

Федеральное агентство научных организаций  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт высокотемпературной электрохимии  
Уральского отделения Российской академии наук

*На правах рукописи*

Еремин Вадим Анатольевич

**ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ С ОКСИДАМИ  
НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТИТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И  
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Специальность: 02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
доктор химических наук  
Курумчин Эдхем Хурьятбекович

Екатеринбург

2018

# Оглавление

Введение	5
1. Литературный обзор	
1.1. Сведения о кристаллической структуре	
1.1.1. Кристаллическая структура оксидов $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$	15
1.1.2. Кристаллическая структура оксидов $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ (Ln = Pr, Sm, Gd)	24
1.2. Дефектная структура исследуемых оксидов	
1.2.1. Равновесие точечных дефектов в оксидах $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$	30
1.2.2. Равновесие точечных дефектов в оксидах $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ (Ln = Pr, Sm, Gd)	37
1.2.3. Сегрегация катионов на поверхности исследуемых оксидов	41
1.3. Кинетика обмена кислорода с оксидами на основе кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов	
1.3.1. Метод изотопного обмена кислорода	43
1.3.2. Представления о кинетике обмена кислорода газовой фазы с поверхностью оксидных материалов	47
1.3.3. Сведения о кинетике обмена кислорода с оксидами на основе кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов	56
1.3.4. Механизм взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидами на основе кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов	59
1.3.5. Диффузия кислорода в $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$	61
1.3.6. Диффузия кислорода в $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ (Ln = Pr, Sm, Gd)	65
1.4. Электрохимическая кинетика восстановления кислорода на пористых электродах, состоящих из оксидов со структурой перовскита	73

1.5. Постановка задачи исследования	85
2. Экспериментальная часть	
2.1. Синтез исследуемых оксидов	87
2.2. Рентгенофазовый анализ	89
2.3. Элементный анализ	89
2.4. Растровая электронная микроскопия	89
2.5. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	90
2.6. Метод изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы	
2.6.1. Описание экспериментальной установки	91
2.6.2. Методика эксперимента	93
2.6.3. Обработка экспериментальных данных	94
2.7. Метод спектроскопии электрохимического импеданса	97
3. Результаты и обсуждение	
3.1. Характеристика исследуемых образцов	
3.1.1. Оксид $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$	99
3.1.2. Оксиды $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ ( $Ln = Pr, Sm, Gd$ )	101
3.1.3. Симметричная ячейка $O_2, SmBaCo_2O_{6-\delta}   Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}   SmBaCo_2O_{6-\delta}, O_2$	108
3.2. Кинетика обмена кислорода с поверхностью $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$	
3.2.1. Механизм обмена кислорода	110
3.2.2. Диффузия кислорода в $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$	121
3.3. Кинетика обмена кислорода с поверхностью оксидов $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ ( $Ln = Pr, Sm, Gd$ )	
3.3.1. Влияние температуры и давления кислорода на скорость межфазного обмена	123
3.3.2. Механизм обмена кислорода	128
3.3.3. Диффузия кислорода в $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ ( $Ln = Pr, Sm, Gd$ )	132

3.4. Роль «состояния» поверхности в кинетике взаимодействия исследованных оксидов с кислородом газовой фазы	136
3.5. Кинетика электродных процессов на примере симметричной ячейки $O_2$ , $SmBaCo_2O_{6-\delta}$   $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$   $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ , $O_2$	
3.5.1. Поляризационное сопротивление	143
3.5.2. Механизм восстановления кислорода	146
Выводы	152
Список литературы	154

## Введение

**Актуальность темы.** Сложные оксиды со структурой перовскита  $ABO_3$ , где А – редкоземельный или щёлочноземельный металл, В – 3d-металл, в настоящее время активно исследуются в качестве перспективных материалов для электрохимических устройств (ЭХУ), таких как твёрдооксидные топливные элементы (ТОТЭ), электролизёры, кислородные мембраны и т. д. Эти соединения обладают смешанной электронно-дырочной и кислород-ионной проводимостью, обусловленной наличием в составе 3d-переходного металла и вакансий кислорода, и, вследствие этого, повышенной активностью к реакции восстановления кислорода, благодаря чему успешно применяются в качестве оксидных материалов для электродов [1].

Наибольший интерес в этом плане вызывают кобальтиты и кобальтито-ферриты редкоземельных и щелочноземельных металлов (РЗМ и ЩЗМ). Низкие значения поляризационного сопротивления и высокие – скорости межфазного обмена кислорода с газовой фазой, а также коэффициента диффузии кислорода позволяют надеяться на успешное применение их в качестве электродов современных электрохимических устройств. Характеристики оксидных материалов для электродов на основе кобальтитов и кобальтито-ферритов РЗМ и ЩЗМ остаются удовлетворительными и при пониженных температурах (600–800 °С), тогда как, например, для оксидов  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ , которые также применяются в качестве электродов ЭХУ, при этих температурах кислород-ионная проводимость падает, а поляризационные потери сильно возрастают [2].

Проблема снижения рабочих температур ЭХУ исключительно актуальна, т. к. определяет ресурс работы ЭХУ и значительно «смягчает» требования к материалам, его составляющим. Несмотря на большое число публикаций, посвящённых методам синтеза, кристаллической и дефектной структуре, совместимости с материалами электролитов, многие аспекты работы этих оксидов в качестве электродов остаются недостаточно исследованы. В частности, это

касается механизма электродных реакций. Большинство имеющихся данных получены электрохимическими методами и интерпретация этих результатов затруднительна. В этом плане, привлечение прямых экспериментальных данных, полученных методом изотопного обмена кислорода, о кинетике взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидом, который входит в состав электрода, может существенно прояснить механизм электродной реакции.

Применённый в данной работе метод изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы (ИО-УГФ) позволяет определить влияние температуры, давления кислорода и состава оксида на коэффициенты обмена и диффузии кислорода в оксиде, а привлечение данных по нестехиометрии кислорода, сегрегации катионов на поверхности оксидов, а также использование современных модельных представлений при анализе механизма обмена кислорода дают возможность однозначно идентифицировать скоростьопределяющие стадии процесса обмена кислорода в различных экспериментальных условиях.

**Цель работы:** выявить влияние процессов дефектообразования на поверхности и концентрации кислорода в оксидах на основе кобальтитов РЗМ и ЩЗМ на кинетику взаимодействия с кислородом газовой фазы.

В качестве объектов исследования в настоящей работе выбраны кобальтиты лантанидов-бария со структурой двойного перовскита общей формулы  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) и оксид со структурой перовскита  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .

В работе решены следующие **задачи**:

1) проведена аттестация образцов оксидов  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) и  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ : элементного состава, кристаллической структуры и химического состава поверхности;

2) исследована кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидами  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) и  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы

при температурах 550–850 °С и в диапазоне давлений кислорода 0.13–6.67 кПа; рассчитаны значения скоростей межфазного обмена и коэффициентов диффузии кислорода;

3) выполнен анализ механизма обмена кислорода с оксидами  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) и  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , рассчитаны скорости перераспределения изотопов между формами кислорода в газовой фазе и адсорбционном слое, а также между формами кислорода в адсорбционном слое и решётке оксида; выявлены скоростьопределяющие стадии;

4) методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) определено поляризационное сопротивление электродов симметричной ячейки  $\text{O}_2, \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} | \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9} | \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}, \text{O}_2$  при температурах 600–700 °С и давлениях кислорода 0.26–52 кПа, обоснован выбор эквивалентной схемы для описания годографов импеданса;

5) определены вклады стадий обмена и диффузии кислорода в смешанном проводнике  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и диффузии кислорода по газовой фазе в электродный процесс на электродах симметричной ячейки  $\text{O}_2, \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} | \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9} | \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}, \text{O}_2$  на основе сопоставления данных, полученных методами СЭИ и ИО-УГФ.

### **Научная новизна**

1) Обнаружено, что концентрация вакансий кислорода, связанная с температурой и давлением кислорода, в оксидах  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) оказывает влияние не только на величину скорости межфазного обмена кислорода, но и на соотношение скоростей элементарных актов обмена кислорода (диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода): чем выше концентрация вакансий кислорода, тем больше скорость инкорпорирования кислорода по сравнению со скоростью диссоциативной адсорбции кислорода.

2) Выявлено влияние процессов сегрегации катионов Ва и лантанидов на поверхности оксидов со структурой двойного перовскита на соотношение скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода:

для Ba–O- и La–O-терминированных поверхностей кобальтитов  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  характерна скоростьопределяющая стадия инкорпорирования кислорода, тогда как для оксида  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  при наличии ионов кобальта во «внешнем» слое поверхности, непосредственно контактирующем с газовой фазой, скоростьопределяющей стадией является диссоциативная адсорбция кислорода.

3) Предложена модель для описания процесса изотопного обмена кислорода через элементарные реакции с учётом стадии диссоциации двухатомного комплекса кислорода в адсорбционном слое оксида. Применимость модели показана на примере анализа механизма обмена кислорода с оксидом  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .

4) Определено, что, несмотря на увеличение концентрации вакансий кислорода, в ряду оксидов  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) коэффициент диффузии кислорода уменьшается вследствие уменьшения подвижности вакансий кислорода.

5) Разработан оригинальный метод выделения стадий электродного процесса на кислородном электроде на основании данных, полученных методами СЭИ и ИО-УГФ.

### **Теоретическая значимость**

1) Впервые разработана модель с учётом стадии диссоциации двухатомного комплекса кислорода на поверхности оксида для описания механизма обмена кислорода газовой фазы с оксидами, для которых стадия перераспределения изотопов между формами кислорода в газовой фазе и адсорбционном слое является скоростьопределяющей.

2) Впервые показано, что скорости реакций изотопного перераспределения между формами кислорода в газовой фазе и адсорбционном слое оксида ( $r_a$ ) и между формами кислорода в адсорбционном слое и решётке оксида ( $r_i$ ) могут соответствовать или быть пропорциональны различным скоростям элементарных стадий процесса обмена: скорости  $r_a$  может соответствовать скорость

диссоциативной адсорбции кислорода или скорость хемосорбции кислорода с образованием двухатомного комплекса, а скорости  $r_i$  может быть пропорциональна скорость инкорпорирования атома кислорода в решётку оксида или скорость диссоциации двухатомного комплекса кислорода на поверхности оксида.

3) Предложены критерии выбора физической модели процесса обмена кислорода газовой фазы с оксидами на основании информации о скоростях реакций изотопного перераспределения.

### **Практическая значимость**

1) Полученные количественные значения коэффициентов обмена и диффузии носят справочный характер и могут быть использованы при выборе условий синтеза исследованных оксидных материалов, а также при анализе работы ЭХУ.

2) Полученные сведения о скоростьопределяющих стадиях позволят целенаправленно влиять на самую медленную стадию электродного процесса, тем самым повышать электрохимическую активность электрода и, соответственно, производительность ЭХУ.

### **На защиту выносятся:**

1) зависимости скорости межфазного обмена, коэффициента диффузии кислорода, скоростей элементарных стадий процесса обмена кислорода от температуры и давления кислорода для оксидов  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  и  $LnBaCo_2O_{6-\delta}$  ( $Ln = Pr, Sm, Gd$ );

2) предложенные механизмы и выявленные скоростьопределяющие стадии обмена кислорода газовой фазы с исследованными оксидами;

3) взаимосвязь концентрации кислорода в исследованных оксидах со скоростью обмена и коэффициентом диффузии кислорода;

4) закономерности влияния химического состава поверхности на соотношение скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода в оксидах  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ );

5) зависимости поляризационной проводимости электродов  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  в составе симметричной ячейки  $\text{O}_2, \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} | \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9} | \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}, \text{O}_2$  от температуры и давления кислорода и предложенный механизм электродного процесса.

**Личный вклад автора:** проведение аттестации исследуемых материалов методом рентгенофлуоресцентного спектрального анализа (РФСА) и пробоподготовка шлифов для растровой электронной микроскопии (РЭМ); подготовка образцов для экспериментов по изотопному обмену кислорода и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС); проведение экспериментов по изотопному обмену кислорода на уникальной научной установке (УНУ) «Изотопный обмен» (<http://ckp-rf.ru/usu/506174/>); сборка экспериментальной установки для исследований методом импедансной спектроскопии и измерение импеданс-спектров симметричных ячеек; обработка экспериментальных данных, полученных методом изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы; анализ литературных данных. Постановка цели и задач исследования, обобщение и обсуждение данных осуществлялись совместно с научным руководителем главным научным сотрудником ИВТЭ УрО РАН, доктором химических наук Курумчиным Э. Х. и директором ИВТЭ УрО РАН, доктором химических наук Ананьевым М. В.

Исследования частично выполнены с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» (<http://www.ckp-rf.ru/ckp/3294/>): рентгенограммы образцов получены старшим научным сотрудником, кандидатом химических наук Антоновым Б. Д.; микрофотографии получены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) аспирантом ИВТЭ УрО РАН Фарленковым А. С.; рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) выполнен научным сотрудником Панкратовым А. А.; элементный анализ оксидных материалов методом атомно-

эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) выполнен научным сотрудником Молчановой Н. Г. Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выполнены в ЦКП «Урал-М» (<http://ckp-rg.ru/ckp/3296/>) ведущим научным сотрудником, доктором химических наук Фетисовым А. В.

Образцы оксида  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  предоставлены аспирантом Университета Твенте (Нидерланды) Ch.-Y. You. Образцы оксидов  $LnBaCo_2O_{6-\delta}$  ( $Ln = Pr, Sm, Gd$ ) предоставлены доцентом кафедры физической химии департамента «Химический факультет» Института естественных наук и математики Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, кандидатом химических наук Цветковым Д. С. Симметричная ячейка изготовлена аспирантом ИВТЭ УрО РАН Тропиным Е. С., обработка импеданс-спектров выполнена совместно с инженером ИВТЭ УрО РАН Кольчугиным А. А. и аспирантом ИВТЭ УрО РАН Ходимчук А. В.

### **Апробация работы**

Результаты работы были доложены и обсуждены на научных семинарах ИВТЭ УрО РАН, а также на следующих российских и международных конференциях: VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу, Новосибирск, 2011; 10-й Международный симпозиум «Системы с быстрым ионным транспортом», Черноголовка, 2012 (10<sup>th</sup> International Symposium “Systems with Fast Ionic Transport”, Chernogolovka, 2012); 9-я Международная конференция «Механизмы каталитических реакций», Санкт-Петербург, 2012 (9<sup>th</sup> International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions”, St. Petersburg, 2012); 19-я Международная конференция по ионике твердого тела, Киото, Япония, 2013 (19<sup>th</sup> International conference on Solid State Ionics, Kyoto, Japan, 2013); Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Черноголовка, 2013; XVI Российская конференция с международным участием «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов», Екатеринбург, 2013; Всероссийская

студенческая олимпиада, научно-практическая конференция с международным участием и выставка работ студентов, аспирантов и молодых учёных «Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии», Екатеринбург, 2013; 11-й Европейский форум по ТОТЭ и ТОЭ, Люцерн, Швейцария, 2014 (11<sup>th</sup> European SOFC & SOE Forum, Lucerne, Switzerland, 2014); 12-е Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела», Черноголовка, 2014; 20-я Международная конференция по ионике твёрдого тела, Кистоун, США, 2015 (20<sup>th</sup> International conference on Solid State Ionics, Keystone, USA, 2015); 25-я Российская молодёжная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 2015; 3-я Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Черноголовка, 2015; XXVI Российская молодёжная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 2016; 13-е Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела», Черноголовка, 2016; XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016; Международная научно-техническая конференция «Современные электрохимические технологии и оборудование», Минск, Беларусь, 2016; 21-я Международная конференция по ионике твёрдого тела, Падуя, Италия, 2017 (21<sup>st</sup> International conference on Solid State Ionics, Padua, Italy, 2017).

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), федеральной целевой программы (лот 2012-1.5-14-000-2019-002, соглашение № 8888).

### Статьи по теме диссертации, включенные в перечень ВАК:

1. Ananyev, M. V. 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 [Text] / 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.
2. Поротникова, Н. М. Влияние акцепторного замещения в оксидах  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) на кинетику взаимодействия с кислородом газовой фазы [Текст] / Н. М. Поротникова, М. В. Ананьев, **В. А. Еремин**, Н. Г. Молчанова, Э. Х. Курумчин // Электрохимия. – 2016. – Т. 52. – № 8. – С. 803–809.
3. Tsvetkov, D. S. Oxygen nonstoichiometry, defect structure and oxygen diffusion in the double perovskite  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  [Text] / D. S. Tsvetkov, M. V. Ananjev, **V. A. Eremin**, A. Yu. Zuev, E. Kh. Kurumchin // Dalton Transaction. – 2014. – V. 43. – P. 15937–15943.
4. Berenov, A. Oxygen tracer diffusion and surface exchange kinetics in  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  [Text] / 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.
5. Бершицкая, Н. М. Кинетика обмена кислорода газовой фазы с  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}$ ) [Текст] / Н. М. Бершицкая, М. В. Ананьев, Э. Х. Курумчин, **В. А. Еремин** // Электрохимия. – 2012. – Т. 48. – № 10. – С. 1057–1065.

### Патенты:

1. Курумчин, Э. Х. Патент РФ «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. Еремин**, А. С. Фарленков. № 144462. ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург. Приоритет 17.07.2014.
2. Ананьев, М. В. Патент РФ «Способ определения химического коэффициента обмена и химического коэффициента диффузии кислорода в

оксидных материалах» / М. В. Ананьев, **В. А. Ерёмин**. № 2560141. ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург. Приоритет 21.07.2015.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация содержит введение, три главы, выводы и список литературы из 168 ссылок. Полный объем диссертации составляет 173 страницы, 84 рисунка и 14 таблиц.

# 1. Литературный обзор

## 1.1. Сведения о кристаллической структуре

### 1.1.1. Кристаллическая структура оксидов $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$

В ряде работ показано, что как кобальтитоферрит бария-стронция, так и кобальтиты редкоземельных элементов, исследованные в данной работе, имеют перовскитоподобную структуру [3–17]. Общую химическую формулу для данной структуры можно записать как  $ABO_3$ , где А – это катион большого радиуса щёлочноземельного или редкоземельного элемента, а В – катион малого радиуса переходного металла. Её основными элементами являются октаэдры  $BO_6$ , сочленённые друг с другом в трёхмерный каркас. В пустотах этих октаэдров располагаются крупные катионы А (координационное число – 12) [18, 19].

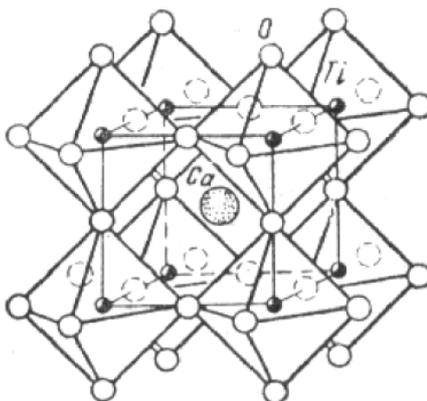


Рис. 1.1. Структура перовскита  $CaTiO_3$

Идеальная кристаллическая структура перовскита является кубической и относится к пространственной группе  $Pm\bar{3}m$ , но, как правило, она искажена. Это происходит из-за различия в радиусах катионов А и В. Степень искажения можно охарактеризовать фактором толерантности, выведенным Гольдшмидтом [20]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (1.1)$$

где  $r_A$ ,  $r_B$  и  $r_O$  – радиусы соответствующих ионов. Для реальных перовскитоподобных структур  $t$  находится в пределах 0.75–1.0 [21]. Если

величина фактора толерантности лежит вне этого диапазона, структура кубического перовскита перестаёт существовать и заменяется другим структурным типом с более низким классом симметрии (например, ильменит, кальцит и др.).

Исходным оксидом для  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  является  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ , структура которого может быть различна в зависимости от условий синтеза. Также важны условия, при которых проводится определение структуры. Так, при низких и средних температурах, в большинстве случаев, учитывая давление и состав атмосферы, он образует гексагональную фазу со структурой  $2\text{H-BaNiO}_3$ . При высоких температурах (около  $900^\circ\text{C}$  и выше)  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  имеет структуру браунмиллерита. Также, есть возможность получить этот оксид со структурой перовскита [22–29]. Допирование  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  железом в подрешётку В приводит к увеличению кислородной проницаемости. Состав  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  со структурой перовскита показывает наивысшую кислородную проницаемость в ряду оксидов  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  [29, 30]. Однако, этот оксид имеет очень ограниченную химическую и структурную стабильность [9, 10, 29, 31–33]. Увеличение стабильности перовскитоподобной структуры удаётся достигнуть при допировании барием в А-подрешётку. В работе [5] методом порошковой рентгеновской дифракции исследовано влияние уровня допирования на стабильность перовскитоподобной структуры в ряду  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0-1.0$ ).

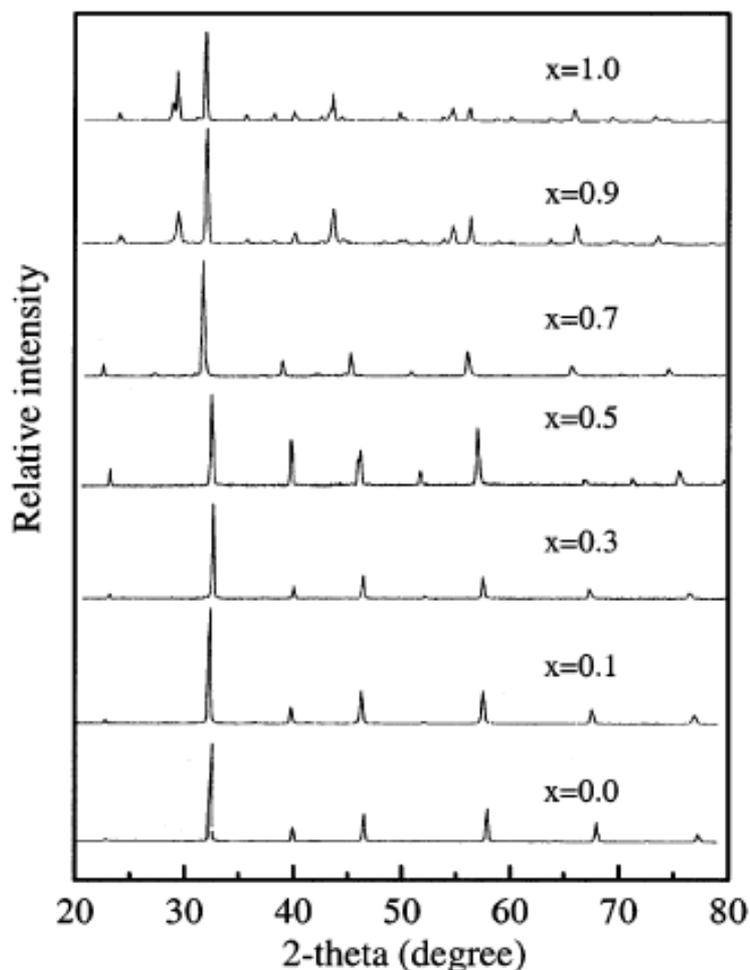


Рис. 1.2. Рентгенограммы, полученные при комнатной температуре, прокалённых на воздухе порошков  $Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  ( $x = 0-1.0$ ) [5]

На рисунке 1.2 видно, что при содержании бария больше 0.5, на дифрактограммах наблюдаются дополнительные пики, которые не относятся к структуре кубического перовскита. В работе также был рассчитан фактор толерантности в зависимости от уровня допирования барием и с учётом того, что ионы Co и Fe могут принимать различные степени окисления и, вследствие этого, менять свой радиус. Было выбрано три случая: 1) все ионы Co и Fe имеют степень окисления +4 ( $s''$  на рис. 1.3); 2) все ионы Co и Fe имеют степень окисления +3 ( $s'$  на рис. 1.3); 3) ионы Co имеют степень окисления +2, тогда как ионы Fe – +3 ( $s$  на рис. 1.3).

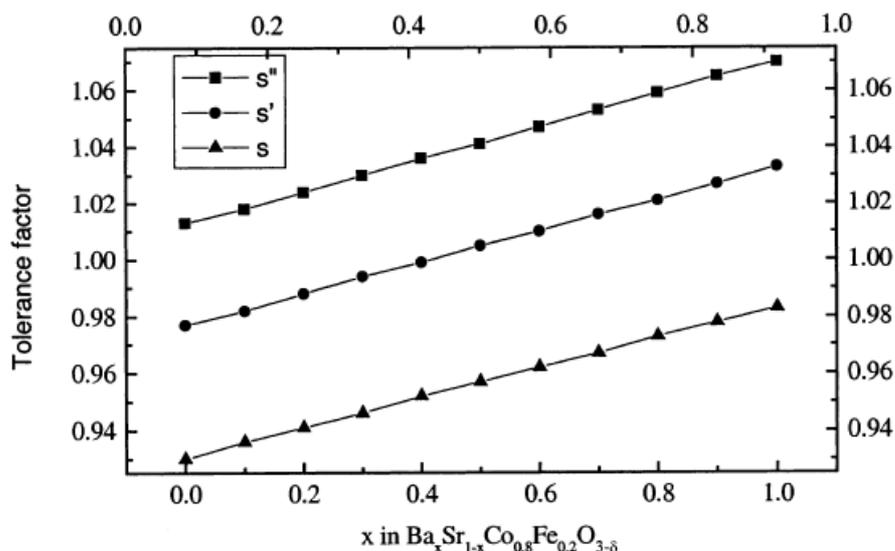


Рис. 1.3. Факторы толерантности для  $Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  ( $x = 0-1.0$ ) в зависимости от уровня допирования барием при различных наборах валентных состояний ионов Co и Fe [5]

На рисунке 1.3 видно, что фактор толерантности в первом случае выше 1 при любом содержании Ba, а также имеет тенденцию к увеличению при увеличении уровня допирования. Принимая во внимание результаты рентгеновской дифракции и невозможность существования перовскитоподобной структуры при значении фактора толерантности вне диапазона 0.75–1, авторы предполагают, что ионы Co и Fe находятся преимущественно в более низких степенях окисления, чем +4, и их содержание растёт с ростом уровня допирования барием.

В ряду  $Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  оксид  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  получил наибольшую известность как катодный материал для ТОТЭ: он имеет более стабильную кристаллическую структуру по сравнению с  $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  и показывает высокие значения кислородной проницаемости и электронной проводимости [5, 10, 34, 35, 36]. Однако, для  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  характерна частичная перекристаллизация в гексагональную фазу в условиях длительных испытаний [6, 7, 37].

В работах [7, 37] были проведены эксперименты по изучению фазовой стабильности  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  при долговременной термической обработке.

В обеих работах обжиг проводился при температуре 800 °С, но в разных атмосферах и на образцах с разным уровнем дисперсности: в [7] на воздухе обжигали порошок, а в [37] в воздушно-гелиевой смеси — асимметричную мембрану. После каждого запланированного периода образец быстро охлаждали и снималась рентгенограмма.

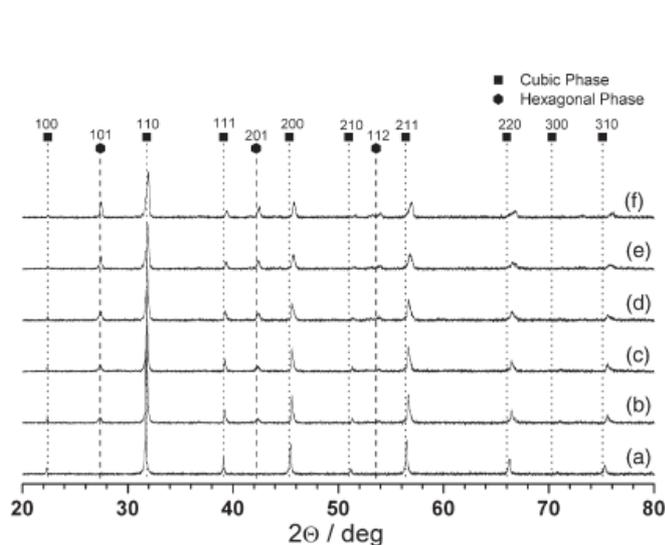


Рис. 1.4. Рентгенограммы свежеприготовленного порошка  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (a) и после обжига при 800 °С на воздухе в течение 72 ч (b), 120 ч (c), 240 ч (d), 600 ч (e) и 1680 ч (f) [7]

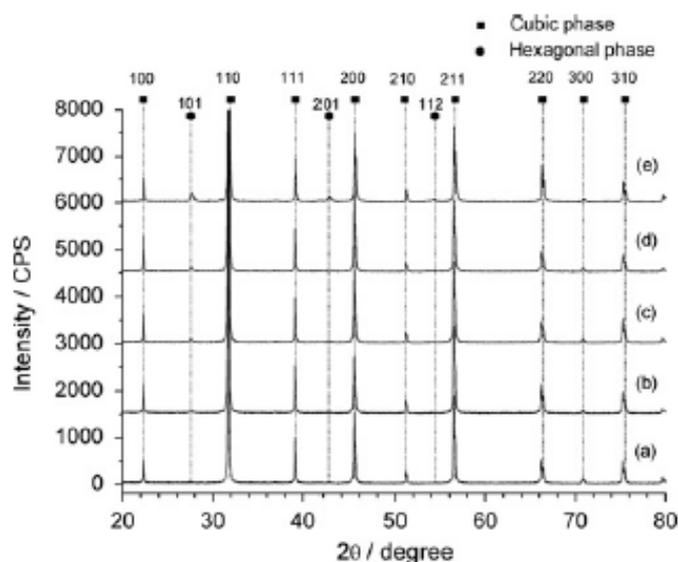


Рис. 1.5. Рентгенограммы мембран  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  после экспериментов по кислородной проницаемости при 800 °С в течение 200 ч (a), 400 ч (b), 600 ч (c), 800 ч (d), 2000 ч (e) в атмосфере воздух/гелий [37]

Как в работе [7] (рис. 1.4), так и в работе [37] (рис. 1.5) было зафиксировано образование гексагональной фазы уже после первого периода обжига, и дальнейшая термическая обработка привела к увеличению интенсивностей пиков, относящихся к наличию этой фазы. Для анализа изменения содержания гексагональной фазы в зависимости от времени использовали изменение интенсивности главного пика рассеивания рентгеновского излучения от плоскостей (101) гексагональной фазы (рис. 1.6).

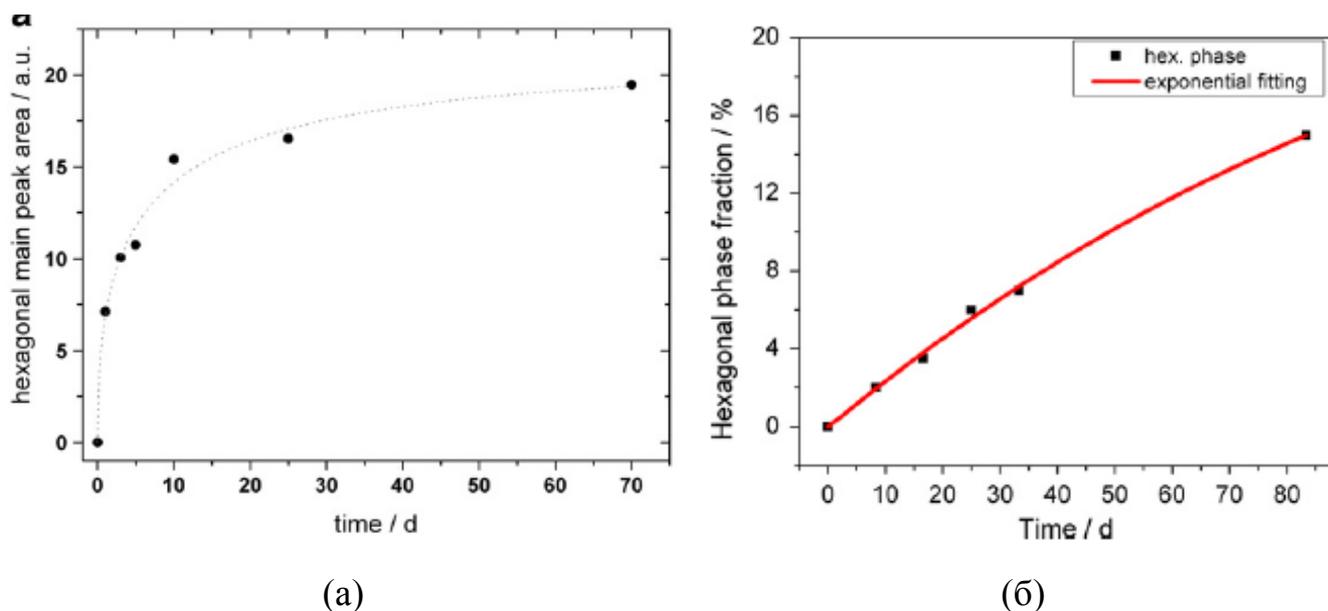
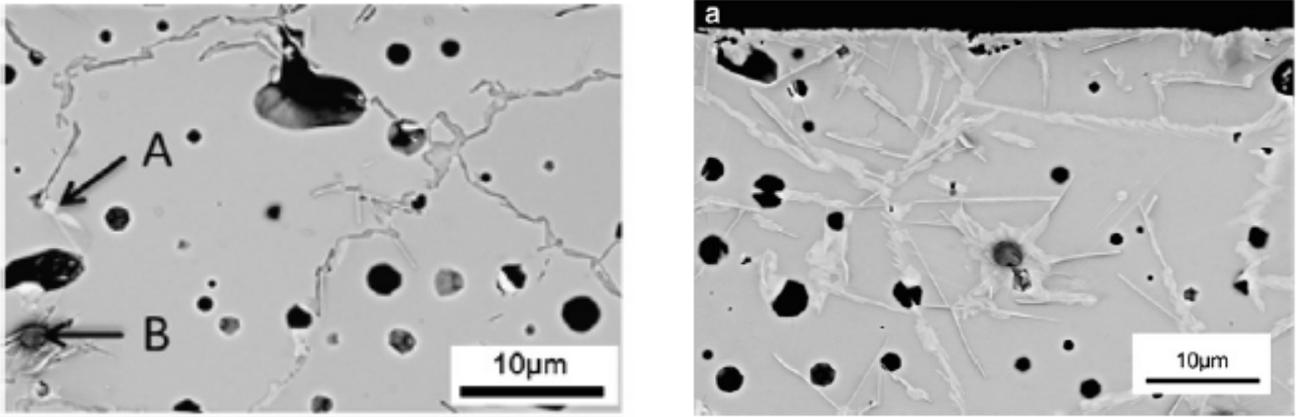


Рис. 1.6. Рост гексагональной фазы в  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  при  $800^\circ\text{C}$  в зависимости от времени (в днях): а) [7], б) [37]

Экспериментальные данные были обработаны с помощью уравнения Джонсона-Мела-Аврами-Колмогорова:

$$\alpha_{HEX}(t) = \alpha_{HEX,eq} (1 - e^{-kt^n}) \quad (1.2)$$

где  $\alpha_{HEX}$  – площадь пика от плоскостей (101) гексагональной фазы,  $\alpha_{HEX,eq}$  – площадь пика от плоскостей (101) гексагональной фазы после достижения фазового равновесия для  $t \rightarrow \infty$ ,  $k$  – константа скорости процесса разложения,  $n$  – показатель степени Аврами. Авторы работы [7] отмечают, что время, после которого экспоненциальная функция достигнет 90 % от своего предела, составляет 45.5 дней. В работе [37] на основании своей обработки и других литературных данных делается предположение, что равновесный объем гексагональной фазы достигнет около 30 % при бесконечном времени обжига. Также авторы [37] выполнили съёмку микрофотографий образца после эксперимента по изучению проницаемости кислорода через мембрану  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  при  $T = 800^\circ\text{C}$  за периоды 600 и 2000 часов. Микрофотографии стороны, которая в ходе эксперимента подверглась воздействию воздушно-гелиевой смеси, представлены на рисунке 1.7.



(a)

(б)

Рис. 1.7. Микрофотографии поверхности мембраны  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  после экспериментов по изучению проникновения кислорода при  $800^{\circ}C$  в течение 600 ч (а) и 2000 ч (б) [37]

Наблюдаемые на поверхности неоднородности служат подтверждением образования примесной фазы. Состав поверхности образца после 600 часов эксперимента был исследован с помощью рентгеноспектрального микроанализа, результаты которого приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1.

Количественный элементный состав  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  (в атомных %) [37]

Элемент	Ba	Sr	Co	Fe	O
Объём	10.6	10.6	15.1	4.1	59.6
Границы зёрен	10.3	10.0	16.0	1.0	62.8
Фаза А	13.1	7.0	16.4	1.9	61.6
Фаза В	0.4	0.4	39.9	0.3	59.0

На основании анализа полученных данных, было выведено эмпирическое уравнение процесса расщепления  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ :



В работе [7] также было исследовано влияние температуры на стабильность порошкообразного  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  на воздухе. Результаты показали, что гексагональная фаза образуется в температурном интервале 700–840 °С. Впрочем, обжиг уже при 900 °С приводит к обратной перекристаллизации в кубическую фазу (рис. 1.8).

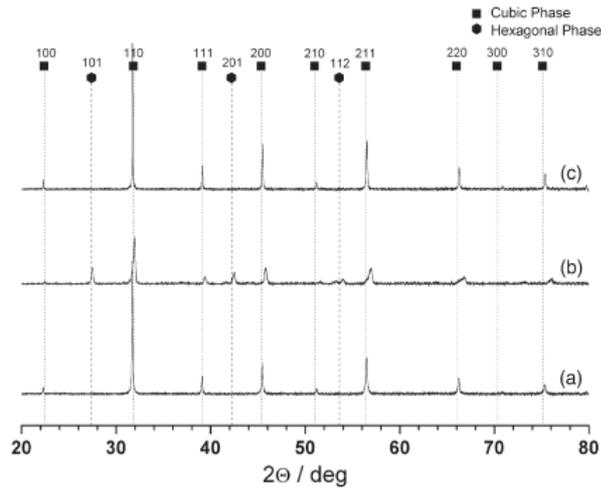


Рис. 1.8. Рентгенограммы порошка  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ : свежеприготовленный (а), обожжённый при 800 °С в течение 1680 ч (b), обожжённый при 900 °С в течение 72 ч (с) [7]

В работе [6] были рассчитаны факторы толерантности Гольдшмидта для фаз  $\text{A}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{La}$ ), и установлено, что для серии оксидов  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  он принимает значения, указывающие на метастабильность кубической фазы при низких температурах. По мнению авторов, увеличение температуры приводит к увеличению кислородной нестехиометрии и восстановлению катионов переходных металлов на позициях Co/Fe в соответствии с условием электронейтральности. Поскольку восстановленные катионы, как правило, больше по размеру, чем окисленные, их наличие будет способствовать формированию при высоких температурах кубической структуры.

Противодействие образованию гексагональной фазы в оксиде  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  является сегодня актуальной задачей. В настоящее время известно два способа для решения этой проблемы.

Первый предложен в работе [38] и заключается в допировании вольфрамом в подрешётку кобальта. Предел растворимости W в кубическом  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  установлен на уровне 2 мольных %. В работе показано, что данный способ позволяет стабилизировать кубическую фазу при температурах ниже  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , где для недопированного  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  характерно образование гексагональной фазы. Было установлено, что кубическая фаза допированного вольфрамом  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  стабильна и при более высоких температурах, так же как и у недопированного оксида. Наравне с повышением структурной стабильности допирование вольфрамом привело к повышению характеристик смешанно-проводящей мембраны на основе  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .

Второй способ предложен в работе [39]. Показано, что введение 3 мольных % практически нерастворимого в кубической структуре перовскита допанта  $\text{Ce}^{4+}$  приводит к образованию наночастиц  $\text{BaCeO}_3$  по границам зерен, что служит преградой для образования гексагональной фазы. При этом, транспортные свойства материала не меняются. Однако исследования были проведены при  $T = 550\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$ , поэтому для установления диапазона применимости данного способа необходимы дальнейшие исследования.

Исходя из описанных выше литературных данных, при изучении кинетики обмена кислорода газовой фазы с оксидом  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  следует учитывать его структурную нестабильность при смене внешних условий эксперимента.

### 1.1.2. Кристаллическая структура оксидов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ )

Кристаллическая структура оксидов с общей формулой  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , синтезированных на воздухе, подробно изучена в работе [11]. В таблице 1.2 представлены их параметры, определённые методами рентгеновской дифракции и дифракции электронов при комнатной температуре на воздухе.

Таблица 1.2.

Структурные параметры и значения нестехиометрии оксидов  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) (элементарная ячейка  $a_p \times a_p \times 2a_p$ ) [11]

Параметр	Pr	Sm	Gd
$a$ (Å) ( $a_p$ )	3.9019(1)	3.8862(1)	3.8747(1)
$b$ (Å) ( $a_p$ )	3.9061(1)	3.9085(1)	2.9106(1)
$c$ (Å) ( $2a_p$ )	7.6306(1)	7.5661(1)	7.5338(1)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	116.30	114.92	114.15
$r_{\text{Ln}}$ (Å) (КЧ = 9) [40]	1.179	1.132	1.107
$\delta^*$	0.3(0.3)	0.6	0.6(0.5)

\* Величина, определённая йодометрическим титрованием; величины в скобках определены термогравиметрическим анализом ( $T = 1100^\circ\text{C}$ , атмосфера аргона).

По результатам рентгеновской дифракции все оксиды были описаны тетрагональной ( $a_p \times a_p \times 2a_p$ ) элементарной ячейкой, которая характерна структуре «112» (где  $a_p$  – параметр решётки кубического перовскита). Её особенностью является упорядочение катионов в А-подрешётке, впервые обнаруженное для оксида  $\text{YBaFeCuO}_5$  [41]. Вследствие этого, элементарная ячейка  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  становится удвоенной вдоль оси  $c$  по сравнению с простой кубической ячейкой перовскита и такую структуру называют структурой двойного перовскита. Для данных оксидов в работе [11] дифракцией электронов также обнаружена возможность образования сверхструктур. В частности, элементарная ячейка оксидов  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) описывается при удвоении параметров  $b$

и  $c$ , давая ромбическую  $a_p \times 2a_p \times 2a_p$  элементарную ячейку. Образование сверхструктуры авторы связывают с возможным упорядочением кислородных вакансий вдоль оси  $b$ , в свою очередь зависящим от уровня кислородной нестехиометрии. Из таблицы 1.2 следует, что содержание кислорода в оксиде меняется в зависимости от природы лантанида при одинаковых условиях синтеза. Авторы [11] также выполнили исследования  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с целью предложить модели для описания их структур. На основании полученных данных высказано предположение, что при  $\delta = 0.5$  происходит упорядочение между пирамидами  $\text{CoO}_5$  и октаэдрами  $\text{CoO}_6$  вдоль оси  $b$ , что и является причиной образования сверхструктуры, в то время как существенные отклонения в уровне нестехиометрии от значения 0.5 приводят к её разрушению. Соотнеся все результаты, полученные на  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , авторы, в частности, констатируют, что структура оксида с Pr наиболее хорошо описывается в рамках тетрагональной симметрии ( $\delta = 0.3 < 0.5$ ), тогда как для оксидов с Sm и Gd характерно образование сверхструктуры с более низким ромбическим классом симметрии ( $\delta = 0.6$ ). Влияние нестехиометрии на кристаллическую структуру  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  находит своё подтверждение в ряде работ, приведённых ниже.

В [12] методом порошковой дифракции нейтронов высокого разрешения при комнатной температуре был исследован ряд оксидов  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  с разными значениями  $\delta$ . Параметры элементарной ячейки для каждого оксида приведены в таблице 1.3. Из полученных данных следует, что сверхструктурой обладает только образец с  $\delta = 0.49(9)$ .

Параметры элементарной ячейки  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  [12]

$\delta$	0.823(4)	0.49(9)	0.25(9)	0.12(9)
Пр. гр.	$P4/mmm$	$Pmmm$	$P4/mmm$	$P4/mmm$
$a$ (Å)	3.9373(4)	3.9049(4)	7.8218(9)	3.8947(4)
$b$ (Å)	-	7.8733(9)	-	-
$c$ (Å)	7.6053(9)	7.6084(9)	7.6353(8)	7.6353(9)
$V/Z$ (Å <sup>3</sup> )	58.9(1)	58.5(1)	58.2(1)	57.9(1)

В [42] методом синхротронной рентгеновской дифракции ультравысокого разрешения при комнатной температуре определено наличие сверхструктуры у  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ .

Исследования изменения параметров кристаллической решётки в зависимости от нестехиометрии выполнены в работах [43] для  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и [44] для  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ .

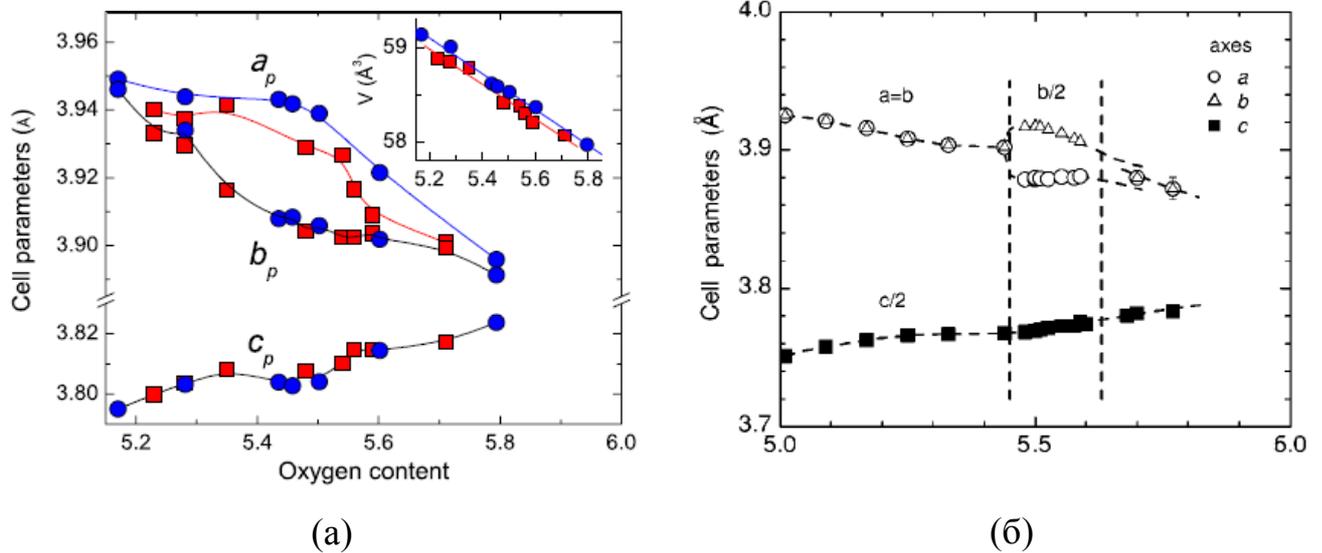


Рис. 1.9. Параметры кристаллической решётки при комнатной температуре в зависимости от содержания кислорода для  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (а) [43] и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (б) [44]

На рисунке 1.9 видно, что явное отличие в значениях  $a$  и  $b$ , указывающее на ромбические искажения структуры, наблюдается при  $\delta$  около 0.5. Наличие таких искажений можно объяснить упорядочением кислородных вакансий.

В ряде работ [45–49] исследовано влияние температуры на структурную стабильность  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ .

В работе [45] методом высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции на воздухе показано, что фазовый переход в тетрагональную симметрию наблюдается при 350–400, 375–400 и 450–500 °С для составов с Pr, Sm и Gd, соответственно. При этом авторы указывают, что свежеприготовленные оксиды могут иметь как ромбическую симметрию, так и сохранять тетрагональную в зависимости от скорости охлаждения в конце синтеза. Типичные рентгенограммы оксидов  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  представлены на рисунке 1.10.

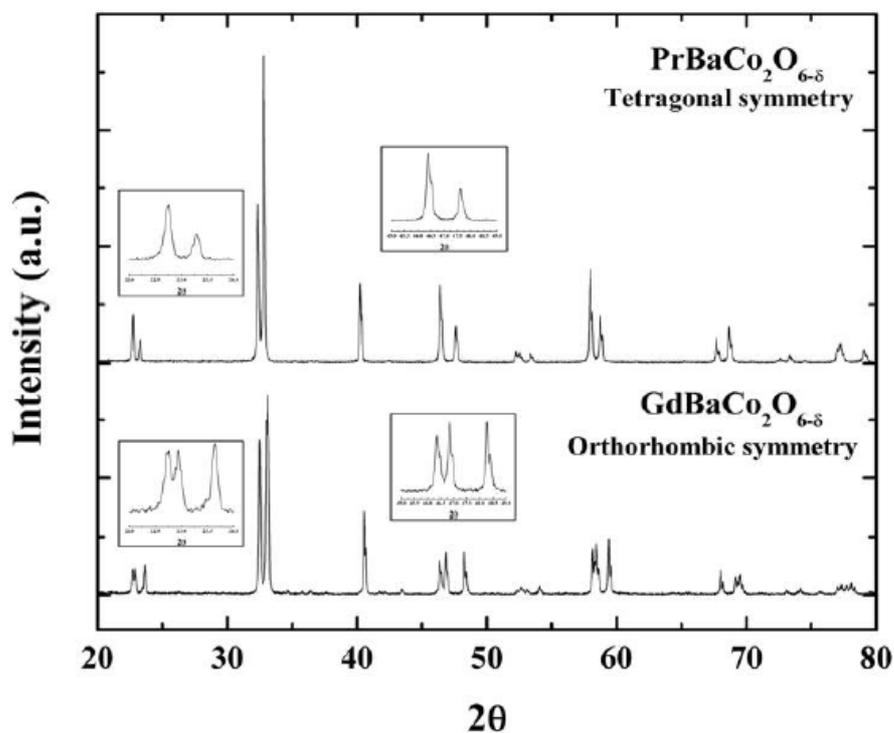


Рис. 1.10. Рентгенограммы  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  с тетрагональной симметрией и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  с ромбической симметрией кристаллической решётки [45]

Тем же методом, но другими авторами фазовая стабильность в зависимости от температуры была исследована на  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  [46] и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  [47] (рис. 1.11). Результаты показали, что переход от орторомбической симметрии к тетрагональной наблюдается при 450–500 и около 525 °С, соответственно.

