

УДК 548.736.442.6:546.42/733/723/882

Исследование функциональных свойств перовскитов $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-z}$

А. С. КОЖЕМЯЧЕНКО, А. П. НЕМУДРЫЙ

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)E-mail: nemudry@solid.nsc.ru

(Поступила 21.01.10; после доработки 10.03.10)

Аннотация

Получены монофазные мембранные материалы состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$. Изучено влияние допирования ниобием на термическую устойчивость и транспортные свойства полученных соединений. Показано, что изоморфное замещение ионов кобальта высокозарядными катионами Nb^{5+} приводит к увеличению термической стабильности исследуемых соединений в восстановительной атмосфере и подавлению фазового перехода перовскит – браунмиллерит, которое сопровождается приемлемым снижением кислородной проницаемости.

Ключевые слова: перовскиты, кислородпроницаемые мембраны, термохимическая устойчивость, электрохимическое окисление, кислородный транспорт

ВВЕДЕНИЕ

Синтез-газ – важный промежуточный продукт химической промышленности, используемый для синтеза аммиака и метанола, а также в качестве источника водорода. В настоящее время синтез-газ получают путем паровой конверсии метана – энергоемкого процесса. Более выгодно получать синтез-газ парциальным окислением метана, но для данной реакции требуется чистый кислород. Криогенная очистка кислорода – дорогостоящий процесс, поэтому в последние годы внимание исследователей уделено разработке мембран для сепарации кислорода из воздуха. Окисление метана в синтез-газ на поверхности газоплотной мембраны со смешанной электрон-ионной проводимостью более эффективно, так как в относительно простом по конструкции реакторе объединяются процессы сепарации кислорода и парциального окисления метана. Однако материал мембраны должен удовлетворять ряду требований: он должен обладать высокой кислородной проницаемостью ($0.1\text{--}1$ мкмоль/(см² · с) при $T > 800$ °С), химической

стабильностью в восстановительной и окислительной атмосферах и коэффициентами термического расширения в пределах $16\text{--}20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [1].

Перспективными материалами для создания кислородпроницаемых мембран являются смешанные электрон-ионные проводники со структурой перовскита. Известно, что $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ обладает высокой кислородной проницаемостью [2, 3], но неустойчив в восстановительной атмосфере. Также при уменьшении парциального давления кислорода над образцом имеет место фазовый переход перовскит – браунмиллерит [4]. Этот процесс сопровождается изменением объема, что может привести к разрушению мембраны. Кроме того, при образовании браунмиллеритной структуры происходит упорядочение кислородных вакансий, их локализация и, как следствие, падение кислородной подвижности.

Один из эффективных способов модификации свойств материалов – допирование. Структура перовскита ABO_{3-x} обладает высокой толерантностью к замещениям, что позволяет широко варьировать функциональные свойства перовскитоподобных оксидов.

В литературе имеется большое число работ, посвященных замещениям как в А-, так и в В-подрешетке. Как правило, в А-подрешетке происходит замещение Sr на La, Ba и другие щелочно-земельные и редкоземельные катионы. В В-подрешетке в основном используются изовалентные замещения (Al, Ga, Ni, Cu, Cr, Ti и др.) [5–8]. Введение в структуру перовскитов на основе кобальтита и феррита стронция катионов M^{3+} позволяет сохранять высокую концентрацию кислородных вакансий, однако увеличивает вероятность их упорядочения и приводит к падению кислородной проводимости [9]. Выбор различных легирующих добавок с устойчивой степенью окисления (Al, Ga, и т. д.) позволяет увеличить термическую стабильность и уменьшить величину химической составляющей КТР [10–12].

Ранее нами было предложено использовать в качестве допантов катионы с высокой степенью окисления: Mo^{6+} , W^{6+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} [13–16]. Допирование высокозарядными катионами приводит к увеличению содержания кислорода в оксиде и, следовательно, выводит систему из области устойчивости упорядоченной браунмиллеритной фазы при низких парциальных давлениях кислорода $AB_{1-x}M_xO_{2.5+z}$. Образование прочных MO_6 -октаэдров увеличивает термохимическую стабильность материалов. Кроме того, в работах [12, 13] нами было показано, что замещение 5 ат. % Fe на Mo в феррите стронция приводит к увеличению кислородной проводимости относительно исходного $SrFeO_{3-x}$.

