

УДК 544.032.3; 544.032.3; 544.034.2; 544.034.7; 544.431.22

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-109-119>

EDN PBLSBF



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Объемный и поверхностный термодинамические факторы оксидов $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Ta, W)

А.Р. Ахмадеев¹, В.А. Еремин¹, М.В. Ананьев^{1, 2}

¹ Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (АО «Гиредмет»), Москва, 111524 Россия

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: albertakhmadeev1@gmail.com

Аннотация

Цели. Работа посвящена анализу взаимосвязи изотопного k^* и химического k^δ коэффициентов обмена кислородом для оксидов $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Ta, W). Целью работы является анализ экспериментальных зависимостей химического и изотопного коэффициентов обмена кислорода, оценка поверхностного термодинамического фактора $w_0|_{x=\pm L}$ и сравнение его с объемным термодинамическим фактором $w_0|_{x=0}$, определенным из зависимости содержания кислорода в оксидах от температуры и парциального давления кислорода. В статье обсуждаются возможные причины несовпадения двух термодинамических факторов.

Методы. Изучение кинетики обмена кислородом газовой фазы с поверхностью оксидных материалов в неравновесных условиях проведено методом релаксации давления кислорода. Расчет поверхностного термодинамического фактора проведен на основе данных, полученных в равновесных и неравновесных условиях.

Результаты. Сравнение изотопного k^* и химического k^δ коэффициентов обмена кислорода позволило оценить поверхностный термодинамический фактор $w_0|_{x=\pm L}$ через уравнение $k^\delta = k^*w_0|_{x=\pm L}$.

Выводы. Было обнаружено, что поверхностный термодинамический фактор отличается от термодинамического фактора, относящегося к объему оксидного материала $w_0 = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln(p_{\text{O}_2})}{\partial \ln(3-\delta)}$, который может быть рассчитан из зависимостей содержания кислорода в оксидах от температуры и парциального давления кислорода. Такое различие было объяснено различием в дефектной структуре поверхностных слоев оксидных материалов.

Ключевые слова

поверхностный обмен кислорода, диффузия кислорода, BSCF, релаксация давления кислорода, мембрана со смешанной ионно-электронной проводимостью, термодинамический фактор

Поступила: 08.10.2024

Доработана: 19.09.2025

Принята в печать: 19.01.2026

Для цитирования

Ахмадеев А.Р., Еремин В.А., Ананьев М.В. Объемный и поверхностный термодинамические факторы оксидов $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Ta, W). *Тонкие химические технологии*. 2026;21(1):109–119. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-109-119>

RESEARCH ARTICLE

Surface and bulk thermodynamic factors of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Ta, W) oxides

Albert R. Akhmadeev¹✉, Vadim A. Eremin¹, Maxim V. Ananyev^{1,2}

¹ Federal State Research and Design Institute of Rare Metal Industry (Giredmet), Moscow, 111524 Russia

² Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: albertakhmadeev1@gmail.com

Abstract

Objectives. In this work, we consider the relationship between the tracer (k^*) and chemical (k^δ) oxygen exchange coefficients for $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Ta, W) oxides. The aim is to analyze the experimental dependencies of the chemical (k^δ) and tracer (k^*) coefficients of oxygen exchange, evaluate the surface thermodynamic factor $w_0|_{x=\pm L}$, and compare its value with the bulk thermodynamic factor $w_0|_{x=0}$ determined from the dependence of oxygen content in oxides on the temperature and partial pressure of oxygen. Possible reasons for the discrepancy between these two thermodynamic factors are discussed.

Methods. The oxygen exchange kinetics between the gas phase and the surface of oxide materials under nonequilibrium conditions was studied using the method of oxygen pressure relaxation. The surface thermodynamic factor was calculated based on data obtained under both equilibrium and nonequilibrium conditions.

Results. Comparison of the tracer (k^*) and chemical (k^δ) oxygen exchange coefficients allowed the $w_0|_{x=\pm L}$ surface thermodynamic factor to be estimated by the $k^\delta = k^* w_0|_{x=\pm L}$ equation.

Conclusions. The surface thermodynamic factor was found to differ from the bulk thermodynamic factor of the oxide material,

$w_0 = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln(p_{\text{O}_2})}{\partial \ln(3-\delta)}$, which can be calculated from the dependence of oxygen content in oxides on the temperature and partial pressure of oxygen. This difference can be explained by the difference in the defect structure of the surface layers of oxide materials.

Keywords

surface oxygen exchange, oxygen diffusion, BSCF, oxygen pressure relaxation, mixed ionic-electronic conduction membrane, thermodynamic factor

Submitted: 08.10.2024

Revised: 19.09.2025

Accepted: 19.01.2026

For citation

Akhmadeev A.R., Eremin V.A., Ananyev M.V. Surface and bulk thermodynamic factors of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Ta, W) oxides. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2026;21(1):109–119. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-109-119>

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды со смешанной кислородно-электронной проводимостью (СКЭП-оксиды) нашли широкое применение в высокотемпературных электрохимических устройствах, таких как твердооксидные топливные элементы и электролизеры, мембраны для селективного разделения кислорода и каталитические мембранные реакторы [1–3]. Технология кислородных транспортных мембран (КТМ), как наиболее перспективное применение СКЭП-оксидов, рассматривается в качестве доступного и недорогого метода получения кислорода высокой чистоты (более 99%) [4, 5], а также как основа для парциального и селективного каталитического окисления углеводородов [6, 7]. Основная задача, стоящая перед

инженерами и материаловедами при разработке таких мембран, — предложить наиболее подходящий оксидный материал, удовлетворяющий требованиям механической прочности, химической стойкости и высокому потоку кислорода через мембрану.

На величину потока кислорода влияют как подвижность ионов кислорода внутри КТМ, так и скорость реакций восстановления/окисления кислорода на обеих сторонах мембраны [8–13]. При заданных температуре T и парциальном давлении кислорода p_{O_2} поток кислорода через мембрану может лимитироваться либо поверхностной реакцией, либо диффузией кислорода, что зависит от толщины мембраны. Для того чтобы разделить вклад каждого процесса в общий поток кислорода, Боумистер с соавторами [8] вывели выражение для расчета

характеристической толщины L_c , которая определя-

ется как $L_c = \frac{D_0}{k_s}$, где D_0 — коэффициент самодиф-

фузии кислорода, а k_s — коэффициент поверхностно-го обмена кислорода. Следует отметить, что указанная формула для L_c справедлива для оксидов с преимущественно электронной проводимостью. При заданных условиях эксперимента (T и p_{O_2}) общий поток кислорода через мембрану толщиной, превышающей значение L_c , определяется диффузией кислорода в объеме. В этом случае поток кислорода через мембрану пропорционален амбиполярной электропроводности σ_{amb} и в соответствии с подходом Вагнера [14–16] выражается следующей формулой:

$$J_{O_2} = -\frac{RT}{16F^2L} \int_{\ln(p'_{O_2})}^{\ln(p''_{O_2})} \sigma_{amb} d \ln(p_{O_2}), \quad (1)$$

$$\sigma_{amb} = \frac{\sigma_{ion}\sigma_{el}}{\sigma_{ion} + \sigma_{el}}, \quad (2)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, F — константа Фарадея, L — толщина мембраны, p_{O_2} — парциальное давление кислорода, σ_{ion} — кислород-ионная проводимость, σ_{el} — электронная проводимость, p'_{O_2} , p''_{O_2} — парциальные давления кислорода с одной и с обратной сторон мембраны соответственно.

