

На правах рукописи

Ананьев Максим Васильевич

**ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ГАЗООБРАЗНЫХ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА
С ОКСИДНЫМИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МАТЕРИАЛАМИ**

Специальность: 02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Екатеринбург

2016

Работа выполнена в лаборатории электрохимического материаловедения Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Кожевников Виктор Леонидович,
член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор,
директор Института химии твердого тела
Уральского отделения Российской
академии наук

Немудрый Александр Петрович,
доктор химических наук,
заместитель директора по научным вопросам
Института химии твердого тела
и механохимии Сибирского отделения
Российской академии наук

Титова Светлана Геннадьевна,
доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией статики и кинетики
процессов Института металлургии
Уральского отделения
Российской академии наук

Ведущая организация:

Институт катализа им. Г. К. Борескова
Сибирского отделения Российской
академии наук, Новосибирск

Защита состоится «09» ноября 2016 года в 13:00 на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

Отзывы в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим высылать по адресу: 620137, Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне, e-mail: N.P.Kulik@ihite.uran.ru, факс +7(343)3745992

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке УрО РАН и на сайте ИВТЭ УрО РАН: http://www.ihite.uran.ru/?page_id=6726. Автореферат разослан « ____ » _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Н. П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Кинетика процессов взаимодействия оксидов с газообразным кислородом и водородом в значительной степени определяет основные условия работы твердооксидных электрохимических устройств (топливные элементы, катализаторы дожигания топлива, кислородные и водородные мембраны, электрохимические сенсоры и др.).

Исследование кинетики взаимодействия оксидов с кислородом или водородом из газовой фазы методом изотопного обмена позволяет получить важную информацию о характере связи кислорода или водорода на поверхности оксида и механизме протекающих процессов [1–4]. Важным достоинством метода изотопного обмена является возможность получения информации о перераспределении неметалла в системе «твердое тело – газ» в условиях химического или адсорбционно-десорбционного равновесия. Он позволяет количественно измерить скорость обмена кислорода или водорода на границе «твердый оксид – газ», а затем изучить воздействие на них различных факторов: температуры, давления газа, состава оксида, природы электродного материала, микроструктуры, потенциала электрода и др.

Перспективные электрохимические оксидные материалы, как правило, являются нестехиометрическими, поэтому при анализе кинетики взаимодействия с газовой фазой необходимо учитывать как природу дефектов в объеме исследуемых оксидов, так и состав и дефектную структуру поверхности, непосредственно контактирующей с газовой фазой.

Данная диссертационная работа является попыткой создания полной классификации механизмов массопереноса в системе «двухатомный газ – оксид» на примере кислорода и водорода и систематизации сведений о кинетике взаимодействия газообразного кислорода и водорода с рядом оксидных систем, перспективных для использования в качестве функциональных материалов в твердооксидных электрохимических устройствах для возобновляемой, водородной, распределенной энергетики.

Целью работы является выявление механизма взаимодействия кислорода и водорода газовой фазы с оксидными электрохимическими материалами на основе кинетики изотопного перемешивания в системе «оксид – газовая фаза».

В работе были решены следующие **задачи**:

- 1) разработаны теоретические подходы к определению лимитирующих стадий межфазного обмена кислорода и водорода, а также скоростей этих процессов на основе анализа кинетики изотопного перемешивания;
- 2) установлены закономерности влияния акцепторных и донорных примесей на скорость межфазного обмена и диффузию кислорода на примере электролитов на основе ZrO_2 , CeO_2 и $LaGaO_3$ и смешанных электронно-дырочных и кислород-ионных проводников со перовскитоподобной структурой;
- 3) установлены закономерности влияния содержания кислорода в оксидах на кинетику взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидными материалами на основе кобальтитов, манганитов и никелитов редкоземельных элементов и щелочноземельных металлов;
- 4) установлены закономерности влияния протяженности трехфазной границы на кинетику межфазного обмена газообразного кислорода с композиционными материалами LSM–YSZ;
- 5) разработаны подходы к анализу маршрутов диффузии кислорода в оксидных поликристаллических материалах;
- 6) показана роль диффузии кислорода по границам зерен в переносе кислорода в объеме поликристаллических оксидных материалов на основе манганита лантана и цирконатов бария и кальция;
- 7) разработаны экспериментальные и теоретические подходы к исследованию кинетики взаимодействия газообразного водорода с оксидными материалами с протонной проводимостью с учетом неравноценности изотопов водорода на примере оксидов на основе скандата лантана;
- 8) установлены особенности термодинамики и кинетики взаимодействия различных изотопов водорода (на примере протия и дейтерия) с протон-проводящими электролитами на примере оксидов на основе скандата лантана;

9) разработаны экспериментальные подходы к исследованию кинетики взаимодействия кислорода с электрохимическими системами в условиях наложения разности потенциалов на электроды электрохимической ячейки;

10) выявлено влияние разности потенциалов на электродах электрохимической ячейки и знака заряда электрода на механизм взаимодействия газообразного кислорода с полуэлементом $O_2, Pt | YSZ$.

Объектами исследования в данной работе являлись кислород-ионные электролиты на основе диоксида циркония $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ (YSZ) и церия $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ (CGO) со структурой флюорита, на основе галлата лантана $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-x/2-y/2}$ (LSGM) со структурой перовскита; смешанные электронно-дырочные и кислород-ионные проводники на основе кобальтитов $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (LSCF) и манганитов лантана $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ (LSM), $La_{0.7}Me_{0.3}MnO_{3\pm\delta}$ (Me = Ca, Sr, Ba), $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) со структурой перовскита; кобальтитов $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{3-\delta}$ со структурой двойного перовскита и никелитов $La_{2-x}Ca_xNiO_{4\pm\delta}$ со структурой Раддлесдена – Поппера; системы «электрод – электролит» ($O_2, Pt | YSZ$); композиционные материалы LSM–YSZ; протон-проводящие оксиды $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-x/2}$, $CaZr_{1-x}Sc_xO_{3-x/2}$ и $La_{1-x}Sr_xScO_{3-x/2}$ со структурой перовскита.

Научная новизна исследования определяется тем, что впервые систематизированы сведения о возможных механизмах взаимодействия двухатомных молекул (кислорода и водорода) с твердыми телами без учета и с учетом изотопных эффектов. Развита представления о роли акцепторных и донорных примесей, а также электронно-дырочных дефектов в кинетике взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидными материалами.

Впервые на ряде оксидов со смешанной электронно-дырочной и кислород-ионной проводимостью показано влияние содержания кислорода в оксидах и процессов сегрегации катионов ЩЗМ на поверхности на механизм обмена с кислородом газовой фазы.

Разработана статистическая модель для описания кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидными материалами с учетом неравноценности адсорбционных центров.

Впервые введен *параметр неоднородности*, рассчитываемый из соотношения скоростей трех типов обмена, для оценки неоднородности адсорбционных центров поверхности исследуемых оксидных систем, а также как критерий применимости существующих моделей для описания кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидными системами.

Разработана модель для описания кинетики изотопного обмена кислорода газовой фазы с композиционными материалами с учетом обмена на трехфазной границе (газовая фаза – электродный материал – электролит).

Впервые экспериментально обнаружены кинетический и термодинамический изотопный эффект растворимости газообразного несвязанного водорода в протон-проводящих оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-x/2}$.

Показана роль различных маршрутов диффузии кислорода в транспорте кислорода на примере поликристаллических образцов оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$, $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-x/2}$ и $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-x/2}$.

Разработана методика использования изотопного обмена кислорода в условиях длительных испытаний, которая опробована на примере исследования кинетики деградации материалов на основе LSM–YSZ.

Разработана методика изотопного обмена кислорода в условиях электрохимической поляризации исследуемого объекта. С помощью данной методики показано влияние потенциала электрода на кинетику обмена кислорода газовой фазы в электрохимической ячейке $\text{O}_2, \text{Pt} | \text{YSZ} | \text{Pt}, \text{O}_2$.

Практическая значимость исследования заключается в возможности использования полученных сведений о кинетике взаимодействия кислорода и водорода газовой фазы с оксидными материалами для прогнозирования свойств оксидных электрохимических материалов; для оценки возможности применения материалов на основе исследованных оксидов в качестве функцио-

нальных материалов оксидных электрохимических устройств; проведенные исследования являются научной основой для выбора оптимальных режимов получения и эксплуатации изученных материалов; обнаруженные изотопные эффекты в растворимости водорода в протон-проводящих оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-x/2}$ позволяют рекомендовать данные материалы в качестве основы для электрохимических сенсоров на водород и его изотопы в области глубоко восстановительных атмосфер.

Личный вклад автора. Постановка задачи, выбор объектов исследования, совершенствование экспериментальной установки для метода изотопного обмена кислорода, разработка и изготовление экспериментальной установки для изотопного обмена водорода, разработка программного обеспечения для математической обработки экспериментальных данных, постановка методик и проведение большинства экспериментов методом изотопного обмена с анализом газовой фазы, обработка экспериментальных данных, анализ механизма обмена исследуемых оксидов, разработка теоретических представлений о механизмах взаимодействия кислорода и водорода газовой фазы с оксидными материалами, интерпретация и обобщение полученных результатов.

Экспериментальные работы выполнены лично автором и под руководством автора совместно с коллегами по Институту высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН: канд. хим. наук, научным сотрудником Н. М. Поротниковой, младшим научным сотрудником В. А. Ерёминим, аспирантом А. С. Фарленковым, аспирантом Е. С. Тропиным, инженером А. В. Ходимчук.

Аналитическая поддержка проведенных исследований оказана сотрудниками центра коллективного пользования ИВТЭ УрО РАН «Состав вещества». Дифрактограммы исследуемых оксидов получены канд. хим. наук, старшим научным сотрудником С. В. Плаксиным, канд. хим. наук, старшим научным сотрудником Б. Д. Антоновым, канд. физ.-мат. наук, научным сотрудником Е. А. Шерстобитовой; элементный анализ проведен канд. хим. наук, старшим

научным сотрудником Н. И. Москаленко и научным сотрудником Н. Г. Молчановой; микрорентгеноспектральный анализ поверхности образцов проведен научным сотрудником А. А. Панкратовым.

Большое влияние на формирование автора как исследователя оказал д-р хим. наук, главный научный сотрудник Э. Х. Курумчин.

Съемку микрофотографий методом просвечивающей электронной микроскопии проводили в отделе электронной микроскопии Института физики металлов УрО РАН под рук. д-ра физ.-мат. наук В. Г. Пушина. Съемку микрофотографий методом растровой электронной микроскопии в режиме дифракции обратно рассеянных электронов проводил канд. техн. наук, старший научный сотрудник Института машиноведения УрО РАН А. С. Смирнов. Измерения методом спектроскопии рассеяния ионов малой энергии выполнены в Лондонском королевском колледже (Великобритания) научным сотрудником, д-ром А. В. Береновым.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях, семинарах, симпозиумах и совещаниях: международная конференция «Свойства и потенциальное применение перовскитов», Швейцария, 2005 (International Conference On Perovskites — Properties and Potential Applications, Dübendorf, Switzerland, 2005); Российская менделеевская школа-конференция молодых ученых, Волгоград, 2005; X Европейская конференция по химии твердого тела, Шеффилд, Великобритания, 2005 (10th European Conference on Solid State Chemistry, Sheffield, United Kingdom, 2005); Пятый семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», Новосибирск, 2005; Российские молодежные научные конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии, проводимые на базе химического факультета Уральского государственного университета им. А. М. Горького, позже и ныне — Института естественных наук Уральского федерального университета в 2004–2006, 2008, 2010, 2011, 2013–2016 годах в Екатеринбурге; X Областной конкурс студенческих научно-исследовательских работ «Научный Олимп»,

Екатеринбург, 2006; XIV Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием), Екатеринбург, 2007; летняя школа, проводимая немецкой службой академических обменов, «Физика и химия наноструктурных материалов», Екатеринбург, 2008 (DAAD Summer School «Physics and Chemistry of nanostructured materials», Yekaterinburg, 2008); передвижная Международная школа «Наноматериалы и рентгеновское синхротронное излучение», Университет Эрланген-Нюрнберга, Германия, 2009 (Traveling International School «Nanomaterials and Synchrotron X-Ray Scattering», Erlangen-Nurnberg University, Germany, 2009); 1-я Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов», Новосибирск, 2009; Всероссийская конференция с элементами школы для молодых ученых «Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов», Екатеринбург, 2009; 41-я и 42-я Всероссийские молодежные конференции «Проблемы теоретической и прикладной математики», Екатеринбург, 2010, 2011 гг.; конкурсы молодых ученых ИВТЭ УрО РАН в 2008–2010 годах; Молодежная конференция «Химия XXI века» ИВТЭ и ИХТТ УрО РАН, 2010; X Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», г. Черногловка, 2010; Международный семинар «Изображения ТОТЭ», Брюссель, Бельгия, 2010 (International Workshop «Image-SOFC», Brussels, Belgium, 2010); XV Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием), г. Нальчик, 2010; Российский семинар с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: химия молекулярных кристаллов и разупорядоченных фаз», Новосибирск, 2010; 9-й Международный Фрумкинский симпозиум «Материалы и технологии электрохимии 21 века», Москва, 2010; 15-й Европейский форум по топливным элементам, Люцерн, Швейцария, 2011 (15th European Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, 2011); 18-я Международная конференция «Ионика твердого тела», Варшава, Польша, 2011 (18th International Conference on Solid State Ionics, Warsaw, Poland, 2011); 10-й Международный симпозиум «Системы

с быстрым ионным транспортом», г. Черноголовка, Россия, 2012 (10th International Symposium «Systems with fast ionic transport», Chernogolovka, Russia, 2012); 19-я Международная конференция по ионике твердого тела, Киото, Япония, 2013 (19th International conference on Solid State Ionics, Kyoto, Japan, 2013); Международная конференция «Химия в федеральных университетах», Екатеринбург, Россия, 2013 и 2015; Всероссийская студенческая олимпиада, научно-практическая конференция и выставка работ студентов, аспирантов и молодых ученых «Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии», Екатеринбург, Россия, 2013; XVI Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием), Екатеринбург, Россия, 2013–2015; Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», г. Черноголовка, Россия, 2014; 10-я Международная конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», г. Черноголовка, Россия, 2014; 12-я и 13-я Международные встречи по фундаментальным вопросам ионике твердого тела, г. Черноголовка, Россия, 2014 и 2016 (12th and 13th International Meeting on Fundamental Problems of Solid State Ionics, Chernogolovka, Russia, 2014 and 2016); 3-й Международный семинар по проблемам деградации топливных элементов и электролизеров, Санторини, Греция, 2015 (3rd International Workshop on Degradation Issues of Fuel Cells and Electrolysers, Santorini, Greece, 2015).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 26 статьях в отечественных и зарубежных журналах, рекомендуемых для публикации материалов докторских диссертаций, 4 патентах, 5 авторских свидетельствах, 3 научных изданиях, включающих две монографии и одно учебно-методическое пособие, более чем 60 тезисах докладов на конференциях и симпозиумах всероссийского и международного уровней.

