

**ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА С ПРОТОНПРОВОДЯЩИМИ
ОКСИДАМИ НА ОСНОВЕ СКАНДАТА ЛАНТАНА***

***А.С. Фарленков^{1,2}, А.В. Ходимчук^{1,2}, Н.А. Шевырев^{1,2}, А.Ю. Строева^{1,2},
А.В. Фетисов³, М.В. Ананьев^{1,2}***

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
д. 20, ул. Академическая, Екатеринбург, 620990, Россия

тел.: +7(343)362-33-01, факс: +7(343)374-59-92; e-mail: a.farlenkov@yandex.ru

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

д. 19, ул. Мира, Екатеринбург, 620002, Россия

тел.: +7(343)375-44-74

³Институт металлургии УрО РАН

д. 101, Амундсена, Екатеринбург, 620016, Россия

тел.: +7(343)267-91-24, факс: +7(343)267-91-86

doi: 10.15518/isjaee.2018.16-18.070-087

Заключение совета рецензентов: 05.06.18 Заключение совета экспертов: 08.06.18 Принято к публикации: 14.06.18

Методом изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы получены температурные зависимости коэффициентов обмена и диффузии кислорода газовой фазы с протонпроводящими оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$) в температурном интервале 600–900 °С при давлении кислорода 1,01 кПа. Установлено, что с повышением содержания стронция в оксиде коэффициенты диффузии и обмена кислорода также повышаются. Определены скорости отдельных стадий обмена кислорода на поверхности исследуемых оксидов. Показано, что скоростьюопределяющей стадией обмена кислорода на поверхности недопированного оксида LaScO_3 является стадия инкорпорирования. В свою очередь, для оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$) с ростом концентрации стронция разница между скоростями диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода уменьшается так, что для оксида $\text{La}_{0,91}\text{Sr}_{0,09}\text{ScO}_{3-\delta}$ скоростьюопределяющей стадией обмена становится стадия диссоциативной адсорбции кислорода. В работе анализируются возможные причины указанных отличий в кинетике обмена кислорода. С помощью полученных значений коэффициентов диффузии кислорода, пересчитанных в кислород-ионную проводимость с использованием уравнения Нернста-Эйнштейна, выполнено выделение вкладов кислород-ионной и протонной составляющей общей проводимости оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$) во влажной восстановительной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2,35$ кПа, $p_{\text{O}_2} = 10^{-15}$ Па). Показано, что числа переноса протонов в температурном интервале 500–600 °С близки к единице во влажной водородсодержащей восстановительной атмосфере.

Ключевые слова: скандат лантана; диффузия кислорода; межфазный обмен кислорода; изотопный обмен кислорода; РФЭС; сегрегация; протонпроводящие оксиды; протонная проводимость; водородная энергетика.

*Фарленков А.С., Ходимчук А.В., Шевырев Н.А., Строева А.Ю., Фетисов А.В., Ананьев М.В. Изотопный обмен кислорода с протонпроводящими оксидами на основе скандата лантана // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2018;16-18:70-87.

OXYGEN ISOTOPE EXCHANGE IN PROTON-CONDUCTING OXIDES BASED ON LANTHANUM SCANDATES

A.S. Farlenkov^{1,2}, A.V. Khodimchuk^{1,2}, N.A. Shevyrev^{1,2}, A.Yu. Stroeva^{1,2},
A.V. Fetisov³, M.V. Ananyev^{1,2}

¹Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS
20 Academicheskaya St., Yekaterinburg, 620990, Russia
tel.: +7 (343) 362 33 01, fax: +7 (343) 374 59 92, e-mail: a.farlenkov@yandex.ru

²Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin
19 Mir St., Yekaterinburg, 620002, Russia
tel.: +7 (343) 375 44 74

³Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS
101 Amundsen St., Yekaterinburg, 620016, Russia
tel.: +7 (343) 267 91 24, fax: +7 (343) 267 91 86

doi: 10.15518/isjaee.2018.16-18.070-087

Referred 5 June 2018 Received in revised form 8 June 2018 Accepted 14 June 2018

The method of oxygen isotope exchange with the gas phase equilibration have been used to obtain the temperature dependences of the oxygen surface exchange and diffusion coefficients with proton-conducting oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) in the temperature range of 600–900 °C at oxygen pressure 1.01 kPa. The paper determines that the diffusion and oxygen surface exchange coefficients increase with the increasing of the strontium content in the oxides. We have found out the rates of the individual stages of the oxygen exchange process on the surface of the oxides. It is shown that oxygen incorporation is rate-determining stage of the oxygen exchange on the surface of the undoped oxide, whereas for the strontium-doped oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) with increasing of strontium concentration, the difference between the rates of dissociative adsorption and oxygen incorporation decreases so that for the oxide $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ the stage of dissociative adsorption of oxygen becomes rate-determining stage. The paper analyzes the possible reasons of these differences in oxygen surface exchange kinetics. Moreover, the paper using the obtained oxygen diffusion coefficients that have been recalculated in the oxygen-ionic conductivities according to the Nernst-Einstein equation performs the contributions of the oxygen-ion and proton components of the total conductivity of oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) in the wet reducing atmosphere ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.35$ kPa, $p_{\text{O}_2} = 10^{-15}$ Pa). Proton transference numbers are shown to be close to unit in the temperature range of 500–600 °C at the wet hydrogen-containing reducing atmosphere.

Key words: lanthanum scandate; oxygen tracer diffusion; oxygen surface exchange; isotope exchange; XPS; segregation; proton-conducting oxides; proton conductivity; hydrogen power generation.



Андрей Сергеевич
Фарленков
Andrey Farlenkov

Сведения об авторе: инженер/аспирант, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Образование: УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (2014 г.).

Область научных интересов: растровая электронная микроскопия; термогравиметрический анализ; изотопный обмен водорода; протонпроводящие оксиды; композиционные материалы; ТОТЭ.

Публикации: 21.

ResearcherID: C-5426-2014

ScopusID: 56297375900

h-index 5.

Information about the author: engineer / Ph.D. student, Institute of High-Temperature Electrochemistry, UB RAS.

Education: UrFU named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, 2014.

Research interests: scanning electron microscopy; thermogravimetric analysis; hydrogen isotope exchange; proton-conducting oxides; composite materials; SOFC.

Publications: 21.



Анна Владимировна
Ходимчук
Anna Khodimchuk

Сведения об авторе: инженер/аспирант, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Образование: Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (2017 г.).

Область научных интересов: порошковый рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ; изотопный обмен кислорода; спектроскопия электрохимического импеданса; оксиды; твердые электролиты; композиционные материалы; смешанные проводники; ТОТЭ.

Публикации: 8.
h-index 2, Research ID: L-6717-2017
Scopus ID: 57188648623

Information about the author: engineer/Ph.D. student, Institute of High-Temperature Electrochemistry, UB RAS.

Education: Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, 2017.

Research interests: powder X-ray diffraction analysis; oxygen isotope exchange; electrochemical impedance spectroscopy; oxides; solid state electrolytes; composite materials; mixed conductors; SOFC.

Publications: 8.



Никита Алексеевич Шевырев
Nikita Shevyrev

Сведения об авторе: ст. лаборант, ИВТЭ УрО РАН.

Образование: УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (2017 г.).

Область научных интересов: термогравиметрический анализ; изотопный обмен кислорода и водорода; протонпроводящие оксиды; ТОТЭ.

Публикации: 2.
Research ID: N-2862-2018

Information about the author: Senior Assistant, Institute of High Temperature Electrochemistry, UB RAS.

Education: UrFU named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, 2017.

Research interests: thermogravimetric analysis; hydrogen isotope exchange; proton-conducting oxides; SOFC.

Publications: 2.



Анна Юрьевна Строева
Anna Stroeva

Сведения об авторе: канд. хим. наук, старший научный сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Образование: Челябинский государственный университет (2000 г.).

Область научных интересов: высокотемпературная протонная проводимость в сложных оксидах; синтез и исследование физико-химических свойств функциональных материалов для электрохимического применения.

Публикации: 37.
h-index 6, Research ID: A-5663-2017
Scopus ID: 8688371100

Information about the author: Ph.D. in Chemistry, Senior Researcher, Institute of High-Temperature Electrochemistry, UB RAS.

Education: Chelyabinsk State University, 2000.

Research interests: high-temperature proton conductivity in complex oxides; synthesis and research of physical and chemical properties of functional materials for electrochemical applications.

Publications: 37.



Андрей Вадимович Фетисов
Andrey Fetisov

Сведения об авторе: д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник, Институт металлургии Уральского отделения РАН.

Образование: УПИ им. С.М. Кирова (1985 г.).

Область научных интересов: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; физико-химические свойства купратных высокотемпературных сверхпроводников.

Публикации: 61.
h-index 5, Scopus ID: 7004202727

Information about the author: D.Sc. in Chemistry, Head Scientist Researcher, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS.

Education: Ural Polytechnic Institute, 1985.

Research interests: X-ray photoelectron spectroscopy; physical and chemical properties of the cuprate high-temperature superconductors.

Publications: 61.



Максим Васильевич Аняев
Maxim Ananyev

Сведения об авторе: д-р хим. наук, зав. лабораторией ТОТЭ, директор ИВТЭ УрО РАН.

Образование: УрГУ им. А.М. Горького (2008 г.).

Область научных интересов: изотопный обмен кислорода и водорода; диффузия кислорода; нестехиометрические оксиды; композиционные материалы; ТОТЭ.

Публикации: 61.
h-index 10, Research ID: F-5104-2014
Scopus ID: 15061114600

Information about the author: D.Sc. in Chemistry, the Head of Laboratory of SOFC, Director of Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS.

Education: Ural State University, 2008.

Research interests: oxygen and hydrogen isotope exchange; oxygen diffusion; nonstoichiometric oxides; composite materials; SOFC.

Publications: 61.



1. Введение

Одним из перспективных направлений развития водородной энергетики и энергосбережения является разработка твердооксидных электрохимических устройств (твердооксидные топливные элементы [1], электролизеры [2, 3], газовые сенсоры [4], мембранные реакторы [5] и др.). Среди таких устройств выделяют устройства с кислородпроводящей [1] и протонпроводящей [3] керамической оксидной мембраной. Важное достоинство последних – возможность прямой подачи углеводородного топлива (например, метана), то есть без предварительной конверсии углеводородов [5, 6], которая необходима в случае с электрохимическими устройствами с кислород-ионным электролитом.

В протонно-керамических электрохимических устройствах в качестве мембраны применяются протонпроводящие оксидные электролиты [3, 5]. Данный класс оксидов способен поглощать воду и/или водород из газовой фазы [7, 8]. Протонная проводимость, которая возникает вследствие этого процесса, проявляется при более низких температурах по сравнению с кислород-ионной [9], что позволяет рассматривать протонпроводящие оксиды как перспективные материалы для создания среднетемпературных электрохимических устройств для приложений в водородной энергетике [5, 10].

