейтерия на поверхности оксида соответственно. Изменения доли протия и дейтерия в газовой фазе записываются с помощью закона действующих масс следующим образом:

$$-\dot{\partial} = r_H(D)\partial(1-\partial_s) - r_H(H)(1-\partial)\partial_s, \quad (2.25)$$

$$-\dot{\pi} = r_H(H)\pi(1-\pi_s) - r_H(D)(1-\pi)\pi_s, \quad (2.26)$$

где π_s и ∂_s соответствуют долям протия и дейтерия на поверхности твердого тела соответственно. Параметры j_H и j_D , характеризующие отношения между скоростями гетерообмена в случае прямого и обратного экспериментов, записываются в следующем виде:

$$j_H = \frac{r_H(H)}{r_H(D)}; j_D = \frac{r_H(D)}{r_H(H)}; j_H j_D = 1. \quad (2.27)$$

Полное описание кинетики перераспределения изотопов в газовой фазе с оксидами может быть выполнено с учетом кинетических уравнений (2.28) и (2.29), записанных для значения Y , которое показывает величину отклонения между HD -долей в газовой фазе (C_3) от равновесной HD -доли (C_3^∞): $Y = C_3^\infty - C_3$:

$$\dot{Y} = -r(D)Y + 2r_2(D)(\partial_s - \partial)^2, \quad (2.28)$$

$$\dot{Y} = -r(H)Y + 2r_2(H)(\pi_s - \pi)^2, \quad (2.29)$$

где $r(D)$ и $r(H)$ – общие скорости обмена водорода; $r_2(D)$ и $r_2(H)$ – скорости обмена водорода по r_2 -типу для прямого и обратного экспериментов соответственно.

Для расчета коэффициента диффузии водорода использовали модель, которую применяли для обработки данных метода изотопного обмена

кислорода, см. уравнения (2.6) – (2.10). Расчет скоростей межфазного обмена и коэффициентов диффузии водорода проводился для прямого и обратного экспериментов независимо друг от друга.

2.13. Метод импедансной спектроскопии

Исследование электропроводности образцов оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0.04; 0.09$) в атмосфере молекулярного водорода (протия и дейтерия) проводили методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) на симметричных ячейках, имеющих форму таблетки толщиной 0.9–1.0 мм и диаметром 10 мм. Электроды из мелкодисперсной платиновой пасты (20–30 мг/см²) наносили методом окрашивания, затем припекали при температуре 1000 °С в течение 1 ч. Температурный диапазон измерений составил 300–800 °С при давлении водорода 0.2 кПа. Спектры импеданса регистрировали с помощью потенциостата-гальваностата VesaSTAT 4 (Princeton Applied Research, США) в интервале частот от 10 Гц до 900 кГц при амплитуде напряжения 100 мВ. Чистота используемых газов составляла 99.9996 %, степень обогащения водорода дейтерием – 99.9 %.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Особенности дефектообразования в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$

3.1.1. Уточнение элементного состава и кристаллической структуры

Синтезированные порошкообразные оксидные материалы были бледно-розового цвета. Согласно данным элементного анализа (таблица 3.1), проведенного методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС), элементный состав образцов оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) соответствует номинальному указанному в их формулах. В пределах чувствительности метода посторонних примесей обнаружено не было.

Таблица 3.1

Результаты атомно-эмиссионной спектроскопии, отн. ат. %

Элемент / Оксид	LaScO_3	$\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$
La	49.3 ± 0.5	48.1 ± 0.4	45.8 ± 0.4
Sr	–	2.1 ± 0.2	4.4 ± 0.2
Sc	50.7 ± 0.5	51.8 ± 0.4	50.8 ± 0.4

На рис. 3.1(а) представлены дифрактограммы образцов оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$); пики, соответствующие примесным фазам, отсутствуют. Полученные профили обрабатывали по методу Ритвельда [124–126] в рамках модели структуры перовскита с ромбическими искажениями с пространственной группой № 62 $Pnma$, рис. 3.1(б–г). Рассчитанные параметры кристаллической структуры для оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) представлены в таблице 3.2.

Установлено, что с увеличением содержания стронция ромбические искажения решетки уменьшились (см. вставку на рис. 3.1а), в то время как значения параметров и объема элементарной ячейки слабо зависели от количества акцепторной примеси в исследуемом нами интервале добавок стронция (таблица 3.2). Полученные значения параметров элементарной ячейки оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$), хорошо согласуются с данными, представленными в работах [41, 44].

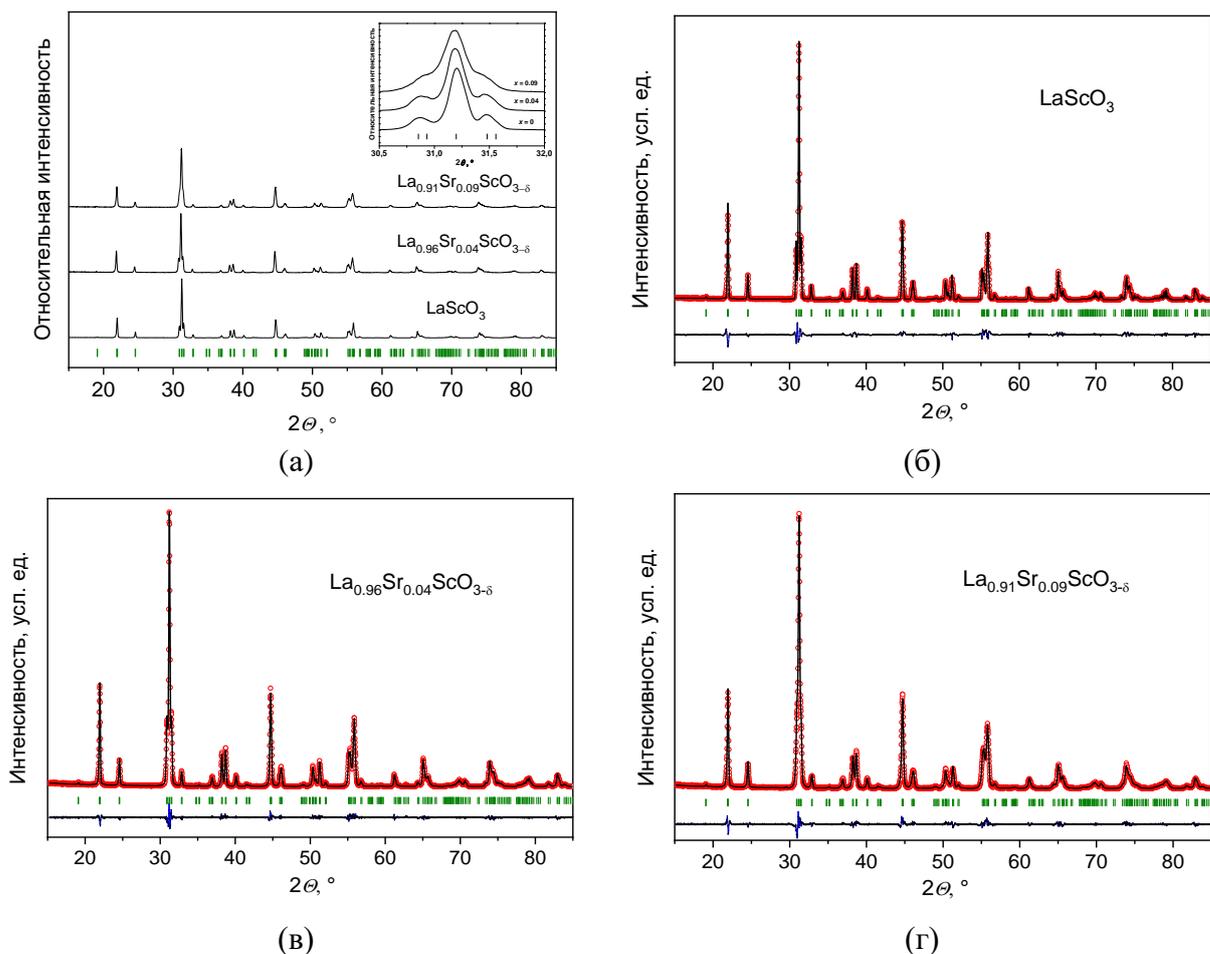


Рис. 3.1. (а) Дифрактограммы оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$); результат обротки по методу Ритвельда для (б) LaScO_3 ; (в) $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$ и (г) $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ соответственно: красные точки – экспериментальные данные, огибающая черная линия – расчет, нижняя синяя линия – разность между расчетом и экспериментом, зеленые штрихи – угловые положения рефлексов

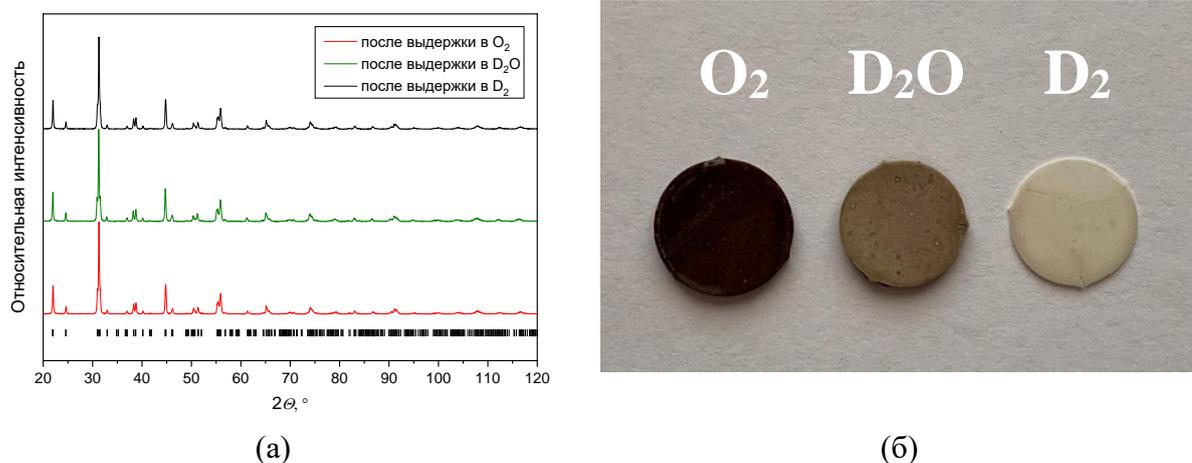


Рис. 3.2. (а) Дифрактограммы оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ после выдержки в O_2 -, D_2O - и D_2 -атмосферах: цветные линии соответствуют экспериментальным данным, черные штрихи снизу – межплоскостным расстояниям; (б) вид керамических образцов оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ после обжигов в O_2 -, D_2O - и D_2 -атмосфере (слева направо)

Таблица 3.2

Параметры кристаллической структуры оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$)

Оксид		LaScO_3	$\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$
Простр. группа		<i>Pnma</i>		
$a, \text{Å}$		5.7913(6)	5.7886(3)	5.7843(7)
$b, \text{Å}$		8.0943(8)	8.0996(7)	8.1048(2)
$c, \text{Å}$		5.6793(5)	5.6808(4)	5.6879(4)
$V, \text{Å}^3$		266.23(5)	266.35(2)	266.65(8)
La, Sr (4c)	x	-0.0428(3)	-0.0430(1)	-0.0423(5)
	y	0.25	0.25	0.25
	z	-0.0090(2)	-0.0096(8)	-0.0103(6)
	<i>Occ.</i>	1	1	1
Sc (4b)	x	0	0	0
	y	0	0	0
	z	0.5	0.5	0.5
	<i>Occ.</i>	1	1	1
O1 (4c)	x	0.5276(5)	0.5278(1)	0.5338(6)
	y	0.25	0.25	0.25
	z	0.0911(2)	0.0881(9)	0.0911(7)
	<i>Occ.</i>	1	1	1
O2 (8d)	x	0.2048(7)	0.2058(4)	0.2094(6)
	y	0.0546(1)	0.0509(5)	0.0505(1)
	z	0.7923(8)	0.7964(8)	0.7946(2)
	<i>Occ.</i>	2	1.98	1.955
$R_{wp}, \%$		12.90	9.95	9.29
$R_{exp}, \%$		18.10	12.70	12.70
$R_p, \%$		16.11	9.34	8.71
$R_B, \%$		1.36	1.91	2.21

Таблица 3.3

Параметры и объемы элементарных ячеек оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ после выдержки в O_2 -, D_2O - и D_2 - атмосферах

Оксид	$\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ (O_2)	$\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ (D_2O)	$\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ (D_2)
Простр. группа	<i>Pnma</i>		
$a, \text{Å}$	5.7853(9)	5.7981(3)	5.7852(4)
$b, \text{Å}$	8.0961(1)	8.1068(9)	8.0954(6)
$c, \text{Å}$	5.6855(6)	5.6828(1)	5.6852(2)
$V, \text{Å}^3$	266.3069(9)	267.1192(8)	266.2627(9)

На рис. 3.2(а) приведены рентгенограммы образцов оксидов $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ после выдержки в O_2 -, D_2O - и D_2 -атмосферах. Из рис. 3.2 и данных таблицы 3.3 следует, что после выдержек в атмосферах O_2 , D_2O или D_2 образцы оксидов $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ остаются однофазными, в то время как их цвет меняется от тёмно-коричневого до белого (рис. 3.2б).

3.1.2. Дефектообразование и дефицит кислорода

Оксид LaScO_3 имеет кристаллическую структуру перовскита, в которой ион лантана La^{3+} окружен структурными октаэдрами ScO_6 с координационным числом иона скандия Sc^{3+} равным 6; данная структура имеет две неэквивалентных позиции по кислороду – рис. 3.3.

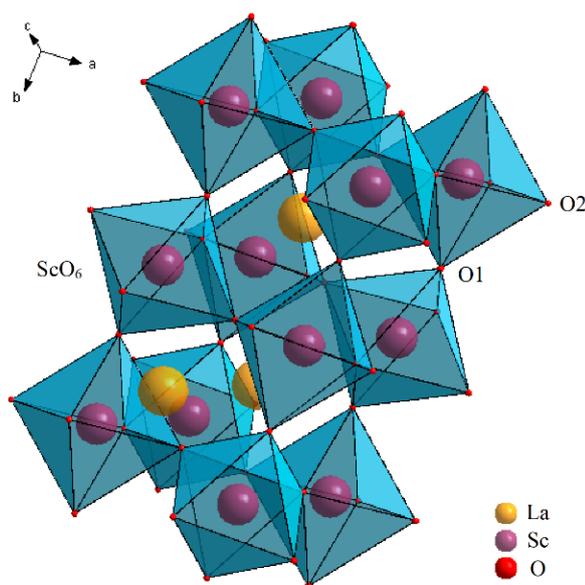


Рис. 3.3. Кристаллическая структура оксида LaScO_3

Замещение лантана La^{3+} на стронций Sr^{2+} в оксиде LaScO_3 приводит к уменьшению содержания кислорода в решетке для соблюдения условия электронейтральности ячейки. Кислородный дефицит в оксидах со структурой перовскита обычно связывают с образованием кислородных вакансий, что должно приводить к понижению локальной симметрии Sc^{3+} – рис. 3.4.

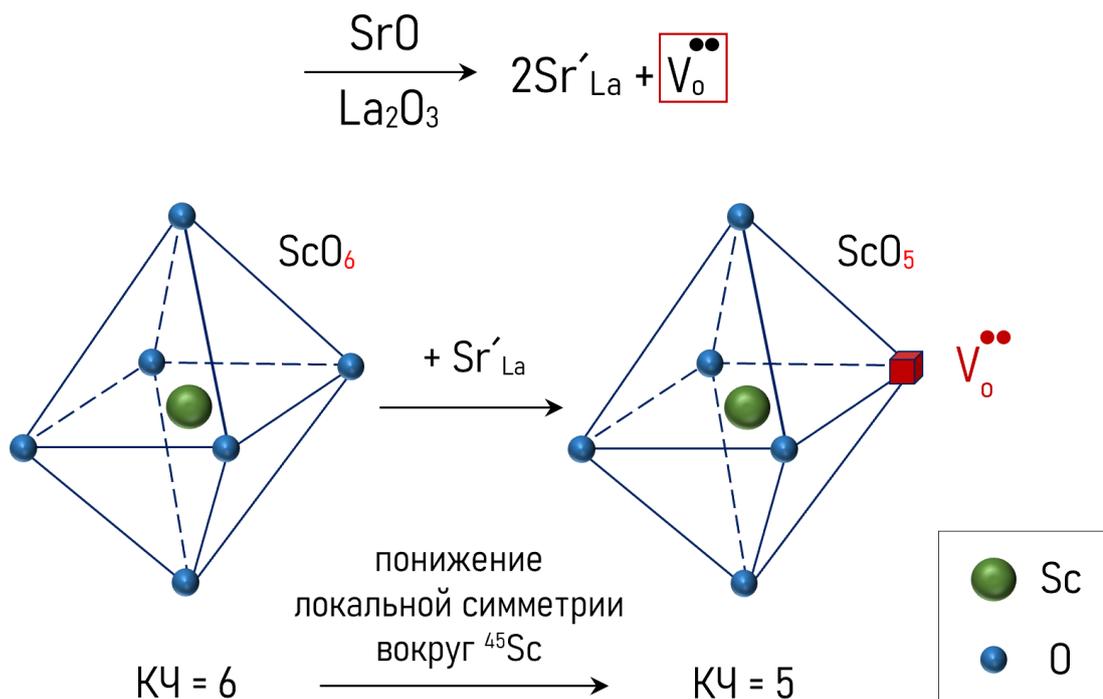


Рис. 3.4. Схема образования кислородной вакансии в оксиде $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$

Известно, что ион скандия Sc^{3+} в оксидах может находиться только в одном координационном окружении равном 6 [145], что противоречит образованию кислородных вакансий в его окружении, так как их возникновение должно приводить к изменению координационного числа (КЧ) скандия с 6 на 5 – рис. 3.4.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядре ^{45}Sc использовали для исследования локальной структуры оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$). Поскольку вакансионная модель дефектообразования предполагает образование ScO_5 -полиэдров (рис. 3.4), то на ^{45}Sc ЯМР-спектрах должна появиться вторая линия с другим химическим сдвигом и с другой квадрупольной частотой, вызванной асимметрией ScO_5 -октаэдров.

На рис. 3.5 приведены ^{45}Sc ЯМР-спектры для оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$), записанные при комнатной температуре во внешнем магнитном поле $H_0 = 11.7$ Т при одинаковых условиях и нормированные на максимум интенсивности сигнала.

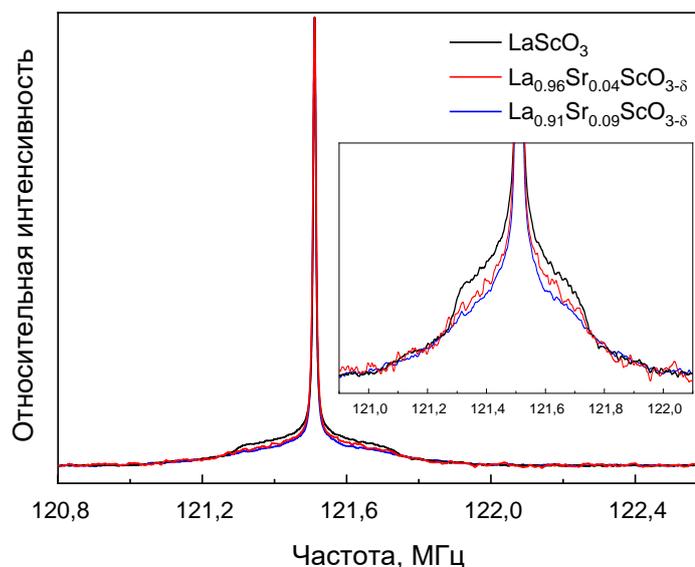


Рис. 3.5. ^{45}Sc ЯМР-спектры оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$)

Из рис. 3.5 следует, что на ^{45}Sc ЯМР-спектрах наблюдается только одна линия, которая соответствует 6-координатному скандию в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ [94], при этом с увеличением уровня допирования стронцием вклад квадрупольно уширенной части спектра уменьшается, что свидетельствует об увеличении локальной симметрии иона Sc^{3+} . Таким образом, линии, соответствующей пятикоординатному окружению скандия, методом ^{45}Sc ЯМР нами не обнаружено, поэтому использование вакансионной модели дефектообразования для соединений $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ мы считаем некорректным.

Нами предложена альтернативная модель дефектообразования, которую мы назвали *моделью переконденсации структурных октаэдров*. В данной модели предполагается, что при замещении лантана на стронций в решетке оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ происходит смена способа сочленения кислородных ScO_6 -октаэдров: сочленение через общую вершину изменяется на сочленение через общее ребро – рис. 3.6. При таком способе сочленения ScO_6 -октаэдров координационное число скандия не изменяется и остается равным 6.

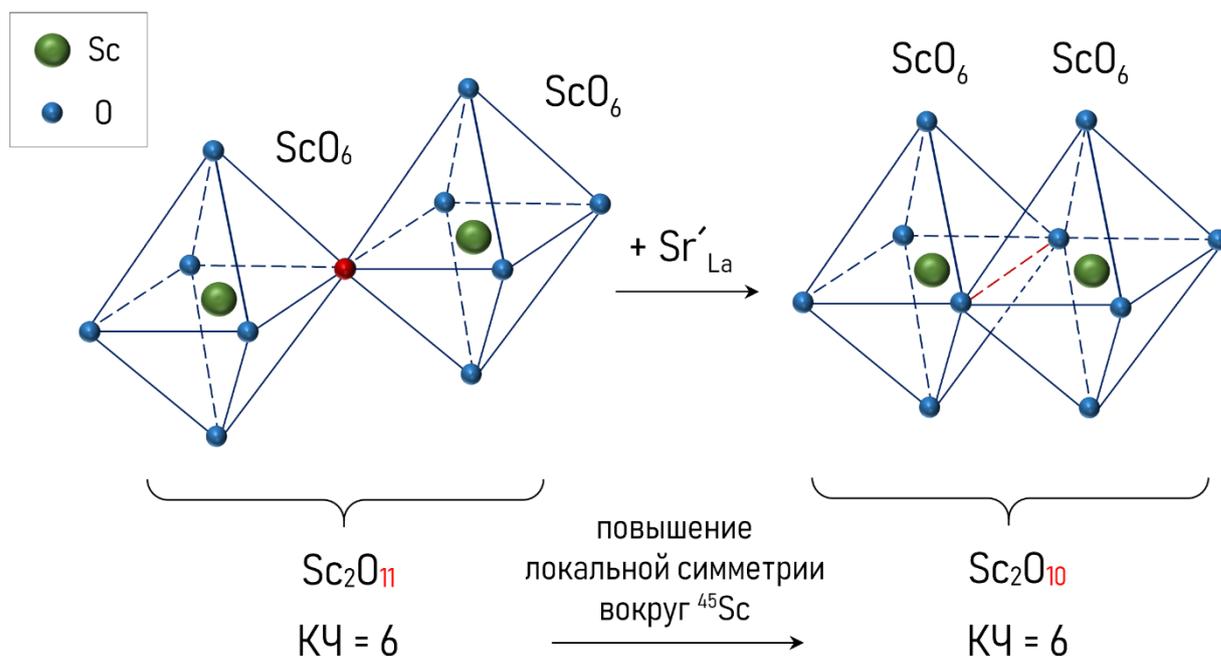


Рис. 3.6. Схема сочленения структурных октаэдров ScO_6 при введении стронция в решетку оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$: красным цветом отмечен способ сочленения октаэдров

Подобный механизм переконденсации структурных полиэдров описан в работах [146–149] для оксидов со структурой шеелита и апатита. Для оксидов со структурой перовскита таких исследований в литературе нами не обнаружено. Для экспериментального подтверждения предложенной модели дефектообразования для оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ были проведены микроструктурные исследования методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии.

На рис. 3.7(а, б) представлены BSE-изображения образцов оксидов $La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_{3-\delta}$ и $La_{0.91}Sr_{0.09}ScO_{3-\delta}$, полученных со шлифов данных керамических материалов с использованием метода растровой электронной микроскопии. Из рис. 3.7(а, б) следует, что с повышением концентрации стронция в оксидах размер зерен в исследуемых материалах увеличивается от 1.0 ± 0.2 мкм до 1.5 ± 0.5 мкм для $La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_{3-\delta}$ и $La_{0.91}Sr_{0.09}ScO_{3-\delta}$ соответственно. Примесных фаз обнаружено не было, неоднородность распределения химических элементов в объеме поликристаллических образцов исследуемых оксидов отсутствовала – рис. 3.7(в).

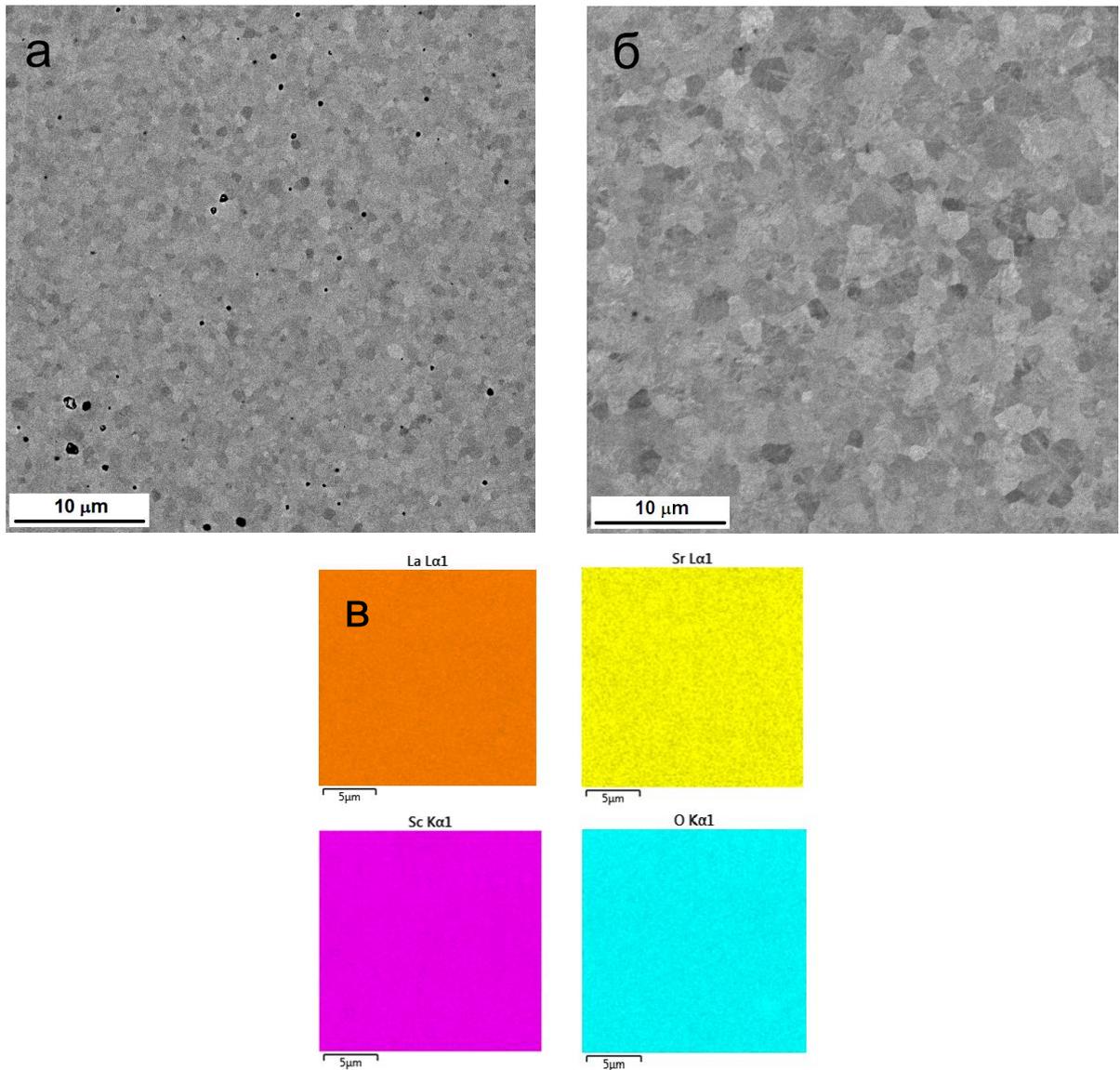


Рис. 3.7. BSE-изображения керамических образцов оксидов (а) $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$ и (б) $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$; (в) карты распределения элементов (La, Sr, Sc, O)

Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа (таблица 3.4) элементный состав образцов оксидов соответствует номинальному указанному в их формулах, что также согласуется с данными атомно-эмиссионной спектроскопии (таблица 3.1).

Таблица 3.4

Результаты рентгеноспектрального микроанализа для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$
($x = 0.04; 0.09$), отн. ат. %

Оксид / Элемент	$\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$
La	47.96 ± 0.17	45.78 ± 0.19
Sr	2.03 ± 0.06	4.22 ± 0.08
Sc	50.01 ± 0.21	50.00 ± 0.23

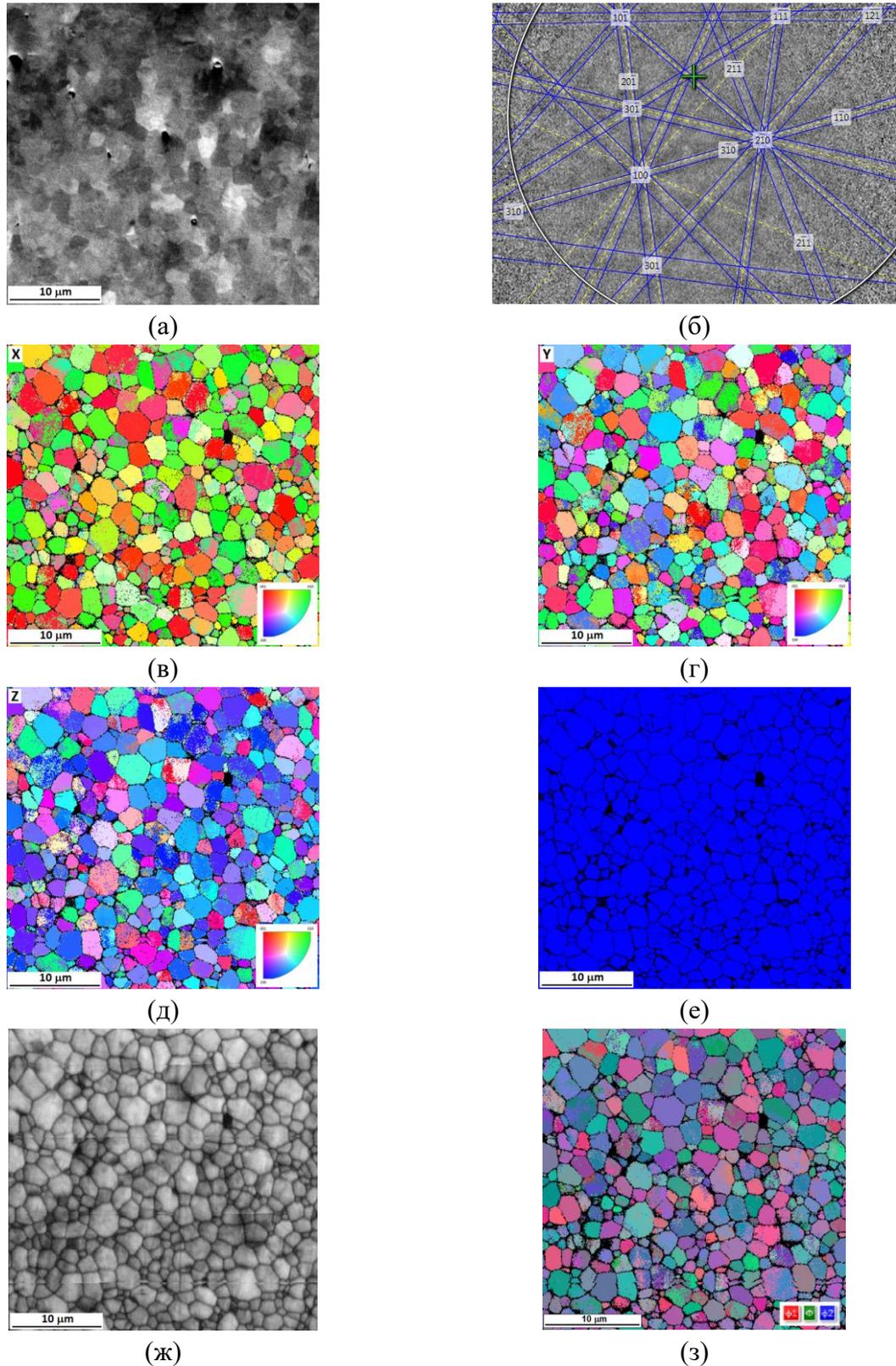


Рис. 3.8. Результаты EBSD анализа оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$: (а) BSE-изображение; (б) пример дифракционной картины Кикучи в зерне; (в) карта разориентировок зерен вдоль оси X; (г) карта разориентировок зерен вдоль оси Y; (д) карта разориентировок зерен вдоль оси Z; (е) результат обработки в рамках одной модели кристаллической структуры; (ж) карта контраста полос; (з) карта разориентировок зерен в углах Эйлера (ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3)

Исследования структуры и фазового состава границ зерен проводились методом дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD) на примере оксида с бóльшим содержанием стронция в решетке $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ – рис. 3.8. Результат обработки картин дифракции показал, что структура оксида соответствует структурному типу перовскита с пространственной группой № 62 *Pnma* (таблица 3.5), где величина MAD (от *англ.* mean angle deviation – среднее угловое отклонение) демонстрирует отклонение экспериментального положения линии Кикучи от теоретического, а нулевые решения включают в себя нулевые решения в порах и на аморфизированных границах зерен керамического образца оксида, где картина дифракции отсутствует.

