

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ H_2O , O_2 И H_2 С ПРОТОНПРОВОДЯЩИМИ ОКСИДАМИ НА ОСНОВЕ СКАНДАТА ЛАНТАНА*

А.С. Фарленков^{1,2}, Н.А. Журавлев³, Т.А. Денисова³, 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 химии твердого тела УрО РАН

д. 91, ул. Первомайская, Екатеринбург, 620990, Россия

тел.: +7 (343) 374-48-45

doi: 10.15518/isjaee.2019.13-15.88-100

Заключение совета рецензентов: 12.04.19 Заключение совета экспертов: 23.04.19 Принято к публикации: 30.04.19

Методом высокотемпературного термогравиметрического анализа проведены исследования процессов взаимодействия компонентов газовой фазы в температурном диапазоне 300–950 °С при парциальном давлении кислорода 8,1–50,7 кПа, воды 6,1–24,3 кПа и водорода 4,1 кПа с оксидами $La_{1-x}Sr_xScO_{3-x}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$). Показано, что в случае повышения парциального давления паров воды при постоянном парциальном давлении кислорода (или водорода) в газовой фазе кажущийся уровень насыщения протонами увеличивается. Рост кажущегося уровня насыщения протонами происходит и при повышении парциального давления кислорода при постоянном парциальном давлении паров воды в газовой фазе. В работе обсуждались возможные причины наблюдаемых процессов.

Методом изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы проведены исследования процессов инкорпорирования водорода из атмосферы молекулярного водорода в структуру протонпроводящих оксидов на основе скандатов лантана. Определены концентрации протонов и дейтериев в температурном интервале 300–800 °С и давлении водорода 0,2 кПа для оксида $La_{0,91}Sr_{0,09}ScO_{3-x}$. В работе обсуждалась роль вакансий кислорода в процессе инкорпорирования протонов и дейтериев из атмосферы молекулярного водорода в структуру протонпроводящих оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-x}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$).

Методом протонного магнитного резонанса выполнены исследования локальной структуры в температурном диапазоне 23–110 °С при скорости вращения 10 кГц под магическим углом для оксида $La_{0,96}Sr_{0,04}ScO_{3-x}$ после термогравиметрических измерений в атмосфере, содержащей водяной пар, а также после выдержек в атмосфере молекулярного водорода. Однозначно показано существование протонных дефектов, инкорпорированных в объем исследуемого протонпроводящего оксида как из атмосферы, содержащей воду, так и из атмосферы, содержащей молекулярный водород. В работе рассмотрено влияние вкладов объема и поверхности оксида $La_{0,96}Sr_{0,04}ScO_{3-x}$ на форму спектров протонного магнитного резонанса.

Ключевые слова: термогравиметрия; ядерный магнитный резонанс; изотопный обмен водорода; скандат лантана-стронция; гидратация; окисление; гидрирование; протонпроводящие оксиды; водородная энергетика.

INTERACTION OF H_2O , O_2 AND H_2 WITH PROTON CONDUCTING OXIDES BASED ON LANTHANUM SCANDATES

A.S. Farlenkov^{1,2}, N.A. Zhuravlev³, T.A. Denisova³, M.V. Ananyev^{1,2}

¹Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS

20 Akademicheskaya Str., Yekaterinburg, 620990, Russia

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

*Фарленков А.С., Журавлев Н.А., Денисова Т.А., Ананьев М.В. Взаимодействие H_2O , O_2 и H_2 с протонпроводящими оксидами на основе скандата лантана // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE), 2019;13-15:88-100.

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

³Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS
91 Pervomaiskaya Str., Yekaterinburg, 620990, Russia
tel.: +7 (343) 374 48 45

doi: 10.15518/isjaee.2019.13-15.88-100

Referred 12 April 2019 Received in revised form 23 April 2019 Accepted 30 April 2019

The research uses the method of high-temperature thermogravimetric analysis to study the processes of interaction of the gas phase in the temperature range 300–950 °C in the partial pressure ranges of oxygen 8.1–50.7 kPa, water 6.1–24.3 kPa and hydrogen 4.1 kPa with La_{1-x}Sr_xScO_{3-α} oxides (x = 0; 0.04; 0.09). In the case of an increase in the partial pressure of water vapor at a constant partial pressure of oxygen (or hydrogen) in the gas phase, the apparent level of saturation of protons is shown to increase. An increase in the apparent level of saturation of protons of the sample also occurs with an increase in the partial pressure of oxygen at a constant partial pressure of water vapor in the gas phase. The paper discusses the causes of the observed processes.

The research uses the hydrogen isotope exchange method with the equilibration of the isotope composition of the gas phase to study the incorporation of hydrogen into the structure of proton-conducting oxides based on strontium-doped lanthanum scandates. The concentrations of protons and deuterons were determined in the temperature range of 300–800 °C and a hydrogen pressure of 0.2 kPa for La_{0.91}Sr_{0.09}ScO_{3-α} oxide. The paper discusses the role of oxygen vacancies in the process of incorporation of protons and deuterons from the atmosphere of molecular hydrogen into the structure of the proton conducting oxides La_{1-x}Sr_xScO_{3-α} (x = 0; 0.04; 0.09).

The proton magnetic resonance method was used to study the local structure in the temperature range 23–110 °C at a rotation speed of 10 kHz (MAS) for La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_{3-α} oxide after thermogravimetric measurements in an atmosphere containing water vapor, and after exposures in molecular hydrogen atmosphere. The existence of proton defects incorporated into the volume of the investigated proton oxide from both the atmosphere containing water and the atmosphere containing molecular hydrogen is unambiguously shown. The paper considers the effect of the contributions of the volume and surface of La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_{3-α} oxide on the shape of the proton magnetic resonance spectra.

Keywords: TGA; ¹H NMR; hydrogen isotope exchange; lanthanum-strontium scandate; hydration; oxidation; hydrogenation; proton-conducting oxides; 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 7.

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.



Николай Алексеевич
Журавлев
Nikolai Zhuravlev

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского, Институт химии твердого тела УрО РАН.

Образование: Уральский политехнический институт (1984 г.).

Область научных интересов: исследование динамики ионов методом ЯМР в твердом теле.

Публикации: 76.
h-index 8

Information about the author: Ph.D. in Physics and Mathematics, Senior Researcher, Laboratory of Quantum Chemistry and Spectroscopy named after A.L. Ivanovsky, Institute of Solid State Chemistry UB RAS.

Education: Ural Polytechnic Institute (Ural Federal University), 1984.

Research interests: solid-state NMR studies of ion dynamics.

Publications: 76.





Татьяна Александровна
Денисова
Tatiana Denisova

Сведения об авторе: д-р хим. наук, главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского, ученый секретарь ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН.

Образование: Уральский государственный университет им. А.М. Горького (1975 г.).

Область научных интересов: исследование динамики ионов методом ЯМР в твердом теле.

Публикации: 113.

h-index 11, Research Gate:RG Score 29.82

Information about the author: D.Sc. in Chemistry, Chief Researcher, Laboratory of Quantum Chemistry and Spectroscopy named after A.L. Ivanovsky, Academic Secretary of the Institute of Solid State Chemistry UB RAS.

Education: Ural State University, 1975.

Research interests: solid state NMR studies of ion dynamics.

Publications: 113.



