



БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ХАРТОН Владислав Вадимович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТИТОВ РЗЭ И СТРОНЦИЯ**

(02.00.04 - физическая химия)

**А в т о р е ф е р а т**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Минск - 1993

349  
930.2

№. 36. 498

Работа выполнена в НИИ физико-химических проблем  
Белорусского государственного

ЛННБ України ім.В.Стефаніка

Научный руководитель:



00760722 (O)

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,  
профессор Л.А.Вашкиров  
кандидат химических наук,  
доцент А.А.Савицкий

Ведущая организация:

Институт химии твердого тела  
Уро РАН (г.Екатеринбург)

Защита диссертации состоится "15" июня 1993 г. в 10<sup>00</sup>  
на заседании специализированного Совета Д 056.03.04. при  
Белорусском государственном университете (220080, Минск,  
пр. Ф.Скорины, 4, Белорусский государственный университет),  
аудитория 206.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан "14" мая 1993 г.

Ученый секретарь специализированного Совета,  
доктор химических наук

Л.П.Круль

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В настоящее время кислородионпроводящие твердые электролиты являются наиболее изученным классом ионных проводников и находят возрастающее применение. Одной из важных проблем при их практическом использовании является выбор электродных материалов, которые должны удовлетворять многочисленным физико-химическим, техническим и экономическим требованиям. Перспективными материалами электродов высокотемпературных электрохимических устройств с твердыми электролитами являются сложные оксиды со структурой перовскита и, в частности, кобальтиты  $P39 LnCoO_{3-\delta}$  ( $Ln = La + Gd$ ) и твердые растворы на их основе. Это обусловлено как оптимальными физико- и электрохимическими свойствами кобальтитов (высокими значениями электропроводности, кислородопроницаемости, каталитической активности, стабильностью в широком диапазоне температур, низким поляризационным сопротивлением электродных слоев), так и простотой получения, а также низкой стоимостью по сравнению с благородными металлами.

Сложные оксиды на основе кобальтита стронция, обладающие наибольшей среди перовскитоподобных оксидов проводимостью по кислороду на фоне преобладающей электронной проводимости, представляют большой интерес для практического использования в качестве материалов кислородных мембран – электрохимических устройств для выделения кислорода из кислородсодержащих газовых смесей. Электрохимические кислородные мембраны позволяют получать кислород высокой степени чистоты, а их проницаемость выше проницаемости по кислороду распространенных полимерных мембран на 4 – 6 порядков. По сравнению с твердоэлектролитными кислородными насосами, разделение газов с помощью которых осуществляется за счет пропускания тока от внешнего источника, использование электрохимических мембран для получения кислорода требует меньших затрат энергии. Поскольку эффективность мембранного выделения кислорода определяется кислородопроницаемостью используемой керамики, разработка материалов электрохимических кислородных мембран для создания подобных устройств представляет большой интерес.

Цель работы состояла в исследовании физико- и электрохимических свойств твердых растворов на основе кобальтитов  $P39$  и стронция с точки зрения практического использования данных сложных оксидов в качестве материалов электродов устройств с твердыми электролитами и кислородных мембран.



Основные задачи работы заключались в следующем:

- изучение условий синтеза и физико-химических свойств твердых растворов  $\text{Ln}(\text{Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) и  $\text{SrCo}(\text{Fe}, \text{Cu})\text{O}_{3-\delta}$ ;

- исследование закономерностей изменения кислородопроницаемости и ионной проводимости кобальтитов в зависимости от состава твердых растворов, температуры и парциального давления кислорода;

- изучение влияния условий получения на физико-химические свойства кобальтитовых электродных слоев, оптимизация технологии нанесения оксидных электродов на твердозлектролитные подложки на основе оксида висмута;

- исследование электрохимических характеристик электродов на основе кобальтитов РЗЭ и стронция на твердом электролите  $\text{Bi}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{O}_{1,5}$ .

**Научная новизна.** Проведено систематическое исследование структуры, коэффициентов термического расширения, электропроводности и параметров кислородионного переноса твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0 + 0,7$ ),  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ;  $x = 0 + 0,5$ ),  $\text{SrCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0 + 0,5$ ;  $y = 0 + 0,4$ ). Твердые растворы  $\text{SrCo}(\text{Cu})\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{SrCo}(\text{Fe}, \text{Cu})\text{O}_{3-\delta}$  синтезированы впервые. Предложены математические модели для расчета зависимости плотности потока кислорода через керамику на основе кобальтитов от парциального давления кислорода.

Изучено влияние условий получения электродов из исследованных материалов на твердозлектролитных подложках на основе оксида висмута на электропроводность и состав электродных слоев. Подобраны оптимальные режимы нанесения кобальтитовых электродов. Исследованы структура и физико-химические свойства твердых растворов  $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0 + 0,50$ ;  $y = 0 + 0,20$ ) и  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Co}_x)_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{1,5}$  ( $x = 0 + 0,80$ ;  $y = 0 + 0,20$ ), образование которых вероятно в промежуточных диффузионных слоях между электродами на основе кобальтитов РЗЭ и твердыми электролитами на основе оксида висмута. Изучены зависимости поляризационного сопротивления электродов из исследованных материалов на твердом электролите  $\text{Bi}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{O}_{1,5}$  от температуры и парциального давления кислорода.

