

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина»

На правах рукописи



Фарленков Андрей Сергеевич

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ КИСЛОРОДА, ВОДЫ
И ВОДОРОДА С ПРОТОНПРОВОДЯЩИМИ ОКСИДАМИ
НА ОСНОВЕ СКАНДАТА ЛАНТАНА И ИХ СТРУКТУРНО-
МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Специальность: 02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2020

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

Научный руководитель: **Ананьев Максим Васильевич**
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Мастриков Юрий Аркадьевич**,
Doktor der Naturwissenschaften (кандидат наук), Институт физики твердого тела Латвийского университета (г. Рига, Латвия), ведущий научный сотрудник лаборатории кинетики самоорганизующихся систем

Патракеев Михаил Валентинович,
доктор химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем

Титова Светлана Геннадьевна,
доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), главный научный сотрудник лаборатории статистики и кинетики процессов

Защита состоится «29» октября 2020 года в 12:00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 02.01.01 по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=1371>

Автореферат диссертации разослан «__» сентября 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, кандидат
химических наук, доцент

Кочетова Надежда
Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Одним из перспективных направлений развития водородной и распределенной энергетики является разработка твердооксидных электрохимических устройств (твердооксидные топливные элементы, риформеры, газовые сенсоры, электролизеры и др.) [1]. Среди них выделяют устройства с кислородпроводящей и протонпроводящей керамической оксидной мембраной. Протонная проводимость появляется вследствие процесса инкорпорирования молекул воды в структуру оксидов и имеет достаточный уровень при более низких температурах по сравнению с кислород-ионной [2], что позволяет рассматривать протонпроводящие оксиды как перспективные материалы для создания среднетемпературных электрохимических устройств.

Из литературных источников следует, что самой высокой протонной проводимостью обладают оксидные материалы со структурой перовскита [3], среди которых большой интерес могут вызывать протонпроводящие оксиды на основе LaScO_3 . Оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ обладают высокими значениями протонной проводимости в среднетемпературном диапазоне (400–700 °C) [4], при этом в отличие от других широко известных протонпроводящих оксидов на основе BaCeO_3 – BaZrO_3 [5] демонстрируют высокую химическую стойкость по отношению к CO_2 -, H_2O -, CH_4 -содержащим атмосферам.

В литературе имеются сведения по влиянию допанта на структуру, электропроводность и числа переноса носителей заряда в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$. Достаточно подробно исследованы общая, ионная, кислород-ионная и протонная проводимости; проведены исследования о влиянии влажности и парциального давления кислорода газовой фазы на парциальные проводимости; изучено влияние границ зерен на процессы электропереноса в данных материалах [4]. Тем не менее, механизмы взаимодействия оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ с компонентами газовой фазы (воды, водорода и кислорода) исследованы слабо.

Цель работы. Выявление структурно-морфологических особенностей протонпроводящих стронцийзамещенных скандатов лантана и механизмов взаимодействия с ними компонентов газовой фазы (кислорода, воды и водорода).

В работе были решены следующие **задачи**:

1) проведены исследования элементного и фазового состава, кристаллической структуры и микроструктуры оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) методами атомно-эмиссионной спектроскопии, рентгеновской порошковой дифракции, растровой электронной микроскопии и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа;

2) установлены области преимущественной локализации дейтериевых в структуре оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ методом дифракции нейтронов;

3) исследована структура и микроструктура поликристаллических образцов оксидов $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ методами дифракции обратнорассеянных электронов и просвечивающей электронной микроскопии;

4) исследована локальная структура оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) методами ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H и ^{45}Sc ;

5) исследована термодинамика процессов взаимодействия газовой фазы, содержащей газообразные воду, кислород и водород, с оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) методом высокотемпературного термогравиметрического анализа в температурном диапазоне $300\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$, диапазонах парциальных давлений кислорода $8.1\text{--}50.7\text{ кПа}$, воды $6.1\text{--}24.3\text{ кПа}$ и водорода 4.1 кПа ;

6) разработана и сконструирована экспериментальная установка для исследования кинетики взаимодействия молекулярного водорода газовой фазы с оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) методом изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы; предложена и отработана методика проведения экспериментов;

7) исследованы процессы инкорпорирования протонов и дейтериевых из атмосферы молекулярного водорода в структуру протонпроводящих оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$); определены концентрации протонов

и дейтериев в температурном интервале 300–800 °С и интервале давлений водорода 0.2–2.0 кПа;

8) исследована кинетика обмена водорода газовой фазы с оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) методом изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы в температурном интервале 300–800 °С при давлении водорода 0.2 кПа; рассчитаны значения скоростей межфазного обмена и коэффициентов диффузии изотопов водорода (протия и дейтерия); определена скоростьопределяющая стадия обмена водорода;

9) исследована кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) методом изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы в температурном диапазоне 600–900 °С при давлении кислорода 1.01 кПа; рассчитаны значения скоростей межфазного обмена и коэффициентов диффузии кислорода; определена скоростьопределяющая стадия обмена кислорода;

10) предложена модель дефектообразования в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$.

На защиту выносятся следующие положения:

1) зависимости концентрации протонных дефектов от температуры в атмосферах $\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$, H_2O , $\text{H}_2\text{O--H}_2$ и H_2 ; зависимости скоростей межфазного обмена, коэффициента обмена и диффузии кислорода и водорода; зависимости электропроводности от температуры в атмосфере молекулярного водорода (протия и дейтерия); зависимости чисел переноса ионов от температуры в восстановительных атмосферах для оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$);

2) методика исследования процессов взаимодействия молекулярного водорода газовой фазы с протонпроводящими оксидами и механизм инкорпорирования протонов из атмосферы молекулярного водорода, типы протонных дефектов на поверхности и в объеме исследованных оксидов;

3) кристаллическая структура дейтерированных образцов оксидов и особенности локального окружения ионов скандия в зависимости от состава

оксидов после термообработки в атмосферах, содержащих газообразную воду и молекулярный водород;

4) особенности микроструктуры поликристалла оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$: размеры зерен, их распределение, структурные неоднородности, включающие границы между антифазными доменами и их роль в переносе протонов;

5) предложенная модель дефектообразования на основе представлений о перекомденсации структурных октаэдров как при замещении лантана на стронций, так и в процессах инкорпорирования воды и молекулярного водорода из газовой фазы;

6) предложенные модели для описания зависимости кажущегося уровня насыщения протонами от концентрации акцепторной примеси и термодинамические параметры процессов гидратации и окисления в атмосферах $\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{--H}_2\text{O}$;

7) скоростьопределяющие стадии обмена газообразных кислорода и водорода с поверхностью исследованных оксидов.

Научная новизна. Впервые экспериментально показана возможность инкорпорирования протонов и дейтериевых изотопов из атмосферы молекулярного водорода в оксиды со структурой перовскита на примере стронцийзамещенных скандатов лантана. Обнаружен термодинамический изотопный эффект растворимости изотопов водорода в исследуемых протонпроводящих оксидах.

Методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядре ^{45}Sc выявлено, что введение примеси и появление протонных дефектов в структуре оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) приводит к повышению локальной симметрии вокруг ионов скандия.

Методом нейтронной дифракции и протонного магнитного резонанса однозначно показано существование протонных дефектов, инкорпорированных в структуру стронцийзамещенных скандатов лантана из атмосферы, содержащей как газообразную воду, так и молекулярный водород; определены области преимущественной локализации дейтериевых изотопов в структуре скандата

лантана-стронция: дейтероны, главным образом, сосредоточены вокруг апикального кислорода позиции O1 (4c) структуры перовскита.

Методом высокотемпературного термогравиметрического анализа в атмосферах O_2-H_2O и H_2-H_2O установлено влияние парциальных давлений компонентов газовой фазы и концентрации стронция на кажущийся уровень насыщения протонами оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$). Рассчитаны значения энтальпий и энтропий процессов гидратации и окисления.

Методом изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы получены зависимости концентраций протонов и дейтеронов, инкорпорированных из атмосферы молекулярного водорода, от содержания стронция в оксидах $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$).