Максим Васильевич
Ананьев
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 11, 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

Протонпроводящие электролиты являются перспективными функциональными материалами для электрохимических устройств распределенной и водородной энергетики (газовые сенсоры, электролизеры, мембранные реакторы, протонно-керамические топливные элементы и пр.) [1–3]. Данный класс оксидов способен инкорпорировать молекулы воды из газовой фазы. В результате в таких соединениях появляется протонная проводимость, которая проявляется при температурах заметно более низких (400–700 °С) по сравнению с кислород-ионной (800–1 000 °С) [4], что позволяет рассматривать протонпроводящие оксиды как перспективные материалы для создания среднетемпературных электрохимических устройств с протонно-керамической оксидной мембраной.

Среди таких соединений самой высокой протонной проводимостью обладают оксиды со структурой перовскита, к которым относятся, например, соединения на основе LaScO_3 [5]. Допирование протонпроводящих оксидов акцепторными примесями приводит к образованию кислородных вакансий, которые необходимы для инкорпорирования водорода из молекул воды газовой фазы [6].

Электрохимические свойства оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-x}$ были изучены ранее в работах [7–10]. Показано, что в сухой ($p\text{H}_2\text{O} < 10^{-2}$ кПа) кислородсодержащей атмосфере данные соединения обладают смешанной кислородно-дырочной проводимостью, в то время как в увлажненной кислородсодержащей атмосфере общая проводимость оксидов преимущественно обусловлена переносом протонов. Исследования термодинамики процессов гидратации [10–12] и окисления

[10] для оксидов на основе скандата лантана, допированного стронцием, показали, что с ростом концентрации акцепторной примеси концентрация протонных дефектов увеличивается [12], процесса окисления в этих системах не происходит [10]. Однако работ, где бы исследовалось влияние парциальных давлений паров воды и кислорода (или H_2) на термодинамику процесса гидратации, не было найдено. Более того, существуют расхождения в концентрациях протонных дефектов в оксиде одного и того же состава $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{3-x}$ (см. например, [10] и [11]: ~0,08 и 0,055 соответственно), где исследования проводили во влажных окислительных атмосферах, и парциальные давления паров воды отличались более чем на порядок (24,3 кПа и 1,9 кПа соответственно).

В работе [13] на примере оксида $\text{La}_{0,96}\text{Sr}_{0,04}\text{ScO}_{3-x}$ впервые экспериментально показана возможность инкорпорирования протонов из атмосферы сухого водорода в структуру исследуемого оксида, определены концентрации протонных дефектов, разработана теоретическая модель для описания кинетики обмена водорода с поверхностью протонпроводящих оксидов, учитывающая изотопные эффекты. Однако исследований процесса гидрирования в зависимости от концентрации акцепторной примеси в оксиде не проводилось.

Целью данной работы явилось исследование процессов гидратации и гидрирования оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-x}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$) в зависимости от внешних условий (температуры и парциального давления водород- и кислородсодержащей газовой фазы), а также проведение исследований локальной структуры оксидов методом протонного магнитного резонанса (^1H ЯМР) после выдержки во влажной атмосфере и атмосфере сухого водорода.

Список обозначений	
<i>Буквы греческого алфавита</i>	
α	Кислородная нестехиометрия
δ	Химический сдвиг, м.д.
<i>Буквы латинского алфавита</i>	
Δm	Изменение массы образца, г
p_{H_2}	Давление водорода в газовой атмосфере, кПа
p_{H_2O}	Парциальное давление паров воды в газовой атмосфере, кПа
p_{O_2}	Парциальное давление кислорода в газовой атмосфере, кПа
T	Температура, °С или К
t	Время, с или мин
x	Концентрация акцепторной примеси
<i>Индексы верхние</i>	
e'	Электрон
$[e']$	Концентрация электронов
h'	Электронная дырка
$[h']$	Концентрация электронных дырок
<i>Индексы нижние</i>	
ΔH_{hydr}	Энтальпия реакции гидратации, кДж/моль
ΔH_{ox}	Энтальпия реакции окисления, кДж/моль
ΔH_h	Энтальпия реакции гидрирования, кДж/моль
Δn_{OH}	Концентрация протонов
O_o^\times	Кислород решетки оксида
K_H	Константа равновесия обобщенной реакции гидрирования
K_{OH}	Константа равновесия реакции гидратации
K_O	Константа равновесия реакции окисления
$M_{оксид}$	Молярная масса образца, г/моль
M_{H_2O}	Молярная масса воды, г/моль
$m_{оксид}$	Масса образца после термотренировки, г
OH_o^\bullet	Протонный дефект
$[O_o^\times]$	Концентрация кислорода
$[OH_o^\bullet]$	Концентрация протонных дефектов
$S_{уд}$	Величина удельной поверхности порошка оксида, м ² /г
ΔS_{hydr}	Энтропия реакции гидратации, Дж/моль/К
ΔS_{ox}	Энтропия реакции окисления, Дж/моль/К
ΔS_h	Энтропия реакции гидрирования, Дж/моль/К
$V_o^{\bullet\bullet}$	Вакансия кислорода
$[V_o^{\bullet\bullet}]$	Концентрация вакансий кислорода
V_o^\bullet	Однократно заряженная вакансия кислорода или F ⁺ -центр
$[V_o^\bullet]$	Концентрация F ⁺ -центров

2. Теоретическая часть

Появление протонов в структуре сложного оксида обеспечивается равновесием с H₂O-содержащей атмосферой и описывается в рамках квазихимического подхода следующим образом:



где O_o^\times , $V_o^{\bullet\bullet}$ и OH_o^\bullet соответствуют кислороду решетки оксида, вакансии кислорода и протонным дефектам, локализованным вблизи позиций кислорода.

Константа равновесия реакции гидратации (1) может быть записана следующим образом:

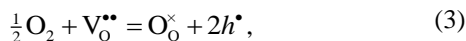
$$K_{OH} = \frac{[OH_o^\bullet]^2}{[V_o^{\bullet\bullet}] \cdot [O_o^\times] \cdot p_{H_2O}} = \exp\left(\frac{\Delta S_{hydr}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{hydr}}{RT}\right), \quad (2)$$

где $[O_o^\times]$, $[V_o^{\bullet\bullet}]$, $[OH_o^\bullet]$ – концентрации кислорода, вакансий и протонных дефектов; p_{H_2O} , ΔS_{hydr} и



ΔH_{hydr} – парциальное давление паров воды в газовой атмосфере, энтропия и энтальпия реакции гидратации соответственно.

В атмосфере, содержащей пары воды и молекулярный кислород, в протонпроводящем оксиде помимо реакции гидратации (1) может протекать реакция окисления:



где h^{\bullet} – электронная дырка. Константа равновесия такой реакции (3) может быть представлена в виде:

$$K_o = \frac{[h^{\bullet}]^2 \cdot [O_o^{\times}]}{[V_o^{**}] \cdot (pO_2)^{1/2}} = \exp\left(\frac{\Delta S_{ox}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{ox}}{RT}\right), \quad (4)$$

где $[h^{\bullet}]$, pO_2 , ΔS_{ox} и ΔH_{ox} – концентрация дырок, парциальное давление кислорода в газовой атмосфере, энтропия и энтальпия реакции окисления соответственно.

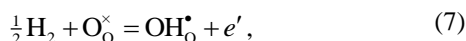
Полное уравнение электронейтральности и уравнение сохранения числа узлов имеют следующий вид:

$$2[V_o^{**}] + [OH_o^{\bullet}] + [h^{\bullet}] = x, \quad (5)$$

$$[O_o^{\times}] = 3 - [V_o^{**}] - [OH_o^{\bullet}] - [h^{\bullet}], \quad (6)$$

где x – концентрация акцепторной примеси.

