

УДК 666.3

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (La_{0.9}Sr_{0.1})[(Ga_{1-x}Cr_x)_{0.8}Mg_{0.2}]O_{3-δ} (x = 0–0.35)

© 2006 г. Е. Д. Политова*, А. К. Аветисов*, Р. Р. Зиннуров**, Г. М. Калева*,
В. З. Мордкович**, А. В. Мосунов*, С. Ю. Стефанович*

*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

**Центр исследований и разработок "ЮКОС", Москва

Поступила в редакцию 29.06.2005 г.

Синтезированы перовскитоподобные керамические твердые растворы (La_{0.9}Sr_{0.1})[(Ga_{1-x}Cr_x)_{0.8}Mg_{0.2}]O_{3-δ} (x = 0–0.35). Изучены параметры структуры, микроструктура и электропроводящие свойства керамик. Результатом катионных замещений является сжатие решетки с ростом x, повышение суммарной электропроводности вследствие усиления электронной составляющей при предполагаемом снижении ионной составляющей.

ВВЕДЕНИЕ

Реактор конверсии метана, основанный на принципе выделения кислорода воздуха через смешанопроводящую оксидную мембрану, предложен в 1988 г. [1]. Начиная с 1995 г., широким фронтом ведутся научно-исследовательские и конструкторские работы, направленные на создание новой мембранной технологии получения синтез-газа [2].

В качестве кислородселективной мембраны можно использовать ионпроводящие оксиды, однако преимуществом мембраны, являющейся смешанным ионно-электронным проводником, является возможность проведения реакции без использования внешнего источника тока. Согласно предварительным оценкам, использование мембранной технологии в промышленных масштабах позволит сократить стоимость производства синтез-газа до 30% в сравнении с известными используемыми в промышленности методами [2].

Оксидный материал мембраны является ключевым звеном новой технологии. Для практического использования необходимы материалы, способные длительное время сохранять структурную и механическую стабильность в жестких условиях реакции конверсии метана: при температурах выше 800°C и перепаде парциального давления кислорода от окислительной атмосферы (воздух) на одной стороне мембраны до восстановительной (метан) на другой. Для обеспечения интенсивного транспорта кислорода оксиды должны иметь высокие сопоставимые значения ионной и электронной составляющих проводимости (≥ 0.1 – 1 См/см). Необходима также совместимость материала оксида с другими компонентами реактора по коэффициенту термического расширения.

Условием обеспечения высокой ионной проводимости является наличие незанятых позиций в анионной подрешетке, энергетически эквивалентных занятым позициям, по которым миграция ионов кислорода осуществляется с достаточной малой энергией активации (< 1 эВ) [3]. Наиболее перспективными с этой точки зрения считаются структуры флюорита, перовскита и производные от структуры перовскита. Относительно простая структура перовскита ABO₃ наиболее интересна в плане создания оксидов с высокой ионно-электронной проводимостью. Вариации обеих составляющих проводимости обеспечиваются гетеровалентными замещениями катионов А и В.

В течение последних 10 лет наиболее интенсивно изучали свойства Co- и Fe-содержащих перовскитов (La,A)CoO₃ и (La,A)FeO₃ с целью создания мембранных материалов для сепарации кислорода [4]. Однако, несмотря на высокую ионную проводимость Co-содержащих составов, достигающую 1 См/см выше 800°C, высокие значения коэффициента термического расширения ($> 25 \times 10^{-6}$ K⁻¹) и низкая термодинамическая стабильность определяют низкую химическую и механическую стабильность указанных оксидов в условиях реакции конверсии метана. Так, воздействие восстановительной атмосферы сопровождается возникновением значительной нестехиометрии по кислороду, вследствие чего наблюдается трансформация структуры перовскита в перовскитоподобную, но более компактную структуру браунмиллерита, а затем – разложение материала на многофазную смесь и сегрегация частиц кобальта на поверхности мембраны [5].

С целью повышения стабильности ферритов-кобальтитов изучали влияние дополнительных замещений катионов А и В катионами со стабиль-