Для оксидов с преимущественно электронной проводимостью диффузия ионов кислорода оказывается лимитирующим фактором производительности мембраны. Напротив, для мембран толщиной менее L_c поток кислорода в основном определяется реакциями кислородного обмена на поверхности. При достаточно малом градиенте химического потенциала кислорода на поверхности скорость реакции пропорциональна разнице между концентрацией кислорода на поверхности в данный момент времени и равновесной концентрацией кислорода, а константа скорости кислородного обмена является коэффициентом пропорциональности. Следовательно, оба кинетических параметра — коэффициент диффузии кислорода D_0 и коэффициент поверхностного обмена k_s — могут служить критериями для выбора оксидного материала для КТМ (рис. 1).

Как видно на рис. 1, среди оксидов различного состава кобальтито-феррит бария-стронция оксид $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) обладает наибольшими значениями коэффициента поверхностного обмена кислорода и коэффициента диффузии кислорода. Действительно, оксиды BSCF привлекли к себе внимание благодаря исключительной скорости переноса ионов кислорода при высоких температурах. В BSCF наблюдается большое количество подвижных кислородных вакансий [18, 22, 25–32] в высокосимметричной решетке перовскита, что обеспечивает высокий поток кислорода в широком диапазоне температур.

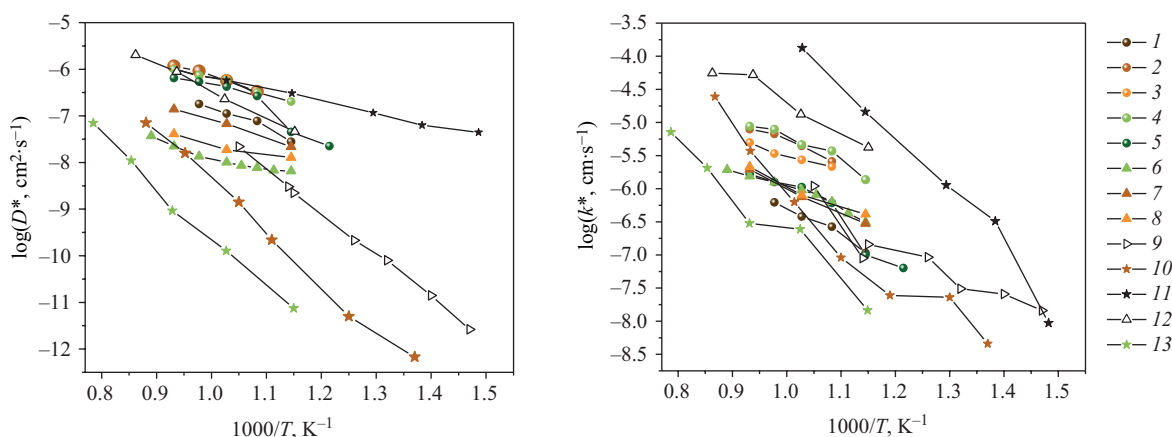


Рис. 1. Температурные зависимости изотопного коэффициента диффузии кислорода D^* (а) и изотопного коэффициента обмена кислорода k^* (б) СКЭП-оксидов. Линии показаны для удобства восприятия: (1) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.725}Fe_{0.125}Ta_{0.15}O_{3-\delta}$ [17], (2) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}Fe_{0.2}W_{0.02}O_{3-\delta}$ [17], (3) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.775}Fe_{0.175}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$ [17], (4) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.775}Fe_{0.175}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$ [17], (5) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ [18], (6) $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ [19], (7) $PrBaCo_2O_{6-\delta}$ [19], (8) $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ [19], (9) $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ [20], (10) $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ [21], (11) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ [22], (12) $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ [23], (13) $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-\delta}$ [24]

Fig. 1. Temperature dependencies of the (a) tracer oxygen diffusion coefficient D^* and (b) tracer oxygen exchange coefficient k^* of Mixed oxygen-electronic conduction oxides. Lines are shown for perception convenience: (1) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.725}Fe_{0.125}Ta_{0.15}O_{3-\delta}$ [17], (2) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}Fe_{0.2}W_{0.02}O_{3-\delta}$ [17], (3) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.775}Fe_{0.175}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$ [17], (4) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.775}Fe_{0.175}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$ [17], (5) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ [18], (6) $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ [19], (7) $PrBaCo_2O_{6-\delta}$ [19], (8) $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ [19], (9) $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ [20], (10) $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ [21], (11) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ [22], (12) $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ [23], (13) $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-\delta}$ [24]

В настоящее время коэффициент диффузии кислорода D_0 и коэффициент поверхностного обмена k_s можно оценить с помощью двух принципиально разных экспериментальных методик: изотопного обмена кислорода и релаксационных методов. Методы с изотопным обменом кислорода могут проводиться в условиях адсорбционно-десорбционного равновесия. В этом случае движущей силой процесса уравновешивания состава газовой фазы является градиент концентрации изотопа ^{18}O между газовой фазой и твердым телом, а давление кислорода окружающей среды и, следовательно, содержание кислорода в оксидном материале остаются постоянными.