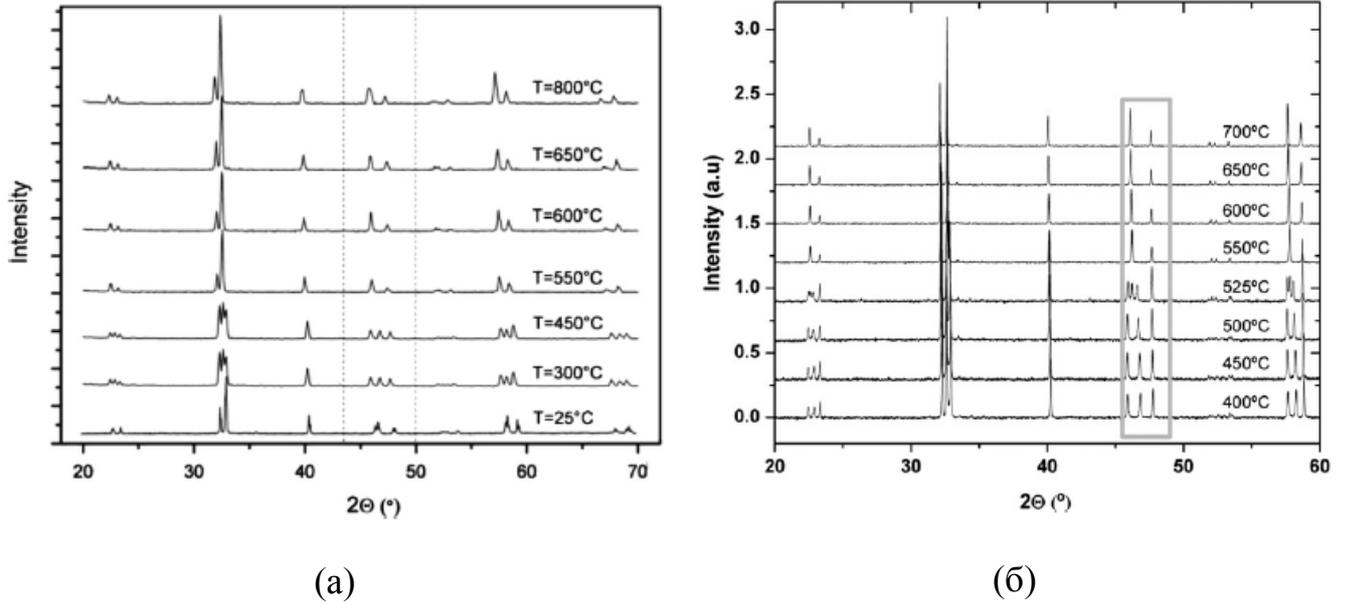


Рис. 1.11. Рентгенограммы при различных температурах для  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (а) [46] и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (б) [47]

В работах [46, 47] также приведены данные зависимостей параметров элементарных ячеек данных оксидов от температуры.

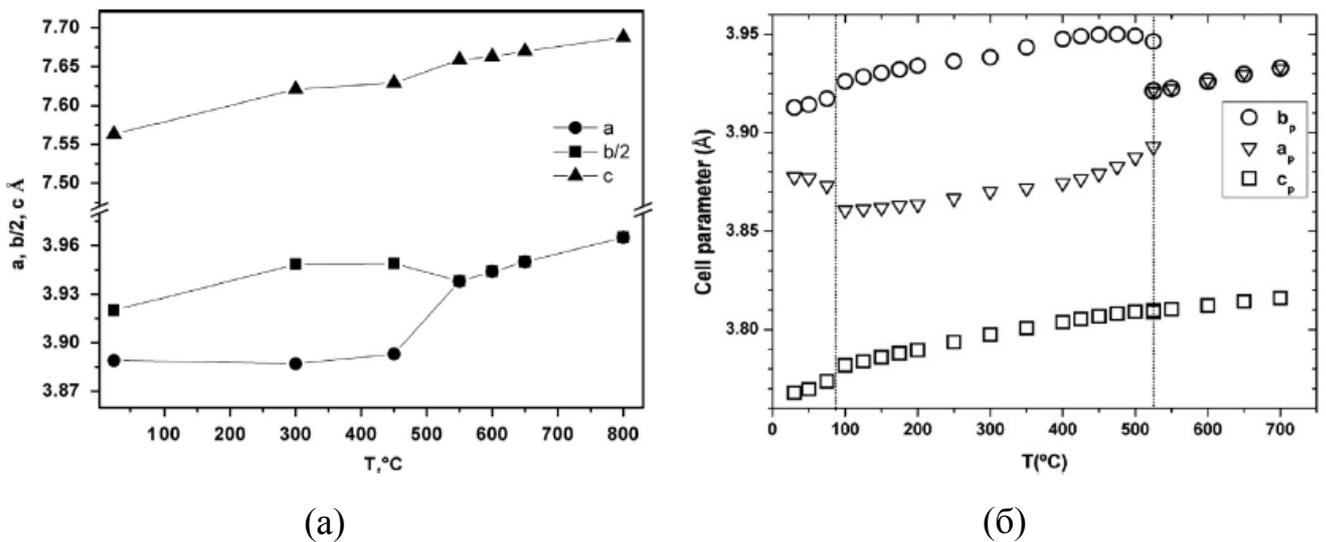


Рис. 1.12. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (а) [46] и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (б) [47]

На рисунке 1.12. видно, что при температуре фазового перехода параметр  $a$  становится равным параметру  $b$ , что соответствует тетрагональной симметрии. Структурный переход в низкотемпературной области без изменения симметрии обнаружен для  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  при  $75^\circ\text{C}$ . Авторы связывают его с переходом типа «металл – изолятор».

В работах [48, 49] методом порошковой дифракции нейтронов было изучено влияние температуры на структуру  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.48}$ , при комнатной температуре определённой как ромбическая. Для обеспечения постоянного содержания кислорода в оксиде, исследования проводились в инертной атмосфере. Температура фазового перехода, при котором наблюдается скачок параметров решётки, составила  $503^\circ\text{C}$ . Низкотемпературный структурный переход «металл – изолятор» обнаружен при  $70^\circ\text{C}$  (рис. 1.13).

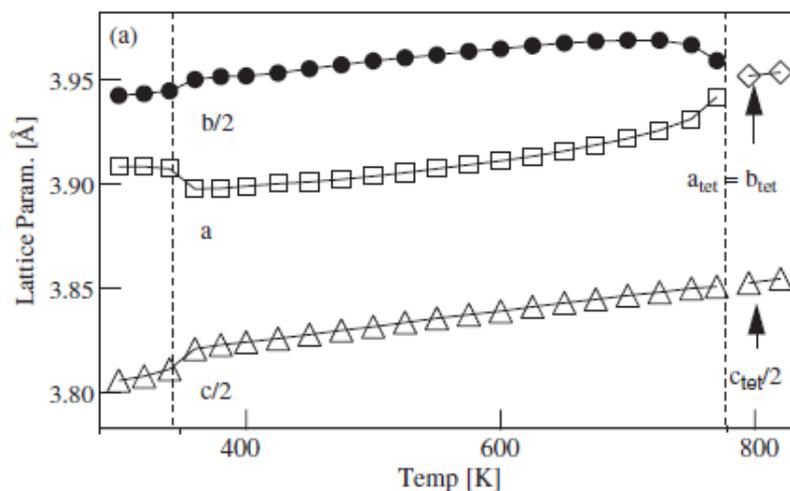


Рис. 1.13. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.48}$  [49]

В настоящей работе, изучение кинетики обмена оксидов  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) с кислородом газовой фазы проводилось в диапазоне  $600\text{--}800^\circ\text{C}$  для того, чтобы избежать возникновения фазовых переходов при проведении экспериментов.

## 1.2. Дефектная структура исследуемых оксидов

### 1.2.1. Равновесие точечных дефектов в оксидах $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$

В литературе для определения изменения кислородной нестехиометрии наиболее часто используют два метода: термогравиметрию и кулонометрическое титрование. Однако, для того, чтобы найти абсолютные значения, необходимо определить содержание кислорода в оксиде при выбранных внешних условиях. Для решения данной задачи также применяют два метода: окислительно-восстановительное титрование и прямое восстановление оксида в токе водорода.

Влияние содержания кобальта на кислородную нестехиометрию в ряду  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ) исследовано в работе [50]. Для расчёта среднего зарядового числа катионов в подрешётке В методом термогравиметрии было определено содержание кислорода в данных оксидах. При этом делалось допущение, что катионы бария и стронция имеют зарядовое число +2, а кислород -2 (рис. 1.14).

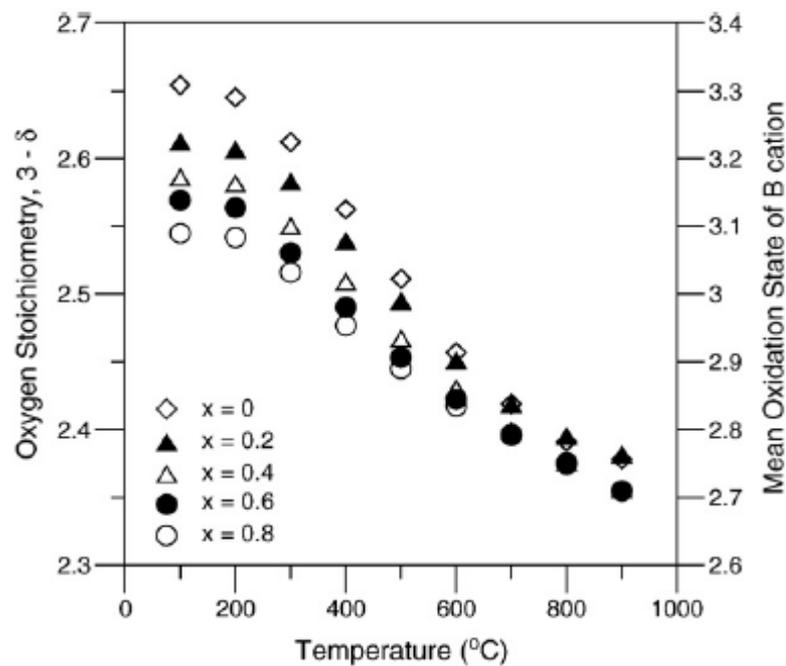
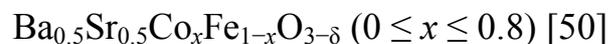


Рис. 1.14. Зависимости содержания кислорода от температуры и рассчитанные из них средние значения зарядовых чисел катионов в подрешётке В для составов



Предполагая, что среднее зарядовое число Fe не зависит от содержания Co в системе  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$ , было рассчитано среднее зарядовое число ионов Co в оксидах в зависимости от температуры (рис. 1.15).

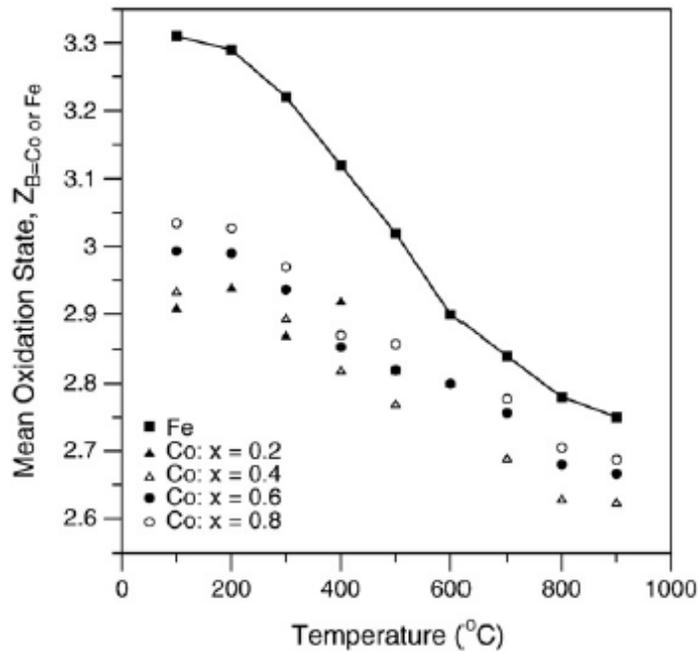


Рис. 1.15. Зависимости средних значений зарядовых чисел железа и кобальта от температуры в оксидах  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ) [50]

Используя модель дефектообразования, включающую в себя реакцию образования вакансий кислорода и локализацию электронно-дырочных дефектов на катионных 3d-металлов (Co и Fe), авторы рассчитали концентрационные доли различных сортов частиц Co и Fe из данных по нестехиометрии кислорода и термоЭДС вне зависимости от состава (рис. 1.16). Установлено, что доли ионов  $Fe^{3+}$  и  $Co^{4+}$  практически не меняются во всём температурном диапазоне и составляют  $0.55 \pm 0.05$  и  $0.22 \pm 0.03$ , соответственно. Доли других ионов как Fe, так и Co зависят от температуры, в частности, содержание менее окисленных форм растёт при повышении температуры, а более окисленных – падает. Данный результат можно связать с реакцией окисления кислорода в оксиде и его выходом в газовую фазу в соответствии с данными по кислородной нестехиометрии.

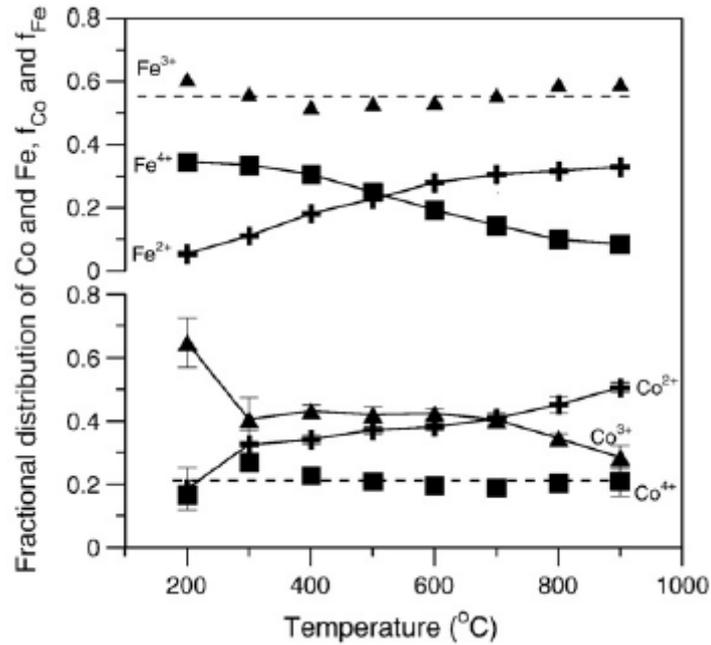


Рис. 1.16. Зависимости величин долей различных сортов ионов железа и кобальта от температуры в  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  [50]

В работе [51] методом спектроскопии тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения вблизи края поглощения (XANES spectroscopy) определены величины зарядовых чисел Fe и Co в оксиде  $\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  в диапазоне температур 510–645 °C и давлений 0,05–20 кПа (рис. 1.17). Согласно условию электронейтральности, изменения величин зарядовых чисел переходных металлов связаны с изменением кислородной нестехиометрии:

$$0.1 z_{\text{Ba}} + 0.9 z_{\text{Sr}} + 0.8 z_{\text{Co}} + 0.2 z_{\text{Fe}} + (3 - \delta) z_{\text{O}} = 0 \quad (1.4)$$

Предполагая, что величины зарядовых чисел Ba, Sr и O постоянны, получили:

$$\Delta\delta = -\frac{1}{2}(0.8 \Delta z_{\text{Co}} + 0.2 \Delta z_{\text{Fe}}) \quad (1.5)$$

Авторы [51] сравнили результаты по кислородной нестехиометрии, рассчитанные из данного уравнения и полученные напрямую методом термогравиметрии (рис. 1.18).

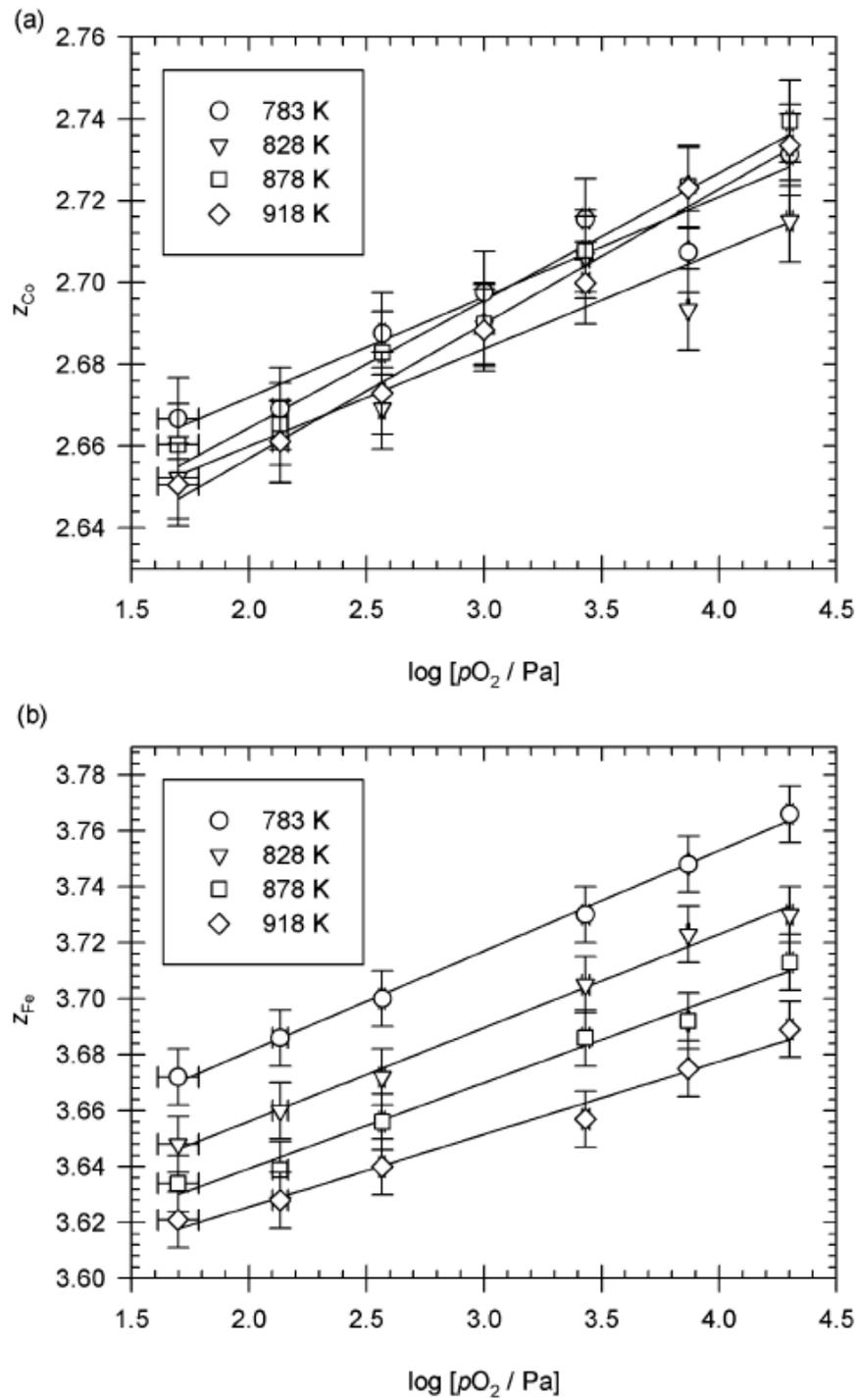


Рис. 1.17. Зависимости величин зарядовых чисел кобальта (а) и железа (б) от давления кислорода при различных температурах в оксиде



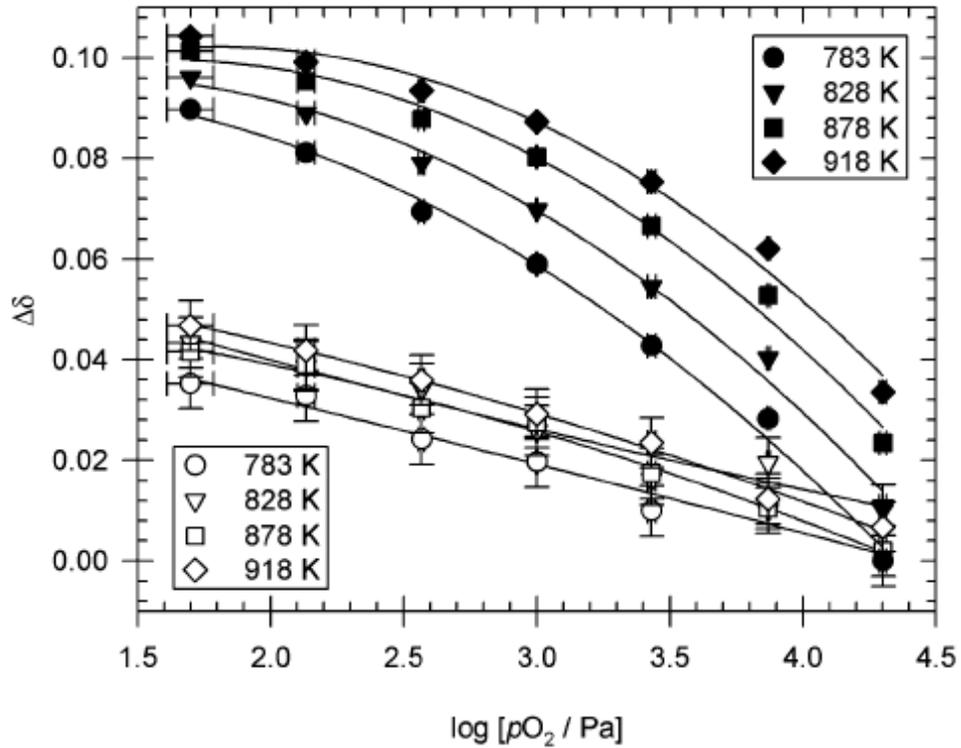


Рис. 1.18. Зависимости величин  $\Delta\delta = \delta - \delta_{\text{ref}}$  от давления кислорода при разных температурах. Величины  $\Delta\delta$  получены методом ТГА (чёрные символы) и рассчитаны из данных спектроскопии XANES в соответствии с уравнением (1.5) (белые символы).  $\delta_{\text{ref}}$  является величиной  $\delta$  при  $T = 510\text{ }^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{O}_2} = 20\text{ кПа}$  [51]

Расхождение в данных, как предполагают авторы, связано с тем, что величина зарядового числа кислорода изменяется в зависимости от  $T$  и  $P_{\text{O}_2}$ , тогда как величины зарядовых чисел Ва и Sr, независимо от их фактического значения, не изменяются. Вследствие этого, условие электронейтральности относительно изменения кислородной нестехиометрии будет выглядеть так:

$$0.8 \Delta z_{\text{Co}} + 0.2 \Delta z_{\text{Fe}} + (3 - \delta) \Delta z_{\text{O}} - z_{\text{O,ref}} \Delta\delta = 0 \quad (1.6)$$

Авторы не стали предлагать модель точечных дефектов, прогнозируя её сложность, а описали поведение  $\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  в рамках модели, основанной на электронной зонной структуре оксида.

В работе [52] для  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  методом спектроскопии XANES установлено, что Fe и Co при температурах до  $800\text{ }^\circ\text{C}$  находятся преимущественно

в зарядовом состоянии +3. Однако, выше этой температуры Co восстанавливается до состояния +2, тогда как Fe остаётся в состоянии +3.

Кислородная нестехиометрия  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  в зависимости от давления кислорода при разных температурах исследована в работах [53–57] (рис. 1.19).

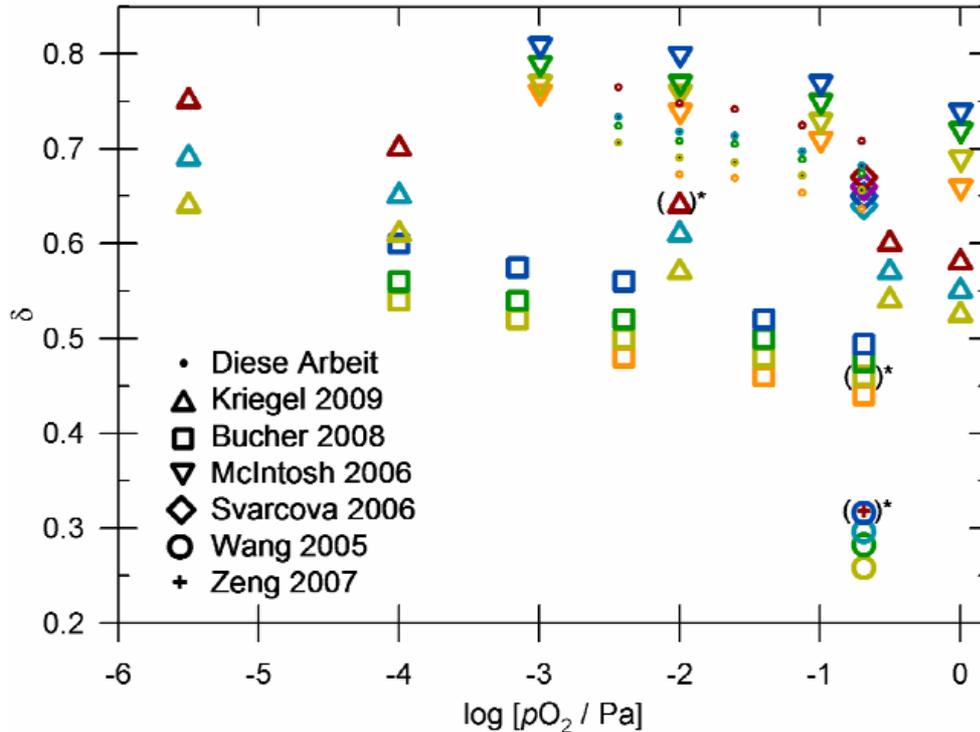


Рис. 1.19. Сравнение зависимостей величин  $\delta$  от парциального давления кислорода из разных работ при различных температурах: 298 К (красные символы), 873 К (оранжевые символы), 973 К (жёлтые символы), 1073 К (зелёные символы), 1123 К (бирюзовые символы), 1173 К (синие символы), 1223 К (фиолетовые символы), 1273 К (тёмно-красные символы) [57]

В работе [53] для описания равновесия точечных дефектов приводится уравнение образования вакансий кислорода, считая  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  полупроводником  $p$ -типа:



Совместно с уравнениями, описывающими изменение величины зарядового числа катионов В, авторы ожидали получить показатель степени зависимости

концентрации дефектов от  $P_{O_2}$  неизменным при различных температурах, однако его значения оказались отличными друг от друга. Этот факт объясняется сильными взаимодействиями между кислородными вакансиями, которые не могут быть описаны в рамках классической модели точечных дефектов на основе закона действующих масс. Полученные данные по кислородной нестехиометрии предложено обработать с помощью полуэмпирической дефектной модели, разработанной авторами статьи [58]. В рамках данной модели, параметры ряда уравнений образования дефектов выражены через полуэмпирическую константу реакции  $K$  и показатель степени  $n$  в соответствии с уравнением:

$$[V_{O^{\bullet\bullet}}] = \delta = \frac{3K \cdot P_{O_2}^n}{1 + K \cdot P_{O_2}^n} \quad (1.8)$$

В работе [53] показано, что модель хорошо описывает данные по кислородной нестехиометрии, полученные при температурах от 700 °С и выше.

В настоящей работе для расчёта кинетических параметров обмена кислорода газовой фазы с оксидом  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  использованы данные по кислородной нестехиометрии из работы [53].

### 1.2.2. Равновесие точечных дефектов в оксидах $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ )

Кислородная нестехиометрия оксидов  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) в зависимости от давления и температуры исследована в ряде работ [12, 44, 59–64]. На рисунке 1.20 приведены данные по кислородной нестехиометрии для образцов этих оксидов, которые были изучены в настоящей работе.

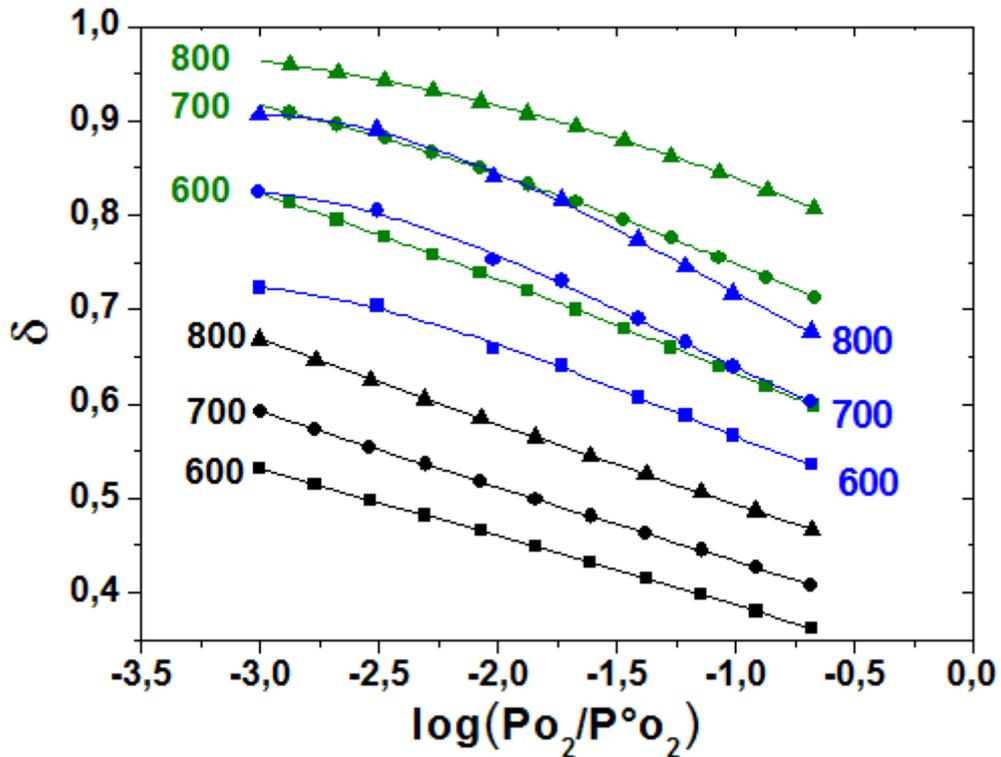


Рис. 1.20. Зависимости кислородной нестехиометрии  $\delta$  от давления кислорода при разных температурах ( $^{\circ}\text{C}$ ) для оксидов  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (чёрные символы),  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (синие символы) и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (зелёные символы) [63]

На рисунке 1.20 видно, что содержание кислорода в оксидах зависит как от давления, так и от температуры. Кроме того, с уменьшением ионного радиуса редкоземельного элемента кислородная нестехиометрия увеличивается при одинаковых  $T$  и  $P_{\text{O}_2}$ .

Анализ дефектной структуры оксидов проведён в работах [62] для  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , [59–61] для  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , [61, 64] для  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ .

Почти во всех указанных работах описание дефектной структуры двойных перовскитов выполнено с использованием системы обозначений точечных дефектов Крёгера-Винка (табл. 1.4).

Таблица 1.4.

Точечные дефекты в системе обозначений Крёгера-Винка для описания дефектной структуры двойных перовскитов [61]

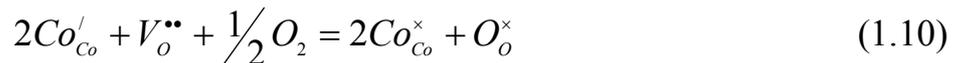
Дефекты кобальта	Катион	Дефекты кислорода	Анион
$Co'_{Co}$	$Co^{2+}$	$O_o^{\times}$	$O^{2-}$
$Co^{\times}_{Co}$	$Co^{3+}$	$V_o^{\bullet\bullet}$	—
$Co^{\bullet}_{Co}$	$Co^{4+}$	—	—

Большинство предложенных в данных работах моделей опираются на две основные реакции дефектообразования:

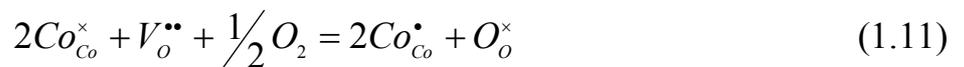
- 1) Реакция диспропорционирования кобальта +3



- 2) Реакция обмена кислорода между оксидом и газовой фазой



или



Зависимости рассчитанных концентраций атомов кобальта в различных степенях окисления от содержания кислорода в рамках предложенных моделей ведут себя схожим образом для рассматриваемых оксидов. Их типичный вид представлен на рисунке 1.21.

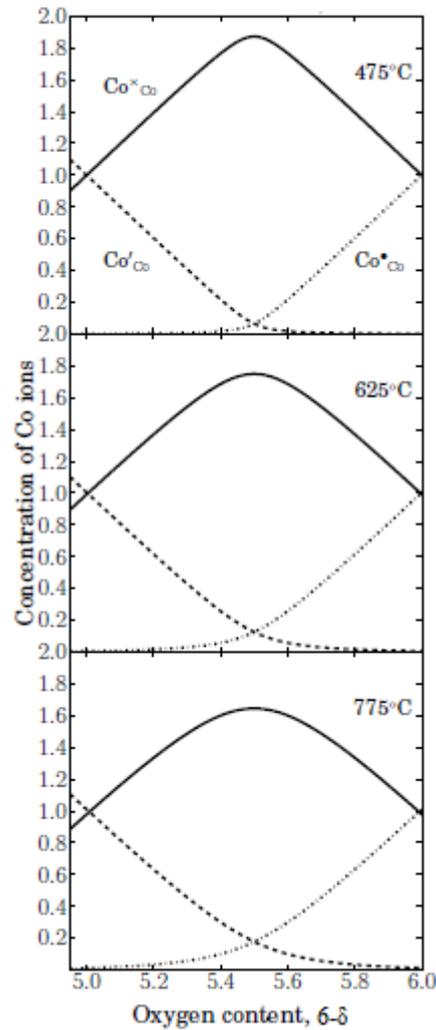
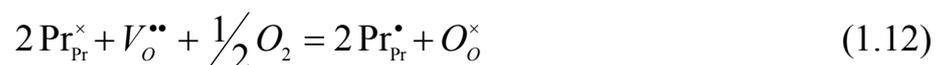


Рис. 1.21. Зависимости рассчитанных концентраций ионов кобальта в различных степенях окисления от содержания кислорода при разных температурах [61]

Из рисунка 1.21 следует, что увеличение температуры смещает равновесие реакции диспропорционирования кобальта вправо, вследствие чего концентрация  $Co_{Co}^{\times}$  уменьшается. Исходя из реакций обмена кислородом, с ростом давления кислорода можно прогнозировать уменьшение концентрации вакансий кислорода (рис. 1.20) и увеличение среднего зарядового числа ионов кобальта.

Поскольку в оксид  $PrBaCo_2O_{6-\delta}$  помимо кобальта входит элемент, который также потенциально может изменять свое зарядовое число (Pr), в работе [59] была предложена модель дефектообразования (модель III из [59]), включающая в себя следующую реакцию:



Согласно реакции дефектообразования (1.12) происходит окисление ионов празеодима со степенью окисления +3 в  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  с образованием  $\text{Pr}^{+4}$ . Основанием для учета стадии окисления ионов празеодима является подтверждение наличия ионов  $\text{Pr}^{+4}$  в этом оксиде методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [65]. Тем не менее, поскольку метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии является «поверхностным» методом, то есть участок вблизи поверхности, который захватывается при анализе, по глубине обычно составляет 100 нм, остается вопрос о соотношении концентрации ионов  $\text{Pr}^{+4}$  на поверхности и в объеме  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ . В равной степени не решенным является и вопрос о зарядовых формах празеодима в условиях измерения кислородной нестехиометрии, поскольку данные РФЭС получены при комнатной температуре в высоком вакууме (остаточное давление 0.13 мкПа).

В работах [59–62, 64] показано, что изложенные модели дефектообразования описывают экспериментальные данные по кислородной нестехиометрии в оксидах со структурой двойного перовскита на основе кобальтитов РЗМ-бария практически с одинаковой точностью. Дискриминацию различных моделей невозможно сделать только на основании данных по кислородной нестехиометрии.

### 1.2.3. Сегрегация катионов на поверхности исследуемых оксидов

Важным фактором, оказывающим сильное влияние на кинетику обмена газовой фазы с поверхностью оксида, является «состояние» этой поверхности. Понимание того, что фазовый и химический составы на поверхности отличаются от объёмных, возникло уже давно, однако работы, где бы проводилась аттестация «состояния» поверхности стали активно появляться только в последние несколько лет [66–70].

В работе [70] были определены две основные причины сегрегации катионов-допантов на поверхности перовскитов: 1) электростатический фактор; 2) размерный фактор. На примере допированных ЦЗМ оксидов  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{SmMnO}_3$  показано, что энергия сегрегации (по модулю) и разница в размерах замещаемых катионов и катионов-допантов больше для допированных оксидов на основе  $\text{SmMnO}_3$  по сравнению с допированными оксидами на основе  $\text{LaMnO}_3$  при одинаковых катионах-допантах, поэтому процесс сегрегации катионов-допантов на поверхностях допированных оксидов на основе  $\text{SmMnO}_3$  протекает более активно.

Отличие состава или «состояния» поверхности от объема приводит к необходимости учета процессов сегрегации катионов при рассмотрении кинетики обмена этих оксидов с кислородом газовой фазы. На основании моделей дефектообразования, рассмотренных в предыдущих параграфах, можно предположить, что катионы переходных металлов, присутствуя на поверхности оксида, способствуют повышению скорости реакции восстановления кислорода. Так в работах [66, 67] показано, что для оксидов на основе никелита лантана катионы никеля отсутствуют в самом верхнем слое поверхности оксида, который непосредственно контактирует с газовой фазой. В то же время, в работе [68] исследование поверхности оксида  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  показало наличие катионов переходных металлов кобальта и железа и более того, их концентрация оказалась выше концентрации катионов бария и стронция. Действительно, активность поверхности к обмену кислородом с газовой фазой у  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  выше, чем у  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  [71], однако существенное различие в

дефектной структуре этих оксидов не позволяет независимо оценить насколько сильное влияние оказывает присутствие на поверхности катионов переходных металлов. Также в работе [68] было показано, что концентрации катионов оксида  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  на поверхности изменяются в зависимости от условий эксперимента.

В работе [69] было проведено исследование поверхностей изоструктурных оксидов  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ . Результаты показали, что в процессе обжига на поверхности оксида  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  происходит сегрегация бария, тогда как кобальт с поверхности уходит. Другая картина наблюдается для оксида  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ : в процессе обжига концентрация кобальта на поверхности возрастает. Данный эффект для оксида  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  авторы объясняют наличием и влиянием примесей в составе образца, концентрации которых также возрастали на поверхности в процессе обжига. Таким образом, химический состав и дефектная структура поверхности оксида  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  отличаются от таковых у  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , и это отличие может сказываться на кинетике взаимодействия этих оксидов с кислородом газовой фазы.

### 1.3. Кинетика обмена кислорода с оксидами на основе кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов

#### 1.3.1. Метод изотопного обмена кислорода

Обмен атомами между молекулами кислорода разного изотопного состава можно представить простой химической реакцией, происходящей в газовой фазе



Данная реакция очень удобна в качестве модельной для изучения каталитической способности оксидов, так как её протекание не сопровождается изменением химического состава реакционной смеси. Взаимодействие молекул кислорода происходит в одной фазе, поэтому реакцию называют реакцией гомомолекулярного изотопного обмена и закономерности её протекания дают возможность судить о характере связи кислорода на поверхности оксидов и могут помочь выяснить механизмы реакций каталитического окисления [72].

Началом изучения кинетики обмена кислорода методом изотопного обмена можно считать 1954 год, когда Винтером была опубликована первая работа о влиянии оксидов магния и цинка на протекание реакции изотопного гомообмена [73]. Далее автор опубликовал ещё несколько подобных работ [74–76], а в 1958 году – обзор [77], где приводилось сравнение всех изученных оксидов по скорости изотопного обмена молекулярного кислорода с кислородом поверхности оксида, скорости адсорбции и каталитической активности в отношении реакций окисления CO и N<sub>2</sub>O. В последующие годы метод изотопного обмена активно развивался как в России, так и за рубежом [78–97]. На сегодняшний день активно работающие группы находятся в Великобритании (А. В. Беренов, Дж. А. Килнер, А. Аткинсон и др. [98, 99]), США (С. Б. Адлер, Э. Ваксман и др. [100, 101]), Германии (Р. А. Де Соуза, Й. Майер и др. [102, 103]), Нидерландах (Х. Боумистер, Б. Боукамп и др. [104, 105]), Австрии (Э. Бухер, В. Ситте и др. [99, 54]), Норвегии (Т. Норби, Р. Хаугсруд и др. [106]), Франции (Э. Руис-Трехо и др. [107]), России (Э. Х. Курумчин, М. В. Ананьев, В. И. Цидильковский, В. А. Собянин, Г. И. Панов, В. А. Садыков, Е. М. Садовская, С. И. Бредихин и др. [98, 108–113]).

Сам эксперимент по изотопному обмену кислорода реализуется довольно просто: газовая атмосфера над исследуемым образцом с кислородом природного изотопного состава обогащается стабильным изотопом  $^{18}\text{O}$ , и за счёт градиента химического потенциала происходит проникновение изотопа  $^{18}\text{O}$  в твёрдое тело и высвобождение изотопа  $^{16}\text{O}$  из него. Для того, чтобы определить такие кинетические параметры, как скорость межфазного обмена и коэффициент диффузии кислорода, необходимо регистрировать изменение концентрации изотопа  $^{18}\text{O}$  в любой из частей системы «твёрдое тело – газ». В настоящий момент существуют две принципиально отличающиеся группы методов изотопного обмена: методы с анализом газовой фазы и методы с анализом твёрдого тела.

Исторически первой методикой изучения кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидами является метод изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы (Isotope Exchange with Gas Phase Equilibration – IE-GPE). Данный метод является статическим и именно его Винтер использовал в своих работах [73–77]. Основными компонентами экспериментальной установки являются реактор с образцом, прогреваемый печью, и газовый контур с возможностью разделить их газовые пространства. Система «реактор – контур» является закрытой. В начале эксперимента образец уравнивается при заданных температуре и давлении кислорода в атмосфере чистого кислорода природного изотопного состава в условиях, когда газовый контур сообщается с реактором. Далее реактор изолируется от контура, а атмосфера контура обогащается изотопом кислорода  $^{18}\text{O}$ , при этом давление в контуре сохраняют неизменным. После этого реактор открывается и начинается процесс обмена. Наблюдение за ходом обмена осуществляется с помощью масс-спектрометра по изменению концентраций молекул  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}_2$  в газовой фазе. Основным недостатком данного метода являются возможные газодиффузионные затруднения подвода кислорода газовой фазы к реактору с образцом. Данная проблема решается обеспечением циркуляции газовой смеси в системе «реактор – контур», а метод, соответственно, называется статический с циркуляцией (<http://ckp-rf.ru/usu/506174/>) [114].

К группе статических методов также относится метод температурно-программируемого изотопного обмена (Temperature-Programmed Isotopic Exchange – TPIE). Суть метода состоит в том, что атмосфера над образцом обогащается изотопом кислорода  $^{18}\text{O}$  при комнатной температуре. Далее образец нагревается по заданной температурной программе. Значения концентраций трёх изотопных форм молекул кислорода с массами 32, 34, 36 в газовой фазе при различных температурах внутри выбранного диапазона фиксируется масс-спектрометром.

В проточных (динамических) методах также применяют масс-спектрометр для измерения концентраций трёх изотопных форм молекул кислорода  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}_2$ . Самым простым в этой группе является метод изотопного обмена в изотермических условиях (Isothermal Isotope Exchange – ИИ). В ходе эксперимента образец помещается в реактор с печью, соединённый с газовым контуром, через который проходит поток кислорода  $^{16}\text{O}$ . После того, как образец приходит в состояние равновесия с данным потоком при заданной температуре, происходит быстрое переключение на другую газовую линию с потоком изотопа кислорода  $^{18}\text{O}$ , но с тем же парциальным давлением.

Метод анализа кинетики стационарного процесса изотопного обмена (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis – SSITKA) похож на предыдущий, но в процессе эксперимента образец нагревается по заданной температурной программе.

Ещё одной разновидностью проточного метода является метод импульсного изотопного обмена (Pulsed Isotope Exchange – PIE). Эксперимент проводится в изотермических и изобарических условиях, но изотоп подаётся малыми порциями, что уменьшает его расход и позволяет считать процесс обмена квазиравновесным.

В плане проведения эксперимента данные методы обладают преимуществом перед методами с анализом твёрдого тела, поскольку изменение концентрации метки в газовой фазе фиксируется *in situ*.

Наиболее распространённым методом с анализом твёрдого тела является метод изотопного профилирования с применением вторичной ионной масс-спектрометрии – ВИМС (Secondary Ion Mass Spectrometry – SIMS) – или метода спектроскопии рассеяния ионов малой энергии (Low Energy Ion Scattering – LEIS). В ходе эксперимента образец обжигают в атмосфере, обогащённой изотопом  $^{18}\text{O}$ , в течение заданного промежутка времени. Далее образец быстро охлаждают и проводят послойный анализ распределения метки по глубине в объёме исследуемого материала с помощью травления ионным пучком (Isotope Exchange Depth Profiling – IEDP). В результате получают профиль концентрации  $^{18}\text{O}$  в образце.

Ещё одной разновидностью метода изотопного обмена с применением ВИМС является метод, в котором образец после обжига в кислороде (по аналогии с вышеописанной методикой), обогащённом изотопом  $^{18}\text{O}$ , разрезается пополам и травление ионным пучком осуществляется по линии поперёк стороны разреза (Isotope Exchange Line Scanning – IELS). Данный метод используют, когда размер зёрен образца слишком мал, для уменьшения влияния сигнала от границ зёрен.

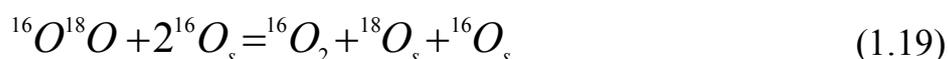
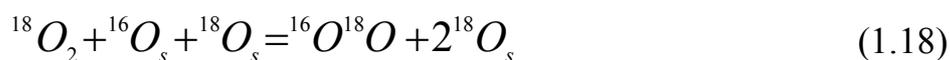
В методе ядерного микроанализа (Nuclear Reaction Analysis – NRA) обработка изотопом происходит также, как в предыдущем методе, но для построения кинетических кривых используют ряд проб исследуемого материала с разными временами обжига, так как глубина анализа очень мала.

В общем, получить значения скорости межфазного обмена и коэффициента диффузии кислорода можно любым из представленных методов, однако только методы с анализом газовой фазы предоставляют возможность детально проанализировать механизм обмена кислорода за счёт информации, получаемой из кинетических зависимостей перераспределения изотопов среди молекул кислорода различного изотопного состава в газовой фазе.

### 1.3.2. Представления о кинетике изотопного обмена кислорода газовой фазы с поверхностью оксидных материалов

Для того, чтобы прогнозировать величину каталитической активности к реакции восстановления кислорода на поверхности оксида, необходимо детальное понимание происходящих процессов в ходе изотопного обмена кислорода. Работ, в которых выполнен анализ механизма обмена кислорода, существует не так уж много. Такая ситуация сложилась, в частности, из-за того, что очень много данных по кинетике обмена кислорода получено с помощью методов с анализом твёрдого тела. В работе [115] сделан достаточно полный обзор существующих на данный момент кинетических моделей для описания кинетики изотопного обмена кислорода в системе «газ – оксид», а также подробно приведены их физические и математические обоснования. Ниже кратко рассмотрены модели, которые наиболее часто применяют в литературе для анализа механизма обмена кислорода.

Музыкантовым, Боресковым и др. была предложена модель трёх типов обмена [116]. Согласно этой модели, наличие градиента химического потенциала изотопа кислорода  $^{18}\text{O}$  приводит к перераспределению данного изотопа между тремя возможными молекулами кислорода в газовой фазе  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}_2$  и изменению на поверхности оксида изотопного состава кислорода, что можно описать следующими реакциями:



где  $\text{O}_s$  – атом кислорода поверхностного слоя оксида. Согласно приведенным уравнениям, выделяют три кинетически различимых типа обмена:

- 1) обмен по  $r_0$ -типу происходит без участия атомов кислорода оксида, соответствует уравнению (1.14);
- 2) обмен по  $r_1$ -типу происходит с участием одного атома кислорода оксида, соответствует уравнениям (1.15) и (1.16);
- 3) обмен по  $r_2$ -типу происходит с участием двух атомов кислорода оксида, соответствует уравнениям (1.17)–(1.19).

Кинетические уравнения для расчёта скорости межфазного обмена, общей скорости обмена, скоростей обмена по трём типам и диффузии кислорода в объём исследуемого материала получены в работах [80, 82, 84, 110, 116, 117] и выглядят следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\alpha}{dt} = r_H (\alpha_s - \alpha) \\ \frac{dZ}{dt} = -rZ + r_2 (\alpha_s - \alpha)^2 \\ \frac{d\alpha}{dt} = D\nabla^2 \alpha \\ r = r_0 + r_1 + r_2 \\ r_H = \frac{1}{2} r_1 + r_2 \end{array} \right. \quad (1.20)$$

где  $\alpha$  – доля изотопа кислорода  $^{18}\text{O}$  в газовой фазе в данный момент времени;  $\alpha_s$  – доля изотопа кислорода  $^{18}\text{O}$  на поверхности оксида;  $Z$  – разность между равновесной (по отношению к данной концентрации изотопа  $^{18}\text{O}$  в газовой фазе) и текущей концентрацией молекул  $^{18}\text{O}_2$  во времени  $t$ ;  $r_0$  – скорость обмена по первому типу;  $r_1$  – скорость обмена по второму типу;  $r_2$  – скорость обмена по третьему типу;  $r$  – общая скорость обмена,  $r_H$  – скорость межфазного обмена,  $D$  – коэффициент диффузии кислорода.

Модель трёх типов обмена не отражает истинного механизма обмена, а даёт лишь информацию о статистическом перераспределении изотопа кислорода  $^{18}\text{O}$  в системе «газ – твёрдое тело». В каждом конкретном случае механизм обмена может быть свой, но скорости элементарных актов взаимодействия молекул кислорода газовой фазы с твёрдым телом могут быть выражены через скорости

трёх типов обмена. Набор элементарных актов зависит от сортов частиц, находящихся на поверхности, числа фаз в твёрдом теле и т. д.

В работе [81] показано, что при высоких температурах взаимодействие кислорода газовой фазы с оксидами осуществляется по механизму диссоциативной адсорбции. Данный механизм включает в себя три элементарных акта диссоциативной адсорбции кислорода по  $r_0$ -,  $r_1$ - и  $r_2$ -типу и стадию обмена между формами кислорода на поверхности оксида (инкорпорирование):



где  $( )_a$  — адсорбционный центр на поверхности оксида,  $( )_s$  — вакансия кислорода на поверхности оксида,  $(O)_s$  — форма кислорода в составе решётки оксида,  $(O)_a$  — адсорбированная форма кислорода на поверхности оксида.

Соотношения между скоростями трёх типов обмена  $r_0$ ,  $r_1$ ,  $r_2$  и скоростями элементарных стадий  $\rho_a$ ,  $\rho_{as}$ ,  $\rho_s$ ,  $\rho_i$  выведены в [118] и выглядят следующим образом:

$$\begin{cases} r_H = \varphi \rho_a + \frac{1}{2}(1 + \varphi) \rho_{as} + \rho_s \\ r_0 = (1 - \varphi)^2 \rho_a \\ r_1 = (1 - \varphi) (2\varphi \rho_a + \rho_{as}) \\ r_2 = \varphi^2 \rho_a + \varphi \rho_{as} + \rho_s \\ r = \rho_a + \rho_{as} + \rho_s \\ \varphi = \frac{\rho_i}{2\rho_a + \rho_{as} + \rho_i} = \frac{\alpha_a - \alpha}{\alpha_s - \alpha} \end{cases} \quad (1.25)$$

где  $\alpha_a$  — доля изотопа  $^{18}O$  в адсорбционном слое.