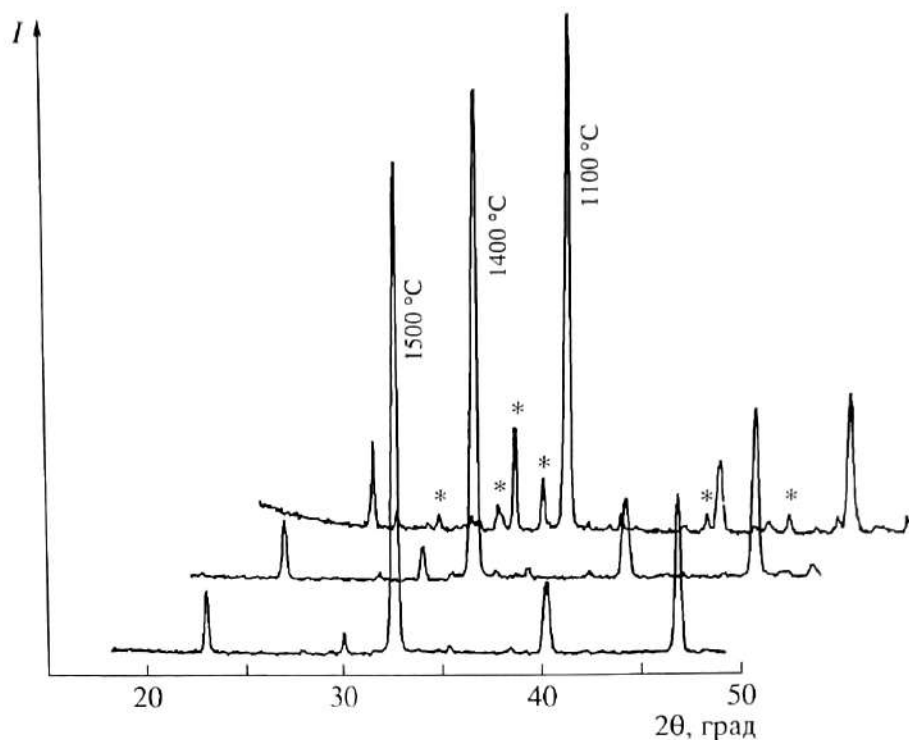


Рис. 1. Дифрактограммы образцов с $x = 0.35$, полученных при $t_1 = 1100^\circ\text{C}$ (5 ч), $t_2 = 1400^\circ\text{C}$ (4 ч) и $t_3 = 1500^\circ\text{C}$ (4 ч) (пики примесных фаз отмечены звездочками).

ной степенью окисления – Ba^{2+} , Ga^{3+} , Zr^{4+} [6–10]. Указанные замещения улучшали стабильность оксидов, однако перспективные материалы на основе кобальтитов до сих пор не созданы.

Высокая проводимость по кислороду, сочетающаяся со стабильностью в широком интервале парциальных давлений кислорода, обнаружена у оксидов на основе галлата лантана $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_y$ [11–13]. На примере отдельных составов было также показано, что при дополнительном модифицировании ионпроводящих оксидов на основе галлата лантана катионами переходных элементов (Fe , Ni , Co , Cr) можно получать смешано-проводящие оксиды с высокими проводящими характеристиками [14–18]. Керамический твердый раствор $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_{2.85}$ проявляет наиболее высокую ионную проводимость по кислороду при температурах выше 800°C [11–13, 19–21]. Нами проведены исследования твердых растворов на основе этого состава, в которых катионы галлия замещали катионами железа, никеля или марганца [22–26]. Установлено формирование твердых растворов во всей области концентраций при замещении катионов галлия катионами железа [23–25] или марганца [26]. При введении никеля твердые растворы образуются в ограниченной области концентраций, и при содержании никеля более 40 ат. % формируется многофазная смесь [24, 25]. Для изученных систем характерно повышение электронной составляющей проводимости при введении катионов переходных элементов.

Цель данной работы – исследование формирования твердых растворов на основе гетерозамещенно-

го галлата лантана со структурой типа перовскита $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})[(\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}]\text{O}_{3-\delta}$, изучение особенностей изменения параметров структуры, микроструктуры и электрических транспортных свойств при замещении части галлия катионами хрома.

Учитывая результаты [24–26], согласно которым электронная составляющая проводимости становится сравнимой по величине с ионной составляющей при замещении $\approx 30\text{--}40\%$ катионов галлия, в данной работе изучены составы с $x = 0\text{--}0.35$. Проведен синтез керамик, определен их фазовый состав, параметры структуры, микроструктура, проведены измерения электропроводности на постоянном и переменном токе в широком интервале температур, а также – при смене окислительной атмосферы на восстановительную.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердые растворы $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})[(\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}]\text{O}_{3-\delta}$ с $x = 0\text{--}0.35$ синтезировали методом твердофазного синтеза в интервале температур $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ с промежуточными перетираниями шихты, образцы спекали при $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$ на воздухе. Фазовый состав и параметры структуры контролировали методом рентгенофазового анализа (ДРОН-3М). Электропроводность измеряли в интервале температур до 1200 K на частоте 1 кГц и на постоянном токе по четырех- и двухконтактной схеме соответственно. Для измерений использовали образцы керамик в виде параллелепипедов размером $3 \times 3 \times 9\text{ мм}$, на торцевые грани которых наносили

