На правах рукописи

Савинская Ольга Анатольевна

СТРОЕНИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M=Mo, W) ПЕРОВСКИТОВ

02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

Научный руководитель:
кандидат химических наук, старший научный сотрудник Немудрый Александр Петрович

Официальные оппоненты:
доктор химических наук Галицын Юрий Георгиевич
(Учреждение Российской академии наук Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН)
кандидат химических наук Матвиенко Александр Анатольевич
(Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН)

Ведущая организация:
Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН

Защита состоится 22 сентября 2010 г. в 10-00 часов
на заседании диссертационного совета Д 003.044.01
при Учреждении Российской академии наук Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН по адресу:
630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18 (факс 383-332-2847).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Учреждения Российской академии наук
Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

Автореферат разослан 20 августа 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук Шахтшнейдер Т.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Синтез-газ, получаемый из природного газа, является одним из источников экологически чистого водородного топлива, а также сырьем для производства аммиака и метанола. Перспективным способом получения синтез-газа является прямое парциальное окисление метана атмосферным кислородом на специально разработанном катализаторе. Недостатком этого способа является то, что атмосферный кислород, используемый для окисления метана, необходимо предварительно очищать от азота в криогенных установках, либо удалять окислы азота из реакционной смеси. В обоих случаях это ведет к значительному повышению стоимости процесса. Считается, что использование каталитических мембранных реакторов позволит резко сократить себестоимость синтез-газа, поскольку очистка атмосферного кислорода от азота будет происходить непосредственно в реакторе с помощью кислород-проницаемых мембран. В настоящее время ведется разработка новых материалов, обеспечивающих высокие кислородные потоки через газоплотные мембраны и проявляющих химическую и механическую стабильность при высоких температурах. Известно, что феррит и кобальтит стронция со структурой перовскита проявляют высокие транспортные свойства и являются перспективными материалами для создания кислород-проницаемых мембран, используемых в каталитических реакторах для парциального окисления углеводородов [1]. Однако недостатком данных соединений является то, что при повышении температуры и падении парциального давления кислорода происходит упорядочение кислородных вакансий с образованием структуры браунмиллерита. Структурный переход «перовскит-браунмиллерит» сопровождается, с одной стороны, существенным изменением объема, что может являться причиной разрушения мембраны. С другой, - приводит к резкому падению кислородной проводимости в результате локализации кислородных вакансий [2].

Стандартным способом модифицирования свойств твердых тел является допирование – изоморфное замещение структурообразующих ионов. Из литературы известны многочисленные попытки изоморфного замещения ионов стронция и B-катионов в перовскитной структуре ABO_3. Считается, что введение в структуру $SrFeO_{3-z}$ ионов со стабильной степенью окисления позволяет подавить термическое и «химическое» расширение кристаллической решетки за счет сужения интервала кислородной нестехиометрии, увеличить химическую стабильность материалов. Недостатком такого подхода является, как правило, падение объемной кислородной подвижности, а, следовательно, и кислородной

проницаемости мембран, в результате взаимодействия ионов допанта с подвижными дефектами.

Возможность стабилизации кубической фазы феррита методом частичного замещения железа на Ti, Ga, Al, Sc и влияние допирования на транспортные характеристики изучались в ряде работ [3]. Как правило, наилучшие транспортные характеристики в допированных производных достигаются при минимальных концентрациях замещающего катиона, обеспечивающих стабилизацию кубической фазы. Можно ожидать, что при замещении высоко-валентным ионом, стабилизация кубической фазы будет достигнута при меньших концентрациях, чем в случае замещения 3-4-х зарядными катионами, таким образом, отрицательное влияние замещения на транспортные свойства может быть снижено.

Целью настоящей работы являлись синтез, изучение структуры и транспортных свойств перовскитов $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-z}$, $SrFe_{1-x}W_xO_{3-z}$ ($0 \le x \le 0.5$) для оптимизации составов, совмещающих высокие транспортные свойства ферритов с химической стабильностью в рабочих условиях, имеющих место в каталитических мембранных реакторах при окислении углеводородов.

В соответствии с этим **решались следующие задачи:**

1. Синтез, исследование структуры и микроструктуры $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-z}$, $SrFe_{1-x}W_xO_{3-z}$ ($0 \le x \le 0.5$) перовскитов.
2. Изучение структурных превращений $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-z}$, $SrFe_{1-x}W_xO_{3-z}$ ($0 \le x \le 0.5$) перовскитов в зависимости от температуры и газовой среды.
3. Изучение транспортных свойств $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-z}$, $SrFe_{1-x}W_xO_{3-z}$ ($0 \le x \le 0.5$) перовскитов и влияния содержания допанта на кислородную подвижность в исследуемых соединениях.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Впервые были синтезированы и исследованы нестехиометрические перовскиты состава $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-z}$, $SrFe_{1-x}W_xO_{3-z}$ ($0<x<0.5$). Показано, что высокозарядные катионы M^{6+} изоморфно замещают катионы железа в B-позиции перовскитной структуры $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (где M=Mo, W).

Впервые комплексом физико-химических методов (рентгеновская дифракция, Мессбауэровская спектроскопия, микроскопия высокого разрешения) были изучены особенности структуры и микроструктуры $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-z}$ ($0<x<0.2$) перовскитов. Было показано, что введение в кристаллическую решетку $SrFeO_{2.5}$ ионов допанта Mo^{6+} сопровождается наноструктурированием в результате образования разориентированных 90°-доменов со структурой браунмиллерита.

С помощью метода высокотемпературной рентгенографии были исследованы высокотемпературные структурные превращения в системе $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-z}$ ($0<x<0.2$). Полученные данные свидетельствуют о том, что нанодоменная текстура стабильна до $T \sim 800^oC$.

Впервые была исследована кислородная проницаемость газоплотных керамических мембран состава $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M=Mo, W; x=0, 0.05, 0.1), определены энергии активации кислородного транспорта, а также исследована каталитическая активность данных соединений в процессах окисления метана.

Практическая значимость работы:

Изучены структура нестехиометрических перовскитов состава $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$, (M=Mo, W; $0 \le x \le 0.5$), высокотемпературное поведение системы в различных атмосферах, транспортные свойства исследуемых материалов. Полученные данные свидетельствуют о том, что составы $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$, (M=Mo, W; $0 < x \le 0.1$) совмещают высокие транспортные свойства с химической стабильностью, что позволяет их рассматривать в качестве перспективных материалов для создания кислород проницаемых мембран, используемых при сепарации кислорода воздуха или частичного окисления углеводородов в каталитических мембранных реакторах, а также электродов для твердо-оксидных топливных элементов.

