

ПОДВИЖНОСТЬ КИСЛОРОДА МАТЕРИАЛОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕМБРАН (ОБЗОР)¹

© 2019 г. В. А. Садыков^{a, b, *}, Е. М. Садовская^{a, b}, Н. Ф. Еремеев^{a, **}, П. И. Скрябин^a,
А. В. Краснов^a, Ю. Н. Беспалко^a, С. Н. Павлова^a, Ю. Е. Федорова^a,
Е. Ю. Пикалова^{c, d}, А. В. Шляхтина^e

^aИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирской государственной университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

^cИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН
ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137 Россия

^dУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^eИнститут химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: sadykov@catalysis.ru

**e-mail: yermeev21@catalysis.ru

Поступила в редакцию 29.11.2018 г.

После доработки 16.01.2019 г.

Принята к публикации 12.03.2019 г.

Одним из важных факторов, определяющих электрохимическую активность электродов твердооксидных топливных элементов, а также проницаемость кислород- и протонпроводящих мембран на основе материалов со смешанной электронной и кислород-ионной проводимостью, является транспорт кислорода: его подвижность и реакционная способность. В настоящей работе обобщены данные по кислородному транспорту, полученные для ряда материалов таких устройств с использованием современных методик изотопного обмена кислорода. На основании разработанной модели диффузии и обмена кислорода, ряд материалов ТОТЭ и мембран был изучен методом изотопного обмена кислорода с $^{18}\text{O}_2$ и C^{18}O_2 в изотермическом и термопрограммированном режимах с использованием закрытого и проточного реакторов. Для материалов твердых электролитов (допированные диоксиды церия и циркония), а также протонпроводящих материалов ($\text{Ln}_{3.5}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_{11.25}$) показано влияние неоднородности состава на подвижность кислорода. Для $\text{Ln}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ показано сильное влияние структуры на кислородную подвижность. Для оксидов с асимметричной структурой, в которых перенос кислорода реализуется по кооперативному механизму ($\text{La}_2(\text{Mo}, \text{W})_2\text{O}_9$, $(\text{Ln}, \text{Ca})_2\text{NiO}_4$), введение допанта нарушает кооперативный перенос, приводя к понижению кислородной подвижности и, в ряде случаев, появлению дополнительных каналов медленной диффузии. Для нанокompозитов $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3\text{—Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$, являющихся материалами катода ТОТЭ и функционального слоя кислородпроводящих мембран, наблюдалось наличие 2-х каналов диффузии, причем более подвижный кислород соответствует фазе со структурой флюорита и межфазным границам, а менее подвижный – фазе со структурой перовскита. Это реализуется благодаря особенностям перераспределения катионов между фазами.

Ключевые слова: изотопный обмен кислорода, самодиффузия, допированные церий-циркониевые оксиды, допированные силикаты лантана, смешанные никелаты–кобальтиты празеодима, слоистые никелаты лантаноидов, молибдаты/вольфраматы лантаноидов, композиты

DOI: 10.1134/S0424857019080140

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются экологически безопасными устрой-

ствами для получения электроэнергии из водорода или синтез-газа. ТОТЭ являются перспективными источниками энергии для стационарных энергоустановок [1–8]. Водород или синтез-газ, энергию которых преобразуют в электрическую, получают из топлива (в том числе биотоплива) как непосредственно на аноде (внутренний ри-

¹ Публикуется по докладу на XIV Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела” (Черноголовка, 9–13 сентября 2018 г.).

форминг) [7, 9, 10], так и в различного рода реакторах (внешний риформинг), в том числе на основе каталитических мембран (кислород- и протонпроводящих) [3, 5, 7, 11–13]. Такие мембраны обладают селективной проницаемостью по водороду и кислороду и позволяют получать водород или синтез-газ в каталитической реакции путем выделения реагента (кислород) или продукта (водород).

Одним из важных факторов, определяющих электрохимическую активность электродов ТОТЭ со смешанной электронной и кислородной проводимостью, является транспорт кислорода: его подвижность и реакционная способность [5, 14–16]. В частности, известная модель Адлера–Лэйна–Стила [14, 17, 18] связывает электрохимическую активность электродов с подвижностью и реакционной способностью кислорода материала, из которого изготовлен электрод, наряду с другими факторами, такими как морфологические и текстурные характеристики электрода. Эти свойства являются важными характеристиками катода, так как в случае низкой кислородной подвижности проходящая на нем реакция восстановления кислорода лимитируется трехфазной границей газ/катод/электролит.

Помимо очевидного влияния транспорта кислорода на работу кислородпроводящих мембран, он влияет и на работу протонпроводящих мембран: во-первых, один из механизмов протонного транспорта предполагает участие структурных гидроксидов (“экипажный” механизм) [19]; во-вторых, дополнительный выход водорода может быть получен реакцией разложения воды с последующим переносом анионов кислорода через мембрану [20]. Поэтому необходимость исследования подвижности и реакционной способности кислорода материалов ТОТЭ и каталитических мембран не вызывает сомнения.

Подвижность кислорода и его реакционная способность на поверхности исследуются рядом методов, включая измерение ионной проводимости, изотопный обмен кислорода, релаксационные методы и т.д. [7, 21–29]. Для методов изотопного обмена, в силу различных скоростей обмена в газовой фазе и в образце существенно большая скорость во втором случае позволяет корректно регистрировать скорость обмена в образце, благодаря чему метод получил широкое развитие. Явление изотопного обмена известно с начала XX в. Первыми работами, в которых использовался обмен с применением стабильных изотопов для изучения кинетики обмена кислорода с оксидными системами, можно считать работы Цименса (Zimens) и Винтера (Winter), которые были опубликованы в конце 1940-х–начале 1950-х годов [30, 31]. В конце 1950-х годов была описана кинетика изотопного обмена кислорода на по-

верхности простых оксидов [32], однако данная модель нуждалась в существенной доработке. В 1960-е годы большой вклад в развитие методов изотопного обмена кислорода внесли советские ученые Г.К. Боресков, В.С. Музыкантов и другие, которые начали отходить от исследования чистых оксидов и перенесли применение методов на другой уровень, применяя его для исследования замещенных оксидов, композитов и т.д. [21]. Одновременно и независимо К. Клиром (Klier) и соавторами также была предложена теория изотопного обмена [33]. Впоследствии как методы проведения эксперимента, так и модели для расчета характеристик подвижности кислорода были усовершенствованы: за последние четверть века за рубежом исследования представлены работами Килнера (Kilner) [22, 25, 34], Адлера (Adler) [35], и других авторов [36, 37]; в России, в частности, известны работы Садовой [23, 24, 38], Курумчина, Ананьева [39–41].

На данный момент принято различать два основных варианта метода изотопного обмена кислорода:

1. Метод изотопного обмена кислорода с анализом газовой фазы в различных динамических условиях (динамический, статический, статический с циркуляцией, импульсный) [23, 24, 38–42].

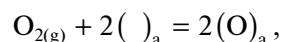
2. Метод изотопного обмена кислорода с анализом концентрации изотопов в твердом теле и с анализом профиля распределения метки в объеме образца [22, 25, 34, 37].

В настоящей работе обобщены данные по кислородному транспорту, полученные авторским коллективом для ряда материалов ТОТЭ и каталитических мембран с использованием современных методик изотопного обмена кислорода с анализом газовой фазы.

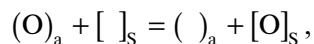
ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Взаимодействие O_2 с оксидами идет по механизму диссоциативной адсорбции–десорбции [43–45], включающему стадии:

- 1) физической адсорбции;
- 2) химической адсорбции с диссоциацией:

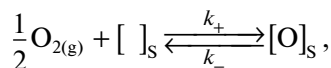


- 3) внедрения (собственно обмен):



где $O_{2(g)}$ – молекулярный кислород газовой фазы; $()_a$ и $[]_s$ – посадочная площадка и кислородная вакансия на поверхности, соответственно; $(O)_a$ и $[O]_s$ – адсорбированный и поверхностный атом

кислорода, соответственно. Брутто-процесс можно записать как



где k_+ и k_- – эффективные константы прямой и обратной реакции, соответственно.

Эффективная константа обмена k_{eff} определяется как коэффициент пропорциональности между изменением концентрации кислородных вакансий $C_{V_{\text{O}}}$ и вызванным им потоком обменивающегося кислорода (j):

$$j = -k_{\text{eff}} \Delta C_{V_{\text{O}}}.$$

В состоянии равновесия $k_{\text{eff}} = k_{\text{ex}}$, которую можно выразить как

$$k_{\text{ex}} = k_+ \sqrt{\frac{P_{\text{O}_2} \tilde{C}_{V_{\text{O}}}^{\cdot\cdot}}{P_{\text{O}_2}^{\ominus} \tilde{C}_{\text{O}}}} = k_+ \sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}^{\ominus}} \frac{\delta}{n - \delta}},$$

где k_{ex} – константа обмена; C_{O} – концентрация анионов кислорода; надчеркивание тильдой означает отношение к состоянию равновесия; δ и n – кислородная нестехиометрия и стехиометрическое содержание кислорода в оксиде, соответственно [22, 46]. Именно величина k_{ex} вычисляется из данных, полученных методами изотопного обмена кислорода.

Процесс переноса каждого типа частиц i в объеме твердого тела в отсутствие градиента химического потенциала можно описать коэффициентом самодиффузии или коэффициентом хаотической диффузии D_i , который подчиняется законам Фика. Стоит отметить, что коэффициент самодиффузии изотопа кислорода D_{O}^* (англ. tracer diffusion coefficient), определяемый методами изотопного обмена кислорода, связан с коэффициентом самодиффузии кислорода D_{O} (англ. oxygen self-diffusion coefficient) соотношением:

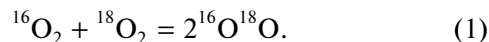
$$D_{\text{O}}^* = f_{\text{O}} D_{\text{O}},$$

где f_{O} – корреляционный множитель (как правило, $0.5 \leq f_{\text{O}} \leq 1$), соответствующий взаимному влиянию встречных потоков анионов природного и меченного изотопов кислорода [34].

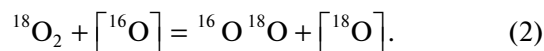
Отношение коэффициента диффузии и константы обмена называется характеристической толщиной $L_C = D_{\text{O}}/k_{\text{ex}}$. Если характерный размер частицы образца больше L_C , то диффузия является лимитирующим процессом, если меньше, то лимитирует обмен [47].

При введении изотопной метки происходит процесс изотопного обмена кислорода, который протекает по трем кинетически независимым типам механизмов обмена, которые, по классификации Музыкантова [21, 23], подразделяются на:

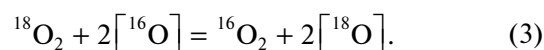
1. Гомообмен без участия атомов кислорода оксида, твердого раствора или нанокompозита (тип I, скорость обмена обозначается R^0):



2. Простой гетерообмен с участием одного атома кислорода оксида, твердого раствора или нанокompозита (тип II, R^1):



3. Сложный (двухстадийный обмен) с участием двух атомов кислорода оксида, твердого раствора или нанокompозита (тип III, R^2):



В общем случае модель изотопного обмена между кислородсодержащим реагентом газовой фазы (O_2 или CO_2) и кислородом оксида, твердого раствора или нанокompозита можно представить в виде уравнений изотопной кинетики [23, 24, 48]:

$$\frac{\partial \alpha_g}{\partial t} + \text{O}(\tau) = \frac{N_s}{N_g} R^\Sigma (\alpha_s - \alpha_g), \quad (4)$$

$$\frac{\partial \alpha_s}{\partial t} = R^\Sigma (\alpha_g - \alpha_s) - \frac{N_{\text{bulk}} D_{\text{O}}}{N_s h^2} \frac{\partial \alpha_{\text{bulk}}}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial \alpha_{\text{bulk}}}{\partial t} = \frac{D_{\text{O}}}{h^2} \frac{\partial^2 \alpha_{\text{bulk}}}{\partial \eta^2}, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{16-18}}{\partial t} + \text{O}(\tau) = & R^0 (2\alpha_g (1 - \alpha_g) - f_{16-18}) + \\ & + \frac{N_s}{N_g} (R^2 (2\alpha_s (1 - \alpha_s) - f_{16-18}) + \\ & + R^1 (\alpha_g (1 - \alpha_s) + \alpha_s (1 - \alpha_g) - f_{16-18})). \end{aligned} \quad (7)$$

Начальные и граничные условия:
 $t = 0 \Rightarrow \alpha_i = \alpha_i^0$.

В уравнениях (4)–(7) α_g , α_s и α_{bulk} – атомные доли ^{18}O в газовой фазе, на поверхности и в объеме образца, соответственно; N_g , N_s и N_{bulk} – количество атомов кислорода в газовой фазе, на поверхности и в объеме оксида; f_{16-18} – молекулярная доля $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (в случае обмена с O_2) или $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}$ (в случае с CO_2); R^0 , R^1 , R^2 – скорости различных типов обмена по классификации Музыкантова [21] (уравнения (1)–(3)); $R^\Sigma = 0.5R^1 + R^2$ – общая скорость гетерообмена, D_{O} – коэффициент самодиффузии кислорода, h – характеристический размер частицы образца, η – безразмерная величина удаленности от поверхности; t – время; $\text{O}(\tau)$ – оператор, зависящий от режима массопереноса в реакторе:

$$O(\tau) = \begin{cases} 0 & \text{– в статическом реакторе} \\ \frac{1}{\tau} \frac{\partial \alpha_g \text{ (или } f_{16-18})}{\partial \xi} & \text{– в проточном реакторе вытеснения.} \end{cases}$$

Здесь τ – время контакта в реакторе, ξ – безразмерная длина слоя катализатора.

Константа обмена на поверхности k_{ex} может быть пересчитана как

$$k_{ex} = R \frac{V_{sample}}{N_{bulk}},$$

где V_{sample} – объем образца [39].