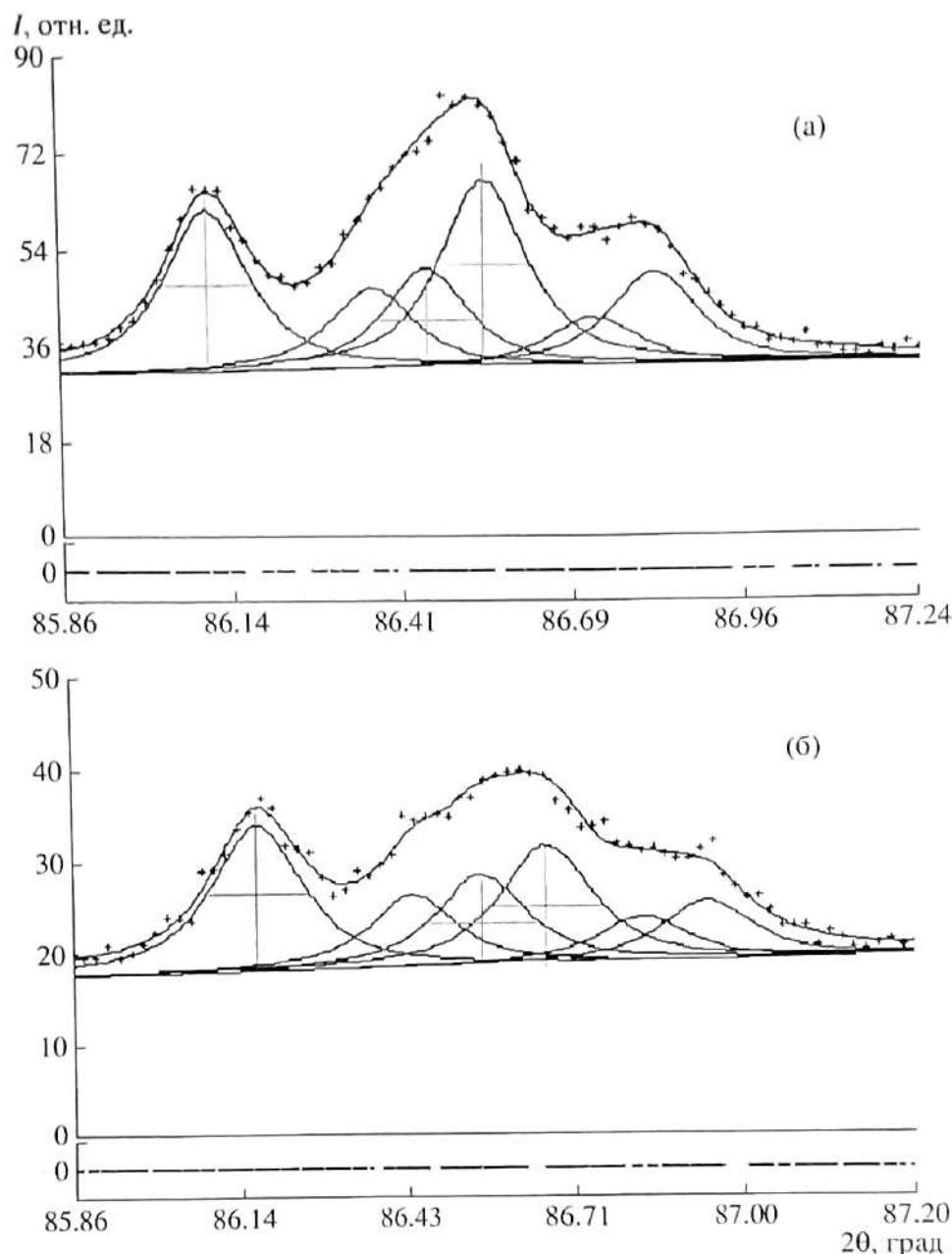


Рис. 2. Разложение дифракционного пика 222 кубической ячейки на составляющие для образцов $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})[(\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}]\text{O}_{3-\delta}$ с $x = 0$ (а), 0.075 (б).

платиновые контакты путем вжигания при 800°C платиносодержащей пасты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза получены однофазные керамические образцы со структурой перовскита, что подтверждается характерным видом дифрактограмм (рис. 1). Анализ разложения структурно-чувствительных дифракционных пиков указывает на моноклинную симметрию ячейки перовскита (рис. 2). При повышении содержания хрома наблюдается уменьшение среднего параметра решетки $\bar{a} = V^{1/3}$. Это позволяет сделать заключение о замещении катионов галлия катионами хрома с меньшим ионным радиусом, что

возможно только в том случае, если степень окисления катионов хрома больше 3+ ($R_{\text{Ga}^{3+}} = 0.76 \text{ \AA}$, $R_{\text{Cr}^{3+}} = 0.76 \text{ \AA}$, $R_{\text{Cr}^{4+}} = 0.69 \text{ \AA}$, $R_{\text{Cr}^{5+}} = 0.63 \text{ \AA}$) (рис. 3).