Диссертационная работа выполнена в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (лаборатория химического материаловедения) при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (05-03-08109-офи_а, 08-03-00738-а), Нидерландской научно-исследовательской организации (NWO) (проект N 047.015.011), Интеграционных программ Сибирского отделения РАН (проекты №№ 4.8, и 82), Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов» (проект № 5.3.1), Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 27 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов» (проект № 27.54), государственного контракта № 02.513.11.3035, молодежного Лаврентьевского проекта СО РАН, а также аспирантской стипендии датской компании Хальдор Топсе А/О.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Синтез новых кислород-проницаемых материалов на основе феррита стронция $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$, (M=Mo, W; $0 \le x \le 0.5$), их строение и микроструктура.
2. Структурно-фазовые превращения $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$, (M=Mo, W; $0 \le x \le 0.5$) перовскитов при высоких температурах в различных атмосферах.
3. Транспортные свойства новых материалов состава $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M=Mo, W; x=0, 0.05, 0.1).

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на научных семинарах ИХТТМ СО РАН, а также на различных всероссийских и международных конференциях: VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке»

(Томск, 2007); V Международной конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2007); II Всероссийской конференции по наноматериалам (Новосибирск, 2007); 16th International conference on Solid State Ionics (Shanghai, China, 2007); VI Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (Москва, 2007); WorkShop MaMaSELF Status Meeting (Rigi Kulm, Switzerland, 2008); Conference of the French Association of Crystallography (Rennes, France, 2008); XVII International Synchrotron Radiation Conference SR-2008 (Новосибирск, 2008); The First International Competition of Scientific Papers in Nanotechnology for Young Researches (Moscow, 2008); Haldor Topsoe Status Meeting «Heterogeneous catalysis and related materials» (Moscow, 2009); X Юбилейной Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2009); 2-ой Всероссийской Школы-конференции для молодых ученых «Функциональные наноматериалы в катализе и энергетике» (Екатеринбург, 2009); The EMS conference «Euromembrane 2009» (Montpellier, France, 2009); XI междисциплинарном, международном Симпозиуме «Упорядочение в минералах и сплавах», OMA-12 (Лоо, 2009); XI междисциплинарном, международном Симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», ODPO-12 (Лоо, 2009); The Second International Competition of Scientific Papers in Nanotechnology for Young Researches (Moscow, 2009); VII Всероссийской конференции «Горение твердого топлива» (Новосибирск, 2009); Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2010); The 12th NYM Meeting «Network Young Membrains» (Lappeenranta, Finland, 2010).

Личный вклад автора. Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Автором выполнены синтез, все дифракционные эксперименты и их обработка, обработка данных электронной микроскопии высокого разрешения, исследования химической стабильности материалов в различных атмосферах, исследования морфологии и элементного анализа поверхности мембран методом сканирующей электронной микроскопии, изучение кислородной проницаемости газоплотных мембран, исследования каталитической активности соединений в процессах окисления метана. Автор принимал участие в обработке мессбауровских спектров, в разработке структурных моделей для описания дифракционных особенностей. Автору принадлежит обобщение полученных результатов, выявление закономерностей и формулировка основных выводов. Исследование образцов методом электронной микроскопии высокого разрешения проводилось сотрудником Института

катализа им. Г.К. Борескова (ИК СО РАН) А.В. Ищенко, методом высокотемпературной рентгеновской дифракции – сотрудником Института катализа им. Г.К. Борескова (ИК СО РАН) А.Н. Надеевым, методом Мессбауэровской спектроскопии – сотрудником Института химии твердого тела и механохимии СО РАН д.х.н. Ю.Т. Павлюхиным. Эксперименты по измерению электронной и кислородной проводимости были выполнены сотрудниками Института химии твердого тела УрО РАН А.А. Марковым, к.х.н. М.В. Патракеевым.

Публикации по теме диссертации. По материалам диссертации опубликовано 28 работ, в том числе, 6 статей в рецензируемых изданиях и 22 тезисов докладов российских и международных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы. Материал изложен на 151 странице и содержит 70 рисунков, 14 таблиц и список литературы из 140 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность темы, формулируется цель исследования, приводятся основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава является литературным обзором, в котором рассматриваются особенности структурного типа перовскита, фазовая диаграмма и строение вакансионно-упорядоченнных фаз $SrFeO_{3-z}$, микроструктура нестехиометрических и замещенных перовскитов, различные модели для описания кислородного транспорта через газоплотные керамические мембраны на основе перовскитов.

Обзор литературных данных показывает, что данные по структурно-фазовым переходам при высоких температурах противоречивы. Существуют несколько совершенно противоположных подходов к описанию высокотемпературной фазы и механизма ее образования: 1) статистическое распределение вакансий в результате фазового перехода «порядок-беспорядок»; 2) частичное разупорядочение за счет образования вакансионно-упорядоченных областей (наноразмерных браунмиллеритных доменов), разориентированных в различных направлениях [4, 5].

Согласно литературным данным, допирование феррита стронция в А и В подрешетках может оказывать существенное влияние на микроструктуру твердых растворов, а в ряде случаев приводит к формированию сложной микродоменной текстуры.

Для описания кислородной проницаемости через газоплотные керамические мембраны на основе нестехиометрических перовскитов в литературе существует несколько моделей. Для нахождения лимитирующей стадии кислородного транспорта через газоплотные мембраны на основе перовскито-подобных оксидов авторы используют либо классическую теорию окисления Вагнера (лимитирующая стадия – диффузия ионов

кислорода через решетку оксида), либо модель Эрлиха (лимитирующая стадия – поверхностные реакции обмена на границе газ/твердое) [1, 6].

Во второй главе описываются методика синтеза исследуемых соединений, а также методы исследования нестехиометрических перовскитов $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$, (M=Mo, W; $0 \leq x \leq 0.5$).

Методы синтеза нестехиометрических перовскитов $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M=Mo, W). Исследуемые соединения были синтезированы керамическим методом из соответствующих оксидов и карбонатов металлов. Для изменения кислородной стехиометрии использовали различную обработку образцов: (а) медленное охлаждение в печи; (б) отжиг медленно охлажденных на воздухе образцов при 900°С в динамическом вакууме ($P \sim 10^3$ Па) с последующей закалкой образцов до комнатной температуры; (в) отжиг медленно охлажденных на воздухе образцов при различных температурах в атмосфере 5%H_2/95%Ar.

Содержание кислорода в исследуемых соединениях определяли методом йодометрического титрования.

Рентгеновский анализ. Для определения фазового состава и исследования структуры нестехиометрических перовскитов состава $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M=Mo, W) использовали метод рентгеновской дифракции. Съемку проводили на дифрактометре ДРОН–3 (излучение Cu K_α), а также на дифрактометре Bruker D8 Advance, используя энергодисперсионный детектор Sol-X и высокоскоростной детектор Lynx Eye.

Фазовый анализ проводили с помощью базы данных PDF. Индицирование и уточнение параметров элементарной ячейки проводили методом наименьших квадратов с использованием пакета программ DIFFRAC AT и U-FIT. Уточнение структуры исследуемых соединений проводили с помощью полнопрофильного анализа по интегральным интенсивностям дифракционных пиков методом Ритвельда с помощью программы Topas. Для определения причин уширения дифракционных линий использовали метод Вильямсона-Холла.