Таблица 3.5

Результаты EBSD анализа для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$

Фазовый состав	Фазовый состав, %	Значение MAD
$\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$	93.03	0.48 ± 0.09
Нулевые решения	6.97	–

Структурные данные для образца оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ (таблица 3.2), были использованы в качестве модели для описания кристаллической структуры оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ (таблица 3.6, *Модель 1*).

Таблица 3.6

Модели для описания кристаллической структуры оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$

	<i>Модель 1</i>	<i>Модель 2</i> [150]
Простр. группа	<i>Pnma</i>	<i>Fmmm</i>
<i>a</i> , Å	5.7843(7)	5.7818
<i>b</i> , Å	8.1048(2)	5.7368
<i>c</i> , Å	5.6879(4)	20.5342

Исследования структуры и состава границ зерен показали, что примесные фазы на границах зерен отсутствуют, в то время как в объеме зерен оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ выявлены структурные неоднородности: в пределах одного зерна образуются фрагменты, различающиеся по структуре, при этом

фрагментация может достигнуть половины объема зерна. Также присутствуют зерна, в которых не наблюдается каких-либо заметных структурных неоднородностей – рис. 3.9.

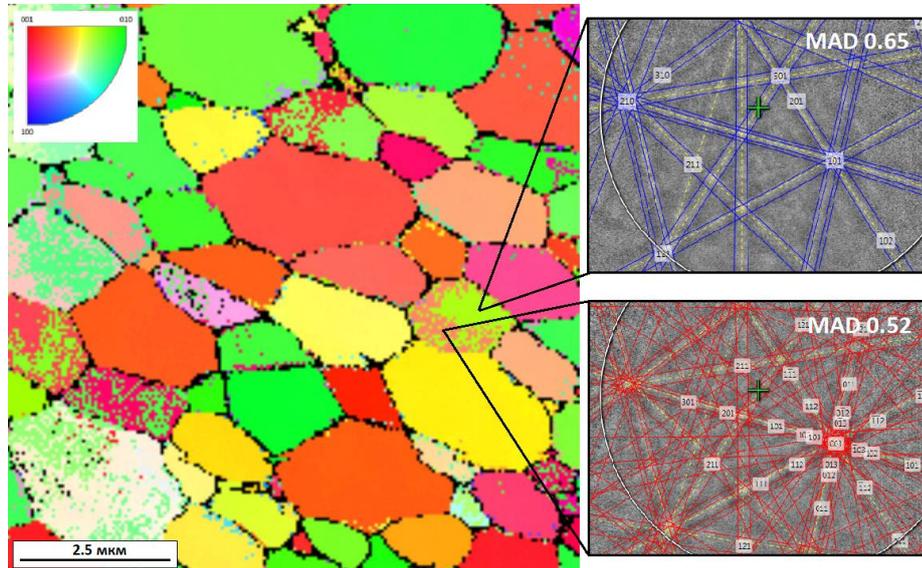


Рис. 3.9. Результаты EBSD анализа оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$: увеличенный участок с примером дифракционных картин в разных точках одного зерна

Если рассматривать такие зерна в углах Эйлера (рис. 3.8з), то можно предположить, что две области внутри одного зерна соответствуют субзернам, то есть частям одного зерна с небольшой разориентацией, которые описываются в рамках одной структурной модели (таблица 3.6, *Модель 1*), иными словами, имеют одну и ту же кристаллическую решетку. Однако, если провести более детальный анализ картин дифракции внутри зерен с обнаруженными структурными неоднородностями, то можно увидеть, что участки одного зерна описываются в рамках двух структурных моделей: одна соответствует основной фазе с ромбической кристаллической решеткой, описываемой пространственной группой $Pnma$ (таблица 3.6, *Модель 1*), другая – фазе с кристаллической структурой, описываемой пространственной группой $Fm\bar{3}m$ (таблица 3.6, *Модель 2*) с параметрами кристаллической решетки, соответствующими оксиду $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [150], который является

гомологом с $n = 2$ в ряду скандатов лантана-стронция $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$, где $n = (1, 2, 3 \dots \infty)$. Необходимость учета *Модели 2* (таблица 3.6) при описании данных EBSD однозначно подтверждается более низким значением MAD для фазы *Fmmm* по сравнению с основной структурной *Моделью 1* (таблица 3.6) – рис. 3.9.

Таким образом, в ряде случаев обнаружены области, которые локализованы внутри отдельных зерен, и которые нам удалось описать с помощью различных структурных моделей гомологического ряда скандатов лантана-стронция, с высокоугловыми границами, то есть эти области нельзя относить к субзернам. Однако, существуют и другие способы интерпретации полученных данных, поэтому для более детального анализа зеренной структуры керамического образца оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ были проведены исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

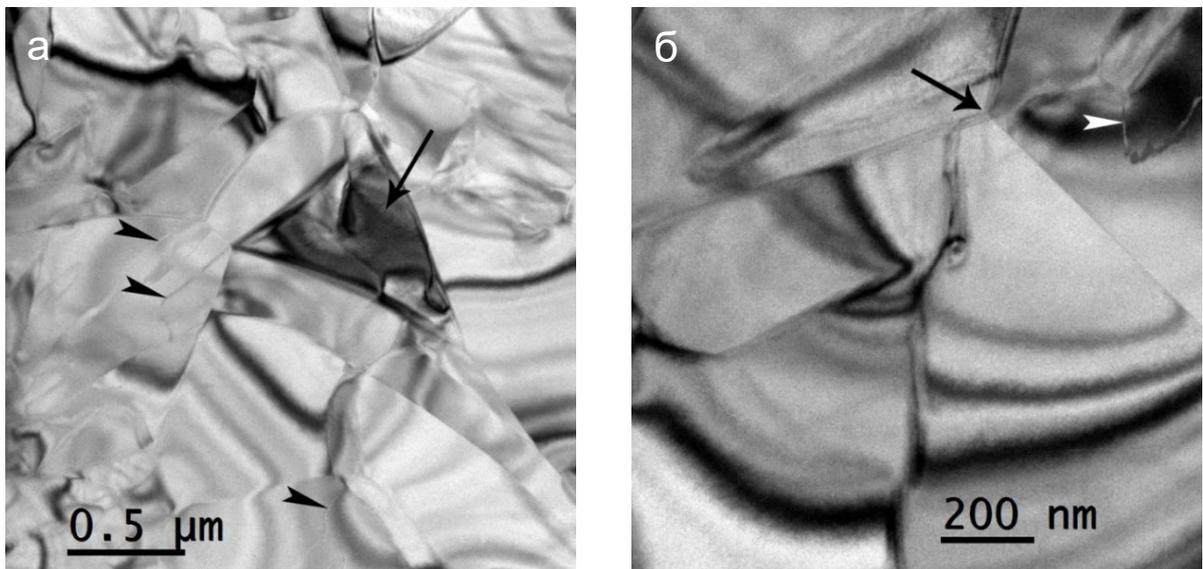


Рис. 3.10. Светлопольные ПЭМ-изображения различных участков образца $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ с (а) меньшим и (б) бóльшим увеличением; длинной стрелкой на рис. 3.10(а) отмечено зерно неравновесной формы, а на рис. 3.10(б) – тройной 120-градусный стык зерен; короткими стрелками обозначен контраст от дефектов внутри зерен

На рис. 3.10 показаны ПЭМ-изображения различных участков керамического образца оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$. В исследованном образце

четко выражена зеренная структура; размер зерен составил 1.5–2 мкм, максимальный размер отдельных зерен достигал 4 мкм, а минимальный – 100 нм. Форма крупных зерен близка к равновесной, встречаются классические равновесные 120-градусные тройные стыки (рис. 3.10б), в то же время форма мелких зерен неравновесная. Например, на рис. 3.10(а) таково зерно с темным контрастом, обозначенное стрелкой.

Карты распределения химических элементов, представленные на рис. 3.11, показывают отсутствие химической неоднородности в образце оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ на микроуровне, иными словами, сегрегации каких-либо элементов на границе зерен не наблюдается. В теле и по границам зерен не обнаружено каких-либо включений других фаз. Наряду с границами зерен на всех изображениях (то есть по всей площади образца) обнаружены дефекты, представляющие собой прямые или произвольно изогнутые линии, не выходящие за границы зерен – рис. 3.10.

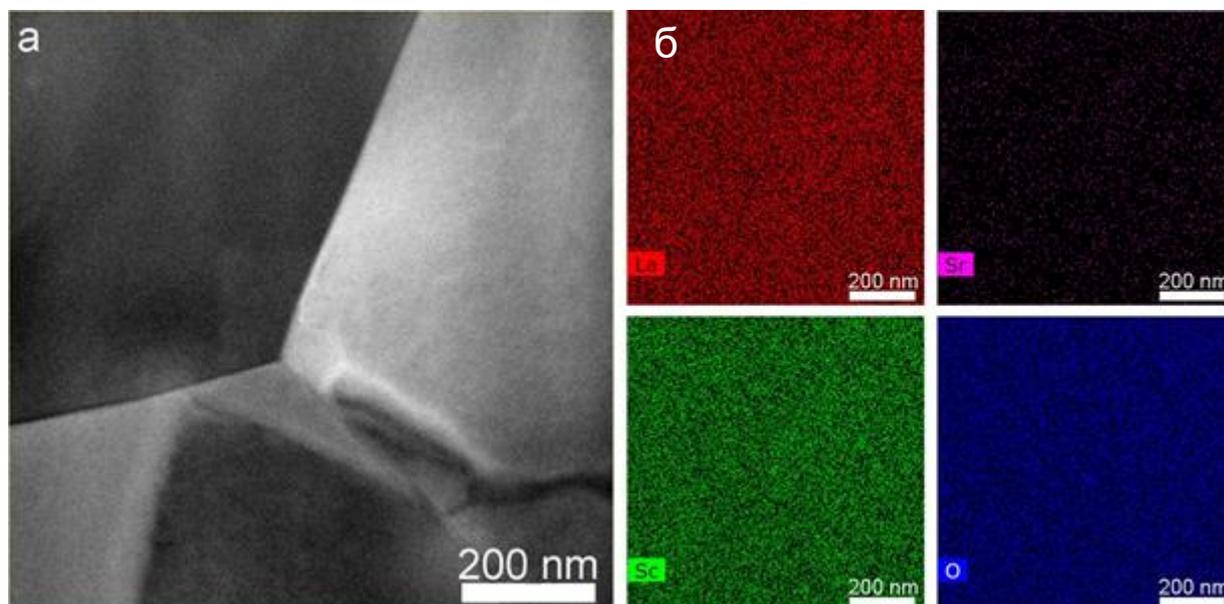


Рис. 3.11. (а) HAADF STEM-изображение с z-контрастом тройного стыка зерен и (б) соответствующие карты распределения химических элементов (La, Sr, Sc, O) в этой области для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$

Изображение границы двух участков одного зерна, полученное методом электронной микроскопии высокого разрешения и представленное

на рис. 3.12, иллюстрирует достаточно однородный контраст, свидетельствующий об отсутствии включений других фаз, кластеров примесных атомов или каких-либо еще неоднородностей в области большеугловых границ зерен.

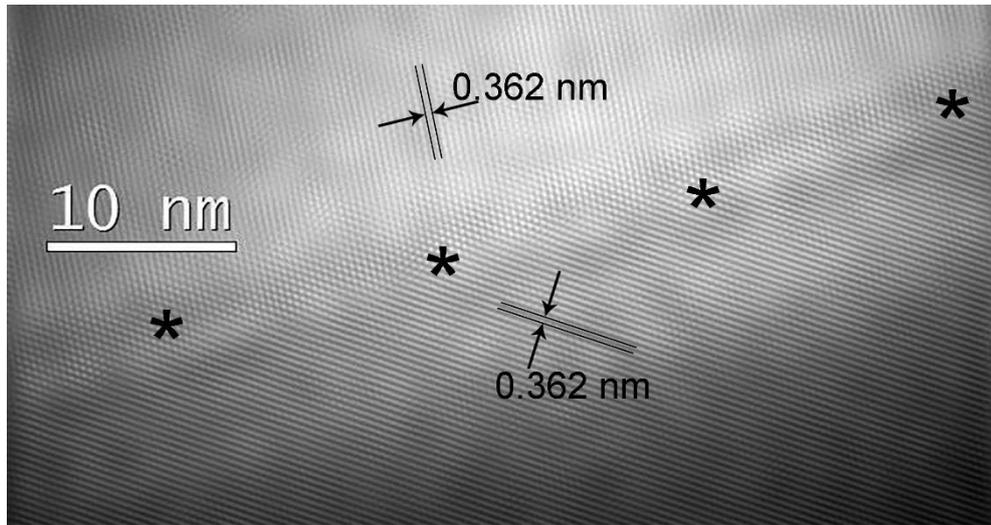


Рис. 3.12. Изображение оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$, полученное методом электронной микроскопии высокого разрешения: звездочками отмечена граница двух кристаллитов

На рис. 3.13 представлено ПЭМ-изображение, микродифракционная картина с осью зоны $\{-111\}$ и соответствующая ей теоретическая электронограмма.

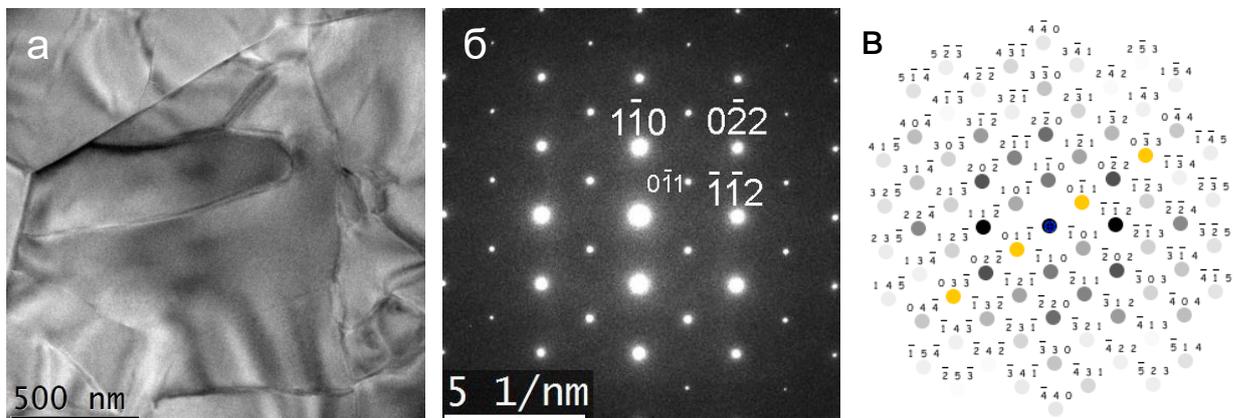


Рис. 3.13. (а) ПЭМ-изображение, (б) микродифракционная картина с осью зоны $\{111\}$ и (в) соответствующая теоретическая электронограмма для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$

Расчет и анализ межплоскостных расстояний, а также моделирование дифракционных картин в программе JEMS подтвердили, что это фаза типа LaScO_3 с кристаллической решеткой перовскита (пространственная группа № 62 $Pnma$). Соответствующие результаты расчета межплоскостных расстояний d_{hkl} в сравнении с таковыми из рентгеновской базы данных [PCPDFWIN v. 1.30, № 261148] представлены в таблице 3.7, где для фазы перовскита LaScO_3 , в соответствии с базой данных рентгеновской дифракции, первые два отражения, $\{110\}$ и $\{011\}$, отсутствуют. Дополнительные, более слабые, рефлексы могли появиться на электронограмме из-за двойной дифракции, толщинных эффектов или упорядочения атомов лантана и стронция с образованием сверхструктуры.

Таблица 3.7

Межплоскостные расстояния для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$

Расстояние в обратном пространстве, 1/нм	Расчетное межплоскостное расстояние, Å	Межплоскостное расстояние по базе данных [PCPDFWIN v. 1.30, № 261148], Å	Фаза	hkl
4.22	4.739	–	LaScO_3	110
4.25	4.706	–	LaScO_3	011
4.92	4.065	4.050	LaScO_3	101
6.94	2.882	2.859	LaScO_3	121
8.47	2.361	2.352	LaScO_3	220
8.49	2.356	2.322	LaScO_3	022

Отличительная особенность тонкой структуры данной керамики обнаружена на ПЭМ-изображениях в виде характерного контраста. На рис. 3.14(а), на увеличенном светлопольном ПЭМ-изображении хорошо заметен контраст в виде волнистых линий сложной формы (обозначены буквами А и В) в теле зерна. Такого типа контраст наблюдается в подавляющем большинстве зерен (рис. 3.10 и рис. 3.13а). На некоторых участках линий можно различить ступеньки высотой 10–20 нм (обозначены буквами В на рис. 3.14а).

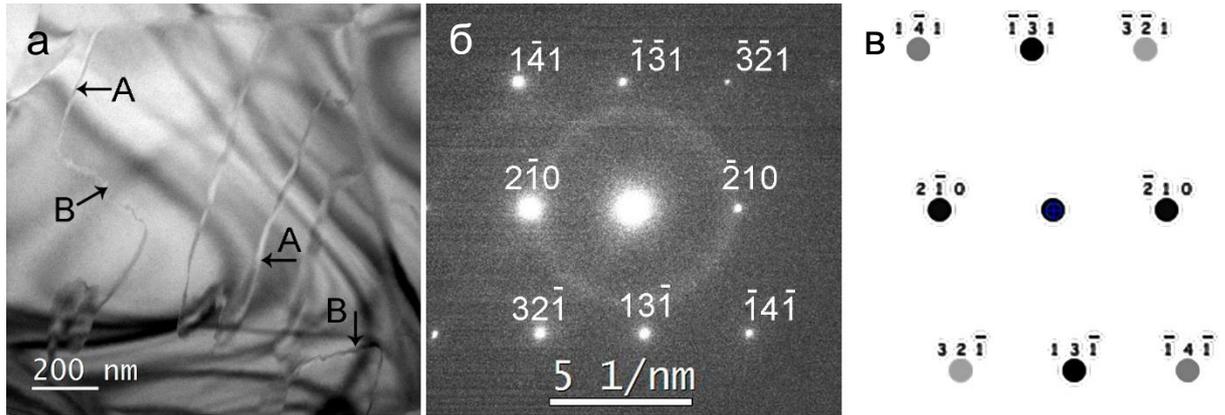


Рис. 3.14. (а) Светлопольное ПЭМ-изображение, (б) микроэлектронграмма (ось зоны $\{127\}$ и (в) соответствующая теоретическая электронграмма, построенная с помощью программы JEMs для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$

На рис. 3.14(б) представлена микроэлектронграмма, полученная от участка зерна, изображенного на рис. 3.14(а), в ориентации $\{127\}$ по отношению к падающему пучку электронов (таблица 3.8). Теоретическая электронграмма (рис. 3.14в) также была рассчитана в программе JEMS. Из рис. 3.14. следует, что выявленный характерный контраст носит дифракционный характер и обусловлен наличием дефектов кристаллического строения [151–154].

Таблица 3.8

Результаты расшифровки электронграммы

Расстояние в обратном пространстве, 1/нм	Расчетное межплоскостное расстояние, Å	Межплоскостное расстояние по базе данных [PCPDFWIN v. 1.30, № 261148], Å	Фаза	hkl
7.36	2.717	2.723	LaScO_3	210
8.94	2.237	2.243	LaScO_3	131
11.04	1.812	1.809	LaScO_3	141
12.04	1.661	1.664	LaScO_3	321

На рис. 3.15 представлены темнопольные изображения, полученные в различных рефлексах микроэлектронграммы. В соответствии с рис. 3.15 дефекты видны в рефлексах $\{131\}$ и $\{210\}$, где сумма hkl – нечетная,

и исчезают в рефлексах $\{141\}$ и $\{321\}$, где сумма hkl – четная. При формировании изображения, когда используются векторы обратной решетки g противоположного знака, полосчатый контраст на изображении одних и тех же участков дефектов меняется на противоположный. Светлопольное изображение дефекта несимметрично с точки зрения контраста, то есть внешние полосы формируют противоположный контраст (черный или белый), а темнопольное изображение – симметрично [151].

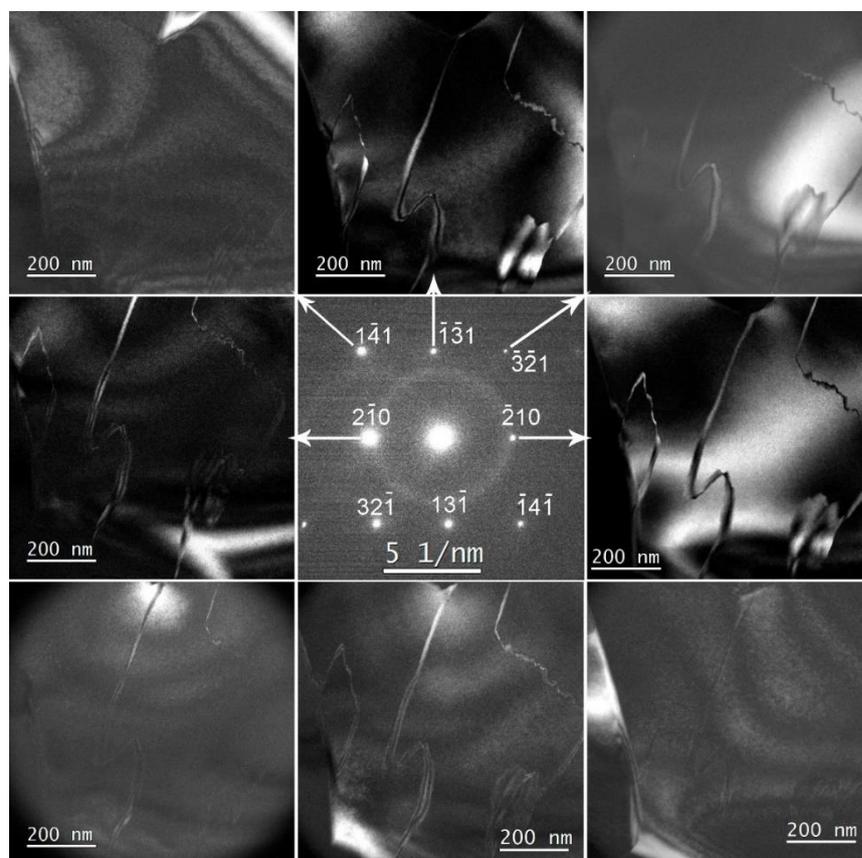


Рис. 3.15. Темнопольные изображения дефектов кристаллического строения, наблюдаемые в различных рефлексах электронограммы (рис. 3.14б)

Указанные особенности расположения линий и их дифракционные свойства говорят о том, что обнаруженные дефекты не являются границами субзерен, поскольку при наклоне образца не наблюдалось характерного изменения контраста – потемнения области зерна при приближении к отражающему положению; часть линий обрывалась внутри зерна, то есть

была не замкнута. Наблюдаемые дефекты не являются сверхструктурными дислокациями, так как возникающие в темном поле полосы могут пересекаться, то есть не строго параллельны. Таким образом, расположение, форма, характер изменения контраста свидетельствуют о том, что наблюдаемые дефекты можно отнести к границам между антифазными доменами [151]. Описанные дефекты являются следствием упорядочения атомов в кристаллической решетке и некоторой разориентации областей зерен, возникающих при образовании упорядоченного и неупорядоченного состояния в пределах одного зерна при допировании LaScO_3 атомами стронция. Об этом также свидетельствуют сверхструктурные запрещенные рефлексы на микроэлектроннограммах различных ориентировок, одна из которых приведена в таблице 3.8.

Антифазные границы представляют собой плоские границы внутри сверхструктуры, по обе стороны от которых находятся атомы одного сорта [135, 155–160], тогда как для сверхструктуры характерно чередование атомов разного сорта. Схематично одна из таких антифазных границ для оксида $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ представлена на рис. 3.16.

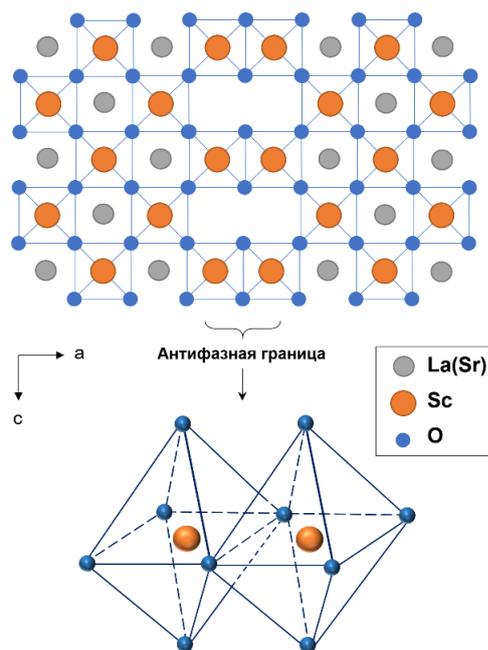


Рис. 3.16. Схематичное представление антифазной границы для оксида $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$

Структуру антифазных границ в оксиде $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ можно представить, если рассмотреть сочлененные друг с другом структуры полиэдров, соответствующие катионам скандия или лантана, при этом два структурных октаэдра ScO_6 могут состыковываться через общее ребро, образуя структурные полиэдры Sc_2O_{10} – рис. 3.16.

Таким образом, в протонпроводящих оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ со структурой перовскита дефицит кислорода, который образуется вследствие допирования стронцием, достигается за счет изменения способа сочленения структурных октаэдров ScO_6 . Поэтому далее в обсуждении результатов исследований химического равновесия между компонентами газовой фазы и протонпроводящими оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ термодинамика процессов гидратации и гидрирования будет рассмотрена как с применением традиционной вакансионной модели дефектообразования, так и в рамках предложенной нами *модели переконденсации структурных октаэдров*, использование которой нам представляется наиболее корректным.

3.2. Особенности химического равновесия между компонентами газовой фазы и оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$

3.2.1. Термодинамика процессов гидратации и окисления в $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ - и $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ -атмосферах

Исследование термодинамики процесса гидратации в протонпроводящих оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ проводили методом высокотемпературного термогравиметрического анализа [39, 161, 162]. Важной задачей при проведении экспериментов по насыщению протонами из влажной атмосферы исследуемых оксидов явился подбор нужного гранулометрического состава и удельной поверхности исследуемых образцов. Отработка методик насыщения проводилась на протонпроводящем оксиде $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ с величинами удельной поверхности порошков 1.1 ± 0.1 и $6.9 \pm 0.1 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Зависимость изменения массы образца от времени эксперимента и кривая гидратации представлены на рис. 3.17.

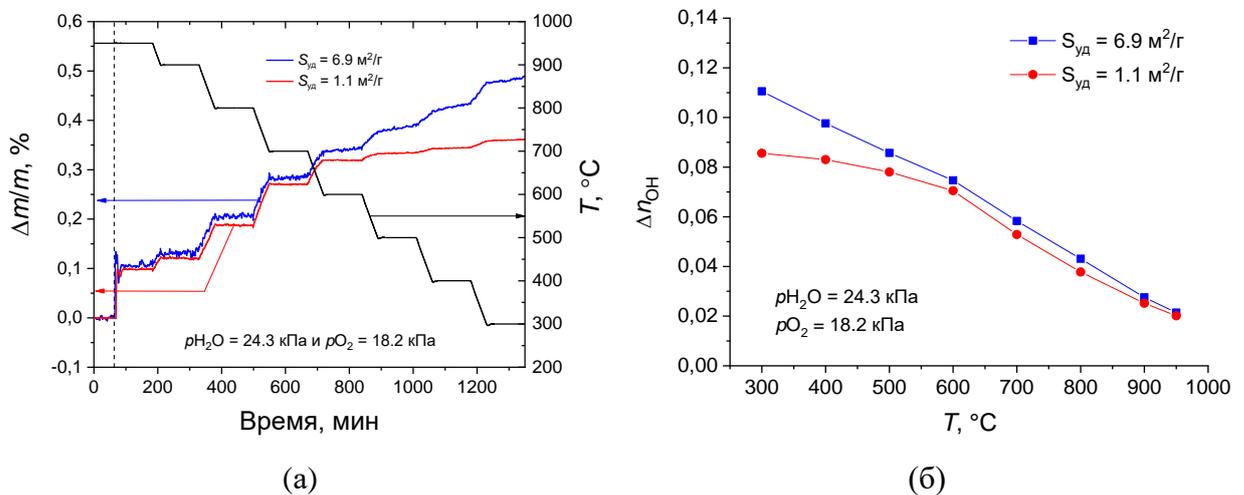


Рис. 3.17. (а) Зависимости изменения массы образцов от времени выдержки и (б) температурные зависимости концентрации протонных дефектов в оксиде $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ с различной удельной поверхностью

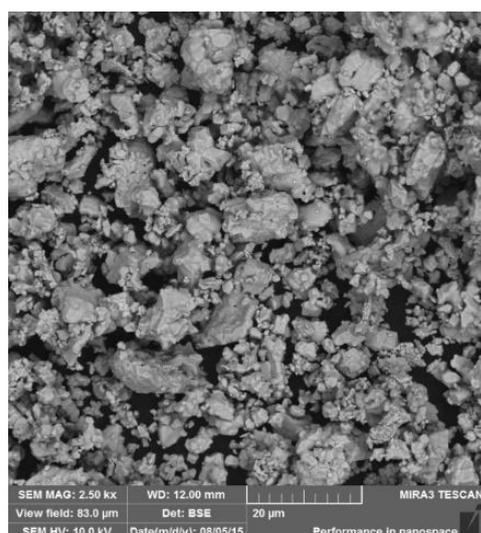
На рис. 3.17 видно, что для образца с бóльшей величиной удельной поверхности не удается достичь стационарного значения массы при температурах ниже $500 \text{ }^\circ\text{C}$ за разумное время выдержки на каждой

ступени в эксперименте. Возможной причиной этого может быть процесс адсорбции воды на поверхности оксида. Для проверки этого предположения мы понизили величину удельной поверхности путем прессования порошка оксида и спекания при температуре 1200 °С в течение 4 ч с последующим его измельчением. Новое значение величины удельной поверхности составило 1.1 ± 0.2 м²/г. Вновь проведенный эксперимент показал возможность достижения равновесного значения массы при низких температурах – рис. 3.17. Таким образом, дальнейшие исследования в работе проходили на порошках с величиной удельной поверхности ~ 1 м²/г (таблица 3.9) и средним размером частиц 10 ± 5 мкм (рис. 3.18).

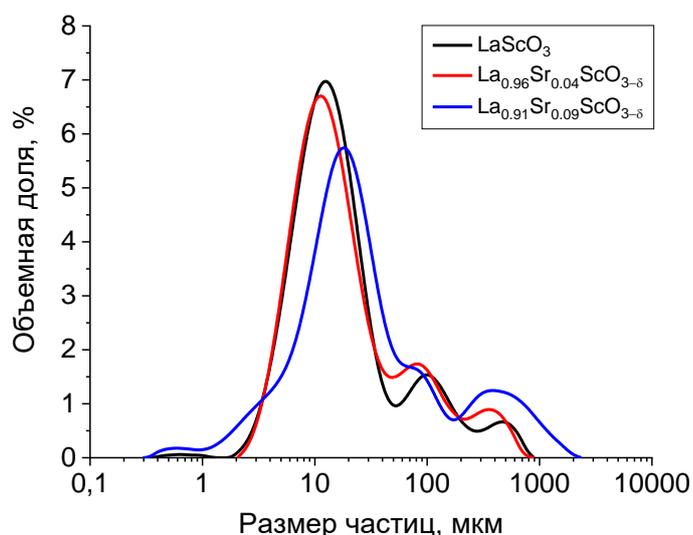
Таблица 3.9

Значения удельной поверхности ($S_{уд}$, м²/г) порошков оксидов
 $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$)

Оксид	$S_{уд}$, м ² /г
LaScO ₃	0.64 ± 0.20
La _{0.96} Sr _{0.04} ScO _{3-δ}	0.37 ± 0.20
La _{0.91} Sr _{0.09} ScO _{3-δ}	0.89 ± 0.20



(а)



(б)

Рис. 3.18. (а) BSE-изображение для La_{0.91}Sr_{0.09}ScO_{3- δ} и (б) функции распределения размеров частиц порошкообразных оксидов La_{1-x}Sr_xScO_{3- δ} ($x = 0; 0.04; 0.09$)

На рис. 3.19 показаны зависимости изменения массы образца от времени, а также температурные зависимости кажущегося уровня насыщения протонами оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$).

