



(51) МПК  
*G01N 27/417* (2006.01)  
*G01R 31/00* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
*G01N 27/417* (2023.08); *G01R 31/00* (2023.08)

(21)(22) Заявка: 2023111619, 04.05.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 04.05.2023

Дата регистрации:  
 02.10.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 04.05.2023

(45) Опубликовано: 02.10.2023 Бюл. № 28

Адрес для переписки:

620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая,  
 20, ФГБУН ИВТЭ УрО РАН, Архипов Павел  
 Александрович

(72) Автор(ы):

Звонарева Инна Анатольевна (RU),  
 Старостин Георгий Николаевич (RU),  
 Акопян Мариам Тиграновна (RU),  
 Вдовин Геннадий Константинович (RU),  
 Тарасова Наталия Александровна (RU),  
 Медведев Дмитрий Андреевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
 учреждение науки Институт  
 высокотемпературной электрохимии  
 Уральского отделения Российской академии  
 наук (ИВТЭ УрО РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
 о поиске: J.G. Lyagaeva et. al., *Distinguishing  
 bulk and grain boundary transport of a proton  
 conducting electrolyte by combining equivalent  
 circuit scheme and distribution of relaxation times  
 analyses*, Journal of Physical Chemistry C, 2019,  
 V. 123, P. 21993-21997. RU 133320 U1, 23.03.1992.  
 SU 1375644 A1, 23.02.1988. SU 1385052 A1,  
 30.03.1988. US (см. прод.)

(54) Способ исследования электролитических свойств материалов со смешанным типом проводимости при пониженных температурах и установка для его осуществления

(57) Реферат:

Использование: для исследования электролитических свойств материалов со смешанным типом проводимости при пониженных температурах. Сущность изобретения заключается в том, что исследуемый образец размещают между платиновыми сетками-токосъемами измерительной ячейки, используемой при электрохимической импедансной спектроскопии, алюндовой трубку нагревают до 550°C с последующим ступенчатым охлаждением через каждые 50°C до 400°C, состав газовой атмосферы внутри алюндовой трубы регулируют путем изменения атмосферы на сухую или влажную, получают спектры импеданса при

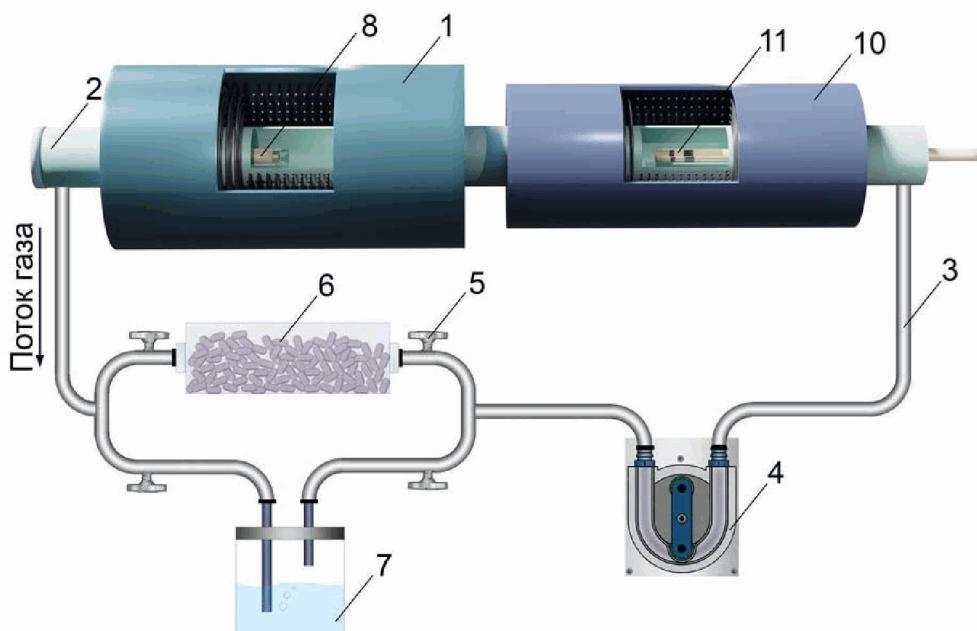
каждой температуре отдельно в сухой или влажной атмосферах, из полученных данных определяют общую электропроводность с последующим ее разделением на составляющие, отличается тем, что состав газовой атмосферы внутри алюндовой трубы дополнительно регулируют путем изменения в ней парциального содержания кислорода от 10<sup>-22</sup> до 0,24 атм с шагом log pO<sub>2</sub> = 0,5 с помощью дополнительной электрохимической ячейки, подключенной к микропроцессорному контроллеру, оборудованной электрохимическим кислородным насосом и датчиком парциального давления