Методами просвечивающей электронной микроскопии и дифракции обратнорассеянных электронов в поликристаллическом образце оксида $La_{0.91}Sr_{0.09}ScO_{3-\delta}$ обнаружены протяженные дефекты, представляющие собой границы между антифазными доменами. Высказано предположение о существовании двух каналов диффузии водорода: один канал соответствует диффузии внутри зерна со структурой перовскита, другой – диффузии водорода в зоне обнаруженных протяженных дефектов.

Экспериментально показано, что в атмосфере молекулярного водорода оксиды $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ являются униполярными протонными проводниками в температурном диапазоне 500–800 °C на основе соответствия коэффициентов диффузии изотопов водорода, рассчитанных из результатов методов изотопного обмена водорода и электрохимического импеданса.

Методами изотопного обмена кислорода (водорода) с уравниванием изотопного состава газовой фазы показано, что скоростьюопределяющей стадией обмена как кислорода, так и водорода для стронцийзамещенных скандатов лантана является стадия обмена между формами кислорода (водорода) в адсорбционном слое и в газовой фазе.

Теоретическая значимость. Развита теоретические представления о механизме взаимодействия изотопов водорода с протонпроводящими

оксидами с учетом изотопных эффектов. На основе предложенной модели показана неравноценность форм изотопов водорода в адсорбционном слое оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$.

Предложена модель дефектообразования в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ на основе представлений о переконденсации структурных октаэдров как при замещении лантана на стронций, так и в процессах инкорпорирования воды и молекулярного водорода из газовой фазы.

Практическая значимость. Разработана и сконструирована экспериментальная установка для исследования процессов взаимодействия водорода газовой фазы с оксидами методом изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы; отработана методика исследования кинетики обмена и диффузии изотопов водорода (протия и дейтерия) в протонпроводящих оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$).

Предложен способ выделения протонной проводимости из величин ионной и кислород-ионной, рассчитанной из коэффициента диффузии кислорода.

Разработана методика исследования керамических образцов методом дифракции обратнорассеянных электронов.

Личный вклад автора. Постановка методик и проведение экспериментов методом высокотемпературной термогравиметрии, сборка экспериментальной установки для работы с изотопами водорода, проведение экспериментов методом изотопного обмена водорода, выполнение исследований методом растровой электронной микроскопии, разработка методики исследования керамических образцов методом дифракции обратнорассеянных электронов, обработка и анализ экспериментальных данных.

Аналитические измерения проведены сотрудниками центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН. Измерения электропроводности в атмосферах молекулярного водорода методом импедансной спектроскопии выполнены канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. М. И. Власовым; проведение экспериментов по изотопному обмену кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы – асп. А. В. Ходимчук;

синтез объектов исследования – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. А. Ю. Строевой в ИВТЭ УрО РАН. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопией проведены в ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН под руководством д-ра физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. О. М. Жигалиной. Исследования локальной структуры методом ядерного магнитного резонанса на ядре ^{45}Sc выполнены канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. А. Г. Смольниковым в ИФМ УрО РАН; методом нейтронной дифракции – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. И. А. Бобриковым в ОИЯИ; методом протонного магнитного резонанса – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. Н. А. Журавлевым под руководством д-ра хим. наук, гл. науч. сотр. Т. А. Денисовой в ИХТТ УрО РАН. Исследования методом рентгенофотоэлектронной микроскопии проведены д-ром хим. наук, вед. науч. сотр. А. В. Фетисовым в ЦКП «Урал-М» ИМЕТ УрО РАН.

Апробация работы. Результаты работы представлены на следующих российских и международных конференциях, семинарах и симпозиумах: Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 2016–2018; XX-ом Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016; 18th International Conference on Solid State Protonic Conductors, Oslo, Norway, 2016; Научной конференции грантодержателей РФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века», Москва, 2016; 21st International Conference on Solid State Ionics, Padua, Italy, 2017; Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике, Екатеринбург, 2017; 4th International Workshop Prospects on Protonic Ceramic Fuel Cells, Bordeaux, France, 2017; 14-ой конференции с международным участием «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», Черноголовка, 2018; 6-ой Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Черноголовка, 2019; International Symposium Isotopic Studies in Catalysis and Electrocatalysis, Poitiers, France, 2019.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 10 статьях в журналах, рекомендованных ВАК и Аттестационным советом УрФУ, 1 патенте, 23 тезисах докладов на конференциях, семинарах и симпозиумах всероссийского и международного уровней.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 156 страниц, включая 16 таблиц и 64 рисунка. Библиографический список содержит 186 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы; сформулированы цель и задачи работы; приведены основные положения, выносимые на защиту; определены научная новизна, теоретическая и практическая значимости полученных результатов; представлены методология и методы исследования; дана оценка достоверности полученных результатов; приведены сведения об апробации, личном вкладе автора и структуре диссертационной работы.

В **первой главе** представлены общие сведения о протонпроводящих оксидах; рассмотрен механизм образования протонных дефектов; приведены основные методы исследования дефектообразования; обобщены литературные данные о структуре оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$, их взаимодействии с H_2O -атмосферой, а также об электропереносе в данных оксидных материалах.

Во **второй главе** приведено описание методики синтеза и методов исследования полученных образцов; указано использованное оборудование.

Третья глава состоит из четырех разделов.

В **разделе 3.1** обсуждаются особенности дефектообразования в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$. LaScO_3 имеет структуру перовскита, в которой ион лантана La^{3+} окружен структурными октаэдрами ScO_6 с координационным числом (КЧ) иона скандия Sc^{3+} равным 6 [6] – рис. 1.

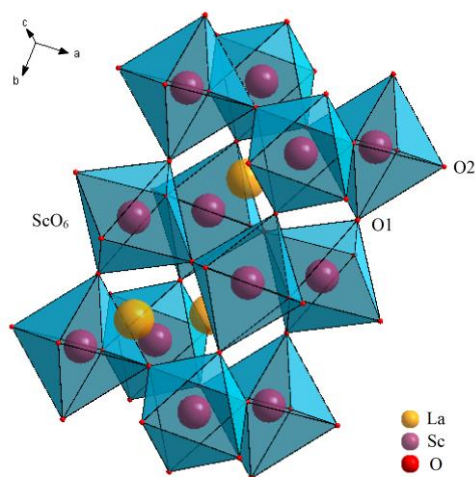


Рис. 1. Кристаллическая структура оксида LaScO_3

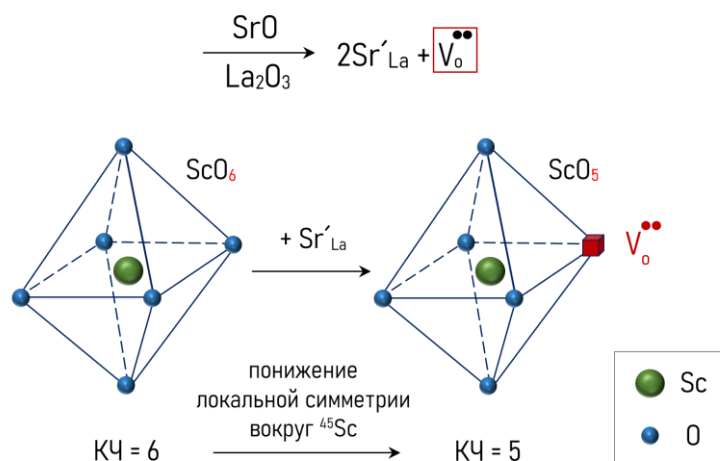


Рис. 2. Схема образования кислородной вакансии в оксиде $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$

Замещение лантана La^{3+} на стронций Sr^{2+} в оксиде LaScO_3 приводит к уменьшению содержания кислорода в решетке для соблюдения условия электронейтральности ячейки. Кислородный дефицит в оксидах со структурой перовскита обычно связывают с образованием кислородных вакансий и соответствующих полиэдров с координационным числом 5 (ScO_5), что должно приводить к понижению локальной симметрии иона Sc^{3+} – рис. 2.