Скорости трёх типов обмена могут быть рассчитаны из зависимостей концентраций трёх изотопных форм кислорода в газовой фазе с массами 32, 34, 36 от времени, используя модель, предложенную в работе [117] на основе решения

диффузионной задачи из работы [84]. Сложность при рассмотрении данного механизма заключается в том, что, даже рассчитав скорости трёх типов обмена, невозможно однозначно установить скоростьопределяющую стадию всего процесса обмена вследствие большого количества рассматриваемых элементарных реакций.

В англоязычной литературе наибольшую популярность приобрели двухступенчатые модели, введённые группой учёных из Нидерландов [119–122, 71]. Согласно данным моделям, процесс взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидом рассматривается двухстадийно. Данные модели являются, по сути, упрощёнными вариантами модели трёх типов обмена, при этом механизм обмена кислорода рассматривается через две последовательно происходящие стадии (1.21) и (1.24) для двухступенчатой модели А или (1.22) и (1.24) для двухступенчатой модели В. Необходимость использовать двухступенчатые модели, вероятно, возникла из-за аппаратных ограничений применяемого метода, не позволяющих получить временные зависимости изотопного состава газовой фазы, а только лишь зависимости равновесных концентраций трёх изотопных форм молекулярного кислорода от температуры. Это не даёт возможности однозначно выбрать модель для описания механизма обмена.

Двухступенчатая модель А включает в себя стадии обмена между кислородом газовой фазы и кислородом адсорбционного слоя со скоростью  $r_a$  и обмена между формами кислорода на поверхности оксида со скоростью  $r_i$ :



где  $O_a$  – адатом кислорода,  $O_s$  – атом кислорода решётки оксида на поверхности,  ${}^{18}O$  – изотоп кислорода массой 18 а. е. м.,  ${}^{16}O$  – изотоп кислорода массой 16 а. е. м.,  $O$  – любой из изотопов массой 16 или 18 а. е. м.

Система кинетических уравнений для данной модели выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{d\alpha}{dt} = r_a p (\alpha_s - \alpha) \\ \frac{dZ}{dt} = -r_a Z + r_a p^2 (\alpha_s - \alpha)^2 \end{cases} \quad (1.28)$$

где  $p$  носит название вероятности инкорпорирования и определено следующим выражением:

$$p = \frac{r_i}{r_a + r_i} \quad (1.29)$$

Сравнивая системы уравнений (1.20) и (1.28), получаем связь скоростей  $r_a$  и  $r_i$  со скоростями трёх типов обмена:

$$\begin{cases} r_H = r_a p \\ r = r_a \\ r_0 = r_a (1 - p)^2 \\ r_1 = 2r_a p (1 - p) \\ r_2 = r_a p^2 \end{cases} \quad (1.30)$$

Таким образом, зная скорости трёх типов обмена, можно легко определить скорости стадий двухступенчатой модели А:

$$\begin{cases} r_a = r \\ r_i = \frac{r_H r}{r - r_H} \end{cases} \quad (1.31)$$

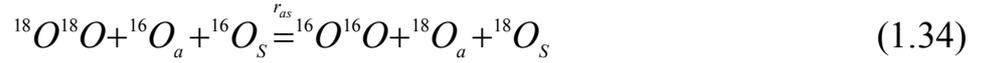
Связь скоростей элементарных стадий (1.21) и (1.24) механизма диссоциативной адсорбции, рассматриваемого в рамках этой модели, и скоростей  $r_a$  и  $r_i$  находятся из соотношений (1.25), учитывая, что  $\rho_{as} = \rho_s = 0$  и  $\varphi = p$ :

$$\begin{cases} r_a = \rho_a \\ r_i = \frac{1}{2} \rho_i \end{cases} \quad (1.32)$$

Следует отметить, что скорости трёх типов обмена в рамках двухступенчатой модели А больше не являются независимыми параметрами при анализе кинетики изотопного перераспределения кислорода в системе «газ – оксид» и связаны следующим соотношением:

$$\frac{2\sqrt{r_0 r_2}}{r_1} = 1 \quad (1.33)$$

В случае двухступенчатой модели В: первая стадия – это обмен кислорода газовой фазы с кислородом адсорбционного слоя и решётки оксида со скоростью  $r_{as}$ , вторая – обмен между формами кислорода на поверхности оксида со скоростью  $r_i$ :



Система кинетических уравнений для данной модели выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{2} r_{as} (p + 1)(\alpha_s - \alpha) \\ \frac{dZ}{dt} = -r_{as} Z + r_{as} p (\alpha_s - \alpha)^2 \end{cases} \quad (1.36)$$

где  $p$  определено следующим выражением:

$$p = \frac{r_i}{\frac{1}{2} r_{as} + r_i} \quad (1.37)$$

Сравнивая системы уравнений (1.20) и (1.36), получаем связь скоростей  $r_{as}$  и  $r_i$  со скоростями трёх типов обмена:

$$\begin{cases} r_H = \frac{1}{2} r_{as} (p + 1) \\ r = r_{as} \\ r_0 = 0 \\ r_1 = r_{as} (1 - p) \\ r_2 = r_{as} p \end{cases} \quad (1.38)$$

В явном виде скорости  $r_{as}$  и  $r_i$  можно выразить через  $r_H$  и  $r$ :

$$\begin{cases} r_{as} = r \\ r_i = \frac{r(2r_H - r)}{4(r - r_H)} \end{cases} \quad (1.39)$$

Связь скоростей элементарных стадий (1.22) и (1.24) механизма диссоциативной адсорбции, рассматриваемого в рамках этой модели, и скоростей  $r_{as}$  и  $r_i$  находятся из соотношений (1.25), учитывая, что  $\rho_a = \rho_s = 0$  и  $\varphi = p$ :

$$\begin{cases} r_{as} = \rho_{as} \\ r_i = \frac{1}{2} \rho_i \end{cases} \quad (1.40)$$

В данной модели дополнительным условием связи скоростей трёх типов обмена является:

$$r_0 = 0 \quad (1.41)$$

Если равенство (1.41) выполняется, то соотношение (1.33) стремится к нулю, и для описания механизма обмена кислорода необходимо применять двухступенчатую модель В.

Таким образом, рассчитав независимо друг от друга  $r_0$ ,  $r_1$ ,  $r_2$  можно сделать выбор в пользу одной из моделей для описания кинетики изотопного обмена кислорода в системе «газ – оксид». Соотношение  $P_N = \frac{2\sqrt{r_0 r_2}}{r_1}$ , названное «параметром неоднородности», может быть использовано как критерий для выбора модели обмена кислорода газовой фазы с оксидом, что было показано в [115]. Для индивидуальных оксидов параметр  $P_N$  может принимать различные значения, физический смысл которых в форме обобщения представлен в таблице 1.5.

Если для исследования механизма обмена кислорода применяется двухступенчатая модель А, то, критерием выбора данной модели является равенство единице параметра неоднородности  $P_N$ .

Если  $P_N > 1$ , то необходимо для интерпретации экспериментальных данных использовать статистическую модель, разработанную Ананьевым М. В. с соавт. [115, 123]. В рамках данной модели рассматриваются следующие *элементарные акты обмена*: обмен кислородом между газовой фазой и адсорбционным слоем и между адсорбционным слоем и решёткой оксида. Поскольку в статистической модели каждый адсорбционный центр рассматривается отдельно, существует

некоторое распределение скоростей обмена кислородом между газовой фазой и адсорбционным слоем и между адсорбционным слоем и решеткой оксида и пару уравнений (1.26) и (1.27) можно записать для каждого адсорбционного центра:

$$\left\{ \begin{array}{l} O^{18}O + {}^{16}O_{a1} \stackrel{r_{a1}}{=} {}^{18}O_{a1} + O^{16}O \\ {}^{18}O_{a1} + {}^{16}O_s \stackrel{r_{i1}}{=} {}^{18}O_s + {}^{16}O_{a1} \\ O^{18}O + {}^{16}O_{a2} \stackrel{r_{a2}}{=} {}^{18}O_{a2} + O^{16}O \\ {}^{18}O_{a2} + {}^{16}O_s \stackrel{r_{i2}}{=} {}^{18}O_s + {}^{16}O_{a2} \\ \dots \\ {}^{18}O_{ak} + {}^{16}O_s \stackrel{r_{ak}}{=} {}^{18}O_{ak} + O^{16}O \\ {}^{18}O_{ak} + {}^{16}O_s \stackrel{r_{ik}}{=} {}^{18}O_s + {}^{16}O_{ak} \end{array} \right. \quad (1.42)$$

Чем сильнее отличия в энергиях связи адатомов в адсорбционном слое оксидов, тем шире функции распределения скоростей указанных элементарных актов обмена и величина  $P_N$ , названная «параметром неоднородности», принимает более высокие значения ( $P_N \gg 1$ ), тем самым, являясь для статистической модели критерием неравноценности кислорода на поверхности оксида. Данный подход к исследованию кинетики межфазного обмена кислорода с применением соотношения (1.33) как «параметра неоднородности» поверхности представлен в работах [115, 123].

Двухступенчатую модель А можно использовать для исследования механизма обмена кислорода и для случая  $P_N > 1$ , но рассчитанные таким образом значения скоростей элементарных актов обмена кислорода  $r_a$  и  $r_i$  будут усреднёнными для всех адсорбционных центров на поверхности рассматриваемого оксида.

Значения параметра неоднородности  $P_N$  для процесса изотопного обмена кислорода газовой фазы с индивидуальными оксидами

Значение $P_N$	Модель для процесса обмена с кислородом газовой фазы	Равноценность кислорода на поверхности
=1	Двухступенчатая модель А [119]	Равноценный кислород на поверхности, поверхность однородна
$\rightarrow 0$	Двухступенчатая модель В [119]	Равноценный кислород на поверхности, поверхность однородна
>1	Статистическая модель Ананьева М. В. с соавт. [123]	Неравноценный кислород на поверхности, поверхность неоднородна
$0 < P_N < 1$	Одностадийный механизм со стадией диссоциативной адсорбции кислорода по $r_1$ -типу [115]	Неравноценный кислород на поверхности, поверхность неоднородна, характерно для композиционных материалов

Таким образом, рассчитав скорости трёх типов обмена, можно определить, какую модель следует использовать в каждом конкретном случае для анализа механизма обмена кислорода. Любой механизм обмена кислорода на поверхности может быть описан через скорости трёх типов обмена, а параметр неоднородности может быть использован как критерий выбора необходимой модели для описания кинетики обмена кислорода в системе «оксид – газ».

### 1.3.3. Сведения о кинетике обмена кислорода с поверхностью оксидов на основе кобальтитов РЗЭ и ЩЗМ

В настоящее время в литературе имеется достаточно большое количество работ, посвящённых исследованию кинетики обмена кислорода с поверхностью различных перовскитоподобных оксидов. Однако большинство их сводится к представлению рассчитанных значений коэффициента обмена,  $k$ , или скорости межфазного обмена,  $r_H$ , кислорода. Сравнение литературных данных по коэффициентам обмена кислорода для оксидов, исследованных в данной работе, приведено на рисунке 1.22. Экспериментальные условия и эффективные энергии активации процессов обмена и диффузии кислорода представлены в таблице 1.6.

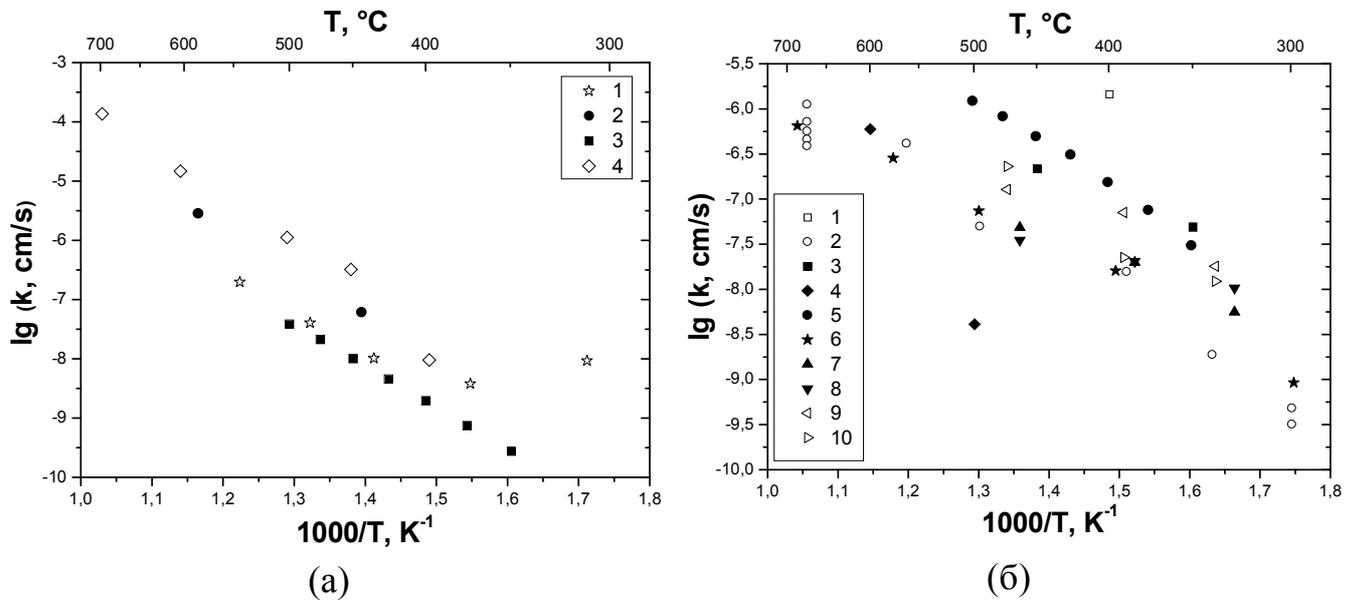


Рис. 1.22. Зависимость коэффициента обмена кислорода от температуры для:  
 а)  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ; б)  $PrBaCo_2O_{6-\delta}$  и  $GdBaCo_2O_{6-\delta}$  (номер данных на рисунке соответствует номеру данных в таблице 1.6).

Таблица 1.6.

Экспериментальные условия и эффективные энергии активации процессов обмена и диффузии кислорода  
(номер данных в таблице соответствует номеру данных на рисунках 1.22, 1.26 и 1.34)

Оксид	№	P <sub>O<sub>2</sub></sub> , атм	T, °C	Эффективная энергия активации, эВ		Метод	Тип образца	Литература
				Обмен	Диффузия			
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Co <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub> (рисунки 1.22 (а) и 1.26)	1	0.21	310–550	1.10±0.15	0.72±0.05	IEDP-SIMS	Поликристалл	[98]
	2	0.21	440–600	–	–	IELS-SIMS	Поликристалл	[98]
	3	0.21	350–500	–	–	PIE	Поликристалл	[71]
	4	0.5	400–700	1.70±0.30	0.50±0.04	IEDP-SIMS	Плётка	[124]
PrBaCo <sub>2</sub> O <sub>6-δ</sub> (рисунки 1.22 (б) и 1.34)	1	0.2	400	–	–	IEDP-SIMS	Поликристалл	[125]
	2	0.2	300–670	0.89	1.02	IEDP-SIMS	Поликристалл	[126]
	3	0.2	350–450	0.58	1.27	IEDP-SIMS	Поликристалл	[127]
	4	0.21	500–600	2.90	1.27	IEDP-SIMS	Поликристалл	[128]
	5	0.21	350–500	1.01±0.03	–	PIE	Поликристалл	[105]
GdBaCo <sub>2</sub> O <sub>6-δ</sub> (рисунки 1.22 (б) и 1.34)	6	0.2	300–700	0.81	0.60	IEDP-SIMS	Поликристалл	[129]
	7	0.2	300–600	0.61	–	IEDP-SIMS	Плётка (   <i>c</i> )	[130]
	8	0.2	300–600	0.34	–	IEDP-SIMS	Плётка (   <i>a</i> )	[130]
	9	0.2	300–600	0.56	0.71	IEDP-SIMS	Плётка (   <i>a,b</i> )	[130]
	10	0.2	300–600	0.87	1.07	IEDP-SIMS	Плётка (   <i>c,b</i> )	[130]

Коэффициент обмена кислорода  $k$  характеризует частоту обмена кислорода газовой фазы с поверхностью оксида и связан со скоростью межфазного обмена кислорода  $r_H$  следующим выражением:

$$k = r_H \frac{M}{n_O N_A \rho} \quad (1.43)$$

где  $M$  – молярная масса оксида,  $n_O$  – количество атомов кислорода в одной формульной единице,  $N_A$  – постоянная Авогадро,  $\rho$  – кристаллографическая плотность оксида.

Как видно из рисунка 1.22, имеющиеся в литературе данные различных исследовательских групп довольно сильно отличаются друг от друга как для  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ , так и для двойных перовскитов. Расхождение результатов может быть связано с различной предысторией образцов, их состояниями; с отличием в применённых методах исследования, установках, постановке эксперимента и обработке первичных данных.

Наиболее надёжно получается выявить различные закономерности на образцах из одной партии, измеряя их на одной установке одним методом.

### 1.3.4. Механизм взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидами на основе кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов

В работах [71, 105] методом импульсного изотопного обмена изучены оксиды  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  и  $PrBaCo_2O_{6-\delta}$ . Анализ механизма обмена проводился в рамках двухступенчатой модели А. Авторами было установлено, что для оксида  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  скоростьопределяющей стадией процесса обмена является диссоциативная адсорбция молекул кислорода на поверхности оксида [71], тогда как для  $PrBaCo_2O_{6-\delta}$  наблюдается смена скоростьопределяющей стадии с диссоциативной адсорбции на инкорпорирование кислорода в решётку оксида при увеличении давления кислорода газовой фазы от 10.13 до 96.26 кПа, при этом повышение температуры сдвигает точку смены скоростьопределяющей стадии в область более низких давлений кислорода [105].

В работе [131] процесс взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидами рассматривается в рамках модели, включающей в себя следующий ряд стадий: 1) хемосорбция молекулы кислорода либо на идеальной поверхности оксида, либо с участием вакансии кислорода, приводящая к образованию двухатомного комплекса кислорода; 2) диссоциация двухатомного комплекса кислорода без участия или с участием вакансии кислорода на поверхности оксида; 3) инкорпорирование адатома кислорода в решётку оксида. Анализ механизма обмена кислорода был выполнен с помощью теоретических расчётов без привлечения каких-либо экспериментальных данных. Результаты анализа показали, что для оксида  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  скоростьопределяющей стадией процесса обмена кислорода является диссоциация двухатомного комплекса кислорода на поверхности оксида.

Таким образом, результаты анализа механизма обмена кислорода в работах [71] и [131] находятся в противоречии друг с другом, что может свидетельствовать об ограниченности применения какого-либо из использованных подходов.

Однако, в работе [131] также рассмотрен механизм обмена кислорода с оксидом  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$ . Анализ показал, что скоростьопределяющей стадией

процесса обмена является инкорпорирование кислорода с поверхности в решётку оксида. Данный результат находится в согласии с результатом работы [132], где на близком по составу оксиде  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  к анализу механизма обмена кислорода была применена двухступенчатая модель А и показано, что скоростьопределяющей стадией процесса обмена кислорода является инкорпорирование кислорода.

Следует отметить, что ранее анализ механизма обмена кислорода для оксидов проводился в рамках модели трёх типов обмена [133, 134]. В главе 1.3.2. представлены соотношения скоростей трёх типов обмена со скоростями стадий двухступенчатых моделей. Таким образом, рассчитав скорости трёх типов обмена, можно определить, какую модель следует использовать в каждом конкретном случае для анализа механизма обмена кислорода. Физически обоснованное применение двухступенчатой модели является желательным, так как позволяет выявить скоростьопределяющую стадию процесса обмена на уровне элементарных стадий при рассмотрении частного случая модели диссоциативной адсорбции кислорода.

### 1.3.5. Диффузия кислорода в $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

В работе [135] методом молекулярной динамики было изучено влияние катионного разупорядочения в подрешётке А на диффузию кислорода в оксидах  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.5}$ . Рассчитанные значения коэффициентов диффузии упорядоченного (параметр разупорядочения  $d = 0$ ) и разупорядоченного ( $d = 0.5$ ) оксида  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$  оказались различны почти во всём изученном интервале температур. Данные величины в сравнении с литературными данными, полученными экспериментально, приведены на рисунке 1.23:

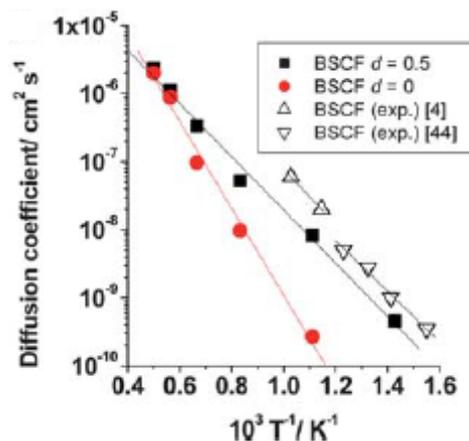


Рис. 1.23. Рассчитанные значения коэффициентов диффузии в зависимости от температуры для оксидов  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$  с  $d = 0$  (красные символы) и  $d = 0.5$  (чёрные символы) в сравнении с коэффициентами диффузии для  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , взятыми из литературы (белые символы) [135]

На рисунке 1.23 видно, что значения коэффициентов диффузии для разупорядоченного  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$  близки к литературным, в отличие от значений для упорядоченного. Авторы рассчитали степень заполнения кислородом своих позиций в различных слоях  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$  в зависимости от параметра разупорядочения  $d$  (рис. 1.24):

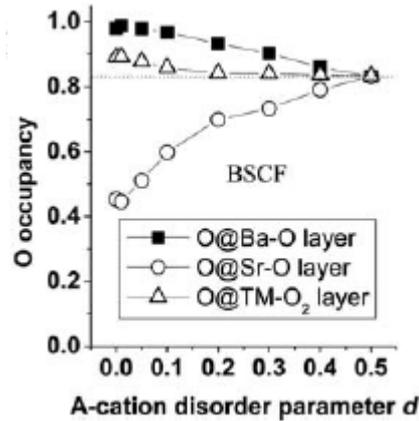


Рис. 1.24. Степени заполненности кислородом своих позиций в различных слоях  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$  в зависимости от параметра разупорядочения  $d$  в А-подрешётке [135]

Из рисунка 1.24 видно, что при  $d = 0$  почти все позиции кислорода заполнены им в слоях  $[\text{BaO}]$  или  $[(\text{Co/Fe})\text{O}_2]$ , что указывает на значительное затруднение для движения ионов кислорода через эти слои. При  $d = 0.5$  вакансии кислорода распределены по слоям равномерно, а теоретически рассчитанные значения коэффициента диффузии являются наивысшими и, как было указано ранее, наиболее близки к экспериментально полученным значениям, взятым из литературы. Авторы отмечают, что присутствие кислородных вакансий во всех трёх слоях оксида  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  обеспечивает наиболее быструю диффузию кислорода в нём.

В работе [136] методом теории функционала плотности (DFT) были описаны атомная и электронная структуры и транспортные свойства оксида  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ . Авторами для ячейки со сверхструктурой  $2 \times 2 \times 2$  были рассмотрены 9 вероятных неэквивалентных распределений катионов в А- и В-подрешётках. Рассчитанные для них факторы Больцмана по отношению к сумме факторов составили от 6 до 18 %, на основании чего был сделан вывод об отсутствии предпочтительного распределения. Далее была рассчитана относительная стабильность данной ячейки с дефицитом по кислороду и различными позициями вакансий. Установлено, что вакансии кислорода демонстрируют выраженную тенденцию к образованию кластеров (L-форма для

трёх и квадрат для четырёх вакансий) и это согласуется с описанием структуры  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  в рамках кубической симметрии. Данное свойство отличает  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  от  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , у которого вакансии кислорода располагаются в линию и наблюдается фазовый переход в структуру браунмиллерита. Элементарная длина диффузии вакансии кислорода для случая образования кластера вакансий в виде квадрата можно проследить, используя моделирование методом Nudged Elastic Band (NEB):

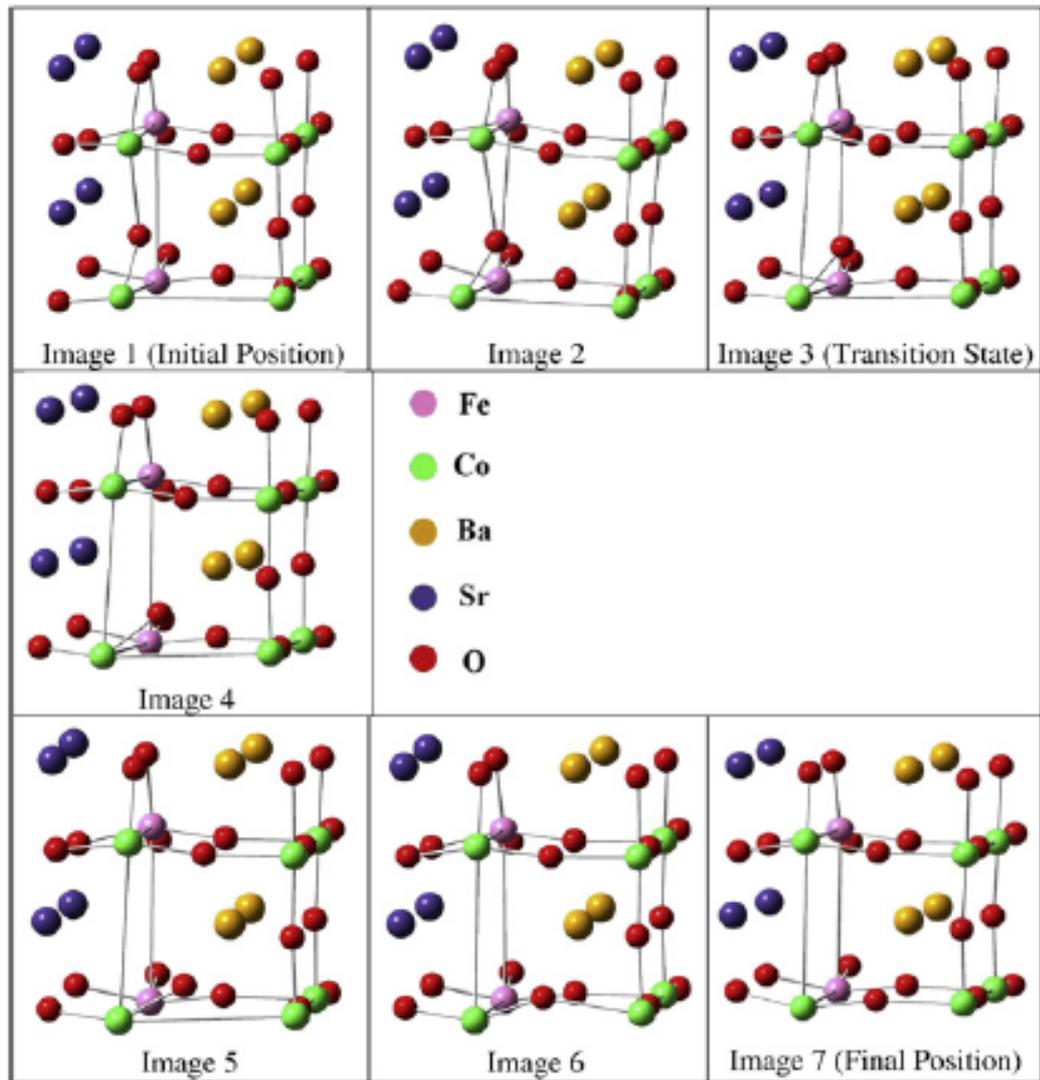


Рис. 1.25. Элементарный шаг диффузии вакансии кислорода для случая образования кластера вакансий в виде квадрата, смоделированный методом NEB

Проведённые расчёты энергии активации процесса диффузии кислорода показали, что наименьшие её значения получаются в случаях, когда кислород перемещается по позициям, окружённым как можно большим числом ионов Ва и Со.

Имеющиеся в литературе данные по коэффициенту диффузии кислорода в  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  приведены на рисунке 1.26. Экспериментальные условия и эффективные энергии активации процессов обмена и диффузии кислорода представлены в таблице 1.6.

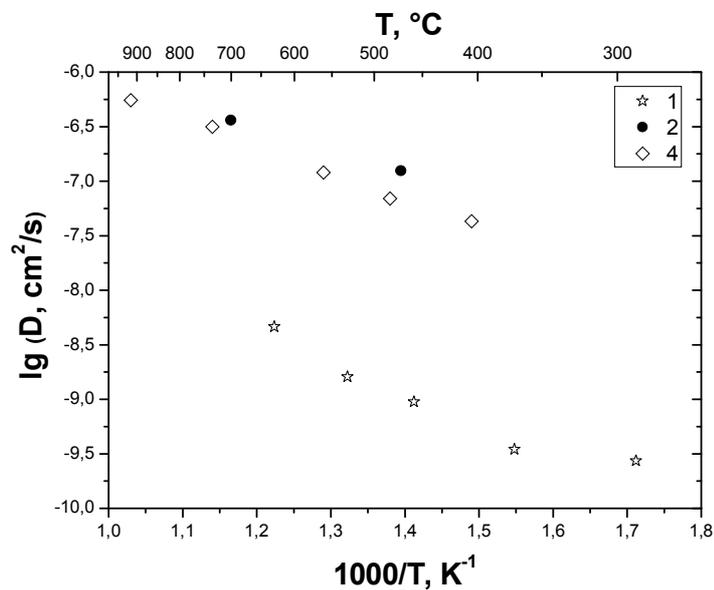


Рис. 1.26. Зависимость коэффициента диффузии кислорода от температуры для  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  (номер данных на рисунке соответствует номеру данных в таблице 1.6 на странице 57)

На рисунке 1.26 видно, что данные, полученные разными исследовательскими группами, довольно сильно отличаются друг от друга. Это отличие, вероятно, является следствием влияния микроструктуры изученных образцов (особенно пористости и размеров зёрен) на коэффициент диффузии кислорода.

### 1.3.6. Диффузия кислорода в $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ( $\text{Ln} = \text{Pr, Sm, Gd}$ )

В работе [13] были проведены исследования структуры  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  методом порошковой дифракции нейтронов на воздухе при температурах 596–1000 °С. Методом Ритвелда был проведён анализ полученных данных, который позволил рассчитать факторы заполнения позиций кристаллической решётки ионами.

Таблица 1.7.

Структурные параметры  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.357}$  при 1000.3(8) °С на воздухе [13]

Позиция атома	Фактор заполнения (g)	x	y	z
Pr 1d	1	1/2	1/2	1/2
Ba 1c	1	1/2	1/2	0
Co 2g	1	0	0	0.2522(6)
O1 1a	1	0	0	0
O2 1b	0.375(11)	0	0	1/2
O3 4i	0.996(3)	0	1/2	0.29163(19)

Из данных таблицы 1.7 следует, что заполненность позиций O2 атомами кислорода является достаточно низкой. Данные позиции кислорода локализованы в плоскости [PrO]. Результаты расчета межатомных расстояний в слоях кристаллической структуры, состоящих из плоскости [PrO2] и двух плоскостей [CoO3], показывают, что катионы Co смещены вдоль оси *c* к слою [BaO1], а анионы O3 – к слою [PrO2]. Авторы объясняют это действием электростатических сил: в слое [BaO1] позиции и катионов, и анионов полностью заполнены, поэтому суммарный эффективный заряд слоя равен нулю, в то время как в слое [PrO2] наблюдается довольно сильный недостаток ионов кислорода и суммарный эффективный заряд слоя отличен от нуля и положителен.

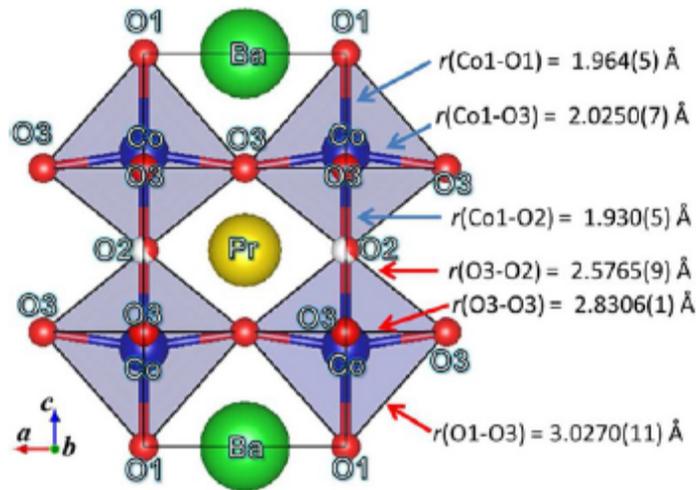


Рис. 1.27. Уточнённая кристаллическая структура  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.357}$  при  $1000^\circ\text{C}$  с обозначенными синим цветом октаэдрами  $\text{CoO}_6$ . Жёлтые, зелёные и синие сферы обозначают атомы Pr, Ba и Co, соответственно. Красные и красно-белые обозначают занятые и дефектные позиции кислорода, соответственно. Синие и красные стрелки обозначают расстояния катион–анион и анион–анион, соответственно [13]

На рисунке 1.27 видно, что расстояние  $\text{O3–O2}$  является более коротким, чем  $\text{O1–O3}$ , поэтому сделано предположение, что диффузия кислорода протекает именно по этим двум позициям. Значения параметров атомного смещения для ионов  $\text{O2}$  и  $\text{O3}$  оказались более высокими, а суммы валентных усилий – более низкими, чем для ионов  $\text{O1}$ . Эти результаты подтвердили предположение о том, что диффузия кислорода протекает преимущественно по позициям  $\text{O2}$  и  $\text{O3}$  (рис. 1.28).

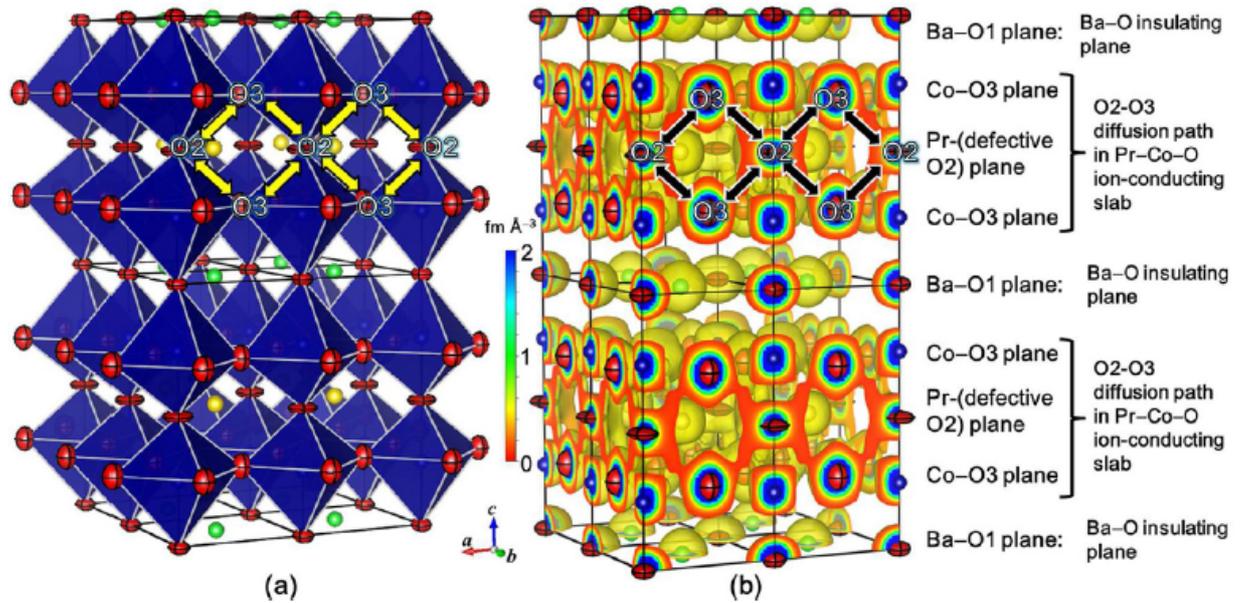


Рис. 1.28. (a) Уточнённая кристаллическая структура  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.357}$  при  $1000\text{ °C}$  с обозначенными синим цветом октаэдрами  $\text{CoO}_6$  и красным цветом термическими эллипсоидами кислорода. Жёлтые и зелёные сферы обозначают Pr и Ba, соответственно. (b) Распределения ядерных плотностей в  $bc$  и  $ca$  плоскостях и жёлтая изоповерхность ядерной плотности в  $0.085\text{ fm}\cdot\text{Å}^{-3}$  при  $1000\text{ °C}$  для  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.357}$  [13]

В работе [137] методом молекулярной динамики был рассмотрен механизм диффузии кислорода в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  с разным параметром разупорядочения в A-подрешётке. Рассчитанные профили плотности кислорода показали, что для упорядоченного  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  диффузия кислорода является сильно анизотропной и движение ионов кислорода преимущественно осуществляется по позициям O2 и O3 вдоль плоскости  $ab$ , тогда как для разупорядоченного – диффузия кислорода равновероятна во всех направлениях (рис. 1.29).

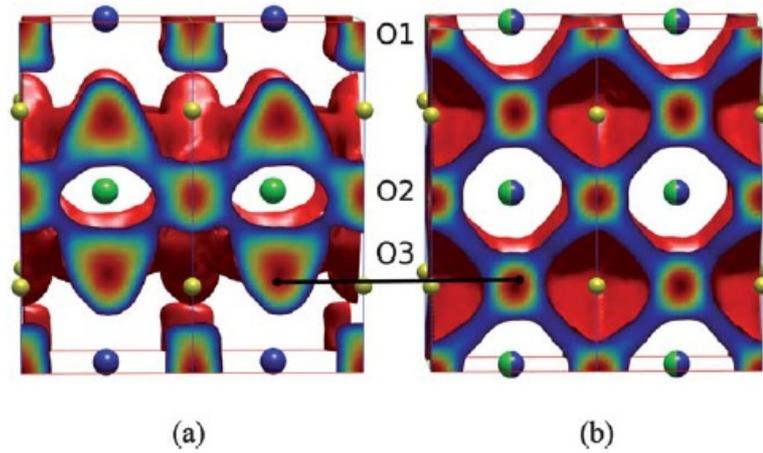


Рис. 1.29. Рассчитанные профили плотности кислорода, показывающие пути диффузии кислорода для упорядоченного (a) и разупорядоченного (b)  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  при 900 К [137]

Также было изучено влияние параметра разупорядочения в А-подрешётке на отношение коэффициентов диффузии кислорода вдоль оси  $c$  ( $D_c$ ) и плоскости  $ab$  ( $D_a$ ) и общую диффузию кислорода в оксиде. Рассчитанные значения представлены на рисунке 1.30.

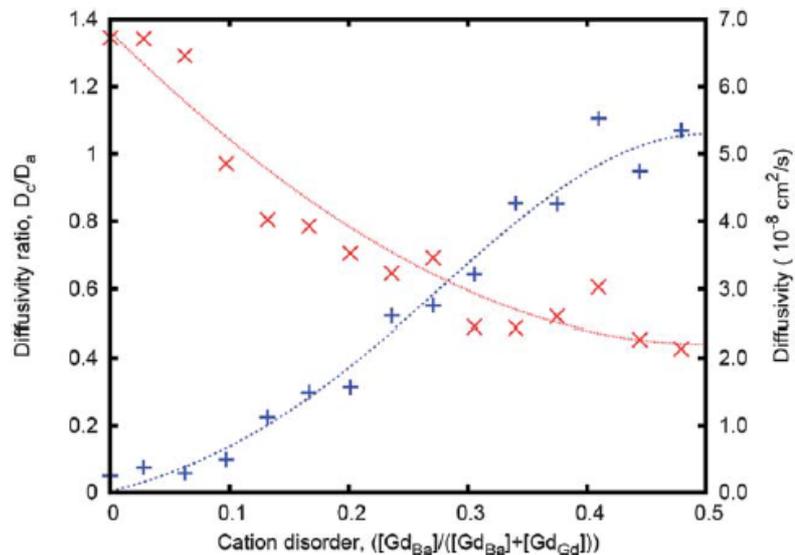


Рис. 1.30. Отношение коэффициентов диффузии  $D_c/D_a$  (+, голубая линия) вдоль  $a$ - и  $c$ -осей в зависимости от катионного разупорядочения при 1200 К для  $\delta = 0.5$ .  
Зависимость коэффициента диффузии ( $\times$ , красная линия) от катионного разупорядочения [137]

Видно, что отношение коэффициентов диффузии кислорода  $D_c/D_a$  увеличивается при увеличении параметра разупорядочения, а общий коэффициент диффузии кислорода – уменьшается. Авторы предполагают, что на параметр разупорядочения, а следовательно и на диффузию кислорода в оксиде, могут оказывать влияние такие факторы, как выбор метода приготовления образца и условий термической обработки.

Те же авторы в работе [138] применили метод молекулярной динамики для определения анизотропии диффузии кислорода в  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ . Расчёт плотности кислорода показал, что диффузия кислорода протекает преимущественно по позициям кислорода в слоях  $[\text{CoO}]$  и  $[\text{PrO}]$  аналогично  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ .

Экспериментальное подтверждение анизотропии диффузии кислорода в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  представлено в работе [130] на плёнках данного оксида методом изотопного обмена с использованием ВИМС. Плёнки были нанесены на монокристаллы  $\text{SrTiO}_3$  (100) и  $\text{NdGaO}_3$  (110), т.е. с разными кристаллографическими плоскостями, для того чтобы получить для них разную эпитаксиальную ориентацию (рис. 1.31).

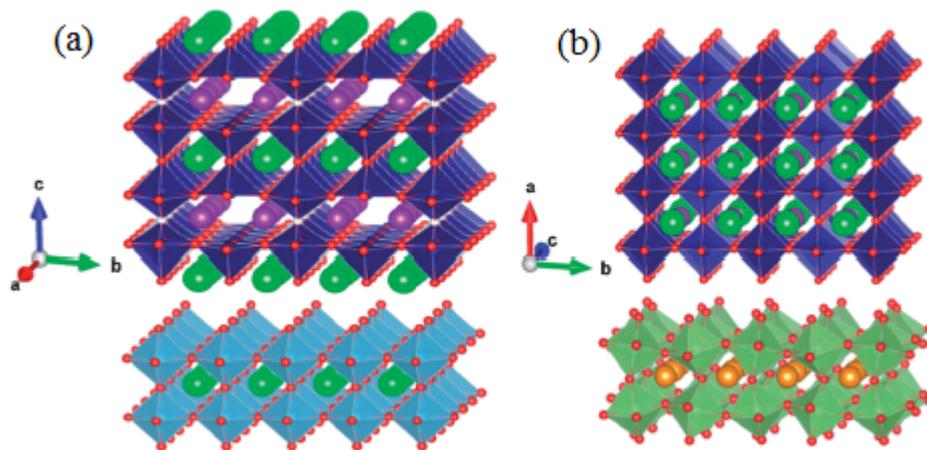


Рис. 1.31. Схемы эпитаксиальных ориентаций между плёнками  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и субстратами  $\text{SrTiO}_3$  (100) (a) и  $\text{NdGaO}_3$  (110) (b) (обозначения окрашенных сфер: Gd – фиолетовый ( $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ), Ba – зелёный ( $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ), Sr – зелёный ( $\text{SrTiO}_3$ ), Nd – золотой ( $\text{NdGaO}_3$ )) [130]

Эксперимент по изотопному обмену был реализован в различных геометриях: поперечной и продольной (рис. 1.32).

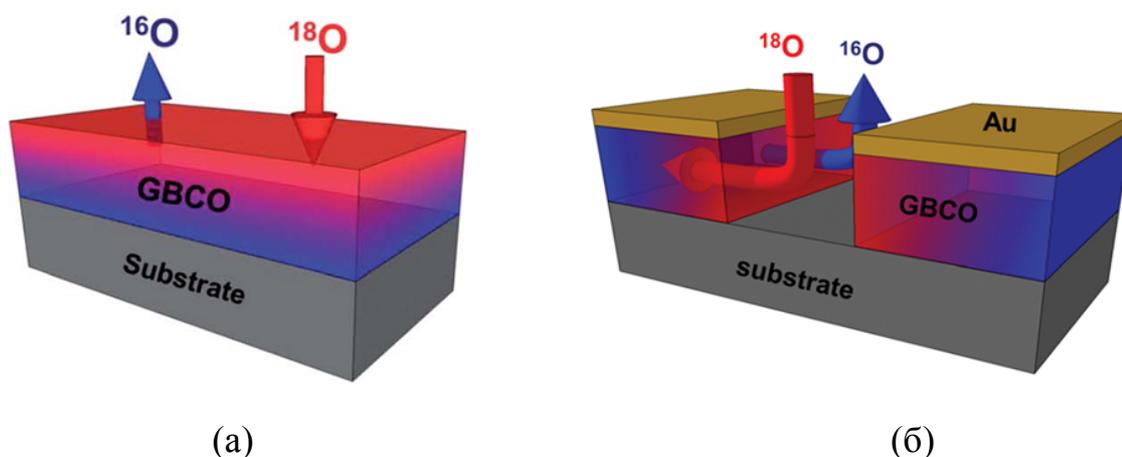


Рис. 1.32. Схемы реализации эксперимента по изотопному обмену [130]:  
(а) в поперечной геометрии; (б) в продольной геометрии

Вследствие очень малой толщины плёнок, определить коэффициент диффузии в эксперименте с поперечной геометрией не представляется возможным. Эксперимент с продольной геометрией показал отличие в значениях коэффициента диффузии плёнок  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , нанесённых на разные оксиды. Из рисунка 1.33 видно, что при низких температурах диффузия кислорода вдоль плоскости  $ab$  почти на порядок больше, чем вдоль плоскости  $cb$ . Авторы предполагают, что данное отличие связано с локализацией кислородных вакансий преимущественно в плоскостях  $[\text{GdO}]$ , которая приводит к образованию каналов для быстрой диффузии кислорода. В области более высоких температур значения коэффициентов диффузии кислорода вдоль плоскостей  $ab$  и  $cb$  очень близки, что говорит об исчезновении анизотропии.

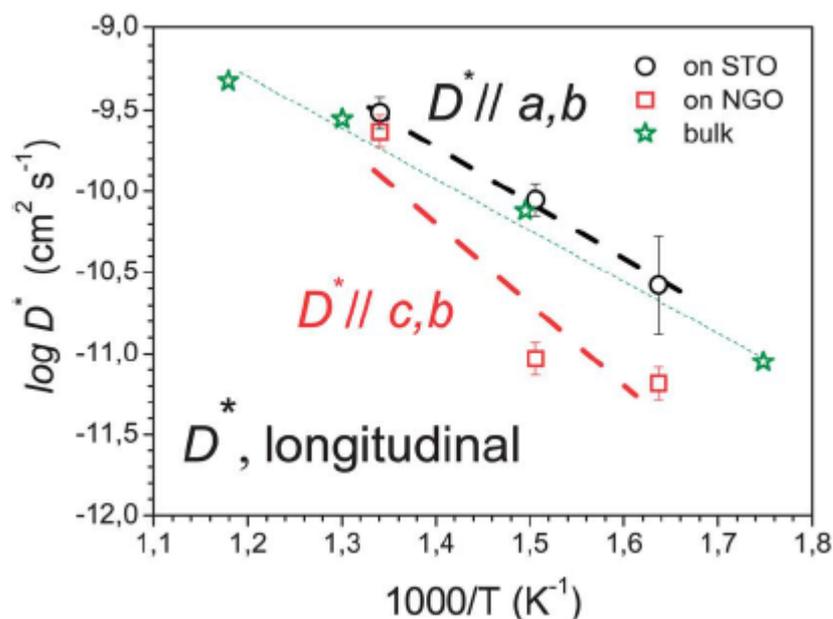


Рис. 1.33. Коэффициенты диффузии кислорода плёнок  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  с различными ориентациями в зависимости от температуры, измеренные в экспериментах с продольной геометрией, в сравнении с коэффициентами диффузии кислорода объёмного образца  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , взятыми из литературы [130]

В работах [139, 140] методами порошковой дифракции нейтронов и молекулярной динамики был исследован  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  изоструктурный к  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ . Результаты показали, что вакансии кислорода преимущественно локализуются в слоях  $[\text{NdO}]$ , поэтому наиболее вероятной предполагается диффузия кислорода вдоль плоскости  $ab$ . Данные, полученные на  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , находятся в полном соответствии с результатами исследований  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , описанных выше.

Имеющиеся в литературе данные по коэффициенту диффузии кислорода в  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  приведены на рисунке 1.34. Экспериментальные условия и эффективные энергии активации процессов обмена и диффузии кислорода представлены в таблице 1.6.

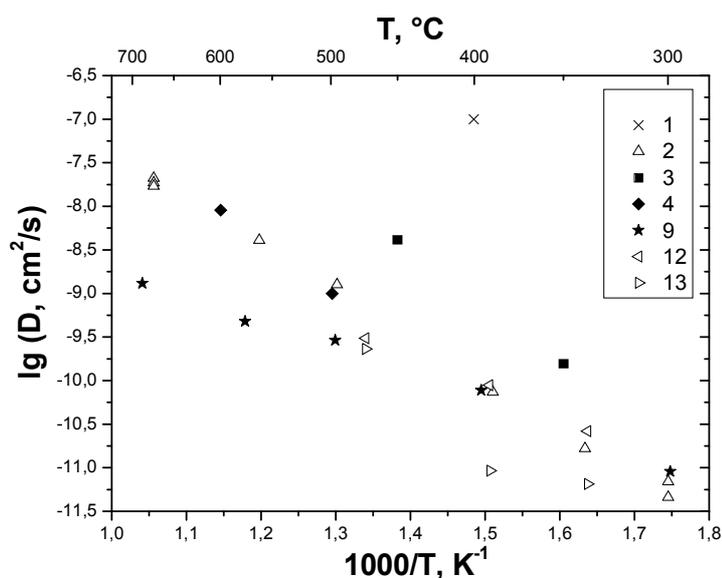


Рис. 1.34. Зависимость коэффициента диффузии кислорода от температуры для  $PrBaCo_2O_{6-\delta}$  и  $GdBaCo_2O_{6-\delta}$  (номер данных на рисунке соответствует номеру данных в таблице 1.6 на странице 57)

На рисунке 1.34 видно, что данные, полученные разными исследовательскими группами, довольно сильно отличаются друг от друга. Это отличие, вероятно, является следствием разной микроструктуры изученных образцов. Исходя из имеющихся значений довольно трудно сделать вывод о влиянии катиона РЗМ, концентрации вакансий кислорода и анизотропии диффузии кислорода на коэффициент диффузии кислорода в ряду  $PrBaCo_2O_{6-\delta}$  –  $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ .

#### 1.4. Электрохимическая кинетика восстановления кислорода на пористых электродах, состоящих из оксидов со структурой перовскита

В настоящий момент существует много работ, в которых методом импедансной спектроскопии проводятся исследования ячеек с электролитами из  $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2-\delta}$  или на основе  $CeO_2$  и катодными материалами из оксидов со структурой перовскита. Целью данных исследований, чаще всего, является получение значений поляризационного сопротивления электрода и сопротивления электролита. Описание полученных спектров импеданса (годографов) обычно проводят с помощью метода эквивалентных электрических схем. Отдельные элементы таких схем характеризуют какие-либо физико-химические или электрохимические процессы, протекающие в реальной изучаемой ячейке. Однако выбор эквивалентной схемы в каждом конкретном случае может быть неочевидным, так как общих подходов для анализа годографов нет. Так же не во всех работах проводится сопоставление полученной эквивалентной схемы с определённой физической моделью протекающих процессов. Наиболее распространённые виды эквивалентных схем, описывающие годографы обсуждаемых объектов, приведены ниже.

В работе [141] исследованы симметричные ячейки на основе электролита  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  с оксидами  $GdBaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$  ( $M = Ni, Fe; x = 0, 0.3, 0.6$ ) в качестве электродов. Спектры импеданса для симметричной ячейки  $O_2, GdBaCo_2O_{6-\delta} | Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} | GdBaCo_2O_{6-\delta}, O_2$ , полученные при различных температурах на воздухе, и соответствующая им эквивалентная схема представлены на рисунке 1.35.

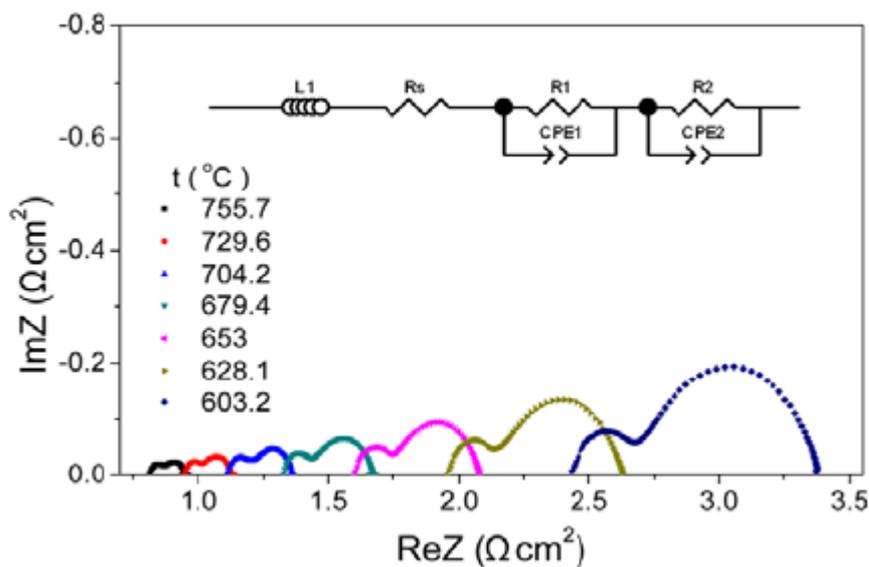


Рис. 1.35. Годографы симметричной ячейки

$\text{O}_2$ ,  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  |  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  |  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ,  $\text{O}_2$ , полученные при различных температурах на воздухе, и соответствующая им эквивалентная схема [141]

Обозначения в эквивалентной схеме:  $L_1$  – индуктивность, вызванная токоподводами;  $R_s$  – омическое сопротивление электролита и сопротивление контакта «электрод – токовый коллектор» (пересечение годографа в области высоких частот с осью действительной составляющей импеданса);  $R_1$  и  $R_2$  с параллельно связанными с ними элементами с постоянным фазовым углом  $\text{CPE1}$  и  $\text{CPE2}$  – высокочастотная и низкочастотная дуги, соответственно, связанные с электродным процессом. Общее поляризационное сопротивление,  $R_c$ , находится как  $R_c = R_1 + R_2$ . Данная эквивалентная схема была применена ко всему ряду изученных образцов, кроме образца с электродным материалом  $\text{GdBaCo}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{6-\delta}$ , где сопротивление  $R_2$  было заменено на элемент Варбурга для лучшей обработки спектров.

На спектрах можно чётко выделить две дуги, которые, по мнению автора, показывают, что существует два типа процессов восстановления кислорода, к примеру, химические, электрохимические или транспортные процессы, происходящие в диапазоне средних температур (500 – 750 °C).

Температурные зависимости сопротивлений  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_c$  и их энергии активации для катодного материала  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  представлены на рисунке 1.36.

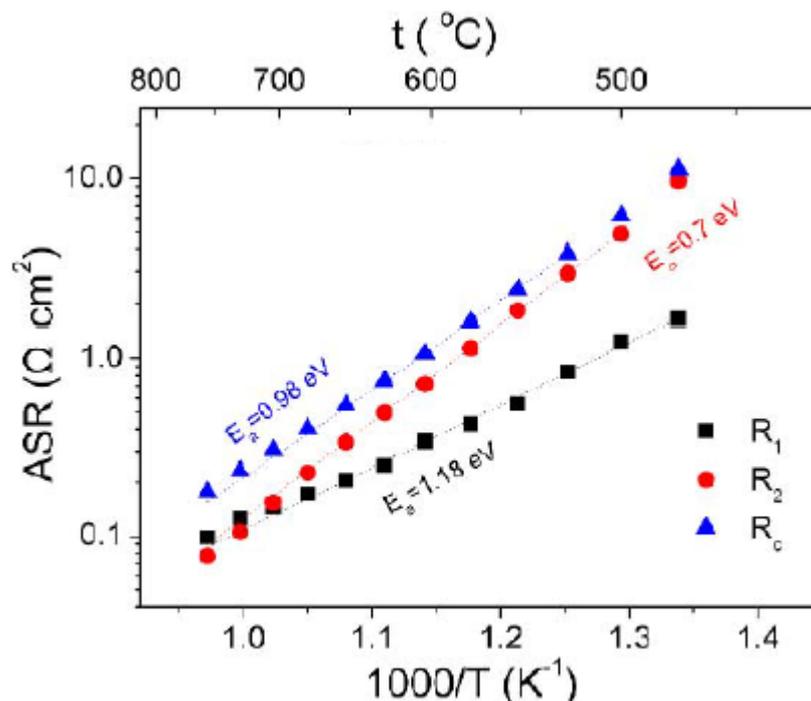
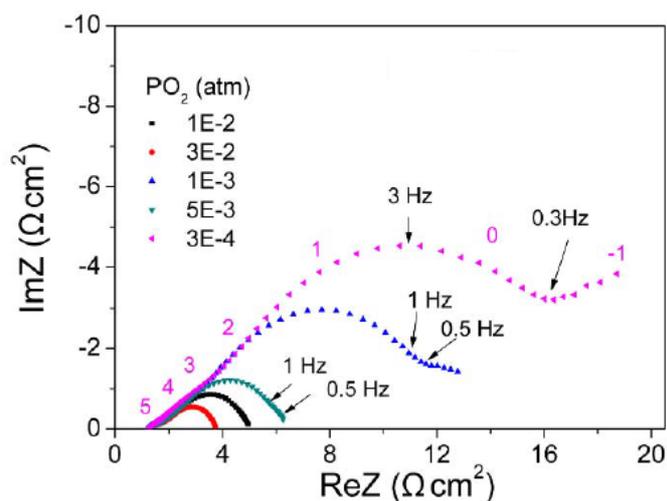


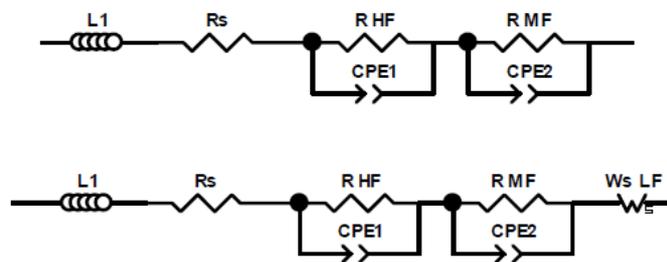
Рис. 1.36. Температурные зависимости сопротивлений  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_c$  и их энергии активации для катодного материала  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  [141]

На рисунке 1.36 видно, что при температурах выше  $750\text{ }^\circ\text{C}$   $R_2$  меньше  $R_1$ , поэтому, по мнению автора, на процесс восстановления кислорода преобладающее влияние оказывают процессы переноса заряда и потому предполагается его лёгкая активация. При температурах ниже  $700\text{ }^\circ\text{C}$   $R_1$  меньше  $R_2$ , поэтому лимитирующими факторами процесса восстановления кислорода являются процессы переноса массы без переноса заряда.

Для лучшего понимания происходящих процессов, связанных с восстановлением кислорода, измерения импеданса ячеек были выполнены в зависимости от парциального давления кислорода при одной температуре ( $700\text{ }^\circ\text{C}$ ). Пример данных в работе представлен на ячейке  $\text{O}_2, \text{GdBaCo}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{6-\delta} \mid \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95} \mid \text{GdBaCo}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{6-\delta}, \text{O}_2$  (рис. 1.37).



(a)



(б)

Рис. 1.37. Годографы импеданса симметричной ячейки

$O_2$ ,  $GdBaCo_{1.7}Ni_{0.3}O_{6-\delta}$  |  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  |  $GdBaCo_{1.7}Ni_{0.3}O_{6-\delta}$ ,  $O_2$  (a) и их

эквивалентные схемы (б) при 700 °С и разных парциальных давлениях кислорода

[141]

На рисунке 1.37 видно, что при парциальных давлениях кислорода от  $10^{-3}$  атм и ниже в низкочастотной области годографов появляется ещё одна дуга. Для описания данных спектров в эквивалентную схему был добавлен элемент Варбурга. Автор связывает полученные зависимости на годографах со следующими процессами:

1) высокочастотная часть спектра – перенос ионов кислорода через межфазную границу электролит – электрод. Данная часть спектра практически не зависит от парциального давления кислорода;

2) среднечастотная часть спектра – перекрывание индивидуальных вкладов от нескольких процессов, таких как обмен кислорода на поверхности электрода, диффузия кислорода в объёме образца и других. Амплитуда дуги данной части спектра возрастает при уменьшении парциального давления кислорода, которое соответствует нехватке окислителя;

3) низкочастотная часть спектра – диффузия кислорода по газовой фазе, которая происходит на поверхности электрода или в порах электрода. При температуре 700 °С и высоких парциальных давлениях кислорода вклад этого

процесса в сопротивление очень мал и его становится трудно выделить на спектре.

В работе указано, что поляризационное сопротивление имеет обратную зависимость от давления кислорода:  $R_{\eta} \propto P_{O_2}^{-m}$ . При этом, показатель степени (порядок реакции)  $m$  может быть использован для того, чтобы выявить скоростьопределяющую стадию электродной реакции (табл. 1.8).

Таблица 1.8.

Элементарные стадии и величины порядка ( $m$ ) катодной реакции

Порядок реакции $m$	Стадии реакции [142–149]
1	Адсорбция молекулярного кислорода на поверхности электрода или диффузия по газовой фазе в микроструктуре электрода
1/2	Диссоциация кислорода (адсорбция/десорбция) и восстановление или диффузия атомарного кислорода по поверхности
1/3	Обмен кислорода на поверхности
1/4	Реакция переноса заряда на электроде (или инкорпорирование $O_2$ в объём смешанного проводника)

На наш взгляд, столь однозначное соотнесение порядков  $m$  с соответствующими стадиями в таблице 1.8 не являются достаточно обоснованными.

Зависимость сопротивления электрода  $GdBaCo_2O_{6-\delta}$  от давления кислорода при 700 °С представлена на рисунке 1.38. Значения порядка реакции  $m$  для различных диапазонов частот в зависимости от выбранного диапазона давлений кислорода представлены в таблице 1.9 для всех электродных материалов, изученных в данной работе.

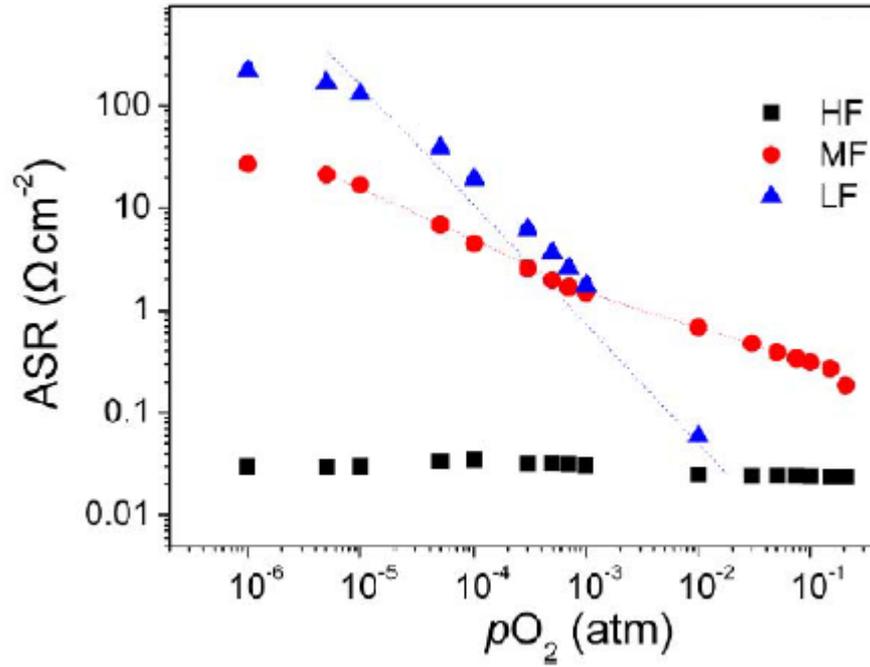


Рис. 1.38. Поведение высокочастотного (HF), среднечастотного (MF) и низкочастотного (LF) вкладов в сопротивление электрода  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  в зависимости от парциального давления кислорода при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  [141]

Таблица 1.9.

Порядки реакции  $m$  для разных катодных материалов в измеренных диапазонах частот и давлений кислорода

Electrode	$m (R_\eta \propto P_{\text{O}_2}^{-m})$	HF	m for MF		m in $R_\eta \propto P_{\text{O}_2}^{-m}$ for LF
		$10^{-5} \sim 0.21\text{ atm}$	$> 10^{-3}\text{ atm}$	$\leq 10^{-3}\text{ atm}$	$< 10^{-3}\text{ atm}$
GBCO		0.02	0.34	0.53	0.96
GBCF03		0.01	0.36	0.51	0.95
GBCF06		0.05	0.24	0.31	1.01
GBCN03		0.01	0.39	0.22	0.89
GBCN06		0.08	0.38	0.41	1.05

Полученные зависимости вкладов в сопротивление электрода, представленные на рисунке 1.38, автор описывает следующим образом:

1) Высокочастотная область.

Слабая зависимость вклада высокочастотной дуги в сопротивление электрода от давления кислорода предполагает, что он не связан с процессами переноса ни атомарного, ни молекулярного кислорода, а отражает процессы переноса заряда, такие как перенос ионов кислорода через межфазную границу электрод – электролит и реакцию на трёхфазной границе:



2) Среднечастотная область.

Поведение среднечастотного вклада указывает на протекание сразу нескольких индивидуальных процессов, что может приводить к значительным затруднениям при выявлении скоростьопределяющей стадии [142, 150]. Величина  $m$  также может быть использована для выявления скоростьопределяющей стадии. К примеру, когда  $m = 0.25$ , зависимость может отражать реакцию переноса заряда или диффузию  $O^-/O_{ad}$  вдоль поверхности электрода [147, 151], а в случае, когда  $m = 0.5$ , доминирующим процессом, который влияет на зависимость, может быть рассмотрена диссоциация молекулярного кислорода. В данной работе при высоких температурах и парциальных давлениях кислорода  $> 10^{-3}$  атм,  $m$  близко к  $1/3$ , что даёт основание считать реакцию обмена кислорода на поверхности электрода скоростьопределяющей.

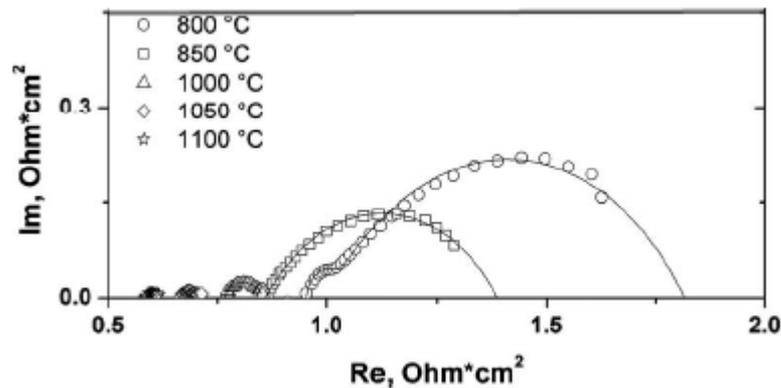
3) Низкочастотная область.

Появляется при низком парциальном давлении кислорода и показывает сильную зависимость от него с порядком реакции около 1. Связанный с этой частью годографа процесс может быть интерпретирован как ассоциативная адсорбция молекулярного кислорода или диффузия по газовой фазе внутри пор электрода, движущей силой которой является градиент химического потенциала газа:

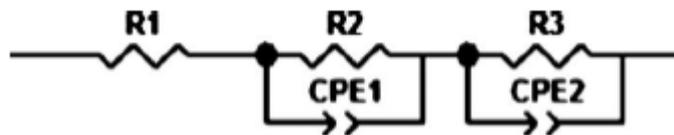




В работе [62] были исследованы симметричные ячейки на основе электролита  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  с оксидами  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0, 0.2$ ) в качестве электродов. Спектры импеданса для симметричной ячейки  $\text{O}_2, \text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} | \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} | \text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}, \text{O}_2$ , полученные при различных температурах на воздухе, и соответствующая им эквивалентная схема представлены на рисунке 1.39.



(a)



(б)

Рис. 1.39. Нодографы импеданса симметричной ячейки

$\text{O}_2, \text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} | \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} | \text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}, \text{O}_2$ , полученные при различных температурах на воздухе, (а) и соответствующая им эквивалентная схема (б) [62]

Описание элементов эквивалентной схемы выполнено аналогично описанию из работы [141], однако анализ эквивалентной схемы в работе не приводится. Поляризационное сопротивление электрода рассчитывалось как  $(R2+R3)/2$ .

В работе [152] методом СЭИ были исследованы симметричные ячейки  $O_2, La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta} | Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta} | La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}, O_2$  с разным средним диаметром частиц материала электрода в диапазонах температур 500–700 °С, частот 1 МГц – 0.05 Гц и величин катодного потенциала от 0 до –0.2 В на воздухе. Полученные спектры импеданса при температуре 600 °С и в отсутствие протекания постоянного тока представлены на рисунке 1.40.

В работе также проведено исследование по влиянию потенциала катода  $\Delta E$  на кинетику восстановления кислорода. Спектры импеданса приведены для образца 1 на рисунке 1.41.

Типичный вид данных, их обработка и соответствующая эквивалентная схема приведены на рисунке 1.42. Элементы эквивалентной схемы определены следующим образом:  $R_{ex} = Z'(\omega \rightarrow \infty)$  – сопротивление при очень высоких частотах (электролит + границы фаз),  $C_1$  и  $R_1$  – высокочастотные (для упрощения включены данные на средних частотах) ёмкость и сопротивление переноса заряда, соответственно,  $C_2$  и  $R_2$  – низкочастотные ёмкость и сопротивление переноса заряда,  $Z_w$  – импеданс диффузии по типу Варбурга.

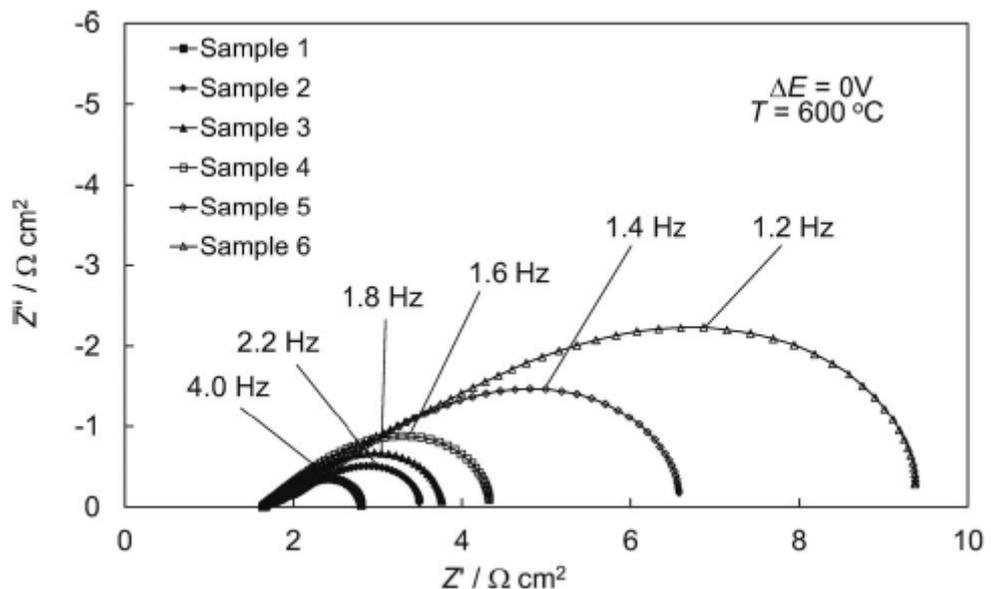


Рис. 1.40. Нодографы импеданса симметричных ячеек  $O_2, La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta} | Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta} | La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}, O_2$ . Образец 1 имеет минимальный средний размер частиц материала электрода [152]

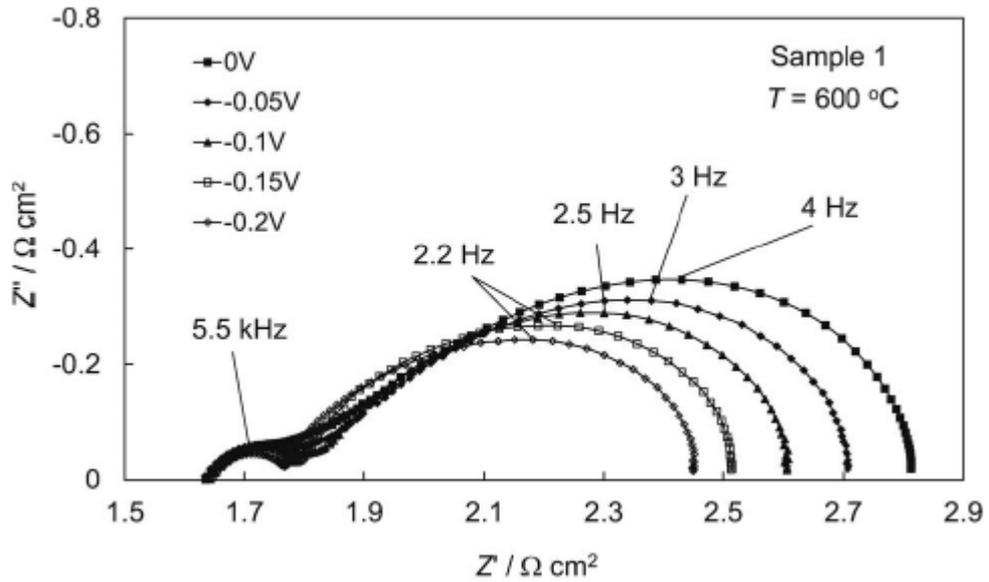


Рис. 1.41. Годографы импеданса симметричной ячейки  $\text{O}_2$ ,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  |  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  |  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{O}_2$  с минимальным средним размером частиц материала электрода при разных потенциалах на катоде [152]

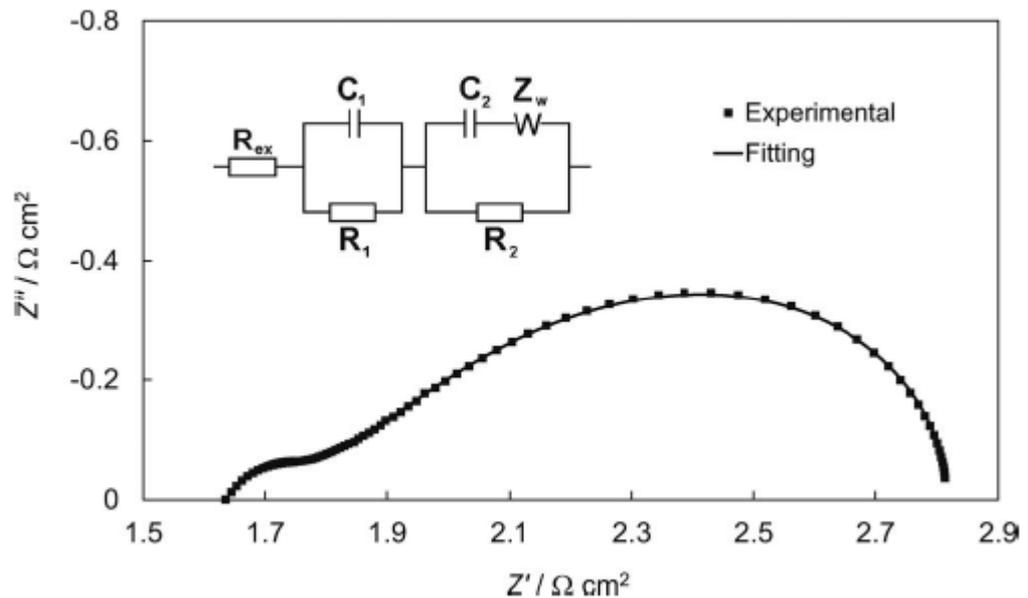


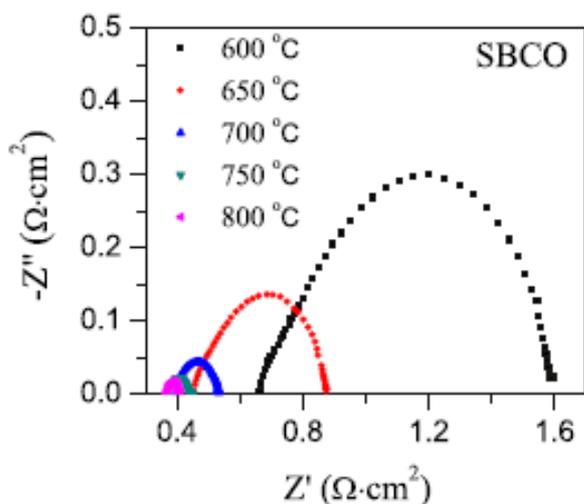
Рис. 1.42. Типичный вид годографа импеданса для исследованных симметричных ячеек и соответствующая ему эквивалентная схема [152]

Авторы отмечают, что сопротивление  $R_{\text{ex}}$  относится к сопротивлению электролита, так как изменение толщины электролита приводит к изменению  $R_{\text{ex}}$ , а также к контактному сопротивлению на границе «катод – электролит».

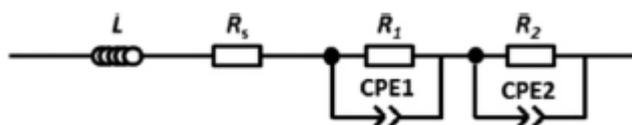
Полученные зависимости для сопротивления  $R_1$  позволяют сделать вывод, что оно отвечает за процессы, происходящие на трёхфазной границе, и зависит от её длины. Низкочастотная дуга отвечает кинетически смешанным процессам переноса заряда и массы. Величины экспоненты для импеданса Варбурга  $\alpha_w < 0.5$ , что означает наличие отклонений от классической модели полубесконечной диффузии. По этой причине, классический диффузионный элемент Варбурга был заменён на элемент Варбурга конечной длины. Низкочастотное сопротивление переноса заряда,  $R_2$ , и сопротивление диффузии,  $R_D$ , уменьшаются с увеличением температуры и отрицательного потенциала катода  $\Delta E$ . Похожая тенденция наблюдается при увеличении удельной площади поверхности,  $S_{FIB}$ , и длины трёхфазной границы для катодов. Это указывает на то, что ограничения массопереноса по большей части вызваны процессами на поверхности катода, такими как миграция и диффузия по поверхности заряженных форм кислорода.

В работе [153] исследованы симметричные ячейки на основе электролита  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  с оксидами  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{6-\delta}$  в качестве электродов. Спектры импеданса для симметричной ячейки  $\text{O}_2, \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} | \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9} | \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}, \text{O}_2$ , полученные при различных температурах на воздухе, и соответствующая им эквивалентная схема представлены на рисунке 1.43.

Описание элементов эквивалентной схемы выполнено аналогично описанию из работы [141], однако элементы  $R_1$  и  $R_2$  определены более подробно. Так,  $R_1$  представляет собой поляризационное сопротивление в области высоких частот, которое соответствует миграции и диффузии ионов кислорода из электролита в области трёхфазной границы, что облегчает перенос заряда.  $R_2$  является поляризационным сопротивлением в области низких частот, которое соответствует процессам адсорбции молекулярного кислорода, диссоциации и диффузии кислорода. Более детального анализа приведённой эквивалентной схемы в работе нет.



а)



б)

Рис. 1.43. Годографы симметричной ячейки

$O_2$ ,  $SmBaCo_2O_{6-\delta}$  |  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  |  $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ ,  $O_2$ , полученные при различных температурах на воздухе, (а) и соответствующая им эквивалентная схема (б) [153]

Таким образом, можно отметить, что однозначного способа интерпретации полученных методом СЭИ данных об электродном процессе в литературе нет. Это является также причиной того, что отсутствует единое мнение о механизме электродных процессов в электрохимических ячейках на основе кислород-ионных электролитов в контакте с электродными материалами на основе кобальтитов РЗМ и ЦЗМ. На наш взгляд, существенным продвижением в решении проблемы выделения отдельных стадий электродного процесса может стать измерение скоростей отдельных стадий независимыми методами. Таким независимым методом является метод изотопного обмена.

Попытка привлечения данных изотопного обмена для интерпретации кинетики электродных процессов в электрохимической ячейке  $O_2$ ,  $SmBaCo_2O_{6-\delta}$  |  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  |  $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ ,  $O_2$  была сделана в данной диссертационной работе.

## 1.5. Постановка задачи исследования

В результате анализа литературных источников можно сформулировать цель работы: выявить влияние процессов дефектообразования на поверхности и концентрации кислорода в оксидах на основе кобальтитов РЗМ и ЩЗМ на кинетику взаимодействия с кислородом газовой фазы.

В качестве объектов исследования в настоящей работе выбраны кобальтиты лантанидов-бария со структурой двойного перовскита общей формулы  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) и оксид со структурой перовскита  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1) аттестация элементного состава, кристаллической структуры и химического состава поверхности образцов исследуемых оксидов:  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) и  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ;

2) методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы исследовать кинетику взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидами  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) и  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  при температурах 550–850 °С и в диапазоне давлений кислорода 0.13–6.67 кПа; рассчитать значения скоростей межфазного обмена и коэффициентов диффузии кислорода.

3) провести анализ механизма обмена кислорода с оксидами  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) и  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , рассчитать скорости перераспределения изотопов между формами кислорода в газовой фазе и адсорбционном слое, а также между формами кислорода в адсорбционном слое и решётке оксида; выявить скоростьопределяющие стадии.

4) определить поляризационное сопротивление электродов симметричной ячейки  $\text{O}_2, \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} | \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9} | \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}, \text{O}_2$  методом спектроскопии электрохимического импеданса при температурах 600–700 °С и давлениях кислорода 0.26–52 кПа, обосновать выбор эквивалентной схемы для описания годографов импеданса.

5) на основе сопоставления данных, полученных методами спектроскопии электрохимического импеданса и изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы, выявить стадии электродного процесса и определить их вклады в поляризационное сопротивление электродов симметричной ячейки  $O_2, SmBaCo_2O_{6-\delta} | Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} | SmBaCo_2O_{6-\delta}, O_2$ .

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Синтез исследуемых оксидов

Порошок оксида  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  был получен методом спрей-пиролиза. Обжиг спрессованного порошка в виде стержня был выполнен при температуре 1050 °С в течение 3 часов (более подробно описано в работе [154]). Для измерений методом ИО-УГФ образец был вырезан в форме пластинки толщиной 0.8 мм и линейными размерами 8×8 мм.

Порошки оксидов двойных перовскитов получали по глицерин-нитратной технологии. Исходные вещества для приготовления образцов, их квалификации и условия предварительной обработки для удаления адсорбированной влаги и газов приведены в таблице. 2.1. При синтезе через жидкие прекурсоры использовали азотную кислоту  $HNO_3$  (квалификация ч.д.а.) и глицерин (квалификация ч.д.а.). Металлический кобальт получали восстановлением из его оксида  $Co_3O_4$  (х.ч.) при 500–600 °С в токе водорода.

Таблица 2.1.

Квалификация и режимы обжигов исходных компонентов для синтеза порошков двойных перовскитов

Реактив	Квалификация	Температура прокаливания, °С	Время прокаливания, ч
$Pr_6O_{11}$	ос.ч.	450	10
$Sm_2O_3$	СМО-Л	1100	12
$Gd_2O_3$	ГДО-Г	1100	12
$BaCO_3$	ос.ч.	650	3

По глицерин-нитратной технологии навески исходных компонентов растворяли в 4.5 М азотной кислоте  $HNO_3$  (соотношение 1:3) при нагревании. Затем к раствору добавляли глицерин, количество которого рассчитывали на

полное восстановление нитрат-ионов. Полученный раствор выпаривали в фарфоровой чашке. После обезвоживания образовывался вязкий гель, который при дальнейшем нагревании самовоспламенялся. Сухой остаток был перетёрт в среде этилового спирта, медленно нагрет до 800 °С с выдержками в течение 2 часов через каждые 200 °С и снова перетёрт с этиловым спиртом. Конечный обжиг проводили при 1100 °С в два этапа по 8 часов с промежуточным перетиранием в этиловом спирте. Для измерений методом ИО-УГФ образцы были спрессованы в виде таблеток толщиной 2–3 мм и обожжены при 1200 °С в течение 24 часов. Полученные таблетки были сошлифованы до толщины 0.8 мм и имели диаметр 9 мм. Относительная плотность таблеток составила 93 % и выше.

Для изготовления симметричных ячеек на основе церий-самариевого электролита синтезировали порошок оксида  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  методом обратного осаждения, используя в качестве прекурсоров  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (таблица 2.1.) и  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.). Навески оксида  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  растворяли в  $\text{HNO}_3$  (1:1), а  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – в воде. Полученные растворы смешивали в стехиометрическом соотношении. Контроль катионного состава полученного раствора осуществляли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США). Далее, катионы церия и самария из раствора осаждались избытком раствора аммиака с контролем pH. Воду удаляли выпариванием на электрической плите. Образовавшийся сухой остаток перетирали в порошок и обжигали при температуре 950 °С в течение 2 ч. Затем порошок снова перетирали и прессовали в таблетки, которые спекали при температуре 1600 °С в течение 5 ч. Полученные таблетки имели диаметр 13 мм и толщину 0.9 мм. Относительная плотность составила 98 %.

Из полученных таблеток электролита для измерений методом спектроскопии электрохимического импеданса были изготовлены симметричные ячейки  $\text{O}_2, \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} | \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9} | \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}, \text{O}_2$ . Для этого на таблетки  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  с двух сторон методом окрашивания наносили пасту из порошка  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и органического связующего в виде квадрата со стороной 7 мм.

Количество наносимой пасты составило около  $12 \text{ мг/см}^2$ . Электроды припекали при  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 часов на воздухе.

## 2.2. Рентгенофазовый анализ

Определение фазового состава образцов проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC (RIGAKU, Япония) в излучении  $\text{Cu}_{K\alpha}$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) в интервале углов  $10^\circ < 2\Theta < 90^\circ$  при угловой скорости сканирования  $2^\circ/\text{мин}$ .

## 2.3. Элементный анализ

Определение химического состава исследуемых оксидов проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США), а также методом рентгенофлуоресцентного спектрального анализа на приборе XRF-1800 (Shimadzu, Япония). Общие ошибки определения методов не превышали 2–3 и 5 отн. %, соответственно.

## 2.4. Растровая электронная микроскопия

Исследование микроструктуры поверхности и поперечных шлифов материалов проводили методом растровой электронной микроскопии на микроскопе MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия). Элементный состав поверхности изучали методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью микроскопа JSM-5900LV (JEOL, Япония), оснащённым волнодисперсионным INCA Wave 500 микроанализатором (Oxford Instruments, Великобритания).

Пробоподготовку шлифов проводили с помощью шлифовально-полировального станка Allied MetPrep 4 / PH-4 (Allied, США) по оригинальной методике. Для сохранения пористой структуры исследуемые образцы пропитывались в вакууме эпоксидной смолой.

## 2.5. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Элементный состав «внешних» слоёв поверхности оксидов был исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометрическом комплексе, изготовленном на базе вакуумной системы Multiprob Compact, оснащённой энергоанализатором EA-125 (Scienta Omicron, Германия). Рентгеновская трубка с алюминиевым анодом мощностью 165 Вт являлась источником рентгеновских лучей. Энергетическая шкала была откалибрована по следующим линиям: Au  $4f_{7/2}$  (84.00 eV), Ag  $3d_{5/2}$  (368.29 eV) and Cu  $2p_{3/2}$  (932.67 eV). Точность определения позиций пиков составила 0.1 эВ. Глубина анализа составила около 10 нм.

## 2.6. Метод изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы

### 2.6.1. Описание экспериментальной установки

Изучение кинетики обмена кислорода оксидов с молекулярным кислородом газовой фазы проводили в статической установке с циркуляцией. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 2.1. Установка состоит из двух частей: газовый контур и кварцевый реактор с образцом (7), который помещён в печь. Они вакуумплотно соединены друг с другом посредством вакуумного вентиля. Объем газового контура составляет 500 мл. По газовому контуру циркулирует кислород, в котором в процессе эксперимента изменяется изотопный состав по трем массам: 32, 34, 36 для молекул, содержащих два атома кислорода  $^{16}\text{O}$ , атомы  $^{18}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}$ , и два атома  $^{18}\text{O}$ , соответственно. Газовый контур посредством вакуумного вентиля соединен с квадрупольным масс-спектрометром с ионизацией электронным ударом 5973N MSD (Agilent, США) (1), который регистрирует состав газовой фазы в течение всего эксперимента.

Установка оснащена трехступенчатой системой вакуумной откачки газового контура. Сначала откачка осуществляется с помощью вакуумного поста марки Mini-TASK AG 81 (Agilent, США) (5), который содержит в себе низковакуумный безмасляный диафрагменный и турбомолекулярный насосы. Остаточное давление составляет порядка 1.33 мПа. Для откачки на высокий вакуум установка оснащена насосом магнитоэлектрическим диодным НМД-0.16-1 (СССР) (2). Остаточное давление  $\sim 1.33$  мкПа. Для обеспечения равномерного распределения газа в контуре установка содержит магнитный циркуляционный насос (СССР) (3). Для измерения давления в газовом контуре подсоединены комбинированные датчики давления Bayard-Alpert Pirani Gauge FRG-720 (Agilent, США) (4) с возможностью измерения давления кислорода в диапазоне от 101.33 до  $10^{-7}$  кПа.

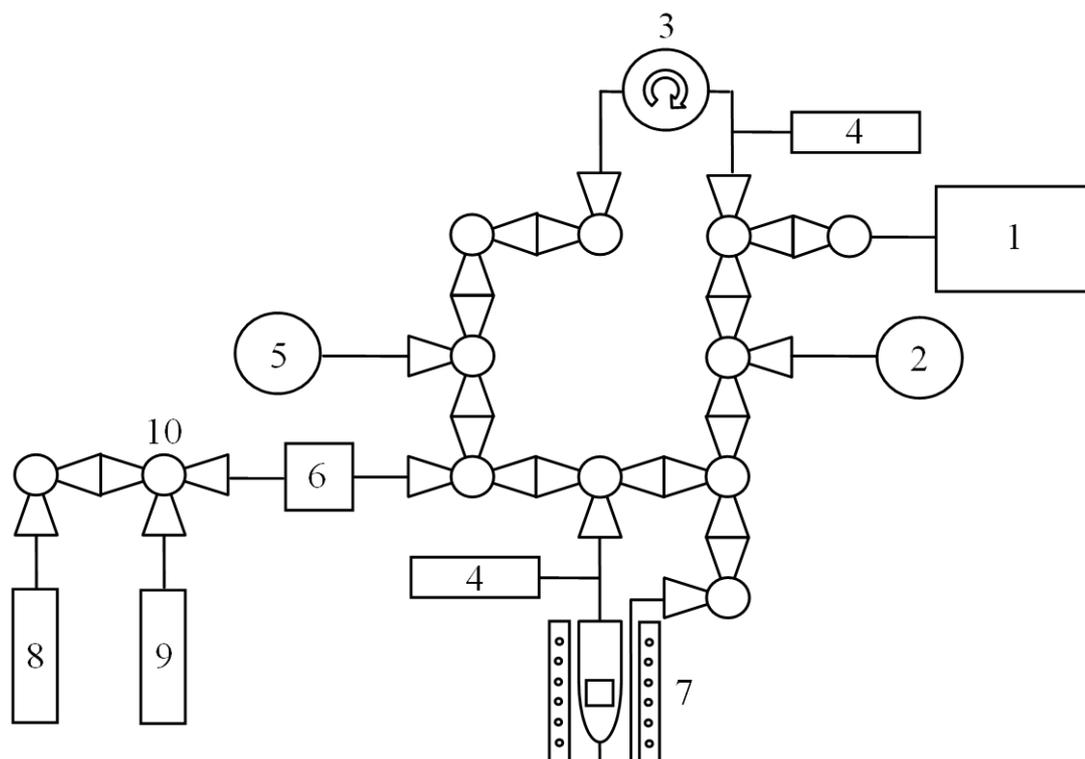


Рис. 2.1. Принципиальная схема экспериментальной установки для исследования изотопного обмена: 1 – масс-спектрометр 5973N MSD; 2 – насос магниторазрядный диодный НМД-0.16-1; 3 – насос магнитный циркуляционный; 4 – датчик давления Bayard-Alpert Pirani Gauge FRG-720; 5 – вакуумный пост Mini-Task AG 81; 6 – автоматическая система напуска СНА-1; 7 – реактор с образцом; 8 – баллон с кислородом  $^{18}\text{O}_2$ ; 9 – баллон с кислородом  $^{16}\text{O}_2$ ; 10 – вакуумный вентиль ДУ-6.

Напуск газов в контур осуществляли с помощью автоматической системы напуска СНА-1 (СССР) (6) из баллонов (8) и (9). Для поддержания постоянной температуры в реакторе использовали терморегулятор ВАРТА ТП703 (ВАРТА, Россия) в соединении с термопарой типа ТХА.

### 2.6.2. Методика эксперимента

Исследуемый образец помещали в реактор (7) при комнатной температуре, проводили откачку газового контура на высокий вакуум. После включения масс-спектрометра (1) проводили выдержку около 24 часов для того, чтобы ионный ток массовых чисел 28, 18, 32 стабилизировался.

До начала измерений при заданной температуре и давлении кислорода образец приводили в равновесие с газовой фазой (кислород особой чистоты – 99.999 %). Возможность установления равновесия является одним из основных преимуществ метода изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы. Основным критерий установившегося равновесия с газовой фазой – постоянство давления в системе.

После установления равновесия образца с газовой фазой, сообщение между реактором (7) и газовым контуром перекрывали с помощью вакуумного вентиля, при этом температура и давление кислорода в реакторе оставались неизменными. Из газового контура откачивали кислород природного изотопного состава и осуществляли напуск кислорода, обогащенного изотопом кислорода  $^{18}\text{O}$  (степень обогащения – 83–90 %), до давления, равного давлению в реакторе. Далее, производили запуск программы работы масс-спектрометра (1) для записи зависимости ионного тока массовых чисел 32, 34, 36 от времени. Момент открытия реактора (7) считали началом процесса измерений.

### 2.6.3. Обработка экспериментальных данных

Анализ экспериментальных данных проводили с помощью программного обеспечения, разработанного Ананьевым М. В. [155]. Данная программа предназначена для вычисления значений скорости межфазного обмена и коэффициента диффузии кислорода по модели Клира с соавт. [84]. В основе метода поиска этих параметров лежит минимизация функции суммы квадратов отклонений рассчитанных значений доли 18-изотопа кислорода в газовой фазе от экспериментальных. Функция суммы квадратов отклонений часто используется в подобных расчетах [156, 157]. Вид окна программы с обработкой экспериментальных данных представлен на рисунке 2.2.

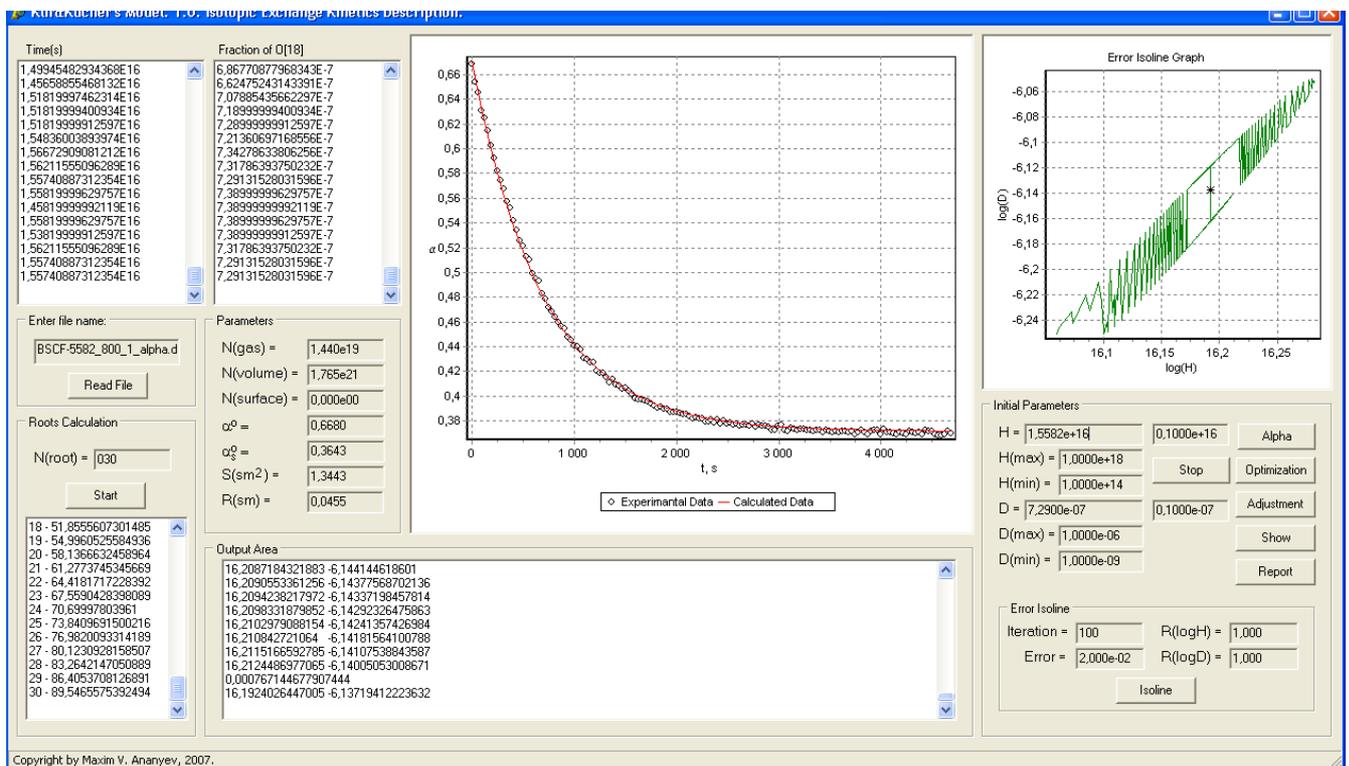


Рис. 2.2. Вид окна программы для расчета по модели Клира с соавт.

Особенностью программы является наличие двух процедур для вычисления варьируемых параметров (скорости обмена и коэффициента диффузии), а также использование процедуры построения изолинии ошибки для оценки точности рассчитываемых параметров, исходя из ошибки эксперимента [158].

Для расчета скоростей трех типов обмена кислорода использовали модель Езина с соавт. [110]. Обработка данных осуществляется по зависимостям от времени концентраций молекул кислорода различного изотопного состава в газовой фазе ( $C_{32}$ ,  $C_{34}$ ,  $C_{36}$ , для молекул  $^{16}O_2$ ,  $^{16}O^{18}O$  и  $^{18}O_2$ , соответственно). На рисунке 2.3 представлен пример окна программы для обработки данных для расчета скоростей трех типов обмена кислорода.

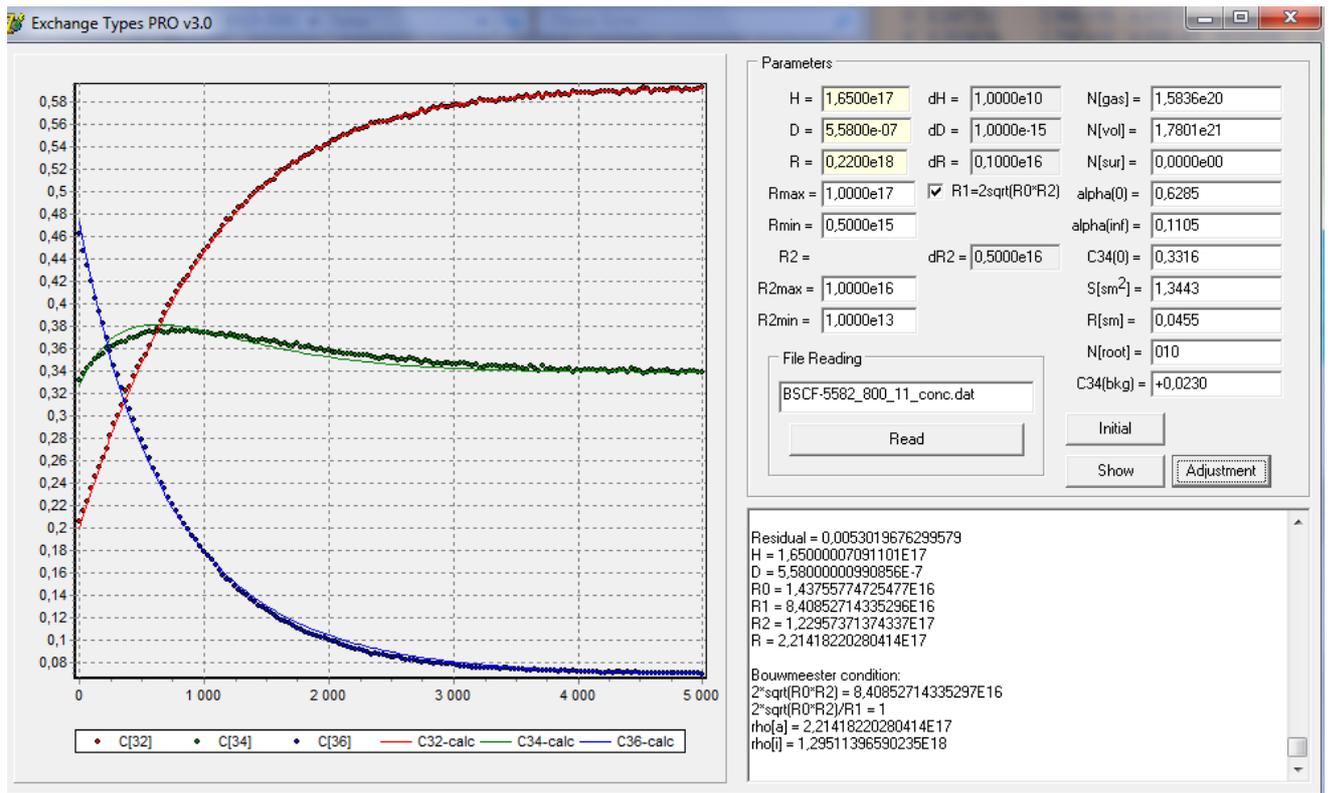


Рис. 2.3. Пример обработки данных по модели трех типов обмена с учётом условия двухступенчатой модели А

В программе варьируются помимо скорости межфазного обмена и коэффициента диффузии ещё и суммарная по всем трём типам скорость обмена  $r$  и скорость третьего типа обмена  $r_2$ . В общем случае на значение параметра  $P_N$  не накладываемся никаких условий при расчете. Задавая уравнение связи скоростей

трёх типов обмена  $P_N = \frac{2\sqrt{r_0 \cdot r_2}}{r_1} = 1$ , можно рассчитать скорости адсорбции и инкорпорирования кислорода для двухступенчатой модели А. Величины скорости

межфазного обмена и коэффициента диффузии задаются, исходя из решения, полученного по модели Клира с соавт. [84].

