

УДК 541.128.183

М.И. ИВАНОВСКАЯ, Е.А. ОВОДОК, Д.А. КОТИКОВ

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА И ОКСИДА ИНДИЯ В НАНОКОМПОЗИТЕ Au–In₂O₃, СИНТЕЗИРОВАННОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Mutual influence of gold and indium oxide in nanocomposite Au–In₂O₃ prepared by the sol-gel method has been shown in the paper. It was established by IR and optical spectroscopy that the chemical interaction between In₂O₃ and Au^{III} is accompanying by the transfer of electron density and the formation of (Au⁰)_nAu^{(3-δ)+} clusters under heating of the nanocomposite. The interaction between indium oxide and Au nanoclusters led to the formation of active centers of adsorption and activation of CO and oxygen, which provide possibility of the occurrence of low-temperature oxidation of carbon monoxide.

Известно, что золото отличается высокой химической инертностью и не обладает активностью в адсорбционно-каталитических процессах. Однако было установлено, что каталитические свойства наноразмерных частиц золота на поверхности оксидов-носителей существенно отличаются от металлического золота в низкотемпературном окислении СО [1]. Выявлена зависимость каталитической активности золота в этом процессе от размера частиц – активными являются только частицы с размерами 3÷5 нм. Высокая каталитическая и фотокаталитическая активность нанокластеров золота при окислении СО наблюдается на разных по химической природе оксидах – TiO₂, SnO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO [2]. Показано влияние размера частиц и способа введения золота на изменение электропроводности полупроводниковых материалов Au–In₂O₃ при воздействии СО [3]. Природа высокой активности нанокластеров Au в системах с оксидами металлов остается невыясненной. Имеются данные о том, что низкотемпературная каталитическая активность систем Au/MO_x зависит не только от размеров частиц золота, но и от соотношения в них металлической (Au⁰) и окисленной (Au^{III}) форм [4]. В [5] показано, что наиболее активными в каталитическом окислении СО являются наночастицы золота с равным содержанием в них металлического и окисленного состояния. Возможность стабилизации окисленных состояний золота зависит от особенностей его взаимодействия с оксидом металла. Цель данной работы – выявить физико-химическое состояние наночастиц золота и оксида индия в нанокомпозите Au–In₂O₃, синтезированном введением Au^{III} в золь In(OH)₃ с последующим прогревом системы для кристаллизации оксида индия. Таким способом получен газочувствительный материал для газовых сенсоров с высокой чувствительностью к СО в низкотемпературной области [3].

Материал и методика

Было проведено сравнительное исследование образцов In₂O₃ и Au–In₂O₃. Порошки и пленки In₂O₃ и Au–In₂O₃ получали из коллоидных дисперсий In(OH)₃, в случае Au–In₂O₃ (0,01÷1,0 мас. % Au) в золь In(OH)₃ вводили раствор HAuCl₄. Золь гидроксида индия получали путем гидролиза водного раствора In(NO₃)₃ раствором аммиака, отмыванием осадка In(OH)₃ от примесей, введением диспергирующих нитрат-анионов и обработкой ультразвуком. Использовали золь-гель методику синтеза металлоксидных материалов, разработанную ранее для изготовления газочувствительных слоев химических сенсоров [6]. Для получения порошков золь переводили в гель и ксерогель сушкой при 50 °С и прогревали при 700 °С 2 ч. После нанесения золя на кварцевые стекла, сушки и нагревания в аналогичных условиях образовывались пленки.

Особенности состояния Au и In_2O_3 исследовали методами ИК-спектроскопии и оптической спектроскопии. ИК-спектры порошкообразных образцов записывали на спектрометре AVATAR 330 (Thermo Nicolet) в области $400\div 4000\text{ см}^{-1}$ методом диффузионного отражения с использованием специальной приставки. Запись оптических спектров поглощения пленок проводили на спектрофотометре SPECORD M40, использовали два источника излучения: в видимой области (диапазон $320\div 750\text{ нм}$) и в УФ-области (диапазон $185\div 360\text{ нм}$).