**Практическая значимость работы:**

Получен справочный материал по структуре, электропроводности, коэффициентам термического расширения, кислородопроницаемости

Твердых растворов на основе кобальтитов РЗЭ и стронция. Найдены составы сложных оксидов, наиболее предпочтительные для практического использования в качестве материалов электродов электрохимических устройств с твердыми электролитами и кислородных мембран. Разработаны технологические режимы получения электродных слоев на твердоэлектролитных подложках на основе оксида висмута. Предложены математические модели для оценки потока кислорода через керамическую мембрану в зависимости от перепада парциальных давлений кислорода с различных сторон керамики.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на V Уральской конференции (Свердловск, 1989), III Всесоюзном симпозиуме "Твердые электролиты и их аналитическое применение" (Минск, 1990), Республиканском совещании "Перспективные проницаемые материалы, технологии и изделия на их основе" (Минск, 1991), Всесоюзной конференции "Современное состояние аналитического приборостроения в области анализа газовых сред и радиоспектроскопии" (Смоленск, 1991), III Международном симпозиуме по системам с быстрым ионным переносом (ФРГ, Хольцхау, 1991), XI Совещании по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле (Минск, 1992), Международном симпозиуме "Euroensors VI" (Испания, Сан-Себастьян, 1992), IV Европейской конференции по химии твердого тела (ФРГ, Дрезден, 1992), Международной конференции "Electroceramics III" (Франция, Мобеж, 1992), X (Всесоюзной) конференции по физхимии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов (г. Екатеринбург, 1992).

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в 14 статьях, 20 тезисах докладов конференций, 2 положительных решениях по заявкам на выдачу патентов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (I глава), четырех глав основного текста, выводов, списка литературы (93 наименования) и трех приложений. Объем диссертации составляет 184 страницы, включая 42 таблицы и 55 рисунков.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе (литературном обзоре) обобщены имеющиеся в литературе данные по физико- и электрохимическим свойствам кобальтитов РЗЭ и стронция, а также твердых растворов на их основе.

Во второй главе дается описание основных методов получения и

исследования физико-химических свойств твердых растворов на основе кобальтитов РЗЭ и стронция. Синтез материалов проводили по стандартной керамической технологии из соответствующих оксидов (нитратов, карбонатов). Рентгенографические исследования осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ - и  $\text{CoK}_\alpha$ -излучение; Ni- и Fe-фильтр). Высокотемпературные рентгенографические исследования были проведены при помощи дифрактометра ДРОН-1,5 с использованием температурной камеры УВД-2000 ( $\text{CuK}_\alpha$ - и  $\text{CoK}_\alpha$ -излучение). Точность определения параметра элементарной ячейки составила 0,0001 нм. При рентгеноспектральных исследованиях материалов были использованы установка "Микроскан-5" и сканирующий электронный микроскоп "Нанолаб-7" с микрорентгеноспектральным анализатором SR-860-2. Относительная погрешность определения катионного состава не превышала 1 %. Кислородную нестехиометрию исследовали йодометрическим и гравиметрическим методами. Ошибка воспроизводимости величины нестехиометрии по кислороду  $\delta$  составляла 5-7 %. Дифференциальный термический анализ проводили на воздухе в интервале температур 300 + 1100 К. Плотность керамических образцов определяли по стандартной пикнометрической методике. Пикнометрическая плотность исследованной керамики составляла от 75 до 95 % по отношению к рентгеновской плотности. Измерения термического расширения образцов проводили на кварцевом dilatометре ДКВ-5А на воздухе в температурном интервале 300 - 1100 К при нагревании и охлаждении с постоянной скоростью 3 - 5 К/мин. Электропроводность измеряли 4-зондовым методом на постоянном токе на воздухе в температурном интервале 300 - 1100 К и изотермически в зависимости от парциального давления кислорода в интервале давлений кислорода от  $0,21 \cdot 10^5$  до  $1 \cdot 10^{-5}$  Па. Относительная погрешность измерений электропроводности не превышала 4 %. Измерения чисел переноса модифицированным методом ЭДС проводили для смешанных проводников, числа переноса по кислороду которых составляли не менее 0,1. Относительная погрешность измерений составляла 5 %. Исследования кислородопроницаемости проводили с помощью электрохимической твердоэлектролитной ячейки, снабженной кислородным насосом и датчиком. Кислородопроницаемость определяли при равенстве потоков кислорода, удаляемого из ячейки кислородным насосом и поступающего в ячейку через исследуемый образец кобальтита, герметично приклеенный к открытому торцу пробирки из твердого электролита, за счет проницаемости кобальтита по кислороду. Кислородо-

проницаемость исследовали в температурном диапазоне 950 - 1370 К при разнице парциальных давлений кислорода внутри и снаружи ячейки от  $2 \cdot 10^4$  до  $1 \cdot 10^3$  Па. Ошибка воспроизводимости кислородопроницаемости кобальтитов не превышала 4 % по отношению к измеряемым величинам для образцов одной серии и 10 % для образцов, изготовленных в различных партиях. Кислородионная проводимость материалов и числа переноса по кислороду рассчитывались по результатам измерения кислородопроницаемости и электропроводности. Термо-э.д.с. материалов измеряли при разности температур на концах керамических образцов 20-30 К в интервале температур 400 + 1100 К на воздухе относительно серебра. Относительная погрешность определения коэффициента термо-э.д.с. составила 10-20 %. Параметр сопротивления электродных слоев ( $\rho/d$ ) измерялся 4-зондовым методом на постоянном токе и 2-зондовым методом на переменном токе в интервале температур 300-1000 К (в режимах медленного нагрева и охлаждения) и парциальных давлений кислорода  $1 \cdot 10^{-5} + 0,21 \cdot 10^5$  Па. Погрешность измерения величины ( $\rho/d$ ) составила до 5 %. Измерения поляризационного сопротивления электродов на твердом электролите состава  $Bi_{0,75}Y_{0,25}O_{1,5}$  проводили в диапазоне температур 670 + 970 К и парциальных давлений кислорода  $1,0 + 0,21 \cdot 10^5$  Па. Относительная погрешность определения величины поляризационного сопротивления не превышала 5 %. Динамические характеристики кобальтитовых электродов на твердых электролитах  $Bi_{0,75}Y_{0,25}O_{1,5}$  были изучены при скачкообразном изменении парциального давления кислорода, "воздух  $\leftrightarrow$  кислород" и "воздух  $\leftrightarrow$  азот" в интервале температур 670 + 950 К.

