

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

Тропин Евгений Сергеевич

**КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ  
С ОКСИДАМИ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИТОВ  
ЛАНТАНА И ПРАЗЕОДИМА**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург – 2020

Работа выполнена в лаборатории твердооксидных топливных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент  
**Ананьев Максим Васильевич**

Официальные оппоненты: **Пийр Ирина Вадимовна,**  
доктор химических наук, доцент, ФГБУН  
Федеральный исследовательский центр «Коми  
научный центр Уральского отделения Российской  
академии наук» – обособленное подразделение  
Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН  
(г. Сыктывкар), главный научный сотрудник  
лаборатории керамического материаловедения.

**Чарикова Татьяна Борисовна,**  
доктор физико-математических наук, ФГБУН  
Институт физики металлов имени М. Н. Михеева  
Уральского отделения Российской академии наук  
(г. Екатеринбург), главный научный сотрудник  
лаборатории полупроводников и полуметаллов.

**Марков Алексей Александрович,**  
кандидат химических наук, ФГБУН Институт химии  
твердого тела Уральского отделения Российской  
академии наук (г. Екатеринбург), старший научный  
сотрудник лаборатории оксидных систем.

Защита состоится «15» октября 2020 года в 14:00  
на заседании диссертационного совета УрФУ 02.01.01  
по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, зал диссертационных советов,  
комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО  
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=1351>

Автореферат разослан «\_\_\_» сентября 2020 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Кочетова Н.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Работа посвящена оксидам на основе никелитов лантанидов  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) со структурой Раддлесдена–Поппера, обладающим свойствами, которые позволяют считать их перспективными для использования в качестве материалов кислородного электрода в твердооксидных электрохимических устройствах: высокие значения электропроводности, коэффициентов диффузии и обмена кислорода с поверхностью оксидов, высокая каталитическая активность по отношению к реакции восстановления кислорода, а также термическая стабильность и механическая прочность. За последние 5–10 лет появилось большое количество публикаций, посвященных синтезу данных оксидов, их кристаллической структуре, фазовым равновесиям, однако до сих пор остаются открытыми вопросы, касающиеся механизма взаимодействия кислорода газовой фазы с этими оксидами и влияния состояния их поверхности на кинетику обмена с кислородом газовой фазы.

В диссертации изучено влияние химического состава и дефектной структуры поверхности и объема оксидов на основе  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) на кинетику их взаимодействия с кислородом газовой фазы. Для получения необходимой информации применяется метод изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы. Для детального исследования поверхности оксидов использован комплекс современных методов: спектроскопия рассеяния ионов малой энергии, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, растровая электронная микроскопия и метод дифракции обратнорассеянных электронов.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-00053).

**Степень разработанности темы исследования.** Сложные оксиды со структурой Раддлесдена–Поппера были открыты в 50-х гг. XX века. Долгое время исследователей интересовали для этих оксидов вопросы кристаллической структуры, фазовых переходов, равновесия точечных дефектов [1–3]. Работы, в которых никелиты лантана и празеодима исследуются с точки зрения

возможности их применения в качестве катодных материалов твердооксидных топливных элементов, начали появляться на рубеже XX и XXI веков [4, 5]. За последние 20 лет были исследованы транспортные свойства, микроструктура поверхности и объема никелитов лантана, неодима, празеодима, допированных различными щелочноземельными и переходными металлами [6, 7]. В литературе известны работы [8, 9], посвященные изучению влияния микроструктуры и дефектной структуры поверхности на кинетику обмена кислорода с материалами со структурой перовскита, двойного перовскита, а также пирохлора. Аналогичные исследования для никелитов лантана и празеодима со структурой Раддлесдена-Поппера начали появляться относительно недавно, но имеющиеся сведения довольно противоречивы.

**Цель работы:** выявление закономерностей влияния химического состава и дефектной структуры поверхности и объема оксидов на основе  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) на кинетику их взаимодействия с кислородом газовой фазы.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1) оксиды  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x = 0; 0.1; 0.3$ ),  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$  аттестованы следующими методами: элементный состав – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, кристаллическая структура – методом рентгеновской дифракции, гранулометрический состав порошкообразных материалов – методом лазерного светорассеяния;

2) выявлены особенности морфологии, кристаллической структуры и микроструктуры поликристаллических образцов исследуемых оксидов методами растровой электронной микроскопии, включая методы рентгеноспектрального микроанализа и дифракции обратнорассеянных электронов;

3) методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии рассеяния ионов малой энергии изучены химический состав и зарядовые формы элементов приповерхностного и *внешнего* слоев исследуемых оксидов (*внешним* слоем мы будем называть самый верхний слой оксида, непосредственно контактирующий с газовой фазой);

4) методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы исследована кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с вышеуказанными оксидами в интервале температур 600–800 °С и давлений кислорода 0.13–2.5 кПа; рассчитаны значения коэффициентов диффузии и обмена кислорода с поверхностью;

5) методом изотопного обмена с импульсной подачей изотопно-обогащенной смеси исследована кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидом  $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ ;

6) проведен анализ кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с исследуемыми оксидами в рамках концепции трех типов обмена, которые различаются в зависимости от количества атомов поверхности оксида, принимающих участие в одном элементарном акте взаимодействия: 0, 1 или 2; а также в рамках двухступенчатых механизмов, включающих две последовательные стадии диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода;

7) на основе полученных закономерностей выявлены критерии выбора наиболее подходящей модели для описания кинетики обмена кислорода, установлены скоростьопределяющие стадии обмена кислорода газовой фазы с исследуемыми оксидами.

**Научная новизна.** Установлено, что поверхность недопированного оксида терминирована центрами La–O, ионы никеля отсутствуют во *внешнем*, непосредственно контактирующем с газовой фазой, слое поликристаллических образцов оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x = 0; 0.1; 0.3$ ), а в допированных оксидах ионы кальция сегрегируются на поверхности.

Установлено, что при допировании  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  кальцием наблюдается *фазовое расслоение*: в поликристаллических образцах обнаружены зерна, кристаллическая структура которых не может быть описана в рамках структурной модели, полученной в результате обработки рентгенограммы оксидов. Параметры элементарной решетки никелитов лантана на этих участках отличаются от

параметров основной структурной модели, что в данном случае объясняется различным содержанием сверхстехиометрического кислорода.

Обнаружена смена скоростьопределяющей стадии процесса обмена кислорода газовой фазы с исследуемыми оксидами при замещении La на Ca в случае  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  и при изменении температуры в интервале 600–800 °С в случае  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Смена происходит за счет изменения соотношения между скоростями стадий диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода.

Выявлено влияние процессов сегрегации катионов кальция на поверхности оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x = 0; 0.1; 0.3$ ) на соотношение скоростей диссоциативной адсорбции кислорода и инкорпорирования кислорода. Обнаружено, что для оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x = 0.1; 0.3$ ) сегрегация кальция блокирует центры La–O, на которых происходит диссоциативная адсорбция кислорода, что приводит к снижению скорости диссоциативной адсорбции кислорода по сравнению с  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  и к смене скоростьопределяющей стадии.

Обнаружено, что для оксидов на основе никелита празеодима существует два релаксационных процесса, связанных с диффузией кислорода в объеме. Эти два релаксационных процесса могут быть связаны с различной кристаллографической ориентацией зерен в поликристалле, с существованием нескольких маршрутов диффузии кислорода (в объеме зерна / по границам / по поверхности зерен), с различными механизмами диффузии (вакансионный / междоузельный) либо с неоднородностью микроструктуры поликристаллического образца, обнаруженной методом дифракции обратнорассеянных электронов.

