

На правах рукописи

Кульбакин Игорь Валерьевич

**КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
С ЖИДКОКАНАЛЬНОЙ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ**

Специальность

02.00.01 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в лаборатории функциональной керамики №31  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт  
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Научный руководитель:

**Белоусов Валерий Васильевич**  
доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты:

**Кецко Валерий Александрович**  
доктор химических наук,  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт общей и  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
ведущий научный сотрудник лаборатории  
энергоёмких веществ и материалов

**Проценко Павел Валерьевич**  
кандидат химических наук,  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Московский  
государственный университет имени  
М.В.Ломоносова», ведущий научный сотрудник  
лаборатории физико-химической механики  
твёрдых тел кафедры коллоидной химии  
химического факультета МГУ

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Институт проблем химической физики РАН

Защита состоится «12» декабря 2013 года в 10<sup>00</sup> на заседании Диссертационного  
совета Д 002.060.04 по химическим и техническим наукам при Федеральном  
государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова РАН по адресу: 119991, г. Москва, ул.  
Ленинский проспект, д. 49, Большой конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального  
государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова РАН. С текстом автореферата можно  
ознакомиться на сайте ИМЕТ РАН [ultra.imet.ac.ru](http://ultra.imet.ac.ru) и на сайте ВАК [vak.ed.gov.ru](http://vak.ed.gov.ru).

Автореферат разослан «7» ноября 2013 года

Ученый секретарь  
Диссертационного Совета Д 002.060.04,  
кандидат геолого-минералогических наук

Ивичева С.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Создание новых оксидных материалов с высокой смешанной ионно-электронной проводимостью является актуальной задачей неорганической химии и материаловедения. Интерес к изучению таких материалов прежде всего обусловлен их практическим применением в качестве электродов в твердооксидных топливных элементах, ионно-транспортных мембран (ИТМ) в сепараторах особо чистого кислорода и каталитических мембранных реакторах.

За последние десятилетия получен ряд материалов со смешанной ионно-электронной проводимостью – это соединения со структурой перовскита, флюорита, семейство фаз BIMEVOX и керметы «твёрдый электролит - благородный металл». В некоторых из них (ферриты, кобальтиты и керметы на основе стабилизированного оксида висмута) достигнут высокий уровень смешанной ионно-электронной проводимости. Однако применение этих материалов в качестве ИТМ затруднено по ряду существенных причин, таких как низкая термодинамическая и механическая устойчивость перовскитов; относительно высокая стоимость керметов и др.

В последнее время в качестве альтернативы традиционно используемым в ИТМ хрупким керамическим материалам предложены пластичные композиты с жидкоканальной зернограничной структурой (ЖЗГС). Эти композиты состоят из электронпроводящих твёрдых зёрен и межзёренных жидких каналов со смешанной ионно-электронной проводимостью. Наличие межзёренных жидких каналов обеспечивает композитам высокую ионную проводимость и механическую пластичность. В настоящее время наиболее полно изучены транспортные свойства композитов  $\text{BiVO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$  с ЖЗГС. Однако эти композиты имеют низкий уровень смешанной ионно-электронной проводимости и узкий рабочий интервал температур (640 – 670 °С), что затрудняет их применение в качестве ИТМ.

Данная работа направлена на поиск и создание новых композитных материалов с ЖЗГС, обладающих высокой смешанной ионно-электронной

проводимостью в широком диапазоне температур, которые могут применяться в качестве ИТМ для выделения кислорода из воздуха.

**Цель работы:** разработка новых композитных материалов  $ZrV_2O_7 - V_2O_5$ ,  $ZnO - Bi_2O_3$ ,  $NiO - Bi_2O_3$  и  $In_2O_3 - Bi_2O_3$  с жидкоканальной зернограничной структурой, обладающих высокой селективной проницаемостью по кислороду для применения в качестве ионно-транспортных мембран.

Для достижения указанной цели в работе решались следующие **задачи:**

- синтез и характеристика композитов  $ZrV_2O_7 - 16, 20, 24, 28$  мас.%  $V_2O_5$  с ЖЗГС;  $ZnO - 15, 20, 25, 30$  мас.%  $Bi_2O_3$  с ЖЗГС;  $NiO - 30, 36, 42, 48$  мас.%  $Bi_2O_3$  с ЖЗГС и  $In_2O_3 - 30, 36, 42, 48$  мас.%  $Bi_2O_3$  с ЖЗГС;
- измерение электропроводности, чисел переноса ионов кислорода и проницаемости по кислороду композитов  $ZrV_2O_7 - 16, 20, 24, 28$  мас.%  $V_2O_5$  с ЖЗГС;  $ZnO - 15, 20, 25, 30$  мас.%  $Bi_2O_3$  с ЖЗГС;  $NiO - 30, 36, 42, 48$  мас.%  $Bi_2O_3$  с ЖЗГС и  $In_2O_3 - 30, 36, 42, 48$  мас.%  $Bi_2O_3$  с ЖЗГС в зависимости от температуры, парциального давления кислорода и объемной доли жидкой фазы;
- установление кинетических закономерностей процесса переноса кислорода в этих композитах;
- выявление взаимосвязи состав – микроструктура – транспортные свойства композитов с ЖЗГС.

**Научная новизна:**

- получены новые композиты  $ZrV_2O_7 - 16, 20, 24, 28$  мас.%  $V_2O_5$  с ЖЗГС;  $ZnO - 15, 20, 25, 30$  мас.%  $Bi_2O_3$  с ЖЗГС;  $NiO - 30, 36, 42, 48$  мас.%  $Bi_2O_3$  с ЖЗГС и  $In_2O_3 - 30, 36, 42, 48$  мас.%  $Bi_2O_3$  с ЖЗГС, обладающие высокой селективной проницаемостью по кислороду;
- выявлена взаимосвязь состав – микроструктура – транспортные свойства этих композитов. Показано, что проницаемость по кислороду возрастает с ростом объемной доли жидкой фазы;

- установлен характер изменения электропроводности, чисел переноса и потока кислорода от температуры, парциального давления кислорода и объемной доли жидкой фазы в композитах;
- установлены кинетические закономерности процесса переноса кислорода в композитах с ЖЗГС. Показано, что процесс переноса кислорода (в исследованном интервале толщин 1,1 – 5,4 мм) осуществляется в диффузионном режиме. Сопряженная диффузия ионов кислорода и электронов контролирует скорость процесса.

#### **Практическая значимость:**

Композиты NiO – 48 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС и  $\text{In}_2\text{O}_3$  – 48 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС имеют максимальный коэффициент проницаемости по кислороду ( $4,4 \cdot 10^{-9}$  моль·см<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> и  $1,1 \cdot 10^{-8}$  моль·см<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> при 850 °С, соответственно) и поэтому могут быть использованы в качестве ионно-транспортных мембран в сепараторах особо чистого кислорода для химической, микроэлектронной и фармацевтической промышленности.

Полученные экспериментальные данные по транспортным свойствам композитов с ЖЗГС могут быть использованы при разработке теоретических моделей переноса кислорода в висмут- и ванадийсодержащих расплавах.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- установленные кинетические закономерности процесса переноса кислорода в композитах  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  – 16, 20, 24, 28 мас.%  $\text{V}_2\text{O}_5$  с ЖЗГС; ZnO – 15, 20, 25, 30 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС; NiO – 30, 36, 42, 48 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС и  $\text{In}_2\text{O}_3$  – 30, 36, 42, 48 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС;
- полученные зависимости транспортных свойств этих композитов от температуры, парциального давления кислорода и объемной доли жидкой фазы;
- результаты измерения чисел переноса ионов кислорода, электропроводности и проницаемости по кислороду композитов  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  – 16, 20, 24, 28 мас.%  $\text{V}_2\text{O}_5$  с ЖЗГС; ZnO – 15, 20, 25, 30 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с

ЖЗГС; NiO – 30, 36, 42, 48 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС и  $\text{In}_2\text{O}_3$  – 30, 36, 42, 48 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС.

### **Апробация работы**

Материалы диссертационной работы доложены на следующих Всероссийских и Международных конференциях: 7-я, 8-я, 9-я, 10-я Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2010, 2011, 2012, 2013), 10-я Международная конференция по катализу в мембранных реакторах (Санкт-Петербург, 2011), 10-й Международный симпозиум «Системы с быстрым ионным транспортом» (Черноголовка, 2012), 11-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2012), 7-я Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013» (Санкт-Петербург, 2013), Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении» (Москва, 2013), 16-я Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Екатеринбург, 2013).

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 8 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» и РФФИ (гранты № 10-08-00586-а, № 11-03-12122-офи-м, № 12-08-00748-а, № 12-03-31194-мол\_а).

### **Публикации по теме диссертации**

Основные результаты работы опубликованы в 13 научных работах, среди которых 4 статьи в рецензируемых зарубежных и российских научных журналах из списка ВАК, а также 9 тезисов докладов Всероссийских и Международных конференций.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, трех глав (обзор литературы, синтез и методы исследования, результаты и их обсуждение), заключения, выводов,

списка литературы и приложения. Работа изложена на 111 страницах, включая 10 таблиц и 63 рисунка. Список цитируемой литературы содержит 176 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, цель и задачи исследований, отражена научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** дана теория переноса кислорода через ИТМ, а также аналитический обзор литературы по известным на данный момент кислородопроницаемым неорганическим ионно-транспортным мембранным материалам (соединения со структурой перовскита, флюорита, пирохлора, браунмиллерита, фазы со слоистой структурой типа Ауривиллиуса, Раддлесдена-Поппера, керметы и композиты с ЖЗГС).