В третьей главе приведены результаты исследования структуры, термического расширения, нестехиометрии, электропроводности, кислородопроницаемости и кислородионной проводимости сложных оксидов  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  ( $x = 0 + 0,7$ ),  $La_{0,70-x}Sr_{0,30}CoO_{3-\delta}$  ( $x = 0 + 0,20$ ) и  $Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  ( $Ln = Pr, Nd, Sm, Gd; x = 0 + 0,5$ ). Установлено, что в исследованной области составов имеет место образование непрерывной серии твердых растворов со структурой перовскита. Стабильность синтезированных оксидов подтверждена методами высокотемпературного рентгенографического анализа и ДТА. Согласно результатам рентгеноспектральных исследований, отклонения катионного состава синтезированных сложных оксидов в каждой подрешетке перовскитной структуры не превышали 2 % по отношению к формульному составу, концентрация примесей составляла не более 0,5 ат.%,

Обнаружено, что объем элементарной ячейки и рентгеновская плотность  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  возрастают с ростом  $x$  и уменьшаются с увеличением атомного номера редкоземельного элемента, что связано с изменением среднего радиуса катионов в подрешетке А. Для системы  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  область существования твердых растворов с орторомбической перовскитной структурой соответствует интервалу  $x = 0 + 0,15$ ; при увеличении содержания стронция наблюдается образование второй фазы - твердых растворов с кубической элементарной ячейкой. Найдено, что область существования твердых растворов  $\text{La}_{0,70-x}\text{Sr}_{0,30}\text{CoO}_{3-\delta}$  соответствует значениям  $x = 0 + 0,15$ ; ромбоэдрическое искажение перовскитной структуры данных оксидов, характерное для системы  $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ , и плотность керамики уменьшаются при возрастании  $x$ . Для твердых растворов  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) в интервале  $0 < x < 0,4$  подтверждено преобладание механизма компенсации заряда путем перехода ионов кобальта в высшие степени окисления; при  $x > 0,5$  - механизма компенсации через образование кислородных вакансий.

Показано, что замещение редкоземельных ионов стронцием приводит к возрастанию электропроводности на 1-3 порядка. Для твердых растворов  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , начиная с  $x = 0,2$  для  $\text{La}$  и при  $x > 0,2$  для  $\text{Pr}, \text{Nd}$  и  $\text{Sm}$ , установлен металлический характер проводимости во всем изученном интервале температур. Увеличение концентрации стронция приводит к возрастанию величин температурных коэффициентов сопротивления (ТКС). Максимум электропроводности обнаружен для составов  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Ln}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$ ).

Установлено, что, в соответствии с моделью Раккаха и Гуденафа для перовскитных оксидов, величина электронной проводимости  $\text{LnCoO}_{3-\delta}$  уменьшается с увеличением порядкового номера FЗЭ. При переходе от  $\text{La}$  к  $\text{Gd}$  электропроводность кобальтитов при 600 К снижается более чем на 2 порядка. Предложены эмпирические модели для расчета зависимости проводимости от радиуса редкоземельных ионов.

Обнаружено, что удельная электропроводность твердых растворов  $\text{La}_{0,70-x}\text{Sr}_{0,30}\text{CoO}_{3-\delta}$  уменьшается с возрастанием концентрации катионных вакансий; металлический характер проводимости сохраняется во всем исследованном температурном интервале. Понижение электропроводности с ростом  $x$  определяется с преобладанием механизма компенсации заряда через образование кислородных вакансий, что подтверждено результатами гравиметрических исследований.

Согласно результатам исследований температурной зависимости

коэффициента термо-э.д.с., твердые растворы  $\text{Ln}(\text{Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0,70-x}\text{Sr}_{0,30}\text{CoO}_{3-\delta}$  в температурном интервале от 300 до 1100 К на воздухе являются полупроводниками  $p$ -типа.

Установлено, что при температурах ниже 700 К проводимость  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  практически не изменяется с изменением состава газовой фазы. При  $T > 900$  К наблюдается обратимое уменьшение электропроводности с понижением парциального давления кислорода, обусловленное выходом кислорода из кристаллической решетки и соответствующим уменьшением концентрации ионов кобальта в высших степенях окисления. Найдено, что величина падения проводимости  $\Delta\kappa$  возрастает при увеличении  $x$  и с ростом температуры и не зависит от радиуса редкоземельных ионов. Показано, что зависимость удельной электропроводности кобальтитов от содержания кислорода в газовой фазе достаточно адекватно описывается полуэмпирической моделью

$$\kappa = k_1 p^m + k_2 \quad (1),$$

где  $p$  - парциальное давление кислорода,  $k_1, k_2, m$  - константы.

Установлено, что зависимость плотности потока кислорода через смешанные проводники  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0 + 0,1$ ) от парциального давления кислорода адекватно описывается уравнением

$$j = \frac{RT}{16F^2 m} \cdot \sigma_1 \cdot \ln \frac{k_1 p_2^m + \sigma_1}{k_1 p_1^m + \sigma_1} \cdot \frac{1}{d} \quad (2),$$

где  $p_1$  и  $p_2$  - парциальное давление кислорода по различным сторонам смешанного проводника (атм),  $d$  - толщина образца. Формула (2) является решением уравнения Вагнера при условии, что зависимость парциальной проводимости по частицам одного сорта от содержания кислорода в газовой фазе подчиняется уравнению (1) при  $k_2 \ll k_1$ , а проводимость  $\sigma_1$  по частицам другого сорта не зависит от давления кислорода. Значения коэффициентов  $m$  соответствуют 1/2 для составов с  $x = 0 + 0,1$  во всем изученном температурном интервале и понижаются с уменьшением температуры и возрастанием концентрации стронция для остальных твердых растворов. Показано, что такая зависимость находится в соответствии с моделью точечных дефектов.