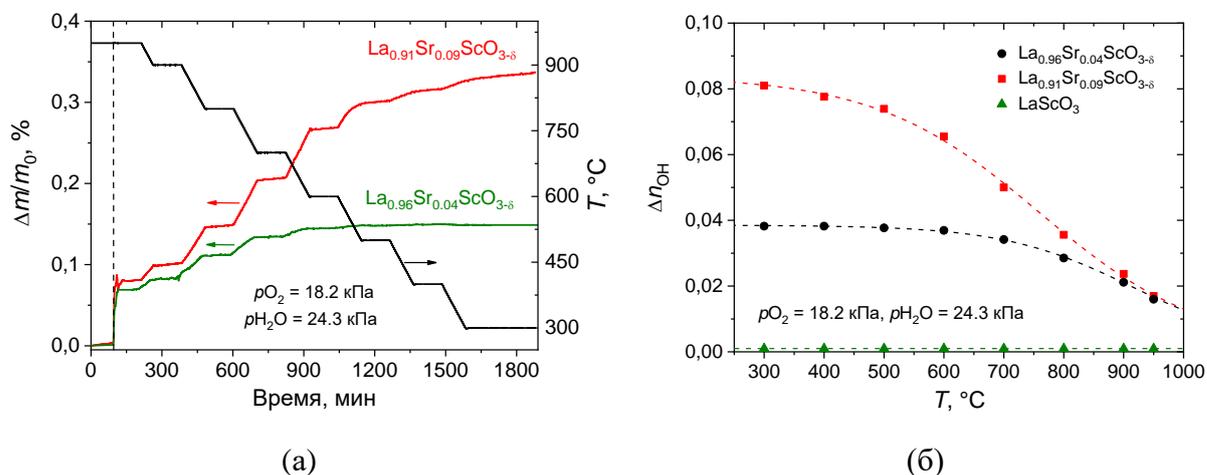


Рис. 3.19. (а) Зависимости изменения массы образцов от времени выдержки и (б) температурные зависимости концентрации протонных дефектов в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$)

Уровень насыщения протонами образца мы называем *кажущимся*, поскольку в литературе (например, [20]) принято связывать изменение массы образца во влажных кислородсодержащих атмосферах только с поглощением воды из газовой фазы, не учитывая возможный процесс окисления (инкорпорирования кислорода в объем оксида) [163]. Из рис. 3.19 следует, что с повышением уровня акцепторной примеси *кажущийся уровень насыщения протонами* оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) увеличивается. Далее рассмотрим термодинамику процессов гидратации и окисления в $\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ - и $\text{H}_2\text{--H}_2\text{O}$ -атмосферах для протонпроводящих оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ в рамках двух моделей дефектообразования: традиционной вакансионной модели и модели *переконденсации структурных октаэдров*.

Вакансионная модель дефектообразования. В атмосфере, содержащей пары воды и молекулярный кислород, в протонпроводящем оксиде возможно протекание двух реакций: гидратации (3.1) и окисления (3.2).



где O_o^{\times} , $V_o^{\bullet\bullet}$, где h^{\bullet} и OH_o^{\bullet} соответствуют кислороду решетки оксида, вакансии кислорода, электронной дырке и протонным дефектам, локализованным вблизи позиций кислорода.

Протонпроводящий оксид $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ является диэлектриком с широкой запрещенной зоной ~ 6 eV [164, 165]. Поскольку экспериментальные исследования в работе проводились в окислительных атмосферах (рис. 3.21), то в таких условиях уровень Ферми лежит в нижней части запрещенной зоны и основной вклад в термодинамику образования дефектов вносят протоны H^+ , локализованные на ионах кислорода – OH^{\bullet} -центры, двукратно заряженные кислородные вакансии $V_o^{\bullet\bullet}$ и электронные дырки h^{\bullet} .

Соответствующее условие электронейтральности имеет следующий вид:

$$C_H + 2C_V + C_h = x, \quad (3.3)$$

где C_H , C_V , C_h , x – концентрации протонов, кислородных вакансий, дырок и допанта. Здесь и далее все концентрации будут рассчитываться на формульную единицу.

Рассмотрим дефектообразование в $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ в рамках традиционного феноменологического подхода, который обычно используют при анализе равновесия «протонпроводящий оксид – газ» в окислительных условиях [20]. Этот подход основан на решении уравнений равновесия квазихимических реакций растворения паров воды и кислорода вместе с условием электронейтральности (3.3). Запишем законы действующих масс для реакций (3.1) и (3.2):

$$K_{hydr}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta H_{hydr} - T\Delta S_{hydr}}{kT}\right) = \frac{C_H^2}{C_O^{\times} C_V p_{H_2O}}, \quad (3.4)$$

$$K_{\text{ox}}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{ox}} - T\Delta S_{\text{ox}}}{kT}\right) = \frac{C_{\text{h}}^2 C_{\text{O}}^{\times}}{C_{\text{V}} \sqrt{p\text{O}_2}}. \quad (3.5)$$

где ΔH_{hydr} , ΔS_{hydr} – энтальпия и энтропия гидратации; ΔH_{ox} , ΔS_{ox} – энтальпия и энтропия окисления; $p\text{H}_2\text{O}$, $p\text{O}_2$ – парциальные давления паров воды и кислорода в газовой фазе (в атм); k – постоянная Больцмана; C_{O}^{\times} – концентрация кислорода в оксиде.

В рассматриваемом феноменологическом подходе энтальпии и энтропии гидратации и окисления являются независимыми от температуры параметрами, которые определяются исходя из экспериментальных данных. Как правило, в рамках этого подхода предполагается, что концентрация электронных дырок много меньше концентрации ионных дефектов: $C_{\text{h}} \ll (C_{\text{H}}, C_{\text{V}})$. В этом случае условие электронейтральности (3.3) приобретает вид:

$$C_{\text{H}} + 2C_{\text{V}} = x, \quad (3.6)$$

и из (3.4), (3.5) и (3.6), с учетом условий $(C_{\text{H}}, C_{\text{V}}) < x \ll 3$ и $C_{\text{O}}^{\times} \approx 3$ следуют формулы для концентраций дефектов:

$$C_{\text{H}} = \frac{3}{4} K_{\text{hydr}} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{8x}{3K_{\text{hydr}} p\text{H}_2\text{O}}} \right) p\text{H}_2\text{O}, \quad (3.7)$$

$$C_{\text{V}} = \frac{3}{16} K_{\text{hydr}} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{8x}{3K_{\text{hydr}} p\text{H}_2\text{O}}} \right)^2 p\text{H}_2\text{O}, \quad (3.8)$$

$$C_{\text{h}} = \frac{3}{4} \sqrt{K_{\text{hydr}} K_{\text{ox}}} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{8x}{3K_{\text{hydr}} p\text{H}_2\text{O}}} \right) (p\text{H}_2\text{O})^{1/2} (p\text{O}_2)^{1/4}. \quad (3.9)$$

При малой концентрации дырок, образующихся в результате реакции окисления (3.2), изменение массы оксида Δm в атмосфере влажного воздуха обусловлено инкорпорированием ОН-дефектов:

$$\Delta m = \Delta m\text{H}_2\text{O} = 0.5 \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot C_{\text{H}}. \quad (3.10)$$

Здесь и ниже изменение массы рассчитывается на формульную единицу; $m_{\text{H}_2\text{O}}$ – масса молекулы воды.

На рис. 3.20 показан пример обработки экспериментальных данных, полученных методом термогравиметрии, для протонпроводящего оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ в температурном диапазоне 300–950 °С.

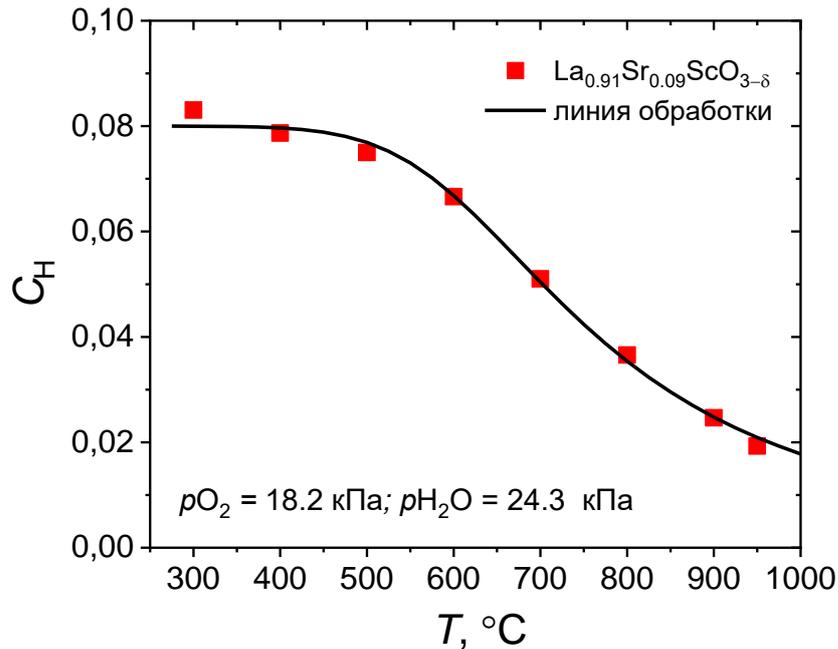


Рис. 3.20. Пример обработки экспериментальных данных: температурная зависимость содержания протонов в оксиде $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$: красные квадраты соответствуют концентрациям, полученным из термогравиметрических данных; черная линия – линия обработки

Представленная зависимость концентрации протонных дефектов от температуры для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ хорошо описывается с помощью подбора двух параметров – энтальпии ΔH_{hydr} и энтропии ΔS_{hydr} гидратации (черная линия на рис. 3.20). В таблице 3.10 приведены рассчитанные значения энтальпии ΔH_{hydr} и энтропии ΔS_{hydr} реакции гидратации для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0.04; 0.09$) в сравнении с литературными данными для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ [34] и наиболее известных протонпроводящих оксидов [166].

Таблица 3.10

Энтальпии и энтропии реакции гидратации для протонпроводящих оксидов

Оксид	ΔH_{hydr} , кДж моль ⁻¹	ΔS_{hydr} , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	Условия эксперимента		Авторы
			T , °С	p_{H_2O} , кПа	
$La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_{3-\delta}$	-61 ± 5	-88 ± 5	300–950	24.3	Данная работа
$La_{0.91}Sr_{0.09}ScO_{3-\delta}$	-97 ± 5	-112 ± 5			
$La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$	-105 ± 9	-116 ± 9	285–1200	1.9	[34]
$BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	-75.7	-86.2	500–900	2.0	[166]
$BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	-162.2	-166.7	600–850		

Для определения энтальпии окисления мы использовали найденные значения дырочной проводимости, полученные из измерений общей электропроводности оксида $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$ (близкого по составу к $La_{0.91}Sr_{0.09}ScO_{3-\delta}$) во влажной атмосфере при различных значениях парциальных давлений кислорода [39] – рис. 3.21(а). Дырочная проводимость в $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$ становится заметной и превышает ионную лишь при температурах выше 600 °С, (рис. 3.21б). При таких температурах разделить полную проводимость на объемную и межзеренную не удастся, и для оценок мы использовали общую дырочную проводимость – рис. 3.21(в).

При обработке данных по дырочной проводимости мы должны задать температурную зависимость подвижности дырок. Нам неизвестны данные, позволяющие определить механизм переноса дырок в $La_{0.91}Sr_{0.09}ScO_{3-\delta}$. Если предположить, что электронная проводимость обусловлена зонными дырками, подвижность которых определяется по формуле $u_h = u_h^0 T^{-\beta}$ с величиной $\beta = 3/2$ (показатель степени выбран исходя из предположения о доминирующем характере рассеяния на акустических фононах). Если перенос дырок вызван прыжками поляронов, то подвижность будет иметь следующий вид: $u_h = u_h^0 T^{-\beta} \exp(-E_A/kT)$, где показатель степени $\beta = 1$ – для адиабатического и $\beta = 3/2$ – для неадиабатического полярона. Отметим, что изменение величины β в разумных пределах практически не влияет на результаты расчета для обоих механизмов переноса дырок.

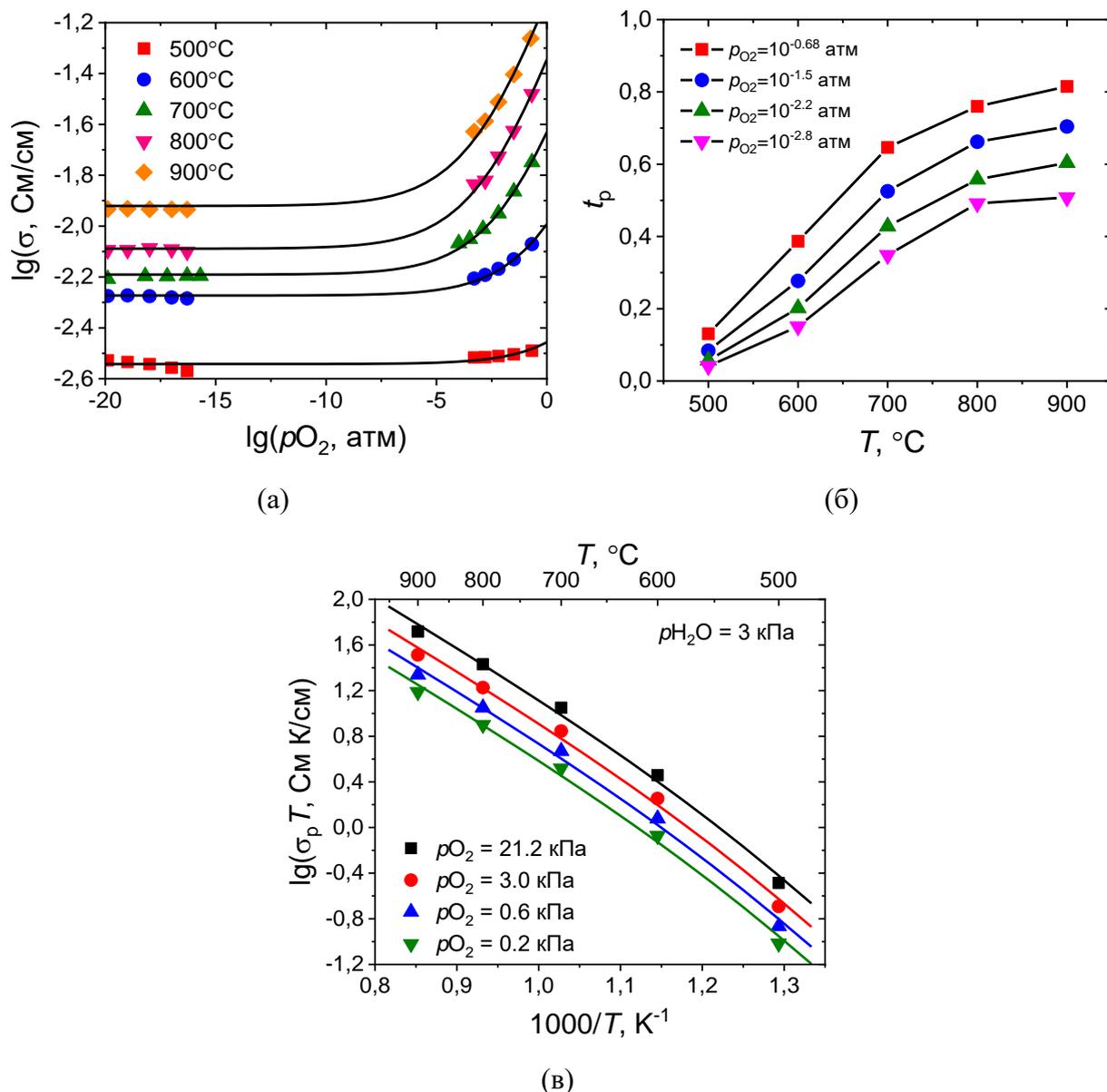


Рис. 3.21. Зависимости: (а) общей электропроводности от содержания кислорода в газовой фазе; (б) чисел переноса дырок от температуры при различных парциальных давлениях кислорода; (в) дырочной проводимости при различных парциальных давлениях кислорода во влажной ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.35$ кПа атм) атмосфере для оксида $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ [39]: точки соответствуют экспериментальным данным, линии – теоретическим

Используя зависимости подвижности дырок и уравнение (3.9) для их концентрации, можно получить выражение для дырочной проводимости. Полученная теоретическая зависимость хорошо описывает экспериментальные данные для дырочной проводимости исследуемого оксида – рис. 3.21(в). Найденная энтальпия окисления составила $H_{\text{ox}} = 172 \pm 3$ кДж/моль (в предположении, что подвижность определяется

зонными дырками). Если предположить, что в оксиде $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ перенос дырок обусловлен прыжковым переносом поляронов малого радиуса, то при допустимых значениях энергии активации подвижности ($E_A = 0.1$ эВ или 0.2 эВ) мы также придём к эндотермической реакции окисления (с несколько меньшей величиной $\Delta H_{\text{ox}} = 145 \pm 3$ кДж/моль или 125 ± 3 кДж/моль соответственно). Таким образом, эндотермический тепловой эффект реакции окисления с большой величиной ΔH_{ox} отвечает отсутствию сколько-нибудь заметного окисления в $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$.

Согласно реакции гидратации (3.1), максимальный уровень насыщения при полном заполнении всех вакансий должен соответствовать уровню акцепторной примеси, а именно: $n_{\text{OH}}^{\text{max}} = 0$, $n_{\text{OH}}^{\text{max}} = 0.04$ и $n_{\text{OH}}^{\text{max}} = 0.09$ для LaScO_3 , $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ соответственно. Согласно рис. 3.19(б), для протонпроводящего оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ начинается расхождение в соответствии между *кажущимся уровнем насыщения протонами* и концентрацией акцепторной примеси. Для установления возможных различий были проведены эксперименты по насыщению протонпроводящего оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ в O_2 - H_2O - и H_2 - H_2O -атмосферах.

На рис. 3.22 и 3.23 показаны зависимости изменения массы образца от времени, а также температурные зависимости *кажущегося уровня насыщения протонами* оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ в атмосферах O_2 - H_2O и H_2 - H_2O при различных парциальных давлениях газообразных воды, кислорода и/или водорода в температурном диапазоне 300 – 950 °С. Из рис. 3.22(а, в) и 3.23 (а) следует, что с повышением парциального давления паров воды, при постоянном парциальном давлении кислорода (или водорода) в газовой фазе концентрация протонных дефектов в оксиде увеличивается только в области средних температур, и увеличения *кажущегося уровня насыщения протонами* оксида не происходит, при этом значения энтальпий и энтропий реакции гидратации практически не изменяются – таблица 3.11.

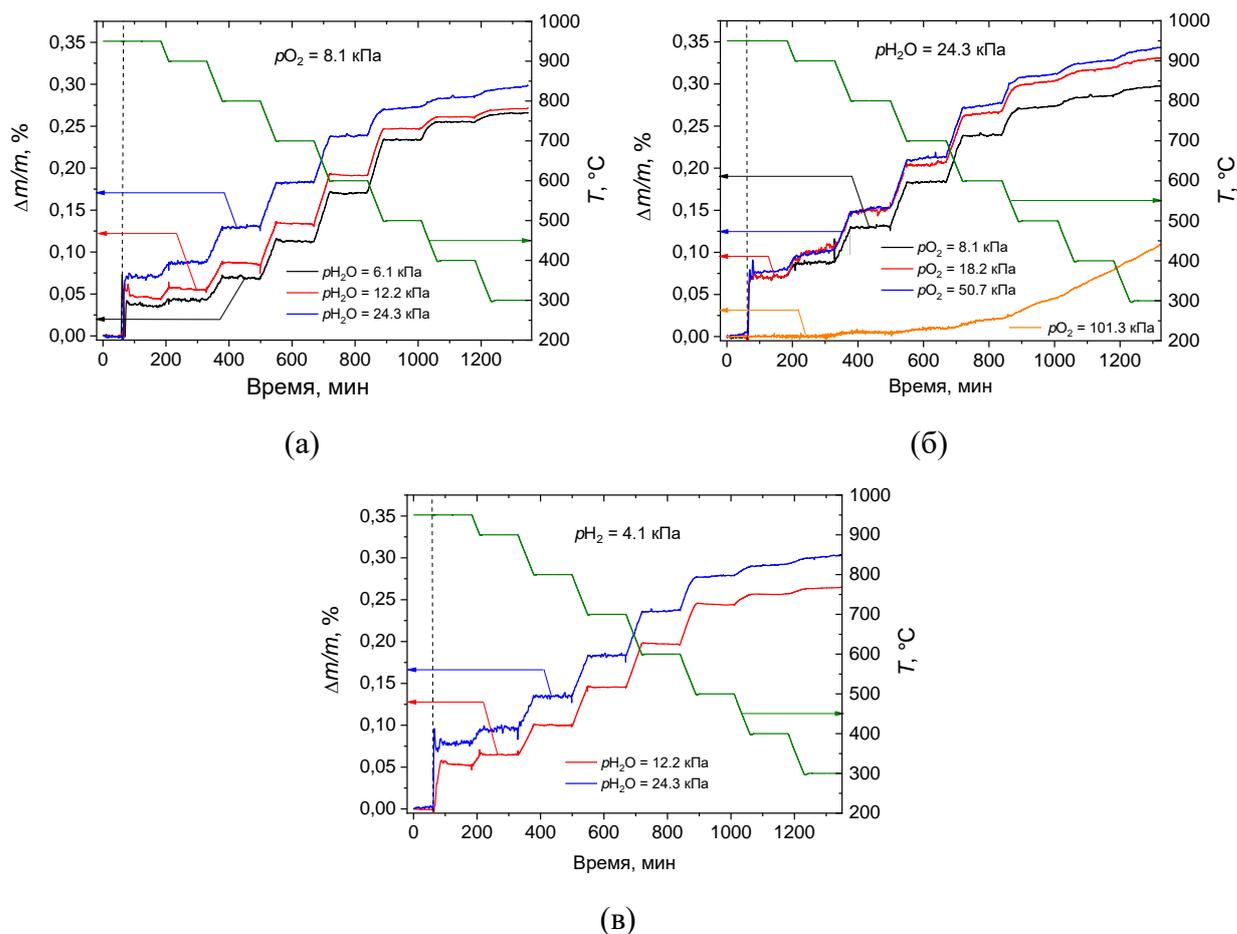


Рис. 3.22. Зависимости изменения массы образца от времени выдержки для оксида $La_{0.91}Sr_{0.09}ScO_{3-\delta}$ при (а) $p_{O_2} = 8.1$ кПа и $p_{H_2O} = (6.1; 12.2; 24.3)$ кПа; (б) при $p_{H_2O} = (< 10^{-2}; 24.3)$ кПа и $p_{O_2} = (< 10^{-2}; 8.1; 18.2; 50.7; 101.3)$ кПа; (в) $p_{H_2} = 4.1$ кПа и $p_{H_2O} = (12.2; 24.3)$ кПа

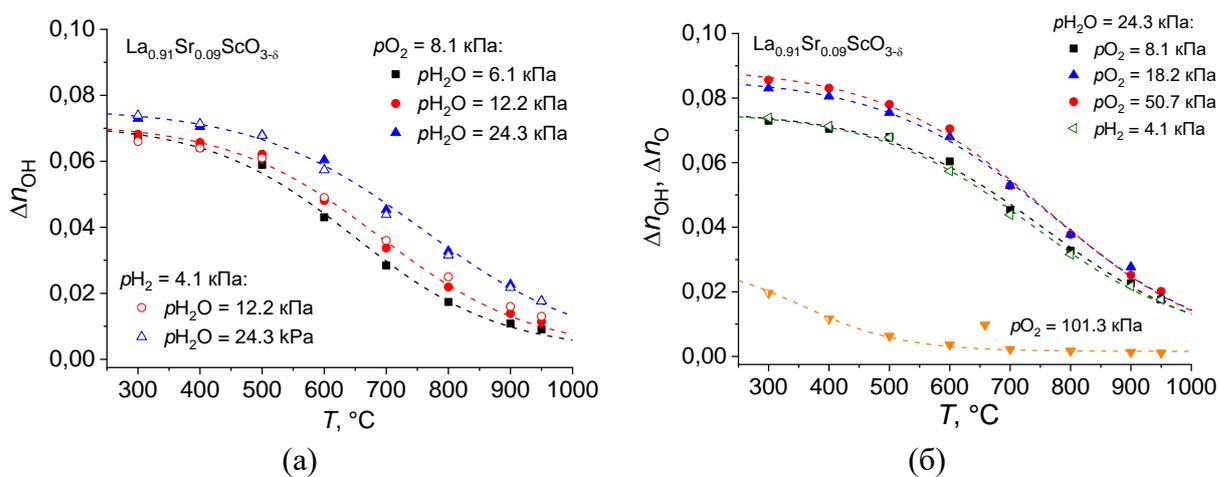


Рис. 3.23. Температурные зависимости концентрации протонных дефектов в оксиде $La_{0.91}Sr_{0.09}ScO_{3-\delta}$ при (а) $p_{O_2} = 8.1$ кПа (или $p_{H_2} = 4.1$ кПа) и $p_{H_2O} = (6.1; 12.2; 24.3)$ кПа и (б) при $p_{H_2O} = (< 10^{-2}; 24.3)$ кПа и $p_{O_2} = (< 10^{-2}; 8.1; 18.2; 50.7; 101.3)$ кПа (или $p_{H_2} = 4.1$ кПа)

Таблица 3.11

Значения энтальпии и энтропии реакции гидратации для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ в $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ - и $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ -атмосферах

Условия эксперимента				ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/моль/К
T , °С	p_{O_2} , кПа	p_{H_2} , кПа	$p_{\text{H}_2\text{O}}$, кПа		
300–950	8.1	–	6.1	-107 ± 2	-92 ± 3
		–	12.2	-108 ± 3	-93 ± 3
		–	24.3	-110 ± 2	-95 ± 2
	18.2	-110 ± 2		-96 ± 2	
	50.7	-110 ± 3		-94 ± 2	
	–	-110 ± 2		-95 ± 2	
	–	4.1	12.2	-108 ± 3	-93 ± 3

Из рис. 3.23(б) следует, что с повышением парциального давления кислорода, при постоянном парциальном давлении паров воды в газовой фазе *кажущийся уровень насыщения протонами* оксида увеличивается. Для установления причины такого поведения были проведены дополнительные измерения оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ в атмосфере молекулярного кислорода ($p_{\text{O}_2} = 101.3$ кПа и $p_{\text{H}_2\text{O}} \leq 10^{-2}$ кПа).

На рис. 3.22(б) и 3.23(б) оранжевым цветом показана кривая, которая демонстрирует процесс поглощения кислорода исследуемым оксидом $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ с понижением температуры. Используя полученные данные об изменении массы исследуемого оксида в атмосфере молекулярного кислорода, и данные об его удельной поверхности (таблица 3.9), можно провести оценку количества поглощенного кислорода: значения составили $(3.7 \pm 0.5) \cdot 10^{19}$ и $(3.0 \pm 0.3) \cdot 10^{19}$ атомов/г кислорода на поверхности оксида соответственно. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в атмосфере кислорода оксид $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ поглощает кислород за счет образования хемосорбированных форм кислорода на поверхности, и инкорпорирование кислорода в объем оксида не происходит. Иными словами, процесс окисления не наблюдается, о чем также дополнительно свидетельствует положительное значение энтальпии окисления, полученное из данных дырочной проводимости оксида $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ в окислительной атмосфере.

Модель переконденсации структурных октаэдров. Как уже ранее было показано, в рамках концепции точечных дефектов, реакцию гидратации чаще всего записывают в следующем виде:



Существует и альтернативная запись такой реакции, в результате которой происходит образование междоузельного протона:



Однако, ни одна из этих реакций не отвечает условию сохранения единственно возможного координационного числа скандия в оксиде, равного 6 [145].

Ранее в разделе 3.1.2 методом ^{45}Sc ЯМР было показано, что введение стронция приводит к увеличению локальной симметрии иона скандия в структуре оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ (рис. 3.5). Появление ОН-дефектов приводит к еще большему уменьшению относительного вклада квадрупольно уширенной части спектра – рис. 3.24.

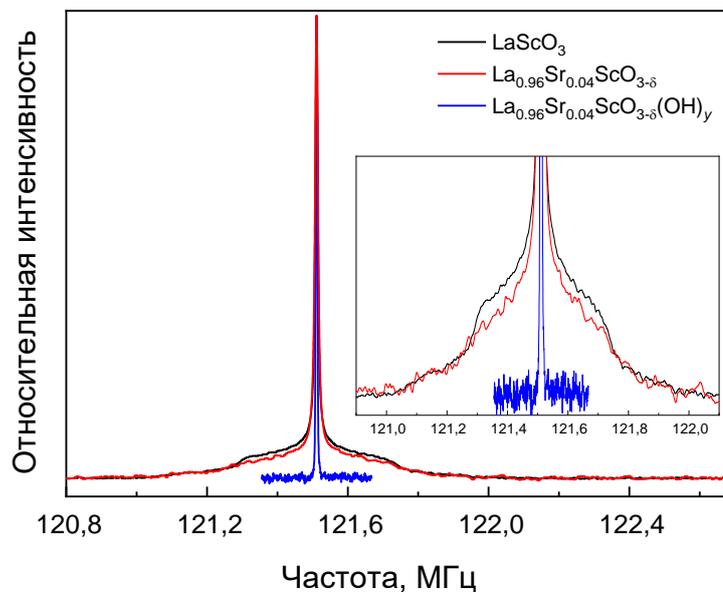
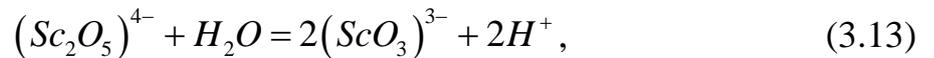


Рис. 3.24. ^{45}Sc ЯМР-спектры для оксидов $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$ до и после выдержки в H_2O -атмосфере. Образец LaScO_3 выдержкам не подвергался и приведен в качестве сравнения

В рамках вакансионной модели дефектообразования такое поведение ЯМР-спектра (рис. 3.24) может иметь следующее объяснение: замещение трехвалентного иона La^{3+} двухвалентным ионом Sr^{2+} приводит к образованию кислородной вакансии вблизи иона Sc^{3+} . ОН-дефекты заполняют эти вакансии и восстанавливают октаэдры ScO_6 , что и сопровождается изменением локального окружения иона Sc^{3+} .

Предложенная нами *модель переконденсации структурных октаэдров* не предполагает наличие кислородных вакансий в структуре $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$ оксида. Рассматривая вместо концентрации вакансий концентрацию структурных полиэдров Sc_2O_{10} , образовавшихся вследствие замещения лантана на стронций, и предполагая, что в процессе гидратации происходит обратный процесс переконденсации структурных октаэдров с увеличением кислорода в решетке (инкорпорирование ОН-дефектов), можно записать следующую реакцию:



где $\left[(\text{Sc}_2\text{O}_5)^{4-} \right]$ – концентрация структурных полиэдров Sc_2O_{10} , $(\text{ScO}_3)^{3-}$ – концентрация структурных октаэдров ScO_6 , $\left[\text{H}^+ \right]$ – концентрация протонных дефектов в структуре оксида. Важно отметить, что при такой записи реакции, координационное число скандия в оксиде не изменяется и остается равным 6.

Таким образом, рассматривая вместо концентрации вакансий количество сочленений структурных полиэдров через общее ребро можно использовать математический аппарат, который применялся для расчета термодинамики процессов гидратации и окисления в вакансионной модели дефектообразования, и прийти к таким же значениям энтальпии и энтропии реакции гидратации (таблицы 3.10 и 3.11), только записанным для реакции (3.13).

3.2.2. Взаимодействия оксидов с молекулярным водородом

Эксперименты по инкорпорированию протонов и дейтериев из атмосферы молекулярного водорода в структуру оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) проводили с использованием метода изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы в температурном интервале 300–800 °С и давлении водорода 0.2–2 кПа [162, 167].

На рис. 3.25 в качестве примера приведены зависимости от времени доли дейтерия и протия в газовой фазе для прямого и обратного экспериментов (см. раздел 2.12.5) по изотопному обмену водорода при температуре 400 °С и давлении водорода 0.2 кПа для $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$ протонпроводящего оксида.