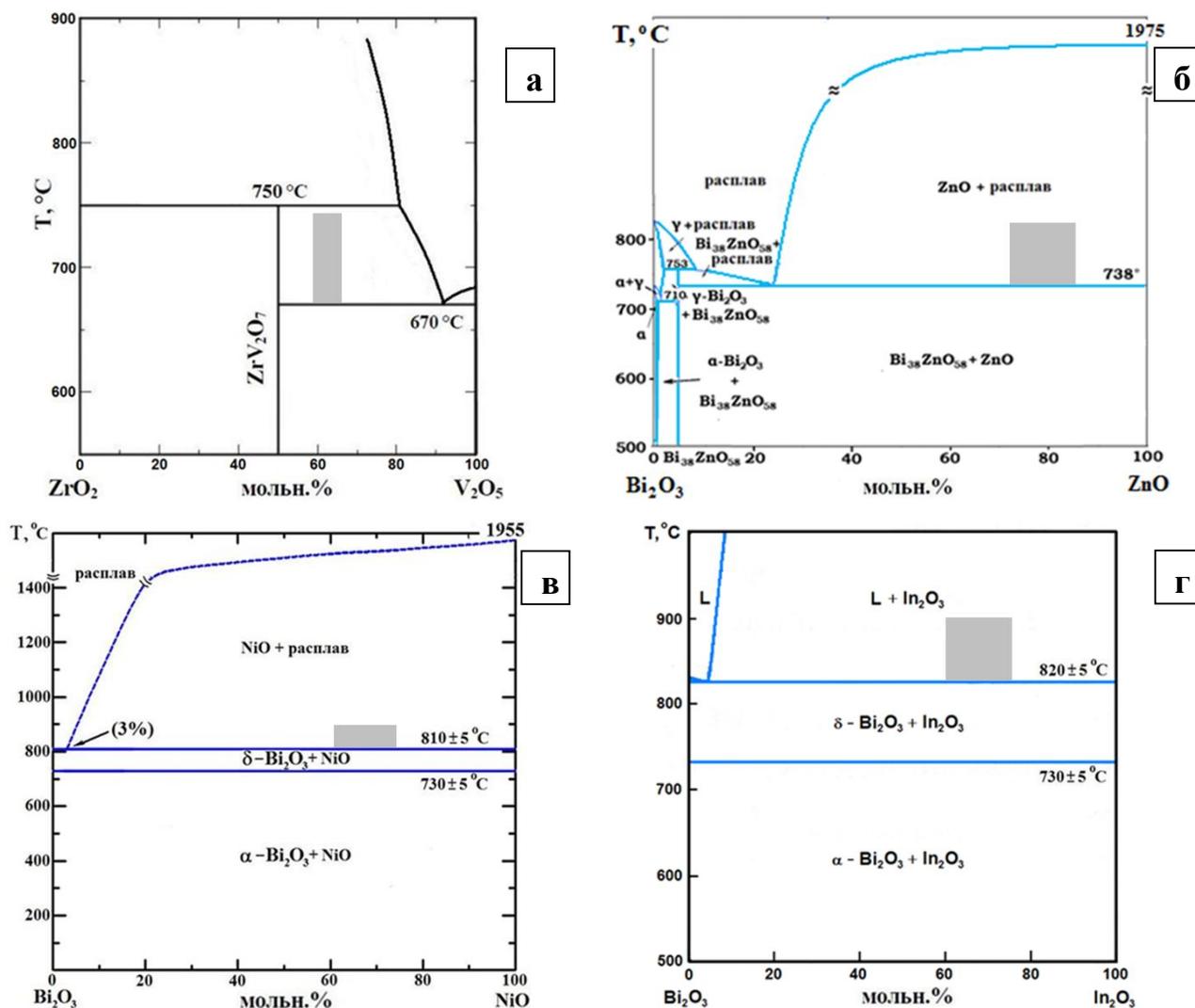


Рис. 1. Фазовые диаграммы состояния систем (а)  $ZrO_2 - V_2O_5$ , (б)  $Bi_2O_3 - ZnO$ , (в)  $Bi_2O_3 - NiO$  и (г)  $Bi_2O_3 - In_2O_3$ .

**Во второй главе** описан синтез композитов  $ZrV_2O_7$  – 16, 20, 24, 28 мас.%  $V_2O_5$  с ЖЗГС;  $ZnO$  – 15, 20, 25, 30 мас.%  $Bi_2O_3$  с ЖЗГС;  $NiO$  – 30, 36, 42, 48 мас.%  $Bi_2O_3$  с ЖЗГС и  $In_2O_3$  – 30, 36, 42, 48 мас.%  $Bi_2O_3$  с ЖЗГС. ЖЗГС формировалась путем нагревания этих композитов в двухфазную область диаграммы состояния системы  $ZrO_2 - V_2O_5$  (рис. 1 а),  $ZnO - Bi_2O_3$  (рис. 1 б),  $NiO - Bi_2O_3$  (рис. 1 в) или  $In_2O_3 - Bi_2O_3$  (рис. 1 г), где твердый  $ZrV_2O_7$ ,  $ZnO$ ,  $NiO$  или  $In_2O_3$  находится в равновесии с расплавом (затемненные участки на диаграммах состояния). Объемная доля жидкой фазы варьировалась от 0,12 до 0,45.

В разделе 2.2. описаны методы решения поставленных в работе задач: РФА, СЭМ, ЭРМА, материалография, четырехзондовый метод измерения электропроводности, газовая хроматография и кулоновольюметрия.

**В третьей главе** представлены экспериментальные результаты и их обсуждение. Раздел 3.1. содержит анализ фазового состава и микроструктуры полученных композитов. Разделы 3.2. – 3.4. содержат результаты исследования транспортных свойств (электропроводность, число переноса ионов кислорода и кислородная проницаемость) композитов  $ZrV_2O_7$  – 16, 20, 24, 28 мас.%  $V_2O_5$  с ЖЗГС;  $ZnO$  – 15, 20, 25, 30 мас.%  $Bi_2O_3$  с ЖЗГС;  $NiO$  – 30, 36, 42, 48 мас.%  $Bi_2O_3$  с ЖЗГС и  $In_2O_3$  – 30, 36, 42, 48 мас.%  $Bi_2O_3$  с ЖЗГС.

**Система  $ZrV_2O_7 - V_2O_5$ .** По данным РФА, выход фазы пированадата циркония (в реакции твердофазного синтеза  $ZrO_2 + V_2O_5$ ) составил более 95

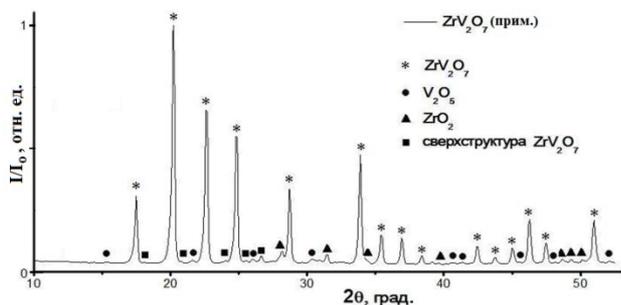


Рис. 2. Рентгенограмма продуктов взаимодействия твердофазной реакции  $ZrO_2 + V_2O_5$ , проведенной при 660 °С в течение 360 часов на воздухе (с тремя промежуточными помоллами).

мас.% (рис. 2). На рентгенограмме также присутствовали незначительные следы исходных реагентов  $ZrO_2$  и  $V_2O_5$  (3 и 2 мас.%, соответственно). Соединение  $ZrV_2O_7$  кристаллизуется в кубической сингонии с параметром решетки  $a = 8,765 \text{ \AA}$  ( $Pa\bar{3}$ ). На рис. 3 представлены рентгенограммы (а)

исходного керамического композита  $ZrV_2O_7 - 20$  мас.%  $V_2O_5$ , спечённого при 650 °С и (б) композита  $ZrV_2O_7 - 20$  мас.%  $V_2O_5$  с ЖЗГС после охлаждения от

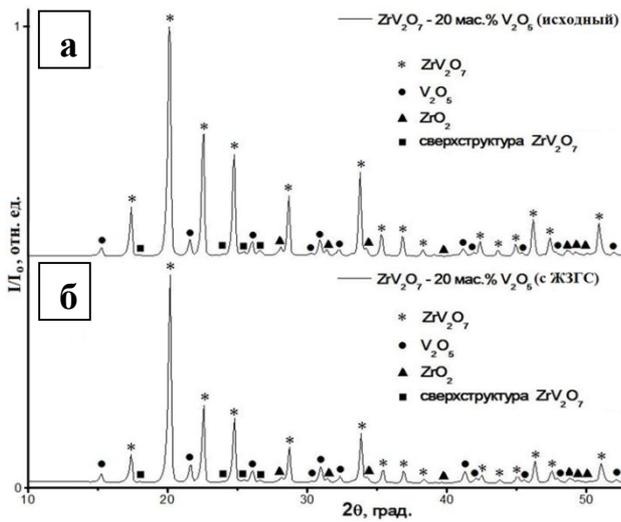


Рис. 3. Рентгенограммы (а) исходного керамического композита  $ZrV_2O_7 - 20 \text{ мас.}\% V_2O_5$ , спечённого при  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  и (б) композита  $ZrV_2O_7 - 20 \text{ мас.}\% V_2O_5$  с ЖЗГС, охлажденного от  $740 \text{ }^\circ\text{C}$ .