Для оксида  $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$  произведена оценка применимости двухступенчатой модели обмена кислорода для импульсной методики изотопного обмена на основе сравнения с данными методики изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы. Установлено, что двухступенчатая модель корректно описывает процесс обмена только при температурах ниже 750 °С. Выше этой температуры для описания процесса

обмена необходимо использовать статистическую модель с распределением скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода.

**Теоретическая значимость.** Впервые предложены критерии выбора модели для описания кинетики обмена кислорода на основе анализа скоростей трех типов изотопного перераспределения в системе «оксид–газ». Применение данных критериев опробовано на примере кинетики обмена кислорода для оксида  $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ .

**Практическая значимость.** Полученные количественные значения коэффициентов обмена и диффузии кислорода носят справочный характер и могут использоваться при выборе условий синтеза исследованных оксидных материалов, а также при моделировании процессов в твердооксидных электрохимических устройствах. Информация о скоростьопределяющих стадиях позволит целенаправленно воздействовать на них, тем самым улучшая характеристики электрохимических устройств на основе исследуемых оксидов.

**На защиту выносятся следующие положения:**

- 1) Зависимости скорости межфазного обмена, диссоциативной адсорбции кислорода, инкорпорирования кислорода, а также зависимости коэффициента диффузии и обмена кислорода для оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x = 0; 0.1; 0.3$ ),  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  и  $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ .
- 2) Скоростьопределяющие стадии процесса обмена кислорода газовой фазы с исследуемыми оксидами.
- 3) Особенности дефектной структуры, химического состава и зарядовых форм элементов приповерхностного и внешнего слоев оксидов.
- 4) Результаты анализа кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с исследуемыми оксидами в рамках концепции трех типов обмена.
- 5) Способ выбора наиболее подходящей модели для описания кинетики обмена оксидов с кислородом газовой фазы.
- 6) Особенности диффузии кислорода в оксиде  $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ .

**Личный вклад автора.** Определение элементного состава материалов ( $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ ) методом атомно-эмиссионной спектроскопии

с индуктивно связанной плазмой; подготовка образцов для экспериментов и участие в измерениях методом изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы, пробоподготовка образцов оксидов для рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии рассеяния ионов малой энергии; обработка экспериментальных данных, полученных методом изотопного обмена кислорода; анализ литературных данных.

Постановка цели и задач, выбор объектов исследования, обсуждение полученных результатов и обобщение полученных данных проводились совместно с научным руководителем, доктором химических наук, доцентом М. В. Ананьевым.

Исследования частично выполнены с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» (<http://www.ckp-rf.ru/ckp/3294>). Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выполнены в ЦКП «Урал-М» (<http://www.ckp-rf.ru/ckp/3296>) ведущим научным сотрудником ИМЕТ УрО РАН, доктором химических наук А. В. Фетисовым. Исследования методом спектроскопии рассеяния ионов малой энергии выполнены в Имперском колледже (Лондон, Великобритания) А. В. Береновым. Исследования методом импульсного изотопного обмена выполнены в Университете Твенте (Нидерланды) под руководством проф. Х. Боумистера.

Образцы оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x = 0.1; 0.3$ ) предоставлены инженером А. А. Кольчугиным, образец оксида  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  предоставлен старшим научным сотрудником лаб. ТОТЭ ИВТЭ УрО РАН, кандидатом химических наук Е. Ю. Пикаловой. Образцы оксида  $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$  предоставлены доцентом химического факультета МГУ кандидатом химических наук С. Я. Истоминым.

**Оценка достоверности результатов исследования.** Достоверность результатов исследования достигается использованием в ходе работы современного и высокотехнологичного оборудования, в частности, оборудования центров коллективного пользования «Состав вещества» и «Урал-М». Эксперименты проводили в параллелях, между которыми наблюдалась

воспроизводимость данных. Для обработки экспериментальных зависимостей использовали лицензированное программное обеспечение. Для оценки погрешности расчета некоторых величин использовалась процедура построения изолинии ошибки [10]. Полученные в работе результаты хорошо согласуются с имеющимися литературными данными.

**Апробация работы.** Результаты работы были доложены и обсуждены на научных семинарах ИВТЭ УрО РАН, а также на следующих российских и международных конференциях: XXV Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 2015; Третья Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Черноголовка, 2015; 21-я Международная конференция по ионике твердого тела, Падуя, Италия (21<sup>st</sup> International Conference Solid State Ionics, Padua, Italy); 14-я конференция с международным участием «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», Черноголовка, 2018. На конкурсе молодых ученых ИВТЭ УрО РАН в 2016 и 2017 гг. доклады по теме диссертации заняли 1 место.

**Публикации.** Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации материалов кандидатских диссертаций, 1 патенте и 4 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 131 страницу, включая 14 таблиц и 46 рисунков. Библиографический список содержит 117 ссылок.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность диссертационного исследования оксидов на основе никелитов лантана и празеодима, являющихся перспективными материалами воздушного электрода электрохимических устройств, сформулирована цель работы и положения, выносимые на защиту, отмечены

научная новизна, теоретическая и практическая значимости работы, методы и методология исследования, личный вклад автора, оценка достоверности результатов исследования и сведения об апробации работы.

**В первой главе** приведены сведения из литературы о структуре, фазовых равновесиях и равновесиях точечных дефектов для оксидов на основе никелитов лантана и празеодима. Отмечено, что литературные данные относительно кристаллической структуры никелитов и влияния на нее температуры и давления кислорода достаточно противоречивы. Обсуждается влияние дефектной структуры поверхности оксидов на кинетику их взаимодействия с кислородом газовой фазы. На основе анализа литературных источников сформулированы основные задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** приведены сведения о методиках синтеза исследуемых оксидов, методах их аттестации и изучения кинетики обмена оксидов с кислородом газовой фазы. Оксиды  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ , а также  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  были синтезированы по керамической технологии. Оксид  $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$  был получен цитрат-нитратным методом. Определение фазового состава порошкообразных и керамических образцов проводили при помощи дифрактометра Rigaku DMAX-2200V IPC (Япония) в  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении ( $\lambda = 0.15418$  нм) в интервале углов  $10 < 2\theta < 100$  с шагом 0.02 и временем экспозиции для каждой точки 5 с при комнатной температуре в воздушной среде. Контроль элементного состава образцов производили с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой Optima 4300 DV (США). Элементный анализ оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ , включая содержание кислорода, был проведен методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе XRF-1800 (Shimadzu, Япония). Исследование микроструктуры образцов проводили методом растровой электронной микроскопии на микроскопах Tescan Vega 2, Tescan Lyra 3 и Tescan Mira 3 LMU (Чехия), оснащенном системой энергодисперсионного спектрального анализа INCA Energy 350 X-Act (Oxford Instruments, Великобритания), а также детектором дифракции обратнорассеянных электронов HKL Nordlys II F + (Oxford Instruments, Великобритания). Исследования

поверхности образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили с помощью комплекса Multiprob Compact (Scienta Omicron GmbH, Германия), оснащенного энергоанализатором EA 125. Измерение содержания элементов в приповерхностном слое методом спектроскопии рассеяния ионов малой энергии проводили на приборе Qtac100 (ION-TOF GmbH, Германия), оснащенный двойным тороидальным анализатором и собирающим рассеянные на образце ионы под углом  $145^\circ$  от всех азимутальных углов.

