

На правах рукописи



Шубникова Елена Викторовна

**СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ОКСИДОВ
СО СМЕШАННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ $\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$
(M=W, Mo)**

02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

Научный руководитель: доктор химических наук,
Немудрый Александр Петрович

Официальные оппоненты: Зуев Андрей Юрьевич,
доктор химических наук, доцент,
профессор ФГАОУ ВПО «Уральский
федеральный университет им. первого
Президента России Б.Н. Ельцина»,
г. Екатеринбург

Тихов Сергей Федорович,
доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
г. Новосибирск

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт
высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской
академии наук, г. Екатеринбург

Защита состоится 5 декабря 2018 г. в 10-00 на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН по адресу: 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии твердого тела и механохимии СО РАН www.solid.nsc.ru.

Автореферат разослан «__» октября 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



Шахтшнейдер Гатьяна Петровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Перовскитоподобные оксиды со смешанной кислород-электронной проводимостью (СКЭП) привлекают внимание исследователей многие годы из-за своих уникальных физико-химических свойств. Высокотемпературная сверхпроводимость, ферромагнетизм и сегнетоэлектричество, каталитическая активность, суперионная проводимость и т.д. открывают возможности использования перовскитов в различных перспективных областях. Например, в качестве кислород-проницаемых мембран в процессах сепарации кислорода из воздуха; сорбентов, обладающих 100% селективностью; электродных материалов, заменяющих дорогостоящую платину в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) и т.д.

Перовскиты состава $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) являются рекорсменами с точки зрения транспортных характеристик по кислороду и представляют большой интерес для их применения в инновационных технологиях. Однако наличие фазовых переходов, характерных для данных оксидов («перовскит–браунмиллерит» для SCF, «кубический–гексагональный перовскит» для BSCF), ограничивает использование материалов на их основе.

На протяжении многих лет задачей исследователей в данной области является модификация свойств оксидов путем изоморфного замещения структурообразующих ионов в перовскитах состава SCF/BSCF с целью увеличения фазовой стабильности и транспортных характеристик материалов. Один из таких подходов по модификации перовскитоподобных оксидов, разработанный в ИХТТМ СО РАН, заключается в допировании СКЭП оксидов сегнетоактивными высокозарядными катионами V^{5+} (Nb, Ta) и V^{6+} (Mo, W). В работе [1] показано, что оксиды на основе SCF являются сегнетоэластиками, для которых характерно образование двойников/доменов. При этом размеры доменов зависят от кислородной нестехиометрии и концентрации допантов. Введение в структуру СКЭП оксидов на основе SCF/BSCF высокозарядных сегнетоактивных катионов может оказывать значительное влияние на микроструктуру соединений, размывать нежелательные фазовые переходы и, таким образом, улучшать транспортные свойства материалов и сохранять целостность изделий из них.

Целью настоящей работы является разработка новых материалов для кислород-проницаемых мембран и катодов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) путем частичного изоморфного замещения кобальта катионами $\text{W}^{6+}/\text{Mo}^{6+}$ в перовскитах состава $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF); исследование строения и функциональных

свойств материалов состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.02 \leq x \leq 0.2$) (SCFWx) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) (BSCFMx).

Поставленные задачи:

1. Синтез и определение фазового состава образцов $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$, определение влияния допантов $\text{W}^{6+}/\text{Mo}^{6+}$ на фазовые переходы «перовскит–браунмиллерит» и «гексагональный–кубический перовскит» в SCF и BSCF оксидах, соответственно.

2. Исследование кристаллической структуры и микроструктуры образцов $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.02 \leq x \leq 0.2$) (SCFWx) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) (BSCFMx). Построение равновесной фазовой диаграммы « $3-\delta - \lg p\text{O}_2 - T$ » для материала состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.05$) (BSCFM5).

3. Изучение кислородной проницаемости дисковых мембран состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) (SCFWx) в зависимости от давления, температуры и толщины мембраны. Определение лимитирующей стадии кислородного транспорта.

4. Изучение кислородной проницаемости микротрубчатых (MT) мембран состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.05$) (BSCFMx) в зависимости от температуры и давления. Определение лимитирующей стадии кислородного транспорта.

5. Исследование стабильности работы дисковых мембран на основе $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SCFWx) и микротрубчатых мембран $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFMx) в атмосфере CO_2 и режиме термоциклирования.

6. Исследование возможности использования перовскитов на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) в качестве катодных материалов для ТОТЭ; изучение электропроводности и совместимости с материалом электролита.

Научная новизна работы:

1. Впервые были синтезированы и исследованы нестехиометрические перовскиты состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.02 \leq x \leq 0.2$) (SCFWx). Показано, что введение высоко-зарядных катионов W^{6+} в структуру оксида SCF приводит к подавлению фазового перехода «перовскит–браунмиллерит», при этом наблюдаются эффекты наноструктурирования – образования 90–градусных наноразмерных доменов, в которых происходит упорядочение кислородных вакансий с образованием браунмиллерито-подобной структуры.

2. Впервые было показано, что введение высоко-зарядных катионов Mo^{6+} в структуру оксида BSCF приводит к увеличению структурно-фазовой стабильности в окислительных условиях (чистый кислород, $T=700^\circ\text{C}$) в результате подавления фазового перехода «кубический–гексагональный перовскит». Впервые была получена непрерывная фазовая диаграмма перовскита $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$.

3. Впервые с помощью физико-химических методов (*in situ* и *ex situ* рентгеновская дифракция, Мессбауэровская спектроскопия, микроскопия высокого разрешения) были изучены микроструктурные особенности $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.02 \leq x \leq 0.2$) (SCFWx) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) (BSCFMx) перовскитов. Было показано, что введение высокозарядных катионов $\text{W}^{6+}/\text{Mo}^{6+}$ в структуру оксидов SCF и BSCF, соответственно, приводит к эндотаксиальному росту доменов со структурой двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{CoWO}_6/(\text{Ba}/\text{Sr})\text{CoMoO}_6$, распределенных в матрице нестехиометрического перовскита с кубической структурой.

4. Впервые была исследована кислородная проницаемость газоплотных дисковых керамических мембран состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.02 \leq x \leq 0.1$) (SCFWx), определены лимитирующие стадии и энергии активации кислородного транспорта, а также показана стабильность работы дисковой мембраны в атмосфере CO_2 .