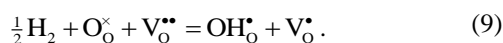
В случае глубоко восстановительных атмосфер, реакция инкорпорирования протонов из атмосферы молекулярного водорода может быть записана следующим образом:



где e' – электрон. Механизм, компенсирующий появление электронов в оксиде, пока неизвестен. Однако одним из возможных механизмов электронной компенсации заряда для реакции (7) может быть локализация электронных дефектов на вакансиях кислорода:

$$V_o^{**} + e' = V_o^{\bullet}, \quad (8)$$

где V_o^{\bullet} – однократно заряженная вакансия кислорода или F^+ -центр. Тогда общее уравнение реакции гидрирования (7) с учетом реакции образования F^+ -центров (8) можно записать в виде:



Полагая, что концентрация F^+ -центров будет определяться следующим образом:

$$[V_o^{\bullet}] = [OH_o^{\bullet}]. \quad (10)$$

Константа равновесия реакции гидрирования (9) запишется в виде:

$$K_H = \frac{[OH_o^{\bullet}] \cdot [V_o^{\bullet}]}{pH_2^{1/2} \cdot [O_o^{\times}] \cdot [V_o^{**}]} = \frac{[OH_o^{\bullet}]^2}{pH_2^{1/2} \cdot [O_o^{\times}] \cdot [V_o^{**}]} = \exp\left(\frac{\Delta S_h}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_h}{RT}\right), \quad (11)$$

где ΔS_h и ΔH_h – энтропия и энтальпия реакции гидрирования соответственно. Выразим концентрацию протонных дефектов из уравнения (11):

$$[OH_o^{\bullet}] = \sqrt{K_H} \cdot \sqrt{pH_2^{1/2} \cdot [O_o^{\times}] \cdot [V_o^{**}]}, \quad (12)$$

где концентрация вакансий задается уровнем акцепторной примеси. В этом случае содержание протонных дефектов будет прямо пропорционально концентрации акцепторной примеси в степени $1/2$.

3. Экспериментальная часть

Для синтеза оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-x}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$) применяли метод соосаждения гидроксидов лантана и скандия с последующим введением добавок карбоната стронция. Подробнее методика синтеза и аттестация объектов исследования изложены в работах [10, 12, 13].

Изучение процессов взаимодействия газовой фазы, содержащей газообразные кислород, воду и водород, с оксидами $La_{1-x}Sr_xScO_{3-x}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$) проведены методом высокотемпературного термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе Netzsch STA 449 F3 Jupiter с генератором водяного пара Adrop Asteam DV2MK в температурном диапазоне 300–950 °C при парциальных давлениях кислорода 8,1–50,7 кПа, воды 6,1–24,3 кПа и водорода 4,1 кПа. Термогравиметрические исследования образцов протонпроводящих оксидов производились по методике, состоящей из двух этапов.

Первый этап. До термогравиметрических исследований проводили термотренировку порошков оксидов следующим образом: образец помещали в печь, нагревали от комнатной температуры до 950 °C с постоянной скоростью нагрева 1 °C/мин и выдерживали при данной температуре в течение 1 часа. После выдержки образец охлаждали с той же скоростью. Данная процедура сопровождалась постоянной откачкой на высокий вакуум, достигая остаточного давления $\sim 10^{-7}$ кПа.



Первый этап был необходим для достижения одинакового исходного состояния всех образцов.

Второй этап. Необходимую навеску образца (порядка ~ 1 г) после термотренировки помещали в термоанализатор и медленно нагревали со скоростью 2 °С/мин в потоке чистого (степень чистоты 99,9998 %) сухого ($p_{H_2O} \leq 10^{-2}$ кПа) аргона до температуры 950 °С с выдержкой в течение 8 часов для установления постоянства массы. После этого атмосфера сухого аргона автоматически сменялась на атмосферу влажного аргона, содержащего кислород или водород, с соответствующими парциальными давлениями паров воды, аргона, кислорода (или водорода). Далее происходило медленное ступенчатое охлаждение исследуемого образца со скоростью 2 °С/мин до 300 °С с выдержками на каждой ступени, от 900 °С до 300 °С с шагом в 100 °С, в течение 2 часов. В ходе экспериментов по насыщению водой исследуемого оксида фиксировали значение массы образца относительно установившегося значения при температуре 950 °С. Для проведения количественного анализа перед каждым экспериментом по указанным про-

граммам проводили съемку базовых линий с тиглем без образца. Концентрацию протонных дефектов n_{OH} в оксиде рассчитывали по следующей формуле (13):

$$\Delta n_{OH} = \frac{2 \cdot \Delta m \cdot M_{\text{оксид}}}{m_{\text{оксид}} \cdot M_{H_2O}}, \quad (13)$$

где Δm – изменение массы образца; $M_{\text{оксид}}$ – молярная масса образца; $m_{\text{оксид}}$ – масса образца при температуре 950 °С и $p_{H_2O} \leq 10^{-2}$ кПа, M_{H_2O} – молярная масса воды соответственно.

Важной задачей при проведении экспериментов по насыщению протонами исследуемых оксидов из влажной атмосферы явился подбор нужного гранулометрического состава и удельной поверхности исследуемых образцов. Отработка методик насыщения проводилась на протонпроводящем оксиде La_{0,91}Sr_{0,09}ScO_{3-α} с удельной поверхностью порошков: 1,1 ± 0,1 и 6,9 ± 0,1 м²/г соответственно. Зависимость изменения массы образца от времени эксперимента и кривая гидратации представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

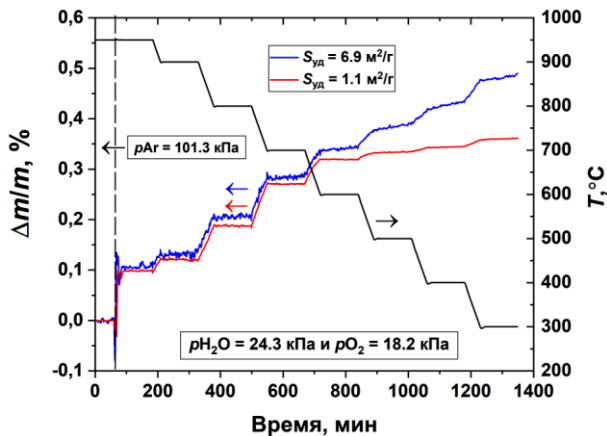


Рис. 1 – Зависимости изменения массы образцов оксида La_{0,91}Sr_{0,09}ScO_{3-α} с различной удельной поверхностью от времени выдержки

Fig. 1 – Time dependencies of mass of the La_{0,91}Sr_{0,09}ScO_{3-α} oxide samples with different specific surface areas

На рис. 1 и 2 видно, что для образца с бóльшей удельной поверхностью не удается достичь стационарного значения массы при температуре ниже 500 °С за время выдержки на каждой ступени в эксперименте. Возможной причиной может выступать процесс адсорбции воды на поверхности оксида. Для проверки этого предположения авторы данной статьи понизили значение удельной поверхности путем прессования порошка оксида и спекания при

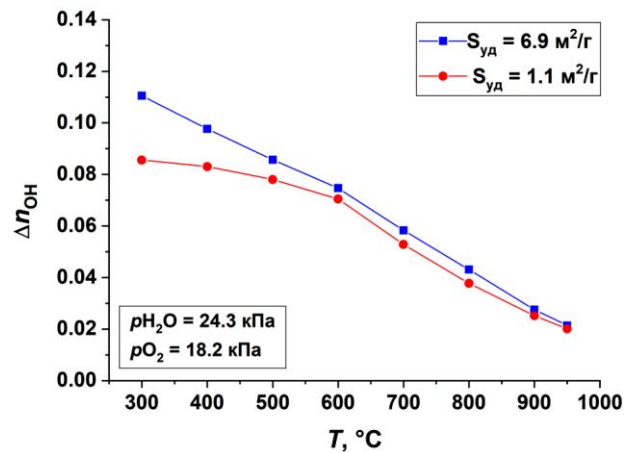


Рис. 2 – Температурные зависимости концентрации протонов образцов оксида La_{0,91}Sr_{0,09}ScO_{3-α} с различной удельной поверхностью

Fig. 2 – Temperature dependencies of the apparent proton uptake level of the samples of La_{0,91}Sr_{0,09}ScO_{3-α} oxide with different specific surface areas

температуре 1 400 °С с последующим его измельчением. Новое значение удельной поверхности составило 1,1 ± 0,2 м²/г. Вновь проведенный эксперимент показал возможность достижения равновесного значения массы при низких температурах (см. рис. 1 и 2). Таким образом, дальнейшие исследования в работе проходили на порошках с удельной поверхностью ~1 м²/г.