Высокотемпературные рентгеновские исследования проводились на приборе Bruker D8 (Bruker, Германия), рентгеновская камера HTK-16 (Anton Paar, Австрия). Эксперименты проводились на воздухе и в вакууме ($P \sim 5 \cdot 10^{-6}$ Бар). Скорость нагрева подложки, на которой помещался образец, составляла 1 °С/сек при выходе на температуру образец выдерживался в течение 20 мин., затем проводилась съемка в диапазоне 20°-90° по 2θ, с шагом 0.05 и временем накопления сигнала 5 сек. Для проведения высокотемпературных исследований дифрактометр был оборудован зеркалом Гёбеля (Bruker, Германия), формирующим параллельный рентгеновский пучок.

Термогравиметрический анализ. Термогравиметрические измерения проводили на приборе NETZSCH STA 449C в динамическом режиме при

нагревании в различных атмосферах (95% Ar + 5% H_2; O_2, на воздухе) до 1100°С со скоростью 10 град/мин.

Хронопотенциометрические исследования. Электрохимическое окисление образцов проводилось при анодной поляризации в гальваностатическом режиме в трех-электродной ячейке с 1М раствором КОН. Рабочий электрод представлял собой нанесенную на платиновую сетку смесь исследуемого вещества (примерно 10-20 мг), ацетиленовой сажи (около 10 масс. %) и небольшого количества тефлона, как связующего элемента (не более 1 масс. %).

Мессбауэровские спектры снимались на установке NZ-640/2 (ВНР), температура источника и поглотителя поддерживались одинаковой (27°С). Значения химического сдвига определялись относительно α-Fe. Процентное содержание железа с различной степенью окисления и координацией рассчитывали из соотношения площадей пиков в спектрах.

Сканирующая электронная микроскопия использовалась для исследования элементного анализа и морфологии поверхности исходных мембран и мембран после измерения кислородной проницаемости. Исследования проводились на электронном микроскопе ТМ-1000 (ускоряющее напряжение 15 кВ, разрешающая способность 30 нм), оснащенным рентгеноспектральным анализатором SwiftED-TM EDX.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения. Исследование образцов методом ПЭМВР проводили на электронном микроскопе JEM-2010 – ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешающая способность 1.4 Å. Локальный анализ элементного состава образцов проводили с использованием энерго-дисперсионного EDAX спектрометра «Phoenix» с Si(Li) детектором и разрешением по энергии не более 130 эВ. Обработка полученных данных проводилась с помощью программы Digital micrograph.

Высокотемпературные исследования кислородной проницаемости дисковых керамических газоплотных мембран состава $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M=Mo, W) были выполнены в модельном кварцевом реакторе. Шлифованный образец, толщиной от 1 до 2 мм и диаметром 14-16 мм герметизировался в кварцевом мембранном реакторе на стеклянной прокладке (Schott AR-Glass). С питающей стороны образец обдувался воздухом со скоростью ≈ 150мл/мин с помощью мембранного насоса или для варьирования парциального давления кислорода с питающей стороны мембраны - смесью азота и кислорода в различных соотношениях с помощью газового смесителя УФПГС-4. Для варьирования парциального давления кислорода со стороны низкого давления кислорода поверхность мембраны обдувалась гелием с различной скоростью потока, изменяемой с помощью регулятора расхода газа РРГ-33. Также для анализа использовался квадрупольный масс-спектрометр QMS 200, подключенный на выходе реактора. Калибровка эксперимента проводилась относительно воздуха.

Составляющая молекулярного кислорода в кислородные потоки за счет натекания через микротрещины во всех случаях имела значения менее 1%.

Исследования процесса окисления метана на поверхности газоплотных дисковых мембран проводились в модельном кварцевом реакторе. В процессе экспериментов мембрана со стороны низкого парциального давления кислорода обдувалась смесью 10%CH_4/90%Ar с различной скоростью потока, питающая сторона мембраны обдувалась воздухом со скоростью ≈ 150мл/мин. Смесь продуктов реакции окисления метана анализировалась на выходе из реактора с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS 200.

В третьей главе обсуждаются результаты исследования структуры и микроструктуры нестехиометрических перовскитов состава $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$, (M=Mo, W; $0 \le x \le 0.5$). Согласно данным рентгеновского анализа, синтез

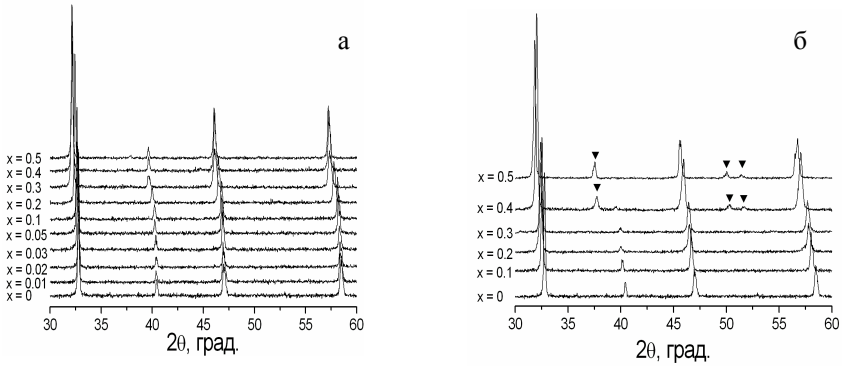

Рис. 1. Дифрактограммы медленно охлажденных на воздухе образцов состава: (а) $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-z}$, $0 \le x \le 0.5$; (б) $SrFe_{1-x}W_xO_{3-z}$, $0 \le x \le 0.5$.

приводит к образованию монофазных продуктов, имеющих кубическую структуру перовскита (рис. 1). Следует отметить, что для соединений с содержанием вольфрама x=0.4, 0.5 возникают сверхструктурные рефлексы, отмеченные на рентгенограммах (рис. 1 б), которые свидетельствуют об упорядочении ионов Fe и W в подрешетке B-катиона и формировании структуры двойного перовскита с удвоенным параметром элементарной ячейки. Для молибденсодержащих соединений сверхструктурные рефлексы не обнаруживаются (рис. 1 а), в литературе это связывают с тем, что ионы Mo менее упорядочены в катионной подрешетке перовскита.

Как известно, отжиг и закалка в вакууме $SrFeO_{3-z}$ приводит к понижению содержания кислорода в образце до z = 0.5 и структурному переходу, связанному с упорядочением кислородных вакансий в направлении $[101]_C$ и формированию ромбической структуры браунмиллерита. Согласно полученным данным (рис. 2), с ростом содержания допанта происходит трансформация ромбической стуктуры

браунмиллерита Imma в структуру перовскита $Pm\bar{3}m$. Структурное превращение сопровождается переходом ромбических рефлексов $(240)_B$, $(042)_B$ и $(202)_B$, $(080)_B$ в кубические $(111)_C$ и $(200)_C$ и падением интенсивности рефлексов $(142)_B$, $(260)_B$, $(062)_B$ до их полного исчезновения при x=0.1 (индексы «С» и «В» относятся к кубической $Pm\bar{3}m$ и ромбической Imma структурам, соответственно). Структурный переход проходит через образование специфической ромбической структуры; для образца с x=0.05 рентгенограмма характеризуется наличием интенсивных основных рефлексов, индицируемых в кубической ячейке перовскита, и, одновременно, размытыми диффузными максимумами, при этом все рефлексы могут быть проиндицированы в ромбической ячейке с параметрами $a_B=c_B=\sqrt{2}a_c$ и $b_B=4a_c$. Следует отметить, что полуширина сверхструктурных рефлексов примерно в два раза превышает полуширину основных кубических перовскитных рефлексов. Методом Вильямсона-Холла было показано, что уширение дифракционных линий связано с размером кристаллитов (D = 25 нм).

