

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург

2018

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

Научный руководитель: **Курумчин Эдхем Хурьятбекович**,
доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Красненко Татьяна Илларионовна**,
доктор химических наук, профессор
ведущий научный сотрудник ИХТТ УрО РАН

Пийр Ирина Вадимовна,
доктор химических наук,
главный научный сотрудник Института химии Коми
НЦ УрО РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук

Защита состоится «7» февраля 2018 года в 15³⁰ ч на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим выслать по адресу: 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, ИВТЭ УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне.

E-mail: N.P.Kulik@ihite.uran.ru. Факс: +7(343)374-59-92.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте ИВТЭ УрО РАН: http://www.ihite.uran.ru/?page_id=9203

Автореферат диссертации разослан «__» декабря 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Н. П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Сложные оксиды со структурой перовскита ABO_3 , где А – редкоземельный элемент 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. Наибольший интерес среди оксидов со смешанной кислород-ионной и электронно-дырочной проводимостью вызывают кобальтиты и кобальтито-ферриты редкоземельных и щёлочноземельных металлов (РЗМ и ЩЗМ) с перовскитоподобной структурой. 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. Несмотря на большое число публикаций, посвящённых методам синтеза, кристаллической и дефектной структуре, совместимости с материалом электролита, вопросы, касающиеся механизма электродных процессов с участием этих оксидных материалов, остаются недостаточно исследованными.

Применённый в данной работе метод изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы (ИО-УГФ) в совокупности с данными по нестехиометрии кислорода, сегрегации катионов на поверхности оксидов и использованием современных модельных представлений при анализе механизма обмена кислорода позволяет однозначно идентифицировать скоростьопределяющие стадии процесса обмена кислорода в различных экспериментальных условиях.

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).

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.

Для достижения поставленной цели были 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 Ba 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 скоростьюопределяющей.

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 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$);

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.

Апробация работы

Результаты работы были доложены и обсуждены на научных семинарах ИВТЭ УрО РАН, а также на следующих российских и международных конференциях, симпозиумах, форумах и совещаниях: VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу, Новосибирск, 2011; 10-й Международный симпозиум «Системы с быстрым ионным транспортом», Черноголовка, 2012 (10th International Symposium “Systems with Fast Ionic Transport”, Chernogolovka, 2012); 9-я Международная конференция «Механизмы каталитических реакций», Санкт-Петербург, 2012 (9th International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions”, St. Petersburg, 2012); 19-я Международная конференция по ионике твердого тела, Киото, Япония, 2013 (19th 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 «Физиче-

ская 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 (11th European SOFC & SOE Forum, Lucerne, Switzerland, 2014); 12-е Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела», Черногловка, 2014; 20-я Международная конференция по ионике твёрдого тела, Кистоун, США, 2015 (20th 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», Черногловка, 2015; XXVI Российская молодёжная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 2016; 13-е Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела», Черногловка, 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 (21st International conference on Solid State Ionics, Padua, Italy, 2017).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 5 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 2 патентах и 5 тезисах докладов на российских и международных конференциях и форумах.

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 рентгенофото-

электронной 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-rf.ru/ckp/3296/>) ведущим научным сотрудником, доктором химических наук Фетисовым А. В.

Образцы оксида $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ предоставлены аспирантом Университета Твенте (Нидерланды) Ch.-Y. Yoo. Образцы оксидов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (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.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы. Материал работы изложен на 173 страницах, включая 84 рисунка, 14 таблиц и список литературы из 168 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** даётся обоснование актуальности выбранной темы; сформулированы цель и задачи работы; описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов; приведены сведения об апробации и структуре диссертационной работы.

В **первой главе** представлены литературные данные о кристаллической и дефектной структуре, кинетике обмена с кислородом газовой фазы и механизме сегрегации катионов на поверхности оксидов на основе кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов; даны описания наиболее часто применяемых в настоящее время разновидностей метода изотопного обмена; изложены теоретические основы метода изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы и приведены модели для анализа механизма обмена кислорода, а также рассмотрены критерии выбора этих моделей; представлены литературные данные о стадиях электродного процесса при измерениях электрохимических ячеек, в которых в качестве электродов используют оксиды на основе кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов.

Во **второй главе** представлены методики синтеза и исследования образцов, использовавшиеся в работе.

Определение фазового состава образцов проведено на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC в $\text{CuK}\alpha$ -излучении при комнатной температуре на воздухе. Элементный анализ был выполнен методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре

Optima 4300 DV и рентгенофлуоресцентного спектрального анализа на приборе XRF-1800. Исследование микроструктуры поверхности и поперечных шлифов материалов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе MIRA 3 LMU. Пробоподготовку шлифов проводили с помощью шлифовально-полировального станка Allied MetPrep 4 / PH-4. Анализ микрофотографий образцов осуществлен с помощью оригинального программного обеспечения [1–3]. Элементный состав поверхности изучали методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью микроскопа JSM-5900LV, оснащённого волнодисперсионным микроанализатором INCA Wave 500. Элементный состав «приповерхностного» слоя оксидов был исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометрическом комплексе, изготовленном на базе вакуумной системы Multiprob Compact, оснащённой энергоанализатором EA-125. Кинетику обмена кислорода оксидов исследовали методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы на УНУ «Изотопный обмен» на базе квадрупольного масс-спектрометра Agilent 5973N. Анализ экспериментальных данных проводили с помощью программного обеспечения [4]. Определение поляризационного сопротивления электродов симметричной ячейки $O_2, SmBaCo_2O_{6-\delta} | Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} | SmBaCo_2O_{6-\delta}, O_2$ выполнено методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) при тех же экспериментальных условиях, в которых было проведено исследование оксида $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ методом изотопного обмена кислорода. Для этого была собрана вакуумная экспериментальная ячейка для электрохимических измерений. Измерения проводили на импедансметрах Z-500PRO и VersaSTAT 4. Полученные спектры импеданса были обработаны с помощью программного обеспечения Zview и EIS Spectrum Analyser.