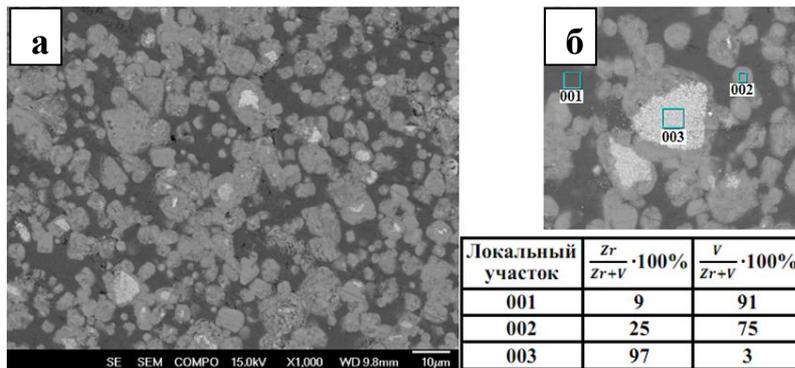


Рис. 4. Микроструктура (а) композита  $ZrV_2O_7 - 20 \text{ мас.}\% V_2O_5$  с ЖЗГС, охлажденного от  $740 \text{ }^\circ\text{C}$ , и (б) данные локального химического анализа для этого же композита.

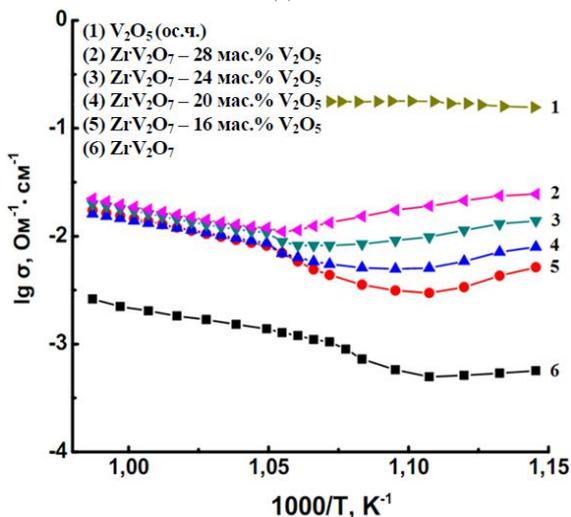


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности ( $\sigma$ ) композитов  $ZrV_2O_7 - 16, 20, 24, 28 \text{ мас.}\% V_2O_5$ , фаз  $ZrV_2O_7$  и  $V_2O_5$ .

$740 \text{ }^\circ\text{C}$ . Фазовый состав композитов (а) и (б) при комнатной температуре практически не отличается.

На рис. 4 а представлена микроструктура композита  $ZrV_2O_7 - 20 \text{ мас.}\% V_2O_5$  с ЖЗГС, охлажденного от  $740 \text{ }^\circ\text{C}$ , где темная структурная составляющая – смесь фаз  $V_2O_5 + ZrV_2O_7$ , серая –  $ZrV_2O_7$ , а светлая – непрореагировавший  $ZrO_2$ , что согласуется с данными РФА (рис. 3 б) и

локального химического анализа (рис. 4 б). Рис. 4 подтверждает существование ЖЗГС при  $740 \text{ }^\circ\text{C}$ , т.к. твердые зерна  $ZrV_2O_7$  были смочены расплавом (темная структурная составляющая).

Температурные зависимости электропроводности композитов  $ZrV_2O_7 - 16, 20, 24, 28 \text{ мас.}\% V_2O_5$  представлены на рис. 5 (для сравнения приведены электропроводности чистых  $V_2O_5$  и  $ZrV_2O_7$ ). Электропроводность композитов возрастает с увеличением содержания  $V_2O_5$ . В интервале температур  $600-650 \text{ }^\circ\text{C}$  на кривых электропроводности (2-5) наблюдается участок с отрицательным температурным коэффициентом  $d\sigma/dT$ ,

что может быть связано с процессами, происходящими в предплавильной области соединений - перестроением каркасных полиэдров в структуре  $ZrV_2O_7$  и взаимодействием с полиэдрами, образующими структуру  $V_2O_5$ . Для  $ZrV_2O_7$  также наблюдается изгиб на кривой электропроводности, связанный, по-видимому, с присутствием примеси непрореагировавших  $ZrO_2$  и  $V_2O_5$ . В интервале  $650-740\text{ }^\circ\text{C}$  на кривых 2-5 наблюдается увеличение электропроводности, которое обусловлено формированием в композитах ЖЗГС. Величина кажущейся энергии активации составляет  $\sim 0,78\text{ эВ}$  в интервале  $670-740\text{ }^\circ\text{C}$ .

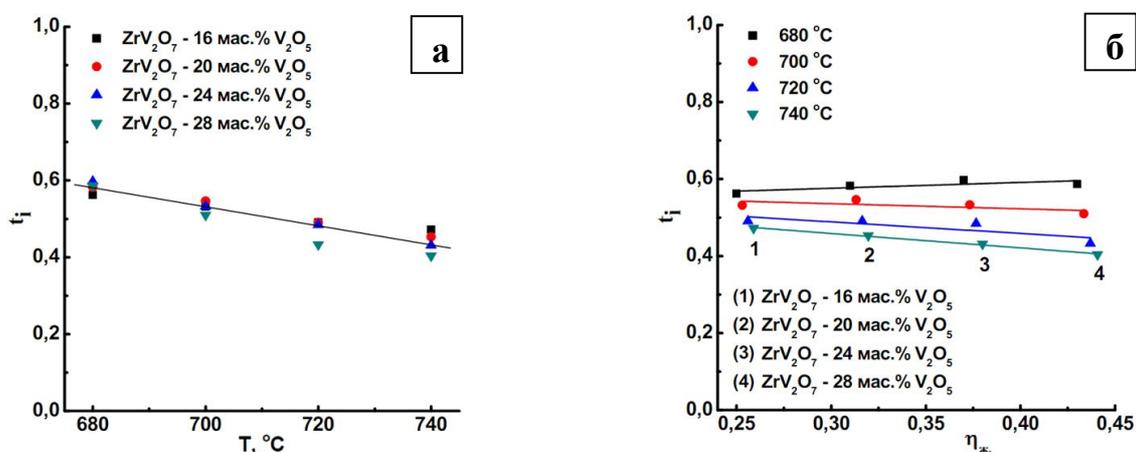


Рис. 6. Зависимости числа переноса ионов кислорода ( $t_i$ ) в композитах  $ZrV_2O_7 - 16, 20, 24, 28\text{ мас.}\% V_2O_5$  с ЖЗГС от (а) температуры и (б) объемной доли жидкой фазы ( $\eta_{ж}$ ).

На рис. 6 а представлена температурная зависимость числа переноса ( $t_i$ ) ионов кислорода для композитов  $ZrV_2O_7 - 16, 20, 24, 28\text{ мас.}\% V_2O_5$  с ЖЗГС. С повышением температуры от  $680$  до  $740\text{ }^\circ\text{C}$  число переноса ионов кислорода уменьшается от  $0,6$  до  $0,4$ . Это свидетельствует о том, что с повышением температуры вклад ионной проводимости по кислороду в общую электропроводность композитов уменьшается.

Измерения числа переноса ионов кислорода в композитах  $ZrV_2O_7 - 16, 20, 24, 28\text{ мас.}\% V_2O_5$  кулоновольюметрическим методом ниже и выше температуры солидуса (рис. 1 а) показали, что в твердом состоянии (ниже температуры плавления эвтектики  $670\text{ }^\circ\text{C}$ ) композиты не проводят ионы кислорода. Ионная проводимость по кислороду обнаружена только в композитах

ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – 16, 20, 24, 28 мас.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с ЖЗГС (выше температуры плавления эвтектики 670 °С). Следовательно, жидкие каналы проводят ионы кислорода.

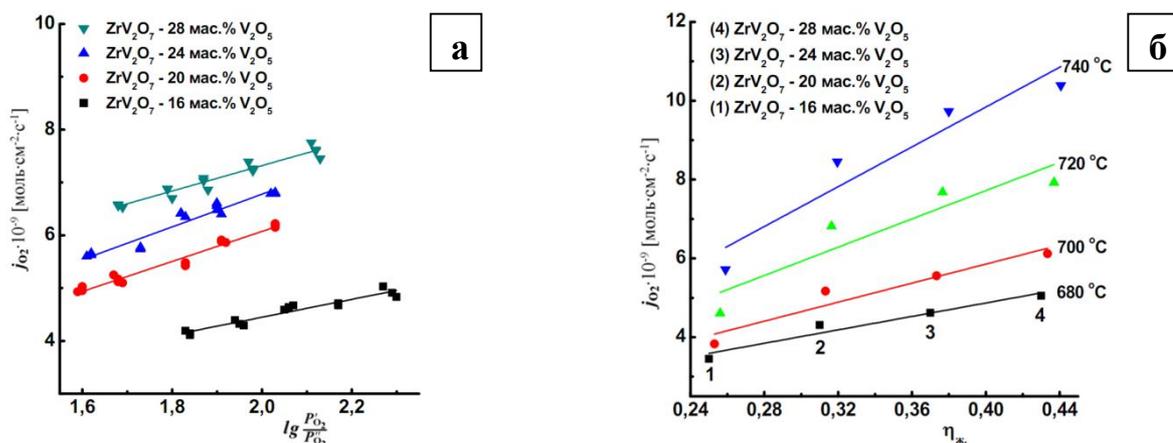


Рис. 7. Зависимости потока кислорода ( $j_{O_2}$ ) через композиты ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – 16, 20, 24, 28 мас.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с ЖЗГС (а) от разности парциальных давлений кислорода ( $\lg \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}}$ ) при 700 °С ( $L = 2$  мм) и (б) от объемной доли жидкой фазы в композитах ( $\eta_{ж}$ ) при различных температурах ( $\lg \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} = 1,6$ ;  $L = 2$  мм).

