

КОШЕЛЕВА Екатерина Валентиновна

**ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ В СИСТЕМАХ
CaY₂S₄-Yb₂S₃ и CaYb₂S₄-Y₂S₃**

Специальность: 02.00.05 – Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа выполнена на кафедре неорганической и физической химии ФГБОУ ВПО «Вятский государственный университет», г. Киров

Научный руководитель: **Калинина Людмила Алексеевна**,
кандидат химических наук, доцент
ФГБОУ ВПО «Вятский государственный
университет», профессор кафедры неорганической
и физической химии

Официальные оппоненты: **Титов Александр Натанович**,
доктор физико-математических наук, ФГБУН
Институт физики металлов Уральского отделения
РАН, ведущий научный сотрудник

Горелов Валерий Павлович,
кандидат химических наук, старший научный
сотрудник, ФГБУН Институт
высокотемпературной электрохимии Уральского
отделения РАН, главный научный сотрудник

Ведущая организация: Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск

Защита состоится «19» февраля 2014 года в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки по адресу: г. Екатеринбург Свердловской обл., ул. Академическая д. 20, конференц-зал.

Ваши отзывы в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим высылать по адресу: 620990, Екатеринбург, ул. Академическая д.20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне (n.p.kulik@ihte.uran.ru), факс +7(343)374-59-92.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д.20

Автореферат разослан «___» _____ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Создание кристаллических материалов с высокой ионной проводимостью способствует развитию новых наукоемких отраслей промышленности. В настоящее время создано большое количество твердых электролитов (ТЭ) с униполярной проводимостью, работающих в широких интервалах температур и парциальных давлений неметалла, а также обладающих определенным соотношением ионной и электронной проводимости. Данные характеристики позволяют использовать ТЭ в конкретных электрохимических устройствах и в условиях, заданных практическими интересами.

ТЭ с проводимостью по ионам серы находят применение в качестве сенсоров для анализа серосодержащих газовых сред, ионоселективных мембран для получения полупроводниковых сульфидов контролируемого состава, а также в электрохимических устройствах для исследования термодинамики и кинетики различных процессов. Они перспективны как электролиты литий-серных источников тока, превосходящих в несколько раз традиционные литий-ионные аккумуляторы по удельной плотности энергии. Но все же электролиты с проводимостью по ионам серы в настоящее время исследованы недостаточно. В научной литературе описаны сульфидпроводящие твердые электролиты на основе тройных соединений $MeLn_2S_4$ ($Me = Ca, Ba; Ln = Nd, Sm, Y, Pr, Gd, Tm$) со сверхстехиометрическим содержанием бинарных сульфидов Ln_2S_3 . Однако область и условия их практического применения ограничены небольшим набором составов с высокими электролитическими свойствами.

Увеличение количества систем с высокой сульфидионной проводимостью, составов с оптимальными электролитическими свойствами и условий их использования возможно за счет увеличения числа компонентов, входящих в состав твердого электролита. В настоящей работе усложнение состава ТЭ CaY_2S_4 и $CaYb_2S_4$ достигается допированием их сульфидами иттербия и иттрия соответственно. Установление закономерностей изменения электролитических свойств и механизма проводимости под влиянием этих добавок является актуальной научной задачей, поскольку расширяет наши представления о классе сульфидпроводящих твердых электролитов и позволяет найти новые области применения этих материалов.

Работа выполнена при частичном финансировании ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (Мероприятие № 1.2.2; 2009-2011 гг.) и Программы «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (2012-2013 гг.)

Целью работы является исследование возможности существования проводимости по ионам серы в результате допирования тройных сульфидов CaY_2S_4 и CaYb_2S_4 сульфидами РЗМ, не входящими в состав базисного соединения (Yb_2S_3 и Y_2S_3 соответственно), а также исследование влияния увеличения количества компонентов на электролитические свойства ТЭ и оптимальные условия его использования.

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

- Синтез твердых электролитов $\text{CaY}_2\text{S}_4\text{-Yb}_2\text{S}_3$ и $\text{CaYb}_2\text{S}_4\text{-Y}_2\text{S}_3$;
- Исследование транспортных и электролитических свойств полученных твердых электролитов (электропроводности, электронных и ионных чисел переноса);
- Определение природы ионной проводимости;
- Изучение механизма дефектообразования;
- Применение $\text{CaY}_2\text{S}_4\text{-Yb}_2\text{S}_3$ в качестве мембраны электрохимической составляющей сенсора, чувствительного к серосодержащим газам (H_2S , SO_2).

Научная новизна:

- Впервые синтезированы твердые растворы $\text{CaY}_2\text{S}_4\text{-x мол.}\% \text{Yb}_2\text{S}_3$ и $\text{CaYb}_2\text{S}_4\text{-x мол.}\% \text{Y}_2\text{S}_3$. Для каждой системы определены границы существования твердых растворов и исследованы их электролитические свойства.
- Впервые определен униполярный (сульфидионный) тип ионной проводимости в изученных твердых электролитах.
- Впервые изучена термодинамика растворения бинарных сульфидов иттербия и иттрия в титрате и титтербиате кальция, соответственно.
- Экспериментально установлена возможность использования полученных материалов для создания электрохимической составляющей сенсора, чувствительного к серосодержащим газам.

Практическая значимость работы:

- Выполненная работа позволила расширить класс сульфидпроводящих твердых электролитов за счет допирования CaLn_2S_4 сульфидами лантаноидов ($\text{Ln}'_2\text{S}_3$), не входящими в состав базисных соединений.
- Развитые представления о дефектности структуры $\text{CaLn}_2\text{S}_4\text{-Ln}'_2\text{S}_3$ позволят прогнозировать получение новых сульфидпроводящих материалов.
- Сконструирована электрохимическая составляющая сенсора с мембраной из полученного в работе электролита $\text{CaY}_2\text{S}_4\text{-Yb}_2\text{S}_3$, применение которого обеспечило нижний предел чувствительности к сероводороду на уровне $3,0 \cdot 10^{-8}$ моль/л и диоксида серы на уровне $3,0 \cdot 10^{-9}$ моль/л. На основании данных результатов была

подана заявка о выдаче патента Российской Федерации на изобретение: Калинина Л.А. Электрохимическая ячейка для анализа серосодержащих газов / Калинина Л.А., Кошелева Е.В., Ананченко Б.А., Ушакова Ю.Н.. Уведомление ФИПС от 11.12.2013 о поступлении заявки № 2013154718.

На защиту выносятся:

- Твердые электролиты $\text{CaY}_2\text{S}_4\text{-Yb}_2\text{S}_3$ и $\text{CaYb}_2\text{S}_4\text{-Y}_2\text{S}_3$; результаты изучения области существования твердых растворов;
- Экспериментальные результаты исследования зависимости транспортных и электролитических свойств полученных твердых электролитов от количества допирующего сульфида;
- Результаты по определению природы ионной проводимости в полученных твердых электролитах. Факт униполярной сульфидионной проводимости;
- Представления о механизме дефектообразования и ионного переноса в исследованных твердых электролитах;
- Экспериментальные результаты практического применения $\text{CaY}_2\text{S}_4\text{-Yb}_2\text{S}_3$ в качестве мембраны электрохимической составляющей сенсора, чувствительного к серосодержащим газам (H_2S , SO_2).

Достоверность результатов обеспечена их воспроизводимостью, а также использованием комплекса аттестованных и апробированных методик исследования.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на X и XI Международном совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (г. Черноголовка, 2010, 2012); XV и XVI Всероссийской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием) (г. Нальчик, 2010; г. Екатеринбург, 2013); Одиннадцатой международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (г. Санкт-Петербург, 2011); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Волгоград, 2011); 10th International Symposium “Systems with Fast Ionic Transport” (Chernogolovka, 2012); VI Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (г. Минск, 2013).

Личный вклад соискателя. Синтез исследуемых твердых электролитов, подготовка и проведение большинства экспериментов, представленных в диссертации, обработка и интерпретация полученных результатов проведены автором лично. Выбор направления исследования, формулировка задач и

обсуждение части результатов проводилось совместно с к.х.н. Калининой Л.А. Рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия проведена Ананченко Б.А. (ВятГУ), термогравиметрический анализ – Бурковым А.А. (ВятГУ). Микронзондовый анализ выполнен сотрудниками кафедры химии твердого тела СПбГУ.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 14 научных публикациях, в том числе 3 статьи в рецензируемых российских научных журналах, рекомендованных ВАК, 1 статья в сборнике материалов конференции и 9 тезисов докладов на международных и всероссийских научных конференциях. Получен 1 патент на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной литературы. Материал изложен на 150 страницах, содержащих 52 рисунка, 23 таблицы, 4 приложения. Список цитируемой литературы включает 181 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследования. Показана научная новизна и практическая значимость результатов исследований.