Обнаружено, что кислородионная проводимость  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) уменьшается при  $0 \leq x \leq 0,4$  и возрастает при  $x > 0,5$ ; характер изменения проводимости по кислороду совпадает с характером изменения концентрации точечных дефектов в твердых растворах. Показано, что величина ионной проводимости уменьшается

Таблица I.

Свойства поликристаллических образцов  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 

Ln	x	Структура	a, нм	b, нм	c, нм	$\alpha$ , град	$d_{\text{эксп}}$ , кг/м <sup>3</sup>	$\delta_{\text{гр}}$	$\frac{[\text{Co}^{4+}]}{[\text{Co}]_{\text{общ}}}$ , %
La	0	P	0,5388			60,80	6100	0,02	
	0,1	P	0,5390			60,62	6020	0,02	
	0,2	P	0,5407			60,56	5840	0,04	13
	0,3	P	0,5411			60,44	5590	0,07	18
	0,4	P	0,5414			60,32	5410	0,08	23
	0,5	P	0,5418			60,24	5360	0,14	22
	0,6	K	0,3830				5250	0,21	22
	0,7	K	0,3834				5170	0,26	21
Pr	0	K	0,7561				6390	-0,23	
	0,1	K	0,7587				6360	-0,08	
	0,2	K	0,7595				5950		
	0,3	K	0,7600				5790	0,02	
	0,4	K	0,7606				5660		
	0,5	K	0,7614				5500	0,07	
Nd	0	K	0,7548				6100	0,00	
	0,1	K	0,7562				6680	0,01	
	0,2	P	0,5340			59,40	6170	0,02	13
	0,3	P	0,5363			60,22	6000	0,06	16
	0,4	O	0,5354	0,5333	0,7644		5880	0,08	22
	0,5	O	0,5352	0,5408	0,7614		5730	0,13	25
Sm	0	O	0,5285	0,5353	0,7497		7230		
	0,1	O	0,5336	0,5409	0,7480		6900		
	0,2	K	0,7552				6410		
	0,3	K	0,7578				5840		
	0,4	K	0,7587				5570		
	0,5	K	0,7594				5360		
Gd	0	O	0,5208	0,5397	0,7449		6940	0,01	
	0,1	O	0,5214	0,5389	0,7441		6720	0,02	8
	0,2	O	0,5217	0,5384	0,7437		6680	0,02	14
		K	0,3784						
	0,3	O	0,5218	0,5384	0,7436		6610	0,04	19
		K	0,3788						
	0,4	O	0,5217	0,5384	0,7436		6390	0,07	25
		K	0,3792						
	0,5	O	0,5217	0,5383	0,7437		6100	0,10	26
		K	0,3794						

Примечание: К - кубическая структура перовскита, Р и О - перовскитная структура с ромбоэдрическим и орторомбическим искажением соответственно;  $\delta_{\text{гр}}$  - величина нестехиометрии по кислороду, определенная гравиметрическим методом (знак "-" показывает содержание кислорода выше стехиометрического);  $\frac{[\text{Co}^{4+}]}{[\text{Co}]_{\text{общ}}}$  - относительная концентрация ионов  $\text{Co}^{4+}$ , найденная йодометрическим методом.

Таблица 2.

КТР и параметры переноса  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 

Ln	x	Среднее значение КТР		ТКС $\cdot 10^4$ , $\text{K}^{-1}$ 300+700K	Энергия активации ионной проводимости, (кДж/моль)		$t_0^*$ 1115 K
		T, K	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$		T, K	E	
La	0	300-1100	22,9±0,3	-	1100 - 1250	16 ± 2	0,0007
	0,1	300-1100	19,9±0,2	-			
	0,2	300-1100	18,31±0,06	1,9±0,2	1100 - 1250	25 ± 7	0,0003
	0,3	300-1100	17,8±0,2	7,5±1,0			
	0,4	300-1100	18,9±0,2	6,4±0,3	1100 - 1250	33 ± 6	0,0001
	0,5	300-1100	22,4±0,4	10,3±0,3	1100 - 1200	29 ± 5	0,0005
	0,6	300-750	14,5±0,9	10,6±0,2			
		750-1100	26,9±0,5				
0,7	300-750	19,6±0,5	11,4±0,5	1100 - 1250	23 ± 7	0,0012	
		750-1100	28,8±0,5				
Pr	0	650-1100	28,3±0,2	-	970 - 1200	49 ± 5	0,0002
	0,1	300-800	22,0±0,3	-	970 - 1120	46 ± 4	0,0002
		800-1100	17,1±0,9	-			
	0,2	400-1100	18,3±0,1	-	970 - 1200	47 ± 4	0,0002
	0,3	400-1100	18,6±0,2	0,9±0,2	970 - 1200	54 ± 3	0,0001
	0,4	400-800	19,5±0,4	8,3±0,5	970 - 1200	51 ± 5	0,0001
		850-1100	26,1±0,9				
	0,5	400-800	18,2±0,3	10,7±2,2			
800-1100		27,7±0,9					
Nd	0	300-1100	27,9±0,2	-			
	0,1	300-1100	23,8±0,07	-	970 - 1200		
	0,2	300-800	20,7±0,1	-	970 - 1200	48 ± 7	0,0001
		800-1100	17,5±0,3				
	0,3	300-700	15,8±0,1	1,3±0,3	970 - 1200	51 ± 3	0,0001
		750-1100	23,1±0,1				
0,4	300-600	14,5±0,1	6,0±0,4		43 ± 5	0,0001	
	700-1100	21,9±0,9					
0,5	300-850	15,7±0,1	8,6±0,6				
Sm	0	800-1150	22,5±0,6	-			
	0,1	800-1100	20,9±0,9	-			
	0,2	650-1100	20,1±0,8	-			
	0,3	300-1100	18,15±0,07	1,5±0,8			
	0,4	300-900	17,09±0,07	5,8±0,5			
		900-1100	28,7±0,8				
	0,5	300-850	18,1±0,3	7,9±0,7			
		900-1100	27,9±0,8				
Gd	0	800-1100	23,6±0,3	-			
	0,1	300-550	11,3±0,3	-			
		850-1100	24,4±0,2				

\*  $t_0$  - число переноса по кислороду

в ряду  $\text{La} > \text{Pr} > \text{Nd}$ . Предложены объяснения для зависимости параметров ионного переноса от состава твердых растворов.