На рис. 7 представлены зависимости потока кислорода ( $j_{O_2}$ ) через композиты ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – 16, 20, 24, 28 мас.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с ЖЗГС от разности парциальных давлений кислорода ( $\lg \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}}$ ) при различных температурах, измеренные газохроматографическим методом. Поток кислорода возрастает с увеличением содержания V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и ростом температуры. В соответствии с диаграммой состояния ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (рис. 1 а), с ростом концентрации V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> увеличивается объемная доля жидкой фазы ( $\eta_{ж}$ ) в композитах и, соответственно, плотность межзеренных жидких каналов, которые являются путями для переноса ионов кислорода. При этом поток кислорода через композиты также возрастает с ростом объемной доли жидкой фазы (рис. 7 б).

На рис. 8 представлены зависимости потока кислорода через композиты ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – 20 мас.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с ЖЗГС и ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – 28 мас.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с ЖЗГС от их толщины  $L$  при различных температурах. Поток кислорода уменьшается с увеличением толщины композитов. В соответствии с уравнением Вагнера (1), линейный характер этих зависимостей свидетельствует о диффузионном контроле процесса переноса кислорода.

$$j_{O_2} = \frac{RT}{16F^2L} \overline{t_l(1-t_l)} \sigma \ln \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} \quad (1),$$

где  $F$  – постоянная Фарадея,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

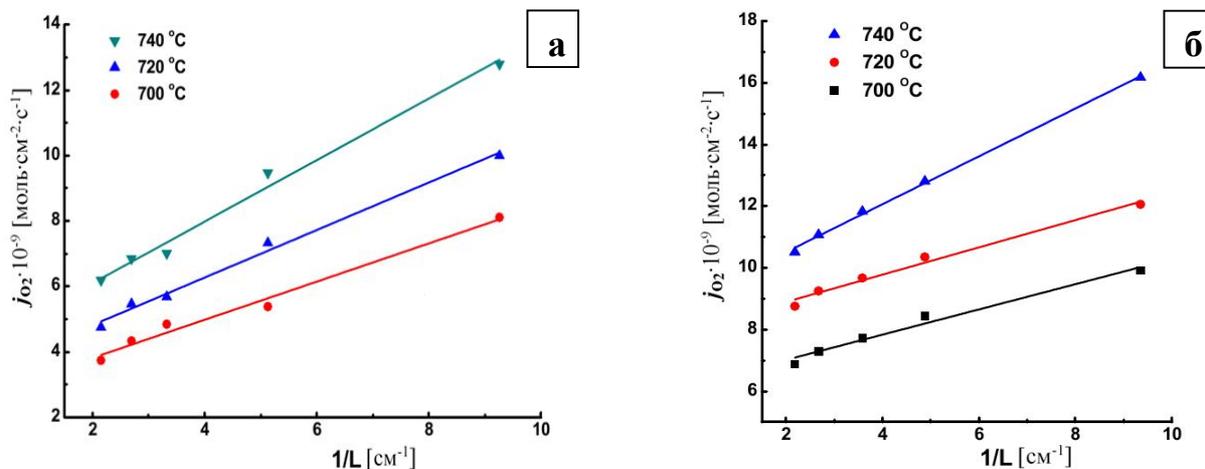


Рис. 8. Зависимости потока кислорода ( $j_{O_2}$ ) через композиты (а)  $ZrV_2O_7 - 20$  мас.%  $V_2O_5$  с ЖЗГС и (б)  $ZrV_2O_7 - 28$  мас.%  $V_2O_5$  с ЖЗГС от их толщины ( $L$ ) при различных температурах ( $P'_{O_2} = 0,21$  атм,  $P''_{O_2} = 0,005$  атм).

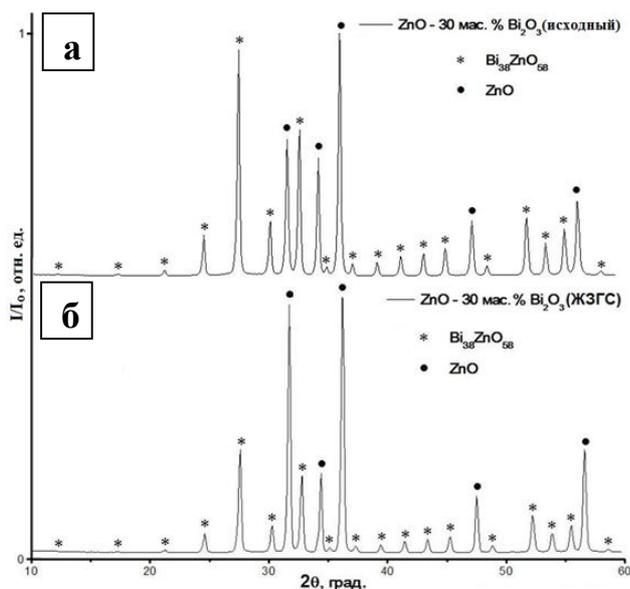


Рис. 9. Рентгенограммы (а) исходного керамического композита  $ZnO - 30$  мас.%  $Bi_2O_3$ , спечённого при 710 °С и (б) композита  $ZnO - 30$  мас.%  $Bi_2O_3$  с ЖЗГС, охлажденного от 820 °С.

### Система $ZnO - Bi_2O_3$ . РФА

полученных керамических композитов  $ZnO - 15, 20, 25, 30$  мас.%  $Bi_2O_3$  показал, что в процессе спекания на воздухе образуется фаза со структурой силленита  $Bi_{38}ZnO_{58}$ , которая находится в равновесии с  $ZnO$ , что согласуется с фазовой диаграммой системы  $Bi_2O_3 - ZnO$  (рис. 1 б). При этом фазовый состав

исходных керамических композитов, спечённых при 710 °С, и композитов с ЖЗГС после измерения проницаемости по кислороду в интервале температур 760-820 °С в течение 8 часов, а затем охлажденных до комнатной температуры, практически не отличается (рис. 9). Однако соотношение интенсивностей пиков  $ZnO$  на рентгенограммах (а) и (б) меняется, что, по-видимому, связано с текстурированием образцов.

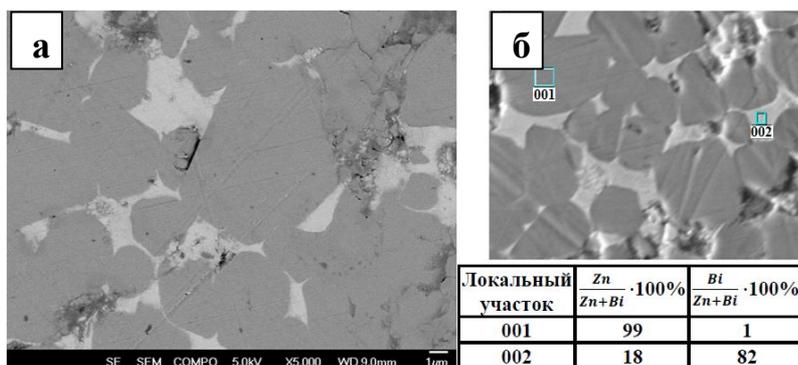


Рис. 10. Микроструктура (а) композита ZnO – 20 мас.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с ЖЗГС, охлажденного от 820 °С, и (б) данные локального химического анализа для этого же композита.

представлена микроструктура композита ZnO – 20 мас.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с ЖЗГС, охлажденного от 820 °С. На микрофотографии наблюдаются две структурные составляющие: тёмная и светлая, локализованная на тройных стыках и ГЗ. В соответствии с данными РФА (рис. 9 б) и локального химического анализа (рис. 10 б), темная структурная составляющая соответствует ZnO, а светлая – смеси фаз ZnO и Bi<sub>38</sub>ZnO<sub>58</sub>, что согласуется с фазовой диаграммой системы Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZnO (рис. 1 б).

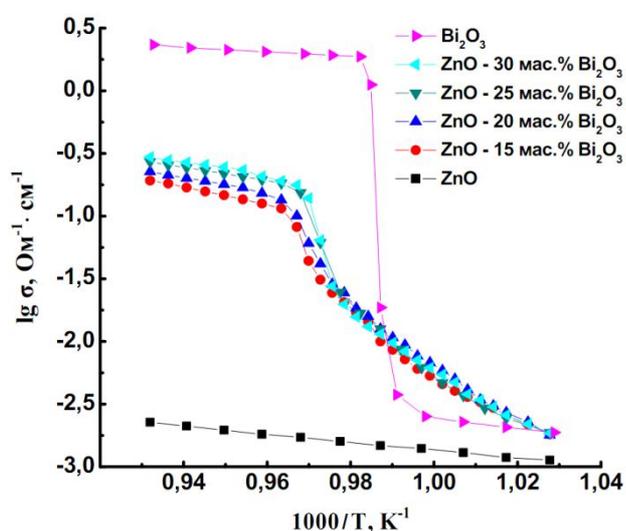


Рис. 11. Температурные зависимости электропроводности ( $\sigma$ ) композитов ZnO – 15, 20, 25, 30 мас.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, фаз Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZnO.