В первой главе представлен обзор литературных данных: изложены и обоснованы критерии выбора сульфидпроводящего электролита в качестве объекта исследования; рассмотрены физико-химические свойства некоторых бинарных и тернарных сульфидов; проанализированы различные методы синтеза сульфидных фаз, а также рассмотрены известные области использования сульфидпроводящих твердых электролитов.

Во второй главе описаны условия синтеза образцов и методики проведения экспериментов. В качестве исходных веществ для синтеза систем $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - \text{Y}_2\text{S}_3$ и $\text{CaY}_2\text{S}_4 - \text{Yb}_2\text{S}_3$ использовали CaO классификации "чда", Yb_2O_3 (99,99% Aldrich) и Y_2O_3 классификации «ос.ч.». Шихта получена путем механического смешения расчетных количеств обезвоженных оксидов. Гомогенизацию смеси проводили в агатовой ступке с использованием инертной жидкости – этанола, высушивая на воздухе. Далее шихту нагревали до 1023 К в потоке очищенного аргона, после чего в реактор начинали подавать аргон, насыщенный сероуглеродом. При этом температуру повышали до 1409 К и поддерживали постоянной в течение 10,5 часов для синтеза образцов $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - \text{Y}_2\text{S}_3$ и 7 часов – для $\text{CaY}_2\text{S}_4 - \text{Yb}_2\text{S}_3$. Затем, для предотвращения десульфидизации, полупродукт охлаждали в потоке аргона с

сероуглеродом до 723 К и затем в потоке чистого аргона до комнатной температуры. Поликристаллические образцы прессовали и подвергали отжигу с целью спекания и равномерного распределения допанта в объеме кристаллов.

Для идентификации синтезированных образцов по структуре и фазовому составу использован порошковый дифрактометр XRD-7000S (Shimadzu) (излучение Cu-K α). Микроструктуру твердых электролитов изучали методом электронной сканирующей микроскопии на электронных микроскопах JEOL JSM-6510 LV и ZEISS EVO40. Кроме того, на микроскопе ZEISS EVO40 при помощи энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора INCAPenta FETx3 (OXFORD) был проведен химический анализ образцов. Для проведения термогравиметрического анализа (ТГА) использован дериватограф DTG-60 (Shimadzu).

Измерение общей электропроводности осуществляли двухэлектродным методом с помощью измерителя иммитанса E7-20 на фиксированной частоте 100 кГц в интервале температур от 295 до 800 К. Исследование параметров импеданса проводили на импедансметре Z-350M (Elins) в частотном диапазоне 1Hz – 2 MHz при температурах 700-750 К.

Электронную составляющую проводимости оценивали с помощью поляризационного метода в ячейке, содержащей один блокирующий и один обратимый относительно сульфид-иона электрод. Измерения проводились на потенциостате P-30 (Elins).

Измерение средних ионных чисел переноса проводили методом ЭДС в ячейке с двумя электродами, обратимыми относительно ионов серы. Расчет чисел переноса ионов производили по отношению экспериментального значения ЭДС к теоретическому.

Разделение проводимости на катионную и анионную проводили модифицированным методом ЭДС с использованием концентрационных цепей с переносом:



При статистической обработке большого количества данных метод позволяет определить числа переноса ионов с точностью $\pm 0,02$. Одновременно с разделением проводимости этот метод позволяет определить активность бинарных сульфидов при их растворении в тройных сульфидах. Измерения методами ЭДС проводили с помощью вольтметра В7-57/1.

Все электрохимические измерения проводили в трубчатой печи вертикального типа в атмосфере очищенного аргона. Температуру исследуемого образца измеряли с помощью внутренней встроенной хромель-алюмелевой термопары. Значения регистрировали с помощью вольтметра В7-57/1.

Определение пикнометрической плотности образцов для обсуждения механизма дефектообразования проводили согласно ГОСТ 2211-65.

Третья глава содержит основные результаты исследования твердых электролитов в системах $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - \text{Y}_2\text{S}_3$ и $\text{CaY}_2\text{S}_4 - \text{Yb}_2\text{S}_3$.

Для получения сложных сульфидсодержащих систем использовали высокотемпературное сульфидирование оксидных прекурсоров в потоке аргона, насыщенного сероуглеродом. Полноту сульфидизации и наличие возможных примесей в синтезированных и отожженных образцах оценивали с помощью микронзондового анализа, который показал присутствие элементов кальция, иттербия, иттрия и серы в количествах, практически равных теоретическим. Данные рентгенофазового анализа (РФА) образцов были использованы для идентификации и определения области твердых растворов на основе CaY_2S_4 и CaYb_2S_4 . При введении в титрат кальция до 16 мол. % сульфида иттербия сохраняется структура стехиометрического соединения, рефлексы посторонних фаз отсутствуют. На рентгенограммах образцов $\text{CaY}_2\text{S}_4 - 18 \text{ мол.}\% \text{ Yb}_2\text{S}_3$ присутствуют рефлексы окисульфида иттербия ($\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$). Вероятно, что образованию окисульфида способствует окисление избыточного допанта - Yb_2S_3 .

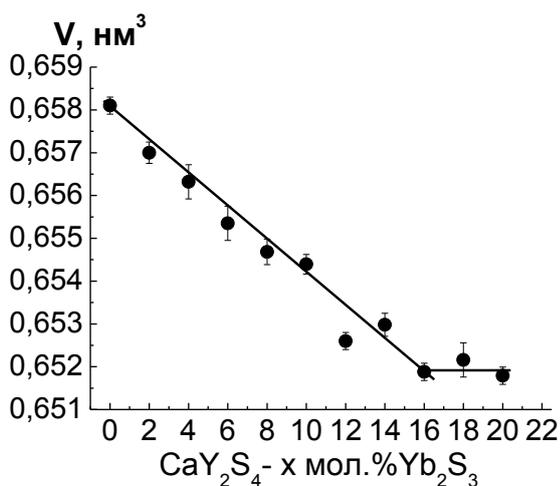


Рисунок 1 - Зависимость объема элементарной ячейки $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x \text{ мол.}\% \text{ Yb}_2\text{S}_3$ от количества допанта

Объем элементарной ячейки (рисунок 1) монотонно уменьшается при введении Yb_2S_3 от 0 до 16 мол. %, что объясняется меньшим ионным радиусом иттербия, вводимого в виде сульфида, по сравнению с ионным радиусом иттрия, входящего в состав тройного сульфида ($r_{\text{Y}^{3+}} = 0,0905, r_{\text{Yb}^{3+}} = 0,0858 \text{ нм}$). По данным РФА можно сделать предварительный вывод о границе существования твердого раствора на основе титрата кальция – это состав $\text{CaY}_2\text{S}_4 - 16 \text{ мол.}\% \text{ Yb}_2\text{S}_3$.

Аналогичным образом исследована граница существования твердых растворов для образцов $\text{CaYb}_2\text{S}_4-\text{Y}_2\text{S}_3$: состав $\text{CaYb}_2\text{S}_4-18$ мол.% Y_2S_3 .

Микрофотографии поверхности ТЭ, полученные методом электронной сканирующей микроскопии, позволили выявить, что частицы порошка полученных образцов представляют собой кристаллиты произвольной формы. В случае $\text{CaYb}_2\text{S}_4-\text{Y}_2\text{S}_3$ размер зерна в базисном титтербиате кальция составляет 2–15 мкм. С увеличением содержания сульфида иттрия в стехиометрическом титтербиате кальция размер зерна практически не изменяется. В системе $\text{CaY}_2\text{S}_4-\text{Yb}_2\text{S}_3$ размер кристаллитов твердых растворов сульфида иттербия в титтрате кальция, вне зависимости от количества добавки, варьируется от 1 до 8 мкм, что несколько меньше по сравнению $\text{CaYb}_2\text{S}_4-\text{Y}_2\text{S}_3$. Причина подобного расхождения может определяться как неодинаковой продолжительностью термической обработки, так и химической природой.