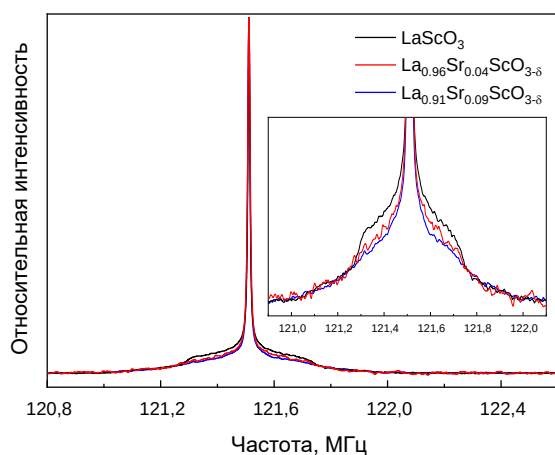


Рис. 3. ^{45}Sc ЯМР-спектры оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.04, 0.09$)

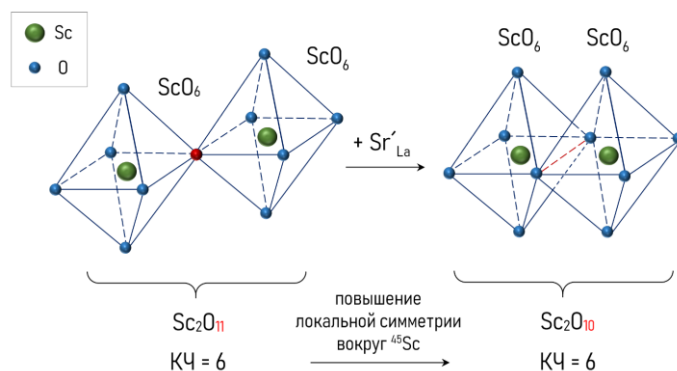


Рис. 4. Схема сочленения структурных октаэдров ScO_6 при введении стронция в решетку оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$

На ^{45}Sc ЯМР-спектрах (рис. 3) наблюдается одна линия, соответствующая только 6-координатному окружению иона скандия [7], при этом с увеличением уровня допирования стронцием вклад квадрупольно уширенной части спектра уменьшается, что свидетельствует об увеличении локальной симметрии Sc^{3+} .

Таким образом, для соединений $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ использование вакансионной модели дефектообразования мы считаем некорректным, поскольку появление вакансий должно привести к образованию 5-координатного окружения Sc^{3+} и уменьшить его локальную симметрию, чего **не наблюдается** в эксперименте.

Нами предложена альтернативная модель дефектообразования, которую мы назвали моделью *переконденсации структурных октаэдров*. В данной модели предполагается, что при замещении лантана на стронций в решетке оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ происходит смена способа сочленения кислородных ScO_6 -октаэдров: сочленение через общую вершину изменяется на сочленение через общее ребро – рис. 4. При таком способе сочленения ScO_6 -октаэдров координационное число скандия не изменяется и остается равным 6. Для экспериментального подтверждения предложенной модели были проведены микроструктурные исследования методами дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD), растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии.

В объеме и по границам зерен $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ не обнаружено каких-либо включений других фаз – рис. 5. Анализ межплоскостных расстояний подтвердил, что исследуемый образец имеет кристаллическую структуру перовскита (пространственная группа № 62 *Pnma*) – рис. 5 (а). Химическая неоднородность в образце на микроуровне отсутствует – рис. 5 (б, в). Сегрегации каких-либо элементов на границе зерен не выявлено, однако в теле зерен оксида обнаружены структурные неоднородности – рис. 5 (г).

Наряду с границами зерен на всей площади образца наблюдаются дефекты, представляющие собой прямые или произвольно изогнутые линии (обозначены буквами А и В на рис. 6а), не выходящие за границы зерна. Изображение границы двух участков одного зерна, полученное методом электронной микроскопии высокого разрешения (ЭМВР), иллюстрирует достаточно однородный контраст, свидетельствующий об отсутствии включений других фаз, кластеров примесных атомов или каких-либо еще неоднородностей в области большеугловых границ зерен – рис. 6 (б).

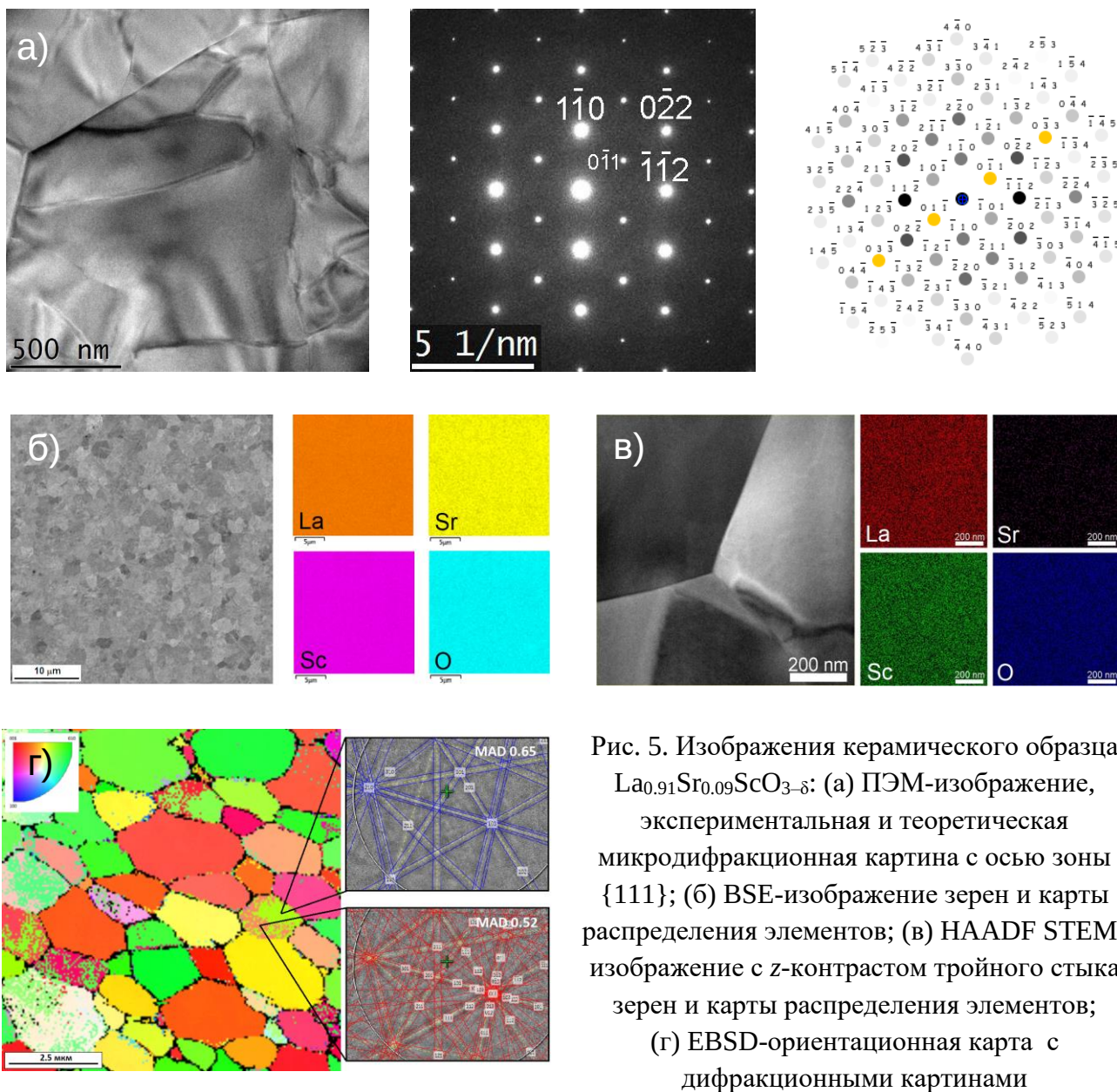


Рис. 5. Изображения керамического образца $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$: (а) ПЭМ-изображение, экспериментальная и теоретическая микродифракционная картина с осью зоны $\{111\}$; (б) BSE-изображение зерен и карты распределения элементов; (в) HAADF STEM-изображение с z-контрастом тройного стыка зерен и карты распределения элементов; (г) EBSD-ориентационная карта с дифракционными картинками