В изотермическом случае скорости обмена и коэффициенты диффузии принимаются постоянными. Для описания термопрограммированных экспериментов скорости обмена и коэффициенты диффузии выражаются аррениусовской зависимостью:

$$R^{(i)} = R_{ref}^{(i)} \exp\left(-\frac{E_{R(i)}}{RT}\right), \\ D_O = D_{ref} \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right), \quad T' = \frac{TT_{ref}}{T_{ref} - T},$$

где $R_{ref}^{(i)}$ и D_{ref} – скорости обмена и коэффициент диффузии при температуре T_{ref} ; $E_{R(i)}$ и E_D – их кажущиеся энергии активации. На рис. 1 приведено сравнение кривых термопрограммированного изотопного обмена образцов, отличающихся по

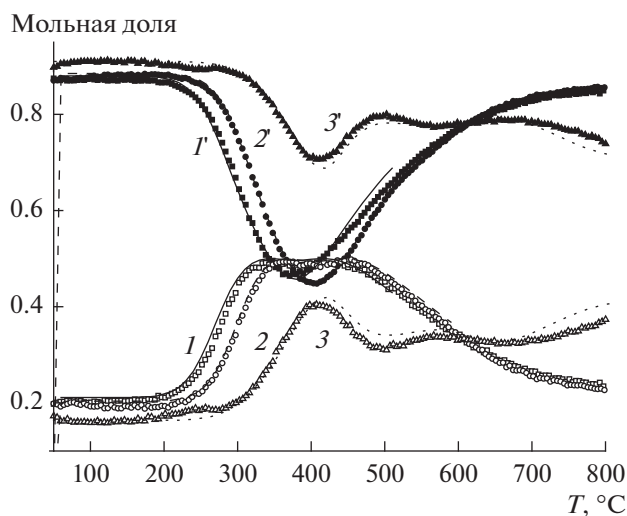


Рис. 1. Термопрограммированный изотопный обмен кислорода с $C^{18}O_2$ в проточном реакторе для образцов $Pr_2NiO_{4+\delta}$ (1, 1'), $Pr_{1.7}Ca_{0.3}NiO_{4+\delta}$ (2, 2') и $Pr_{1.4}Ca_{0.6}NiO_{4+\delta}$ (3, 3') [49]. Точки – эксперимент, линии – модель.

кислородной подвижности [49]. Рисунок демонстрирует, как меняется характер отклика при изменении скорости диффузии кислорода в объеме.

При обработке данных, полученных в изотермических экспериментах, возможен расчет значений k_{ex} и D_O без применения численных методов. Подробно алгоритм вычисления константы обмена и коэффициента диффузии изложен в работе [38]. Скорость обмена можно определить следующим образом:

$$e^{-\tau b R} = \frac{\alpha_\tau}{\alpha_{input}},$$

где b – отношение количества атомов кислорода в образце и в газовой фазе; $R = R^2/N_{as}$ – приведенная на число активных центров скорость гетерообмена; α_τ и α_{input} – атомные доли ^{18}O в газофазном реагенте при времени контакта в реакторе τ и на входе в реактор, соответственно. В случае лимитирования диффузией $e^{-\tau b R} \approx 0$.

Нахождение значения коэффициента диффузии производится по пределу

$$\frac{D_O}{h^2} = \lim_{t \rightarrow \infty} \beta(t)/2.3,$$

а сам параметр β выражается следующим образом:

$$\beta(t) = \frac{1}{\tau b} \frac{\alpha_{input} - \alpha(t,1)}{\tilde{\alpha}_s(t) - \frac{1}{\tau b} \int_0^t (\alpha_{input} - \alpha) dt},$$

где $\alpha(t,1)$ и $\tilde{\alpha}_s(t)$ – зависимости от времени атомной доли ^{18}O в газофазном реагенте на выходе из реактора и средней по длине реактора атомной доли ^{18}O на поверхности образца, соответственно.

Также для полуколичественной оценки подвижности кислорода в термопрограммированном режиме в статической установке используется динамическая степень изотопного обмена (X_s), которая показывает число монослоев, обменявшихся при достижении определенной температуры [50, 51]:

$$X_s = \frac{2N_g}{N_s} \left(\frac{\alpha^0}{\alpha} - 1 \right). \quad (8)$$

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОДОВ ТОТЭ И КИСЛОРОДПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН

*Перовскиты и нанокмозиты
на их основе как материалы катодов ТОТЭ
и кислородпроводящих мембран*

Одними из самых распространенных материалов как катодов ТОТЭ, так и кислородпроводящих мембран являются оксиды со структурой перовскита ABO_3 либо материалы на их основе. Классическими катодными материалами являются манганиты лантана, допированные стронцием ($La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$, **LSM**). Несмотря на низкую кислородную подвижность, способность к взаимодействию с электролитами на основе диоксидов циркония и церия с образованием низкопроводящих фаз цирконатов/цератов лантана и стронция и ряд других недостатков, благодаря высокой удельной электропроводности они широко используются до сих пор [1–8, 52, 53]. Улучшению кислородной подвижности способствуют также и иные подходы к модификации манганита лантана, в том числе допирование другими щелочноземельными металлами и фтором [52–56]. В частности, значения D_O при 400°C для $LaMnO_{3.19}$ и $LaMnO_{3.19}F_{0.2}$ составляют 2×10^{-19} и 1.9×10^{-18} cm^2/c соответственно. Для Са-допированных манганитов данный эффект также наблюдался, хоть и в меньшей степени: $D_O = 2 \times 10^{-19}$ и 3×10^{-19} cm^2/c для $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_{3.07}$ и $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_{3.07}F_{0.2}$ при 400°C соответственно. Схожие тенденции были показаны и для скорости обмена кислорода [55]. Была показана корреляция между кислородной подвижностью и структурными характеристиками: большие значения D_O были показаны для образцов с большей длиной связи Mn–O (и, соответственно, более слабой связью) и меньшим координационным числом Mn–O [54].

В работах [57–62] было показано, что существенное отклонение от кислородной стехиометрии в перовскито-подобных оксидах сопровождается наноструктурированием, при этом доменные границы являются каналами облегченной диффузии. Таким образом процесс кислородного транспорта в наноструктурированных оксидах может быть описан двумя коэффициентами диффузии: D_v – в объеме зерна и D_{gb} – по границам зерен, который на несколько порядков выше, чем D_v .

Создание нанокмозитов с материалами, обладающими высокой кислородной проводимостью, в частности с материалами электролита, увеличивает подвижность кислорода благодаря влиянию развитой межфазной границы, обеспечивающей быстрый перенос кислорода, что, в частности, было продемонстрировано для нанокмозита LSM со стабилизированным скандием и церием диоксидом циркония (**ScCeSZ**) [5, 6, 63].

Альтернативами LSM являются допированные стронцием ферриты-никелаты $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$

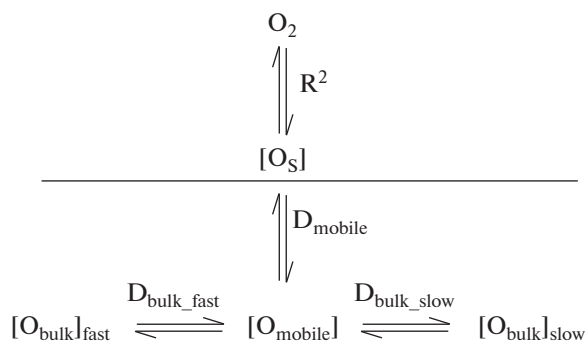


Рис. 2. Гетерогенная модель изотопного обмена с нанокмозитом GDC–LSFN_{0.3}. Рисунок позаимствован из [6] на правах лицензии Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 3.0.

и ферриты-кобальтиты лантана $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (**LSFN** и **LSFC**, соответственно), а также нанокмозиты на их основе. Они обладают высокой кислородной подвижностью и его реакционной способностью на поверхности [5, 6]. В частности, для состава $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ было показано, что при 700°C значение коэффициента диффузии для объема составляет 6×10^{-14} cm^2/c , а по межзеренным границам – не менее 4×10^{-9} cm^2/c . Для нанокмозита с допированным гадолинием диоксидом церия (**GDC** или **CGO**) состава $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ ($D_v > 7 \times 10^{-14}$ и $D_{gb} > 2 \times 10^{-9}$ cm^2/c при 700°C) значения коэффициента диффузии $\geq 3 \times 10^{-13}$, 9×10^{-14} и $\geq 5 \times 10^{-9}$ cm^2/c при 700°C для фаз перовскита, флюорита и по их межфазной границе соответственно [64]. По сравнению с LSFN и LSFC, для нанокмозитов LSFN–GDC и LSFC–GDC скорость обмена кислорода также в несколько раз выше [65]. Такая тенденция обусловлена указанным выше преимуществом нанокмозитов перед индивидуальными оксидами. Предложенная схема кислородного транспорта в таких композитах проиллюстрирована на рис. 2 [6].

Однако перовскиты с катионами La^{3+} и щелочноземельных металлов в А-положении имеют способность к взаимодействию с электролитами на основе диоксидов циркония и церия с образованием плохо проводящих фаз цирконатов/цератов лантана и стронция, а также склонны к карбонизации [3, 5, 6]. Поэтому необходим поиск химически стабильных материалов, кислородная подвижность и реакционная способность которых не уступала бы LSFN, LSFC и нанокмозитам на их основе. Один из путей решения данной проблемы – отказ от допирования Sr и другими щелочноземельными металлами, а также использование катионов меньшего радиуса (например, Pr^{3+}) в А-положении, цераты и цирконаты которых термодинамически нестабильны [1, 2]. В частности, хорошие характеристики были показаны для никелатов-кобальтитов празеодима

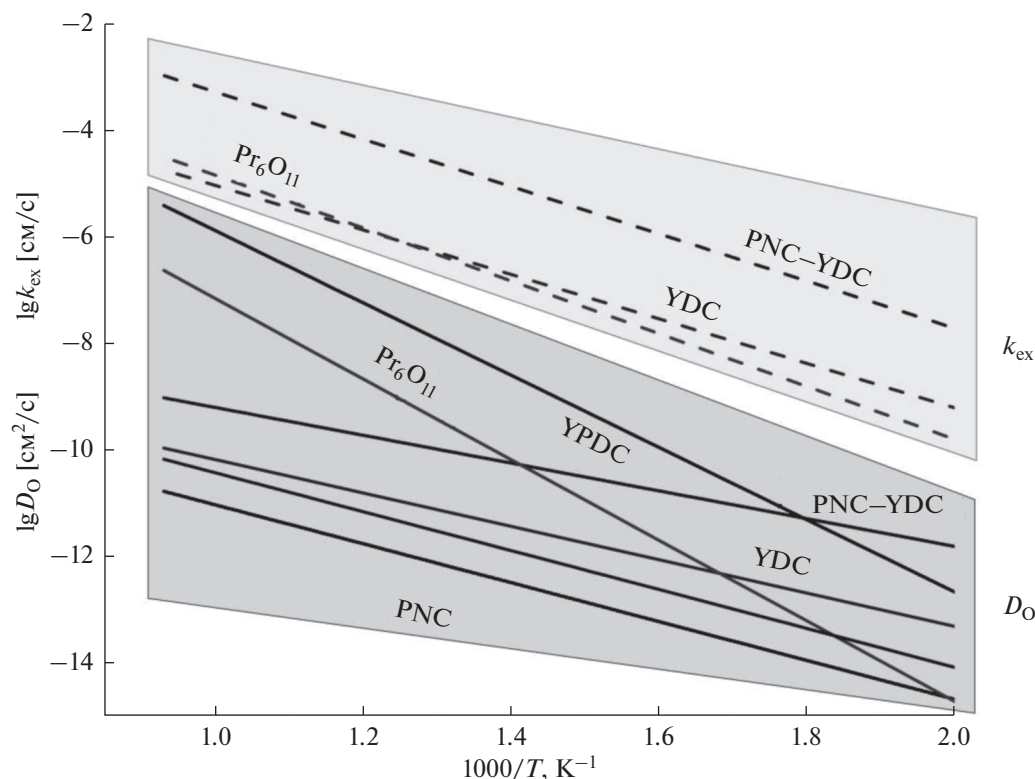


Рис. 3. Зависимость коэффициента самодиффузии и константы обмена кислорода PNC, PNC–YDC и индивидуальных фазовых составляющих. Рисунок позаимствован из [71] на правах лицензии CC BY-NC-ND.

$\text{PrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (PNC) и их нанокмозитов с допированным иттрием диоксидом церия $\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (YDC или CYO) [6, 7, 66–71]. Было показано, что PNC сами по себе обладают высокой кислородной подвижностью и реакционной способностью, а их нанокмозиты PNC–YDC не уступают или даже превосходят LSFN–GDC и LSFN–GDC по данным параметрам. Это достигается как за счет описанного выше влияния развитой межфазной границы, так и за счет перераспределения катионов между фазами. Миграция катионов празеодима в фазу флюорита увеличивает кислородную подвижность этой фазы за счет того, что катионы могут легко менять заряд $4+/3+$. Это приводит к образованию широкого канала быстрой диффузии по межфазным границам и фазе флюорита. Это, в частности, подтверждается свойствами кислородного транспорта отдельных синтезированных материалов, которые входят в состав таких нанокмозитов (рис. 3) [71].

Фазы Раддлсдена–Поппера и нанокмозиты на их основе как материалы катодов ТОТЭ и кислородпроводящих мембран

Фазы Раддлсдена–Поппера (РП) – оксиды со структурой, представляющей собой чередующиеся слои со структурой перовскита и каменной

соли. Они являются перспективными для катодов СТ ТОТЭ и кислородпроводящих мембран, так как обладают высокой подвижностью кислорода, стабильны к карбонизации, совместимы со многими электролитами и обладают умеренным КТР [6, 16, 72–75]. Общая формула таких соединений $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), где А и В – катионы, X – анион (в т.ч. O^{2-}), а n – число октаэдрических подслоев в слое перовскита; таким образом, при $n = 1$ это K_2NiF_4 -подобные соединения, а при $n \rightarrow \infty$ структура превращается в перовскитоподобную. В данной части будут рассмотрены материалы на основе первых гомологов фаз РП.