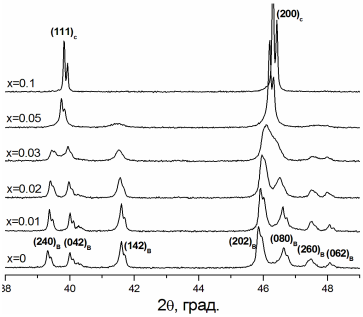

Рис.2. Дифрактограммы закаленных в вакууме образцов состава: $SrFe_{1-x}Mo_xO_{2.5+3/2x}$.

На рис. 3 приведены данные электронной микроскопии для $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{2.58}$ и соответствующие дифракционные картины, полученные быстрым преобразованием Фурье выделенных областей, демонстрирующие образование 90° доменной текстуры (рис. 3, области 1 и 2). Домены размерами 10-20 нм, что согласуется с оценкой, полученной из полуширины рентгеновских рефлексов, имеют ромбическую структуру с межплоскостным расстоянием d_{020}~$2a_c$~7.9Å, характерным для браунмиллерита с ОТОТ… последовательностью октаэдрических и тетраэдрических слоев. Суперпозиция дифракционных картин от 90° доменов приводит к образованию

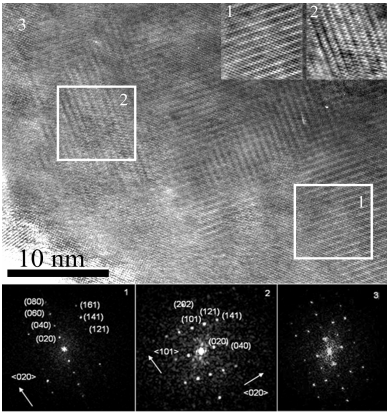

Рис.3. Данные электронной микроскопии для $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{2.58}$ и соответствующие дифракционные картины, полученные быстрым преобразованием Фурье выделенных областей.

кажущейся кубической ячейки с параметрами $2a_c \times 2a_c \times 2a_c$ (рис. 3, дифракция от области 3). Данные Мёссбауэровской спектроскопии согласуются с микроскопическими и подтверждают наличие в $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{2.575}$ доменов, имеющих строение браунмиллерита. В спектрах $SrFe_{1-x}M_xO_{2.5+3/2x}$ ($x \leq 0.05$) выделяются два магнитоупорядоченных секстета, которые относятся к ионам Fe^{3+} в окта- и тетраэдрических позициях, характерных для структуры браунмиллерита. Соотношение компонент свидетельствует о повышении координации Fe^{3+} при допировании $SrFeO_{2.5}$ ионами Mo^{6+}. При увеличении концентрации допанта $x \geq 0.1$ спектры представляют собой широкие асимметричные линии, что отражает образование различных координационных полиэдров (4, 5 и 6) для Fe^{3+} (преимущественно октаэдров, за счет компенсации избыточного положительного заряда допанта). Введение в кристаллическую решетку браунмиллерита MoO_6-октаэдров приводит к тому, что адаптация сверхстехиометрического кислорода реализуется не за счет случайного или упорядоченного распределения избыточного кислорода в структуре браунмиллерита, или макрогетерогенного разделения фаз, но в результате образования 90-градусных нанодоменов с упорядоченной структурой браунмиллерита и высокой концентрацией интерфейсов (доменных стенок), аккумулирующих избыточные ионы кислорода.

<u>В четвертой главе</u> обсуждаются результаты структурных превращений при высоких температурах в различных атмосферах. Характерной особенностью *in situ* дифракционных картин образцов, нагретых на воздухе (рис.4), является появление около 800°C дополнительного рефлекса в области 32° (2θ). Появление данного рефлекса, как было показано при исследовании твердых растворов $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$, связано с упорядочением вакансий в виде планарных дефектов (аналогичных тетраэдрическим слоям в браунмиллерите), случайным образом распределенных в матрице [7].

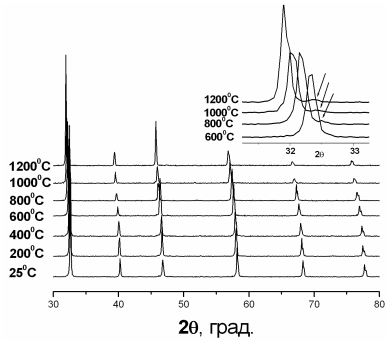

Рис. 4. Дифрактограммы, полученные при нагревании образца $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{3-z}$ на воздухе.

In situ дифракционные измерения в высокотемпературной камере в вакууме для феррита стронция (рис. 5) показывают последовательное формирование вакансионно-упорядоченных фаз $Sr_nFe_nO_{3n-1}$ (n=8, 4, 2). Температурный интервал 25°C<T<200°C характеризуется сосуществованием двух вакансионно-упорядоченных фаз: тетрагональной $Sr_8Fe_8O_{23}$ (I4/mmm) и ромбической $Sr_4Fe_4O_{11}$ (Cmmm). В интервале температур 200°C<T<600°C фаза $Sr_4Fe_4O_{11}$

является устойчивой, и изменение температуры не приводит к структурным изменениям. В ходе дальнейшего нагревания (600°C<T<1000°C) в двухфазном режиме происходит формирование ромбической фазы $Sr_2Fe_2O_5$ со структурой браунмиллерита, которое завершается около 1200°C (рис. 5). Обращает на себя внимание факт последовательного формирования вакансионно-упорядоченных структур с ростом температуры, образование упорядоченной структуры браунмиллерита при T~600°C и сохранение упорядочения кислородных вакансий даже при высоких температурах (T=1200°C) в вакууме.

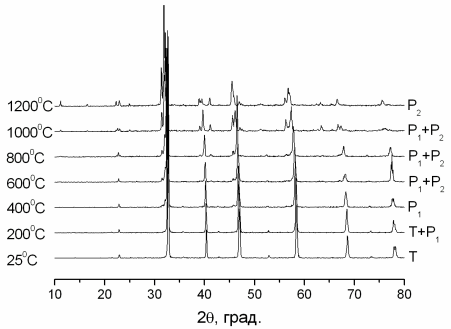

Рис. 5. Дифрактограммы образца $SrFeO_{3-z}$, полученные при нагревании тетрагональной фазы с 3-z=2.87 в вакууме. Индексы T, P_1, P_2 соответствуют тетрагональной (I4/mmm), ромбической (Cmmm) и ромбической (Ibm2) структурам.