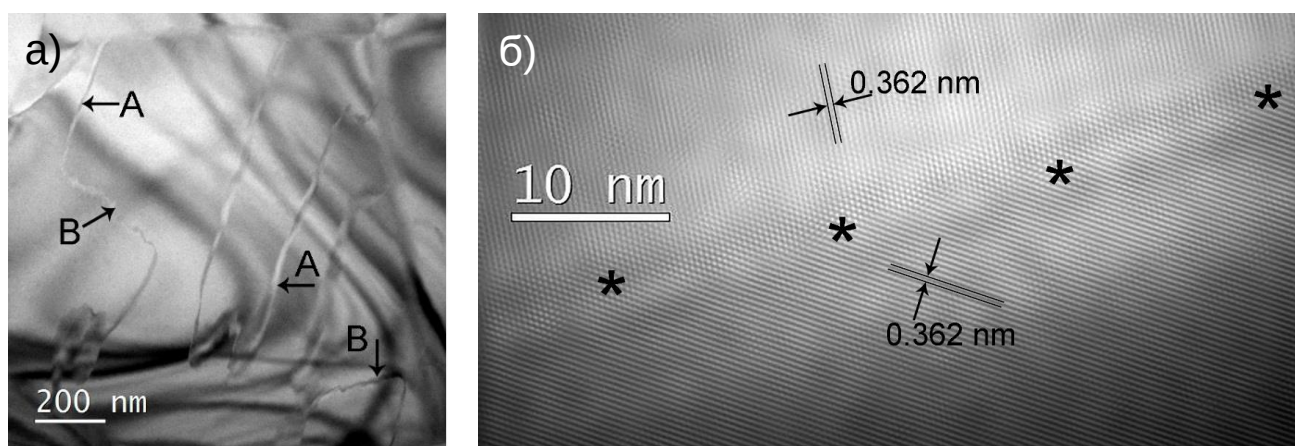


Рис. 6. (а) Светлопольное ПЭМ-изображение; (б) ЭМВР-изображение, где звездочками отмечена граница двух кристаллитов для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$

Обнаруженные дефекты не являются границами субзерен, а также не являются сверхструктурными дислокациями. Расположение, форма и характер изменения контраста свидетельствуют о том, что наблюдаемые дефекты можно отнести к границам между антифазными доменами [8]. Структуру антифазных границ в оксиде $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ можно представить, если рассмотреть сочленение друг с другом структурных октаэдров ScO_6 , когда два структурных октаэдра ScO_6 состыковываются через общее ребро, образуя структурные полиэдры Sc_2O_{10} – рис. 7.

В предлагаемой нами новой модели дефектообразования мы полагаем, что в протонпроводящих оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ со структурой перовскита дефицит кислорода, который образуется вследствие допирования стронцием, реализуется за счет изменения способа сочленения структурных октаэдров ScO_6 . Поэтому термодинамика процессов гидратации и гидрирования оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ также рассматривается как с применением традиционной вакансионной модели дефектообразования, так и в рамках предложенной нами модели *переконденсации структурных октаэдров*, использование которой нам представляется наиболее корректным.

В разделе 3.2 рассматриваются особенности химического равновесия между компонентами газовой фазы (газообразных воды, кислорода, водорода) и протонпроводящими оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$). Исследования процессов гидратации и окисления в $\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ - и $\text{H}_2\text{--H}_2\text{O}$ -атмосферах проводили с использованием метода высокотемпературного термогравиметрического анализа (ТГА) в интервале температур 300–950 °С,

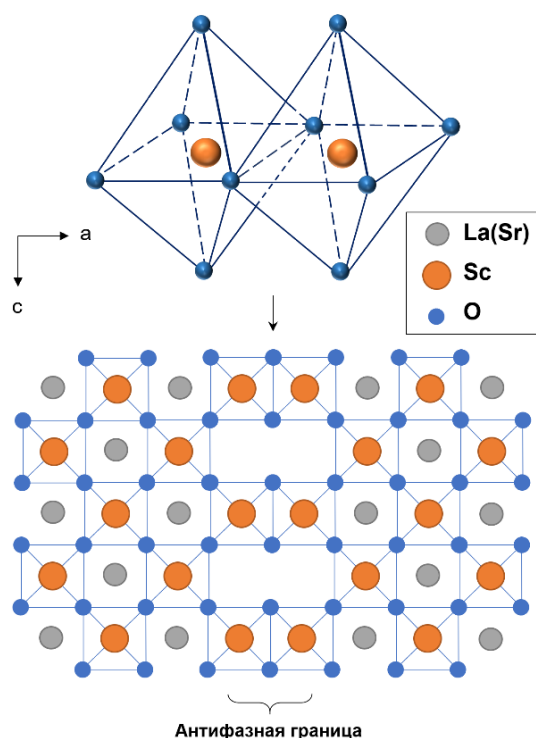


Рис. 7. Схематичное представление антифазной границы для оксида $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$

парциальных давлений воды 6.1–24.3 кПа и кислорода 8.1–50.7 кПа (или водорода 4.1 кПа) – рис. 8. Показано, что с понижением температуры и повышением уровня акцепторной примеси (рис. 8а), а также увеличением парциального давления паров воды в газовой фазе (рис. 8б) *кажущийся уровень насыщения протонами* оксидов увеличивается. С помощью полученных данных рассчитаны термодинамические параметры реакции гидратации (таблица 1).

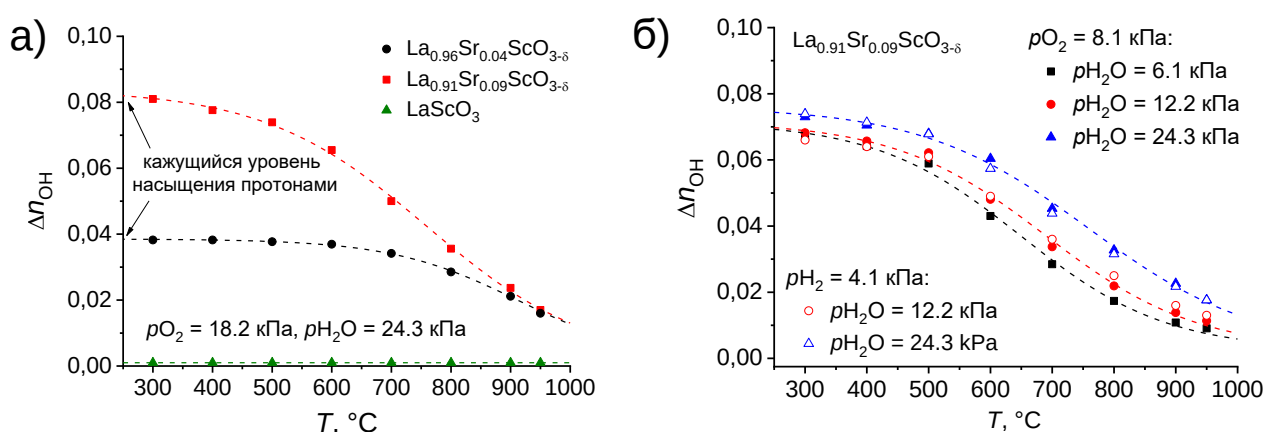


Рис. 8. Температурные зависимости концентрации протонных дефектов в оксидах: (а) $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) при $p_{H_2O} = 24.3$ кПа и $p_{O_2} = 18.2$ кПа; (б) $La_{0.91}Sr_{0.09}ScO_{3-\delta}$ при $p_{O_2} = 8.1$ кПа (или $p_{H_2} = 4.1$ кПа) и $p_{H_2O} = (6.1; 12.2; 24.3)$ кПа

Таблица 1

Значения энтальпии и энтропии реакции гидратации оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$

Оксид	ΔH_{hydr} , кДж моль ⁻¹	ΔS_{hydr} , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	Условия эксперимента		Авторы
			T , °C	p_{H_2O} , кПа	
$La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_{3-\delta}$	-61 ± 5	-88 ± 5	300–950	24.3	Данная работа
$La_{0.91}Sr_{0.09}ScO_{3-\delta}$	-97 ± 5	-112 ± 5			
$La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$	-105 ± 9	-116 ± 9	285–1200	1.9	[9]

Эксперименты по растворимости молекулярного водорода в оксидах $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) проводили с использованием метода изотопного обмена водорода (ИО Н/Д) с уравниванием изотопного состава газовой фазы в температурном интервале 300–800 °C и давлении водорода 0.2 кПа. Установлено, что с увеличением уровня акцепторной примеси и с понижением температуры *кажущийся уровень насыщения протонами (дейтеронами)* оксидов увеличивается – рис. 9.