Важно иметь в виду, что качество расчета (характеристикой которого является минимальное значение суммы квадратов отклонений) напрямую зависит от качества полученного экспериментального материала. В связи с этим, в начале и в ходе эксперимента должны быть выполнены определённые действия и соблюдены некоторые условия: 1) помещение, где проводятся исследования, должно быть термостатированным (для этого нами использовалась сплит-система с «зимним комплектом», которая позволяет поддерживать температуру в лабораторном помещении на уровне  $24 \pm 0.5$  °С круглый год); 2) дождаться установления стационарного режима работы масс-спектрометра (не менее суток); 3) после загрузки образца в реактор необходимо выполнить откачку газового контура и реактора на высокий вакуум с одновременным их прогреванием для минимизации содержания воды; 4) каждый новый образец должен проходить предварительный обжиг при высокой температуре в атмосфере чистого кислорода для очистки поверхности перед исследованиями.

## 2.7. Метод спектроскопии электрохимического импеданса

Определение поляризационного сопротивления электродов симметричной ячейки  $\text{O}_2, \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} \mid \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9} \mid \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}, \text{O}_2$  выполнено методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) при тех же экспериментальных условиях, что и исследования оксида  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  методом изотопного обмена кислорода. Для этого была собрана вакуумная экспериментальная ячейка для электрохимических измерений методом импедансной спектроскопии. Суть метода СЭИ состоит в том, чтобы получить ответный сигнал электрохимической системы при наложении на неё синусоидального напряжения небольшой величины в состоянии равновесия. Измерения проводили на импедансметрах Z-500PRO (Elins, Россия) и VersaSTAT 4 (АМТЕК, США) в потенциостатическом режиме с амплитудой переменного тока 50 мВ. Принципиальная схема реактора представлена на рисунке 2.4. Образец симметричной ячейки помещался в измерительную ячейку и зажимался между двух платиновых сеточек, каждая из которых имела два токоподвода от импедансметра по двухэлектродной схеме. Для расчёта поляризационного сопротивления в качестве площади электрода была взята площадь его геометрической поверхности. Расчёт произведён в соответствии с формулой:

$$R_\eta = \frac{(R_{lf} - R_{hf}) \cdot S}{2} \quad (2.1)$$

где  $R_\eta$  – поляризационное сопротивление,  $S$  – площадь электрода,  $R_{lf}$  – сопротивление, определённое путём экстраполяции низкочастотной ветви годографа импеданса на ось абсцисс, соответствующее сопротивлению ячейки постоянному току,  $R_{hf}$  – сопротивление, определённое путём экстраполяции высокочастотной ветви годографа импеданса на ось абсцисс, соответствующее омическому сопротивлению ячейки.

Полученные спектры импеданса были обработаны с помощью программ Zview (Scribner Associates, США) и EIS Spectrum Analyser, из которых последнее было использовано для выполнения теста Крамерса-Кронига.

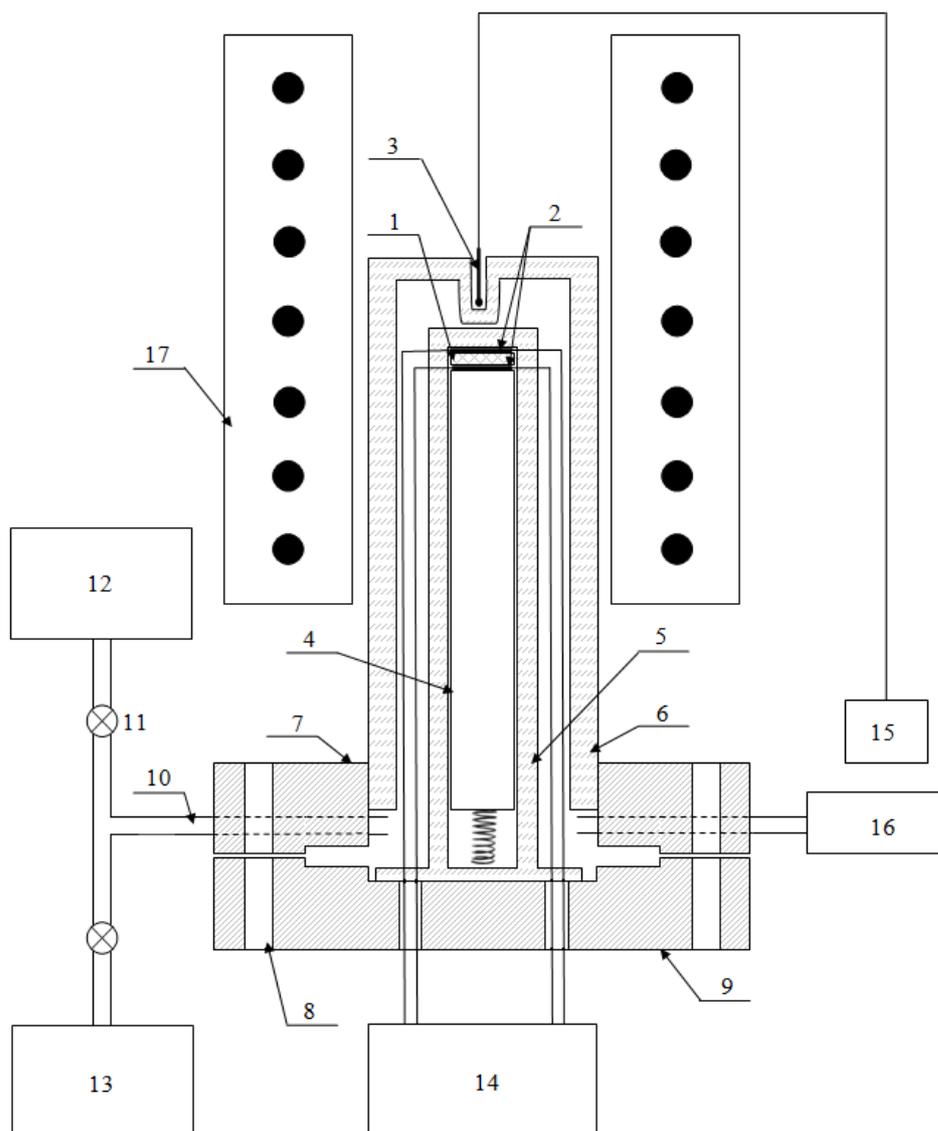


Рис. 2.4. Принципиальная схема вакуумной электрохимической ячейки для измерения методом СЭИ: 1 – образец; 2 – платиновые сеточки с токоподводами; 3 – термопара; 4 – прижимной кварцевый стержень с пружиной; 5 – вынимаемый кварцевый цилиндр с основанием и двумя окошками (на схеме не нанесены) для выемки образца и прижимной пружины, 6 – внешний кварцевый цилиндр (спаян с метал. фланцем 7); 7 – метал. фланец, закреплённый на установке; 8 – отверстия для болтов; 9 – снимаемый фланец с закреплённым на нём кварцевым цилиндром 5; 10 – газовый контур установки, имеющий сообщение с пространством реактора через отверстия; 11 – вентиль; 12 – вакуумный пост Mini-Task AG 81; 13 – автоматическая система напуска США-1 с газовыми баллонами; 14 – импедансметр; 15 – терморегулятор Термодат-39Е5 (Системы контроля, Россия); 16 – датчик давления Bayard-Alpert Pirani Gauge FRG-720; 17 – печь.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Характеристика исследуемых образцов

##### 3.1.1. Оксид $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

По данным рентгенофазового анализа оксид  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  имеет структуру кубического перовскита с параметром элементарной ячейки  $a = 3.979 \text{ \AA}$  (рис. 3.1).

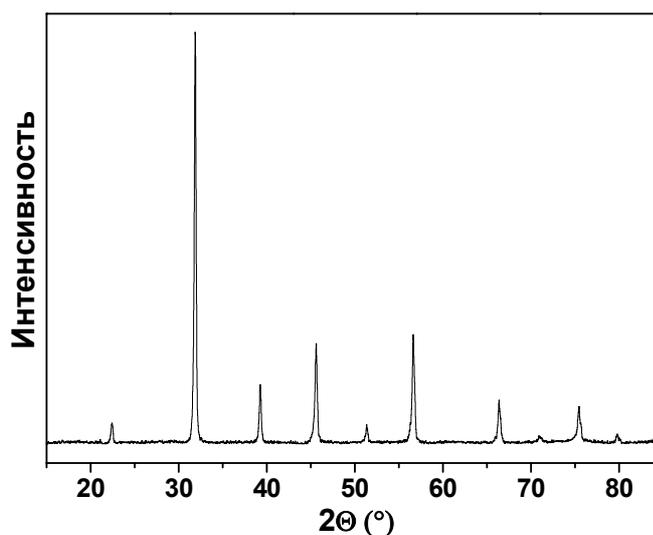


Рис. 3.1. Рентгенограмма оксида  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

Результаты элементного анализа оксида  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  методами РФСА и АЭС-ИСП показали, что состав соответствует номинальному с учётом ошибки определения (табл. 3.1).

Таблица 3.1.

Результаты элементного анализа оксида  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

Метод/Элемент	Ba	Sr	Co	Fe
Формула	0.50	0.50	0.8	0.2
РФСА	$0.50 \pm 0.01$	$0.50 \pm 0.01$	$0.79 \pm 0.01$	$0.21 \pm 0.01$
АЭС-ИСП	$0.51 \pm 0.01$	$0.49 \pm 0.01$	$0.78 \pm 0.01$	$0.22 \pm 0.01$
РСМА	$0.48 \pm 0.01$	$0.52 \pm 0.01$	$0.79 \pm 0.01$	$0.21 \pm 0.01$

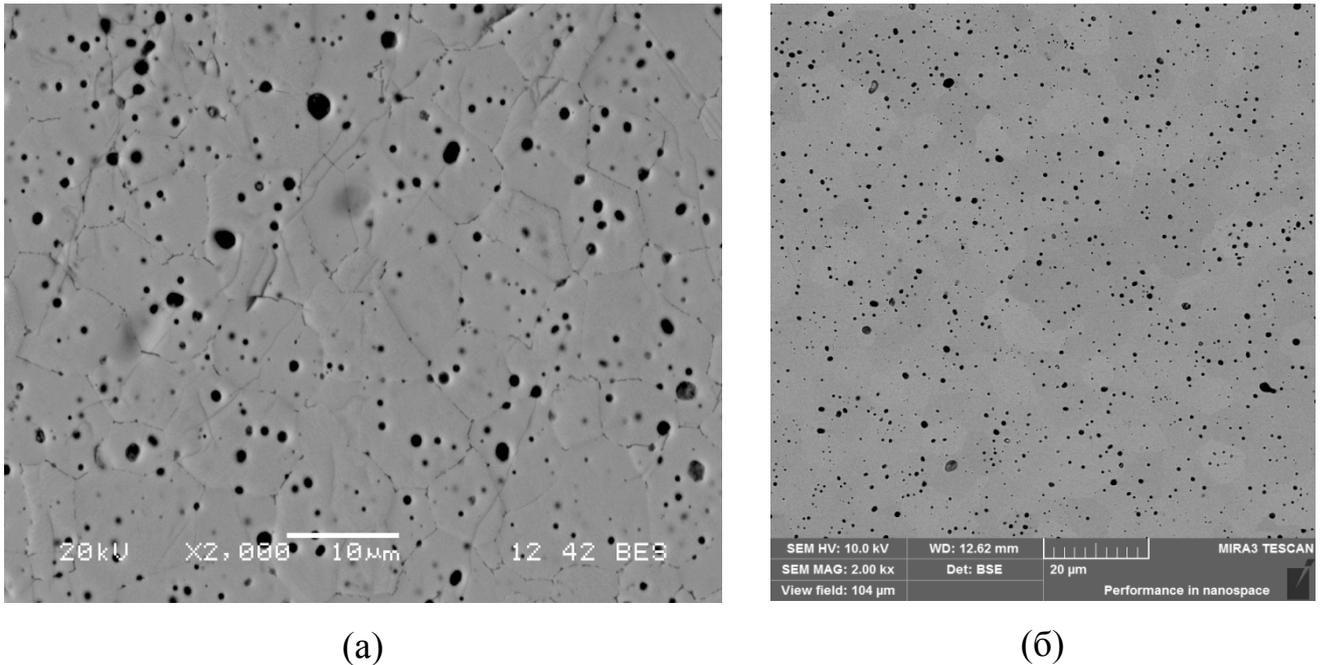


Рис. 3.2. Микрофотографии поверхности (а) и поперечного шлифа (б) оксида  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . Режим обратно рассеянных электронов

Методом РЭМ исследовали микроструктуру и элементный состав поверхности и поперечного шлифа керамического оксидного материала  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . Микрофотография поверхности оксида в режиме обратно рассеянных электронов представлена на рисунке 3.2(а). Средний размер зёрен составил 8 мкм.

Элементный анализ поверхности оксида  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  показал, что на уровне микроструктуры образец не содержит фаз, отличающихся по химическому составу (данные РСМА в табл. 3.1).

Анализ микрофотографий поперечного шлифа позволил определить, что пористость образца мала и составляет не более  $5 \pm 1 \%$  (рис. 3.2(б)). На основании довольно низкого значения пористости, которое значительно ниже порога перколяции для трехмерных пористых систем ( $\sim 10\text{--}15 \%$ ), мы полагаем, что поры являются преимущественно закрытыми.

### 3.1.2. Оксиды $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ( $\text{Ln} = \text{Pr, Sm, Gd}$ )

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) двойных перовскитов показали, что данные оксиды являются однофазными (рис. 3.3).

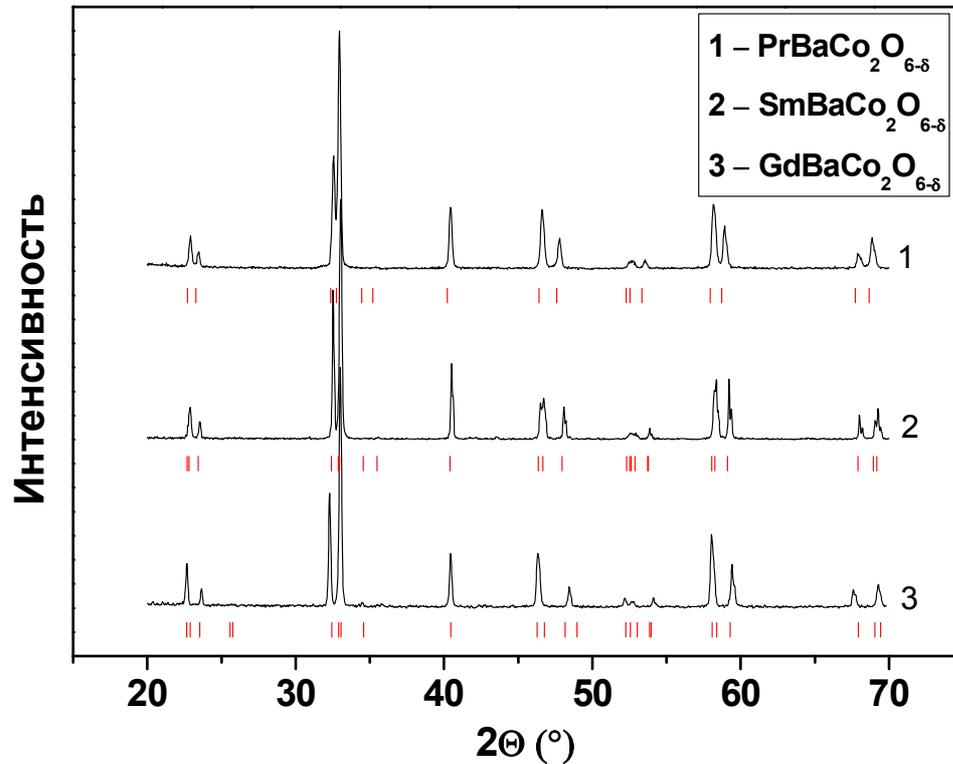


Рис. 3.3. Рентгенограммы двойных перовскитов

Таблица 3.2.

Параметры элементарных ячеек оксидов  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Sm, Gd}$ )

Параметр/Состав	$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	$\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$
Пр. гр.	$P4/mmm$	$Pmmm$	$Pmmm$
$a, \text{Å}$	3.904(3)	3.901(5)	3.873(1)
$b, \text{Å}$	—	7.777(4)	7.815(8)
$c, \text{Å}$	7.629(7)	7.566(7)	7.530(7)
$V, \text{Å}^3$	116.3 232.6 ( $b = 2a_p$ )	229.6	228.0
$\rho, \text{g/cm}^3$	6.9488	7.1483	7.2684

Кристаллическая структура  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  была описана тетрагональной ( $a_p \times a_p \times 2a_p$ ) элементарной ячейкой с пр. гр.  $P4/mmm$ , а кристаллические структуры  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  – ромбической ( $a_p \times 2a_p \times 2a_p$ ) элементарной ячейкой с пр. гр.  $Pmmm$ . Параметры элементарных ячеек оксидов  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) представлены в таблице 3.2.

Методом РЭМ исследовали микроструктуру и состав поверхностей плотных образцов двойных перовскитов. Микрофотографии образцов в режиме вторичных электронов представлены на рисунке 3.4. Согласно результатам анализа изображений, пористость исследованных образцов оксидов не превышает  $7 \pm 1 \%$ .

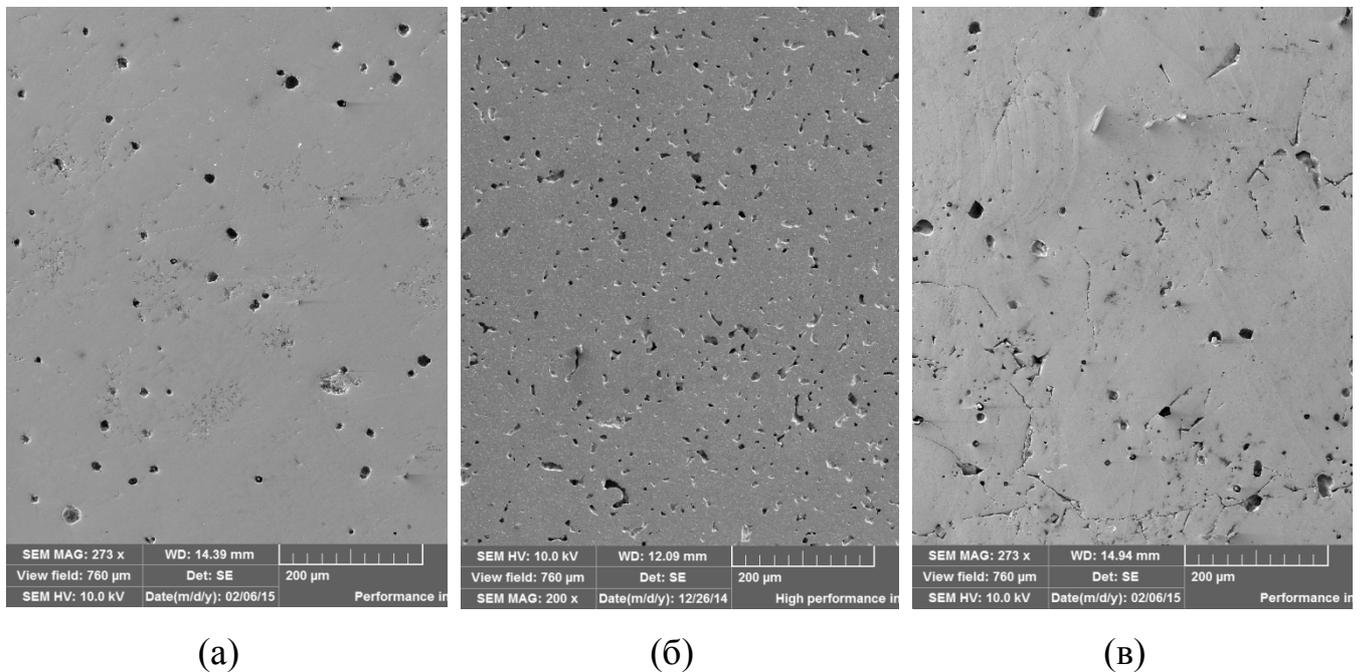


Рис. 3.4. Микрофотографии поверхностей образцов оксидов: а)  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , б)  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , в)  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Элементный анализ поверхностей оксидов и микрофотографии показали, что на уровне микроструктуры образцы  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  не содержат фаз, отличающихся по химическому составу, в отличие от образца оксида  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , у которого были обнаружены небольшие включения вблизи границ пор с малым содержанием Pr и повышенным содержанием Co. Размер частиц включений составил 0.1–0.3 мкм, вследствие чего определение фазового состава

этих включений методами РСМА и РФА невозможно. В таблице 3.3 представлены результаты РСМА для образцов двойных перовскитов, при этом результат для  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  представлен для основной фазы.

Таблица 3.3.

Катионный состав поверхностей и перетёртых в порошок плотных образцов оксидов  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ )

Результаты (в формульных единицах)	Ln	Ba	Co
АЭС-ИСП	0.99±0.02 (Pr)	1.01±0.02	2.02±0.02
	0.99±0.02 (Sm)	1.00±0.02	2.00±0.02
	1.01±0.02 (Gd)	0.99±0.02	1.99±0.02
РСМА	1.03±0.02 (Pr)	1.05±0.01	1.92±0.03
	0.99±0.02 (Sm)	1.08±0.01	1.92±0.01
	1.02±0.01 (Gd)	1.06±0.02	1.93±0.02

В соответствии с результатами РСМА слои вблизи поверхностей образцов на глубине не менее 1 мкм имеют более низкое содержание Co по сравнению с результатами объёмного анализа методом АЭС-ИСП (табл. 3.3.). Таким образом, в плотных образцах у всех оксидов можно предположить сегрегацию катионов Ba и Ln вблизи поверхности.

Для того, чтобы выявить возможные причины несовпадения данных, полученных методами АЭС-ИСП и РСМА, состав «приповерхностных» слоёв двойных перовскитов был исследован методом РФЭС при комнатной температуре и давлении  $10^{-10}$  кПа. Обзорный спектр представлен на рисунке 3.5(а). Полученные данные позволяют оценить количественные соотношения между элементами. Увеличенная низкоэнергетическая область спектра с близко расположенными пиками Co 3*p* и Ba 4*d* представлена на рисунке 3.5(б). На рисунке 3.5(б) видно, что пик Co 3*p* у оксида  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  практически

отсутствует, тогда как у двух других оксидов его интенсивность высока. Исходя из соотношения площадей под пиками  $Co\ 3p$  и  $Ba\ 4d$  с учетом сечения фотоионизации этих электронных уровней и аппаратного фактора, находим, что у оксидов  $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ ,  $GdBaCo_2O_{6-\delta}$  и  $PrBaCo_2O_{6-\delta}$  соотношения концентраций  $Ba/Co$  в «приповерхностном» слое (глубиной около 10 нм) составляют 100/0, 67/33 и 60/40, соответственно.

Для более детального исследования элементного состава образцов по глубине была использована известная разновидность послойного анализа [159], когда производится съемка как минимум двух спектров какого-либо элемента в различных диапазонах кинетических энергий фотоэлектронов. В этом исследовании были выбраны спектры  $Ba\ 4d$  и  $Ba\ 3d$ , для первого из которых кинетическая энергия фотоэлектронов значительно больше, чем для второго. Данные спектры представлены на рисунках 3.5(в) и 3.5(г). Их анализ проведен на основании данных РФЭС по соединениям  $BaCO_3$  и  $Ba(OH)_2$  [160, 161]. Если сравнить соотношения интенсивностей пиков от  $LnBaCo_2O_{6-\delta}$  и  $BaCO_3/Ba(OH)_2$  в спектрах  $Ba\ 3d$  и  $Ba\ 4d$ , то можно выяснить взаимное расположение этих соединений относительно открытой поверхности («внешнего» слоя поверхности образца оксида, непосредственно контактирующего с газовой фазой). Для реализации этой возможности была использована зависимость толщины анализируемого методом РФЭС поверхностного слоя ( $\lambda_0$ ) от кинетической энергии фотоэлектронов:

$$\begin{cases} \lambda_0 \approx 3\lambda_m = 6510E_k^{-2} + 2.16(aE_k)^{1/2} \\ E_k = h\nu - E_{BE} - \varphi \end{cases} \quad (3.1)$$

где  $\lambda_m$  – длина свободного пробега, выраженная в монослоях;  $a$  – толщина монослоя (нм);  $E_k$  – кинетическая энергия (эВ);  $h\nu$  – энергия возбуждающего излучения (1253.6 эВ);  $E_{BE}$  – энергия связи анализируемого электронного уровня;  $\varphi$  – работа выхода спектрометра (3.46 эВ). Согласно этой зависимости толщина анализируемого слоя монотонно увеличивается с возрастанием  $E_k$  в интервале  $E_k > 40$  эВ. Для спектра  $Ba\ 4d$  кинетическая энергия фотоэлектронов значительно

больше, чем для спектра Ba 3*d*, поэтому и толщина анализируемого слоя для него больше (рис. 3.6). Имея для образца GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> соотношение площадей пиков  $S_{\text{основной компонент}} / S_{\text{BaCO}_3 + \text{Ba(OH)}_2}$  в спектре Ba 4*d* больше единицы, а в спектре Ba 3*d* меньше единицы, можно, согласно методу [159], заключить, что в образце GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> фазы BaCO<sub>3</sub> и Ba(OH)<sub>2</sub> выходят на открытую поверхность, а основная фаза расположена за ними. Это означает, что во «внешнем» слое поверхности образца GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub>, как и в случае SmBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub>, нет фаз, содержащих Co.

Аналогичный анализ для образца PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> приводит к другому выводу: основная фаза расположена во «внешнем» слое поверхности совместно с фазой BaCO<sub>3</sub>.

Данный результат находится в согласии с результатом, полученным в [69] для оксидов PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> и GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub>, исследованных методом спектроскопии рассеяния ионов малых энергий (Low Energy Ion Scattering – LEIS). Вероятно, катионная сегрегация является различной для этих оксидов из-за различия в энергиях сегрегации.

Энергия сегрегации в этом случае зависит от разности в ионных радиусах лантанидов и бария. Так как различие в ионных радиусах меньше для пары Ba–Pr по сравнению с парами Ba–Sm и Ba–Gd, результаты катионной сегрегации на поверхности могут быть различны. Чем больше различие в ионных радиусах между основным и допирующим катионами, тем активнее происходит сегрегация катионов на поверхности [70].

Следует отметить, что перед проведением экспериментов по изотопному обмену образцы оксидов предварительно обжигались в чистом кислороде при 850°C для разложения примесных фаз, таких как BaCO<sub>3</sub> и Ba(OH)<sub>2</sub>, во «внешнем» слое поверхности.

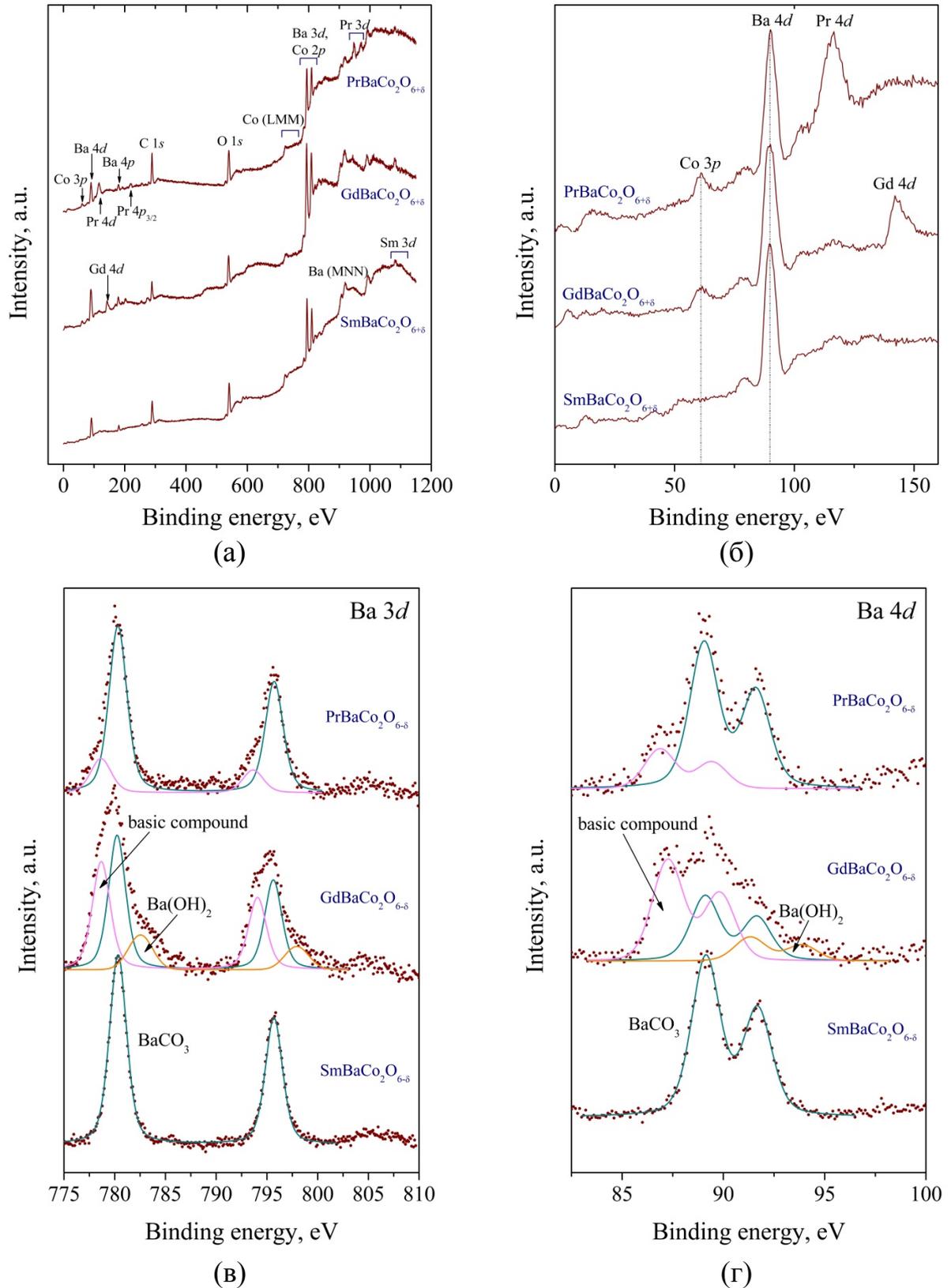


Рис. 3.5. Спектры РФЭС для  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ : а) полные спектры; б) увеличенные участки спектров вблизи пика  $\text{Co}$ ; в)  $\text{Ba } 3d$ ; г)  $\text{Ba } 4d$ . На спектрах  $\text{Ba } 3d$  и  $\text{Ba } 4d$  розовым цветом обозначены сигналы основной фазы, зелёным –  $\text{BaCO}_3$ , оранжевым –  $\text{Ba(OH)}_2$

Таким образом, в условиях эксперимента по изотопному обмену «внешний» слой поверхности оксидов  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  терминирован Ва–О и Ln–О связями, а катионы Со в нём отсутствуют. В случае с оксидом  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , «внешний» слой содержит основную фазу, а не только Ва–О- и Ln–О-терминированные участки (рис. 3.6).

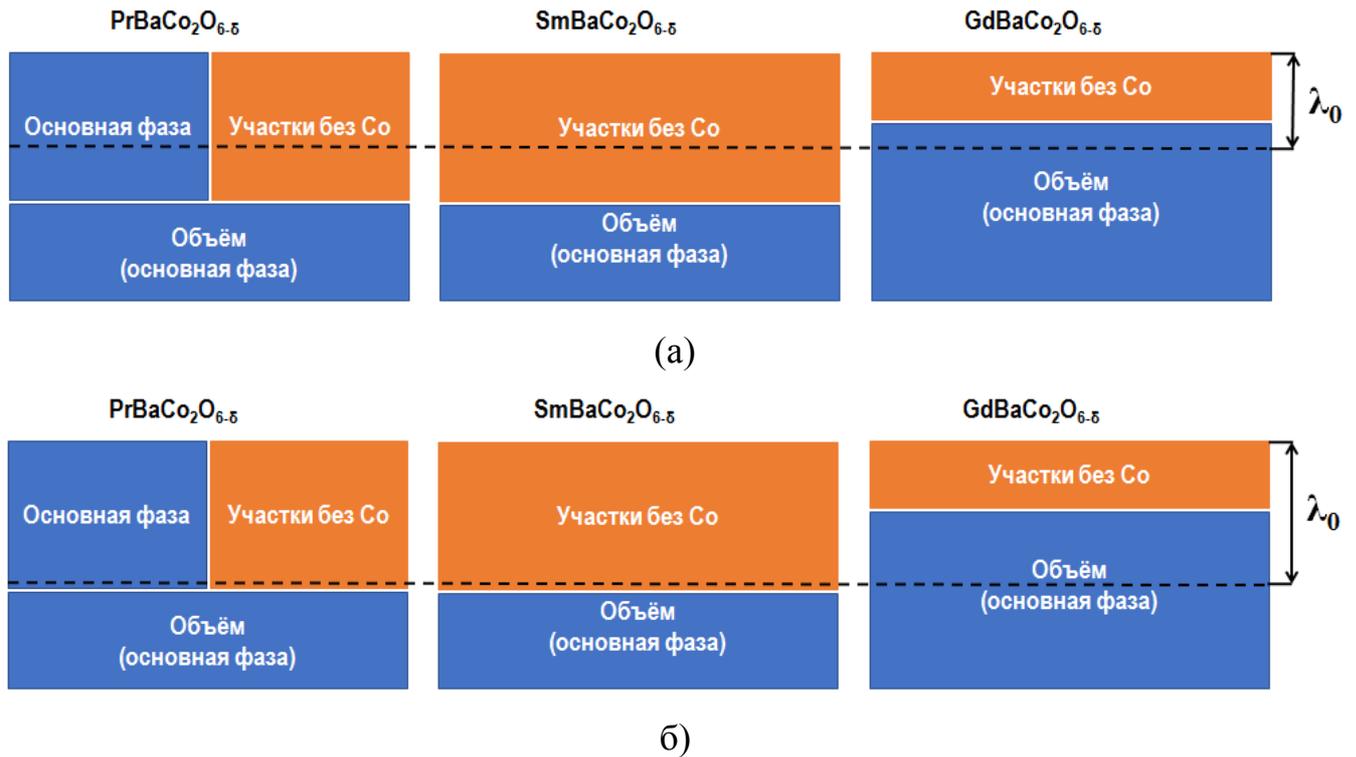


Рис. 3.6. Схематическое изображение состава «приповерхностного» слоя по результатам анализа методом РФЭС для оксидов LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub>. Чёрная пунктирная линия демонстрирует отличие в глубинах проникновения фотоэлектронов при съёмке спектров: а) Ва 3d (7 нм); б) Ва 4d (10 нм)

### 3.1.3. Симметричная ячейка $O_2$ , $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ | $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ | $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ , $O_2$

Синтезированный порошкообразный электролит  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  для изготовления симметричных ячеек по данным рентгенофазового анализа является однофазным и имеет структуру флюорита с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  (рис. 3.7). Параметр элементарной ячейки  $a = 5.43525 \text{ \AA}$ .

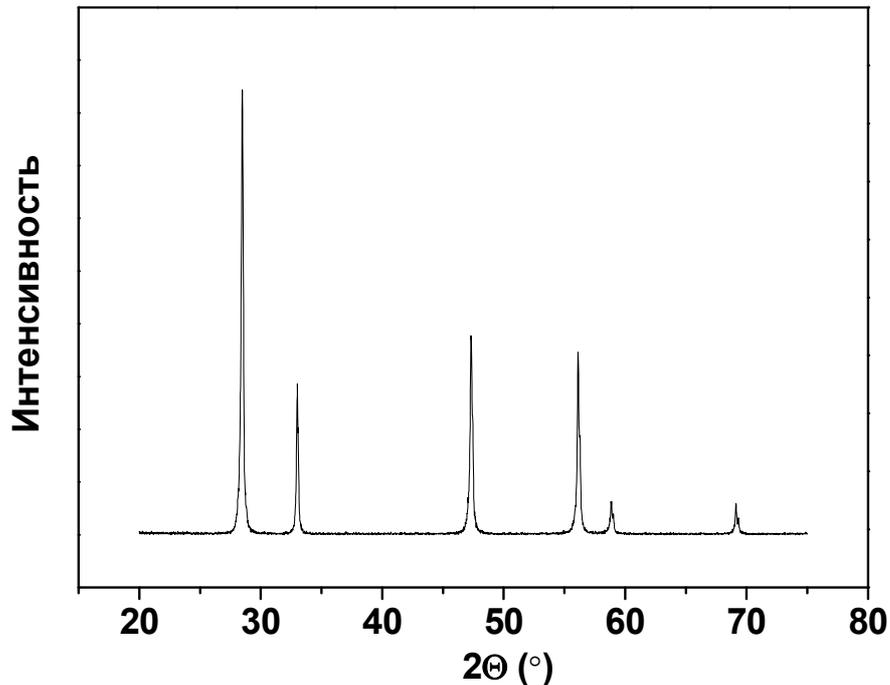
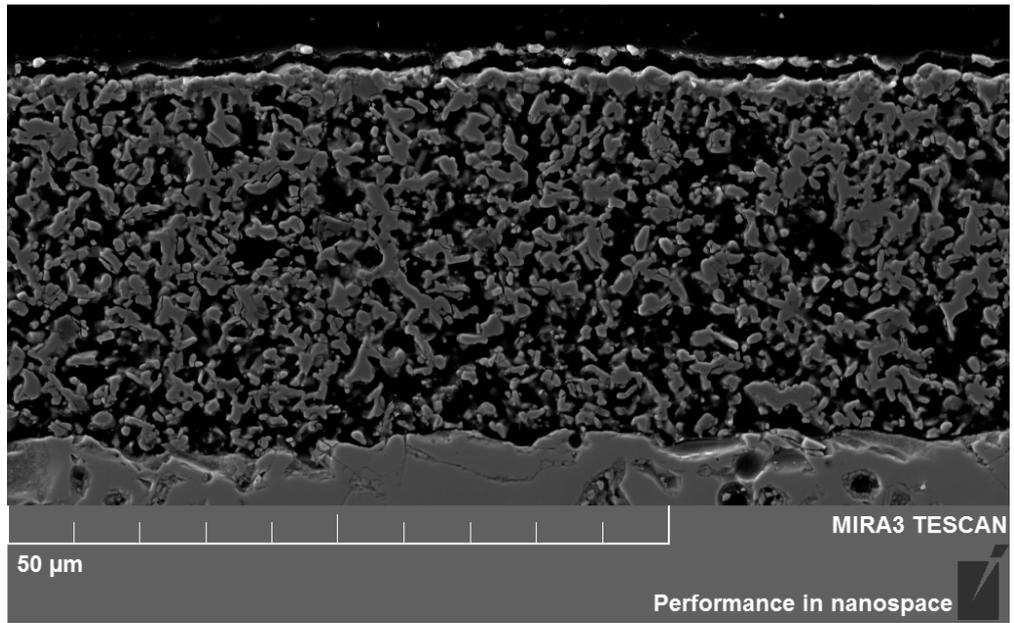
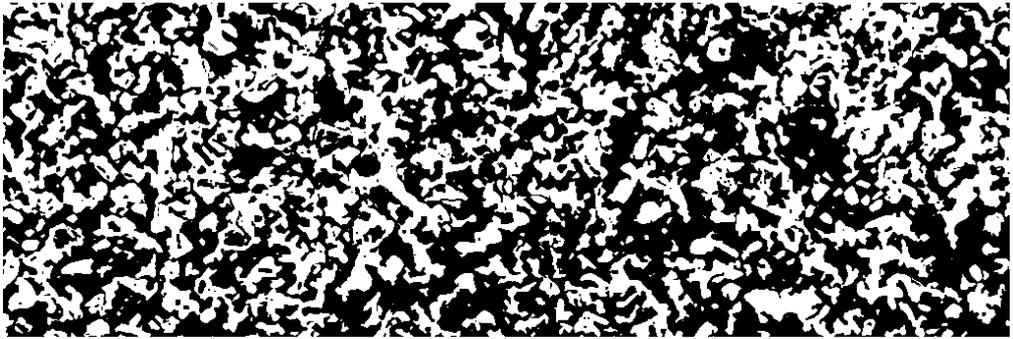


Рис. 3.7. Рентгенограмма оксида  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$

Методом РЭМ исследовали микроструктуру электродов с поперечного шлифа симметричных ячеек. Для получения параметров микроструктуры была проведена сегментация изображения сечения электрода для расчета параметров микроструктуры с использованием программного обеспечения [162–164] (рис. 3.8). По результатам анализа микрофотографий установлено, что пористость электрода составляет  $44 \pm 2 \%$ , средний диаметр пор –  $0.84 \pm 0.07 \text{ мкм}$ , средний диаметр частиц фазы  $SmBaCo_2O_{6-\delta}$  –  $1.00 \pm 0.06 \text{ мкм}$ , фактор извилистости для пор –  $1.73 \pm 0.12$ , фактор извилистости для фазы  $SmBaCo_2O_{6-\delta}$  составил  $2.16 \pm 0.14$ .



а)



б)

Рис. 3.8. Микрофотография участка сечения электрода в режиме вторичных электронов (а) и сегментация данного участка (б)

## 3.2. Кинетика обмена кислорода с поверхностью $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

### 3.2.1. Механизм обмена кислорода

Исследования кинетики обмена кислорода с поверхностью оксида  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  проводили в интервале температур 500–800 °С при давлении кислорода 0.13–1.47 кПа. Зависимости доли  $^{18}\text{O}$  в газовой фазе от времени в полулогарифмических координатах приведены на рисунке 3.9.

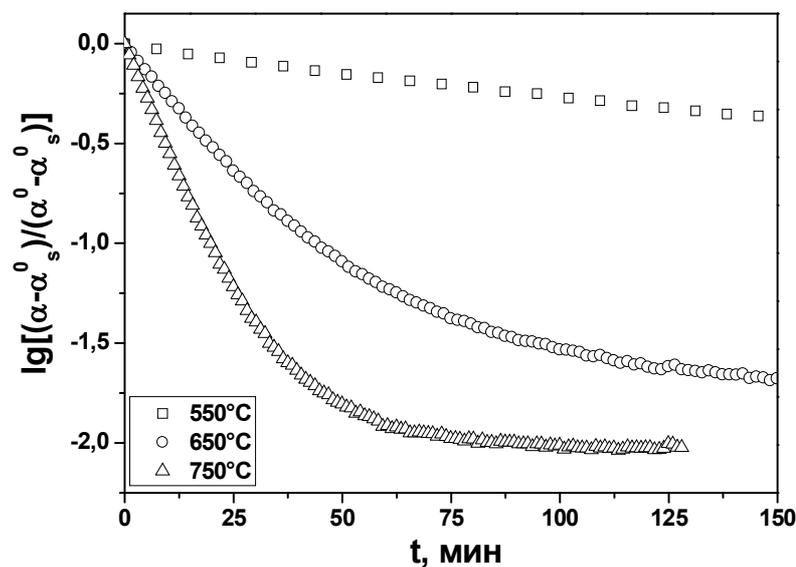


Рис. 3.9. Зависимости доли  $^{18}\text{O}$  в газовой фазе от времени для оксида  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  при давлении кислорода 0.67 кПа на разных температурах

Полученные экспериментальные значения доли  $^{18}\text{O}$  в системе «газ – твердое тело» после установления равновесия и рассчитанные из уравнения материального баланса совпали с учётом ошибки определения. Это позволяет утверждать, что весь кислород в оксиде  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  обменоспособен.

Значения коэффициента обмена кислорода, полученные после обработки экспериментальных данных по модели Клира и Кучеры, в сравнении с литературными данными представлены на рисунке 3.10. Зависимости скорости межфазного обмена  $r_H$  от давления кислорода при различных температурах представлены на рисунке 3.11. Из рисунка 3.11 следует, что зависимости скорости

межфазного обмена имеют вид степенной функции с показателем степени около 1, независящим от температуры.

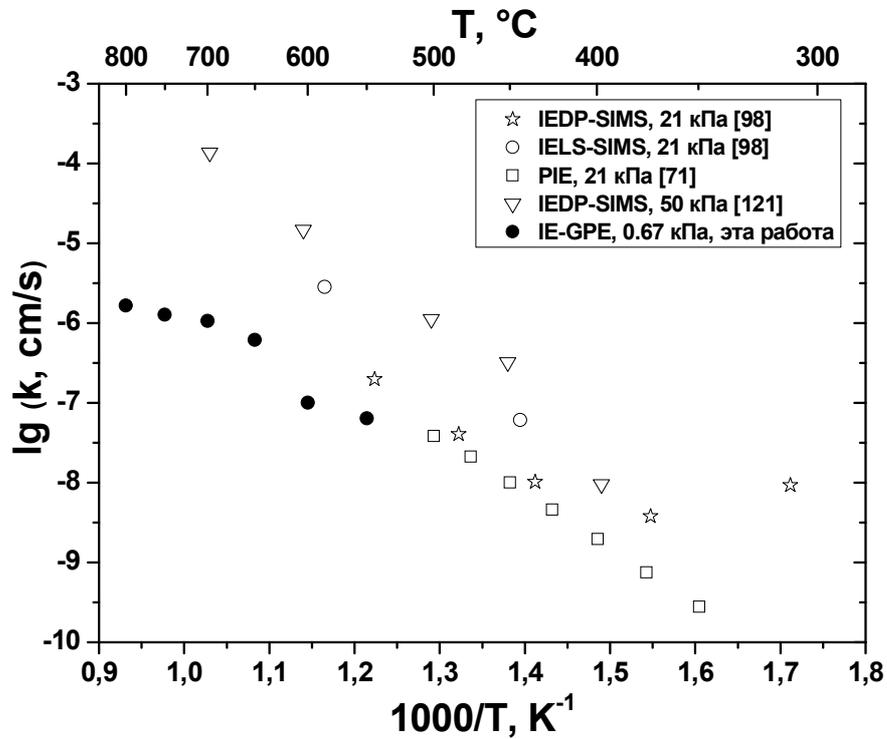


Рис. 3.10. Зависимости коэффициента обмена кислорода от температуры

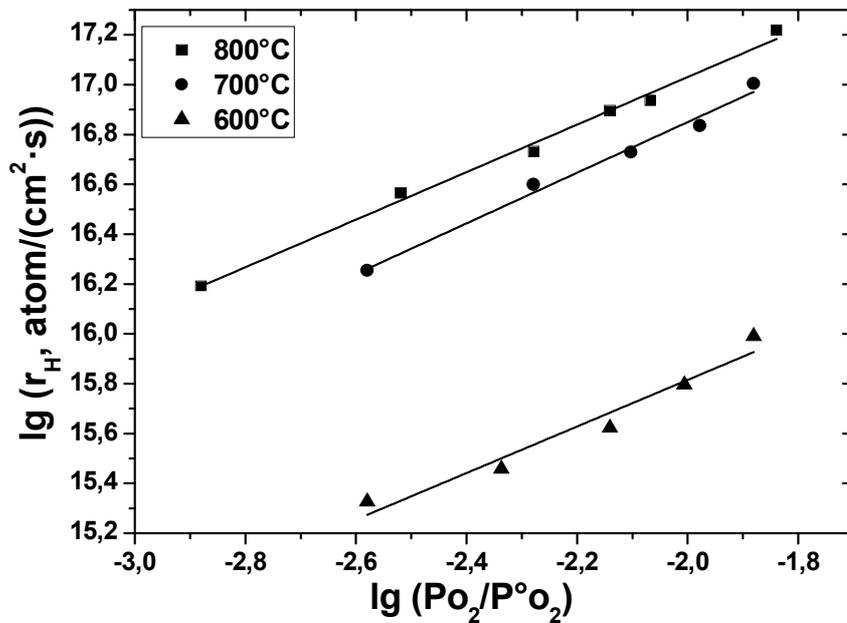


Рис. 3.11. Зависимости скорости межфазного обмена кислорода от давления кислорода при различных температурах для  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

Рассчитанные значения скоростей  $r_0$ ,  $r_1$ ,  $r_2$  достаточно хорошо коррелируют с соотношением (1.33) при  $T = 600$  °С, поэтому поверхность оксида  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  можно считать однородной при данной температуре, что позволяет нам использовать двухступенчатую модель А для исследования механизма обмена кислорода. При температурах выше 600 °С величина отношения  $\frac{2\sqrt{r_0 r_2}}{r_1}$  становится значительно больше 1 и резко увеличивается с температурой, что указывает на возрастающую с увеличением температуры неравноценность кислорода на поверхности оксида (рис. 3.12). Анализ механизма обмена кислорода при этих температурах был проведён в рамках статистической модели Ананьева, при этом рассчитанные значения скоростей  $r_a$  и  $r_i$  являются усреднёнными по поверхности. Использовать двухступенчатую модель В некорректно, так как условие (1.41) не выполняется во всём исследованном диапазоне температур и давлений кислорода.