Ионы Mo^{6+} , W^{6+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} представляют интерес как сегнетоактивные катионы, способствующие, в частности, появлению сегнетоэластичных свойств материалов [18]. В результате, введение ионов ниобия в кристаллическую решетку $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-z}$ сопровождается эффектами наноструктурирования [19] – двойникованием кристаллов замещенных перовскитов на наноразмерном уровне и образованием высокой плотности двойниковых границ, которые могут служить каналами облегченной диффузии ионов кислорода [20, 21].

Цель данной работы – исследование системы $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-z}$, допированной ионами ниобия, и влияния замещений в В-подрешетке на функциональные свойства материалов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-z}$ (термохими-

ческую устойчивость, кислородную подвижность при комнатных температурах, кислородную проницаемость при высоких температурах).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы синтезированы стандартным керамическим методом, описанным ранее в работе [16], из соответствующих оксидов и карбонатов металлов при температурах синтеза 1250–1450 °С. Для изменения кислородной стехиометрии использовали различную обработку образцов: охлаждение в печи, отжиг охлажденных в печи образцов в кварцевой ампуле при 950 °С в динамическом вакууме ($P \sim 10$ Па) и последующую закалку образцов до комнатной температуры. Содержание кислорода в синтезированных образцах определялось йодометрическим титрованием. РФА проводился на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_{α} -излучение). Термическая устойчивость медленно охлажденных образцов в восстановительной атмосфере (5 % H_2 + 95 % Ar) изучалась на дериватографе Netzsch STA 449C Jupiter. Кислородная подвижность при комнатной температуре оценивалась по электрохимическому окислению образцов, закаленных в вакууме в гальваностатическом режиме [22].

Кислородная проницаемость при высоких температурах измерялась в модельном мембранном реакторе, описанном в работе [23]. Газоплотный диск (плотность около 95 %) из исследуемого материала диаметром 15–17 мм и толщиной 1.2–1.5 мм герметично запаивался с помощью стеклянных прокладок в ячейку. С наружной стороны образец обдувался воздухом со скоростью 100 мл/мин, с внутренней стороны продувался аргон или гелий со скоростью 5–70 мл/мин. Измерения кислородной проницаемости проводились в диапазоне температур 750–950 °С с помощью газоанализатора QMS 200.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, а представлены рентгенограммы синтезированных образцов, медленно охлажденных на воздухе. Согласно данным РФА, синтез приводит к образованию монофазных продуктов, имеющих кубическую

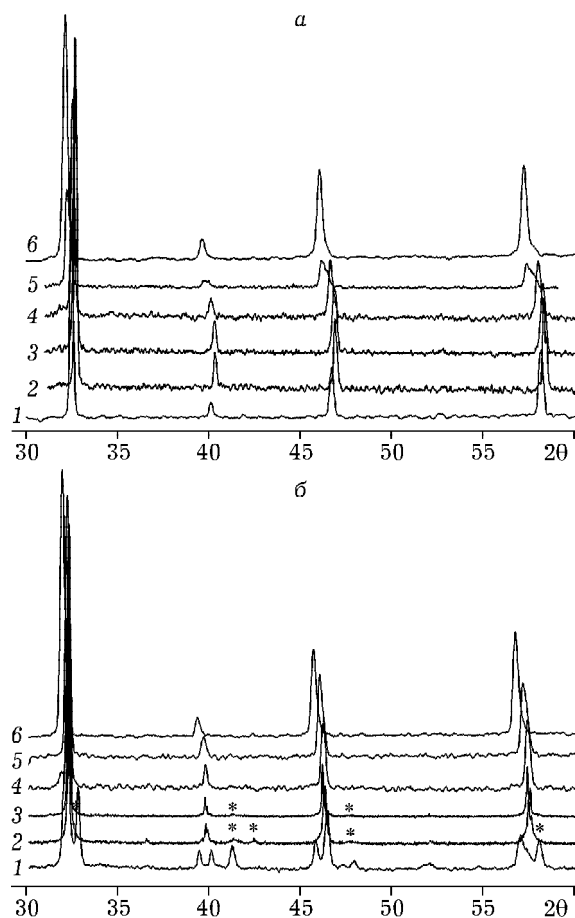


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, допированных ниобием: а – медленно охлажденные на воздухе; б – закаленные в вакууме. Содержание ниобия x : 0 (1), 0.05 (2), 0.1 (3), 0.2 (4), 0.3 (5), 0.4 (6).