Результаты и их обсуждение

Особенности формирования кристаллических оксидных фаз при термической дегидратации стабилизированных электролитами гидрозолей гидроксидов металлов определяются процессами структурообразования в золях и при переходе их в гель и ксерогель. Повышение pH в процессе гидролиза $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ первоначально приводит к образованию гидроксокомплексов, содержащих полиядерные катионы разного состава $\text{In}(\text{OH})^{2+}$, $\text{In}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{In}_4(\text{OH})_6^{6+}$, а затем $\text{In}(\text{OH})_3$ [7]. Стабилизирующие золь нитрат-ионы влияют на процессы структурообразования на стадиях формирования мицелл гидрозолей, протекающих с их участием и при кристаллизации оксидных фаз [8].

Золь $\text{In}(\text{OH})_3$, стабилизированный азотной кислотой, содержит положительно заряженные коллоидные частицы. В таком гидрозоле мицеллы имеют следующее строение: $\{m[\text{In}(\text{OH})_3] n\text{H}^+ (n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+} x\text{NO}_3^-$. В золях происходят процессы самопроизвольного соединения частиц в пространственные структуры через прослойку жидкой среды. Такие пространственные сетки наблюдаются в электронном микроскопе при нанесении золя на подложки [9]. При высушивании золя происходит частичная потеря воды и коагуляция частиц гидроксида с образованием трехмерной сетки геля, при этом нитрат-анионы оказываются в структуре формирующегося оксида [10].

При введении раствора золота (III) в золь гидроксида индия сохраняется стабильность золя. Полная идентичность ИК-спектров ксерогелей $\text{In}(\text{OH})_3$ и $\text{Au-In}(\text{OH})_3$ по положению линий In–O(H) и их интенсивности указывает на отсутствие влияния золота на симметрию координационного окружения ионов индия в полиэдрах $[\text{In}(\text{OH})_6]$ и силовые постоянные связей In–O в них. Растворы золота (III), как известно, являются неустойчивыми, самопроизвольно и при сушке происходит гидролиз $[\text{AuCl}_4]^-$ с восстановлением до металла. При этом золото не выпадает в осадок, а переходит в коллоидный раствор, о чем свидетельствует появление характерной окраски раствора. Коллоидные частицы золота, образующиеся при гидролизе раствора HAuCl_4 , имеют отрицательный заряд [11], мицеллы в соответствии с представлениями коллоидной химии могут иметь следующее строение: $\{m[\text{Au}] n\text{AuCl}_4^- (n-x)\text{H}^+\}^{x-} x\text{H}^+$.

Таким образом, в синтезированном коллоидном растворе гидроксида индия с добавлением золота присутствуют мицеллы двух типов, различие зарядов которых обеспечивает высокую степень гомогенности их распределения в золе и ксерогеле. Коллоидные частицы золота могут при этом препятствовать самоорганизации частиц гидроксида индия в ксерогеле.

Ранее установлено замедление процессов дегидратации и кристаллизации оксидной фазы при нагревании ксерогеля $\text{Au-In}_2\text{O}_3$ в сравнении с In_2O_3 [12].

Из ИК-спектров образцов, прогретых при $700\text{ }^\circ\text{C}$, следует, что в $\text{Au-In}_2\text{O}_3$ (0,5 мас. % Au), в отличие от In_2O_3 , существенно увеличивается содержание OH-групп и изменяется характер их связывания с оксидом индия (рис. 1). Наблюдаемая высокая концентрация OH-групп, непосредственно связанных с катионами индия (колебания в области $780\div 1153\text{ см}^{-1}$) в нанокompозите $\text{Au-In}_2\text{O}_3$, должна благоприятным образом сказываться на его каталитической активности. Методом мессбауэровской спектроскопии на ^{57}Fe и ^{197}Au было показано, что решающее влияние на каталитическую активность $\text{Au-Fe}_2\text{O}_3$ в реакции окисления CO оказывают удельная поверхность и содержание Fe–OH [4]. Роль OH-групп в каталитическом процессе состоит в активации молекулярного кислорода, невозможной на частицах золота.