меняется существенно, претерпевая при 730 °С скачок, обусловленный полиморфным превращением  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→ $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который сопровождается повышением ионной проводимости по кислороду. На кривых электропроводности композитов ZnO – 15, 20, 25, 30 мас.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается

Формирование ЖЗГС наблюдается в керамических композитах ZnO – 15, 20, 25, 30 мас.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре плавления эвтектики (738 °С) в результате смачивания ГЗ ZnO расплавом.

Температурные зависимости электропроводности композитов ZnO – 15, 20, 25, 30 мас.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлены на рис. 11. Для сравнения приведены электропроводности чистых ZnO и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В исследуемом интервале температур проводимость чистого ZnO имеет слабый термоактивационный характер и изменяется незначительно, в то время как проводимость оксида висмута

скачок при 740 °С, который обусловлен плавлением эвтектики и формированием ЖЗГС. Кажущаяся энергия активации составляет ~ 1,3 эВ в интервале 770 – 800 °С.

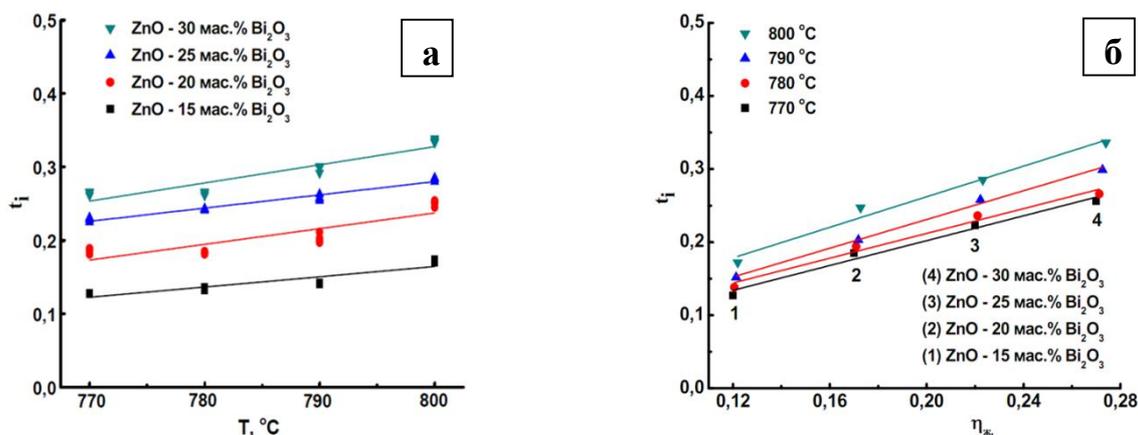


Рис. 12. Зависимости числа переноса ионов кислорода ( $t_i$ ) в ZnO – 15, 20, 25, 30 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС от (а) температуры и (б) объемной доли жидкой фазы ( $\eta_{ж}$ ).

Зависимости числа переноса ионов кислорода в композитах ZnO – 15, 20, 25, 30 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС от температуры и от объемной доли жидкой фазы представлены на рис. 12. С повышением температуры и увеличением содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  число переноса ионов кислорода в этих композитах возрастает от 0,15 до 0,35. В соответствии с диаграммой состояния системы ZnO –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (рис. 1 б), с ростом содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  возрастает объемная доля жидкой фазы, которая проводит ионы кислорода. Число переноса ионов кислорода также возрастает с ростом объемной доли жидкой фазы (рис. 12 б).

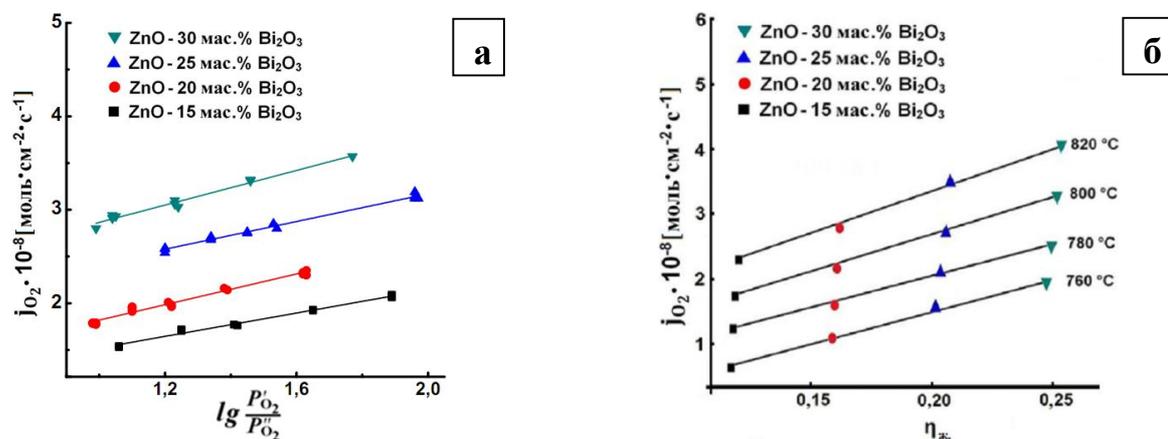


Рис. 13. Зависимости потока кислорода ( $j_{O_2}$ ) через композиты ZnO – 15, 20, 25, 30 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС ( $L = 2$  мм) от (а) разности парциальных давлений кислорода ( $\lg \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}}$ ) при 800 °С и (б) объемной доли жидкой фазы в композитах ( $\eta_{ж}$ ) ( $\lg \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} = 1,6$ ).

На рис. 13 представлены зависимости потока кислорода через композиты ZnO – 15, 20, 25, 30 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС от разности парциальных давлений кислорода при 760 – 820 °С. Поток кислорода возрастает с увеличением содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (или объемной доли жидкой фазы), разности парциальных давлений кислорода и температуры.

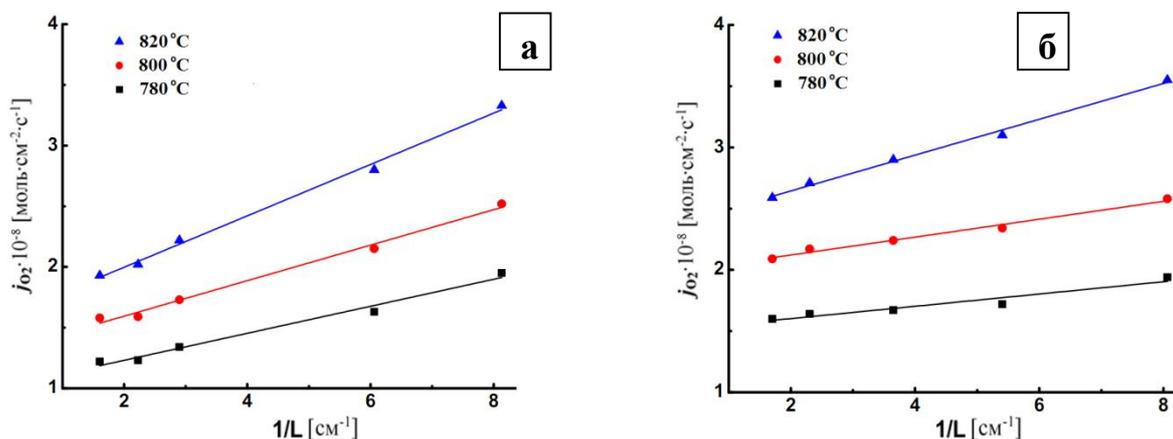


Рис. 14. Зависимости потока кислорода ( $j_{O_2}$ ) через композиты (а) ZnO – 20 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС и (б) ZnO – 30 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС от толщины мембраны ( $L$ ) при различных температурах ( $\lg \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} = 1,3$ ).

На рис. 14 представлены экспериментальные зависимости потока кислорода от толщины композитов (а) ZnO – 20 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС и (б) ZnO – 30 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС при различных температурах. С уменьшением толщины композитов поток кислорода возрастает. Зависимости носят линейный характер и хорошо описываются уравнением Вагнера (1). Следовательно, процесс переноса кислорода через эти композиты осуществляется в диффузионном режиме. Сопряженная диффузия ионов кислорода и электронов контролирует скорость процесса. Принимая во внимание тот факт, что  $t_i < 0,5$  для композитов ZnO – 15, 20, 25, 30 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС (рис. 12), можно сделать вывод, что скорость процесса лимитируется диффузией ионов кислорода по жидким каналам.

**Система NiO –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .** РФА спеченных при 800 °С керамических композитов NiO – 30, 36, 42, 48 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  – 30, 36, 42, 48 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  показал, что наряду с оксидами металлов NiO или  $\text{In}_2\text{O}_3$  присутствует метастабильная фаза  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Это объясняется тем, что при

нагревании композитов до температуры спекания (800 °С) происходит полиморфное превращение  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  при 730 °С. Впоследствии, при медленном охлаждении композитов (~ 1 град/мин) происходит обратное превращение  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , но в метастабильную кубическую  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , которая при медленном охлаждении может существовать до комнатной температуры. Так, на рентгенограмме композита NiO – 48 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (рис. 15 а) помимо пиков NiO (JCPDS № 47-1049) присутствуют пики  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (JCPDS № 45-1344). При этом рентгенограммы (а) исходного спеченного керамического композита и (в) композита с ЖЗГС, охлажденного от 850 °С, практически не отличаются. Аналогичная ситуация наблюдается и для композитов  $\text{In}_2\text{O}_3$  – 30, 36, 42, 48 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . На рис. 15 представлены рентгенограммы (б) композита  $\text{In}_2\text{O}_3$  – 48 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , спеченного при 800 °С, и (г) композита  $\text{In}_2\text{O}_3$  – 48 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС, охлажденного от 850 °С, подтверждающие присутствие  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  (JCPDS № 44-1087).