Изотопный обмен кислорода проводился двумя методами: 1) с уравниванием изотопного состава газовой фазы и 2) с импульсной подачей изотопно-обогащенной смеси. Экспериментальные установки состоят из трех основных частей: газовый контур, соединенный с кварцевым реактором, а также квадрупольный масс-спектрометр с ионизацией электронным ударом. Для анализа экспериментальных данных метода изотопного обмена кислорода используются модель трех типов обмена кислорода, двухступенчатая модель обмена кислорода и модель с распределением скоростей адсорбции и инкорпорирования. Три типа обмена выделяют в зависимости от количества атомов кислорода поверхности оксида, принимающих участие в одном элементарном акте взаимодействия – 0, 1 или 2. Скорости трех типов обмена кислорода обозначаются  $r_0$ ,  $r_1$  и  $r_2$  соответственно. Согласно двухступенчатой модели энергия всех адсорбционных центров на поверхности оксида одинакова (центры равноценны), а в системе происходит две последовательных реакции: диссоциативная адсорбция кислорода и инкорпорирование кислорода, то есть встраивание атома кислорода в кристаллическую решетку оксида. Двухступенчатая модель применима для описания экспериментальных данных только в случае, если выполняется соотношение между скоростями трех типов обмена, называемое параметром неравноценности адсорбционных центров:  $P_N = 2\sqrt{r_0 r_2} / r_1 = 1$ . В случае, если  $P_N > 1$ , необходимо использовать модель с распределением скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода [11], в рамках которой предполагается, что энергия адсорбционных центров на поверхности оксида различается, то есть адсорбционные центры неравноценны.

**Третья глава** представляет результаты диссертационной работы и их обсуждение. В *разделе 3.1* приведены результаты аттестации кристаллической структуры, дефектной структуры и микроструктуры и содержания кислорода оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x = 0; 0.1; 0.3$ ). На рентгенограммах оксидов не обнаружено пиков, соответствующих примесным фазам. Все дифракционные пики могут быть описаны тетрагональной ячейкой (пространственная группа  $I4/mmm$ ) со структурой  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Согласно данным метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии содержание кислорода у оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x = 0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4$ ) при комнатной температуре в воздушной атмосфере составляет 4,15; 4,14; 4,11; 4,06; 4,02 ( $\pm 0,01$ ), соответственно.

На рисунке 1 приведены результаты по дифракции обратнорассеянных электронов для недопированного никелита лантана  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ : (а) – вид линий Кикучи, (б), (в) – карты поперечного сечения образца, полученные методом дифракции обратнорассеянных электронов в двух плоскостях. Направления вдоль различных кристаллографических плоскостей отмечены разными цветами. Таким образом, в поликристалле никелита лантана обнаружены зерна, преимущественно ориентированные вдоль различных кристаллографических направлений. При проведении фазового картирования были использованы структурные данные, полученные обработкой рентгенограммы образца. Видно, что кристаллическая структура всего исследованного участка поперечного сечения за исключением пор может быть описана пространственной группой  $I4/mmm$ . Результаты элементного картирования по лантану и никелю (рисунок 1е, ж) подтверждают, что элементный состав образцов однороден в пределах чувствительности метода.

Таблица 1 – Анализ образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  методом обратнорассеянных электронов

Оксид	Доля основной фазы, %	Доля нулевых решений, %	Пористость, %
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	97.6 $\pm$ 0.5	2.4 $\pm$ 0.5	3 $\pm$ 1
$\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$	39.9 $\pm$ 0.5	60.1 $\pm$ 0.5	7 $\pm$ 3
$\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$	84.0 $\pm$ 0.5	16.0 $\pm$ 0.5	5 $\pm$ 2

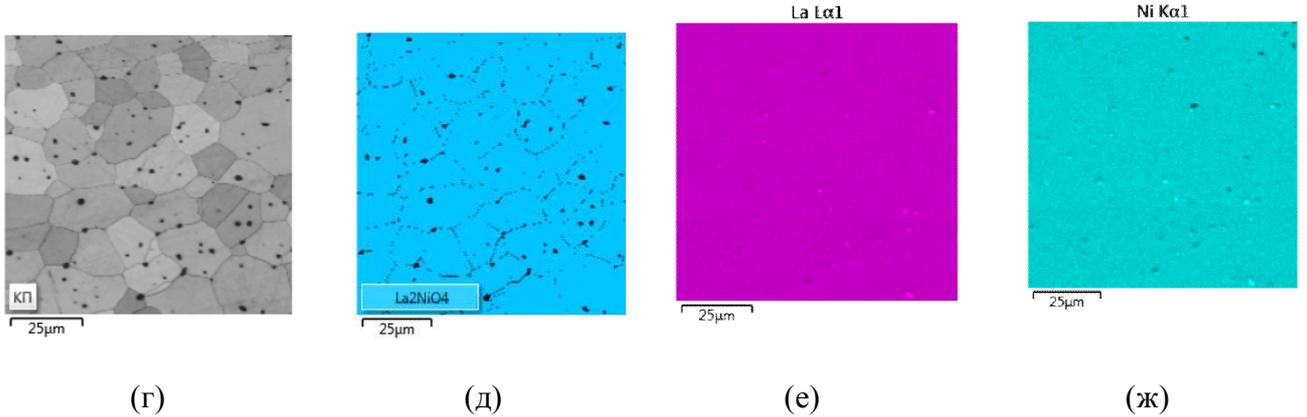
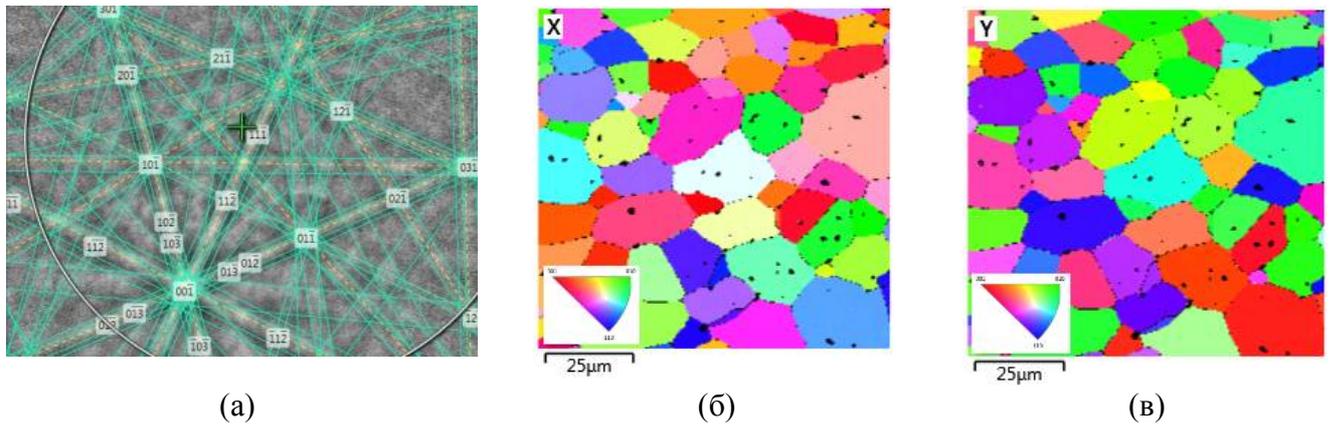