структуру перовскита $Pm\bar{3}m$. В табл. 1 приведены параметры элементарной ячейки и данные по содержанию кислорода для медленно охлажденных и закаленных в вакууме образцов. Параметры элементарной ячейки монотонно возрастают с увеличением содержания допанта, что свидетельствует о его изоморфном вхождении в структуру. На рис. 1, б представлены рентгенограммы образцов, выдержанных и закаленных в вакууме. Образец с $x = 0$ (кривая 1) имеет структуру браунмиллерита, рентгенограмма индицируется в ромбической ячейке. На рентгенограммах образцов с $x = 0.05$ и 0.1 (кривые 2, 3 соответственно) появляются дополнительные рефлексы, отмеченные “звездочкой”. При этом рентгенограмма образца с $x = 0.05$ может быть проиндицирована в ромбической ячейке, а с $x = 0.1$ – в тетрагональной. При содержании ниобия 20 ат. % и более при закалке в вакууме кубическая структура сохраняется.

Таким образом, введение ниобия в количестве более 10 ат. % приводит к повышению содержания кислорода в образце и сужению интервала кислородной нестехиометрии, что выводит систему из области стабильности браунмиллеритной структуры.

На рис. 2 представлены результаты исследования термохимической стабильности медленно охлажденных образцов с различным содержанием ниобия методом термогравиметрии. Видно, что исходный образец

ТАБЛИЦА 1

Структурные параметры и содержание кислорода (z) для обработанных образцов $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_2$

Содержание ниобия (x)	Медленно охлажденные		Закаленные в вакууме	
	a , Å	z	a , Å	z
0	3.848(2)	2.64	$a = 5.469(1)$ $b = 15.86(3)$ $c = 5.606(1)$	2.43
0.05	3.873(1)	2.74	$a = 5.552(1)$ $b = 15.80(1)$ $c = 5.544(2)$	2.47
0.1	3.877(1)	2.79	$a = 5.556(1)$ $c = 15.79(1)$	2.52
0.2	3.893(1)	2.81	3.935(1)	2.64
0.3	3.926(1)	2.88	3.948(1)	2.72
0.4	3.943(2)	2.94	3.981(2)	2.81

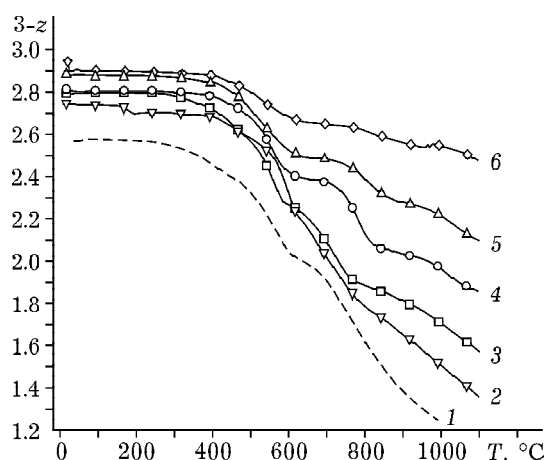


Рис. 2. Данные термогравиметрии медленно охлажденных образцов $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-z}$ в атмосфере 5 % H_2 + 95 % Ar (скорость нагрева 10 К/мин). 1 – исходный $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$, 2–6 – содержание ниобия 5, 10, 20, 30, 40 % соответственно.