Высокая кислородная подвижность фаз РП типа $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \dots$) ($D_{\text{O}} \sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{c}$ при 700°C [41, 74–78]) обусловлена особенностями структуры. Кооперативный механизм переноса кислорода включает как межзельный кислород слоев со структурой каменной соли, так и регулярный кислород слоев со структурой перовскита. При этом слои со структурой каменной соли способны аккумулировать большие количества высокоподвижного межзельного кислорода, в то время как в слоях со структурой перовскита, в зависимости от состава, могут содержаться кислородные вакансии. За счет вовлеченности обоих типов слоев достигается высокая кислородная

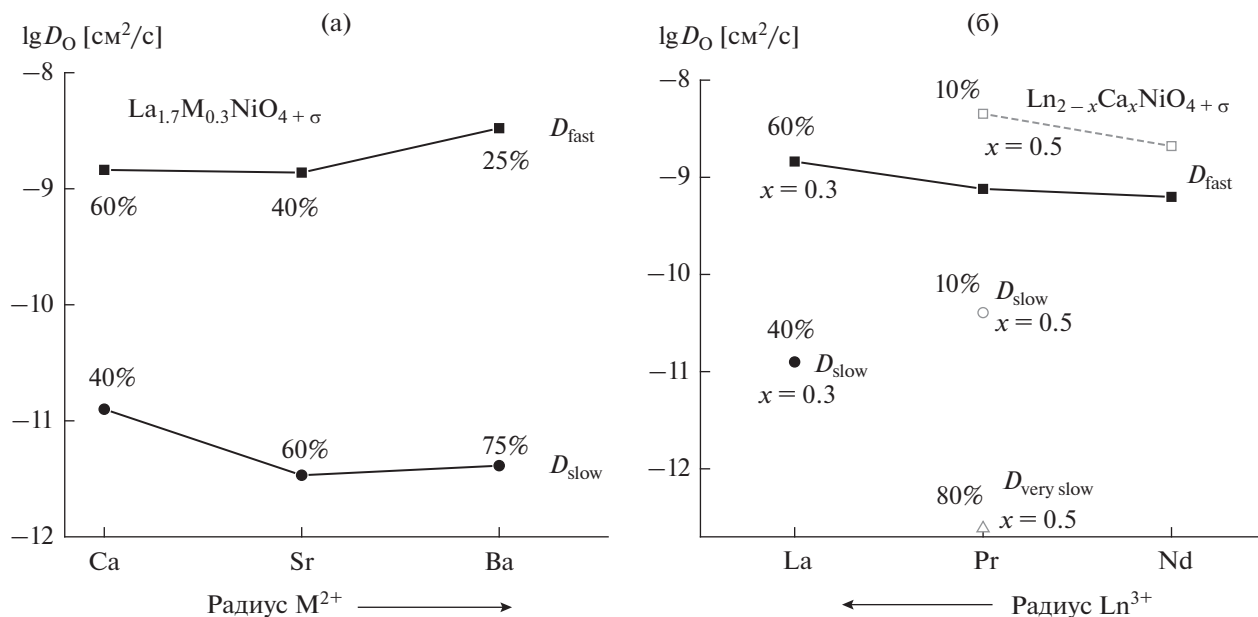


Рис. 4. Зависимость значения коэффициента самодиффузии кислорода D_O при 700°C от радиуса катиона допанта (а) и лантаноида (б). Цифры на графике обозначают долю кислорода (в %), вовлеченного в перенос через канал быстрой (D_{fast}) и медленной (D_{slow}) диффузии [49, 76, 83].

подвижность [76, 79–81]. Несмотря на сосуществование двух структурно различных форм кислорода, по причине реализации кооперативного механизма переноса с кинетической точки зрения эти формы становятся эквивалентными, что и отражается при моделировании кривых изотопного обмена.

Были изучены различные модификации первых гомологов фаз РП. Для ряда дефицитных по А-положению никелатов празеодима $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0 - 0.3$) не обнаружено значительных изменений подвижности и реакционной способности кислорода в зависимости от x [79]. О схожих результатах для катион-дефицитных $\text{Nd}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ сообщается в работе [37]. Иное же поведение наблюдалось для никелата празеодима с высоким содержанием допанта, а также для допированных катионами щелочноземельных металлов никелатов лантана. Примеры кривых изотопного обмена с C^{18}O_2 для $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ приведены на рис. 1. В зависимости от природы исходного катиона А-положения и катиона допанта, а также от степени допирования значительное уменьшение подвижности и реакционной способности кислорода в ряде случаев может приводить к образованию 1–2 дополнительных каналов медленной диффузии кислорода [48, 49, 76, 77, 82]. В частности, для допированных катионами различных щелочноземельных металлов никелатов лантана $\text{La}_{1.7}\text{M}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) было продемонстрировано, что, помимо канала быстрой диффузии кислорода, существует и канал медленной

диффузии, с коэффициентом диффузии на 2–3 порядка ниже по сравнению с первым ($D_{\text{fast}} \sim 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{c}$ и $D_{\text{slow}} \sim 10^{-12} - 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{c}$ при 700°C), причем доля кислорода, вовлеченного в канал медленной диффузии, возрастает с радиусом катиона допанта (40, 60 и 75% для $M = \text{Ca}, \text{Sr}$ и Ba соответственно, рис. 4а) [76]. В ряду $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, x = 0 - 0.5$) для $\text{Ln} = \text{La}$ образование дополнительного канала диффузии наблюдалось уже для $x = 0.3$ [48, 76, 77], в то время как для $\text{Ln} = \text{Pr}$ это происходило лишь при $x \geq 0.4$ [49], а для $\text{Ln} = \text{Nd}$, несмотря на некоторое уменьшение подвижности кислорода по сравнению с недопированным $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в области средних и высоких температур, образования дополнительных каналов диффузии не наблюдалось для $x = 0 - 0.5$ [72, 73]. Сравнение значений коэффициента самодиффузии кислорода для допированных Ca никелатов Ln приведено на рис. 4б.

Вышеперечисленное позволяет предположить следующие возможные причины уменьшения подвижности кислорода, обусловленные допированием катионами щелочноземельных металлов. Первая связана с компенсацией изменения заряда катионов А-положения путем изменения заряда катионов $\text{Ni}^{3+/2+}$ и потерей высокоподвижного межзубельного кислорода слоев со структурной каменной соли [37, 76]. Вторая связана со стерическими затруднениями при переносе межзубельного кислорода в слоях со структурой каменной соли, а именно через треугольник $\text{Ln}_{3-x}\text{M}_x$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}; M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [37, 76], что приводит к нару-

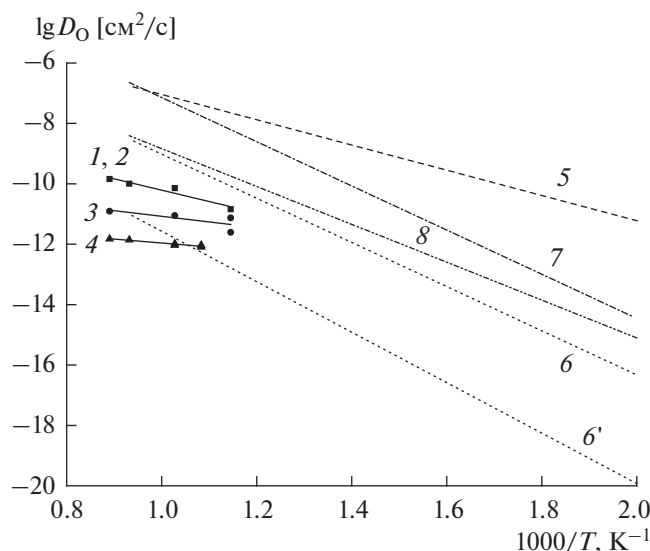


Рис. 5. Зависимость коэффициента самодиффузии кислорода от температуры в координатах Аррениуса для материалов на основе никелатов лантаноидов: 1 – $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [80], 2 – $\text{Pr}_{1,9}\text{NiO}_{4+\delta}$ [80], 3 – $\text{Pr}_{1,9}\text{NiO}_{4+\delta} - \text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ [80], 4 – $\text{Pr}_{1,9}\text{NiO}_{4+\delta} - \text{Y}_2(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})_{1,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_{7-\delta}$ [80], 5 – $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [49, 76, 77], 6, 6' – $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{NiO}_{4+\delta}$ [49], 7 – $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [76, 77, 83], 8 – $\text{Nd}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{NiO}_{4+\delta}$ [83]; 6 – D_{fast} , 6' – D_{slow}

шению кооперативного механизма переноса кислорода и появлению дополнительного канала медленной диффузии по слоям со структурой перовскита (при наличии вакансий) либо по слоям со структурой перовскита и каменной соли (частичная блокировка переноса через треугольник $\text{Ln}_{3-x}\text{Ca}_x$) [76, 83]. При этом снижение константы обмена кислорода может быть связано с карбонизацией активных центров на поверхности оксидов [76].

Тем не менее, подвижность и реакционная способность кислорода фаз РП на основе никелатов Ln остаются на уровне традиционных и современных материалов катодов ТОТЭ или даже его превосходят [5–7].

Для нанокompозитов $\text{Pr}_{1,9}\text{NiO}_{4+\delta} - \text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ (PN–GDC) и $\text{Pr}_{1,9}\text{NiO}_{4+\delta} - \text{Y}_2(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})_{1,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_{7-\delta}$ (PN–YTZM) наблюдалось уменьшение значений коэффициента самодиффузии кислорода на ~1 и ~1.5 порядка по сравнению с $\text{Pr}_{1,9}\text{NiO}_{4+\delta}$, соответственно (рис. 5). Это может быть связано с влиянием перераспределения катионов между фазами. В случае с PN–GDC внедрение катионов гадолиния в слои со структурой каменной соли приводит к нарушению кооперативного механизма переноса кислорода. В случае с PN–YTZM, внедрение катионов титана, марганца и циркония в положение катионов никеля слоев со струк-

турой перовскита приводит к увеличению энергии связи М–О и, тем самым, еще сильнее уменьшает подвижность кислорода в объеме нанокompозита. На данный момент нельзя однозначно сказать, выше или ниже скорость обмена кислорода на поверхности: разные методы показывают как увеличение, так и уменьшение скорости обмена для этих нанокompозитов, что может быть объяснено как сильной чувствительностью скорости обмена кислорода для данных нанокompозитов к парциальному давлению кислорода и другим условиям эксперимента, так и другими факторами [80].

Материалы анодов ТОТЭ

Широко используемыми являются керамометаллические аноды, особенно нанокompозит никеля и стабилизированного иттрием диоксида циркония $\text{Ni}/\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{2-\delta}$ (Ni/YSZ). Аноды из Ni/YSZ показывают превосходные каталитические характеристики и высокую стабильность в ТОТЭ, работающих на водороде [84]. Однако, для работы таких ТОТЭ необходимо получение водорода. Как указывалось выше, для достижения этой цели могут использоваться каталитические реакторы на основе кислород- и протонпроводящих мембран. Другим путем решения проблемы является разработка анодов, которые могут работать на более доступных видах топлива (природный газ, биотоплива и т.д.) и осуществлять его внутренний риформинг [7, 9, 10]. К сожалению, аноды на основе Ni/YSZ склонны к коксованию в таких условиях. Перспективными являются нанокompозиты на основе наночастиц Ni или Ni-содержащего сплава на поверхности оксидов с высокой подвижностью и реакционной способностью кислорода, которые стабильны в восстановительных условиях. Бифункциональность таких материалов достигается за счет активации молекул топлива на активных центрах металлических частиц, а кислородсодержащих молекул – на поверхности оксида с последующим быстрым переносом кислорода к металлическим частицам и взаимодействию с фрагментами молекул топлива с образованием синтез-газа [85–88].

Одним из наиболее простых вариантов дизайна анодов является модификация поверхности традиционного Ni/YSZ-анода нанокompозитами на основе сложных оксидов и металлов платиновой группы [89]. В частности, при использовании метана в качестве топлива перспективными являются аноды на основе Ni/YSZ, модифицированные Pt и Pd, нанесенными на смешанный оксид церия-циркония [51, 90]. Был исследован ряд таких катализаторов на основе $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, допированных 5–30 ат. % Ln (Ln = La, Pr, Sm, Gd) с нанесенными 1.4 вес. % Pt. Было показано, что с увеличением содержания допанта Ln уменьшается динамическая степень обмена X_S (см. Теорети-

ческий анализ, уравнение (8)) [90]. Это может быть объяснено тем, что предпочтительное расположение кислородных вакансий в координационной сфере катионов допанта приводит к перестройке локальной структуры, и, следовательно, к увеличению координационного числа Zr–O, плотности микронапряжений и т.п. Действительно, была показана такая корреляция, когда увеличение координационного числа Zr–O соответствовало уменьшению X_S (табл. 1) [50, 90–93]. Стоит отметить, что небольшое увеличение кислородной подвижности для образца с максимальным содержанием Pt может быть объяснено появлением пар $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ на границах доменов, которые приводят к появлению смешанной ионной-электронной проводимости.

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ТОТЭ

Флюориты

Оксиды и твердые растворы со структурой флюорита на основе диоксида циркония являются давно и широко распространенными материалами для электролитов ТОТЭ. Стабилизированный иттрием диоксид циркония $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{2-\delta}$ (YSZ) стал традиционным электролитом [4]. Широкая популярность YSZ обусловлена главным образом его высокой химической стабильностью. Однако, YSZ обладает нужной для работы ячейки высокой ионной проводимостью только в области температур 850°C и выше, поэтому, как правило, используется в высокотемпературных ТОТЭ. Для снижения рабочей температуры необходим поиск материалов с более высокой ионной проводимостью. Стабилизированный скандием диоксид циркония (ScSZ) является перспективным электролитом СТ ТОТЭ ввиду повышенной ионной проводимости и неплохой химической стабильности [94]. Были исследованы кубические (*Fm3m*) флюориты на основе диоксида циркония, стабилизированного 10 вес. % Sc (10ScSZ), и допированного 1 вес. % Ce 10ScSZ (1Ce10ScSZ) [95]. Были продемонстрированы высокая подвижность и реакционная способность кислорода для обоих материалов, причем скорость гетерообмена кислорода для 1Ce10ScSZ была выше по сравнению с 10ScSZ, что может быть вызвано сегрегацией катионов церия на поверхности. Также известны флюориты на основе диоксида циркония, стабилизированного Yb и другими катионами, однако, YSZ представляет собой среди материалов на основе диоксида циркония компромисс между ионной проводимостью и стабильностью к восстановлению [96].

Электролиты на основе диоксида церия являются альтернативой электролитам на основе диоксида циркония по причине высокой кислородной подвижности [97]. Была изучена подвиж-

Таблица 1. Динамическая степень обмена X_S образцов $\text{Pt}/\text{M}_{0.3}\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ и эффективное координационное число Zr–O N^* образцов $\text{M}_{0.3}\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Sm}$ и Gd) [90]

M =	La	Sm	Gd
X_S , монослоев	0.7	0.1	<0.1
N^*	4.5; 2.9	4.6; 2.9	4.9; 3.1

ность и реакционная способность допированного гадолинием диоксида церия $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) ($x = 0 - 0.5$). Было показано, что максимальное значение динамической степени обмена X_S достигается при $x = 0.2$ [98]. Такое поведение коррелирует с плотностью кислородных вакансий в объеме и на поверхности доменов, что является следствием двух процессов: образования кислородных вакансий и сегрегации катионов Gd^{3+} , которые сильнее связаны с кислородом на поверхности, причем последнее явление хорошо известно для электролитов на основе диоксида церия [99]. Аналогичное явление наблюдалось и для допированного самарием диоксида церия (SDC), однако кислородная подвижность $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ была несколько ниже по сравнению с $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ [100]. Также интерес представляет допированный иттрием диоксид церия (YDC) [8, 96]. Однако главной проблемой материалов на основе диоксида церия является недостаточная стабильность к восстановлению, так как катионы Ce способны восстанавливаться до Ce^{3+} , что приводит к росту электронной проводимости, которая недопустима для электролитов [101].