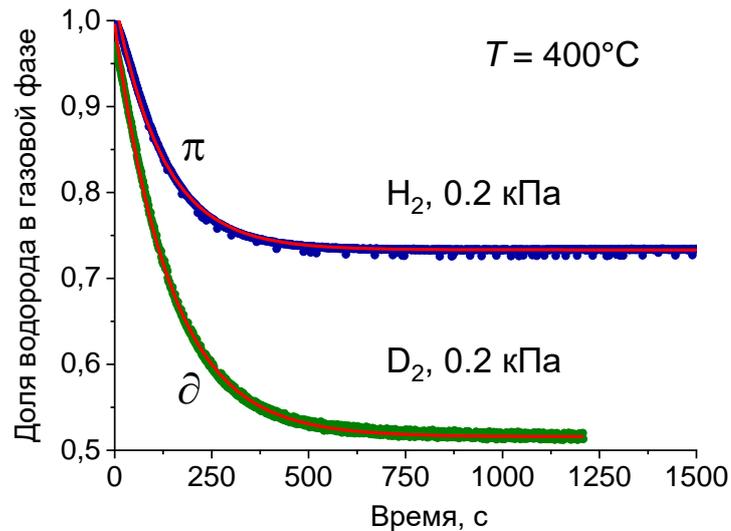


Рис. 3.25. Зависимости доли протия и дейтерия в газовой фазе от времени при давлении водорода 0.2 кПа и температуре 400 °С для протонпроводящего оксида $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$: доля протия π в газовой фазе была получена из обратного эксперимента и доля дейтерия δ в газовой фазе — из прямого эксперимента

Из рис. 3.25 следует, что имеет место как термодинамический, так и кинетический изотопный эффект растворимости водорода (протия и дейтерия). Термодинамический изотопный эффект вызывает различие в равновесных значениях протия и дейтерия в газовой фазе: более низкое равновесное значение дейтерия в газовой фазе означает, что растворимость

дейтерия в твердом оксиде больше по сравнению с протием. Кинетический изотопный эффект дает различные наклоны начальных участков зависимостей от времени доли дейтерия и протия в газовой фазе.

По полученным зависимостям доли протия и дейтерия в газовой фазе от времени (рис. 3.25) рассчитаны их концентрации в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) с использованием закона сохранения массы:

$$N_g \partial^0 + N_o \partial_o^0 = \partial_\infty (N_g + N_o), \quad (3.14)$$

$$N_g \pi^0 + N_o \pi_o^0 = \pi_\infty (N_g + N_o), \quad (3.15)$$

где N_g и N_o – число атомов водорода в газовой фазе и в оксиде; ∂_o^0 и π_o^0 – доли дейтерия и протия в оксиде соответственно (рис. 3.26). Температурные зависимости концентрации протонных и дейтеронных дефектов для недопированного LaScO_3 демонстрирует отсутствие какого-либо значительного растворения водорода в оксиде по сравнению с оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0.04; 0.09$), для которых растворимость водорода с понижением температуры увеличивается – рис. 3.26. При этом во всем температурном диапазоне *кажущийся уровень насыщения дейтерием* выше по сравнению с *кажущимся уровнем насыщения протием* в стронцийзамещенных скандатах лантана.

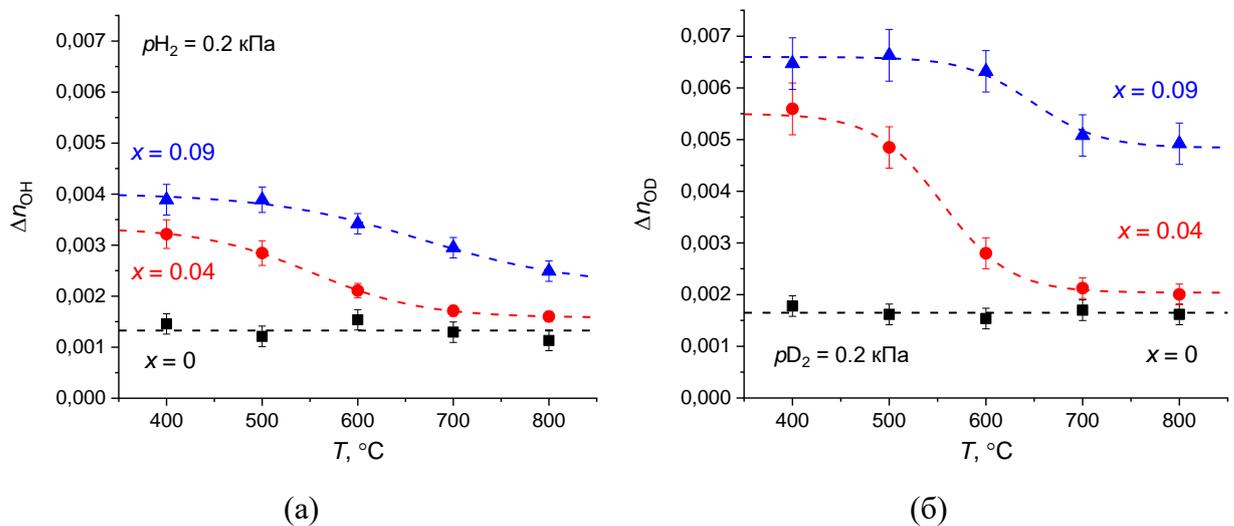


Рис. 3.26. Температурные зависимости концентрации (а) протонных и (б) дейтеронных дефектов в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) при давлении водорода 0.2 кПа

Наблюдаемый термодинамический изотопный эффект можно объяснить, если рассмотреть реакцию гидрирования, которая может быть записана в общем виде:



либо, в обозначениях Крёгера – Винка:



где O_o^\times , OH_o^\bullet , \bar{e} и e' соответствуют кислороду решетки оксида, протонным дефектам, электрону и электронным дефектам.

Разница между константами равновесия K_D/K_H для реакции (3.17) в случае разных изотопов может быть записана следующим образом:

$$\frac{K_D}{K_H} \sim \exp\left(\frac{[(E_{OH}^0 - E_{OD}^0) - \frac{1}{2}(E_{H_2}^0 - E_{D_2}^0)]}{RT}\right). \quad (3.18)$$

Термодинамический изотопный эффект может быть вызван разностью энергий нулевых колебаний связи между OH и OD (E_{OH}^0 и E_{OD}^0 соответственно) реакции (3.17) и молекулярных H_2 и D_2 ($E_{H_2}^0$ и $E_{D_2}^0$ соответственно). Разность энергии нулевых колебаний OH и OD составляет 5.85 кДж/моль, а для H_2 и D_2 – 7.53 кДж/моль [168]. Подставляя данные значения энергий в (3.18), можно показать, что полученная разность $[(E_{OH}^0 - E_{OD}^0) - \frac{1}{2}(E_{H_2}^0 - E_{D_2}^0)]$ равна 2.1 кДж/моль. В результате чего растворимость дейтерия является термодинамически более эффективным процессом, чем растворимость протия.

При работе с порошкообразными образцами всегда возникают вопросы, связанные с выделением свойств, относящихся к объему и/или поверхности исследуемого соединения. На рис. 3.27 представлены спектры 1H ЯМР, полученные после выдержек образцов оксида $La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_{3-\delta}$ в H_2O - и H_2 -атмосферах.

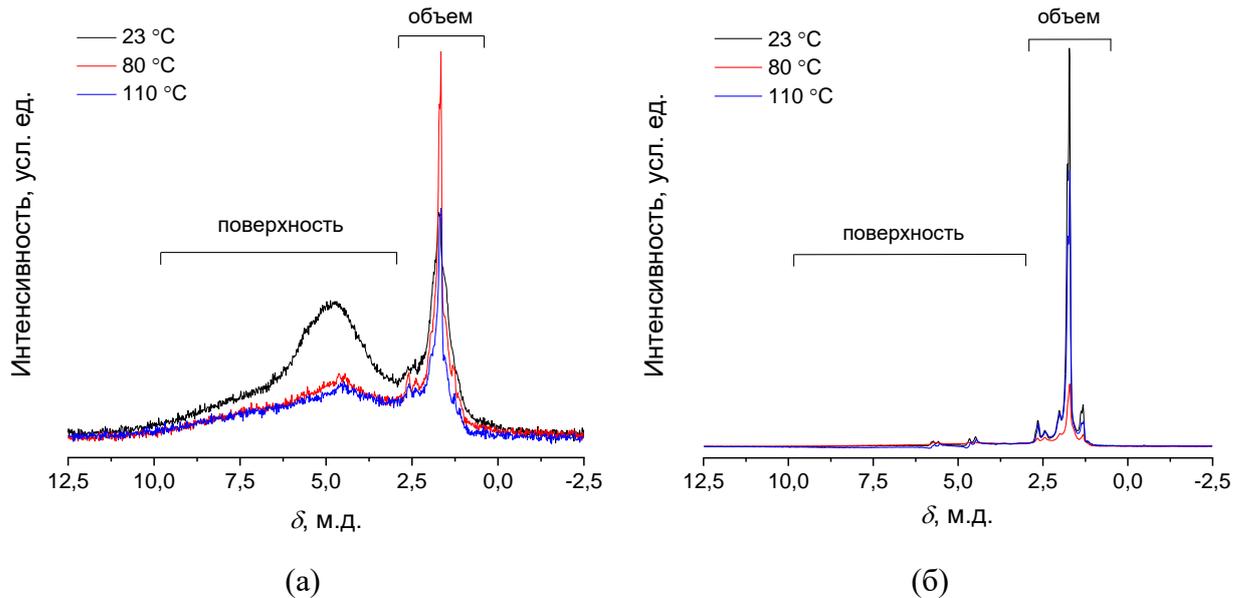


Рис. 3.27. Спектры ^1H ЯМР (MAS) при различных температурах оксида $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$, предварительно выдержанного в атмосферах (а) H_2O и (б) H_2 , где м.д. = ppm

Спектр ^1H ЯМР для исследуемого оксида, содержащего инкорпорированные протоны из H_2O -атмосферы, представлен широким сигналом в диапазоне $3.0 < \delta, \text{ м. д.} < 8.0$ и набором узких линий в диапазоне $0 < \delta, \text{ м. д.} < 3.0$ (рис. 3.27а). При нагреве образца от 23 до 110 °C интенсивность широкой линии, лежащей в диапазоне $3.0 < \delta, \text{ м. д.} < 8.0$, уменьшается, тогда как в области $0 < \delta, \text{ м. д.} < 3.0$ интенсивность сигнала практически не изменяется. Для образца $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$ оксида, содержащего инкорпорированные протоны из H_2 -атмосферы, в диапазоне $3.0 < \delta, \text{ м. д.} < 8.0$ также наблюдаются пики, но с очень небольшими величинами интенсивностей (рис. 3.27б), и похожий набор узких линий (который также наблюдается для оксида после инкорпорирования протонов из H_2O -атмосферы) в диапазоне $0 < \delta, \text{ м. д.} < 3.0$.

Полученные экспериментальные данные (рис. 3.27) по аналогии со спектрами ^1H ЯМР (MAS) для оксида TiO_2 [169, 170] позволяют высказать предположение о том, что в образце оксида, содержащего инкорпорированные протоны из H_2O -атмосферы, наблюдаются как минимум две группы протонов с разной прочностью ОН-связи в оксиде: первая группа ($3.0 < \delta, \text{ м. д.} < 8.0$),

соответствует мостиковым ОН-группам и связанным с ними молекулам воды на поверхности оксида; вторая ($0 < \delta$, м. д. < 3.0) – ОН-дефектам, инкорпорированным в решетку оксида (рис. 3.27а). Поскольку мостиковых ОН-групп мало на поверхности оксида после обработки в H_2 -атмосфере и они не ориентируют H_2O на поверхности из-за отсутствия ее в газовой фазе, то широкого сигнала в диапазоне $3.0 < \delta$, м. д. < 8.0 не наблюдается – рис. 3.27(б). В то же время имеется сигнал в виде набора узких линий в диапазоне $0 < \delta$, м. д. < 3.0 от ОН-дефектов, инкорпорированных в решетку оксида, для образцов после выдержки как в H_2O -, так и в H_2 -атмосферах.

На рис. 3.28 представлены спектры 1H ЯМР в диапазоне $0 < \delta$, м. д. < 3.0 образцов $La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_{3-\delta}$ после выдержек в атмосферах H_2O и H_2 при температуре регистрации спектров равной $80^\circ C$.

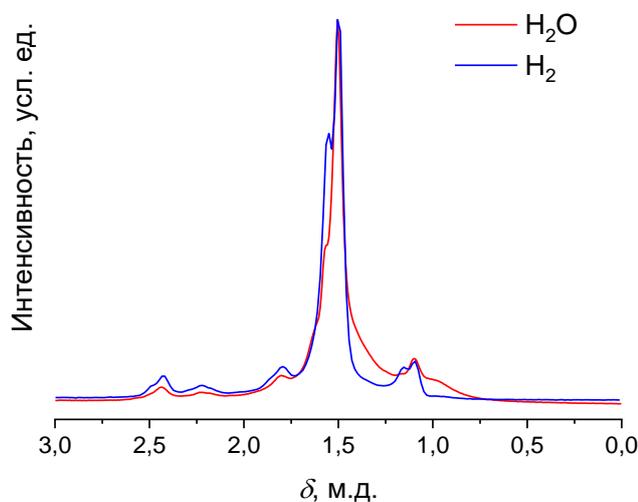


Рис. 3.28. Сравнение спектров 1H ЯМР при $80^\circ C$ после обжигов в H_2O - и H_2 -атмосфере для оксида $La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_{3-\delta}$, где м.д. = ppm

Из рис. 3.28 следует, что 1H ЯМР-спектры образцов после выдержек в H_2O - и H_2 -атмосферах аналогичны друг другу: существует одно явно выраженное структурное состояние, вероятно соответствующее преимущественной локализации протонов в O1 позиции кислорода, а также наблюдаются парные пики, которые, как мы полагаем, могут соответствовать

неэквивалентным позициям водорода в структуре оксида. Для проверки этого предположения были проведены исследования методом дифракции нейтронов.

Нейтронограммы оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ после выдержек в O_2 -, D_2O - и D_2 -атмосферах приведены на рис. 3.29. Индексирование нейтронограммы (рис. 3.29а), оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ показало, что структура образца соответствует модели структуры перовскита с ромбическими искажениями, пространственная группа № 62 $Pnma$. Параметры элементарной ячейки и координаты атомов представлены в таблице 3.12.

На рис. 3.29(б) приведена нейтронограмма для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ после выдержки в D_2O -атмосфере. Установлено, что параметры решетки a , b слегка увеличились, в то время как параметр c уменьшился, объем элементарной ячейки при этом незначительно вырос (таблица 3.12). Для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ после выдержки в D_2 -атмосфере (рис. 3.29в), параметры и объем элементарной ячейки практически не изменились по сравнению с оксидом того же состава, выдержанного в O_2 -атмосфере (таблица 3.12).

Дальнейший анализ проводился по следующей процедуре: использовали модель и координаты атомов для образца после выдержки в атмосфере молекулярного кислорода и выполняли уточнение всех структурных параметров без учета вклада дейтерия, после чего были построены карты распределения ядерной плотности в ячейке для образцов после выдержек в D_2O - и D_2 -атмосферах (рис. 3.30).

Анализ карты ядерной плотности для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ после выдержки в D_2O -атмосфере (рис. 3.30а) выявил дополнительную ядерную плотность возле узлов апикального кислорода в позиции $\text{O}1$ ($4c$). Одна из позиций дейтерия близка к литературной [39] для оксида, близкого по составу. Однако в нашем случае наблюдается еще одна позиция также занятая дейтерием.

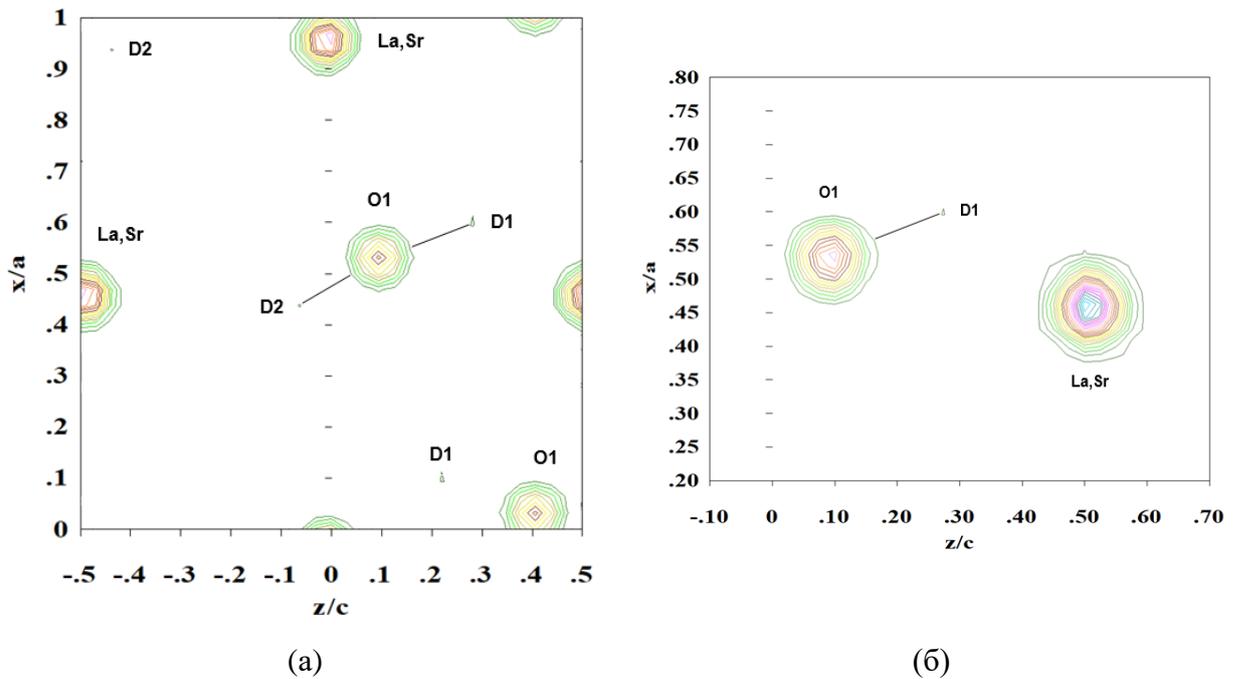
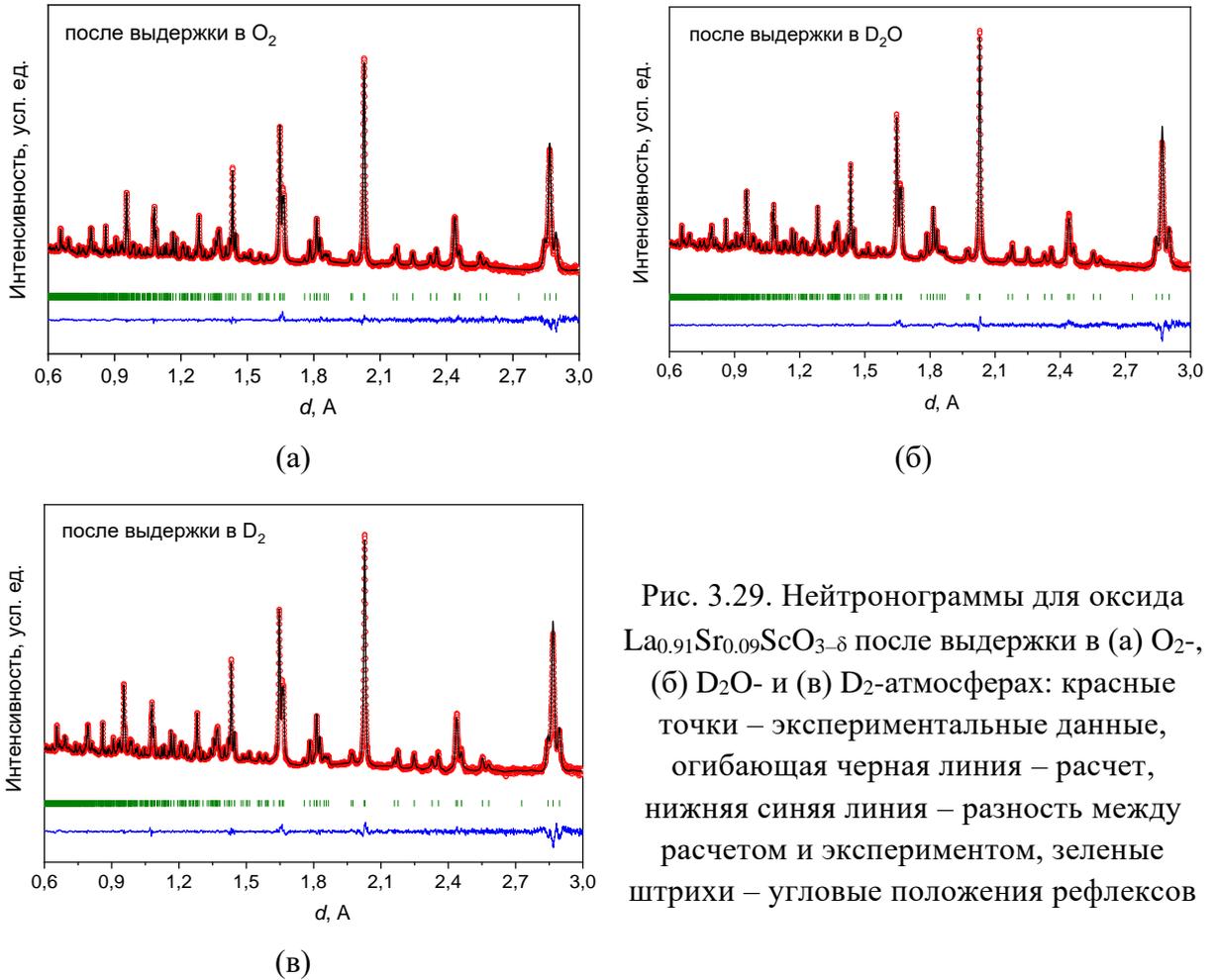


Рис. 3.30. Карта ядерной плотности в плоскости xz вдоль оси $y = 1/4$ для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ после выдержки в (а) D_2O - и (б) D_2 -атмосферах

Таблица 3.12

Параметры кристаллической структуры стронцийзамещенных скандатов лантана после выдержек в O₂-, D₂O- и D₂-атмосферах

Оксид		La _{0.91} Sr _{0.09} ScO _{3-δ} (O ₂)	La _{0.91} Sr _{0.09} ScO _{3-δ} (D ₂ O)	La _{0.91} Sr _{0.09} ScO _{3-δ} (D ₂)
Пространственная группа		<i>Pnma</i>		
<i>a</i> , Å		5.7874(1)	5.8002(6)	5.7883(2)
<i>b</i> , Å		8.0976(3)	8.1079(7)	8.0981(5)
<i>c</i> , Å		5.6854(7)	5.6822(2)	5.6855(4)
<i>V</i> , Å ³		266.44(5)	267.22(5)	266.50(8)
La _{0.91} Sr _{0.09} (4c)	<i>x</i>	-0.0415(2)	-0.0445(8)	-0.0418(9)
	<i>y</i>	0.25	0.25	0.25
	<i>z</i>	-0.0092(8)	-0.0109(5)	-0.0091(8)
	<i>B</i>	0.86(2)	0.77(3)	0.82(7)
	<i>Occ.</i>	1	1	1
Sc (4b)	<i>x</i>	0	0	0
	<i>y</i>	0	0	0
	<i>z</i>	0.5	0.5	0.5
	<i>B</i>	0.95(4)	0.86(6)	0.84(6)
	<i>Occ.</i>	1	1	1
O1 (4c)	<i>x</i>	0.5307(5)	0.5313(3)	0.5308(7)
	<i>y</i>	0.25	0.25	0.25
	<i>z</i>	0.0916(1)	0.0952(2)	0.0906(4)
	<i>B</i>	1.14(6)	0.87(4)	0.95(3)
	<i>Occ.</i>	1	1	1
O2 (8d)	<i>x</i>	0.2048(1)	0.2047(4)	0.2051(9)
	<i>y</i>	0.0486(3)	0.0504(8)	0.0494(8)
	<i>z</i>	0.7951(6)	0.7955(6)	0.7948(9)
	<i>B</i>	0.92(3)	0.92(3)	0.88(9)
	<i>Occ.</i>	1.955(0)	2.000(0)	1.955(0)
D1 (4)	<i>x</i>	–	0.1100(0)	0.1100(0)
	<i>y</i>	–	0.25	0.5
	<i>z</i>	–	0.2190(0)	0.2190(0)
	<i>Occ.</i>	–	0.045	0.0025
D2 (4)	<i>x</i>	–	-0.0625(0)	–
	<i>y</i>	–	0.25	–
	<i>z</i>	–	0.5630(0)	–
	<i>Occ.</i>	–	0.045	–
<i>R_{wp}</i> , %		2.41	2.14	2.91
<i>R_{exp}</i> , %		2.02	1.71	1.91
<i>R_p</i> , %		3.75	3.50	4.05
<i>R_B</i> , %		1.42	1.57	2.33

При своем уточнении в расчет были введены обе позиции, что улучшило сходимость с экспериментом, причем при уточнении заполнение дейтерием было зафиксировано и сделано равным в обеих позициях. Образец оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ после выдержки в D_2 -атмосфере имеет только одну позицию, также занятую дейтерием (рис. 3.30б). Уточненные межатомные расстояния D–O близки к теоретическим ($\sim 1 \text{ \AA}$) и представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13

Межатомные расстояния O–D (\AA) в решетке для стронцийзамещенных скандатов лантана после выдержек в O_2 -, D_2 - и D_2O -атмосферах

Расстояние	$\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ (после выдержки в D_2)	$\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ (после выдержки в D_2O)	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ (после выдержки в D_2O) [39]
D1–O1	1.154(1)	1.128(3)	1.076(3)
D2–O1	–	1.050(8)	1.032(3)

Таким образом, установлено, что при взаимодействии $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ как с D_2O -, так и с D_2 -содержащей атмосферой образуются протонные дефекты в объеме оксида. Далее рассмотрим взаимодействие молекулярного водорода (реакцию гидрирования) с оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ по аналогии с тем, как это было сделано для H_2O -содержащей атмосферы в разделе 3.2.1 – в рамках двух моделей дефектообразования: вакансионной модели и модели переконденсации структурных октаэдров.

Вакансионная модель дефектообразования. На рис. 3.31 показаны зависимости кажущегося уровня насыщения протонами (дейтронами) в атмосфере молекулярного водорода (рис. 3.31а) и во влажной атмосфере (рис. 3.31б) при температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$ для оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) от уровня допирования стронцием. Во влажных атмосферах (смеси $\text{H}_2\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$) наблюдается практически полное соответствие между уровнем акцепторной примеси и степенью гидратации образцов (рис. 3.31б), что соответствует уравнению реакции гидратации (3.1). После выдержки оксидов в атмосфере молекулярного водорода, с увеличением концентрации

стронция в образцах, аналогичного соответствия не наблюдается (рис. 3.31а). Таким образом, можно сделать предположение о том, что для оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) реакция гидрирования (3.17) не является единственной.

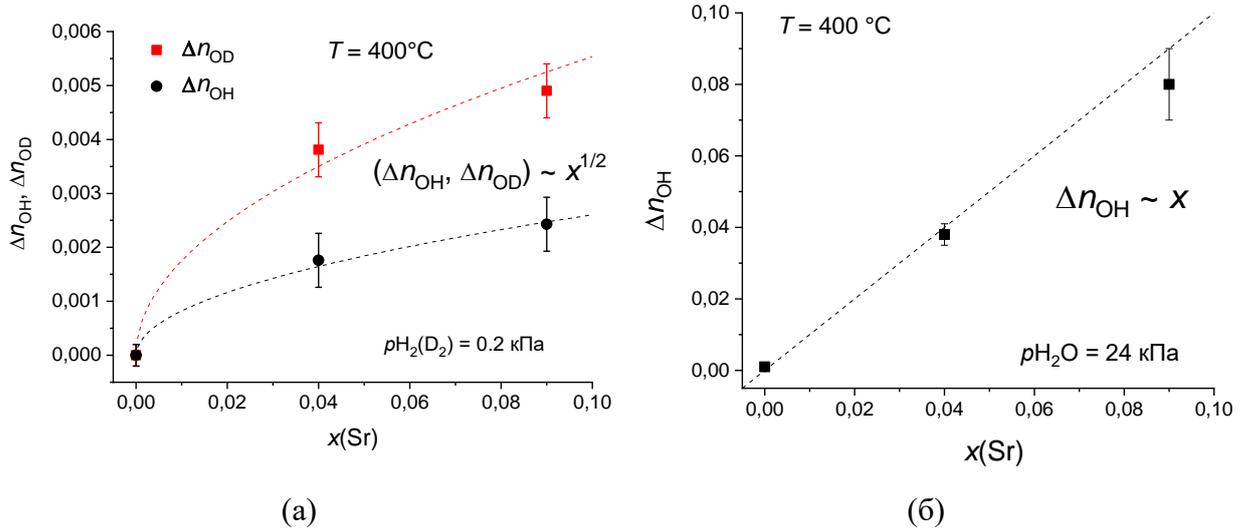


Рис. 3.31. Зависимости кажущегося уровня насыщения протонами (дейтронами) (а) в атмосфере молекулярного водорода и (б) во влажной атмосфере при $T = 400^\circ\text{C}$ для оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) от уровня допирования стронцием; для рис. 3.31(а) данные взяты с рис. 3.26; для рис. 3.31(б) – с рис. 3.19(б) и рис. 3.23

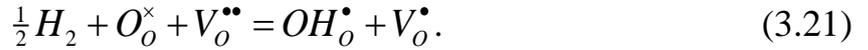
Рассмотрим выражение для константы равновесия K_{H} реакции гидрирования (3.17), которое может быть записано в следующем виде:

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{OH}_o^\bullet]n}{[\text{O}_o^\times](p_{\text{H}_2})^{1/2}}, \quad (3.19)$$

где n – равновесная концентрация электронов [e'], p_{H_2} – давление водорода, выраженное в атм. В ходе реакции гидрирования (3.17) также, как и в ходе реакции гидратации (3.1), происходит образование протонных (дейтеронных) дефектов, однако появление электронов должно сопровождаться каким-то механизмом их компенсации. Одним из возможных механизмов электронной компенсации заряда для реакции (3.17) может быть локализация электронных дефектов на вакансиях кислорода:



где V_o^\bullet – однократно заряженная вакансия кислорода или F^+ -центр. Тогда общее уравнение реакции гидрирования (3.17) с учетом реакции образования F^+ -центров (3.20) можно записать в виде:



Полагая, что концентрация F^+ -центров будет определяться следующим образом:

$$[V_o^\bullet] = [OH_o^\bullet]. \quad (3.22)$$

Константа равновесия реакции гидрирования (3.21) запишется в виде:

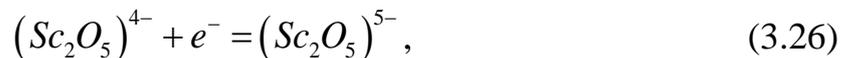
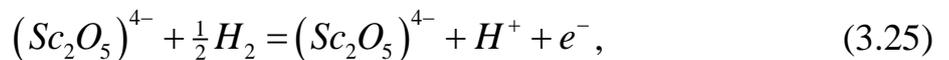
$$K_H = \frac{[OH_o^\bullet] \cdot [V_o^\bullet]}{(pH_2)^{1/2} \cdot [O_o^\times] \cdot [V_o^{\bullet\bullet}]} = \frac{[OH_o^\bullet]^2}{(pH_2)^{1/2} \cdot [O_o^\times] \cdot [V_o^{\bullet\bullet}]}. \quad (3.23)$$

Выразим концентрацию протонных дефектов из уравнения (3.23):

$$[OH_o^\bullet] = \sqrt{K_H} \cdot \sqrt{(pH_2)^{1/2} \cdot [O_o^\times] \cdot [V_o^{\bullet\bullet}]}, \quad (3.24)$$

где концентрация вакансий задается уровнем акцепторной примеси. Таким образом, содержание протонных дефектов будет прямо пропорционально концентрации акцепторной примеси в степени $1/2$, что и наблюдается в эксперименте – рис. 3.31(а).

Модель переконденсации структурных октаэдров. По аналогии с тем, как была записана реакция гидратации (3.13) в модели переконденсации структурных октаэдров (раздел 3.2.1), реакцию гидрирования можно записать в следующем виде:



где аналогичным образом вместо концентрации вакансий в структуре оксида рассматривается концентрация структурных полиэдров Sc_2O_{10} (реакция 3.25), а электронная компенсация осуществляется за счет дефектов типа Sc_2O_5 (реакция 3.26).

Ранее в разделах 3.1.2 и 3.2.1 методом ^{45}Sc ЯМР было показано, что как введение стронция, так и появление ОН-дефектов из H_2O -содержащей

атмосферы приводит к увеличению локальной симметрии иона скандия в структуре оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ (рис. 3.24). На рис. 3.32 показаны ^{45}Sc ЯМР-спектры для $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$ после выдержки в H_2O - и H_2 -атмосферах.