2 804 606 С1

R  
 U  
 2 8 0 4 6 0 6  
 C 1

кислорода, помещенной в алундовую трубку, находящуюся внутри высокотемпературной печи, которую нагревают до  $800^{\circ}\text{C}$ , после чего образец изотермически выдерживают при каждой температуре и парциальном давлении кислорода в течение 1 ч, получают спектры импеданса при каждой температуре и значении  $\log p\text{O}_2$  отдельно в сухой или влажной атмосферах, из полученных данных определяют объемную и зернограницочную, а также электронную, ионную и дырочную

составляющие общей электропроводности. Технический результат: обеспечение возможности исследования электролитических свойств материалов со смешанным типом проводимости в условиях работы электрохимических устройств, приближенных к эксплуатационным, включающих широкий диапазон парциального давления кислорода, температуру ниже  $600^{\circ}\text{C}$ , сухую или влажную газовую атмосферу. 2 н.п. ф-лы, 6 ил.



Фиг. 1

(56) (продолжение):  
2018106743 A1, 19.04.2018.

R U 2 8 0 4 6 0 6 C 1

RUSSIAN FEDERATION



(19)

RU (11)

2 804 606<sup>(13)</sup> C1

(51) Int. Cl.  
*G01N 27/417* (2006.01)  
*G01R 31/00* (2006.01)

FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC  
*G01N 27/417* (2023.08); *G01R 31/00* (2023.08)

(21)(22) Application: 2023111619, 04.05.2023

(24) Effective date for property rights:  
04.05.2023

Registration date:  
02.10.2023

Priority:

(22) Date of filing: 04.05.2023

(45) Date of publication: 02.10.2023 Bull. № 28

Mail address:  
620066, g. Ekaterinburg, ul. Akademicheskaya, 20,  
FGBUN IVTE UrO RAN, Arkhipov Pavel  
Aleksandrovich

(72) Inventor(s):

Zvonareva Inna Anatolevna (RU),  
Starostin Georgii Nikolaevich (RU),  
Akopian Mariam Tigranovna (RU),  
Vdovin Gennadii Konstantinovich (RU),  
Tarasova Natalia Aleksandrovna (RU),  
Medvedev Dmitrii Andreevich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe biudzhetnoe  
uchrezhdenie nauki Institut  
vysokotemperaturnoi elektrokhimii Uralskogo  
otdeleniya Rossiiskoi akademii nauk (IVTE UrO  
RAN) (RU)

(54) METHOD FOR STUDYING ELECTROLYTIC PROPERTIES OF MATERIALS WITH MIXED TYPE OF CONDUCTIVITY AT LOW TEMPERATURES AND UNIT FOR ITS IMPLEMENTATION

(57) Abstract:

FIELD: measurement equipment.

SUBSTANCE: sample under study is placed between the platinum grids-current collectors of the measuring cell used in electrochemical impedance spectroscopy, the alundum tube is heated to 550°C followed by cooling in 50°C steps to 400°C. Composition of the gas atmosphere inside the alundum tube is regulated by changing the atmosphere to dry or wet, impedance spectra are obtained at each temperature separately in dry or humid atmospheres, from the data obtained the total electrical conductivity is determined and then divided into components, differs in that the composition of the gas atmosphere inside the alundum tube is additionally regulated by changing the partial oxygen content in it from  $10^{-22}$  to 0.24 atm in increments of  $\log pO_2 = 0.5$  using an additional electrochemical cell connected to a microprocessor