Рисунок 1 – Линии дифракции Кикучи (а); (б)-(д) – карты поперечного сечения; (е), (ж) – элементное картирование для образца  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

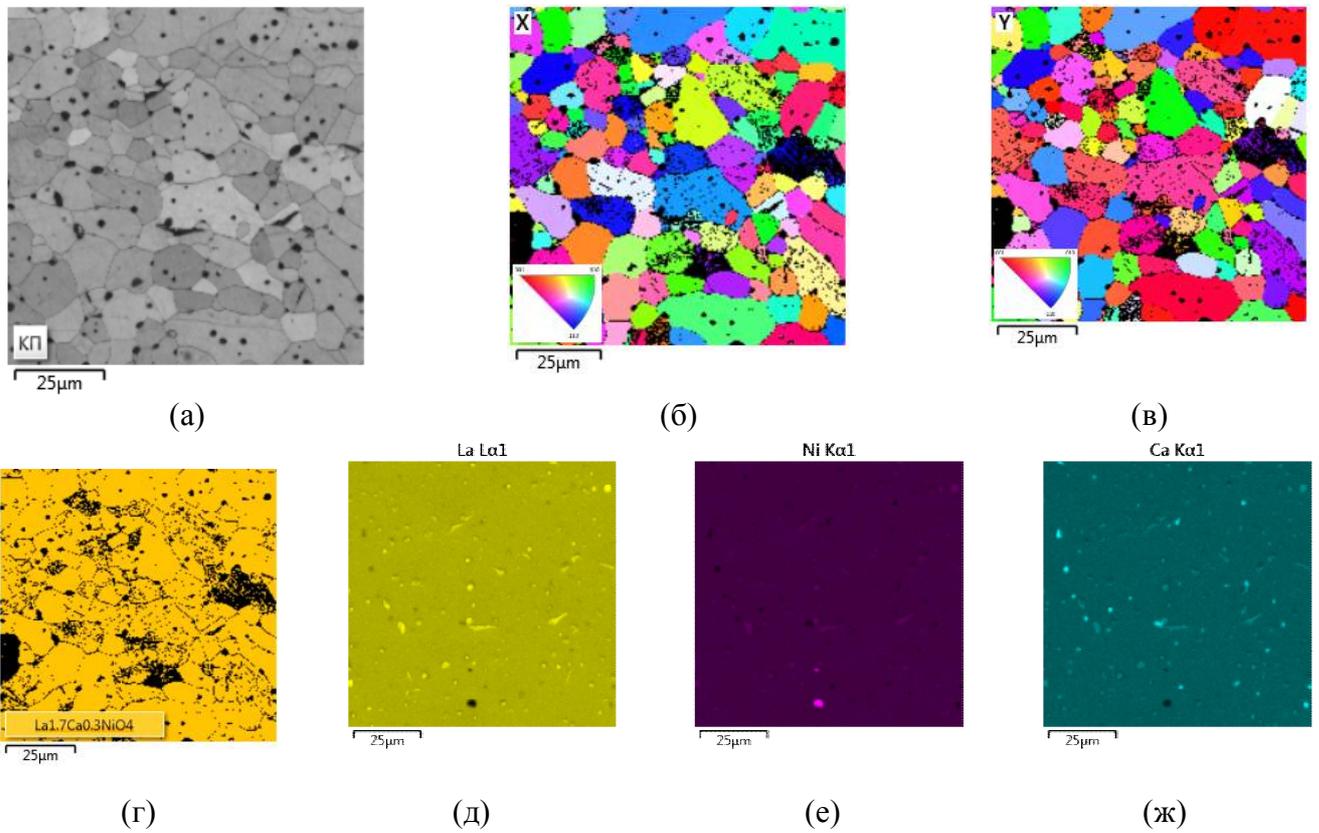


Рисунок 2 – Карты поперечного сечения (а)-(г) и элементное картирование (д)-(ж) для образца  $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ .

На рисунке 2 приведен аналогичный набор экспериментальных данных для  $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ . Области, отмеченные черным цветом на рисунке 2 (б, в и г), представляют собой нулевые решения (см. таблицу 1). Это означает, что кристаллическая структура данных участков поперечного сечения допированного оксида не может быть описана в рамках структурной модели с пространственной группой  $I4/mmm$ , полученной при анализе данных рентгеновской дифракции. Важно отметить, что катионный состав образцов остается однородным, что подтверждается результатами элементного картирования. В данном случае различия в кристаллической структуре объясняются различным содержанием кислорода в никелитах лантана. Помимо различной кристаллографической ориентации зерен в поликристаллах всех трех образцов нами были обнаружены участки для образцов  $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$  и  $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$  с отличными от основной фазы параметрами элементарной ячейки. Структура нулевых решений может быть описана в рамках моделей с пространственными группами  $Fmmm$ ,  $C2$ ,  $C2/c$  (см. таблицу 2). Учитывая противоречивость литературных данных, полученные нами результаты показывают, что даже в случае, если все рефлексы на рентгенограмме оксидов на основе никелита лантана могут быть индексированы в рамках определенной структурной модели, на уровне микроструктуры данные оксиды все равно представляют собой смесь нескольких фаз с различным содержанием кислорода и параметрами кристаллической решетки, то есть при допировании никелита лантана кальцием наблюдается *фазовое расслоение*.

Таблица 2 – Возможные модели для описания структуры никелитов лантана

Модель	Модель 1	Модель 2	Модель 3	Модель 4	Модель 5
Простран. группа	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$Fmmm$	$C2$	$C2/c$
$a$ , Å	3.8680	3.8291	5.4644	13.8326	7.8426
$b$ , Å	3.8680	3.8291	5.4570	10.9300	7.7988
$c$ , Å	12.6790	12.5704	12.7035	10.9125	7.4720
$\alpha$ , °	90	90	90	90	90
$\beta$ , °	90	90	90	113.3	93.9
$\gamma$ , °	90	90	90	90	90

На рисунке 3 представлены спектры рассеяния ионов малой энергии для оксидов  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  и  $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ . Данный метод позволяет проводить количественный анализ содержания элементов в приповерхностном слое толщиной всего в несколько нанометров. Обращает на себя внимание, что в спектре  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  не обнаружено пиков, соответствующих ионам никеля вплоть до глубины 6 нм. Как и в случае с  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , в спектре  $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$  пики никеля не обнаруживаются в приповерхностном слое толщиной 2 нм.