Третья глава состоит из пяти параграфов.

В параграфе 3.1 приведены результаты рентгенофазового, элементного, рентгенофотоэлектронного анализов; представлены микрофотографии шлифов и поверхностей полученных образцов. Образцы являются однофазными, химические составы соответствуют номинальным.

В параграфе 3.2 рассмотрена кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с поверхностью оксида $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, исследованная в интервале температур 500–800 °С при давлениях кислорода 0.13–1.47 кПа. Получены значения скорости межфазного обмена r_H и коэффициента диффузии D (рис. 1).

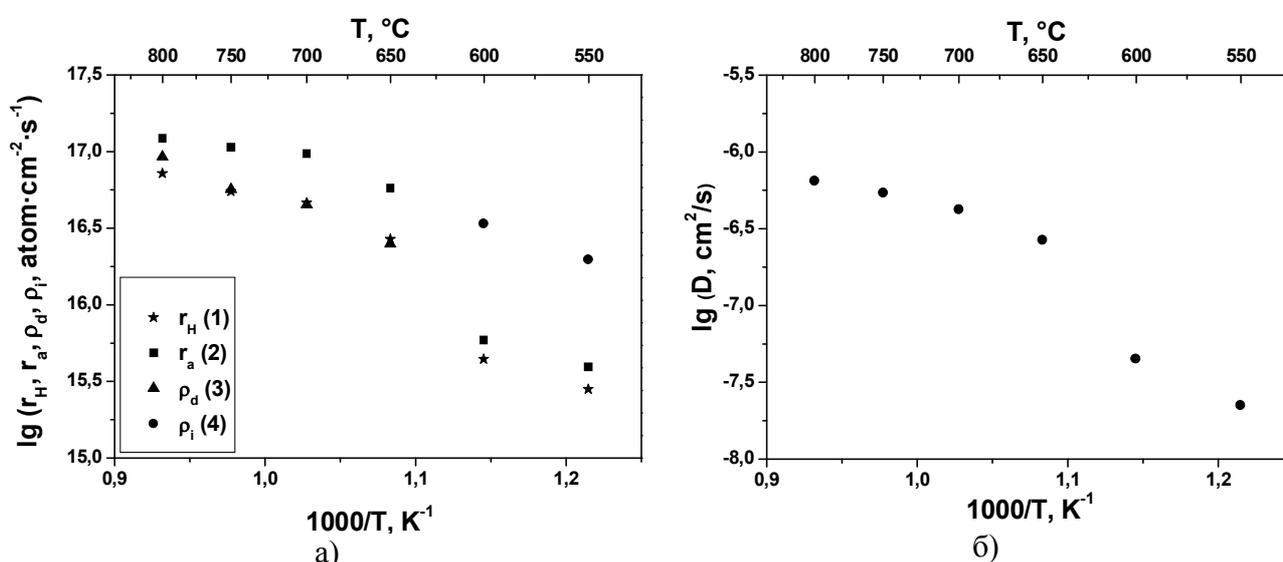
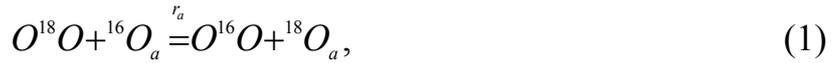


Рис. 1. Зависимости скорости межфазного обмена и скоростей элементарных стадий обмена (а) и коэффициента диффузии (б) кислорода от температуры при давлении кислорода 0.67 кПа. Обозначения скоростей на рисунке (а): (1) – межфазного обмена кислорода, (2) – изотопного перераспределения между формами кислорода в газовой фазе и адсорбционном слое (равна скорости диссоциативной адсорбции кислорода при $T \leq 600 \text{ °C}$ или скорости хемосорбции кислорода с образованием двухатомного комплекса при $T > 600 \text{ °C}$), (3) – диссоциации двухатомного комплекса кислорода (при $T > 600 \text{ °C}$), (4) – инкорпорирования кислорода (при $T \leq 600 \text{ °C}$)

Анализ механизма обмена выполнен в рамках статистической модели Ананьева [5]. В результате были рассчитаны средние значения скоростей перераспределения изотопов между формами кислорода в газовой фазе и адсорбционном слое (r_a) и формами кислорода в адсорбционном слое и решётке оксида (r_i), которым формально соответствуют реакции (1) и (2), записываемые для каждого адсорбционного центра:



где ${}^{16}O$, ${}^{18}O$, O – изотопы кислорода массой 16 а. е. м., 18 а. е. м. и любой массы (16 или 18 а. е. м), соответственно;

O_a – атом кислорода в адсорбционном слое оксида;

O_s – атом кислорода решётки оксида.

На уровне элементарных стадий механизм обмена кислорода рассмотрен в рамках двухступенчатой модели [6] и модели со стадией диссоциации, впервые представленной в этой работе.

Двухступенчатая модель включает в себя реакции диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода со скоростями ρ_a и ρ_i , соответственно:



где $()_a$ – адсорбционный центр на поверхности оксида,

$()_s$ – вакансия кислорода на поверхности оксида,

$(O)_a$ – адсорбционная форма кислорода на поверхности оксида,

$(O)_s$ – кислород поверхности оксида.