Основное условие адсорбционно-десорбционного равновесия, присущее изотопным методам, в релаксационных методах не выполняется. Это приводит к различию содержания кислорода в газовой фазе и внутри оксидного материала. В процессе уравновешивания образца с окружающей средой содержание кислорода внутри оксидного материала, а также параметры, связанные с содержанием кислорода в образце (масса, электропроводность или давление кислорода вокруг оксида), изменяются до значения, соответствующего равновесному состоянию. Химический коэффициент диффузии кислорода D_0^δ и химический коэффициент кислородного обмена k^δ , полученные релаксационными методами, связаны с изотопным коэффициентом диффузии кислорода D_0^* и изотопным коэффициентом кислородного обмена k^* , полученными методами изотопного обмена кислорода, через термодинамический фактор w_0 [33] при условии, что оксид является преимущественно электронным проводником и корреляционный эффект пренебрежимо мал:

$$k^\delta = k^* w_0 \Big|_{x=\pm L}, \quad (3)$$

$$D_0^\delta = D_0^* w_0 \Big|_{x=0}, \quad (4)$$

где

$$w_0 = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln(p_{O_2})}{\partial \ln(3-\delta)}. \quad (5)$$

Термодинамический фактор отражает кислородную емкость оксидной системы и связан с концентрацией кислородных вакансий, следовательно, он характеризует степень отклика оксидной системы на изменение парциального давления кислорода. Из общих соображений объемный термодинамический фактор $w_0 \Big|_{x=0}$ и поверхностный термодинамический фактор $w_0 \Big|_{x=\pm L}$ должны иметь отличные значения. Связано это может быть с различием дефектной структуры в объеме и на поверхности, что

наблюдается для целого ряда различных оксидных материалов [17, 19, 23, 34–36]. Если объемный термодинамический фактор $w_0 \Big|_{x=0}$ можно оценить непосредственно из зависимости содержания кислорода в оксиде от парциального давления кислорода, то поверхностный термодинамический фактор $w_0 \Big|_{x=\pm L}$ трудно определить таким же образом. Вместо этого его можно рассчитать непосредственно по уравнению (3), если известны обе кинетические константы.

Целью работы является анализ экспериментальных зависимостей химического k^δ и изотопного k^* коэффициентов обмена кислорода, оценка поверхностного термодинамического фактора $w_0 \Big|_{x=\pm L}$ и сравнение его с объемным термодинамическим фактором $w_0 \Big|_{x=0}$, определенным из зависимостей содержания кислорода в оксидах от температуры и парциального давления кислорода. В статье обсуждаются возможные причины несовпадения двух термодинамических факторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Аттестация образцов

Объектами исследования данной работы являлись оксиды $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF), $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.725}Fe_{0.125}Ta_{0.15}O_{3-\delta}$ (BSCFTa15) и $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}Fe_{0.2}W_{0.02}O_{3-\delta}$ (BSCFW2). Все оксиды были синтезированы твердофазным методом, описанным в работе [37]. В качестве исходных реагентов были использованы $BaCO_3$, $SrCO_3$, Co_3O_4 , Fe_2O_3 , W и Ta с чистотой не менее 99.9% (РусХим, Россия). После этого синтезированные образцы были спрессованы в цилиндрические таблетки, которые затем отжигали на воздухе при $1300^\circ C$ в течение 7 ч.

Все изученные оксиды были подробно охарактеризованы в работе [17]. Кристаллическая структура синтезированных оксидов была изучена с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония). По данным рентгеноструктурного анализа изученные образцы однофазны и имеют кубическую структуру (пр. гр. $Pm\bar{3}m$). Морфология поверхности и элементный состав исследованы методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия). При анализе изображений обратно рассеянных электронов было установлено, что все оксиды в объеме однородны и не имеют дополнительных фаз, отличающихся по химическому составу.

Релаксация давления кислорода

Кинетика кислородного обмена изучалась методом релаксации давления кислорода. Суть метода заключается в скачкообразном изменении давления

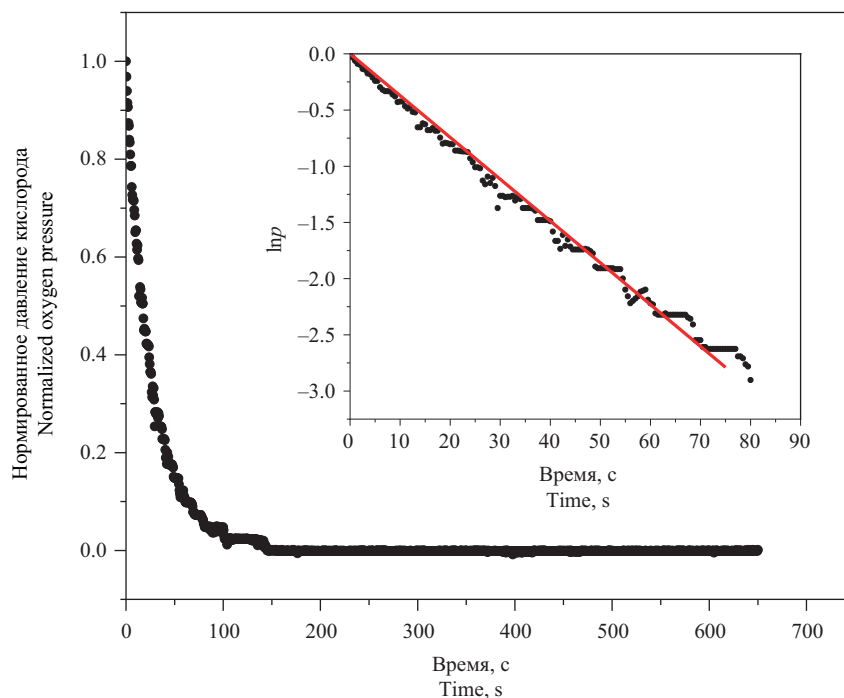


Рис. 2. Зависимость нормированного давления кислорода p от времени во время уравнивания с 1.33 до 3.06 мбар при температуре 750°C . На вставке показана та же зависимость в полулогарифмических координатах [38]

Fig. 2. Time dependence of normalized oxygen pressure p during equilibration from 1.33 to 3.06 mbar at 750°C . The inset shows the same dependence in semilogarithmic coordinates [38]

кислорода над оксидным образцом в замкнутом пространстве известного объема с последующей записью релаксационной кривой для давления кислорода. На рис. 2 показана типичная кривая релаксации давления кислорода, соответствующая шагу от 1.33 до 3.06 мбар при температуре 750°C . Детальное описание экспериментальной установки, а также условий проведения эксперимента приведено в работе [38].

Аналогичные релаксационные кривые были получены при остальных скачках давления кислорода в диапазоне температур $600\text{--}800^{\circ}\text{C}$ и давлений кислорода 1–35 мбар. Процесс уравнивания был проведен как в сторону окисления, так и сторону восстановления при температуре 700°C и конечном давлении 7 мбар. На полученных окислительных и восстановительных релаксационных кривых не было обнаружено статистически значимых различий.