На защиту выносятся следующие положения

1. Зависимости скорости межфазного обмена, коэффициента диффузии кислорода, вкладов трех типов обмена от температуры и давления кислорода для кислород-ионных электролитов $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ (YSZ) и $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ (CGO) со структурой флюорита, $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-x/2-y/2}$ (LSGM) со структурой перовскита; смешанных кислород-ионных и электронно-дырочных проводников $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (LSC), $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ (LSM), $La_{0.7}Me_{0.3}MnO_{3\pm\delta}$ (Me = Ca, Sr, Ba), $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) со структурой перовскита, $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{3-\delta}$ со структурой двойного перовскита и никелитов $La_{2-x}Ca_xNiO_{4\pm\delta}$ со структурой Раддлесдена – Поппера; протон-проводящих оксидов со структурой перовскита $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-x/2}$, $CaZr_{1-x}Sc_xO_{3-x/2}$ и $La_{1-x}Sr_xScO_{3-x/2}$; композиционных материалов LSM–YSZ и газового электрода электрохимической ячейки $O_2, Pt | YSZ | Pt, O_2$.
2. Зависимости скорости межфазного обмена изотопов водорода, вкладов трех типов обмена и концентрации изотопов водорода от температуры для протон-проводящего оксида со структурой перовскита $La_{0.95}Sr_{0.05}ScO_{2.975}$.
3. Статистическая модель и впервые введенный *параметр неоднородности* для описания кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидными материалами с учетом анизотропии адсорбционных центров.
4. Модель для описания кинетики изотопного обмена кислорода газовой фазы с композиционными материалами с учетом обмена на трехфазной границе (газовая фаза – электродный материал – электролит).
5. Способ оценки вкладов различных маршрутов диффузии кислорода в поликристаллических оксидных материалах $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$, $La_{2-x}Ca_xNiO_{4\pm\delta}$, $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-x/2}$ и $CaZr_{1-x}Sc_xO_{3-x/2}$.
6. Методика исследования процессов обмена кислорода газовой фазы с композиционными материалами и закономерности изменения кинетики изотопного обмена кислорода на примере композиционных материалов LSM–YSZ в условиях длительных испытаний.

7. Методика исследования процессов обмена кислорода газовой фазы с вакуумной электрохимической ячейкой с разделенным газовым пространством и закономерности влияния электрического потенциала электрода, температуры и давления кислорода на кинетику изотопного обмена кислорода на примере полуэлемента $O_2, Pt | YSZ$.
8. Предложенные механизмы обмена кислорода и водорода газовой фазы с исследованными оксидами.
9. Классификация механизмов обмена двухатомных газов с твердыми материалами с учетом и без учета изотопных эффектов.

Структура и объем диссертации. Диссертация содержит введение, шесть глав, заключение, выводы и список литературы. Полный объем диссертации составляет 391 стр., включая 22 таблицы и 120 рисунков. Библиографический список содержит 524 ссылки.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-00053), Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 12-03-31847, 13-03-00519, 14-29-04009), федеральных целевых программ (лот 2012-1.3.1-12-000-2006-004, соглашение № 8713 и лот 2012-1.5-14-000-2019-002, соглашение № 8888), программ исследования президиума УрО РАН (12-П-23-2006 и 15-20-3-6), молодежных проектов УрО РАН (2009–2011 гг), проекта научных групп Уральского федерального университета в рамках Программы повышения конкурентоспособности № 10.1.2.39.31-14, а также стипендий Президента Российской Федерации СП-1575.2012.1 (2012–2014) и СП-1572.2015.1 (2015–2017).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Во **введении** приведены сведения о применении метода изотопного обмена для исследования кинетики взаимодействия оксидных материалов с газовой фазой; обоснована актуальность темы, научная новизна и практическая значимость проведенных исследований в рамках диссертационной работы; выделены основные цели и задачи работы, обозначены объекты исследования; сформулированы положения, выносимые на защиту; дана информация об апробации и структуре диссертационной работы.

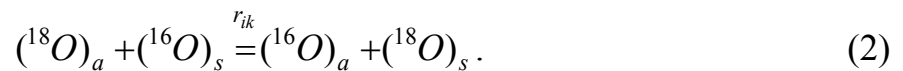
В **главе 1** изложены теоретические основы метода изотопного обмена двухатомных молекул газовой фазы с твердым телом. На основе подхода В. С. Музыкантова [5, 6] в данной диссертационной работе с использованием теории графов рассмотрена классификация механизмов обмена кислорода и водорода с оксидными материалами. Проведен анализ механизмов обмена кислорода с точки зрения оценки возможности расчета кинетических параметров рассматриваемых моделей из экспериментальных данных, полученных методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы.

Показано, что сведения о кинетике взаимодействия кислорода и водорода газовой фазы с оксидными материалами можно получить в результате анализа вкладов скоростей трех типов обмена (r_0 , r_1 и r_2) в общую скорость обмена (r). Типы обмена отличаются количеством атомов кислорода (водорода) поверхности твердого тела (оксида), участвующих в одном элементарном акте обмена: 0, 1 или 2 соответственно. Общая скорость обмена характеризует процесс обмена между формами кислорода (водорода) в газовой фазе и формами кислорода (водорода) на поверхности твердого тела (оксида).

Математически показано, что любой механизм обмена кислорода и водорода описывается в рамках концепции трех типов обмена.

Впервые разработана статистическая модель для описания кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидными материалами с учетом неравноценности адсорбционных центров. В рамках предложенной модели про-

цесс обмена кислорода газовой фазы с поверхностью оксида рассматривается отдельно для каждого адсорбционного центра. Для каждого из таких центров можно записать реакцию изотопного обмена между молекулой газовой фазы и формой кислорода на адсорбционном центре $(O)_a$ (1), а также реакцию обмена между формами кислорода на адсорбционном центре и в решетке оксида $(O)_s$ (2). По аналогии с двухступенчатыми механизмами [6, 7], реакции обмена (1) и (2) можно рассматривать как стадии диссоциативной адсорбции и инкорпорирования, хотя на наш взгляд, эта терминология неудачна. Таким образом, каждому k -му адсорбционному центру будет соответствовать свой набор скоростей реакций типа (1) r_{ak} и типа (2) r_{ik} :



Неоднородность поверхности, обусловленная разной энергией связи кислорода с поверхностью оксида, приведет к тому, что скорости r_{ak} и r_{ik} будут иметь некоторое распределение. Функции распределения скоростей реакций (1) и (2) будут оказывать влияние на распределение значений вероятности инкорпорирования p_k :

$$p_k = \frac{r_{ak}}{r_{ak} + r_{ik}}. \quad (3)$$

В рамках данной модели введен *параметр неоднородности* (P_N), рассчитываемый из соотношения скоростей трех типов обмена (4), для оценки степени неоднородности адсорбционных центров поверхности исследуемых оксидных систем, а также как критерий применимости разработанной модели:

$$P_N = \frac{2\sqrt{r_0 r_2}}{r_1}. \quad (4)$$

Чтобы продемонстрировать применимость предлагаемой модели, проведена симуляция некоторых функций распределения скоростей адсорбции и инкорпорирования, рассчитаны значения вероятности инкорпорирования и параметра неоднородности (4).

Симметричный вид функции распределения вероятности инкорпорирования будет приводить к появлению уравнения связи между скоростями трех типов обмена кислорода в форме (4), когда $P_N = 1$, рис. 1(а, б). Для однородных поверхностей можно оставаться в рамках более простой двухступенчатой модели, предложенной ранее в работах ден Оттера с соавт. [7] и включающей две последовательные стадии – диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода.

Чем более неоднородна поверхность оксида и более несимметрична функция распределения вероятности инкорпорирования, тем больше параметр неоднородности отличается от единицы, рис. 1(в, г). Скорости трех типов обмена могут быть найдены независимо друг от друга.

В качестве примера процесса обмена кислорода, осложненного выраженной неоднородностью поверхности, в главе 4 диссертации рассматривается изотопный обмен кислорода с никелитом лантана со структурой Раддлесдена – Поппера. Зависимость параметра неоднородности от температуры для данного оксида представлена на рис. 2. Видно, что параметр неоднородности значительно больше единицы и растет с понижением температуры. Такое существенное отклонение параметра неоднородности от единицы может указывать на ярко выраженную неоднородность (неравноценность) адсорбционных центров по отношению к стадиям процесса межфазного обмена кислорода – диссоциативной адсорбции и инкорпорирования. Рассмотрим возможные причины такой неоднородности.

Согласно данным спектроскопии рассеяния ионов малой энергии (LEIS), на поверхности исследованного никелита лантана присутствуют катионы лантана и полностью отсутствуют катионы никеля. Таким образом, адсорбция кислорода на поверхности никелита лантана связана с образованием связи La–O, причем катионы лантана распределены равномерно по поверхности, согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа.

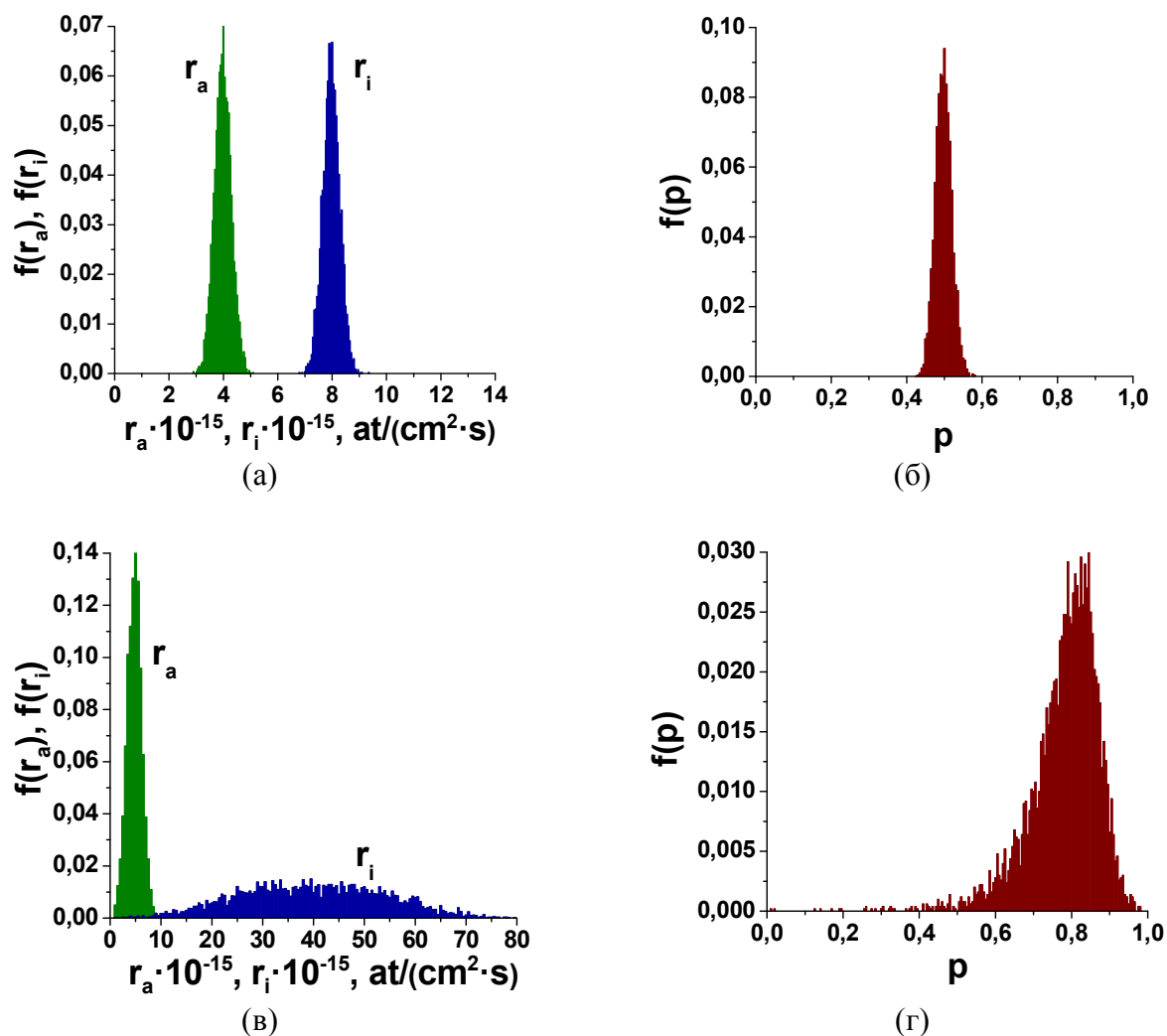


Рис. 1. Иллюстрация предложенной для описания кинетики изотопного обмена кислорода с учетом неоднородности поверхности модели: *а, б*) случай однородной поверхности, $P_N = 1.01$; *в, г*) случай неоднородной поверхности $P_N = 4.34$; *а, в*) функции распределения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода; *б, г*) функция распределения вероятности инкорпорирования