Самой высокой протонной проводимостью обладают материалы со структурой перовскита [7]. К оксидам с такой структурой относятся соединения редкоземельных элементов $A^{3+}B^{3+}O_3$ [7, 11], среди которых большой интерес могут вызывать протонпроводящие оксиды на основе $LaScO_3$ [10]. Данные соединения имеют высокие значения протонной проводимости в среднетемпературном диапазоне

(400 ÷ 700 °C) [9, 11], при этом, в отличие от других широко известных протонпроводящих оксидов, в частности на основе $BaCeO_3$ [12], демонстрируют высокую химическую стойкость (поскольку не содержат элементов с переменной степенью окисления), а также не требуют высоких температур спекания (выше 1 700 °C) для формирования газоплотной керамики [13], как например оксиды на основе $BaZrO_3$ [14].

В литературе имеется большое количество сведений по влиянию: концентрации допанта на структуру [15–18], электропроводность и числа переноса носителей заряда; границ зерен на процессы электропереноса [13, 18–23] в оксидах $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$; влажности на термодинамику и кинетику образования протонных дефектов в данных соединениях [17, 18, 23].

Однако работ, посвященных детальному изучению кинетики обмена кислорода газовой фазы с оксидами $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$, в литературе не представлено. Информация о скорости обмена кислорода газовой фазы с поверхностью оксида позволяет предсказать активность данного соединения в окислительных каталитических реакциях, а данные о диффузии кислорода облегчают понимание механизмов растворения воды в случае, когда процесс инкорпорирования воды лимитируется диффузией кислорода. В связи с этим цель данной работы заключалась в изучении влияния температуры и концентрации акцепторной примеси на кинетику обмена и диффузию кислорода в оксидах $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$) в интервале температур 600 ÷ 900 °C при давлении кислорода 1,01 кПа. Полученные данные были использованы для оценки вкладов кислород-ионной и протонной составляющей проводимости в общую ионную в восстановительных атмосферах.

Список обозначений	
<i>Буквы греческого алфавита</i>	
α	Доля ^{18}O -изотопа кислорода
α	Угол между нормалью к поверхности образца и осью входной апертуры энергоанализатора, °
α_s	Доля ^{18}O -изотопа кислорода на поверхности оксида
λ	Длина волны рентгеновского излучения, Å
λ	Длина свободного пробега электрона в образце, нм
ρ	Кристаллографическая плотность образца оксида, г/см ³
σ	Общая электропроводность, См/см
σ	Функция минимизации для обработки данных по изотопному обмену кислорода
σ_i	Сечение фотоионизации i -го элемента
σ_V	Кислород-ионная проводимость, См/см
$\varphi(E_b)$	Аппаратурный фактор
<i>Буквы латинского алфавита</i>	
a	Число формульных единиц оксида в элементарной ячейке
C_V	Концентрация кислородных вакансий
C_{32}, C_{34}, C_{36}	Мольные доли молекулярных форм кислорода ($^{16}O_2$, $^{16}O^{18}O$ и $^{18}O_2$ соответственно) в газовой фазе
D	Коэффициент диффузии кислорода, см ² с ⁻¹
e	Заряд электрона
E_A	Эффективная энергия активации, эВ
E_b	Энергия связи электронов данного терма, эВ
i	Номер точки (в процедуре минимизации)



Продолжение списка обозначений

I	Интенсивность характеристических РФЭС-пиков
k	Константа Больцмана
\mathbf{k}	Коэффициент обмена кислорода с поверхностью оксида, см^{-1}
M_r	Молекулярная масса оксида, г/моль
N	Количество атомов кислорода в газовой фазе
\bar{N}	Общее число экспериментальных точек (в процедуре минимизации)
N_a	Константа Авогадро
$^{16}\text{O}, ^{18}\text{O}$	Изотопы кислорода 16 и 18 соответственно
O_a	Адатом кислорода
O_s	Инкорпорированный кислород
$p_{\text{H}_2\text{O}}$	Парциальное давление паров воды, Па
p_{O_2}	Парциальное давление кислорода, Па
r_a	Скорость диссоциативной адсорбции, $\text{атом} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$
r_H	Скорость межфазного обмена, $\text{атом} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$
r_i	Скорость инкорпорирования, $\text{атом} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$
S	Площадь поверхности образца, см^2
T	Температура, °C или K
t	Время, с
t_H	Числа переноса протонов
V_o	Объем элементарной ячейки
X_i	Доля i -го элемента в исследуемом поверхностном слое, ат. %
y	Отклонение от равновесной концентрации молекул $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$
<u>Индексы нижние</u>	
x	Доля стронция в формульной единице скандата лантана
<u>Индексы верхние</u>	
exp	Экспериментальные значения долей молекулярных форм кислорода в газовой фазе
$theor$	Рассчитанные значения долей молекулярных форм кислорода в газовой фазе
<u>Аббревиатуры</u>	
DP	Изотопное профилирование (метод изотопного обмена)
EBSD	Метод дифракции обратно рассеянных электронов
GPE	Равновесие по газовой фазе (метод изотопного обмена)
РФА	Рентгенофазовый анализ
РФЭС	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

2. Теоретическая часть

2.1. Метод изотопного обмена кислорода

Основная идея метода изотопного обмена с анализом газовой фазы состоит в следующем: над исследуемым образцом оксида, имеющего природный изотопный состав по кислороду (степень чистоты 99,999 %), создается газовая атмосфера, обогащенная изотопом кислорода ^{18}O (в данном случае степень обогащения составила 83,5 %). За счет разницы концентраций метки (^{18}O) между газовой фазой и твердым телом начинается процесс перераспределения изотопов кислорода ^{16}O и ^{18}O . Детальное описание методики проведения экспериментов по изотопному обмену кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы, а также описание экспериментальной установки было представлено ранее в работах [24–27].

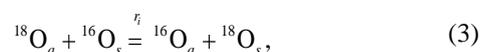
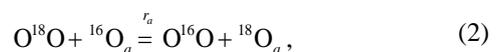
Перед началом экспериментов производили обжиг образцов протонпроводящих оксидов в атмосфере чистого кислорода природного изотопного состава (с чистотой 99,999 %) для удаления возможных органических примесей с поверхности образцов при $T = 900$ °C и $p_{\text{O}_2} = 6,7$ кПа в течение 10 ч.

Обработку полученных зависимостей проводили по модели [28], которая явилась результатом двух решений следующей системы уравнений (1) с соответствующими граничными и начальными условиями:

$$\begin{cases} \frac{N}{S} \dot{\alpha} = r_H (\alpha_s - \alpha), \\ \dot{\alpha} = D \nabla^2 \alpha, \end{cases} \quad (1)$$

где r_H – скорость межфазного обмена; S – площадь поверхности образца; N – количество атомов кислорода в газовой фазе; α – доля ^{18}O -изотопа кислорода; α_s – доля ^{18}O -изотопа кислорода на поверхности оксида; D – коэффициент диффузии кислорода.

Для описания механизма взаимодействия кислорода газовой фазы с исследуемыми оксидами применяли двухступенчатую модель [29, 30], включающую две последовательные стадии диссоциативной адсорбции (2) и инкорпорирования (3) кислорода:



где r_a и r_i соответствуют скоростям диссоциативной адсорбции и инкорпорирования; O_a – адатому кислорода; O_s – инкорпорированному кислороду. Расчет скоростей r_a проводили по временным зависимостям, полученным благодаря решению уравнения (4), которое, согласно (5–7), выражается через отклонение y от равновесной концентрации молекул $^{16}O^{18}O$:

$$\frac{N}{S} y = -r_a y + 2 \frac{r_H^2}{r_a} (\alpha_s - \alpha), \quad (4)$$

$$C_{32}(t) = (1 - \alpha)^2 + \frac{y}{2}, \quad (5)$$

$$C_{34}(t) = 2\alpha(1 - \alpha) - y, \quad (6)$$

$$C_{36}(t) = \alpha^2 + \frac{y}{2}, \quad (7)$$

Процедура минимизации для $C_{32} = f(t)$, $C_{34} = f(t)$, $C_{36} = f(t)$ для функции (8)

$$\sigma = \sum_{i=1}^N C_{32}^{\text{exp}} - C_{32}^{\text{theor}}{}^2 + \sum_{i=1}^N C_{34}^{\text{exp}} - C_{34}^{\text{theor}}{}^2 + \sum_{i=1}^N C_{36}^{\text{exp}} - C_{36}^{\text{theor}}{}^2, \quad (8)$$

где C_{32} , C_{34} и C_{36} – мольные доли молекулярных форм кислорода ($^{16}O_2$, $^{16}O^{18}O$ и $^{18}O_2$ соответственно) в газовой фазе; индексы *exp* и *theor* относятся к экспериментальным и рассчитанным значениям долей молекулярных форм кислорода в газовой фазе; i – номер точки; N – общее число экспериментальных точек.

Скорость инкорпорирования кислорода находили по формуле:

$$r_i = \frac{r_a r_H}{r_a - r_H}. \quad (9)$$

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

$$k = r_H \frac{M_r}{(3 - \frac{x}{2}) N_a \rho}, \quad (10)$$

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

3. Экспериментальная часть

3.1. Синтез и аттестация образцов

Для синтеза оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$) применяли метод соосаждения гидроксидов

лантана и скандия с последующим введением добавок карбоната стронция. Подробнее методика синтеза была изложена ранее в работах [8, 13, 17, 18]. Из полученных порошкообразных оксидных материалов прессовали таблетки (диаметр ~ 12 мм, толщина ~ 2 мм) в стальной пресс-форме при давлении $150 \div 200$ МПа, окончательное спекание сформованных образцов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$) проводили при температуре 1500 °С в течение 5 ч. на воздухе (скорость нагрева и охлаждения составляла 200 °С/ч.).

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200 в $Cu_{K\alpha}$ -излучении при комнатной температуре на воздухе. Элементный состав полученных образцов оксидов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на Thermo Scientific iCAP 6300 ICP.

Изучение микроструктуры и фазового состава протонпроводящих оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$) проводили методом растровой электронной микроскопии на микроскопе Tescan Mira 3 LMU, оснащенный системой дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) на базе детектора EBSD Oxford Instruments INCA Synergy Premium Nordlys II F+. Шлифы керамических образцов готовили на шлифовально-полировальном комплексе Allied MetPrep 4 / PH-4 System посредством алмазных суспензий. Образец для сохранения микроструктуры предварительно заливали под вакуумом в эпоксидную смолу. Напыление тонкого проводящего углеродного покрытия проводили с помощью системы Quorum Technologies Q150T ES. При этом толщина проводящего слоя не превышала 10 нм для каждого из исследуемых оксидов.

Перед проведением экспериментов по изотопному обмену кислорода поверхность керамических образцов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$) тщательно полировалась алмазными суспензиями (ASM 7/5 NVM, размер зерна $5 \div 7$ мкм и ASM 1/0 NOM, размер зерна 1 мкм).