По данным ИК-спектров, в $\text{Au-In}_2\text{O}_3$ не только существенно выше концентрация OH-групп, но и слабее их связывание, чем в In_2O_3 . Наблюдаемое уменьшение частот колебаний $\delta(\text{In-O-H})$ в $\text{Au-In}_2\text{O}_3$ ($780, 930, 1030\text{ см}^{-1}$) относительно In_2O_3 ($810, 975, 1050\text{ см}^{-1}$) обусловлено изменением силовой посто-

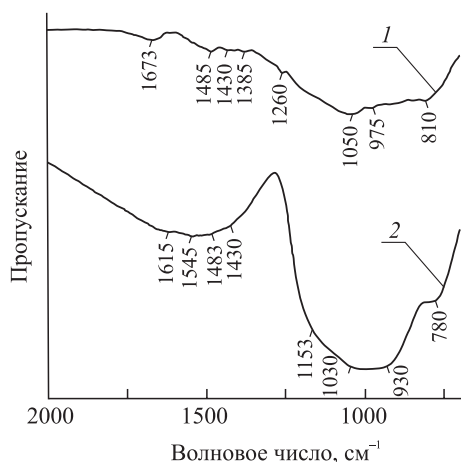


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров образцов In_2O_3 (1) и $\text{Au-In}_2\text{O}_3$ (0,5 мас. % Au) (2) после прогрева при $700\text{ }^\circ\text{C}$

По данным ИК-спектров, в $\text{Au-In}_2\text{O}_3$ не только существенно выше концентрация OH-групп, но и слабее их связывание, чем в In_2O_3 . Наблюдаемое уменьшение частот колебаний $\delta(\text{In-O-H})$ в $\text{Au-In}_2\text{O}_3$ ($780, 930, 1030\text{ см}^{-1}$) относительно In_2O_3 ($810, 975, 1050\text{ см}^{-1}$) обусловлено изменением силовой посто-

янной связи In–O и может быть вызвано влиянием на эту связь Au (Au^{III}), атомная масса которого больше, чем In [13].

Наличие интенсивной полосы поглощения в ИК-спектре **Au–In₂O₃** в области 1428÷1545 см⁻¹, соответствующей колебаниям связей в адсорбированных формах карбонатно-карбоксилатных структур, может свидетельствовать о развитой поверхности и высокой ее адсорбционной способности по отношению к молекулам газов из воздушной среды [14]. Наблюдается сдвиг частот колебаний связей C–O в адсорбированных группировках на **Au–In₂O₃** относительно **In₂O₃** в сторону больших значений на 45÷60 см⁻¹, что указывает на характер их связывания с поверхностью оксида индия и может быть обусловлено изменением электроноакцепторной способности In³⁺ в присутствии Au [14–16].

Большая ширина полосы поглощения колебаний связей в адсорбированных поверхностных карбонатных структурах свидетельствует о многообразии типов таких карбонатных форм, что отражает неоднородность свойств поверхности **Au–In₂O₃**. Многообразие типов поверхностных COO⁻-структур и их концентрация существенно больше на поверхности оксидов с дефектной кристаллической решеткой [16]. В присутствии золота, как показано в [12], замедляются процессы дегидратации In(OH)₃ и кристаллизации In₂O₃. Повышение температуры этих процессов, как правило, способствует увеличению нестехиометрии оксида, обусловленной образованием кислородных вакансий [17]. В случае нестехиометрического In₂O₃ адсорбция происходит преимущественно катионами, при этом возможны различные типы связывания. Различие в ионности-ковалентности такой связи будет оказывать влияние на частоты колебаний связей в адсорбированных структурах [14, 15]. С возрастанием частоты $\nu(\text{CO})$ колебаний в адсорбированных молекулах их связь становится менее ионной, электронная пара CO₂ и (или) COO⁻ в меньшей степени смещается на свободные молекулярные орбитали центров адсорбции: (CO₂^{+δ} → In^{(3-δ)+}). Изменение электроноакцепторных свойств In³⁺ может быть вызвано взаимодействием In₂O₃ с кластерами золота. Для наноразмерных частиц золота, как правило, характерен дефицит электронной плотности *d*-состояния [18]. Это может быть обусловлено присутствием в нанокластерах наряду с Au⁰ окисленных состояний золота, стабилизированных кристаллической решеткой оксида индия. Известно явление сильного химического взаимодействия между оксидом металла и нанесенным благородным металлом, оказывающее решающее влияние на каталитические свойства системы [19, 20]. Степень взаимодействия золота и оксида индия усиливается с увеличением отклонения оксидной структуры от стехиометрии, что наиболее характерно при золь-гель методе синтеза оксида [8, 21].