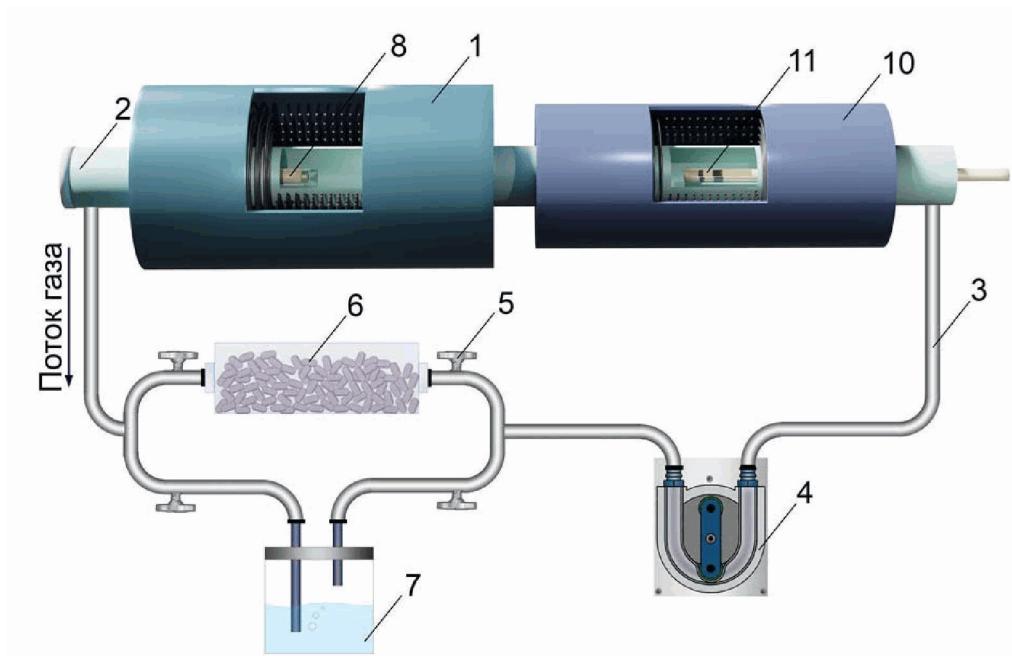
controller, equipped with an electrochemical oxygen pump and an oxygen partial pressure sensor, placed in an alundum tube located inside a high-temperature furnace, which is heated to 800°C, after which the sample is kept isothermally at each temperature and partial pressure of oxygen for 1 hour, impedance spectra are obtained at each temperature and  $\log pO_2$  value separately in dry or humid atmospheres, from the obtained data the volumetric and grain-boundary, as well as electronic, ionic and hole components of the total electrical conductivity.

EFFECT: providing the ability to study the electrolytic properties of materials with a mixed type of conductivity under operating conditions of electrochemical devices close to operational ones, including a wide range of oxygen partial pressure, temperatures below 600°C, dry or wet gas atmosphere.

2 cl, 6 dwg

R U 2 8 0 4 6 0 6 C 1

R U 2 8 0 4 6 0 6 C 1



Фиг. 1

R U 2 8 0 4 6 0 6 C 1

Группа изобретений относится к исследованию электролитических свойств материалов со смешанным типом проводимости при пониженных температурах (ниже 600°C), которые могут быть использованы в качестве электролитов для низко- и среднетемпературных твердооксидных электрохимических устройств (топливных 5 элементов, электролизных ячеек, датчиков, насосов, электрохимических преобразователей).

Известен способ исследования электролитических свойств материалов со смешанным типом проводимости путем оценки уровня и вклада ионной и электронной составляющих электропроводности с помощью измерения общей электропроводности керамического 10 образца четырехзондовым методом при изменении парциального давления кислорода ( $pO_2$ ) в газовой фазе [X.-D. Zhanget. al. / Oxygen pump based on stabilized zirconia // Review of Scientific Instruments 2015. V. 86. P. 115103]. Данный способ реализован с помощью системы кислородного насоса, основанном на принципе миграции ионов кислорода под действием напряжения через циркониевый электролит и связанных с этим 15 электрохимических реакций. Монокристаллический образец  $SrTiO_3$ , dopированный железом, помещали в электрохимическую ячейку и регистрировали его сопротивление при изменении  $pO_2$  от  $10^{-24}$  до 1 бар в диапазоне температур от 650 до 1100°C.

Электропроводность в каждой точке измерений рассчитывали как обратную величину 20 сопротивления. При варьировании содержания кислорода в газовой смеси возникает градиент  $pO_2$ , связанный с медленным электрохимическим переносом через материал электрохимической ячейки, между кислородным насосом, датчиком и образцом.

Предложенная система не предусматривает циркуляцию газовой атмосферы, что 25 необходимо для устранения градиента, кроме того, температурный диапазон исследований составляет не ниже 600°C ввиду ограниченной работоспособности кислородного насоса и датчика.