В четвертой главе представлены данные по структуре и физико-химическим свойствам твердых растворов  $\text{SrCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$

( $x = 0 + 0,5$ ;  $y = 0 + 0,4$ ). Обнаружено, что замещение кобальта железом приводит к стабилизации кубической перовскитной структуры: при  $x = 0,20 + 0,50$  в системе  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  наблюдалось образование непрерывной серии твердых растворов с кубической элементарной ячейкой. Для сложных оксидов  $\text{SrCo}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$  установлено существование твердых растворов с исходной тетрагональной структурой в интервале  $y = 0 + (0,30 \pm 0,05)$ . В системе  $\text{SrCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$  образование непрерывной серии твердых растворов со структурой кубического перовскита обнаружено при  $x > 0,2$ ;  $y \geq 0,2$ . Найдено, что введение меди в решетку исследованных оксидов позволяет снизить температуру получения газоплотной керамики, значительно улучшает технологические свойства керамических образцов, приводит к возрастанию плотности и увеличению размеров зерен поликристаллов. Величины кислородной нестехиометрии твердых растворов  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ , рассчитанные по данным гравиметрических исследований, лежали в интервале  $(0,20 + 0,45) \pm 0,03$  и уменьшались с ростом  $x$ , что согласуется с оценками окислительно-восстановительных потенциалов железа и кобальта. В системе  $\text{SrCo}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$  значения  $\delta$  составили  $(0,45 + 0,70) \pm 0,07$ ; легирование медью приводит к возрастанию нестехиометрии по кислороду. Для материалов на основе кобальтита стронция обнаружены значительные различия между эффективными величинами  $\delta$ , измеренными гравиметрическим методом, с кислородной нестехиометрией межзеренных промежутков поликристаллов, которая оценивалась микрорентгеноспектральным методом.

Установлено, что удельная электропроводность твердых растворов  $\text{SrCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$  возрастает с ростом  $x$  и уменьшается при увеличении  $y$  (рис. 4.3-4). Увеличение удельной электропроводности с ростом концентрации железа связано как с возрастанием средней степени окисления катионов в подрешетке В и соответствующим уменьшением кислородной нестехиометрии, так и с исчезновением геометрических затруднений переноса заряда по связям В - О - В при стабилизации кубической перовскитной структуры. Обнаружено, что в изученной температурной области данные вещества являются полупроводниками  $p$ -типа.

Показано, что при понижении парциального давления кислорода в интервале  $1 \cdot 10^2 + 0,21 \cdot 10^5$  Па при  $T > 750$  К электропроводность керамических образцов  $\text{SrCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$  обратимо уменьшается в 2-8 раз, причем характер изменения величины падения проводимости

Таблица 3.

Физико-химические свойства твердых растворов  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ 

x	y	a, нм	c, нм	d <sub>пикн</sub> кг/м <sup>3</sup>	Средние значения КТР		σ <sub>0</sub> Ом/см 1105К	E кДж/моль 970-1200К
					T, К	α · 10 <sup>6</sup> , К <sup>-1</sup>		
0	0	0,5840	0,7283	4300	300-1000	13,0 ± 0,1	0,35	
0,2	0	0,3865	-	4220	300-700	18,8 ± 0,3	1,55	95 ± 12
					800-1100	29,4 ± 0,8		
0,3	0	0,3866	-	4290	300-750	16,4 ± 0,2	1,86	76 ± 6
					750-1100	29,1 ± 0,4		
0,4	0	0,3867	-	4350	300-650	14,3 ± 0,6	1,95	61 ± 8
					750-1100	30,9 ± 0,7		
0,5	0	0,3871	-	4380	300-750	18,3 ± 0,2	1,26	80 ± 8
					800-1100	33,0 ± 0,2		
0	0,1	0,5835	0,7307	4480	300-900	14,0 ± 0,1		
					940-1100	16,2 ± 0,2		
0	0,2	0,5821	0,7266	4790	300-900	14,0 ± 0,2	0,31	95 ± 12
					900-1100	17,1 ± 0,4		
0	0,3	0,5836	0,7238	5060	300-850	14,0 ± 0,2	0,59	76 ± 6
					900-1100	16,8 ± 0,3		
0,2	0,2	0,3868	-	4877	400-750	15,6 ± 0,1	0,88	80 ± 14
					750-1100	25,3 ± 0,5		
0,3	0,2	0,3875	-	4896	400-900	15,2 ± 0,1	0,91	84 ± 9
					900-1100	24,0 ± 0,7		
0,3	0,3	0,3874	-	4745	400-780	14,8 ± 0,3	0,68	91 ± 15
					800-1100	22,7 ± 0,1		
0,3	0,4	0,3887	-	4700	450-750	16,3 ± 0,7	0,22	75 ± 11
					750-1100	20,2 ± 0,3		
0,4	0,2	0,3872	-	4950	400-750	15,7 ± 0,3	0,71	57 ± 8
					750-1100	25,6 ± 0,1		
0,4	0,3	0,3873	-	4900	400-780	16,0 ± 0,2	0,21	51 ± 4
					800-1100	25,5 ± 0,1		

Δ\* совпадает с закономерностью изменения нестехиометрии твердых растворов.