В табл. 2 приведено сравнение подвижности кислорода различных флюоритов [71, 102]. Стоит добавить, что рассмотренные выше флюоритоподобные оксиды/твердые растворы и их аналоги могут быть применены как основа для катализаторов различных процессов, в том числе в качестве каталитических слоев кислород- и протон-проводящих мембран, а также в качестве добавок для электродов ТОТЭ, что и было описано выше.

Апатиты

Помимо флюоритоподобных оксидов и твердых растворов, благодаря высокой кислородной подвижности привлекают внимание материалы со структурой апатита на основе допированных силикатов лантана $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_{10}((\text{Si}_{1-x}\text{R}_x)\text{O}_4)_6\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ и т.д.; $\text{R} = \text{Ge}^{4+}, \text{P}^{5+}$ и т.д.; $\text{X} = \text{O}^{2-}, \text{OH}^-, \text{F}^-$ и т.д.). Такие материалы имеют высокую кислород-ионную проводимость в области средних температур [103, 104]. Исходя из традиционных представлений о транспорте кислорода в апатитах на основе силиката лантана, предполагается, что он происходит с участием межзельного

Таблица 2. Значения коэффициента самодиффузии кислорода различных оксидов со структурой флюорита при 500°C

Состав	Метод	D_O , см ² /с	Ссылка
Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	SIMS	1.14×10^{-16}	[102]
Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	ТПИО C ¹⁸ O ₂	3.6×10^{-15}	[71]
Ce _{0.8} Zr _{0.2} O _{1.8} F _x	SIMS	1×10^{-18}	[102]
Pr _{0.2} Ce _{0.4} Zr _{0.4} O ₂	ТПИО C ¹⁸ O ₂	5.6×10^{-13}	[71]
Ce _{0.9} Y _{0.1} O ₂	ТПИО C ¹⁸ O ₂	8.4×10^{-12}	[71]
Ce _{0.65} Pr _{0.25} Y _{0.1} O _{2-δ}	ТПИО C ¹⁸ O ₂	1.4×10^{-8}	[71]

кислорода благодаря особенностям дефектной структуры [105]. Катионы с координационным числом 7 формируют каналы вдоль оси *c*, по которым осуществляется быстрая диффузия кислорода [104]. При кислородной сверхстехиометрии или дефиците катионов происходит смещение анионов кислорода таких каналов из центра в межузельную позицию [103–106]. Таким образом, реальная/дефектная структура и, как следствие, кислородная подвижность зависят от состава апатитов: для апатитов с катионными вакансиями (например, La_{9,33}Si₆O₂₆) или с избыточным кислородом (например, La_{9,67}Si₆O_{26,5} и La₉SrSi₆O_{26,5}) она выше по сравнению со стехиометрическими (например, La₈Sr₂Si₆O₂₆).

Однако, в более поздних работах выдвигаются предположения, что перенос кислорода в апатитах осуществляется по более сложному механизму. Исходя из высоких значений динамической степени обмена X_S следует, что в переносе участвует не только межузельный кислород [104, 106]. По всей видимости, имеет место кооперативный перенос по аналогии с фазами РП (см. выше) или переносом протонов по механизму Гроттгуса. В модели диффузии кислорода, предложенной Кендрик (Kendrick) и соавторами [103], ионный перенос включает кооперативные смещения силикатной субструктуры, которые сопровождаются образованием одних связей Si–O и разрывом других связей Si–O. Такой механизм позволяет материалам на основе силиката лантана иметь близкие к таковым для YSZ и GDC (и даже превосходящие) значения скорости обмена и коэф-

фициента самодиффузии кислорода. В табл. 3 приведены примеры значений коэффициента самодиффузии кислорода различных материалов со структурой апатита [7, 24]. Таким образом, было показано, что апатиты на основе силиката лантана не уступают и даже превосходят традиционные и современные флюоритоподобные электролиты [7, 103, 104].

LAMOX

Другими перспективными электролитами СТ TOTЭ являются оксиды на основе La₂Mo₂O₉ (LAMOX). Структуре LAMOX присуща высокая концентрация кислородных вакансий, благодаря чему у таких материалов наблюдается быстрый ионный (кислородный) транспорт. Однако, при понижении температуры ниже 580°C происходит переход La₂Mo₂O₉ из высокопроводящей β-фазы в α-фазу, обладающую более низкой проводимостью [107–110]. Поэтому необходима модификация исходного La₂Mo₂O₉.

Методом изотопного обмена с C¹⁸O₂ была изучена подвижность кислорода La₂MoWO₉ (LMW) и La_{1,8}Sm_{0,2}Mo₂O₉ (LMS) [111]. Поскольку лимитирует диффузия, вычислить значение константы обмена невозможно. Было показано, что для LMW кислород в объеме имеет одинаковую подвижность и может быть охарактеризован коэффициентом самодиффузии 1.0×10^{-10} см²/с при 630°C (рис. 6а). В то же время для LMS было продемонстрировано наличие медленного ($D_{slow} = 2.0 \times 10^{-10}$ см²/с при 630°C, 80% кислорода, рис. 6б) и быстрого ($D_{fast} = 2.0 \times 10^{-9}$ см²/с при 630°C, 20% кислорода, рис. 6б') каналов диффузии. При этом данные изотопного обмена в разумных пределах согласуются с данными импеданс-спектроскопии [111]. Таким образом, было показано, что изученные LAMOX-материалы не уступают по подвижности и реакционной способности флюоритам и даже превосходят их.

Наличие двух каналов диффузии в однофазном оксиде может говорить о создании дополнительного пути миграции кислорода благодаря ча-

Таблица 3. Значения коэффициента самодиффузии кислорода различных апатитов при 700 K [7, 24]

Состав	Метод	D_O , см ² /с
La _{9,83} Al _{1,5} Si _{4,5} O ₂₆	IEDP/SIMS	2.5×10^{-10}
La _{9,83} Si ₅ Al _{0,75} Fe _{0,25} O ₂₆	ТПИО C ¹⁸ O ₂	1.0×10^{-10}
La ₁₀ Si _{5,5} Fe _{0,5} O _{26,5}	ТПИО C ¹⁸ O ₂	2.0×10^{-10}
La _{9,83} Fe _{1,5} Si _{4,5} O ₂₆	IEDP/SIMS	1.0×10^{-10}

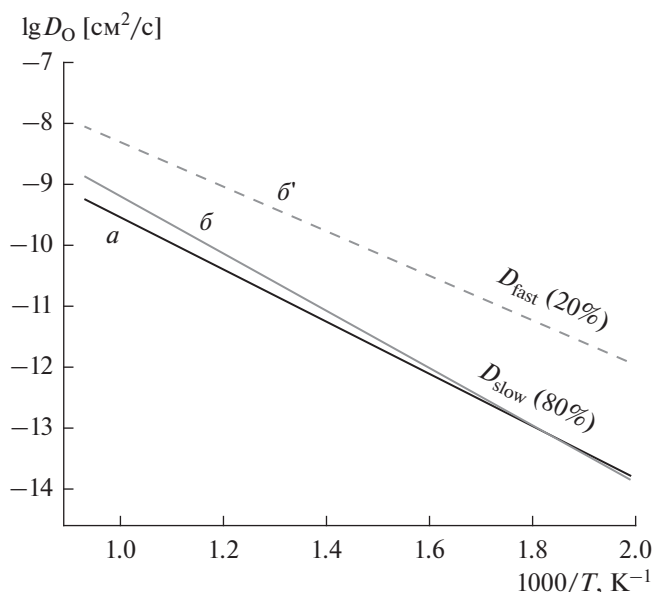


Рис. 6. Зависимость коэффициента самодиффузии кислорода от температуры в координатах Аррениуса для $\text{La}_{1.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Mo}_2\text{O}_9$ (а) и La_2MoWO_9 (б, б').

стичному разупорядочению структуры [111]. Возможно, это связано с термической активацией каркаса из антитетраэдров $[\text{O}1(\text{LaR})_3\text{Mo}(\text{W})]$, которые способны наклоняться и вращаться друг относительно друга, открывая новые пути ионного переноса [110, 112].

МАТЕРИАЛЫ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН

Ниобаты лантана

Орто-ниобаты и орто-танталаты редкоземельных элементов (РЗЭ) и наноконпозиты на их основе являются перспективными материалами протонпроводящих мембран по причине высокой протонной проводимости ($\sim 10^{-3}$ См/см при 900°C) [113–115]. В зависимости от условий системы $\text{RE}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_{4-\delta}$ (RE = редкоземельный элемент, A = акцепторный допант (например, Ca), M = Nb или Ta) обладают электронной, чисто ионной (кислородной/протонной) или смешанной ионно-электронной проводимостью. Сложные оксиды $\text{RE}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_{4-\delta}$ образуют низкотемпературную моноклинную и высокотемпературную тетрагональную фазы, которые обладают высокой протонной проводимостью [114], а также могут содержать примеси, изоструктурные La_3NbO_7 или LaNb_3O_9 , первые из которых могут являться смешанными ионными (кислород-ионными и протонными) и электронными (*n*- или *p*-типа) проводниками в зависимости от состава и

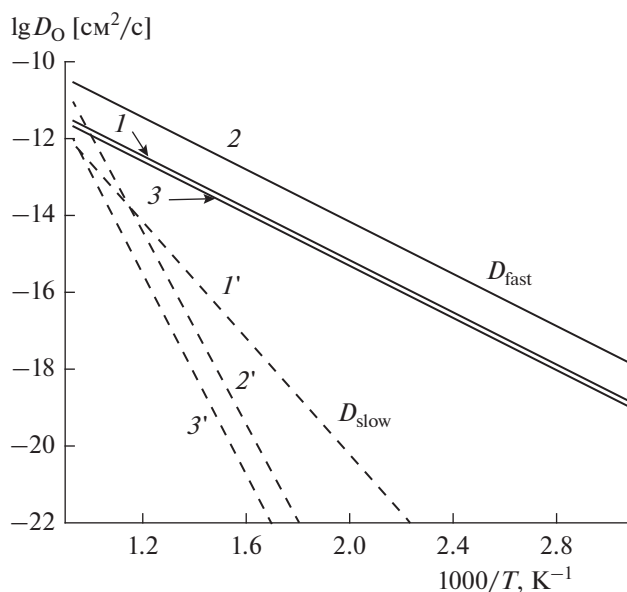


Рис. 7. Зависимость коэффициента самодиффузии кислорода от температуры в координатах Аррениуса для $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_4$ (1, 1'), LaNb_3O_9 (2, 2') и $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_4\text{-LaNb}_3\text{O}_9$ (3, 3'); 1, 2, 3 – канал быстрой диффузии; 1', 2', 3' – канал медленной диффузии [115].

условий, а вторые являются полупроводниками *n*-типа [113, 114, 116–119].

Была изучена подвижность кислорода ниобатов лантана $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_4$ (LCNb), LaNb_3O_9 (LNb), а также наноконпозита $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_4\text{-LaNb}_3\text{O}_9$ (LCNb–LNb) [115]. Значение константы обмена составляет 1.1×10^{-7} , 1.1×10^{-8} и 3.7×10^{-8} см/с при 700°C для LCNb, LNb и LCNb–LNb соответственно. С точки зрения объемной подвижности кислорода, для всех материалов наблюдалась ее неоднородность: данные изотопного обмена описываются моделью с участием двух каналов диффузии (рис. 7). Так, для LCNb при 700°C $D_{\text{fast}} = 1.4 \times 10^{-11}$ см²/с, а $D_{\text{slow}} = 5.5 \times 10^{-12}$ см²/с, причем значение кажущейся энергии активации канала медленной диффузии существенно превышает таковое для канала быстрой диффузии, что говорит о наличии затрудненного переноса кислорода. Наличие двух каналов диффузии может быть объяснено особенностями фазового состава, локальной неоднородностью состава, а также нарушением кооперативного переноса (см. выше) [115].

Вольфраматы и молибдаты лантаноидов

В последнее время среди неперовскитных протонпроводящих материалов основное внимание было привлечено к твердым растворам $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$

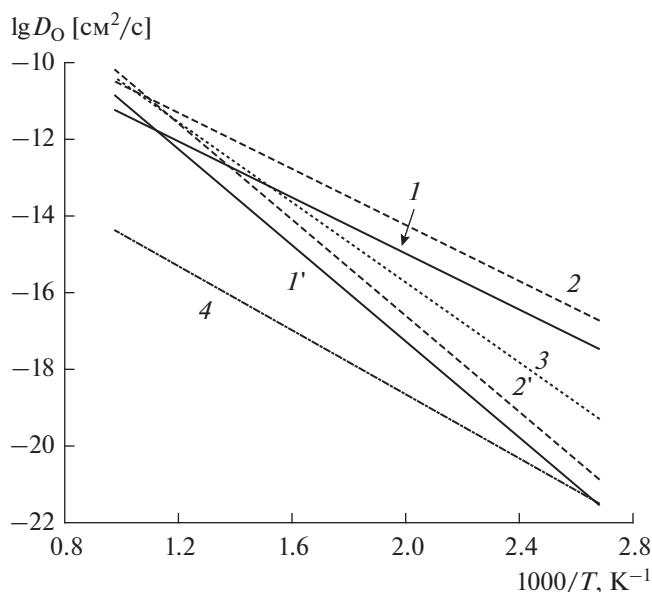


Рис. 8. Зависимость коэффициента самодиффузии кислорода от температуры в координатах Аррениуса для образцов вольфрамов/молибдатов Nd и нанокм-позитов на их основе [115, 133]: 1, 1' – $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$, 2, 2' – $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$, 3 – $\text{NiCu-Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$, 4 – $\text{NiCu-Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$.