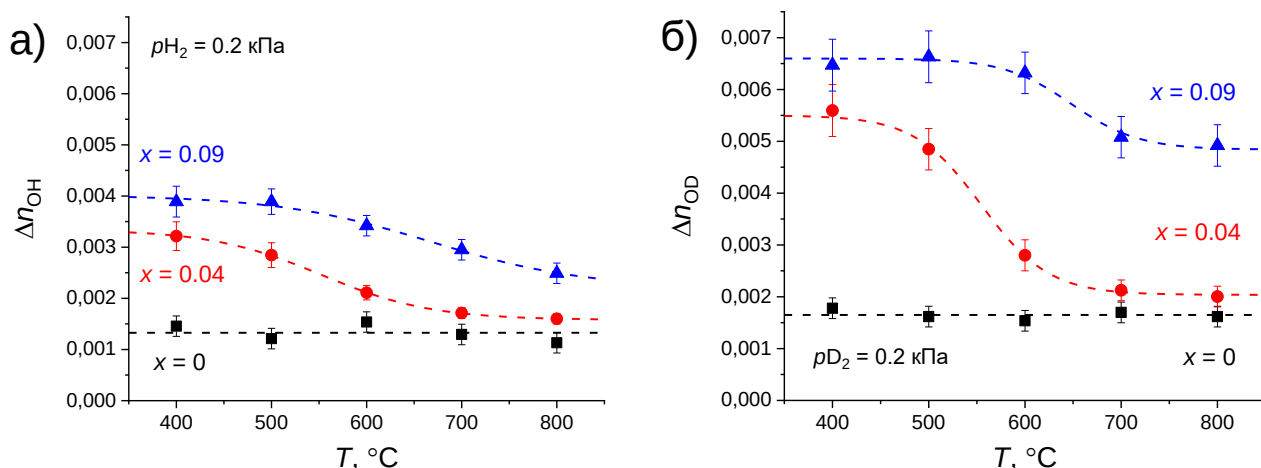


Рис. 9. Температурные зависимости концентрации (а) протонных и (б) дейтеронных дефектов в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) при давлении водорода 0.2 кПа

Методами протонного магнитного резонанса (^1H ЯМР) и нейтронной дифракции подтверждено наличие протонных (дейтеронных) дефектов в структуре оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0.04; 0.09$) как при взаимодействии с водой, так и с молекулярным водородом в газовой фазе – рис. 10.

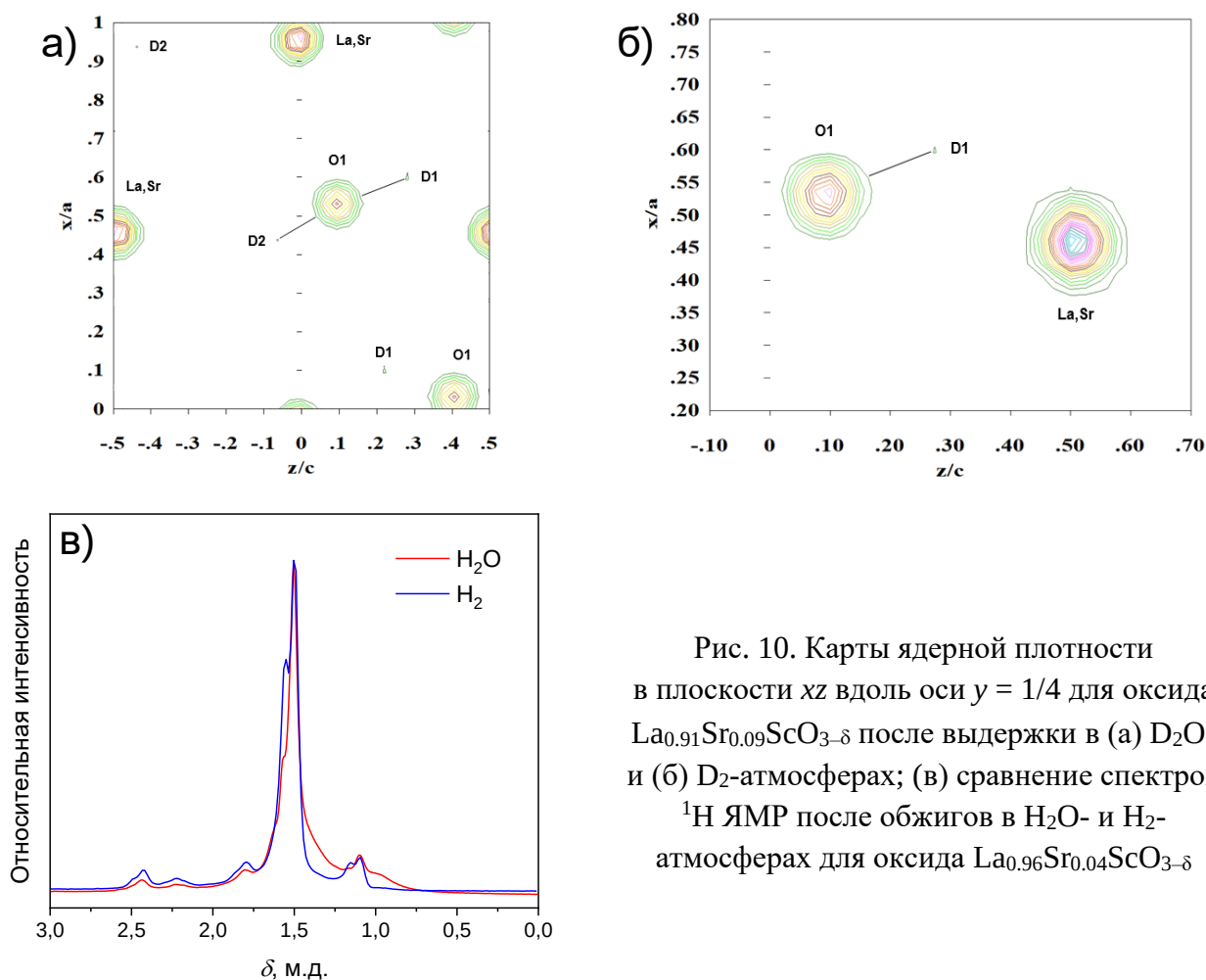


Рис. 10. Карты ядерной плотности в плоскости xz вдоль оси $y = 1/4$ для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ после выдержки в (а) D_2O - и (б) D_2 -атмосферах; (в) сравнение спектров ^1H ЯМР после обжигов в H_2O - и H_2 -атмосферах для оксида $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$

Анализ карт ядерной плотности для $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ после выдержек в D_2O - и D_2 -атмосферах выявил дополнительную ядерную плотность возле узлов апикального кислорода в позиции O1 (4c) – рис. 10 (а, б). Спектры ^1H ЯМР образцов $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$ после выдержек в H_2O - и H_2 -атмосферах (рис. 10в) аналогичны друг другу: существует одно явно выраженное структурное состояние, вероятно соответствующее преимущественной локализации протонов в O1 (4c) позиции кислорода, а также наблюдаются парные пики, которые, по-видимому, соответствуют неэквивалентным позициям водорода в структуре оксида.

Ранее было установлено, что введение стронция приводит к увеличению локальной симметрии иона скандия Sc^{3+} в структуре $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ (рис. 3). Появление протонных дефектов в оксидах как в H_2O -, так и в H_2 -атмосферах приводит к еще большему уменьшению относительного вклада квадрупольно уширенной части ^{45}Sc ЯМР спектров – рис. 11.

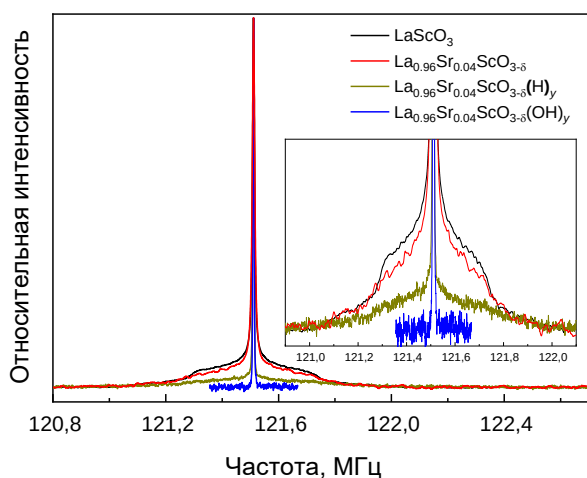


Рис. 11. ^{45}Sc ЯМР-спектры оксида $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_{3-\delta}$ до и после выдержки в H_2O - и H_2 -атмосферах. Образец LaScO_3 выдержкам не подвергался и приведен в качестве сравнения

Во влажных атмосферах (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 *кажущимся* уровнем насыщения протонами образцов (рис. 12а), в то время как для оксидов, выдержанных в атмосфере молекулярного водорода (H_2 и D_2) с увеличением концентрации стронция аналогичного соответствия не наблюдается (рис. 12б).