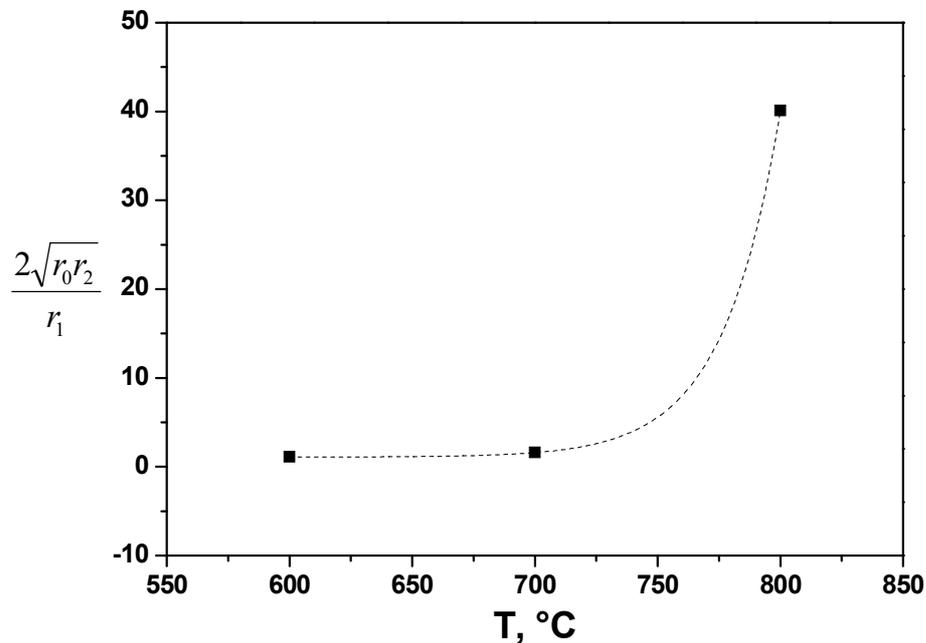


Рис. 3.12. Зависимость параметра неоднородности  $P_N = \frac{2\sqrt{r_0 r_2}}{r_1}$  от температуры,

$$P_{O_2} = 1.33 \text{ кПа}$$

Анализ механизма обмена кислорода с использованием статистической модели предполагает, что процесс обмена кислорода происходит в две стадии на каждом адсорбционном центре: стадия обмена между газовой фазой и адсорбционным слоем (стадия диссоциативной адсорбции) и стадия обмена между кислородом в адсорбционном слое с кислородом решетки оксида (стадия инкорпорирования). Скорости  $r_a$  и  $r_i$  связаны со скоростями трёх типов обмена соотношениями (1.29) и (1.30) и со скоростями элементарных стадий (1.21) и (1.24) соотношениями (1.32). Таким образом, в рамках статистической модели можно установить скоростьопределяющую стадию процесса обмена кислорода.

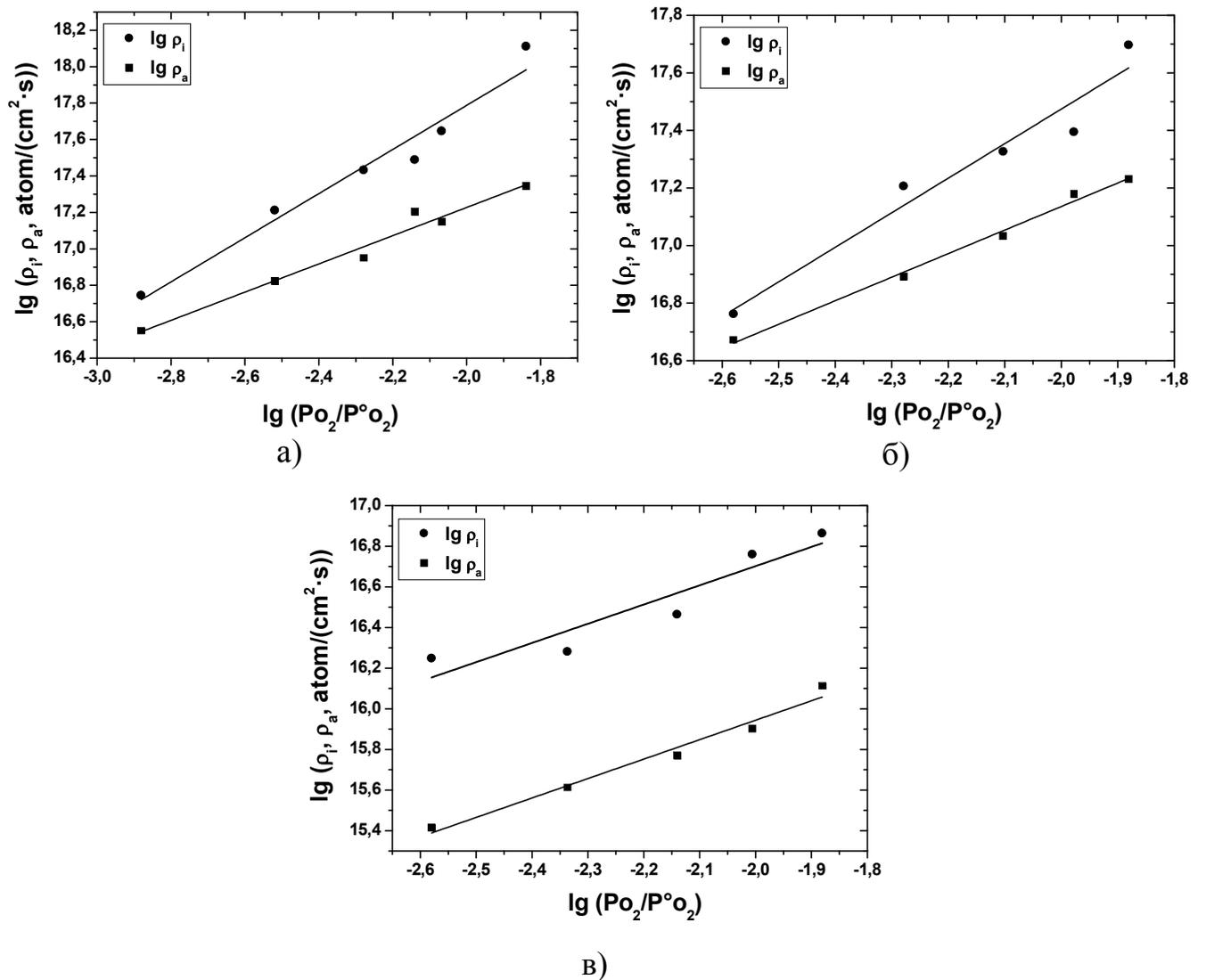
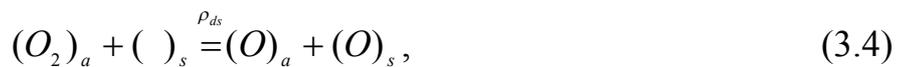


Рис. 3.13. Зависимости скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования от давления при различных температурах: а) 800 °C; б) 700 °C; в) 600 °C

Зависимости скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода от давления при различных температурах представлены на рисунке 3.13. Из рисунка следует, что во всём исследованном диапазоне температур и давлений кислорода скорость инкорпорирования выше скорости диссоциативной адсорбции. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что именно стадия диссоциативной адсорбции кислорода является скоростьопределяющей для процесса обмена кислорода газовой фазы с  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ . Данный вывод хорошо согласуется с результатами работы [71], где скоростьопределяющей стадией обмена кислорода для оксида  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  также названа стадия диссоциативной адсорбции.

Однако, согласно теоретическим расчётам, выполненным в [131], для  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  скоростьопределяющей стадией обмена кислорода должна быть стадия диссоциации адсорбированного двухатомного комплекса на поверхности оксида. Данный вывод находится в противоречии с результатами, полученными нами и в работе [71].

Для того, чтобы разобраться в возможных причинах имеющихся противоречий в отношении скоростьопределяющей стадии процесса обмена кислорода с оксидом  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ , механизм взаимодействия кислорода газовой фазы с данным оксидом необходимо рассмотреть в рамках предложенного в работе [131], включающего в себя стадию диссоциации. Для этого получим кинетические соотношения для модели изотопного обмена кислорода газовой фазы с оксидом, включающей следующие стадии:



где реакция (3.2) описывает стадию хемосорбции молекулы кислорода, протекающей с образованием двухатомной частицы на поверхности оксида  $(O_2)_a$ ;

реакции (3.3) и (3.4) – стадии диссоциации при участии адсорбционного центра  $(\ )_a$  или вакансии кислорода  $(\ )_s$  на поверхности оксида с образованием двух адсорбированных  $(O)_a$  или одной адсорбированной и одной прочносвязанной  $(O)_s$  форм кислорода, соответственно; реакция (3.5) – стадию обмена между формами кислорода на поверхности оксида (инкорпорирование в решётку кислорода).

Отметим, что в настоящей работе буквами “ $r$ ” обозначены скорости реакций изотопного перемешивания, а буквами “ $\rho$ ” – скорости элементарных стадий обмена (диссоциативная адсорбция, хемосорбция, диссоциация, инкопорирование и т. д.).

Используя принцип изотопной квазистационарности можно получить кинетические уравнения (3.6), описывающие процесс обмена кислорода в рамках рассматриваемого механизма:

$$\begin{cases} \frac{d\alpha}{dt} = \rho_{2a}\varphi_{2a}(\alpha_s - \alpha) \\ \frac{dZ}{dt} = -\rho_{2a}Z + \rho_{2a}\varphi_{2a}^2(\alpha_s - \alpha)^2 \end{cases} \quad (3.6)$$

$$\varphi_{2a} = \frac{\rho_{ds}(2\rho_{da} + 2\rho_i + \rho_{ds}) + 2\rho_{da}\rho_i}{\rho_{2a}(2\rho_{da} + \rho_i) + \rho_{ds}(\rho_{2a} + 2\rho_{da} + 2\rho_i) + 2\rho_{da}\rho_i}$$

Сравнивая системы уравнений (1.20) и (3.6), получаем:

$$\begin{cases} r_H = \rho_{2a}\varphi_{2a} \\ r = \rho_{2a} \\ r_0 = \rho_{2a}(1 - \varphi_{2a})^2 \\ r_1 = 2\rho_{2a}\varphi_{2a}(1 - \varphi_{2a}) \\ r_2 = \rho_{2a}\varphi_{2a}^2 \end{cases} \quad (3.7)$$

Однозначно решить систему уравнений (3.6) и выявить скоростьопределяющую стадию процесса обмена кислорода невозможно, так как имеется четыре неизвестных и независимых друг от друга параметра  $\rho_{2a}$ ,  $\rho_{da}$ ,  $\rho_{ds}$ ,  $\rho_i$ . При этом, из соотношений (3.7) видно, что условие применимости двухступенчатой модели А (1.33) соблюдается.

Чтобы воспользоваться данной моделью для установления скоростьопределяющей стадии процесса обмена кислорода в рамках

рассматриваемого механизма, необходимо сделать ряд допущений. Выражение для  $\rho_{2a}$  можно упростить, полагая, что какая-либо из стадий протекает быстро, т. е. ее скорость значительно превышает скорость остальных стадий. Проведённые расчёты в работе [131] показывают, что энергетический барьер для движения адсорбированных атомов кислорода по поверхности оксида является более высоким, чем барьер для движения вакансий кислорода. Оксид  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  имеет высокое содержание вакансий кислорода, поэтому можно предположить, что скорость реакции инкорпорирования адсорбированного кислорода в решётку (3.5) будет значительно выше других скоростей элементарных реакций (3.2)–(3.4). Поэтому скоростьопределяющей стадией может быть либо хемосорбция молекул кислорода, либо диссоциация адсорбированных двухатомных комплексов на поверхности оксида. Это позволяет для выражения скорости межфазного обмена кислорода записать предел при  $\rho_i \rightarrow \infty$ :

$$\lim_{\rho_i \rightarrow \infty} r_H = \frac{2\rho_{2a}(\rho_{da} + \rho_{ds})}{\rho_{2a} + 2\rho_{ds} + 2\rho_{da}} \quad (3.8)$$

Приняв скорость диссоциации как среднее арифметическое между скоростями диссоциации (3.3) и (3.4)

$$2\rho_d = \rho_{da} + \rho_{ds}, \quad (3.9)$$

получим соотношение для скорости межфазного обмена кислорода:

$$r_H = \frac{4\rho_{2a}\rho_d}{\rho_{2a} + 4\rho_d}. \quad (3.10)$$

Используя соотношения (3.7) и (3.10), получаем:

$$\rho_d = \frac{r_H r}{4(r - r_H)}. \quad (3.11)$$

Из уравнений (1.30) и (3.7) видно, что общая скорость обмена кислорода  $r$  соответствует скорости одной из элементарных стадий как в случае статистической модели Ананьева с двумя стадиями процесса обмена, так и в случае модели, включающей стадию диссоциации.

Рассчитанные из выражения (3.11) значения скорости диссоциации двухатомного комплекса кислорода на поверхности оксида  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  в сравнении со значениями скорости хемосорбции представлены на рисунке 3.14.

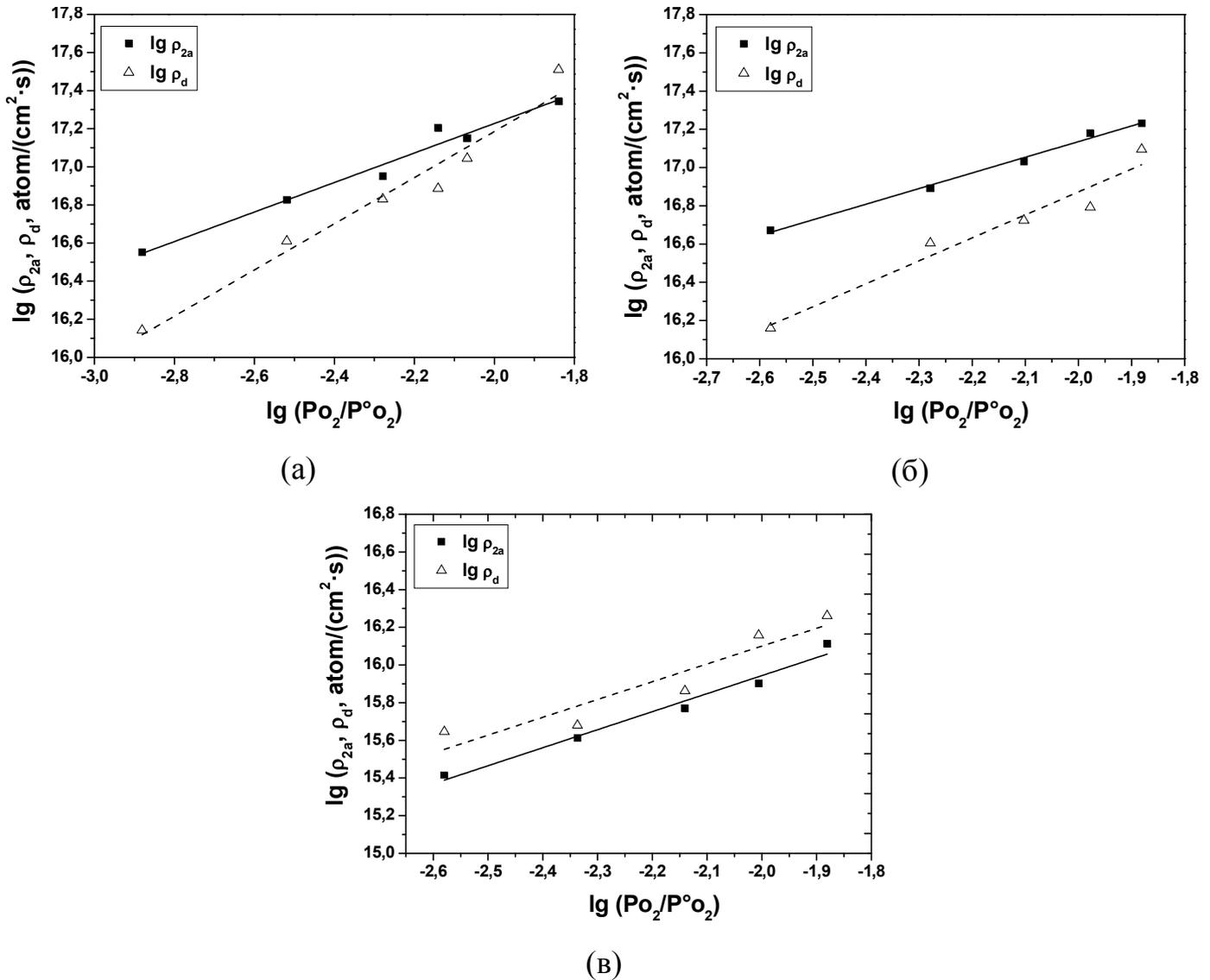


Рис. 3.14. Зависимости скоростей хемосорбции и диссоциации двухатомного комплекса кислорода от давления кислорода при различных температурах:

а) 800 °C; б) 700 °C; в) 600 °C

Из рисунка 3.14 следует, что при 800 и 700 °C скоростьопределяющей стадией процесса обмена в диапазоне более низких давлений кислорода является стадия диссоциации, однако при повышении давления кислорода наблюдается уменьшение разницы в значениях скоростей хемосорбции  $\rho_{2a}$  ( $r$ ) и диссоциации  $\rho_d$

так, что в крайних точках измеренного диапазона при наиболее высоких давлениях кислорода они становятся очень близкими друг к другу, то есть реакции хемосорбции и диссоциации являются конкурирующими. Анализ данных при 600 °С показал, что значения скоростей хемосорбции  $\rho_{2a}(r)$  и диссоциации  $\rho_d$  близки друг к другу во всём исследованном диапазоне давлений кислорода, то есть в этих условиях реакции хемосорбции и диссоциации также являются конкурирующими (рис. 3.14(в)). Когда реакции хемосорбции и диссоциации являются конкурирующими, для анализа механизма обмена кислорода газовой фазы с оксидом имеет смысл оставаться в рамках двухступенчатой модели А или статистической модели Ананьева, в которых реакции хемосорбции и диссоциации рассматриваются совместно и характеризуются скоростью диссоциативной адсорбции кислорода  $\rho_a(r)$ .

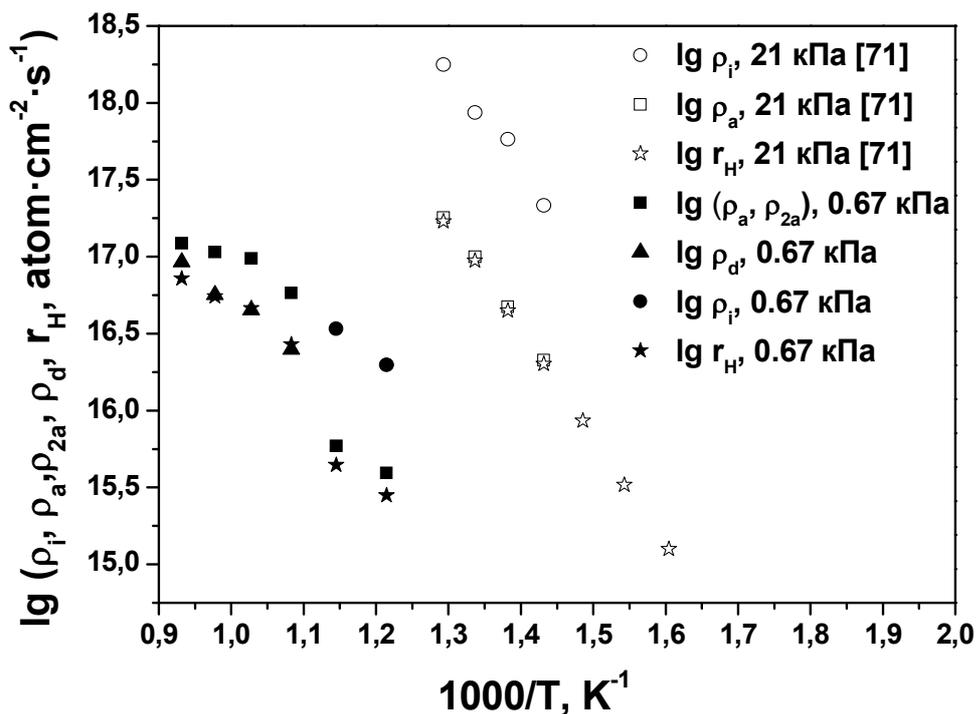


Рис. 3.15. Зависимости скоростей межфазного обмена, диссоциативной адсорбции (при  $T \leq 600$  °С) или хемосорбции (при  $T > 600$  °С), инкорпорирования и диссоциации от температуры при давлении 0.67 кПа. Значения скоростей межфазного обмена, диссоциативной адсорбции и инкорпорирования из работы [71] приведены для сравнения

Сравнение значений скоростей диссоциативной адсорбции, инкорпорирования и межфазного обмена, полученных нами и в работе [71], а также значения скоростей хемосорбции и диссоциации, рассчитанные в рамках модели со стадией диссоциации, в координатах Аррениуса представлены на рисунке 3.15. Рисунок отражает применение двух вышеописанных моделей для выявления скоростьопределяющей стадии процесса обмена кислорода: для температур выше 600 °С применена модель с диссоциацией, а для температур от 600 °С и ниже – двухступенчатая модель А.

Как видно на рисунке 3.15, смена скоростьопределяющей стадии происходит в диапазоне 600–650 °С. Выше было показано, что при температурах > 600 °С параметр неоднородности выше единицы и увеличивается с ростом температуры. Причиной этого может являться образование гексагональной фазы на поверхности оксида. В работе [7] показано, что наличие гексагональной фазы оксида  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  обнаруживается при 700 °С и выше. Однако, в данной работе исследования проводились методом высокотемпературной рентгеновской дифракции на порошкообразном образце. Обнаружение при температурах  $\geq 700$  °С гексагональной фазы говорит о её значительном присутствии. Мы полагаем, образование гексагональной фазы на поверхности оксида  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  может происходить при более низких температурах. Существование гексагональной фазы, содержание которой увеличивается с ростом температуры приводит к увеличению параметра неоднородности поверхности ( $\frac{2\sqrt{r_0 r_2}}{r_1} > 1$ ). При заметных концентрациях гексагональной фазы на поверхности, по-видимому, происходит смена скоростьопределяющей стадии процесса обмена с диссоциативной адсорбции при температурах < 650 °С на диссоциацию при температурах 650 °С и выше.

Проведённый анализ показал, что модель для описания кинетики обмена кислорода газовой фазы с оксидом может быть не одна, однако скорости элементарных стадий для любой такой модели могут быть найдены через скорости реакций изотопного перераспределения, такие как скорости трёх типов

обмена:  $r_0$ ,  $r_1$ ,  $r_2$ . Кинетику взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидом  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  описывают реакции изотопного перераспределения (1.26)–(1.27) для двухступенчатой модели А:



где  $r_a$  – скорость обмена между кислородом газовой фазы и кислородом адсорбционного слоя,  $r_i$  – скорость обмена между формами кислорода на поверхности оксида.

В главе 1.3.2 показана связь скоростей  $r_a$  и  $r_i$  со скоростями  $r$  и  $r_H$ :

$$r_a = r \quad (3.14)$$

$$r_i = \frac{r_H r}{r - r_H} \quad (3.15)$$

Связь скоростей  $r_a$  и  $r_i$  со скоростями элементарных стадий в рамках двухступенчатой модели А дана соотношениями (1.32):

$$r_a = \rho_a \quad (3.16)$$

$$r_i = \frac{1}{2} \rho_i \quad (3.17)$$

Из (3.7), (3.11), (3.14) и (3.15) для модели с диссоциацией получаем:

$$r_a = \rho_{2a} \quad (3.18)$$

$$r_i = 4\rho_d \quad (3.19)$$

Как видно из уравнений (3.16)–(3.19), результаты анализа механизма обмена кислорода с использованием скоростей обмена между формами кислорода  $r_a$  и  $r_i$  отличаются в зависимости от выбранной модели элементарных стадий процесса обмена кислорода. Таким образом, интерпретация кинетических параметров  $r_a$  и  $r_i$ , в общем случае, может отличаться как для разных объектов исследования, так и для разных условий эксперимента в рамках одного объекта, что показано в данной работе на примере оксида  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .

### 3.2.2. Диффузия кислорода в $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$

Зависимости коэффициента диффузии изотопа кислорода от температуры в сравнении с литературными данными представлены на рисунке 3.16.

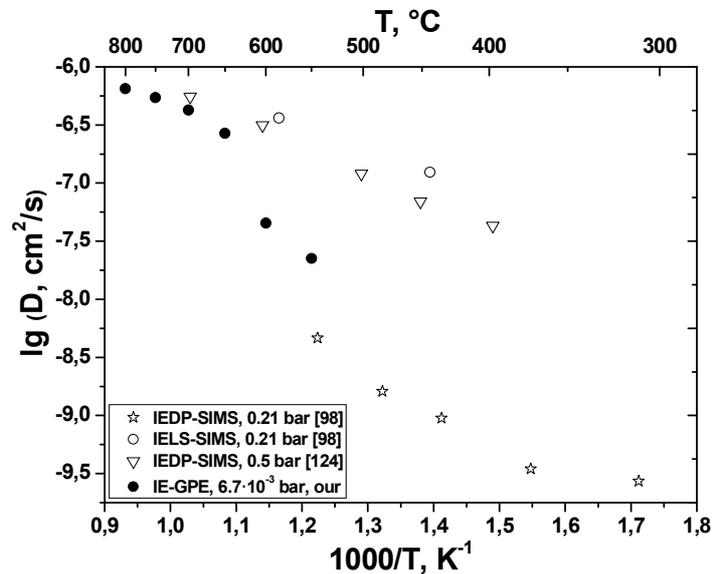


Рис. 3.16. Зависимости коэффициента диффузии изотопа кислорода  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  от температуры

На рисунке 3.16 видно, что полученный методом ИО-УГФ коэффициент диффузии кислорода при 700 °С очень близок по значению с коэффициентом диффузии кислорода, полученным на плёнке при данной температуре в работе [124], однако при других температурах данные значительно расходятся. Причиной этому является тот факт, что в значения коэффициента диффузии кислорода для плёнок большой вклад вносит диффузия вдоль границ зёрен, которые имеют столбчатый вид. При высоких температурах диффузия в объёме и диффузия по границам зёрен, по-видимому, мало отличаются друг от друга и, следовательно, эффективные коэффициенты диффузии кислорода объёмного образца и плёнки близки. При более низких температурах диффузия в объёме становится значительно медленнее диффузии по границам зёрен, что приводит к резкому снижению значений коэффициента диффузии кислорода, полученных методом ИО-УГФ, так как для объёмных образцов вклад диффузии по границам зёрен в общее значение очень мал. Данное предположение подтверждают

величины коэффициента диффузии кислорода, полученные методом IEDP-SIMS на индивидуальных зёрнах [98], то есть без вклада границ зёрен. Их значения являются ещё более низкими по сравнению со значениями, полученными методом ИО-УГФ. Значения коэффициента диффузии кислорода, определённые методом IELS-SIMS, являются завышенными, так как рассчитанная критическая длина диффузии оказалась больше толщины образца, вследствие чего не было достигнуто равновесного значения концентрации изотопа кислорода в объёме.

Как и для коэффициента обмена (рис. 3.10), в диапазоне 600–650 °С наблюдается резкое увеличение коэффициента диффузии изотопа кислорода  $^{18}\text{O}$ . Данный факт можно связать с достижением необходимого числа кислородных вакансий, при котором скорость инкорпорирования становится много выше скоростей других элементарных стадий, а диффузия кислорода в объёме образца сильно облегчается. Ещё одной вероятной причиной столь резкого увеличения коэффициента диффузии кислорода является фазовый переход в гексагональную фазу при этих температурах, о котором писалось выше.

Скачок в значениях коэффициента диффузии кислорода ярко выражен на зависимостях от давления кислорода при разных температурах (рис. 3.17).

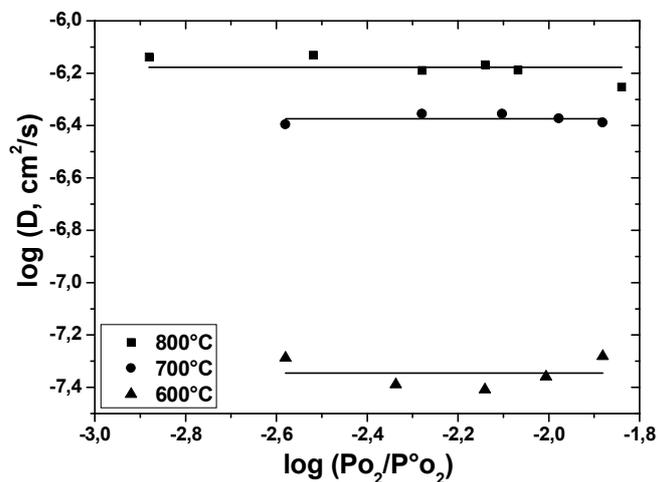


Рис. 3.17. Зависимости коэффициента диффузии изотопа кислорода  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  от давления кислорода при различных температурах

Как видно из рисунка, разница между значениями  $D$  при 600 и 700 °С значительно превышает разницу при 700 и 800 °С.

### 3.3. Кинетика обмена кислорода с поверхностью оксидов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ )

#### 3.3.1. Влияние температуры и давления кислорода на скорость межфазного обмена

Исследования кинетики обмена кислорода с поверхностью оксидов проводили в интервале температур 600–850 °С при давлении кислорода 1–50 Торр. Зависимости доли  $^{18}\text{O}$  в газовой фазе от времени в полулогарифмических координатах приведены на рисунке 3.18.

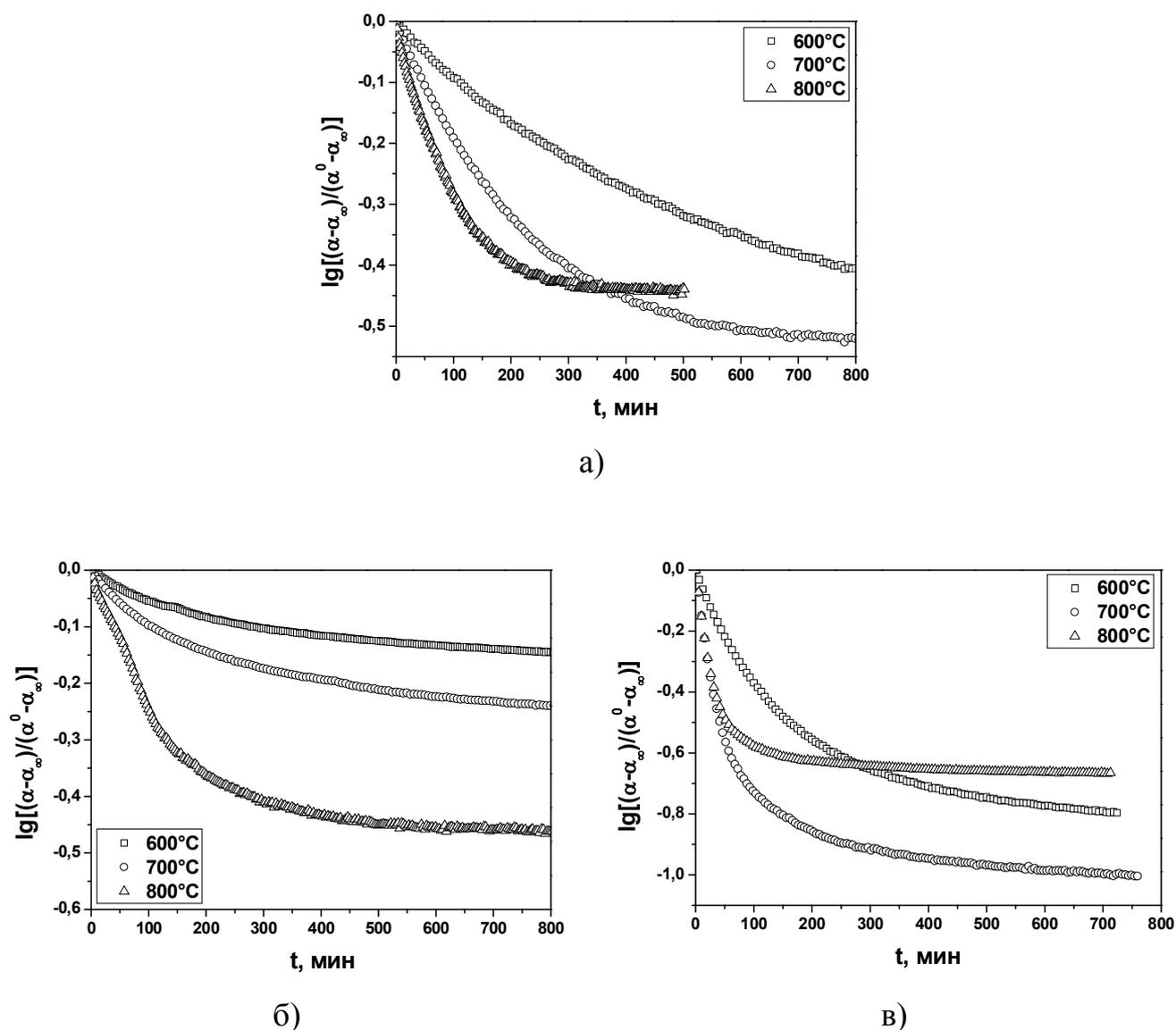


Рис. 3.18. Зависимости доли  $^{18}\text{O}$  в газовой фазе от времени при давлении кислорода 10 Торр для оксидов: а)  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , б)  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , в)  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$



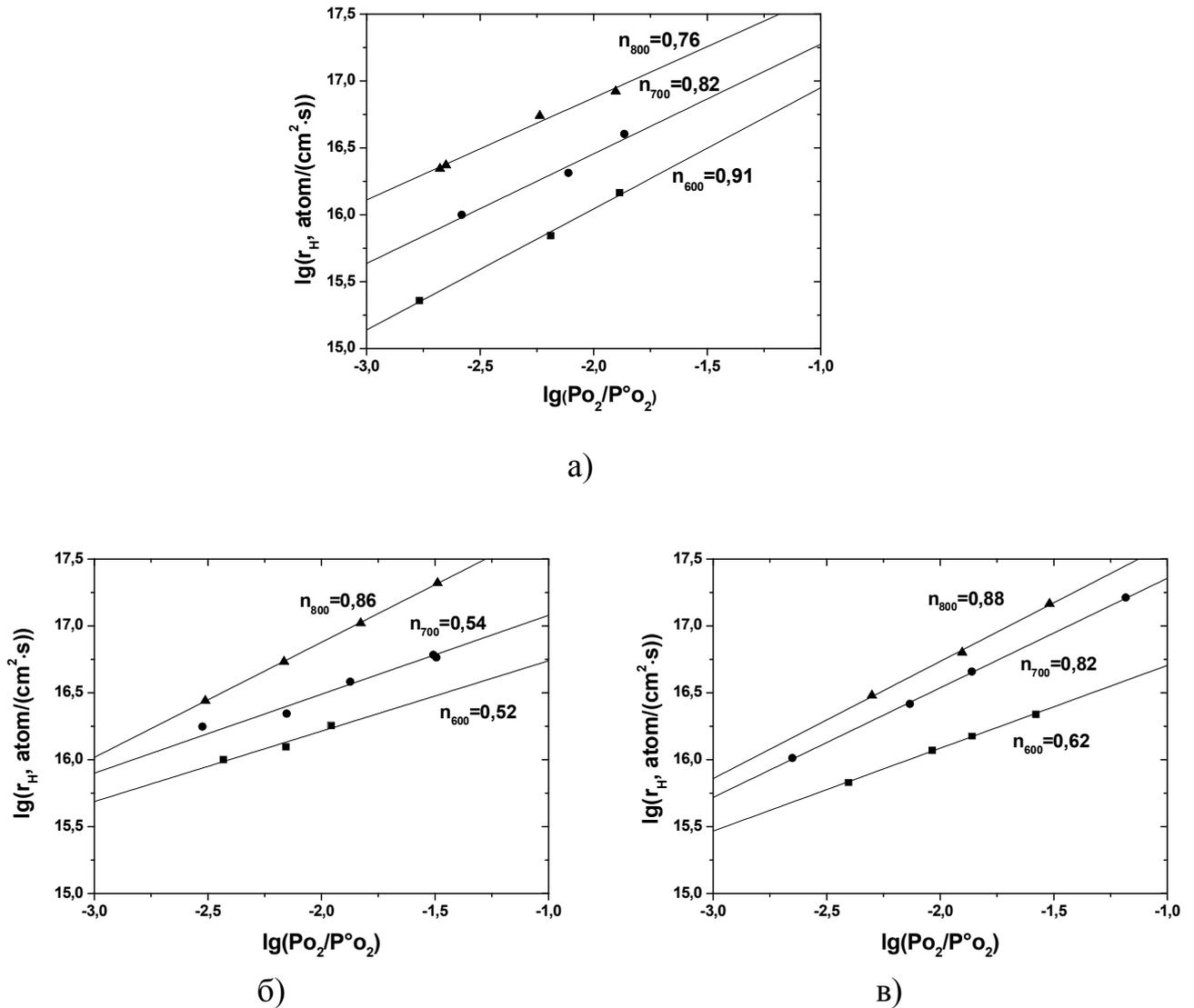
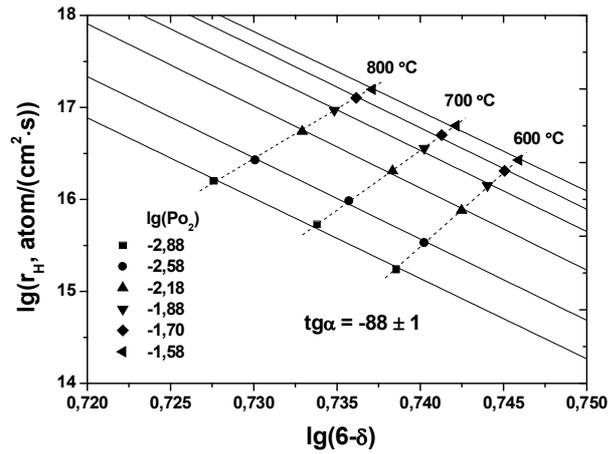
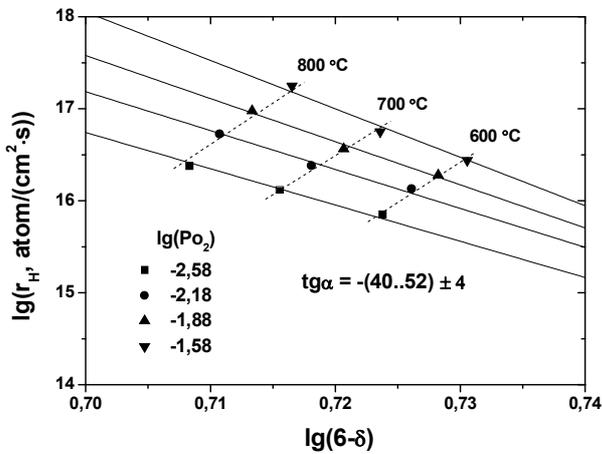


Рис. 3.20. Скорость межфазного обмена кислорода в зависимости от давления кислорода при различных температурах для а) PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub>, б) SmBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub>, в) GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub>

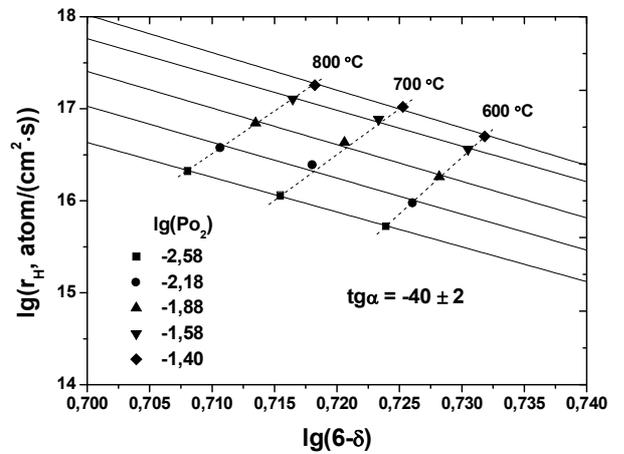
Из рисунка 3.20 следует, что зависимости имеют вид степенных функций с показателем степени, зависящим от температуры. Показатель степени уменьшается с увеличением температуры для PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> и увеличивается для SmBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> и GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub>. Таким образом, в данном ряду оксидов наблюдается влияние катиона редкоземельного элемента на зависимость скорости межфазного обмена от давления кислорода при постоянной температуре, однако объяснить его довольно трудно.



a)



б)



в)

Рис. 3.21. Зависимости скорости межфазного обмена от содержания кислорода в оксиде при различных давлениях кислорода для а)  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , б)  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , в)  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Используя эти зависимости и данные по нестехиометрии оксидов, можно построить графики зависимостей скорости межфазного обмена от содержания кислорода в оксидах (рис. 3.21). На рисунке видно, что наибольший угол наклона зависимостей наблюдается для  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  по сравнению с  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ . Так как содержание кислорода в  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  оказывает более сильное влияние на кинетику обмена кислорода на поверхности, можно предположить, что поляризационное изменение кислородной нестехиометрии также будет оказывать более сильное влияние на обмен кислорода на поверхности и, как результат, на электродную поляризацию  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ .

Основной причиной наблюдаемых различий в поведении скорости межфазного обмена для  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  по сравнению с  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , по-видимому, является различие в дефектной структуре и катионном составе «приповерхностного» слоя образцов. В соответствии с данными РФЭС, «внешний» слой поверхности  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  содержит как Ва–О- и Ln–О-терминированные участки, так и основную фазу. В то же время,  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  не имеют основной фазы во «внешнем» слое поверхности. Различие в дефектной структуре и катионном составе «внешнего» слоя оксидов может быть не только возможной причиной наблюдаемого различия в поведении скорости межфазного обмена, но также может оказывать влияние на механизм обмена кислорода на поверхности. Рассмотрим механизм подробнее.

### 3.3.2. Механизм обмена кислорода

Рассчитанные значения параметра неоднородности  $P_N$  оказались очень близки к единице, то есть соотношение (1.33) выполняется, для всех двойных перовскитов  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) во всём исследованном диапазоне температур и давлений кислорода. Следовательно, для описания механизма обмена кислорода газовой фазы с оксидами  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) можно использовать двухступенчатую модель А.

Зависимости скоростей адсорбции и инкорпорирования от давления кислорода при различных температурах представлены на рисунке 3.22.

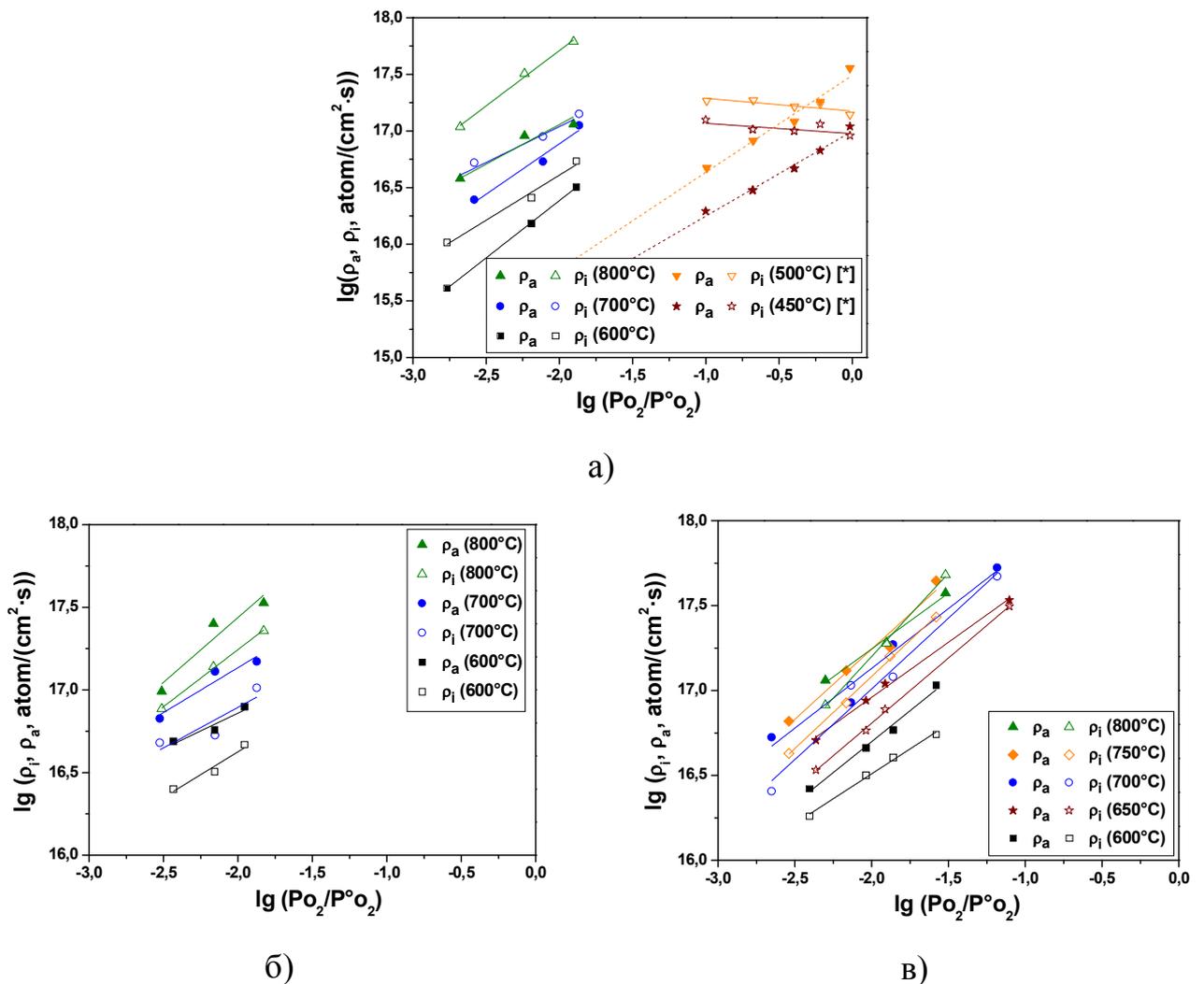


Рис. 3.22. Зависимости скоростей адсорбции ( $\rho_a$ ) и инкорпорирования ( $\rho_i$ ) от давления кислорода при различных температурах для а)  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ; б)  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ; в)  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ . [\*] – данные из [105]

Из рисунка 3.22 следует, что зависимости имеют вид степенной функции с различным показателем степени, зависящим от температуры. Оксиды  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  имеют одинаковую скоростьопределяющую стадию: инкорпорирование кислорода, то есть  $\rho_i < \rho_a$  почти во всём диапазоне экспериментальных условий. С увеличением температуры различие между величинами скоростей  $\rho_a$  и  $\rho_i$  уменьшается так, что для оксида  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  значения скоростей  $\rho_a$  и  $\rho_i$  становятся очень близкими друг к другу при 800 °С. В результате процессы диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода могут быть рассмотрены как конкурирующие. В то же время скоростьопределяющей стадией для оксида  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  является диссоциативная адсорбция кислорода на поверхности, то есть  $\rho_i > \rho_a$ . Различие в скоростьопределяющих стадиях для  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  по сравнению с  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  может являться причиной отличия в характере поведения показателя степени скорости межфазного обмена на зависимостях, представленных на рисунке 3.20. Показатели степени зависимостей скоростей межфазного обмена, адсорбции и инкорпорирования кислорода от давления кислорода при различных температурах представлены в таблице 3.4.

Различия в данных для  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (рис. 3.22(a)), полученных нами и в работе [105], могут быть объяснены выбором разных диапазонов давлений кислорода и температур для проведения эксперимента. Более того, структурный фазовый переход для  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , включающий в себя перегруппировку кислородных вакансий, был найден при температуре 776 К (около 500 °С) [48]. В соответствии с результатами импульсного изотопного обмена кислорода из [105], уменьшение давления кислорода приводит к изменению соотношения между скоростями  $\rho_a$  и  $\rho_i$  так, что при давлении 10.13 кПа  $\rho_a < \rho_i$  и процесс диссоциативной адсорбции кислорода становится скоростьопределяющим. Наши данные получены при низких давлениях кислорода и находятся в соответствии с этой тенденцией соотношения скоростей  $\rho_a$  и  $\rho_i$ .

Таблица 3.4.

Показатели степени скоростей межфазного обмена, адсорбции и инкорпорирования кислорода для  
 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (Ln = Pr, Sm, Gd)

Оксид	T, °C	P <sub>O<sub>2</sub></sub> , кПа	Показатель степени			Ссылка
			$r_H$	$\rho_a$	$\rho_i$	
PrBaCo <sub>2</sub> O <sub>6-δ</sub>	450	10.13–101.33	0.48(2)	0.76(5)	-0.10(6)	[105]
	500	10.13–101.33	0.43(1)	0.86(9)	-0.11(4)	
	600	0.16–2.02	0.91(1)	1.01(9)	0.80(8)	наши данные
	700	0.16–2.02	0.82(2)	0.89(9)	0.59(9)	
	800	0.16–2.02	0.76(2)	0.63(9)	0.98(4)	
SmBaCo <sub>2</sub> O <sub>6-δ</sub>	600	0.32–2.02	0.52(2)	0.43(9)	0.55(8)	наши данные
	700	0.25–2.02	0.54(3)	0.54(9)	0.57(9)	
	800	0.25–2.02	0.86(1)	0.78(9)	0.69(8)	
GdBaCo <sub>2</sub> O <sub>6-δ</sub>	600	0.32–3.20	0.62(1)	0.73(5)	0.59(3)	наши данные
	650	0.32–10.13	0.73(2)	0.65(3)	0.77(1)	
	700	0.20–10.13	0.82(1)	0.70(9)	0.83(9)	
	750	0.20–3.20	0.84(1)	0.83(6)	0.85(3)	
	800	0.32–3.20	0.88(1)	0.66(9)	0.98(5)	

Показатель степени зависимости  $r_H \sim P_{O_2}^n$  для  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  уменьшается с температурой аналогично показателю степени зависимости для скорости диссоциативной адсорбции кислорода, которая является скоростьопределяющей стадией. Для оксидов  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  было обнаружено противоположное поведение показателя степени зависимости  $r_H \sim P_{O_2}^n$ , которое хорошо согласуется с поведением показателя степени зависимости скорости инкорпорирования: с увеличением температуры они возрастают. Различие в скоростьопределяющих стадиях также может быть причиной отличия зависимостей скорости межфазного обмена кислорода от давления кислорода при различных содержаниях кислорода в оксиде.

Поведение  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , отличное от поведения остальных оксидов из рассматриваемого ряда, может быть объяснено малой (по модулю) энергией сегрегации катионов Ba, приводящее к другим составу и морфологии «внешнего» слоя поверхности этого оксида. Исходя из результатов РФЭС можно сделать вывод, что наличие катионов Co во «внешнем» слое поверхности оксида  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  формирует центры, участвующие в стадии инкорпорирования, поэтому скорость инкорпорирования для этого оксида становится много выше по сравнению с оксидами  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , у которых Co во «внешнем» слое поверхности не обнаружен. Ионы Co участвуют в процессах изменения кислородной нестехиометрии, которые оказывают значительное влияние на скорость межфазного обмена, как указывалось выше.

Структурные слои Ba–O, которыми заполнены «внешние» слои поверхностей оксидов  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , могут замедлять или вовсе блокировать стадию инкорпорирования так, что она становится скоростьопределяющей. Изменение в соотношениях между скоростями диссоциативной адсорбции и инкорпорирования, зависящее от экспериментальных условий, может быть также вызвано процессами сегрегации во «внешнем» слое поверхности исследованных оксидов. Все эти проблемы требуют более детального исследования состава «приповерхностных» слоёв и дефектной структуры в условиях эксперимента по изотопному обмену.