Известен также способ исследования электролитических свойств материалов со смешанным типом проводимости путем измерения общей электропроводности [RU 133320, опубл. 10.10.2013].

При проведении измерений данным способом, образец закрепляется в 30 электрохимической ячейке и помещается в высокотемпературную печь. Во внутреннее пространство электрохимической ячейки подается циркулирующая газовая смесь с парциальным давлением кислорода ( $pO_2$ ) от  $10^{-20}$  атм до 1 атм, измерения проводят 35 при 600-1050°C. Циркуляция газовой атмосферы по замкнутому контуру внутри электрохимической ячейки способствует устранению градиентов  $pO_2$  между кислородным насосом, датчиком и измеряемым образцом в процессе регулирования  $pO_2$  с помощью электрохимического кислородного насоса. Установка содержит 40 электрохимическую ячейку, помещенную в высокотемпературную печь, электрохимический кислородный насос, датчик парциального давления кислорода, микропроцессорный контроллер, систему циркуляции, подачи и отвода различных газов/газовых смесей, включающую внешний контур с циркуляционным насосом. Циркуляционный насос герметично соединен с патрубками подачи и отвода газов, 45 которые расположены у основания измерительной ячейки. Патрубки с внешней стороны основания ячейки оборудованы газовыми вентилями таким образом, что в закрытом состоянии вентилей внешний контур с циркуляционным насосом образует замкнутую герметичную систему с внутренней частью электрохимической ячейки.

Данный известный способ измерения общей электропроводности керамического

образца при изменении  $pO_2$  позволяет эффективно определять парциальный вклад носителей заряда в общую электропроводность, однако температурный диапазон исследований составляет не ниже 600°C ввиду ограниченной работоспособности кислородного насоса и сенсора.

Наиболее близким к заявляемому является способ исследования электролитических свойств материалов со смешанным типом проводимости при пониженных температурах путем разделения общей электропроводности на объемную и зернограничную составляющие [J.G. Lyagaeva et. al. / *Distinguishing bulk and grain boundary transport of a proton conducting electrolyte by combining equivalent circuit scheme and distribution of relaxation times analyses* // *Journal of Physical Chemistry C* 2019. V. 123. P. 21993-21997].

Способ включает использование метода электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС), согласно которому образец состава  $BaCe_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-\delta}$  с симметрично нанесенными серебряными электродами закрепляется на измерительной ячейке между платиновыми сетками-токосъемами и помещается в низкотемпературную печь. С помощью потенциостата-гальваностата, совмещенного с анализатором частотного отклика, задается величина подаваемого на измерительную ячейку напряжения и производится регистрация значений сопротивления образца в диапазоне 250-600°C. Температура для измерений выбирается таким образом, чтобы обеспечить разделение объемного и зернограничного сопротивления образца.

Для измерений используется установка, содержащая низкотемпературную печь, в которой на измерительной ячейке размещается образец, а также потенциостат-гальваностат и анализатор частотного отклика. К измерительной ячейке с помощью гибких шлангов подключена цеолитовая колонка/водный барботер для осушения/увлажнения газовой среды, а также баллон с газом (воздух, водород, азот). Изменение состава газовой атмосферы позволяет исследовать образец в условиях, приближенных к эксплуатационным. Тем не менее, эти частные случаи не охватывают все возможные условия работы образца, что затрудняет выбор материала при разработке электрохимических устройств.

Задача настоящего изобретения состоит в разработке способа исследования электролитических свойств материалов со смешанным типом проводимости в условиях работы электрохимических устройств, приближенных к эксплуатационным, включающих широкий диапазон парциального давления кислорода, температуру ниже 600°C, сухую или влажную газовую атмосферу.

Для этого предложен способ исследования электролитических свойств материалов со смешанным типом проводимости при пониженных температурах, заключающийся в проведении измерений общей электропроводности исследуемых материалов методом электрохимической импедансной спектроскопии, реализуемого с помощью измерительной ячейки, подключенной к потенциостату-гальваностату и анализатору частотных характеристик, помещенной в алюминиевую трубку, заполненную циркулируемой газовой атмосферой, находящуюся внутри низкотемпературной печи, при этом исследуемый образец размещают между платиновыми сетками-токосъемами этой ячейки, алюминиевую трубку нагревают до 550°C с последующим ступенчатым охлаждением через каждые 50°C до 400°C, состав газовой атмосферы внутри алюминиевой трубки регулируют путем изменения атмосферы на сухую или влажную, получают спектры импеданса при каждой температуре отдельно в сухой или влажной атмосферах, из полученных данных определяют общую электропроводность с последующим ее разделением на составляющие.