На рис. 6 представлены дифрактограммы, полученные при нагревании кислород-дефицитного образца состава $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{2.57}$ в динамическом вакууме. Важной особенностью дифракционных картин образца $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{2.57}$ является наличие слабых сверхструктурных рефлексов, которые, как было показано ранее, связаны с формированием браунмиллеритных доменов, разориентированных в различных направлениях. Наличие слабых сверхструктурных рефлексов позволяет проследить эволюцию нанодоменной текстуры от температуры. Полученные данные свидетельствуют, что нанодоменная текстура стабильна как минимум до T~800°C, при этом часть сверхструктурных рефлексов (отмеченных звездочками) сохраняется до T=1200°C в условиях низких парциальных давлений кислорода.

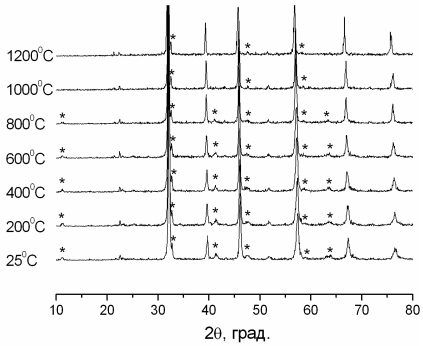

Рис. 6. Дифрактограммы образца состава $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{2.57}$, полученные при нагревании в вакууме. Звездочкой отмечены сверхструктурные рефлексы.

Таким образом, при повышении концентрации вакансий, образующихся при высоких температурах и понижении парциального давления кислорода,

происходит их упорядочение сначала с образованием случайно распределенных планарных дефектов - тетраэдрических слоев (на воздухе), а затем упорядочения тетра-слоев в браунмиллерито-подобные структуры ОТОТОТ, (в вакууме). Стабильность вакансионно-упорядоченных фаз возрастает с ростом концентрации вакансий, в результате, даже при высоких температурах для перовскитов с низким содержанием допанта (x<0.1) происходит формирование наноструктурированных фаз. Сохранение структурированности образцов на наноразмерном уровне вплоть до температур 1200°C является фактором, который необходимо учитывать при изучении кислородной проводимости и каталитической активности нестехиометрических перовскитов.

Структурные превращения в ходе термического восстановления исходного феррита стронция и допированных соединений были изучены с помощью *ex situ* рентгеновской дифрактометрии: образцы $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M=Mo, W) с содержанием допанта x=0÷0.2 выдерживали при различных температурах в атмосфере 5% H_2/Ar в течение 1 часа, после чего охлаждали до комнатной температуры и снимали рентгенограммы. На основании данных термогравиметрического анализа и *ex situ* рентгеновской дифрактометрии можно предложить следующую схему структурно-химических превращений при термическом разложении перовскитов состава $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$, где M=Mo, W (рис. 7). При нагревании образцов в атмосфере 5% H_2/Ar до температуры 750°C происходит восстановление Fe^{4+} до Fe^{3+} с образованием кислород-дефицитных фаз $SrFe_{1-x}M_xO_{2.5+3/2x}$. Дальнейшее повышение температуры приводит к последовательному разрушению Fe-O слоев (при этом наиболее лабильными, являются тетраэдрические слои), которое сопровождается восстановлением ионов Fe^{3+} до металлического железа и последовательным образованием фаз Руддлесдена-Поппера.

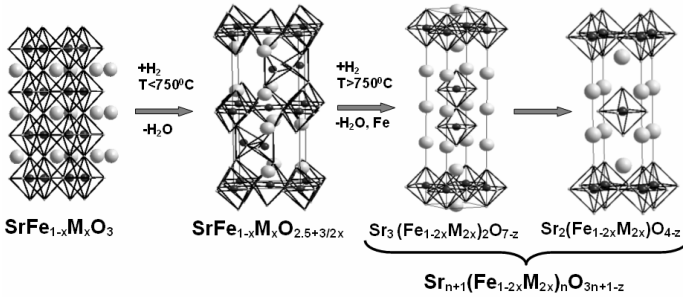

Рис. 7. Схема структурно-химических превращений при термическом разложении перовскитов состава $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$, где M=Mo, W.

<u>В пятой главе</u> приведены результаты исследования транспортных свойств нестехиометрических перовскитов состава $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M=Mo, W).

Удобным способом оценки кислородной подвижности и характера фазовых превращений в зависимости от кислородной стехиометрии в перовскитах со смешанной проводимостью является хронопотенциометрия образцов в 1М КОН. На рис. 8 (а, б) представлены зависимости потенциала E от переноса заряда n для образцов $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M = Mo, W; x=0÷0.2) , полученных при закалке в вакууме. Как видно из рисунка, форма кривых для соединений с x<0.3 подобна «E - n» зависимости для $SrFeO_{2.5+y}$ (0<y<0.5) и отличается лишь количеством перенесенного заряда n (или интеркалированного кислорода – y=n/2) , что связано с сужением области кислородной нестехиометрии в результате введения в структуру феррита стронция высоко-заряженных ионов Mo^{6+}/W^{6+} и дополнительного

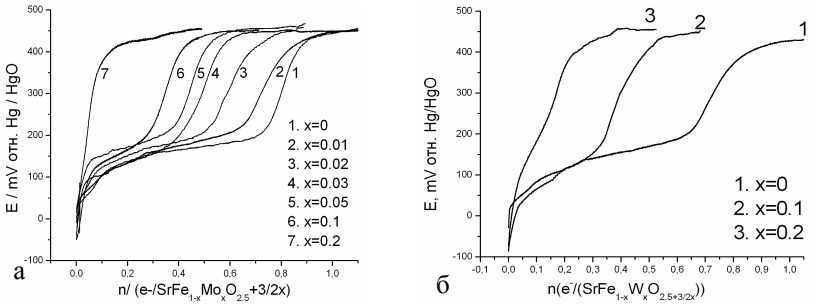

Рис. 8. Хронопотенциометрические данные гальваностатического анодного окисления при комнатной температуре для образцов $SrFe_{1-x}Mo_xO_{2.5+z}$ (а), $SrFe_{1-x}W_xO_{2.5+z}$ (б); зависимость потенциала рабочего электрода E (мВ) от перенесенного заряда n ($e^-/SrFe_{1-x}M_xO_{2.5+3/2x}$).

кислорода для компенсации избыточного положительного заряда $SrFe_{1-x}M_xO_{2.5+3/2x+y}$ (0<y<0.5-3/2x). Наличие плато на кривых в области 200-250мВ и последующий монотонный рост потенциала до 400-450мВ, соответствующего реакции выделения газообразного кислорода на рабочем электроде, свидетельствует о том, что при изменении кислородной стехиометрии от $SrFe_{1-x}M_xO_{2.5+3/2x}$ до $SrFe_{1-x}M_xO_3$ происходит образование промежуточных продуктов: на первой стадии в результате двухфазной, а затем однофазной реакций. Эффективный коэффициент диффузии кислорода при комнатной температуре в исследуемых соединениях имеет значение $D=10^{-13} – 10^{-12}$ см^2/с, что свидетельствует о высокой кислородной подвижности для $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (x<0.2) материалов.