($x = 0-0.8$) на основе вольфрамата лантана $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, поскольку величина их протонной проводимости высока и достигает 1.5×10^{-3} См/см при 600°C во влажном воздухе [112–123].

Недавно было проведено исследование протонпроводящих молибдатов $\text{Ln}_{6-x}\text{Zr}_x\text{MoO}_{12+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$; $x = 0.2-0.6$), большинство из которых, за исключением ромбоэдрического ($R\bar{3}$) $\text{La}_{5.8}\text{Zr}_{0.2}\text{MoO}_{12.1}$, относится к структурному типу флюорита $Fm\bar{3}m$ [124–127]. Интересно, что наиболее высокопроводящим оказался ромбоэдрический ($R\bar{3}$) оксид $\text{La}_{5.8}\text{Zr}_{0.2}\text{MoO}_{12.1}$ с общей проводимостью 2.5×10^{-5} См/см при 500°C во влажном воздухе. Обнаружена высокая устойчивость $\text{La}_{5.8}\text{Zr}_{0.2}\text{MoO}_{12.1}$ в восстановительных условиях и отсутствие какого-либо зернограничного вклада в проводимость в его импеданс-спектрах в процессе редокс-циклирования как в сухом воздухе или аргоне, так и в аналогичных по составу влажных средах в температурном интервале $350-700^\circ\text{C}$ [125, 126].

При исследовании цирконий-допированных твердых растворов со структурой флюорита $\text{Ln}_{6-x}\text{Zr}_x\text{MoO}_{12+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$; $x = 0.2-0.6$) авторы [124–126] наблюдали снижение величины протонной проводимости по мере уменьшения ионного радиуса редкоземельного катиона. Согласно [128], введение циркония в ка-

честве донорного допанта снижает величину кислород-ионной проводимости (в сухих атмосферах) и протонной (во влажных атмосферах), хотя, как мы понимаем, и стабилизирует молибдаты РЗЭ при восстановлении. В связи с последним была предпринята попытка синтеза чистых, не содержащих цирконий молибдатов редкоземельных элементов, к числу которых принадлежат следующие составы: $\text{La}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$ ($x = 0.5, 0.6$), $\text{Sm}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$ ($x = 0, 0.5$), $\text{Ln}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$; $x = 0, 0.5$) [129]. Исследование всей серии молибдатов РЗЭ проводили, используя для их синтеза метод предварительной механоактивации смеси оксидов с заданным соотношением Ln/Mo , с последующим отжигом в широком температурном интервале $900-1600^\circ\text{C}$, с целью исследования полиморфизма соединений и твердых растворов молибдатов РЗЭ.

При исследовании структуры молибдатов РЗЭ $\text{La}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$ ($x = 0.5$), $\text{Ln}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$; $x = 0, 0.5$) в температурном интервале $900-1600^\circ\text{C}$ в [129, 130] был обнаружен богатый полиморфизм исследуемых соединений. Соединения $\text{Ln}_6\text{MoO}_{12}$ могут быть получены в виде низкотемпературных ромбоэдрических модификаций ($R\bar{3}$, № 148) и высокотемпературных биксбиитов ($Ia\bar{3}$, № 206) для молибдатов тяжелых РЗЭ $\text{Ln}_6\text{MoO}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$), а также в виде низкотемпературных тетрагональных фаз и высокотемпературных флюоритов ($Fm\bar{3}m$) для молибдатов $\text{Ln}_6\text{MoO}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$) середины ряда РЗЭ. Твердый раствор $\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$ обладает особой структурой, образованной на базе ромбоэдрической фазы $R\bar{3}$, параметры которой связаны с таковыми для $R\bar{3}$ следующими соотношениями: $C = C_R/\sqrt{3}$; $A = A_R \times 2/\sqrt{14}$, и этот структурный тип наиболее устойчив в восстановительных условиях [131].

Таким образом, в [129] впервые были найдены условия синтеза биксбиитов в молибдатных системах $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$, хотя соединения с этой структурой достаточно давно были получены для большинства вольфрамов РЗЭ аналогичного состава, за исключением $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Tm}$) [120]. Однако, крайне высокие температуры синтеза ($\sim 2000^\circ\text{C}$) высокотемпературных биксбиитов в вольфрамовых системах до сих пор не позволили исследовать электрохимические свойства этого нового структурного типа [132].

На рис. 8 приведено сравнение кислородной подвижности различных вольфрамов с флюоритоподобной структурой [115, 133]. Характерна существенная неоднородность по подвижности кислорода в объеме. Наиболее точные оценки коэффициента самодиффузии кислорода получились для наиболее быстро замещаемого кислоро-

да, количество которого составляет 35–45% от общего количества кислорода оксида. Скорость замещения остального кислорода ниже на несколько порядков по сравнению с таковой для канала быстрой диффузии. Аналогично случаю с ниобатами, это может быть связано с локальной неоднородностью состава, дефектами и другими особенностями структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были рассмотрены несколько классов оксидов, твердых растворов и нанокompозитов как перспективных материалов для дизайна твердооксидных топливных элементов и каталитических мембран с кислородной и протонной проводимостью. С использованием методов изотопного обмена кислорода с $^{18}\text{O}_2$ и C^{18}O_2 были изучены особенности кислородного переноса в таких материалах, а также реакционная способность кислорода на поверхности. Для нанокompозитов перовскит – флюорит характерной особенностью является формирование широкого канала быстрой диффузии благодаря развитой межфазной поверхности и перераспределению катионов между фазами. Для никелатов лантаноидов со структурой Раддлсдена–Поппера свойственен кооперативный механизм переноса с участием межзельных и регулярных анионов кислорода. Для допированных щелочноземельными металлами аналогов показано частичное нарушение этого механизма, в ряде случаев приводящее к формированию медленных каналов диффузии. Предложен механизм формирования затрудненных путей транспорта кислорода. Для материалов со структурами апатита и LAMOX также характерен своего рода кооперативный перенос кислорода вследствие особенностей структуры. Для ниобатов и вольфраматов/молибдатов Ln предположено, что такие свойства кислородного транспорта, как формирование двух каналов диффузии, связаны с особенностями реальной и дефектной структуры, фазового состава, локальной неоднородностью катионного состава.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторский коллектив выражает благодарность Организационному комитету 14-го Международного совещания “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела” (9–13 сентября 2018 г., г. Черногоровка, Россия).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Разные части работ были выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект № 16-13-00112) и в рамках государственного задания Института катализа СО РАН

(Проект № АААА-А17-11704110045-9), Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН и за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания № 0052-2014-0011 “нанохимия”, регистрационный номер АААА-А17-111711600093-8, а также поддержана грантами РФФИ (Проекты №№ 16-03-00143, 18-38-20063 мол_а_вед).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Steele, B.C.H. and Heinzel, A., *Materials for fuel-cell technologies, in Materials for Sustainable Energy*, Dussastre, V., Ed, World Scientific Publishing Co Pte Ltd, Co-Published with Macmillan Publishers Ltd., UK, 2010, p. 224.
https://doi.org/10.1142/9789814317665_0031
2. Basu, R.N., *Materials for solid oxide fuel cells, in Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, Basu, S., Ed, New York: Springer, 2007, p. 286.
https://doi.org/10.1007/978-0-387-68815-2_12
3. Sadykov, V., Usoltsev, V., Fedorova, Y., Mezentseva, N., Krieger, T., Ereemeev, N., Arapova, M., Ishchenko, A., Salanov, A., Pelipenko, V., Muzykantov, V., Ulikhin, A., Uvarov, N., Bobrenok, O., Vlasov, A., Korobeynikov, M., Bryazgin, A., Arzhannikov, A., Kalinin, P., Smorygo, O., and Thumm, M., *Advanced sintering techniques in design of planar IT SOFC and supported oxygen separation membranes, in Sintering of Ceramics*, Lakshmanan. A., Ed, Vienna: IntechOpen, 2012, p. 121.
<https://doi.org/10.5772/34958>
4. Ormerod, R.M., Solid oxide fuel cells, *Chem. Soc. Rev.*, 2003, vol. 32, p. 17.
<https://doi.org/10.1039/b105764m>
5. Sadykov, V.A., Pavlova, S.N., Kharlamova, T.S., Muzykantov, V.S., Uvarov, N.F., Okhlupin, Y.S., Ishchenko, A.V., Bobin, A.S., Mezentseva, N.V., Alikina, G.M., Lukashevich, A.I., Krieger, T.A., Larina, T.V., Bulgakov, N.N., Tapilin, V.M., Belyaev, V.D., Sadovskaya, E.M., Boronin, A.I., Sobyenin, V.A., Bobrenok, O.F., Smirnova, A.L., Smorygo, O.L., and Kilner, J.A., *Perovskites and their nanocomposites with fluorite-like oxides as materials for solid oxide fuel cells cathodes and oxygen-conducting membranes: Mobility and reactivity of the surface/bulk oxygen as a key factor of their performance, in Perovskites: Structure, Properties and Uses*, Borovski, M., Ed, New York: Nova Science Publishers, 2010, p. 67.
6. Sadykov, V.A., Muzykantov, V.S., Yeremeev, N.F., Pelipenko, V.V., Sadovskaya, E.M., Bobin, A.S., Fedorova, Y.E., Amanbaeva, D.G., and Smirnova, A.L., Solid oxide fuel cell cathodes: Importance of chemical composition and morphology, *Catal. Sustain. Energy*, 2015, vol. 2, p. 57.
<https://doi.org/10.1515/cse-2015-0004>
7. Sadykov, V.A., Mezentseva, N.V., Bobrova, L.N., Smorygo, O.L., Ereemeev, N.F., Fedorova, Y.E., Bepalko, Y.N.,

- Skriabin, P.I., Krasnov, A.V., Lukashevich, A.I., Krieger, T.A., Sadovskaya, E.M., Belyaev, V.D., Shmakov, A.N., Vinokurov, Z.S., Bolotov, V.A., Tanashev, Y.Y., Korobeynikov, M.V., and Mikhaïlenko, M.A., *Advanced materials for solid oxide fuel cells and membrane catalytic reactors, in Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy*, Sadykov, V.A., Ed, Elsevier, 2019, p. 435.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814807-5.00012-7>
8. Steele, B.C.H. State-of-the-art SOFC ceramic materials, *Proc. 1 Eur. SOFC Forum*, 1994, p. 375.
 9. Dicks, A., Advances in catalysts for internal reforming in high temperature fuel cells, *J. Power Sources*, 1998, vol. 71, p. 111.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02753-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02753-5)
 10. Kim, I., Pillai, M.R., and Barnett, S.A., Liquid-hydrocarbon internal reforming in catalyst-assisted SOFCs, *ECS Trans.*, 2007, vol. 7, p. 81.
<https://doi.org/10.1149/1.2729170>
 11. De Souza, E.C.C. and Muccillo, R., Properties and applications of perovskite proton conductors, *Mater. Res.*, 2010, vol. 13, p. 385.
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392010000300018>
 12. Adhikari, S. and Fernando, S. Hydrogen membrane separation techniques, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, vol. 45, no. 3, p. 875.
<https://doi.org/10.1021/IE050644L>
 13. Sadykov, V., Smirnova, A., Lukashevich, A., Vostrikov, Z., Rogov, V., Krieger, T., Ishchenko, A., Zaikovskiy, V., Bobrova, L., Ross, J., Smorygo, O., Smirnova, A., Rietveld, B., and van Berkel, F., *Nanocomposite catalysts for steam reforming of methane and biofuels: Design and performance, in Advances in Nanocomposites—Synthesis, Characterization and Industrial Applications*, Reddy, B., Ed, Rijeka: InTech, 2011, p. 90.
 14. Adler, S.B., Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes, *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, p. 4791.
<https://doi.org/10.1021/CR020724O>
 15. Gao, Z., Mogni, L.V., Miller, E.C., Railsback, J.G., and Barnett, S.A., A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells, *Energy Environ. Sci.*, 2016, vol. 9, p. 1602.
<https://doi.org/10.1039/C5EE03858H>
 16. Kolchugin, A.A., Pikalova, E.Y., Bogdanovich, N.M., Bronin, D.I., Pikalov, S.M., Plaksin, S.V., Ananyev, M.V., and Eremin, V.A., Structural, electrical and electrochemical properties of calcium-doped lanthanum nickelate, *Solid State Ionics*, 2016, vol. 288, p. 48.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.01.035>
 17. Flura, A., Nicollet, C., Vibhu, V., Zeimet, B., Rougier, A., Bassat, J.-M., and Grenier, J.-C., Application of the Adler-Lane-Steele model to porous $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ SOFC cathode: Influence of interfaces with gadolinia doped ceria, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, p. F523.
<https://doi.org/10.1149/2.0891606jes>
 18. Adler, S.B., Lane, J.A., and Steele, B.C.H., Electrode kinetics of porous mixed-conducting oxygen electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 3554.
<https://doi.org/10.1149/1.1837252>
 19. Poetzsch, D., Merkle, R., Maier, J., Maier, J., Merkle, R., Maier, J., Maier, J., Kölsch, P., and Werth, S., Proton conductivity in mixed-conducting BSFZ perovskite from thermogravimetric relaxation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, p. 16446.
<https://doi.org/10.1039/C4CP00459K>
 20. Escolástico, S., Somacescu, S., and Serra, J.M., Tailoring mixed ionic–electronic conduction in H_2 permeable membranes based on the system $\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{11.25-\delta}$, *J. Mater. Chem. A.*, 2015, vol. 3, p. 719.
<https://doi.org/10.1039/C4TA03699A>
 21. Музыкантов, В.С., Поповский, В.В., Боресков, Г.К. Кинетика изотопного обмена в системе молекулярный кислород–твердый окисел. *Кинетика и катализ*. 1964. Т. 5. № 4. С. 624. [Muzykantov, V.S., Popovskii, V.V., and Boreskov, G.K., Kinetics of isotope exchange in a molecular oxygen–solid oxide system, *Kinetika i Kataliz* (in Russian), 1964, vol. 5, no. 4, p. 624.]
 22. Chater, R.J., Carter, S., Kilner, J.A., and Steele, B.C.H., Development of a novel SIMS technique for oxygen self-diffusion and surface exchange coefficient measurements in oxides of high diffusivity, *Solid State Ionics*, 1992, vol. 53–56, p. 859.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90266-R](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90266-R)
 23. Садыков, В.А., Садовская, Е.М., Уваров, Н.Ф. Метод изотопных релаксаций для оценки коэффициентов диффузии кислорода в твердых электролитах и материалах со смешанной ионно-электронной проводимостью. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. № 5. С. 529. [Sadykov, V.A., Sadovskaya, E.M. and Uvarov, N.F., Methods of isotopic relaxations for estimation of oxygen diffusion coefficients in solid electrolytes and materials with mixed ionic-electronic conductivity, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, no. 5, p. 458. doi 10.1134/S1023193515050109]
<https://doi.org/10.7868/S0424857015050114>
 24. Sadykov, V., Sadovskaya, E., Bobin, A., Kharlamova, T., Uvarov, N., Ulikhin, A., Argirusis, C., Sourkouni, G., and Stathopoulos, V., Temperature-programmed C^{18}O_2 SSITKA for powders of fast oxide-ion conductors: Estimation of oxygen self-diffusion coefficients, *Solid State Ionics*, 2015, vol. 271, p. 69.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.11.004>
 25. De Souza, R.A. and Kilner, J.A., Oxygen transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskites: Part I. Oxygen tracer diffusion, *Solid State Ionics*, 1998, vol. 106, p. 175.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00499-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00499-2)
 26. Музыкантов, В.С., Кемнитц, Э., Садыков, В.А., Лунин, В.В. Интерпретация изотопных данных “без времени”: неизотермический обмен дикислорода с оксидами. *Кинетика и катализ*. 2003. Т. 44. № 3. С. 349. [Muzykantov, V.S., Kemnitz, E., Sadykov, V.A., and Lunin, V.V., Interpretation of isotope exchange data “without time”: Nonisothermal exchange of dioxygen with oxides, *Kinetics and Catalysis*, 2003, vol. 44, no. 3, p. 319.]
 27. Starkov, I.A., Vychkov, S.F., Chizhik, S.A., and Nemudry, A.P., Oxygen release from grossly nonstoichiometric $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite in isostoichiometric