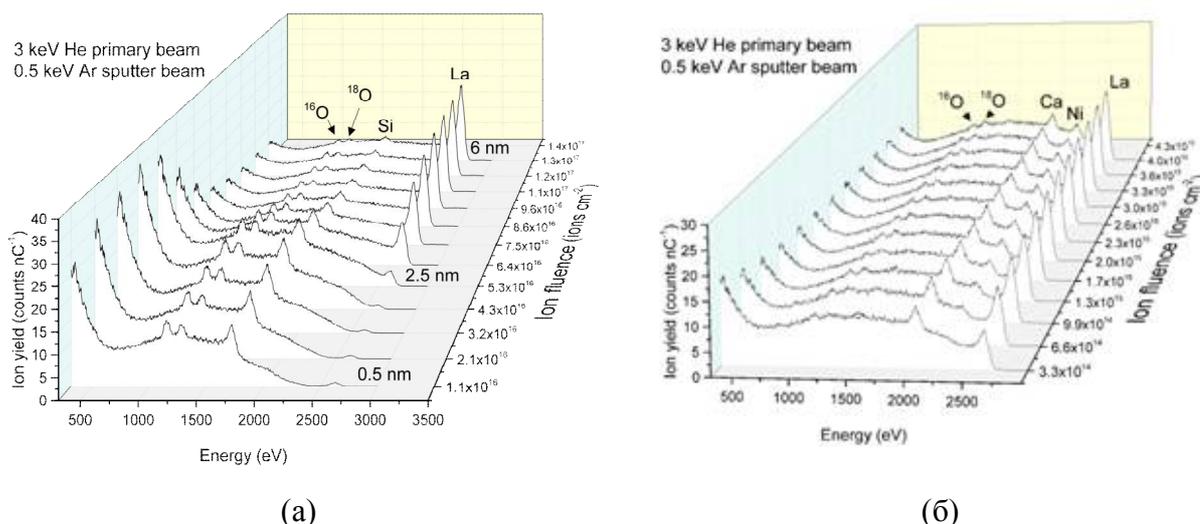


Рисунок 3 – Спектры рассеяния ионов малой энергии для (а)  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  и (б)  $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ .

Регистрируя спектры рассеяния ионов малой энергии на различной глубине образца за счет изменения глубины анализа путем травления ионным пучком, можно получить зависимость концентрации кальция от глубины анализа. Доля кальция увеличивается ближе к поверхности относительно формульного значения (рисунок 4а), преимущественно из-за процессов сегрегации, которые часто наблюдаются в материалах с перовскитоподобной структурой. Принято считать, что сегрегация акцепторных примесей, главным образом, вызвана двумя причинами: различием ионных радиусов и/или зарядов основных ионов и заместителей. Мы полагаем, что в данном случае сегрегация кальция вызвана скорее разницей в зарядах между  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , вследствие близости ионных радиусов  $\text{Ca}^{2+}$  (1.34 Å) и  $\text{La}^{3+}$  (1.36 Å), [12].

Исходя из данных метода спектроскопии рассеяния ионов малой энергии можно представить схематический вид приповерхностных слоев оксидов

$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  и  $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$  (рисунок 4б). В недопированном оксиде поверхность терминирована центрами La–O, а в оксиде  $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$  внешний слой обогащен кальцием из-за сегрегации его на поверхности, далее по мере углубления в объеме образца следует обогащенный никелем участок.

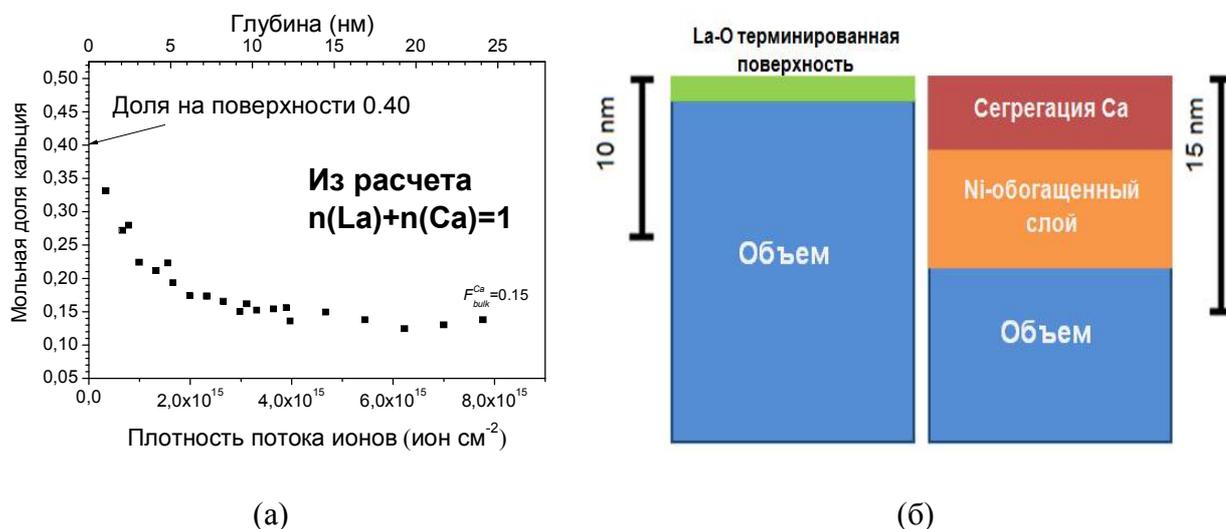


Рисунок 4 – Зависимость доли Ca в оксиде  $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$  от глубины анализа (а); схематическое изображение приповерхностных слоев и объема оксидов  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  и  $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$  (б).

Элементный состав оксидов в приповерхностном слое толщиной около 10 нм по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) различается: в спектре  $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$  обнаружены лишь пики  $\text{Ni}^{2+}$ , в то время как  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  содержит никель в степени окисления как  $2+$ , так и  $3+$ .

Далее обсуждаются данные по кинетике обмена оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x = 0; 0.1; 0.3$ ) с кислородом газовой фазы. При допировании кальцием значения коэффициентов диффузии кислорода, а также обмена кислорода с поверхностью уменьшается (рисунок 5а). Замещение лантана на кальций в  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  приводит к уменьшению концентрации междуузельного кислорода. Этот факт может обуславливать уменьшение коэффициентов диффузии кислорода с ростом доли замещения лантана. Для выяснения причин снижения коэффициента обмена кислорода с поверхностью необходима информация о механизме обмена кислорода с поверхностью, а также ее дефектной структуре.