Для изучения кислородной подвижности при высоких температурах были проведены высокотемпературные исследования кислородной проницаемости через керамические газоплотные дисковые мембраны состава $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M=Mo, W; x=0, 0.05) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Кислородные потоки увеличиваются

с уменьшением парциального давления кислорода со стороны мембраны с низким Po_2 и при T=960°C достигают значений 0.25, 0.19 , 0.23, 0.18 мкмоль/сек*см^2 для $SrFeO_{3-z}$ (L=1.42 мм), $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{3-z}$ (L=1.5 мм), $SrFe_{0.95}W_{0.05}O_{3-z}$ (L=1.48 мм), $SrFe_{0.9}W_{0.1}O_{3-z}$ (L=1.42 мм), соответственно. Полученные экспериментальные данные по зависимостям кислородных потоков от парциальных давлений кислорода с обеих сторон мембран при различных температурах были линеаризованы в координатах Jo_2–($p_1^{1/2}$- $p_2^{1/2}$), где p_1=0.21 атм, а p_2 – парциальное давление кислорода со стороны He (рис. 9). Исследование кислородной проницаемости мембран состава $SrFe_{0.95}W_{0.05}O_{3-z}$ от толщины, температуры и парциального давления кислорода показало отсутствие зависимости кислородных потоков от толщины мембран (1.35≤L≤2.71 мм). Модифицирование поверхности $SrFe_{0.95}W_{0.05}O_{3-z}$ мембраны путем нанесения серебра (0.0020 г/см^2) со стороны низкого парциального давления привело к увеличению кислородных потоков в 2 раза в температурном интервале 970-810°C.

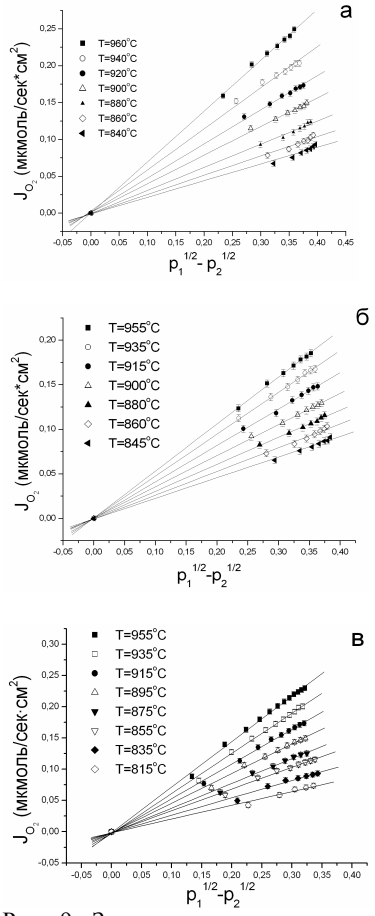

Рис. 9. Зависимость кислородных потоков через газоплотные керамические мембраны состава $SrFeO_{3-z}$ (а), $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{3-z}$ (б), $SrFe_{0.95}W_{0.05}O_{3-z}$ (в) от парциального давления кислорода при различных температурах.

Таким образом, кислородные потоки через массивные газоплотные керамические мембраны состава $SrFeO_{3-z}$, $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{3-z}$, $SrFe_{0.95}W_{0.05}O_{3-z}$, $SrFe_{0.9}W_{0.1}O_{3-z}$: имеют корневую зависимость от парциального давления кислорода, не имеют зависимости от толщины мембраны, нанесение катализатора (серебра) на проницаемую сторону приводит увеличению потоков в два раза. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что лимитирующей стадией кислородного транспорта через газоплотные керамические мембраны состава $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M=Mo, W; x=0, 0.05, 0.1) являются поверхностные реакции обмена на границе газ/твердое.

На рис. 10 представлены аррениусовские зависимости коэффициентов β, которые были получены при линеаризации экспериментальных данных по кислородной проницаемости, от обратной температуры для исследуемых мембран. Согласно полученным данным, энергии активации кислородного транспорта имеют значения 104±10, 93±6, 86±10, 83±10 кДж/моль для $SrFeO_{3-z}$, $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{3-z}$, $SrFe_{0.95}W_{0.05}O_{3-z}$, $SrFe_{0.9}W_{0.1}O_{3-z}$, соответственно. Модифицирование поверхности $SrFe_{0.95}W_{0.05}O_{3-z}$ мембраны путем нанесения серебра приводит к уменьшению энергии активации (E_a=73±6 кДж/моль). Это согласуется с представлениями о влиянии катализаторов на поверхностные реакции и подтверждает вывод о лимитирующей стадии кислородной проницаемости. Следует отметить, что энергии активации диффузии ионов кислорода определенные при измерении ионной проводимости исследуемых материалов имеют значения 50-70 кДж/моль для $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$. (M=Mo, W; x=0.05, 0.1). То, что лимитирующей стадией кислородной проницаемости мембран на основе феррита стронция является поверхностные реакции, а не диффузия оксид ионов, может быть связано с наблюдаемым наноструктурированием $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$. (M=Mo, W; x=0.05, 0.1) перовскитов и снижением энергии активации кислородного транспорта в результате образования каналов облегченной диффузии.

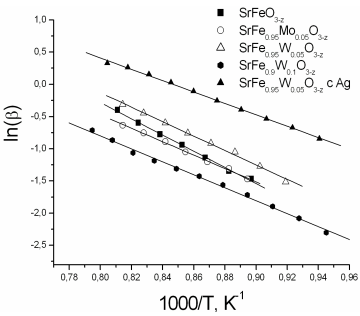

Рис. 10. Аррениусовские зависимости константы β, полученной из линеаризации экспериментальных данных.

Исследования процесса окисления метана на поверхности газоплотных дисковых мембран были выполнены в модельном кварцевом реакторе. В результате увеличения кислородных потоков конверсия метана увеличивается с температурой и достигает при T=960°C 28%, 33% и 39% для $SrFeO_{3-z}$, $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{3-z}$, $SrFe_{0.95}W_{0.05}O_{3-z}$, соответственно. Селективность по CO достаточно низка для всех исследуемых соединений и имеет значение 23%. Введение в структуру феррита стронция молибдена, вольфрама не влияет на каталитическую активность исследуемых соединений в процессах окисления метана. Полученные данные свидетельствуют о значительном вкладе процесса полного окисления метана на границе газ/поверхность, что требуют нанесения на поверхность мембраны катализатора для парциального окисления CH_4 или оптимизации условий (увеличение эффективной поверхности, нахождение оптимального соотношения CH_4:O_2, скорости потока метана).