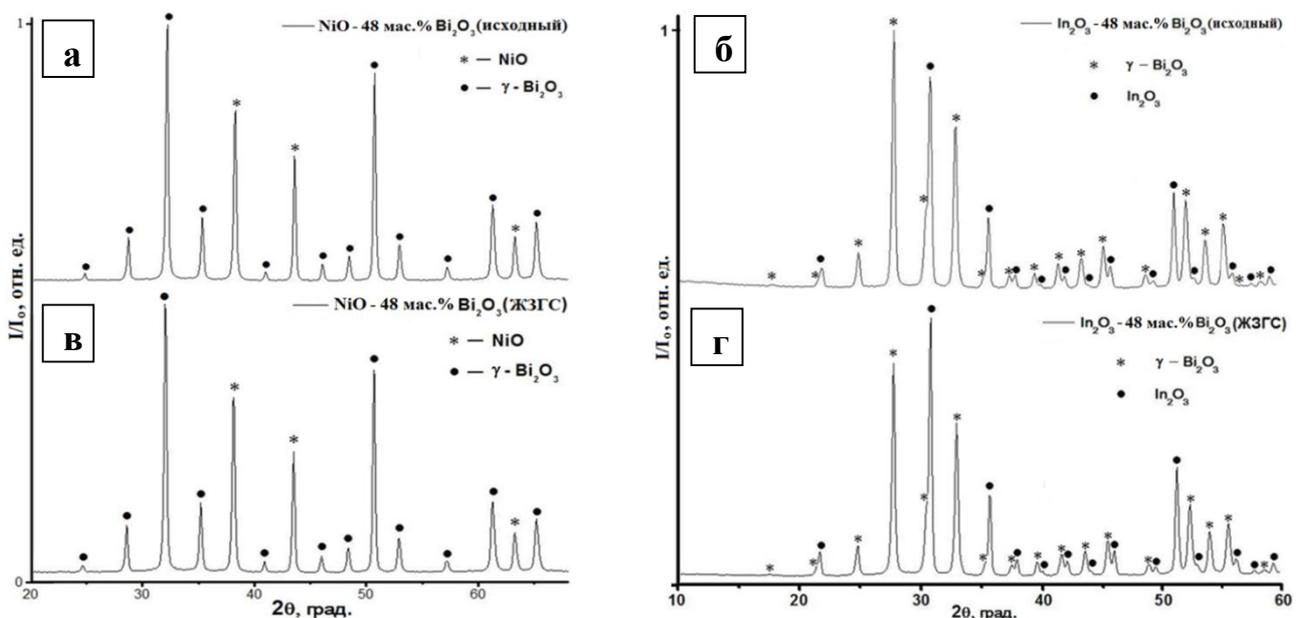
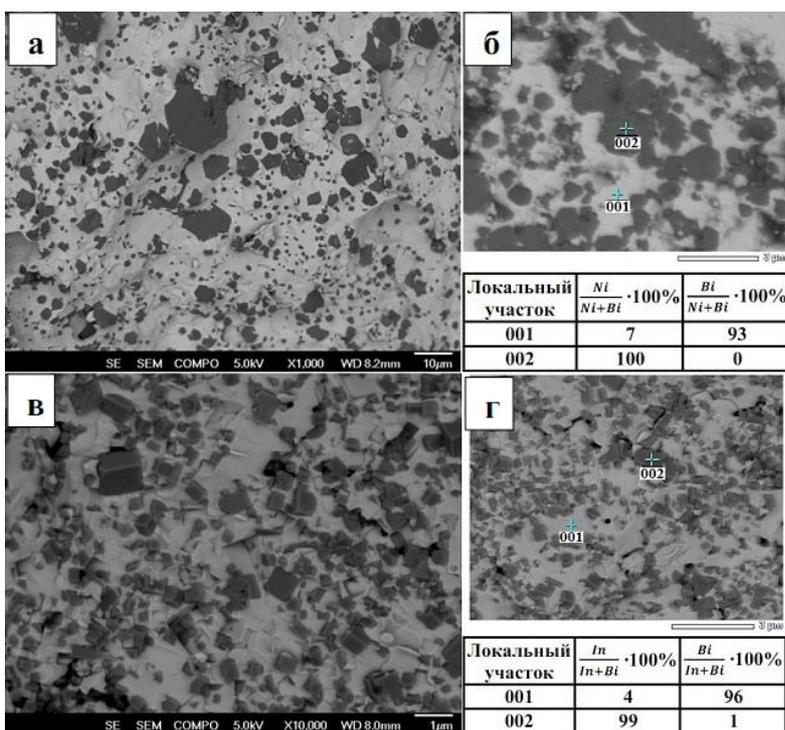


Рис. 15. Рентгенограммы (а, б) исходных керамических композитов NiO – 48 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  – 48 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , спечённых при 800 °С, и (в, г) композитов NiO – 48 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  – 48 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС, охлажденных от 850 °С.

Микроструктуры композитов NiO – 48 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС и  $\text{In}_2\text{O}_3$  – 48 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС, охлажденных от 850 °С, представлены на рис. 16 а и рис. 16 в. На микрофотографиях наблюдаются две структурные составляющие – темная



– NiO или In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, светлая – смесь фаз Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + NiO или In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что подтверждается данными РФА (рис. 15) и локального химического анализа (рис. 16 б и рис. 16 г).

Рис. 16. Микроструктура композитов (а) NiO – 48 мас.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с ЖЗГС и (в) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 48 мас.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с ЖЗГС, охлажденных от 850 °С, и (б, г) данные локального химического анализа для этих же композитов, соответственно.

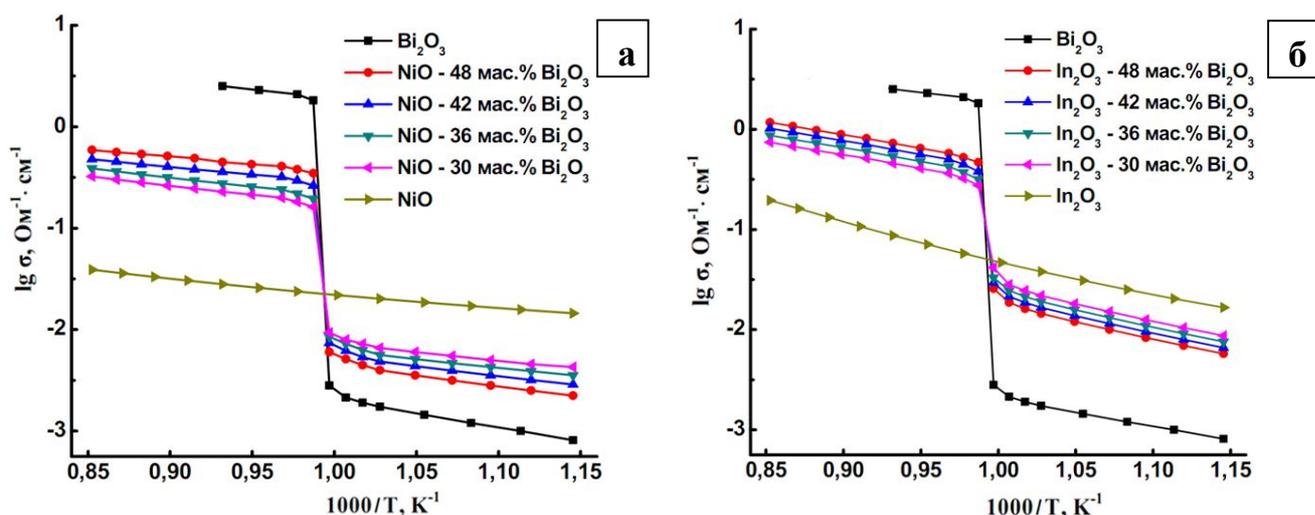


Рис. 17. Температурные зависимости электропроводности ( $\sigma$ ) композитов (а) NiO – 30, 36, 42, 48 мас.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (б) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 30, 36, 42, 48 мас.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, фаз NiO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Температурные зависимости электропроводности композитов NiO – 30, 36, 42, 48 мас.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 30, 36, 42, 48 мас.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлены на рис. 17. Для сравнения приведены температурные зависимости электропроводности чистых NiO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кривые электропроводности композитов NiO – 30, 36, 42, 48 мас.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 30, 36, 42, 48 мас.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно разбить на два участка – участок I от 600 до 730 °С, где проводимость возрастает с ростом температуры и уменьшается с увеличением содержания в них оксида висмута, и участок II, где проводимость возрастает как с ростом температуры, так с

увеличением содержания оксида висмута (рис. 17). При 730 °С проводимость композитов возрастает приблизительно на два порядка величины, что связано с полиморфным превращением  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . ЖЗГС формируется при температуре плавления эвтектики 810 °С (для композитов NiO –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , рис. 1 в) и 820 °С (для композитов  $\text{In}_2\text{O}_3$  –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , рис. 1 г). Формирование ЖЗГС оказывает незначительное влияние на электропроводность этих композитов, что объясняется высокой структурной разупорядоченностью  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , которая близка к расплавленному состоянию. При этом кажущаяся энергия активации проводимости для композитов NiO – 30, 36, 42, 48 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС и  $\text{In}_2\text{O}_3$  – 30, 36, 42, 48 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС в интервале 750 – 900 °С составляет 0,41 эВ и 0,62 эВ, соответственно.