В соответствующих координатах зависимость натурального логарифма нормированного давления кислорода от времени линейна (вставка рис. 2), и любое отклонение от линейности связано с медленной диффузией кислорода в объеме оксида. Используя данные, полученные из эксперимента по изотопному обмену кислорода в предыдущих работах [17, 18], можно рассчитать характеристические толщины оксидов BSCF, BSCFTa15 и BSCFW2, которые составляют 0.4, 0.3 и 0.16 см соответственно (при 700°C

and $p_{\text{O}_2} = 6.5$ мбар). Поскольку толщины образцов оксидов в настоящем исследовании не превышают соответствующие характеристические толщины (менее 0.08 см), можно предположить, что обмен кислорода во время уравнивания определяется, преимущественно, реакцией обмена кислорода на поверхности. Это предположение подтверждается линейностью временной зависимости нормированного давления кислорода в полулогарифмических координатах (рис. 2). Из полученных линейных временных зависимостей можно рассчитать химический коэффициент обмена кислорода k^{δ} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассчитанные значения химических коэффициентов обмена кислорода k^{δ} , а также их температурные и барические зависимости приведены в работе [38] (рис. 3). Было показано, что абсолютные величины химических коэффициентов обмена кислорода k^{δ} , а также показатели степени n для барических зависимостей $k^{\delta} \sim p_{\text{O}_2}^n$ для оксидов BSCF и BSCFTa15 ($n \approx 0.5$) отличаются от таковых для BSCFW2 ($n \approx 0.25$).

Наблюдаемые отличия в значениях показателей степени n барических зависимостей $k^{\delta} \sim p_{\text{O}_2}^n$ для оксидов BSCF, BSCFTa15 ($n \approx 0.5$) и BSCFW2 ($n \approx 0.25$)

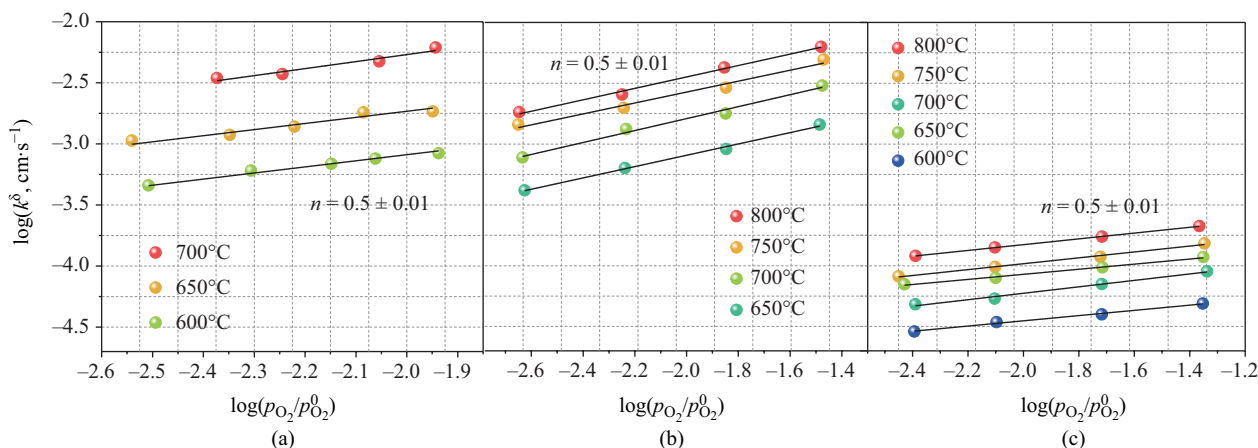


Рис. 3. Зависимость химического коэффициента поверхностного обмена кислорода k^δ от давления кислорода: (a) BSCF, (b) BSCFTa15 и (c) BSCFW2 [38]

Fig. 3. Dependencies of chemical oxygen surface exchange coefficient k^δ on oxygen pressure: (a) BSCF, (b) BSCFTa15, and (c) BSCFW2 [38]

были объяснены в рамках теории Фляйга с соавторами [39]. Во время релаксации давления в самом начале кислородного обмена меняется степень покрытия поверхности доминирующим типом ионизированных форм кислорода, поэтому предполагается, что скорость кислородного обмена во время выравнивания давления кислорода прямо пропорциональна степени покрытия поверхности ионизированными формами кислорода. В этом случае p_{O_2} -зависимость скорости обмена кислородом при выравнивании давления кислорода r^δ будет прямо пропорциональна p_{O_2} -зависимости $[\theta_j] = f(p_{\text{O}_2})$ — степени покрытия поверхности ионизированными формами кислорода O_{ad}^- , $\text{O}_{2,\text{ad}}^-$ или $\text{O}_{2,\text{ad}}^{2-}$; j — тип частиц, которыми покрыта поверхность. Тогда:

$$r^\delta \propto [\theta_j]. \quad (6)$$

Скорость обмена кислородом r^δ связана с k^δ через формулу

$$k^\delta = r^\delta \frac{M_r}{n_{\text{O}}^{\text{ox}} N_A \rho}, \quad (7)$$

где M_r — молярная масса оксида, n_{O}^{ox} — содержание кислорода в оксиде, включая форму кислорода на поверхности, N_A — постоянная Авогадро, ρ — кристаллографическая плотность, $[\theta_j]$ — степень покрытия поверхности ионизированными формами кислорода.

Показатель степени зависимости k^δ от давления кислорода, таким образом, коррелирует с показателем степени зависимости $[\theta_j]$ от давления кислорода. Так, было показано, что при показателе степени равному $1/2$ для оксидов BSCF и BSCFTa15 доминирующими частицами являются пероксидные ионы,

а при наклоне $1/4$ для BSCFW2 доминирующей частью является ионизированный адатом. По-видимому, это связано с дефектной структурой поверхности этих оксидов, которая определяет различие в скорости стадий, наблюдаемых в равновесном эксперименте по изотопному кислородному обмену для оксидов BSCF и BSCFTa15. Стадии диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода для этих оксидов являются конкурирующими, в то время как для оксида BSCFW2 лимитирующей стадией является диссоциативная адсорбция [17], а доминирующими частицами на поверхности являются диссоциированные адатомы.

Для анализа различия абсолютных значений химических коэффициентов обмена кислорода k^δ перейдем к сравнению изотопного k^* и химического k^δ коэффициентов обмена для оксидов BSCF, BSCFTa15 и BSCFW2 (рис. 4).

На рис. 4 видно, что все оксиды делятся на две группы: для оксидов BSCF и BSCFTa15 разница между k^δ и k^* составляет более 3 порядков, а для BSCFW2 эта разница значительно меньше. Как было отмечено в работе [17], кинетика кислородного обмена для оксидов BSCF и BSCFTa15, изученная равновесными и неравновесными методами, отличается от кинетики кислородного обмена с BSCFW2, а именно скоростью стадий и степенью покрытия поверхности ионизированными формами, участвующими в стадии, определяющей скорость обмена кислородом. Кроме того, в работе [38] было показано, что атомарность кислородной частицы, участвующей в стадии, определяющей скорость обмена кислородом, для оксида BSCFW2 отличается от BSCF и BSCFTa15.