Для описания зависимости плотности потока кислорода через керамику на основе кобальтита стронция предложено уравнение

$$j = 8k_1^2 \cdot \lg \frac{k_2 p_1^{0,5-k_1}}{k_2 p_2^{0,5-k_1}} - 2k_2^2 (p_1 - p_2) + 14k_1 k_2 (p_1^{0,5} - p_2^{0,5}) + k_3 \quad (3),$$

которое может быть получено подстановкой в закон Вагнера основных положений модели точечных дефектов. Погрешность расчетов по формуле (3) близка к экспериментальной погрешности.

Установлено, что величины кислородионной проводимости  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  при температуре 950 + 1200 К в 3 - 5 раз превышают проводимость  $\text{Bi}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{O}_{1,5}$ . Максимум кислородопроницаемости и ионной проводимости обнаружен в изученном температурном интервале

Поляризационные характеристики электродов, полученных методом распыления нитратов, на твердом электролите  $\text{Bi}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{O}_{1,5}$

Электрод	$p(\text{O}_2)$ , Па	Режим	$\ln(A_0)$	$m$	$E_a$
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$	$1+0,21 \cdot 10^5$	К	$-19,8 \pm 0,4$	$0,37 \pm 0,01$	$114 \pm 3$
		А	$-20,8 \pm 0,6$	$0,47 \pm 0,02$	$126 \pm 4$
$\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$	$1+0,21 \cdot 10^5$	К	$-11,6 \pm 0,4$	$0,61 \pm 0,02$	$79 \pm 3$
		А	$-9,4 \pm 0,2$	$0,62 \pm 0,01$	$64 \pm 1$
$\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$	$1+2 \cdot 10^2$	К	$-13 \pm 2$	$0,57 \pm 0,09$	$75 \pm 9$
		А	$-12 \pm 1$	$0,69 \pm 0,07$	$78 \pm 10$
	$4 \cdot 10^2 + 0,21 \cdot 10^5$	К	$-22 \pm 1$	$0,30 \pm 0,08$	$128 \pm 8$
		А	$-22 \pm 1$	$0,33 \pm 0,07$	$133 \pm 9$
$\text{SrCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	$1+0,21 \cdot 10^5$	К	$-16,5 \pm 0,7$	$0,35 \pm 0,03$	$99 \pm 5$
		А	$-16,0 \pm 0,8$	$0,41 \pm 0,03$	$99 \pm 5$

Примечание: К - катодная поляризация, А - анодная поляризация

для состава  $\text{SrCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ . Поскольку увеличение концентрации меди в системе  $\text{SrCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$  приводит к снижению ионной проводимости, составы, оптимальные для практического использования в качестве материалов кислородных мембран и электродов твердоэлектролитных устройств, находятся в интервале минимально необходимых значений  $y$  и соответствуют величинам  $x = 0,25 + 0,35$ ;  $y = 0,20 + 0,25$ .

В пятой главе изложены результаты исследований состава, электропроводности, поляризационного сопротивления, зависимостей плотности тока от перенапряжения, динамических характеристик оксидных электродов на твердоэлектролитных подложках  $\text{Bi}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{O}_{1,5}$ , а также влияния условий получения на физико-химические свойства электродных слоев. Установлено, что использование метода распыления раствора нитратов над нагретой твердоэлектролитной подложкой для получения оксидных электродов обеспечивает минимальное взаимодействие материалов и улучшение электрохимических свойств электродных слоев. Применение метода вжигания пасты из электродного материала с нитроцеллюлозной связкой приводит к нарушению состава электродов из-за взаимодействия материалов, уменьшению электропроводности слоев. Представлены оптимальные технологические условия получения оксидных электродов, а также результаты исследования структуры, термического расширения, электропроводности и параметров кислородного переноса сложных

оксидов  $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0 + 0,50$ ;  $y = 0 + 0,20$ ) и  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Co}_x)_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{1,5}$  ( $x = 0 + 0,80$ ;  $y = 0 + 0,20$ ), которые были синтезированы и изучены с целью оценки свойств промежуточных слоев, образующихся из-за взаимодиффузии материалов между кобальтитами и твердыми электролитами на основе оксида висмута.

Обнаружено, что поляризационное сопротивление электрода  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$  ниже соответствующих величин для серебряного электрода во всей изученной области температур и парциальных давлений,  $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$  - при высоких парциальных давлениях кислорода. При температурах ниже 770 К на воздухе хорошими характеристиками обладает электрод  $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ , поляризационное сопротивление которого ниже сопротивления серебряного электрода при  $T < 850$  К и электрода  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$  при  $T < 750$  К. Анализ зависимости поляризационного сопротивления электродов  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  от парциального давления кислорода приводит к выводу о сочетании нескольких факторов, лимитирующих скорость электрохимической реакции. Значения поляризационного сопротивления электродов  $\text{SrCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0,2 + 0,3$ ;  $y = 0,2$ ) близки к поляризационному сопротивлению платинового электрода.

Установлено, что в режиме сильной поляризации ( $10 < \eta < 120$  мВ) наилучшими электрохимическими характеристиками в ряду исследованных электродов обладает  $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ , величина перенапряжения которого при плотности анодного тока  $80 \text{ мА/см}^2$  составляет около 40 мВ. При перенапряжении 100 мВ значения плотности тока составляют для электрода  $\text{SrCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$  -  $85 \text{ мА/см}^2$ ,  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$  -  $35 \text{ мА/см}^2$ . Исследованные электрохимические свойства позволяют рекомендовать составы  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{SrCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$  для изготовления электродов высокопоточных электрохимических устройств (кислородных насосов, высокотемпературных электролизеров).

## ВЫВОДЫ

1. Показано образование непрерывной серии твердых растворов с перовскитной структурой в системах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0 + 0,7$ ) и  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ;  $x = 0 + 0,5$ ). Для  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  область существования твердых растворов с орторомбической перовскитной структурой соответствует интервалу  $x = 0 + 0,15$ . Установлено, что при переходе от La к Gd электронная проводимость  $\text{LnCoO}_{3-\delta}$  при  $300 \leq T \leq 700$  К снижается более чем в 10 раз. Обна-

ружено обратимое уменьшение электропроводности образцов  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  при понижении парциального давления кислорода от  $10^5$  до  $10^{-5}$  Па, возрастающее с увеличением температуры и концентрации стронция.