Исследования процессов инкорпорирования газообразного водорода в структуру протонпроводящих оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\alpha}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$), а также определение концентраций протонов и дейтериев проводили методом изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы в температурном интервале 300–800 °С и давлении водорода 0,2 кПа. Подробно методика проведения экспериментов была изложена в работе [13].

Исследования локальной структуры оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\alpha}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$) проводили методом 1H ЯМР, спектры записаны в режиме вращения под магическим углом (MAS – Magic Angle Spinning) с помощью стандартного зонда Agilent 4.0 mm MAS Probehead (спектрометр Agilent VNMR 400WB, 9,4 Тл) в температурном диапазоне 23–110 °С и при скорости вращения 10 кГц. Температура образца устанавливалась путем изменения температуры газа-носителя. Спектры получены Фурье-преобразованием затухания свободной индукции и/или сигналов спинного эха с возбуждающим импульсом 2 мкс. Для исследований использовались образцы $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\alpha}$ оксидов после термогравиметрических измерений в атмосфере, содержащей водяной пар, а также после выдержек в атмосфере сухого водорода.

4. Результаты и их обсуждение

4.1. Процессы гидратации, окисления и гидрирования

На рис. 3 и 4 показаны зависимости изменения массы образца от времени, а также температурные зависимости кажущегося уровня насыщения протонами оксида $La_{0,91}Sr_{0,09}ScO_{3-\alpha}$ в атмосферах с различным парциальным давлением компонентов газовой фазы (воды, водорода и кислорода). Уровень насыщения протонами образца называем кажущимся, поскольку в литературе [6] принято изменение массы образца во влажных кислородсодержащих атмосферах связывать только с поглощением воды из газовой фазы (1), не учитывая возможные процессы окисления (3). В работе [12] было показано, что с повышением уровня акцепторной примеси кажущийся уровень насыщения протонами оксида увеличивается. В случае повышения парциального давления паров воды, при постоянном парциальном давлении кислорода (или водорода) в газовой фазе, кажущийся уровень насыщения протонами в области средних температур также увеличивается (рис. 3а и 4а), при этом значения энтальпий и энтропий реакции гидратации, рассчитанных по уравнению (2), практически не изменяются (табл. 1).

Таблица 1
Значения энтальпии и энтропии реакции гидратации для $La_{0,91}Sr_{0,09}ScO_{3-\alpha}$ оксида
Table 1
Values of enthalpy and entropy of hydration reaction for $La_{0,91}Sr_{0,09}ScO_{3-\alpha}$ oxide

Условия эксперимента				ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/моль/К	Авторы
T , °С	p_{O_2} , кПа	p_{H_2} , кПа	p_{H_2O} , кПа			
300–950	8,1	–	6,1	-107 ± 2	-92 ± 3	Настоящая работа
		–	12,2	-108 ± 3	-93 ± 3	
		–	24,3	-110 ± 2	-95 ± 2	
	18,2	-110 ± 2		-96 ± 2		
	50,7	-110 ± 3		-94 ± 2		
	–	-110 ± 2		-95 ± 2		
	–	4,1	12,2	-108 ± 3	-93 ± 3	
285–1 200	10,1	–	1,9	-105 ± 9	-116 ± 9	[11]

Увеличение кажущегося уровня насыщения протонами образца происходит и при повышении парциального давления кислорода при постоянном парциальном давлении паров воды в газовой фазе (рис. 3b и 4b). Данный экспериментальный факт го-

ворит о наличии еще одного процесса, который может быть связан как с возможным протеканием реакции окисления (3), так и быть вызванным хемосорбцией компонентов газовой фазы (кислорода и/или воды) на поверхности оксида.

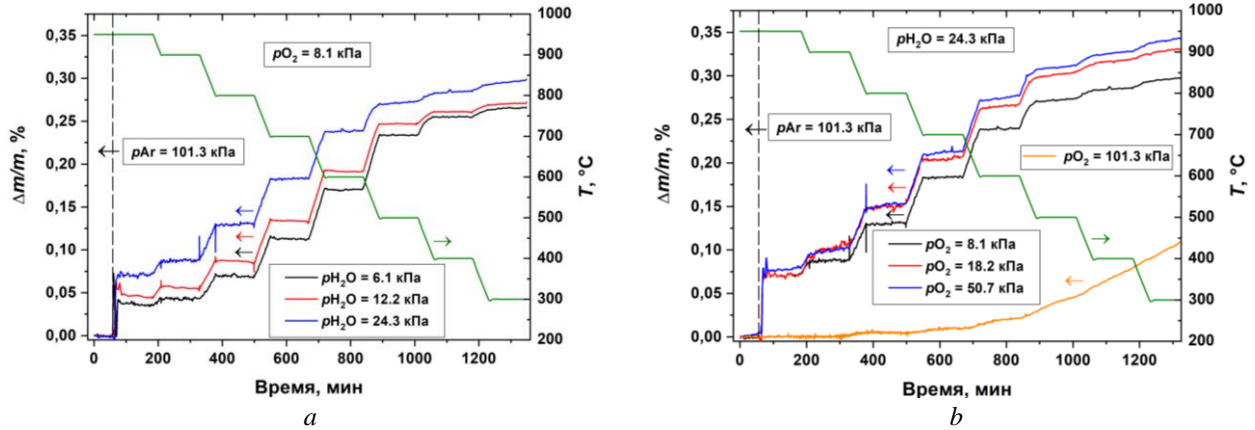


Рис. 3 – Зависимости изменения массы образца от времени выдержки для оксида La_{0,91}Sr_{0,09}ScO_{3-α} при: а – pO₂ = 8,1 кПа и pH₂O = (6,1; 12,2; 24,3) кПа; б – при pH₂O = (< 10⁻²; 24,3) кПа и pO₂ = (< 10⁻²; 8,1; 18,2; 50,7; 101,3) кПа; с – pH₂ = 4,1 кПа и pH₂O = (12,2; 24,3) кПа

Fig. 3 – Time dependences of mass of the sample of La_{0,91}Sr_{0,09}ScO_{3-α} oxide at (a) pO₂ = 8.1 kPa and pH₂O = (6.1; 12.2; 24.3) kPa; (b) at pH₂O = (<10⁻²; 24.3) kPa and pO₂ = (<10⁻²; 8.1; 18.2; 50.7; 101.3) kPa; (c) pH₂ = 4.1 kPa and pH₂O = (12.2; 24.3) kPa