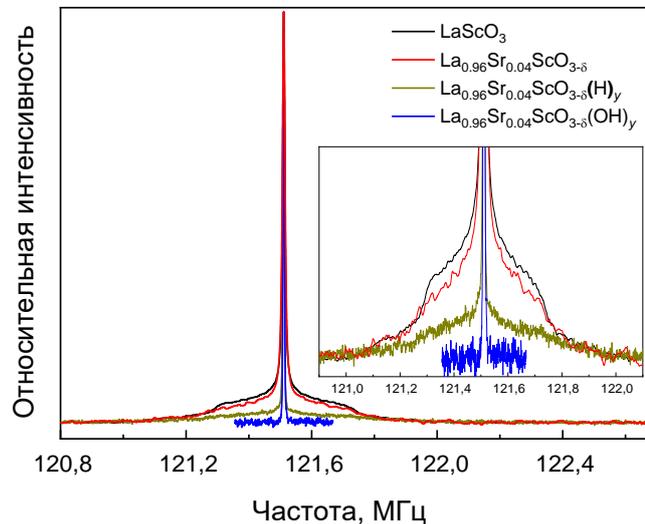


Рис. 3.32. ^{45}Sc ЯМР-спектры для оксидов $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$ после выдержки в H_2O - и H_2 -атмосферах. Образец LaScO_3 выдержкам не подвергался и приведен в качестве сравнения

Если в случае с $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$, выдержанным в H_2O -содержащей атмосфере, происходит обратная переконденсация структурных октаэдров, вследствие увеличения кислорода в решетке оксида (инкорпорирование ОН-дефектов), то для образца, выдержанного в атмосфере молекулярного водорода такой перестройки октаэдров не происходит (ввиду отсутствия кислорода в молекуле водорода). Однако, на ^{45}Sc ЯМР-спектре также наблюдается повышение локальной симметрии иона Sc^{3+} по сравнению с образцом оксида, который выдержкам в H_2O - и H_2 -содержащих атмосферах не подвергался (рис. 3.32). В общем случае, такое поведение ^{45}Sc ЯМР-спектра может быть связано не только с повышением локальной симметрии кристалла, но и быть вызвано появлением протонной динамики, которая приводит к эффективному усреднению квадрупольных взаимодействий. Поскольку насыщение оксида в атмосфере молекулярного водорода оказывает слабое

влияние на локальную симметрию иона Sc^{3+} , то уменьшение квадрупольно уширенной части спектра может быть связано только с динамикой протонов.

Предполагая, что усреднение квадрупольно уширенного спектра происходит при температурах, на которых характерная частота перескоков τ_c становится сравнима с квадрупольной частотой спектра «жесткой решетки», мы можем оценить величину $\tau_c^{-1} \sim 10^6\text{--}10^7 \text{ s}^{-1}$ при температуре 300 К для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$. В работе [91] для скандийзамещенных цирконатов бария величины частот перескоков протонов составляли $\tau_c^{-1} \sim 10^3\text{--}10^4 \text{ s}^{-1}$ при температуре 300 К. Таким образом, частоты перескоков протонов в $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ выше по сравнению с таковыми для оксидов $\text{BaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$. Высокие частоты перескоков протонов могут отвечать их высокой подвижности в исследуемых оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$.

3.3. Кинетика взаимодействия кислорода и водорода газовой фазы с протонпроводящими оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$

3.3.1. Кинетика взаимодействия с кислородом газовой фазы

Исследование кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) проводили методом изотопного обмена кислорода с изотопным уравниванием состава газовой фазы в диапазоне температур 600–900 °С и давлении кислорода 1.01 кПа [171].

На рис. 3.33 приведены типичные зависимости доли изотопа кислорода $\alpha(^{18}\text{O})$, а также долей C_{32} , C_{34} и C_{36} в газовой фазе (для молекул $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{18}\text{O}_2$ соответственно) от времени для оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) при температуре 900 °С и давлении кислорода $p_{\text{O}_2} = 1.01$ кПа. По полученным зависимостям (рис. 3.33) рассчитаны значения коэффициентов диффузии, скоростей межфазного обмена, диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода – рис. 3.34. Значения эффективных энергий активации данных процессов представлены в таблице 3.14.

На рис. 3.34(а) видно, что с увеличением содержания стронция коэффициент диффузии кислорода увеличивается, а эффективная энергия активации диффузии меньше для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0.04; 0.09$) по сравнению с недопированным LaScO_3 . Высокие значения эффективной энергии активации диффузии кислорода для недопированного скандата лантана могут быть связаны с вкладом энергии образования дефектов, обеспечивающих ионный перенос, а также с наличием других маршрутов диффузии, в частности, с переносом кислорода по границам зерен оксида.

Зависимости скорости межфазного обмена кислорода от температуры для исследуемых оксидов представлены на рис. 3.34(б). Поскольку скорость межфазного обмена кислорода связана со скоростями стадии диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода (согласно уравнению 2.18), то необходимо провести анализ зависимостей скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода от температуры – рис. 3.34(в, г, д).

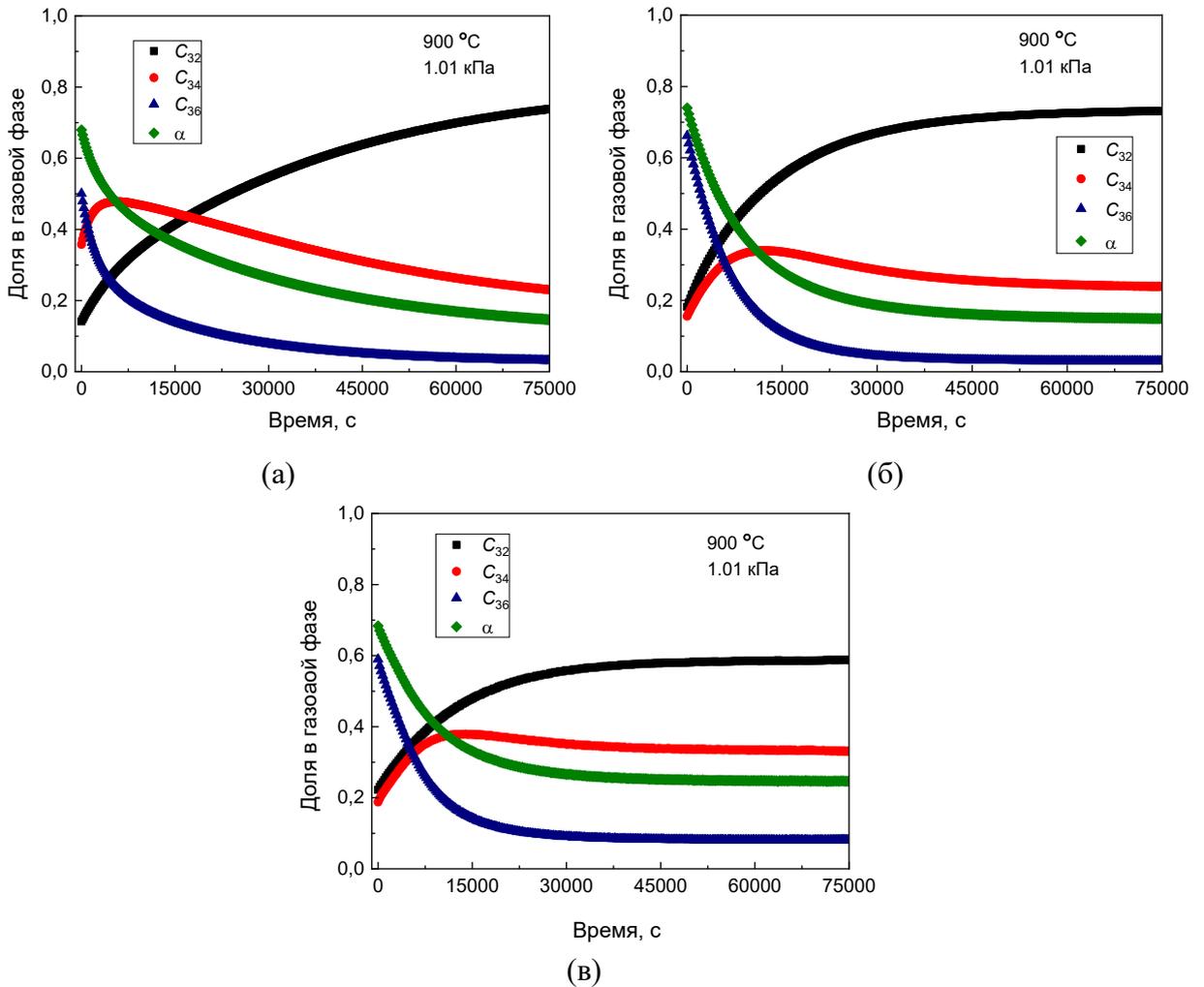


Рис. 3.33. Зависимости доли изотопа кислорода ^{18}O (α) и долей C_{32} , C_{34} и C_{36} (для молекул $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{18}\text{O}_2$ соответственно) в газовой фазе от времени для (а) LaScO_3 , (б) $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$ и (в) $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ при $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ и $p_{\text{O}_2} = 1.01\text{ кПа}$

Из рис. 3.34(г) следует, что скорость инкорпорирования кислорода во всем исследуемом интервале температур меньше скорости диссоциативной адсорбции кислорода. Таким образом, можно утверждать, что для оксида LaScO_3 скоростьопределяющей стадией обмена кислорода является стадия инкорпорирования кислорода. В свою очередь, для ряда оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0.04; 0.09$) с ростом концентрации стронция разница между скоростями инкорпорирования и диссоциативной адсорбции кислорода уменьшается, так что для оксида с $x = 0.04$ эти стадии являются конкурирующими, а для оксида с $x = 0.09$ скоростьопределяющей стадией обмена является стадия диссоциативной адсорбции кислорода.

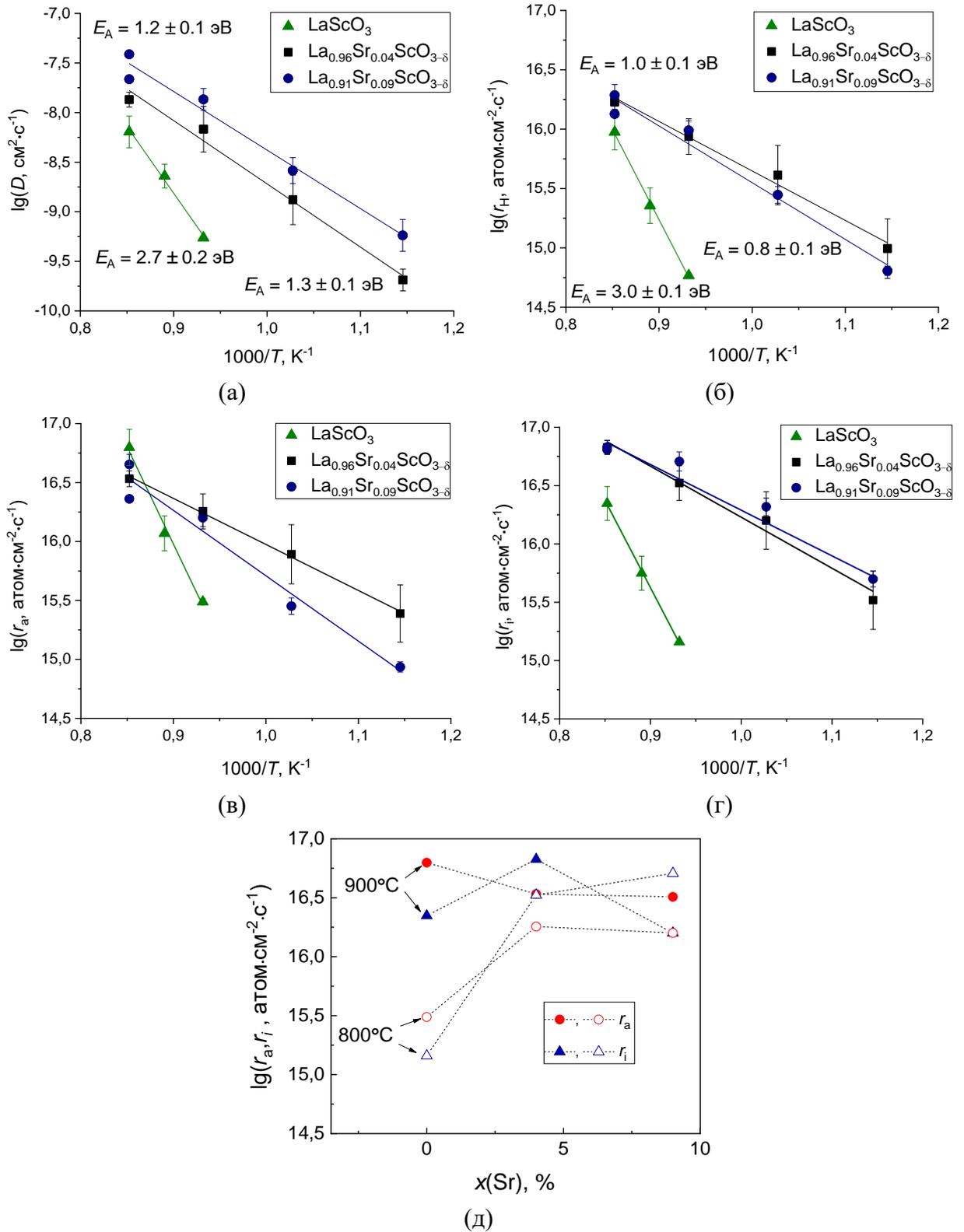


Рис. 3.34. Температурные зависимости (а) коэффициентов диффузии, (б) скоростей межфазного обмена, (в) диссоциативной адсорбции и (г) инкорпорирования кислорода; (д) зависимости скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода от содержания стронция в протонпроводящих оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$)

Таблица 3.14

Значения эффективных энергий активации процессов диффузии, обмена, инкорпорирования и диссоциативной адсорбции кислорода

№	Оксид	Условия эксперимента		Эффективная энергия активации, эВ				Метод	Источник
		pO_2 , кПа	T , °C	$E_A (D)$	$E_A (k)$	$E_A (r_i)$	$E_A (r_a)$		
1	BaCe _{0.9} La _{0.1} O _{3-δ}	101	500–1000	0.9 ± 0.1	0.6 ± 0.4	–	–	IE DP*	[114]
2	SrCe _{0.95} Yb _{0.05} O _{3-δ}			1.9 ± 0.1	1.4 ± 0.1	–	–		
3	CaZr _{0.9} In _{0.1} O _{3-δ}			2.3 ± 0.1	1.9 ± 0.2	–	–		
4	SrZrO ₃	20	900–1200	1.6 ± 0.3	–	–	–	[115]	
				1.8 ± 0.3	–	–	–		
5	BaCe _{0.95} Nd _{0.05} O _{3-δ}	0.67	630–820	2.5 ± 0.2	1.9 ± 0.1	–	–	[172]	
6	SrCe _{0.95} Y _{0.05} O _{3-δ}	0.67	630–820	2.6 ± 0.2	1.7 ± 0.1	–	–		
7	CaZrO ₃	0.67	700–850	2.5 ± 0.3	2.7 ± 0.5	2.4 ± 0.5	2.4 ± 0.5	[173]	
8	CaZr _{0.99} Sc _{0.01} O _{3-δ}	0.67	700–850	1.7 ± 0.1	1.8 ± 0.3	1.7 ± 0.1	1.7 ± 0.1		
9	CaZr _{0.95} Sc _{0.05} O _{3-δ}	0.67	700–850	1.4 ± 0.3	1.9 ± 0.2	1.4 ± 0.4	1.4 ± 0.4		
10	BaZr _{0.80} Y _{0.20} O _{3-δ}	1.33	800–900	1.2 ± 0.2	1.2 ± 0.1	–	–	IE GPE**	
11	La ₂ Zr ₂ O _{7-α}	1.01	750–850	0.9 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.9 ± 0.1		[174]
12	La _{1.95} Ca _{0.05} Zr ₂ O _{7-α}		700–850	1.1 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.4 ± 0.1	1.1 ± 0.1		[175]
13	La _{1.9} Ca _{0.1} Zr ₂ O _{7-α}		600–900	1.5 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.2 ± 0.1		
14	LaScO ₃		800–900	2.7 ± 0.2	3.0 ± 0.1	3.0 ± 0.1	3.3 ± 0.3		
15	La _{0.96} Sr _{0.04} ScO _{3-δ}		600–900	1.3 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.9 ± 0.1	1.1 ± 0.1		
16	La _{0.91} Sr _{0.09} ScO _{3-δ}		600–900	1.2 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.8 ± 0.1		Данная работа

(*IE DP – изотопное профилирование; **IE GPE – изотопное равновесие по газовой фазе)

Рассматривая изменение скоростей для отдельных стадий обмена, можно заметить, что с увеличением содержания допанта происходит монотонное увеличение скорости инкорпорирования кислорода. Согласно реакции (2.12), в стадии инкорпорирования участвует кислород решетки оксида, поэтому стадия инкорпорирования лимитируется подводом ^{16}O -изотопа кислорода к поверхности оксида. Исходя из этого можно предположить, что более высокие скорости инкорпорирования для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0.04; 0.09$) связаны с дефицитом кислорода в данных оксидах.

В отличие от скорости инкорпорирования кислорода скорость диссоциативной адсорбции кислорода ведет себя немонотонно с ростом концентрации стронция в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$). На скорость диссоциативной адсорбции кислорода, как правило, определяющее влияние оказывает состав и структура внешнего слоя поверхности. Под внешним слоем поверхности мы понимаем самый верхний слой образца оксида, непосредственно контактирующий с газовой фазой.

Ранее в работах [173, 176, 177] на примере оксидов $\text{La}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Zr}_2\text{O}_{7-\alpha}$, $\text{LnBaCo}_2\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$) и $\text{La}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4-\delta}$ изменение скорости диссоциативной адсорбции кислорода было связано с особенностями химического состава и дефектной структуры внешнего слоя оксида. В работе [173] для оксидов $\text{La}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Zr}_2\text{O}_{7-\alpha}$ обнаружено увеличение содержания ионов Ca^{2+} на поверхности оксидов, что явилось причиной блокировки активных центров адсорбции кислорода $\text{La}-\text{O}$ и привело к уменьшению скорости диссоциативной адсорбции кислорода. Таким образом, можно предположить, что в случае скандатов лантана, исследованных в данной работе, изменение скорости диссоциативной адсорбции кислорода также связано с отличием химического состава в приповерхностных слоях образцов оксидов. Для проверки этого предположения методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) был проведен элементный анализ приповерхностного слоя оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) – рис. 3.35.

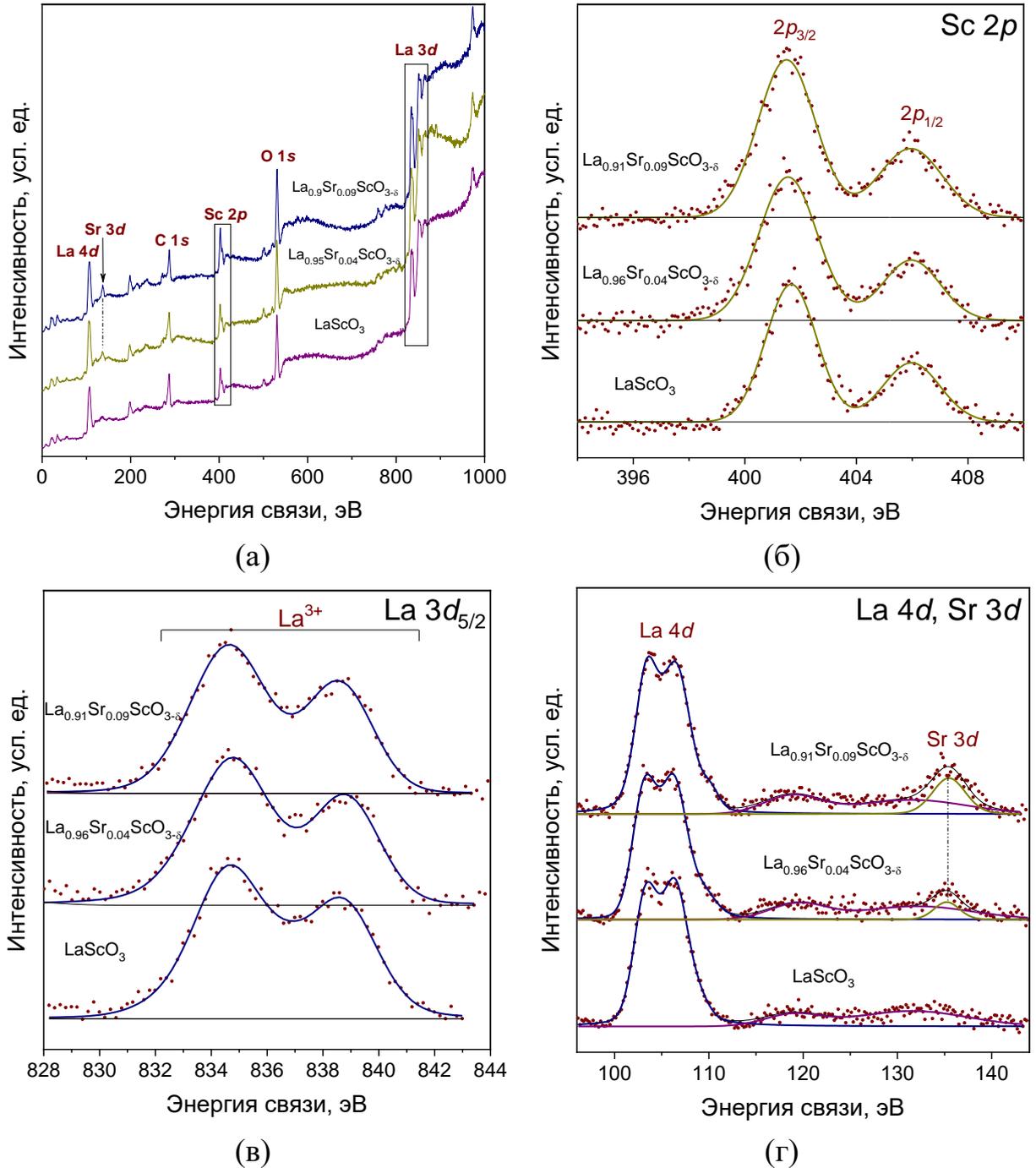


Рис. 3.35. РФЭС-спектры для оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$): (а) обзорный, (б) вблизи пика Sc 2p, (в) вблизи пика La 3d, (г) вблизи пиков La 4d и Sr 3d

Таблица 3.15

Концентрации элементов (отн. ат. %) в приповерхностном слое образцов оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$)

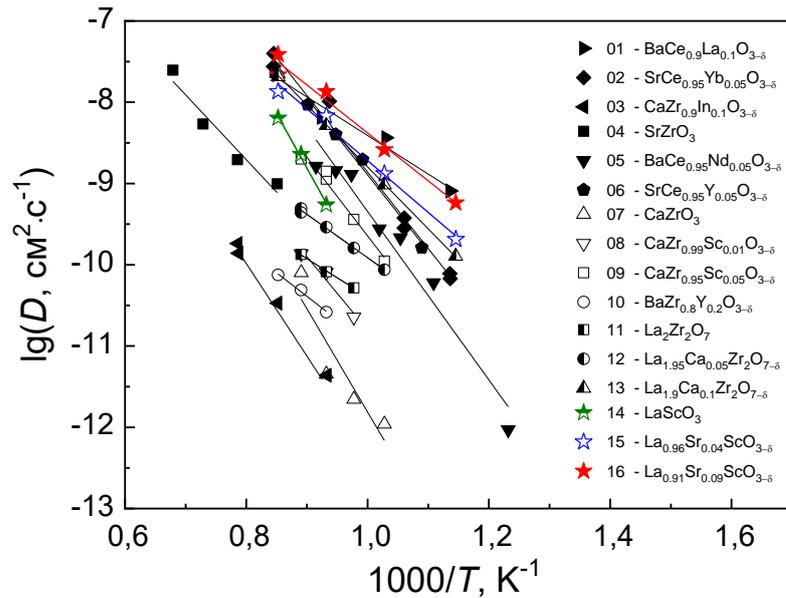
Элемент	LaScO_3	$\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$
La	75.3	71.7	65.4
Sr	—	4.8	11.1
Sc	24.7	23.5	23.5

Представленные на рис. 3.35(а) обзорные спектры содержат пики, относящиеся к элементам исследуемых оксидов. Возрастающая вместе с энергией связи интенсивность фона в этих спектрах связана с увеличением количества вторичных электронов, эмитируемых образцами. РФЭС-спектр скандия Sc $2p$ представлен дублетом $2p_{3/2}$ – $2p_{1/2}$, являющимся результатом спин-орбитального расщепления соответствующего терма – рис. 3.35(б). Найденная нами величина энергии связи для пика Sc $2p_{3/2}$, $E_b = 401.6 \pm 0.1$ эВ соответствует получаемой для ионов скандия Sc³⁺ в оксиде Sc₂O₃, $E_b = 401.7$ эВ [178]. Энергия связи пиков La $3d_{5/2}$ и Sr $3d_{5/2}$ (834.7 ± 0.1 и 135.4 ± 0.1 эВ), найденная для образцов La_{1-x}Sr_xScO_{3-δ}, отвечает энергии связи данных электронных уровней в оксидах La₂O₃ и SrO (834.8 эВ [179] и 135.3 ± 0.3 эВ [180] соответственно) – рис. 3.35(в, г).

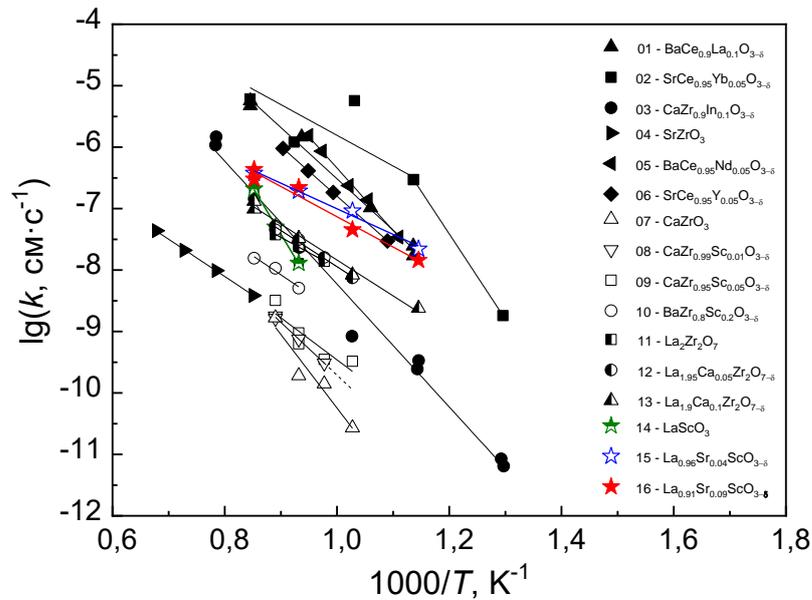
В таблице 3.15 приведены концентрации элементов в приповерхностном слое образцов, полученные в результате анализа РФЭС-спектров высокого разрешения (La $4d$, Sr $3d$ и Sc $2p$) – рис. 3.35(в, г, д). Толщина анализируемого слоя, оцененная из энергии фотоэлектронов, составила ~10 нм. Из данных таблицы 3.15 следует, что содержание как стронция, так и лантана в приповерхностном слое завышено по сравнению с номинальным составом оксидов La_{1-x}Sr_xScO_{3-δ} ($x = 0.04; 0.09$) – таблица 3.1. Вместе с тем проведенный анализ показывает, что в скандатах лантана-стронция скандий также присутствует во внешнем слое исследуемых оксидов наряду с лантаном и стронцием, поэтому напрямую связывать изменение скорости диссоциативной адсорбции с концентрацией лантана как активного центра адсорбции кислорода и искать аналогии с блокировкой центров адсорбции, как было показано для La_{2-y}Ca_yZr₂O_{7-α} в работе [173], не представляется возможным. По-видимому, скандий на поверхности оксидов также участвует в стадии диссоциативной адсорбции кислорода. Различие в энергиях связи адатомов на поверхности на центрах адсорбции кислорода, связанных с лантаном и скандием, а также разнонаправленное изменение концентраций

лантана и стронция с ростом содержания последнего в решетке оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0.04; 0.09$), приводит к немонотонному изменению скорости диссоциативной адсорбции от концентрации стронция – рис. 3.34(д).

На рис. 3.36 приведены температурные зависимости для коэффициентов диффузии и обмена кислорода для различных протонпроводящих оксидов.



(a)



(б)

Рис. 3.36. Температурные зависимости коэффициентов (а) диффузии и (б) обмена кислорода для различных протонпроводящих оксидов (номера на рисунке соответствуют номерам в таблице 3.14)

Наиболее высокими значениями коэффициента диффузии кислорода среди представленных соединений обладает оксид $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$. Значения эффективных энергий активации обмена и диффузии кислорода для оксидов скандатов лантана-стронция сопоставимы по величине с таковыми для иттрий-допированного цирконата бария, полученного методом холодного тигля. Данный метод синтеза позволил получить образец $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ с размером зерна 0.5 мкм [174], что практически исключило вклад диффузии кислорода по границам зерен оксида. Близость энергии активации диффузии кислорода для стронцийзамещенных скандатов лантана, исследованных нами в данной работе, к значению 1 эВ также указывает на незначительный вклад диффузии по границам зерен.

Полагая, что в области восстановительных атмосфер величина общей проводимости оксидов $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ практически полностью определяется ионными носителями (ионами кислорода и протонами) [38, 39], используя значение коэффициента диффузии кислорода, полученного методом изотопного обмена кислорода (рис. 3.34а или 3.36а), и соотношение Нернста – Эйнштейна (3.27), можно рассчитать величину кислород-ионной проводимости:

$$\sigma_o = \frac{a(2e)^2}{V_0 kT} (3 - \delta) D_o, \quad (3.27)$$

где e , k , a , V_0 , δ – заряд электрона, постоянная Больцмана, число формульных единиц в элементарной ячейке, объем элементарной ячейки и кислородная нестехиометрия соответственно. По разнице общей проводимости в области восстановительных атмосфер и кислород-ионной проводимости можно оценить величину протонной проводимости. Полученные зависимости ионной, кислород-ионной и протонной проводимостей для оксидов $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ представлены на рис. 3.37(а, б).

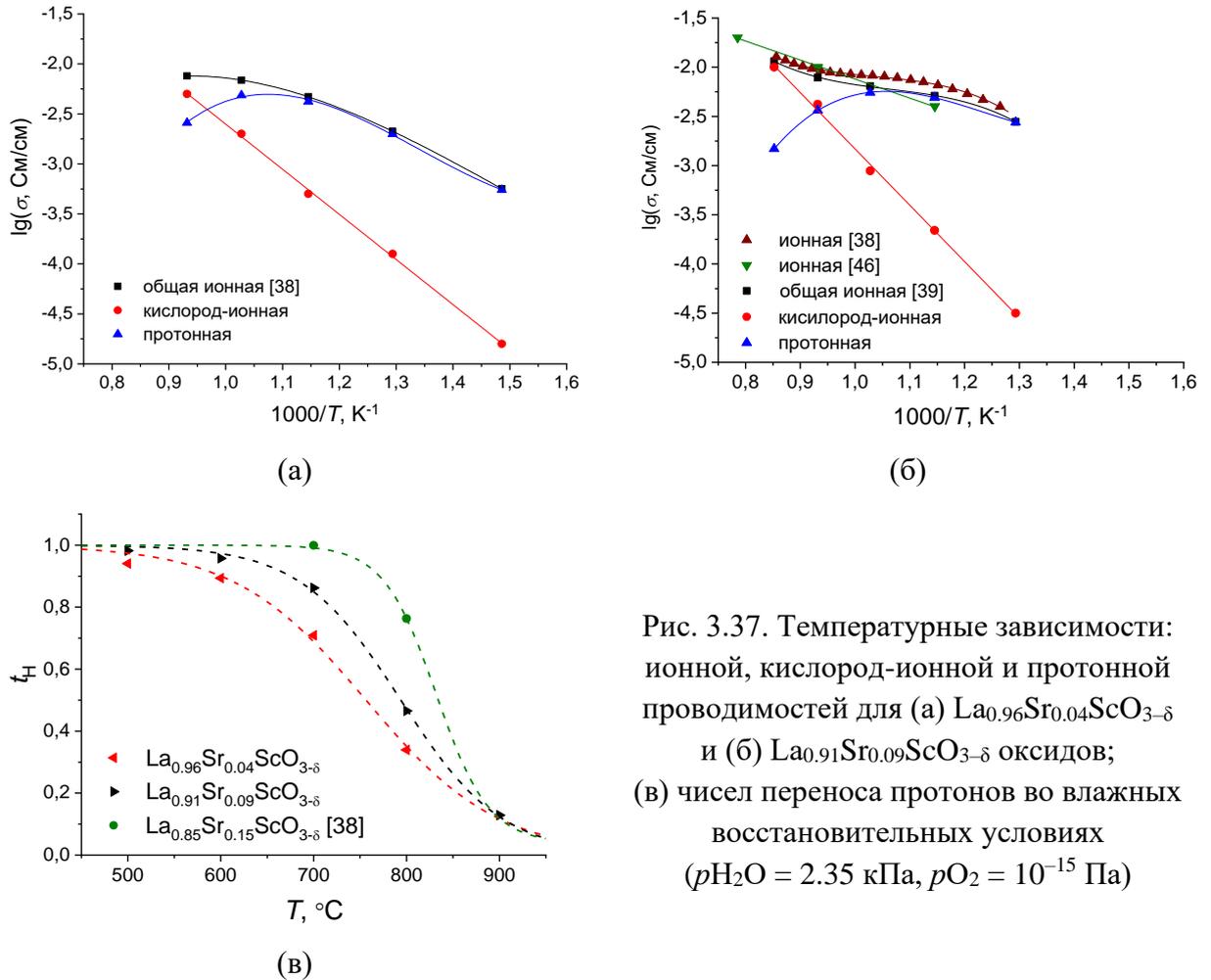


Рис. 3.37. Температурные зависимости: ионной, кислород-ионной и протонной проводимостей для (а) $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$ и (б) $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ оксидов; (в) чисел переноса протонов во влажных восстановительных условиях ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.35 \text{ кПа}$, $p_{\text{O}_2} = 10^{-15} \text{ Па}$)

Для оценки вкладов использовались данные из работ [38, 39] по ионной проводимости оксидов $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ во влажной восстановительной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.35 \text{ кПа}$, $p_{\text{O}_2} = 10^{-15} \text{ Па}$). Отметим, что измерения методом изотопного обмена кислорода проводились на образцах из той же партии.