Связь скоростей элементарных стадий (3) и (4) со скоростями изотопного перераспределения r_a и r_i , а также со скоростью межфазного обмена r_H :

$$r_a = \rho_a, \quad r_i = \frac{1}{2} \rho_i, \quad r_H = \frac{\rho_a \rho_i}{2\rho_a + \rho_i}. \quad (5)$$

Модели со стадией диссоциации соответствуют реакции хемосорбции кислорода, диссоциации двухатомного комплекса кислорода без участия и с участием вакансии кислорода и инкорпорирования кислорода со скоростями ρ_{2a} , ρ_{da} , ρ_{ds} и ρ_i , соответственно:



$$(O_2)_a + ()_a^{\rho_{da}} = 2(O)_a, \quad (7)$$

$$(O_2)_a + ()_s^{\rho_{ds}} = (O)_a + (O)_s, \quad (8)$$

$$(O)_a + ()_s^{\rho_i} = (O)_s + ()_a, \quad (9)$$

где $(O_2)_a$ – двухатомный комплекс кислорода в адсорбционном слое оксида.

Связь r_H со скоростями элементарных стадий (6)–(9):

$$r_H = \frac{\rho_{2a}(\rho_{ds}(2\rho_{da} + 2\rho_i + \rho_{ds}) + 2\rho_{da}\rho_i)}{\rho_{2a}(2\rho_{da} + \rho_i) + \rho_{ds}(\rho_{2a} + 2\rho_{da} + 2\rho_i) + 2\rho_{da}\rho_i}, \quad (10)$$

Полагая, что $\rho_i \gg \rho_{2a}, \rho_{da}$ и ρ_{ds} , а $\rho_{da} + \rho_{ds} = 2\rho_d$, получаем выражения для скоростей r_a, r_i и r_H через скорости элементарных стадий:

$$r_a = \rho_{2a}, \quad r_i = 4\rho_d, \quad r_H = \frac{4\rho_{2a}\rho_d}{\rho_{2a} + 4\rho_d}. \quad (11)$$

Рис. 1(а) отражает применение двух указанных моделей для выявления скоростьопределяющей стадии процесса обмена кислорода: для температур выше 600 °С применена модель с диссоциацией, где стадии диссоциации двухатомного комплекса на поверхности оксида (7) и (8) являются скоростьопределяющими; а для температур от 600 °С и ниже скорость диссоциации является сопоставимой со скоростью адсорбции, поэтому механизм обмена рассмотрен в рамках двухступенчатой модели и скоростьопределяющей стадией является стадия диссоциативной адсорбции (3), то есть стадии хемосорбции кислорода и диссоциации двухатомного комплекса кислорода являются кинетически неразличимыми.

В параграфе 3.3 рассмотрена кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с поверхностью оксидов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$) в интервале температур 600–850 °С при давлении кислорода 0.13–6.67 кПа.

Из рис. 2 следует, что зависимости скорости межфазного обмена от давления кислорода имеют вид степенных функций с показателем степени, зависящим от температуры. Показатель степени уменьшается с увеличением температуры для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и увеличивается для $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.

Основной причиной наблюдаемых различий в поведении скорости межфазного обмена от давления кислорода для этих оксидов является различие в дефектной структуре и катионном составе «приповерхностного» слоя образцов. В соответствии с данными РФЭС, для оксидов $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ «внешний» слой поверхности, непосредственно контактирующий с газовой фазой, терминируется Ba-O и Ln-O связями, тогда как для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ во «внешнем» слое присутствуют ещё и катионы Co . Эти тенденции к сегрегации катионов сохраняются и при повышении температуры, согласно данным [7]. Различие в дефектной структуре и катионном составе «приповерхностного» слоя оксидов может быть не только причиной наблюдаемого различия в поведении скорости межфазного обмена, но и фактором, оказывающим влияние на механизм обмена кислорода на поверхности.

Поскольку анализ экспериментальных данных показал, что условие применимости двухступенчатой модели выполняется, описание механизма обмена кислорода выполнено с помощью этой модели. На рис. 2(б, г, е) видно, что 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. В то же время скоростьопределяющей стадией для оксида $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ является диссоциативная адсорбция кислорода на поверхности, то есть $\rho_i > \rho_a$. Мы полагаем, что различие в скоростьопределяющих стадиях для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ по сравнению с $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ является причиной отличия в характере поведения показателя степени скорости межфазного обмена на зависимостях, представленных на рис. 2(а, в, д).

Поведение $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, отличное от поведения оксидов $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, может быть объяснено отличием состава «внешнего» слоя этих оксидов. Наличие катионов Co во «внешнем» слое поверхности оксида $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ может формировать центры, участвующие в стадии инкорпорирования, поэтому скорость инкорпорирования для этого оксида становится много выше по сравнению с $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Ионы Co участвуют в про-

цессах изменения кислородной нестехиометрии, которые оказывают значительное влияние на скорость инкорпорирования кислорода.