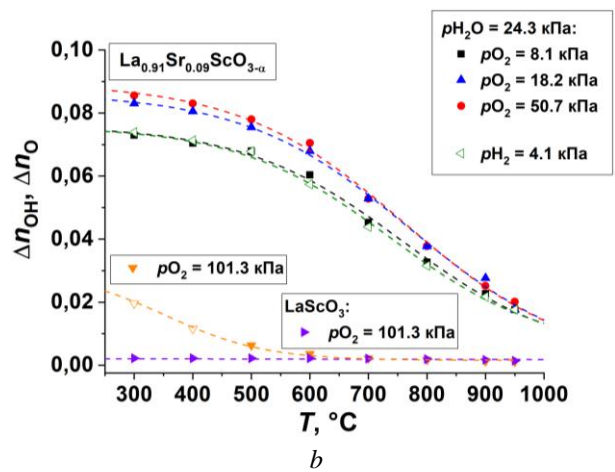
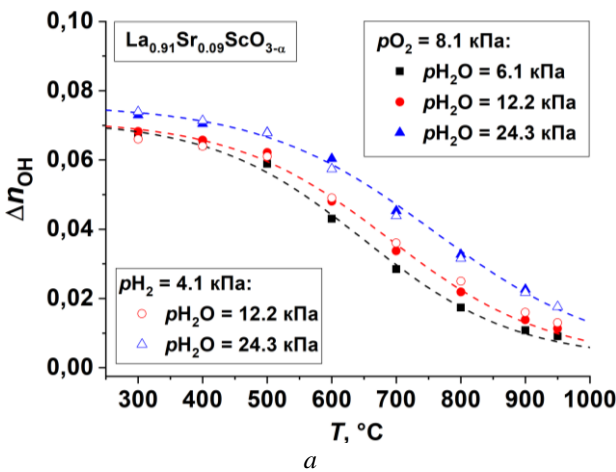
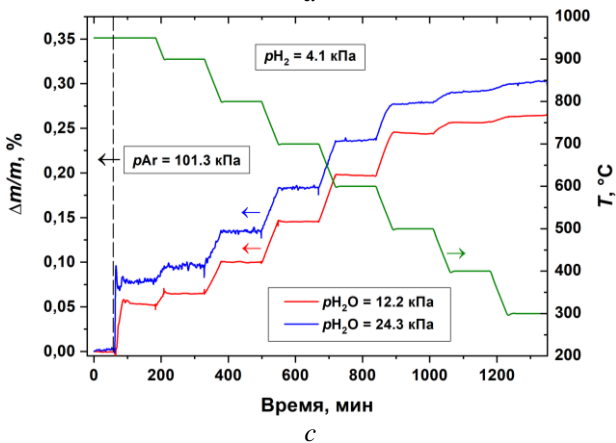


Рис. 4 – Температурные зависимости концентрации протонов для оксида La_{0,91}Sr_{0,09}ScO_{3-α} при: а – pO₂ = 8,1кПа и pH₂O = (6,1; 12,2; 24,3) кПа; б – при pH₂O = (<10⁻²; 24,3) кПа и pO₂ = (<10⁻²; 8,1; 18,2; 50,7; 101,3) кПа

Fig. 4 – Temperature dependences of the apparent proton uptake level for La_{0,91}Sr_{0,09}ScO_{3-α} oxide at (a) pO₂ = 8.1 kPa and pH₂O = (6.1; 12.2; 24.3) kPa and (b) at pH₂O = (<10⁻²; 24.3) kPa and pO₂ = (<10⁻²; 8.1; 18.2; 50.7; 101.3) kPa

Для выяснения причин повышения кажущегося уровня насыщения протонами оксида были проведены дополнительные исследования растворимости протонов в атмосферах влажного водорода и сухого кислорода (см. рис. 3b,c и 4a,b). В первом случае наблюдается полное соответствие между экспериментальными данными, полученными во влажной кислородсодержащей атмосфере с пониженным

pO₂ = 8,1 кПа, и данными во влажном водороде с pH₂ = 4,1 кПа, при этом давление паров воды в газовой фазе в этих экспериментах было одинаковым (см. рис. 4a). В случае ТГА-измерений в атмосфере сухого кислорода (pO₂ = 101,3 кПа и pH₂O ≤ 10⁻²кПа) (см. рис. 3b и 4b) кривая охлаждения демонстрирует процесс поглощения кислорода исследуемым оксидом La_{0,91}Sr_{0,09}ScO_{3-α}. Используя данные, получен-

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"



ные в сухом кислороде (см. рис. 3b b 4b), и данные по удельной поверхности исследуемого оксида, можно провести оценку количества поглощенного кислорода: значения составили $(3,7 \pm 0,5) \cdot 10^{19}$ и $(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^{19}$ атомов/г кислорода на поверхности оксида соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что в атмосфере сухого кислорода оксид $\text{La}_{0,91}\text{Sr}_{0,09}\text{ScO}_{3-\alpha}$ поглощает кислород за счет образования хемосорбированных форм кислорода на поверхности, и инкорпорирование кислорода в объем оксида не происходит. Иными словами, процесс окисления не наблюдается, о чем также дополнительно свидетельствовало положительное значение энтальпии окисления (172 ± 3 кДж/моль), полученное ранее из данных дырочной проводимости оксида $\text{La}_{0,91}\text{Sr}_{0,09}\text{ScO}_{3-\alpha}$ в окислительной атмосфере [10].

Как уже отмечалось во введении, устоявшаяся концепция механизма инкорпорирования протонов в решетке оксида по уравнению реакции (1) при нахождении образца во влажной атмосфере не вызывает никаких сомнений. В то время как процесс инкорпорирования протонов из атмосферы молекулярного водорода является наименее изученным. В [13] была впервые экспериментально показана возможность инкорпорирования протонов из атмосферы молекулярного водорода в структуру протонпроводящего оксида $\text{La}_{0,96}\text{Sr}_{0,04}\text{ScO}_{3-\alpha}$. В данной работе на примере оксида $\text{La}_{0,91}\text{Sr}_{0,09}\text{ScO}_{3-\alpha}$ с большим содержанием стронция также определены концентрации протонов и дейтериев в тех же условиях ($p_{\text{H}_2} = 0,2$ кПа). Температурные зависимости мольной доли водорода в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$) представлены на рис. 5.

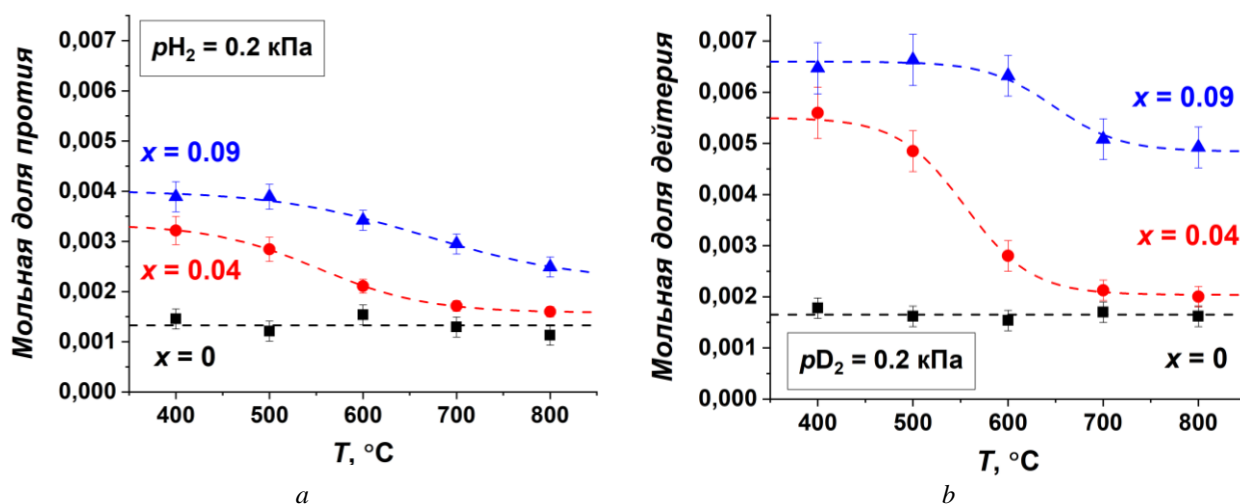


Рис. 5 – Температурные зависимости мольных долей протия (а) и дейтерия (b) в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$)

после выдержки в атмосфере молекулярного водорода

Fig. 5 – Temperature dependences of the mole fractions of protium (a) and deuterium (b) in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ oxides ($x = 0; 0,04; 0,09$) after exposure in molecular hydrogen atmosphere

На рис. 5 видно, что с понижением температуры мольная доля водорода в оксидах увеличивается, в то время как с повышением уровня акцепторной примеси мольные доли протия и дейтерия в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ ($x = 0,04; 0,09$) сопоставимы уже при температуре 400 °C (рис. 6a).

Для влажных атмосфер (смеси $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$) видно практически полное соответствие между уровнем акцепторной примеси и степенью гидратации образца (см. рис. 6b), что соответствует уравнению реакции гидратации (1). В случае атмосферы сухого водорода с увеличением концентрации стронция аналогичного соответствия не наблюдается

(см. рис. 6a). Таким образом, можно сделать предположение о том, что при взаимодействии оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$) с атмосферой молекулярного водорода реакция гидрирования (7) не является единственной. Если предположить, что механизмом электронной компенсации заряда для реакции гидрирования (7) может являться локализация электронных дефектов на вакансиях кислорода по уравнению (8), то мольная доля водорода в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ ($x = 0; 0,04; 0,09$) должна иметь корневую зависимость от содержания стронция, $[\text{OH}^*] \sim \sqrt{x}$, что и наблюдается в эксперименте (см. рис. 6a).

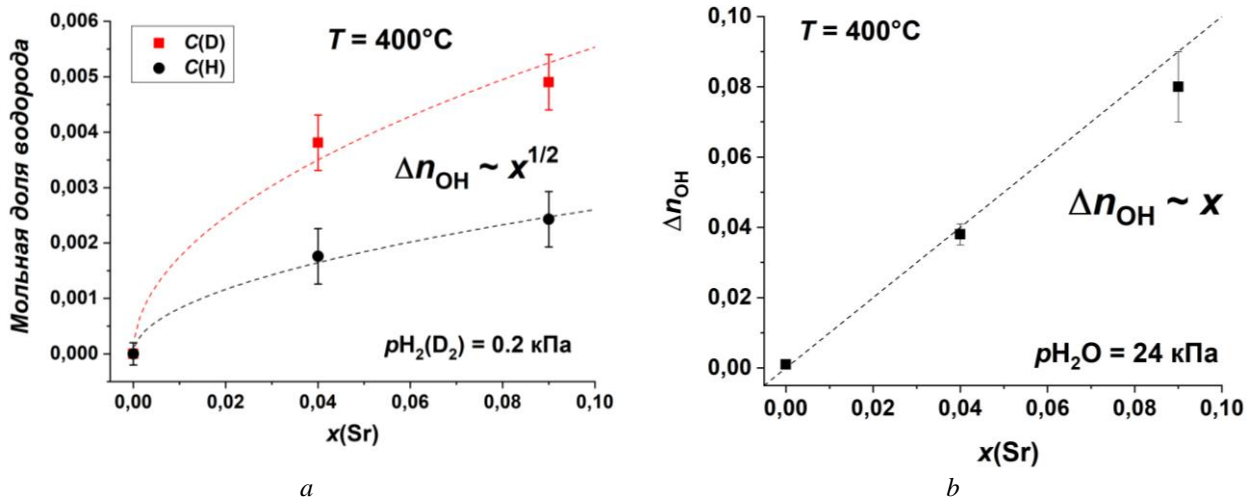


Рис. 6 – Зависимости от уровня допирования стронцием: а – мольной доли протия и дейтерия в атмосфере молекулярного водорода; б – кажущегося уровня насыщения протонами во влажной атмосфере [12] для оксидов La_{1-x}Sr_xScO_{3-α} (x = 0; 0,04; 0,09)

Fig. 6 – Dependencies on the doping level of strontium of: a – the mole fractions of protium and deuterium in molecular hydrogen atmosphere; b – the apparent proton uptake level in a humid atmosphere [12] for oxides La_{1-x}Sr_xScO_{3-α} (x = 0; 0.04; 0.09)

Ранее в работах [14, 15] методами диффузного отражения света и расчёта электронной структуры методом когерентного потенциала для скандатов лантана, допированных стронцием, было показано, что вакансии кислорода играют роль центров захвата электронов, образующихся в ходе реакции гидрирования (7). Таким образом, можно заключить, что существенную роль в процессе инкорпорирования протонов из атмосферы молекулярного водорода для оксидов на основе скандата лантана играют кислородные вакансии.

4.2. Протонный магнитный резонанс

При работе с порошкообразными образцами всегда возникают вопросы, которые связаны с выделением свойств, относящихся к объёму и/или поверхности исследуемого соединения. На рис. 7 представлены спектры ¹H ЯМР, полученные после выдержек образцов оксида La_{0,96}Sr_{0,04}ScO_{3-α} в H₂O и H₂ атмосферах.

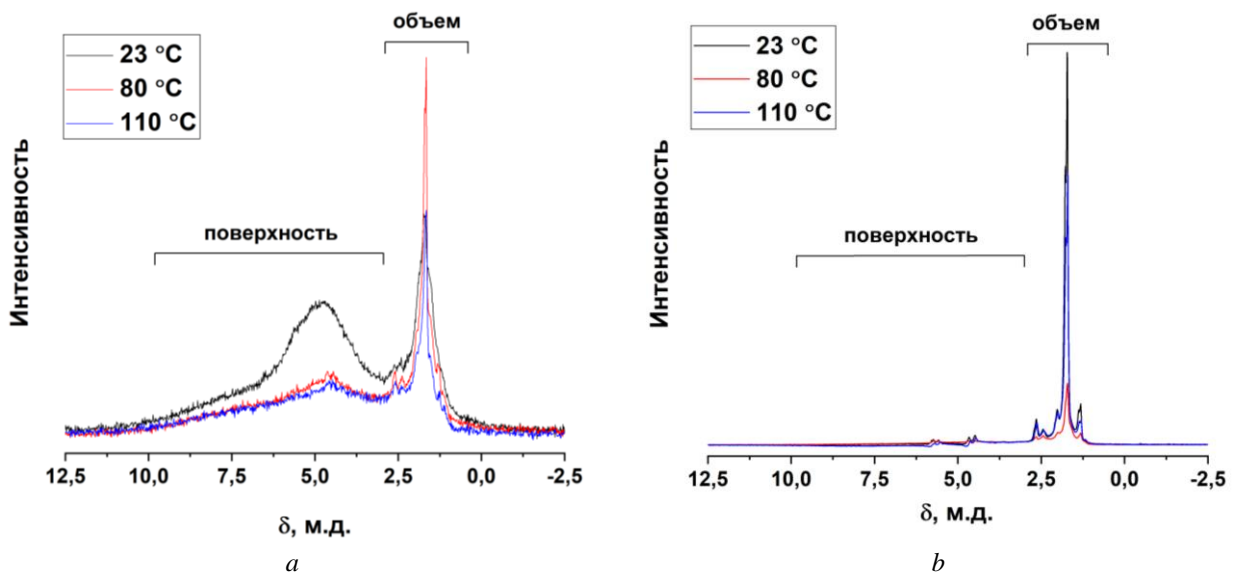


Рис. 7 – Спектры ¹H ЯМР (MAS) при различных температурах оксида La_{0,96}Sr_{0,04}ScO_{3-α}, предварительно выдержанного в атмосферах (а) H₂O и (б) H₂