### 3.3.3. Диффузия кислорода в $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ( $\text{Ln} = \text{Pr, Sm, Gd}$ )

Зависимости коэффициента диффузии изотопа кислорода от температуры в сравнении с литературными данными представлены на рисунке 3.23.

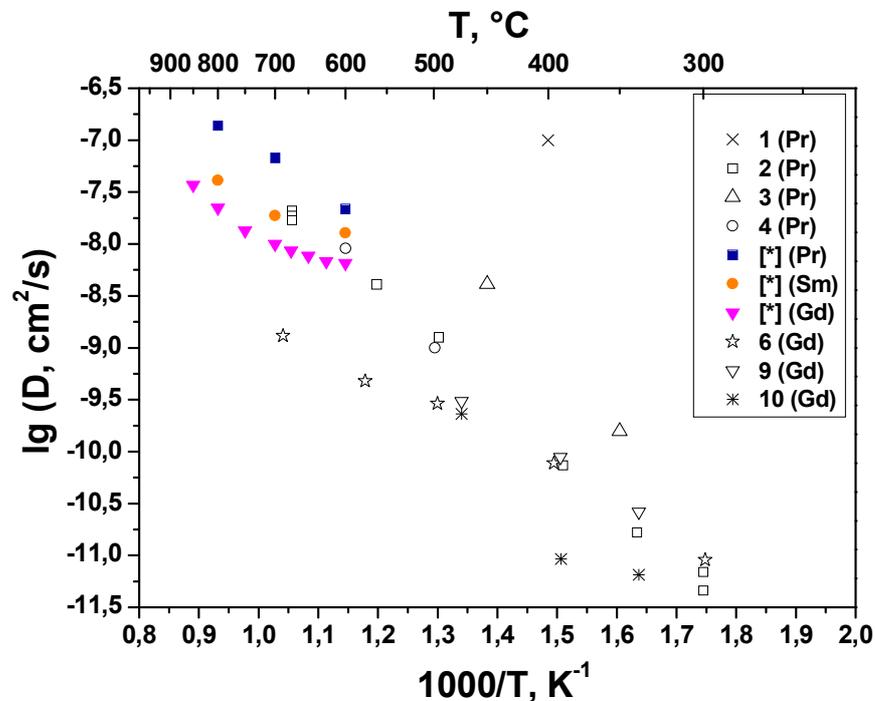
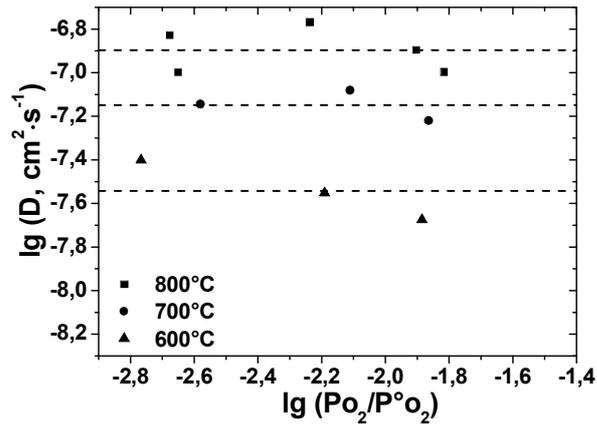


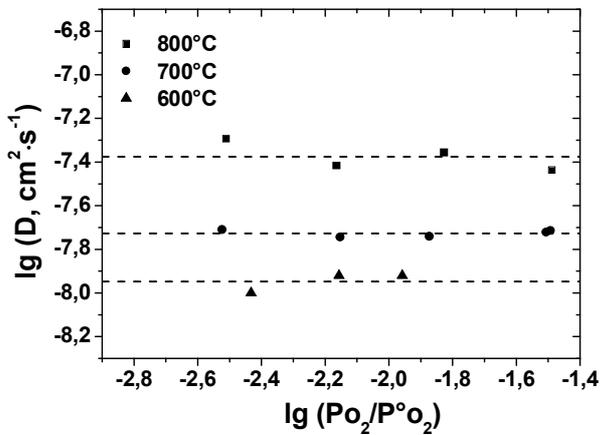
Рис. 3.23. Зависимости коэффициента диффузии изотопа кислорода двойных перовскитов от температуры ([\*] – наши данные, 1–10 – данные из работ, указанных в таблице 1.6 на странице 57)

На рисунке видно, что значения коэффициента диффузии изотопа кислорода существенно отличаются друг от друга. Вероятные причины несовпадения следующие: 1) отличие образцов в природе лантаноида и микроструктуре; 2) небольшие отклонения в химическом составе для различных образцов; 3) особенности и условия эксперимента для различных методов. Похожее затруднения при сравнении данных, полученных различными методами изотопного обмена, обсуждены в главе 3.2.2 для оксида  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .

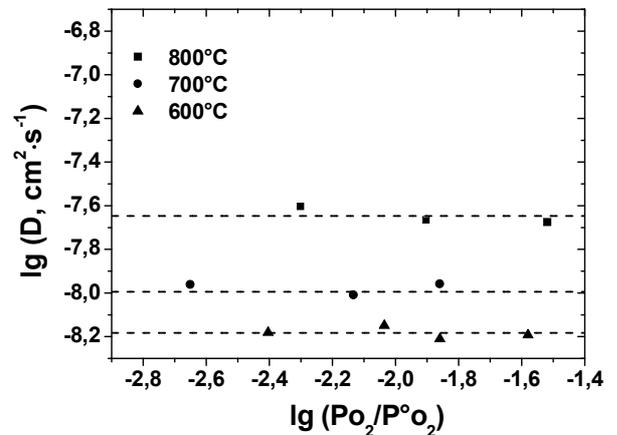
Зависимости коэффициентов диффузии изотопа кислорода от давления кислорода при различных температурах представлены на рисунке 3.24.



а)



б)



в)

Рис. 3.24. Зависимости коэффициента диффузии изотопа кислорода от давления кислорода при различных температурах для: а)  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ; б)  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ; в)  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

На рисунке 3.24 видно, что в ряду  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} - \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} - \text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  коэффициент диффузии уменьшается. Известно, что диффузия изотопа кислорода в этих оксидах зависит от миграции кислородных вакансий [137–139].

В соответствии с данными по кислородной нестехиометрии, представленными на рисунке 1.20, концентрация кислородных вакансий в ряду  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} - \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} - \text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  увеличивается. Таким образом, наблюдаемое уменьшение коэффициента диффузии изотопа кислорода в ряду  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} - \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} - \text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  не может быть объяснено изменением

концентрации носителей заряда – кислородных вакансий. Вероятно, увеличение коэффициента диффузии изотопа кислорода может быть связано с увеличением подвижности вакансий кислорода ( $U_V$ ) в ряду  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  –  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  –  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ .

Известно, что коэффициент диффузии изотопа кислорода связан с коэффициентом самодиффузии кислорода ( $D_0$ ) через соотношение Хэйвена:

$$D = f \cdot D_0 \quad (3.20)$$

где  $f$  является корреляционным множителем, который показывает, что последовательные прыжки изотопа являются коррелированными. Коэффициент самодиффузии кислорода связан с коэффициентом диффузии вакансий кислорода ( $D_V$ ) соотношением:

$$D_V \cdot \frac{\delta}{6-\delta} = D_0 \quad (3.21)$$

$D_V$  связана с подвижностью вакансий кислорода соотношением:

$$D_V = \frac{RT}{2F} \cdot U_V \quad (3.22)$$

Принимая во внимание эти уравнения, получаем

$$U_V = \frac{2FD}{fRT} \cdot \frac{6-\delta}{\delta} \quad (3.23)$$

Полученные величины подвижности вакансий кислорода  $U_V$  с учётом корреляционного множителя для  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ,  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  представлены на рисунке 3.25. На рисунке видно, что величины  $U_V$  уменьшаются в ряду  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  –  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  –  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ . Корреляционный множитель для механизма диффузии вакансий кислорода в оксидах со структурой перовскита с низкой концентрацией вакансий равен 0.69 [97]. Когда концентрация вакансий увеличивается, корреляционный множитель становится близким к 1, то есть при этом значении диффузия становится некоррелированной.

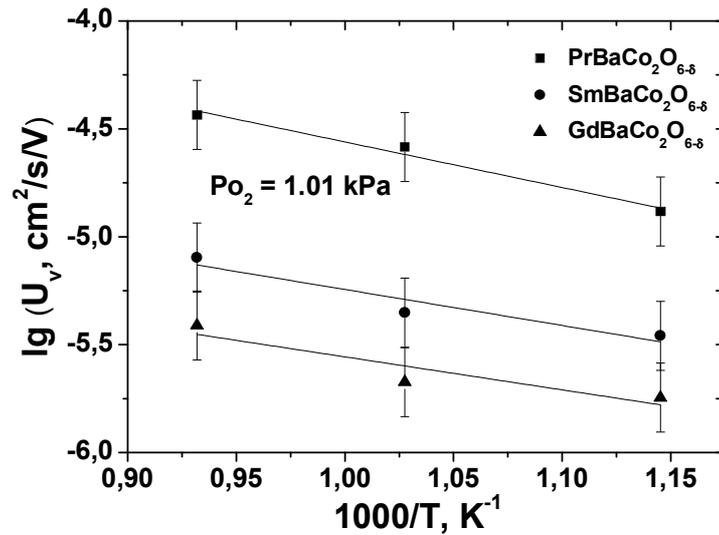


Рис. 3.25. Зависимости подвижности кислородных вакансий двойных перовскитов от температуры при давлении кислорода  $P_{O_2} = 1.01$  кПа. Вертикальные линии обозначают ошибку определения, учитывающую набор возможных значений корреляционного фактора  $f$  в диапазоне 0.69–1

Так как структуры оксидов  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  схожи друг с другом, предполагается, что корреляционный фактор  $f$  принимает близкие значения в диапазоне 0.69–1. Таким образом, можно сделать вывод, что различие в величинах  $U_v$  в ряду  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} - \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} - \text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  является статистически значимым. Уменьшение коэффициента диффузии кислорода в этом ряду связано с уменьшением подвижности кислородных вакансий. Данная зависимость подвижности кислородных вакансий может быть объяснена уменьшением эффективного ионного радиуса лантанидов от Pr до Gd. Увеличение подвижности может быть вызвано влиянием частичного разупорядочения в катионной подрешётке, которое обязательно присутствует в реальных образцах  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  [137]. Этот эффект особо существенен для двойных кобальтитов на основе Pr [165]. Большие лантаниды показывают более низкие энергии катионного разупорядочения. Ионный радиус влияет на энергии образования дефектов, высоты барьеров для миграции ионов кислорода и, следовательно, ионный транспорт.

### 3.4. Роль «состояния» поверхности в кинетике взаимодействия исследованных оксидов с кислородом газовой фазы

Вернемся к рассмотрению теоретической работы Кукли с соавт. [131]. Согласно полученным в данной работе выводам, определяющее влияние на кинетику взаимодействия оксидов с кислородом газовой фазы оказывает общее содержание вакансий кислорода в объеме оксида (рис. 3.26). Такая корреляция в работе [131] рассмотрена для ряда оксидов и объясняется отличиями в энергии образования вакансий кислорода (рис. 3.27).

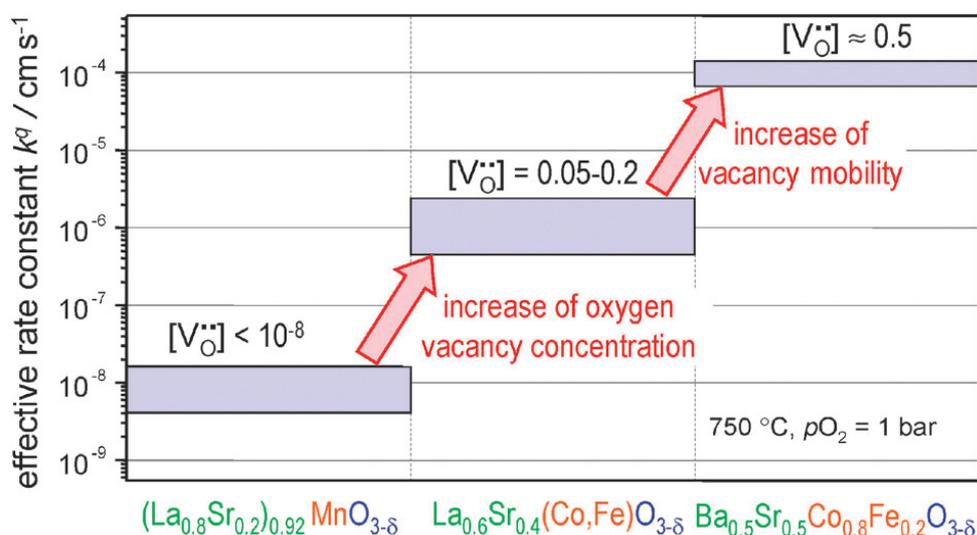


Рис. 3.26. Корреляция между коэффициентом обмена кислорода и концентрацией вакансий кислорода в объеме оксидов по данным работы [131]

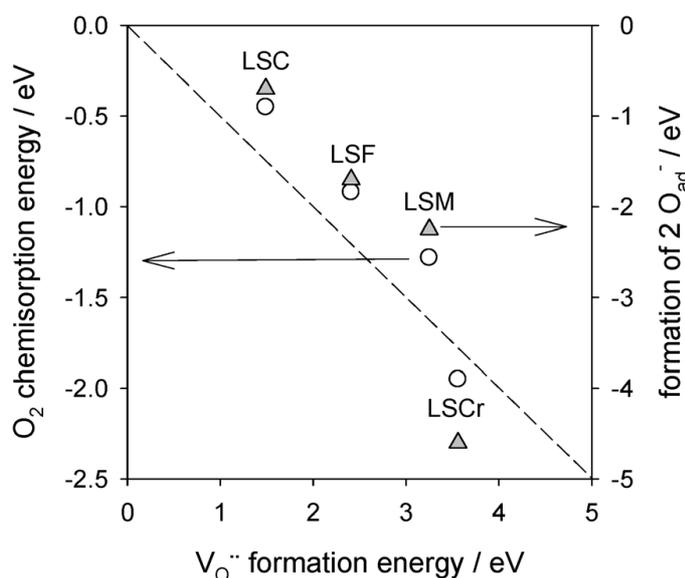


Рис. 3.27. Корреляция между энергиями хемосорбции кислорода, образования адатомов кислорода на поверхности оксидов и энергии образования вакансий кислорода в объеме оксидов по данным работы [131]. LSC –  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , LSF –  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , LSM –  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ , LSCr –  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$

Сравнение скорости межфазного обмена кислорода между оксидами, где содержание вакансий кислорода отличается существенно (на порядки величины), легко продемонстрировать на примере анализа исследованных нами оксидных материалов в работах [98, 109, 133] (рис. 3.28): концентрация вакансий в объеме  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSM-64),  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (GBC) и  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) изменяется от  $\sim 10^{-2}$ ,  $\sim 0.3$  до  $\sim 0.5$ , соответственно при  $T = 800^\circ\text{C}$  на воздухе [54, 63, 166].

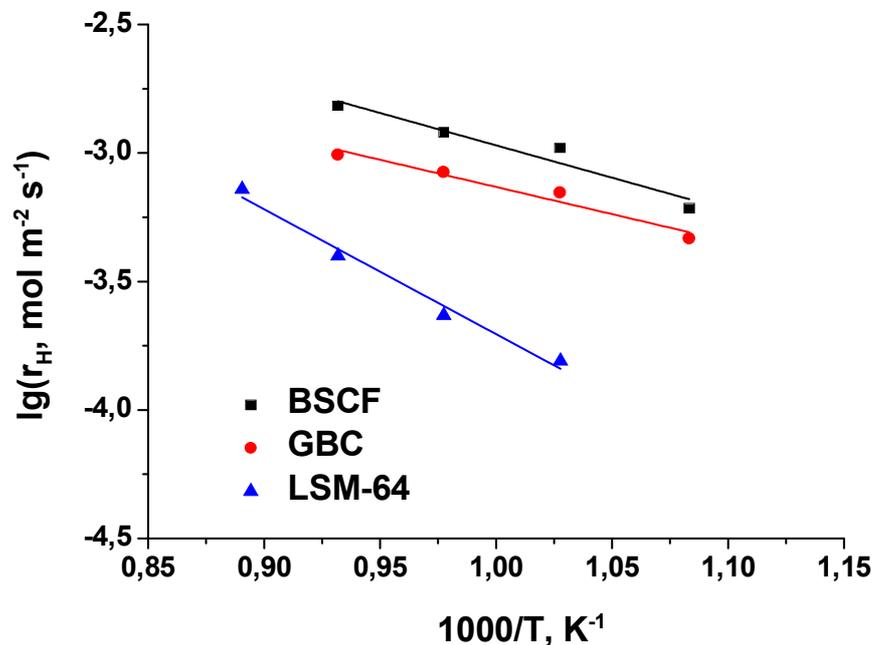


Рис. 3.28. Зависимости скорости межфазного обмена кислорода от температуры для выбранных оксидов LSM-64 ( $[V_o^{\bullet\bullet}] = \sim 10^{-2}$ ), GBC ( $[V_o^{\bullet\bullet}] = \sim 0.3$ ) и BSCF ( $[V_o^{\bullet\bullet}] = \sim 0.5$ ) от температуры, показывающие корреляцию между концентрацией вакансий кислорода в объеме и скоростью межфазного обмена кислорода.

$P_{\text{O}_2} = 0.67$  кПа, значения концентрации вакансий кислорода указаны при

$T = 800^\circ\text{C}$  на воздухе

Указанная зависимость скорости межфазного обмена от концентрации вакансий, объясняемая корреляцией между энергией образования вакансий кислорода и энергией хемосорбции кислорода, также может быть

продемонстрирована на примере исследованных нами оксидных систем (рис. 3.29). Энергию хемосорбции кислорода определяли из активационного барьера для  $r_a$  из данных по изотопному обмену. Энергия образования вакансий кислорода рассчитана из данных по кислородной нестехиометрии.

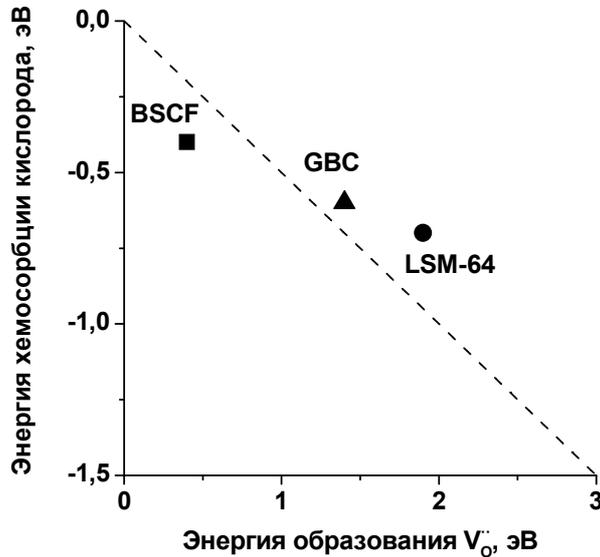


Рис. 3.29. График, демонстрирующий корреляцию между энергией образования вакансий кислорода и энергией хемосорбции кислорода для исследованных нами оксидов, коррелирующий с данными для других оксидов (рис. 3.27)

Влияние концентрации вакансий кислорода проявляется как в изменении собственно значения скорости межфазного обмена (чем выше концентрация вакансий кислорода, тем выше скорость межфазного обмена кислорода), так и в изменении соотношения скоростей отдельных стадий процесса обмена. Описанные общие тенденции для скорости межфазного обмена кислорода и соотношения скорости обмена между формами кислорода в газовой фазе и адсорбционном слое ( $r_a$ ) к скорости обмена между формами кислорода в адсорбционном слое и решётке оксида ( $r_i$ ) очень хорошо демонстрируется на примере рассмотренных нами оксидов. Помимо кобальтитов лантанидов-бария и оксида BSCF, мы можем также ввести в рассмотрение манганиты лантана, допированные ЩЗМ. Экспериментальный материал по манганитам был ранее получен в диссертации Поротниковой Н. М. [167], однако анализа механизма по отдельным стадиям не проводилось. Этот анализ проведен нами впервые в работе [132] (рис. 3.30).

Сравнение скоростей стадий обмена изотопов кислорода между формами кислорода в газовой фазе и адсорбционном слое и между формами кислорода в адсорбционном слое и решётке оксида для различных оксидов представлено на рисунке 3.30. На рисунке видно, что увеличение концентрации вакансий кислорода соотносится с общей тенденцией роста скорости межфазного обмена кислорода, а также с изменением соотношения скоростей  $r_a$  и  $r_i$ : чем выше концентрация вакансий, тем больше  $r_i / r_a$ . При этом есть область концентраций, где скорости  $r_a$  и  $r_i$  сопоставимы по величине, следовательно, процессы адсорбции и процессы встраивания кислорода в решетку оксидов являются конкурирующими.

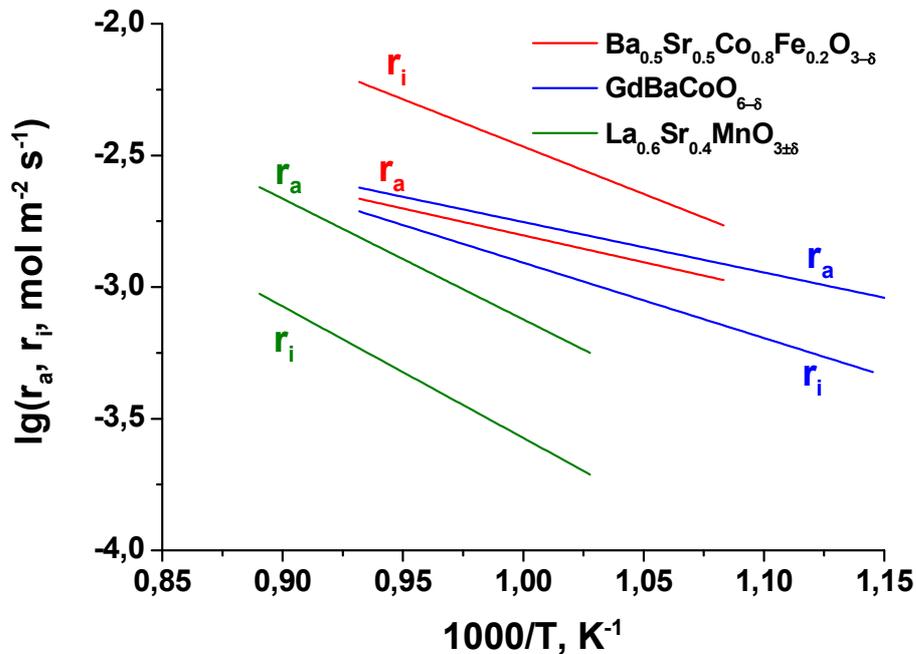


Рис. 3.30. Зависимости скоростей обмена изотопов кислорода между формами кислорода в газовой фазе и адсорбционном слое ( $r_a$ ) и формами кислорода в адсорбционном слое и решетке оксида ( $r_i$ ) для выбранных оксидов LSM-64 ( $[V_o^{**}] = \sim 10^{-2}$ ), GBC ( $[V_o^{**}] = \sim 0.3$ ) и BSCF ( $[V_o^{**}] = \sim 0.5$ ) от температуры, показывающие корреляцию между концентрацией вакансий кислорода в объеме и скоростями этих процессов.  $P_{\text{O}_2} = 0.67$  кПа, значения концентрации вакансий кислорода указаны при  $T = 800$  °С на воздухе

В общем, обнаруженную тенденцию можно сформулировать следующим образом: чем выше концентрация вакансий кислорода тем выше скорость обмена между формами кислорода в адсорбционном слое и решетке оксида ( $r_i$ ) по сравнению со скоростью обмена между формами кислорода в газовой фазе и адсорбционном слое ( $r_a$ ). Схематично данная тенденция представлена на рисунке 3.31.

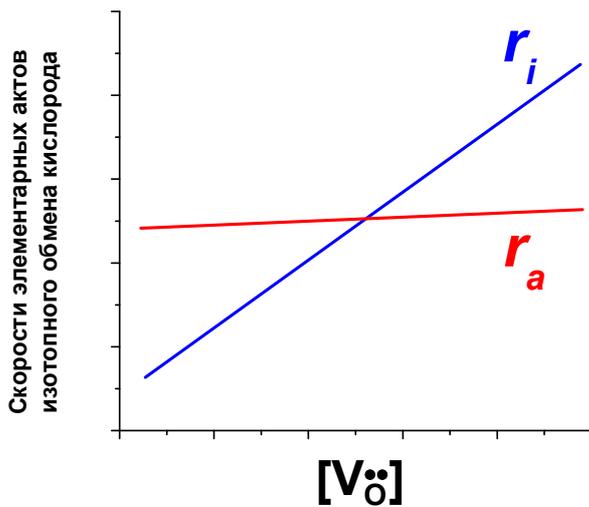


Рис. 3.31. Схематическая зависимость скорости обмена изотопов кислорода между формами кислорода в адсорбционном слое и решетке оксида ( $r_i$ ) и скорости обмена между формами кислорода в газовой фазе и адсорбционном слое ( $r_a$ ) от концентрации вакансий кислорода

Обсуждаемую тенденцию можно продемонстрировать не только на примере разных оксидных систем, но и в рамках одной оксидной системы, если в ней существенно меняется концентрация кислорода. Такой пример обнаружен нами в данной диссертационной работе – это оксид  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (рис. 3.22(в)).

Экспериментально скорости отдельных стадий изотопного перемешивания  $r_a$  и  $r_i$  могут быть получены в рамках статистической модели Ананьева методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы. Из значений этих скоростей могут быть найдены скорости элементарных актов обмена, среди которых в общем случае рассматриваются: 1) стадия хемосорбции кислорода; 2) стадия диссоциации кислорода; 3) стадия инкорпорирования кислорода в решетку оксида; 4) стадия переноса заряда.

При этом в рамках двухступенчатой модели или статистической модели мы можем различить лишь стадию обмена между формами кислорода в газовой фазе и адсорбционном слое (стадии хемосорбции кислорода и диссоциативной

адсорбции кислорода) и стадию обмена между формами кислорода в адсорбционном слое и решетке оксида (стадии инкорпорирования и диссоциации кислорода). Чем выше содержание вакансий кислорода, тем выше скорость обмена изотопов кислорода между формами кислорода в адсорбционном слое и решетке оксида ( $r_i$ ), по сравнению со скоростью обмена изотопов кислорода между формами кислорода в газовой фазе и адсорбционном слое ( $r_a$ ). Соответственно, для оксидов с малым содержанием вакансий кислорода будет наблюдаться скоростьопределяющая стадия встраивания кислорода в решетку оксида ( $r_i < r_a$ ). Примером такого оксида является  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ . Для оксидов с высоким содержанием вакансий кислорода скоростьопределяющей стадией будут процессы адсорбции кислорода ( $r_a < r_i$ ), примером таких оксидов являются  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ .

Одной из причин этому может являться то, что стадия инкорпорирования чаще всего лимитируется подводом изотопа кислорода  $^{16}\text{O}$  к поверхности оксида, то есть лимитируется диффузионными процессами в объеме. При вакансионном механизме переноса кислорода коэффициент диффузии кислорода напрямую связан с концентрацией вакансий. Из общих представлений совершенно очевидно, что на кинетику взаимодействия оксидов с кислородом газовой фазой оказывает влияние не только содержание вакансий кислорода в объеме, поскольку «объемные» свойства оксидов отличаются от «состояния» поверхности. Здесь также может быть выделен ряд закономерностей на основе полученных результатов в данной диссертационной работе. В частности, в ряду оксидов  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} - \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} - \text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  наблюдается рост содержания вакансий кислорода, тогда как на скорости межфазного обмена никаких существенных изменений не наблюдается. Заметная разница проявляется в изменении соотношения вкладов скоростей стадий диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода. На соотношение скоростей отдельных стадий двухступенчатого механизма оказывает влияние, прежде всего, химический состав и дефектная структура поверхности исследованных оксидов. Как нами показано, «состояние» поверхности отличается от объемных свойств оксидов.

В целом блокировка поверхности за счет сегрегации ЦЗМ на Ln–O-терминированных поверхностях приводит к уменьшению скорости встраивания кислорода из адсорбционного слоя в решетку оксида (скорости стадии инкорпорирования). Если при этом содержание кислорода в оксиде не претерпевает существенных изменений, как например, в случае с манганитами лантана, допированными ЦЗМ, то именно процессы сегрегации катионов ЦЗМ будут оказывать существенное влияние на кинетику обмена с кислородом газовой фазы.

### 3.5. Кинетика электродных процессов на примере симметричной ячейки $O_2$ , $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ | $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ | $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ , $O_2$

#### 3.5.1. Поляризационное сопротивление

Измерения поляризационного сопротивления симметричной ячейки было выполнено в диапазонах температур 600–700 °С, давлений кислорода 0.26–52 кПа и частот 10 кГц–0.01 Гц. Полученные спектры импеданса представлены на рисунке 3.32.

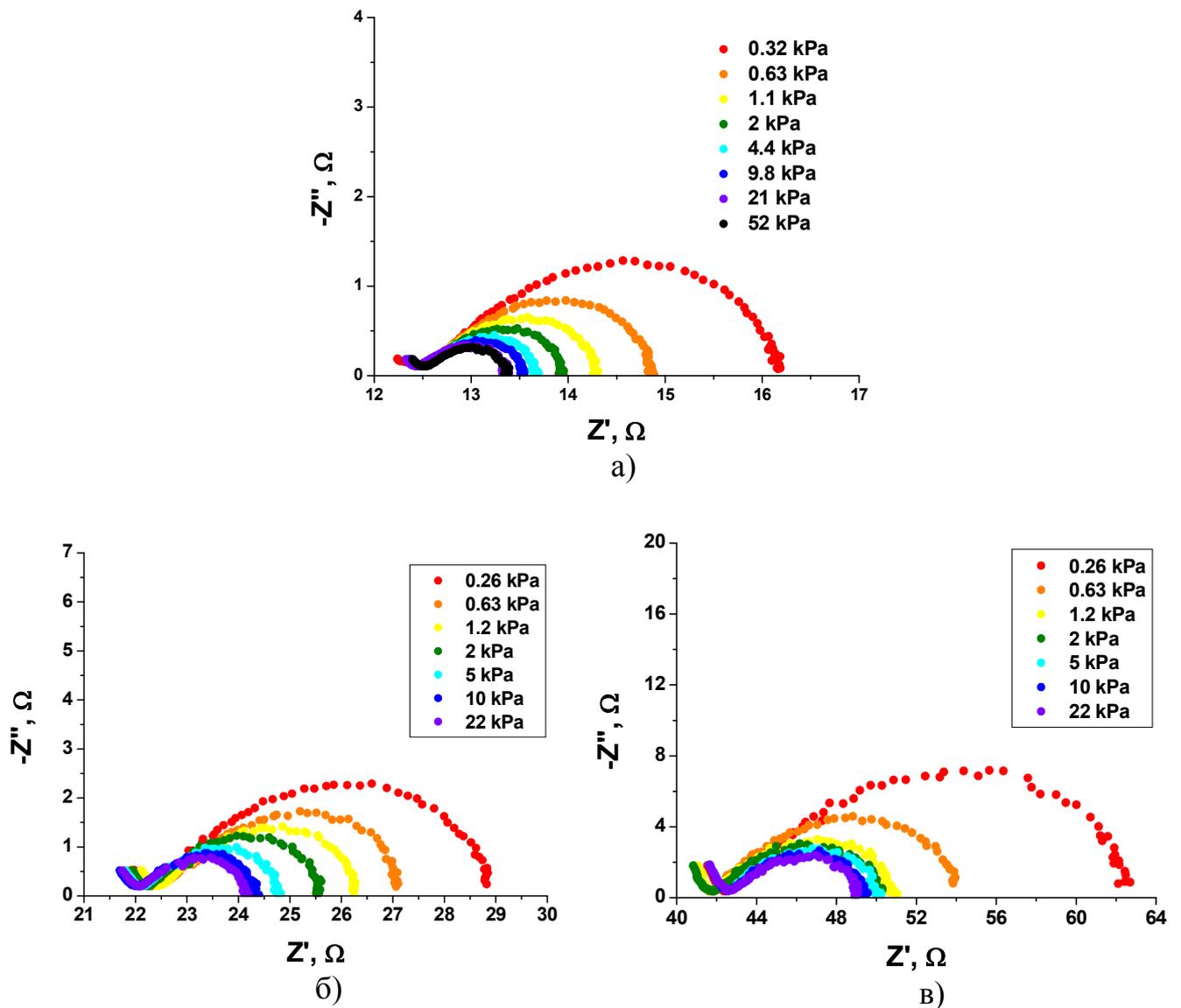
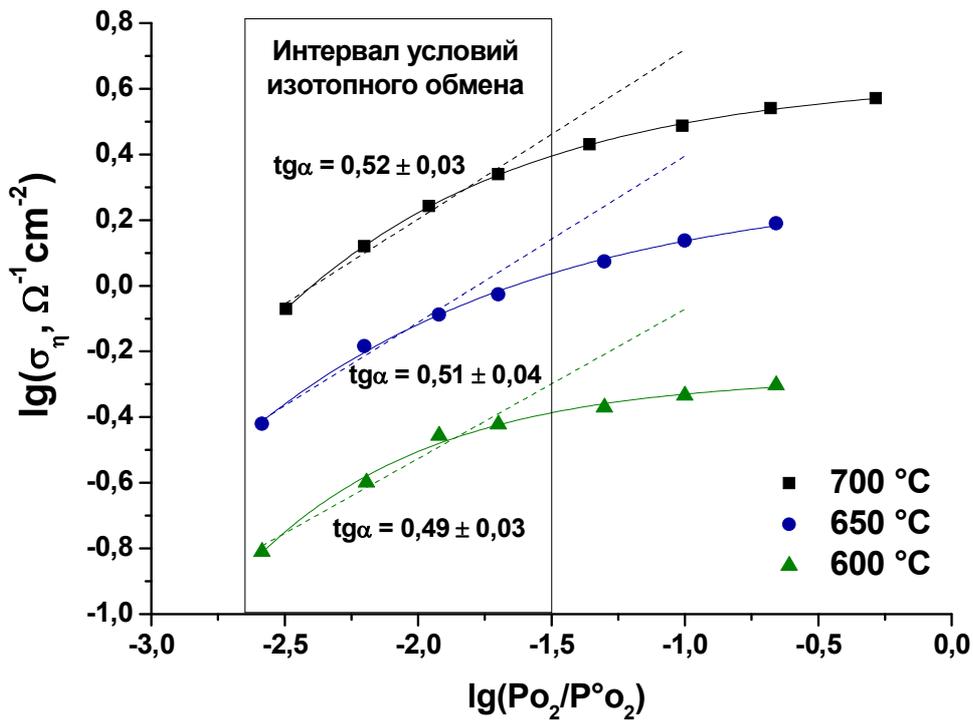


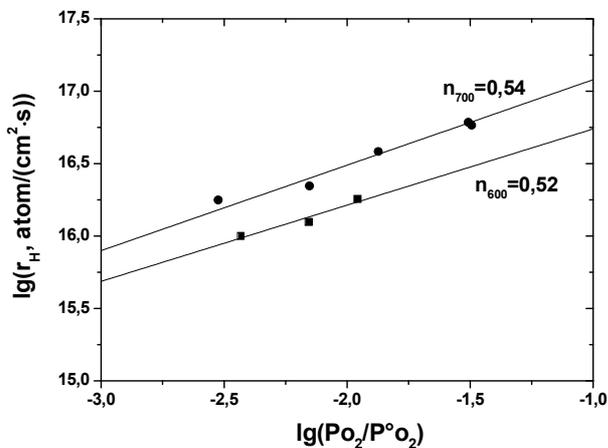
Рис. 3.32. Годографы импеданса симметричной ячейки

$O_2$ ,  $SmBaCo_2O_{6-\delta}$  |  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  |  $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ ,  $O_2$  при разных давлениях и температурах: а) 700 °С; б) 650 °С; в) 600 °С

Из полученных спектров можно рассчитать значения поляризационной проводимости электродов как обратную величину разности между значениями низкочастотного предела сопротивления и минимума на среднечастотном участке годографа импеданса. Зависимость поляризационной проводимости от давления кислорода (абсолютного давления кислорода) при разных температурах представлена на рис. 3.33(а).



(а)



(б)

Рис. 3.33. Зависимости а) поляризационной проводимости для симметричной ячейки  $\text{O}_2, \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} | \text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9} | \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}, \text{O}_2$  и б) скорости межфазного обмена оксида  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  от давления кислорода при различных температурах

На рисунке 3.33(а) видно, что зависимость поляризационной проводимости от давления кислорода носит нелинейный характер. Важным экспериментально полученным фактом является то, что значения тангенса угла наклона зависимостей поляризационной проводимости от давления кислорода в логарифмических координатах очень близки к таковым для скорости межфазного обмена кислорода для оксида  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (рис. 3.33(б)). Это позволяет нам утверждать, что в указанном диапазоне давлений кислорода (0.1–3.2 кПа) зависимость от давления кислорода поляризационной проводимости определяется, главным образом, скоростью межфазного обмена кислорода, поскольку, коэффициент диффузии кислорода, как нами было показано, практически не зависит от давления кислорода.

### 3.5.2. Механизм восстановления кислорода

Анализ спектров импеданса позволил определить для них подходящую эквивалентную схему, которая состоит из последовательно соединённых высокочастотного сопротивления  $R_{hf}$  и элемента Геришера, которому соответствует уравнение:

$$Y_G = Y_0 \sqrt{K_G + j\omega}, \quad (3.24)$$

где  $Y_G$  – адмиттанс Геришера,  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\omega = 2\pi f$  – круговая частота,  $Y_0$  – частотно независимая часть адмиттанса Геришера,  $K_G$  – скорость реакции Геришера. Таким образом,  $R_{hf}$  соответствует омическому сопротивлению электролита, а электродный процесс описывается импедансом Геришера для рассматриваемого электрода симметричной ячейки  $O_2, SmBaCo_2O_{6-\delta} | Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} | SmBaCo_2O_{6-\delta}, O_2$ .

Обнаруженный вид импеданса может быть описан физической моделью, разработанной Адлером-Лэйном-Стиллом [168]. Если в электродном процессе нет затруднений в подводе потенциалоопределяющего вещества по газовой фазе (газодиффузионных затруднений) и процесс включает только две конкурирующие стадии обмена и диффузии кислорода в электроде, то импеданс такого электродного процесса, описываемого моделью Адлера-Лэйна-Стилла, математически эквивалентен импедансу Геришера.

Согласно модели Адлера-Лэйна-Стилла [168], параметры импеданса Геришера  $Y_0$  и  $K_G$  связаны с параметрами, характеризующими электродный материал, следующими соотношениями:

$$Y_0 = \frac{2F^2}{RT} \sqrt{\frac{(1-\varepsilon)ar_Hc_vD_v}{\tau}} \sqrt{\frac{1}{K_G}} = \frac{2F^2}{RT} \sqrt{\frac{(1-\varepsilon)^2c_0^2D_{eff}\delta}{A\tau(6-\delta)}}, \quad (3.25)$$

$$K_G = \frac{Aar_H}{c_v(1-\varepsilon)} = \frac{Aak_{eff}c_0}{c_v(1-\varepsilon)} = \frac{Aak_{eff} \frac{(6-\delta)\rho}{M}}{\frac{\delta\rho}{M}(1-\varepsilon)} = \frac{Aak_{eff}(6-\delta)}{\delta(1-\varepsilon)}, \quad (3.26)$$

из которых могут быть найдены эффективные значения коэффициентов диффузии и обмена кислорода:

$$D_{eff} = \left( \frac{RT}{2F^2} \right)^2 \frac{AY_0^2 \tau (6 - \delta)}{(1 - \varepsilon)^2 c_0^2 \delta}, \quad (3.27)$$

$$k_{eff} = \frac{K_G \delta (1 - \varepsilon)}{Aa(6 - \delta)}, \quad (3.28)$$

где  $F$  – постоянная Фарадея (Кл/моль),  $R$  – универсальная газовая постоянная (Дж/(моль·К)),  $T$  – температура (К),  $c_0$  – концентрация кислорода в оксиде (моль/см<sup>3</sup>),  $\varepsilon$  – пористость электрода,  $A$  – термодинамический фактор (7.65),  $\tau$  – фактор извилистости электрода,  $a$  – удельная поверхность электрода ( $\frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{d \cdot 10^{-4}}$ , где  $d$  – средний диаметр частиц в мкм) (см<sup>-1</sup>),  $c_v$  – концентрация кислородных вакансий (моль/см<sup>3</sup>),  $\delta$  – количество вакансий кислорода в одной формульной единице,  $M$  – молярная масса оксида (г/моль),  $\rho$  – кристаллографическая плотность оксида (г/см<sup>3</sup>),  $D_v$  – коэффициент диффузии вакансий (см<sup>2</sup>/с),  $k_{eff}$  – эффективный коэффициент обмена кислорода (см/с),  $D_{eff}$  – эффективный коэффициент диффузии кислорода (см<sup>2</sup>/с).

Термодинамический фактор рассчитывали из данных по кислородной нестехиометрии:

$$A = -\frac{1}{2} \frac{\partial \ln P_{O_2}}{\partial \ln c_v}. \quad (3.29)$$

Спектры импеданса в приведённых координатах, и результат их обработки методом эквивалентных схем, а также эквивалентная схема представлены на рисунке 3.34.

Рассчитанные значения эффективных коэффициентов диффузии и обмена кислорода с поверхностью в сравнении с изотопными коэффициентами, полученными на индивидуальном оксидном материале в тех же самых условиях эксперимента, представлены на рисунке 3.35.

На рисунке видно, что значения коэффициентов обмена и диффузии кислорода, полученные методом изотопного обмена кислорода для индивидуального оксида и рассчитанные из данных по электрохимическому

импедансу в рамках модели Адлера-Лэйна-Стилла для электрода  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  симметричной ячейки  $\text{O}_2, \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} | \text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9} | \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}, \text{O}_2$  плохо соотносятся друг с другом: отличаются как абсолютные значения, так и значения энергий активации.

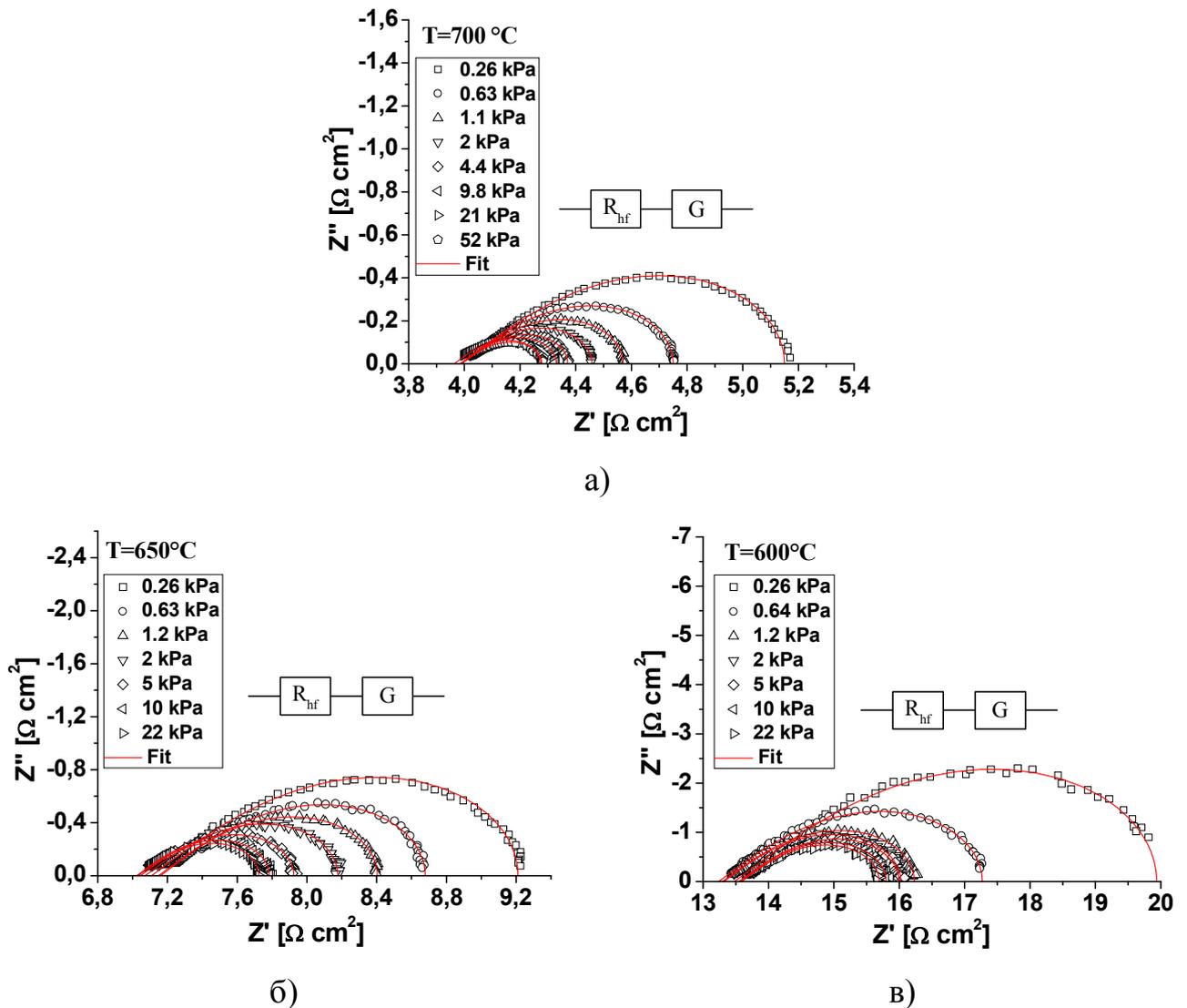


Рис. 3.34. Нодографы импеданса симметричной ячейки  $\text{O}_2, \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} | \text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9} | \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}, \text{O}_2$  в приведённых координатах при разных давлениях и температурах: а)  $700^\circ\text{C}$ ; б)  $650^\circ\text{C}$ ; в)  $600^\circ\text{C}$ , а также соответствующая им эквивалентная схема

Полученные значения энергии активации для процессов обмена и диффузии кислорода из электрохимических данных выше по сравнению с таковыми,

полученными методом изотопного обмена кислорода для оксида  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , что указывает на более сложный характер электродного процесса, включающего, по-видимому, другие стадии, кроме обмена и диффузии кислорода, например, диффузии по газовой фазе, перенос заряда.

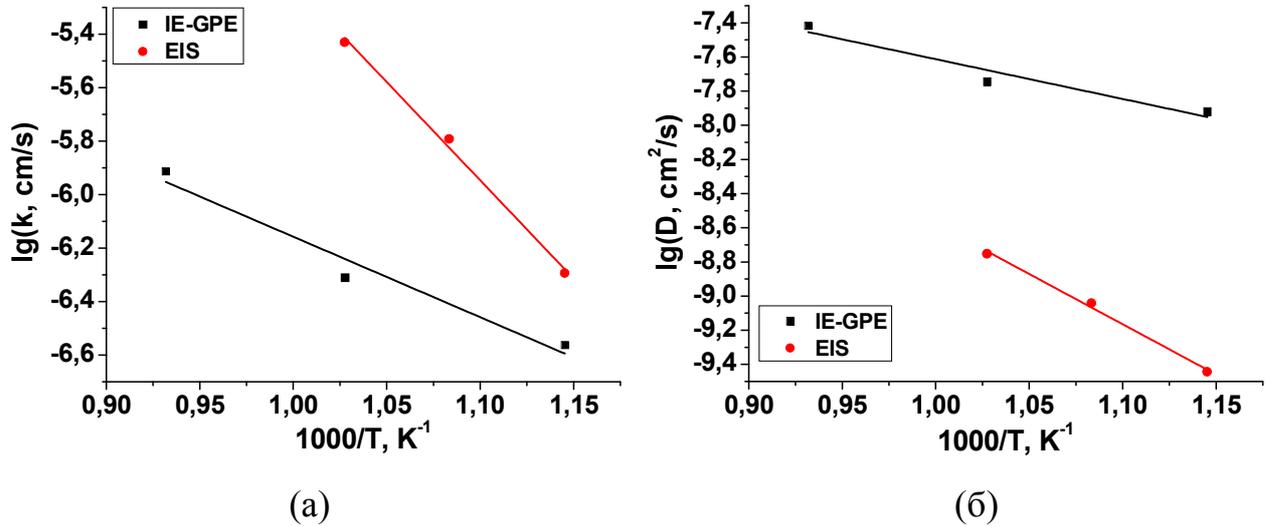


Рис. 3.35. Зависимости от температуры коэффициентов обмена (а) и диффузии (б) кислорода, полученные методом изотопного обмена кислорода (ИО-УГФ) и рассчитанные из данных спектроскопии электрохимического импеданса в рамках модели Адлера-Лэйна-Стилла для  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Используя значения  $r_H$  и  $D$  для  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , измеренные методом изотопного обмена, и параметры микроструктуры электродов, рассчитанные с помощью методов обработки изображений, в рамках модели Адлера-Лэйна-Стилла [168] мы вычислили вклад обмена и диффузии кислорода  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  в общий импеданс электродной системы (рис. 3.36).

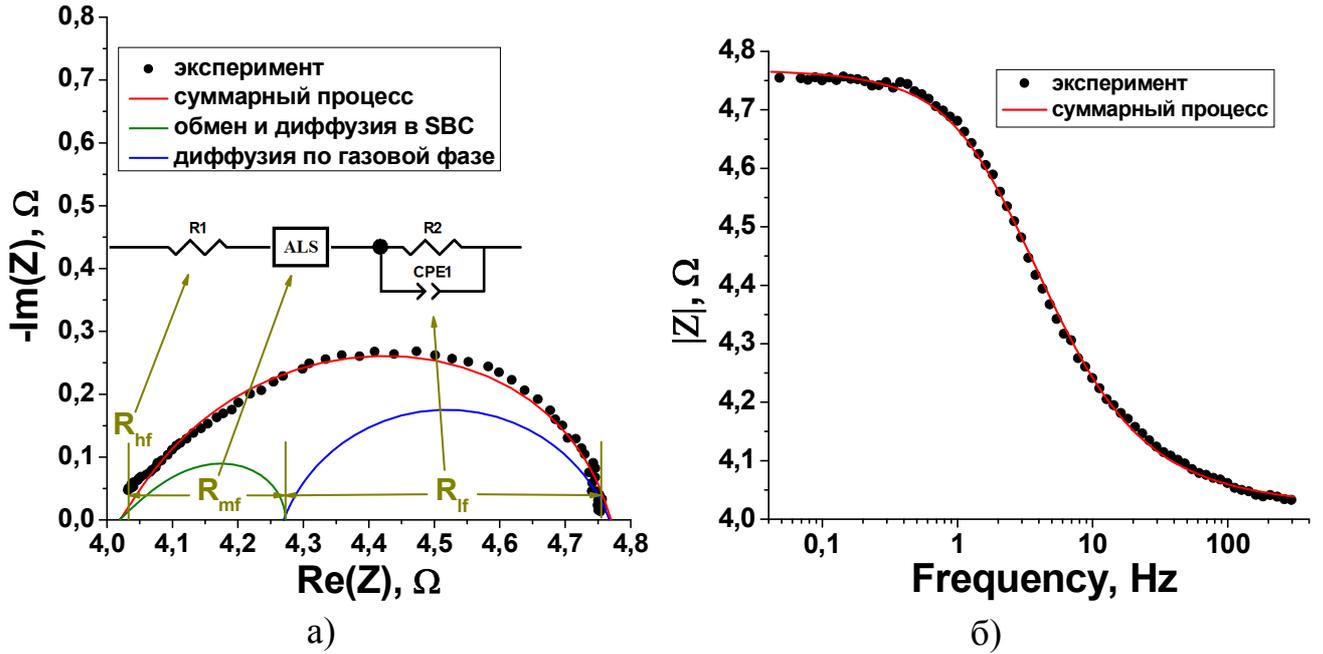


Рис. 3.36. Годограф импеданса (а) и диаграмма Боде (б) для симметричной ячейки  $O_2$ ,  $SmBaCo_2O_{6-\delta} | Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} | SmBaCo_2O_{6-\delta}, O_2$  при  $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $P_{O_2} = 0.63 \text{ кПа}$ .