Согласно данным электронной микроскопии, при повышении содержания хрома имеет место уменьшение размера зерен керамик от 2–10 мкм (при $x = 0$) до 1–3 мкм (при $x = 0.35$). Приведенные в таблице составы отдельных зерен, полученные методом энергодисперсионного анализа, подтверждают соответствие среднего состава зерен номинальному, однако были обнаружены отдельные зерна, состав которых соответствует диэлектрической фазе $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$.

Исследованы диэлектрические и электропроводящие свойства керамик твердых растворов

(La, Sr)(Ga, Mg, Cr)O₅. По данным измерений электропроводности образцов на переменном токе построены зависимости логарифма проводимости от обратной температуры, указывающие на типичное активационное поведение типа Аррениусовского при температурах выше $\approx 150^\circ\text{C}$ (рис. 4). Как видно из графиков, введение хрома сопровождается значительным ростом проводимости при низких температурах и слабовыраженным при высоких температурах. Отметим также, что в образцах с малым содержанием хрома рост проводимости в области низких температур выражен сильнее, чем у образцов с $x > 0.1$ (рис. 5). В то же время энергия активации понижается от 0.8 до 0.4 эВ при увеличении x от 0 до 0.35.

Величина проводимости, измеренной на постоянном токе, при комнатной температуре превышает 1×10^{-3} См/см для образцов с $x = 0.35$ и не может иметь ионный характер, так как по крайней мере при комнатной температуре ионная составляющая проводимости полностью блокируется платиновыми электродами. Таким образом, эти данные представляют электронную составляющую $\sigma_{эл}$. Значение проводимости при 900°C превышает 0.10 См/см, однако при такой высокой температуре уже нельзя исключить вклада ион-

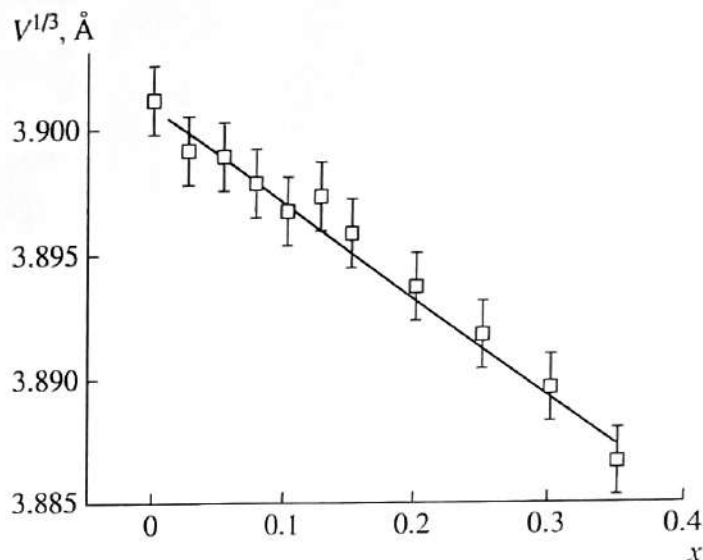


Рис. 3. Концентрационная зависимость среднего параметра ячейки $\bar{a} = V^{1/3}$ для твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_5$.

ной составляющей и истинное значение $\sigma_{эл}$ может быть ниже.

Результаты анализа состава керамик $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})[(\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}]\text{O}_{3-\delta}$

x	Диаметр (площадь) зерна, мкм (мкм ²)	Содержание элементов (± 0.02)					Номинальный состав**	
		La	Sr	Ga	Cr	Mg	Ga	Cr
0	15	0.88	0.12	0.83	0.00	0.17	0.8	0
	2	0.87	0.13	0.75	0.00	0.25		
0.12	2	0.91	0.09	0.60	0.19	0.21	0.7	0.1
	3	0.87	0.13	0.64	0.09	0.27		
	3	0.87	0.13	0.63	0.11	0.26		
	4	0.91	0.09	0.75	0.10	0.15		
0.2	1	0.92	0.08	0.53	0.24	0.23	0.64	0.16
	3*	0.45	0.40	0.11	0.02	0.05		
	4	0.90	0.10	0.38	0.26	0.36		
	1 × 2	0.88	0.12	0.72	0.14	0.14		
0.35	1 × 2	0.90	0.10	0.74	0.06	0.20	0.52	0.28
	1.5	0.87	0.13	0.72	0.14	0.14		
	1	0.92	0.08	0.32	0.52	0.16		
	2 × 3	0.90	0.10	0.70	0.15	0.15		
	1	0.92	0.08	0.20	0.67	0.13		
	0.5 × 5	0.85	0.15	0.45	0.25	0.30		
	3	0.88	0.12	0.69	0.15	0.16		
	1	0.87	0.13	0.73	0.12	0.15		
	2	0.89	0.11	0.62	0.20	0.18		

* Зерно фазы $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$.