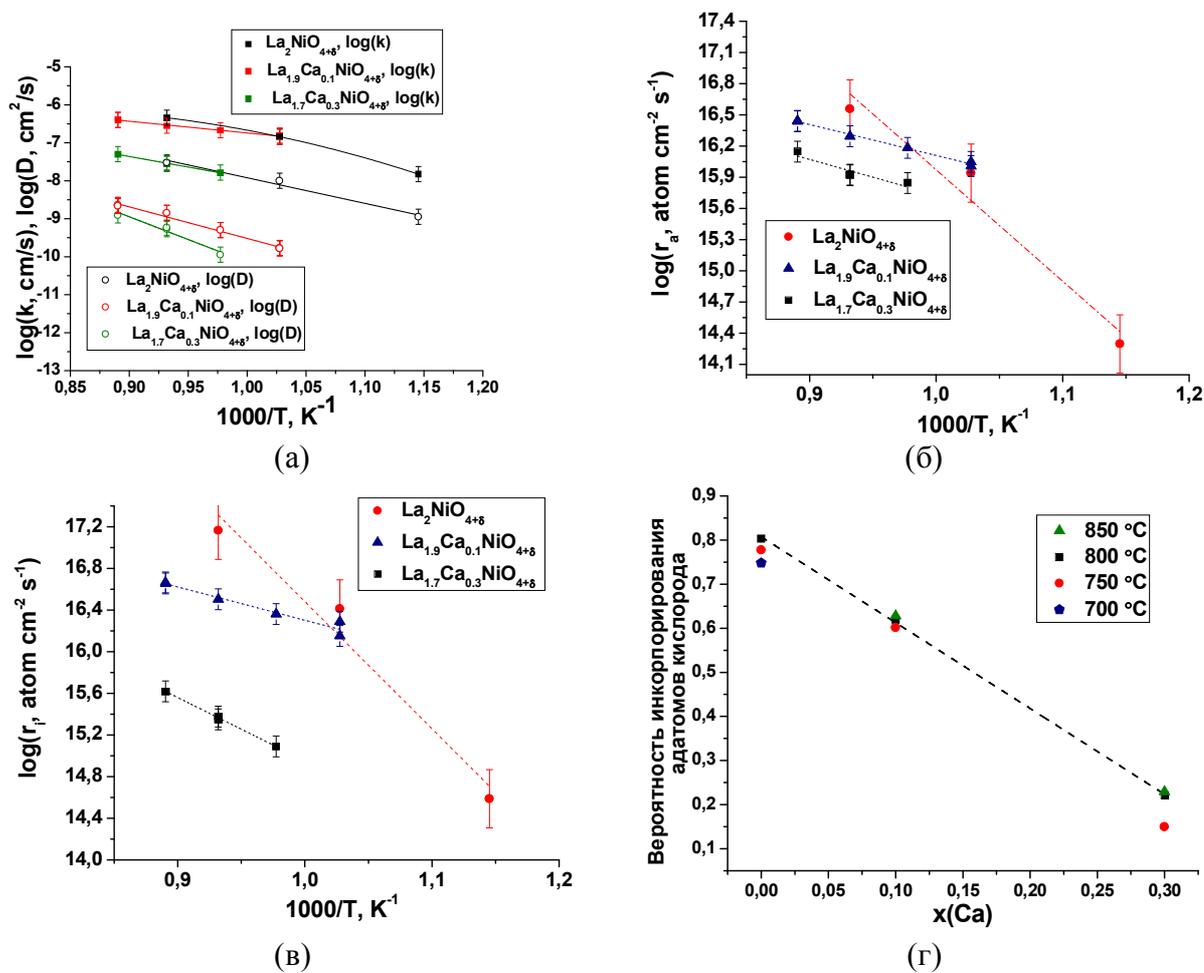


Рисунок 5 – Температурные зависимости коэффициентов диффузии и обмена кислорода с поверхностью (а), скорости диссоциативной адсорбции (б) и скорости инкорпорирования кислорода (в); зависимость вероятности инкорпорирования атома кислорода от содержания кальция (г) в оксидах  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x = 0; 0.1; 0.3$ ).

При допировании кальцием наблюдается снижение скорости диссоциативной адсорбции кислорода  $r_a$ , а также значительное, практически на 2 порядка, снижение скорости инкорпорирования кислорода  $r_i$  (рисунок 5б, в). Такое значительное изменение скорости инкорпорирования приводит к смене скоростьопределяющей стадии процесса обмена: в случае  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  это диссоциативная адсорбция кислорода, а для  $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$  это инкорпорирование кислорода.

Как было отмечено выше, согласно данным спектроскопии рассеяния ионов малой энергии, поверхность оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  терминирована центрами La–O. Мы полагаем, что диссоциативная адсорбция кислорода происходит именно на этих центрах, а сегрегация кальция на поверхности приводит к их

блокированию, что и объясняет уменьшение скорости диссоциативной адсорбции, а также коэффициента обмена кислорода с поверхностью в кальцийдопированных никелитах лантана по сравнению с недопированными образцами.

Блокирование адсорбционных центров кальцием, тем не менее, не объясняет значительного уменьшения скорости инкорпорирования кислорода в оксидах  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  по сравнению с  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Как было отмечено выше, по данным РФЭС оксид  $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$  содержит лишь никель в степени окисления  $2+$ , в то время как  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  содержит вблизи поверхности как никель в степени окисления  $2+$ , так и  $3+$ . Доля  $\text{Ni}^{3+}$  вблизи поверхности оксидов снижается с увеличением содержания кальция. Это хорошо согласуется с уменьшением вероятности инкорпорирования атомов кислорода (рисунок 5г). Таким образом, мы предлагаем механизм обмена оксида с кислородом газовой фазы, в котором ионы  $\text{Ni}^{2+}$  из приповерхностного слоя оксида отдают электроны, локализованные на кислороде, инкорпорированном в вакансию на поверхности, а  $\text{Ni}^{2+}$  переходит в состояние  $\text{Ni}^{3+}$ . Этот процесс можно схематично представить следующим уравнением:  $\text{Ni}^{2+} + \text{O}_s^- = \text{O}_i^{2-} + \text{Ni}^{3+} + ()_s$ . Такой механизм согласуется с результатами теоретической работы [13].

Отсутствие  $\text{Ni}^{3+}$  в приповерхностном слое  $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$  может указывать на очень низкую долю вакансий кислорода на поверхности оксида, в которые может встраиваться кислород из газовой фазы. Это приводит к тому, что в кальцийдопированных никелитах лантана скорость инкорпорирования значительно уменьшается. Замещение лантана кальцием приводит к уменьшению концентрации междуузельного кислорода  $\text{O}_i^{2-}$  и, следовательно, может являться причиной уменьшения коэффициента диффузии кислорода (рисунок 5а).

Во *разделе 3.2* обсуждается кинетика обмена с кислородом оксидов  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  и  $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ . Зависимость скорости межфазного обмена для  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  в координатах Аррениуса нелинейна (рисунок 6а), что указывает на смену скоростьюопределяющей стадии процесса обмена с кислородом газовой фазы при изменении температуры: выше  $700^\circ\text{C}$  скоростьюопределяющей стадией

обмена является диссоциативная адсорбция кислорода, ниже 700 °С – инкорпорирование кислорода. Мы предполагаем, что смена скоростьопределяющей стадии обмена объясняется изменениями в фазовом составе никелита празеодима: ниже 750 °С исследуемый оксид представляет собой однофазный никелит празеодима  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  с поверхностью, терминированной связями Pr–O. Выше данной температуры вместе со сменой скоростьопределяющей стадии процесса обмена происходит формирование фазы  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ , а также сегрегация празеодима и кислорода на поверхности в виде фаз  $\text{PrO}_y$ , что подтверждается литературными данными [14].

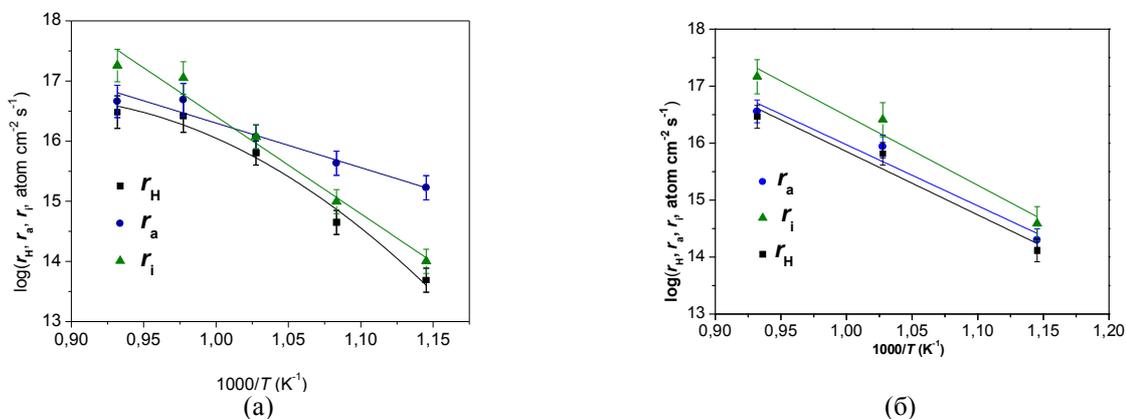


Рисунок 6 – Температурные зависимости скоростей межфазного обмена, диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода (а) – для  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , (б) – для  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0.71$  кПа.