Термогравиметрический анализ твердых электролитов $\text{CaY}_2\text{S}_4-\text{Yb}_2\text{S}_3$ позволил определить границу температурной устойчивости образцов (рисунок 2). При нагреве образцов до 900-920 К происходит плавное изменение их массы (менее 0,9 % от общей массы образца), что, скорее всего, связано с медленным испарением серы с более нагретых слоев поверхностей. При нагреве образцов свыше 900-920 К наблюдается резкое уменьшение массы, что может быть связано с вовлечением всего объема образца в процесс термической диссоциации. Таким образом, использование исследуемых твердых электролитов при температуре выше 900 К нецелесообразно.

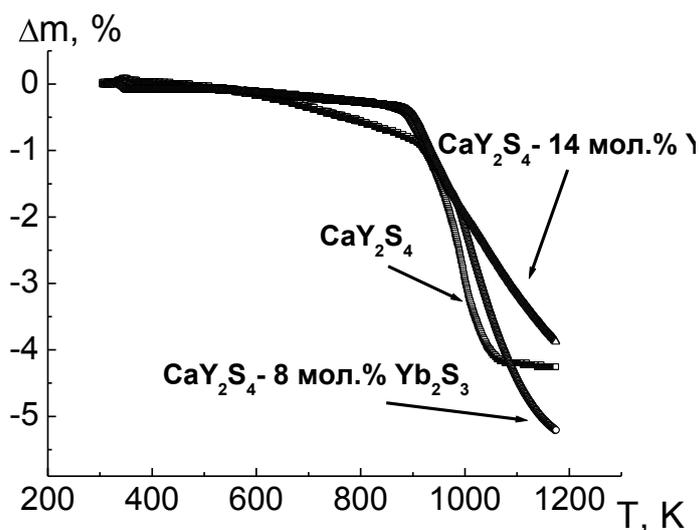


Рисунок 2 –
Термогравиметрические кривые
 $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x$ мол.% Yb_2S_3 (сняты
в режиме нагрева)

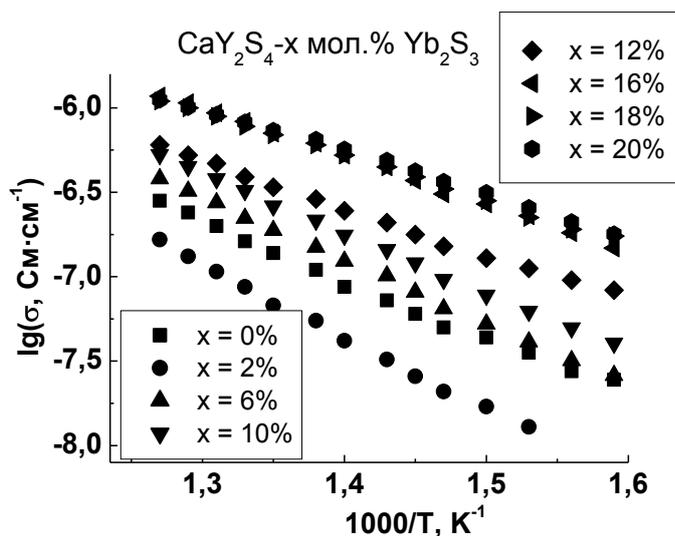


Рисунок 3 – Температурные зависимости электропроводности твердых электролитов $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x \text{ мол.}\% \text{ Yb}_2\text{S}_3$

Электролитический интервал для образцов $\text{CaY}_2\text{S}_4 - \text{Yb}_2\text{S}_3$ (рисунок 3) составляет от 600 до 900 К. При увеличении количества допанта значения энергии активации электропроводности уменьшаются с 0,82 до 0,57 эВ.

Обнаружено, что при введении до 16 мол.% Yb_2S_3 электропроводность монотонно возрастает на порядок и не увеличивается при более высоком содержании бинарного сульфида (рисунок 4). Этот факт подтверждает данные рентгенофазового анализа о границе существования твердых растворов на основе CaY_2S_4 .

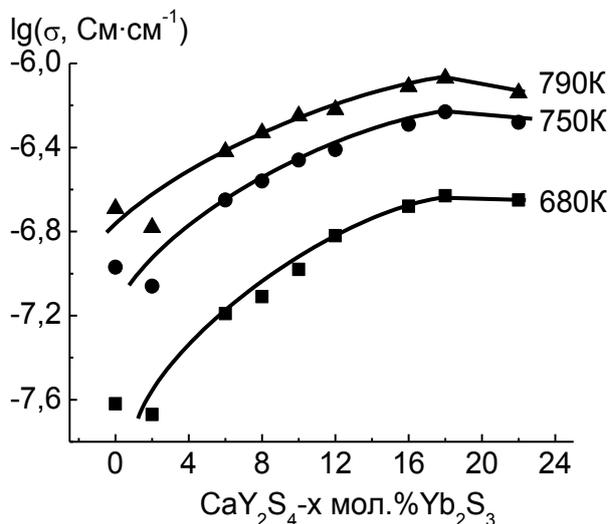


Рисунок 4 - Электропроводность $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x \text{ мол.}\% \text{ Yb}_2\text{S}_3$ в зависимости от состава

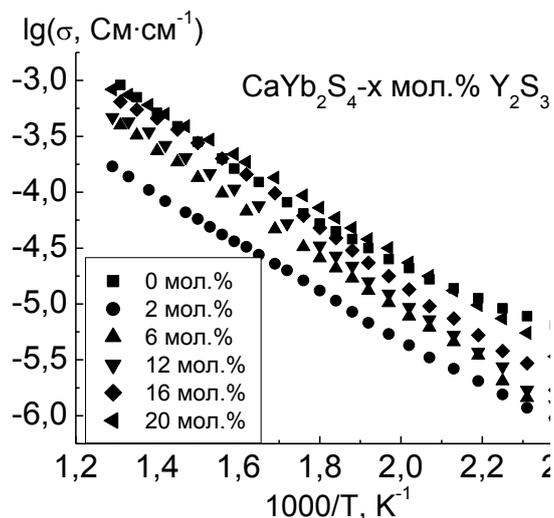
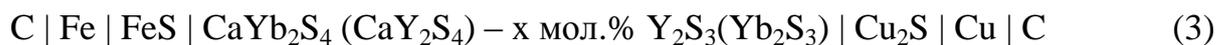


Рисунок 5 - Температурные зависимости электропроводности $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - x \text{ мол.}\% \text{ Y}_2\text{S}_3$

Температурные зависимости электропроводности исследуемых образцов $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - x \text{ мол.}\% \text{ Y}_2\text{S}_3$ (рисунок 5) имеют линейный характер во всем исследуемом интервале

температур (400-850К), что позволяет считать весь интервал электролитическим. Значения энергии активации электропроводности $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - x \text{ мол.}\% \text{ Y}_2\text{S}_3$ ($x= 0\div 20$) уменьшаются от 0,55 до 0,46 эВ. При изучении зависимости электропроводности от количества введенного сульфида в системе $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - x \text{ мол.}\% \text{ Y}_2\text{S}_3$ установлено, что непрерывное увеличение электропроводности происходит до 18 мол.% Y_2S_3 . Данный состав и определяет границу области существования твердого раствора.

Для определения средних ионных чисел переноса методом ЭДС исследовали поведение электрохимической ячейки:



Рассчитанные средние ионные числа переноса для исследуемых образцов приведены в таблицах 1 и 2.

Электронные числа переноса определены исследованием электрохимической ячейки



и рассчитаны с учетом электронного тока насыщения, геометрических параметров образца и ионной проводимости. Результаты определения электронных и ионных чисел переноса показали, что перенос заряда в исследуемых электролитах практически ионный: в случае системы $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - x \text{ мол.}\% \text{ Y}_2\text{S}_3$ электронные числа переноса (t_e) имеют порядок $\sim 10^{-5}$, а в случае $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x \text{ мол.}\% \text{ Yb}_2\text{S}_3$ - $t_e \leq 10^{-4}$.

Разделение ионной составляющей проводимости на катионную и анионную проводили в концентрационных цепях с переносом (1), (2) с учетом изотермических зависимостей $E_S = f(E_{Ca})$ (рисунок 6).