** La – 0.9, Sr – 0.1, Mg – 0.2.

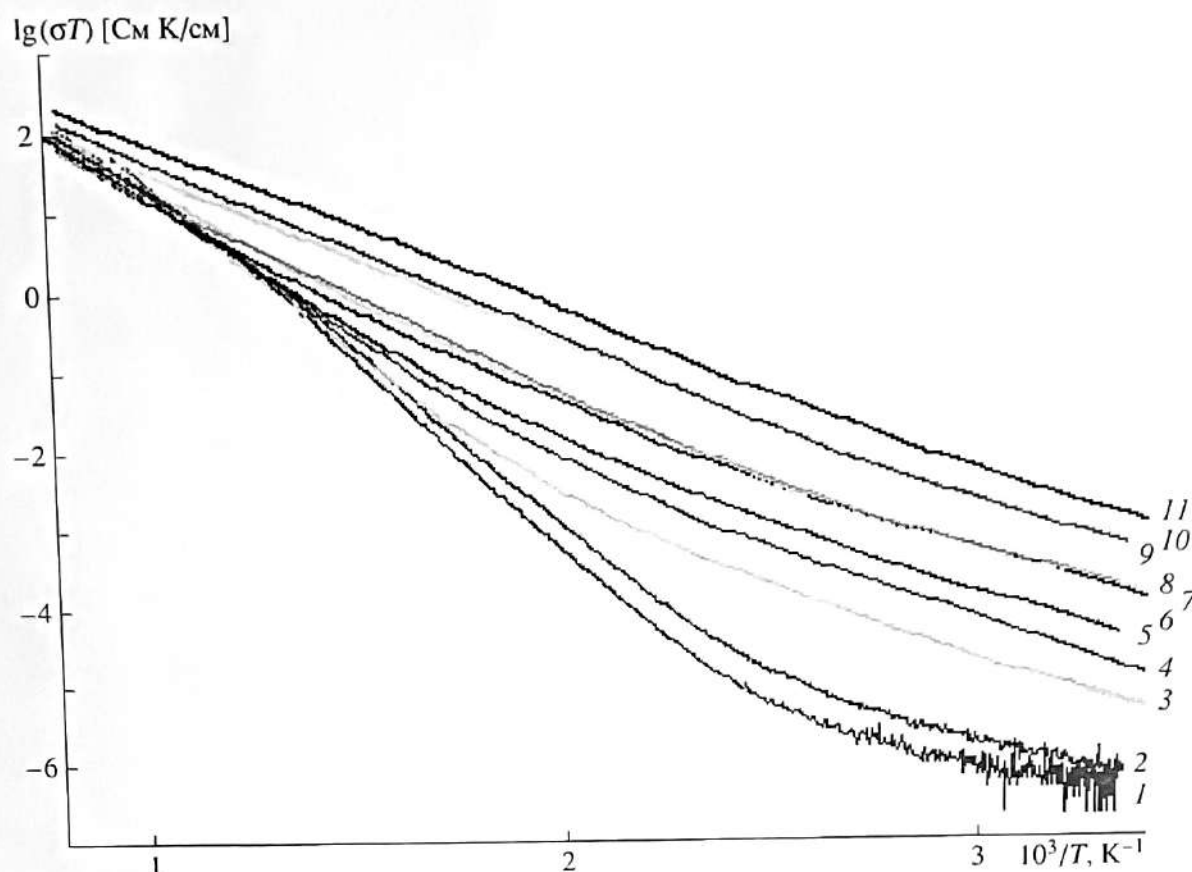


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости образцов $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ с различным содержанием хрома: $x = 0$ (1), 0.025 (2), 0.05 (3), 0.075 (4), 0.10 (5), 0.125 (6), 0.15 (7), 0.20 (8), 0.25 (9), 0.30 (10), 0.35 (11), измеренные на частоте 1 кГц.

На дилатограммах нагрева образцов на воздухе можно выделить два участка. Первый линейный участок представляет собой обычное температурное расширение материала. При 450–500°C начинается процесс десорбции кислорода и устанавливается термодинамическое равновесие между кислородом в газовой фазе и в образце. На втором участке имеет место наложение эффекта линейного температурного расширения и эффекта, вызванного десорбцией кислорода из образца. Десорбция кислорода сопровождается образованием вакансий в подрешетке кислорода и вызывает дополнительное расширение образца, объясняющееся тем, что увеличение дефицита кислорода сопровождается расширением перовскитной решетки. Значение коэффициента термического расширения $\beta = d(\Delta L/L)/dT$ практически не меняется при низких температурах ($\beta \approx 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 450°C), повышаясь от $\beta = 14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в образце с $x = 0$ до $\beta = 21 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для образца с $x = 0.35$ при 850°C. Таким образом, по данным дилатометрии, концентрация кислородных вакансий повышается в изученных образцах при температурах выше 450°C.

Полученные данные по релаксации электропроводности, измеренной на постоянном токе, позволяют сделать заключение о механизме ион-

ной проводимости в изученных керамиках и оценить возможное изменение ионной составляющей проводимости (рис. 6). Согласно полученным данным, электронная проводимость растет при смене инертной атмосферы на окислительную, что указывает на p -тип электронной проводимости. Следует отметить, что ионная составляющая проводимости, наоборот, уменьшается при снижении числа вакансий кислорода.

Рис. 6 дает также представление об увеличении времени достижения равновесного значения электропроводности при изменении состава керамик: от ≈ 20 мин для образца с $x = 0.05$ до более 100 мин для образцов с $x > 0.15$. Таким образом, ионный перенос замедляется в керамиках с $x > 0.15$, что выражается в более низких значениях коэффициента диффузии, оцененного по этим кривым.

Как следует из концентрационной зависимости полной проводимости σ (рис. 5), значение σ повышается более, чем на 4 порядка при комнатной температуре и слабо меняется выше 700°C. Учитывая значительный рост электронной составляющей, понижение коэффициента диффузии кислорода, а также вытекающее из концентрационной зависимости параметра решетки заключение об уменьшении концентрации вакансий кислорода

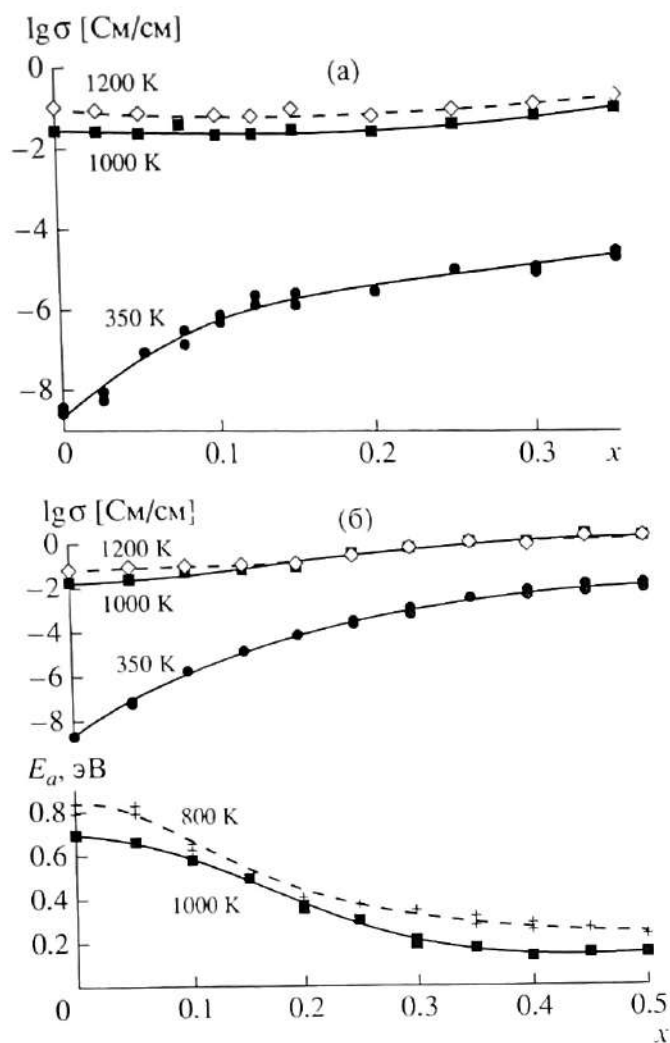


Рис. 5. Концентрационные зависимости электропроводности и энергии активации керамик $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (а) и $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (б), измеренные на частоте 1 кГц при разных температурах.

при комнатной температуре, можно предположить снижение ионной составляющей проводимости $\sigma_{\text{ион}}$ в хромсодержащих твердых растворах по сравнению с $\sigma_{\text{ион}}$ керамики $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_{2.85}$. Кроме того, из сравнения значений электропроводности керамик различных систем можно заключить, что проницаемость по кислороду керамик, легированных катионами хрома, будет ниже, чем у легированных катионами железа или никеля [23–26].

Таким образом, введение хрома обеспечивает ожидаемое повышение электронной составляющей проводимости $\sigma_{\text{эл}}$, однако оно менее выражено в сравнении с изменением $\sigma_{\text{эл}}$, вызываемым замещением катионов галлия катионами железа или никеля. Более того, из данных по уменьшению объема решетки можно сделать вывод о снижении концентрации вакансий кислорода и уменьшении размеров каналов проводимости, определяемых расстоянием между двумя катионами А и одним катионом В. Обе эти тенденции, очевидно, свидетельствуют об ухудшении условий для ион-

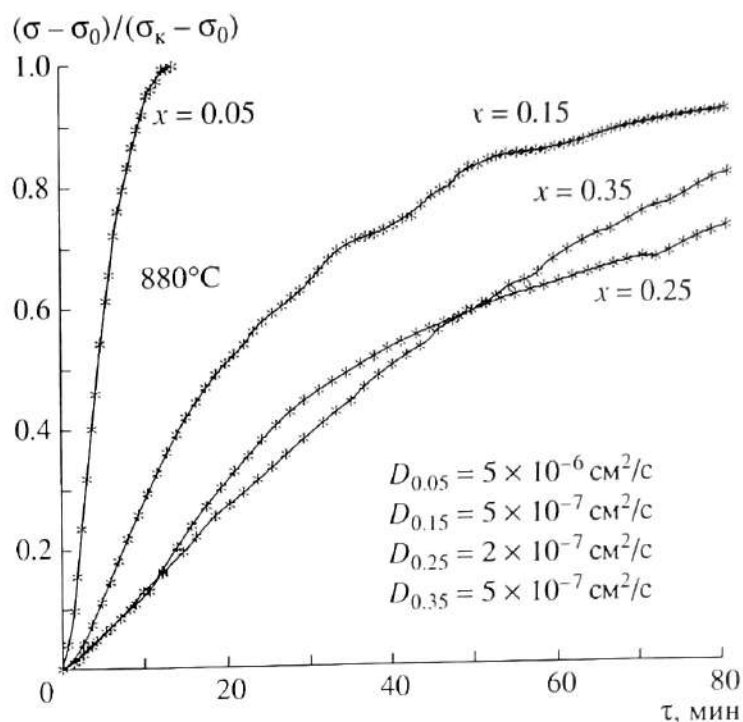


Рис. 6. Относительное изменение электропроводности $\sigma(\tau)$ керамик $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ с $x = 0.05, 0.15, 0.25, 0.35$, измеренной на постоянном токе при смене инертной атмосферы на окислительную.

ного транспорта и должны сопровождаться снижением ионной составляющей проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые синтезированы керамические твердые растворы $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.35$). Установлено уменьшение объема элементарной ячейки при повышении концентрации хрома, указывающее на степень окисления хрома в твердых растворах 4+ или 5+. Доказано повышение суммарной проводимости при увеличении содержания хрома в решетке за счет увеличения электронной составляющей. На основании полученных данных сделано заключение о понижении ионной составляющей проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 04-03-32094).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hazbun E.A. Ceramic Membrane for Hydrocarbon Conversion: Пат. США 4791079. 1988.
2. Balachandran U., Dusec J.T., Sweeney S.M. et al. Methan to Syngas via Ceramic Membranes // Am. Ceram. Soc. Bull. 1995. V. 74. № 1. P. 71–75.
3. Goodenough J.B. Electronic and Ionic Transport Properties and Other Physical Aspects of Perovskites // Rep. Prog. Phys. 2004. V. 67. P. 1915–1993.