- metric mode, *Chem. Mat.*, 2014, vol. 26, p. 2113. <https://doi.org/10.1021/cm4040775>
28. Бычков, С.Ф., Попов, М.П., Немудрый, А.П. Изучение кинетики кислородного обмена нестехиометрического оксида $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ в изостехиометрических условиях методом релаксации парциального давления кислорода. *Кинетика и катализ*. 2016. Т. 57. № 5. С. 705. [Bychkov S.F., Popov M.P., and Nemudry A.P., Study of the oxygen exchange kinetics in the nonstoichiometric oxide $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ under isostochiometric conditions using the oxygen partial pressure relaxation technique, *Kinetics and Catalysis*, 2016, vol. 57, no. 5, p. 697. doi 10.1134/S0023158416050050] <https://doi.org/10.7868/S0453881116050051>
 29. Bychkov, S.F., Gainutdinov, I.I., Chizhik, S.A., and Nemudry, A.P., Novel oxygen partial pressure relaxation technique for study of oxygen exchange in nonstoichiometric oxides. The model of relaxation kinetics, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 320, p. 297.
 30. Zimens, K.E., Zur Kinetik heterogener Austauschreaktionen, *Akt. Kemi, Mineral. o. Geol.*, 1945, vol. 20A, p. 1.
 31. Winter, E.R.S., The reactivity of oxide surfaces, *Adv. Catal.*, 1958, vol. 10, p. 196.
 32. Рогинский, С.З. *Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций*. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 617 с. [Roginskii, S.Z., *Theoretical basics of isotopic methods of chemical reactions study* (in Russian), Moscow: Izdatel'stvo AN SSSR, 1956, 617 p.]
 33. Klier, K., Nováková, J., and Jíru, P., Exchange reactions of oxygen between oxygen molecules and solid oxides, *J. Catal.*, 1963, vol. 2, p. 479. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(63\)90003-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(63)90003-4)
 34. Kilner, J.A., De Souza, R.A., and Fullarton, I.C., Surface exchange of oxygen in mixed conducting perovskite oxides, *Solid State Ionics*, 1996, vol. 86–88, p. 703. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00153-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00153-1)
 35. Adler, S.B., Chen, X.Y., and Wilson, J.R., Mechanisms and rate laws for oxygen exchange on mixed-conducting oxide surfaces, *J. Catal.*, 2007, vol. 245, p. 91. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2006.09.019>
 36. Bouwmeester, H.J.M., Song, C., Zhu, J., Yi, J., van Sint Annaland, M. and Boukamp, B.A., A novel pulse isotopic exchange technique for rapid determination of the oxygen surface exchange rate of oxide ion conductors, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, vol. 11, p. 9640. <https://doi.org/10.1039/b912712g>
 37. Boehm, E., Bassat, J., Dordor, P., Mauvy, F., Grenier, J., and Stevens, P., Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ oxides, *Solid State Ionics*, 2005, vol. 176, p. 2717. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.06.033>
 38. Sadovskaya, E.M., Bobin, A.S., and Skazka, V.V., Isotopic transient analysis of oxygen exchange over oxides, *Chem. Eng. J.*, 2018, vol. 348, p. 1025. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.05.027>
 39. Ананьев, М.В., Курумчин, Э.Х., Поротникова, Н.М. Влияние кислородной нестехиометрии на кинетику обмена и диффузию кислорода в кобальтитах лантана-стронция. *Электрохимия*. 2010. Т. 46. № 7. С. 840. [Ananyev, M.V., Kurumchin, E.K., and Porotnikova, N.M., Effect of oxygen nonstoichiometry on kinetics of oxygen exchange and diffusion in lanthanum-strontium cobaltites, *Russ. J. Electrochem.*, 2010, vol. 46, no. 7, p. 789. doi 10.1134/S1023193510070128]
 40. Ananyev, M.V., Farlenkov, A.S., and Kurumchin, E.K., Isotopic exchange between hydrogen from the gas phase and proton-conducting oxides: Theory and experiment, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 13373.
 41. Ananyev, M.V., Tropin, E.S., Eremin, V.A., Farlenkov, A.S., Smirnov, A.S., Kolchugin, A.A., Porotnikova, N.M., Khodimchuk, A.V., Berenov, A.V., and Kurumchin, E.K., Oxygen isotope exchange in $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, vol. 18, p. 9102.
 42. Parfenov, M.V., Starokon, E.V., Semikolenov, S.V., and Panov, G.I., O_2 isotopic exchange in the presence of O^- anion radicals on the FeZSM-5 surface, *J. Catal.*, 2009, vol. 263, p. 173. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2009.02.009>
 43. Боресков, Г.К. *Катализ: Вопросы теории и практики: Избранные труды*, Новосибирск: Наука, 1987. 536 с. [Boreskov, G.K., *Catalysis: Problems on theory and practice: Selected works* (in Russian), Novosibirsk: Nauka, 1987, 536 p.]
 44. Boreskov, G.K. and Muzykantov, V.S., Investigation of oxide-type oxidation catalysts by reactions of oxygen isotopic exchange, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 1973, vol. 213, p. 137. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1973.tb51065.x>
 45. Muzykantov, V.S., Isotopic studies of dioxygen activation on oxide catalysts for oxidation: Problems, results and perspectives, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1987, vol. 35, p. 437. <https://doi.org/10.1007/BF02062178>
 46. Mizusaki, J., Mima, Y., Yamauchi, S., Fueki, K., and Tagawa, H., Nonstoichiometry of the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, *J. Solid State Chem.*, 1989, vol. 80, p. 102. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90036-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90036-4)
 47. Armstrong, E.N., Duncan, K.L., and Wachsmann, E.D., Effect of A- and B-site cations on surface exchange coefficient for ABO_3 perovskite materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, vol. 15, p. 2298. <https://doi.org/10.1039/c2cp42919e>
 48. Пикалова, Е.Ю., Кольчугин, А.А., Садыков, В.А., Садовская, Е.М., Филонова, Е.А., Еремеев, Н.Ф., Богданович, Н.М. Структура, транспортные свойства и электрохимическое поведение слоистых никелатов лантаноидов, допированных кальцием. *Альтернативн. энергетика и экология*. 2018. Т. 1–3. С. 70. [Pikalova, E.Y., Kolchugin, A.A., Sadykov, V.A., Sadovskaya, E.M., Filonova, E.A., Ereemeev, N.F., and Bogdanovich, N.M., Structure, transport properties and electrochemical behavior of the layered lanthanide nickelates doped with calcium, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 17373. <https://doi.org/10.15518/isjaee.2018.01-03.070-093>
 49. Sadykov, V.A., Pikalova, E.Y., Kolchugin, A.A., Filonova, E.A., Sadovskaya, E.M., Ereemeev, N.F., Ish-

- chenko, A.V., Fetisov, A.V., and Pikalov, S.M., Oxygen transport properties of Ca-doped Pr_2NiO_4 , *Solid State Ionics*, 2018, vol. 317, p. 234.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.01.035>
50. Sadykov, V., Mezentseva, N.V., Alikina, G.M., Lukashevich, A.I., Borchert, Y.V., Kuznetsova, T.G., Ivanov, V.P., Trukhan, S.N., Paukshtis, E.A., Muzykantov, V.S., Kuznetsov, V.L., Rogov, V.A., Ross, J.R.H., Kemnitz, E., and Mirodatos, C., Pt-supported nanocrystalline ceria-zirconia doped with La, Pr or Gd: Factors controlling syngas generation in partial oxidation/autothermal reforming of methane or oxygenates, *Solid State Phenom.*, 2007, vol. 128, p. 239.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.128.239>
 51. Sadykov, V.A., Kuznetsova, T.G., Frolova-Borchert, Y.V., Alikina, G.M., Lukashevich, A.I., Rogov, V.A., Muzykantov, V.S., Pinaeva, L.G., Sadovskaya, E.M., Ivanova, Y.A., Paukshtis, E.A., Mezentseva, N.V., Batuev, L.C., Parmon, V.N., Neophytides, S., Kemnitz, E., Scheurell, K., Mirodatos, C., and van Veen, A.C., Fuel-rich methane combustion: Role of the Pt dispersion and oxygen mobility in a fluorite-like complex oxide support, *Catal. Today*, 2006, vol. 117, p. 475.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.06.017>
 52. Поротникова, Н.М., Ананьев, М.В., Еремин, В.А., Молчанова, Н.Г., Курумчин, Э.Х. Влияние акцепторного замещения в перспективных материалах электрохимических устройств – перовскитах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (A = Ca, Sr, Ba) на кинетику взаимодействия с кислородом газовой фазы. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. № 8. С. 803. [Porotnikova, N.M., Ananyev, M.V., Eremin, V.A., Molchanova, N.G., and Kurumchin, E.K., Effect of acceptor substitution in perovskites $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (A = Ca, Sr, Ba) on the kinetics of interaction of gas-phase oxygen, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, no. 8, p. 717.]
 53. Porotnikova, N.M., Eremin, V.A., Farlenkov, A.S., Kurumchin, E.Kh., Sherstobitova, E.A., Kochubei, D.I., and Ananyev, M.V. Effect of AO segregation on catalytic activity of $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (A = Ca, Sr, Ba) regarding oxygen reduction reaction, *Catalysis Letters*, 2018, vol. 148, no. 9, p. 2839.
 54. Sadykov, V.A., Kuznetsova, T.G., Simakov, A.V., Rogov, V.A., Zaikovskii, V.I., Moroz, E.M., Kochubei, D.I., Novgorodov, B.N., Ivanov, V.P., Trukhan, S.N., Litvak, G.S., Bulgakov, N.N., Lunin, V.V., and Kemnitz, E., Effect of lanthanum manganite modification by calcium and/or fluorine on the bonding strength, mobility and reactivity of the lattice and surface oxygen, *MRS Proc.*, 2002, vol. 751, p. Z3.27.1.
<https://doi.org/10.1557/PROC-751-Z3.27>
 55. Sadykov, V.A., Bulgakov, N.N., Muzykantov, V.S., Kuznetsova, T.G., Alikina, G.M., Lukashevich, A.I., Potapova, Y.V., Rogov, V.A., Burgina, E.B., Zaikovskii, V.I., Moroz, E.M., Litvak, G.S., Yakovleva, I.S., Isupova, L.A., Zyryanov, V.V., Kemnitz, E., and Neophytides, S., *Mobility and reactivity of the surface and lattice oxygen of some complex oxides with perovskite structure*, in *Mixed Ionic Electronic Conducting Perovskites for Advanced Energy Systems*, Orlovskaya, N., Browning, N., Eds., Dordrecht: Springer Netherlands, 2004, p. 53.
https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2349-1_5
 56. Isupova, L.A., Tsybulya, S.V., Kryukova, G.N., Alikina, G.M., Boldyreva, N.N., Yakovleva, I.S., Ivanov, V.P., and Sadykov, V.A., Real structure and catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ perovskites, *Solid State Ionics*, 2001, vol. 141-142, p. 417.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00737-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00737-8)
 57. Goldberg, E., Nemudry, A., Boldyrev, V., and Schöllhorn, R., Model for anomalous transport of oxygen in nonstoichiometric perovskites. 1. General formulation of the problem, *Solid State Ionics*, 1998, vol. 110, p. 223.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00149-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00149-0)
 58. Goldberg, E., Nemudry, A., Boldyrev, V., and Schöllhorn, R., Model for anomalous transport of oxygen in nonstoichiometric perovskites. 2. Analytical and numerical solutions, *Solid State Ionics*, 1999, vol. 122, p. 17.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00553-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00553-0)
 59. Nemudry, A., Rogachev, A., Gainutdinov, I., and Schöllhorn, R., Reactivity of the perovskite system $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5+y}$ in the topotactic electrochemical oxidation at ambient temperature, *J. Solid State Electrochem.*, 2001, vol. 5, p. 450.
<https://doi.org/10.1007/s100080000188>
 60. Nemudry, A., Goldberg, E.L., Aguirre, M., and Alario-Franco, M.Á., Electrochemical topotactic oxidation of nonstoichiometric perovskites at ambient temperature, *Solid State Sciences*, 2002, vol. 4, p. 677.
[https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(02\)01313-4](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(02)01313-4)
 61. Nemudry, A. and Uvarov, N., Nanostructuring in composites and grossly nonstoichiometric or heavily doped oxides, *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 2491.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.05.002>
 62. Zhogin, I.L., Nemudry, A.P., Glyanenko, P.V., Kamenetsky, Yu.M., Bouwmeester, H.J.M., and Ismagilov, Z.R., Oxygen diffusion in nanostructured perovskites, *Cat. Today*, 2006, vol. 118, p. 151.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.088>
 63. Sadykov, V., Alikina, G., Lukashevich, A., Muzykantov, V., Usoltsev, V., Boronin, A., Koscheev, S., Krieger, T., Ishchenko, A., Smirnova, A., Bobrenok, O., and Uvarov, N., Design and characterization of LSM/ScCeSZ nanocomposite as mixed ionic–electronic conducting material for functionally graded cathodes of solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 192, p. 540.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.08.015>
 64. Sadykov, V., Mezentseva, N., Usoltsev, V., Sadovskaya, E., Ishchenko, A., Pavlova, S., Bepalko, Y., Kharlamova, T., Zevak, E., Salanov, A., Krieger, T., Belyaev, V., Bobrenok, O., Uvarov, N., Okhlupin, Y., Smorygo, O., Smirnova, A., Singh, P., Vlasov, A., Korobeynikov, M., Bryazgin, A., Kalinin, P., and Arzhanikov, A., Solid oxide fuel cell composite cathodes based on perovskite and fluorite structures, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 7104.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.096>
 65. Sadykov, V., Kharlamova, T., Batuev, L., Mezentseva, N., Alikina, G., Muzykantov, V., Krieger, T., Pavlova, S., Zaikovskii, V., Ishchenko, A., Zarubina, V., Rogov, V., Bobrenok, O., Uvarov, N., Kilner, J., Druce, J., and Smirnova, A. Design and characterization of nano-