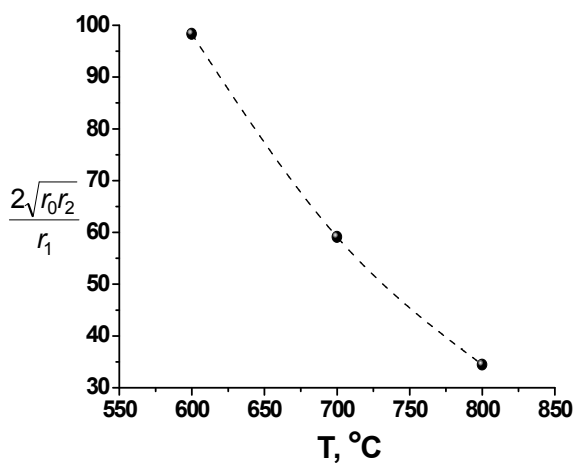


Рис. 2. Зависимость параметра неоднородности от температуры для оксида $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$, $P_{\text{O}_2} = 0.67$ кПа

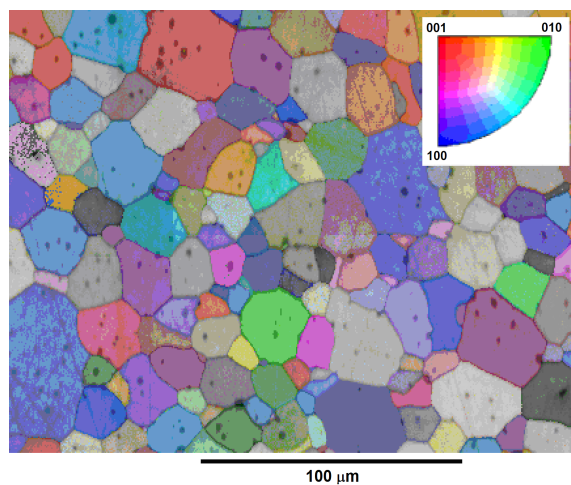


Рис. 3. Карта распределения преимущественной кристаллографической ориентации зерен для оксида $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$

Противоположная ситуация наблюдается для скорости инкорпорирования кислорода. Если процесс инкорпорирования лимитируется скоростью подвода изотопа кислорода ^{16}O из объема твердого тела к поверхности оксида, то скорость инкорпорирования будет определяться коэффициентом диффузии кислорода. Известно, что для $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ характерна выраженная анизотропия диффузии: коэффициент диффузии кислорода вдоль перовскитных слоев на несколько порядков выше по сравнению с его значением вдоль оси чередования слоев La-O и LaNiO_3 [8]. Стадия инкорпорирования будет протекать с высокой скоростью для зерен поликристалла, имеющих преимущественную кристаллографическую ориентацию вдоль «быстрых» каналов диффузии. И наоборот, вероятность инкорпорирования будет практически равна нулю для зерен, ориентированных в плоскости слоев со структурой каменной соли.

Наличие зерен, ориентированных случайным образом к поверхности рассматриваемого поликристаллического образца оксида $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$, подтверждено нами методом дифракции обратно-рассеянных электронов, см. рис. 3. Таким образом, распределение скорости инкорпорирования будет сравнительно широким: от очень низких значений до высоких, что соответствует случаю с выраженной неоднородностью поверхности в предложенной нами модели кинетики изотопного обмена с учетом неоднородности поверхности. Вероятность инкорпорирования также будет иметь широкое распределение во всем интервале значений от 0 до 1 и будет иметь несимметричный вид. В результате для поликристаллического образца с выраженной анизотропией диффузии кислорода, и, как следствие, скорости инкорпорирования, необходимо говорить о скоростьюопределяющей стадии для каждого отдельного зерна, ориентированного определенным образом к поверхности образца оксида. Поэтому рассчитываемые средние значения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования в рамках двухступенчатой модели не будут характеризовать механизм обмена с кислородом газовой фазы в полной мере.

Рассмотренный пример показывает, что параметр неоднородности (4) может быть использован в случае с индивидуальными оксидами как критерий

применимости двухступенчатого механизма или же более общей модели, учитывающей неоднородность поверхности.

Далее в **главе 1** рассмотрена кинетика взаимодействия кислорода с композиционными материалами. Используемый нами математический аппарат принципиально позволяет записать кинетические соотношения для любого процесса обмена кислорода. Наиболее общим случаем является обмен газообразного кислорода с гетерофазным материалом, на поверхности которого существует несколько фаз, а также двух- и трехфазные границы (ТФГ), которые могут участвовать в процессе обмена кислорода. В работе предложена общая модель для обмена кислорода на композиционном материале, содержащем две фазы. Рассматриваются частные случаи данной модели.

Первый случай соответствует обмену кислорода на двухфазном материале без участия ТФГ в процессе обмена. Зависимость скорости межфазного обмена кислорода от состава композита имеет простой вид:

$$r_H^C = (1-x)r_{H1} + x \cdot r_{H2}, \quad (5)$$

где r_H^C, r_{H1}, r_{H2} соответствуют скоростям межфазного обмена кислорода для композита и двух индивидуальных фаз,

x – мольная доля 2-й фазы в составе композита.

Второй случай соответствует композиту с очень активной по отношению к обмену с газовой фазой ТФГ, когда нельзя не учитывать скорость межфазного обмена на ТФГ (r_{HT}) при рассмотрении зависимости скорости межфазного обмена кислорода от состава композита:

$$r_H^C = n_1 r_{H1} + n_2 r_{H2} + n_T r_{HT}, \quad (6)$$

где n_1, n_2 и n_T – доли обменоспособного кислорода для двух фаз в составе композиционного материала и на ТФГ.

Третий случай соответствует процессу обмена на композите с участием ТФГ с учетом реакций обмена между формами кислорода в адсорбционном слое обеих фаз в составе композита и на ТФГ. В этом случае концентрационную зависимость скорости межфазного обмена кислорода можно описать лишь

приближенным выражением, в которое, в отличие от (6), перед n_T , помимо скорости межфазного обмена на ТФГ, входят слагаемые, зависящие от n_1 и n_2 :

$$r_H^C = n_1 r_{H1} + n_2 r_{H2} + n_T (r_{HT} + n_1 r_{H1}^\circ + n_2 r_{H2}^\circ), \quad (7)$$

где сохранены прежние обозначения;

r_{H1}° и r_{H2}° соответствуют вкладу процессов диссоциативной адсорбции кислорода на ТФГ по r_1 -типу с образованием адсорбционных форм кислорода на поверхности обеих фаз $(O)_{a1}$ и $(O)_{a2}$ в составе композиционного материала:

$$O_2 + ()_{a1} + ()_T = (O)_{a1} + (O)_T, \quad (8)$$

$$O_2 + ()_{a2} + ()_T = (O)_{a2} + (O)_T. \quad (9)$$

Предложенные модели применены нами для обработки экспериментальных данных по кинетике взаимодействия кислорода газовой фазы с композиционными материалами на основе LSM–YSZ (детально описано в главе 5). Зависимость скорости межфазного обмена кислорода исследованных композиционных материалов от доли фазы YSZ представлена на рис. 4а. На рис. видно, что зависимость проходит через максимум, положение которого меняется с температурой и давлением кислорода.

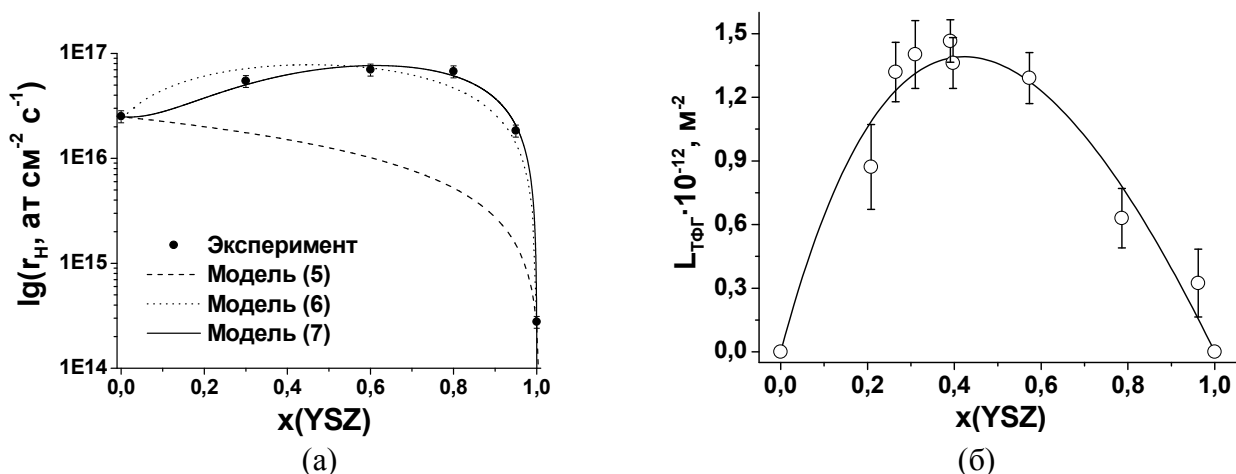


Рис. 4. Зависимости от объемной доли YSZ: а) скорости межфазного обмена кислорода на композитах LSM–YSZ: $T = 850$ °С, $P_{O_2} = 0.67$ кПа, линии – результат обработки по моделям (5), (6) и (7); б) протяженности ТФГ, рассчитанной из анализа изображений растрового электронного микроскопа шлифов композиционных материалов

Модель (5) принципиально не описывает максимума на зависимости скорости межфазного обмена от состава композита. Модель (6) лишь качественно описывает полученные экспериментальные данные, но не объясняет три важные особенности: 1) несовпадение максимумов зависимости скорости межфазного обмена кислорода на композите и протяженности ТФГ от состава композита, см. рис. 4б; 2) зависимость положения максимума от температуры и давления кислорода; 3) выраженную долю r_1 -типа обмена, что соответствует параметру неоднородности $P_N < 1$.

Модель (7) лишена указанных недостатков. Несовпадение максимума на концентрационных протяженности ТФГ и скорости межфазного обмена композита объясняется выраженным вкладом скорости обмена между формой кислорода на ТФГ и кислородом решетки оксида YSZ. Чем выше скорость этого процесса, тем сильнее сдвинут максимум на концентрационной зависимости скорости межфазного обмена кислорода на композите в сторону больших концентраций фазы YSZ. Изменение положения максимума также находит объяснение, если предположить, что энергия активации скорости обмена между формой кислорода на ТФГ и кислородом решетки оксида YSZ отличается от энергии активации других процессов, что из общих соображений вполне очевидно. Наконец, модель (7), учитывающая адсорбцию по r_1 -типу в области ТФГ, объясняет выраженный вклад r_1 -типа обмена, приводящий к тому, что параметр неоднородности меньше единицы для всех композиционных материалов, исследованных в данной работе.

Таким образом, при рассмотрении механизма обмена кислорода газовой фазы с оксидными материалами, помимо анализа скоростей трех типов обмена кислорода, необходимо рассматривать параметр неоднородности, который несет дополнительную и важную информацию. Параметр неоднородности может иметь разный физический смысл в зависимости от объекта исследования и от принимаемых значений, обобщенных в табл. 1.

Таблица 1

Возможные варианты толкования физического смысла значения параметра неоднородности для различных механизмов обмена кислорода газовой фазы с индивидуальными и композиционными оксидными материалами

Значение P_N	Объект исследования	
	Индивидуальный оксид	Композиционный материал или система «электрод – электролит»
< 1	невозможно в рамках существующих подходов	доминирующая роль процессов с участием двух разных форм кислорода на поверхности исследуемого материала
= 1	поверхность однородна	сложно выделить лимитирующую стадию
> 1	поверхность неоднородна, природа неоднородности может быть различна	существенная роль процессов обмена кислорода на индивидуальных фазах композита или на границе «газовая фаза – электролит» для электрохимической ячейки

Кинетика изотопного перемешивания в системе «оксидный материал – газовая фаза» несет информацию не только о механизме обмена кислорода с поверхностью оксида, но в условиях смешанной кинетики может нести информацию о диффузии кислорода. В **главе 1** рассмотрены модели для описания зависимости доли метки в газовой фазе от времени с учетом однородной диффузии в твердом теле (т. н. модель Клира с соавт. [9]) и с учетом двух последовательных стадий диффузии (Езин с соавт. [10]). В данной диссертационной работе модель, учитывающая две последовательные стадии диффузии, применяется для детализации транспорта кислорода в «приповерхностной» области для индивидуальных оксидов, а также для расчета эффективного коэффициента диффузии кислорода в слоистых системах, например, в случае с симметричными ячейками на основе кислород-ионного электролита и электродных материалов.

Нами впервые получены численные решения для модели, учитывающей две параллельные стадии обмена и диффузии кислорода. С помощью данной модели проведен анализ возможности оценки различных маршрутов диффузии кислорода, в частности, выделения вкладов диффузии кислорода в объеме зер-

на и по границам зерен. Рассматриваются частные случаи на основе предложенной модели: 1) быстрая диффузия в объеме зерен; 2) быстрая диффузия по границам зерен.

В случае 1, когда коэффициент диффузии кислорода в объеме зерен D_b на три порядка превышает коэффициент диффузии по границам зерен D_{gb} , скоростью определяющим процессом выступает диффузия в объеме зерен. За счет обмена изотопом между объемом зерна и пространством границы зерна происходит выравнивание концентрации изотопа по глубине образца. В этом случае можно использовать более простую модель Клира с соавт. [9]. Рассчитанный по ней эффективный коэффициент диффузии кислорода будет в достаточной мере соответствовать коэффициенту диффузии кислорода в объеме зерен.