Для кубической фазы оксида индия характерен недостаток кислорода. Присутствие в In₂O₃ атомов In в координации [InO₅] подтверждается теоретическими расчетами и спектроскопическими данными (ИК, КР) [22]. В структуре типа C–M₂O₃, к которой относится C–In₂O₃, атомы индия находятся в координации шести атомов кислорода, расположение которых в полиэдрах отличается – присутствует два типа полиэдров [InO₆] [23]. Схематически октаэдры двух типов в кристаллической решетке C–In₂O₃ представлены на рис. 2. Структуру C–In₂O₃ можно рассматривать как структуру флюорита CaF₂, из которой удалена одна четверть анионов с частичным пространственным перераспределением атомов. У четвертой части атомов индия отсутствуют два атома кислорода на концах телесной диагонали, а у остальных – на концах диагонали грани. В [InO₆] первого типа все расстояния In–O равны 2,18 Å, у полиэдров второго типа, которых в оксиде индия больше, расстояния In–O неодинаковы и составляют: 2,13, 2,19, 2,23 Å, при этом наблюдается некоторое искажение в тетраэдр-

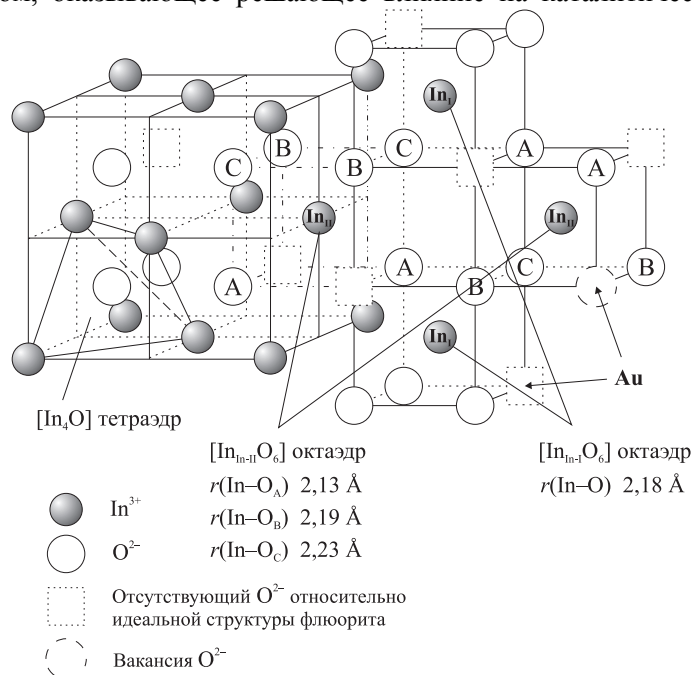


Рис. 2. Идеализированная C–In₂O₃ кубическая структура оксида индия

предделением атомов. У четвертой части атомов индия отсутствуют два атома кислорода на концах телесной диагонали, а у остальных – на концах диагонали грани. В [InO₆] первого типа все расстояния In–O равны 2,18 Å, у полиэдров второго типа, которых в оксиде индия больше, расстояния In–O неодинаковы и составляют: 2,13, 2,19, 2,23 Å, при этом наблюдается некоторое искажение в тетраэдр-

рическом окружении кислорода атомами индия $[OIn_4]$. Как правило, кислородные вакансии образуются в наиболее удаленных узлах кристаллической решетки.