Температурные зависимости числа переноса ионов кислорода в композитах NiO – 30, 36, 42, 48 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС и  $\text{In}_2\text{O}_3$  – 30, 36, 42, 48

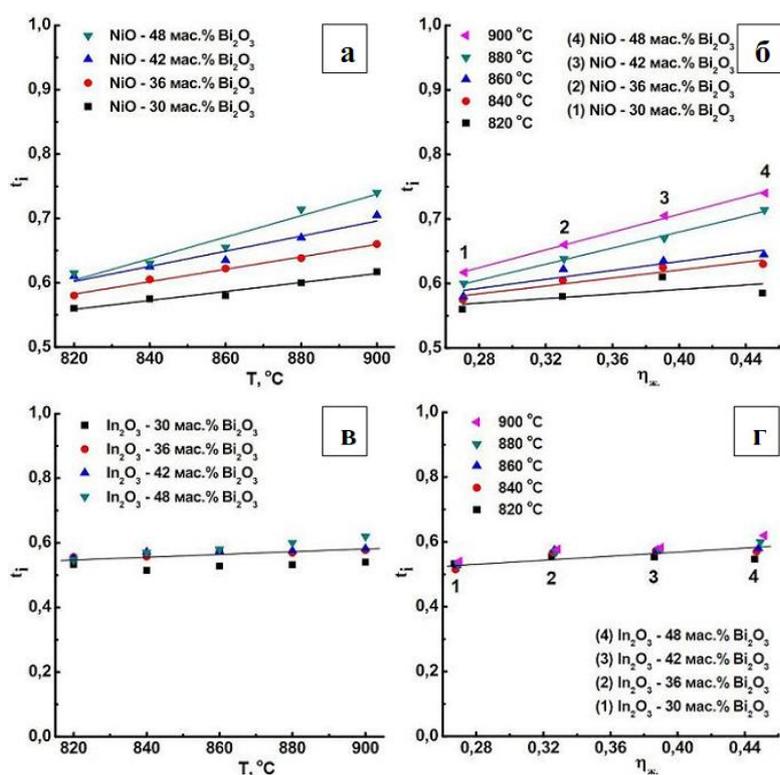


Рис. 18. Зависимость числа переноса ионов кислорода ( $t_i$ ) в композитах NiO – 30, 36, 42, 48 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС и  $\text{In}_2\text{O}_3$  – 30, 36, 42, 48 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС от (а, в) температуры и (б, г) объемной доли жидкой фазы ( $\eta_{ж}$ ).

мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с ЖЗГС представлены на рис. 18 а и рис. 18 в. С повышением температуры и увеличением доли  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в композитах число переноса ионов кислорода возрастает от 0,55 до 0,7 и от 0,52 до 0,6, соответственно. Рост числа переноса ионов кислорода связан с возрастанием объемной доли жидкой фазы (рис. 18 б и рис. 18 г), которая проводит ионы кислорода.

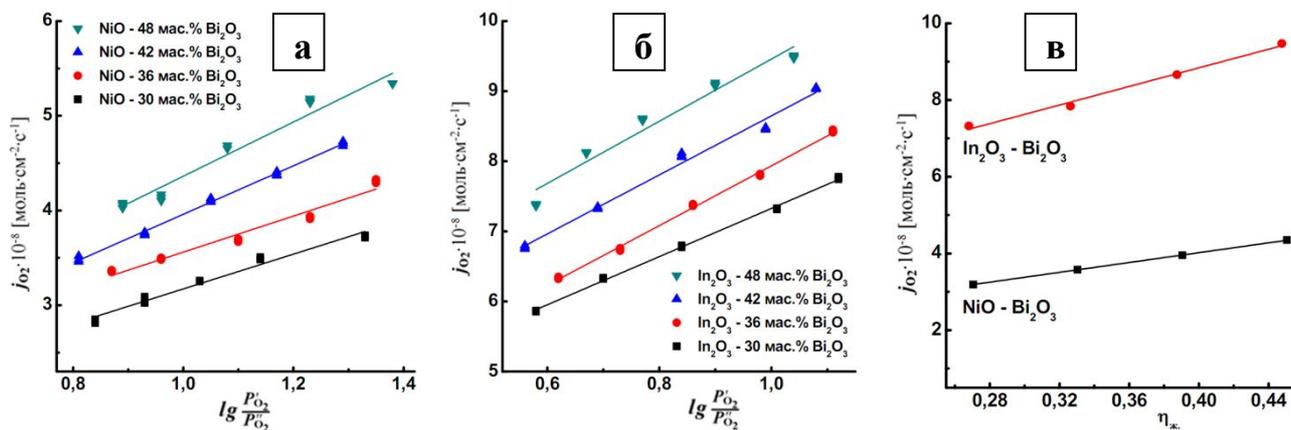


Рис. 19. Зависимости потока кислорода ( $j_{O_2}$ ) через композиты (а) NiO – 30, 36, 42, 48 мас.% Bi $_2$ O $_3$  с ЖЗГС и (б) In $_2$ O $_3$  – 30, 36, 42, 48 мас.% Bi $_2$ O $_3$  с ЖЗГС от разности парциальных давлений кислорода ( $\lg \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}}$ ) при 850 °C ( $L \approx 2,5$  мм), а также (в) от объемной доли жидкой фазы в этих композитах ( $\eta_{ж}$ ) ( $\lg \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} = 1$ ).

На рис. 19 представлены зависимости потока кислорода ( $j_{O_2}$ ) через композиты (а) NiO – 30, 36, 42, 48 мас.% Bi $_2$ O $_3$  с ЖЗГС и (б) In $_2$ O $_3$  – 30, 36, 42, 48 мас.% Bi $_2$ O $_3$  с ЖЗГС от разности парциальных давлений кислорода, измеренные при 850 °C ( $L \approx 2,5$  мм). Поток кислорода возрастает с увеличением разности парциальных давлений кислорода и объемной доли жидкой фазы ( $\eta_{ж}$ ) в композитах (рис. 19 в).

Таблица 1. Экспериментально полученные  $j_{O_2}$ (эксп.) и теоретически рассчитанные  $j_{O_2}$ (теор.) потоки кислорода через композиты NiO – 30, 36, 42, 48 мас.% Bi $_2$ O $_3$  с ЖЗГС и In $_2$ O $_3$  – 30, 36, 42, 48 мас.% Bi $_2$ O $_3$  с ЖЗГС ( $\lg \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} = 1$ ).

Состав мембраны	$j_{O_2}$ (эксп.), моль·см $^{-2}$ ·с $^{-1}$	$j_{O_2}$ (теор.), моль·см $^{-2}$ ·с $^{-1}$
NiO – 30 мас.% Bi $_2$ O $_3$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$
NiO – 36 мас.% Bi $_2$ O $_3$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$4,6 \cdot 10^{-8}$
NiO – 42 мас.% Bi $_2$ O $_3$	$4 \cdot 10^{-8}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$
NiO – 48 мас.% Bi $_2$ O $_3$	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$5,8 \cdot 10^{-8}$
In $_2$ O $_3$ – 30 мас.% Bi $_2$ O $_3$	$7,3 \cdot 10^{-8}$	$6,1 \cdot 10^{-8}$
In $_2$ O $_3$ – 36 мас.% Bi $_2$ O $_3$	$7,8 \cdot 10^{-8}$	$7,7 \cdot 10^{-8}$
In $_2$ O $_3$ – 42 мас.% Bi $_2$ O $_3$	$8,7 \cdot 10^{-8}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$
In $_2$ O $_3$ – 50 мас.% Bi $_2$ O $_3$	$9,5 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$

В Табл. 1 представлены экспериментально полученные  $j_{O_2}$ (эксп.) и теоретически рассчитанные  $j_{O_2}$ (теор.) по формуле Вагнера (1) потоки кислорода через композиты NiO – Bi $_2$ O $_3$  с ЖЗГС и In $_2$ O $_3$  – Bi $_2$ O $_3$  с ЖЗГС. Сравнительный анализ показывает, что значения этих потоков одного порядка величины. Это свидетельствует о

диффузионном контроле процесса переноса кислорода через эти композиты. Учитывая, что число переноса ионов кислорода  $t_i > 0,5$  как для композитов NiO – 30, 36, 42, 48 мас.% Bi $_2$ O $_3$  с ЖЗГС, так и для композитов In $_2$ O $_3$  – 30, 36, 42, 48 мас.% Bi $_2$ O $_3$  с ЖЗГС (рис. 18), можно сделать вывод, что скорость переноса кислорода через эти композиты лимитируется электронной проводимостью.

Таблица 2. Коэффициент проницаемости кислорода ( $P$ ) для некоторых мембранных материалов.