5. Впервые была исследована кислородная проницаемость микротрубчатых керамических мембран состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.05$). Были получены рекордные кислородные потоки для МТ мембраны на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$; разработана математическая модель, описывающая кислородную проницаемость в МТ мембранах; определена лимитирующая стадия и энергия активации процесса кислородного транспорта.

6. Впервые была показана стабильность работы МТ мембраны на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ в атмосфере CO_2 и в режиме термоциклирования.

Практическая значимость работы:

1. Показано, что новые оксиды состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.02 \leq x \leq 0.1$) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.05$), обладающие высокой структурной и химической стабильностью, являются перспективными материалами для создания кислород-проницаемых мембран, используемых в процессах сепарации кислорода.

2. Получены микротрубчатые керамические мембраны на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$, обладающие рекордными значениями кислородных потоков.

3. Продемонстрировано, что оксиды состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ являются перспективными катодными материалами для ТОТЭ.

На защиту выносятся:

1. Фазовый состав, строение и микроструктура новых мембранных материалов $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.02 \leq x \leq 0.1$) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$).

2. Стабилизация кубической структуры нестехиометрических $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ перовскитов при частичном

изоморфном замещении кобальта высоко-зарядными катионами W/Mo(⁶⁺), в том числе в атмосфере, содержащей CO₂.

3. Зависимость кислородных потоков через дисковые мембраны состава SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-δ} (x=0.02, 0.03, 0.05) и микротрубчатые мембраны состава Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-δ} (x=0, 0.05) от температуры и парциального давления кислорода.

4. Факторы, контролирующие кислородный транспорт в дисковых SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-δ} (x=0.02, 0.03, 0.05) и микротрубчатых Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-δ} (x=0, 0.05) мембранах.

Апробация работы. Результаты, представленные в диссертационной работе, докладывались на всероссийских и международных конференциях: IV International conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (Novosibirsk, 2013); 11 International conference on Catalysis in membrane reactors (Porto, Portugal, 2013); Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2013); 52-я Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2014); 2-я Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (Новосибирск, 2013); 9th семинар СО РАН — УрО РАН «Термодинамика и Материаловедение» (Новосибирск, 2014); VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев 2014» (Санкт-Петербург, 2014); 2-я Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с молодежным участием «Инновации в материаловедении» (Москва, 2015); 53-я Международная научная студенческая конференция МНСК–2015 (Новосибирск, 2015); 3-я Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2015); Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2015 (Новосибирск, 2015); 1-я Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века» (Казань, 2015); 2-я Всероссийская конференция с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов» (Новосибирск, 2015); 13-е совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2016); 12th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (Kaunas, Lithuania, 2016); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); 3-я Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2017); 21th International conference «Solid State Ionics», (Padova, Italy, 2017); XI Всероссийская научная конференция молодых

ученых «Наука. Технологии. Инновации» (НТИ-2017), (Новосибирск, 2017); Международная конференция-школа «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, 2018); V Международная конференция «Фундаментальные основы механохимических технологий» (Новосибирск, 2018).

Диссертационная работа выполнена в лаборатории химического материаловедения Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (ИХТТМ СО РАН) при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№13-03-00737, №14-03-31240, №14-29-04044, №18-03-00485), Интеграционных программ Сибирского отделения РАН (проекты № 104, №34), Гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-2938-2014-3, Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов» (№ 24.47), П.2, Гранта РФФИ №18-13-00059.

Личный вклад автора. Все результаты, представленные в диссертационной работе, получены самим автором или при его непосредственном участии. Автором был выполнен синтез новых материалов, обработка дифракционных экспериментов исследования химической стабильности материалов в различных атмосферах, исследования морфологии дисковых и микротрубчатых мембран с помощью сканирующей электронной микроскопии, исследования кислородной проницаемости дисковых и микротрубчатых мембран. Автор принимал участие в дифракционных экспериментах, в обработке Мессбауэровских спектров, обработке данных электронной микроскопии высокого разрешения, получении данных и построении фазовой диаграммы. Разработка модели кислородного транспорта МТ мембран была проведена совместно с С.Ф. Бычковым. Автору принадлежат обобщение результатов работы и формулирование основных выводов.

Публикации по теме диссертации. По материалам диссертации опубликовано 27 работ, в том числе, 5 статей в рецензируемых изданиях и 22 тезисов докладов российских и международных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, выводов, списка сокращений и используемых обозначений и списка литературы. Материал изложен на 144 страницах и содержит 96 рисунков, 11 таблиц и список литературы из 124 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность представленной диссертационной работы, формулируются цель и задачи исследования, практическая значимость работы, а также приводятся основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором рассматриваются структура и функциональные свойства перовскитоподобных оксидов на основе $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF); применение материалов на основе SCF и BSCF в качестве кислород-проницаемых мембран для каталитических мембранных реакторов и катодных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). В главе представлены способы модификации структуры и кислородной проницаемости дисковых и микротрубчатых мембран на основе SCF и BSCF оксидов.

Во второй главе описываются методика проведения синтеза нестехиометрических оксидов, а также методы исследования структуры и функциональных свойств SCFWx и BSCFMx перовскитов.

Синтез перовскитоподобных оксидов $\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ (M=W, Mo). Синтез исследуемых образцов проводили керамическим методом из оксидов металлов, карбоната стронция и нитрата бария (квалификации ХЧ). Дисковые мембраны прессовали с помощью холодной прессовки, после чего таблетки отжигали на воздухе при повышенных температурах. Модификацию поверхности дисковых мембран на основе оксидов SCFWx проводили с помощью нанесения серебра на поверхность дисковой мембраны как со стороны высокого давления кислорода ($p_{\text{O}_{2.1}}$), так и со стороны низкого давления кислорода ($p_{\text{O}_{2.2}}$). Содержание кислорода в оксидах на основе SCFWx и BSCFMx определяли с помощью метода йодометрического титрования.

Приготовление МТ мембран на основе BSCFMx. Микротрубчатые мембраны состава BSCF и BSCFM5 были приготовлены с помощью метода фазовой инверсии [2]. В качестве растворителя и полимера использовали n-метил-пирролидон (NMP) и полисульфон (PESf), соответственно.