Зелёным и синим цветами обозначены смоделированные процессы, красным – обработка спектра, учитывающая эти процессы

Из рисунка 3.36 следует, что в общий импеданс электродного процесса вносят вклад не только обмен и диффузия кислорода в  $SmBaCo_2O_{6-\delta}$  ( $R_{mf}$ ), но и ещё некоторый низкочастотный процесс ( $R_{lf}$ ), который можно описать параллельно соединёнными элементами  $R$  (омическое сопротивление) и  $CPE$  (элемент с постоянным углом сдвига фаз). Таким образом, общая эквивалентная схема, описывающая импеданс электродного процесса, состоит из последовательно связанных элементов  $R$ , ALS для модели Адлера-Лэйна-Стилла, показывающей вклад процессов обмена и диффузии кислорода в  $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ , и параллельно соединённых элементов  $R$  и  $CPE$  (эквивалентная схема представлена на рисунке 3.36).

На рисунке 3.37 представлены зависимости в координатах Аррениуса  $R_{mf}$  и  $R_\eta$  ( $R_\eta = R_{mf} + R_{lf}$ ). Зависимость  $R_{mf}$  от температуры имеет аррениусовский вид, тогда как зависимость  $R_{lf}$  линейризуется в координатах  $\frac{1}{R_{lf}} = f(\sqrt{T})$ , что указы-

вадет на кнудсеновскую диффузию по газовой фазе ( $C = \sim 10^{-1}$  Ф). Таким образом, с помощью двух методов (ИО-УГФ и СЭИ) удалось однозначно выделить три стадии электродного процесса в исследованной симметричной ячейке: обмен и диффузию кислорода в  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и диффузию кислорода по газовой фазе.

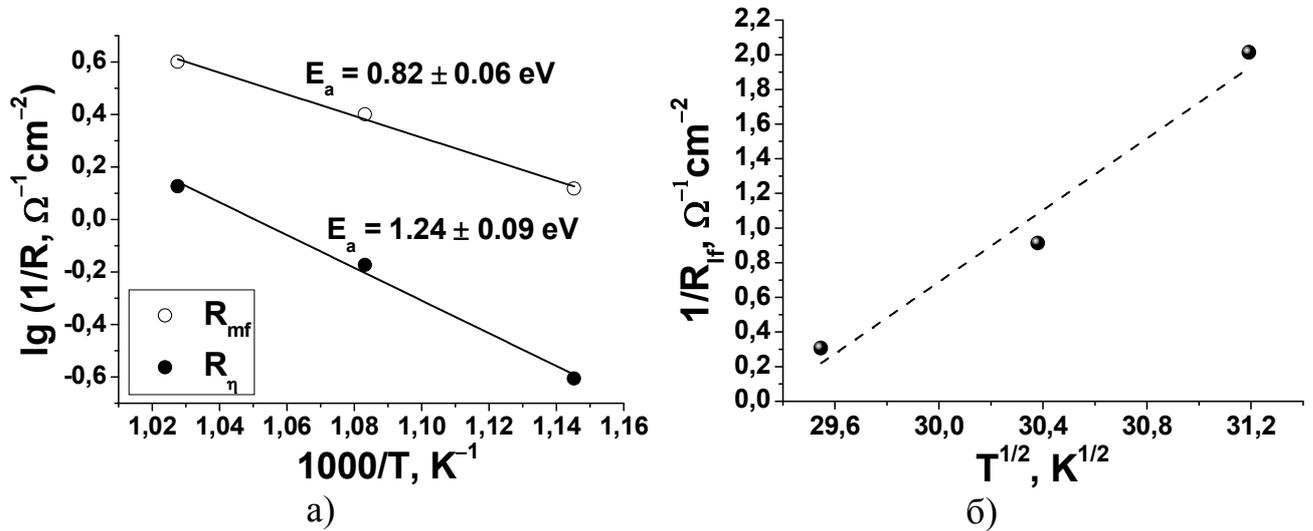


Рис. 3.37: а) зависимость обратных величин сопротивлений, характеризующих электродный процесс, от температуры; б) зависимость обратной величины сопротивления низкочастотной части годографа импеданса от корня температуры.

$$P_{\text{O}_2} = 0.63 \text{ кПа}$$

Однозначное установление стадий электродного процесса имеет важное практическое значение. При наличии в электродном процессе трёх стадий, вклады которых сопоставимы, могут быть рассмотрены два случая:  $R_{mf} > R_{lf}$  и  $R_{mf} < R_{lf}$ . В первом случае ( $R_{mf} > R_{lf}$ ) необходимо модифицировать материал самого электрода, повышая его активность по отношению к обмену с кислородом газовой фазы, то есть уменьшать сопротивление, определяемое импедансом модели Адлера-Лэйна-Стилла. Во втором случае ( $R_{mf} < R_{lf}$ ) использование более активного материала не позволит существенно уменьшить поляризационные потери на электроде. Необходимо работать над микроструктурой электрода: размером и характером распределения пор, чтобы уменьшить сопротивление процесса, определяемое кнудсеновской диффузией по газовой фазе.

## Выводы

1) Установлены скоростьопределяющие стадии процесса обмена кислорода газовой фазы с оксидными материалами  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) и  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ : для  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  скоростьопределяющей стадией обмена является диссоциативная адсорбция кислорода; для  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) – инкорпорирование кислорода; для оксида  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  скоростьопределяющая стадия зависит от температуры и давления кислорода: в области низких давлений кислорода и при температурах выше  $600\text{ }^\circ\text{C}$  скоростьопределяющей стадией является диссоциация двухатомного комплекса кислорода на поверхности оксида, а в области высоких давлений кислорода при высоких температурах и при температурах от  $600\text{ }^\circ\text{C}$  и ниже во всём диапазоне давлений кислорода – диссоциативная адсорбция кислорода.

2) Впервые на примере оксидов  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) выявлено влияние процессов сегрегации катионов Ba и лантанидов на поведение скорости межфазного обмена и на соотношение скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода: для барий- и лантанид-ион-терминированных поверхностей кобальтитов  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  характерна скоростьопределяющая стадия инкорпорирования кислорода, тогда как для оксида  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  при наличии ионов кобальта во «внешнем» слое поверхности скоростьопределяющей стадией является диссоциативная адсорбция кислорода.

3) Впервые предложена модель для описания процесса обмена кислорода через элементарные реакции с учётом стадии диссоциации двухатомного комплекса кислорода в адсорбционном слое оксида. На примере  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  показано, что при  $T \leq 600\text{ }^\circ\text{C}$  кинетика обмена описывается двухстадийным механизмом, включающим стадии диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода, а при  $T > 600\text{ }^\circ\text{C}$  кинетика обмена описывается в рамках предложенной модели со стадией диссоциации.

4) На примере  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  показано, что в зависимости от применяемой физической модели процесса обмена скорости перераспределения

изотопа между формами кислорода в газовой фазе и адсорбционном слое ( $r_a$ ) может соответствовать скорость диссоциативной адсорбции кислорода или скорость хемосорбции кислорода на поверхности оксида; скорости перераспределения изотопа между формами кислорода в адсорбционном слое и решётке оксида ( $r_i$ ) может быть пропорциональна скорость инкорпорирования атома кислорода в решётку оксида или скорость диссоциации двухатомного комплекса кислорода на поверхности оксида.

5) Показано, что наблюдаемое уменьшение коэффициента диффузии изотопа кислорода в ряду  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ – $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ – $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  не может быть объяснено изменением концентрации носителей заряда – кислородных вакансий, а связано с уменьшением подвижности вакансий кислорода ( $U_V$ ).

6) Впервые для электрода  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  симметричной ячейки в контакте с церий-самариевым электролитом методом СЭИ с привлечением данных изотопного обмена кислорода выделено три стадии электродного процесса: обмен кислорода с поверхностью и диффузия кислорода в объеме  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , кнудсеновская диффузия кислорода по газовой фазе.

## Список литературы

1. Basu, R. N. Materials for Solid Oxide Fuel Cells [Text] / R. N. Basu // Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology. – New Delhi: Anamaya Publishers, 2007. – P. 286–331.
2. Pelosato, R. Cobalt based layered perovskites as cathode material for intermediate temperature Solid Oxide Fuel Cells: A brief review [Text] / R. Pelosato, G. Cordaro, D. Stucchi, C. Cristiani, G. Dotelli // Journal of Power Sources. – 2015. – V. 298. – P. 46–67.
3. Ovenstone, J. Phase stability of BSCF in low oxygen partial pressures [Text] / J. Ovenstone, J.-I. Jung, J. S. White, D. D. Edwards, S. T. Misture // Journal of Solid State Chemistry. – 2008. – V. 181. – P. 576–586.
4. Wang, F. The crystal structure, oxygen nonstoichiometry and chemical stability of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) [Text] / F. Wang, T. Nakamura, K. Yashiro, J. Mizusaki, K. Amezawa // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – V. 16. – P. 7307–7314.
5. Shao, Z. Ba effect in doped  $\text{Sr}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  on the phase structure and oxygen permeation properties of the dense ceramic membranes [Text] / Z. Shao, G. Xiong, J. Tong, H. Dong, W. Yang // Separation and Purification Technology. – 2001. – V. 25. – P. 419–429.
6. Švarcová, S. Structural instability of cubic perovskite  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  [Text] / S. Švarcová, K. Wiik, J. Tolchard, H. J. M. Bouwmeester, T. Grande // Solid State Ionics. – 2008. – V. 178. – P. 1787–1791.
7. Niedrig, C. Thermal stability of the cubic phase in  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF)1 [Text] / C. Niedrig, S. Taufall, M. Burriel, W. Menesklou, S. F. Wagner, S. Baumann, E. Ivers-Tiffée // Solid State Ionics. – 2011. – V. 197. – P. 25–31.
8. Müller, P. Decomposition pathway of cubic  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  between 700 °C and 1000 °C analyzed by electron microscopic techniques [Text] / P. Müller,

- H. Störmer, L. Dieterle, C. Niedrig, E. Ivers-Tiffée, D. Gerthsen // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 206. – P. 57–66.
9. McIntosh, S. Structure and oxygen stoichiometry of  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  [Text] / S. McIntosh, J. F. Vente, W. G. Haije, D. H. A. Blank, H. J. M. Bouwmeester // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – P. 1737–1742.
  10. Shao, Z. Investigation of the permeation behavior and stability of a  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  oxygen membrane [Text] / Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, G. Xiong // *Journal of Membrane Science*. – 2000. – V. 172. – P. 177–188.
  11. Maignan, A. Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen-Deficient Perovskites  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , Closely Related to the “112” Structure [Text] / A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1999. – V. 142. – P. 247–260.
  12. Frontera, C. Tailoring Oxygen Content on  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  Layered Cobaltites [Text] / C. Frontera, A. Caneiro, A. E. Carrillo, J. Oró-Solé, J. L. García-Muñoz // *Chemistry of Materials*. – 2005. – V. 17. – P. 5439–5445.
  13. Chen, Y.-C. Experimental Visualization of the Diffusional Pathway of Oxide Ions in a Layered Perovskite-type Cobaltite  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [Text] / Y.-C. Chen, M. Yashima, J. Peña-Martínez, J. A. Kilner // *Chemistry of Materials*. – 2013. – V. 25. – N 13. – P. 2638–2641.
  14. Frontera, C. Selective spin-state switch and metal-insulator transition in  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  [Text] / C. Frontera, J. L. García-Muñoz, A. Llobet, M. A. G. Aranda // *Physical Review B*. – 2002. – V. 65. – P. 180405(R).
  15. Aksenova, T. V. Oxygen nonstoichiometry, thermal expansion and high-temperature electrical properties of layered  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  and  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [Text] / T. V. Aksenova, L. Yu. Gavrilova, A. A. Yaremchenko, V. A. Cherepanov, V. V. Kharton // *Materials Research Bulletin*. – 2010. – V. 45. – P. 1288–1292.

16. Seikh, Md. M. Switching from unusual to usual ferromagnetism in "112"  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.50\pm\delta}$ : By calcium doping [Text] / Md. M. Seikh, B. Raveau, V. Caignaert, V. Pralong // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. – V. 320. – P. 2676–2681.
17. Kim, J. H. Structural, thermal and electrochemical properties of layered perovskite  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+d}$ , a potential cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [Text] / J. H. Kim, Y. Kim, P. A. Connor, J. T. S. Irvine, J. Bae, W. Zhou // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 194. – P. 704–711.
18. Александров, К. С. Иерархия перовскитоподобных кристаллов (Обзор) [Текст] / К. С. Александров, Б. В. Безносиков // *Физика твёрдого тела*. – 1997. – Т. 39. – N 5. – С. 785–808.
19. Шаскольская, М. П. Кристаллография [Текст] / М. П. Шаскольская. – М.: «Высшая школа», 1984. – 376 с.
20. Goldschmidt, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie [Text] / V. M. Goldschmidt // *Naturwissenschaften*. – 1926. – V. 14. – N 21. – P. 477–485.
21. Li, C. Formability of  $\text{ABO}_3$  perovskites [Text] / C. Li, K. C. K. Soh, P. Wu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – V. 372. – P. 40–48.
22. Grenier, J.-C. Le cobaltite de strontium  $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ : caracterisation et proprietes magnetiques [Text] / J.-C. Grenier, S. Ghodbane, G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller // *Materials Research Bulletin*. – 1979. – V. 14. – P. 831–839.
23. Takeda, Y. Phase Relation and Oxygen-non-stoichiometry of Perovskite-like Compound  $\text{SrCoO}_x$  ( $2.29 < x < 2.80$ ) [Text] / Y. Takeda, R. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1986. – V. 540/541. – P. 259–270.
24. Harrison, W. T. A. A Powder Neutron Diffraction Determination of the Structure of  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ , Formerly Described as the Low-temperature Hexagonal Form of  $\text{SrCoO}_{3-x}$  [Text] / W. T. A. Harrison, S. L. Hegwood, A. J. Jacobson // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1995. – N 19. – P. 1953–1954.

25. Rezlescu, N. Characterization and catalytic properties of some perovskites [Text] / N. Rezlescu, E. Rezlescu, P. D. Popa, C. Doroftei, M. Ignat // Composites: Part B. – 2014. – V. 60. – P. 515–522.
26. Yamazoe, N. The effect of oxygen sorption on the crystal structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  [Text] / N. Yamazoe, S. Furukawa, Y. Teraoka, T. Seiyama // Chemistry Letters. – 1982. – P. 2019–2022.
27. Gaoke, Z. Comparison of synthesis methods, crystal structure and characterization of strontium cobaltite powders [Text] / Z. Gaoke, L. Ying, Y. Xia, W. Yanping, O. Shixi, L. Hangxing // Materials Chemistry and Physics. – 2006. – V. 99. – P. 88–95.
28. Karvonen, L. The  $n = 3$  member of the  $\text{SrCoO}_{(3n-1)/n}$  series of layered oxygen-defect perovskites [Text] / L. Karvonen, S. Yoon, P. Hug, H. Yamauchi, A. Weidenkaff, M. Karppinen // Materials Research Bulletin. – 2011. – V. 46. – P. 1340–1345.
29. Kruidhof, H. Influence of order–disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-type oxides [Text] / H. Kruidhof, H. J. M. Bouwmeester, R. H. E. v. Doorn, A. J. Burggraaf // Solid State Ionics. – 1993. – V. 63–65. – P. 816–822.
30. Teraoka, Y. Oxygen permeation through perovskite-type oxides [Text] / Y. Teraoka, H.-M. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazoe // Chemistry Letters. – 1985. – P. 1743–1746.
31. Hayakawa, T. Oxidative coupling of methane over  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ -based mixed oxides [Text] / T. Hayakawa, H. Orita, M. Shimizu, K. Takehira // Catalysis Letters. – 1992. – V. 16. – P. 359–371.
32. Pei, S. Failure mechanisms of ceramic membrane reactors in partial oxidation of methane to synthesis gas [Text] / S. Pei, M. S. Kleefisch, T. P. Kobylinski, J. Faber, C. A. Udovich // Catalysis Letters. – 1995. – V. 30. – P. 201–212.
33. Gibb, T. C. Magnetic Exchange Interactions in Perovskite Solid Solutions. Part 8. A Study of the Solid Solution  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-y}$  by Iron-57 Mössbauer Spectroscopy [Text] / T. C. Gibb // Dalton Transactions. – 1987. – P. 1419–1423.

34. Shao, Z. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells [Text] / Z. Shao, S. M. Haile // *Nature*. – 2004. – V. 431. – P. 170–173.
35. Wei, B. Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of perovskite oxides  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.3 \leq x \leq 0.7$ ) [Text] / B. Wei, Z. Lü, X. Huang, J. Miao, X. Sha // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2006. – V. 26. – P. 2827–2832.
36. Vente, J. F. Properties and performance of  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  materials for oxygen transport membranes [Text] / J. F. Vente, S. McIntosh, W. G. Haije, H. J. M. Bouwmeester // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2006. – V. 10. – P. 581–588.
37. Li, X. Oxygen permeability and phase stability of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite at intermediate temperatures [Text] / X. Li, T. Kerstiens, T. Markus // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – V. 438. – P. 83–89.
38. Попов, М. П. Изучение влияния модификации вольфрамом на функциональные свойства перовскита состава  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  [Текст]: дис. ... канд. хим. наук / Попов Михаил Петрович. – Новосибирск, 2016. – 110 с.
39. Liu, Y. Nanoparticles at Grain Boundaries Inhibit the Phase Transformation of Perovskite Membrane [Text] / Y. Liu, X. Zhu, M. Li, R. P. O’Hayre, W. Yang // *Nano Letters*. – 2015. – V. 15. – P. 7678–7683.
40. Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides [Text] / R. D. Shannon // *Acta Crystallographica*. – 1976. – V. A32. – P. 751–767.
41. Er-Rakho, L.  $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ : A Novel Oxygen-Deficient Perovskite with a Layer Structure [Text] / L. Er-Rakho, C. Michel // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1988. – V. 73. – P. 531–535.
42. Respaud, M. Magnetic and magnetotransport properties of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ : A high magnetic-field study [Text] / M. Respaud, C. Frontera, J. L. García-Muñoz, M. Á. G. Aranda, B. Raquet, J. M. Broto, H. Rakoto, M. Goiran, A. Llobet, J. Rodríguez-Carvajal // *Physical Review B*. – 2001. – V. 64. – P. 214401.

43. Streule, S. Effect of oxygen ordering on the structural and magnetic properties of the layered perovskites  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [Text] / S. Streule, A. Podlesnyak, J. Mesot, M. Medarde, K. Conder, E. Pomjakushina, E. Mitberg, V. Kozhevnikov // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2005. – V. 17. – P. 3317–3324.
44. Taskin, A. A. Transport and magnetic properties of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  single crystals: A cobalt oxide with square-lattice  $\text{CoO}_2$  planes over a wide range of electron and hole doping [Text] / A. A. Taskin, A. N. Lavrov, Y. Ando // *Physical Review B*. – 2005. – V. 71. – P. 134414.
45. Chavez, E. Study of  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (Ln = Pr, Nd, Sm and Gd) double perovskites as new cathode material for IT-SOFC [Text] / E. Chavez, M. Mueller, L. Mogni, A. Caneiro // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2009. – V. 167. – P. 012043.
46. Volkova, N. E. Synthesis, crystal structure and properties of  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  [Text] / N. E. Volkova, L. Ya. Gavrilova, V. A. Cherepanov, T. V. Aksenova, V. A. Kolotygin, V. V. Kharton // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2013. – V. 204. – P. 219–223.
47. Tarancón, A. Effect of phase transition on high-temperature electrical properties of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  layered perovskite [Text] / A. Tarancón, D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J. C. Ruiz-Morales, P. Núñez // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 179. – P. 611–618.
48. Streule, S. High-temperature order–disorder transition and polaronic conductivity in  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.48}$  [Text] / S. Streule, A. Podlesnyak, D. Sheptyakov, E. Pomjakushina, M. Stingaciu, M. Medarde, M. V. Patrakeev, I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov, J. Mesot // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73. – P. 094203.
49. Streule, S. Oxygen order–disorder phase transition in  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.48}$  at high temperature [Text] / S. Streule, A. Podlesnyak, E. Pomjakushina, K. Conder, D. Sheptyakov, M. Medarde, J. Mesot // *Physica B*. – 2006. – V. 378–380. – P. 539–540.
50. Jung, J.-I. Oxygen stoichiometry, electrical conductivity, and thermopower measurements of BSCF ( $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $0 \leq x \leq 0.8$ ) in air [Text] / J.-I. Jung,

- S. T. Misture, D. D. Edwards // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – P. 1287–1293.
51. Mueller, D. N. Oxidation states of the transition metal cations in the highly nonstoichiometric perovskite-type oxide  $\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  [Text] / D. N. Mueller, R. A. De Souza, J. Brendt, D. Samuelis, M. Martin // *Journal of Materials Chemistry*. – 2009. – V. 19. – P. 1960–1963.
52. Harvey, A. S. Oxidation states of Co and Fe in  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x, y = 0.2–0.8$ ) and oxygen desorption in the temperature range 300–1273 K [Text] / A. S. Harvey, F. J. Litterst, Z. Yang, J. L. M. Rupp, A. Infortuna, L. J. Gauckler // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2009. – V. 11. – P. 3090–3098.
53. Kriegel, R. Oxygen stoichiometry and expansion behavior of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  [Text] / R. Kriegel, R. Kircheisen, J. Töpfer // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – P. 64–70.
54. Bucher, E. Oxygen nonstoichiometry and exchange kinetics of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  [Text] / E. Bucher, A. Egger, P. Ried, W. Sitte, P. Holtappels // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 179. – P. 1032–1035.
55. McIntosh, S. Oxygen Stoichiometry and Chemical Expansion of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  Measured by in Situ Neutron Diffraction [Text] / S. McIntosh, J. F. Vente, W. G. Haije, D. H. A. Blank, H. J. M. Bouwmeester // *Chemistry of Materials*. – 2006. – V. 18. – P. 2187–2193.
56. Старков, И. А. Высокотемпературное определение кислородной нестехиометрии в оксидах с ион-электронной проводимостью [Текст] / И. А. Старков, С. Ф. Бычков, А. П. Немудрый // *Неорганические материалы*. – 2013. – Т. 49. – N 8. – С. 1–5.
57. Müller, D. N. Strukturelle und elektronische Untersuchungen am hochsauerstoffdefizitären Mischleiter  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) [Text]: PhD thesis / Müller David Nikolaus. – Aachen, 2010. – 147 p.
58. Yang, Z. A semi-empirical equation for oxygen nonstoichiometry of perovskite-type ceramics [Text] / Z. Yang, Y. S. Lin // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 150. – P. 245–254.

59. Иванов, И. Л. Термодинамика образования и разупорядочения, кристаллическая структура и перенос заряда в двойных перовскитах  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0-0.6$ ) [Текст]: дис. ... канд. хим. наук / Иванов Иван Леонидович. – Екатеринбург, 2014. – 170 с.
60. Suntsov, A. Yu. Defect equilibrium in  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  at elevated temperatures [Text] / A. Yu. Suntsov, I. A. Leonidov, M. V. Patrakeev, V. L. Kozhevnikov // Journal of Solid State Chemistry. – 2013. – V. 206. – P. 99–103.
61. Frison, R. Structure and Oxygen Mobility in Nanocrystalline Ceramics for Micro-Solid Oxide Fuel Cells [Text]: PhD thesis / Frison Ruggero. – Padova, 2012. – 121 p.
62. Цветков, Д. С. Термодинамика разупорядочения, электро- и массоперенос в перовскитоподобных оксидах  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0,0.2$ ) [Текст]: дис. ... канд. хим. наук / Цветков Дмитрий Сергеевич. – Екатеринбург, 2010. – 175 с.
63. Ananyev, M. V. 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 [Text] / 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.
64. Волкова, Н. Е. Фазовые равновесия, структура и физико-химические свойства оксидов в системах  $\text{Sm-Ba-Co-Me-O}$  ( $\text{Me}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) [Текст]: дис. ... канд. хим. наук / Волкова Надежда Евгеньевна. – Екатеринбург, 2014. – 131 с.
65. Jin, F. Characterization and evaluation of double perovskites  $\text{LnBaCoFeO}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}$  and  $\text{Nd}$ ) as intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathodes [Text] / F. Jin, H. Xu, W. Long, Y. Shen, T. He // Journal of Power Sources. – 2013. – V. 243. – P. 10–18.
66. Burriel, M. Absence of Ni on the outer surface of Sr doped  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  single crystals [Text] / M. Burriel, S. Wilkins, J. P. Hill, M. A. Muñoz-Márquez,

- H. H. Brongersma, J. A. Kilner, M. P. Ryan, S. J. Skinner // *Energy & Environmental Science*. – 2014. – V. 7. – P. 311–316.
67. Wu, J. Why Ni is absent from the surface of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ? [Text] / J. Wu, S. S. Pramana, S. J. Skinner, J. A. Kilner, A. P. Horsfield // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. – P. 23760–23767.
68. Norman, C. In situ high temperature X-ray photoelectron spectroscopy study of barium strontium iron cobalt oxide [Text] / C. Norman, C. Leach // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – V. 382. – P. 158–165.
69. Téllez, H. Surface chemistry evolution in  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  double perovskites for oxygen electrodes [Text] / H. Téllez, J. Druce, Y.-W. Ju, J. Kilner, T. Ishihara // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – P. 20856–20863.
70. Lee, W. Cation Size Mismatch and Charge Interactions Drive Dopant Segregation at the Surfaces of Manganite Perovskites [Text] / W. Lee, J. W. Han, Y. Chen, Z. Cai, B. Yildiz // *Journal of American Chemical Society*. – 2013. – V. 135. – P. 7909–7925.
71. Bouwmeester, H. J. M. A novel pulse isotopic exchange technique for rapid determination of the oxygen surface exchange rate of oxide ion conductors [Text] / H. J. M. Bouwmeester, C. Song, J. Zhu, J. Yi, M. van Sint Annaland, B. A. Boukamp // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2009. – V. 11. – P. 9640–9643.
72. Боресков, Г. К. Катализ изотопного обмена в молекулярном кислороде и его применение для исследования катализаторов [Текст] / Г. К. Боресков, Л. А. Касаткина // *Успехи химии*. – 1968. – Т. 37. – N 8. – С. 1462–1491.
73. Winter, E. R. S. Exchange reactions of oxides [Text] / E. R. S. Winter // *Journal of Chemical Society*. – 1954. – P. 1509.
74. Winter, E. R. S. Exchange reactions of oxides [Text] / E. R. S. Winter // *Journal of Chemical Society*. – 1954. – P. 1517.
75. Winter, E. R. S. Exchange reactions of oxides [Text] / E. R. S. Winter // *Journal of Chemical Society*. – 1954. – P. 1522.

76. Winter, E. R. S. Exchange reactions of oxides [Text] / E. R. S. Winter // *Journal of Chemical Society*. – 1955. – P. 3824.
77. Winter, E. R. S. Exchange reactions of oxides [Text] / E. R. S. Winter // *Advances of Catalysis*. – 1958. – V. 10. – P. 196.
78. Boreskov, G. K. The catalysis of isotopic exchange in molecular oxygen [Text] / G. K. Boreskov // *Advances of Catalysis*. – 1964. – V. 15. – P. 285.
79. Boreskov, G. K. Catalysis of isotope exchange in molecular oxygen and its application to the study of catalysis [Text] / G. K. Boreskov, L. A. Kasatkina // *Russian Chemical Reviews*. – 1968. – V. 37. – N 8. – P. 613–628.
80. Музыкантов, В. С. Кинетика изотопного обмена в системе молекулярный кислород — твердый окисел [Текст] / В. С. Музыкантов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков // *Кинетика и катализ*. – 1964. – Т. 5. – N 4. – С. 624–629.
81. Боресков, Г. К. Катализ. Вопросы теории и практики [Текст] / Г. К. Боресков. – Новосибирск: Наука, 1987. – 536 с.
82. Klier, K. Exchange reactions of oxygen between oxygen molecules and solid oxides [Text] / K. Klier, J. Novakova, P. Jiru // *Journal of Catalysis*. – 1963. – V. 2. – P. 479–484.
83. Jiru, P. Kinetics and mechanism of exchange reactions of oxygen  $^{18}\text{O}$  with oxidation catalysts. I. Contribution to the study of exchange with vanadium pentoxide [Text] / P. Jiru, J. Novakova // *Collection of Czechoslovak Chemistry Communications*. – 1963. – V. 28. – P. 1–10.
84. Klier, K. Theory of Exchange Reactions between Fluids and Solids with Tracer Diffusion in the Solid [Text] / K. Klier, E. Kucera // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1966. – V. 27. – P. 1087–1095.
85. Zimens, K. E. Zur Kinetik heterogener Austauschreaktionen [Text] / K. E. Zimens // *Arkiv für Kemi, Mineralogi o. Geologi*. – 1945. – Bd. 20. – A. V. 18. – S. 1–26.
86. Carman, P. C. Measurement of diffusion coefficients [Text] / P. C. Carman, R. A. W. Haul // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences*. – 1954. – V. 222. – P. 109–118.

87. Haul, R. Bestimmung von Diffusionskoeffizienten unter Berücksichtigung einer Phasengrenzreaktion [Text] / R. Haul, G. Dumbgen, D. Just // Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge. – 1962. – Bd. 31. – S. 309–321.
88. Карпачев, С. В. Обмен молекулярного кислорода с кислородом металлизированного электролита [Текст] / С. В. Карпачев, Э. Х. Курумчин, М. В. Перфильев // Кинетика и катализ. – 1979. – Т. 20. – С. 123–128.
89. Курумчин, Э. Х. Обмен газообразного кислорода с кислородом твердого окисного электролита [Текст]: дис. ... канд. хим. наук / Курумчин Эдхем Хурьятбекович. – Свердловск, 1978. – 152 с.
90. Ищук, В. П. Изотопный обмен кислорода твердого электролита на основе  $ZrO_2$  с кислородом оксидов углерода [Текст]: дис. ... канд. хим. наук / Ищук Валентина Павловна. – Свердловск, 1984. – 145 с.
91. Simpson, L. A. Oxygen Exchange and Diffusion in Calcia-Stabilized Zirconia [Text] / L. A. Simpson, R. E. Carter // Journal of the American Ceramic Society. – 1966. – V. 49. – Is. 3. – P. 139–144.
92. Vinke, I. C. The electrochemical influence and oxygen exchange properties of mixed conducting electrode materials on solid oxide electrolytes [Text] / I. C. Vinke, K. Seshan, B. A. Boukamp, K. J. de Vries, A. J. Burggraaf // Solid State Ionics. – 1988. – V. 28–30. – P. 1201–1204.
93. Boukamp, B. A. Surface oxygen exchange properties of bismuth oxide-based solid electrolytes and electrode materials [Text] / B. A. Boukamp, I. C. Vinke, K. J. de Vries, A. J. Burggraaf // Solid State Ionics. – 1989. – V. 32–33. – P. 918–923.
94. Одзаки, А. Изотопные исследования гетерогенного катализа [Текст] / А. Одзаки. – М.: Атомиздат, 1979. – 232 с.
95. Nanba, M. Analysis of Precision in Determination of Diffusion Coefficients by the Isotope Exchange Technique [Text] / M. Nanba, Y. Oishi, K. Ando // Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University. – 1982. – V. 42. – N 4. – P. 245–250.

96. Nanba, M. Precision of diffusion coefficients by the isotope exchange technique [Text] / M. Nanba, Y. Oishi, K. Ando // Journal of Chemical Physics. – 1981. – V. 75. – N 2. – P. 913–914.
97. Ishigaki, T. Diffusion of Oxide Ion Vacancies in Perovskite-Type Oxides [Text] / T. Ishigaki, S. Yamauchi, K. Kishio, J. Mizusaki, K. Fueki // Journal of Solid State Chemistry. – 1988. – V. 73. – P. 179–187.
98. Berenov, A. Oxygen tracer diffusion and surface exchange kinetics in  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  [Text] / 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.
99. Berenov, A. V. Oxygen tracer diffusion and surface exchange kinetics in  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  [Text] / A. V. Berenov, A. Atkinson, J. A. Kilner, E. Bucher, W. Sitte // Solid State Ionics. – 2010. – V. 181. – P. 819–826.
100. Adler, S. B. Mechanisms and rate laws for oxygen exchange on mixed-conducting oxide surfaces [Text] / S. B. Adler, X. Y. Chen, J. R. Wilson // Journal of Catalysis. – 2007. – V. 245. – N 1. – P. 91–109.
101. Huang, Y. L. A Model for Extracting Fundamental Kinetic Rates of SOFC Cathode Materials from Oxygen Isotope Exchange Experiments [Text] / Y. L. Huang, C. Pellegrinelli, E. D. Wachsman // ECS Transactions. – 2014. – V. 61. – N 1. – P. 93–107.
102. Maier, J. On the Correlation of Macroscopic and Microscopic Rate Constants in Solid State Chemistry [Text] / J. Maier // Solid State Ionics. – 1998. – V. 112. – P. 197–228.
103. De Souza, R. A. A universal empirical expression for the isotope surface exchange coefficients ( $k^*$ ) of acceptor-doped perovskite and fluorite oxides [Text] / R. A. De Souza // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2006. – V. 8. – P. 890–897.
104. Otter, den M. W. Theory of oxygen isotope exchange [Text] / M. W. den Otter, B. A. Boukamp, H. J. M. Bouwmeester // Solid State Ionics. – 2001. – V. 139. – P. 89–94.

105. Yoo, C.-Y. Oxygen surface exchange kinetics on  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [Text] / C.-Y. Yoo, B. A. Boukamp, H. J. M. Bouwmeester // *Solid State Ionics*. – 2014. – V. 262. – P. 668–671.
106. Li, Z. Oxygen bulk diffusion and surface exchange in Sr-substituted  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  [Text] / Z. Li, R. Haugrud, T. Norby // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 184. – P. 42–46.
107. Ruiz-Trejo, E. Oxygen ion diffusivity, surface exchange and ionic conductivity in single crystal gadolinia doped ceria [Text] / E. Ruiz-Trejo, J. D. Sirman, Yu. M. Baikov, J. A. Kilner // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 113–115. – P. 565–569.
108. Farlenkov, A. S. Particle Coarsening Influence on Oxygen Reduction in LSM–YSZ Composite Materials [Text] / A. S. Farlenkov, M. V. Ananyev, V. A. Eremin, N. M. Porotnikova, E. Kh. Kurumchin // *Fuel Cells*. – 2015. – V. 15. – N 1. – P. 131–139.
109. Tsvetkov, D. S. Oxygen nonstoichiometry, defect structure and oxygen diffusion in the double perovskite  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  [Text] / D. S. Tsvetkov, M. V. Ananjev, V. A. Eremin, A. Yu. Zuev, E. Kh. Kurumchin // *Dalton Transaction*. – 2014. – V. 43. – P. 15937–15943.
110. Ezin, A. N. Isotopic exchange and diffusion of oxygen in oxides with different bulk and subsurface diffusivities [Text] / A. N. Ezin, V. I. Tsidilkovski, E. Kh. Kurumchin // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 84. – P. 105–112.
111. Sobolev, V. I. Oxygen Isotope Exchange on Pt(100) Monocrystal [Text] / V. I. Sobolev, V. A. Sobyenin, A. V. Pashis, A. V. Kalinkin, G. I. Panov // *Surface Science*. – 1986. – V. 183. – P. 498–502.
112. Sadykov, V. A. Studies of oxygen transport mechanism in electrolytes based on doped lanthanum silicate with apatite structure using techniques of oxygen isotopic heteroexchange and impedance spectroscopy [Text] / V. A. Sadykov, T. S. Kharlamova, N. V. Mezentseva, S. N. Pavlova, E. M. Sadovskaya, V. S. Muzykantov, Yu. N. Bepalko, V. V. Usoltsev, E. G. Zevak, T. A. Kriger,

- A. V. Ishchenko, N. F. Uvarov, A. S. Ulikhin, M. V. Chaikina, C. Argirusis // Russian Journal of Electrochemistry. – 2011. – V. 47. – N 4. – P. 427–441.
113. Kolotygin, V. A. Electrical, electrochemical, and thermomechanical properties of perovskite-type  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.15-0.75$ ,  $y=0-0.05$ ) [Text] / V. A. Kolotygin, E. V. Tsipis, A. I. Ivanov, Y. A. Fedotov, I. N. Burmistrov, D. A. Agarkov, V. V. Sinitsyn, S. I. Bredikhin, V. V. Kharton // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2012. – V. 16. – P. 2335–2348.
114. Курумчин, Э. Х. Патент РФ «Устройство для исследования кинетики межфазного обмена в системе «газ – твердое тело» с анализом изотопного состава газовой фазы» / Э. Х. Курумчин, М. В. Ананьев, Н. М. Поротникова, В. А. Еремин, А. С. Фарленков. № 144462. ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург. Приоритет 17.07.2014.
115. Ананьев, М. В. Изотопный обмен газообразных кислорода и водорода с оксидными электрохимическими материалами [Текст]: дис. ... д-ра хим. наук / Ананьев Максим Васильевич. – Екатеринбург, 2016. – 391 с.
116. Музыкантов, В. С. Определение типов гомомолекулярного обмена кислорода на окислах [Текст] / В. С. Музыкантов, Г. И. Панов, Г. К. Боресков // Кинетика и катализ. – 1973. – Т. 14. – Вып. 4. – С. 948–955.
117. Езин, А. Н. Моделирование кинетики изотопного обмена кислорода в оксидах [Текст]: дис. ... канд. физ.-мат. наук / Езин Александр Николаевич. – Екатеринбург, 1999. – 159 с.
118. Музыкантов, В. С. Дискриминация сложных механизмов адсорбции и десорбции кислорода изотопными методами [Текст] / В. С. Музыкантов, А. А. Шестов // Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по механизму каталитических реакций. – М., 1986. – Ч. 2. – С. 391–395.
119. Otter, den M. W. A study of oxygen transport in mixed conducting oxides using isotopic exchange and conductivity relaxation [Text]: PhD thesis / Otter den Matthijs Willem. – Enschede, 2000. – 156 p.
120. Boukamp, B. A. The oxygen transfer process on solid oxide/noble metal electrodes, studied with impedance spectroscopy, dc polarization and isotope

- exchange [Text] / B. A. Boukamp, B. A. van Hassel, I. C. Vinke, K. J. De Vries, A. J. Burggraaf // *Electrochimica Acta*. – 1993. – V. 38. – N 14. – P. 1817–1825.
121. Yoo, C.-Y. Oxygen surface exchange kinetics of erbia-stabilized bismuth oxide [Text] / C.-Y. Yoo, B. A. Boukamp, H. J. M. Bouwmeester // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2011. – V. 15. – P. 231–236.
122. Yoo, C.-Y. Oxygen surface exchange kinetics of  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  mixed conducting oxides [Text] / C.-Y. Yoo, H. J. M. Bouwmeester // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – V. 14. – P. 11759–11765.
123. Ananyev, M. V. Oxygen isotope exchange in  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  [Text] / 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 Chemical Physics*. – 2016. – V. 18. – P. 9102–9111.
124. Wang, L. Oxygen tracer diffusion in dense  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  films [Text] / L. Wang, R. Merkle, J. Maier, T. Acartürk, U. Starke // *Applied Physics Letters*. – 2009. – V. 94. – P. 071908.
125. Kim, G. Rapid oxygen ion diffusion and surface exchange kinetics in  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  with a perovskite related structure and ordered A cations [Text] / G. Kim, S. Wang, A. J. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen, C. A. Mims // *Journal of Materials Chemistry*. – 2007. – V. 17. – P. 2500–2505.
126. Burriel, M. Anisotropic Oxygen Ion Diffusion in Layered  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [Text] / M. Burriel, J. Peña-Martínez, R. J. Chater, S. Fearn, A. V. Berenov, S. J. Skinner, J. A. Kilner // *Chemistry of Materials*. – 2012. – V. 24. – P. 613–621.
127. Frison, R. Study of oxygen tracer diffusion in  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.74}$  by SIMS [Text] / R. Frison, S. Portier, M. Martin, K. Conder // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2012. – V. 273. – P. 142–145.
128. Grimaud, A. Rapid oxygen ion diffusion and surface exchange kinetics in  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  with a perovskite related structure and ordered A cations [Text] / A. Grimaud, J.-M. Bassat, F. Mauvy, M. Pollet, A. Wattiaux, M. Marrony, J.-C. Grenier // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – V. 2. – P. 3594–3604.

129. Tarancon, A. Layered perovskites as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells [Text] / A. Tarancon, S. J. Skinner, R. J. Chater, F. Hernandez-Ramirez, J. A. Kilner // *Journal of Materials Chemistry*. – 2007. – V. 17. – P. 3175–3181.
130. Zapata, J. Anisotropic  $^{18}\text{O}$  tracer diffusion in epitaxial films of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  cathode material with different orientations [Text] / J. Zapata, M. Burriel, P. Garcia, J. A. Kilner, J. Santiso // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – V. 1. – P. 7408–7414.
131. Kuklja, M. M. Combined theoretical and experimental analysis of processes determining cathode performance in solid oxide fuel cells [Text] / M. M. Kuklja, E. A. Kotomin, R. Merkle, Yu. A. Mastrikov, J. Maier // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – V. 15. – P. 5443–5471.
132. Поротникова, Н. М. Влияние акцепторного замещения в оксидах  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) на кинетику взаимодействия с кислородом газовой фазы [Текст] / Н. М. Поротникова, М. В. Ананьев, В. А. Ерёмин, Н. Г. Молчанова, Э. Х. Курумчин // *Электрохимия*. – 2016. – Т. 52. – N 8. – С. 803–809.
133. Бершицкая, Н. М. Влияние кислородной нестехиометрии на кинетику обмена и диффузию кислорода в манганитах лантана-стронция [Текст] / Н. М. Бершицкая, М. В. Ананьев, Э. Х. Курумчин, А. Л. Гаврилюк, А. А. Панкратов // *Электрохимия*. – 2013. – Т. 49. – N 10. – С. 1076–1088.
134. Ананьев, М. В. Влияние кислородной нестехиометрии на кинетику обмена и диффузию кислорода в кобальтитах лантана-стронция [Текст] / М. В. Ананьев, Э. Х. Курумчин, Н. М. Поротникова // *Электрохимия*. – 2010. – Т. 46. – N 7. – С. 840–848.
135. Shiiba, H. Effect of A-site cation disorder on oxygen diffusion in perovskite-type  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.5}$  [Text] / H. Shiiba, C. L. Bishop, M. J. D. Rushton, M. Nakayama, M. Nogami, J. A. Kilner, R. W. Grimes // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – V. 1. – P. 10345–10352.

136. Ganopadhyay, S. Understanding oxygen vacancy migration and clustering in barium strontium cobalt iron oxide [Text] / S. Ganopadhyay, A. E. Masunov, T. Inerbaev, J. Mesit, R. K. Guha, A. K. Sleiti, J. S. Kapat // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – P. 1067–1073.
137. Parfitt, D. Oxygen ion diffusion in cation ordered/disordered  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [Text] / D. Parfitt, A. Chroneos, A. Tarancón, J. A. Kilner // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – V. 21. – P. 2183–2186.
138. Seymour, I. D. Anisotropic oxygen diffusion in  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  double perovskites [Text] / I. D. Seymour, A. Tarancón, A. Chroneos, D. Parfitt, J. A. Kilner, R. W. Grimes // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 216. – P. 41–43.
139. Hu, Y. Oxygen diffusion mechanism in the mixed ion-electron conductor  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  [Text] / Y. Hu, O. Hernandez, T. Broux, M. Bahout, J. Hermet, A. Ottochian, C. Ritter, G. Geneste, G. Dezanneau // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22. – P. 18744–18747.
140. Cox-Galhotra, R. A. Visualizing oxygen anion transport pathways in  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  by *in situ* neutron diffraction [Text] / R. A. Cox-Galhotra, A. Huq, J. P. Hodges, J.-H. Kim, C. Yu, X. Wang, A. J. Jacobson, S. McIntosh // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – V. 1. – P. 3091–3100.
141. Hu, Y. Study of  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+\delta}$  (M=Ni, Fe;  $x = 0, 0.1, 0.2, \dots$ ) as new cathode materials for IT-SOFC application [Text]: PhD thesis / Hu Yang. – Paris, 2011. – 137 p.
142. Tsipis, E. V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review [Text] / E. V. Tsipis, V. V. Kharton // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2008. – V. 12. – P. 1039–1060.
143. Adler, S. B. Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes [Text] / S. B. Adler // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 135. – P. 603–612.
144. Takeda, Y. Cathodic Polarization Phenomena of Perovskite Oxide Electrodes with Stabilized Zirconia [Text] / Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida,

- O. Yamamoto // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1987. – V. 134. – N 11. – P. 2656–2661.
145. Baek, S.-W. Cathode reaction mechanism of porous-structured  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  and  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  for solid oxide fuel cells [Text] / S.-W. Baek, J. Bae, Y.-S. Yoo // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 193. – P. 431–440.
146. Mauvy, F. Electrode properties of  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (Ln = La, Nd, Pr) [Text] / F. Mauvy, C. Lalanne, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier, H. Zhao, L. Huo, P. Stevens // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2006. – V. 153. – N 8. – P. A1547–A1553.
147. Matsuzaki, Y. Relationship between the steady-state polarization of the SOFC air electrode,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3+\delta}/\text{YSZ}$ , and its complex impedance measured at the equilibrium potential [Text] / Y. Matsuzaki, I. Yasuda // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 126. – P. 307–313.
148. Jiang, S. P. A comparison of  $\text{O}_2$  reduction reactions on porous (La,Sr) $\text{MnO}_3$  and (La,Sr)(Co,Fe) $\text{O}_3$  electrodes [Text] / S. P. Jiang // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 146. – P. 1–22.
149. Kharton, V. V. Surface-limited oxygen transport and electrode properties of  $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$  [Text] / V. V. Kharton, E. V Tsipis, A. A Yaremchenko, J. R. Frade // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 166. – P. 327–337.
150. Jørgensen, M. J. Impedance of Solid Oxide Fuel Cell LSM/YSZ Composite Cathodes [Text] / M. J. Jørgensen, M. Mogensen // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2001. – V. 148. – N 5. – P. A433–A442.
151. Kim, J.-D. Characterization of LSM–YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy [Text] / J.-D. Kim, G.-D. Kim, J.-W. Moon, Y.-il Park, W.-H. Lee, K. Kobayashi, M. Nagai, C.-E. Kim // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 143. – P. 379–389.
152. Möller, P. Influence of Microstructure on the Electrochemical Behavior of LSC Cathodes for Intermediate Temperature SOFC [Text] / P. Möller, R. Kanarbik, I. Kivi, G. Nurk, E. Lust // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2013. – V. 160. – N 11. – P. F1245–F1253.

153. Xia, L.-N. Synthesis and properties of  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$  perovskite oxide for IT-SOFC cathodes [Text] / L.-N. Xia // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – P. 1272–1280.
154. Ried, P. Characterisation of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  as Cathode Materials for the Application in Intermediate Temperature Fuel Cells [Text] / P. Ried, E. Bucher, W. Preis, W. Sitte, P. Holtappels // *Proceedings of the 10th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-X)*. – 2007. – P. 1217–1224.
155. Ананьев, М. В. Свидетельство авторской регистрации программного средства «IEPro» № 2011614003. 2011. ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург.
156. Измаилов, А. Ф. Численные методы оптимизации [Текст] / А. Ф. Измаилов, М. В. Соколов. – М.: Физматлит, 2005. – 302 с.
157. Brandt, S. *Data Analysis: Statistical and computational methods for scientists and engineers* [Text] / S. Brandt. – NY: Springer, 2002. – 686 p.
158. Ананьев, М. В. Изотопный обмен кислорода. Теоретические основы метода и его применение к анализу кинетики обмена кислорода с нестехиометрическими оксидами [Текст] / М. В. Ананьев. – Саарбрюкен: Lambert Academic Publishing, 2012. – 205 с.
159. Seah, M. P. *Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids* [Text] / M. P. Seah, W. A. Dench // *Surface and Interface Analysis*. – 1979. – V. 1. – N 1. – P. 2–11.
160. Wegmann, M. XPS Analysis of Submicrometer Barium Titanate Powder [Text] / M. Wegmann, L. Watson, A. Hendry // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2004. – V. 87. – N 3. – P. 371–377.
161. Fetisov, A. V. XPS study of the chemical stability of  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  superconductor [Text] / A. V. Fetisov, G. A. Kozhina, S. Kh. Estemirova, V. B. Fetisov, R. I. Gulyaeva // *Physica C*. – 2015. – V. 508. – P. 62–68.
162. Ананьев, М. В. Свидетельство авторской регистрации программного средства «iMRecSys» № 2014660793 / М. В. Ананьев, А. С. Фарленков. 2014. ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург.

163. Фарленков, А. С. Свидетельство авторской регистрации программного средства «MicRAS» № 2014660892 / А. С. Фарленков, М. В. Ананьев, Н. М. Поротникова, В. А. Ерёмин. 2014. ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург.
164. Фарленков, А. С. Свидетельство авторской регистрации программного средства «Tortuosity3D» № 2013660729 / А. С. Фарленков, М. В. Ананьев. – 2013. – ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург.
165. Seymour, I. D. Defect processes in orthorhombic  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  double perovskites [Text] / I. D. Seymour, A. Chroneos, J. A. Kilner, R. W. Grimes // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – V. 13. – P. 15305–15310.
166. Mizusaki, J. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+d}$  [Text] / J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, H. Tagawa, M. Dokiya, H. Inaba, K. Naraya, T. Sasamoto, T. Hashimoto // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 129. – P. 163–177.
167. Поротникова, Н. М. Изотопный обмен кислорода и микроструктура материалов на основе манганита лантана-стронция и цирконий-иттриевого электролита [Текст]: дис. ... канд. хим. наук / Поротникова Наталья Михайловна. – Екатеринбург, 2013. – 153 с.
168. Adler, S. B. Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes [Text] / S. B. Adler // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1996. – V. 143. – N 11. – P. 3554–3564.