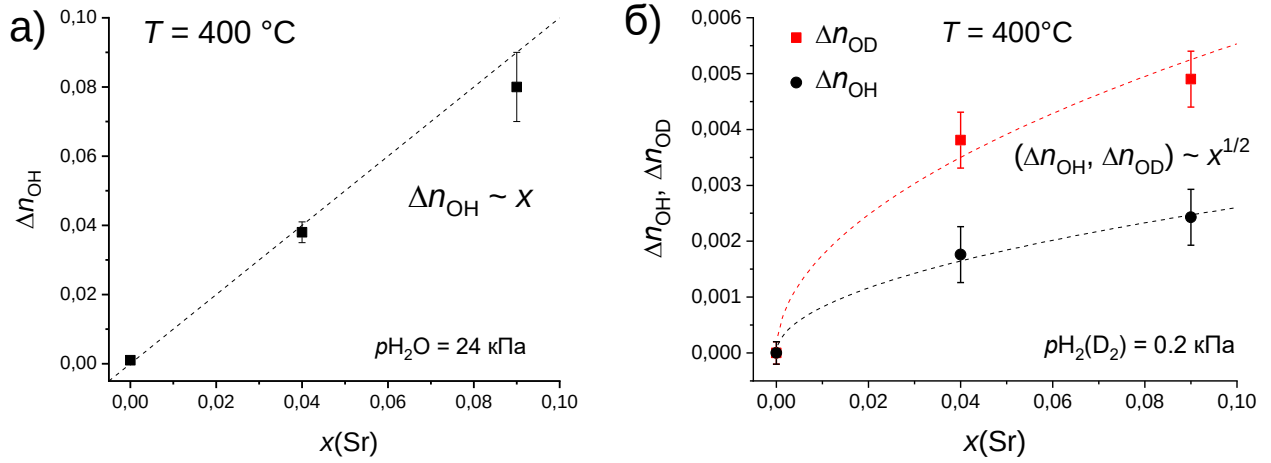


Рис. 12. Зависимости кажущегося уровня насыщения протонами (дейтронами) (а) во влажной атмосфере и (б) в атмосфере молекулярного водорода при $T = 400$ °C для оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) от уровня допирования стронцием

Таблица 2

Модели дефектообразования в оксидах $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ в различных газовых атмосферах

H_2O	H_2
Вакансионная модель дефектообразования	
$H_2O + V_o^{\bullet\bullet} + O_o^{\times} = 2OH_o^{\bullet}$ (1)	$\frac{1}{2}H_2 + O_o^{\times} = OH_o^{\bullet} + e'$ (7)
	$V_o^{\bullet\bullet} + e' = V_o^{\bullet}$ (8)
$[V_o^{\bullet\bullet}] = \frac{[Sr'_{La}]}{2} = \frac{x}{2}$ (2)	$[OH_o^{\bullet}] = \sqrt{K_H} \cdot \sqrt{pH_2^{1/2} \cdot [O_o^{\times}] \cdot [V_o^{\bullet\bullet}]}$ (9)
$[OH_o^{\bullet}] = x$ (3)	$[OH_o^{\bullet}] \sim \sqrt{x}$ (10)
Модель переконденсации структурных октаэдров	
$(Sc_2O_5)^{4-} + H_2O = 2(ScO_3)^{3-} + 2H^+$ (4)	$(Sc_2O_5)^{4-} + \frac{1}{2}H_2 = (Sc_2O_5)^{4-} + H^+ + e^-$ (11)
	$(Sc_2O_5)^{4-} + e^- = (Sc_2O_5)^{5-}$ (12)
$[(Sc_2O_5)^{4-}] = \frac{x}{2}$ (5)	$[H^+] = \sqrt{K_H} \cdot \sqrt{pH_2^{1/2} \cdot [(Sc_2O_5)^{4-}]}$ (13)
$[H^+] = x$ (6)	$[H^+] \sim \sqrt{x}$ (14)

Процессы инкорпорирования водорода могут быть объяснены в рамках двух моделей дефектообразования: известной вакансионной модели и предложенной нами модели *переконденсации структурных октаэдров* (таблица 2). Использование модели *переконденсации структурных октаэдров*,

где количеству вакансий $[V_O^{\bullet\bullet}]$ формально соответствует количество структурных полиэдров Sc_2O_{10} $[(\text{Sc}_2\text{O}_5)^{4-}]$, представляется наиболее корректным, поскольку объясняет повышение локальной симметрии иона Sc^{3+} (рис. 3 и рис. 11) и отвечает условию сохранения его координационного числа равного 6.

В разделе 3.3 рассмотрена кинетика взаимодействия компонентов газовой фазы (кислорода и водорода) с оксидами $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) в диапазоне температур 300–900 °C и давлений кислорода 1.01 кПа и водорода 0.2 кПа. Получены значения коэффициентов диффузии кислорода и скоростей межфазного обмена кислорода и водорода для оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) – рис. 13 (а, б).