$\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ при нагревании в атмосфере 5 % H_2 + 95 % Ar начинает терять кислород при $T \sim 200$ °С. Перегиб на кривой потери массы в области $T \sim 410$ °С соответствует образованию браунмиллерита состава $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.43}$. Плато при $T \sim 650$ °С соответствует полному восстановлению ионов $\text{Co}^{3+} > \text{Co}^{2+}$ и, по-видимому, образованию фаз Руддлессдена – Поппера состава $\text{AO} \cdot (\text{ABO}_3)_n$. Последующее нагревание приводит к восстановлению ионов $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$, а в дальнейшем – к образованию металлического железа. Замещение Co на 5 и 10 ат. % ниобия приводит к увеличению предела устойчивости структуры браунмиллерита до $T \sim 550$ и 600 °С соответственно. При дальнейшем увеличении содержания ниобия плато, соответствующее степеням окисления Co^{+2} и Fe^{+3} и области устойчивости перовскитоподобных структур, становится более выраженным.

Таким образом, при увеличении содержания ниобия максимальная температура деградации перовскитоподобных мембранных материалов возрастает с 650 до 800 °С.

Фазовые превращения при температуре 600–800 °С изучены на составе $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ с помощью *ex situ* рентгеновской дифракции. Для этого медленно охлажденные образцы выдерживали при различных температурах в атмосфере 5 % H_2/Ar в течение 1 ч, охлаждадали до комнатной температуры в этой же атмосфере, затем снимали рентгенограм-

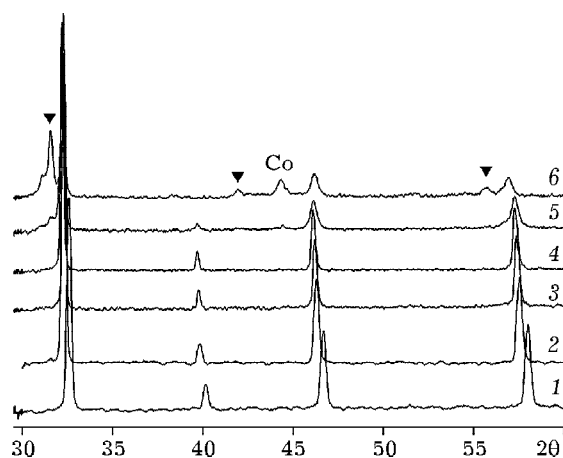
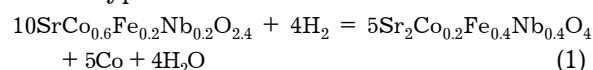
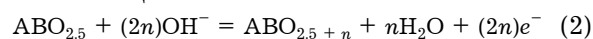


Рис. 3. Результаты *ex situ* рентгенофазовых исследований образцов $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-z}$: 1 – медленно охлажденный, 2 – закаленный в вакууме, 3–6 – выдержанный в атмосфере 5 % H_2 + 95 % Ar при 500, 600, 700, 800 °С соответственно. Черным треугольником отмечены рефлексы, соответствующие фазе Руддлессдена – Поппера.

мы (рис. 3). Видно, что перовскитная структура сохраняется до $T \sim 600$ °С, после чего происходит образование фаз Руддлессдена – Поппера, как более стабильных в данных условиях [15], и металлического кобальта, согласно уравнению



Как было показано ранее [16], электрохимическое окисление при комнатной температуре нестехиометрических перовскитов на основе кобальтитов и ферритов стронция позволяет получить информацию о фазовых превращениях при изменении кислородной стехиометрии и оценить коэффициенты диффузии кислорода. При пропускании тока через ячейку, содержащую раствор щелочи, на образце, служащем анодом, происходит интеркаляция кислорода в структуру исследуемого вещества:

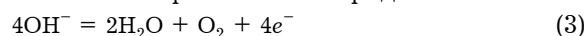


При отсутствии побочных реакций перенесенный заряд связан с количеством внедренного кислорода соотношением

$$\delta = QM/zFm$$

где Q – перенесенный заряд; M – молярная масса; m – масса образца; F – постоянная Фарадея; z – заряд частиц (для оксид-ионов $z = 2$). Интеркаляция кислорода в образец в результате окислительно-восстановительной топотаксиальной реакции вызывает измене-