Материал	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ моль}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0.25} - \text{Ag}$ (кермет)	680	$1,8\cdot 10^{-9}$
$\text{ZnO} - 30 \text{ мас.}\% \text{ Bi}_2\text{O}_3$ (ЖЗГС)	800	$2,1\cdot 10^{-9}$
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-8}$ (керамика)	800	$5,2\cdot 10^{-8}$
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-8}$ (керамика)	850	$1,8\cdot 10^{-9}$
$\text{NiO} - 48 \text{ мас.}\% \text{ Bi}_2\text{O}_3$ (ЖЗГС)	850	$4,4\cdot 10^{-9}$
$\text{In}_2\text{O}_3 - 48 \text{ мас.}\% \text{ Bi}_2\text{O}_3$ (ЖЗГС)	850	$1,1\cdot 10^{-8}$
$\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-8}$ (керамика)	870	$4,7\cdot 10^{-8}$

В Табл. 2 для сравнения приведены значения коэффициента проницаемости кислорода ( $P$ ) как для исследованных композитов с ЖЗГС, так и для современных мембранных материалов. Сравнительный анализ показывает, что значения

$P$  для традиционно применяемых мембранных материалов и для композитов с ЖЗГС одного порядка величины. Следовательно, композиты с ЖЗГС могут быть применены в качестве ИТМ для выделения кислорода из воздуха.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые получены композиты  $\text{ZrV}_2\text{O}_7 - 16, 20, 24, 28 \text{ мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$ ;  $\text{ZnO} - 15, 20, 25, 30 \text{ мас.}\% \text{ Bi}_2\text{O}_3$ ;  $\text{NiO} - 30, 36, 42, 48 \text{ мас.}\% \text{ Bi}_2\text{O}_3$ ;  $\text{In}_2\text{O}_3 - 30, 36, 42, 48 \text{ мас.}\% \text{ Bi}_2\text{O}_3$  с жидкоканальной зернограничной структурой, обладающие высокой селективной проницаемостью по кислороду  $3,1\cdot 10^{-9} - 1,6\cdot 10^{-8} \text{ моль}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  при  $680 - 740 ^\circ\text{C}$ ;  $7,2\cdot 10^{-9} - 4,8\cdot 10^{-8} \text{ моль}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  при  $760 - 820 ^\circ\text{C}$ ;  $2,8\cdot 10^{-8} - 5,4\cdot 10^{-8} \text{ моль}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  при  $850 ^\circ\text{C}$ ;  $5,9\cdot 10^{-8} - 9,6\cdot 10^{-8} \text{ моль}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  при  $850 ^\circ\text{C}$ , соответственно.

2. Установлено, что процесс переноса кислорода через эти композиты (в исследуемом интервале толщин  $1,1 - 5,4 \text{ мм}$ ) осуществляется в диффузионном режиме. Сопряженная диффузия ионов кислорода и электронов контролирует скорость процесса.

3. Установлена взаимосвязь состав – микроструктура – транспортные свойства композитов. Показано, что проницаемость по кислороду возрастает с ростом объемной доли жидкой фазы.

4. Установлены зависимости электропроводности, числа переноса ионов кислорода и проницаемости по кислороду композитов в зависимости от температуры, парциального давления кислорода и объемной доли жидкой фазы.

5. Показано, что композиты NiO – 48 мас.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 48 мас.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеют максимальный коэффициент проницаемости по кислороду  $4,4 \cdot 10^{-9}$  моль·см<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> и  $1,1 \cdot 10^{-8}$  моль·см<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> при 850 °С, соответственно, что позволяет использовать их в качестве ионно-транспортных мембран для выделения кислорода из воздуха.

### **Список используемой литературы:**

1. Funke K. Solid State Ionics: from Michael Faraday to green energy – the European dimension // *Science and Technology of Advance Materials*, 2013. V. 14. 50 pp.
2. Sunarso J., Baumann S., Serra J.M., Meulenberg W.A., Liu S., Lin Y.S., Diniz da Costa J.C. Mixed ionic-electronic conducting ceramic-based membranes for oxygen separation // *Journal of Membrane Science*, 2008. V. 320. P. 13-41.
3. Knier J., Lin J.Y.S. Oxygen- and hydrogen-permeable dense ceramic membranes. In: Kharton V.V. (Ed.) Solid state electrochemistry II: electrodes, interfaces and ceramic membranes. Wiley-VCH, Weinheim, 2011. P. 467-500.
4. Федоров С.В. Транспортные свойства композитов BiVO<sub>4</sub> – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с жидкоканальной зернограничной структурой // Диссертация кандидата химических наук, 2010. 107 с.
5. Belousov V.V., Fedorov S.V., Vorobiev A.V. The oxygen permeation of solid/melt composite BiVO<sub>4</sub> – 10 wt.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> membrane // *Journal of Electrochemical Society*, 2011. V. 158. P. B601-B604.
6. Лысков Н.В. Синтез, свойства и применение керамических оксидных композитных материалов со смешанной проводимостью в системе ZrO<sub>2</sub> – Bi<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Диссертация кандидата химических наук, 2006. 142 с.
7. Белоусов В.В., Федоров С.В. Ускоренный массоперенос с участием жидкой фазы в твердых телах // *Успехи химии*, 2012. Т. 81. № 1. С. 44-64.

### **ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. **Kulbakin I.**, Belousov V., Fedorov S., Vorobiev A. Solid/melt ZnO – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites as ion transport membranes for oxygen separation from air // *Materials Letters*, 2012. V. 67. P. 139-141.
2. Belousov V.V., Schelkunov V.A., Fedorov S.V., **Kulbakin I.V.**, Vorobiev A.V. Oxygen-permeable In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 55 wt.% δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membrane // *Electrochemical Communications*, 2012. V. 20. P. 60-62.
3. Belousov V.V., Schelkunov V.A., Fedorov S.V., **Kulbakin I.V.**, Vorobiev A.V. Oxygen-permeable NiO – 54 wt.% δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membrane // *Ionics*, 2012. V. 18. P. 787-790.
4. **Кульбакин И.В.**, Федоров С.В., Воробьев А.В., Белоусов В.В. Транспортные свойства композитов ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с жидкоканальной зернограничной структурой // *Электрохимия*, 2013. Т. 49. №.9. С. 982-986.

5. **Кульбакин И.В.** Транспортные свойства композитов  $ZnO - Bi_2O_3$  с жидкоканальной зернограничной структурой // Сборник материалов VII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 8-11 ноября 2010 г., Москва. С. 243.
6. **Kulbakin I.V.**, Fedorov S.V., Belousov V.V., Vorobiev A.V. Transport properties of  $ZrV_2O_7 - V_2O_5$  liquid-channel grain-boundary structures // In Book of Abstracts of 10<sup>th</sup> International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, June, 20-24, St. Petersburg, 2011. P. 248-249.
7. **Кульбакин И.В.** Ионно-транспортные мембраны  $ZrV_2O_7 - V_2O_5$  с жидкоканальной зернограничной структурой // Сборник материалов VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 15-18 ноября 2011 г., Москва. С. 74.
8. **Kulbakin I.**, Fedorov S., Vorobiev A., Belousov V. Solid/melt  $ZrV_2O_7 - V_2O_5$  composites as ion transport membranes for oxygen separation from air // In Book of abstracts of 10<sup>th</sup> International Symposium “Systems with Fast Ionic Transport”, July, 1-4, Chernogolovka, 2012. P. 63.
9. **Кульбакин И.В.**, Федоров С.В., Воробьев А.В., Белоусов В.В. Транспортные свойства композитов  $ZnO - Bi_2O_3$  с жидкоканальной зернограничной структурой // Сборник трудов 11-го Международного совещания «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела», 5-8 июля 2012 г., Московская обл., Черноголовка. С. 287-288.
10. **Кульбакин И.В.** Композитные мембраны «твердый оксид – оксидный расплав» для выделения кислорода из воздуха // Сборник материалов IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 23-26 октября 2012 г., Москва. С. 218.
11. **Кульбакин И.В.**, Федоров С.В. Транспортные свойства композитов  $NiO - Bi_2O_3$  со структурой «твердый оксид – оксидный расплав» // Тезисы докладов VII всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и нанотехнологиям «Менделеев – 2013», секция «Физическая химия», 2-5 апреля 2013 г., Санкт-Петербург. С. 171.
12. **Кульбакин И.В.**, Федоров С.В., Белоусов В.В. Композитные ионно-транспортные мембраны с жидкоканальной зернограничной структурой для выделения кислорода из воздуха // Материалы докладов XVI Российской конференции с международным участием «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», 16-20 сентября 2013 г., Екатеринбург. Т. II. С. 261-262.
13. **Кульбакин И.В.** Исследование проницаемости по кислороду композитных ионно-транспортных мембран «твердый оксид металла – оксидный расплав на основе  $Bi_2O_3$ » // Сборник материалов X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 22-25 октября 2013 г., Москва. С. 183-184.

## **Благодарности**

Автор работы выражает глубокую и искреннюю благодарность своему научному руководителю и учителю д.ф.-м.н. В.В. Белоусову. Автор выражает признательность коллективу лаборатории №31 функциональной керамики ИМЕТ РАН и лично к.х.н. А.В. Воробьеву, а также к.х.н. А.А. Климашину за помощь в обсуждении результатов. Особую благодарность автор выражает к.х.н. С.В. Федорову за помощь в проведении экспериментов, а также за помощь в оформлении диссертационной работы.

Автор выражает благодарность к.т.н. И.Ю. Сапронову за проведение материалографической подготовки образцов, а также к.т.н. Е.В. Шелехову за проведение рентгенографических исследований. Автор благодарен коллективу лаборатории № 33 физико-химического анализа керамических материалов ИМЕТ РАН, а именно д.х.н. Ю.Ф. Каргину и к.г.-м.н. С.Н. Ивичевой за полезные советы и ценные замечания по содержанию и оформлению работы. Благодарность автор также выражает всем близким и родным за поддержку.