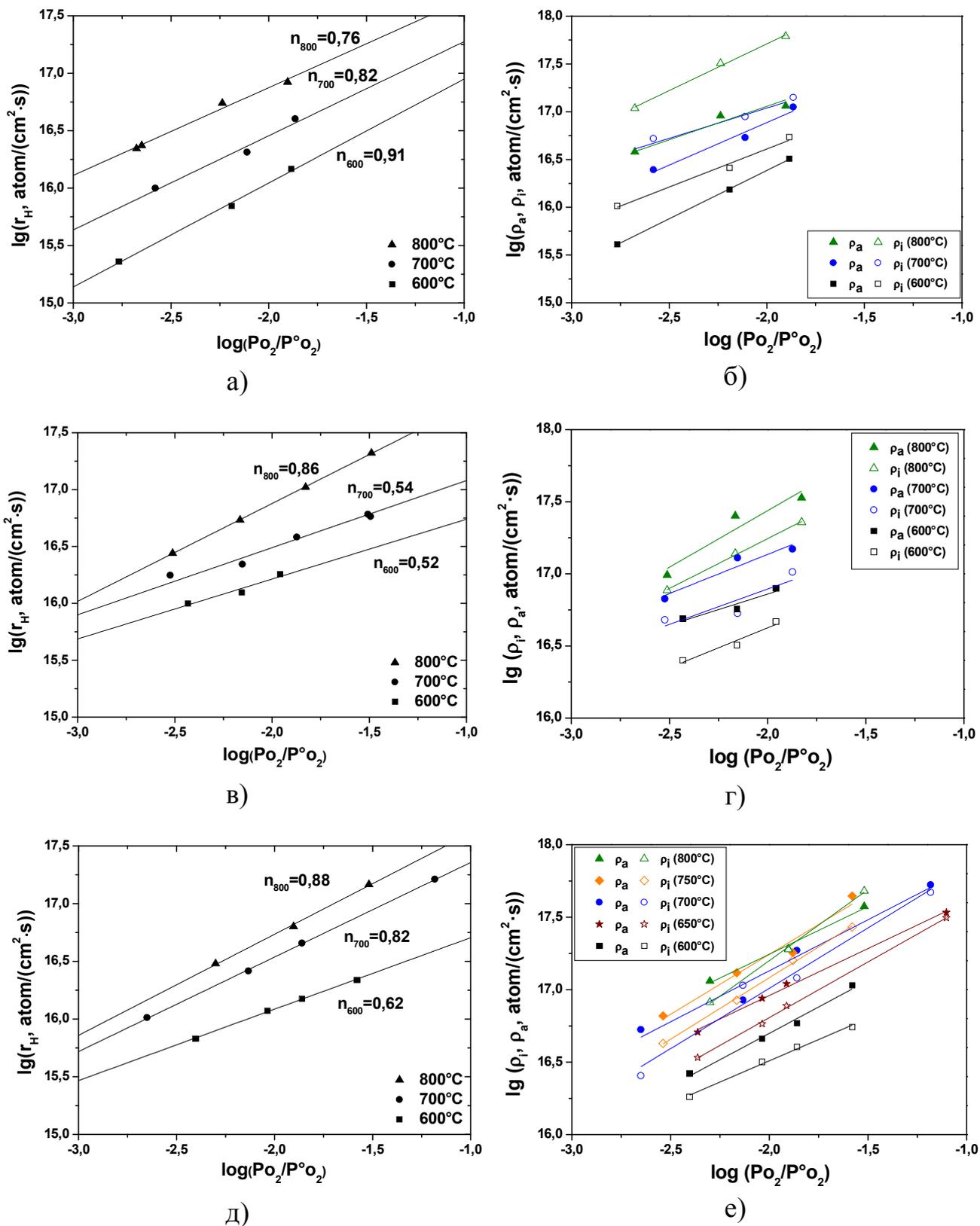


Рис. 2. Зависимости скоростей межфазного обмена, диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода от давления кислорода при различных температурах: а, б) для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$; в, г) для $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$; д, е) для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