ние его потенциала, а полученные в результате кривые “потенциал – перенесенный заряд” позволяют судить о фазовых превращениях в образцах при электрохимическом окислении. Монотонное изменение потенциала свидетельствует об однофазном механизме окисления, а наличие плато соответствует окислению в двухфазном режиме. Так, на кривой окисления $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ имеется два плато: первое соответствует фазовому переходу из $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ в $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.75}$, второе – фазовому переходу $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.75}$ – $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.87}$. Выход потенциала на плато с $E \sim 500$ мВ связан с максимальным окислением образца до $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3.0}$ [22]. Дальнейшее пропускание тока через ячейку не вызывает изменения потенциала и связано с окислением гидроксид-ионов и выделением на поверхности газообразного кислорода:



Из данных рис. 4 видно, что форма кривых для соединений с $x = 0.05, 0.1$ подобна зависимости $E - n$ для $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ ($0 < z < 0.5$) и отличается лишь количеством перенесенного заряда n (или интеркалированного кислорода, $z = n/2$). Это связано с сужением области кислородной нестехиометрии в результате введения в структуру $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ высокозаряженных ионов

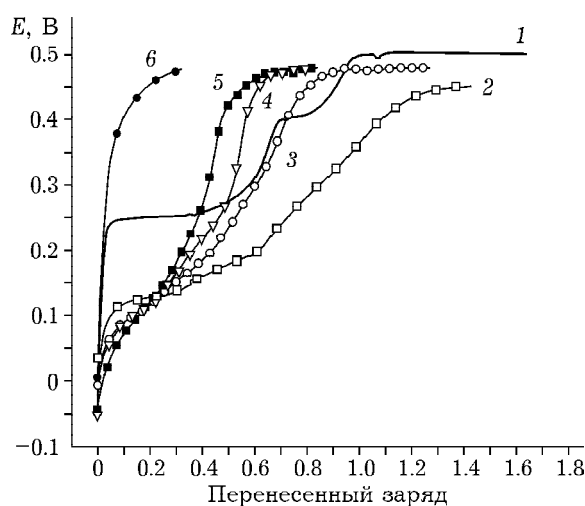


Рис. 4. Кривые “потенциал – перенесенный заряд”, полученные при электрохимическом окислении закаленных в вакууме образцов состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-z}$ ($y = 0-0.4$) в гальваностатическом режиме в р-ре 1 М КОН. Значения x : 0 (1), 0.05 (2), 0.1 (3), 0.2 (4), 0.3 (5), 0.4 (6).

Nb^{5+} и дополнительного кислорода для компенсации избыточного положительного заряда. Наличие плато на кривых в области 200–250 мВ и последующий монотонный рост потенциала до 500–550 мВ, соответствующего реакции выделения газообразного кислорода на рабочем электроде, свидетельствуют о том, что при изменении кислородной стехиометрии от $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-z}$ до $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_3$ происходит образование промежуточных продуктов: на первой стадии – в результате двухфазной реакции, а затем – однофазной. При окислении образцов с $x > 0.1$ потенциал изменяется монотонно, следовательно, окисление идет в однофазном режиме через непрерывный ряд твердых растворов по кислороду. Из данных по электрохимическому окислению с помощью уравнения Коттрелла можно оценить коэффициент химической диффузии кислорода при комнатной температуре [24]:

$$t^{1/2} = \frac{nF(C - C_0)(\pi D)^{1/2}}{2j} \quad (4)$$

При подстановке значений плотности тока $j \sim 10^{-5}$ А/см², времени фазового превращения $t \sim 10^5$ с, изменения концентрации кислорода в образце $(C - C_0) \sim 10^{-3}$ моль/см³ значения коэффициентов диффузии находятся в интервале $(8 \cdot 10^{-9}) - (3 \cdot 10^{-10})$ см²/с. Следует отметить, что значения 10^{-10} см²/с при комнатной температуре чрезвычайно высоки для оксидов. Так, например, экстраполяция высокотемпературных данных для суперионного оксида ZrO_2 , стабилизированного иттрием, дает значение коэффициента диффузии кислорода при комнатной температуре $\tilde{D} \sim 10^{-22}$ см²/с [25].