Новый способ отличается тем, что состав газовой атмосферы внутри алюминиевой

трубки дополнительно регулируют путем изменения в ней парциального содержания кислорода от  $10^{-22}$  до 0.24 атм с шагом  $\log pO_2=0.5$  с помощью дополнительной 5 электрохимической ячейки, подключенной к микропроцессорному контроллеру, оборудованной электрохимическим кислородным насосом и датчиком парциального давления кислорода, помещенной в алюндовую трубку, находящуюся внутри 10 высокотемпературной печи, которую нагревают до  $800^{\circ}\text{C}$ , после чего образец изотермически выдерживают при каждой температуре и парциальном давлении кислорода в течение 1 ч, получают спектры импеданса при каждой температуре и 15 значении  $\log pO_2$  отдельно в сухой или влажной атмосферах, из полученных данных определяют объемную и зернограничную, а также электронную, ионную и дырочную 20 составляющие общей электропроводности.

Для реализации способа предложена установка, содержащая низкотемпературную печь, внутри которой размещена алюндовая трубка, заполненная циркулируемой газовой 15 атмосферой, внутри алюндовой трубки закреплена измерительная ячейка с платиновыми сетками-токосъемами, подключенная к потенциостату-гальваностату и анализатору частотных характеристик. Новая установка отличается тем, что дополнительно содержит 20 высокотемпературную печь с находящейся внутри алюндовой трубкой, внутри которой размещена дополнительная электрохимическая ячейка, подключенная к микропроцессорному контроллеру и оборудованная электрохимическим кислородным насосом и датчиком парциального давления кислорода, при этом алюндовая трубка с циркулируемой газовой атмосферой выполнена общей для низкотемпературной и высокотемпературных печей установки.

Новый технический результат, достигаемый группой изобретений, заключается в 25 расширении технических возможностей способа определения электролитических свойств материалов со смешанным типом проводимости при пониженных температурах (до  $600^{\circ}\text{C}$ ) за счет возможности определения объемной и зернограничной, а также электронной, ионной и дырочной составляющих общей электропроводности материалов этого типа.

30 Изобретение иллюстрируется рисунками:

на фиг. 1 приведена схема экспериментальной установки для исследования 35 электролитических свойств материалов со смешанным типом проводимости при пониженных температурах;

на фиг. 2 представлен фрагмент измерительной ячейки с исследуемым образцом;

на фиг. 3 представлены зависимости объемной электропроводности материала со смешанным типом проводимости на примере  $\text{BaSn}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  от парциального давления кислорода в сухой и влажной воздушных атмосферах при 400, 450, 500 и  $550^{\circ}\text{C}$ ;

на фиг. 4 представлены зависимости зернограничной электропроводности материала со смешанным типом проводимости на примере  $\text{BaSn}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  от парциального 40 давления кислорода в сухой и влажной воздушных атмосферах при 400, 450, 500 и  $550^{\circ}\text{C}$ ;

на фиг. 5 представлены зависимости общей электропроводности материала со смешанным типом проводимости на примере  $\text{BaSn}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  от парциального давления кислорода в сухой и влажной воздушных атмосферах при 400, 450, 500 и  $550^{\circ}\text{C}$ .

Заявленный способ исследования электролитических свойств реализован с помощью 45 экспериментальной установки, которая содержит низкотемпературную печь 1, внутри которой размещена алюндовая трубка 2, соединенная с системой рециркуляции газа 3, включающую лабораторный перистальтический насос 4, соединенный клапанами 5 либо с колонкой, заполненной прокаленными цеолитами 6, либо с водяным барботером

7, терmostатированным при 25°C, открытое или закрытое положение которых обеспечивает подачу осушенного или увлажненного газа до значения  $pH_2O 10^{-5}$  и 0.03 атм, соответственно. Внутри алюндовой трубы 2 закреплена измерительная ячейка 8 с платиновыми сетками-токосъемами, между которыми располагают образец 9 материала со смешанным типом проводимости, подготовленный следующим образом.