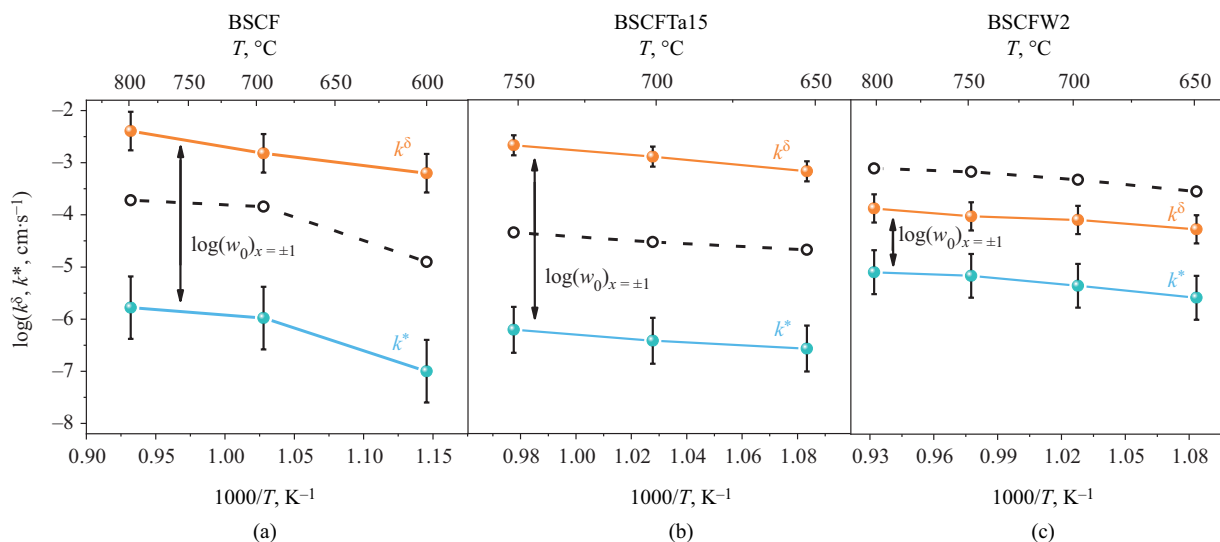


Рис. 4. Сравнение изотопного и химического коэффициентов кислородного обмена: (а) BSCF, (б) BSCFTa15 и (с) BSCFW2 при давлении кислорода 6.7 мбар. Полые символы с пунктирными линиями обозначают коэффициенты химического обмена кислорода k^{δ} , рассчитанные по объемному термодинамическому коэффициенту $w_0|_{x=0}$ в предположении $w_0|_{x=0} = w_0|_{x=\pm L}$ [38]
Fig. 4. Comparison of the tracer and chemical oxygen exchange coefficients for (a) BSCF, (b) BSCFTa15, and (c) BSCFW2 at an oxygen pressure of 6.7 mbar. The open circles connected by dashed lines represent the chemical oxygen exchange coefficients k^{δ} calculated from the bulk thermodynamic coefficient $w_0|_{x=0}$ under the assumption $w_0|_{x=0} = w_0|_{x=\pm L}$ [38]

Поверхностный термодинамический фактор $w_0|_{x=\pm L}$, рассчитанный по уравнению (3), и объемный термодинамический фактор $w_0 = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln(p_{O_2})}{\partial \ln(3-\delta)}$, рассчитанный по уравнению (5) из линейной области зависимости содержания кислорода в оксиде от

температуры и парциального давления кислорода, для сравнения представлены в таблице.

Из данных, приведенных в таблице, следует, что объемные термодинамические факторы для всех оксидов имеют близкие значения порядка сотни и не превышают $1.4 \cdot 10^2$, что может указывать на схожесть механизма образования точечных

Таблица. Рассчитанные значения объемного $w_0|_{x=0}$ и поверхностного $w_0|_{x=\pm L}$ термодинамических факторов

Table. Calculated values of the bulk ($w_0|_{x=0}$) and surface ($w_0|_{x=\pm L}$) thermodynamic factors

| Оксид Oxide | T, °C | Термодинамический фактор Thermodynamic factor | |
|----------------|-------|--|----------------------------------|
| | | Поверхностный Surface $w_0 _{x=\pm L}$ | Объемный Bulk $w_0 _{x=0}$ |
| BSCF | 600 | $(6.3 \pm 0.9) \cdot 10^3$ | $(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^2$ [26] |
| | 700 | $(1.5 \pm 0.4) \cdot 10^3$ | $(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^2$ [26] |
| | 800 | $(2.4 \pm 0.6) \cdot 10^3$ | $(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^2$ [26] |
| BSCFTa15 | 650 | $(2.5 \pm 0.7) \cdot 10^3$ | $(0.8 \pm 0.1) \cdot 10^2$ |
| | 700 | $(3.4 \pm 0.8) \cdot 10^3$ | $(0.8 \pm 0.1) \cdot 10^2$ |
| | 750 | $(3.5 \pm 0.8) \cdot 10^3$ | $(0.7 \pm 0.1) \cdot 10^2$ |
| BSCFW2 | 650 | $(2.0 \pm 0.5) \cdot 10^1$ | $(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^2$ |
| | 700 | $(1.8 \pm 0.5) \cdot 10^1$ | $(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^2$ |
| | 750 | $(1.3 \pm 0.5) \cdot 10^1$ | $(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^2$ |
| | 800 | $(1.6 \pm 0.5) \cdot 10^1$ | $(0.9 \pm 0.1) \cdot 10^2$ |

дефектов. Увеличение температуры и концентрации легирующего элемента приводит к уменьшению объемного термодинамического фактора $w_0|_{x=0}$ в ряду BSCF – BSCFW2 – BSCFTa15. Эта тенденция согласуется с наблюдаемой зависимостью свободной энергии Гиббса образования кислородных вакансий в этих оксидах от содержания кислорода: свободная энергия Гиббса образования кислорода возрастает в ряду BSCF – BSCFW2 – BSCFTa15 при одинаковой концентрации кислородных вакансий [17]. Другими словами, чем выше концентрация легирующего элемента, тем большая энергия требуется для образования кислородных вакансий. Это подтверждается тем фактом, что содержание кислорода увеличивается в том же ряду оксидов [17]. Таким образом, объемный термодинамический фактор напрямую определяется дефицитом кислорода внутри оксида.

Иная картина наблюдается для поверхностного термодинамического фактора $w_0|_{x=\pm L}$. Высокие значения $(1.5\text{--}6.3) \cdot 10^3$ характерны для оксидов BSCF и BSCFTa15, тогда как для BSCFW2 эти значения не превышают 20. Это несоответствие вряд ли можно связать с природой и концентрацией высокочarged допанта. По-видимому, данные отличия следует интерпретировать через существенное различие дефектной структуры поверхности в ряду изоморфных оксидов. Это подтверждается результатами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхности этих оксидов, описанными в работе Ахмадеева с соавторами [17]: состав поверхностного слоя на глубине 5–10 нм для оксидов BSCF и BSCFTa15 состоит из Ba и Co-содержащей фазы с неопределенной стехиометрией и исключительно BaCO_3 на глубине 1–5 нм, тогда как поверхность BSCFW2 полностью покрыта BaCO_3 .