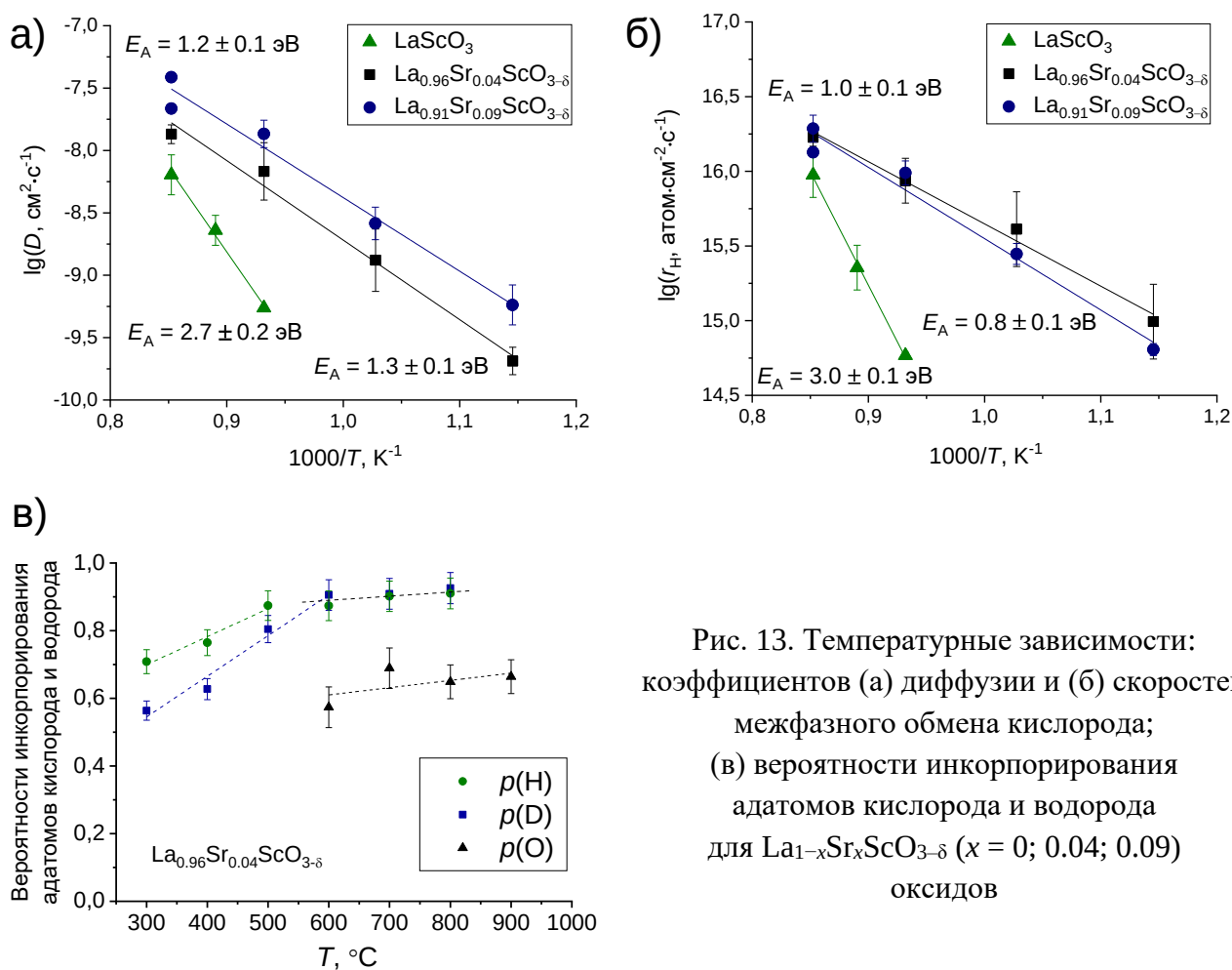


Рис. 13. Температурные зависимости: коэффициентов (а) диффузии и (б) скоростей межфазного обмена кислорода; (в) вероятности инкорпорирования атомов кислорода и водорода для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) оксидов

Анализ скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода и водорода (рис. 13в) показал, что скоростьюопределяющей стадией обмена как кислорода, так и водорода газовой фазы для стронцийзамещенных скандатов лантана является стадия диссоциативной адсорбции.

На основании специально проведенного эксперимента методом изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы, включающего последовательное утяжеление образца дейтерием, показана неравноценность адсорбционных центров водорода, вызванная как неоднородностью поверхности оксида, так и наличием двух изотопных адсорбированных форм водорода с различными энергиями связи.

В разделе 3.4 рассмотрены процессы массо- и электропереноса в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ в атмосферах $\text{H}_2(\text{D}_2)$, $\text{H}_2\text{--H}_2\text{O}$ и H_2O .

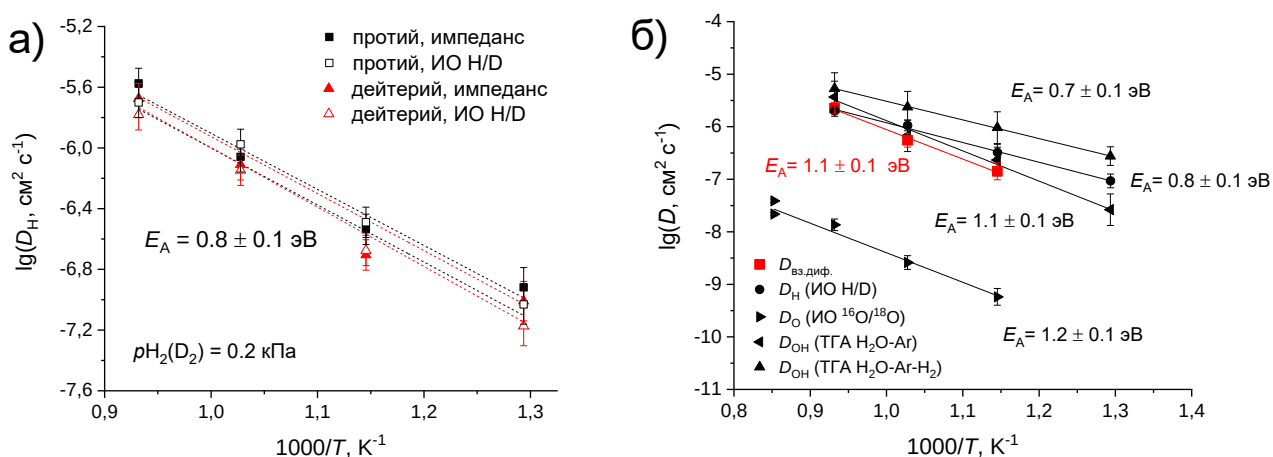


Рис. 14. Температурные зависимости: (а) коэффициентов диффузии протия и дейтерия, рассчитанных из данных ИО Н/Д и из электропроводности в атмосфере молекулярного водорода; (б) химических коэффициентов диффузии водорода D_{OH} в атмосферах влажного аргона ($\text{H}_2\text{O--Ar}$) и влажного водорода ($\text{H}_2\text{O--Ar--H}_2$) в сравнении с коэффициентами диффузии кислорода D_{O} и водорода D_{H} , а также коэффициента взаимной диффузии кислорода и водорода $D_{\text{вз.диф}}$ для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$

Установлено, что в диапазоне температур 500–800 °С и давлении водорода 0.2 кПа значения коэффициентов диффузии водорода (протия и дейтерия), полученные методами изотопного обмена водорода (ИО Н/Д) и рассчитанные из общей электропроводности для оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ в атмосфере молекулярного водорода с использованием уравнения Нернста–Эйнштейна,

совпадают в пределах ошибки определения – рис. 14 (а). Совпадение коэффициентов диффузии, полученных двумя независимыми методами в одних условиях, говорит о том, что оксид $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ является униполярным протонным проводником в атмосфере молекулярного водорода.

Из рис. 14 (б) следует, что значения коэффициента химической диффузии водорода $D_{\text{ОН}}$ (ТГА $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$), полученные методом высокотемпературной термогравиметрии во влажной атмосфере, совпадают со значениями коэффициента взаимной диффузии ионов кислорода и водорода $D_{\text{вз.диф.}}$, рассчитанными по формуле (15) с использованием коэффициентов диффузии кислорода $D_{\text{О}}$ и водорода $D_{\text{Н}}$, измеренных изотопными методами [10].

$$D_{\text{вз.диф.}} = \frac{\tilde{f} \cdot z_{\text{О}} \cdot z_{\text{Н}} \cdot D_{\text{О}} \cdot D_{\text{Н}}}{z_{\text{О}}^2 \cdot C_{\text{О}} \cdot D_{\text{О}} + z_{\text{Н}}^2 \cdot C_{\text{Н}} \cdot D_{\text{Н}}}, \quad (15)$$

где $\tilde{f}$ – корреляционный множитель; $z_{\text{О}}$ и $z_{\text{Н}}$ – заряд ионов кислорода и водорода; $C_{\text{О}}$ и $C_{\text{Н}}$ – концентрации кислорода и водорода в оксиде соответственно. Таким образом, во влажной атмосфере в температурном диапазоне 500–800 °С ионный перенос в оксиде $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ осуществляется при сопряженной диффузии ионов кислорода и водорода.

ВЫВОДЫ

1. Разработана и сконструирована экспериментальная установка для исследования кинетики взаимодействия молекулярного водорода газовой фазы с оксидами методом изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы. Предложена и отработана методика проведения экспериментов на примере $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$).

2. Впервые методами протонного магнитного резонанса и дифракции нейтронов экспериментально показана возможность инкорпорирования протонов и дейтеронов из атмосферы молекулярного водорода в структуру протонпроводящих оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0.04; 0.09$). Обнаружен термодинамический изотопный эффект растворимости изотопов водорода в исследуемых протонпроводящих оксидах.

3. Развита теоретическая модель механизма обмена изотопов водорода с протонпроводящими оксидами с учетом изотопных эффектов. На основе предложенной модели показана неравноценность адсорбционных форм изотопов водорода на поверхности оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$.

4. Показано, что скоростью определяющей стадией обмена как кислорода, так и водорода для стронцийзамещенных скандатов лантана является стадия диссоциативной адсорбции кислорода (водорода).

5. Показано, что в атмосфере молекулярного водорода оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0.04; 0.09$) являются униполярными протонными проводниками в температурном диапазоне 500–800 °С. Высказано предположение о существовании двух каналов диффузии водорода: один канал отвечает диффузии внутри зерна со структурой перовскита, другой соответствует диффузии водорода в зоне обнаруженных протяженных дефектов, представляющих собой границы между антифазными доменами.

6. Установлено, что с повышением концентрации акцепторной примеси и парциальных давлений воды и водорода в газовой фазе кажущийся уровень насыщения протонами оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ увеличивается. Показано, что заметного окисления оксидов не происходит при инкорпорировании воды из газовой фазы.