- composites based on complex perovskites and doped ceria as advanced materials for solid oxide fuel cell cathodes and membranes, *MRS Proc.*, 2008, vol. 1098, p. 1098-НН07-06.
<https://doi.org/10.1557/PROC-1098-НН07-06>
66. Садыков, В.А., Еремеев, Н.Ф., Садовская, Е.М., Бобин, А.С., Федорова, Ю.Е., Музыкантов, В.С., Мезенцева, Н.В., Аликина, Г.М., Кригер, Т.А., Беляев, В.Д., Рогов, В.А., Улихин, А.С., Охлупин, Ю.С., Уваров, Н.Ф., Бобренок, О.Ф., Макдональд, Н., Уоттон, Дж., Дир, А., Штайнбергер-Уилкинс, Р., Мертенс, Й., Винке, И.К. Катодные материалы для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов на основе никелатов-кобальтитов празеодима. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. № 7. С. 747. [Sadykov, V.A., Ereemeev, N.F., Sadovskaaya, E.M., Bobin, A.S., Fedorova, Y.E., Muzykantov, V.S., Mezentseva, N.V., Alikina, G.M., Kriger, T.A., Belyaev, V.D., Rogov, V.A., Ulikhin, A.S., Okhlupin, Y.S., Uvarov, N.F., Bobrenok, O.F., McDonald, N., Watton, J., Dhir, A., Steinberger-Wilckens, R., Mertens, J., and Vinke, I.C., Cathodic materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells based on praseodymium nickelates-cobaltites, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, no. 7, p. 669.]
<https://doi.org/10.7868/S0424857014070147>
67. Sadykov, V., Ereemeev, N., Alikina, G., Sadovskaaya, E., Muzykantov, V., Pelipenko, V., Bobin, A., Krieger, T., Belyaev, V., Ivanov, V., Ishchenko, A., Rogov, V., Ulihin, A., Uvarov, N., Okhlupin, Y., Mertens, J., and Vinke, I., Oxygen mobility and surface reactivity of $\text{PrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3+\delta}\text{-Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ cathode nanocomposites, *Solid State Ionics*, 2014, vol. 262, p. 707.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.01.020>
68. Sadykov, V., Ereemeev, N., Sadovskaaya, E., Bobin, A., Ishchenko, A., Pelipenko, V., Muzykantov, V., Krieger, T., and Amanbaeva, D., Oxygen mobility and surface reactivity of $\text{PrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskites and their nanocomposites with $\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ by temperature-programmed isotope exchange experiments, *Solid State Ionics*, 2015, vol. 273, p. 35.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.11.021>
69. Sadykov, V.A., Ereemeev, N.F., Bolotov, V.A., Tanashev, Y.Y., Fedorova, Y.E., Amanbayeva, D.G., Bobin, A.S., Sadovskaaya, E.M., Muzykantov, V.S., Pelipenko, V.V., Lukashevich, A.I., Krieger, T.A., Ishchenko, A.V., and Smirnova, A.L., The effect of microwave sintering on stability and oxygen mobility of praseodymium nickelates-cobaltites and their nanocomposites, *Solid State Ionics*, 2016, vol. 288, p. 76.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.02.003>
70. Sadykov, V.A., Ereemeev, N.F., Vinokurov, Z.S., Shmakov, A.N., Kriventsov, V.V., Lukashevich, A.I., Krasnov, A.V., and Ishchenko, A.V., Structural studies of Pr nickelate-cobaltite—Y-doped ceria nanocomposite, *J. Ceram. Sci. Technol.*, 2017, vol. 8, p. 129.
<https://doi.org/10.4416/JCST2016-0009>
71. Sadykov, V.A., Pavlova, S.N., Vinokurov, Z.S., Shmakov, A.N., Ereemeev, N.F., Fedorova, Y.E., Yakimchuk, E.P., Kriventsov, V.V., Bolotov, V.A., Tanashev, Y.Y., Sadovskaaya, E.M., Cherepanova, S.V., and Zolotarev, K.V., Application of SR methods for the study of nanocomposite materials for hydrogen energy, *Phys. Procedia*, 2016, vol. 84, p. 397.
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.068>
72. Amow, G., Davidson, I.J., and Skinner, S.J., A comparative study of the Ruddlesden-Popper series, $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2$ and 3), for solid-oxide fuel-cell cathode applications, *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 1205.
<https://doi.org/10.1016/J.SSI.2006.05.005>
73. Geffroy, P.-M., Reichmann, M., Chartier, T., Bassat, J.-M., and Grenier, J.-C., Evaluating oxygen diffusion, surface exchange and oxygen semi-permeation in $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ membranes ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ and Nd), *J. Memb. Sci.*, 2014, vol. 451, p. 234.
<https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2013.08.035>
74. Porotnikova, N.M., Khodimchuk, A.V., Ananyev, M.V., Eremin, V.A., Tropin, E.S., Farlenkov, A.S., Pikalova, E.Y., and Fetisov, A.V., Oxygen isotope exchange in praseodymium nickelate, *J. Solid State Electrochem.*, 2018, vol. 22, no. 7, p. 2115.
75. Tropin, E.S., Ananyev, M.V., Farlenkov, A.S., Khodimchuk, A.V., Berenov, A.V., Fetisov, A.V., Eremin, V.A., and Kolchugin, A.A., Surface defect chemistry and oxygen exchange kinetics in $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, *J. Solid State Chem.*, 2018, vol. 262, p. 199.
76. Sadykov, V.A., Sadovskaaya, E.M., Pikalova, E.Y., Kolchugin, A.A., Filonova, E.A., Pikalov, S.M., Ereemeev, N.F., Ishchenko, A.V., Lukashevich, A.I., and Bassat, J.M., Transport features in layered nickelates: correlation between structure, oxygen diffusion, electrical and electrochemical properties, *Ionics*, 2018, vol. 24, p. 1181.
<https://doi.org/10.1007/s11581-017-2279-3>
77. Sadykov, V.A., Pikalova, E.Y., Kolchugin, A.A., Fetisov, A.V., Sadovskaaya, E.M., Filonova, E.A., Ereemeev, N.F., Goncharov, V.B., Krasnov, A.V., Skriabin, P.I., Shmakov, A.N., Vinokurov, Z.S., Ishchenko, A.V., and Pikalov, S.M., Transport properties of Ca-doped Ln_2NiO_4 for intermediate temperature solid oxide fuel cells cathodes and catalytic membranes for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019 (in press).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.039>
78. Pikalova, E., Kolchugin, A., Bogdanovich, N., Medvedev, D., Lyagaeva, J., Vedmid', L., Ananyev, M., Plaksin, S., and Farlenkov, A., Suitability of $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ as cathode materials for electrochemical devices based on oxygen ion and proton conducting solid state electrolytes, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019 (in press).
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2018.06.023>
79. Li, X. and Benedek, N.A., Enhancement of ionic transport in complex oxides through soft lattice modes and epitaxial strain, *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, p. 2647.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00445>
80. Садыков, В.А., Еремеев, Н.Ф., Усольцев, В.В., Бобин, А.С., Аликина, Г.М., Пелипенко, В.В., Садовская, Е.М., Музыкантов, В.С., Булгаков, Н.Н., Уваров, Н.Ф. Механизм переноса кислорода в слоистых никелатах лантаноидов $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) и их нанокомпозитах с твердыми электролитами $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Y}_2(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{7-\delta}$. *Электрохимия*. Т. 49.

- № 7. С. 725. [Sadykov, V.A., Ereemeev, N.F., Usol'tsev, V.V., Bobin, A.S., Alikina, G.M., Pelipenko, V.V., Sadovskaya, E.M., Muzykantov, V.S., Bulgakov, N.N., and Uvarov, N.F., Mechanism of oxygen transfer in layered lanthanide nickelates $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) and their nanocomposites with $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ and $\text{Y}_2(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{7-\delta}$ solid electrolytes, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, no. 7, p. 645.
<https://doi.org/10.7868/S0424857013070141>
81. Pikalova, E.Yu., Medvedev, D.A., and Khasanov, A.F., Structure, stability and thermo-mechanical properties of Ca-substituted $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, *Phys. Solid State*, 2017, vol. 59, p. 679.
<https://doi.org/10.1134/S1063783417040187>
82. Pikalova, E.Y., Sadykov, V.A., Filonova, E.A., Ereemeev, N.F., Sadovskaya, E.M., Bogdanovich, N.M., Kolchugin, A.A., Lyagaeva, J.G., Goncharov, V.B., Vedmid', L.B., and Ishchenko, A.V., Transport properties and electrode performance of Ca-substituted Nd_2NiO_4 , *Proceeding of SEEP2018, Paisley, UK*, 2018, vol. 3, p. 379.
83. Pikalova, E.Y., Sadykov, V.A., Filonova, E.A., Ereemeev, N.F., Sadovskaya, E.M., Bogdanovich, N.M., Kolchugin, A.A., Lyagaeva, J.G., Vedmid', L.B., Ishchenko, A.V., and Goncharov, V.B., Structure, oxygen transport properties and electrode performance of Ca substituted Nd_2NiO_4 , *Solid State Ionics*, 2019, vol. 335, p. 53.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.02.012>
84. Atkinson, A., Barnett, S., Gorte, R.J., Irvine, J.T.S., McEvoy, A.J., Mogensen, M., Singhal, S.C., and Vohs, J., Advanced anodes for high-temperature fuel cells, *Nat. Mater.*, 2004, vol. 3, p. 17.
<https://doi.org/10.1038/nmat1040>
85. Sadykov, V., Bobrova, L., Pavlova, S., Simagina, V., Makarshin, L., Parmon, V., Ross, J.R., van Veen, A.C., and Mirodatos, C., *Syngas generation from hydrocarbons and oxygenates with structured catalysts, in Syngas: Production Methods, Post Treatment and Economics, Kurucz, A. and Bencik, I.*, Eds, New York: Nova Science Publishers, 2009, p. 530.
86. Sadykov, V., Mezentseva, N., Alikina, G., Bunina, R., Rogov, V., Krieger, T., Belochapkine, S., and Ross, J., Composite catalytic materials for steam reforming of methane and oxygenates: Combinatorial synthesis, characterization and performance, *Catal. Today*, 2009, vol. 145, p. 127.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.04.034>
87. Yaseneva, P., Pavlova, S., Sadykov, V., Alikina, G., Lukashevich, A., Rogov, V., Belochapkine, S., and Ross, J., Combinatorial approach to the preparation and characterization of catalysts for biomass steam reforming into syngas, *Catal. Today*, 2008, vol. 137, p. 23.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.03.016>
88. Souza, M.M.V. and Schmal, M., Combination of carbon dioxide reforming and partial oxidation of methane over supported platinum catalysts, *Appl. Catal. A Gen.*, 2003, vol. 255, p. 83.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00646-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00646-X)
89. Sadykov, V., Mezentseva, N., Pelipenko, V., Smorygo, O., and Rietveld, B., Anode materials for IT SOFC based on NiO/YSZ doped with complex oxides and promoted by Pt, Ru or Pd: Properties and catalytic activity in the steam reforming of CH_4 , *Fuel Cells A Sustain. World, Proc. 8th Eur. SOFC Forum, June 30–July 4, 2008, Lucerne, Switzerland*, 2008, p. 1.
90. Sadykov, V., Mezentseva, N., Alikina, G., Lukashevich, A., Muzykantov, V., Bunina, R., Boronin, A., Pazhetnov, E., Paukshtis, E., Kriventsov, V., Smirnova, A., Vasylyev, O., Irvine, J., Bobrenok, O., Voronin, V., and Berger, I., Doped Nanocrystalline Pt-promoted ceria-zirconia as anode catalysts for IT SOFC: Synthesis and properties, *MRS Proc.*, 2007, vol. 1023, p. 1023–JJ02-07.
<https://doi.org/10.1557/PROC-1023-JJ02-07>
91. Sadykov, V.A., Kriventsov, V.V., Moroz, E.M., Borchert, Y.V., Zyuzin, D.A., Kol'ko, V.P., Kuznetsova, T.G., Ivanov, V.P., Trukhan, S.N., Boronin, A.I., Pazhetnov, E.M., Mezentseva, N.V., Burgina, E.B., and Ross, J.R.H., Ceria-zirconia nanoparticles doped with La or Gd: Effect of the doping cation on the real structure, *Solid State Phenom.*, 2007, vol. 128, p. 81.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.128.81>
92. Sadykov, V., Borchert, Y., Alikina, G., Lukashevich, A., Bunina, R., Zabolotnaya, G., Mezentseva, N., Moroz, E., Zaikovskii, V., Zyuzin, D., Uvarov, N., Zyryanov, V., and Orlovskaya, N., One-pot synthesis of mixed ionic-electronic conducting nanocomposites comprised of fluorite-like and perovskite-like phases as catalytic materials for SOFC, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2006, vol. 900E, p. O10.08.1-6.
93. Sadykov, V.A., Mezentseva, N., Alikina, G., Lukashevich, A., Muzykantov, V., Kuznetsova, T., Batuev, L., Fedotov, M., Moroz, E., Zyuzin, D., Kolko, V., Kriventsov, V., Ivanov, V., Boronin, A., Pazhetnov, E., Zaikovskii, V., Ishchenko, A., Rogov, V., Ross, J., and Kemnitz, E., Nanocrystalline doped ceria-zirconia fluorite-like solid solutions promoted by Pt: Structure, surface properties and catalytic performance in syngas generation, *MRS Online Proc. Libr. Arch.*, 2006, vol. 988, p. 0988-QQ06-04.1.
<https://doi.org/10.1557/PROC-988-0988-QQ06-04>
94. Lei, Z. and Zhu, Q., Low temperature processing of dense nanocrystalline scandia-doped zirconia (ScSZ) ceramics, *Solid State Ionics*, 2005, vol. 176, p. 2791.
<https://doi.org/10.1016/J.SSI.2005.09.005>
95. Smirnova, A., Sadykov, V., Muzykantov, V., Mezentseva, N., Ivanov, V., Zaikovskii, V., Ishchenko, A., Sammes, N., Vasylyev, O., Kilner, J., Irvine, J., Verechak, V., Kosacki, I., Uvarov, N., and Zyryanov, V., Scandia-stabilized zirconia: Effect of dopants on surface/grain boundary segregation and transport properties, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2007, vol. 972, p. AA10-05.
<https://doi.org/10.1557/PROC-0972-AA10-05>
96. Sammes, N. and Du, Y., *Intermediate-temperature SOFC electrolytes, in Fuel Cell Technologies: State and Perspectives*, Sammes, N., Smirnova, A. and Vasylyev, O., Eds, Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005, p. 19.
https://doi.org/10.1007/1-4020-3498-9_3
97. Inaba, H. and Tagawa, H., Ceria-based solid electrolytes, *Solid State Ionics*, 1996, vol. 83, p. 1.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00229-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00229-4)
98. Sadykov, V.A., Frolova, Y.V., Alikina, G.M., Lukashevich, A.I., Muzykantov, V.S., Rogov, V.A., Moroz, E.M.,