На рис. 5 представлены расчетные зависимости концентраций метки в газовой фазе, в объеме зерна и на границах между ними, соответствующие случаю 2, когда коэффициент диффузии по границам зерен превышает объемный на три порядка. На начальном участке, где проявляется быстрая диффузия по границам зерен, зависимость доли метки в газовой фазе имеет меньшее время релаксации по сравнению с диффузионным процессом в объеме зерна. Действительно, если сравнить профили распределения изотопа кислорода по глубине для зерен и границ зерен на разных временах, то можно показать, что на начальном участке изотоп кислорода практически не проникает в объем зерен, и в равновесие с газовой фазой приходит в основном кислород на границах зерен. При больших временах выдержки содержание изотопа кислорода на границах зерен близко равновесному, тогда как основной релаксационный процесс отвечает приходу в равновесие по изотопному составу с газовой фазой кислорода в объеме зерен.

Если сравнить кажущееся равновесное значение доли изотопа в газовой фазе γ с расчетным по уравнению материального баланса α_∞ , то обнаруживается существенное расхождение между этими величинами, см. рис. 5а. По разнице в кажущемся равновесном значении, подбираемом в результате обработки экспериментальных данных с помощью модели Клира с соавт. для случая быстрой

диффузии по границам зерен, со значением, полученном из уравнения материального баланса, можно оценить количество кислорода, которое не пришло в состояние равновесия. По разнице между γ и α_∞ можно оценить количество кислорода на границах зерен. В общем случае, если процесс осложнен неоднородностью поверхности, а также диффузией по поверхности, прямого соответствия между разницей в равновесных значениях доли метки и количеством кислорода на границах зерен не будет, но возможна корреляция между ними.

Рассмотренный подход используется в **главе 4** для анализа диффузии кислорода в оксидах на основе манганита лантана-стронция и в **главе 6** для анализа вкладов диффузии кислорода в объеме зерен и по границам зерен для протон-проводящих оксидов на основе цирконатов кальция и бария.

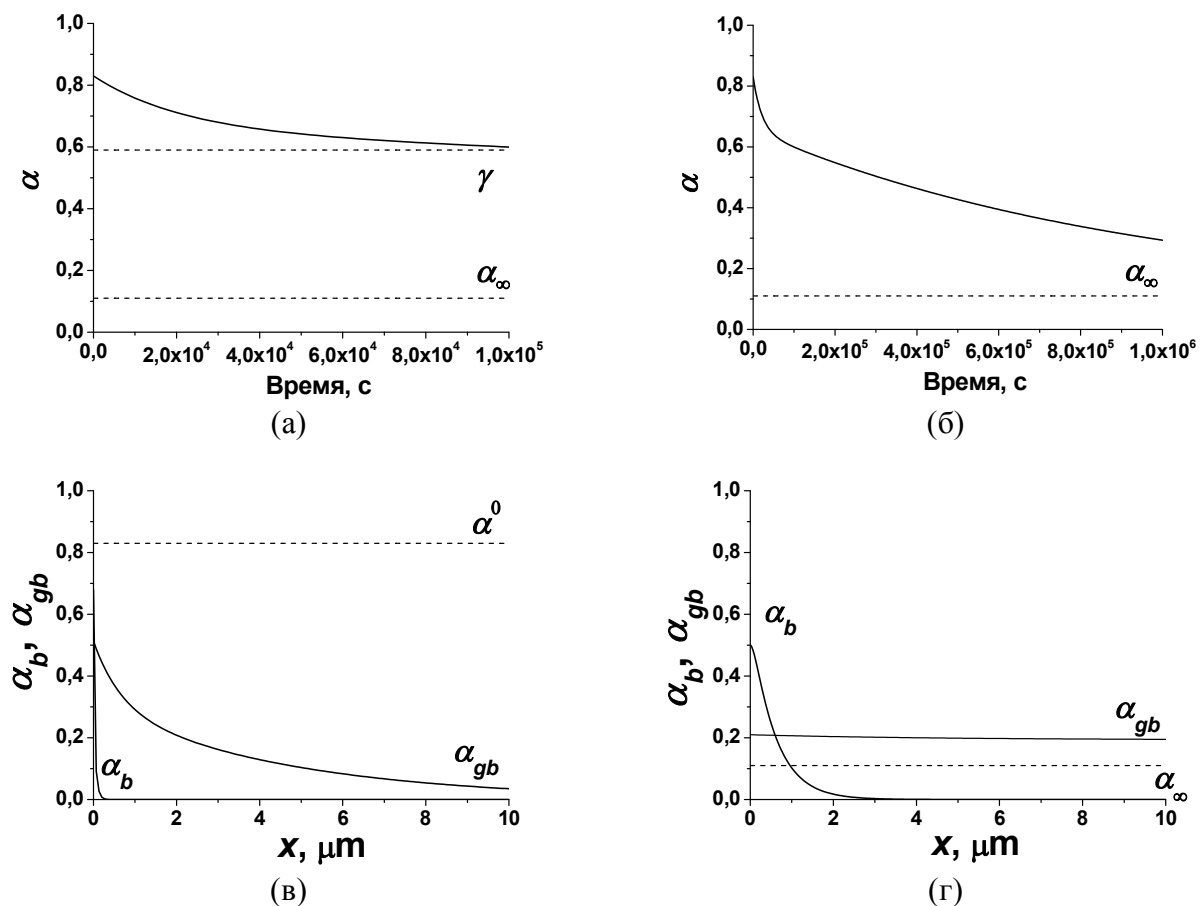


Рис. 5. Зависимость концентрации изотопа кислорода в газовой фазе α от времени (а, б) в разных масштабах и профили распределения изотопа кислорода по глубине в объеме зерна α_b и по границам зерен α_{gb} в твердом теле при разных временах обжига (в) до времени $\tau = 3 \cdot 10^4$ с и (г) до $\tau = 3 \cdot 10^5$ с для рассматриваемой модели. Случай быстрой диффузии по границам зерен, отношение $D_{gb} / D_b = 10^3$

В последнем разделе **главы 1** обсуждается кинетика взаимодействия водорода газовой фазы с протон-проводящими оксидами. На основе ранее полученных в работах [11, 12] кинетических уравнений для изотопного обмена водорода с учетом изотопных эффектов в данной диссертационной работе предложена методика определения концентрации изотопов водорода в протон-проводящих оксидах и скоростей обмена изотопов водорода, учитывающая существование как термодинамического, так и кинетического изотопных эффектов.

Анализ кинетических уравнений изотопного перераспределения в системе «водород газовой фазы – твердое тело (протон-проводящий оксид)» показал, что напрямую применять двухступенчатую модель, используемую в случае изотопного обмена кислорода для эксперимента с изотопами водорода некорректно ввиду неравноценности изотопов водорода (наличия изотопных эффектов). В общем случае могут отличаться скорости реакций диссоциативной адсорбции (10)–(12) и инкорпорирования изотопов водорода (13)–(14) за счет разной энергии связи форм изотопов водорода (протий и дейтерий) на поверхности протон-проводящего оксидного материала.



Показано, что параметр неоднородности в случае изотопного обмена водорода в общем случае при наличии кинетических изотопных эффектов не является критерием применимости модели изотопного обмена с учетом неоднородности адсорбционных центров, поскольку адсорбционные центры в случае с изотопным обменом водорода изначально неоднородны из-за существования даже на идеальной поверхности форм водорода различного изотопного состава, отличающихся энергией связи.

В главе 2 дана классификация методов изотопного обмена кислорода, описаны методики проведения эксперимента по изотопному обмену кислорода и водорода.

Кинетику обмена кислорода изучали в статической циркуляционной установке на базе масс-спектрометра Agilent 5973N методом изотопного обмена кислорода с анализом газовой фазы. Анализ экспериментальных данных проводили с помощью оригинального программного обеспечения.

Кинетику обмена водорода газовой фазы с протон-проводящими оксидами изучали на статической установке с четырехступенчатой системой безмасляной вакуумной откачки на базе масс-спектрометра MicroVision 2 (MKS Instruments, США).

Исследование влияния потенциала электрода на кинетику взаимодействия электрохимической ячейки с кислородом газовой фазы проводили на вакуумной электрохимической ячейке с разделенным газовым пространством. Приводится описание конструкции оригинальной ячейки, а также излагаются особенности проведения эксперимента по изотопному обмену газообразного кислорода с одним из электродов электрохимической ячейки в условиях равновесия и при наложении разности потенциалов на электроды электрохимической ячейки.

Определение фазового состава и рентгеноструктурный анализ образцов проводили на дифрактометре D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония) в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении при комнатной температуре в воздушной атмосфере. Удельную поверхность порошкообразных материалов измеряли методом БЭТ на приборе СОРБИ N4.1 (МЕТА, Россия). Гранулометрический анализ порошкообразных материалов проводили методом лазерного светорассеяния на приборе Mastersizer 2000 (Malvern, Великобритания). Аттестацию микроструктуры исследуемых материалов проводили методом РЭМ на растровых электронных микроскопах JSM 5900LV (Jeol, Япония) и MIRA 3 LMU (Tescan, Чехия) с приставками для элементного анализа INCA Energy 250 и дифракции обратно рассеянных электронов HKL Nordlys F⁺ (Oxford Instruments, Великобритания).

Элементный состав поверхностного слоя оксидных материалов анализировали методом спектроскопии рассеяния ионов малой энергии (Low Energy Ion Scattering, LEIS) с помощью прибора Qtac100 (ION-TOF GmbH, Германия).

В главах 3–5 рассматриваются основные результаты исследования кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидными системами. В начале каждой главы приведен обзор литературных данных по кинетике взаимодействия кислорода газовой фазы с соответствующими оксидами. Показана неоднозначность имеющихся в литературе сведений, рассмотрены факторы, влияющие на скорость обмена, коэффициент диффузии кислорода и эффективную энергию активации обмена и диффузии кислорода в исследуемых оксидах. Показано, что для детального понимания кинетики обмена кислорода исследуемых оксидов имеющихся в литературе сведений недостаточно.

Глава 3 посвящена изотопному обмену кислорода газовой фазы с электролитами на основе диоксида циркония, церия и галлата лантана.

Рассмотрено влияние акцепторной примеси на кинетику взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидами на основе диоксида церия. Показано, что введение акцепторной примеси приводит к росту скорости межфазного обмена и коэффициента диффузии кислорода, рис. 6. По-видимому, для данных оксидов существенна роль вакансий кислорода в кинетике обмена с поверхностью.

Введение электронодонорной примеси кобальта в оксидах на основе галлата лантана $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ga}_{0.85-x}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_x\text{O}_{2.825+x/2-\delta}$ приводит к уменьшению концентрации вакансий кислорода и увеличению электронной составляющей проводимости. В результате исследования кинетики обмена кислорода обнаружено, что скорость межфазного обмена растет с увеличением концентрации кобальта, рис. 7. Обнаруженную тенденцию можно объяснить, если предположить, что электронные дефекты участвуют в скоростьопределяющей стадии межфазного обмена кислорода. Увеличение доли дырочной составляющей проводимости коррелирует с ростом вклада r_2 -типа обмена в ряду оксидов $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ga}_{0.85-x}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_x\text{O}_{2.825+x/2-\delta}$. Увеличение концентрации электронодырочных дефектов с повышением содержания кобальта, по-видимому, являет-

ся основной причиной роста не только скорости межфазного обмена, но и вклада r_2 -типа обмена в общую скорость обмена кислорода.

Анализ параметра неоднородности для рассматриваемых электролитов в рамках модели, учитывающей неоднородность поверхности, показал, что поверхность плотно спеченных оксидов $Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}$ и $Ce_{0.90}Gd_{0.10}O_{1.95}$ однородна. В случае с оксидами на основе галлата лантана, напротив, наблюдается выраженная неоднородность, обусловленная, по-видимому, сложным фазовым составом поверхности, описанным в [13].