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые нестехиометрические перовскиты состава $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (где M=Mo, W; 0<x<0.5), изучено их строение. Показано, что высоко-зарядные катионы M^{6+} изоморфно замещают катионы железа в B-позиции перовскитной структуры $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M=Mo, W; $0 \leq x \leq 0.5$).
2. Методом высокотемпературной рентгенографии показано, что при низких Po_2 вакансионно-упорядоченная фаза $SrFeO_{2.5}$ со структурой браунмиллерита стабильна до T~1200°C.
3. Введение в кристаллическую решетку $SrFeO_{2.5}$ ионов Mo^{6+} приводит к наноструктурированию браунмиллерита в результате образования 90°-доменов, что подтверждается данными рентгеновской дифракции, электронной микроскопии высокого разрешения и Мессбауэровской спектроскопии. При этом наноструктурирование $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{2.57}$ фазы сохраняется до T~800°C .
4. Полученные перовскиты обладают высокой химической стабильностью в восстановительной атмосфере: деградация материала в жестких условиях 5%H_2/Ar атмосферы при содержании x<0.3 начинается при T> 750°C.
5. Нестехиометрические перовскиты состава $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M=Mo, W) при содержании допанта x<0.2 обладают высокими транспортными свойствами: коэффициенты диффузии кислорода при T=25°C в исследуемых соединениях имеют значения D = 10^{-13} – 10^{-12} см^2/с, ионная проводимость – 0.43 См см$^{-1}$ К$^{-1}$ (x=0.05, T=950^{0}C, Po_2= 10^{-8} атм), электронная проводимость - 3.54 См см$^{-1}$ (x=0.2, T=950^{0}C, Po_2= 10^{-12} атм.).
6. Изучена кислородная проницаемость газоплотных керамических мембран состава $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M=Mo, W; x=0, 0.05, 0.1). Показано, что кислородные потоки для исследуемых соединений достигают значений J=0.18 - 0.25мкмоль/сек*см^2 при T=800-960°C и L~1.5 мм. Корневая зависимость кислородных потоков от парциального давления кислорода, отсутствие заметного влияния толщины на проницаемость мембран и существенный рост потоков при нанесении катализатора на поверхность свидетельствует о том, что лимитирующей стадией кислородного транспорта через газоплотные керамические мембраны состава $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M=Mo, W; x=0, 0.05, 0.1) являются поверхностные реакции обмена на границе газ/твердое.

Цитируемая литература

1. Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation / J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenberg, S. Liu, Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa // Journal of Membrane Science. – 2008. – V. 320. – P. 13-41.
2. Electrical properties of ferrite $SrFeO_y$ at high temperatures / V. L. Kozhevnikov, I. A. Leonidov, M. V. Patrakeev, E. B. Mitberg, K. R. Poeppelmeier // Journal of Solid State Chemistry. – 2000. – V. 158. – P. 320-326.

3. Oxygen nonstoichiometry and mixed conductivity of $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Al, Ga): Effects of B-site doping / M.V. Patrakeev, V.V. Kharton, Yu.A. Bakhteeva, A.L. Shaula, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, E.N. Naumovich, A.A. Yaremchenko, F.M.B. Marques // Solid State Sciences. – 2006. – V. 8. – P. 476-487.
4. Phase relation in the oxygen nonstoichiometric system, $SrFeO_x$ ($2.5 \leq x \leq 3.0$) / Takeda Y., Kanno K., Takada T., and Yamamoto O., and Takano M., Nakayama N., Bando Y. // Journal of Solid State Chemistry. – 1986. – V.63. – P. 237-249.
5. Structural Transitions at High Temperature in $Sr_2Fe_20_5$ / Grenier J.-C., Norbert EA, Pouchard M., Hagenmuller P. // Journal of Solid State Chemistry. – 1985. – V. 58. – P. 243-252.
6. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. – М.: Мир, 1969. – 389 с.
7. Features of X-ray diffraction over 1D nanostructures in the perovskite-related $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$ / Cherepanova S.V., Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Isupova L.A., Bente K. // International Conference on Perovskites (Dubendorf, Switzerland, 2005): book of abstracts. – Dubendorf, 2005. – P. 12.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи

1. Савинская, О.А. Синтез и свойства перовскитоподобных оксидов $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M – Mo, W) / О.А. Савинская, А.П. Немудрый, Н.З. Ляхов // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43, №12. – С. 1-11.
2. Application of synchrotron radiation for the study of nonstoichiometric oxygen-permeable perovskites by means of X-ray diffraction / U.V. Ancharova, A.I. Ancharov, N.Z. Lyakhov, A.P. Nemudry, E.B. Pyatiletova, O.A. Savinskaya, S.V. Tsybulya // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2007. – V. 575. – P. 144–148.
3. Savinskaya, O.A. Synthesis and study of the thermal stability of $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M=Mo, W) perovskites / O.A. Savinskaya, A.P. Nemudry, A.N. Nadeev, S.V. Tsybulya // Solid State Ionics. – 2008. – V. 179. – P. 1076–1079.
4. Structural stability and electrical transport in $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$ / A.A. Markov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, V.L. Kozhevnikov, O.A. Savinskaya, U.V. Ancharova, A.P. Nemudry // Solid State Ionics. – 2008. – V. 179. – P. 1050–1053.
5. Oxygen nonstoichiometry and high-temperature transport in $SrFe_{1-x}W_xO_{3-\delta}$ / A.A. Markov, M.V. Patrakeev, O.A. Savinskaya, A.P. Nemudry, I.A. Leonidov, O.N. Leonidova, V.L. Kozhevnikov // Solid State Ionics. – 2008. – V. 179. – P. 99–103.
6. Structural features, nonstoichiometry and high-temperature transport in $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$ / A.A. Markov, O.A. Savinskaya, M.V. Patrakeev, A.P. Nemudry, I.A. Leonidov, Yu.T. Pavlyukhin, A.V. Ishchenko, V.L. Kozhevnikov // Journal of Solid State Chemistry. – 2009. – V. 182. – P. 799-806.

Тезисы докладов

1. Савинская, О.А. Исследование функциональных свойств $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M=Mo, W) / О.А. Савинская, А.П. Немудрый // Сборник тезисов VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 14 – 15 мая 2007): тез. докл. – Томск, 2007. – С. 77.
2. Савинская, О.А. Исследование функциональных свойств наноструктурированных $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M=Mo, W) перовскитов / О.А. Савинская, А.П. Немудрый // Сборник тезисов II Всероссийской конференции по наноматериалам (Новосибирск, 13-16 марта 2007): тез. докл. – Новосибирск, 2007. – С. 391.
3. Исследования нестехиометрических кислород-проводящих перовскитов на синхротронном излучении методами рентгеновской дифракции / У.В. Анчарова, А.П. Немудрый, Н.З. Ляхов, С.В. Цыбуля, Е.Б. Пятилетова, О.А. Савинская, А.И. Анчаров // Сборник тезисов II Всероссийской конференции по наноматериалам (Новосибирск, 13-16 марта 2007): тез. докл. – Новосибирск, 2007. – С. 283.
4. Savinskaya, O. Investigation of functional properties of $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M=Mo, W) perovskites / O. Savinskaya, U. Ancharova, A. Nemudry // 16th International conference on Solid State Ionics (Shanghai, China, 1-6 July 2007): book of abstracts. – Shanghai, 2007. – P. 366.
5. High-temperature ion-electron transport in $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ / A. Markov, M. Patrakeev, O. Savinskaya, A. Nemudry, I. Leonidov, V. Kozhevnikov // 16th International conference on Solid State Ionics (Shanghai, China, 1-6 July 2007): book of abstracts. – Shanghai, 2007. – P. 370.
6. Savinskay, O. Study of strontium ferrite doped molybdenum / O. Savinskay, O. Hernandez, M. Ceretti, W. Paulus, A. Nemudry // Conference of the French Association of Crystallography (Rennes, France, may 2008): book of abstracts. – Rennes, 2008. – P. 67.
7. Эффекты упорядочения в структуре нестехиометрических кислород-проводящих перовскитов с высокой дефектностью / У.В. Анчарова, Н.З. Ляхов, А.П. Немудрый, О.А. Савинская, С.В. Цыбуля // XVII International Synchrotron Radiation Conference SR-2008 (Novosibirsk, 15-20 June, 2008): digest rep. – Novosibirsk, 2008. – P. 2.
8. Оценка возможности использования ферритов $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M=Nb, Mo) в качестве кислородных мембран / А.А. Марков, П.В. Аникина, М.В. Патракеев, И.А. Леонидов, В.Л. Кожевников, О.А. Савинская, А.П. Немудрый // Сборник тезисов Российской конференции с международным участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (Краснодар, 19-25 мая 2008): тез. докл. – Краснодар, 2008. – С. 170.
9. Дефектность и высокотемпературный транспорт в $Sr(FeM)O_{3-\delta}$ / М.В. Патракеев, П.В. Аникина, А.А. Марков, И.А. Леонидов, В.Л. Кожевников,

А.П. Немудрый, О.А. Савинская // 9-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 24-27 июня 2008): тез. докл. – Черноголовка, 2008. – С. 42.
10. Савинская, О.А. Исследование функциональных свойств наноструктурированных $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M=Mo, W) перовскитов / О.А. Савинская, А.П. Немудрый // Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. Международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech (Москва, 3-5 декабря 2008): тез. докл. – Москва, 2008. – С. 444.
11. Эффекты наноструктурирования в кислород-проводящих мембранных материалах на основе нестехиометрических перовскитов / У.В. Анчарова, Н.З. Ляхов, А.П. Немудрый, О.А. Савинская, С.В. Цыбуля // Сборник тезисов докладов участников международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. Международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech (Москва, 3-5 декабря 2008): тез. докл. – Москва, 2008. – С. 430.
12. Савинская, О.А. Структурные исследования и кислородный транспорт в $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-z}$ (M=Mo, W) перовскитах / О.А. Савинская, А.П. Немудрый // X Юбилейная Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 13-15 мая 2009): тез. докл. – Томск, 2009. – С. 62.
13. Савинская, О.А. Высокотемпературные исследования $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-z}$ перовскитов / О.А. Савинская, А.П. Немудрый, А.Н. Надеев, С.В. Цыбуля // Сборник тезисов 2-ой Всероссийской Школы-конференции для молодых ученых «Функциональные наноматериалы в катализе и энергетике» (Екатеринбург, 13-18 июля 2009): тез. докл. – Екатеринбург, 2009. – С. 58.
14. Эффекты наноструктурирования в нестехиометрических кислород-проводящих перовскитах / У.В. Анчарова, А.С. Кожемяченко, Н.З. Ляхов, А.П. Немудрый, О.А. Савинская, С.В. Цыбуля // Сборник тезисов 2-ой Всероссийской Школы-конференции для молодых ученых «Функциональные наноматериалы в катализе и энергетике» (Екатеринбург, 13-18 июля 2009): тез. докл. – Екатеринбург, 2009. – С. 20.
15. Эффекты наноструктурирования в нестехиометрических кислород-проводящих перовскитах / У.В. Анчарова, А.С. Кожемяченко, Н.З. Ляхов, А.П. Немудрый, О.А. Савинская, С.В. Цыбуля // Сборник тезисов третьей всероссийской конференции по наноматериалам (Екатеринбург, 20-24 апреля 2009): тез. докл. – Екатеринбург, 2009. – С. 625.
16. Effects of nanostructuring in oxygen-permeable membrane materials on the base of mixed conducting perovskites ABO_{3-x} / U.V. Ancharova, A.S. Kozhemyachenko, N.Z. Lyakhov, A.P. Nemudry, O.A. Savinskaya, S.V. Tsybulya // Euromembrane (Montpellier, France, 6-10 September 2009): book of absracts. – Montpellier, 2009. – P. 227.

17. Савинская, О.А. Структурные исследования $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-z}$ перовскитов / О.А. Савинская, У.В. Анчарова, А.П. Немудрый // Сборник тезисов XI междисциплинарного, международного Симпозиума “Упорядочение в минералах и сплавах” ОМА-12 (Лоо, 10-16 сентября 2009): тез. докл. – Лоо, 2009. – Т. 2. С. 144.
18. Савинская, О.А. Высокотемпературные исследования $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-z}$ перовскитов / О.А. Савинская, А.П. Немудрый, А.Н. Надеев, С.В. Цыбуля // Сборник тезисов XI междисциплинарного, международного Симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов” ODPO-12 Лоо, 10-16 сентября 2009): тез. докл. – Лоо, 2009. – Т. 2. С. 11.
19. Транспортные характеристики ферритов $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{3-\delta}$ и $Sr_3(Fe_{0.95}Mo_{0.05})_2O_{7-\delta}$ / П. В. Аникина, А.А. Марков, М. В. Патракеев, И.А. Леонидов, В.Л. Кожевников, О.А. Савинская, А.П. Немудрый // Сборник тезисов XI междисциплинарного, международного Симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов” ODPO-12 Лоо, 10-16 сентября 2009): тез. докл. – Лоо, 2009. – Т. 1. С. 45.
20. Savinskaya, O.A. High temperature structural investigation and oxygen permeability in $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ nanostructured membranes / O.A. Savinskaya, A.P. Nemudry, A.N. Nadeev, S.V. Tsybulya // The Second International Competition of Scientific Papers in Nanotechnology for Young Researches (Moscow, 6-8 October 2009): book of abstract. – Moscow, 2009. – P. 658.
21. Савинская, О.А. Исследование кислородного транспорта в феррите стронция, допированном молибденом / О.А. Савинская, А.П. Немудрый // Сборник тезисов Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 16-24 мая 2010): тез. докл. – Омск, 2010. – С. 353.
22. Savinskaya, O.A. Oxygen transport through $SrFe_{1-x}M_xo_{3-z}$ (M=Mo, W) membranes / O.A. Savinskaya, A.P. Nemudry // Network Young Membrains 12 (Lappeenranta, Finland, 7-9 June 2010): proceedings. – Lappeenranta, 2010. – P. 100.