Рентгеновский анализ. Исследования фазового состава и кристаллической структуры полученных соединений проводили с помощью метода рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D8 Advance. *In situ* высокотемпературные рентгеновские исследования проводили с использованием рентгеновской камеры НТК-1200N (Anton Paar, Австрия). Фазовый анализ проводили с помощью базы данных ICDD PDF-4+ (2011). Структуры исследуемых оксидов уточняли с помощью полнопрофильного анализа методом Ритвельда (программа DIFFRAC plus TOPAS 4.2).

Мессбауэровская спектроскопия. Изучение структуры ближнего порядка, координации атомов и степени окисления ионов железа в образцах на основе SCFWx проводили с помощью метода Мессбауэровской спектроскопии (с использованием установки NZ-640/2 (ВНП)). Содержание железа (%) в различной координации рассчитывали из соотношения площадей пиков в полученных спектрах. Химический сдвиг определяли относительно α -Fe.

Сканирующая электронная микроскопия и электронная микроскопия высокого разрешения. Элементный анализ образцов, а также исследование морфологии поверхности дисковых и микротрубчатых мембран до и после измерения кислородной проницаемости, проводили с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп TM-1000: разрешающая способность 30 нм; ускоряющее напряжение 15кВ). Исследование микроструктуры образцов проводили с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на электронном микроскопе JEM-2010 (ускоряющее напряжение 200 кВ; разрешающая способность 1.4 Å). Элементный анализ образцов проводили с помощью использования энерго-дисперсионного EDAX спектрометра «Phoenix» (разрешение по энергии ~ 130 эВ). Для обработки данных использовали программу Digital micrograph.

Измерения электропроводности. Удельную электропроводность образцов BSCFMx измеряли на воздухе с использованием четырех-электродной схемы с помощью метода Ван дер Пау в автоматизированной ячейке при постоянном токе.

Построение фазовой диаграммы «3- δ -T- pO_2 ». Фазовая диаграмма $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-\delta}$ ($x=0.05$) была получена с помощью непрерывной регистрации зависимости кислородной стехиометрии 3- δ от парциального давления кислорода pO_2 в области температур 500-900°C. Установки и методика представлены в работе [3].

Высокотемпературные исследования кислородной проницаемости дисковых мембран. Образцы (дисковые мембраны), толщиной от 1,65 до 2,64 мм и диаметром 14 мм герметизировали в мембранном реакторе с использованием стеклянных прокладок (Schott AR-Glass). С одной стороны (питающая сторона) поверхности мембрану обдували смесью азота и кислорода ($F_f=200$ мл/мин). Различные соотношения газов формировали с помощью газового смесителя УФПГС-4. С другой стороны (проницаемая сторона) поверхности мембрану обдували гелием с различной скоростью газового потока. Для анализа газа использовали квадрупольный масс-спектрометр QMS 200. Измерения стабильности кислородных потоков через керамические мембраны в атмосфере CO_2 проводили при фиксированном парциальном давлении кислорода ($pO_{2,1}=0.21$ атм) и варьировании концентрации CO_2 в смеси с He, которой обдували мембрану

с проницаемой стороны мембраны со скоростью 50 мл/мин. Калибровку эксперимента проводили относительно воздуха.

Высокотемпературные исследования кислородной проницаемости микротрубчатых мембран.

Исследования кислородной проницаемости МТ мембран проводили в специально разработанном мембранном реакторе. Эксперимент осуществляли с помощью прямого нагрева МТ мембран пропусканием через них переменного электрического тока [4].

В третьей главе представлены результаты исследования структуры и микроструктуры нестехиометрических оксидов на основе SCFWx и BSCFMx. Согласно проведенным исследованиям с помощью рентгеновской дифракции и электронной микроскопии высокого разрешения, замещение кобальта в структуре SCF и BSCF оксидов высокозарядными катионами W^{6+} и Mo^{6+} приводит к фазовому расслоению (при $x \geq 0.03$ для SCFWx и при $x \geq 0.05$ для BSCFMx) и эндотаксиальному росту наноразмерных упорядоченных доменов двойных перовскитов Sr_2CoWO_6 и $(Ba/Sr)CoMoO_6$ для SCFWx и BSCFMx, соответственно, распределенных в матрице нестехиометрического перовскита (см. рисунок 1).

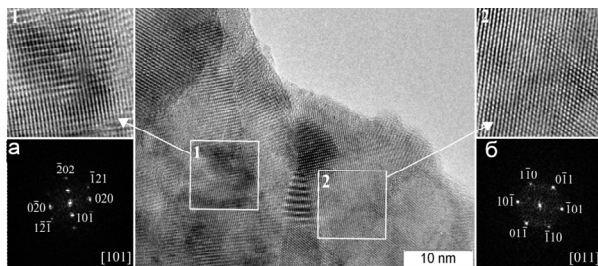
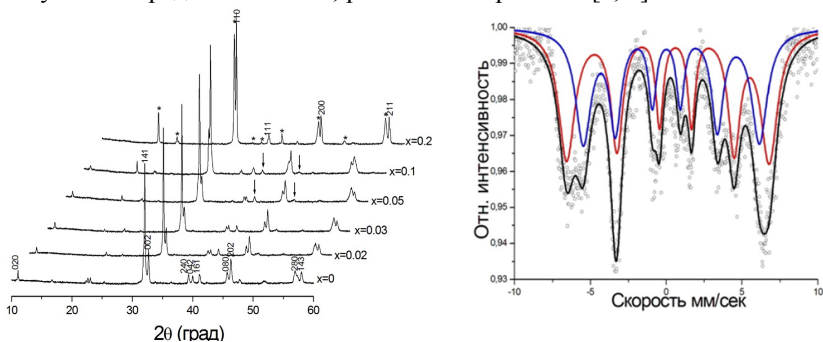


Рисунок 1 – Данные электронной микроскопии высокого разрешения для SCFW5 ($x=0.05$); область 1 – ДП фаза, область 2 – НП фаза

Структура SCF. Для того чтобы получить представление о состоянии материала мембраны в рабочих условиях, были сняты рентгенограммы закаленных в вакууме нестехиометрических SCFWx оксидов. Согласно структурному анализу с помощью метода Ритвельда, увеличение содержания вольфрама в SCF оксиде приводит к морфотропному фазовому переходу браунмиллеритной структуры $Imma$ в структуру кубического перовскита $Pm\bar{3}m$ (см. рисунок 2а). При этом необходимо отметить, что на рентгенограммах образцов SCFW5 и SCFW10 наблюдается наличие интенсивных рефлексов, соответствующих фазе кубического перовскита, и дополнительных диффузных максимумов. Подобные дифракционные особенности в литературе связывают с эффектами наноструктурирования–

образования 90-градусных браунмиллеритных доменов [1, 5]. Для подтверждения гипотезы о формировании специфической микроструктуры на основе браунмиллеритного типа доменов была изучена структура ближнего порядка атомов железа в исследуемых соединениях с помощью Мессбауэровской спектроскопии. Согласно представленным на рисунке 2б данным, спектры образцов состоят из двух магнитоупорядоченных секстетов, которые относятся к ионам Fe^{3+} в октаэдрических и тетраэдрических позициях, характерных для структуры браунмиллерита. Таким образом, полученные дифракционные и Мессбауэровские данные согласуются с представлениями, развитыми в работах [1, 5].