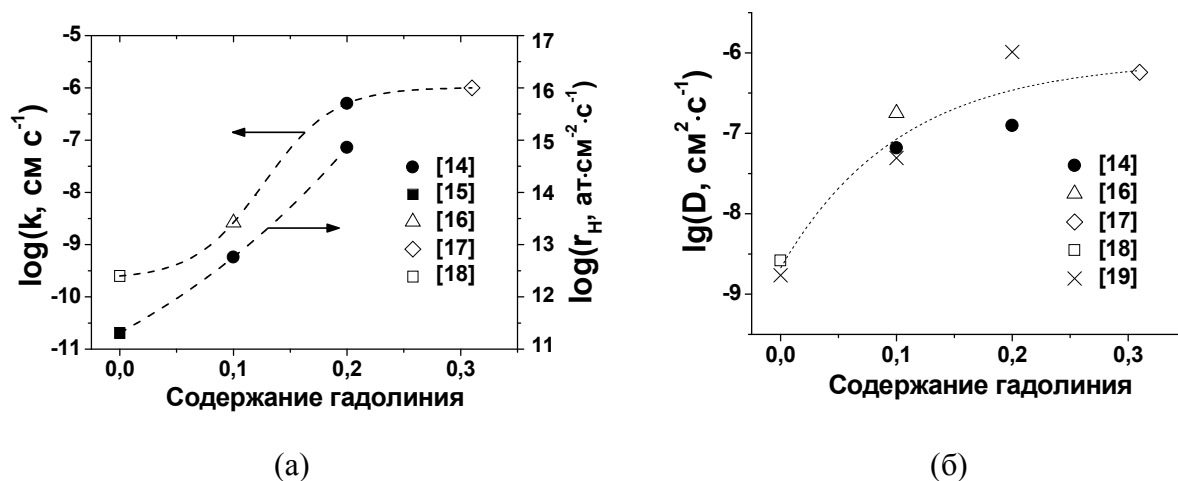


Рис. 6. Зависимость а) коэффициента обмена кислорода (незакрашенные точки: k , $T = 875^\circ C$, $P_{O_2} = 101.3$ кПа), скорости межфазного обмена кислорода (закрашенные точки: r_H , $T = 700^\circ C$, $P_{O_2} = 0.67$ кПа) и б) коэффициента диффузии кислорода от содержания Gd в $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2-\delta}$ при $T = 700^\circ C$, $P_{O_2} = 0.67$ Torr

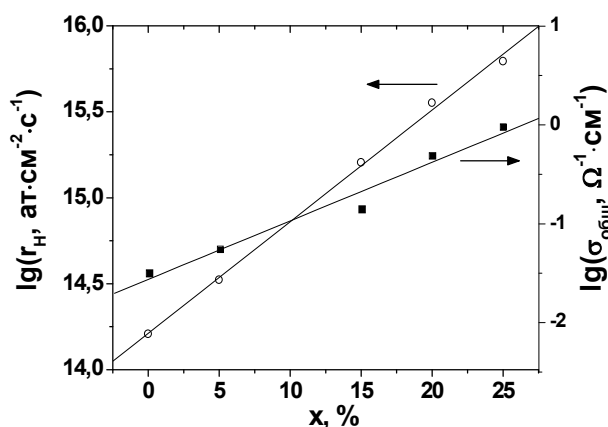


Рис. 7. Зависимость скорости межфазного обмена кислорода ($P_{O_2} = 0.67$ кПа) и общей электропроводности ($P_{O_2} = 21$ кПа) от концентрации кобальта (x) в оксидах $La_{0.80}Sr_{0.20}Ga_{0.85-x}Mg_{0.15}Co_xO_{2.825+x/2-\delta}$ при $700^\circ C$

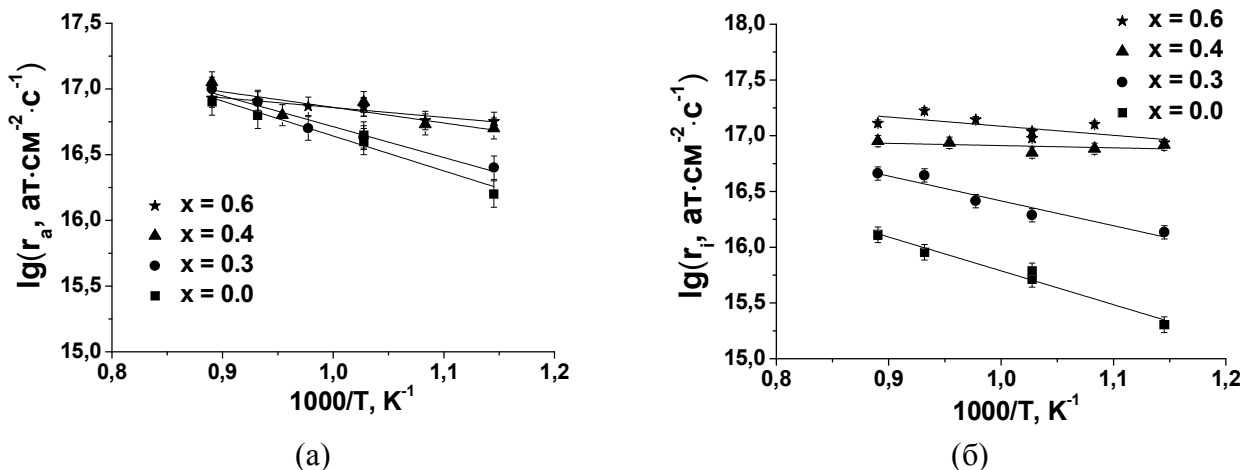


Рис. 8. Температурные зависимости скоростей диссоциативной адсорбции (r_a) и инкорпорирования (r_i) кислорода для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $P_{\text{O}_2} = 0.67$ кПа

Глава 4 посвящена изотопному обмену кислорода газовой фазы со смешанными кислород-ионными и электронно-дырочными проводниками на основе ЦЗМ и РЗЭ со структурой перовскита ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$; $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$; $\text{La}_{0.7}\text{Me}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ для $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$), двойного перовскита ($\text{GdBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{6-\delta}$) и Раддлесдена – Поппера ($\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$).

Рост концентрации вакансий за счет введения акцепторной примеси (на примере $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$), увеличения температуры или уменьшения давления кислорода приводит к изменению соотношения вкладов трех типов обмена кислорода, а именно: доля r_0 -типа падает, а доля r_2 -типа обмена кислорода растет. Расчет параметра неоднородности показал, что поверхность рассматриваемых оксидных материалов однородна. Механизм обмена кислорода можно рассматривать в рамках двухступенчатой модели, рис. 8.

Корреляция между скоростью инкорпорирования и концентрацией кислородных вакансий, рис. 8б, вероятно, обусловлена с тем, что в стадии инкорпорирования вакансии кислорода участвуют напрямую. Чем выше содержание стронция и, соответственно, концентрация кислородных вакансий, тем больше скорость инкорпорирования по сравнению со скоростью диссоциативной адсорбции кислорода. Скорость диссоциативной адсорбции кислорода может при этом значительно не изменяться, как было показано на примере $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, рис. 8а.

Если содержание кислорода в оксидной системе изменяется в широком интервале, что характерно для $GdBaCo_2O_{6-\delta}$, то за счет обозначенной выше корреляции между концентрацией вакансий и скоростью инкорпорирования возможно наблюдать смену скоростьопределяющей стадии обмена. Как правило, при низких концентрациях вакансий кислорода скоростьопределяющей стадией является стадия инкорпорирования, скорость которой, по-видимому, определяется диффузией вакансий к поверхности оксида. При высоких концентрациях кислородных вакансий скоростьопределяющей стадией может быть процесс диссоциативной адсорбции кислорода, рис. 9а.

При высоких температурах, высоких концентрациях вакансий кислорода, высоких значениях коэффициента диффузии кислорода возможна конкуренция процессов хемосорбции кислорода с образованием двухатомного комплекса на поверхности оксида и его диссоциации. Это показано в диссертационной работе на примере оксида $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, рис. 9б

На образцах оксидов $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ обнаружено существенное расхождение между равновесным значением доли изотопа в газовой фазе γ и расчетным по уравнению материального баланса α_∞ , рис. 10. Это показывает, что не весь кислород оксидов на основе манганита лантана пришел в равновесие с газовой фазой.

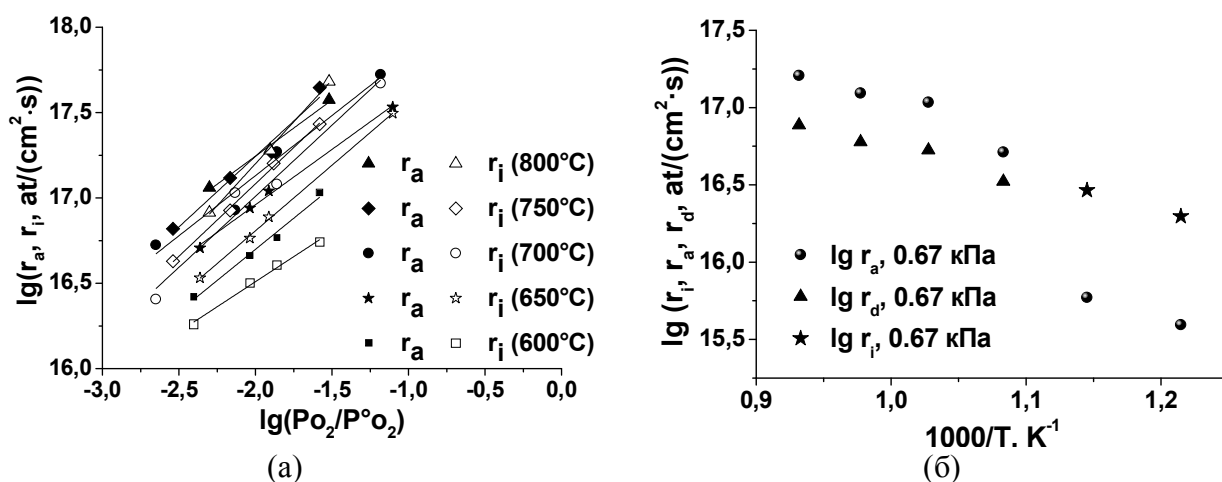


Рис. 9. Зависимости а) скоростей адсорбции и инкорпорирования от давления кислорода для $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ и б) скоростей адсорбции, инкорпорирования и диссоциации от температуры для $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ при давлении кислорода 0.67 кПа

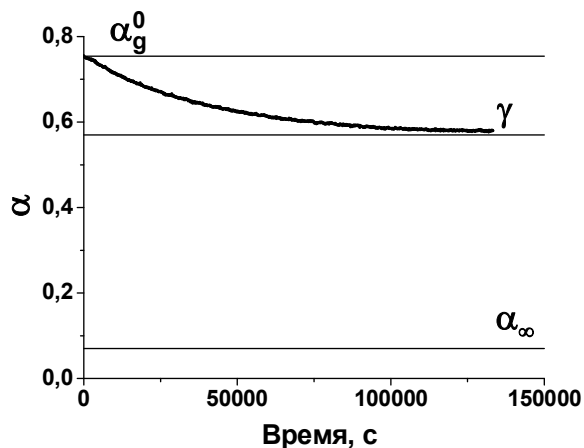


Рис. 10. Пример зависимости доли метки в газовой фазе от времени для $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ при $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 0.67\text{ кПа}$

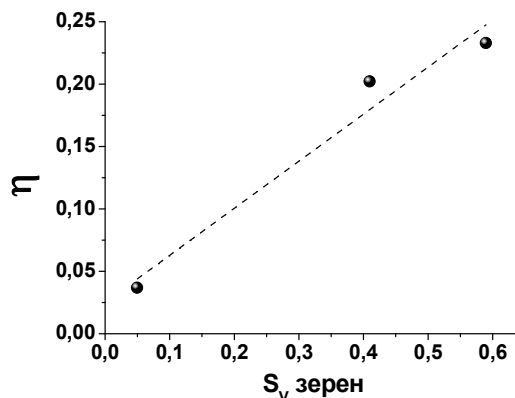


Рис. 11. Зависимость количества обменоспособного кислорода η от площади контакта зерен S_V для $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3\pm\delta}$

Наличие корреляции между количеством обменоспособного кислорода и площади контакта между зернами, рис. 11, позволяет говорить о существенном влиянии диффузии по границам зерен на кинетику взаимодействия с кислородом газовой фазы. Рассчитанные значения эффективного коэффициента диффузии кислорода для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$, соответствующие в большей степени диффузии по границам зерен, на 3–4 порядка выше значений коэффициента диффузии в объеме зерен, полученных в литературе методом изотопного профилирования [20, 21].

В диссертационной работе показано, что общей для всех исследованных оксидов на основе манганита лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) является лимитирующая стадия обмена – инкорпорирование кислорода. В ряду оксидов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) наблюдается уменьшение скорости межфазного обмена, скорости инкорпорирования и увеличение скорости диссоциативной адсорбции. Известно, что склонность к сегрегации ЦЗМ на поверхности замещенных манганитов лантана увеличивается в ряду $\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ с ростом ионного радиуса [22]. Возможно, уменьшение скорости инкорпорирования в ряду оксидов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) связано с увеличением концентрации катионов ЦЗМ на поверхности, блокирующих процесс встраивания кислорода из адсорбционного слоя в решетку оксидов (стадия инкорпорирования).

Отличными от всех перечисленных случаев являются результаты, полученные на оксидах со структурой Раддлесдена – Поппера, для которых характерно присутствие в структуре межузельного кислорода. На примере никелита лантана впервые показана роль анизотропии диффузии в кинетике межфазного обмена кислорода на основе разработанной нами модели. Для оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$ установлено, что акцепторная примесь приводит к уменьшению скорости межфазного обмена и коэффициента диффузии кислорода по сравнению с оксидами на основе кобальтитов и манганитов РЗЭ и ЩЗМ. Данные спектроскопии рассеяния ионов малой энергии показали отсутствие ионов никеля на поверхности никелита лантана, рис. 12а. Предположительно, центрами адсорбции кислорода в случае с никелитом лантана являются катионы лантана на поверхности оксида. Допирование кальцием приводит к сегрегации примеси на поверхности оксида, рис. 12б, что влечет за собой уменьшение скорости диссоциативной адсорбции для $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4\pm\delta}$ по сравнению с $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$. Существенное уменьшение наблюдается и для скорости инкорпорирования, что, вероятно, связано с уменьшением коэффициента диффузии кислорода за счет меньшей концентрации межузельного кислорода в оксиде $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4\pm\delta}$ по сравнению с $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$.