Fig. 7. – ¹H NMR(MAS) spectra for La_{0,96}Sr_{0,04}ScO_{3-α} oxide at different temperatures after exposure in (a) H₂O and (b) H₂ atmospheres



Спектр ^1H ЯМР для исследуемого оксида, содержащего инкорпорированные протоны из H_2O атмосферы, представлен широким сигналом в диапазоне $4,0 < \delta < 8,0$ м.д. и набором узких линий в диапазоне $0 < \delta < 3,0$ м.д. (см. рис. 7а). При нагреве образца от 23°C до 110°C интенсивность широкой линии, лежащей в диапазоне $4,0 < \delta < 8,0$ м.д., уменьшается, тогда как в области $0 < \delta < 3,0$ м.д. интенсивность сигнала практически не изменяется. Для образца $\text{La}_{0,96}\text{Sr}_{0,04}\text{ScO}_{3-\alpha}$ оксида, содержащего инкорпорированные протоны из сухой H_2 атмосферы, в диапазоне $4,0 < \delta < 8,0$ м.д. также наблюдаются пики, но с очень небольшими значениями интенсивностей (см. рис. 7б), и похожий набор узких линий, который также наблюдается для оксида после инкорпорирования протонов из H_2O атмосферы, в диапазоне $0 < \delta < 3,0$ м.д.

Полученные экспериментальные данные (см. рис. 7) по аналогии со спектрами ^1H ЯМР (MAS) для оксида TiO_2 [16, 17] позволяют высказать предположение о том, что в образце оксида, содержащего инкорпорированные протоны из H_2O атмосферы, наблюдаются как минимум две группы протонов с разной прочностью ОН-связи в оксиде: первая группа ($4,0 < \delta < 8,0$ м.д.) соответствует мостиковым ОН-группам и связанным с ними молекулам воды на поверхности оксида; вторая ($0 < \delta < 3,0$ м.д.) – ОН-дефектам, инкорпорированным в решетку оксида (см. рис. 7 а). Поскольку мостиковых ОН-групп мало на поверхности оксида после обработки в H_2 атмосфере, и они не ориентируют H_2O на поверхности из-за отсутствия ее в газовой фазе, широкий сигнал в диапазоне $4,0 < \delta < 8,0$ м.д. не наблюдается (см. рис. 7б). В то же время наблюдается сигнал в виде набора узких линий в диапазоне $0 < \delta < 3$ м.д. от ОН-дефектов, инкорпорированных в решетку оксида, для образцов после выдержки как в H_2O , так и в H_2 атмосферах.

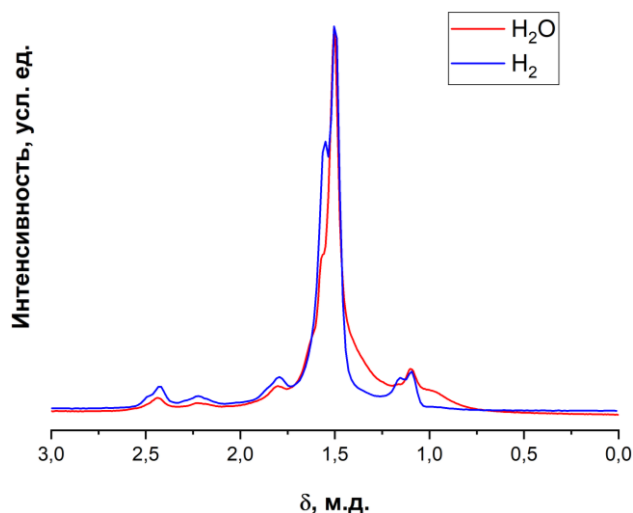


Рис. 8 – Сравнение спектров ^1H ЯМР при 80°C после выдержки в H_2O и H_2 атмосфере для оксида $\text{La}_{0,96}\text{Sr}_{0,04}\text{ScO}_{3-\alpha}$
Fig. 8 – Comparison of the ^1H NMR spectra at 80°C after exposure $\text{La}_{0,96}\text{Sr}_{0,04}\text{ScO}_{3-\alpha}$ oxide in H_2O and H_2 atmospheres

На рис. 8 представлены спектры ^1H ЯМР в диапазоне $0 < \delta < 3$ м.д. образцов $\text{La}_{0,96}\text{Sr}_{0,04}\text{ScO}_{3-\alpha}$ после выдержки в атмосферах H_2O и H_2 при температуре регистрации спектров, равной 80°C .

Как видно на рис. 8, ^1H ЯМР спектры образцов после выдержки в H_2O и H_2 атмосферах похожи между собой: существует одно явно выраженное структурное состояние, вероятно соответствующее преимущественной локализации протонов в О1 позиции кислорода [10], а также наблюдаются парные пики, которые, как полагаем, могут соответствовать неэквивалентным позициям водорода в структуре оксида [10].

5. Заключение

Методом высокотемпературного термогравиметрического анализа в температурном диапазоне $300\text{--}950^\circ\text{C}$ проведены исследования процессов взаимодействия компонентов газовой фазы, содержащей газообразные воду, кислород (или водород), с оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$. В случае повышения парциального давления паров воды при постоянном парциальном давлении кислорода (или водорода) в газовой фазе кажущийся уровень насыщения протонами увеличивается. Рассчитаны значения энтальпии и энтропии реакции гидратации. Рост кажущегося уровня насыщения протонами образца происходит и при повышении парциального давления кислорода при постоянном парциальном давлении паров воды в газовой фазе, что связано с процессом хемосорбции кислорода на поверхности оксида при температурах ниже 400°C .

Методом изотопного обмена водорода с уравновешиванием изотопного состава газовой фазы в температурном интервале $300\text{--}800^\circ\text{C}$ и давлении водорода $0,2$ кПа для оксида $\text{La}_{0,91}\text{Sr}_{0,09}\text{ScO}_{3-\alpha}$ проведены исследования процессов инкорпорирования протонов из атмосферы молекулярного водорода. Вид зависимости кажущегося уровня насыщения протонами от содержания стронция указывает на существенную роль вакансий кислорода в процессе инкорпорирования протонов из атмосферы молекулярного водорода. Кислородные вакансии выступают в роли электронных ловушек.

Методом протонного магнитного резонанса показано существование двух групп протонных дефектов с различными энергиями связи: инкорпорированных в объем и хемосорбированных на поверхности исследуемых протонпроводящих оксидов. Для группы протонных дефектов, инкорпорированных в структуру протонпроводящих оксидов, как из атмосферы, содержащей воду, так и молекулярный водород, существует одно явно выраженное структурное состояние, вероятно соответствующее преимущественной локализации протонов в структуре оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$.

Благодарности

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов Российского научного фонда (№ 16-13-00053-П) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Состав вещества» и УНУ «Изотопный обмен» ИВТЭ УрО РАН. Образовательная деятельность аспирантов и магистрантов, участвующих в данной работе, поддержана программой 211 Правительства Российской Федерации (соглашение № 02.А03.21.0006). Эксперименты по ¹H ЯМР частично выполнены по проекту № 18-10-3-32 фундаментальных научных исследований Комплексной программы УрО РАН.