Важным функциональным свойством мембранных материалов является кислородная проницаемость при высоких температурах ($T > 700$ °С). На рис. 5 приведены зависимости кислородных потоков через мембрану от скорости обдува инертным газом внутренней стороны для образцов $\text{SrCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-z}$, $\text{SrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-z}$, $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ при различных температурах. При увеличении скорости обдува гелием уменьшается парциальное давление кислорода с внутренней стороны мембраны. При этом возрастает градиент парциального давления кислорода, что приводит к увеличению кислородных потоков.

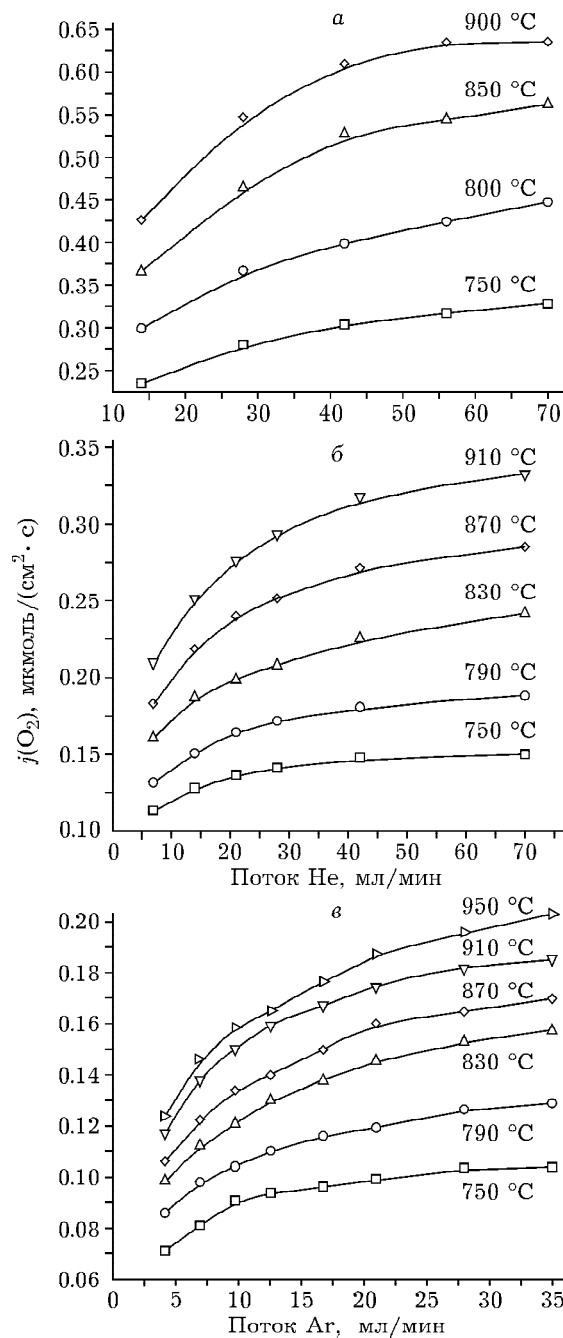


Рис. 5. Зависимости кислородных потоков через мембрану от скорости обдува инертным газом внутренней стороны для образцов $\text{SrCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-z}$ (а), $\text{SrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-z}$ (б), $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ (в) при различных температурах.

Так, кислородные потоки достигают 0.64, 0.33 и 0.16 $\mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ при 900 °C и потоке инертного газа 70 ml/min для $\text{SrCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-z}$, $\text{SrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-z}$, $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ соответственно. Для сравнения, полученное нами значение кислород-

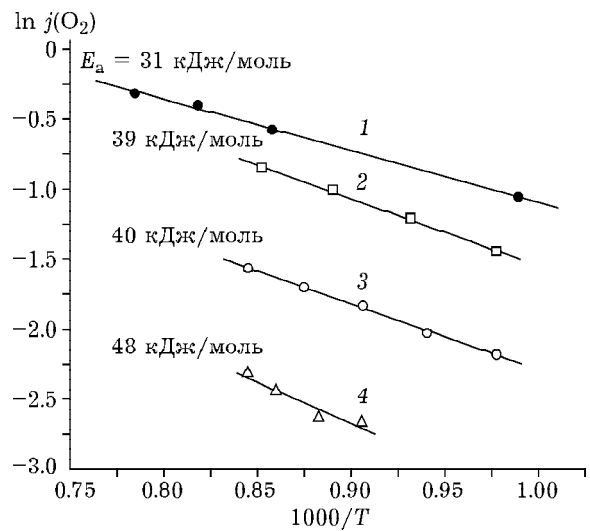


Рис. 6. Аррениусовские зависимости кислородных потоков от обратной температуры для исходного образца $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ и допированных ниобием образцов. Значения x : 0 (1), 0.05 (2), 0.1 (3), 0.2 (4).