- Zyuzin, D.A., Ivanov, V.P., Borchert, H., Paukshtis, E.A., Bukhtiyarov, V.I., Kaichev, V.V., Neophytides, S., Kemnitz, E., and Scheurell, K., Mobility and reactivity of lattice oxygen in Gd-doped ceria promoted by Pt, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2005, vol. 85, p. 367. <https://doi.org/10.1007/s11144-005-0287-1>
99. Ito, Y., Lei, Y., Browning, N.D., and Mazanec, T.J., Analysis of the atomic-scale defect chemistry at interfaces in fluorite structured oxides by electron energy loss spectroscopy, *MRS Proc.*, 2001, vol. 70, p. V11.10. <https://doi.org/10.1557/PROC-703-V11.10>
100. Sadykov, V.A., Frolova, Y.V., Kriventsov, V.V., Kochubei, D.I., Moroz, E.M., Zyuzin, D.A., Potapova, Y.V., Muzykantov, V.S., Zaikovskii, V.I., Burgina, E.B., Borchert, H., Trukhan, S., Ivanov, V.P., Neophytides, S., Kemnitz, E., and Scheurell, K., Specificity of the local structure of nanocrystalline doped ceria solid electrolytes, *MRS Proc.*, 2004, vol. 835, p. K3.6. <https://doi.org/10.1557/PROC-835-K3.6>
101. Wachsmann, E.D., Jayaweera, P., Jiang, N., Lowe, D.M., and Pound, B.G., Stable high conductivity ceria/bismuth oxide bilayered electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, p. 233. <https://doi.org/10.1149/1.1837390>
102. Sadykov, V.A., Kuznetsova, T.G., Veniaminov, S.A., Kochubey, D.I., Novgorodov, B.N., Burgina, E.B., Moroz, E.M., Paukshtis, E.A., Ivanov, V.P., Trukhan, S.N., Beloshapkin, S.A., Potapova, Y.V., Lunin, V.V., Kemnitz, E., and Aboukais, A., Cation/anion modified ceria-zirconia solid solutions promoted by pt as catalysts of methane oxidation into syngas by water in reversible redox cycles, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2002, vol. 76, p. 83. <https://doi.org/10.1023/A:1015617512304>
103. Kendrick, E., Islam, M.S., and Slater, P.R., Developing apatites for solid oxide fuel cells: insight into structural, transport and doping properties, *J. Solid State Chem.*, 2007, vol. 17, p. 3104. <https://doi.org/10.1039/B704426G>
104. Kharlamova, T., Pavlova, S., Sadykov, V.A., Krieger, T., Batuev, L., Muzykantov, V., Lapina, O., Khabibulin, D., Chaikina, M., Uvarov, N., Pavlukhin, Y., Petrov, S., and Argiris, C., Doped apatite type lanthanum silicates: Structure and property characterization, *MRS Proc.*, 2008, vol. 1126, p. 1126-S11-04. <https://doi.org/10.1557/PROC-1126-S11-04>
105. Tolchard, J.R., Islam, M.S., and Slater, P.R., Defect chemistry and oxygen ion migration in the apatite-type materials $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ and $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$, *J. Mater. Chem.*, 2003, vol. 13, p. 1956. <https://doi.org/10.1039/b302748c>
106. Sadykov, V., Kharlamova, T., Pavlova, S., Muzykantov, V., Ishchenko, A., Krieger, T., Lapina, O., Uvarov, N., Chaikina, M., Pavlyukhin, Y., Argiris, C., Bebelis, S., Gasparyan, H., Stathopoulos, V., Jothinathan, E., and Van der Biest, O., *Doped lanthanum silicates with the apatite structure as oxide-ion conducting electrolytes: synthesis, characterization and application for design of intermediate temperature solid oxide fuel cell, in Lanthanum: Compounds, Production and Applications, Moore, R.J., Ed, New York: Nova Science Publishers, Inc., 2010, p. 1.*
107. Lacorre, P., Goutenoire, F., Bohnke, O., Retoux, R., and Laligant, Y., Designing fast oxide-ion conductors based on $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, *Nature*, 2000, vol. 404, p. 856. <https://doi.org/10.1038/35009069>
108. Georges, S., Goutenoire, F., Bohnke, O., Steil, M.C., Skinner, S.J., Wiemhofer, H.D., and Lacorre, P., The LAMOX family of fast oxide-ion conductors: Overview and recent results, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 2004, vol. 7, p. 51.
109. Pavlova, S., Bepalko, Y., Krieger, T., Sadykov, V., and Uvarov, N., Genesis, structural, and transport properties of $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ prepared via mechanochemical activation, *Ionics*, 2017, vol. 23, p. 877. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1869-9>
110. Pavlova, S., Kharlamova, T., Bepalko, Y., Krieger, T., Sadykov, V., Chesalov, Y., Ulihin, A., Uvarov, N., and Smirnova, A., Low-temperature synthesis, structural and transport properties of doped LAMOX—electrolytes for IT SOFS, *ECS Trans.*, 2013, vol. 57, p. 939. <https://doi.org/10.1149/05701.0939ecst>
111. Pavlova, S., Bepalko, Y., Sadykov, V., Ereemeev, N., Krieger, T., Sadovskaya, E., Ishchenko, A., Bobin, A., Ulihin, A., Uvarov, N., and Smirnova, A., Structural and transport properties of doped LAMOX — Electrolytes for IT SOFC, *Solid State Ionics*, 2015, vol. 288, p. 103. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.01.026>
112. Lacorre, P., Selmi, A., Corbel, G., and Boulard, B., On the flexibility of the structural framework of cubic LAMOX compounds, in relationship with their anionic conduction properties, *Inorg. Chem.*, 2005, vol. 45, p. 627. <https://doi.org/10.1021/IC0513080>
113. Xing, W., Syvertsen, G.E., Grande, T., Li, Z., and Haugrud, R., Hydrogen permeation, transport properties and microstructure of Ca-doped LaNbO_4 and LaNb_3O_9 composites, *J. Memb. Sci.*, 2012, vol. 415, p. 878. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.06.008>
114. Haugrud, R. and Norby, T., Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates, *Nat. Mater.*, 2006, vol. 5, p. 193. <https://doi.org/10.1038/nmat1591>
115. Sadykov, V.A., Bepalko, Y.N., Krasnov, A.V., Skriabin, P.I., Lukashevich, A.I., Fedorova, Y.E., Sadovskaya, E.M., Ereemeev, N.F., Krieger, T.A., Ishchenko, A.V., Belyaev, V.D., Uvarov, N.F., Ulihin, A.S., and Skovorodin, I.N., Novel proton-conducting nanocomposites for hydrogen separation membranes, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 322, p. 69. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.05.003>
116. Brandão, A.D., Gracio, J., Mather, C.C., Kharton, V.V., and Fagg, D.P., B-site substitutions in $\text{LaNb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{4-\delta}$ materials in the search for potential proton conductors ($M = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{B}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{P}, \text{Al}$), *J. Solid State Chem.*, 2011, vol. 184, p. 863. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.02.012>
117. Haugrud, R. and Risberg, T., Protons in acceptor-doped La_3NbO_7 and La_3TaO_7 , *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, p. B425. <https://doi.org/10.1149/1.3068397>
118. Wood, J.R., Master Thesis, University of Oslo, 2007.

119. Syvertsen, G.E., Estournès, C., Fjeld, H., Haugrud, R., Einarsrud, M.-A., and Grande, T., Spark plasma sintering and hot pressing of hetero-doped LaNbO_4 , *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, vol. 95, p. 1563. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05101.x>
120. Shimura, T., Fujimoto, S., and Iwahara, H., Proton conduction in non-perovskite-type oxides at elevated temperatures, *Solid State Ionics*, 2001, vol. 143, p. 117. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00839-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00839-6)
121. Magrasó, A., Frontera, C., Marrero-López, D., and Núñez, P., New crystal structure and characterization of lanthanum tungstate “ $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ ” prepared by freeze-drying synthesis, *Dalt. Trans.*, 2009, vol. 46, p. 10273. <https://doi.org/10.1039/b916981b>
122. Seeger, J., Ivanova, M.E., Meulenberg, W.A., Sebold, D., Stöver, D., Scherb, T., Schumacher, G., Escolástico, S., Solís, C., and Serra, J.M., Synthesis and Characterization of Nonsubstituted and Substituted Proton-Conducting $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-y}$, *Inorg. Chem.*, 2013, vol. 52, p. 10375. <https://doi.org/10.1021/ic401104m>
123. Escolástico, S., Schroeder, M., and Serra, J.M., Optimization of the mixed protonic–electronic conducting materials based on $(\text{Nd}_{5/6}\text{Ln}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$, *J. Mater. Chem. A.*, 2014, vol. 2, p. 6616. <https://doi.org/10.1039/c3ta14324d>
124. Savvin, S.N., Shlyakhtina, A.V., Kolbanev, I.V., Knotko, A.V., Belov, D.A., Shcherbakova, L.G., and Nuñez, P., Zr-doped samarium molybdates—potential mixed electron–proton conductors, *Solid State Ionics*, 2014, vol. 262, p. 713. <https://doi.org/10.1016/J.SSI.2014.01.031>
125. Savvin, S.N., Shlyakhtina, A.V., Borunova, A.B., Shcherbakova, L.G., Ruiz-Morales, J.C., and Núñez, P., Crystal structure and proton conductivity of some Zr-doped rare-earth molybdates, *Solid State Ionics*, 2015, vol. 271, p. 91. <https://doi.org/10.1016/J.SSI.2014.12.003>
126. Shlyakhtina, A.V., Savvin, S.N., Knotko, A.V., Shcherbakova, L.G., and Núñez, P., Electrical conductivity of $\text{Ln}_{6-x}\text{Zr}_x\text{MoO}_{12+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}; x = 0.2, 0.6$) ceramics during thermal cycling, *Inorg. Mater.*, 2016, vol. 52, p. 1055. <https://doi.org/10.1134/S0020168516100149>
127. Shlyakhtina, A.V., Savvin, S.N., Lyskov, N.V., Belov, D.A., Shchegolikhin, A.N., Kolbanev, I.V., Karyagina, O.K., Chernyak, S.A., Shcherbakova, L.G., and Núñez, P., $\text{Sm}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$ ($x = 0, 0.5$) and $\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$ —Mixed electron-proton conducting materials, *Solid State Ionics*, 2017, vol. 302, p. 143. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.01.020>
128. Norby, T., A Kröger-Vink compatible notation for defects in inherently defective sublattices, *J. Korean Ceram. Soc.*, 2010, vol. 47, p. 19. <https://doi.org/10.4191/KCERS.2010.47.1.019>
129. Shlyakhtina, A.V., Savvin, S.N., Lyskov, N.V., Kolbanev, I.V., Karyagina, O.K., Chernyak, S.A., Shcherbakova, L.G., and Núñez, P., Polymorphism in the family of $\text{Ln}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd-Lu}; x = 0, 0.5$) oxygen ion- and proton-conducting materials, *J. Mater. Chem. A.*, 2017, vol. 5, p. 7618. <https://doi.org/10.1039/C6TA09963G>
130. Shlyakhtina, A.V., Kolbanev, I.V., Degtyarev, E.N., Lyskov, N.V., Karyagina, O.K., Chernyak, S.A., and Shcherbakova, L.G., Kinetic aspects of the synthesis of $\text{Ln}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Ho-Yb}; x = 0, 0.5$) rare-earth molybdates using mechanical activation of oxides, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 320, p. 272. <https://doi.org/10.1016/J.SSI.2018.02.004>
131. Savvin, S.N., Avdeev, M., Kolbanev, I.V., Kharitonova, E.P., Shcherbakova, L.G., Shlyakhtina, A.V., and Nuñez, P., Stability against reduction of fluorite-like rhombohedral $\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$ and $\text{Ho}_{5.4}\text{Zr}_{0.6}\text{MoO}_{12.3}$ fluorite: Conductivity and neutron diffraction study, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 319, p. 148. <https://doi.org/10.1016/J.SSI.2018.02.001>
132. Foex, M., A family of refractory compounds-rare earths tungstates of type R_6WO_{12} , *Bull. LA Soc. Chim. Fr.*, 1967, vol. 10, p. 3696.
133. Bepalko, Y., Sadykov, V., Ereemeev, N., Skryabin, P., Krieger, T., Sadovskaya, E., Bobrova, L., Uvarov, N., Lukashevich, A., Krasnov, A., and Fedorova, Y., Synthesis of tungstates/ $\text{Ni}_0.5\text{Cu}_0.5\text{O}$ nanocomposite materials for hydrogen separation cermet membranes, *Compos. Struct.*, 2018, vol. 202, p. 1263. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSTRUCT.2018.06.004>