2. Обнаружено, что величина кислородионной проводимости кобальтитов РЗЭ понижается в ряду  $\text{La} > \text{Pr} > \text{Nd}$ . Для твердых растворов  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ионная проводимость уменьшается с ростом  $x$  при  $0 < x \leq 0,4$  и возрастает при  $x > 0,5$ . Числа переноса по кислороду  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  в температурном интервале 970 - 1250 К не превышают 0,002.

3. Подтверждено образование в системе  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  при  $0,20 \leq x \leq 0,50$  непрерывной серии твердых растворов с кубической перовскитной структурой. Обнаружено, что ионная проводимость данных оксидов в интервале температур 970 - 1170 К в 3 - 5 раз превышает проводимость твердого электролита  $\text{Bi}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{O}_{1,5}$ , числа переноса по кислороду составляют  $0,005 + 0,030$ .

4. Установлено образование твердых растворов с тетрагональной перовскитоподобной структурой в системе  $\text{SrCo}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0 + 0,30$ ). Обнаружено понижение удельной электропроводности и кислородопроницаемости при увеличении концентрации меди. Величина ионной проводимости материалов в интервале температур 970 - 1170 К составляет  $0,20 + 0,65$  См/см, числа переноса по кислороду не превышают 0,027.

5. Установлено образование в системе  $\text{SrCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0,2 + 0,5$ ;  $y = 0 + 0,4$ ) непрерывной серии твердых растворов с кубической перовскитной структурой. Обнаружено обратимое понижение электропроводности твердых растворов  $\text{SrCo}(\text{Fe}, \text{Cu})\text{O}_{3-\delta}$  при уменьшении содержания кислорода в газовой фазе. Удельная электропроводность и параметры кислородионного переноса возрастают с ростом  $x$  и уменьшаются при увеличении  $y$ .

6. На основании результатов исследования кислородопроницаемости предложены модели для расчета зависимости плотности потока анионов кислорода через керамику на основе кобальтитов от парциального давления кислорода. Показано, что сопряженный перенос ионов кислорода и электронных носителей заряда в кобальтитах может быть адекватно описан в рамках модели точечных дефектов.

7. Обнаружено существование области твердых растворов со структурой ромбоэдрически искаженного перовскита в системе

$\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{CoO}_{3-\delta}$  при  $y = 0 + 0,10$ . Установлено уменьшение электропроводности и кислородопроницаемости при увеличении концентрации висмута.

8. Подтверждена стабилизация в системе  $\text{BiO}_{1,5}\text{-CoO}_{1,333}$  объемноцентрированной кубической фазы, изоструктурной  $\gamma\text{-BiO}_{1,5}$ . Показана возможность совместной стабилизации оксидами кобальта и иттрия  $\delta^*\text{-BiO}_{1,5}$ . Установлено, что максимум кислородопроницаемости в системе  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Co}_x)_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{1,5}$  соответствует значениям  $x = 0,60 + 0,70$ ;  $y = 0,07 + 0,15$ .

9. В результате исследований электрических и электрохимических свойств электродных слоев на основе кобальтитов РЗЭ и стронция найдено, что поляризационное сопротивление электрода  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$  на твердом электролите  $\text{Bi}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{O}_{1,5}$  ниже сопротивления серебряного электрода в изученном интервале температур  $670 + 970$  К и парциальных давлений кислорода  $1,0 + 0,21 \cdot 10^5$  Па,  $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$  - при высоких давлениях кислорода. Показано, что динамические характеристики электродов на основе кобальтитов РЗЭ превосходят соответствующие характеристики платинового электрода. Величины поляризационного сопротивления электродных слоев  $\text{SrCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$  близки к сопротивлению вожженных платиновых слоев.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Хартон В.В. Физико-химические и электрохимические свойства кобальтитов РЗЭ // Тез. докл. V научн. конф. молодых ученых, Ужгород, 3-9.6.1990, с.84.
2. Хартон В.В., Жук П.П., Вечер А.А., Тоноян А.А. Физико-химические свойства кобальтита лантана, легированного стронцием // Вестник БГУ, сер.2, 1990, № 2, с.8-12.
3. Хартон В.В., Жук П.П., Тоноян А.А., Вечер А.А. Физико-химические свойства легированных кобальтитов лантана и гадолиния // Весці АН БССР, сер.хим.наук, 1990, № 6, с.50-53.
4. Хартон В.В., Жук П.П., Тоноян А.А., Самохвал В.В., Вечер А.А. Физико-химические свойства кобальтита неодима, легированного кальцием и стронцием // Там же, 1991, № I, с.37-41.
5. Хартон В.В., Наумович Е.Н., Жук П.П. Высокопроницаемые материалы для кислородных мембран // Тез. докл. Респ. совещ. "Перспективные проницаемые материалы, технологии и изделия на их