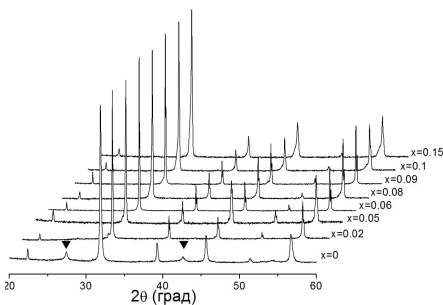


а)

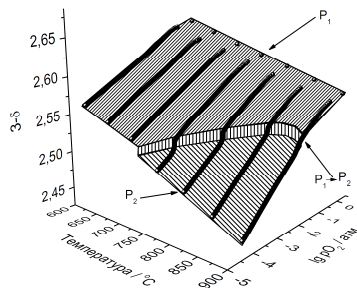
б)

Рисунок 2 – (а) Рентгенограммы закаленных в вакууме образцов SCFW_x; символ * относится к фазе ДП; диффузионные максимумы обозначены стрелками; (б) Мессбауэровский спектр закаленного в вакууме образца SCFW_x (x=0.05)

Структура BSCF. Как известно, структура перовскита состава BSCF при $T < 850^\circ C$ на воздухе является нестабильной; понижение температуры сопровождается образованием гексагональных фаз. Это в свою очередь негативно влияет на функциональные свойства как кислород-проницаемых мембран, так и катодов в ТОТЭ. С помощью *ex situ* рентгеновской дифракции было показано, что BSCFM_x материалы обладают высокой фазовой стабильностью в окислительных условиях (чистый кислород, $T = 700^\circ C$) в результате подавления фазового перехода «кубический перовскит–гексагональный перовскит» (см. рисунок 3а). С помощью метода квазиравновесного выделения кислорода получена непрерывная равновесная фазовая диаграмма оксида $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.75}Fe_{0.2}Mo_{0.05}O_{3-\delta}$ (см. рисунок 3б).



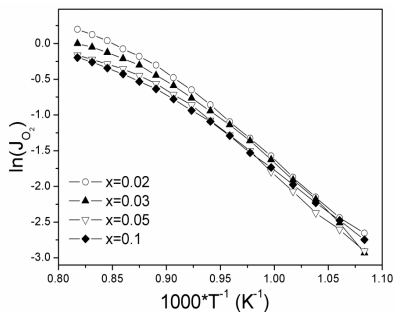
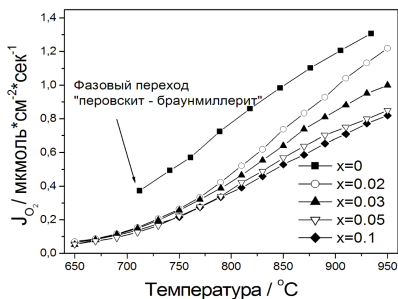
а)



б)

Рисунок 3 – (а) Дифрактограммы образцов BSCFM_x, выдержанных в течение 14 дней при T=700°C в атмосфере чистого кислорода; рефлексы гексагональной фазы обозначены в виде треугольника; (б) Равновесная фазовая диаграмма «z-δ- lgpO₂-T» BSCFM5

В четвертой главе приведены результаты высокотемпературного исследования кислородной проницаемости дисковых газоплотных мембран состава SrCo_{0.8-x}Fe_{0.02}W_xO_{3-δ} (x=0, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1) в зависимости от температуры, давления и толщины мембраны. Согласно полученным данным (см. рисунок 4а), введение в структуру SCF высоко-зарядных катионов W⁶⁺ приводит к незначительному снижению кислородной проницаемости. Однако, при этом происходит увеличение механической стабильности исследуемых мембранных SCFW_x материалов при температурах T≤700°C и низких парциальных давлениях кислорода pO₂≤0.01 атм. Особенностью мембран на основе SCFW_x является нелинейная зависимость кислородных потоков в координатах Аррениуса (см. рисунок 4б), которую в литературе, как правило, связывают либо с фазовым переходом «порядок-беспорядок» [6], либо со сменой лимитирующей стадии кислородной проницаемости [7].



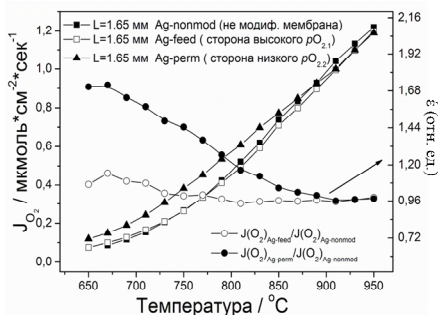
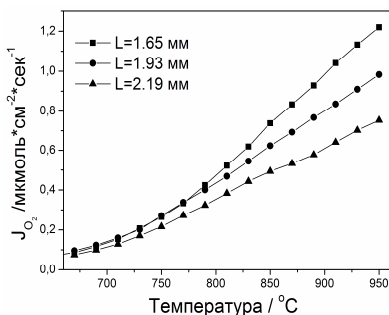
а)

б)

Рисунок 4 – (а) Зависимость кислородных потоков через дисковые мембраны SCFWx толщиной $L=1,65$ мм от температуры; (б) Аррениусовская зависимость кислородных потоков через SCFWx мембраны толщиной $L=1,65$ мм

Как правило, определение лимитирующей стадии кислородного транспорта начинают с исследования зависимостей кислородных потоков от парциального давления кислорода с различных сторон мембраны. В данной работе линеаризация кислородных потоков была достигнута при переменной степени n . Согласно кинетическим моделям, используемым в литературе, переменная степень $n > 0$ может быть связана со смешанным контролем кислородных потоков кинетикой поверхностных реакций и диффузией ионов кислорода. Для подтверждения данного предположения были проведены исследования кислородных потоков в зависимости от толщины SCFWx ($x=0.02$) мембраны (см. рисунок 5а). Согласно полученным данным, процесс кислородного транспорта в основном лимитируется объемной диффузией кислорода при высоких температурах (зависимость кислородных потоков от толщины мембраны), в то время как уменьшение температуры приводит к увеличению степени влияния на кислородные потоки кинетики поверхностных реакций.

На рисунке 5б представлен график зависимости кислородных потоков через SCFWx мембраны с исходной поверхностью и модифицированной с помощью нанесения серебра на поверхность со стороны высокого давления ($pO_{2,1}$) и со стороны низкого давления кислорода ($pO_{2,2}$). Согласно представленным данным, кислородные потоки при нанесении серебра на поверхность мембраны со стороны $pO_{2,2}$ увеличиваются в 1,3–1,7 раза при температурах $650 \leq T \leq 800^\circ\text{C}$.



а) Зависимость кислородных потоков от толщины SCFWx дисковых мембран ($x=0.02$); б) Сравнение кислородных потоков дисковых мембран состава SCFWx ($x=0.02$) с модифицированной поверхностью

Таким образом, неаррениусовская зависимость кислородного потока при вариации температуры и переменное значение n связаны с изменением лимитирующей стадии кислородного транспорта с кинетики поверхностных реакций на объемную диффузию. Значения эффективной энергии активации кислородного транспорта SCFWx дисковых мембран приведены в таблице 1.

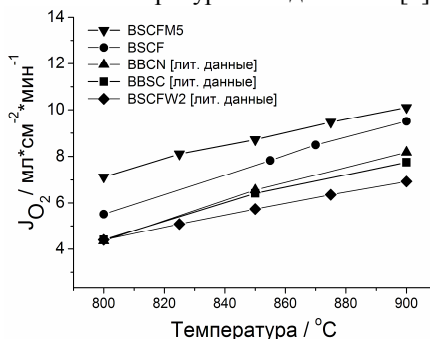
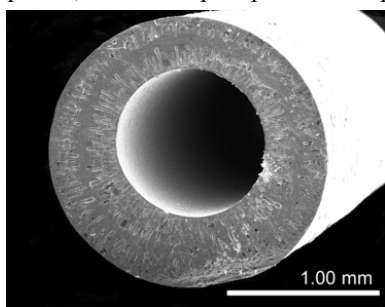
Таблица 1– Значения эффективной энергии активации SCFWx мембран

Состав	$E_a^{эфф}$ (диффузия) (кДж/моль)	$E_a^{эфф}$ (кинетика поверхностных реакций) (кДж/моль)
$SrCo_{0.78}Fe_{0.2}W_{0.02}O_{3-\delta}$	73 ± 7	133 ± 10
$SrCo_{0.77}Fe_{0.2}W_{0.03}O_{3-\delta}$	69 ± 7	129 ± 10
$SrCo_{0.75}Fe_{0.2}W_{0.05}O_{3-\delta}$	65 ± 8	135 ± 10

Стабильность в атмосфере CO₂. В данной работе проводили изучение стабильности дисковых мембран на основе SCFWx в атмосфере углекислого газа. Согласно полученным данным, введение в структуру SCF высоко-зарядных катионов W⁶⁺ приводит к увеличению стабильности новых SCFWx мембранных материалов в атмосфере с 20% CO₂, что может быть обусловлено кислотными свойствами катионов W⁶⁺, а также формированием композиционного материала, содержащего НП и ДП фазы.

В пятой главе представлены результаты высокотемпературного исследования кислородной проницаемости микротрубчатых (МТ) мембран на основе нестехиометрических перовскитов состава BSCFMx ($x=0, 0.05$) в

зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Структуру и морфологию МТ мембран на основе BSCFMx, полученных с помощью метода фазовой инверсии, исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Согласно рисунку 6а, МТ BSCFM5 мембрана характеризуется асимметричной структурой, состоящей из пористых слоев с внешней и внутренней сторон мембраны, а также газоплотного слоя в центре. Исследования кислородной проницаемости МТ мембран на основе BSCFM5 показали, что введение высоко-зарядных катионов молибдена в структуру нестехиометрического оксида BSCF приводит к увеличению кислородных потоков через МТ мембраны, которые при $T=900^{\circ}\text{C}$ и $p_{\text{O}_{2.1}}=0.21$ атм достигают значения ~ 9.8 мл см^{-2} мин^{-1} (см. рисунок 6б) и, таким образом, являются рекордными в сравнении с литературными данными [8].



а) б)
Рисунок 6 – (а) Данные СЭМ МТ мембраны на основе BSCFM5; (б) Температурные зависимости кислородных потоков через МТ мембраны на основе BSCF оксидов

Модель кислородного транспорта МТ мембран. Для анализа кислородных потоков в МТ мембранах на основе оксида BSCFMx ($x=0, 0.05$) была использована математическая модель. Данная модель предполагает, что каждая секция МТ мембраны работает в стационарных условиях с переменными значениями $p_{\text{O}_{2.1}}(x)$ с внешней стороны и $p_{\text{O}_{2.2}}(x)$ с внутренней стороны МТ мембраны, то есть парциальное давление кислорода меняется в зависимости от расстояния (x) от входа мембраны. В таком случае, $p_{\text{O}_{2.2}}$ на выходе можно определить суммированием всех потоков кислорода через поверхности секций МТ мембраны (см. рисунок 7а). На рисунке 7б представлены экспериментальные и расчётные зависимости $p_{\text{O}_{2.2}}$ от длины МТ мембраны на основе BSCFM5, которые, как можно увидеть, хорошо совпадают. Парциальное давление кислорода в газе-носителе постепенно увеличивается с увеличением длины МТ

мембраны, причем зависимость близка к логарифмической функции (см. вставку на рисунке 7б).

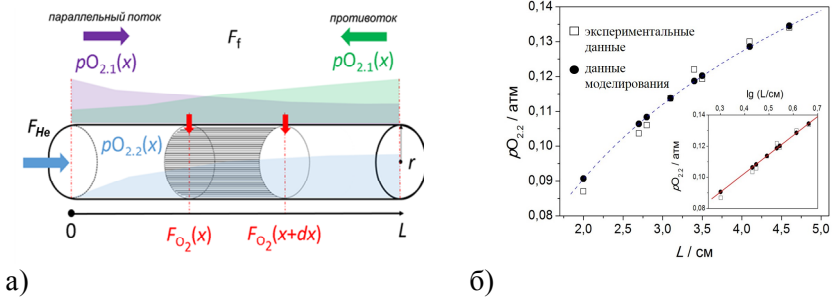


Рисунок 7 – (а) Схематичное изображение изменения парциального давления кислорода $pO_{2,1}$ и $pO_{2,2}$ вдоль МТ мембраны; (б) Зависимость $pO_{2,2}$ от длины BSCFM5 МТ мембраны; экспериментальные и рассчитанные с помощью модели данные

В данной работе эффективную энергию активации (E_a) процесса кислородного транспорта МТ мембран на основе BSCFMx ($x=0; 0.05$) определяли с помощью компьютерного моделирования. Вычисленные значения параметров $\gamma(T)$ для BSCF и BSCFM5 МТ мембран представлены в координатах Аррениуса на рисунке 8. E_a процесса кислородного транспорта МТ мембран на основе BSCFMx, определенная из аррениусовской зависимости параметра $\gamma(T)$ от температуры, составила 113 ± 2 кДж/моль для $x=0$ и 82 ± 1 кДж/моль для $x=0.05$.

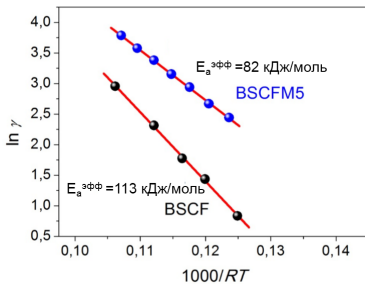
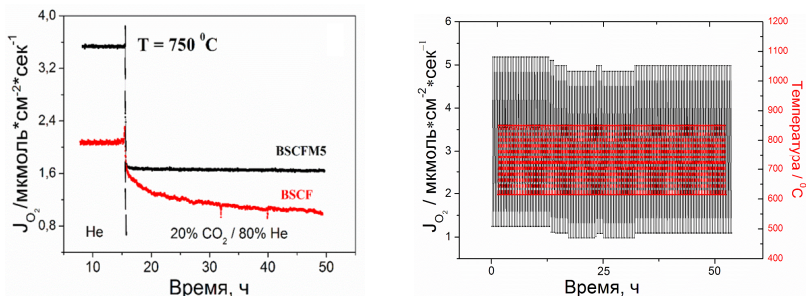


Рисунок 8 – Аррениусовская зависимость параметра $\gamma(T)$ для BSCF и BSCFM5 МТ мембран

Исследования стабильности МТ BSCFM5 мембран.

Исследования кислородных потоков МТ мембран на основе BSCF в атмосфере CO_2 показали, что введение катионов Mo^{6+} в структуру оксида BSCF приводит к увеличению стабильности кислородных потоков (см. рисунок 9а); кислородные потоки через МТ BSCFM5 мембраны стабильны в течение 180 часов при $T=800^\circ C$ и $pO_{2,1}=0.21$ атм на воздухе. Поскольку, нагрев током позволяет осуществлять быстрый нагрев и охлаждение МТ мембран, в ходе работы были проведены эксперименты по

термоциклированию (см. рисунок 9б). Согласно рисунку 9б, кислородные потоки через МТ мембраны оставались стабильными в течение 150 циклов нагрев – охлаждение (45 часов), что свидетельствует о высокой стабильности к термошоку МТ BSCFM5 мембран.



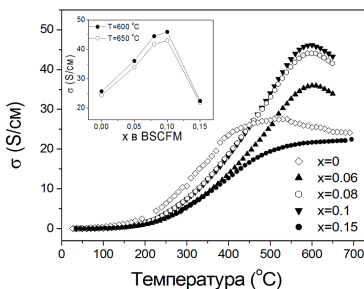
а)

б)

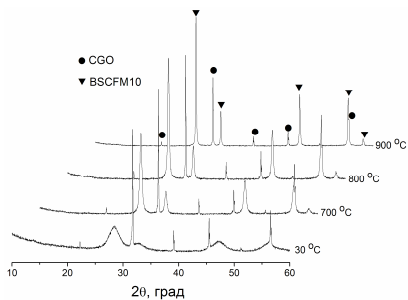
Рисунок 9 – (а) Зависимость кислородных потоков МТ мембран на основе BSCF и BSCFM5 в атмосфере CO_2 ; (б) Термоциклирование МТ BSCFM5 мембраны

В шестой главе представлены результаты исследования оксидов на основе BSCFMx в качестве потенциальных катодных материалов. Изучение электропроводности нестехиометрических перовскитов состава BSCFMx ($0 \leq x \leq 0.15$) показало, что исследуемые материалы демонстрируют полупроводниковое поведение при $T < 600 \text{ }^\circ\text{C}$, при этом проводимость образцов увеличивается с температурой до максимума $\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$, а с дальнейшим повышением температуры уменьшается (см. рисунок 10а). Увеличение проводимости при допировании в данном случае может быть связано с наноструктурированием и образованием композита из когерентно сочлененных доменов, которое реализуется для перовскитов на основе BSCFMx ($0.06 \leq x \leq 0.1$).

Поскольку нестехиометрические оксиды на основе BSCFMx могут рассматриваться в качестве перспективных катодных материалов, одним из важных требований, предъявляемым к данным соединениям, является наличие совместимости с материалом электролита. Согласно полученным с помощью *in situ* высокотемпературной рентгеновской дифракции данным (см. рисунок 10б), следы примесных фаз в образцах не наблюдались, что указывает на то, что катодный материал BSCFM10 химически совместим с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (CGO) при $T \leq 900 \text{ }^\circ\text{C}$.



а)



б)

Рисунок 10 – (а) Температурная зависимость электропроводности оксидов BSCFMx на воздухе; (б) *In situ* высокотемпературная рентгеновская дифракция: дифрактограммы дисковых мембран BSCFM10 ($x=0.1$) и CGO

ВЫВОДЫ

1. Получены новые материалы на основе $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) перовскитов путем частичного замещения ионов кобальта на катионы Mo/W (VI); для образцов $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SCFW $_x$, $x=0.05$) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFM $_x$, $x=0.05, 0.15$); исследованы фазовый состав и кристаллическая структура полученных соединений. Показано, что при $x \geq 0.03$ для SCFW $_x$ и при $x \geq 0.05$ для BSCFM $_x$ происходит образование второй фазы со структурой двойного перовскита.

2. С помощью рентгеновской дифракции и микроскопии высокого разрешения исследована микроструктура SCFW $_x$ и BSCFM $_x$ оксидов. Показано, что замещение кобальта в структуре SCF и BSCF оксидов высоко-зарядными катионами $\text{W}^{6+}/\text{Mo}^{6+}$ приводит эндотаксиальному росту доменов упорядоченных двойных перовскитов Sr_2CoWO_6 и $(\text{Ba}/\text{Sr})\text{CoMoO}_6$ для SCFW $_x$ и BSCFM $_x$, соответственно, распределенных в матрице нестехиометрического перовскита.

3. С помощью методов рентгеновской дифракции и Мессбауэровской спектроскопии показано, что введение высоко-зарядных сегнетоактивных катионов W^{6+} в структуру SCF оксида приводит к размытию сегнетоэластичного фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» за счет образования микродоменной структуры.

4. С помощью *ex situ* рентгеновской дифракции показано, что допирование BSCF молибденом приводит к подавлению фазового перехода «кубический-гексагональный перовскит»; кубическая структура

$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-\delta}$ ($x=0.02, 0.05, 0.06, 0.08, 0.09, 0.1, 0.15$) материалов стабильна в окислительных условиях ($pO_2=1$ атм, $T = 700^\circ C$).

5. С помощью метода квазиравновесного выделения кислорода получена фазовая « $3-\delta-lgpO_2-T$ » диаграмма оксида $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.75}Fe_{0.2}Mo_{0.05}O_{3-\delta}$.

6. Получены зависимости кислородных потоков от температуры, парциального давления кислорода и толщины дисковых мембран состава $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-\delta}$. На основании кинетического анализа экспериментальных данных определены лимитирующие стадии процесса кислородного транспорта SCFW $_x$ дисковых мембран в разных температурных областях: при $T>800^\circ C$ зависимость кислородных потоков от толщины мембраны свидетельствуют, что кислородные потоки контролируются объемной диффузией оксид ионов. При $T\leq 800^\circ C$ нанесение серебра на поверхность мембраны со стороны низкого парциального давления кислорода приводит к увеличению кислородных потоков, что свидетельствует о контроле кислородной проницаемости процессами десорбции.

7. Получены зависимости кислородных потоков от температуры, парциального давления кислорода и длины МТ мембран состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-\delta}$ ($x=0, 0.05$). Согласно данным по кислородной проницаемости МТ мембран, оксид BSCFM5 демонстрирует рекордные кислородные потоки $J(O_2) \sim 9.8$ мл см⁻² мин⁻¹.

8. Для анализа кислородных потоков в МТ мембранах разработана полумпирическая математическая модель, учитывающая особенности микротрубчатых мембран: рост парциального давления кислорода внутри МТ мембраны вдоль ее длины. На основании кинетического анализа экспериментальных данных с помощью компьютерного моделирования определена энергия активации процесса кислородного транспорта оксидов BSCF и BSCFM5.

9. Показано, что допирование перовскитов SCF и BSCF высокозарядными катионами W^{6+}/Mo^{6+} приводит:

- к увеличению стабильности кислородных потоков в атмосфере, содержащей CO_2 ;
- к высокой стабильности МТ мембран на основе $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.75}Fe_{0.2}Mo_{0.05}O_{3-\delta}$ в режиме термоциклирования;
- к увеличению электропроводности BSCFM $_x$ материалов.

10. Показано, что материалы на основе нестехиометрического перовскита BSCFM10 обладают химической совместимостью с электролитом на основе материала CGO, широко используемым в среднетемпературных ТОТЭ.

Список цитируемой литературы

1. Belenkaya I. V., Matvienko A. A., Nemudry A. P. Phase transitions and microstructure of ferroelastic MIEC oxide $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ doped with highly charged Nb/Ta(V) cations // J. Mater. Chem. A 3. – 2015. – V. 46. – P. 23240-23251.
2. Magnone E., Lee H.J., Che J.W., Park J.H. High-performance of modified Al_2O_3 hollow fiber membranes for CO_2 absorption at room temperature // J. Ind. Eng. Chem. – 2016. – V. 42. – P. 19-22.
3. Starkov I. A., Bychkov S. F., Matvienko S. A., Nemudry A. P. Oxygen release technique as a method for the determination of «3- δ - $p\text{O}_2$ -T» diagrams for MIEC oxides. Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – V. 16. – P. 5527-5535.
4. Popov M. P., Bychkov S.F., Nemudry A. P. Direct AC heating of oxygen transport membranes // Solid State Ionics. – 2017. – V. 312. – P. 73-79.
5. Savinskaya O.A., Nemudry A.P. Oxygen permeability and structural features of $\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ membranes // J. Membr. Sci. – 2014. – V. 459. – P. 45-51.
6. Li Q., Zhu X., He Y., Yang W. Oxygen permeability and stability of $\text{BaCe}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen permeable membrane // Sep. Purif. Technol. – 2010. – V. 73. – P. 38-43.
7. Zhang G., Liu Z., Zhu N., Jiang W., Dong X., Jin W. A novel Nb_2O_5 -doped $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxide with high permeability and stability for oxygen separation // J. Membr. Sci. – 2012. – V. 405. – P. 300-309.
8. Leo A., Motuzas J., Yacou C., Liu S., Serra J. M., Navarrete L., Drennan J., Julbe A., Diniz da Costa J. C. Copper oxide - perovskite mixed matrix membranes delivering very high oxygen fluxes // J. Membrane Sci. – 2017. – V. 526. – P. 323-333.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи:

1. Effect of B-site tungsten doping on structure and oxygen permeation properties of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite membranes / E.V. Artimonoва, O.A. Savinskaya, A.P. Nemudry // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – Vol. 35. – Iss. 8. – P. 2343–2349. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.02.011>.
2. Исследование структурных особенностей нестехиометрических $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < x < 0.1$) перовскитов / Е.В. Артимонова, О.А. Савинская, И.В. Беленькая, А.П. Немудрый. // Журнал структурной химии. – 2015. – Т. 56. – №6. – С. 1165–1170. DOI: <https://doi.org/10.15372/JSC20150613>.
3. Study of the oxygen permeability of ceramic membranes based on nonstoichiometric perovskites $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ / E.V. Artimonoва, O.A.

Savinskaya, A.P. Nemudry // Doklady Physical Chemistry. – 2015. – Vol. 465. – Iss 2. – P. 295–297. DOI: <http://dx.doi.org/10.1134/S0012501615120027>.

4. Структурные особенности новых катодных $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-z}$ материалов для среднетемпературных топливных элементов / Е.В. Артимонова, О.А. Савинская, А.П. Немудрый // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – №2. – С. 123-127. DOI: <https://doi.org/10.15372/KhUR20160201>.

5. Mixed conducting molybdenum doped BSCF materials / E.V. Shubnikova, O.A. Bragina, A.P. Nemudry // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2018. – Vol. 59. – P. 242–250. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.029>.

Тезисы докладов:

1. Артимонова Е.В., Савинская О.А. Исследование функциональных свойств $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-z}$ перовскитоподобных оксидов // Тезисы докладов 52-ой Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс». Новосибирск – 2014. – С. 127.

2. Артимонова Е.В., Савинская О.А., Немудрый А.П. Исследования структуры и функциональных свойств перовскитоподобных оксидов на основе $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-z}$ // Тезисы докладов 9 семинара СО РАН— УрО РАН «Термодинамика и Материаловедение». – Новосибирск – 2014. – С. 122.

3. Артимонова Е.В., Савинская О.А., Немудрый А.П. Синтез и исследования функциональных свойств перовскитоподобных оксидов на основе $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-z}$ // Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев 2014». Санкт-Петербург. – 2014. – С. 24–25.

4. Артимонова Е.В., Савинская О.А., Немудрый А.П. Изучение структуры и транспортных характеристик новых катодных материалов на основе кобальтита стронция // Тезисы докладов Школы-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2015. – Новосибирск – 2015. – С. 98.

5. Артимонова Е.В., Савинская О.А., Немудрый А.П. Исследование структуры и кислородной проницаемости новых катодных материалов на основе нестехиометрических перовскитов // Тезисы докладов Второй Всероссийской молодежной научно-технической конференции с молодежным участием «Инновации в материаловедении». – Москва – 2015. – С. 51.

6. Артимонова Е.В. Исследования структуры и кислородной проницаемости катодных материалов на основе нестехиометрических перовскитов // Тезисы докладов 53-й Международной Научной студенческой конференции МНСК–2015. – Новосибирск – 2015 – С. 138.

7. Артимонова Е.В., Савинская О.А., Немудрый А.П. Изучение структурных особенностей новых катодных материалов на основе нестехиометрических перовскитов // Тезисы докладов Третьей Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». – Черноголовка – 2015. – С. 114.

8. Артимонова Е.В., Савинская О.А. Изучение структуры и транспортных характеристик перовскитоподобных мембран на основе кобальтита стронция // Тезисы докладов I Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века». – Казань – 2015ю – С. 313.

9. Артимонова Е.В., Савинская О.А., Немудрый А.П. Изучение структурных особенностей и транспортных свойств новых катодных материалов на основе нестехиометрических перовскитов // Тезисы докладов II^й Всероссийской конференции с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов». – Новосибирск – 2015. – С. 120.

10. Артимонова Е.В., Савинская О.А., Немудрый А.П. Разработка и исследование новых катодных материалов на основе нестехиометрических перовскитов BSCF // Тезисы докладов 13-го Совещания с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». – Черноголовка – 2015 – С. 397.

11. Svinskaya O., Artimonova E., Nemudry A. Effect of cobalt substitution by highly charged cations in $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-z}$ on the structure and transport properties of new materials // Book of abstract 12th international symposium on systems with fast ionic transport. – Kaunas. – 2016. – С. 117.

12. Artimonova E., Savinskaya O., Nemudry A. Investigation of structure and functional properties of BSCF perovskites // 12th international symposium on systems with fast ionic transport. – Kaunas. – 2016. – С. 40.

13. Артимонова Е.В., Савинская О.А., Немудрый А.П. Изучение структуры и транспортных характеристик новых катодных материалов на основе BSCF // Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Екатеринбург. – 2016. – С. 163.

14. Шубникова Е.В., Немудрый А.П. Изучение структуры и транспортных характеристик микротрубчатых мембран на основе нестехиометрических перовскитов // Тезисы докладов III Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции. Новосибирский государственный технический университет. – Новосибирск. – 2017. – С. 137 – 138.

15. Нифталиева Н.В., Шубникова Е.В., Немудрый А.П. Синтез и изучение свойств керамических трубчатых мембран на основе нестехиометрического оксида BSCF, полученных методом фазовой

инверсии // Тезисы докладов III Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции. – Новосибирск. – 2017. – С. 310 – 311.

16. Niftalieva N.V., Shubnikova E.V., Nemudry A.P. Synthesis and research of tubular membranes based on nonstoichiometric // Тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции аспирантов и магистрантов. – Новосибирск. – 2016. – С. 66.

17. Maslennikov D.V., Popov M.P., Shubnikova E.V., Nemudry A.P. Development of microtubular solid-oxide fuel cells with molybdenum-doped BSCF as a cathode // Book of abstract 21th International conference «Solid State Ionics». – Padua. – 2017. – P. 325.

18. Нифталиева Н.В., Шубникова Е.В., А.П. Немудрый. Синтез и изучение свойств керамических трубчатых мембран на основе нестехиометрического оксида BSCF ($Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-z}$) // Тезисы докладов XI Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (НТИ-2017). – Новосибирск. – 2017 – С. 57.

19. Shubnikova E., Nemudry A. Study of structure and oxygen permeability of molybdenum doped BSCF materials // Book of abstract International conference «Ion transport in organic and inorganic membranes». – Sochi. – 2018 – P. 266.

20. Niftalieva N., Shubnikova E., Nemudry A. The oxygen transport study of ceramic hollow fiber membranes based on nonstoichiometric BSCF oxide // Book of abstract International conference «Ion transport in organic and inorganic membranes». – Sochi. – 2018 – P. 195.

21. Shubnikova E. V., Nemudry A. P. Structure and oxygen permeability of Mo-containing BSCF perovskite // Book of abstract V International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies». – Novosibirsk. – 2018 – P. 174.

22. Niftalieva N. V., Shubnikova E. V., Nemudry A. P. Synthesis and properties of the hollow fiber $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ membranes // Book of abstract V International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies». – Novosibirsk. – 2018 – P. 180.