Элементный анализ поверхности керамических материалов был выполнен методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометрическом комплексе Multiprob Compact с энергоанализатором Scienta Omicron EA-125. Источником рентгеновских лучей выступала рентгеновская трубка с алюминиевым анодом мощностью 165 Вт. Энергетическая шкала была откалибрована по следующим линиям: Au $4f_{7/2}$ (84,00 эВ), Ag $3d_{5/2}$ (368,29 эВ) и Cu $2p_{3/2}$ (932,67 эВ). Точность определения позиций пиков составила 0,1 эВ.

Для количественного элементного анализа поверхности использовали интенсивности (I) характе-



ристических РФЭС-пиков: La 3d, La 4d, Sr 3d и Sc 2p, – определенных посредством программного пакета [XPS Peak 4.1 software]. Концентрации элементов рассчитывали по уравнению (11):

$$X_i = \frac{I_i \cdot \sigma_i \cdot \phi \cdot E_b}{\sum I_i \cdot \sigma_i \cdot \phi \cdot E_b}, \quad (11)$$

где X_i – доля i -го элемента в исследуемом поверхностном слое; σ_i – сечение фотоионизации i -го элемента; $\phi(E_b)$ – аппаратный фактор, определяемый при калибровке спектрометра с использованием стандартных образцов. Данный фактор является функцией от энергии связи (E_b), отвечающей данному электронному терму.

Съемка РФЭС-спектров производилась на образцах оксидов после экспериментов по изотопному обмену кислорода.

4. Результаты и их обсуждение

Согласно данным РФА, все исследуемые в данной работе оксидные материалы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$) были однофазными и имели структуру перовскита с пространственной группой $Pnma$ (рис. 1). Рентгеноструктурный анализ полученных оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$) по методу Ритвельда был проведен ранее в работе [17]. Результаты рентгеноструктурных исследований показали, что с повышением уровня акцепторной примеси орторомбические искажения кристаллической решетки оксидов уменьшались, в то время как зна-

чения параметров элементарной ячейки и изменение ее объема слабо зависели от количества акцепторной примеси в оксиде в изучаемом интервале добавок стронция [17].

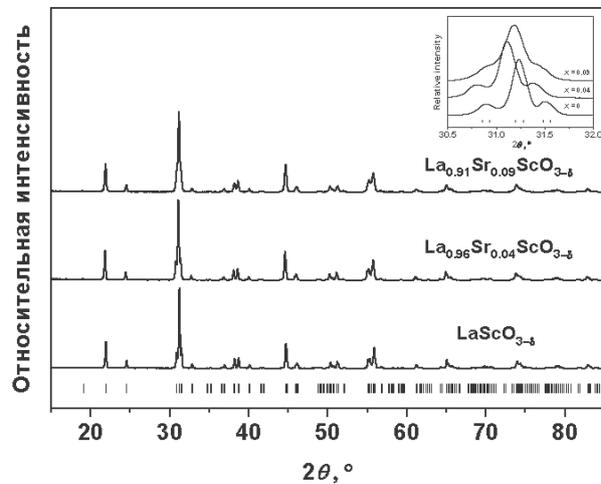


Рис. 1 – РФА протонпроводящих оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$)

Fig. 1 – XRD patterns for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$) proton conducting oxides

Согласно данным элементного анализа (табл. 1), проведенного методом атомно-эмиссионной спектроскопии, элементный состав образцов оксидов соответствовал номинальному указанному в их формулах. В пределах чувствительности метода посторонних примесей обнаружено не было.

Таблица 1

Результаты атомно-эмиссионной спектроскопии, ат. %

Table 1

Results of the atomic emission spectroscopy analysis, ат. %

Оксид / Элемент	LaScO_3	$\text{La}_{0,96}\text{Sr}_{0,04}\text{ScO}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,91}\text{Sr}_{0,09}\text{ScO}_{3-\delta}$
La	$49,3 \pm 0,5$	$46,1 \pm 0,4$	$44,8 \pm 0,4$
Sr		$2,1 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,2$
Sc	$50,7 \pm 0,5$	$51,8 \pm 0,4$	$50,8 \pm 0,4$

Исследования структуры и состава границ зерен, проведенные методом дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD), показали, что решетка оксидов скандатов лантана-стронция полностью соответствует решетке перовскита с пространственной группой $Pnma$, структура зерен однородна, примесные фазы на границах зерен отсут-

ствуют, средний размер зерен для оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$) составил $0,5 \pm 0,1$, $1,0 \pm 0,2$ и $1,5 \pm 0,5$ мкм соответственно. В качестве примера на рис. 2 приведен EBSD-анализ для оксида $\text{La}_{0,91}\text{Sr}_{0,09}\text{ScO}_{3-\delta}$. Относительная плотность образцов оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$) составила 95 ± 2 %.

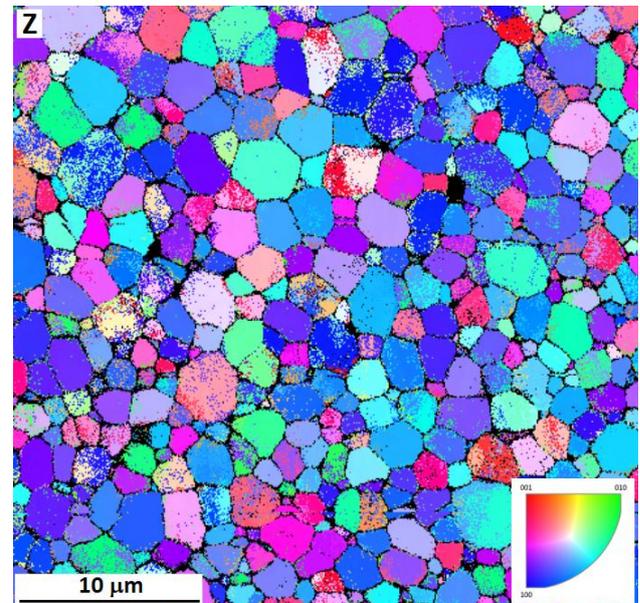
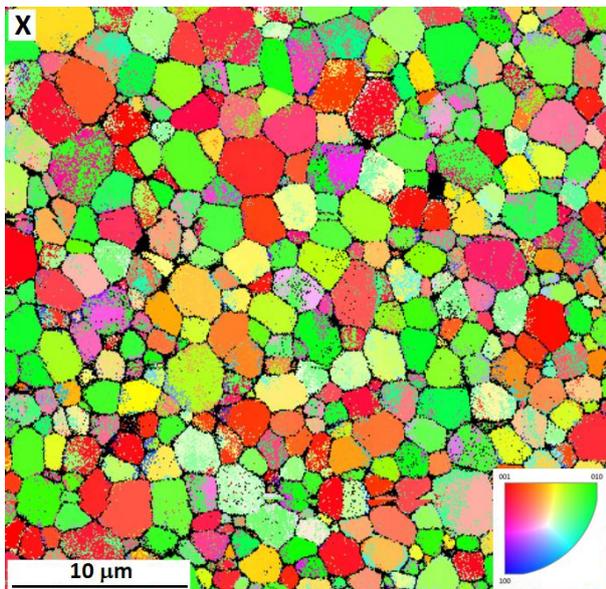
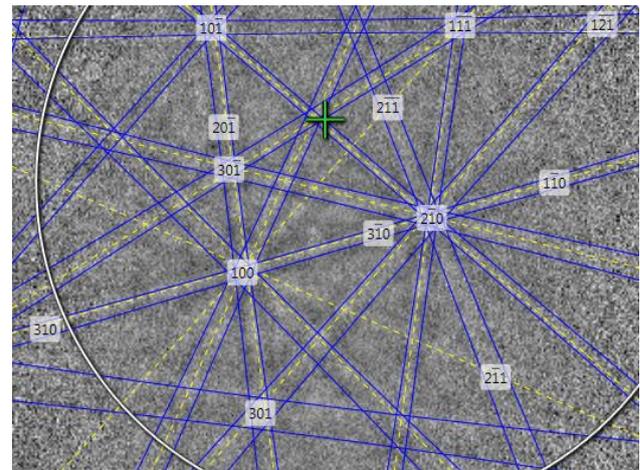
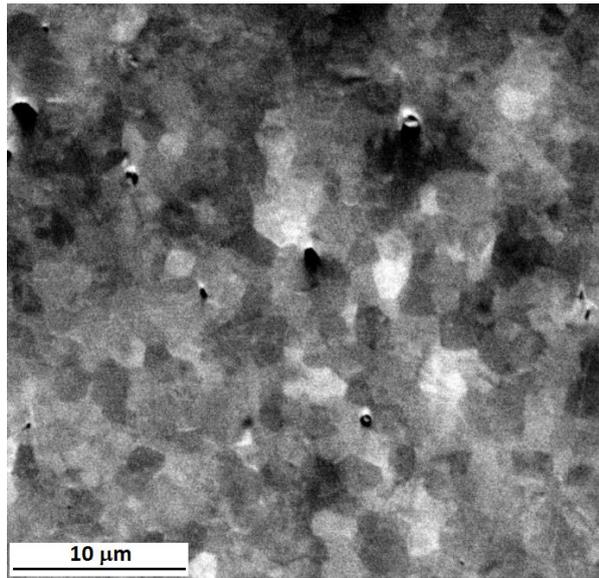


Рис. 2 – Результаты EBSD-анализа оксида $\text{La}_{0,91}\text{Sr}_{0,09}\text{ScO}_{3-\delta}$: BSE-изображение (a); пример дифракционной картины Кикучи в зерне (b); кристаллографические положения зерен (c–d)

Fig. 2 – EBSD analysis of $\text{La}_{0,91}\text{Sr}_{0,09}\text{ScO}_{3-\delta}$ oxide: BSE-image (a); EBSD Kikuchi bands (b); EBSD maps (c–d)

Исследование кинетики межфазного обмена и диффузии кислорода газовой фазы с оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$) проводили методом изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы в температурном диапазоне от 600 °C до 900 °C при давлении кислорода 1,01 кПа. Пример зависимости доли ^{18}O -изотопа и концентрации молекул кислорода C_{32} , C_{34} и C_{36} в газовой фазе от времени для

каждого из протонпроводящих оксидов представлен на рис. 3.

По полученным зависимостям (см. рис. 3) рассчитаны значения коэффициентов диффузии, скоростей межфазного обмена, диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода (рис. 4). Значения эффективных энергий активации представлены в табл. 2.

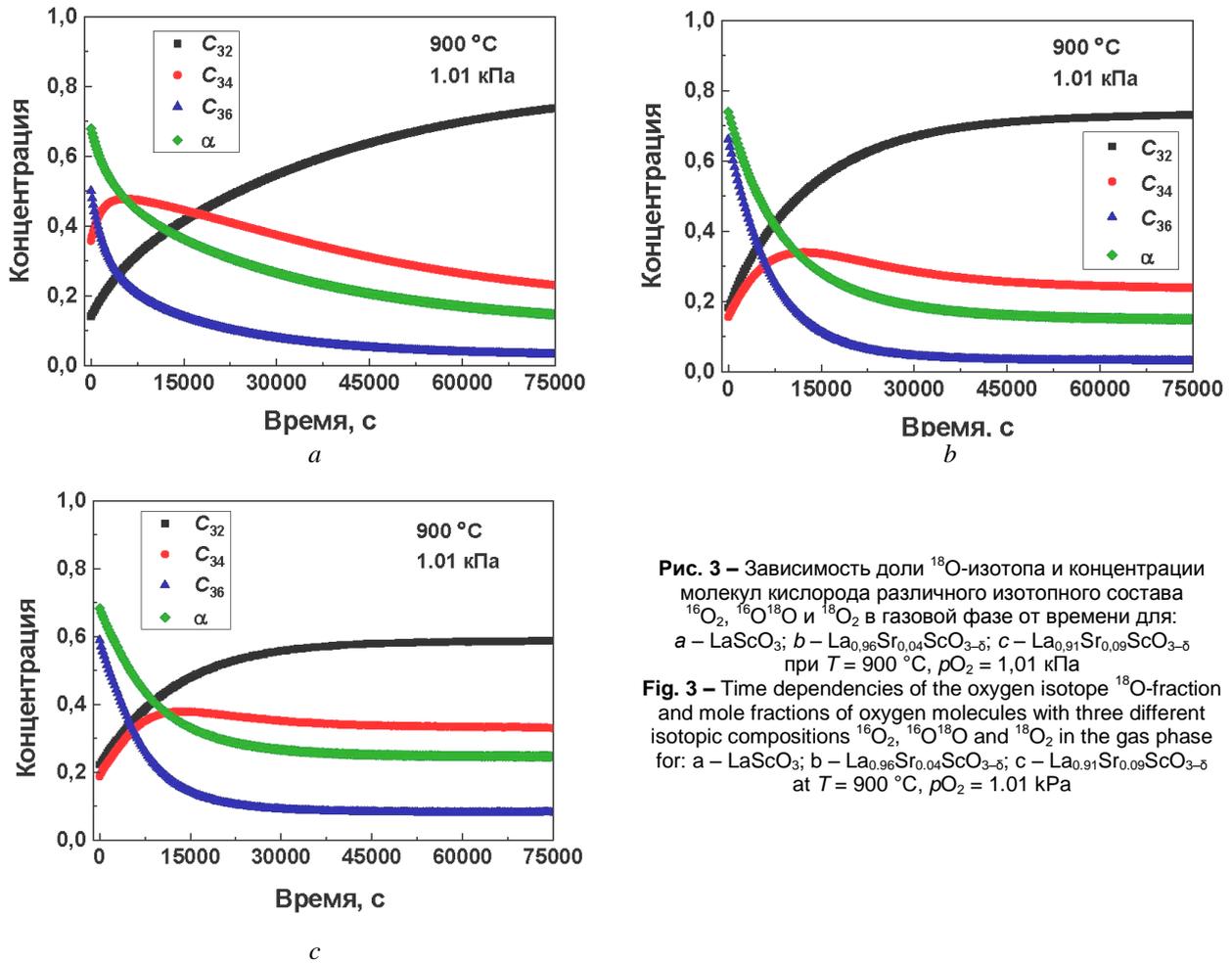


Рис. 3 – Зависимость доли ¹⁸O-изотопа и концентрации молекул кислорода различного изотопного состава ¹⁶O₂, ¹⁶O¹⁸O и ¹⁸O₂ в газовой фазе от времени для: а – LaScO₃; б – La_{0,96}Sr_{0,04}ScO_{3-δ}; в – La_{0,91}Sr_{0,09}ScO_{3-δ} при T = 900 °C, pO₂ = 1,01 кПа

Fig. 3 – Time dependencies of the oxygen isotope ¹⁸O-fraction and mole fractions of oxygen molecules with three different isotopic compositions ¹⁶O₂, ¹⁶O¹⁸O and ¹⁸O₂ in the gas phase for: а – LaScO₃; б – La_{0,96}Sr_{0,04}ScO_{3-δ}; в – La_{0,91}Sr_{0,09}ScO_{3-δ} at T = 900 °C, pO₂ = 1.01 kPa

Таблица 2

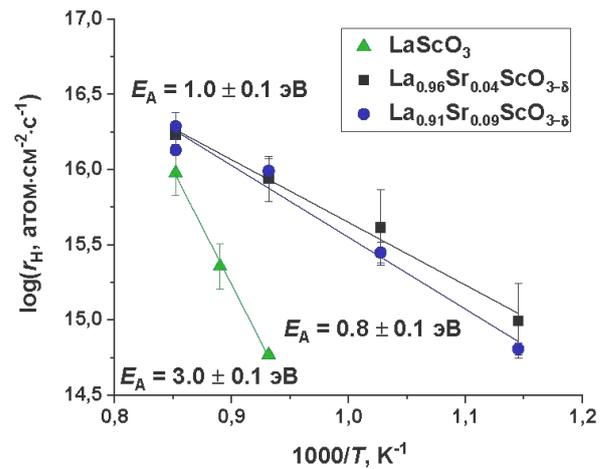
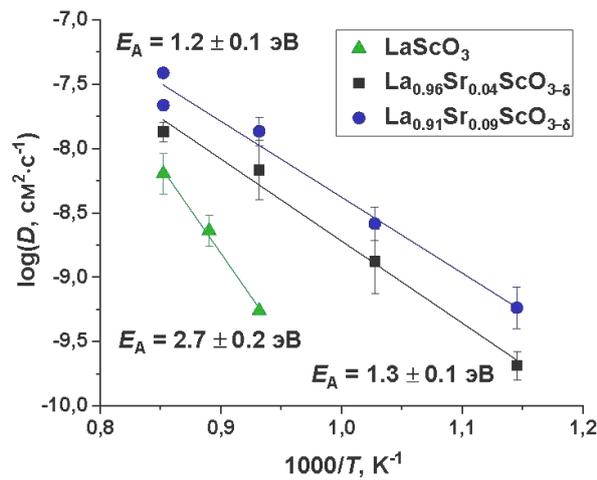
Значения эффективных энергий активации процессов диффузии, обмена, инкорпорирования и диссоциативной адсорбции кислорода для протонпроводящих оксидов

Table 2

Apparent activation energies of diffusion and exchange processes, incorporation, and dissociative adsorption of oxygen in the proton-conducting oxides

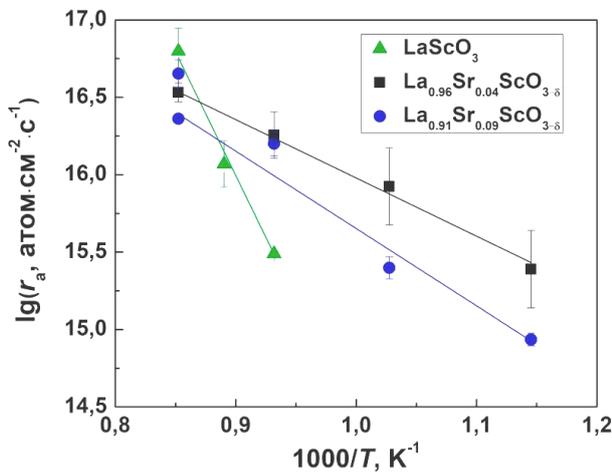
№ п.п.	Оксид	Условия эксперимента		Эффективная энергия активации, эВ				Метод	Источник
		pO ₂ , кПа	T, °C	E _A (D)	E _A (k)	E _A (r _i)	E _A (r _a)		
1	BaCe _{0,9} La _{0,1} O _{3-δ}	101	500 ÷ 1000	0,9 ± 0,1	0,6 ± 0,4			IE DP*	[31]
2	SrCe _{0,95} Yb _{0,05} O _{3-δ}			1,9 ± 0,1	1,4 ± 0,1				
3	CaZr _{0,9} In _{0,1} O _{3-δ}			2,3 ± 0,1	1,9 ± 0,2				
4	SrZrO ₃	20	900 ÷ 1200	1,6 ± 0,3				[32]	
				1,8 ± 0,3					
5	BaCe _{0,95} Nd _{0,05} O _{3-δ}	0,67	630 ÷ 820	2,5 ± 0,2	1,9 ± 0,1			[33]	
6	SrCe _{0,95} Y _{0,05} O _{3-δ}	0,67	630 ÷ 820	2,6 ± 0,2	1,7 ± 0,1				
7	CaZrO ₃	0,67	700 ÷ 850	2,5 ± 0,3	2,7 ± 0,5	2,4 ± 0,5	2,4 ± 0,5	IE GPE**	[24]
8	CaZr _{0,99} Sc _{0,01} O _{3-δ}	0,67	700 ÷ 850	1,7 ± 0,1	1,8 ± 0,3	1,7 ± 0,1	1,7 ± 0,1		
9	CaZr _{0,95} Sc _{0,05} O _{3-δ}	0,67	700 ÷ 850	1,4 ± 0,3	1,9 ± 0,2	1,4 ± 0,4	1,4 ± 0,4		
10	BaZr _{0,80} Y _{0,20} O _{3-δ}	1,33	800 ÷ 900	1,2 ± 0,2	1,2 ± 0,1				
11	LaScO ₃	1,01	800 ÷ 900	2,7 ± 0,2	3,0 ± 0,1	3,0 ± 0,1	3,3 ± 0,3	Настоящая работа	
12	La _{0,96} Sr _{0,04} ScO _{3-δ}		600 ÷ 900	1,3 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1	1,1 ± 0,1		
13	La _{0,91} Sr _{0,09} ScO _{3-δ}		600 ÷ 900	1,2 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1		

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

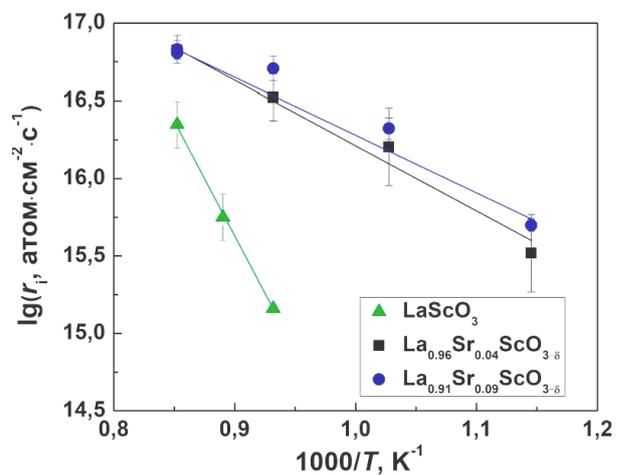


a

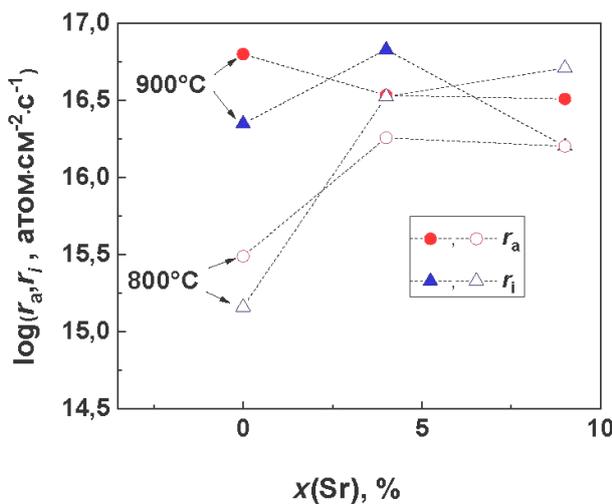
b



c



d



e

Рис. 4 – Температурные зависимости коэффициентов диффузии (а), скоростей межфазного обмена (b), диссоциативной адсорбции (с), инкорпорирования кислорода (d); а также зависимости скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода (е) от содержания стронция в протонпроводящих оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$)

Fig. 4 – Temperature dependences of the oxygen diffusion (a), the surface exchange (b), dissociative adsorption (c), and incorporation rates of oxygen (d); dependences of (e) dissociative adsorption and (d) incorporation rates of oxygen on strontium content in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$) proton conducting oxides



На рис. 4а видно, что с повышением содержания стронция коэффициент диффузии кислорода увеличивается, а эффективная энергия активации диффузии при этом уменьшается, что может быть связано с увеличением числа вакансий кислорода (вследствие роста уровня стронция в решетке оксида). Высокие значения эффективной энергии активации диффузии кислорода для недопированного скандата лантана могут быть связаны с вкладом энергии образования вакансий кислорода при условии вакансионного механизма диффузии, а также с наличием других маршрутов диффузии, в частности, с транспортом кислорода по границам зерен оксида.

Зависимости скорости межфазного обмена от температуры для исследуемых оксидов представлены на рис. 4б. Поскольку скорость межфазного обмена связана со скоростями стадии диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода (8), был проведен анализ зависимостей скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода от температуры (рис. 4с–е).

Поскольку скорость инкорпорирования меньше скорости диссоциативной адсорбции кислорода во всем исследуемом интервале температур, можно утверждать, что для оксида LaScO_3 , скоростьопределяющая стадия обмена представляет собой стадию инкорпорирования кислорода. В свою очередь, для ряда оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0,04; 0,09$) с ростом концентрации стронция разница между скоростями инкорпорирования и диссоциативной адсорбции кислорода уменьшается, так что для оксида с $x = 0,04$ эти стадии являются конкурирующими, а для оксида с $x = 0,09$ скоростьопределяющая стадия обмена – это стадия диссоциативной адсорбции кислорода. При рассмотрении изменения скоростей для отдельных стадий обмена видно, что с ростом содержания допанта происходит монотонное увеличение скорости инкорпорирования кислорода. Согласно реакции (3), в стадии инкорпорирования участвует кислород решетки оксида. Это позволяет утверждать, что стадия инкорпорирования лимитируется подводом ^{16}O -изотопа кислорода к поверхности оксида. Исходя из этого, можно предположить, что увеличение скорости инкорпорирования связано с ростом концентрации кислородных вакансий вследствие повышения уровня акцепторного допирования.

В отличие от скорости инкорпорирования кислорода скорость диссоциативной адсорбции кислорода становится немонотонной с ростом концентрации стронция в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$

($x = 0; 0,04; 0,09$). Для дальнейшего анализа необходима информация о составе приповерхностного слоя исследуемых оксидов, глубина которого зависит как от метода анализа, так и от режима настройки соответствующего прибора [25–27]. На скорость диссоциативной адсорбции кислорода, как правило, определяющее влияние оказывают состав и структура внешнего слоя поверхности. При этом под внешним слоем поверхности понимается самый верхний слой образца оксида, непосредственно контактирующий с газовой фазой.

Ранее в работах [25–27] на примере оксидов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$) и $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ изменение скорости диссоциативной адсорбции кислорода связывалось с особенностями химического состава и дефектной структуры внешнего слоя оксида. В работе [27] для оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ было обнаружено, что ионы никеля отсутствуют в приповерхностных слоях оксидов, следовательно, центрами адсорбции являются связи $\text{La}-\text{O}$. Повышение содержания ионов Ca^{2+} на поверхности оксидов является причиной блокировки активных центров адсорбции кислорода $\text{La}-\text{O}$, что приводит к снижению скорости диссоциативной адсорбции кислорода. Таким образом, можно предположить, что в случае оксидов скандатов лантана, исследованных в данной работе, изменение скорости диссоциативной адсорбции кислорода также связано с химическим составом в приповерхностных слоях образцов оксидов. Для проверки этого предположения методом РФЭС был проведен элементный анализ приповерхностного слоя оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$) (рис. 5).

Представленные на рис. 5а обзорные спектры содержат пики, относящиеся к элементам рассматриваемых оксидов. Возрастающая вместе с энергией связи интенсивность фона в этих спектрах определяется увеличением количества вторичных электронов, эмитируемых образцами. РФЭС-спектр скандия $\text{Sc } 2p$ представлен дублетом $2p_{3/2}-2p_{1/2}$, являющимся результатом спин-орбитального расщепления соответствующего терма. Найденное значение энергии связи для пика $\text{Sc } 2p_{3/2}$, $E_b = 401,6 \pm 0,1$ эВ, соответствует получаемой для ионов скандия Sc^{3+} в оксиде Sc_2O_3 , $E_b = 401,7$ эВ [34]. Энергия связи пиков $\text{La } 3d_{5/2}$ и $\text{Sr } 3d_{5/2}$ ($834,7 \pm 0,1$ и $135,4 \pm 0,1$ эВ), найденная для образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$, отвечает энергии связи данных электронных уровней в оксидах La_2O_3 и SrO ($834,8$ эВ [35] и $135,3 \pm 0,3$ эВ [36] соответственно).



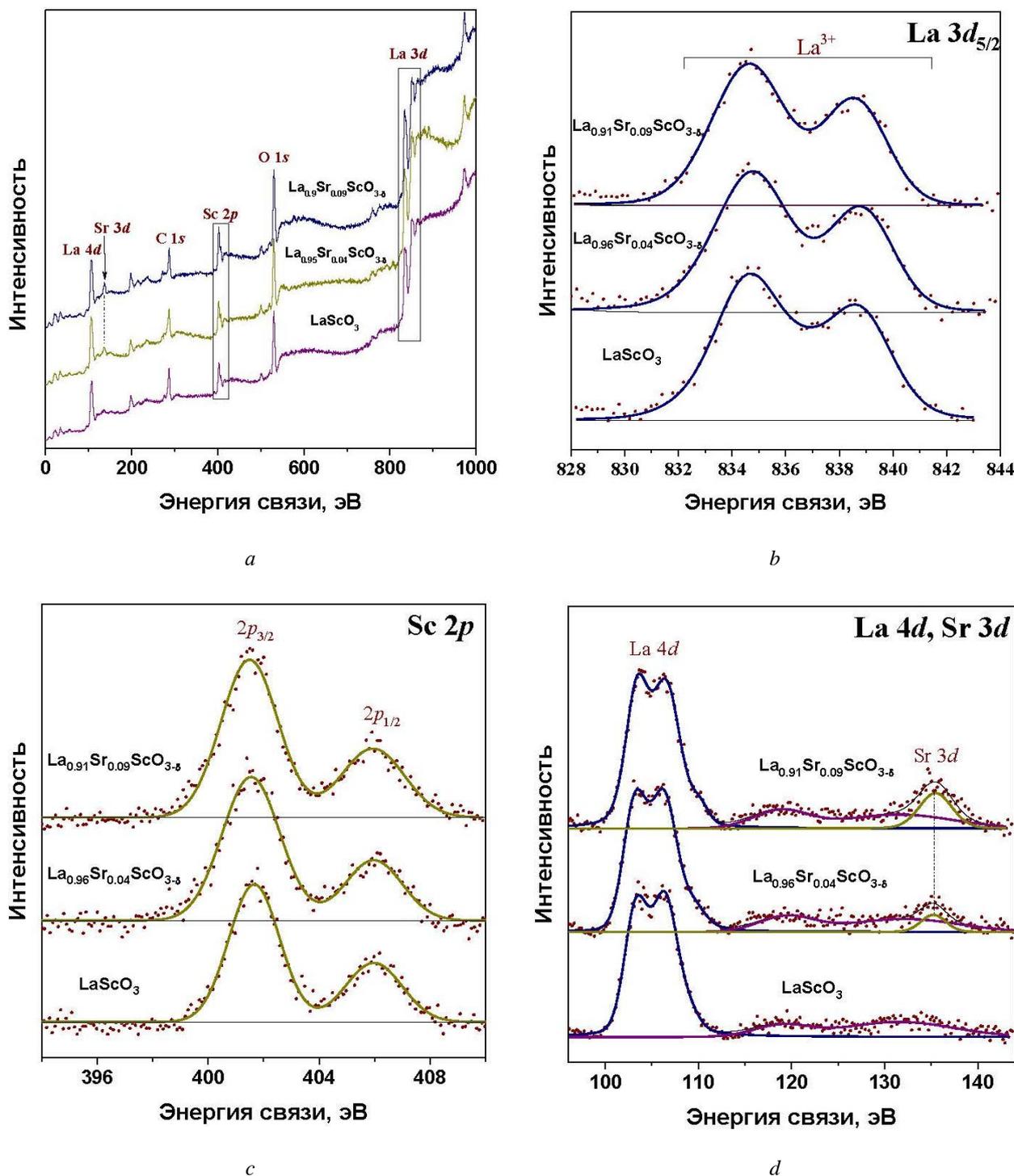


Рис. 5 – РФЭС-спектры для оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$): а – обзорный; б – вблизи пика $\text{La } 3d$; в – вблизи пика $\text{Sc } 2p$; д – вблизи пиков $\text{La } 4d$ и $\text{Sr } 3d$
 Fig. 5 – XPS spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$): a – the whole spectra; b – $\text{La } 3d$; c – $\text{Sc } 2p$; d – $\text{La } 4d$ and $\text{Sr } 3d$

В табл. 3 приведены концентрации элементов в приповерхностном слое образцов, полученные в результате анализа РФЭС-спектров высокого

разрешения ($\text{La } 4d$, $\text{Sr } 3d$ и $\text{Sc } 2p$) (рис. 5 *c-e*). Толщина анализируемого слоя, оцененная по энергии фотоэлектронов, составила ~10 нм.

Таблица 3

Концентрации элементов (ат. %) в приповерхностном слое образцов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$)

Table 3

The cation composition (at. %) in the outermost layer of $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) oxides

Элемент	Оксиды		
	$LaScO_3$	$La_{0,96}Sr_{0,04}ScO_{3-\delta}$	$La_{0,91}Sr_{0,09}ScO_{3-\delta}$
La	75,3	71,7	65,4
Sr		4,8	11,1
Sc	24,7	23,5	23,5

На основании данных табл. 3 можно сделать вывод о том, что содержание стронция в приповерхностном слое завышено по сравнению с номинальным составом оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x = 0,04; 0,09$) (см. табл. 1). Это демонстрирует результат процесса сегрегации стронция на поверхности исследуемых оксидов. Вместе с тем наблюдается более низкая концентрация скандия.

входной апертуры энергоанализатора) (рис. 6). Угол $\alpha = 0^\circ$ обеспечивает максимально возможную толщину анализируемого слоя под поверхностью образца ($\sim 3\lambda$, где λ – длина свободного пробега электрона в образце), в то время как угол $\alpha = 60^\circ$ уменьшает толщину анализируемого слоя в 2 раза (до $1,5\lambda$). Таким образом, содержание скандия в приповерхностном слое снизилось в 3 раза – с 23,5 ат. % до 9,0 ат. %, при этом остался только скандий, находящийся в состоянии с пониженной энергией связи для электронного уровня Sc 2p.

Проведенный анализ показал, что в скандатах лантана-стронция скандий присутствует во внешнем слое исследуемых оксидов наряду с лантаном и стронцием, поэтому напрямую связывать изменение скорости диссоциативной адсорбции с концентрацией лантана как активных центров адсорбции кислорода и искать аналогии с блокировкой центров адсорбции, как было показано для $La_{2-x}Ca_xNiO_{4+\delta}$ в [27], не представляется возможным. По-видимому, скандий на поверхности оксидов также участвует в стадии диссоциативной адсорбции кислорода. Различие в энергиях связи адатомов на поверхности в центрах адсорбции кислорода, связанных с лантаном и скандием, а также разнонаправленное изменение концентраций лантана и скандия с ростом содержания стронция в решетке оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x = 0,04; 0,09$), осложненное процессами сегрегации стронция на поверхности, приводит к немонотонному изменению скорости диссоциативной адсорбции в зависимости от концентрации стронция (см. рис. 4d).

На рис. 7 приведены температурные зависимости для коэффициентов диффузии и обмена кислорода для различных протонпроводящих оксидов. Наиболее высокими значениями коэффициента диффузии кислорода в атмосфере сухого кислорода среди рассмотренных оксидов обладает оксид $La_{0,91}Sr_{0,09}ScO_{3-\delta}$.

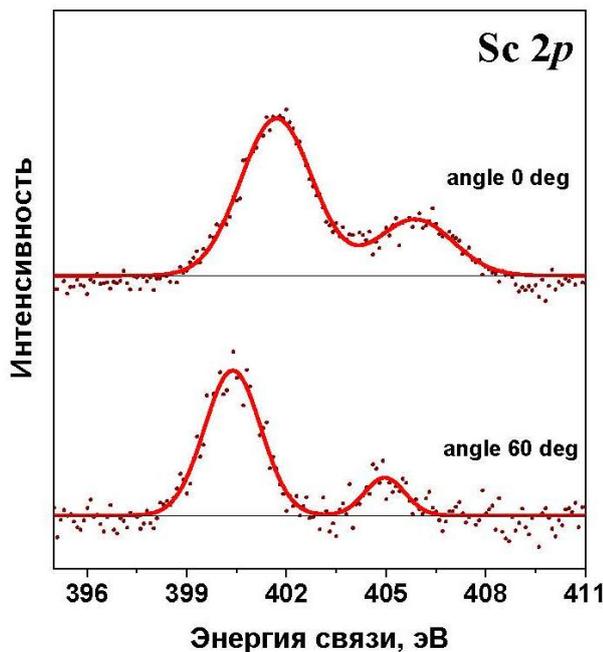


Рис. 6 – РФЭС-спектр вблизи пика Sc 2p для оксида $La_{0,91}Sr_{0,09}ScO_{3-\delta}$
 Fig. 6 – XPS spectra Sc 2p of $La_{0,91}Sr_{0,09}ScO_{3-\delta}$ oxide

Для определения концентрации элементов во внешнем слое оксидов, непосредственно контактирующем с газовой фазой, были проведены дополнительные эксперименты методом РФЭС с понижением глубины анализируемого слоя приблизительно в 2 раза на примере оксида $La_{0,91}Sr_{0,09}ScO_{3-\delta}$. Съемку спектров РФЭС проводили при двух углах α (угол между нормалью к поверхности образца и осью

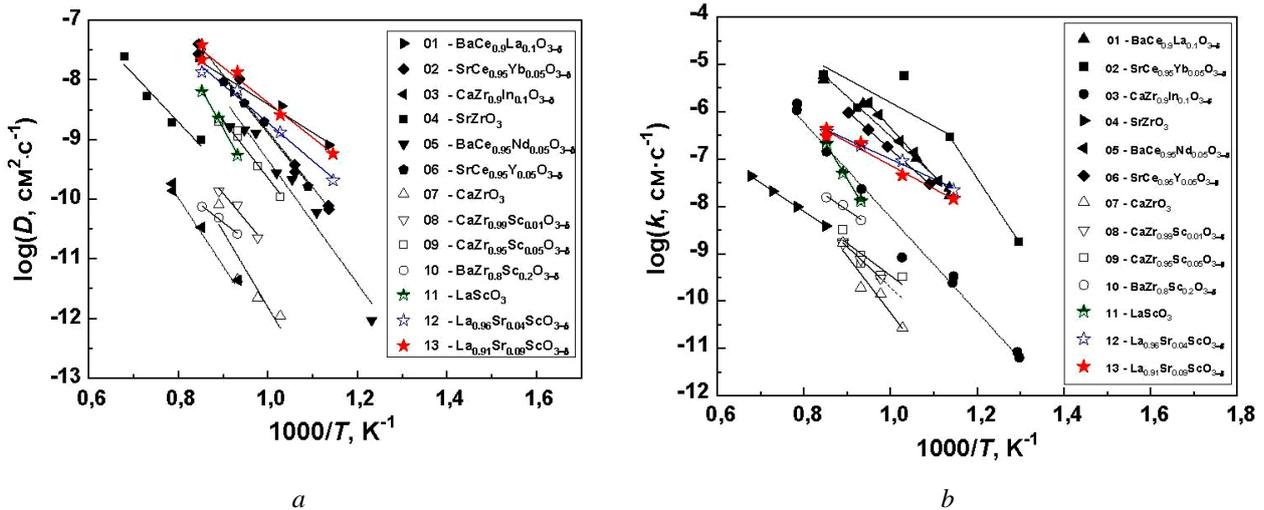


Рис. 7 – Температурные зависимости коэффициентов диффузии (а) и обмена (б) кислорода для различных протонпроводящих оксидов (номера на рисунке соответствуют номерам в табл. 2)
 Fig. 7 – Temperature dependences of the oxygen diffusion (a) and the surface exchange (b) coefficients for proton conducting oxides (the numbers correspond to the raw numbers in Table 2)

Значения эффективных энергий активации обмена и диффузии кислорода для оксидов скандатов лантана-стронция сопоставимы со значениями для оксида цирконата бария, допированного иттрием и полученного методом холодного тигля. Данный метод синтеза позволил получить образец $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ с размером зерна 0,5 мкм [24], что практически исключило вклад диффузии кислорода по границам зерен оксида. Близость энергии активации диффузии кислорода для скандатов лантана-стронция из данной работы к значению 1 эВ также указывает на незначительный вклад диффузии по границам зерен.

Если в области восстановительных атмосфер общая проводимость оксидов $La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_{3-\delta}$ и $La_{0.91}Sr_{0.09}ScO_{3-\delta}$ практически полностью определяется ионными носителями (ионами кислорода и протонами) [18, 22], то, используя значение коэффициента диффузии кислорода, полученного методом изотоп-

ного обмена кислорода (рис. 7а), и соотношение Нернста – Эйнштейна (12), можно рассчитать кислород-ионную проводимость:

$$\sigma_v = \frac{a(2e)^2}{V_0 k T} (3 - C_v) D_o, \quad (12)$$

где e – заряд электрона; k – постоянная Больцмана; a – число формульных единиц в элементарной ячейке; N_A – постоянная Авогадро; V_0 – объем элементарной ячейки; C_v – концентрация кислородных вакансий. По разнице общей проводимости в области восстановительных атмосфер и кислород-ионной проводимости можно оценить протонную проводимость [18]. Полученные зависимости ионной, кислород-ионной и протонной проводимостей для оксидов $La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_{3-\delta}$ и $La_{0.91}Sr_{0.09}ScO_{3-\delta}$ представлены на рис. 8а.

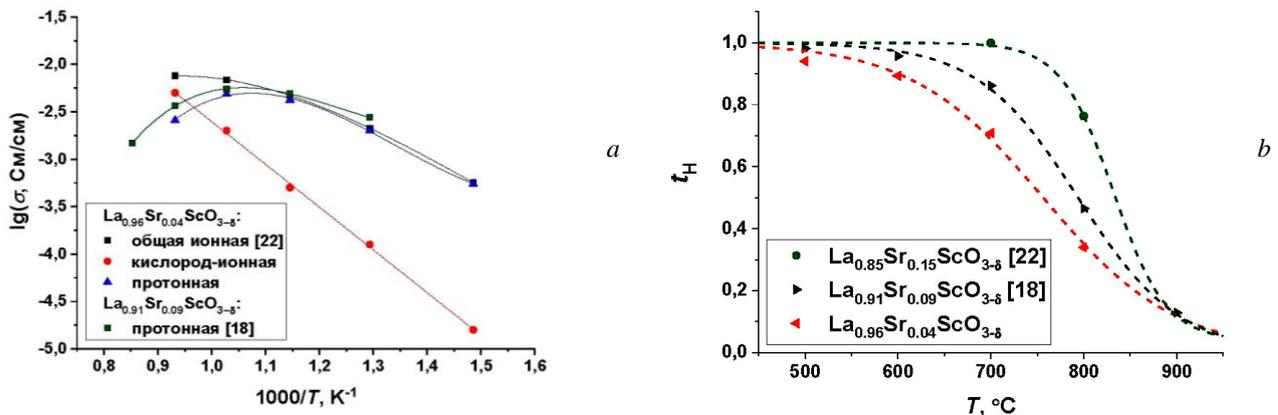


Рис. 8 – Температурные зависимости ионной, кислород-ионной и протонной проводимостей (а) и чисел переноса протонов (б) для $La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_{3-\delta}$ и $La_{0.91}Sr_{0.09}ScO_{3-\delta}$ протонпроводящих оксидов в восстановительных условиях ($p_{H_2O} = 2,35$ кПа, $p_{O_2} = 10^{-15}$ Па)

Fig. 8 – Temperature dependences of: the total, oxygen-ion and proton conductivities (a) and proton transference numbers (b) for $La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_{3-\delta}$ and $La_{0.91}Sr_{0.09}ScO_{3-\delta}$ proton-conducting oxides under reducing conditions ($p_{H_2O} = 2.35$ kPa, $p_{O_2} = 10^{-15}$ Pa)



Для оценки вкладов использовались данные из работы [22] по ионной проводимости оксидов $\text{La}_{0,96}\text{Sr}_{0,04}\text{ScO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0,91}\text{Sr}_{0,09}\text{ScO}_{3-\delta}$ во влажной восстановительной атмосфере ($p\text{H}_2\text{O} = 2,35$ кПа, $p\text{O}_2 = 10^{-15}$ Па). Следует отметить, что измерения методом изотопного обмена кислорода проводились на образцах из той же партии.

Из данных (рис. 8а) следует, что зависимость протонной проводимости имеет максимум при температуре $500 \div 600$ °С. Ионная проводимость является практически чисто протонной при температуре ниже 600 °С. При более высоких значениях температуры вклад кислород-ионной составляющей проводимости увеличивается. На рис. 8а видно, что протонпроводящий оксид с большим содержанием стронция имеет большое значение протонной проводимости. С помощью описанного способа удалось определить числа переноса протонов в области восстановительных атмосфер в интервале температур $500 \div 900$ °С (рис. 8б). Числа переноса протонов увеличиваются с понижением температуры и повышением уровня стронция и для температурного интервала $500 \div 600$ °С становятся близкими к единице.

Заключение

С ростом температуры и повышением содержания стронция в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$) коэффициенты обмена и диффузии кислорода увеличиваются.

Для оксида LaScO_3 скоростью определяющей стадией обмена является стадия инкорпорирования кислорода, в то время как для оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0,04; 0,09$) с ростом концентрации стронция соотношение между скоростями диссоциативной адсорбции и инкорпорирования меняется так, что для оксида $\text{La}_{0,91}\text{Sr}_{0,09}\text{ScO}_{3-\delta}$ скоростью определяющей стадией обмена становится стадия диссоциативной адсорбции кислорода.

Увеличение скорости инкорпорирования с ростом концентрации стронция в скандатах лантана обусловлено изменением концентрации вакансий кислорода в исследуемых оксидах. Присутствие скандия во внешнем слое оксидов и снижение концентрации лантана вследствие повышения концентрации допанта и процессов сегрегации является наиболее вероятной причиной немонотонного изменения зависимости скорости диссоциативной адсорбции кислорода.

Выполнена оценка вкладов кислород-ионной составляющей проводимости с использованием значения коэффициента диффузии кислорода, полученного методом изотопного обмена кислорода с анализом газовой фазы для оксидов $\text{La}_{0,96}\text{Sr}_{0,04}\text{ScO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0,91}\text{Sr}_{0,09}\text{ScO}_{3-\delta}$. Числа переноса протонов во влажных восстановительных атмосферах для температурного интервала $500 \div 600$ °С близки к единице.

Таким образом, оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0,04; 0,09$) можно рассматривать в качестве перспективных протонпроводящих электролитов для электрохимических устройств водородной энергетики, работающих в диапазоне температур $500 \div 600$ °С, а также, учитывая значения скорости межфазного обмена кислорода $\sim 10^{15} \div 10^{16}$ ат·см⁻²·с⁻¹, как один из оксидных компонентов композиционных воздушных электродов.

Благодарности

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (№ 16-13-00053) с помощью оборудования Центра коллективного пользования «Состав вещества» и УНУ «Изотопный обмен» ИВТЭ УрО РАН, а также ЦКП «Урал-М» ИМЕТ УрО РАН. Образовательная деятельность аспирантов и магистрантов, участвующих в данной работе, поддержана программой 211 Правительства Российской Федерации (соглашение № 02.А03.21.0006).

Acknowledgments

The facilities of the shared access centers “Composition of Compounds”, the Unique Scientific Setup “Isotopic Exchange” of ISTE UB RAS and “Ural-M” of IMET UB RAS were used in this work. This work was supported by the Russian Science Foundation (Project No. 16-13-00053); the educational activities of Ph.D. students involved into this work were supported by the Act 211 of the Government of the Russian Federation, agreement № 02.A03.21.0006.

Список литературы

- [1] Steele, B.C.H. Materials for fuel-cell technologies / B.C.H. Steele, A. Heinzel // Nature. – 2001. – No. 414. – P. 345–352.
- [2] Stempien, J.P. Solid oxide electrolyzer cell modeling: a review / J.P. Stempien, Q. Sunc, S.H. Chan // J. Pow. Technol. – 2013. – No. 93. – P. 216–246.
- [3] Bi, L. Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides / L. Bi, S. Boulfrad, E. Traversa // Chem. Soc. Rev. – 2014. – No. 43. – P. 8255–8270.
- [4] Hübert, T. Hydrogen sensors – A review / T. Hübert [et al.] // Sensors and Actuators B. – 2011. – No. 157. – P. 329–352.
- [5] Malerød-Fjeld, H. Thermo-electrochemical production of compressed hydrogen from methane with near-zero energy loss / H. Malerød-Fjeld [et al.] // Nature Energy. – 2017. – No. 2. – P. 923–931.
- [6] Zhu, H. Equilibrium thermodynamic predictions of coking propensity in membrane-based dehydrogenation of hydrocarbons and alcohols / H. Zhu [et al.] // Catalysis Today. – In print. doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.036.
- [7] Kreuer, K.D. Proton-conducting oxides / K.D. Kreuer // Annu. Rev. Mater. Res. – 2003. – No. 33. – P. 333–359.
- [8] Ananyev, M.V. Isotopic exchange between hydrogen from the gas phase and proton-conducting oxides: theory and experiment / M.V. Ananyev, A.S.



- Farlenkov, E.Kh. Kurumchin // *J. Hydrogen Energy*. – 2018. – In print. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.05.150.
- [9] Fabbri, E. Towards the next generation of Solid Oxide Fuel Cells operating below 600°C with chemically stable proton-conducting electrolytes / E. Fabbri [et al.] // *Advanced Materials*. – 2012. – No. 24. – P. 195–208.
- [10] Norby, T. Ceramic proton and mixed proton-electron conductors in membranes for energy conversion applications / T. Norby // *J. Chem. Engineering of Japan*. – 2007. – No. 40. – P. 1166–1171.
- [11] Norby, T. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospect / T. Norby // *Solid State Ionics*. – 1999. – No. 125. – P. 1–11.
- [12] Matsumoto, H. Relation between electrical conductivity and chemical stability of BaCeO₃-based proton conductors with different trivalent dopants / H. Matsumoto [et al.] // *Electrochem. and Solid-State Letters*. – 2007. – No. 10. – P. B77–B80.
- [13] Kuzmin, A.V. Specificity of synthesis and electrical conductivity of density ceramic of La_{1-x}Sr_xScO_{3-α} proton conducting oxides / A.V. Kuzmin // *J. Hydrogen Energy*. – 2018. – In print.
- [14] Bi, L. Synthesis strategies for improving the performance of doped-BaZrO₃ materials in solid oxide fuel cell applications / L. Bi, E. Traversa // *Journal of Materials Research*. – 2014. – No. 29. – P. 1–15.
- [15] Nomura, K. High temperature crystallographic study of (La_{0.9}Sr_{0.1})M^{III}O_{3-δ} (M^{III} = Sc, In, and Lu) perovskite proton conductor / K. Nomura [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2003. – No. 162–163. – P. 99–104.
- [16] Nomura, K. Neutron diffraction study of LaScO₃-based proton conductor / K. Nomura, H. Kageyama // *Solid State Ionics*. – 2014. – No. 262. – P. 841–844.
- [17] Farlenkov, A.S. Local disorder and water uptake in La_{1-x}Sr_xScO_{3-δ} / A.S. Farlenkov [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2017. – No. 306. – P. 82–88.
- [18] Farlenkov, A.S. Water uptake, ionic and hole transport in La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-δ} / A.S. Farlenkov [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2017. – No. 306. – P. 126–136.
- [19] Lybye, D. Proton and oxide ion conductivity of doped LaScO₃ / D. Lybye, N. Bonanos // *Solid State Ionics*. – 1999. – No. 125. – P. 339–344.
- [20] Nomura, K. Proton conduction in doped LaScO₃ perovskites / K. Nomura [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2004. – No. 175. – P. 553–555.
- [21] Stroeve, A.Yu. Phase composition and conductivity of La_{1-x}Sr_xScO_{3-α} (x = 0.01–0.20) under oxidative conditions / A.Yu. Stroeve [et al.] // *Russ. J. Electrochem.* – 2012. – No. 48. – P. 509–517.
- [22] Stroeve, A.Yu. Nature of conductivity of perovskites La_{1-x}Sr_xScO_{3-α} (x = 0.01–0.15) under oxidative and reducing conditions / A.Yu. Stroeve, V.P. Gorelov // *Russ. J. Electrochem.* – 2012. – No. 48. – P. 1079–1085.
- [23] Okuyama, Y. Incorporation and conduction of proton in Sr-doped LaMO₃ (M = Al, Sc, In, Yb, Y) / Y. Okuyama [et al.] // *Electrochim. Acta*. – 2014. – No. 125. – P. 443–449.
- [24] Farlenkov, A.S. Oxygen isotope exchange in doped calcium and barium zirconates / A.S. Farlenkov [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2016. – No. 290. – P. 108–115.
- [25] Ananyev, M.V. Oxygen isotope exchange and diffusion in LnBaCo₂O_{6-δ} (Ln = Pr, Sm, Gd) with double perovskite structure / M.V. Ananyev [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2017. – No. 304. – P. 96–106.
- [26] Ananyev, M.V. Oxygen isotope exchange in La₂NiO_{4±δ} / M.V. Ananyev [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – No. 18. – P. 9102–9111.
- [27] Tropin, E.S. Surface defect chemistry and oxygen exchange kinetics in La_{2-x}Ca_xNiO_{4±δ} / E.S. Tropin [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 2018. – No. 262. – P. 199–213.
- [28] Klier, K. Theory of exchange reactions between fluids and solids with tracer diffusion in the solid / K. Klier, E. Kucera // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1966. – No. 27. – P. 1087–1095.
- [29] den Otter, M.W. Theory of oxygen isotope exchange / M.W. den Otter, B.A. Boukamp, H.J.M. Bouwmeester // *Solid State Ionics*. – 2001. – No. 139. – P. 89–94.
- [30] Yoo, C.-Y. Oxygen surface exchange kinetics of SrTi_{1-x}FexO_{3-d} mixed conducting oxides / C.-Y. Yoo, H.J.M. Bouwmeester // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – No. 14. – P. 11759–11765.
- [31] De Souza, R.A. The application of secondary ion mass spectrometry (SIMS) to the study of high temperature proton conductors (HTPC) / R.A. De Souza, J.A. Kilner, C. Jeynes // *Solid State Ionics*. – 1997. – No. 97. – P. 409–419.
- [32] Nivot, C. Oxygen diffusion in SrZrO₃ / C. Nivot // *Solid State Ionics*. – 2009. – No. 180. – P. 1040–1044.
- [33] Vdovin, G.K. High-temperature proton conductors based on strontium and barium cerates: The interphase exchange and diffusion of oxygen / G.K. Vdovin, E.Kh. Kurumchin // *Russ. J. Electrochem.* – 2004. – No. 40. – P. 410–413.
- [34] Biesinger, M.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn / M.C. Biesinger [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2010. – No. 257. – P. 887–898.
- [35] Uwamino, Y. X-ray photoelectron spectroscopy of rare-earth compounds / Y. Uwamino, T. Ishizuka, H. Yamatera // *J. Elect. Spec. Rel. Phenom.* – 1984. – No. 34. – P. 67–78.
- [36] Moulder, J.F. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / J.F. Moulder [et al.] // Minnesota, USA: Perkin-Elmer Corp. – 1992.