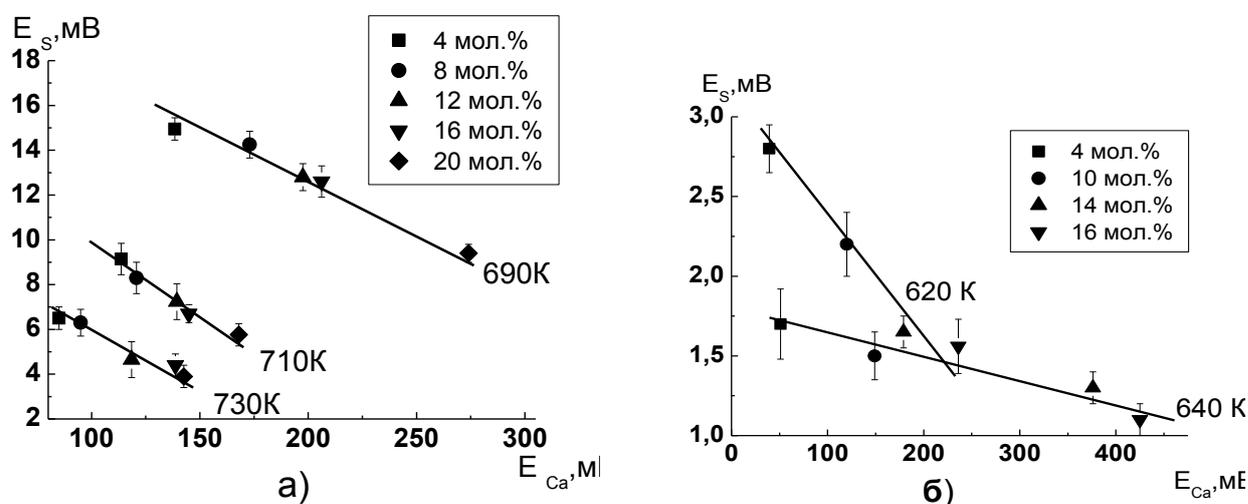


Рисунок 6 - Изотермы зависимости $E_S = f(E_{Ca})$ $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x \text{ мол.}\% \text{ Yb}_2\text{S}_3$ (а) и $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - x \text{ мол.}\% \text{ Y}_2\text{S}_3$ (б)

Числа переноса сульфид-ионов и катионов в твердых растворах $\text{CaYb}_2\text{S}_4\text{-Yb}_2\text{S}_3$ и $\text{CaYb}_2\text{S}_4\text{-Y}_2\text{S}_3$, рассчитанные с учетом $dE_{\text{Ca}}/dE_{\text{S}}$, приведены в таблицах 1-2.

Таблица 1 – Числа переноса носителей заряда в твердых электролитах $\text{CaYb}_2\text{S}_4\text{-x}$ мол.% Y_2S_3

мол.%	CaYb ₂ S ₄ - x мол.% Y ₂ S ₃											
	T=620K				T=640K				T=660K			
	$t_{\pm 0,05}$	$t_e \cdot 10^5 \pm 1\%$	$t_{\text{S}^{2-}} \pm 0,02$	$t_{\text{Ca}^{2+}} \pm 0,02$	$t_{\pm 0,05}$	$t_e \cdot 10^5 \pm 1\%$	$t_{\text{S}^{2-}} \pm 0,02$	$t_{\text{Ca}^{2+}} \pm 0,02$	$t_{\pm 0,05}$	$t_e \cdot 10^5 \pm 1\%$	$t_{\text{S}^{2-}} \pm 0,02$	$t_{\text{Ca}^{2+}} \pm 0,02$
0	0,85	4,20	-	-	0,84	6,60	-	-	0,84	10,50	-	-
4	0,97	5,67	0,99	0,01	0,97	3,01	1,00	0,00	0,97	2,85	1,00	0,00
8	0,98	1,94	-	-	0,97	1,35	-	-	0,97	1,35	-	-
10	-	0,95	0,99	0,01	-	1,05	1,00	0,00	-	1,06	1,00	0,00
14	1,00	0,54	0,99	0,01	1,01	0,52	1,00	0,00	1,01	0,52	1,00	0,00
16	1,01	0,76	0,99	0,01	1,01	0,69	1,00	0,00	1,01	0,95	1,00	0,00
20	0,87	16,1	-	-	0,86	19,00	-	-	0,85	22,70	-	-

Таблица 2 – Числа переноса носителей заряда в твердых электролитах $\text{CaY}_2\text{S}_4\text{-x}$ мол.% Yb_2S_3

мол.%	CaY ₂ S ₄ - x мол.% Yb ₂ S ₃											
	T=690K				T=710K				T=730K			
	$t_{\pm 0,05}$	$t_e \cdot 10^5 \pm 1\%$	$t_{\text{S}^{2-}} \pm 0,02$	$t_{\text{Ca}^{2+}} \pm 0,02$	$t_{\pm 0,05}$	$t_e \cdot 10^5 \pm 1\%$	$t_{\text{S}^{2-}} \pm 0,02$	$t_{\text{Ca}^{2+}} \pm 0,02$	$t_{\pm 0,05}$	$t_e \cdot 10^5 \pm 1\%$	$t_{\text{S}^{2-}} \pm 0,02$	$t_{\text{Ca}^{2+}} \pm 0,02$
0	1,00	23,7	-	-	1,00	26,0	-	-	0,96	31,3	-	-
4	1,00	3,8	0,98	0,02	1,00	2,5	0,97	0,03	1,00	4,3	0,98	0,02
8	1,00	6,9	0,98	0,02	1,00	9,4	0,97	0,03	1,00	-	0,98	0,02
14	0,99	1,55	0,98	0,02	1,00	1,55	0,97	0,03	0,99	3,02	0,98	0,02
16	0,99	2,88	0,98	0,02	0,99	2,88	0,97	0,03	1,00	5,36	0,98	0,02
20	-	0,32	0,98	0,02	-	0,32	0,97	0,03	-	0,7	0,98	0,02

По совокупности полученных результатов все исследуемые образцы в электролитическом интервале температур можно охарактеризовать как сульфидпроводящие твердые электролиты с незначительной долей электронной проводимости. Катионная проводимость в образцах практически отсутствует.

Измерения ЭДС концентрационных цепей с переносом (1), (2) позволили также определить активность допирующих бинарных сульфидов в тройных базисных сульфидах (рисунок 7).

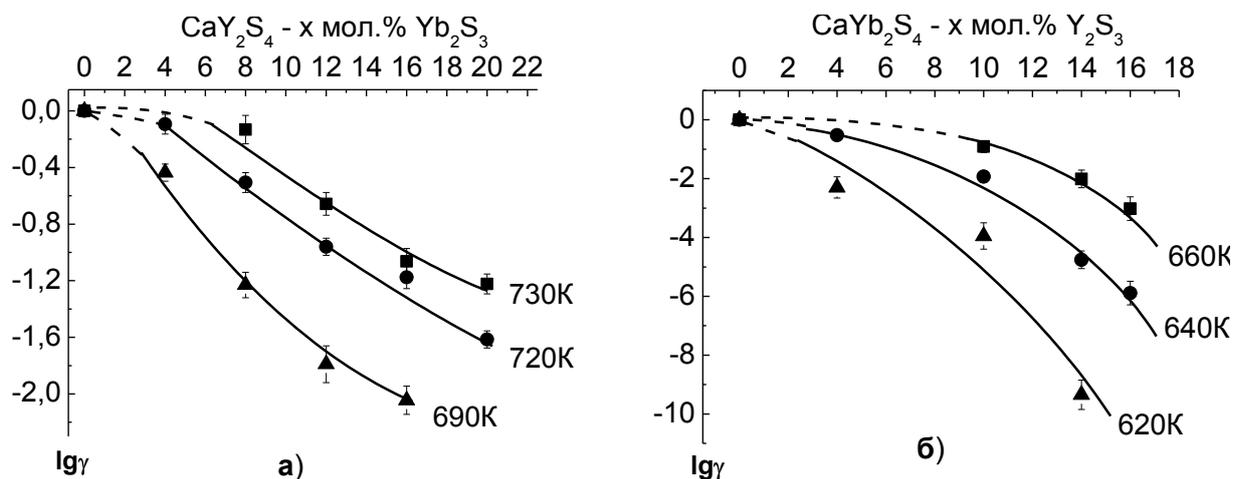


Рисунок 7 - Изотермы зависимости коэффициента активности Yb_2S_3 (а) и Y_2S_3 (б) от количества допирующей добавки в CaY_2S_4 и CaYb_2S_4 соответственно

Для обеих исследуемых систем коэффициенты активности бинарного сульфида уменьшаются с увеличением его содержания в тройном базисном сульфиде. Полученное явление можно объяснить образованием нейтральных или заряженных ассоциатов дефектов с противоположными зарядами типа $/V_{Ca}'' \cdot V_S^{''}$ / или $/V_S^{''} \cdot V_{Ca}'' \cdot V_S^{''} /$ при увеличении их концентрации.

Анализ температурной зависимости коэффициентов активности бинарных сульфидов позволил определить парциальные мольные энтальпии их растворения в базисных соединениях. Установлено, что процесс растворения в обоих случаях эндотермичен. А увеличение $\Delta\bar{H}_i$ при увеличении содержания допирующего сульфида (рисунок 8, кривая 1) характерно для вакансионной природы дефектообразования [3].

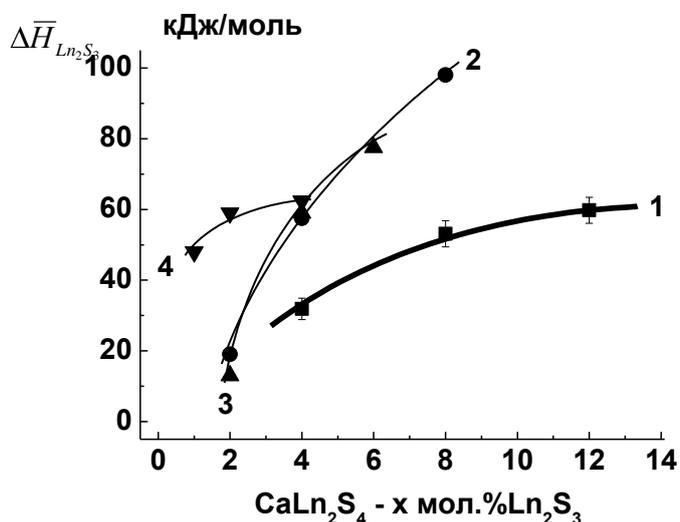


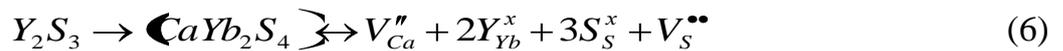
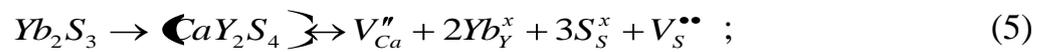
Рисунок 8 - Зависимость $\Delta\bar{H}_s$ от содержания допирующей добавки (T=693 K)

- 1(■) - $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x \text{ мол. \% Yb}_2\text{S}_3$;
- 2(●) - $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x \text{ мол. \% Y}_2\text{S}_3$;
- 3(▲) - $\text{CaSm}_2\text{S}_4 - x \text{ мол. \% Sm}_2\text{S}_3$;
- 4(▼) - $\text{CaPr}_2\text{S}_4 - x \text{ мол. \% Pr}_2\text{S}_3$.

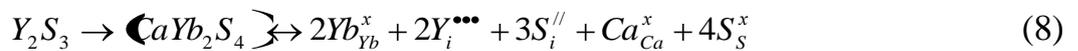
Характер зависимости $\Delta\bar{H}_{Yb_2S_3}$ от количества допанта однотипен для ТЭ на основе тиолантанатов щелочноземельных металлов (кривые 2-4) [4], что также свидетельствует о вакансионном механизме дефектообразования в случае допирования титтриата кальция сульфидом иттербия.

Для дополнительного подтверждения вакансионного механизма дефектообразования было проведено сравнение значений пикнометрической и рентгенографической плотностей (рисунок 9). Образование твердых растворов бинарных сульфидов на основе $CaLn_2S_4$ может происходить по следующим основным механизмам:

1. Вакансионный механизм разупорядочения, который заключается в замещении катионом и анионом примеси собственных позиций в решетке тернарного соединения с образованием вакансий в подрешетках серы и второго катиона.



2. Междоузельный механизм разупорядочения, при котором происходит внедрение катиона и аниона примеси в междоузлие решетки CaY_2S_4 ($CaYb_2S_4$) с образованием скомпенсированных междоузельных дефектов.



Кроме того, возможен смешанный механизм разупорядочения, при котором один из ионов примеси внедряется в междоузлие. Компенсация заряда происходит с образованием электрона или дырки. Исходя из того, что электронные числа переноса фаз, образованных в системах CaY_2S_4 - x мол.% Yb_2S_3 и $CaYb_2S_4$ - x мол.% Y_2S_3 , меняются в пределах $t_e \leq 10^{-5} - 10^{-4}$, можно считать, что смешанный механизм дефектообразования маловероятен.

Для обеих исследуемых систем (рисунок 9(а,б)) характер зависимости пикнометрической плотности от состава хорошо согласуется с зависимостью, рассчитанной по вакансионному механизму. Таким образом, изучение теоретических и экспериментальных величин плотностей свидетельствует о вакансионном механизме дефектообразования при растворении сульфида иттрия в $CaYb_2S_4$ и при растворении сульфида иттербия в CaY_2S_4 .

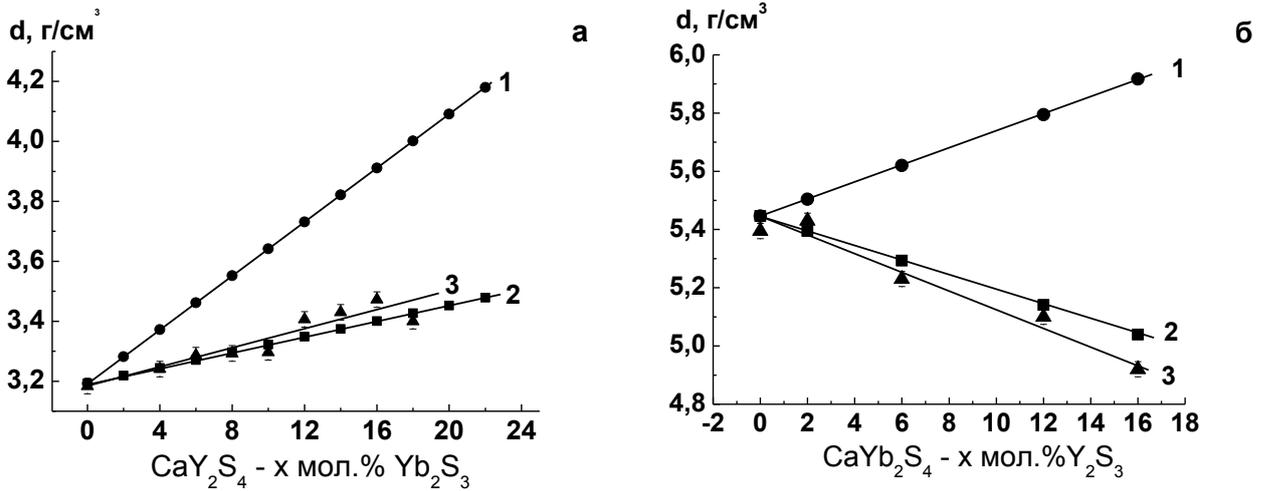


Рисунок 9 - Зависимость плотности образцов от состава ТЭ для сложных сульфидных фаз а) CaY₂S₄- x мол. % Yb₂S₃ б) CaYb₂S₄- x мол.% Y₂S₃, где 1 и 2 – значения рентгенографической плотности, рассчитанные с учетом междоузельного и вакансионного механизмов, соответственно; 3 – экспериментальная (пикнометрическая) плотность

Характер зависимости электролитических свойств от состава для обеих исследованных систем (рисунок 10) аналогичен.