7. Определены области преимущественной локализации дейтериевых дефектов в структуре стронцийзамещенных скандатов лантана: дейтериевые дефекты, главным образом, сосредоточены вокруг апикального кислорода позиции O1 (4c) в элементарной ячейке. Показано, что введение примеси и появление протонных дефектов в структуре оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.04; 0.09$) приводит к повышению локальной симметрии вокруг ионов скандия.

8. Впервые для оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ предложена модель дефектообразования на основе представлений о переконденсации структурных октаэдров как при замещении лантана на стронций, так и в процессах инкорпорирования воды и молекулярного водорода из газовой фазы.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Faro, M. L. Solid Oxide-Based Electrochemical Devices: Advances, Smart Materials and Future Energy Application / M. L. Faro // Academic Press, 2020. – 310 p.
2. Fabbri, E. Towards the next generation of solid oxide fuel cells operating below 600 °C with chemically stable proton-conducting electrolytes / E. Fabbri, L. Bi, D. Pergolesi, E. Traversa // Advanced Materials. – 2012. – V. 24. – P. 195–208.
3. Kreuer, K. D. Proton-conducting oxides / K. D. Kreuer // Annual Review of Materials Research. – 2003. – V. 33. – P. 333–359.
4. Строева, А. Ю. Дефектная структура и физико-химические свойства перовскитов на основе LaScO: дис. ... к-та хим. наук / Анна Юрьевна Строева. Екатеринбург, 2011. – 163 с.
5. Ryu, K. H. Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃–BaZrO₃ solid solutions / K. H. Ryu, S. M. Haile // Solid State Ionics. – 1999. – V. 125. – P. 355–367.
6. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in Halides and Chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Cryst. – 1976. – V. A32. – № 5. – P. 751–767.
7. Kim, N. Scandium coordination in solid oxides and stabilized zirconia: ⁴⁵Sc NMR / N. Kim, C. H. Hsieh, J. F. Stebbins // Chemistry of Materials. – 2006. – V. 18. – P. 3855–3859.
8. Fultz, B. Transmission electron microscopy and diffractometry of materials / B. Fultz, J. Howe. // Springer Science & Business Media, 2013. – 764 p.
9. Okuyama, Y. Incorporation and conduction of proton in Sr-doped LaMO₃ (M = Al, Sc, In, Yb, Y) / Y. Okuyama, T. Kozai, S. Ikeda, M. Matsuka, T. Sakai, H. Matsumoto // Electrochimica Acta. – 2014. – V. 125. – P. 443–449.
10. Чеботин, В. Н. Химическая диффузия в твердых телах / В. Н. Чеботин // М.: Наука, 1989. – 208 с.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. **Farlenkov, A. S.** Oxygen isotope exchange in proton-conducting oxides based on lanthanum scandates / **A. S. Farlenkov**, A. V. Khodimchuk, N. A. Shevyrev, A. Yu. Stroeve, A. V. Fetisov, M. V. Ananyev // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 48 – P. 26577–26588. (0,75 п.л. / 0,13 п.л.) Scopus, WoS.
2. **Farlenkov, A. S.** Interaction of O₂, H₂O and H₂ with proton-conducting oxides based on lanthanum scandates / **A. S. Farlenkov**, N. A. Zhuravlev, T. A. Denisova, M. V. Ananyev // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 48 – P. 26419–26427. (0,56 п.л. / 0,14 п.л.) Scopus, WoS.
3. 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, V. M. Zainullina, M. A. Korotin, **A. S. Farlenkov**, M. V. Ananyev // Physical Chemistry and Chemical Physics. – 2019. – V. 21 – P. 7989–7995. (0,44 п.л. / 0,09 п.л.) Scopus, WoS.
4. **Farlenkov, A. S.** Oxygen isotope exchange in doped lanthanum zirconates / **A. S. Farlenkov**, A. V. Khodimchuk, V. A. Eremin, E. S. Tropin, A. V. Fetisov, N. A. Shevyrev, I. I. Leonidov, M. V. Ananyev // Journal of Solid State Chemistry. – 2018. – V. 268. – P. 45–54. (0,63 п.л. / 0,08 п.л.) Scopus, WoS.
5. 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. – V. 43. – P. 13373–13382. (0,63 п.л. / 0,21 п.л.) Scopus, WoS.

6. Vlasov, M. I. 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 / M. I. Vlasov, M. V. Ananyev, **A. S. Farlenkov**, A. I. Slesarev, A. Yu. Stroeve, I. A. Weinstein // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V.43 – P. 17364–17372. (0,56 п.л. / 0,09 п.л.) Scopus, WoS.

7. **Farlenkov, A. S.** Water uptake, ionic and hole transport in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$. **A. S. Farlenkov**, L. P. Putilov, M. V. Ananyev, E. P. Antonova, V. A. Eremin, A. Yu. Stroeve, E. A. Sherstobitova, V. I. Voronin, I. F. Berger, V. I. Tsidilkovski, V. P. Gorelov // Solid State Ionics. – 2017. – V. 306. – P. 126–136. (0,69 п.л. / 0,06 п.л.) Scopus, WoS.

8. **Farlenkov, A. S.** Local disorder and water uptake in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ / **A. S. Farlenkov**, A. G. Smolnikov, M. V. Ananyev, A. V. Khodimchuk, A. L. Buzlukov, A. V. Kuzmin, N. M. Porotnikova // Solid State Ionics. – 2017. – V. 306. – P. 82–88. (0,44 п.л. / 0,06 п.л.) Scopus, WoS.

9. Antonova, E. P. Oxygen isotope exchange, water uptake and electrical conductivity of Ca-doped lanthanum zirconate / E. P. Antonova, **A. S. Farlenkov**, E. S. Tropin, V. A. Eremin, A. V. Khodimchuk, M. V. Ananyev // Solid State Ionics. – 2017. – V. 306. – P. 112–117. (0,38 п.л. / 0,06 п.л.) Scopus, WoS.

10. **Farlenkov, A. S.** Oxygen isotope exchange in doped calcium and barium zirconates / **A. S. Farlenkov**, M. V. Ananyev, V. A. Eremin, N. M. Porotnikova, E. Kh. Kurumchin, B. T. Melekh // Solid State Ionics. – 2016. – V. 290. – P. 108–115. (0,5 п.л. / 0,08 п.л.) Scopus, WoS.

Другие публикации:

Патент

Ананьев М. В. Патент РФ «Способ определения концентрации протонов в протон-проводящих оксидных материалах» / М. В. Ананьев, **А. С. Фарленков**, В. А. Еремин. № 2569172. ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург. Приоритет 05.05.2014.

Тезисы докладов:

1. **Farlenkov, A. S.** Isotopic exchange between hydrogen from the gas phase and proton-conducting oxides based on lanthanum scandate / **A. S. Farlenkov**, N. M. Porotnikova, M. I. Vlasov, M. V. Ananyev // International Symposium Isotopic Studies in Catalysis and Electrocatalysis. – Book of abstracts. – Poitiers, France, 2019. – P. 30–31. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.)

2. **Farlenkov, A.** Special aspects of hydrogen uptake in proton-conducting oxides: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ in comparison with $\text{BaZr}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ / **A. Farlenkov**, M. Ananyev, N. Porotnikova, E. Tropin, A. Kuzmin, E. Kurumchin // 21st International Conference on Solid State Ionics. – Book of abstracts. – Padova, Italy, 2017. – P. 541. (0,04 п.л. / 0,01 п.л.)

3. **Farlenkov, A. S.** Special aspects of water uptake in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ / **A. S. Farlenkov**, M. V. Ananyev // International Workshop on Protonic Ceramic Fuel Cells Status & Prospects. – Book of abstracts. – Bordeaux, France, 2017. – P. 54. (0,04 п.л. / 0,02 п.л.)

4. **Farlenkov, A. S.** Water uptake in solid state protonic conductors based on lanthanum scandate / **A. S. Farlenkov**, M. V. Ananyev, L. P. Putilov, A. V. Kuzmin, V. I. Tsidilkovski // The 18th International Conference on Solid State Protonic Conductors. – Book of abstracts. – Oslo, Norway, 2016. – P. 190. (0,04 п.л. / 0,01 п.л.)