References

- [1] Steele B.C.H., Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 2001;414:345–352.



- [2] Stempien J.P., Sunc Q., Chan S.H. Solid oxide electrolyzer cell modeling: a review. *Journal of Power Technologies*, 2013;93:216–246.
- [3] Bi L., Boulfrad S., Traversa E. Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides. *The Royal Society of Chemistry*, 2014;43:8255–8270.
- [4] Hübert T., Boon-Brett L., Black G., Banach U. Hydrogen sensors – A review. *Sensors and Actuators B*, 2011;157:329–352.
- [5] Malerød-Fjeld H., Clark D., Yuste-Tirados I., Zanón R., Catalán-Martinez D., Beeaff D., Morejudo S.H., Vestre P.K., Norby T., Haugsrud R., Serra J.M., Kjølseth C. Thermo-electrochemical production of compressed hydrogen from methane with near-zero energy loss. *Nature Energy*, 2017;2:923–931.
- [6] Zhu H., Kee B.L., Karakaya C., O’Hayre R., Kee R.J. Equilibrium thermodynamic predictions of coking propensity in membrane-based dehydrogenation of hydrocarbons and alcohols. *Catalysis Today*, In print. doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.036.
- [7] Kreuer K.D. Proton-conducting oxides. *Annual Review of Materials Research*, 2003;33:333–359.
- [8] Ananyev M.V., Farlenkov A.S., Kurumchin E.Kh. Isotopic exchange between hydrogen from the gas phase and proton-conducting oxides: theory and experiment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018;43:13373–13382.
- [9] Fabbri E., Bi L., Pergolesi D., Traversa E. Towards the next generation of Solid Oxide Fuel Cells operating below 600°C with chemically stable proton-conducting electrolytes. *Advanced Materials*, 2012;24:195–208.
- [10] Norby T. Ceramic proton and mixed proton-electron conductors in membranes for energy conversion applications. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2007;40:1166–1171.
- [11] Norby T. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospect. *Solid State Ionics*, 1999;125:1–11.
- [12] Matsumoto H., Kawasaki Y., Ito N., Enoki M., Ishihara T. Relation between electrical conductivity and chemical stability of BaCeO₃-based proton conductors with different trivalent dopants. *Electrochem. and Solid-State Letters*, 2007;10:B77–B80.
- [13] Kuzmin A.V. Specificity of synthesis and electrical conductivity of density ceramic of La_{1-x}Sr_xScO_{3-α} proton conducting oxides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018: In print.
- [14] Bi L., Traversa E. Synthesis strategies for improving the performance of doped-BaZrO₃ materials in solid oxide fuel cell applications. *Journal of Materials Research*, 2014;29:1–15.
- [15] Nomura K., Takeuchi T., Kageyama H., Miyazaki Y. High temperature crystallographic study of (La_{0.9}Sr_{0.1})M^{III}O_{3-δ} (M^{III} = Sc, In, and Lu) perovskite proton conductor. *Solid State Ionics*, 2003;162–163:99–104.
- [16] Nomura K., Kageyama H. Neutron diffraction study of LaScO₃-based proton conductor. *Solid State Ionics*, 2014;262:841–844.
- [17] Farlenkov A.S., Smolnikov A.G., Ananyev M.V., Khodimchuk A.V., Buzlukov A.L., Kuzmin A.V., Porotnikova N.M. Local disorder and water uptake in La_{1-x}Sr_xScO_{3-δ}. *Solid State Ionics*, 2017;306:82–88.
- [18] Farlenkov A.S., Putilov L.P., Ananyev M.V., Antonova E.P., Eremin V.A., Stroeva A.Yu., Sherstobitova E.A., Voronin V.I., Berger I.F., Tsidilkovski V.I., Gorelov V.P. Water uptake, ionic and hole transport in La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-δ}. *Solid State Ionics*, 2017;306:126–136.
- [19] Lybye D., Bonanos N. Proton and oxide ion conductivity of doped LaScO₃. *Solid State Ionics*, 1999;125:339–344.
- [20] Nomura K., Takeuchi T., Kamo S., Kageyama H., Miyazaki Y. Proton conduction in doped LaScO₃ perovskites. *Solid State Ionics*, 2004;175:553–555.
- [21] Stroeva A.Yu., Gorelov V.P., Kuz’min A.V., Antonova E.P., Plaksin S.V. Phase composition and conductivity of La_{1-x}Sr_xScO_{3-α} (x = 0.01–0.20) under oxidative conditions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2012;48:509–517.
- [22] Stroeva A.Yu., Gorelov V.P. Nature of conductivity of perovskites La_{1-x}Sr_xScO_{3-α} (x = 0.01–0.15) under oxidative and reducing conditions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2012;48:1079–1085.
- [23] Okuyama Y., Kozai T., Ikeda S., Matsuka M., Sakai T., Matsumoto H. Incorporation and conduction of proton in Sr-doped LaMO₃ (M = Al, Sc, In, Yb, Y). *Electrochimica Acta*, 2014;125:443–449.
- [24] Farlenkov A.S., Ananyev M.V., Eremina V.A., Porotnikova N.M., Kurumchin E.Kh., Melekh B.-T. Oxygen isotope exchange in doped calcium and barium zirconates. *Solid State Ionics*, 2016;290:108–115.
- [25] Ananyev M.V., Eremin V.A., Tsvetkov D.S., Porotnikova N.M., Farlenkov A.S., Zuev A.Yu., Fetisov A.V., Kurumchin E.Kh. Oxygen isotope exchange and diffusion in LnBaCo₂O_{6-δ} (Ln = Pr, Sm, Gd) with double perovskite structure. *Solid State Ionics*, 2017;304:96–106.
- [26] Ananyev M.V., Tropin E.S., Eremin V.A., Farlenkov A.S., Smirnov A.S., Kolchugin A.A., Porotnikova N.M., Khodimchuk A.V., Berenov A.V., Kurumchin E.Kh. Oxygen isotope exchange in La₂NiO_{4+δ}. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016;18:9102–9111.
- [27] Tropin E.S., Ananyev M.V., Farlenkov A.S., Khodimchuk A.V., Berenov A.V., Fetisov A.V., Eremin V.A., Kolchugin A.A. Surface defect chemistry and oxygen exchange kinetics in La_{2-x}Ca_xNiO_{4+δ}. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018;262:199–213.
- [28] Klier K., Kucera E. Theory of exchange reactions between fluids and solids with tracer diffusion in the solid. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1966;27:1087–1095.

[29] den Otter M.W., Boukamp B.A., Bouwmeester H.J.M. Theory of oxygen isotope exchange. *Solid State Ionics*, 2001;139:89–94.

[30] Yoo C.-Y., Bouwmeester H.J.M. Oxygen surface exchange kinetics of SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-d} mixed conducting oxides. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012;14:11759–11765.

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

[32] Nivot C., Legros C., Lesage B., Kilo M., Argirusis C. Oxygen diffusion in SrZrO₃. *Solid State Ionics*, 2009;180:1040–1044.

[33] Vdovin G.K., Kurumchin E.Kh. High-temperature proton conductors based on strontium and

barium cerates: The interphase exchange and diffusion of oxygen. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2004;40:410–413.

[34] Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R.St.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*, 2010;257:887–898.

[35] Uwamino Y., Ishizuka T., Yamatera H. X-ray photoelectron spectroscopy of rare-earth compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1984;34:67–78.

[36] Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Minnesota, USA: Perkin-Elmer Corp., 1992.

Транслитерация по BSI



Single-Molecule Sensors and NanoSystems International Conference

Germany, Munich

April 3–5, 2019

Sensor systems have emerged that exhibit extraordinary sensitivity for detecting physical, chemical, and biological entities at the micro/nanoscale. Particularly exciting is the detection and analysis of molecules on miniature devices that have many possible applications in health, environment, analysis, and security. A new class of label-free micro and nanosensors are starting to emerge that allow us to observe dynamic processes at the single molecule level directly, with unprecedented spatial- and temporal resolution and without significantly affecting the natural and functional movements of the molecules. Micro- and nanosensors by virtue of their small interaction length probe molecules over a dynamic range often inaccessible by other techniques. Their small size enables an exceedingly high sensitivity, and the application of quantum optical measurement techniques can allow us to approach or surpass classical limits of detection. Advances in optical and electrical measurement methodology, laser interferometry, quantum optics, micro/nanofluidics, control of molecules and reactions at the nanoscale, DNA origami/synthetic molecular machines, in-vivo and wearable sensing materials, they all contribute to the rapid progress of the field of Single Molecule Sensors and nanoSystems. It is this convergence of previously often disparate fields that is accelerating the advancements in micro and nano-sensing.

This conference will bring together researchers in the rapidly advancing field of Single Molecule Sensors and nanoSystems. The conference focuses on the most recent advances in micro and nano-sensing techniques that have either demonstrated single-molecule detection or that claim single-molecule detection capability on sensor chips in the longer term.

Topics

Single-Molecule Devices and Sensor Technologies
 Single-Molecule Spectroscopy
 Quantum Limits in Biodetection
 Biophotons and Biophotonics Sensors
 Molecular Machines, Synthetic Biology and DNA Origami
 In-vivo and wearable Sensor Devices, Materials and Systems
 Integrated Sensor Chips and multiplexed Sensing
 Modelling and Analysis of Sensors and Systems
 Micro/Nanofluidics and chemical control at the Nanoscale
 Commercial Single-molecule Sensors and Sequencers

Deadlines

Regular Submission - January 22nd, 2019
 Regular Registration - February 22nd, 2019
 Conference - April 3-5, 2019

Venue

Konferenzzentrum München
 Lazarettstraße 33, 80636 Munich, Germany
<http://premc.org/conferences/s3ic-single-molecule-sensors-nanosystems/>
 @S3IC_Conference
<https://www.facebook.com/events/197856721012291/s3ic2019@premc.org>
 +331.46.60.89.40

Веб-сайт конференции: <http://premc.org/conferences/s3ic-single-molecule-sensors-nanosystems/>

www.science-community.org