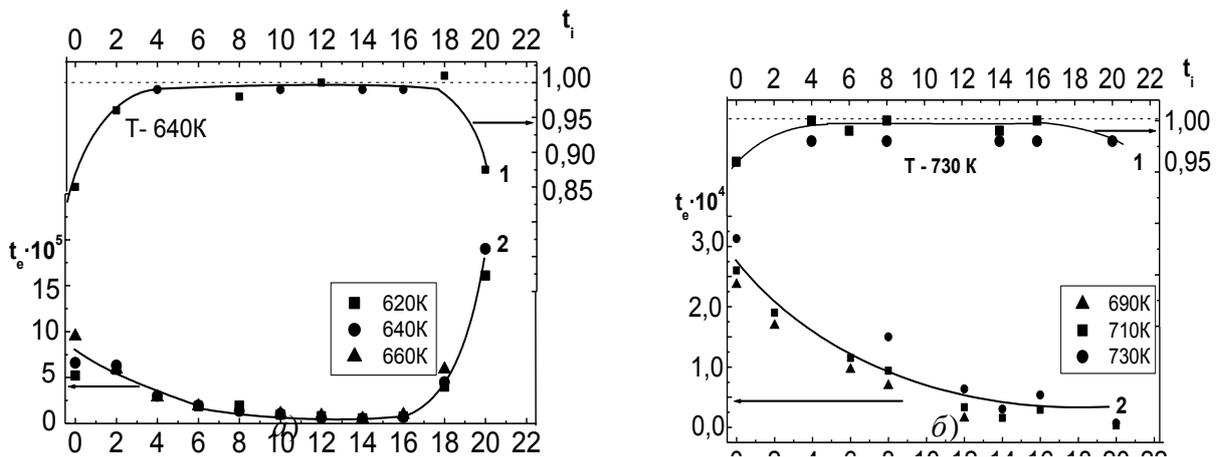


Рисунок 10 - Зависимость состав – свойство для системы: а) CaYb₂S₄- x мол.% Y₂S₃; б) CaY₂S₄- x мол.% Yb₂S₃, где 1- ионные числа переноса (■ – средние ионные числа переноса, ● - сульфидионные числа переноса); 2 - электронные числа переноса

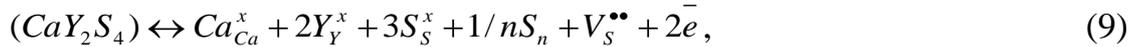
В обеих исследуемых системах стехиометрическое соединение обладает минимальными ионными и максимальными электронными числами переноса. Для образцов обеих систем (CaY₂S₄ -x мол.% Yb₂S₃ и CaYb₂S₄ -x мол.% Y₂S₃)

наблюдается монотонная зависимость t_e от состава, что указывает на сходный механизм образования электронных дефектов в исследуемых твердых растворах. Введение добавки бинарного сульфида до 16 мол.% приводит к непрерывному уменьшению электронных чисел переноса. Ионные числа переноса при допировании бинарными сульфидами увеличиваются до максимального значения и не меняются во всем интервале твердых растворов.

Учитывая аналогичный характер корреляции состав – свойство для двух систем, можно предположить, что механизм дефектообразования для $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x \text{ мол.}\% \text{ Yb}_2\text{S}_3$ и $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - x \text{ мол.}\% \text{ Y}_2\text{S}_3$ будет одинаковым.

Механизм дефектообразования (на примере системы $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x \text{ мол.}\% \text{ Yb}_2\text{S}_3$) можно рассматривать как три процесса, протекающих одновременно.

В базисном соединении происходит как обмен с газовой фазой,



так и собственное дефектообразование по Шоттки



которое, приняв количество дефектов по Шоттки кратным y , позволяет записать формулу базисного титрата как



Процесс допирования титрата кальция сульфидом иттербия за счет образования дефектов Шоттки можно записать:



$$(1-y)\text{Ca}_{\text{Ca}}^x + y\text{V}_{\text{Ca}}^{\prime\prime} + 2(1-y)\text{Y}_{\text{Y}}^x + 2x\text{Yb}_{\text{Y}}^x + 2(y-x)\text{V}_{\text{Y}}^{\prime\prime\prime} + (4(1-y) + 3x)\text{S}_{\text{S}}^x + (4y - 3x)\text{V}_{\text{S}}^{\bullet\bullet} \quad (12)$$

Тогда формула допированного титрата кальция соответствует



Присутствие дефектов разного сорта, включая свободные электроны, позволяет предположить возможность различных типов переноса: электронного, катионного и сульфидионного. Однако экспериментально определенный вклад электронной проводимости достаточно мал ($t_e \leq 10^{-4}$), что может быть вызвано как взаимодействием свободных электронов с заряженными вакансиями серы с образованием нейтральных вакансий



так и высоким значением ширины запрещенной зоны, характерным для сульфидной керамики (2,53-3,05) эВ [5].

Расчет каналов миграции в тернарном соединении CaY_2S_4 [6] доказывает невозможность катионного переноса и то, что перенос заряда осуществляется анионами в решетке базисного соединения, что подтверждается нашими экспериментами по определению катионных и анионных чисел переноса. Большая концентрация заряженных вакансий серы $V_s^{\bullet\bullet}$ позволяет объяснить протяженное плато составов ТЭ $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x \text{ мол.}\% \text{ Yb}_2\text{S}_3$ ($x \leq 16 \text{ мол.}\%$) с оптимальными электролитическими свойствами.

В четвертой главе рассматривается применение $\text{CaY}_2\text{S}_4 - \text{Yb}_2\text{S}_3$ в качестве твердоэлектролитных мембран в электрохимической составляющей сенсора, чувствительного к серосодержащим газам.

Были изготовлены электрохимические составляющие сенсора:



где $\text{C}/\text{Vi}, \text{Vi}_2\text{S}_3$ - электрод сравнения, необходимый для получения фиксированного парциального давления серы, которое задается константой равновесия термической диссоциации сульфида при заданной температуре.

Рабочий электрод - $\text{H}_2\text{S} (\text{SO}_2), \text{Ar}/\text{C}$ - смесь детектируемого серосодержащего газа с аргоном на границе графит - твердый электролит.

Конструктивно электрод сравнения и твердоэлектролитная мембрана представляют единый фрагмент элемента сенсора, боковые поверхности которого покрыты высокотемпературной изоляционной композицией для разделения газовых пространств над электродами. Торцевая граница открыта и находится в контакте с графитом и серосодержащей газовой фазой. На этой трехфазной границе возникает потенциал рабочего электрода. Для газового анализа использовался динамический режим измерения при импульсном введении анализируемого газа в ламинарный поток аргона, пропускаемого через измерительную ячейку. После введения сероводорода в измерительную ячейку происходит резкое уменьшение ЭДС цепи, а после введения диоксида серы, наоборот, - резкое увеличение ЭДС. Данный факт можно объяснить различными значениями парциальных давлений детектируемых газов по отношению к электроду сравнения ($P_{\text{H}_2\text{S}} > P_{\text{ЭС}} > P_{\text{SO}_2}$) при одинаковом количестве электронов, участвующих в процессе ($6\bar{e}$).

Измерения проводили в интервале температур, в пределах которого мембрана обладает сульфидионной проводимостью. При проведении газового анализа отклик сенсора является воспроизводимой характеристикой и увеличивается пропорционально объему вводимого серосодержащего газа (рисунок 11).

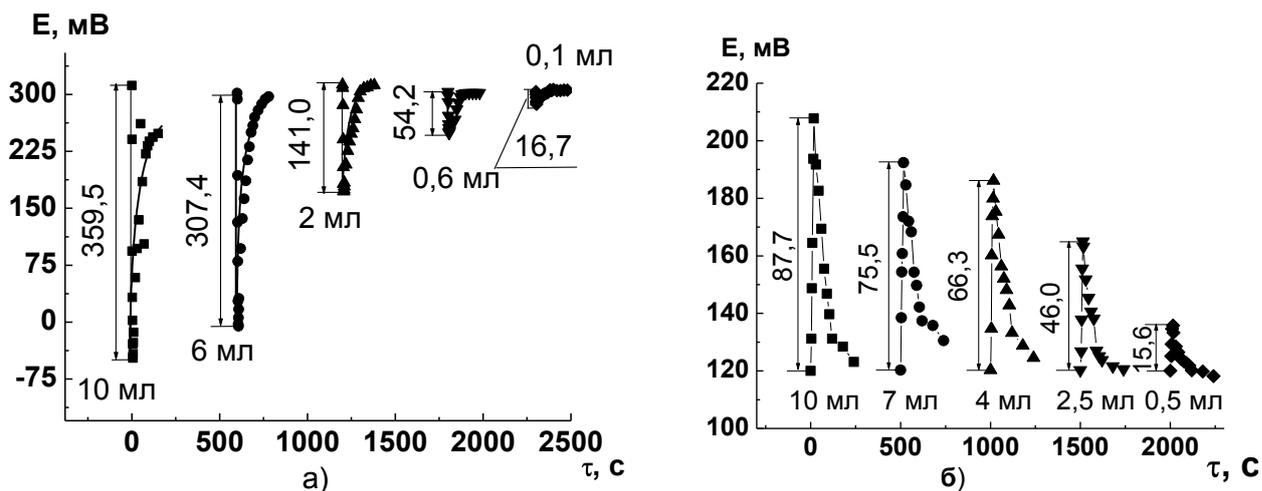


Рисунок 11 - Отклики датчика на введение объемов H_2S (а) и SO_2 (б) при температуре 718 К

В соответствии с уравнением Нернста, калибровочная прямая представляет собой зависимость сигнала датчика от логарифма концентрации серосодержащего газа.