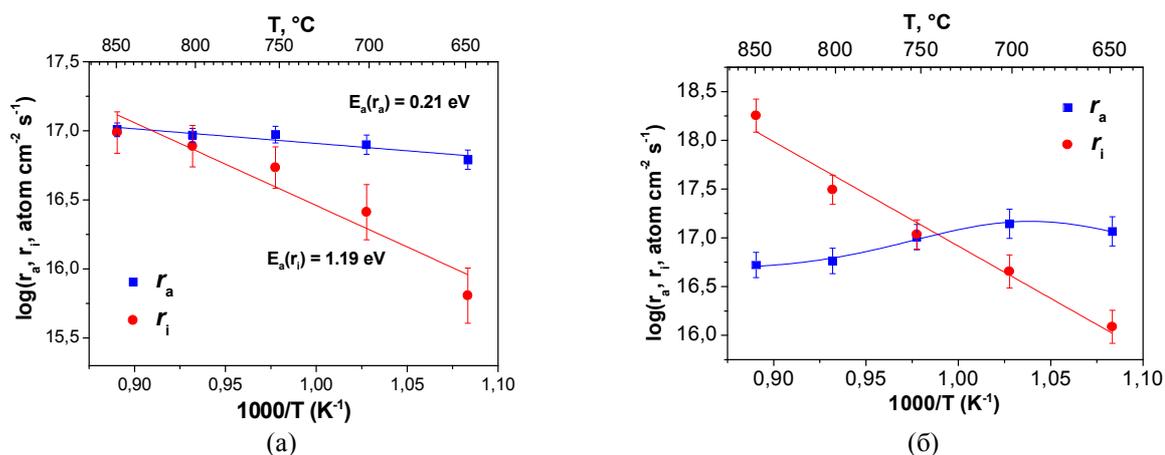


Рисунок 7 – Температурные зависимости средних значений скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода, рассчитанные с использованием (а) – модели с распределением скоростей адсорбции и инкорпорирования кислорода, (б) – двухступенчатой модели обмена кислорода,  $P_{\text{O}_2} = 1.0$  кПа.

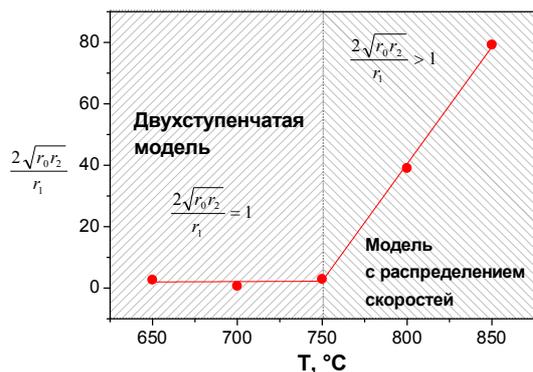


Рисунок 8 – Зависимость параметра неравноценности адсорбционных центров от температуры для оксида  $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ .

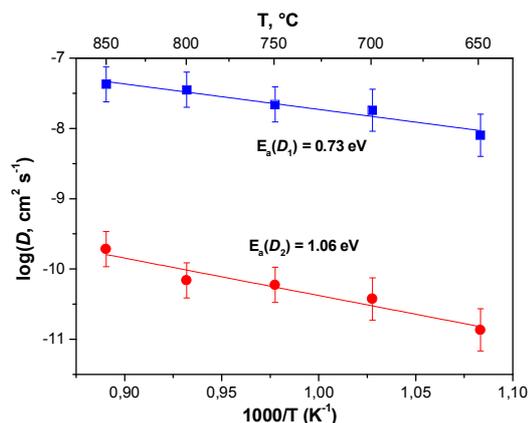


Рисунок 9 – Температурная зависимость двух коэффициентов диффузии кислорода для оксида  $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ .

Кинетика обмена кислорода с  $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$  была исследована двумя методами: методом импульсного изотопного обмена в диапазоне температур 500–750 °С и давлений кислорода 5.1–40.5 кПа, а также методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы в интервале температур 600–850 °С и давлений кислорода 1.0–5.1 кПа. Данные, полученные методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы при давлении кислорода 1.0 кПа были обработаны с использованием двух моделей: двухступенчатой модели обмена кислорода, а также модели с распределением скоростей, и были рассчитаны значения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода (рисунок 7). Значения  $P_N = 1$  и  $P_N > 1$  для  $T < 750$  °С и  $T > 750$  °С, соответственно (рисунок 8), а также отрицательное значение энергии активации процесса диссоциативной адсорбции при обработке данных по двухступенчатой модели (рисунок 7б) показывают, что при значениях температуры выше 750 °С данная модель не может быть использована, а пользоваться можно только моделью с распределением скоростей  $r_a$  и  $r_i$ .

Для исследования диффузии кислорода использовался плотный образец керамики  $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ . Экспериментальные данные представляют собой сложный кинетический профиль изотопного обмена кислорода, включающий в себя стадию обмена кислорода с поверхностью, а также как

минимум два диффузионных процесса с коэффициентами  $D_1$  и  $D_2$  (рисунок 9). Мы можем предложить несколько возможных объяснений существования двух диффузионных процессов в оксиде  $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ . Эти два релаксационных процесса могут быть связаны с различиями в кристаллографической ориентации зерен в поликристалле, с существованием нескольких маршрутов диффузии кислорода (в объеме зерна / по границам зерен), с наличием разных механизмов диффузии (вакансионного / междоузельного) либо с неоднородностью микроструктуры поликристаллического образца, обнаруженной методом дифракции обратнорассеянных электронов.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что при допировании никелитов лантана кальцием скорость диссоциативной адсорбции кислорода уменьшается в пределах половины порядка величины, а скорость инкорпорирования кислорода уменьшается на два порядка в интервале температур 600–800 °С при давлении 1.0 кПа; скоростьюопределяющей стадией процесса обмена кислорода газовой фазы с оксидом  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  является диссоциативная адсорбция кислорода.
2. Установлено отсутствие ионов никеля во *внешнем*, непосредственно контактирующем с газовой фазой, слое поликристаллических образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x = 0; 0.1; 0.3$ ). Поверхность оксидов терминирована центрами La–O, а сегрегация катионов кальция на поверхности блокирует эти центры, на которых происходит адсорбция кислорода, что приводит к уменьшению скорости диссоциативной адсорбции кислорода.
3. Показано, что доля никеля в зарядовом состоянии 3+ в приповерхностном слое оксидов уменьшается с увеличением содержания кальция, что коррелирует с уменьшением вероятности инкорпорирования атомов кислорода. Это указывает на уменьшение доли вакансий кислорода на поверхности в оксидах  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  с ростом  $x$ , что существенно затрудняет процесс инкорпорирования кислорода, требующий наличия кислородных вакансий на поверхности оксида.