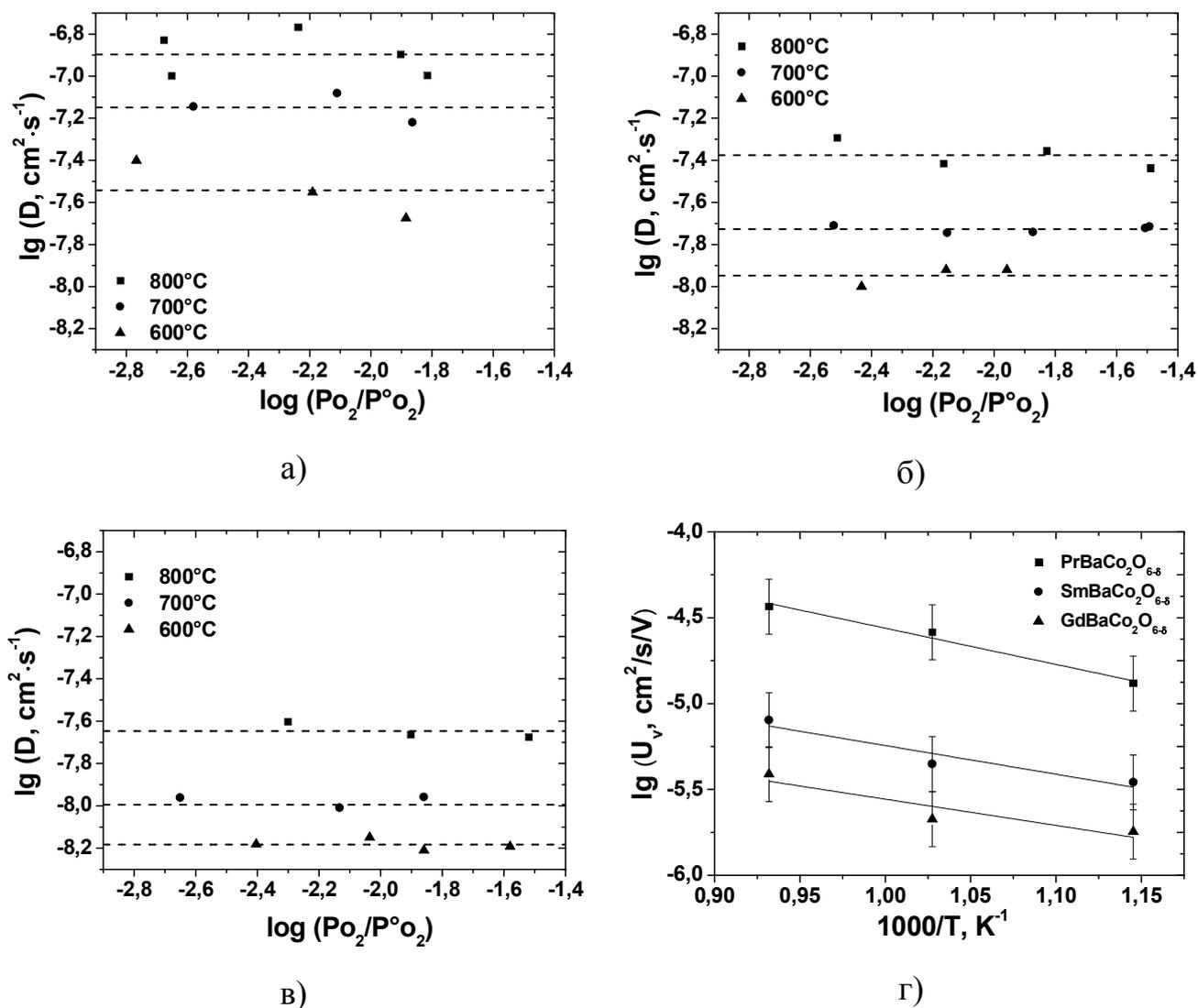


Рис. 3. Зависимости коэффициента диффузии кислорода от давления кислорода при различных температурах: а) для PrBaCo₂O_{6-δ}; б) для SmBaCo₂O_{6-δ}; в) для GdBaCo₂O_{6-δ}. Зависимости подвижности вакансий кислорода от температуры для этих оксидов при давлении кислорода $P_{\text{O}_2} = 1.01 \text{ кПа}$ (г)

На рис. 3(а–в) видно, что в ряду PrBaCo₂O_{6-δ}–SmBaCo₂O_{6-δ}–GdBaCo₂O_{6-δ} коэффициент диффузии кислорода уменьшается, тогда как концентрация кислородных вакансий в этом ряду увеличивается [8]. Рассчитанные величины подвижности вакансий кислорода U_V из полученных данных по коэффициенту диффузии кислорода и концентрации вакансий кислорода с учётом корреляционного множителя для PrBaCo₂O_{6-δ}, SmBaCo₂O_{6-δ} и GdBaCo₂O_{6-δ} представлены на рис. 3(г). Увеличение коэффициента диффузии изотопа кислорода мы связываем с увеличением подвижности вакансий кислорода (U_V) в этом ряду. Данная зависимость подвижности кислородных вакансий может быть объяснена

уменьшением эффективного ионного радиуса лантанидов от Pr до Gd. Ионный радиус влияет на энергии образования дефектов, высоты барьеров для миграции ионов кислорода и, следовательно, на ионный транспорт.

В параграфе 3.4 на основании полученных в этой работе и в [9] данных сформулирован вывод о том, что увеличение концентрации вакансий кислорода в оксидах приводит к увеличению скорости межфазного обмена (рис. 4).

Представленную закономерность можно объяснить корреляцией между энергией образования вакансий кислорода и энергией хемосорбции кислорода, которая также может быть продемонстрирована на примере исследованных нами оксидных систем (рис. 5). Такие же закономерности на примере нескольких оксидов представлены в работе [10].

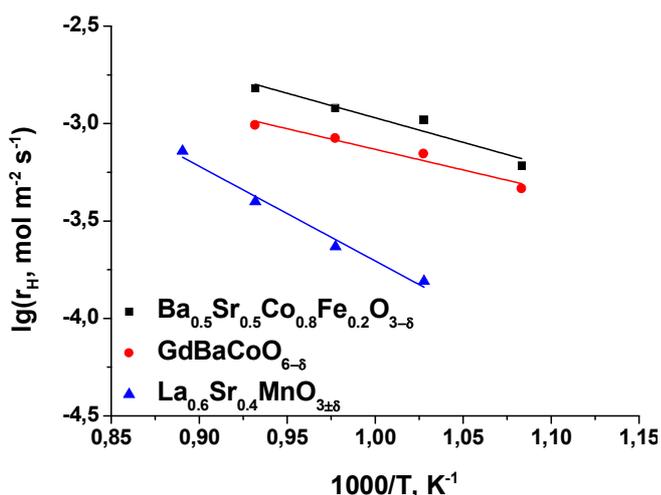


Рис. 4. Зависимость скорости межфазного обмена кислорода от температуры для выбранных оксидов: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($[V_{\text{O}}^{**}] = \sim 10^{-2}$), $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($[V_{\text{O}}^{**}] = \sim 0.3$) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($[V_{\text{O}}^{**}] = \sim 0.5$). $P_{\text{O}_2} = 0.67$ кПа; значения $[V_{\text{O}}^{**}]$ указаны при $T = 800$ °C на воздухе

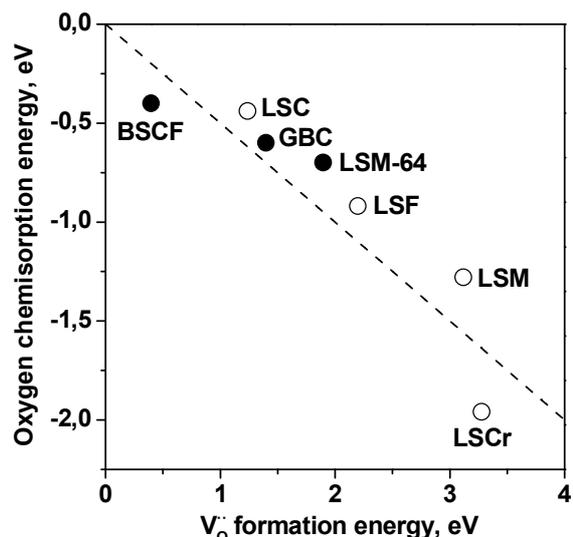


Рис. 5. График, демонстрирующий корреляцию между энергией образования вакансий кислорода и энергией хемосорбции кислорода для исследованных нами оксидов (чёрные символы), коррелирующей с данными для других оксидов из работы [10] (белые символы). BSCF – $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, LSC – $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, GBC – $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, LSM-64 – $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3\pm\delta}$, 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 – $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$

Впервые показано, что влияние концентрации вакансий кислорода проявляется в изменении не только значений скорости межфазного обмена (чем выше концентрация вакансий кислорода, тем больше скорость межфазного обмена кислорода), но и соотношения скоростей отдельных стадий процесса обмена: чем выше концентрация вакансий, тем больше r_i / r_a (отношение скорости обмена между формами кислорода в адсорбционном слое и решетке оксида к скорости обмена между формами кислорода в газовой фазе и адсорбционном слое) (рис. 6).