4. Ten Elshof, Bouwmeester H.J.M., Verweij H. Oxygen Transport through $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Membranes. I. Permeation in Air/He Gradients // *Solid State Ionics*. 1995. V. 81. № 1. P. 97–106.
5. Diethelm S., Sfeir J., Clemens F. et al. Planar and Tubular Perovskite-Type Membrane Reactors for the Partial Oxidation of Methane to Syngas // *J. Solid State Electrochem.* 2004. V. 8. № 9. P. 611–617.
6. Shao Z., Xiong G., Tong J. et al. Ba Effect on Doped $\text{Sr}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ on the Phase Structure and Oxygen Permeation Properties of the Dense Ceramic Membranes // *Separ. Purif. Technol.* 2001. V. 25. P. 419–429.
7. Wang W., Cong Y., Yang W. Investigation on the Partial Oxidation of Methane to Syngas in a Tubular $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Membrane Reactor // *Catal. Today*. 2003. V. 82. P. 157–166.
8. Yaremchenko A.A., Kharton V.V., Viskup A.P. et al. Mixed Electronic and Ionic Conductivity of $\text{LaCo}(\text{M})\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}$). V. Oxygen Permeability of Mg-Doped $\text{La}(\text{Ga}, \text{Co})\text{O}_3$ – Perovskites // *Solid State Ionics*. 1999. V. 120. № 1. P. 65–74.
9. Leonidov I.A., Kozhevnikov V.L., Mithberg E.B. et al. High-Temperature Electrical Transport in $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.5$) // *J. Mater. Chem.* 2001. V. 11. № 7. P. 1201–1208.
10. Tong J., Yang W., Cai R. et al. Novel and Ideal Zirconium-Based Dense Membrane Reactors for Partial Oxidation of Methane to Syngas // *Catal. Lett.* 2002. V. 78. № 1–4. P. 129–137.
11. Ishihara T., Matsuda H., Takita Y. Doped LaGaO_3 Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. № 9. P. 3801–3803.
12. Huang P., Petric A. Superior Oxygen Ion Conductivity of Lanthanum Gallate Doped with Strontium and Magnesium // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. № 5. P. 1644–1648.
13. Huang K., Tichy R., Goodenough J. Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO_3 : I. Phase Relationships and Electrical Properties // *J. Am. Ceram. Soc.* 1998. V. 81. № 10. P. 2565–2575.
14. Ishihara T., Yamada T., Arikawa H. et al. Mixed Electronic-Ionic Conductivity and Oxygen Permeating Property of Fe-, Co-, or Ni-Doped LaGaO_3 Perovskite Oxide // *Solid State Ionics*. 2000. V. 135. № 2. P. 631–636.
15. Baker R.T., Gharbage B., Marques F.M.B. Ionic and Electronic Conduction in Fe and Cr Doped $(\text{La}, \text{Sr})\text{GaO}_{3-\delta}$ // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. № 9. P. 3130–3134.
16. Trofimenko N., Ulmann H. Transition Metal Doped Lanthanum Gallates // *Solid State Ionics*. 1999. V. 118. № 1. P. 215–227.
17. Kovalevsky A., Kharton V., Naumovich E. et al. Ionic Transport in Perovskite-Related Mixed Conductors: Ferrite, Cobaltite-, Nikelate-, and Gallate-Based Systems // *NATO Sci. Ser.* 2003. V. 173. P. 109–122.
18. Sammes N. Structural Property Relationships of the Mixed Electronic/Ionic Conductors Based on Lanthanum Gallate // *NATO Sci. Ser.* 2003. V. 173. P. 123–136.
19. Главатских Т.Ю., Венсковский Н.У., Калева Г.М. и др. Синтез, исследование структуры, микроструктуры и электропроводности кислородпроводящей керамики $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_{3-\delta}$ // *Неорган. материалы*. 2001. Т. 37. № 6. С. 764–768.
20. Александровский В.В., Венсковский Н.У., Калева Г.М. и др. Фазообразование, микроструктуры и тепловое расширение модифицированной керамики на основе галлата лантана // *Неорган. материалы*. 2001. Т. 37. № 6. С. 758–763.
21. Александровский В.В., Аветисов А.К., Венсковский Н.У. и др. Электрические свойства керамики на основе галлата лантана // *Тр. V Междунар. конф. "Кристаллы: рост, свойства. Реальная структура, применение"* (10–14 сентября). Александров: ВНИИСИМС, 2001. Т. 2. С. 242–250.
22. Александровский В.В., Венсковский Н.У., Калева Г.М. и др. Высокотемпературный электромагнетизм в перовскитной керамике La-Sr-Ga-Fe-Mg-O // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2001. Т. 65. № 8. С. 1150–1155.
23. Главатских Т.Ю., Венсковский Н.У., Александровский В.В. и др. Получение и свойства кислород-селективной керамики со смешанной электронно-ионной проводимостью на основе галлата-феррита лантана // *Неорган. материалы*. 2003. Т. 39. № 7. С. 892–896.
24. Politova E.D., Stefanovich S.Yu., Avetisov A.K. et al. Structure, Microstructure and Transport Properties of Mixed Conducting LaGaO_3 -Based Perovskite Ceramics // *NATO Sci. Ser.* 2003. V. 173. P. 213–218.
25. Politova E.D., Stefanovich S.Yu., Avetisov A.K. et al. Processing, Structure, Microstructure and Transport Properties of the Oxygen Conducting Ceramics $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Ga}, \text{M})\text{O}_x$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ni}$) // *J. Solid State Electrochem.* 2004. V. 8. № 9. P. 655–660.
26. Politova E.D., Stefanovich S.Yu., Aleksandrovskii V.V. et al. The Lanthanum Gallate Based Mixed Conducting Perovskite Ceramics // *Phys. Status Solidi*. 2005. V. 2. № 1. P. 196–199.