Из рис. 3.37(а, б) следует, что зависимость протонной проводимости имеет максимум при температурах 500–600 °С, который обусловлен влиянием двух факторов: уменьшением концентрации протонов в оксиде и увеличением их подвижности с ростом температуры. Ионная проводимость рассматриваемых оксидов является практически чисто протонной при температурах ниже 600 °С, при более высоких температурах вклад кислород-ионной составляющей проводимости увеличивается. С помощью

описанного способа удалось определить числа переноса протонов в области восстановительных атмосфер в интервале температур 500–900 °С – рис. 3.37(в). Числа переноса протонов увеличиваются с понижением температуры и повышением уровня стронция и для температурного интервала 500–600 °С становятся близкими к единице.

3.3.2. Кинетика взаимодействия с водородом газовой фазы

Концепция трех типов обмена кислорода [181] и концепция, разработанная в работах [110, 182], могут быть использованы для описания кинетики перераспределения изотопа в любой системе, включая молекулярный кислород в газовой фазе и в твердом теле: r_0 – тип обмена кислорода, связанный с прямым взаимодействием изотопов кислорода в газовой фазе, исключая участие поверхности твердого тела; r_1 – тип обмена при замене одного атома кислорода на поверхности оксида; r_2 – тип обмена кислорода, при котором заменены два атома кислорода на поверхности оксида.

В работе [182] была предложена модель кинетики изотопного обмена кислорода с учетом неоднородности поверхности твердого тела. Согласно этой модели, выражение для скоростей трех типов обмена $\frac{2\sqrt{r_0 r_2}}{r_1}$ может быть

использовано в качестве критерия для оценки применимости модели по двухступенчатому механизму, включающему две последовательные стадии: диссоциативную адсорбцию и инкорпорирование кислорода. Если

соотношение $\frac{2\sqrt{r_0 r_2}}{r_1}$ равно единице, то использование двухступенчатой

модели корректно, и функции распределения скорости диссоциативной адсорбции r_a и скорости инкорпорирования r_i симметричны и близки к Гауссову типу. Если это соотношение больше чем единица, то это означает, что центры адсорбции на поверхности твердого тела неэквивалентны.

Функции распределения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования имеют не Гауссово распределение: могут иметь два или более максимумов, различную дисперсию и т. д. В результате этого необходимо рассматривать стадии диссоциативной адсорбции и инкорпорирования отдельно для каждого центра адсорбции.

С самой общей точки зрения можно переписать эту статистическую модель для изотопного обмена водорода, если будут рассмотрены три разных типа стадии диссоциативной адсорбции водорода:

$$H_2 + 2(\)_a = 2(H)_a, \quad (3.28)$$

$$HD + 2(\)_a = (H)_a + (D)_a, \quad (3.29)$$

$$D_2 + 2(\)_a = 2(D)_a, \quad (3.30)$$

и два типа стадий инкорпорирования водорода:

$$(H)_a + (\)_s = (\)_a + (H)_s, \quad (3.31)$$

$$(D)_a + (\)_s = (\)_a + (D)_s, \quad (3.32)$$

где индекс «a» соответствует формам изотопа водорода в адсорбционном центре. Такой набор реакций должен быть записан для каждого центра адсорбции. Наличие по крайней мере трех возможных стадий диссоциативной адсорбции, даже в случае однородной поверхности с равноценными адсорбционными центрами, приводит к трехмодальному виду функции распределения скоростей диссоциативной адсорбции и двухмодальному – для скоростей инкорпорирования обусловленных по меньшей мере двумя возможными стадиями инкорпорирования водорода для дейтериевых и протиевых форм в адсорбционном слое. Упомянутые выше особенности для r_a - и r_i -распределений говорят о том, что соотношение $\frac{2\sqrt{r_0 r_2}}{r_1}$ будет

больше единицы даже в случае гомогенной поверхности из-за наличия двух изотопных форм водорода в адсорбционном слое с различными энергиями

связи. Соотношение $\frac{2\sqrt{r_0 r_2}}{r_1}$ также будет зависеть от соотношения между

долями протия и дейтерия на поверхности твердого тела: соотношение $\frac{2\sqrt{r_0 r_2}}{r_1}$

будет ниже в случае практически полного покрытия протием или дейтерием поверхности твердого оксида и будет иметь максимальное значение в случае наличия как протия, так и дейтерия на поверхности. Этот вывод может быть использован для поиска неэквивалентности адсорбционных центров, вызванных неоднородностью поверхности и наличием двух изотопных форм водорода с различной энергией связи на поверхности твердого оксида. Таким

образом, соотношение $\frac{2\sqrt{r_0 r_2}}{r_1}$ также может быть использовано в качестве

статистического критерия для оценки неоднородности поверхности в случае изотопного обмена водорода.

В рамках специально проведенного эксперимента продемонстрирована неоднородность адсорбционных центров для протия и дейтерия. Эксперимент состоит из тех же трех основных этапов (этап 1, этап 2 и этап 3, упомянутые в экспериментальной части работы; см. 2.12.5). Основное отличие проводимого эксперимента от эксперимента по изотопному обмену водорода при обмене протия на дейтерий (прямой эксперимент) и дейтерия на протий (обратный эксперимент) заключается в том, что мы повторяли прямой эксперимент по изотопному обмену водорода один за другим десять раз, ожидая различного уровня насыщения дейтерия как в объеме оксида, так и на его поверхности – рис. 3.38.

На рис. 3.38а приведены изменения долей C_2 , C_3 и C_4 в газовой фазе для серии последовательных экспериментов по изотопному обмену водорода. Для каждой серии экспериментов были рассчитаны кинетические зависимости r , r_H и r_2 .

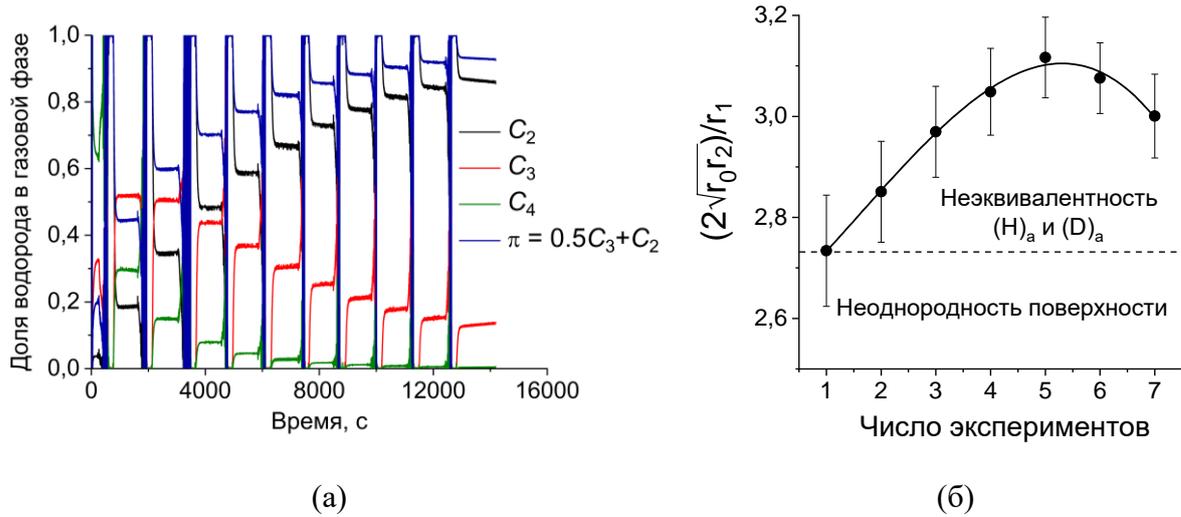


Рис. 3.38. (а) Зависимости долей C_2 , C_3 и C_4 (для молекул H_2 , HD и D_2 соответственно) и доли протия π в газовой фазе от времени в течение серии экспериментов по изотопному обмену водорода при давлении водорода 0.2 кПа и температуре 400 °С; (б) зависимость параметра неоднородности от номера эксперимента для протонпроводящего оксида $La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_{3-\delta}$

Зависимость отношения $\frac{2\sqrt{r_0 r_2}}{r_1}$ от номера эксперимента показана

на рис. 3.38(б). Полученная зависимость проходит через максимум, и может быть объяснена следующим образом. Перед экспериментом изначально был протий на поверхности оксида с собственной неоднородностью адсорбционных центров и соответствующим значением $\frac{2\sqrt{r_0 r_2}}{r_1}$ равным 2.73.

Это значение больше единицы и вызвано главным образом неоднородностью поверхности оксида. Во время эксперимента доля дейтерия увеличивается, вызывая изменение соотношения протия и дейтерия на поверхности оксида. Так, неоднородность адсорбционных центров увеличивается с каждым новым экспериментом до тех пор, пока количество протия и дейтерия не станет близко друг к другу. На этом этапе наблюдается максимальное значение величины $\frac{2\sqrt{r_0 r_2}}{r_1}$ равное 3.11, и максимальная неоднородность поверхности

оксида, вызванная не только его поверхностной неоднородностью, но также

наличием двух изотопных адсорбированных форм водорода на поверхности оксида с разной энергией связи. Дальнейшее увеличение доли дейтерия на поверхности твердого оксида приводит к уменьшению доли протия и, как следствие, уменьшению значения величины $\frac{2\sqrt{r_0 r_2}}{r_1}$.

На рис. 3.39 приведены кинетические зависимости отклонения HD-доли в газовой фазе от равновесного значения в процессе эксперимента по изотопному обмену водорода и температурные зависимости коэффициентов обмена водорода, рассчитанные из скорости межфазного обмена водорода:

$$k(H) = \frac{r_H(H)}{\Delta n_{OH}}, \quad (3.33)$$

$$k(D) = \frac{r_H(D)}{\Delta n_{OD}}, \quad (3.34)$$

где Δn_{OH} и Δn_{OD} – концентрация протонных и дейтеронных дефектов в оксиде соответственно.

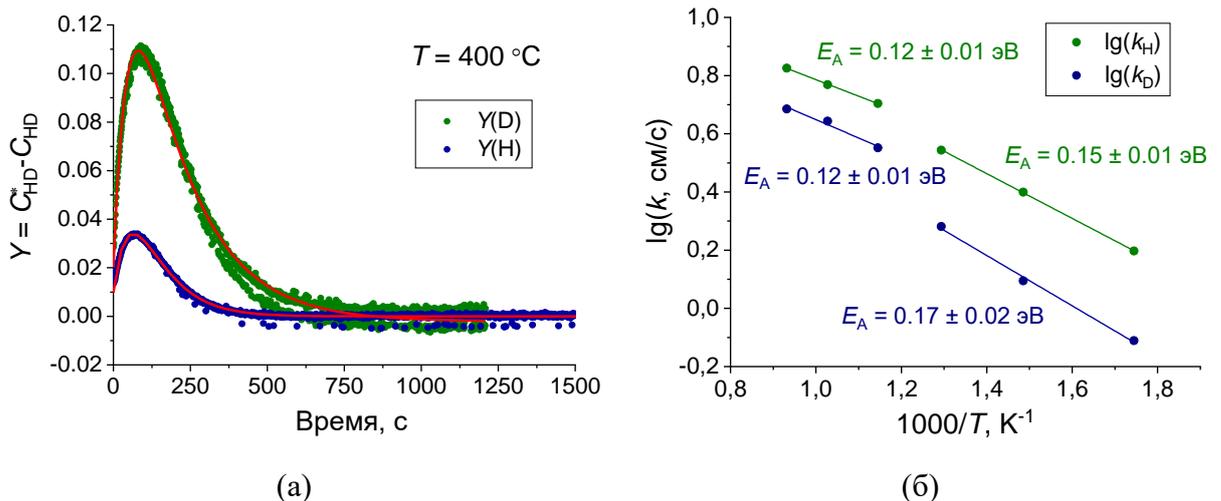


Рис. 3.39. (а) Пример зависимости отклонения HD-доли в газовой фазе от равновесного значения в процессе эксперимента по изотопному обмену водорода при давлении водорода 0.2 кПа и температуре 400 °С: красная линия соответствует результатам обработки, аббревиатура D и H для $Y(D)$ и $Y(H)$ соответствуют прямому H/D и обратному D/H экспериментам; (б) температурные зависимости коэффициентов обмена протия и дейтерия для протонпроводящего оксида $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$

Согласно рис. 3.39(б), существуют две части температурных зависимостей коэффициентов обмена водорода: низкотемпературная часть с эффективной энергией активации ~ 0.16 эВ и высокотемпературная с эффективной энергией активации ~ 0.12 эВ. Эти две части хорошо согласуются с двумя частями температурной зависимости концентрации протонных и дейтеронных дефектов в оксиде $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$, изображенных на рис. 3.26. Соотношение между предэкспоненциальными факторами для $k(\text{D})$ и $k(\text{H})$ равно 1.2 ± 0.2 , что хорошо согласуется с отношением частот нулевых колебаний ОН- и OD-связей – 1.36, найденных в работе [102].

В рамках модели кинетики изотопного обмена водорода средние значения скорости диссоциативной адсорбции (3.35) и инкорпорирования (3.36) водорода могут быть рассчитаны с использованием значений r , r_{H} и r_2 при расчете временных зависимостей Y -величины (рис. 3.39а) с помощью уравнений (2.28) и (2.29):

$$r_a = r, \quad (3.35)$$

$$r_i = \frac{rr_{\text{H}}}{r - r_{\text{H}}}. \quad (3.36)$$

Рассчитанные вероятности инкорпорирования протия $p(\text{H})$ и дейтерия $p(\text{D})$ следующие:

$$p(\text{H}) = \frac{r_i(\text{H})}{r_a(\text{H}) + r_i(\text{H})}, \quad (3.37)$$

$$p(\text{D}) = \frac{r_i(\text{D})}{r_a(\text{D}) + r_i(\text{D})} \quad (3.38)$$

Вид температурной зависимости вероятности инкорпорирования атомов протия и дейтерия (рис. 3.40) указывает на то, что при низкой температуре кинетический изотопный эффект обусловлен различной вероятностью инкорпорирования протия и дейтерия; при высоких температурах и отсутствии значительной растворимости водорода в оксиде кинетический изотопный эффект вероятности инкорпорирования практически

отсутствует. Поскольку вероятность инкорпорирования адатомов водорода больше, чем 0.5, то диссоциативная адсорбция водорода оказывается скоростьюопределяющей стадией, что может объяснять низкие эффективные энергии активации (~ 0.2 эВ) коэффициентов обмена водорода (рис. 3.39б).

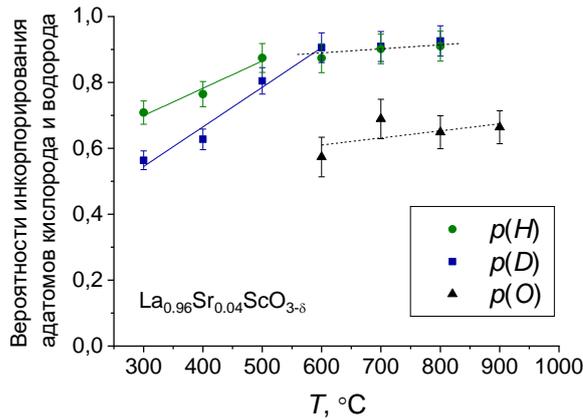


Рис. 3.40. Вероятности инкорпорирования адатомов кислорода, протия и дейтерия для протонпроводящего оксида $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$

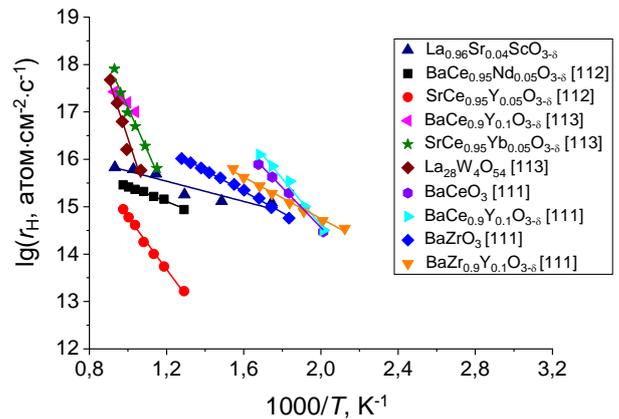


Рис. 3.41. Температурные зависимости скоростей межфазного обмена водорода в атмосфере молекулярного водорода для различных протонпроводящих оксидов

На рис. 3.41 показаны наши и литературные данные по изотопному обмену водорода для $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$ и других протонпроводящих оксидов. Из рис. 3.41 следует, что наблюдается большой разброс в эффективных энергиях активации даже для оксидов одинакового элементного состава, поэтому на данный момент выявить какие-либо общие закономерности, опираясь на представленные в литературе данные, достаточно сложно.

3.4. Массо- и электроперенос в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ в атмосферах вода-водород

3.4.1. Ионный перенос в атмосфере молекулярного водорода

Исследования процессов диффузии водорода (протия и дейтерия) в оксиде $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ проводили методом изотопного обмена водорода с изотопным уравниванием состава газовой фазы (ИО Н/Д) в диапазоне температур 500–800 °С и давлении водорода 0.2 кПа.

На рис. 3.42 приведены типичные зависимости доли изотопа водорода (протия π и дейтерия δ) и доли молекул водорода H_2 , HD и D_2 (C_2 , C_3 и C_4) в газовой фазе от времени для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ при температуре 600 °С и давлении водорода 0.2 кПа. По полученным зависимостям рассчитаны значения коэффициентов обмена и диффузии водорода (протия и дейтерия) в оксиде $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ – рис. 3.43.

Анализ погрешности определения скорости межфазного обмена r_H и коэффициента диффузии водорода D_H показал, что эксперимент по изотопному обмену водорода идет в диффузионно-контролируемом режиме. Размах варьирования r_H находится в пределах порядка величины (рис. 3.43а), тогда как для D_H он не превышает четверти порядка (рис. 3.43б), поэтому далее обратимся к анализу поведения коэффициентов диффузии водорода (протия и дейтерия).

На рис. 3.43(б) представлены температурные зависимости коэффициентов диффузии водорода для $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ в сравнении с литературными данными для наиболее известных протонпроводящих оксидов, измеренных разными методами в различных водородсодержащих атмосферах [98, 108, 111, 166, 183, 184]. Значения эффективных энергий активации процесса диффузии водорода представлены в таблице 3.16.

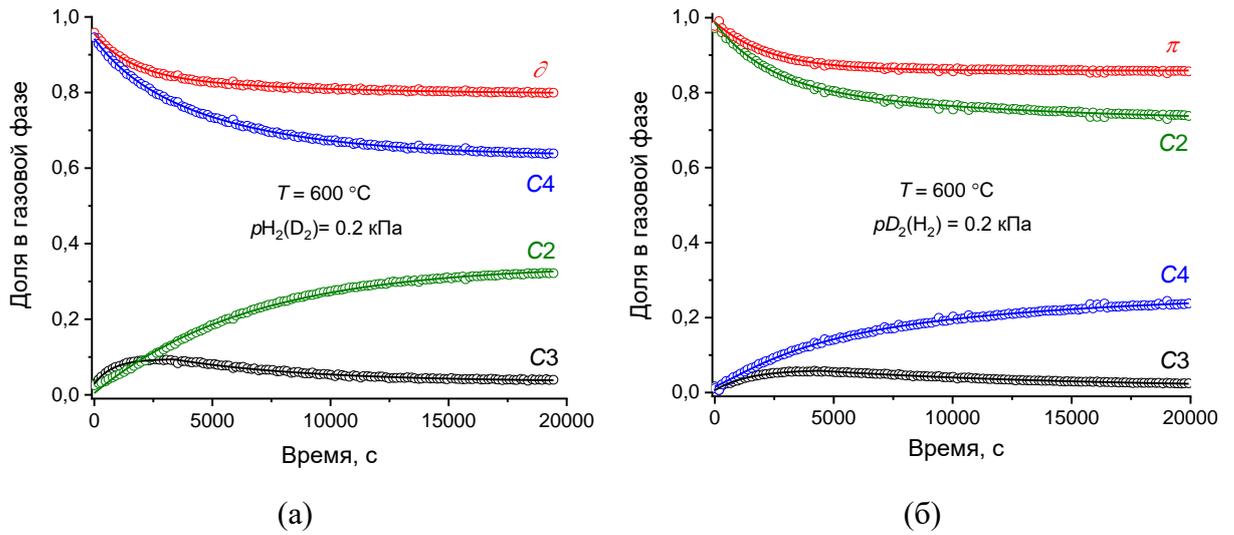


Рис. 3.42. Зависимости изменения доли (а) дейтерия (δ) и (б) протия (π) в газовой фазе, долей C_2 , C_3 и C_4 (для молекул H_2 , HD и D_2 соответственно) от времени при температуре 600 °C при давлении водорода 0.2 кПа для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$: точки – экспериментальные данные, линии – результат обработки

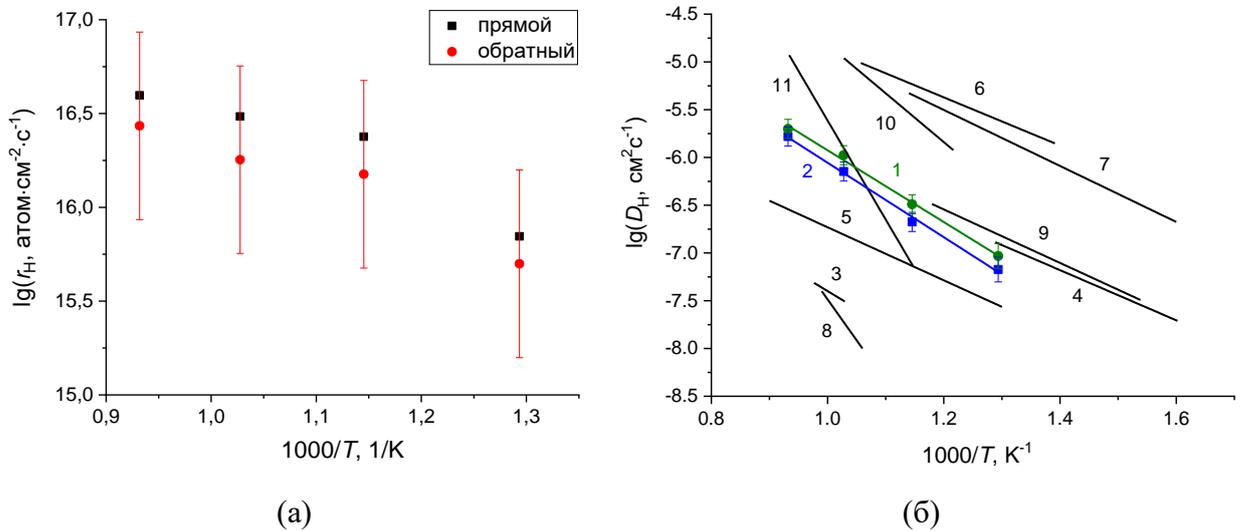


Рис. 3.43. Температурные зависимости коэффициентов (а) обмена и (б) диффузии водорода для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ в сравнении с литературными данными для различных протонпроводящих оксидов: числа на графике соответствуют номеру оксида в таблице 3.16

Таблица 3.16

Значения эффективных энергий активации процесса диффузии для протонпроводящих оксидов

№	Оксид	Условия эксперимента			E _A , эВ	Авторы
		Метод	T, °C	pH ₂ , кПа		
1	La _{0.91} Sr _{0.09} ScO _{3-δ}	Изотопный обмен водорода (прямой эксперимент)	500–800	0.2	0.7 ± 0.1	Данная работа
2	La _{0.91} Sr _{0.09} ScO _{3-δ}	Изотопный обмен водорода (обратный эксперимент)				
3	La _{0.98} Sr _{0.02} ScO _{3-δ}	Инфракрасная абсорбционная спектроскопия (при скачкообразном изменении парциального давления водяного пара)	700–750	0–2.3	0.78	[98]
4		Инфракрасная абсорбционная спектроскопия (при смене водяного пара D ₂ O на H ₂ O при постоянном давлении)	280–650	2.3	0.51	
5	BaCe _{0.95} Nd _{0.05} O _{3-δ}	Изотопный обмен водорода	500–840	0.67	0.55	[111]
6	BaCe _{0.9} Y _{0.1} O _{3-δ}	Спектроскопия электрохимического импеданса	450–670	0.1-10	0.50	[166]
7	SrZr _{0.95} Yb _{0.05} O _{3-δ}	Метод Хебба – Вагнера	350–600	12.3	0.58	[183]
8	SrZr _{0.95} Sc _{0.05} O _{3-δ}	Инфракрасная абсорбционная спектроскопия (при скачкообразном изменении парциального давления водяного пара)	650–700	0–57.8	1.7	[184]
9		Инфракрасная абсорбционная спектроскопия (при смене водяного пара D ₂ O на H ₂ O при постоянном давлении)	400–500	2.5	0.5	
10	BaCe _{0.95} Y _{0.05} O _{3-δ}	Четырехзондовый метод	550–700	1.3–2.6	1.01	[108]
11	SrZr _{0.9} Y _{0.1} O _{3-δ}		600–800	1.9–2.6	2.06	

Из рис. 3.43(б) следует, что существует очень большой разброс в данных по диффузии водорода даже для оксидов одинакового элементного состава. Например, сравнивая наши значения коэффициентов диффузии водорода для оксидов $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ (№ 1 и № 2 на рис. 3.43б) и литературные – для $\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{ScO}_{3-\delta}$ [98] (№ 4 на рис. 3.43б) можно заметить, что коэффициенты диффузии близки по значениям, в то же самое время в этой же работе [98] представлена другая зависимость коэффициента диффузии водорода (№ 3 на рис. 3.43б) полученная тем же методом, но в других условиях (таблица 3.16), при этом значения коэффициентов диффузии водорода различаются по величине более чем на порядок. Для выяснения причин подобных расхождений были проведены исследования электропереноса в оксидах $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ в атмосфере молекулярного водорода.

На рис. 3.44 представлены температурные зависимости общей электропроводности оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0.04; 0.09$) в атмосферах молекулярного протия и дейтерия, полученные методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ).

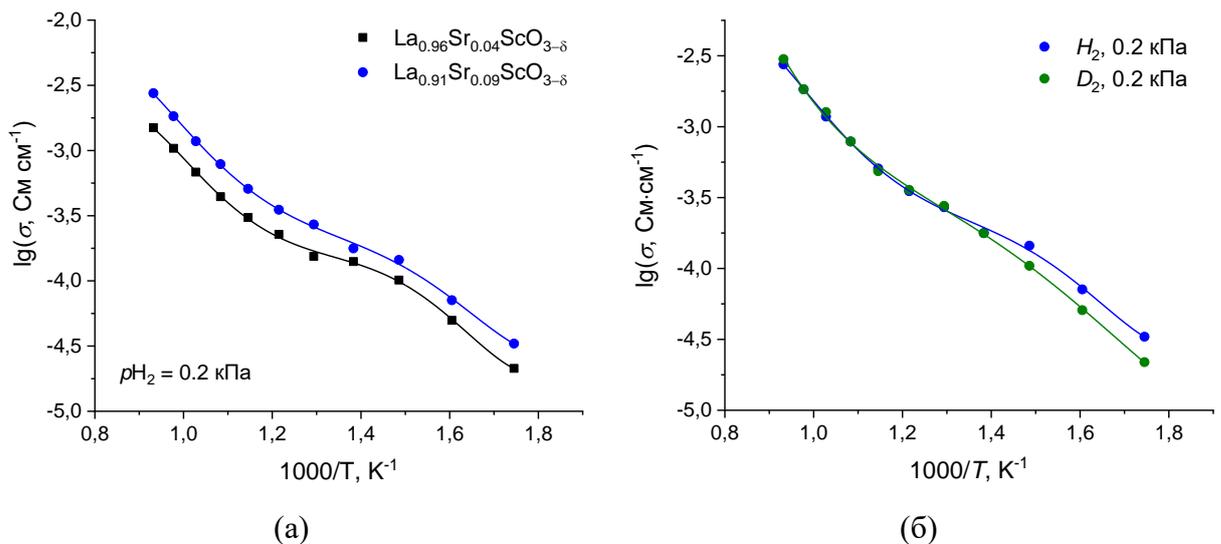


Рис. 3.44. Температурные зависимости: (а) общей электропроводности оксидов $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ в атмосфере протия и (б) оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ в атмосфере молекулярного водорода (протия H_2 и дейтерия D_2)

Из рис. 3.44 следует, что вид температурной зависимости электропроводности имеет довольно сложную форму с явно выраженной точкой перегиба, положение которой зависит как от уровня допирования стронцием оксида (рис. 3.44а), так и от атмосферы молекулярного водорода, содержащей протий или дейтерий (рис. 3.44б).

На рис. 3.45(а) представлена температурная зависимость подвижности протонов для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$, рассчитанная из данных по электропроводности (рис. 3.44б), и концентрации водорода (рис. 3.26).

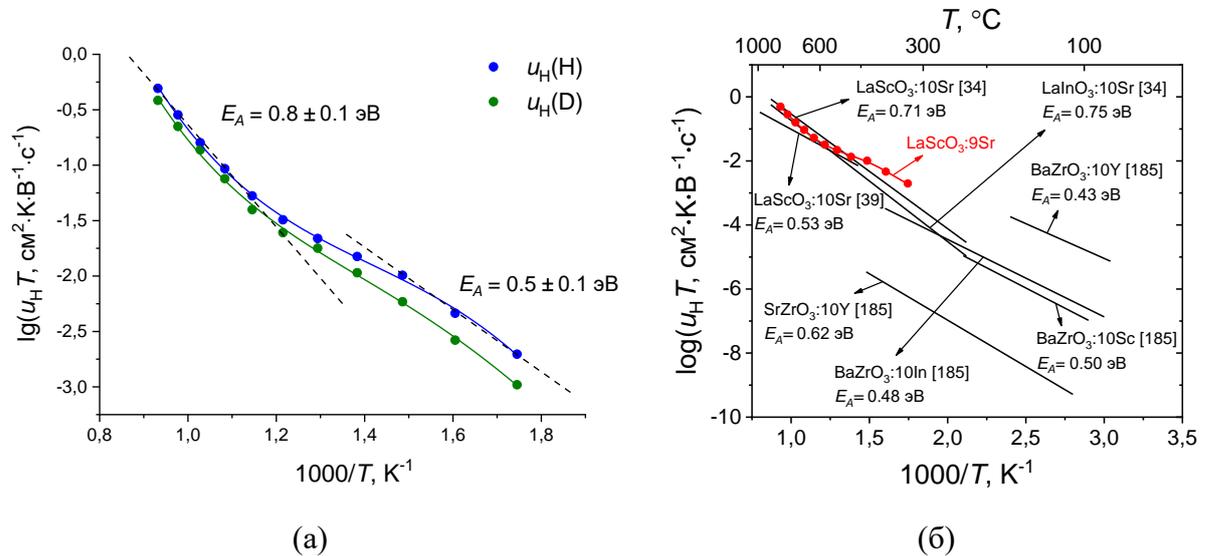


Рис. 3.45. Температурные зависимости подвижности протонов и дейтронов (а) в оксиде $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ и (б) в сравнении с литературными данными в различных атмосферах [34, 39, 184]

На рис. 3.45(а) видно, что эффективная энергия активации подвижности в интервале температур 500–800 °С составляет ~ 0.8 эВ, тогда как в интервале температур 300–500 °С значение эффективной энергии активации подвижности близко к ~ 0.5 эВ. Величина энергии активации подвижности в высокотемпературном интервале близка к величине энергии активации подвижности, полученной в работе [34] в атмосфере влажного водорода, в то время как значение энергии активации подвижности в низкотемпературном интервале близко к величине, полученной нами

в работе [39] во влажной окислительной атмосфере для оксида близкого по составу – рис. 3.45(б).

Из значений общей электропроводности оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ в атмосфере молекулярного водорода σ_H в интервале температур 500–800 °С (рис. 3.44б) рассчитаны коэффициенты диффузии D_H протия (дейтерия) с использованием уравнения Нернста – Эйнштейна:

$$D_H = \sigma_H \frac{V_0 k T}{4 a e^2 C_H}, \quad (3.39)$$

где e , k , a , V_0 , C_H – заряд электрона, постоянная Больцмана, число формульных единиц в элементарной ячейке, объем элементарной ячейки и концентрация протонных (дейтеронных) дефектов в оксиде соответственно.

На рис. 3.46 представлены температурные зависимости коэффициентов диффузии протия и дейтерия, рассчитанных из данных изотопного обмена водорода (рис. 3.43б) и из электропроводности в атмосфере молекулярного водорода (3.44б) для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$.

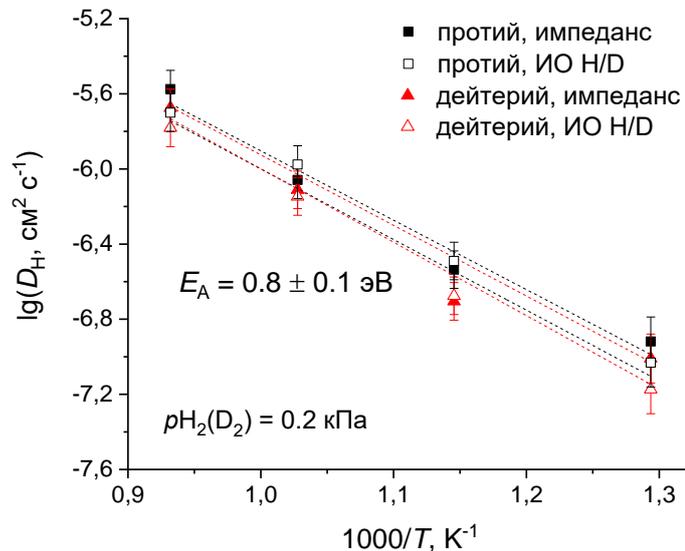


Рис. 3.46. Температурные зависимости коэффициентов диффузии протия и дейтерия, рассчитанных из данных ИО Н/Д и из электропроводности в атмосфере молекулярного водорода для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$

Установлено, что в диапазоне температур 500–800 °С и давлении водорода 0.2 кПа значения коэффициентов диффузии водорода (протия и дейтерия), полученные методами изотопного обмена водорода и рассчитанные из общей электропроводности для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ в атмосфере молекулярного водорода с использованием уравнения Нернста–Эйнштейна (3.39), совпадают в пределах ошибки определения – рис. 3.46. Совпадение коэффициентов диффузии, полученных двумя независимыми методами в одних условиях, говорит о том, что оксид $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ является униполярным протонным проводником в атмосфере молекулярного водорода.

Таким образом, в температурном диапазоне 500–800 °С диффузия водорода осуществляется по общепринятому прыжковому механизму [20, 33, 85] в объеме зерна оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ со структурой перовскита с эффективной энергией активации 0.8 эВ. Принимая во внимание тот факт, что в объеме зерен оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ существуют структурные неоднородности, представляющие собой границы между антифазными доменами (см. раздел 3.1), а протонные дефекты движутся от одной позиции кислорода к другой, то можно предположить существование канала диффузии с более низким значением эффективной энергии активации по сравнению с таковым для переноса протонов внутри структуры перовскита (рис. 3.45а). Наличие большого количества таких протяженных дефектов внутри объема зерен также позволяет говорить о том, что при температурах меньше 500 °С в атмосфере молекулярного водорода диффузия протонов (дейтеронов) в оксиде $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ может осуществляться вдоль таких протяженных дефектов, имея другую, более низкую эффективную энергию активации. Мы полагаем, что перенос вдоль таких протяженных дефектов с эффективной энергией активации 0.5 эВ преобладает в интервале температур 300–500 °С в атмосфере молекулярного водорода.

3.4.2. Ионный перенос в атмосфере влажного водорода

Во влажной восстановительной атмосфере стронцийзамещенные скандаты лантана являются ионными проводниками [38, 39]. В таких условиях процесс химической диффузии водорода осуществляется взаимным переносом ионов кислорода и водорода, которые имеют различные подвижности в твердом теле. Для исследования процесса химической диффузии водорода в исследуемых оксидах был использован метод высокотемпературного термогравиметрического анализа.

На рис. 3.47 представлены примеры и результаты расчета профилей релаксации массы в условиях ступенчатого увеличения влажности в диапазоне от 8.1–24.3 кПа при температуре 700 °С.

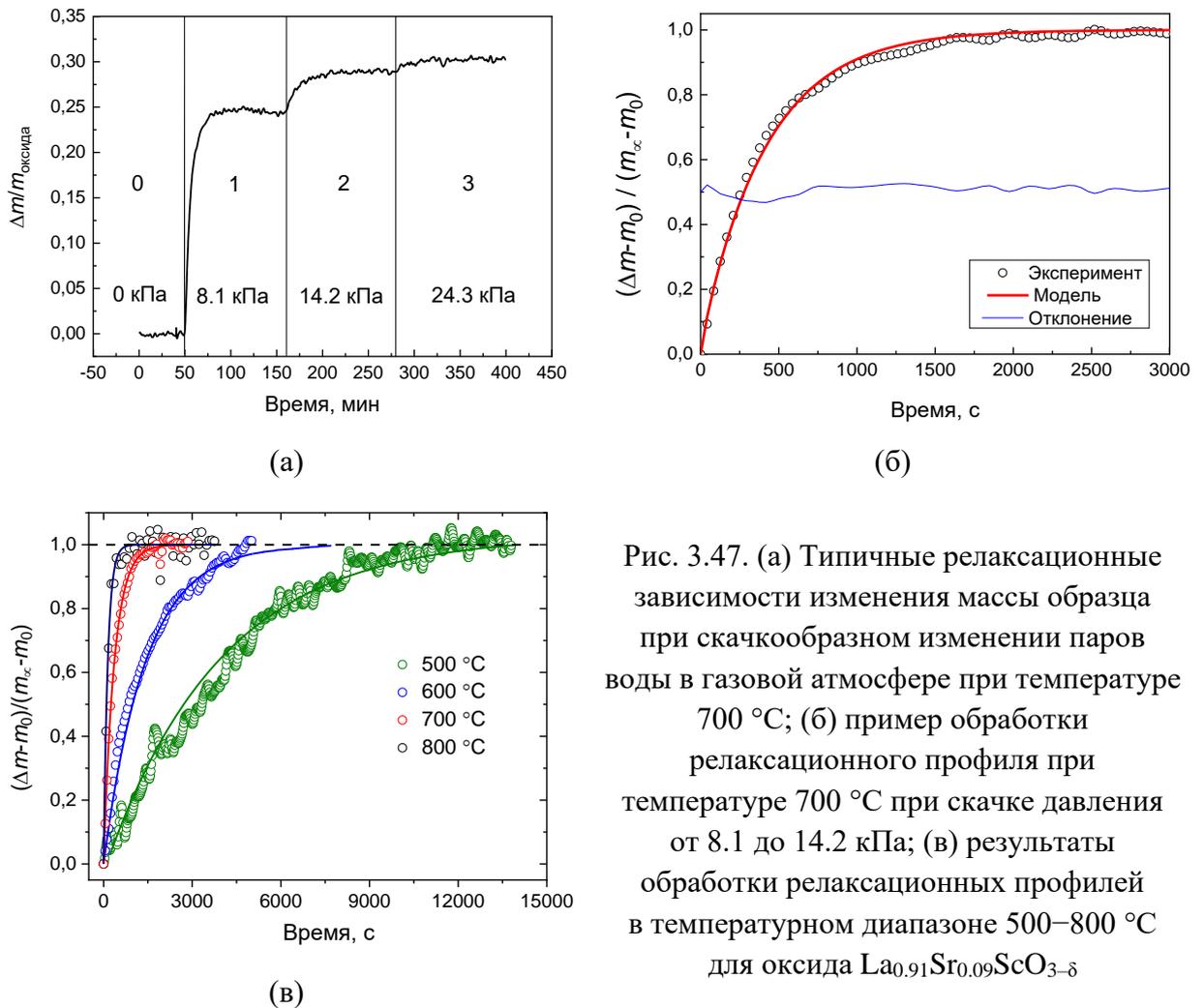


Рис. 3.47. (а) Типичные релаксационные зависимости изменения массы образца при скачкообразном изменении паров воды в газовой атмосфере при температуре 700 °С; (б) пример обработки релаксационного профиля при температуре 700 °С при скачке давления от 8.1 до 14.2 кПа; (в) результаты обработки релаксационных профилей в температурном диапазоне 500–800 °С для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$

С использованием полученных экспериментальных зависимостей рассчитаны значения химических коэффициентов обмена и диффузии водорода в температурном диапазоне 500–800 °С в атмосферах $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}-\text{H}_2$ – рис. 3.48.

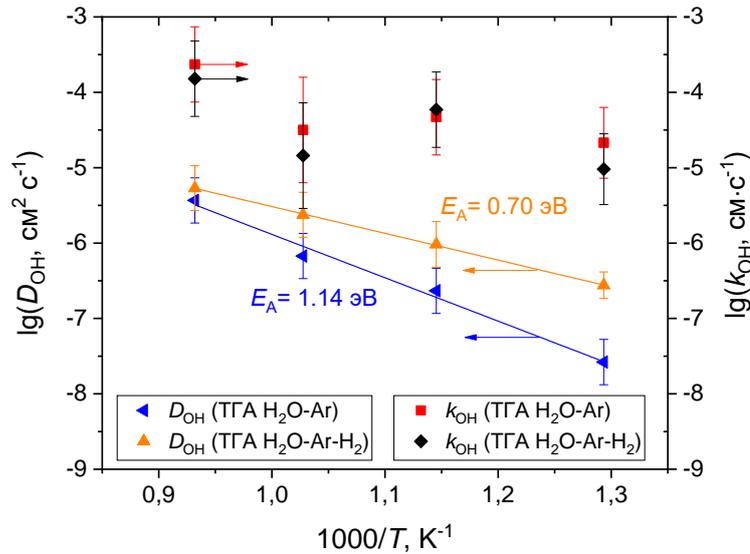


Рис. 3.48. Температурные зависимости химических коэффициентов обмена и диффузии водорода для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$

Анализ погрешности определения химического коэффициента обмена k_{OH} и химического коэффициента диффузии водорода D_{OH} показал, что, как и в случае с экспериментами по изотопному обмену водорода, эксперименты по релаксации массы оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ при скачкообразном изменении парциального давления паров воды в газовой фазе идут в диффузионно-контролируемом режиме. Размах варьирования k находится в пределах порядка величины, тогда как для D_{H} он не превышает половины порядка (рис. 3.48), поэтому далее обратимся к анализу поведения коэффициентов диффузии водорода (протия и дейтерия).

На рис. 3.49 представлены температурные зависимости химического коэффициента диффузии водорода в сравнении с коэффициентами диффузии кислорода и водорода для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$.

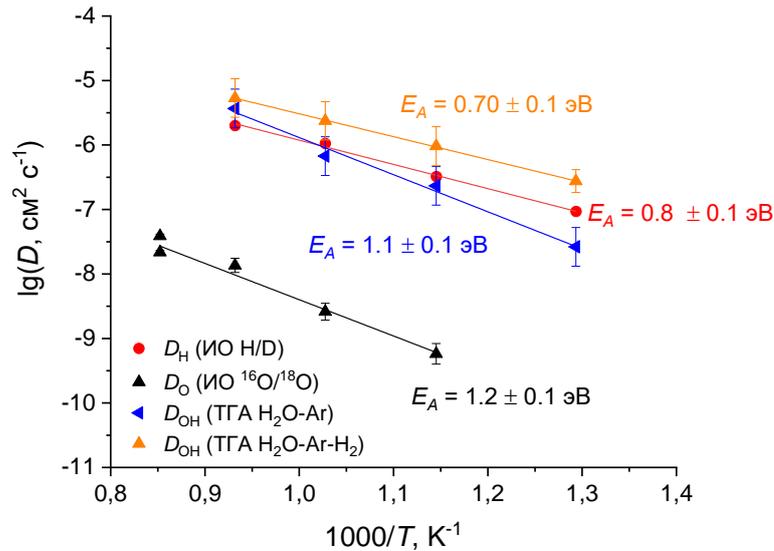


Рис. 3.49. Температурные зависимости химических коэффициента диффузии водорода D_{OH} в атмосферах влажного аргона и влажного водорода в сравнении с коэффициентами диффузии кислорода D_{O} и водорода D_{H} для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$

Из рис. 3.49 следует, что наклон температурной зависимости коэффициента диффузии водорода D_{H} , полученного методом изотопного обмена водорода в атмосфере молекулярного водорода, и наклон температурной зависимости химического коэффициента диффузии водорода D_{OH} (ТГА $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}-\text{H}_2$), полученного методом высокотемпературного термогравиметрического анализа в атмосфере влажного водорода, совпадают, как и значения соответствующих эффективных энергий активации (0.75 и 0.70 эВ соответственно).

Если посмотреть на температурную зависимость химического коэффициента диффузии водорода D_{OH} (ТГА $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$), полученную методом высокотемпературного термогравиметрического анализа в атмосфере влажного аргона (без водорода), и на температурную зависимость коэффициента диффузии кислорода D_{O} , полученную методом изотопного обмена кислорода в атмосфере молекулярного кислорода, то можно заметить, что значения эффективной энергии активации D_{OH} (ТГА $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$) и D_{O} в пределах погрешности совпадают. Обнаруженная корреляция в эффективных энергиях активации может быть объяснена взаимной

диффузией ионов кислорода и водорода в случае H_2O -содержащей атмосферы (без H_2). Для этого рассмотрим выражение для взаимной диффузии ионов кислорода и водорода [186]:

$$D_{\text{вз.диф.}} = \frac{\tilde{f} \cdot z_{\text{O}} \cdot z_{\text{H}} \cdot D_{\text{O}} \cdot D_{\text{H}}}{z_{\text{O}}^2 \cdot C_{\text{O}} \cdot D_{\text{O}} + z_{\text{H}}^2 \cdot C_{\text{H}} \cdot D_{\text{H}}}, \quad (3.40)$$

где \tilde{f} – корреляционный множитель; D_{O} и D_{H} – коэффициенты диффузии кислорода и водорода; z_{O} и z_{H} – заряд ионов кислорода и водорода; C_{O} и C_{H} – концентрации кислорода и водорода в оксиде соответственно. Подставляя в выражение (3.40) индивидуальные коэффициенты диффузии кислорода и водорода, полученные методом изотопного обмена, и принимая равным единице величину корреляционного множителя, можно оценить величину коэффициента взаимной диффузии $D_{\text{вз.диф}}$ – рис. 3.50.

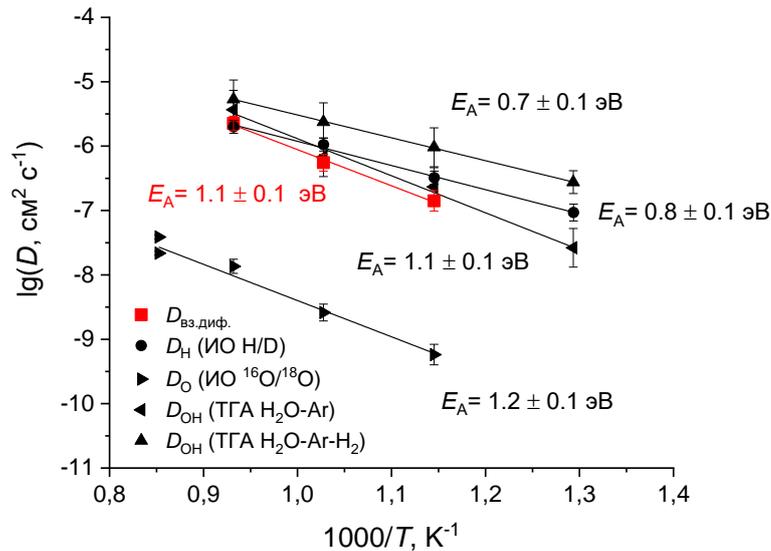


Рис. 3.50. Температурные зависимости химических коэффициентов диффузии водорода D_{OH} в атмосферах влажного аргона и влажного водорода в сравнении с коэффициентами диффузии кислорода D_{O} и водорода D_{H} , а также коэффициента взаимной диффузии кислорода и водорода $D_{\text{вз.диф}}$ для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$

Из рис. 3.50 следует, что значения коэффициента химической диффузии водорода D_{OH} (ТГА $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$), полученные методом высокотемпературной термогравиметрии во влажной атмосфере, совпадают со значениями

коэффициента взаимной диффузии ионов кислорода и водорода $D_{\text{вз.диф.}}$, рассчитанными по формуле (3.40) с использованием коэффициентов диффузии кислорода D_O и водорода D_H , измеренных изотопными методами. Таким образом, во влажной атмосфере в температурном диапазоне 500–800 °С ионный перенос в оксиде $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ осуществляется при сопряженной диффузии ионов кислорода и водорода.

ВЫВОДЫ

1. Разработана и сконструирована экспериментальная установка для исследования кинетики взаимодействия молекулярного водорода газовой фазы с оксидами методом изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы. Предложена и отработана методика проведения экспериментов на примере $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$).

2. Впервые методами протонного магнитного резонанса и дифракции нейтронов экспериментально показана возможность инкорпорирования протонов и дейтериев из атмосферы молекулярного водорода в структуру протонпроводящих оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0.04; 0.09$). Обнаружен термодинамический изотопный эффект растворимости изотопов водорода в исследуемых протонпроводящих оксидах.

3. Развита теоретическая модель представления о механизме обмена изотопов водорода с протонпроводящими оксидами с учетом изотопных эффектов. На основе предложенной модели показана неравноценность адсорбционных форм изотопов водорода на поверхности оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$.

4. Показано, что скоростьопределяющей стадией обмена как кислорода, так и водорода для стронцийзамещенных скандатов лантана является стадия диссоциативной адсорбции кислорода (водорода).

5. Показано, что в атмосфере молекулярного водорода оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0.04; 0.09$) являются униполярными протонными проводниками в температурном диапазоне 500–800 °С. Высказано предположение о существовании двух каналов диффузии водорода: один канал отвечает диффузии внутри зерна со структурой перовскита, другой соответствует диффузии водорода в зоне обнаруженных протяженных дефектов, представляющих собой границы между антифазными доменами.

6. Установлено, что с повышением концентрации акцепторной примеси и парциальных давлений воды и водорода в газовой фазе кажущийся уровень насыщения протонами оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ увеличивается. Показано,

что заметного окисления оксидов не происходит при инкорпорировании воды из газовой фазы.

7. Определены области преимущественной локализации дейтериев в структуре стронцийзамещенных скандатов лантана: дейтериев, главным образом, сосредоточены вокруг апикального кислорода позиции O1 (4c) в элементарной ячейке. Показано, что введение примеси и появление протонных дефектов в структуре оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) приводит к повышению локальной симметрии вокруг ионов скандия.

8. Впервые для оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ предложена модель дефектообразования на основе представлений о переконденсации структурных полиэдров как при замещении лантана на стронций, так и в процессах инкорпорирования воды и молекулярного водорода из газовой фазы.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследований. Полученные в работе результаты по выявлению структурно-морфологических особенностей протонпроводящих стронцийзамещенных скандатов лантана и механизмов взаимодействия с ними компонентов газовой фазы (кислорода, воды и водорода) могут быть заложены в основу разработки и создания протонно-керамических электрохимических устройств для распределенной и водородной энергетики.

Перспективным представляется проведение дальнейших исследований структуры и микроструктуры, оптических, электрических и возможных магнитных свойств оксидов $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ в зависимости от температуры, состава газовой атмосферы, количества акцепторной примеси и типа В-катиона с целью выявления условий существования и формирования обнаруженных нами дефектов, представляющих собой границы между антифазными доменами, а также взаимодействия между ними для понимания природы образования дефектов такого типа и разработки методов воздействия на них, что в конечном счете может привести к созданию оптических и/или электрохимических сенсоров, работающих в O_2 - H_2O и H_2 - H_2O атмосферах.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Steele, B. C. H. Materials for fuel-cell technologies / B. C. H. Steele, A. Heinzl // *Nature*. – 2001. – V. 414. – P. 345–352.
2. An, H. A 5×5 cm² protonic ceramic fuel cell with a power density of 1.3 W cm⁻² at 600 °C / H. An, H. W. Lee, B. K. Kim, J. W. Son, K. J. Yoon, H. Kim, D. Shin, H. I. Ji, J. H. Lee // *Nat. Energy*. – 2018. – V. 3. – P. 870–875.
3. Choi, S. Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells / S. Choi, C. J. Kucharczyk, Y. Liang, X. Zhang, I. Takeuchi, H. I. Ji, S. M. Haile // *Nat. Energy*. – 2018. – V. 3. – P. 202–210.
4. Duan, C. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures / C. Duan, J. Tong, M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders, S. Ricote, A. Almansoori, R. O’Hayre // *Science*. – 2015. – V. 349. – P. 1321–1326.
5. Duan, C. Proton-conducting oxides for energy conversion and storage / C. Duan, J. Huang, N. Sullivan, R. O’Hayre // *Appl. Phys. Rev.* – 2020. – V. 7 – P. 011314-1–011314-40.
6. Malerød-Fjeld, H. Thermo-electrochemical production of compressed hydrogen from methane with near-zero energy loss / H. Malerød-Fjeld, D. Clark, I. Yuste-Tirados, R. Zanón, D. Catalán-Martinez, D. Beeaff, S. H. Morejudo, P. K. Vestre, T. Norby, R. Haugsrud, J. M. Serra, C. Kjølseth // *Nat. Energy*. – 2017. – V. 2. – P. 923–931.
7. Duan, C. Highly efficient reversible protonic ceramic electrochemical cells for power generation and fuel production / C. Duan, R. Kee, H. Zhu, N. Sullivan, L. Zhu, L. Bian, D. Jennings, R. O’Hayre // *Nat. Energy*. – 2019. – V. 4. – P. 230–240.
8. Morejudo, S. H. Direct conversion of methane to aromatics in a catalytic co-ionic membrane reactor / S. H. Morejudo, R. Zanón, S. Escolástico, I. Yuste-

Tirados, H. Malerød-Fjeld, P. K. Vestre, W. G. Coors, A. Martínez, T. Norby, J. M. Serra, C. Kjølseth // *Science*. – 2016. – V. 353. – P. 563–566.

9. Kondo, M. Sc-doped CaZrO_3 hydrogen sensor for liquid blanket system / M. Kondo, T. Muroga, K. Katahira, T. Oshima // *Fusion Eng. Des.* – 2008. – V. 83. – P. 1277–1281.

10. Kalyakin, A. Characterization of proton-conducting electrolyte based on $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$ and its application in a hydrogen amperometric sensor / A. Kalyakin, J. Lyagaeva, D. Medvedev, A. Volkov, A. Demin, P. Tsiakaras // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2016. – V. 225. – P. 446–452.

11. Hübner, T. Hydrogen sensors – A review / T. Hübner, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach // *Sensors and Actuators B*. – 2011. – V. 157. – P. 329–352.

12. Kalyakin, A. Combined amperometric and potentiometric hydrogen sensors based on $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ proton-conducting ceramic / A. Kalyakin, A. Volkov, J. Lyagaeva, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2016. – V. 231. – P. 175–182.

13. Okuyama, Y. Proton-conducting oxide with redox protonation and its application to a hydrogen sensor with a self-standard electrode / Y. Okuyama, S. Nagamine, A. Nakajima, G. Sakai, N. Matsunaga, F. Takahashi, K. Kimata, T. Oshima, K. Tsuneyoshi // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – P. 34019–34026.

14. Balachandran, U. Hydrogen production by water dissociation using mixed conducting dense ceramic membranes / U. Balachandran, T. H. Lee, S. E. Dorris // *Int. J. Hydr. Energy*. – 2007. – V. 32. – P. 451–456.

15. Bi, L. Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides / L. Bi, S. Boulfrad, E. Traversa // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – P. 8255–8270.

16. Vøllestad, E. Mixed proton and electron conducting double perovskite anodes for stable and efficient tubular proton ceramic electrolyzers / E. Vøllestad, R. Strandbakke, M. Tarach, D. Catalán-Martínez, M. L. Fontaine, D. Beeff, D. R. Clark, J. M. Serra, T. Norby // *Nat. Mater.* – 2019. – V. 18. – P. 752–759.

17. Choi, S. Protonic ceramic electrochemical cells for hydrogen production and electricity generation: exceptional reversibility, stability, and demonstrated faradaic efficiency / S. Choi, T. C. Davenport, S. M. Haile // *Energy Environ. Sci.* – 2019. – V. 12. – P. 206–215.

18. Zhu, H. Equilibrium thermodynamic predictions of coking propensity in membrane-based dehydrogenation of hydrocarbons and alcohols / H. Zhu, B. L. Kee, C. Karakaya, R. O’Hayre, R. J. Kee // *Cat. Today.* – 2019. V. 331. – P. 7–11.

19. Пальгуйев, С. Ф. Высокотемпературные протонные твердые электролиты / С. Ф. Пальгуйев // Екатеринбург: УрО РАН. – 1998. – 82 с.

20. Kreuer, K. D. Proton-conducting oxides / K. D. Kreuer // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2003. – V. 33. – P. 333–359.

21. Kreuer, K. D. On the development of proton conducting materials for technological applications / K. D. Kreuer // *Solid State Ionics.* – 1997. – V. 97. – P. 1–15.

22. Kreuer, K. D. Transport in proton conductors for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology / K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. – P. 4637–4678.

23. Анимица, И. Е. Высокотемпературные протонные проводники на основе перовскитоподобных сложных оксидов со структурным разупорядочением кислородной подрешетки: дис. ... докт. хим. наук / Анимица Ирина Евгеньевна. – Екатеринбург, 2011. – 296 с.

24. Forrat, F. Electrolyte solid a base de AlLaO . Application aux piles a combustible / F. Forrat, G. Dauge, P. Trecoux, G. Danner, M. Christen // *C. R. Acad. Sci. Paris.* – 1961. – V. 259. – P. 2813–2816.

25. Stotz, S. Die löslichkeit von wasserdampf und wasserstoff in festen oxiden / S. Stotz, C. Wagner // *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* – 1966. – V. 70. – P. 781–788.

26. Pope, J. M. The use of BaTiO₃ as a solid electrolyte to determine water vapor effects upon electrical transport mechanisms / J. M. Pope, G. Simkovich // *Materials Res. Bull.* – 1974. – V. 9. – P. 1111–1120.
27. Takahashi, T. Solid-state ionics: Protonic conduction in perovskite type oxide solid solution / T. Takahashi, H. Iwahara // *Rev. Chem. Mineral.* – 1980. – V. 17. – P. 243–253.
28. Iwahara, H. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production / H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda // *Solid State Ionics.* – 1981. – V. 3/4. – P. 359–364.
29. Uchida, H. Relation between proton and hole conduction in SrCeO₃-based solid electrolytes under water containing atmospheres at high temperatures / H. Uchida, N. Maeda, H. Iwahara // *Solid State Ionics.* – 1983. – V. 11. – P. 117–124.
30. Iwahara, H. Proton-conducting ceramics / H. Iwahara // *Ceram. Jap.* – 1983. – V. 18. – P. 855–862.
31. Bonanos, N. Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties / N. Bonanos // *Solid State Ionics.* – 2001. – V. 145. – P. 265–274.
32. Fabbri, E. Towards the next generation of solid oxide fuel cells operating below 600 °C with chemically stable proton-conducting electrolytes / E. Fabbri, L. Bi, D. Pergolesi, E. Traversa // *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24. – P. 195–208.
33. Marrony, M. Proton-conducting ceramics: From fundamentals to applied research / M. Marrony // NY: Taylor & Francis Group. – 2016. – 442 p.
34. Okuyama, Y. Incorporation and conduction of proton in Sr-doped LaMO₃ (M = Al, Sc, In, Yb, Y) / Y. Okuyama, T. Kozai, S. Ikeda, M. Matsuka, T. Sakai, H. Matsumoto // *Electrochim. Acta.* – 2014. – V. 125. – P. 443–449.
35. Liu, J. Proton conduction in LaSrScO₃ single crystals / J. Liu, Y. Chiba, J. Kawamura, H. Yugami // *Solid State Ionics.* – 2006. – V. 177. – P. 2329–2332.
36. Norby, T. Ceramic proton and mixed proton-electron conductors in membranes for energy conversion applications / T. Norby // *J. Chemical Engineering of Japan.* – 2007. – V. 40. – P. 1166–1171.

37. Строева, А. Ю. Дефектная структура и физико-химические свойства перовскитов на основе LaScO_3 : дис. ... канд. хим. наук / Строева Анна Юрьевна. – Екатеринбург, 2011. – 163 с.

38. Stroeve, A. Yu. Nature of conductivity of perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ ($x = 0.01-0.15$) under oxidative and reducing conditions / A. Yu. Stroeve, V. P. Gorelov // *Russ. J. Electrochem.* – 2012. – V. 48. – P. 1079–1085.

39. Farlenkov, A. S. Water uptake, ionic and hole transport in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ / A. S. Farlenkov, L. P. Putilov, M. V. Ananyev, E. P. Antonova, V. A. Eremin, A. Yu. Stroeve, E. A. Sherstobitova, V. I. Voronin, I. F. Berger, V. I. Tsidilkovski, V. P. Gorelov // *Solid State Ionics.* – 2017. – V. 306. – P. 126–136.

40. Matsumoto, H. Relation between electrical conductivity and chemical stability of BaCeO_3 -based proton conductors with different trivalent dopants / H. Matsumoto, Y. Kawasaki, N. Ito, M. Enoki, T. Ishihara // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2007. – V. 10. – B77–B80.

41. Nomura, K. High temperature crystallographic study of $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{MO}_{3-\alpha}$ ($M = \text{Sc}, \text{In}$ and Lu) perovskite proton conductor / K. Nomura, T. Takeuchi, H. Kageyama, Y. Miyazaki // *Solid State Ionics.* – 2003. – V. 162–163. – P. 99–104.

42. Nomura, K. Neutron diffraction study of LaScO_3 -based proton conductor / K. Nomura, H. Kageyama // *Solid State Ionics.* – 2014. – V. 262. – P. 841–844.

43. Gorelov, V. P. Solid proton conducting electrolytes based on LaScO_3 / V. P. Gorelov, A. Yu. Stroeve // *Russ. J. Electrochem.* – 2012. – V. 48. – P. 949–960.

44. Stroeve, A. Yu. Phase composition and conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ ($x = 0.01-0.20$) under oxidative conditions / A. Yu. Stroeve, V. P. Gorelov, A. V. Kuz'min, E. P. Antonova, S. V. Plaksin // *Russ. J. Electrochem.* – 2012. – V. 48. – P. 509–517.

45. Nomura, K. Proton conduction in doped LaScO_3 perovskites / K. Nomura, T. Takeuchi, S. Kamo, H. Kageyama, Y. Miyazaki // *Solid State Ionics.* – 2004. – V. 175. – P. 553–555.

46. Giorgi, L. Fuel Cells: Technologies and Applications / L. Giorgi, F. Leccese // *Open Fuel Cells Journal*. – 2013. – V. 6. – P. 1–20.
47. Kirubakaran, A. A review on fuel cell technologies and power electronic interface / A. Kirubakaran, S. Jain, R. Nema // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2009. – V. 13. – P. 2430–2440.
48. Farlenkov, A. S. Particle coarsening influence on oxygen reduction in LSM–YSZ composite materials / A. S. Farlenkov, M. V. Ananyev, V. A. Eremin, N. M. Porotnikova, E. Kh. Kurumchin // *Fuel Cells*. – 2015. – V.15. – № 1. – P. 131–139.
49. Wiik, K. Reactions between strontium–substituted lanthanum manganite and yttria–stabilized zirconia: I, powder samples. / K. Wiik, C. R. Schmidt, S. Faaland, T. Grande // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1999. – V. 82. – № 3. – P. 721–728.
50. Larkins, F. P. Pyrolysis of methane to higher hydrocarbons: A thermodynamic study / F. P. Larkins, A. Z. Khan // *Aust. J. Chem.* – 1989. – V. 42. – P. 1655–1670.
51. Abbas, H. F. Hydrogen production by methane decomposition: A review / H. F. Abbas, W. M. A. Wan Daud // *Int. J. Hydr. Energy*. – 2010. – V. 35. – P. 1160–1190.
52. Ashik, U. P. M. Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane – A review / U. P. M. Ashik, W. M. A. Wan Daud, H. F. Abbas // *Renew. Sust. Energy. Rev.* – 2015. – V. 44. – P. 221–256.
53. Fabbri, E. Tailoring the chemical stability of $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.8-x}\text{Zr}_x)\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ protonic conductors for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) / E. Fabbri, A. D'Epifanio, E. Di Bartolomeo, S. Licoccia, E. Traversa // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 179 – P. 558–564.
54. Chisholm, C.R.I. High-temperature phase transitions in $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ / C. R. I. Chisholm, S. M. Haile // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 145. – P. 179–184.

55. Lakshmi, N. Proton conducting composites of heteropolyacid hydrates (phosphomolybdic and phosphotungstic acids) dispersed with insulating Al_2O_3 / N. Lakshmi, S. Chandra // *Physica status solidi (a)*. – 2001. – V. 186. – P. 383–399.

56. Добровольский, Ю. А. Физическая химия материалов с высокой протонной проводимостью: дис. ... докт. хим. наук / Добровольский Юрий Анатольевич. – Черногловка, 2008. – 464 с.

57. Alberti, G. Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110–160 °C) / G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, B. Bauer // *J. Membr. Sci.* – 2001. – V. 185. – P. 73–81.