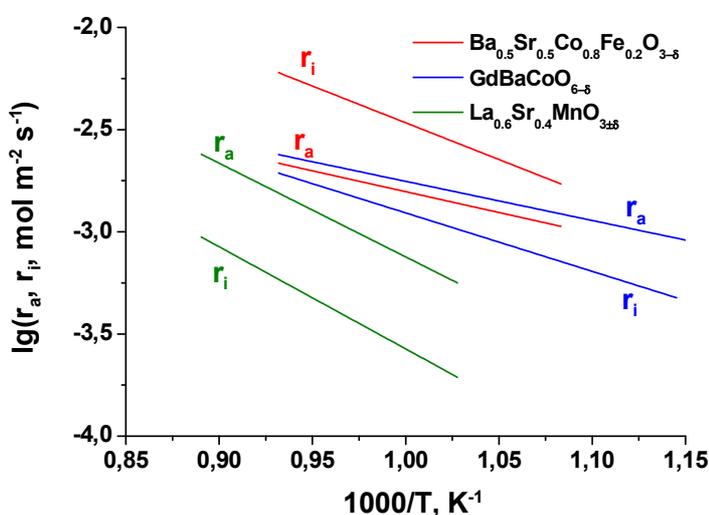


Рис. 6. Зависимости скоростей r_a и r_i от температуры для выбранных оксидов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \sim 10^{-2}$), $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \sim 0.3$) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \sim 0.5$). $P_{\text{O}_2} = 0.67$ кПа; значения $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ указаны при $T = 800$ °С на воздухе

Концентрация вакансий в оксиде является не единственным фактором, влияющим на соотношение скоростей r_i / r_a . Исследование оксидов $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ – $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ – $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, в ряду которых наблюдается монотонное увеличение концентрации вакансий кислорода в объёме, показало противоположное изменение рассматриваемого соотношения r_i / r_a в отличие от указанного выше, связанное, как мы показали, с химическим составом «внешнего» слоя оксидов (см. пар. 3.3).

В параграфе 3.5 рассмотрена кинетика электродных процессов для симметричной ячейки $\text{O}_2, \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} | \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9} | \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}, \text{O}_2$. Показано, что значения тангенса угла наклона зависимостей поляризационной проводимости от давления кислорода в логарифмических координатах (рис. 7)

очень близки к таковым для скорости межфазного обмена кислорода (рис. 2(в)) для оксида $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Это позволяет утверждать, что в диапазоне давлений кислорода 0.13–3.2 кПа зависимость от давления кислорода поляризационной проводимости определяется, главным образом, изменением скорости межфазного обмена кислорода, поскольку, коэффициент диффузии кислорода практически не зависит от давления кислорода.

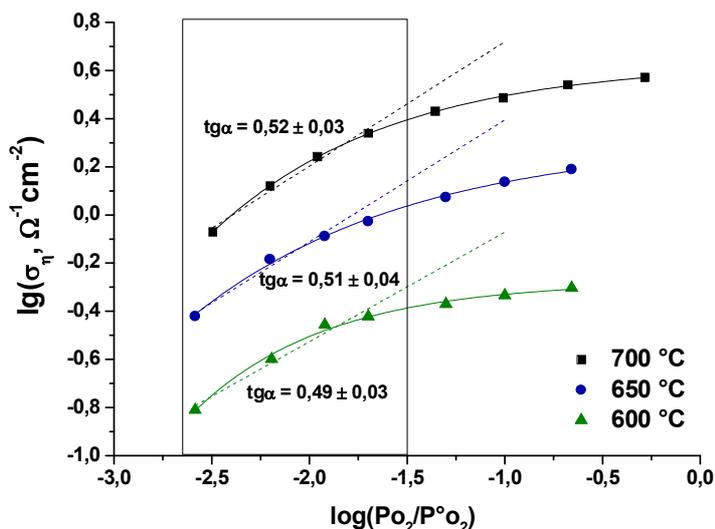
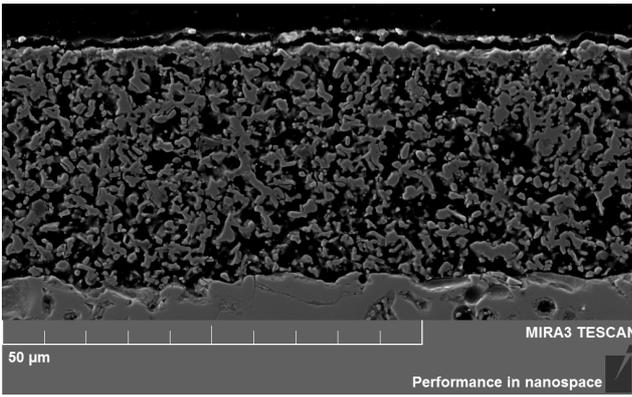


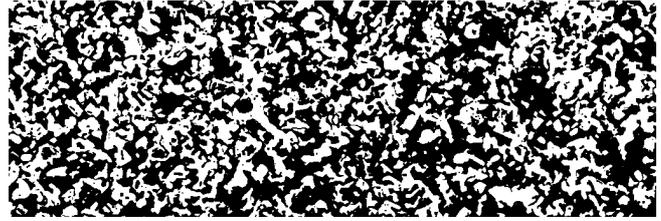
Рис. 7. Зависимость поляризационной проводимости для симметричной ячейки O_2 , $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ | $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ | $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, O_2 . Прямоугольной областью выделен интервал, соответствующий условиям измерения скорости межфазного обмена кислорода для оксида $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ на рисунке 2(в)

Из полученных РЭМ микрофотографий шлифа симметричной ячейки O_2 , $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ | $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ | $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, O_2 (рис. 8) с помощью методов обработки изображений были рассчитаны параметры микроструктуры электродов: пористость электрода составила $44 \pm 2 \%$, средний диаметр пор – 0.84 ± 0.07 мкм, средний диаметр частиц фазы $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ – 1.00 ± 0.06 мкм, фактор извилистости для пор – 1.73 ± 0.12 , фактор извилистости для фазы $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ – 2.16 ± 0.14 .