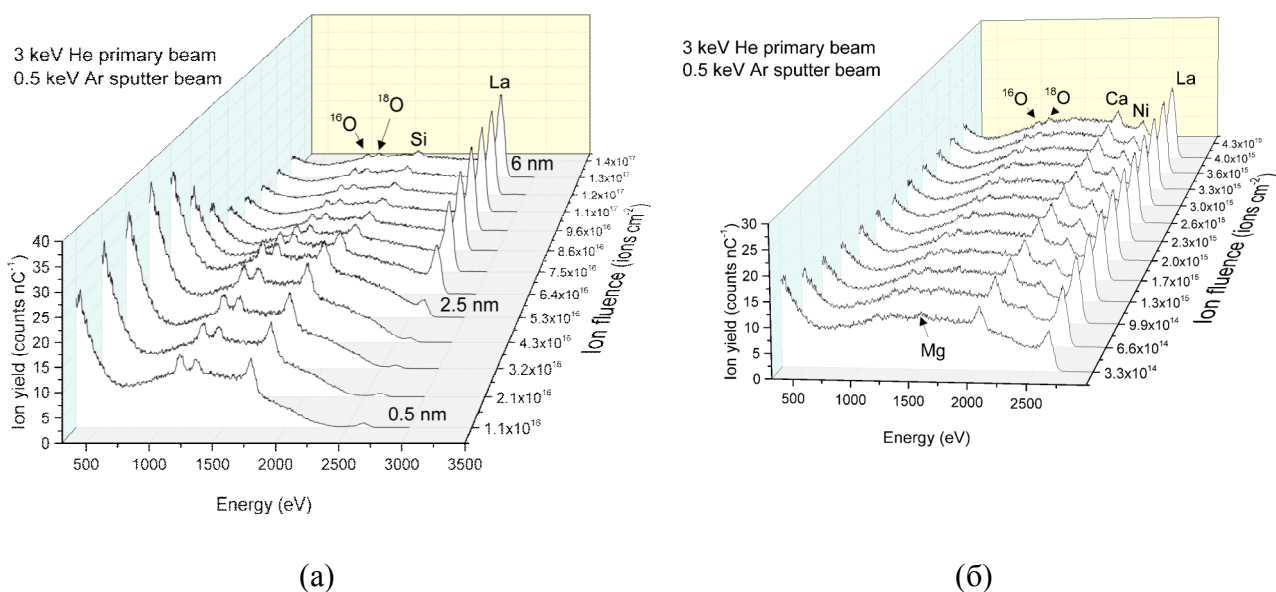


Рис. 12. Спектры рассеяния ионов малой энергии для различных по расстоянию от поверхности оксида: а) $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ и б) $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4\pm\delta}$

В главе 5 рассмотрены вопросы кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с композиционными материалами LSM–YSZ. Особенности используемой нами методики изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы позволили детализировать механизм обмена кислорода газовой фазы с композитами.

На примере композиционных материалов LSM–YSZ продемонстрировано использование обобщенной модели для описания механизма обмена с кислородом газовой фазы. Как и в случае с моделью, учитывающей неоднородность поверхности, в случае модели для композита параметр неоднородности является критерием, на основании которого можно сделать выбор в пользу различных вариантов моделей для описания процесса межфазного обмена кислорода на композитах. Проведенный на примере LSM–YSZ анализ показал, что для полноценного описания кинетики изотопного обмена кислорода необходимо принимать во внимание не только процесс адсорбции и инкорпорирования кислорода на отдельных фазах, входящих в состав композита и на ТФГ, но также и процессы обмена между формами кислорода в адсорбционных слоях отдельных фаз с формами кислорода на трехфазной границе. Это дало возможность описать концентрационные зависимости скорости межфазного обмена кислорода для композитов, рис. 4, смещение положения максимума на концентрационных зависимостях с температурой и давлением кислорода, а также объяснить наблюдаемые значения параметра неоднородности, которые оказались <1 (случай доминирующего r_1 -типа обмена кислорода).

Метод изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы был применен нами при проведении длительных испытаний симметричной ячейки LSM–YSZ | YSZ | LSM–YSZ в течение 1000 ч. Обнаружено, что уменьшение во времени коэффициента обмена кислорода для композиционного материала LSM–YSZ, рис. 13а, связано с уменьшением протяженности ТФГ, рис. 13б, что происходит, как мы полагаем, вследствие диффузионного распространения фазы LSM.

Процесс взаимной диффузии катионов между зернами фаз LSM и YSZ, обнаруженный с помощью просвечивающей электронной микроскопии, рис. 14, по-видимому, также будет вносить вклад в кинетику обмена с кислородом газовой фазы при более длительных временах испытаний.

Установленные корреляции между параметрами микроструктуры и физико-химическими свойствами композиционного материала могут быть использованы для моделирования изменения свойств данных материалов в случае, когда их прямое измерение невозможно.

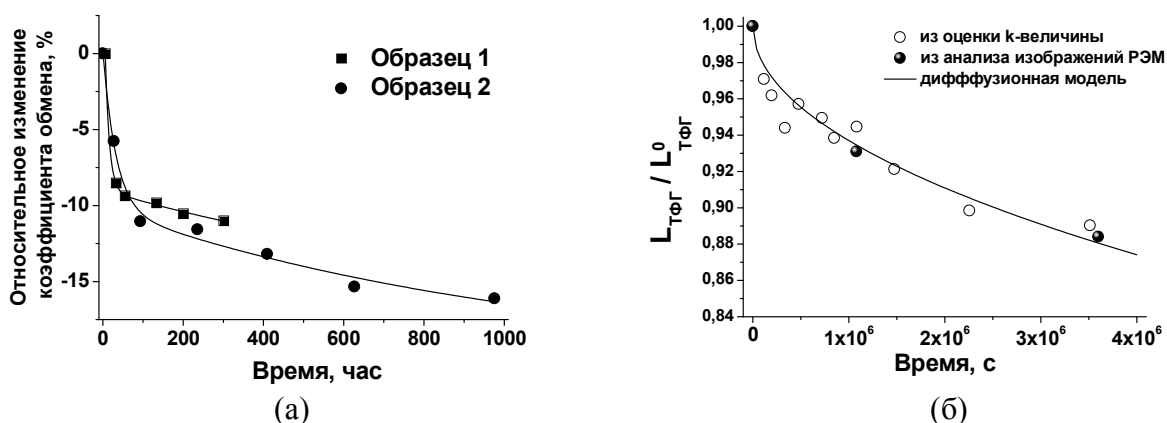


Рис. 13. Зависимость от времени выдержки а) коэффициента обмена кислорода и б) протяженности ТФГ композиционного материала симметричной ячейки LSM–YSZ | YSZ | LSM–YSZ при $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ кПа}$

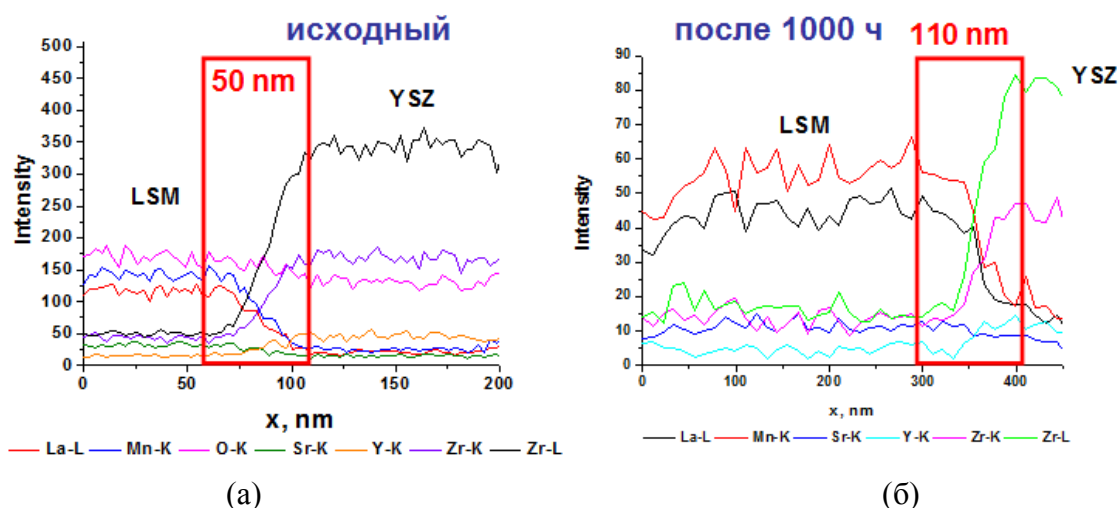


Рис. 14. Типичный вид распределения концентрации элементов между зернами фаз LSM и YSZ в составе композиционного материала до и после 1000 часов испытаний, полученный методом просвечивающей электронной микроскопии

В главе 5 также приведены результаты исследования кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с электродом вакуумной электрохимической ячейки с разделенным газовым пространством в условиях равновесия и при наложении разности электрического потенциала на электроды электрохимической ячейки $O_2, Pt | YSZ | Pt, O_2$.

Впервые показано, что кинетика обмена газообразного кислорода с полуэлементом $O_2, Pt | YSZ$ в зависимости от знака заряда электрода принципиально отличается, рис. 15. Скорость межфазного обмена кислорода тем больше, чем более отрицателен заряд исследуемого электрода. Зависимость скорости адсорбции от разности потенциалов имеет V-образный вид, рис. 16. При отрицательно заряженном электроде процесс обмена с кислородом газовой фазы протекает по одностадийному механизму диссоциативной адсорбции r_1 -типа с участием двух форм кислорода на поверхности платинового электрода с разной энергией связи.

При положительно заряженном электроде в кинетике взаимодействия электрохимической ячейки с кислородом газовой фазы предполагается существенная роль процесса обмена кислорода на границе между газовой фазой и электролитом.

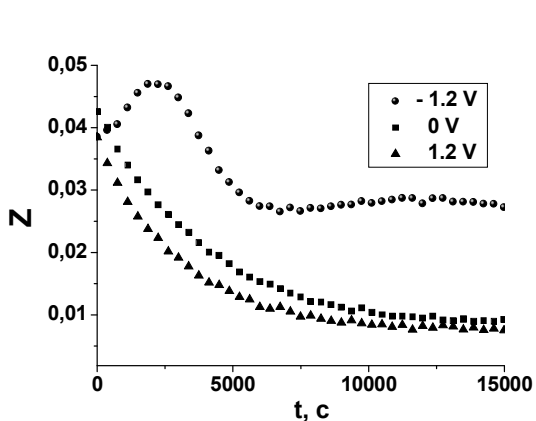


Рис. 15. Зависимости от времени эксперимента степени отклонения концентрации молекул $^{18}O_2$ в газовой фазе от равновесной (Z), $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 0.67\text{ кПа}$ для электрохимической ячейки $Pt | YSZ | Pt$

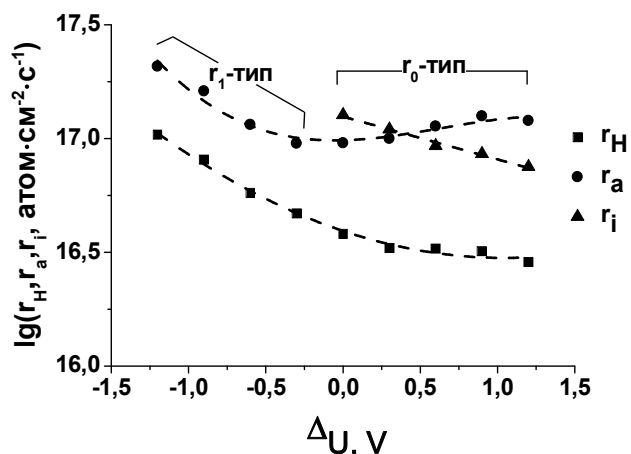


Рис. 16. Зависимость скорости межфазного обмена кислорода r_H , скорости диссоциативной адсорбции кислорода r_a и скорости инкорпорирования кислорода r_i от разности потенциалов электродов электрохимической ячейки $Pt | YSZ | Pt$, $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 0.67\text{ кПа}$

В главе 6 приведены результаты исследования изотопного обмена кислорода и водорода газовой фазы с протон-проводящими оксидами со структурой перовскита на основе цирконатов кальция и бария, а также скандата лантана.

Оксиды $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-x/2}$ были получены по технологии твердофазного синтеза. Обнаружено, что средний диаметр зерен уменьшается с ростом содержания скандия. С помощью метода полнопрофильного анализа Ритвелда данных по дифракции рентгеновских лучей уточнена структура полученных твердых растворов. Найдена граница растворимости скандия, которая составила 7.5 ± 0.5 мол. %. Кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидами $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-x/2}$ ($x = 0; 0.01$ и 0.05), $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{2.95}$ исследована в интервале температур $600\text{--}850$ °С и давлений кислорода $0.13\text{--}6.67$ кПа. Рассчитаны значения коэффициентов обмена и диффузии кислорода. Показано, что скоростьопределяющей стадией межфазного обмена кислорода является стадия обмена между формами кислорода в адсорбционном слое и на поверхности в составе решетки оксида. По-видимому, процесс инкорпорирования лимитируется диффузией изотопа кислорода ^{16}O к поверхности оксида.

Для оксидов $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-x/2}$ ($x = 0; 0.01$ и 0.05), как и в случае с оксидами на основе манганита лантана, обнаружено, что не весь кислород оксидов приходит в состояние равновесия с газовой фазой. Наблюдается корреляция между количеством равноценного обменоспособного кислорода и размером зерна. Рассчитанные нами значения коэффициента диффузии кислорода в атмосфере сухого кислорода для CaZrO_3 сопоставимы со значениями коэффициента диффузии кислорода по границам зерен, найденным для изоструктурного оксида SrZrO_3 [23]. Эти значения существенно превышают значения коэффициента диффузии кислорода в объеме зерна.

В случае с образцом оксида $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$, полученного методом индукционного плавления [24], обладающего сравнительно крупными зернами (несколько сотен мкм), обнаружено, что практически весь кислород оксида обменоспособен, а рассчитанные нами значения эффективного коэффициента диффузии кислорода сопоставимы со значениями коэффициента диффузии кисло-

рода в объеме зерен. Отсутствие влияния границ зерен на диффузию кислорода в образце оксида $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$, по-видимому, связано с большим размером зерна, сопоставимым с толщиной образца.

В работе обнаружено, что наиболее высокими значениями коэффициента диффузии кислорода в атмосфере сухого кислорода среди исследованных нами оксидов обладает оксид на основе скандата лантана $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{2.95}$. Почти весь кислород этого оксида обменоспособен. Это дает нам возможность предположить, что в данном случае существенного различия в коэффициентах диффузии кислорода в объеме и по границам зерен нет.