Acknowledgments

This study is partly supported by the grant of the Russian Science Foundation (Project number № 16-13-00053-P). This work is done using the facilities of the Shared access center "Composition of Compounds" and Unique Scientific Setup "Isotope Exchange" of IITE UB RAS. The education activity of Ph.D. and master students involved into this work is supported by Act 211 of Government of the Russian Federation, agreement No. 02.A03.21.0006. ¹H NMR experiments are partly performed according to the complex scientific program (№ 18-10-3-32) of ISSC UB RAS.

Список литературы

[1] Bi, L. Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides / L. Bi, S. Boulfrad, E. Traversa // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – Vol. 43(24). – P. 8255–8270.

[2] Hübert, T. Hydrogen sensors – A review / T. Hübert [et al.] // *Sensors and Actuators B*. – 2011. – Vol. 157. – P. 329–352.

[3] Malerød-Fjeld, H. Thermo-electrochemical production of compressed hydrogen from methane with near-zero energy loss / H. Malerød-Fjeld [et al.] // *Nature Energy*. – 2017. – Vol. 2. – P. 923–931.

[4] 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. – Vol. 24(2). – P. 195–208.

[5] Norby, T. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects / T. Norby // *Solid State Ionics*. – 1999. – Vol. 12. – P. 51–11.

[6] Kreuer, K.D. Proton-conducting oxides. / K.D. Kreuer // *Annual Review of Materials Research*. – 2003. – Vol. 33. – P. 333–359.

[7] Gorelov, V.P. Solid proton conducting electrolytes based on LaScO₃ / V. P. Gorelov, A.Yu. Stroeve // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2012. – Vol. 48. – P. 949–960.

[8] 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.] // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2012. – Vol. 48. – P. 509–517.

[9] 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 //

Russian Journal of Electrochemistry. – 2012. – Vol. 48. – P. 1079–1085.

[10] 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. – Vol. 306. – P. 126–136.

[11] Okuyama, Y. Incorporation and conduction of proton in Sr-doped LaMO₃ (M = Al, Sc, In, Yb, Y) / Y. Okuyama [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2014. – Vol. 125. – P. 443–449.

[12] 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. – Vol. 306. – P. 82–88.

[13] 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 // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – Vol. 43. – P. 13373–13382.

[14] Vlasov, M.I. Local levels in La_{1-x}Sr_xScO_{3-x/2} band-gap under interaction with components of O₂, H₂, H₂O atmospheres / M.I. Vlasov [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – Vol. 43. – P. 17364–17372.

[15] Vlasov, M.I. Effect of Proton Uptake on the Structure of Energy Levels in the Band-Gap of Sr-doped LaScO₃: Diffuse Reflectance Spectroscopy and Coherent Potential Approximation Calculations / M.I. Vlasov [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – Vol. 21. – P. 7989–7995.

[16] Pinaeva, L.G. ¹H- and V-51 high-resolution solid-state nuclear-magnetic-resonance studies of supported V₂O₅/TiO₂ catalysts / L.G. Pinaeva [et al.] // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1994. – Vol. 88. – P. 311–323.

[17] Nosaka, A.Y. Characteristics of water adsorbed on TiO₂ photocatalytic surfaces as studied by ¹H NMR spectroscopy / A.Y. Nosaka, Y. Nosaka // *Bulletin of Chemical Society of Japan*. – 2005. – Vol. 78. – P. 1595–1607.

References

[1] Bi L., Boulfrad S., Traversa E. Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides. *Chemical Society Reviews*, 2014;43(24):8255–8270 (in Eng.).

[2] Hübert T., Boon-Brett L., Black G., Banach U. Hydrogen sensors – A review. *Sensors and Actuators B*, 2011;157:329–352 (in Eng.).

[3] Malerød-Fjeld H., Clark D., Yuste-Tirados I., Zanón R., Catalán-Martinez D., Beeff D., Morejudo S.H., Vestre P.K., Norby T., Haugsrud R., Serra J.M., Kjelseth C. Thermo-electrochemical production of compressed hydrogen from methane with near-zero energy loss. *Nature Energy*, 2017;2:923–931(in Eng.).

[4] 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(2):195–208 (in Eng.).



[5] Norby T. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects. *Solid State Ionics*, 1999;125:1–11 (in Eng.).

[6] Kreuer K.D. Proton-conducting oxides. *Annual Review of Materials Research*, 2003;33:333–359 (in Eng.).

[7] Gorelov V.P., Stroeva A.Yu. Solid proton conducting electrolytes based on LaScO_3 . *Russian Journal of Electrochemistry*, 2012;48:949–960 (in Eng.).

[8] Stroeva A.Yu., Gorelov V.P., Kuzmin A.V., Antonova E.P., Plaksin S.V. Phase composition and conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-x}$ ($x = 0.01-0.20$) under oxidative conditions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2012;48:509–517 (in Eng.).

[9] Stroeva A.Yu., Gorelov V.P. Nature of conductivity of perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-x}$ ($x = 0.01-0.15$) under oxidative and reducing conditions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2012;48:1079–1085 (in Eng.).

[10] 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 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, 2017;306:126–136 (in Eng.).

[11] Okuyama Y., Kozai T., Ikeda S., Matsuka M., Sakai T., Matsumoto H. Incorporation and conduction of proton in Sr-doped LaMO_3 ($M = \text{Al, Sc, In, Yb, Y}$). *Electrochimica Acta*, 2014;125:443–449 (in Eng.).

[12] 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 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, 2017;306:82–88 (in Eng.).

[13] 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 (in Eng.).

[14] Vlasov M.I., Ananyev M.V., Farlenkov A.S., Slesarev A.I., Stroeva A.Yu., Weinstein I.A. Local levels in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-x/2}$ band-gap under interaction with components of O_2 , H_2 , H_2O atmospheres. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018;43:17364–17372 (in Eng.).

[15] Vlasov M.I., Zainullina V.M., Korotin M.A., Farlenkov A.S., Ananyev M.V. Effect of Proton Uptake on the Structure of Energy Levels in the Band-Gap of Sr-doped LaScO_3 : Diffuse Reflectance Spectroscopy and Coherent Potential Approximation Calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019;21:7989–7995 (in Eng.).

[16] Pinaeva L.G., Lapina O.B., Mastikhin V.M., Nosov A.V. ^1H - and V-51 high-resolution solid-state nuclear-magnetic-resonance studies of supported $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis*, 1994;88:311–323.

[17] Nosaka A.Y., Nosaka Y. Characteristics of water adsorbed on TiO_2 photocatalytic surfaces as studied by ^1H NMR spectroscopy. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 2005;78:1595–1607.

Транслитерация по BSI



5th ENEFM 2019
International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials
Liberty Hotels Lykia, Oludeniz Turkey
October 22-28, 2019



Dear Colleagues,

On behalf of the Organizing Committee, we are pleased to invite you to take part in the “5th International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials” which will be held on October 22-28, 2019 in Oludeniz, Fethiye / Mugla-TURKEY.

ENEFM2019 intends to be a global forum for researchers and engineers to present and discuss recent innovations and new techniques in Energy. In addition to scientific seminars, a wide range of social programs including boat cruises and visits to historical places will be available.

The Organizing Committee also encourages companies and institutions to showcase their modern products and equipment in the conference area.

We are looking forward to meeting you at ENEFM2019

Organizing Committee

Abstract submission deadline is extended to June 28, 2019

<http://www.enefmcongress.org/>