Используя значения r_H и D для $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, измеренные методом изотопного обмена, и параметры микроструктуры электродов, в рамках модели Адлера-Лэйна-Стилла [11] мы вычислили вклад обмена и диффузии кислорода $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в общий импеданс электродной системы (рис. 9).



а)



б)

Рис. 8. Микрофотография участка сечения электрода в режиме вторичных электронов (а) и результат сегментации данного участка (б). На рисунке (б) чёрные и белые пиксели соответствуют порам и фазе $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

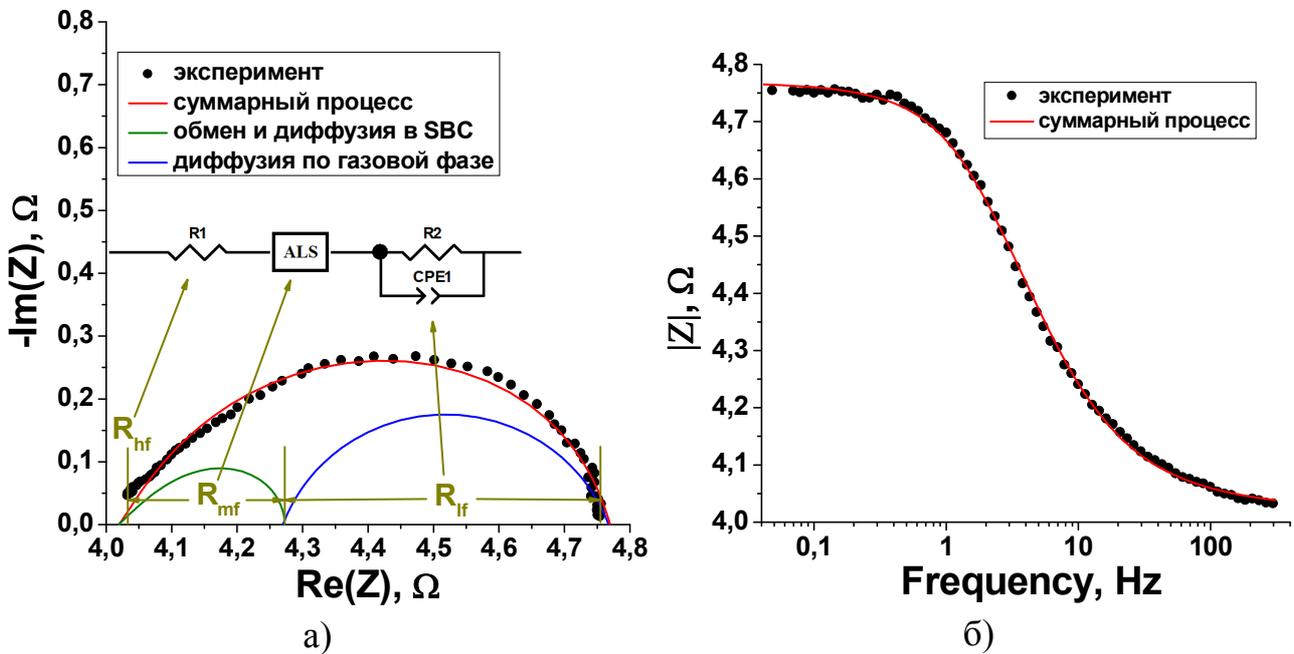


Рис. 9. Годограф импеданса (а) и диаграмма Бодэ (б) для симметричной ячейки O_2 , $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ | $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ | $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, O_2 при $T = 700^\circ\text{C}$ и $P_{\text{O}_2} = 0.63$ кПа. Зелёным и синим цветами обозначены смоделированные процессы, красным – обработка спектра, учитывающая эти процессы

Из рис. 9 следует, что в общий импеданс электродного процесса вносят вклад не только обмен и диффузия кислорода в $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (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 последо-

вательно связанных элементов R , ALS для модели Адлера-Лэйна-Стилла, показывающей вклад процессов обмена и диффузии кислорода в $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, и параллельно соединённых элементов R и CPE (эквивалентная схема представлена на рис. 9).

На рис. 10 представлены зависимости в координатах Аррениуса R_{mf} и R_η ($R_\eta = R_{mf} + R_{lf}$). Зависимость R_{mf} от температуры имеет аррениусовский вид, тогда как зависимость R_{lf} линейризуется в координатах $\frac{1}{R_{lf}} = f(\sqrt{T})$, что указывает 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.

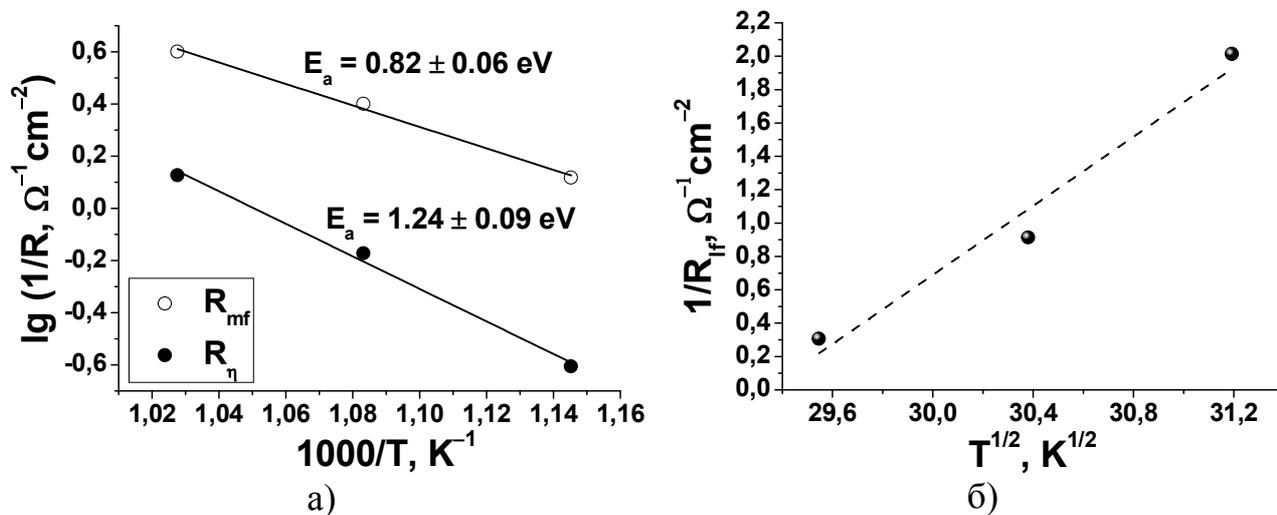


Рис. 10: а) зависимость обратных величин сопротивлений, характеризующих электродный процесс, от температуры; б) зависимость обратной величины сопротивления низкочастотной части годографа импеданса от корня температуры. $P_{\text{O}_2} = 0.63 \text{ кПа}$

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°C скоростьопределяющей стадией является диссоциация двухатомного комплекса на поверхности оксида, а в области высоких давлений кислорода при высоких температурах и при температурах от 600°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-ионтерминированных 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 $T \leq 600^\circ\text{C}$ кинетика обмена описывается двухстадийным механизмом, включающим стадии диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода, а при $T > 600^\circ\text{C}$ 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 скорости диссоциативной адсорбции кислорода или скорости хемосорбции кислорода на поверхности оксида; скорости перераспределения изотопа между формами кислорода в адсорбционном слое и решётке оксида (r_i) может быть пропорциональна скорости инкорпорирования атома кислорода в решётку оксида или скорости 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 ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ананьев, М. В. Свидетельство авторской регистрации программного средства «iMRecSys» № 2014660793 / М. В. Ананьев, А. С. Фарленков. – 2014. – ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург.
2. 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.
3. Фарленков, А. С. Свидетельство авторской регистрации программного средства «Tortuosity3D» № 2013660729 / А. С. Фарленков, М. В. Ананьев. – 2013. – ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург.
4. Ананьев, М. В. Свидетельство авторской регистрации программного средства «IEPro» № 2011614003 / М. В. Ананьев. – 2011. – ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург.

5. Ананьев, М. В. Изотопный обмен газообразных кислорода и водорода с оксидными электрохимическими материалами [Текст]: дис. ... д-ра хим. наук / Максим Васильевич Ананьев. – Екатеринбург, 2016. – 391 с.
6. 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.
7. 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.
8. Ananyev, M. V. Oxygen isotope exchange and diffusion in $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (Ln = Pr, Sm, 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.
9. Бершицкая, Н. М. Кинетика обмена кислорода газовой фазы с $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MeO}_{3-\delta}$ (Me = Mn, Co) [Текст] / Н. М. Бершицкая, М. В. Ананьев, Э. Х. Курумчин, В. А. Еремин // Электрохимия. – 2012. – Т. 48. – № 10. – С. 1057–1065.
10. 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.
11. 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи

1. Ananyev, M. V. Oxygen isotope exchange and diffusion in $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (Ln = Pr, Sm, 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 – 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.

2. Ананьев, М. В. Патент РФ «Способ определения химического коэффициента обмена и химического коэффициента диффузии кислорода в оксидных материалах» / М. В. Ананьев, **В. А. Еремин**. – № 2560141. – ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург. – Приоритет 21.07.2015.

Тезисы докладов

1. **Eremin V. A.** Oxygen Isotope Exchange and Pressure Relaxation of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / **Eremin V. A.**, Ananyev M. V., Kurumchin E. Kh., Yoo Ch.-Y., Bouwmeester H. J. M. // IX International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions”. – Saint Petersburg. – 2012. – P. 179.

2. **Ерёмин В. А.** Кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / **Ерёмин В. А.**, Ананьев М. В., Курумчин Э. Х., Боумистер Г. Дж. М. // XVI Российская конференция (с междунар. участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов». – Екатеринбург. – 2013. – P. 87–88.

3. **Eremin V. A.** Oxygen Isotope Exchange in Oxides with Double Perovskite-Type Structure / **Eremin V. A.**, Ananyev M. V., Porotnikova N. M., Farlenkov A. S., Kurumchin E. Kh. // 11th European SOFC & SOE Forum. – Lucerne, Switzerland. – 2014. – P. B1214.

4. **Eremin V. A.** A Novel Oxygen Pressure Relaxation Technique and Isotope Exchange on $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ / **Eremin V. A.**, Ananyev M. V., Kurumchin E. Kh. // 20th International Conference on Solid State Ionics. – Keystone, USA. – 2015. – P. 162–163.

5. Ananyev M. V. In-situ Electrode Kinetics Study by Means of Oxygen Isotope Exchange and Electrochemical Impedance Spectroscopy / Ananyev M. V., Khodimchuk A. V., **Eremin V. A.**, Tropin E. S., Farlenkov A. S., Kurumchin E. Kh., Bronin D. I. // 21st International conference on Solid State Ionics. – Padua, Italy. – 2017. – P. 472.