Указанные особенности кубической структуры $C-In_2O_3$ способствуют формированию разных типов дефектов в зависимости от того, на каких центрах происходит локализация избыточных электронов, обеспечивающих высокую проводимость нестехиометрического оксида индия. В литературе рассматриваются различные механизмы дефектообразования с появлением одно- и двухзарядных кислородных вакансий, узельных In_s^{2+} и междоузельных In_i^{m+} ($m = 1, 2, 3$) [24–28]. На основании электрофизических измерений сделано заключение, что доминирующими дефектами при низкой температуре являются кислородные вакансии, при более высокой температуре (< 600 °C) – междоузельные ионы индия [24]. Из термодинамических расчетов [25] следует, что квазиметаллическая проводимость In_2O_3 в области температур < 550 °C обусловлена присутствием ионов индия в низких степенях окисления и легкостью обмена электронами между ними: $2In^{2+} \rightarrow In^+ + In^{3+}$. При некотором отклонении от стехиометрии возможно формирование ассоциированных дефектов из кислородных вакансий и катионов индия, что может приводить к образованию кластеров In_n [26, 27]. Отметим, что для структуры $C-In_2O_3$ характерна большая степень отклонения от стехиометрии без фазового перехода $C-In_2O_3 \rightarrow H-In_2O_3$ [28].

Кристаллическая решетка оксида индия допускает вхождение Au^{III} в кислородные вакансии кристаллической решетки In_2O_3 в процессе термической дегидратации ксерогеля (см. рис. 2). Этот процесс будет способствовать стабилизации окисленного состояния золота, частичная компенсация положительного заряда Au^{III} может происходить за счет электронов проводимости, локализованных в кислородных вакансиях или на соседних атомах In^{2+} . Такой частичный перенос электронной плотности от In_2O_3 к кластерам $Au^{m+}(Au)_n$ приводит к снижению электропроводности $Au-In_2O_3$ относительно In_2O_3 .

Ионы Au^{2+} нестабильны в обычных условиях, более стабильным является состояние Au^+ . Однако в кислородной вакансии кристаллической решетки In_2O_3 и в кластерах Au_n на поверхности оксида возможна стабилизация состояний $Au^{(3-\delta)+}$ с промежуточными степенями окисления [29]. Более вероятно [16, 19, 20] образование смешанных структур $Au^+(Au^{3+}O_2)$ на границе кластеров $(Au)_n$ с In_2O_3 . Для Au^+ характерна линейная координация, для Au^{3+} – тетраэдрическая, Au^+ может стабилизироваться на кислороде кристаллической решетки, соседнем с кислородной вакансией в In_2O_3 , Au^{3+} – в поверхностной кислородной вакансии в окружении трех атомов индия. Формирование в нанокompозите $Au-In_2O_3$ кластеров $Au^+(Au^{3+}O_2)(Au^0)_n$ с закреплением $Au^{(3-\delta)+}$ в поверхностной кислородной вакансии In_2O_3 создает смешанные центры адсорбции и активации молекул CO на границе раздела «металл – оксид».

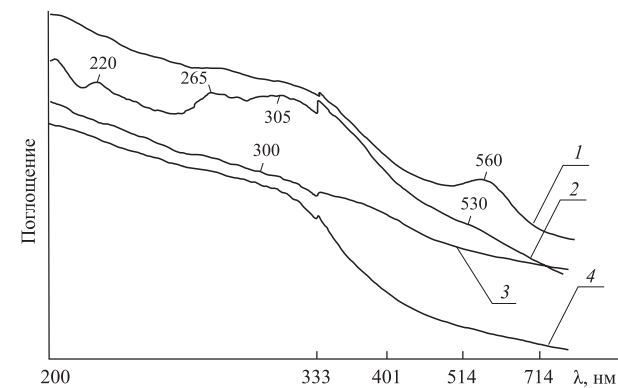


Рис. 3. Оптические спектры пленок $Au-In_2O_3$ с различным содержанием Au (мас. %):