Нами впервые предложен способ оценки чисел переноса протонов с использованием значений коэффициента диффузии кислорода для скандата лантана $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{2.95}$, пересчитанных на величину кислород-ионной проводимости и значений электропроводности этого оксида в восстановительных атмосферах, где перенос осуществляется преимущественно ионами кислорода и протонами, рис. 17. Найденные значения чисел переноса сопоставимы со значениями, полученными методом ЭДС [25]. На рис. 17 видно, что при < 600 °C проводимость $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{2.95}$ является практически полностью протонной.

Впервые детально отработана методика эксперимента по изотопному обмену газообразного несвязанного водорода с протон-проводящими оксидами. Предложены способы обработки экспериментальных данных, учитывающие возможные изотопные эффекты. На примере протон-проводящего оксида на основе скандата лантана экспериментально обнаружены термодинамический и кинетический изотопные эффекты растворения водорода. Согласно рис. 18, на котором приведены зависимости доли изотопов водорода в газовой фазе от времени эксперимента, отличаются как равновесные значения долей изотопов водорода в газовой фазе, связанные с растворимостью изотопов водорода в оксиде, так и наклоны начальных участков кинетических зависимостей, отражающие скорость межфазного обмена водорода.

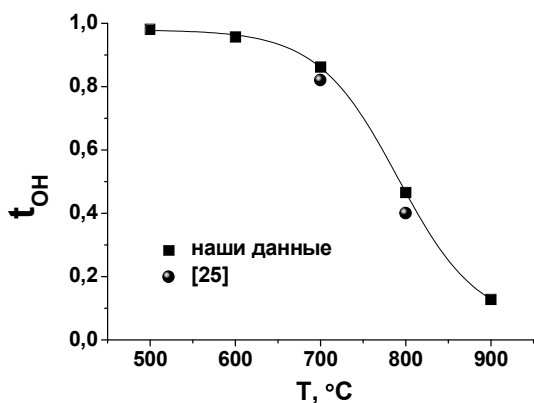


Рис. 17. Температурная зависимость чисел переноса протонов для оксида $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{2.95}$ в восстановительных атмосферах

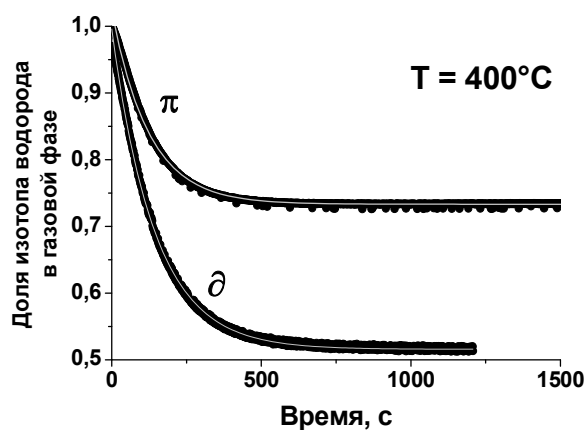


Рис. 18. Зависимость а) доли дейтерия (δ) и протия (π) в газовой фазе от времени для прямого и обратного экспериментов при $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 0.2\text{ кПа}$ для $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{1.975}$

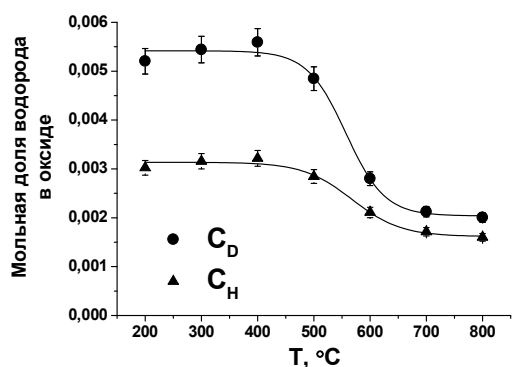


Рис. 19. Зависимость мольной доли растворенного водорода от температуры в оксиде $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{1.975}$

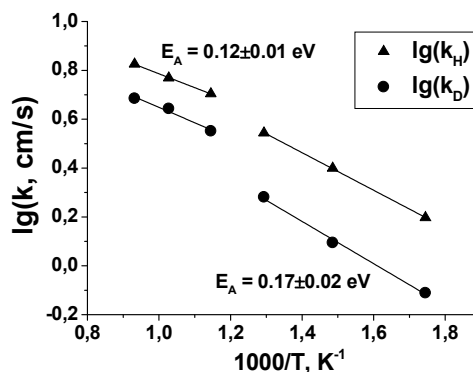


Рис. 20. Зависимость коэффициента обмена водорода от температуры для $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{1.975}$

На рис. 19 видно, что растворимость газообразного дейтерия выше по сравнению с протием, тогда как коэффициент обмена дейтерия с поверхностью протон-проводящего оксида меньше по сравнению с коэффициентом обмена протия, рис. 20. Лимитирующей стадией обмена водорода является процесс обмена между формами водорода в газовой фазе и в адсорбционном слое протон-проводящего оксида (стадия диссоциативной адсорбции).

Найденные значения ионной проводимости, коэффициента диффузии кислорода и числа переноса протонов в температурном диапазоне $500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ для скандата лантана, допированного стронцием со структурой перовскита, позволяет рекомендовать данные оксиды в качестве перспективных протон-проводящих электролитов для различных электрохимических устройств.

ВЫВОДЫ

1. Проведено обобщение имеющихся теоретических представлений о механизмах взаимодействия двухатомных молекул газовой фазы с поверхностью твердого тела. Впервые разработана статистическая модель для описания кинетики взаимодействия двухатомного газа (на примере кислорода) с поверхностью твердого тела (оксида), учитывающая неоднородность адсорбционных центров на поверхности твердого тела. Впервые предложен параметр, связанный со скоростями трех типов обмена, который можно рассматривать как критерий неоднородности поверхности исследуемого оксидного материала в отношении изотопного обмена кислорода. Если поверхность рассматриваемых оксидов однородна, механизм обмена кислорода можно рассматривать в рамках двухступенчатой модели со стадией диссоциативной адсорбции кислорода по r_0 -типу.

2. Разработаны теоретические подходы к определению лимитирующих стадий межфазного обмена кислорода и водорода и скоростей этих процессов на основе анализа кинетики изотопного перераспределения. Предложена методика анализа маршрутов диффузии кислорода в оксидных поликристаллических материалах, основанная на сопоставлении количества обменоспособного кислорода, найденного из эксперимента и вычисленного по уравнению материального баланса.

3. Впервые разработана модель для описания кинетики обмена кислорода газовой фазы с композиционными материалами с учетом стадий обмена между формами кислорода в адсорбционном слое и на трехфазной границе. На основе предложенной модели установлены закономерности влияния протяженности трехфазной границы в композиционных материалах LSM–YSZ на кинетику межфазного обмена кислорода. Показано, что наряду с доминирующим процессом диссоциативной адсорбции кислорода с участием трехфазной границы на кинетику обмена с кислородом газовой фазы оказывает влияние стадия обмена между формами кислорода в адсорбционном слое LSM и на трехфазной грани-

це. Предложена модель, позволившая описать зависимости скорости межфазного обмена кислорода от состава композита, объяснить смещение максимума на этих зависимостях с температурой и давлением кислорода, а также преобладание r_1 -типа обмена кислорода.

4. Показано, что введение акцепторной примеси в электролиты на основе ZrO_2 и CeO_2 приводит к росту скорости межфазного обмена кислорода и коэффициента диффузии кислорода. Введение донорной примеси кобальта в оксиды на основе галлата лантана приводит к росту скорости межфазного обмена, что, как мы полагаем, связано с участием электронных дефектов в скоростьопределяющей стадии обмена с кислородом газовой фазы.

5. Показано, что рост концентрации кислородных вакансий в оксидах на основе кобальтитов РЗЭ и ЩЗМ за счет введения акцепторной примеси, увеличения температуры или уменьшения давления кислорода приводит к изменению соотношения вкладов трех типов обмена кислорода: доля r_0 -типа падает, а доля r_2 -типа обмена кислорода растет.

6. Показано, что в ряду оксидов $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3\pm\delta}$ ($Me = Ca, Sr, Ba$) наблюдается уменьшение скорости инкорпорирования, что соотносится с отличиями в степени сегрегации катионов ЩЗМ на поверхности замещенных манганитов лантана.

7. Показано, что введение кальция в слоистые никелиты лантана со структурой Раддлесдена – Поппера, приводит к уменьшению скорости межфазного обмена, коэффициента диффузии кислорода и смене скоростьопределяющей стадии обмена кислорода: диссоциативная адсорбция для $La_2NiO_{4\pm\delta}$ и инкорпорирование для $La_{1.7}Ca_{0.3}NiO_{4\pm\delta}$. Наблюдаемые отличия связаны с сегрегацией кальция на поверхности оксида, приводящей к уменьшению скорости стадии обмена кислорода между адсорбционным слоем и кислородом решетки оксида. С помощью разработанной нами модели, учитывающей неоднородность поверхности, на примере этих оксидов показана неравноценность адсорбционных центров на поверхности оксидов, обусловленная различной преимущественной кристаллографической ориентацией зерен.

8. Показано на примере оксидов со структурой перовскита на основе манганита лантана, а также цирконатов бария и кальция, что коэффициент диффузии кислорода по границам зерен для оксидов на основе манганитов лантана и цирконата кальция в условиях газообразного несвязанного кислорода на 3–4 порядка выше по сравнению с коэффициентом диффузии кислорода в объеме зерен.

9. Впервые разработана конструкция вакуумной электрохимической ячейки с разделенным газовым пространством и методика анализа кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с электродом электрохимической ячейки в условиях наложения разности электрического потенциала.

10. Показано, что знак заряда электрода электрохимической ячейки $O_2, Pt | YSZ | Pt, O_2$ оказывает существенное влияние на механизм обмена с кислородом газовой фазы. При отрицательном заряде электрода механизм обмена осуществляется через стадию адсорбции по r_1 -типу с участием двух форм кислорода с различной энергией связи на поверхности. При положительном заряде электрода скорость определяющей стадией является обмен кислорода между адсорбционным слоем и кислородом электролита.

11. Впервые разработаны экспериментальные и теоретические подходы к исследованию кинетики взаимодействия водорода газовой фазы с оксидными материалами с протонной проводимостью. На примере оксида на основе скандата лантана экспериментально обнаружены изотопные эффекты в кинетике межфазного обмена водорода и термодинамике растворения газообразного несвязанного водорода в протон-проводящих оксидах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Боресков, Г. К. Катализ. Вопросы теории и практики / Г. К. Боресков. – Новосибирск : Наука, 1987. – 536 с.
2. Панов, Г. И. Закономерности гетерогенно-каталитической активации двухатомных молекул (N_2 , O_2 , H_2). Новые каталитические системы активации молекулярного азота : дис. ... д-ра хим. наук / Геннадий Иванович Панов. – Новосибирск, 1971. – 212 с.
3. Курумчин, Э. Х. Кинетика обмена кислорода в электрохимических системах на основе твердых оксидных электролитов : дис. ... д-ра хим. наук / Эдхем Хурьятбекович Курумчин. – Екатеринбург, 1997. – 459 с.
4. Одзаки, А. Изотопные исследования гетерогенного катализа / А. Одзаки. – М. : Атомиздат, 1979. – 232 с.
5. Muzykantov, V. S. Distribution and transfer of atoms by elementary reactions / V. S. Muzykantov // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1980. – V. 13. – № 4. – P. 419-424.
6. Muzykantov, V. S. Isotopic studies of dioxygen activation on oxide catalysts for oxidation: problems, results and perspectives / V. S. Muzykantov // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1987. – V. 35. – N 1-2. – P. 437.
7. Otter, den 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.
8. Bassat, J. M. Anisotropic ionic transport properties in $La_2NiO_{4+\delta}$ single crystals / J. M. Bassat, P. Odier, A. Villesuzanne, C. Marin, M. Pouchard // Solid State Ionics. – 2004. – № 167. – P. 341–347.
9. Klier, K. Theory of Exchange Reactions Between Fluids and Solids with Tracer Diffusion in the Solid / K. Klier, E. Kucera // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1966. – V. 27. – P. 1087–1095.
10. Ezin, A. N. Isotopic exchange and diffusion of oxygen in oxides with different bulk and subsurface diffusivities / A. N. Ezin, V. I. Tsidilkonski, E. Kh. Kurumchin // Solid State Ionics. – 1996. – V. 84. – P. 105–112.
11. Байков, Ю. М. Активация молекулярного водорода твердыми гидроксидами и их расплавами / Ю. М. Байков, Е. К. Шалкова // Кинетика и катализ. – 1980. – Т. 21. – Вып. 6. – С. 1426.
12. Шалкова, Е. К. Изотопный обмен в системе молекулярный водород – твердый гидроксид калия : дис. ... канд. хим. наук / Елена Константиновна Шалкова. – Ленинград, 1986. – 192 с.
13. Бронин, Д. И. Кинетика электродных процессов в электрохимических системах с твердыми оксидными электролитами : дис. ... д-ра хим. наук / Бронин Дмитрий Игоревич. – Екатеринбург, 2007. – 283 с.
14. Ananyev, M. V. Kinetics of Interaction of Gas Phase Oxygen with Cerium-Gadolinium Oxide / M. V. Ananyev, E. Kh. Kurumchin, G. K. Vdovin, N. M. Bershitskaya // Russian Journal of Electrochemistry. – 2012. – V. 48. – № 9. – P. 871–878.

15. Сазонов, Л. А. Гомомолекулярный и изотопный обмен кислорода на двуокиси церия / Л. А. Сазонов, В. Д. Соколовский, Г. К. Боресков // Кинетика и катализ. – 1966. – Т. 7. – Вып. 3. – С. 521–524.
16. Manning, P. S. Oxygen self-diffusion and surface exchange studies of oxide electrolytes having the fluorite structure / P. S. Manning, J. D. Sirman, J. A. Kilner // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 93. – P. 125–132.
17. Ruiz-Trejo E., Sirman J. D., Baikov Yu.M., Kilner J. A. Oxygen ion diffusivity, surface exchange and ionic conductivity in single crystal gadolinia doped ceria // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 113–115. – P. 565–569.
18. Steele, B. C. H. Mass Transport in Non-Metallic Solids / B. C. H. Steele, J. M. Floyd // *Proceedings of British Ceramic Society*. – 1971. – № 19. – P. 55.
19. Inaba, H., Molecular dynamics simulation of gadolinia-doped ceria / H. Inaba, R. Sagawa, H. Hayashi, K. Kawamura // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 122. – № 1. – P. 95.
20. De Souza, R. A. Oxygen transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskites. Part I. Oxygen tracer diffusion / R. A. De Souza, J. A. Kilner // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 106. – P. 175–187.
21. Поротникова, Н. М. Изотопный обмен кислорода и микроструктура материалов на основе манганита лантана-стронция и цирконий-иттриевого электролита : дис. ... канд. хим. наук / Наталья Михайловна Поротникова. – Екатеринбург, 2013. – 153 с.
22. Lee, W. Cation Size Mismatch and Charge Interactions Drive Dopant Segregation at the Surfaces of Manganite Perovskites / W. Lee, J. Woo Han, Y. Chen, Zh. Cai, B. Yildiz // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – V. 135. – № 21. – P. 7909–7925.
23. Nivot, C. Oxygen diffusion in SrZrO_3 / C. Nivot, C. Legros, B. Lesage, M. Kilo, C. Argirusis // *Solid State Ionics*. – V. 180. – P. 1040–1044.
24. Melekh, B.-T. Structure, phase transitions and optical properties of pure and rare earth doped BaCeO_3 , SrCeO_3 prepared by inductive melting / B.-T. Melekh, V. M. Egorov, Yu. M. Baikov, N. F. Kartenko, Yu. N. Filin, M. E. Kompan, I. I. Novak, G. B. Venus, V. B. Kulik // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 97. – P. 465–470.
25. Строева, А. Ю. Дефектная структура и физико-химические свойства перовскитов на основе LaScO_3 : дис. ... канд. хим. наук / А. Ю. Строева. – Екатеринбург, 2011. – 163 с.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

Статьи

1. Burcher, E. Defect equilibria and partial molar properties of $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ / E. Burcher, W. Sitte, G. Caraman, V. A. Cherepanov, T. V. Aksenova, **M. V. Ananyev** // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – P. 3109–3115.
2. Cherepanov, V. A. Synthesis, structure and oxygen nonstoichiometry of $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ / V. A. Cherepanov, L. Ya. Gavrilova, T. V. Aksenova, **M. V. Ananyev**, E. Burcher, G. Caraman, W. Sitte, V. I. Voronin // Progress in Solid State Chemistry. – 2007. – V. 35. – P. 175–182.
3. Аксенова, Т. В. Фазовые равновесия, кристаллическая структура твердых растворов в системе $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ – $\text{SrCoO}_{2.5\pm\delta}$ – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ – $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ / Т. В. Аксенова, Л. Я. Гаврилова, В. А. Черепанов, **М. В. Ананьев** // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43. – С. 296–300.
4. Курумчин, Э. Х. Кинетика обмена и диффузия кислорода в системах на основе галлата лантана / Э. Х. Курумчин, **М. В. Ананьев**, Г. К. Вдовин, М. Г. Суркова // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – № 2. – С. 213–220.
5. Курумчин, Э. Х. Электропроводность, межфазный обмен и диффузия кислорода в оксидах на основе галлата лантана / Э. Х. Курумчин, **М. В. Ананьев**, Д. И. Бронин, Г. К. Вдовин, Д. А. Осинкин // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – № 7. – С. 824–830.
6. Ананьев, М. В. Влияние кислородной нестехиометрии на кинетику обмена и диффузию кислорода в кобальтитах лантана – стронция / **М. В. Ананьев**, Э. Х. Курумчин, Н. М. Поротникова // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – № 7. – С. 840–848.
7. Ананьев, М. В. Межфазный обмен и диффузия кислорода в допированных железом кобальтитах лантана–стронция / **М. В. Ананьев**, Э. Х. Курумчин // Журнал физической химии. – 2010. Т. 84. – № 6. – С. 1152–1157.
8. Охлупин, Ю. С. Влияние фазового состава на транспортные свойства композитов $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ – $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ / Ю. С. Охлупин, **М. В. Ананьев**, Н. Ф. Уваров, Ю. Н. Беспалко, С. Н. Павлова, В. А. Садыков // Электрохимия. – 2011. – Т. 47. – № 7. – С. 709–716.
9. Поротникова, Н. М. Влияние дефектной структуры манганита лантана на кинетику обмена и диффузию кислорода / Н. М. Поротникова, **М. В. Ананьев**, Э. Х. Курумчин // Электрохимия. – 2011. – Т. 47. – № 11. – С. 1250–1256.
10. Ананьев, М. В. Фазовые равновесия, кинетика обмена и диффузия кислорода в оксидах $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-x/2-\delta}$ / **М. В. Ананьев**, Н. М. Бершицкая, С. В. Плаксин, Э. Х. Курумчин // Электрохимия. – 2012. – Т. 48. – № 9. – С. 879–886.

11. Ананьев, М. В. Кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидом церия – гадолиния / **М. В. Ананьев**, Э. Х. Курумчин, Г. К. Вдовин, Н. М. Бершицкая // Электрохимия. – 2012. – Т. 48. – № 9. – С. 871–878.
12. Бершицкая, Н. М. Кинетика обмена кислорода газовой фазы с $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MeO}_{3-\delta}$ (Me = Mn, Co) / Н. М. Бершицкая, **М. В. Ананьев**, Э. Х. Курумчин, В. А. Еремин. // Электрохимия. – 2012. – Т. 48. – № 10. – С. 1057–1065.
13. Горелов, В. П. Водородосодержание в протон-проводящих перовскитах $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-x/2-\delta}$ ($x = 0.0-0.2$) / В. П. Горелов, В. Б. Выходец, Т. Е. Куренных, В. Б. Балакирева, А. В. Кузьмин, **М. В. Ананьев** // Электрохимия. – 2013. – Т. 49. – № 9. – С. 915–918.
14. Бершицкая, Н. М. Влияние кислородной нестехиометрии на кинетику обмена и диффузию кислорода в манганитах лантана – стронция / Н. М. Бершицкая, **М. В. Ананьев**, Э. Х. Курумчин, А. Л. Гаврилюк, А. А. Панкратов // Электрохимия. – 2013. – Т. 49. – № 10. – С. 1076–1088.
15. Ananyev, M. Cu and Gd co-doped BaCeO_3 proton conductors: Experimental vs SEM image algorithmic-segmentation results / **M. Ananyev**, D. Medvedev, A. Gavriilyuk, S. Mitri, A. Demin, V. Malkov, P. Tsiakaras // Electrochimica Acta. – 2014. – V. 125. – P. 371–379.
16. Berenov, A. Oxygen tracer diffusion and surface exchange kinetics in $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / A. Berenov, A. Atkinson, J. Kilner, **M. Ananyev**, V. Eremin, N. Porotnikova, A. Farlenkov, E. Kurumchin, H. J. M. Bouwmeester, E. Bucher, W. Sitte // Solid State Ionics. – 2014. – V. 268. – P. 102–109.
17. Tsvetkov, D. S. Oxygen nonstoichiometry, defect structure and oxygen diffusion in the double perovskite $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ / D. S. Tsvetkov, **M. V. Ananjev**, V. A. Eremin, A. Yu. Zuev, E. Kh. Kurumchin // Dalton Transactions. – 2014. – V. 43. – P. 15937–15943.
18. Поротникова, Н. М. Изотопный обмен кислорода композиционного материала LSM–YSZ в условиях длительных испытаний / Н. М. Поротникова, **М. В. Ананьев**, В. А. Еремин, Д. А. Медведев, А. С. Фарленков, А. А. Панкратов, С. В. Плаксин, Э. Х. Курумчин // Электрохимия. – 2014. – Т. 50. – № 7. – С. 758–767.
19. Ananyev, M. V. Characterization of Ni-cermet degradation phenomena I. Long term resistivity monitoring, image processing and X-ray fluorescence analysis / **M. V. Ananyev**, D. I. Bronin, D. A. Osinkin, V. A. Eremin, R. Steinberger-Wilckens, L. G. J. de Haart, J. Mertens // Journal of Power Sources. – 2015. – V. 286. – P. 414–426.
20. 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.

21. 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 // Physical Chemistry and Chemical Physics. – 2016. – V. 18. – P. 9102–9111.
22. Antonova, E. P. Oxygen isotope exchange and electrical conductivity of $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-x/2}$ / E. P. Antonova, **M. V. Ananyev**, N. M. Porotnikova, E. Kh. Kurumchin. // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2016. – V. 20. – Is. 5. – P. 1497-1500.
23. Kolchugin, A. A. Structural, electrical and electrochemical properties of calcium-doped lanthanum nickelate / A. A. Kolchugin, E. Yu. Pikalova, N. M. Bogdanovich, D. I. Bronin, S. M. Pikalov, S. V. Plaksin, **M. V. Ananyev**, V. A. Eremin // Solid State Ionics. – 2016. – V. 288. – P. 48–53.
24. Pikalova, E. Yu. Influence of the synthesis method on the electrochemical properties of bilayer electrodes based on $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ and $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ / E. Yu. Pikalova, N. M. Bogdanovich, A. A. Kolchugin, **M. V. Ananyev**, A. A. Pankratov // Solid State Ionics. – 2016. – V. 288. – P. 36–42.
25. 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.
26. Поротникова, Н. М. Влияние акцепторного замещения в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (A = Ca, Sr, Ba) на кинетику взаимодействия с кислородом газовой фазы / Н. М. Поротникова, **М. В. Ананьев**, В. А. Ерёмин, Н. Г. Молчанова, Э. Х. Курумчин // Электрохимия. – 2016. – Т. 52. – Вып. 8. – С. 803–809.

Научные издания

27. Ананьев, М. В. Теоретические и экспериментальные методы исследования в химии : учеб.-метод. пособие / М. В. Ананьев. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 76 с.
28. Ананьев, М. В. Изотопный обмен кислорода. Теоретические основы метода и его применение к анализу кинетики обмена кислорода нестехиометрических оксидов / М. В. Ананьев. – Саарбрюкен : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. – 194 с.
29. Поротникова, Н. М. Материалы на основе LSM-YSZ. Изотопный обмен кислорода и микроструктура / Н. М. Поротникова, М. В. Ананьев. – Саарбрюкен : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. – 153 с.

Патенты и авторские свидетельства

30. Курумчин, Э. Х. Пат. 144462 Российская Федерация, МПК G 01 N 30/96. Устройство для исследования кинетики межфазного обмена в системе «газ–твёрдое тело» с анализом изотопного состава газовой фазы / Э. Х. Курумчин, М. В. Ананьев, Н. М. Поротникова, В. А. Ерёмин, А. С. Фарленков; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук. – № 2014114025/28; заявл. 09.04.2014; опубл. 20.08.2014, Бюл. № 23. – 2 с.

31. Поротникова, Н. М. Пат. 2542752 Российская Федерация, МПК Н 01 М 8/10, Н 01 М 4/00, С 04 В 35/40. Способ изготовления пористых катодных материалов на основе манганита лантана–стронция / Н. М. Поротникова, М. В. Ананьев; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук. – № 2014105215/07; заявл. 11.02.2014; опубл. 27.02.2015, Бюл. № 6. – 4 с.
32. Ананьев, М. В. Пат. 2560141 Российская Федерация, МПК G 01 N 7/14. Способ определения химического коэффициента обмена и химического коэффициента диффузии кислорода в оксидных материалах / М. В. Ананьев, В. А. Еремин; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук. – № 2014116188/28; заявл. 22.04.2014; опубл. 20.08.2015, Бюл. № 23. – 3 с.
33. Ананьев, М. В. Пат. 2569172 Российская Федерация, МПК G 01 N 7/14. Способ определения концентрации протонов в протон-проводящих оксидных материалах / М. В. Ананьев, А. С. Фарленков, В. А. Еремин; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук. – № 2014118066/28; заявл. 05.05.2014; опубл. 20.11.2015, Бюл. № 32. – 3 с.
34. Ананьев, М. В. А.с. 2011614002. Программное обеспечение «ECRPro» / М. В. Ананьев. – 2011612226; заявлено 01.04.2011; опубл. 24.05.2011. – 2 с.
35. Ананьев, М. В. А.с. 2011614003. Программное обеспечение «IEPro» / М. В. Ананьев. – 2011612227; заявлено 01.04.2011; опубл. 24.05.2011. – 2 с.
36. Фарленков, А. С. А.с. 2013660729. Программное обеспечение «Tortuosity3D» / А. С. Фарленков, М. В. Ананьев. – 2013616913; заявлено 01.08.2013; опубл. 18.11.2013. – 2 с.
37. Ананьев, М. В. А.с. 2014660793. Программное обеспечение «iMRecSys» / М. В. Ананьев, А. С. Фарленков. – 2014618538; заявлено 26.08.2014; опубл. 15.10.2014. – 2 с.
38. Фарленков, А. С. А.с. 2014660892. Программное обеспечение «MicRAS» / А. С. Фарленков, М. В. Ананьев, Н. М. Поротникова, В. А. Еремин. – 2014618532; заявлено 26.08.2014; опубл. 17.10.2014. – 2 с.

Подписано в печать Формат 60x84 1/16
Бумага офсетная Печать офсетная 2,0 авторских листа
Заказ №5587 Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии
ООО «Издательство УМЦ УПИ»
г. Екатеринбург, ул. Гагарина, 35а, оф. 2
Тел.: (343) 362-91-16, 362-91-17