Исследована зависимость рабочих характеристик сенсора от состава сульфидпроводящей мембраны. В случае использования в качестве мембраны твердого электролита CaY_2S_4 - 16 мол.% Yb_2S_3 наблюдается плохая воспроизводимость чувствительности и величины отклика. Это можно объяснить тем, что мембрана данного состава отвечает границе области существования твердых растворов.

С учетом доверительного интервала все полученные результаты описываются единой калибровочной зависимостью (рисунок 12).

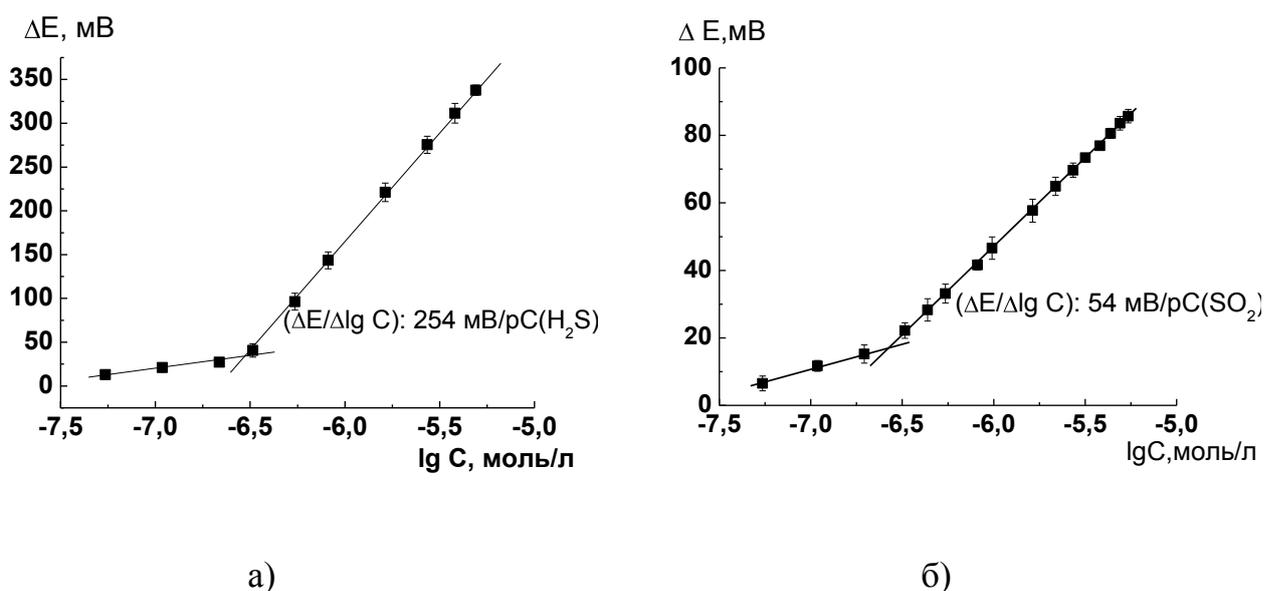


Рисунок 12 - Единые калибровочные зависимости на сероводород (а) и диоксид серы (б) для датчика $C[Bi, Bi_2S_3]CaY_2S_4-x \text{ мол.} \% Yb_2S_3]C$ в интервале температур 680 – 800 К

Калибровочные зависимости для обоих серосодержащих газов имеют аналогичный характер. При концентрациях серосодержащих газов порядка $(2,5-2,7) \cdot 10^{-7}$ моль/л калибровочные зависимости претерпевают излом, а точка излома близка значению предельно допустимой концентрации рабочей зоны (ПДК р.з.) для этих газов. Понижение чувствительности ($d\Delta E/dlgC$) сенсора ниже точки излома можно объяснить протеканием замедленной стадии адсорбции, сопровождающейся хемосорбцией. При этом подвижность носителей мала, и процесс целиком лежит в области адсорбционной кинетики.

Определение минимальной концентрации диоксида серы, которую возможно определить с помощью изучаемой электрохимической составляющей сенсора, проводили путем разбавления газа при концентрациях от $3,0 \cdot 10^{-9}$ до $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л. В данном интервале концентраций наблюдается воспроизводимая зависимость сигнала датчика. При бóльшем разбавлении сигналы датчика воспроизводятся слабо и не подчиняются теоретической модели. Одной из причин может являться увеличение погрешности при многократном разбавлении газа.

Определение порога чувствительности к сероводороду проводили таким же способом. В интервале концентраций $3,9 \cdot 10^{-8}$ - $3,16 \cdot 10^{-10}$ моль/л чувствительность элемента на сероводород практически отсутствует.

Таким образом, результаты данной работы позволяют рекомендовать твердые электролиты, содержащие от 0 до 16 мол.% сульфида иттербия в титрате кальция, для изготовления чувствительных элементов сенсоров на диоксид серы в области $3,0 \cdot 10^{-9}$ - $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л и сероводорода в области $3,0 \cdot 10^{-8}$ - $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы материалы систем $\text{CaY}_2\text{S}_4\text{-Yb}_2\text{S}_3$ и $\text{CaYb}_2\text{S}_4\text{-Y}_2\text{S}_3$. Определены границы существования твердых растворов: $\text{CaY}_2\text{S}_4\text{-16 мол.}\% \text{Yb}_2\text{S}_3$ и $\text{CaYb}_2\text{S}_4\text{-18 мол.}\% \text{Y}_2\text{S}_3$. Показано, что данные твердые растворы являются твердыми электролитами ($t_e \approx 10^{-5}$). Результат защищен патентом РФ № 2474814.

2. Впервые исследовано термическое поведение твердых растворов в системах $\text{CaY}_2\text{S}_4\text{-Yb}_2\text{S}_3$ и $\text{CaYb}_2\text{S}_4\text{-Y}_2\text{S}_3$. Установлена высокотемпературная граница их устойчивости - 900 К. Определена область температур, где доля электронной проводимости не превышает 1%: 600-900К для $\text{CaY}_2\text{S}_4\text{-Yb}_2\text{S}_3$ и 400-850К для $\text{CaYb}_2\text{S}_4\text{-Y}_2\text{S}_3$.

3. Ионный перенос в исследуемых твердых растворах осуществляется как анионами серы, так и катионами кальция, но первый существенно доминирует ($t_{S^{2-}} = 0,97 \div 1,00 \pm 0,02$), что позволяет рекомендовать данные твердые электролиты в качестве ионселективной мембраны электрохимической составляющей сенсора, чувствительного к серосодержащим газам.

4. На основании характера зависимости парциальной мольной энтальпии растворения от количества допанта и близкого совпадения пикнометрической и расчетной рентгенографической плотности раствора установлена вакансионная природа механизма дефектообразования в исследуемых твердых электролитах.

5. На основании квазихимического рассмотрения процессов дефектообразования предложена модель сульфидионного переноса в твердых растворах $\text{CaLn}_2\text{S}_4\text{-Ln}'_2\text{S}_3$, которая заключается в образовании заряженных вакансий серы, являющихся источником сульфидионного переноса в базисном соединении, рассчитанные каналы миграции серы в котором достаточны для движения ионов в анионной подрешетке.

6. На основе твердого электролита $\text{CaY}_2\text{S}_4\text{-Yb}_2\text{S}_3$ изготовлена и испытана электрохимическая составляющая сенсора, которая может быть использована в составе чувствительного элемента сенсора для качественного и количественного определения диоксида серы в области $3,0 \cdot 10^{-9}$ - $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л и сероводорода в области $3,0 \cdot 10^{-8}$ - $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Список цитируемой литературы

1. Иванов-Шиц, А.К. Ионика твердого тела : в 2 т. Т.2. / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. - СПб. : Изд-во С.-Петер. ун-та, 2010. – Т. 2. – 1000 с.
2. Ушакова, Ю.Н. Электролитические свойства сульфидпроводящих фаз на основе BaLn_2S_4 и CaLn_2S_4 различных структурных типов / Ю.Н. Ушакова, Л.А. Калинина, Б.А. Ананченко, И.С. Юрлов, Г.И. Широкова, Е.Г. Фоминых // Физика и химия стекла. – 2009. – Т. 35, № 3. – С. 428-445.
3. Третьяков, Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов / Ю.Д. Третьяков. – М. : Изд-во МГУ, 1974. – 364 с.
4. Калинина, Л.А. Термодинамические характеристики образования тернарных сульфидов MeLn_2S_4 и твердых растворов на их основе / Л.А. Калинина, Ю.Н. Ушакова, О.В. Медведева, Г.И. Широкова, Е.Г. Фоминых // Журн. Физической химии. – 2006. – Т. 80, № 11. – С. 1949-1954.

5. Радзиковская, С.В. Сульфиды редкоземельных металлов и актиноидов / С.В. Радзиковская, В.И. Марченко. – Киев. : Наукова думка, 1966. – 139 с.

6. Калинина, Л.А. Сульфидпроводящие твердые электролиты / Л.А. Калинина, Г.И. Широкова, И.В. Мурин, Ю.Н. Ушакова, Е.Г. Фоминых, М.Ю. Лялина // Журн. Прикл. Химии. – 2000. – Т. 73, вып. 8. – С. 1324-1331.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Кошурникова, Е.В. (Кошелева, Е.В.) Синтез, исследование структуры и электролитических свойств сложных сульфидных фаз на квазибинарном разрезе $\text{CaYb}_2\text{S}_4\text{-Y}_2\text{S}_3$ / Е.В. Кошурникова, Л.А.Калинина, Ю.Н. Ушакова, Б.А. Ананченко, Л.А. Безденежных // Электрохимия. – 2011. – Т. 47, № 5. – С. 586-594.

2. Калинина, Л.А. Электролитические свойства фаз $\text{MeLn}_2\text{S}_4\text{-Ln}'_2\text{S}_3$, полученных с привлечением золь-гель и криохимической технологии / Л.А. Калинина, Ю.Н. Ушакова, Е.В. Кошурникова (Е.В. Кошелева), Т.В. Михайличенко, Б.А. Ананченко, И.С. Юрлов // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37, № 6. – С. 892-907.

3. Кошурникова, Е.В. (Кошелева, Е.В.) Синтез, структура и физико-химические свойства сульфидной керамики $\text{CaY}_2\text{S}_4\text{-Yb}_2\text{S}_3$ / Е.В. Кошурникова, Л.А. Калинина, Ю.Н. Ушакова, М.В. Пьянкова, И.В. Мурин // Электрохимия. – 2013. – Т. 49, № 8. – С. 858-864.

4. Пат. № 2474814 Российская Федерация, МПК G 01 N 27/417. Твердый электролит / Л.А. Калинина, Е.В. Кошурникова (Кошелева), Ю.Н. Ушакова, Б.А. Ананченко (РФ) ; патентообладатель ГОУ ВПО ВятГУ. – № 2011116973/28 ; заявл. 29.04.11 ; опубл. 10.02.13 , Бюл. № 4.

5. Кошурникова, Е.В. (Кошелева, Е.В.) Сульфидпроводящие твердые электролиты в системе $\text{CaYb}_2\text{S}_4\text{-Y}_2\text{S}_3$ / Е.В. Кошурникова, Л.А. Калинина, Ю.Н. Ушакова, Б.А. Ананченко, Л.А. Безденежных / Вопросы химии и химической технологии : в 2 т. – 2011. – № 4, Т. 1. – С. 274-276.

6. Калинина, Л.А. Синтез, структура и электрохимические свойства сульфидной керамики $\text{MeLn}_2\text{S}_4\text{-Ln}'_2\text{S}_3$ (Me- Ca, Ba; Ln – Yb, Sm; Ln' – Y, Tm) / Л.А. Калинина, Ю.Н. Ушакова, Е.В. Кошурникова (Е.В. Кошелева), Б.А. Ананченко, Г.И. Широкова // Сб. материалов Девятой международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Санкт-Петербург. – 2010. – С. 295-296.

7. Кошурникова, Е.В. (Кошелева, Е.В.) Синтез, исследование структуры и электролитических свойств сложных сульфидных фаз на квазибинарном разрезе $\text{CaYb}_2\text{S}_4\text{-Y}_2\text{S}_3$ / Е.В. Кошурникова, Л.А. Калинина, Ю.Н. Ушакова, Б.А. Ананченко, Л.А. Безденежных // Труды 10-го Международного Совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», г. Черногловка. – 2010. – С. 59.

8. Кошурникова, Е.В. (Кошелева, Е.В.) Влияние Y_2S_3 на структуру, электролитические свойства и природу ионного переноса сульфидпроводящего CaYb_2S_4 / Е.В. Кошурникова, Л.А. Калинина, Ю.Н. Ушакова, Л.А. Безденежных, Б.А. Ананченко // Тезисы докладов XV Всероссийской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», г. Нальчик. – 2010. – С. 10-13.

9. Кошурникова, Е.В. (Кошелева, Е.В.) Получение, исследование электролитических свойств и природы проводимости титантербиата кальция, допированного сульфидом иттрия / Е.В. Кошурникова, Л.А. Калинина, Ю.Н. Ушакова, Б.А. Ананченко, Л.А. Безденежных // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : в 4 т. : тез. докл. – Волгоград: ИУНЛ ВолГТУ, 2011. – Т. 4 – С. 72.

10. Кошурникова, Е.В. (Кошелева, Е.В.) Получение и исследование электролитических свойств сложных сульфидных фаз $\text{CaY}_2\text{S}_4\text{-Yb}_2\text{S}_3$ / Е.В. Кошурникова, Л.А. Калинина, Ю.Н. Ушакова, О.В. Мухина, М.В. Пьянкова // Сб. материалов Двенадцатой международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Санкт-Петербург. – 2011, С. 241-244.

11. Кошурникова, Е.В. (Кошелева, Е.В.) Синтез, структура и физико-химические свойства сульфидной керамики $\text{CaY}_2\text{S}_4\text{-Yb}_2\text{S}_3$ / Е.В. Кошурникова, Л.А. Калинина, Ю.Н. Ушакова, М.В. Пьянкова, И.В. Мурин // Труды 11-го Международного Совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», г. Черногловка. – 2012. – С. 78-79.

12. Koshurnikova, E.V. (Kosheleva, E.V.) The type of ionic component and mechanism of defect formation in sulfide phases on the $\text{CaYb}_2\text{S}_4\text{-Y}_2\text{S}_3$ / E.V. Koshurnikova, L.A. Kalinina, Yu.N. Ushakova, I.V. Murin // Book of abstracts 10th International Symposium «Systems with Fast Ionic Transport», Chernogolovka. – 2012. – P. 62.

13. Кошурникова, Е.В. (Кошелева, Е.В.) Синтез твердых электролитов $\text{CaLn}_2\text{S}_4 - x \text{ мол. \% Ln}'_2\text{S}_3$, изучение их электролитических свойств и механизма дефектообразования / Е.В. Кошурникова, Л.А. Калинина, Ю.Н. Ушакова, И.В. Мурин // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов : материалы XVI Рос. конф. (с междунар. участием) : В 2-х т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. Ун-та, 2013. – Т. 2. – С. 121-123.

14. Кошурникова, Е.В. (Кошелева, Е.В.) Использование керамических электролитов $\text{CaY}_2\text{S}_4\text{-Yb}_2\text{S}_3$ в составе сенсоров на серосодержащие газы (H_2S , SO_2) / Е.В. Кошурникова, Л.А. Калинина, Ю.Н. Ушакова // Актуальные проблемы физики твердого тела : сб. докл. Междунар. науч. конф. : В 3-х т. – Минск : Ковчег, 2013. – Т. 3. – С. 353-354.

Подписано в печать. 14.01.2014. Печать цифровая. Бумага для офисной техники.
Усл. печ. л. 1,38. Тираж 100. Заказ № 2197.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Вятский государственный университет».
610000, г. Киров, ул. Московская, 36, тел.: (8332) 64-23-56, <http://vyatsu.ru>