1 – 1; 2 – 0,5; 3 – 0,2; 4 – 0,01; после прогрева при 700 °C

Участвием различных состояний золота и катионов индия в образовании смешанного активного комплекса можно объяснить повышение эффективности активации молекул CO при невысокой температуре их каталитического окисления [3]. Ранее была показана возможность стабилизации подобных состояний благородных металлов (Rh, Pd) в кристаллической решетке диоксида цезия [30]. Явление химического взаимодействия высокодисперсных частиц таких металлов с оксидными матрицами хорошо изучено на примере многих оксидов, используемых в качестве катализаторов [2, 4, 5, 17–21, 30, 31].

Данные оптической спектроскопии подтверждают наличие взаимодействия между компонентами в нанокompозите $Au-In_2O_3$. Оптические спектры пленок $Au-In_2O_3$ с разным содержанием золота представлены на рис. 3. Малая интенсивность плазмонного поглощения в области 530 нм в спектре образца $Au-In_2O_3$ (0,5 мас. % Au) может быть подтверждением высокой дисперсности золота в нем [2]. Частицы золота в таких пленках имеют размеры $3 \div 6$ нм [3].

С увеличением концентрации золота полоса поглощения смещается в область 560 нм и увеличивается ее интенсивность, что свидетельствует о росте размера частиц Au. В оптических спектрах образ-

цов **Au–In₂O₃** (0,01÷0,5 мас. % Au) наблюдаются слабые полосы поглощения в области 300÷305 нм. Некоторые авторы [32] связывают появление поглощения с образованием кластеров Au_n ($n < 10$). Они могут быть стабилизированы в результате взаимодействия между Au^{III} и нестехиометрическим оксидом индия. Наиболее активными для взаимодействия с Au являются, как отмечено выше, кислородные вакансии In₂O₃. Имеются данные о том, что поглощение при 304 нм характерно для кластеров In_n [33]. При формировании оксида индия путем термической дегидратации гидроксида наиболее характерными дефектами структуры являются однозарядные кислородные вакансии (*F*-центры) и In²⁺. С учетом сказанного появление поглощения в спектре **Au–In₂O₃** при 300 нм может свидетельствовать об образовании смешанных кластеров Au–In. При вхождении ионов золота в поверхностную кислородную вакансию кристаллической решетки оксида индия они могут быть окружены несколькими атомами индия – AuIn_n ($n < 4$). Контакты In–Au необходимы для образования активных комплексов при низкотемпературном каталитическом окислении СО. Ранее рост каталитической активности наблюдали при образовании In–Pt [21].

На изменение симметрии координационного окружения некоторых ионов индия в **Au–In₂O₃** указывает появление линии поглощения при 220 нм и усиление линии при 265 нм. Поглощение в этой области обусловлено переходами с переносом заряда между O²⁻ и катионами индия. Полоса поглощения при 265 нм, наблюдаемая и в пленках оксида индия (без Au), может быть следствием присутствия In³⁺ в координации пяти атомов кислорода [InO₅], что весьма характерно для In₂O₃ [22, 34], а полоса при 220 нм, характерная только для спектра пленок **Au–In₂O₃**, может быть обусловлена переносом O²⁻ → In³⁺ в координации [InO₅Au].

* * *

Сравнительные данные ИК- и оптической спектроскопии образцов **Au–In₂O₃** и **In₂O₃**, синтезированных золь-гель методом, показывают наличие взаимного влияния компонентов – Au и In₂O₃ – на химическое состояние поверхности их наночастиц в **Au–In₂O₃**. Наблюдаемые явления взаимодействия между кластерами золота и оксидом индия на границе фаз со стабилизацией окисленных состояний золота и увеличением концентрации гидроксильных групп, координированных индием, могут объяснить высокую активность наноконкомпозита **Au–In₂O₃** в реакции низкотемпературного окисления СО, протекающего с образованием промежуточных активированных комплексов [2, 31].