58. Kinyanjui, F. G. Crystal structure and proton conductivity of $\text{BaSn}_{0.6}\text{Sc}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$: insights from neutron powder diffraction and solid-state NMR spectroscopy / F. G. Kinyanjui, S. T. Norberg, C. S. Knee, I. Ahmed, S. Hull, L. Buannic, I. Hung, Z. Gan, F. Blanc, C. P. Grey, S. G. Eriksson // *J. Mater. Chem. A* – 2016. – V. 4. – P. 5088–5101.

59. Iwahara, H. High temperature type proton conductor based on SrCeO_3 and its application to solid electrolyte fuel cells / H. Iwahara, H. Uchida, S. Tanaka // *Solid State Ionics*. – 1983. – V. 9. – P. 1021–1025.

60. Ruiz-Trejo, E. Possible proton conduction in $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ nanoceramics / E. Ruiz-Trejo, J. A. Kilner // *J. Appl. Electrochem.* – 2009. – V. 39. – P. 523–528.

61. Besikiotis, V. Crystal structure, hydration and ionic conductivity of the inherently oxygen-deficient $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ / V. Besikiotis, C. S. Knee, I. Ahmed, R. Haugrud, T. Norby // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 228. – P. 1–7.

62. Eurenus, K. E. J. Proton conductivity in $\text{Ln}_{1.96}\text{Ca}_{0.04}\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$ (Ln = La, Sm, Yb) pyrochlores as a function of the lanthanide size / K. E. J. Eurenus, E. Ahlberg, C. S. Knee // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – P. 1258–1263.

63. Eurenus, K. E. J. Role of B-site ion on proton conduction in acceptor-doped $\text{Sm}_2\text{B}_2\text{O}_{7-\delta}$ (B = Ti, Sn, Zr and Ce) pyrochlores and C-type compounds / K. E. J. Eurenus, E. Ahlberg, C. S. Knee // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40. – P. 3946–3954.

64. Norby, T. On the development of proton conducting fuel cells based on Ca-doped LaNbO_4 as electrolyte / T. Norby, A. Magrasy // *J. Power Sources*. – 2015. – V. 282. – P. 28–33.
65. Animitsa, I. Proton and oxygen-ion conductivity of $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ / I. Animitsa, A. Neiman, N. Kochetova, B. Melekh, A. Sharafutdinov // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 162–163. – P. 63–71.
66. Adler, S. B. Chemical structure and oxygen dynamics in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ / S. B. Adler, J. A. Reimer, J. Baltisberger, U. Werner // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116. – P. 675–681.
67. Toyoura, K. First-principles analysis of proton conduction mechanism in pyrochlore-structured lanthanum zirconate / K. Toyoura, A. Nakamura, K. Matsunaga // *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – V. 119. – P. 8480–8487.
68. Yamazaki, Y. Defect chemistry of yttrium-doped barium zirconate: A thermodynamic analysis of water uptake / Y. Yamazaki, P. Babilo, S. M. Haile // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 6352–6357.
69. Bohn, H.G. Electrical conductivity of the high-temperature proton conductor $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ / H.G. Bohn, T. Schober // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2000. – V. 83. – P. 768–772.
70. Ricote, S. Water vapour solubility and conductivity study of the proton conductor $\text{BaCe}_{(0.9-x)}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{(3-\delta)}$ / S. Ricote, N. Bonanos, G. Caboche // *Solid State Ionics*. – 2009. – V. 180. – P. 990–997.
71. Medvedev, D. BaCeO_3 : materials development, properties and application / D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Demin, A. Podias, P. Tsiakaras // *Progress in Mater. Sci.* – 2014. – V. 60. – P. 72–129.
72. Norby, T. Concentration and transport of protons in oxides / T. Norby, Y. Larring // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 1997. – V. 2. – P. 593–599.
73. Babilo, P. Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of ZnO / P. Babilo, S. M. Haile // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2005. – V. 88. – P. 2362–2368.

74. Ryu, K. H. Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃–BaZrO₃ solid solutions / K. H. Ryu, S. M. Haile // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 125. – P. 355–367.

75. Medvedev, D. A. Formation of dense electrolytes based on BaCeO₃ and BaZrO₃ for application in solid oxide fuel cells: The role of solid-state reactive sintering / D. A. Medvedev, A. A. Murashkina, A. K. Demin // *Rev. J. Chem.* – 2015. – V. 5. – P. 193–214.

76. Biswas, M. Low-temperature sintering of Ba(Zr,Y)O₃-based proton conducting oxides using BaO–CuO eutectic flux as sintering aid / M. Biswas, H. An, S. M. Choi, J. W. Son, J. H. Lee, B. K. Kim, H. W. Lee, K. J. Yoon // *Ceram. Int.* – 2016. – V. 42. – P. 10476–10481.

77. Ananyev, M. Cu and Gd co-doped BaCeO₃ proton conductors: Experimental vs. SEM image algorithmic-segmentation results / M. Ananyev, D. Medvedev, A. Gavrilyuk, S. Mitri, A. Demin, V. Malkov, P. Tsiakaras // *Electrochim. Acta*. – 2014. – V. 125. – P. 371–379.

78. Yoo, C. Y. The effects of NiO addition on the structure and transport properties of proton conducting BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} / C. Y. Yoo, D. S. Yun, J. H. Joo, J. H. Yu // *J. Alloys Comp.* – 2015. – V. 621. – P. 263–267.

79. Loureiro, F. J. A. A review on sintering technology of proton conducting BaCeO₃-BaZrO₃ perovskite oxide materials for protonic ceramic fuel cells / F. J. A. Loureiro, N. Nasani, G. S. Reddy, N. R. Munirathnam, D. P. Fagg // *J. Power Sources*. – 2019. – V. 438. – 226991.

80. Li, J. Sintering aids for proton-conducting oxides – A double-edged sword? A mini review / J. Li, C. Wang, X. Wang, L. Bi // *Electrochem. Communicat.* – 2020. – V. 112. – 106672.

81. Nomura, K. Proton conduction in (La_{0.9}Sr_{0.1})M^{III}O_{3-δ} (M^{III} = Sc, In, and Lu) perovskites / K. Nomura, T. Takeuchi, S. Tanase, H. Kageyama, K. Tanimoto, Y. Miyazaki // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 154–155. – P. 647–652.

82. Obukuro, Y. Experimental and theoretical approaches for the investigation of proton conductive characteristics of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{YbO}_{3-\delta}$ / Y. Obukuro, Y. Okuyama, G. Sakai, S. Matsushima // *J. Alloys Comp.* – 2019. – V. 770. – 294–300.

83. Kasyanova, A. V. Densification, morphological and transport properties of functional $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{YbO}_{3-\delta}$ ceramic materials / A. V. Kasyanova, J. G. Lyagaeva, A. S. Farlenkov, A. I. Vylkov, S. V. Plaksin, D. A. Medvedev, A. K. Demin // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2020. – V. 40. – P. 78–84.

84. Grotthuss, C. J. T. Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique / C. J. T. Grotthuss // *Ann. Chim.* – 1806. – V. 58. – P. 54–73.

85. Fronzi, M. First-principles molecular dynamics simulations of proton diffusion in cubic BaZrO_3 perovskite under strain conditions / M. Fronzi, Y. Tateyama, N. Marzari, M. Nolan, E. Traversa // *Mater. Renew. Sustain. Energy.* – 2016. – V. 5. – P. 1–10.

86. Tarasova, N. The short-range structure and hydration process of fluorine-substituted double perovskites based on barium-calcium niobate $\text{Ba}_2\text{CaNbO}_{5.5}$ / N. Tarasova, Ph. Colomban, I. Animitsa // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2018. – V. 118. – P. 32–39.

87. Buannic, L. Probing the local structures and protonic conduction pathways in scandium substituted BaZrO_3 by multinuclear solid-state NMR spectroscopy / L. Buannic, F. Blanc, I. Hung, Z. Gan, Clare P. Grey // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – P. 6322–6332.

88. Animitsa, I. E. Proton state in hydrated fluoro-substituted brownmillerites $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / I. E. Animitsa, N. A. Tarasova, T. A. Denisova, Ya. V. Baklanova // *J. Struct. Chem.* – 2016. – V. 57. – P. 910–916.

89. Maekawa, H. High temperature proton NMR study of yttrium doped barium cerates / H. Maekawa, Y. Ukei, K. Morota, N. Kashii, J. Kawamura, T. Yamamura // *Solid State Commun.* – 2004. – V. 130. – P. 73–77.

90. Tabacaru, C. Protonic and electronic defects in the 12R-type hexagonal perovskite $\text{Sr}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ / C. Tabacaru, A. Aguadero, J. Sanz, A. L. Chinelatto,

A. Thursfield, D. Pérez-Coll, I. S. Metcalfe, M. T. Fernandez-Díaz, G. C. Mather // *Solid State Ionics*. – 2013. – V. 253. P. 239–246.

91. Buzlukov, A. L. Hydrogen dynamics features in $\text{BaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-x/2}(\text{OH})_y$: high-temperature ^1H NMR studies / A. L. Buzlukov, I. Yu. Arapova, S. V. Verkhovskii, I. A. Leonidov, O. N. Leonidova, A. P. Gerashenko, A. P. Stepanov, V. L. Kozhevnikov // *J. Solid State Electrochem.* – 2016. – V. 20. – P. 609–617.

92. Oikawa, I. Correlation among oxygen vacancies, protonic defects, and the acceptor dopant in Sc-Doped BaZrO_3 studied by ^{45}Sc nuclear magnetic resonance / I. Oikawa, H. Takamura // *Chem. Mater.* – 2015. – V. 27. – P. 6660–6667.

93. Oikawa, I. On the symmetry of defects in perovskite-type protonic conductors: a Sc-45 NMR study / I. Oikawa, M. Ando, H. Kiyono, M. Tansho, T. Shimizu, H. Maekawa // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 213 – P. 14–17.

94. Johnston, K. E. Structural study of $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{ScO}_3$, combining neutron diffraction, solid-state NMR, and first-principles DFT calculations / K. E. Johnston, M. R. Mitchell, F. Blanc, P. Lightfoot, S. E. Ashbrook // *J. Phys. Chem. C*. – 2013. – V. 117. – P. 2252–2265.

95. Kendrick, E. Structural studies of the proton conducting perovskite ‘ $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{ScO}_{2.8}$ ’ / E. Kendrick, K. S. Knight, M. S. Islam, P. R. Slater // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178. – P. 943–949.

96. Glerup, M. Vibrational spectroscopy on protons and deuterons in proton conducting perovskites / M. Glerup, F.W. Poulsen, R.W. Berg // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 148. – P. 83–92.

97. Sata, N. O–H stretching vibration in a perovskite-type proton-conducting superlattice / N. Sata, H. Sone, N. Kitamura, T. Hattori, M. Ishigame // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 136–137. – P. 197–201.

98. Liu, J. Proton diffusion in LaSrScO_3 single crystals studied by in-situ infrared absorption spectroscopy / J. Liu, H. Yugami // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178. – P. 1507–1511.

99. Lybye, D. Proton and oxide ion conductivity of doped LaScO_3 / D. Lybye, N. Bonanos // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 125. – P. 339–344.
100. Vykhodets, V. B. Deuterium diffusion in proton conductors $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ and $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ at room temperature / V. B. Vykhodets, T. E. Kurennykh, O. A. Nefedova, V. P. Gorelov, A. Yu. Stroeve, V. B. Balakireva, E. V. Vykhodets, S. I. Obukhov // *Solid State Ionics*. – 2014. – V. 263. – P. 152–156.
101. Vykhodets, V. B. Hydrogen isotope exchange in proton-conducting oxides during proton and deuteron irradiation / V. B. Vykhodets, T. E. Kurennykh, V. P. Gorelov, V. B. Balakireva, E. V. Vykhodets, S. I. Obukhov // *JETP Lett.* – 2013. – V. 97. – P. 624–627.
102. Tsidilkovski, V. I. Thermodynamic isotope effect H/D/T in proton-conducting oxides / V. I. Tsidilkovski // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 162–163. – P. 47–53.
103. Антонова, Е. П. Особенности электропереноса и изотопные эффекты H/D в протонпроводящем оксиде $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ / Е. П. Антонова, И. Ю. Ярославцев, Д. И. Бронин, В. Б. Балакирева, В. П. Горелов, В. И. Цидильковский // *Электрохимия*. – 2010. – Т.46. – С. 792–799.
104. Kurita, N. Protonic conduction domain of indium-doped calcium zirconate / N. Kurita, N. Fukatsu, K. Ito, T. Ohashi // *J. Electrochem. Soc.* – 1995. – V. 142. – P. 1552–1559.
105. Schober, T. Chemical diffusion of water in the high-temperature proton conductor $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{9-\delta}$ / T. Schober, J. Friedrich // *Ionics*. 1997. – V. 3. – P. 52–55.
106. Animitsa, I. Chemical diffusion of water in the double perovskites $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ and $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ / I. Animitsa, A. Neiman, N. Kochetova, D. Korona, A. Sharafutdinov // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – P. 2363–2368.
107. Yeon, J. I. Hydration kinetics of proton-conducting zirconates upon a change of temperature in wet atmosphere / J. I. Yeon, H. I. Yoo // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – P. 1323–1327.

108. Yashiro, K. Electrical conductivity and chemical diffusion in perovskite-type proton conductors in H₂-H₂O gas mixtures / K. Yashiro, S. Akoshima, T. Kudo, M. Oishi, H. Matsumoto, K. Sato, T. Kawada, J. Mizusaki // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 192. – P. 76–82.

109. Курумчин, Э. Х. Кинетика обмена кислорода в электрохимических системах на основе твердых оксидных электролитов: дис. ...д-ра. хим. наук / Курумчин Эдхем Хурьятбекович. – Екатеринбург, 1997. – 459 с.

110. Ананьев, М. В. Изотопный обмен газообразных кислорода и водорода с оксидными электрохимическими материалами: дис. ... д-ра хим. наук / Ананьев Максим Васильевич. – Екатеринбург, 2016. – 391 с.

111. Vdovin, G. K. High-temperature proton conductors based on strontium and barium cerates: the content, interphase exchange, and diffusion of hydrogen / G. K. Vdovin, E. Kh. Kurumchin // *Russ. J. Electrochem.* – 2004. – Vol. 40. – P. 404–409.

112. Shin, H. H. On the H₂/D₂ isotopic exchange rate of proton conducting barium cerates and zirconates / H. H. Shin, S. McIntosh. // *J. Mater. Chem. A*. – 2013. – V. 1. – P. 7639–7647.

113. Hancke, R. Hydrogen surface exchange on proton conducting oxides studied by gas phase analysis with mass spectrometry / R. Hancke, Z. Li, R. Haugrud // *J. Membr. Sci.* – 2013. – V. 439. – P. 68–77.

114. De Souza, R. A. The application of secondary ion mass spectrometry (SIMS) to the study of high temperature proton conductors (HTPC) / R. A. De Souza, J. A. Kilner, C. Jeynes // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 97. – P. 409–419.

115. Nivot, C. Oxygen diffusion in SrZrO₃ / C. Nivot, C. Legros, B. Lesage, M. Kilo, C. Argirusis // *Solid State Ionics*. – 2009. – V. 180. – P. 1040–1044.

116. Mikovsky, R. J. Hydrogen-deuterium exchange on copper, silver, gold and alloy surfaces / R. J. Mikovsky, M. Boudart, H. S. Taylor // *J. Am. Chem. Soc.* – 1954. – V. 76 – P. 3814–3819.

117. Bernasek, S. L. Molecular-beam study of hydro-gen-deuterium exchange on low-and high-Miller-index platinum single-crystal surfaces / S. L. Bernasek, W. J. Siekhaus, G. A. Somorjai // *Phys. Rev. Let.* – 1973. – V. 30. – P. 1202–1204.

118. Zaera, F. Mechanisms for ethylene hydrogenation and hydrogen-deuterium exchange over platinum (111) / F. Zaera // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94. – P. 5090–5095.

119. Janssens, T. V. W. The role of hydro-gen-deuterium exchange reactions in the conversion of ethylene to ethylidyne on Pt (111) / T. V. W. Janssens, F. Zaera. // *Surf. Sci.* – 1995. – V. 344. – P. 77–84.

120. Molinari, E. The Hydrogen—deuterium exchange reaction on zinc oxide catalysts / E. Molinari, G. Parravano // *J. Am. Chem. Soc.* – 1953. – V. 75. – P. 5233–5237.

121. McKay, H. A. C. Kinetics of exchange reactions. / H. A. C. McKay. // *Nature.* – 1938. – V. 142. – P. 997.

122. Baykov, Yu. M. Equations of the isotope exchange kinetics of two-atomic gases taking into account the nonequality of the hydrogen isotopes / Yu. M. Baykov // Preprint of the USSR workshop “Isotopic method in the context of a new materials”. – 1980. – P. 1–4.

123. Stroeve, A. Yu. Effect of scandium sublattice defectiveness on ion and hole transfer in LaScO₃-based proton-conducting oxides / A. Yu. Stroeve, V. P. Gorelov, A. V. Kuz'min, V. B. Vykhodets, T. E. Kurennykh // *Russ. J. Electrochem.* – 2011. – V. 47. – P. 264–274.

124. Young, R. A. The Rietveld method / R.A. Young // Oxford: Ed. Oxford University Press, 1993. – 298 p.

125. Wiles, D. B. A new computer program for rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns / D. B. Wiles, R. A Young // *J. Applied Crystallography.* – 1981. – V. 14. – P. 149–151.

126. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H. M. Rietveld // *J. Appl. Crystallogr.* – 1969. – V. 2. – P. 65–71.

127. Balagurov, A. M. Correlation Fourier diffractometry: 20 Years of experience at the IBR-2 reactor / A. M. Balagurov, I. A. Bobrikov, G. D. Bokuchava, V. V. Zhuravlev, V. G. Simkin // *Phys. Part. Nuclei.* – 2015. – V. 46. – P. 249–276.

128. Balagurov, A. High-resolution neutron Fourier diffractometer at the IBR-2 pulsed reactor: a new concept / A. Balagurov, D. Balagurov, I. Bobrikov, A. Bogdzal, V. Drozdov, A. Kirilov, V. Kruglov, S. Kulikov, S. Murashkevich, V. Prikhodko, V. Shvetsov, V. Simkin, A. Sirotin, N. Zernin, V. Zhuravlev // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* – 2018. – V. 436. – P. 263–271.

129. Brunauer, S. Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller // *J. Am. Chem. Soc.* – 1938. – V. 60. – P. 309–319.

130. Schwartz, A. J. Electron backscatter diffraction in materials science / A. J. Schwartz, M. Kumar, B. L. Adams // New York: Springer Science Business Media, 2000. – 352 p.

131. Wilkinson, A. J. High-resolution elastic strain measurement from electron backscatter diffraction patterns: New levels of sensitivity / A. J. Wilkinson, G. Meaden, D. J. Dingley // *Ultramicroscopy.* – 2006. – V. 106. – P. 307–313.

132. Payton, E. J. The backscatter electron signal as an additional tool for phase segmentation in electron backscatter diffraction / E. J. Payton, G. Nolze // *Microscopy and Microanalysis.* – 2013. – V. 19. – P. 929–941.

133. Schwarzer, R. A. Electron back scattered diffraction: Current state, prospects and comparison with X-ray diffraction texture measurement / R. A. Schwarzer, J. Sukkau // *The Banaras Metallurgist.* – 2013. – V. 18. – P. 1–11.

134. Wright, S. I. Electron imaging with an EBSD detector / S. I. Wright, M. M. Nowell, R. Kloe, P. Camus, T. Rampton // *Ultramicroscopy.* – 2015. – V. 148 – P. 132–145.

135. Naresh-Kumar, G. Quantitative imaging of anti-phase domains by polarity sensitive orientation mapping using electron backscatter diffraction / G. Naresh-Kumar, A. Vilalta-Clemente, H. Jussila, A. Winkelmann, G. Nolze, S. Vespucci,

S. Nagarajan, A. J. Wilkinson, C. Trager-Cowan // *Sci. Rep.* – 2017. – V. 7. – P. 1–10.

136. Crank, J. *The mathematics of diffusion* / J. Crank // Oxford: Oxford University press, 1975. – 421 p.

137. Otter, M. W. Numerical evaluation of eigenvalues of the sheet diffusion problem in the surface/diffusion mixed regime / M. W. den Otter, L. M. van der Haar, H. J. M. Bouwmeester // *Solid State Ionics.* – 2000. – V. 134. – P. 259–264.

138. Ананьев, М. В. Свидетельство авторской регистрации в РОСПАТЕНТ программного средства для ЭВМ «ЕСRPro» / М. В. Ананьев. № 2011614003. ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург. Приоритет 24.05.2011.

139. Курумчин, Э. Х. Патент РФ «Устройство для исследования кинетики межфазного обмена в системе «газ–твердое тело» с анализом изотопного состава газовой фазы» / Э. Х. Курумчин, М. В. Ананьев, Н. М. Поротникова, В. А. Ерёмин, А. С. Фарленков. № 144462. ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург. Приоритет 17.07.2014.

140. Ананьев, М. В. Патент РФ «Способ определения концентрации протонов в протон-проводящих оксидных материалах» / М. В. Ананьев, А. С. Фарленков, В. А. Ерёмин. № 2569172. ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург. Приоритет 05.05.2014.

141. Klier, K. Theory of exchange reactions between fluids and solids with tracer diffusion in the solid / K. Klier, E. Kucera // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1966. – V. 27. – P. 1087–1095.

142. den Otter, M. W. Theory of oxygen isotope exchange / M. W. den Otter, B. A. Boukamp, H. J. M. Bouwmeester // *Solid State Ionics.* – 2001. – V. 139. – P. 89–94.

143. Yoo, C. Y. Oxygen surface exchange kinetics of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ mixed conducting oxides / C. Y. Yoo, H. J. M. Bouwmeester // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14. – P. 11759–11765.

144. Ананьев, М. В. Свидетельство авторской регистрации программного средства для ЭВМ «IEPro» / М. В. Ананьев. № 2011614003. ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург. 2011.

145. Kim, N. Scandium coordination in solid oxides and stabilized zirconia: ^{45}Sc NMR / N. Kim, C. H. Hsieh, J. F. Stebbins // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 3855–3859.

146. Kendrick, E. Cooperative mechanisms of fast-ion conduction in gallium-based oxides with tetrahedral moieties / E. Kendrick, J. Kendrick, K. S. Knight, M. S. Islam, P. R. Slater // *Nature Materials.* – 2007. – V. 6. – P. 871–875.

147. Kendrick, E. Novel aspects of the conduction mechanisms of electrolytes containing tetrahedral moieties / E. Kendrick, J. Kendrick, A. Orera, P. Panchmatia, M. S. Islam, P. R. Slater // *Fuel Cells.* – 2011. – V. 11. – № 1. – P. 38–43.

148. Toyoura, K. Oxide-ion conduction via interstitials in scheelite-type LaNbO_4 : a first-principles study / K. Toyoura, Y. Sakakibara, T. Yokoi, A. Nakamura, K. Matsunaga // *J. Mater. Chem. A.* – 2018. – 6. – P. 12004–12011.

149. Mather, G. C. Defects, dopants, and protons in LaNbO_4 / G. C. Mather, C. A. J. Fisher, M. S. Islam // *Chem. Mater.* – 2010. – 22. – P. 5912–5917.

150. Kim, I. S. Structural and dielectric studies on the new series of layered compounds, strontium lanthanum scandium oxides / I. S. Kim, H. Kawaji, M. Itoh, T. Nakamura // *Mat. Res. Bull.* – 1992. – V. 27. – P. 1193–1203.

151. Fultz B. Transmission electron microscopy and diffractometry of materials / B. Fultz, J. M. Howe / Berlin: Springer science and business media, 2008. – 764 p.

152. Hirsh, P. B. Electron microscopy of thin crystals. / P. B. Hirsh, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, M. J. Whelan // Malabar: R. E. Krieger Publishing Company, 1977. – 563 p.

153. Williams, D. B. Transmission electron microscopy: A Textbook for materials science / D. B. Williams, C. B. Carter // Berlin: Springer, 2009. – 775 p.

154. Longworth H. P. Effects of alloying additions of titanium, molybdenum, silicon, hafnium and tantalum on the microstructure of iron aluminides near Fe_3Al / H. P. Longworth, D. E. Mikkola // *Mater. Sci. Engineer.* – 1987. – V. 96. – P. 213–229.

155. Beanland, R. Structure of planar defects in tilted perovskites / R. Beanland // *Acta Crystallogr. Section A.* – 2011. – V. 67. – P. 191–199.

156. Cheng, S. Yu. Phase-transformation-induced anti-phase boundary domains in barium cerate perovskite / S. Yu. Cheng, N. J. Ho, H. Y. Lu, // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. – V. 89. – P. 3498–3506.

157. Lei, S. Unusual devisable high-performance perovskite materials obtained by engineering in twins, domains, and antiphase boundaries / S. Lei, H. Fan, J. Fang, X. Ren, L. Mab, H. Tian // *Inorg. Chem. Front.* – 2018. – V. 5. – P. 568–576.

158. McKenna, K. P. Atomic-scale structure and properties of highly stable antiphase boundary defects in Fe_3O_4 / K. P. McKenna, F. Hofer, D. Gilks, V. K. Lazarov, C. Chen, Z. Wang, Y. Ikuhara // *Nat. Commun.* – 2014. – V. 5. – P. 1–8.

159. Li, S. Revealing antiphase boundaries and defects at atomic resolution in NaLaMgWO_6 double perovskites / S. Li, Q. Gao, J. Li, X. He, Q. Zhang, C. Li, Y. Shen, L. Gu, Y. Yao, Y. Wang, R. Yu, X. Duan, Y. Ikuhara // *Mater. Express.* – 2012. – V. 2. – P. 51–56.

160. Wang, L. Q. Atomic scale structure and chemistry of anti-phase boundaries in $(\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15})(\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$ ceramics / L. Q. Wang, B. Schaffer, I. MacLaren, S. Miao, A. J. Craven, I. M. Reaney // *J. Phys.: Conference Series.* – 2012. – V. 371. – P. 1–5.

161. Farlenkov, A. S. Local disorder and water uptake in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ / A. S. Farlenkov, A. G. Smolnikov, M. V. Ananyev, A. V. Khodimchuk, A. L. Buzlukov, A. V. Kuzmin, N. M. Porotnikova // *Solid State Ionics.* – 2017. – V. 306. – P. 82–88.

162. Farlenkov, A. S. Interaction of O_2 , H_2O and H_2 with proton-conducting oxides based on lanthanum scandates / A. S. Farlenkov, N. A. Zhuravlev,

T. A. Denisova, M. V. Ananyev // *Int. J. Hydr. Energy.* – 2019. – V. 48 – P. 26419–26427.

163. Putilov, L. P. The role of deep acceptor centers in the oxidation of acceptor-doped wideband-gap perovskites ABO_3 / L. P. Putilov, V. I. Tsidilkovski // *J. Solid State Chem.* – 2017. – V. 247. – P. 147–155.

164. Vlasov, M.I. Local levels in $La_{1-x}Sr_xScO_{3-x/2}$ band-gap under interaction with components of O_2 , H_2 , H_2O atmospheres / M. I. Vlasov, M. V. Ananyev, A. S. Farlenkov, A. I. Slesarev, A. Yu Stroeva, I. A. Weinstein // *Int. J. Hydr. Energy.* – 2018. – V. 43 – P. 17364–17372.

165. Vlasov, M. I. Effect of proton uptake on the structure of energy levels in the band-gap of Sr-doped $LaScO_3$: Diffuse reflectance spectroscopy and coherent potential approximation calculations / M. I. Vlasov, V. M. Zainullina, M. A. Korotin, A. S. Farlenkov, M. V. Ananyev // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. – V. 21 – P. 7989–7995.

166. Kreuer, K. D. Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides / K. D. Kreuer // *Solid State Ionics.* – 1999. – V. 125. – P. 285–302.

167. Ananyev, M. V. Isotopic exchange between hydrogen from the gas phase and proton-conducting oxides: Theory and experiment / M. V. Ananyev, A. S. Farlenkov, E. Kh. Kurumchin // *Int. J. Hydr. Energy.* – 2018. – V. 43. – P. 13373–13382.

168. Odzaki, A. Isotopic investigations of the heterogeneous catalysis / A. Odzaki // M.: Atomizdat, 1979. – 232 p.

169. Pinaeva, L. G. 1H and ^{51}V high-resolution solid-state nuclear-magnetic-resonance studies of supported V_2O_5/TiO_2 catalysts / L. G. Pinaeva, O. B. Lapina, V. M. Mastikhin, A. V. Nosov, B. S. Balzhinimaev // *J. Mol. Cat.* – 1994. – V. 88. – P. 311–323.

170. Nosaka, A. Y. Characteristics of water adsorbed on TiO_2 photocatalytic surfaces as studied by 1H NMR spectroscopy / A. Y. Nosaka, Y. Nosaka // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 2005. – V. 78. – P. 1595–1607.

171. Farlenkov, A.S. Oxygen isotope exchange in proton-conducting oxides based on lanthanum scandates / A. S. Farlenkov, A. V. Khodimchuk, N. A. Shevyrev, A. Yu. Stroeva, A. V. Fetisov, M. V. Ananyev // *Int. J. Hydr. Energy*. – 2019. – V. 48 – P. 26577–26588.

172. Vdovin, G.K. High-temperature proton conductors based on strontium and barium cerates: The interphase exchange and diffusion of oxygen / G. K. Vdovin, E. Kh. Kurumchin // *Russ. J. Electrochem.* – 2004. – V. 40. – P. 410–413.

173. Farlenkov, A. S. Oxygen isotope exchange in doped lanthanum zirconates / A. S. Farlenkov, A. V. Khodimchuk, V. A. Eremin, E. S. Tropin, A. V. Fetisov, N. A. Shevyrev, I. I. Leonidov, M. V. Ananyev // *J. Solid State Chem.* – 2018. – V. 268. – P. 45–54.

174. Farlenkov, A. S. Oxygen isotope exchange in doped calcium and barium zirconates / A. S. Farlenkov, M. V. Ananyev, V. A. Eremin, N. M. Porotnikova, E. Kh. Kurumchin, B. T. Melekh // *Solid State Ionics*. – 2016. – V. 290. – P. 108–115.

175. Antonova, E.P. Oxygen isotope exchange, water uptake and electrical conductivity of Ca-doped lanthanum zirconate / E. P. Antonova, A. S. Farlenkov, E. S. Tropin, V. A. Eremin, A. V. Khodimchuk, M. V. Ananyev // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 306. – P. 112–117.

176. Ananyev, M. V. Oxygen isotope exchange and diffusion in $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (Ln = Pr, Sm, Gd) with double perovskite structure / M. V. Ananyev, V. A. Eremin, D. S. Tsvetkov, N. M. Porotnikova, A. S. Farlenkov, A. Yu. Zuev, A. V. Fetisov, E. Kh. Kurumchin // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 304. – P. 96–106.

177. Tropin, E. S. Surface defect chemistry and oxygen exchange kinetics in $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ / E.S. Tropin, M. V. Ananyev, A. S. Farlenkov, A. V. Khodimchuk, A. V. Berenov, A. V. Fetisov, V. A. Eremin, A. A. Kolchugin // *J. Solid State Chem.* – 2018. – V. 262. – P. 199–213.

178. Biesinger, M.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn / M.C. Biesinger,

L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. St. C. Smart // *App. Surf. Sci.* – 2010. – V. 257. – P. 887–898.

179. Uwamino, Y. X-ray photoelectron spectroscopy of rare-earth compounds / Y. Uwamino, T. Ishizuka, H. Yamatera // *J. Elect. Spec. Rel. Phenom.* – 1984. – V. 34. – P. 67–78.

180. Moulder, J. F. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben // Minnesota: Perkin-Elmer Corp., –1992. – 260 p.

181. Muzykantov, V. S. Isotopic studies of dioxygen activation on oxide catalysts for oxidation: problems, results and perspectives / V. S. Muzykantov // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1987. – V. 35. – P. 437–447.

182. Ananyev, M. V. Oxygen isotope exchange in $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ / M. V. Ananyev, E. S. Tropin, V. A. Eremin, A. S. Farlenkov, A. S. Smirnov, A. A. Kolchugin, N. M. Porotnikova, A. V. Khodimchuk, A. V. Berenov, E. Kh. Kurumchin. // *Phys. Chem. and Chem. Phys.* – 2016. – V. 18. – P. 9102–9111.

183. Schober, T. Effective hydrogen diffusivity in $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ and $\text{SrZr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ / T. Schober, J. Fredrich, J. B. Condon // *Solid State Ionics.* – 1995. – V. 77. – P. 175–179.

184. Yugami, H. Proton diffusivity in $\text{SrZrO}_3: \text{Sc}^{3+}$ single crystals studied by infrared absorption spectroscopy / H. Yugami, Y. Shibayama, T. Hattori, M. Ishigame // *Solid State Ionics.* – 1995. – V. 79. – P. 171–176.

185. Kreuer, K. D. Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications / K. D. Kreuer, W. St. Adams, A. Munch, U. Fuchs, J. Maier Klock // *Solid State Ionics.* – 2001. – V. 145. – P. 295–306.

186. Чеботин, В. Н. Химическая диффузия в твердых телах / В. Н. Чеботин // М.: Наука, 1989. – 208 с.