4. Впервые обнаружено *фазовое расслоение* на уровне микроструктуры при допировании никелита лантана кальцием: в поликристаллических образцах присутствуют зерна одного структурного типа, но с различными параметрами элементарной ячейки.
5. Для оксида  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  при давлении кислорода 0.71 кПа и в интервале температур 600–800 °С на зависимости скорости межфазного обмена кислорода в аррениусовских координатах наблюдается излом: при температуре ниже 700 °С инкорпорирование кислорода является скоростьюопределяющей стадией процесса обмена, в то время как выше 700 °С скорость процесса обмена определяется скоростью диссоциативной адсорбции кислорода, что объясняется различием в энергиях активации этих процессов.
6. Для оксида  $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$  меняется соотношение вкладов стадий обмена: в интервале температур 650–750 °С диссоциативная адсорбция является скоростьюопределяющей стадией процесса, при температурах 750–850 °С скорости стадий адсорбции и инкорпорирования кислорода становятся сопоставимыми.
7. Обнаружено, что для оксида  $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$  при давлении кислорода 1.0 кПа в интервале температур 650–850 °С существуют два релаксационных процесса, связанные с диффузией кислорода в объем. Значения этих коэффициентов диффузии кислорода различаются на два порядка величины.

#### Список цитированной литературы

1. Structure of the interstitial oxygen defect in  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, P. Shiyou, D. R. Richards, D. J. Hinks // Physical review B. – 1989. – V. 40. – P. 2187–2199.
2. Low-temperature structural phase transition in  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / G. Burnes, F. H. Dacol, D. E. Rice, D. J. Buttrey, M.K. Crawford // Physical review B. – 1990. – V. 42. – P. 10777–10780.
3. Rodriguez-Carvajal, J. Neutron diffraction study on structural and magnetic properties of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / J. Rodriguez-Carvajal, M. T. Fernandez-Diaz, J. L. Martinez // Journal of physics: condensed matter. – 1991. – V. 3. – P. 3215–3234.
4. Amow, G. Recent developments in Ruddlesden–Popper nickelate systems for solid oxide fuel cell cathodes / G. Amow, S. J. Skinner // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2006. – V. 10. – P. 538–546.
5. Escudero, M. J. A kinetic study of oxygen reduction reaction on  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  cathodes by means of impedance spectroscopy / M. J. Escudero, A. Aguadero, J. A. Alonso, L. Daza // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2007. – V. 611. – P. 107–116.
6. Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric  $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  / E. Boehm, J. M. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J. C. Grenier, Ph. Stevens // Solid State Ionics. – 2005. – V. 176. – P. 2717–2725.

7. Kilner, J. A. Materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / J. A. Kilner, M. Burriel // Annual Review of Materials Research. – 2014. – V. 44. – P. 365–393.
8. Oxygen isotope exchange and diffusion in  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) 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.
9. 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.
10. Ananyev, M. V. Interphase exchange and diffusion of oxygen in lanthanum-strontium cobaltites doped with iron / M. V. Ananyev, E. Kh. Kurumchin // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2010. – V. 84. – P. 1039–1044.
11. Oxygen isotope exchange in  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / M. V. Ananyev, E. S. Tropin, V. A. Eremin, A. S. Farlenkov, A. S. Smirnov, A. A. Kolchugin, N. M. Porotnoova, A. V. Khodimchuk, A. V. Berenov, E. Kh. Kurumchin // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – V. 18. – P. 9102–9111.
12. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallographica. – 1976. – V. A 32. – P. 751–767.
13. The intercalation of molecular oxygen on LaO terminated surfaces of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / T. Akbay, A. Staykov, J. Druce, H. Tellez, T. Ishihara, J. A. Kilner // Journal of Materials Chemistry A. – 2016. – V. 4. – P. 13113–13124.
14. Anisotropic oxygen diffusion properties in  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  and  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / J. M. Bassat, M. Burriel, O. Vahyudi, R. Castaing, M. Ceretti, P. Veber, I. Weill, A. Vilesuzanne, J. C. Grenier, W. Paulus, J. A. Kilner // Journal of physical chemistry C. – 2013. – V. 117. – P. 26466–26472.

#### Основное содержание диссертации опубликовано в работах

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. Ananyev, M. V. Oxygen isotope exchange in  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / M. V. Ananyev, **E. S. Tropin**, V. A. Eremin, A. S. Farlenkov, A. S. Smirnov, A. A. Kolchugin, N. M. Porotnoova, A. V. Khodimchuk, A. V. Berenov, E. Kh. Kurumchin // Physical Chemistry and Chemical Physics. – 2016. – V. 18. – P. 9102–9111. (0,56 п.л./0,056 п.л.) WoS, Scopus

2. **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 // Journal of Solid State Chemistry. – 2018. – V. 262. – P. 199–213. (0,88 п.л./0,11 п.л.) WoS, Scopus

3. Porotnikova, N. M. Oxygen isotope exchange in praseodymium nickelate / N. M. Porotnikova, A. V. Khodimchuk, M. V. Ananyev, V. A. Eremin, **E. S. Tropin**, A. S. Farlenkov, E. Yu. Pikalova, A. V. Fetisov // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2018. – V. 22. – P. 2115–2126. (0,69 п.л./0,086 п.л.) WoS, Scopus

4. **Tropin, E. S.** Oxygen surface exchange and diffusion in  $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$  / **E. S. Tropin**, M. V. Ananyev, N. M. Porotnikova, A. V. Khodimchuk, S. Saher, A. S. Farlenkov, E. Kh. Kurumchin, D. Shepel, E. V. Antipov, S. Ya. Istomin, H. J. M. Bouwmeester // Physical Chemistry and Chemical Physics. – 2019. – V. 21. – P. 4779–4790. (0,69 п.л./0,086 п.л.) WoS, Scopus

Другие публикации:

#### Патент

Ананьев, М.В. Патент РФ «Способ определения кинетических параметров, характеризующих процесс обмена кислорода газовой фазы с оксидными материалами» / М.В. Ананьев, **Е.С. Тропин**. – №2598701. – ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург. – Приоритет 20.07.2015. (0,56 п.л./0,28 п.л.)

## Тезисы докладов

1. Ходимчук А.В. Изотопный обмен кислорода в оксиде  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / Ходимчук А.В., Поротникова Н.М., Еремин В.А., **Тропин Е.С.**, Ананьев М.В. // XXV Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург. – 2015. – Р. 249. (0,06 п.л./0,012 п.л.)

2. **Тропин Е.С.** Изотопный обмен кислорода в никелитах лантана / Тропин Е.С., Поротникова Н.М., Ананьев М.В., Ходимчук А.В., Еремин В.А., Фарленков А.С., Курумчин Э.Х. // Третья Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». – Черногловка. – 2015. – Р. 139–140. (0,06 п.л./0,008 п.л.)

3. **Tropin E.S.** Surface defect chemistry and oxygen exchange kinetics in  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  / Tropin E.S., Ananyev M.V., Kolchugin A.A., Berenov A.V., Fetisov A.V., Eremin V.A., Ferlenkov A.S., Khodimchuk A.V., Kurumchin E. Kh. // 21<sup>st</sup> International Conference Solid State Ionics. – Padua. – 2017. – Р. 608. (0,06 п.л./0,007 п.л.)

4. Porotnikova N.M. Oxygen surface exchange kinetics of  $\text{Pr}_{1.74}\text{Sr}_{0.26}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$  / Porotnikova N.M., Ananyev M.V., Saher S., **Tropin E.S.**, Bouwmeester H.J.M., Kurumchin E. Kh. // 21<sup>st</sup> International Conference Solid State Ionics. – Padua. – 2017. – Р. 607. (0,06 п.л./0,01 п.л.)