Таким образом, наблюдаемое различие значений поверхностных термодинамических факторов для оксидов BSCF, BSCFTa15 и BSCFW2 явно коррелирует с различием наклона p_{O_2} -зависимости k^δ , которое отражает различие механизма поверхностного кислородного обмена. А именно, для оксидов BSCF и BSCFTa15, для которых стадия диссоциативной адсорбции кислорода и стадия инкорпорирования кислорода конкурируют, а p_{O_2} -зависимость степени покрытия поверхности пероксид-ионами $\text{O}_{2,\text{ad}}^-$ пропорциональна скорости кислородного обмена в неравновесных условиях, высокие значения поверхностного термодинамического фактора превосходят объемный термодинамический фактор на 1.5–2.0 порядка величины. С другой стороны, для оксида BSCFW2, для которого диссоциативная адсорбция кислорода является лимитирующей

стадией, а p_{O_2} -зависимость степени покрытия поверхности однозарядными адатомами O_{ad}^- пропорциональна скорости обмена кислорода на поверхности, значения поверхностного термодинамического фактора в 0.5–1.0 раз меньше объемного термодинамического фактора и значительно меньше, чем поверхностный фактор для группы BSCF и BSCFTa15. Несмотря на это, довольно проблематично сделать вывод о том, насколько общими являются наблюдаемые корреляции для оксидов со смешанной проводимостью. Литературные данные о k^δ и k^* для различных составов оксидов едва ли могут быть сопоставлены, поскольку получены в сильно различающихся условиях для разных оксидов с разной «предысторией» (например, метод синтеза, условия эксперимента и т.д.). Необходимы дальнейшие исследования для выявления общих закономерностей, касающихся механизма кислородного обмена в равновесных и неравновесных условиях.

Связь термодинамического фактора с кинетическими параметрами была отмечена в работах [33, 40–42]. Следует подчеркнуть, что термодинамический фактор отражает активность оксидной системы при изменении давления кислорода и, таким образом, напрямую связан с концентрацией кислородных вакансий в объемном или поверхностном слоях оксидного материала. В целом, совершенно очевидно, что структура дефектов, определяющая механизм кислородного обмена (в том числе, концентрация точечных дефектов), в поверхностных слоях и в объеме материала существенно различаются. Это подтверждено в многочисленных работах [17–19, 34–36, 43]. Учитывая такое «неравенство» структуры и состава объема и поверхности, становится очевидным, что общепринятая [1, 20, 26, 30, 44–50] связь между изотопным коэффициентом обмена кислорода k^* и химическим коэффициентом обмена кислорода k^δ через объемный термодинамический фактор $w_0|_{x=0}$ является неточной. Более корректным будет ввести поверхностный термодинамический фактор $w_0|_{x=\pm L}$, который описывается уравнением (3).

Подводя итог, можно сделать вывод, что для выбора оксидного материала для высокотемпературных электрохимических устройств, работающих в условиях градиента электрохимического потенциала кислорода, рекомендуется использовать оксиды с наибольшими значениями поверхностных термодинамических факторов, представленных разницей между коэффициентами поверхностного обмена изотопа кислорода и химического коэффициента обмена, измеренными при одних и тех же условиях эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поверхностный термодинамический фактор $w_0|_{x=\pm L}$ был рассчитан из отношения химического k^δ к изотопному k^* коэффициентов обмена для оксидов BSCF, BSCFTa15 и BSCFW2. Для оксидов BSCF и BSCFTa15 значения поверхностного фактора превышают объемные на 1.5–2.0 порядка, в то время как для оксида BSCFW2 поверхностный термодинамический фактор в 0.5–1.0 раз меньше объемного термодинамического фактора. Такое различие было объяснено различием в дефектной структуре поверхности оксидов.

Для выявления более активного материала в условиях градиента электрохимического потенциала мы предложили критерий, представленный отношением между химическим и изотопным коэффициентами обмена кислорода.

Благодарности

В работе использовались возможности центров коллективного доступа «Состав соединений» и Уникальной научной установки «Изотопный обмен» Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук. Работа частично выполнена в рамках программы развития Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева «Приоритет-2030». Авторы также благодарны проекту ЕОТП-ВЭ-665.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Geffroy P.M., Fouletier J., Richet N., Chartier T. Rational selection of MIEC materials in energy production processes. *Chem. Eng. Sci.* 2013;87:408–433. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.10.027>
2. Sunarso J., Baumann S., Serra J.M., Meulenberg W.A., Liu S., Lin Y.S., Diniz da Costa J.C. Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. *J. Membrane Sci.* 2008;320(1-2):13–41. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.074>
3. Sahini M.G., Mwankemwa B.S., Kanas N. $Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$ (BSCF) mixed ionic-electronic conducting (MIEC) materials for oxygen separation membrane and SOFC applications: Insights into processing, stability, and functional properties. *Ceramics Int.* 2022;48(3):2948–2964. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.189>
4. Bouwmeester H.J.M., Burggraaf A.J. Chapter 10. Dense ceramic membranes for oxygen separation. In: *Membrane Science and Technology*. V. 4. Elsevier; 1996. P. 435–528. [https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(96\)80013-1](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(96)80013-1)
5. Markov A.A., Merkulov O.V., Suntsov A.Yu. Development of Membrane Reactor Coupling Hydrogen and Syngas Production. *Membranes*. 2023;13(7):626. <https://doi.org/10.3390/membranes13070626>
6. Sunarso J., Hashim S.S., Zhu N., Zhou W. Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2017;61:57–77. <https://doi.org/10.1016/j.peecs.2017.03.003>
7. Suntsov A.Yu., Marshenya S.N., Markov A.A., Kozhevnikov V.L. Performance of the layered cobaltites in membrane mediated oxygen separation from air and methane partial oxidation. *Mater. Lett.* 2021;295:129818. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129818>
8. Bouwmeester H.J.M., Kruidhof H., Burggraaf A.J. Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides. *Solid State Ionics*. 1994;72(Part 2):185–194. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90145-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90145-7)
9. Lin Y.-S., Wang W., Han J. Oxygen permeation through thin mixed-conducting solid oxide membranes. *AIChE J.* 1994;40:786–798. <https://doi.org/10.1002/aic.690400506>
10. Bouwmeester H.J.M., Kruidhof H., Burggraaf A.J., Gellings P.J. Oxygen semipermeability of erbia-stabilized bismuth oxide. *Solid State Ionics*. 1992;53-56(Part 1): 460–468. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90416-M](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90416-M)

Acknowledgments

This work utilized the capabilities of the “Composition of Compounds” Shared Access Centers and the Unique “Isotope Exchange” Research Facility at the Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences. This work was partially supported by the “Priority-2030” Development Program of the D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. We also acknowledge the support of the EOTP-VE-665 project.

Вклад авторов

А.Р. Ахмадеев — написание текста статьи, проведение экспериментов.

В.А. Еремин — проведение экспериментов.

М.В. Ананьев — концептуализация, редактирование текста статьи.

Authors' contributions

A.R. Akhmadeev — writing the text of the article, conducting experiments.

V.A. Eremin — conducting experiments.

M.V. Ananyev — conceptualization, editing the text of the article.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в данной статье.

Conflicts of interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

11. Dou S., Masson C.R., Pacey P.D. Mechanism of Oxygen Permeation Through Lime-Stabilized Zirconia. *J. Electrochem. Soc.* 1985;132(8):1843–1849. <https://doi.org/10.1149/1.2114228>
12. Vanhassel B., Kawada T., Sakai N., Yokokawa H., Dokiya M., Bouwmeester H. Oxygen permeation modelling of perovskites. *Solid State Ionics.* 1993;66(3-4):295–305. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90419-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90419-4)
13. Cao G.Z. Electrical conductivity and oxygen semipermeability of terbia and yttria stabilized zirconia. *J. Appl. Electrochem.* 1994;24:1222–1227. <https://doi.org/10.1007/BF00249885>
14. Wagner C. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs. *Z. Physikal. Chem.* 1933;21B(1):25–41. <https://doi.org/10.1515/zhph-1933-2105>
15. Wagner C. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorganges. II. *Z. Physikal. Chem.* 1936;32B(1):447–462. <https://doi.org/10.1515/zhph-1936-3239>
16. Wagner C. Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals. *Progress in Solid State Chemistry.* 1975;10(Part 1): 3–16. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(75\)90002-3](https://doi.org/10.1016/0079-6786(75)90002-3)
17. Akhmadeev A.R., Eremin V.A., Ananyev M.V., Voloshin B.V., Popov M.P., Ivanov I.L., Fetisov A.V. Oxygen stoichiometry and isotope exchange of oxides $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ doped with Ta, Nb, Mo or W. *Appl. Surface Sci.* 2023;629:157312. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157312>
18. Eremin V.A., Ananyev M.V., Bouwmeester H.J.M., Kurumchin E.K., Yoo C.Y. Oxygen surface exchange kinetics of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020;22(18):10158–10169. <https://doi.org/10.1039/c9cp06650k>
19. Ananyev M.V., Eremin V.A., Tsvetkov D.S., Porotnikova N.M., Farlenkov A.S., Zuev A.Y., Fetisov A.V., Kurumchin E.K. Oxygen isotope exchange and diffusion in $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (Ln = Pr, Sm, Gd) with double perovskite structure. *Solid State Ionics.* 2017;304: 96–106. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.03.022>
20. Berenov A.V., Atkinson A., Kilner J.A., Bucher E., Sitte W. Oxygen tracer diffusion and surface exchange kinetics in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics.* 2010;181(17-18): 819–826. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.04.031>
21. Benson S.J., Chater R., Kilner J.A. Oxygen diffusion and surface exchange in the mixed conducting perovskite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. In: Ramanarayanan T.A. (Ed.). *Ionic and Mixed Conducting Ceramics: Proceedings of the Third International Symposium.* Electrochemical Society; 1998. V. 97–24. P. 596–609. https://books.google.ru/books?id=30NC4dcoghAC&hl=ru&source=gbs_navlinks_s
22. Wang L., Merkle R., Maier J., Acartürk T., Starke U. Oxygen tracer diffusion in dense $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ films. *Appl. Phys. Lett.* 2009;94:071908. <https://doi.org/10.1063/1.3085969>
23. Fullarton I.C., Jacobs J.-P., Van Benthem H.E., Kilner J.A., Brongersma H.H., Scanlon P.J., Steele B.C.H. Study of oxygen ion transport in acceptor doped samarium cobalt oxide. *Ionics.* 1995;1:51–58. <https://doi.org/10.1007/BF02426008>
24. De Souza R.A., 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;106(3-4):175–187. [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(97\)00499-2](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(97)00499-2)
25. Kriegel R., Kircheisen R., Töpfer J. Oxygen stoichiometry and expansion behavior of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics.* 2010;181(1-2):64–70. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.11.012>
26. Bucher E., Egger A., Ried P., Sitte W., Holtappels P. Oxygen nonstoichiometry and exchange kinetics of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics.* 2008;179(21-26): 1032–1035. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.01.089>
27. McIntosh S., Vente J.F., Haije W.G., Blank D.H.A., Bouwmeester H.J.M. Structure and oxygen stoichiometry of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics.* 2006;177(19-25):1737–1742. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.041>
28. Jun A., Yoo S., Gwon O.H., Shin J., Kim G. Thermodynamic and electrical properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta.* 2013;89:372–376. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.002>
29. Mueller D.N., De Souza R.A., Yoo H.I., Martin M. Phase stability and oxygen nonstoichiometry of highly oxygen-deficient perovskite-type oxides: A case study of $(\text{Ba,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$. *Chem. Mater.* 2012;24(2):269–274. <https://doi.org/10.1021/cm2033004>
30. Wang L., Merkle R., Matrikov Y.A., Kotomin E.A., Maier J. Oxygen exchange kinetics on solid oxide fuel cell cathode materials-general trends and their mechanistic interpretation. *J. Mater. Res.* 2012;27(15):2000–2008. <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.186>
31. Bouwmeester H.J.M., Song C., Zhu J., Yi J., Van Sint Annaland M., 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;11(42): 9640–9643. <https://doi.org/10.1039/b912712g>
32. Berenov A., Atkinson A., Kilner J., Ananyev M., Eremin V., Porotnikova N., Farlenkov A., Kurumchin E., Bouwmeester H.J.M., Bucher E., Sitte W. Oxygen tracer diffusion and surface exchange kinetics in $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics.* 2014;268(Part A): 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.09.031>
33. Maier J. On the correlation of macroscopic and microscopic rate constants in solid state chemistry. *Solid State Ionics.* 1998; 112(3-4):197–228. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00152-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00152-0)
34. Ananyev M.V., Porotnikova N.M., Kurumchin E.K. Influence of strontium content on the oxygen surface exchange kinetics and oxygen diffusion in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ oxides. *Solid State Ionics.* 2019;341:115052. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115052>
35. Ananyev M.V., Tropin E.S., Eremin V.A., Farlenkov A.S., Smirnov A.S., Kolchugin A.A., Porotnikova N.M., Khodimchuk A.V., Berenov A.V., Kurumchin E.Kh. Oxygen isotope exchange in $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016;18(13):9102–9111. <https://doi.org/10.1039/C5CP05984D>
36. Porotnikova N.M., Eremin V.A., Farlenkov A.S., Kurumchin E.K., Sherstobitova E.A., Kochubey D.I., Ananyev M.V. Effect of AO Segregation on Catalytical Activity of $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (A = Ca, Sr, Ba) Regarding Oxygen Reduction Reaction. *Catal. Lett.* 2018;148: 2839–2847. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2456-7>
37. Popov M.P., Starkov I.A., Bychkov S.F., Nemudry A.P. Improvement of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ functional properties by partial substitution of cobalt with tungsten. *J. Membrane Sci.* 2014;469:88–94. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.06.022>
38. Akhmadeev A.R., Eremin V.A., Ananyev M.V. Kinetics of oxygen exchange with oxides $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Ta, W) in non-equilibrium conditions. *J. Solid State Electrochem.* 2024;29:4973–4983. <https://doi.org/10.1007/s10008-024-06034-x>
39. Fleig J., Merkle R., Maier J. The $p(\text{O}_2)$ dependence of oxygen surface coverage and exchange current density of mixed conducting oxide electrodes: model considerations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007;9(21):2713–2723. <https://doi.org/10.1039/b618765j>