ных потоков для исходного $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ составляет 0.8 $\mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ при тех же условиях. На рис. 6. приведены аррениусовские зависимости кислородных потоков от обратной температуры для исходного образца $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ и ниобийсодержащих производных. Видно, что допирование ниобием приводит к понижению кислородной проницаемости, но энергия активации процесса практически не изменяется. По-видимому, это связано с тем, что при неизовалентном допировании $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ ниобием (5+) компенсация избыточного положительного заряда $\text{Nb}_{\text{Co}}^{\cdot\cdot}$ сопровождается как путем образования прочных NbO_6 -октаэдров, так и повышением координационного числа у соседних катионов В-подрешетки путем вхождения в решетку ионов кислорода — $\text{O}_i^{\prime\prime}$, занимающих пустоты браунмиллеритной структуры — “псевдомеждоузлия”.

Ионы допанта $\text{Nb}_{\text{Co}}^{\cdot\cdot}$, связанные в прочные NbO_6 -октаэдры, и подвижные дефекты — псевдомеждоузлия $\text{O}_i^{\prime\prime}$ — расположены во второй координационной сфере Nb и экранированы ионами кислорода. Это существенно снижает “эффект ловушки” (сильное кулоновское взаимодействие $\text{Nb}_{\text{Co}}^{\cdot\cdot} - \text{O}_i^{\prime\prime}$), которое, как правило, вносит дополнительный член E_t в энергию активации кислородного транспорта ($E_a = E_m + E_t$). Незначительное падение кис-

лородных потоков при увеличении концентрации допанта (Nb) может быть связано с уменьшением концентрации подвижных оксид-ионов, поскольку часть их связывается прочными связями Nb–O.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе осуществлен синтез монофазных соединений состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-z}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) со структурой перовскита. Показано, что высокочарядные катионы Nb^{5+} изоморфно замещают катионы кобальта в В-позиции перовскитной структуры. Введение в кристаллическую решетку устойчивых NbO_6 -октаэдров сужает область кислородной нестехиометрии и подавляет структурный переход перовскит – браунмиллерит при низких температурах и парциальных давлениях кислорода.