- основе", Минск, 23-24.4.1991, с.31-32.
6. Хартон В.В., Жук П.П., Демин А.К., Тоноян А.А., Вечер А.А. Кислородопроницаемые материалы на основе кобальтита стронция // Тез.докл. Всесоюз.н.конф. "Современное состояние аналитического приборостроения в области анализа газовых сред и радиоспектроскопии", Смоленск, 22-24.4.1991, с.72-73.
  7. Хартон В.В., Жук П.П., Наумович Е.Н., Зинкевич М.В., Вечер А.А. Кислородопроницаемый керамический материал // Положительное решение по заявке на выдачу патента № 4878197/33 от 25.4.1991.
  8. Хартон В.В., Жук П.П., Тоноян А.А., Вечер А.А. Влияние легирования щелочноземельными элементами на свойства кобальтита гадолиния // Вестн АН БССР, сер.хим.наук, 1991, № 3, с.35-38.
  9. Жук П.П., Зинкевич М.В., Хартон В.В., Вечер А.А. Физико-химические свойства кобальтита лантана, легированного висмутом // Вестник БГУ, сер.2, 1991, № 2, с.18-21.
  10. Жук П.П., Хартон В.В., Тоноян А.А., Наумович Е.Н. Физико-химические свойства кобальтита гадолиния, легированного кальцием // Изв.АН СССР, Неорг.мат., 1991, т.27, № 6, с.1294-1297.
  11. Хартон В.В., Жук П.П., Наумович Е.Н., Вечер А.А., Тоноян А.А. Высокопроницаемый керамический материал // Положительное решение по заявке на выдачу патента № 4878186/33 от 17.9.1991 г.
  12. Хартон В.В., Жук П.П., Тоноян А.А., Жабко Т.Е., Вечер А.А. Свойства твердых растворов  $\text{La}_{0,70-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0 + 0,20$ ) // Изв.АН СССР, Неорг.мат., 1991, т.27, № 12, с.2610-2613.
  13. Shuk P., Kharton V., Samochval V. Mixed Conductors on the Lanthanid Cobaltites Basis // in: "Systems with Fast Ionic Transport", Trans Tech Publications, Germany, 1991, vol.76, p.161-164.
  14. Хартон В.В., Асташко В.В., Жук П.П., Демин А.К., Николаев А.В., Гилевич М.П., Вечер А.А. Физико-химические свойства твердых растворов  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$  // Вестн АН Беларусі, сер.хим. наук, 1992, № 1, с.47-50.
  15. Хартон В.В., Наумович Е.Н., Жук П.П., Тоноян А.А., Вечер А.А. Смешанные проводники системы оксид висмута - оксид кобальта - оксид иттрия // Там же, 1992, № 2, с.35-42.
  16. Хартон В.В., Асташко В.В., Жук П.П., Демин А.К., Тоноян А.А., Гилевич М.П., Вечер А.А. "Кислородопроницаемые материалы  $\text{SrCo}(\text{Me})\text{O}_{3-\delta}$  (Me = Mn, Cr, Ni) // Там же, 1992, № 3/4, с.70-75.
  17. Хартон В.В., Жук П.П., Вечер А.А., Асташко В.В., Гурло А.Ч. Физико-химические свойства кобальтита лантана, легированного

- свинцом // Вестник БГУ, сер.2, 1992, № I, с.19-22.
- 18.Хартон В.В., Наумович Е.Н., Асташко В.В., Жук П.П., Демин А.К. Перенос кислорода в кобальтитах РЗЭ и стронция // Тез. докл. XI Сопещения по кинетике и механизму хим.реакций в твердом теле, Минск, 22-26.6.1992, с.299-301.
  - 19.Хартон В.В., Наумович Е.Н., Жук П.П. Кислородно-ионная проницаемость в смешанных проводниках на основе стабилизированной  $\delta$ -фазы  $Bi_2O_3$  // Там же, с.301-302.
  - 20.Хартон В.В.,Наумович Е.Н.,Жук П.П,Демин А.К.,Николаев А.В. Физико-химические и электрохимические свойства электродных материалов  $Ln(Sr)CoO_3$ //Электрохимия,1992,т.28,вып.II,с.1693-1702.
  - 21.Shuk P., Vecher A., Kharton V., Tichonova L., Wiemhsfer H.-D., Guth U., Gspel W. Investigations of Based on Rare Earth Manganites or Cobaltites Electrodes for Oxygen Sensors // Abstr. Int. Symp. "Euroensors VI", San Sebastian (Spain), 5-7.10.1992, p.206.
  - 22.Kharton V., Shuk P., Demin A., Wiemhsfer H.-D., Gspel W. Ionic Conductivity of Defect Perovskite-Like  $Ln(Sr)CoO_3$  ( $Ln=La..Gd$ ) and  $SrCo(Me)O_{3-\delta}$  ( $Me = Cr..Cu$ ) // Abstr. IV Europ. Conf. Sol. State Chem., Dresden (Germany),7-9.9.1992, p.36.
  - 23.Shuk P., Naumovich E., Kharton V., Vecher A., Wiemhsfer H.-D., Gspel W. Electroceramics on the Basis of Bismuth Oxide // Abstr. Int. Conf. "Electroceramics III", Maubeuge (France), 8-12.6.1992, p.21-23.
  - 24.Хартон В.В.; Жук П.П., Демин А.К., Николаев А.В.; Тоноян А.А., Вечер А.А. Физико-химические свойства  $Ln_{1-x}Sr_xCoO_3$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd$ ) // В сб.: "Ионика твердого тела", "Наука", Уральское отделение, 1992, с.3-13.
  - 25.Хартон В.В., Наумович Е.Н., Асташко В.В., Демин А.К., Николаев А.В. Материалы и технологии получения электрохимических кислородных мембран // Тез.докл. X (Всесоюзн.) конф. по физхимии и электрохимии ионных расплавов и тв.электролитов, г.Екатеринбург, 27-29.10.1992, с.63.
  - 26.Хартон В.В., Наумович Е.Н., Вечер А.А., Николаев А.В. Физико-химические свойства твердых растворов на основе стабилизированной  $\delta$ -фазы  $Bi_2O_3$  // Там же, с.148.
  - 27.Хартон В.В., Демин А.К., Николаев А.В.,Тоноян А.А., Вечер А.А. Физико-химические свойства  $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$  // Известия РАН, Неорг.мат., 1992, т.28, № 8, с.1755-1759.

АВ 36.498

Подписано к печати "4" мая 1993 г. Формат 60×84 1/16  
Объем печ.л.І. Тираж 100 экз. Заказ № 210  
Отпечатано на ротапринтере Белгосуниверситета.  
220080, г.Минск, пр.Ф.Скорины, 4.