40. Maier J. Interaction of oxygen with oxides: How to interpret measured effective rate constants? *Solid State Ionics*. 2000; 135(1-4):575–588. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00438-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00438-0)
41. Adler S., Chen X., Wilson J. Mechanisms and rate laws for oxygen exchange on mixed-conducting oxide surfaces. *J. Catalysis*. 2007;245(1):91–109. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.09.019>
42. Adler S.B. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes. *Chem. Rev.* 2004;104(10):4791–4843. <https://doi.org/10.1021/cr020724o>
43. Porotnikova N., Farlenkov A., Naumov S., Vlasov M., Khodimchuk A., Fetisov A., Ananyev M. Effect of grain boundaries in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.16}\text{CoO}_{3-\delta}$ on oxygen diffusivity and surface exchange kinetics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021;23(19):11272–11286. <https://doi.org/10.1039/d1cp01099a>
44. Ten Elshof J.E., Lankhorst M.H.R., Bouwmeester H.J.M. Oxygen Exchange and Diffusion Coefficients of Strontium-Doped Lanthanum Ferrites by Electrical Conductivity Relaxation. *J. Electrochem. Soc.* 1997;144(3):1060–1067. <https://doi.org/10.1149/1.1837531>
45. Lane J.A., Benson S.J., Waller D., Kilner J.A. Oxygen transport in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*. 1999;121(1-4): 201–208. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00014-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00014-4)
46. Geffroy P.M., Blond E., Richet N., Chartier T. Understanding and identifying the oxygen transport mechanisms through a mixed-conductor membrane. *Chem. Eng. Sci.* 2017;162: 245–261. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.01.006>
47. Egger A., Bucher E., Yang M., Sitte W. Comparison of oxygen exchange kinetics of the IT-SOFC cathode materials $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*. 2012;225:55–60. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.02.050>
48. Ten Elshof J.E., Lankhorst M.H.R., Bouwmeester H.J.M. Chemical diffusion and oxygen exchange of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*. 1997;99(1-2):15–22. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00263-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00263-4)
49. Katsuki M. High temperature properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen nonstoichiometry and chemical diffusion constant. *Solid State Ionics*. 2003;156(3-4): 453–461. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00733-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00733-6)
50. Gao Z., Moggi L.V., Miller E.C., Railsback J.G., Barnett S.A. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells. *Energy Environ. Sci.* 2016;9(5):1602–1644. <https://doi.org/10.1039/C5EE03858H>

Об авторах

Ахмадеев Альберт Рустемович, аспирант, ФГБНУ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) (142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, Северный пр., д. 1); старший научный сотрудник лаборатории Электрохимических устройств для водородной энергетики, АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н.П. Сажина (111524, Россия, Москва, Электродная ул., д. 2, стр. 1). E-mail: albertakhmadeev1@gmail.com. Scopus Author ID 58243031000, ResearcherID HPF-3683-2023, SPIN-код РИНЦ 2550-5154, <https://orcid.org/0000-0003-3863-0043>

Еремин Вадим Анатольевич, к.х.н., начальник лаборатории Электрохимических устройств для водородной энергетики, АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н.П. Сажина (111524, Россия, Москва, Электродная ул., д. 2, стр. 1). E-mail: v-eremin@list.ru. Scopus Author ID 7103377859, ResearcherID L-6709-2017, SPIN-код РИНЦ 4346-9175, <https://orcid.org/0000-0002-1897-4618>

Ананьев Максим Васильевич, д.х.н., начальник Управления технологий и Материалов Четвертого Энергетического Перехода, АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н.П. Сажина (111524, Россия, Москва, Электродная ул., д. 2, стр. 1); профессор кафедры информационных компьютерных технологий, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9). E-mail: m.ananyev@mail.ru. Scopus Author ID 15061114600, ResearcherID F-5104-2014, SPIN-код РИНЦ 7820-0441, <https://orcid.org/0000-0002-2254-0193>

About the Authors

Albert R. Akhmadeev, Postgraduate Student, Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry, Russian Academy of Sciences (1, Severnyi pr., Chernogolovka, Moscow oblast, 142432, Russia); Senior Researcher, Laboratory of the Electrochemical Devices for Hydrogen Energy, Giredmet JSC (2-1, Electrodnaya ul., Moscow, 111524, Russia). E-mail: albertakhmadeev1@gmail.com. ResearcherID HPF-3683-2023, Scopus Author ID 58243031000, RSCI SPIN-code 2550-5154, <https://orcid.org/0000-0003-3863-0043>

Vadim A. Eremin, Cand. Sci. (Chem.), Head of the Laboratory of the Electrochemical Devices for Hydrogen Energy, Giredmet JSC (2-1, Electrodnaya ul., Moscow, 111524, Russia). E-mail: v-eremin@list.ru. Scopus Author ID 7103377859, ResearcherID L-6709-2017, RSCI SPIN-code 4346-9175, <https://orcid.org/0000-0002-1897-4618>

Maxim V. Ananyev, Dr. Sci. (Chem.), Head of the Department of the Technology and Materials of the Fourth Energy, Giredmet JSC (2-1, Electrodnaya ul., Moscow, 111524, Russia); Professor, Department of Information Computer Technologies, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 125047, Russia). E-mail: m.ananyev@mail.ru. Scopus Author ID 15061114600, ResearcherID F-5104-2014, RSCI SPIN-code 7820-0441, <https://orcid.org/0000-0002-2254-0193>