Плотный керамический образец полируется, покрывается с двух сторон серебряной пастой, которая затем припекается в течение 1 ч при 700°C для формирования симметричных электродов. Измерительная ячейка подключена к потенциостату-гальваностату Amel 2550 (Италия) и анализатору частотных характеристик Materials M (Италия). Установка также содержит высокотемпературную печь 10, обеспечивающую нагрев и поддержание необходимой для процесса электрохимической откачки кислорода из атмосферы температуры 800°C.

Внутри печи 10 находится алюндовая трубка, выполненная в виде продолжения алюндовой трубы 2 и таким образом являющаяся общей для низкотемпературной и высокотемпературных печей. Внутри трубы, находящейся внутри печи 10, размещена дополнительная электрохимическая ячейка 11 из твердого электролита с кислород-ионной проводимостью на основе диоксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ). Ячейка 11 подключена к микропроцессорному контроллеру Zirconia-318 (Россия) и оборудована электрохимическим кислородным насосом и датчиком парциального давления кислорода, предназначенного для высокотемпературной задачи и контроля парциального давления кислорода в диапазоне от  $10^{-22}$  до 0.24 атм. Температура в обеих печах регулировалась Pt/Pt-Rh термопарами.

Исследуемый образец 9 нагревали в низкотемпературной печи 1 до 550°C,

циркулируемую газовую атмосферу с помощью клапанов 5 осушали ( $pH_2O=10^{-5}$  атм) или увлажняли ( $pH_2O=0.03$  атм), задавали парциальное содержание кислорода 0.24 атм, далее с помощью метода электрохимической импедансной спектроскопии регистрировали сопротивление образца 9 в диапазоне частот  $10^{-2}$ - $10^6$  Гц с амплитудным напряжением 50 мВ. Затем снижали  $pO_2$  до  $10^{-22}$  атм с шагом  $\log pO_2=0.5$  путем нагрева высокотемпературной печи 10 до 800°C и откачки кислорода с помощью электрохимической ячейки 11 под управлением микропроцессорного контроллера и проводили регистрацию спектров импеданса после каждого шага с выдержкой в течение 1 ч для установления равновесия. После этого температуру снижали до 400°C и каждые 50°C проводили аналогичный цикл измерений. В качестве сопутствующего метода для оценки вклада электролитных процессов применялось распределение времен релаксации.

Зависимости объемной и зернограничной электропроводностей материала со смешанным типом проводимости на примере  $BaSn_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  от парциального давления кислорода в сухой и влажной воздушных атмосферах, полученные при 400, 450, 500 и 550°C (фиг. 3 и 4), рассчитаны по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{ab}, \quad (1)$$

где L - длина между потенциальными зондами, размещенными на образце, а и b - толщина и ширина образца, R - объемное сопротивление образца.

Зависимости общей электропроводности материала со смешанным типом проводимости на примере  $BaSn_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  от парциального давления кислорода в сухой и влажной воздушных атмосферах, полученной при 400, 450, 500 и 550°C (фиг. 5),

рассчитаны, как обратная сумма объемного и зернограничного сопротивлений. Разделение общей проводимости материалов со смешанным типом проводимости на парциальные составляющие, такие как ионы, электроны и электронные дырки, осуществляли методом, известным из [I. Zvonareva et. al. / Electrochemistry and energy conversion features of protonic ceramic cells with mixed ionic-electronic electrolytes// Energy&Environmental Science 2022. V. 15. P. 439-465] (фиг. 6).

Таким образом, с помощью сконструированной экспериментальной установки реализован способ исследования электролитических свойств материалов со смешанным типом проводимости при пониженных температурах (ниже 600°C) в диапазоне  $pO_2$  от

$10^{-22}$  до 0.24 атм в атмосферах сухого или увлажненного воздуха, с определением объемной и зернограничной, а также электронной, ионной и дырочной составляющих общей электропроводности, что может быть использовано для оценки применимости исследованных материалов в качестве электролитов для низко- и среднетемпературных 15 электрохимических устройств.

### (57) Формула изобретения

1. Способ исследования электролитических свойств материалов со смешанным типом проводимости при пониженных температурах, в котором используют метод электрохимической импедансной спектроскопии, реализуемый с помощью

20 измерительной ячейки, подключенной к потенциостату-гальваностату и анализатору частотных характеристик, помещенной в алюндовую трубку, заполненную циркулируемой газовой атмосферой, находящуюся внутри низкотемпературной печи, при этом исследуемый образец размещают между платиновыми сетками-токосъемами этой ячейки, алюндовую трубку нагревают до 550°C с последующим ступенчатым

25 охлаждением через каждые 50°C до 400°C, состав газовой атмосферы внутри алюндовой трубки регулируют путем изменения атмосферы на сухую или влажную, получают спектры импеданса при каждой температуре отдельно в сухой или влажной атмосферах, из полученных данных определяют общую электропроводность с последующим ее разделением на составляющие, отличающийся тем, что состав газовой атмосферы

30 внутри алюндовой трубки дополнительно регулируют путем изменения в ней парциального содержания кислорода от  $10^{-22}$  до 0,24 атм с шагом  $\log pO_2 = 0,5$  с

помощью дополнительной электрохимической ячейки, подключенной к микропроцессорному контроллеру, оборудованной электрохимическим кислородным

35 насосом и датчиком парциального давления кислорода, помещенной в алюндовую трубку, находящуюся внутри высокотемпературной печи, которую нагревают до 800°C, после чего образец изотермически выдерживают при каждой температуре и парциальном давлении кислорода в течение 1 ч, получают спектры импеданса при каждой температуре и значении  $\log pO_2$  отдельно в сухой или влажной атмосферах, из полученных данных

40 определяют объемную и зернограничную, а также электронную, ионную и дырочную составляющие общей электропроводности.

2. Установка для исследования электролитических свойств материалов со смешанным

типов проводимости при пониженных температурах, содержащая низкотемпературную печь, внутри которой размещена алюндовая трубка, заполненная циркулируемой газовой

45 атмосферой, внутри алюндовой трубки закреплена измерительная ячейка с платиновыми сетками-токосъемами, подключенная к потенциостату-гальваностату и анализатору частотных характеристик, отличающаяся тем, что установка дополнительно содержит высокотемпературную печь с находящейся внутри алюндовой трубкой, внутри которой

размещена дополнительная электрохимическая ячейка, подключенная к микропроцессорному контроллеру и оборудованная электрохимическим кислородным насосом и датчиком парциального давления кислорода, при этом алюндовая трубка с циркулируемой газовой атмосферой выполнена общей для низкотемпературной и

5 высокотемпературных печей установки.

10

15

20

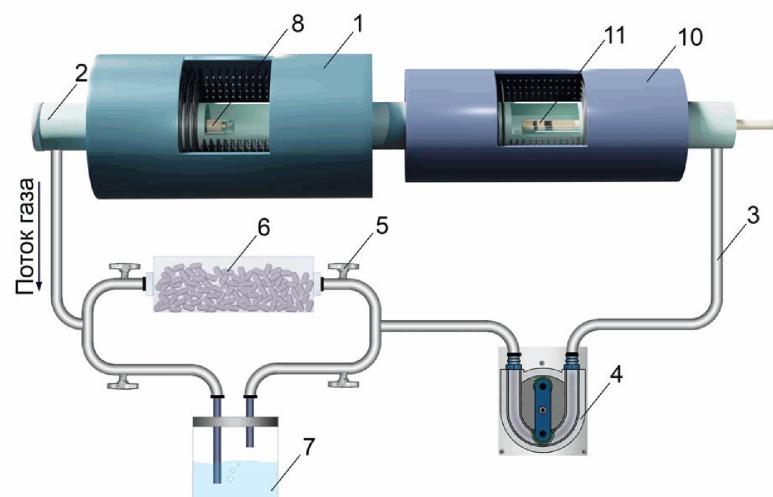
25

30

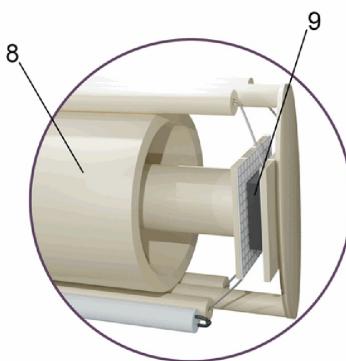
35

40

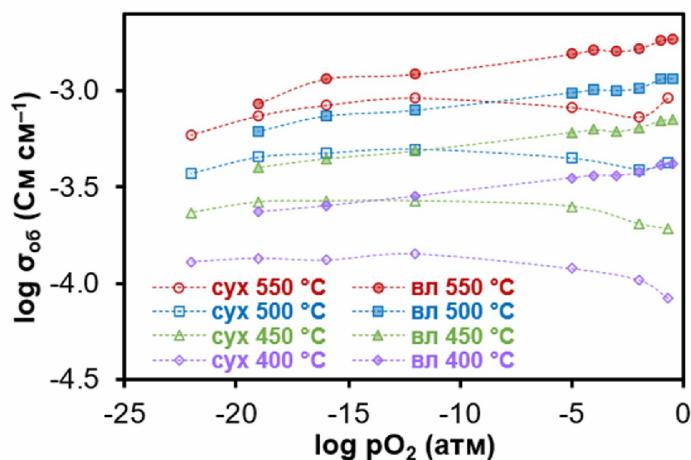
45



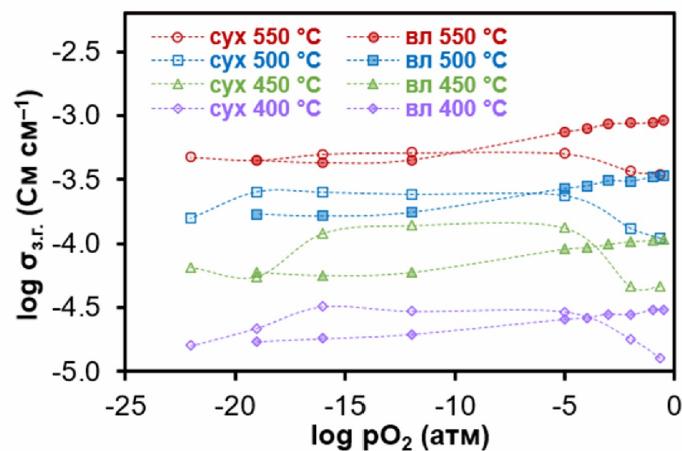
Фиг. 1



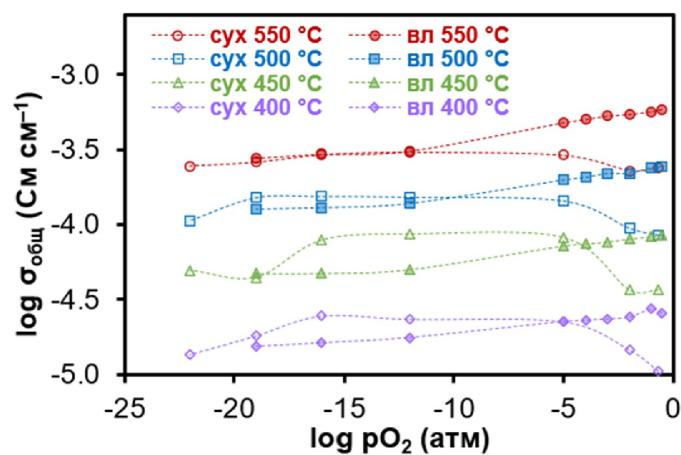
Фиг. 2



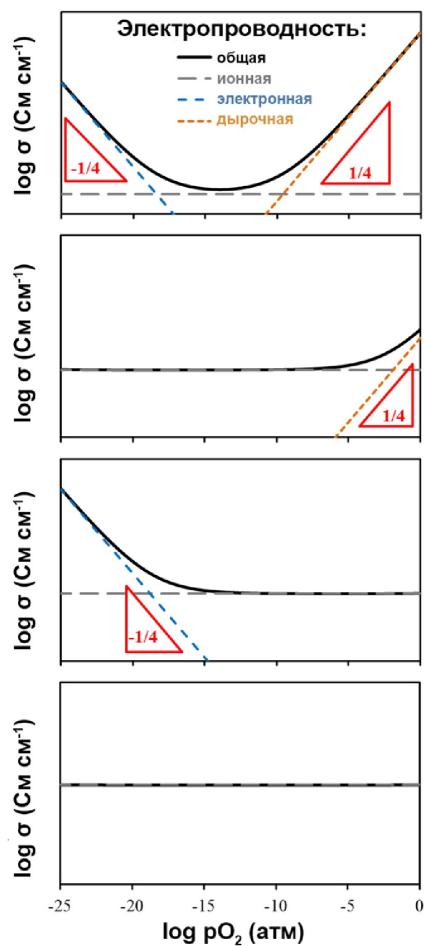
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6