Полученные в работе замещенные перовскиты $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-z}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) обладают высокой кислородной подвижностью; значения коэффициентов диффузии при комнатной температуре составляют $(8 \cdot 10^{-9})$ – $(3 \cdot 10^{-10}) \text{ см}^2/\text{с}$. Измерены кислородные потоки через газоплотные мембраны из исследуемых материалов при высоких температурах. Введение ниобия приводит к незначительному падению кислородной проницаемости, однако полученные значения кислородных потоков сопоставимы с данными для лучших из известных кислородных проводников.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что перовскиты состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-z}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) совмещают высокие транспортные свойства и термическую устойчивость. Благодаря этому их можно рассматривать в качестве перспективных материалов для создания кислородпроницаемых мембран, используемых при сепарации кислорода воздуха или частичного окисления углеводородов в каталитических мембранных реакторах, а также электродов для твердооксидных топливных элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sunarjo J., Baumann S., Serra J. M., Meulenberg W. A., Liu S., Lin Y. S., Diniz da Costa J. C. // *J. Membrane Sci.* 2008. Vol. 320. P. 13–41.
- Teraoka Y., Zhang H. M., Furukawa S., Yamazoe N. // *Chem. Lett.* 1985. P. 1743–1746.
- Bouwmeester H. J. M., Gellings P. J. Dense ceramic membranes for oxygen separation // *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*. Enschede. CRC Press, 1996. P. 482–542.
- Liu L. M., Lee T. H., Qiu L., Yang Y. L., Jacobson A. J. // *Mat. Res. Bull.* 1996. Vol. 31, No. 1. P. 29–35.
- Kharton V. V., Viskup A. P., Kovalevsky A. V., Jurado J. R., Naumovich E. N., Veher A. A., Frade J. R. // *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 133. P. 57–65.
- Waerenborgh J. C., Rojas D. P., Shaula A. L., Mather G. C., Patrakeeve M. V., Kharton V. V., Frade J. R. // *Mater. Lett.* 2005. Vol. 59. P. 1644–1648.
- Patrakeeve M. V., Markov A. A., Leonidov I. A., Kozhevnikov V. L., Kharton V. V. // *Solid State Ionics*. 2006. Vol. 177. P. 1757–1760.
- Kharton V. V., Yaremchenko A. A., Valente A. A., Sobyanyin V. A., Belyaev V. D., Semin G. L., Veniaminov S. A., Tsipis E. V., Shaula A. L., Frade J. R., Rocha J. // *Solid State Ionics*. 2005. Vol. 176. P. 781–791.
- Patrakeeve M. V., Kharton V. V., Bakhteeva Yu. A., Shaula A. L., Leonidov I. A., Kozhevnikov V. L., Naumovich E. N., Yaremchenko A. A., Marques F. M. B. // *Solid State Sci.* 2006. Vol. 8. P. 476–487.
- Савинская О. А., Немудрый А. П., Ляхов Н. З. // *Неорганические материалы*. 2007. Т. 43, № 12. С. 1–11.
- Савинская О. А., Немудрый А. П., Надеев А. Н., Тсыбуля С. В. // *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 179. P. 1076–1079.
- Markov A. A., Leonidov I. A., Patrakeeve M. V., Kozhevnikov V. L., Savinskaya O. A., Ancharova U. V., Nemudry A. P. // *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 179. P. 1050–1053.
- Markov A. A., Savinskaya O. A., Patrakeeve M. V., Nemudry A. P., Leonidov I. A., Pavlyukhin Yu. T., Ishchenko A. V., Kozhevnikov V. L. // *J. Solid State Chem.* 2009. Vol. 182. P. 799–806.
- Markov A. A., Patrakeeve M. V., Savinskaya O. A., Nemudry A. P., Leonidov I. A., Leonidova O. N., Kozhevnikov V. L. // *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 179. P. 99–103.
- Daroukh M. Al., Vashook V. V., Ullmann H., Tietz F., Raj I. A. // *Solid State Ionics*. 2003. Vol. 158. P. 141–150.
- Немудрый А. П., Королева О. Н., Павлюхин Ю. Т., Подъячева О. Ю., Исмаилов З. Р. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2003. Т. 67, № 7. С. 952–954.
- Zhugin I. L., Nemudry A. P., Glyanenko P. V., Kamenetsky Yu. M., Bouwmeester H. J. M., Ismagilov Z. R. // *Catal. Today*. 2006. Vol. 118. P. 151–157.
- Александров К. С., Безносиков Б. В. Перовскитоподобные кристаллы. Новосибирск: Наука, 1997. 216 с.
- Nemudry A., Uvarov N. // *Solid State Ionics*. 2006. Vol. 177. P. 2491–2494.
- Vul D. A., Salje E. K. H. // *Physica C*. 1995. Vol. 253. P. 231–242.
- Savytskii D. I., Trots D. M., Vasylechko L. O., Tamura N., Berkowski M. // *J. Appl. Cryst.* 2003. Vol. 36. P. 1197–1203.
- Nemudry A., Rudolf P., Schoellhorn R. // *Chem. Mater.* 1996. Vol. 8. P. 2232–2238.
- ten Elshof J. E., Bouwmeester H. J. M., Verweij H. // *Appl. Catal. A-Gen.* 1995. Vol. 130. P. 195–212.
- Jiang S. P., Love J. G., Badwal S. P. S. // *Key Eng. Mater.* 1997. Vol. 125–126. P. 81–132.
- Nemudry A., Goldberg E. L., Aguirre M., Alario-Franco M. A. // *Solid State Sci.* 2002. Vol. 4. P. 677–690.