1. Бухтияров В. И. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 6. С. 596.
2. Rotello V. Nanoparticles building blocks for nanotechnology. New York, 2004. P. 1124.
3. Оводок Е.А., Ивановская М.И., Котиков Д.А. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2009. № 3. С. 3.
4. Wagner F., Galvango S., Milone C. et al. // Chem. Soc. Farad. Trans. 1997. Vol. 93. P. 3403.
5. Bamwenda G., Tsubota S., Nakamura T. et al. // Catal. Lett. 1997. Vol. 44. P. 83.
6. Ivanovskaya M., Bogdanov P. // Sensors and Actuators B. 1998. Vol. 53. P. 92.
7. Фиштек И.Ф., Ватаман И.И. Термодинамика гидролиза ионов металлов. Кишинев, 1988. С. 294.
8. Ивановская М.И., Богданов П.А., Гурло А.Ч., Ивашкевич Л.С. // Неорг. материалы. 1998. Т. 34. № 3. С. 329.
9. Гурло А., Свиридов В., Ивановская М. // Тез. 2-й Междунар. конф. «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии». СПб., 1998. С. 248.
10. Gurlo A., Ivanovskaya M., Pfau A., Weimar U. // Thin Solid Films. 1997. Vol. 307. P. 288.
11. Химическая энциклопедия: в 5 т. М., 1990. Т. 2. С. 333.
12. Ivanovskaya M., Kotsikau D., Ovodok E. // Mater. Intern. Meet. Clusters and nanostructured materials. Uzhgorod, 2009. P. 83.
13. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры минералов. М., 1976.
14. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск, 1984. С. 57.
15. Кузьмицкая Ю.С., Одегова Г.В., Васильева Н.А. и др. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 6. С. 921.
16. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М., 1978.
17. Frolova E., Ivanovskaya M. // Defect and Diffusion Forum. Annual Retrospective VII. Switzerland: Trans. Tech. Publ. 2005. Vol. 242-244. P. 143.
18. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и оксидах. М., 1981.
19. Шпиро Е.С., Дюсебнина Б.Б., Ткаченко О.П. и др. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 3. С. 638.
20. Миначев Х.М., Антошин Г.А., Шпиро Е.С. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 6. С. 1365.
21. Romanovskaya V., Ivanovskaya M., Bogdanov P. // Sensors and Actuators B. 1999. Vol. 56. P. 31.
22. Поротников Н., Кондратов О. // Журн. неорг. химии. 1993. Т. 38. № 4. С. 653.
23. Уэльс А. Структурная неорганическая химия: в 3 т. М., 1987. Т. 2. С. 252.
24. Попов В., Морозова Л. // Журн. неорг. химии. 1995. Т. 40. № 1. С. 37.
25. Соловьева А.Е., Жданов В.А., Марков В.Л., Швангирадзе Р.Р. // Неорг. материалы. 1982. Т. 18. № 5. С. 825.
26. Wit J. H. // J. Solit State Chem. 1977. Vol. 20. P. 143.

27. Sasaki K., Seifert H.P., Gauker L.J. // J. Electrochem. Soc. 1994. Vol. 141. № 10. P. 2759.
28. Соловьева А.Е. // Огнеупоры. 1987. № 7. С. 22.
29. Ivanovskaya M. // Electron Technology. 2000. Vol. 1. № 1-2. P. 51.
30. Pfau A., Schierbaum K.D. // Surface Science. 1994. Vol. 312. P. 71.
31. Савченко В.И. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 3. С. 462.
32. Weiher R. // J. Appl. Phys. 1962. Vol. 33. P. 2834.
33. Tuzovskaya I., Bogdanchikova N., Gurin V. et al. // Chem. Phys. 2007. Vol. 338. P. 23.
34. Польгуев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М., 1990. С. 165.

Поступила в редакцию 09.06.10.

Мария Ивановна Ивановская – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИИФХП БГУ.

Евгений Андреевич Оводок – аспирант кафедры физической химии. Научный руководитель – М.И. Ивановская.

Дмитрий Анатольевич Котиков – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии.