

**КОШЕЛЕВА Екатерина Валентиновна**

**ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ В СИСТЕМАХ  
CaY<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и CaYb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**

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 13<sup>00</sup> 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@ihite.uran.ru](mailto:n.p.kulik@ihite.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  $\text{CaY}_2\text{S}_4$  и  $\text{CaYb}_2\text{S}_4$  сульфидами РЗМ, не входящими в состав базисного соединения ( $\text{Yb}_2\text{S}_3$  и  $\text{Y}_2\text{S}_3$  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 ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ).

**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  $\text{CaLn}_2\text{S}_4$  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 ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ).

**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); 10<sup>th</sup> 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",  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (99,99% Aldrich) и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  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.

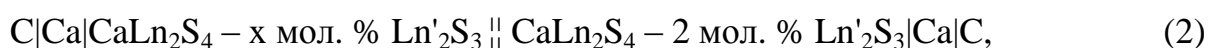
Для идентификации синтезированных образцов по структуре и фазовому составу использован порошковый дифрактометр XRD-7000S (Shimadzu) (излучение Cu-K $\alpha$ ). Микроструктуру твердых электролитов изучали методом электронной сканирующей микроскопии на электронных микроскопах JEOL JSM-6510 LV и ZEISS EVO40. 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  $\text{CaY}_2\text{S}_4$  и  $\text{CaYb}_2\text{S}_4$ . 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 -  $\text{Yb}_2\text{S}_3$ .

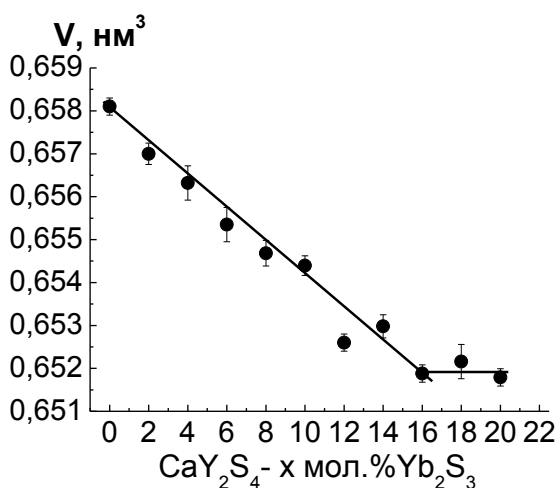


Рисунок 1 - Зависимость объема элементарной ячейки  $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x \text{ мол.}\% \text{ Yb}_2\text{S}_3$  от количества допанта

Объем элементарной ячейки (рисунок 1) монотонно уменьшается при введении  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  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.%  $\text{Y}_2\text{S}_3$ .

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.

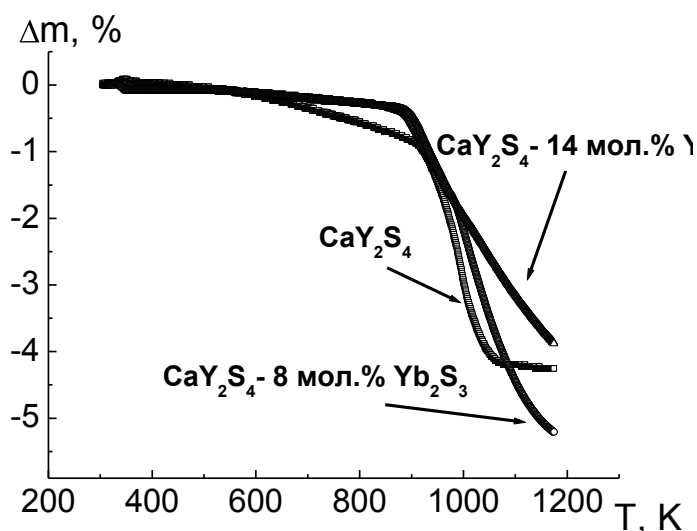


Рисунок 2 –  
Термогравиметрические кривые  
 $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x$  мол.%  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  (сняты  
в режиме нагрева)

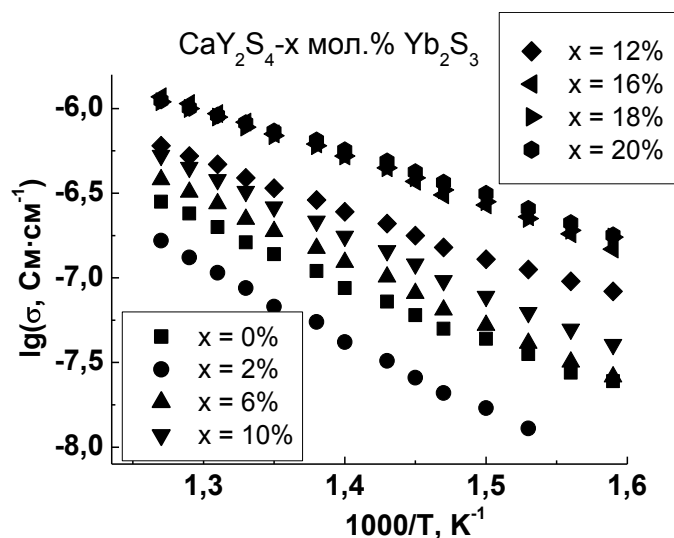


Рисунок 3 – Температурные зависимости электропроводности твердых электролитов  $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x \text{ мол.}\% \text{ Yb}_2\text{S}_3$

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.%  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  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  $\text{CaY}_2\text{S}_4$ .

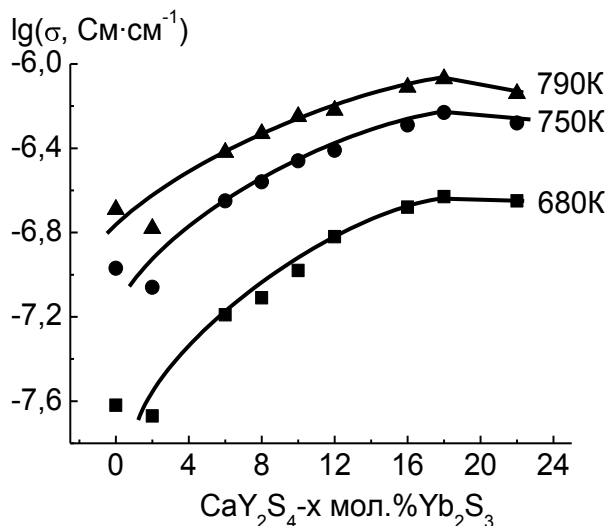


Рисунок 4 - Электропроводность  $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x \text{ мол.}\% \text{ Yb}_2\text{S}_3$  в зависимости от состава

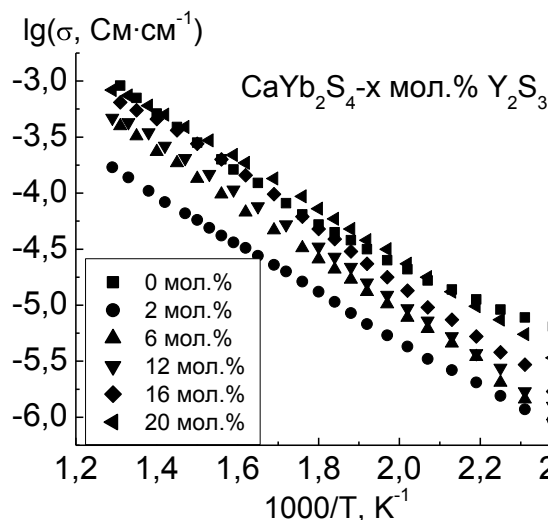
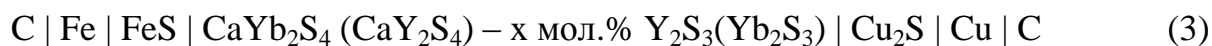


Рисунок 5 - Температурные зависимости электропроводности  $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - x \text{ мол.}\% \text{ Y}_2\text{S}_3$

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

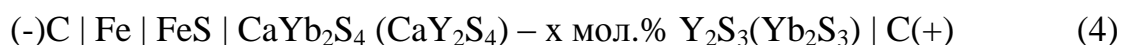
температур (400-850К), что позволяет считать весь интервал электролитическим. Значения энергии активации электропроводности  $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - x \text{ мол.}\% \text{ Y}_2\text{S}_3$  ( $x= 0\div 20$ ) уменьшаются от 0,55 до 0,46 эВ. При изучении зависимости электропроводности от количества 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.%  $\text{Y}_2\text{S}_3$ . 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).

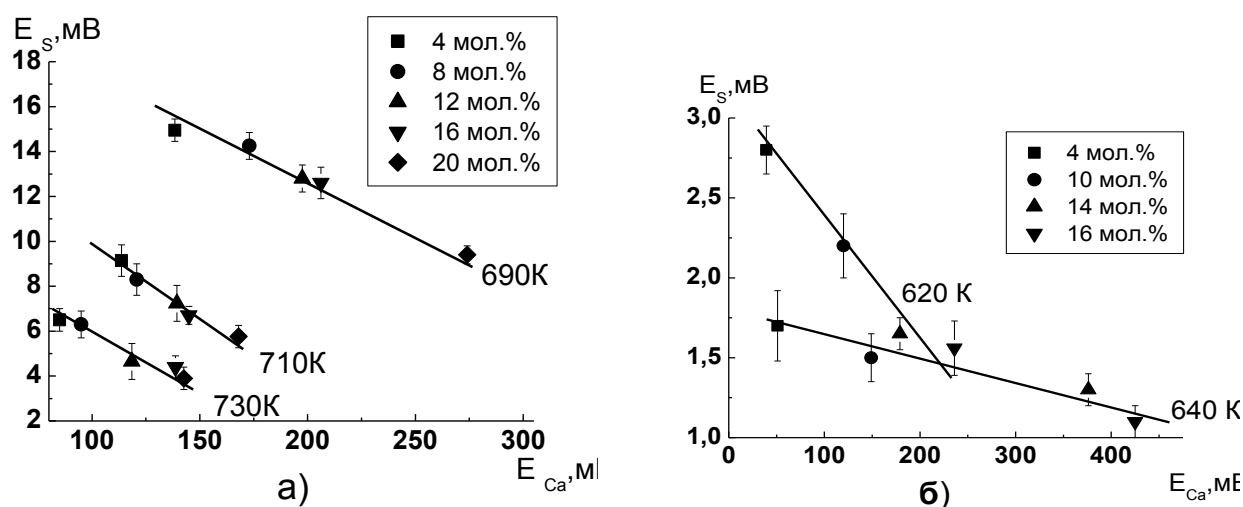


Рисунок 6 - Изотермы зависимости  $E_S = f(E_{Ca})$   $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x \text{ мол.}\% \text{ Yb}_2\text{S}_3$  (а) и  $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - x \text{ мол.}\% \text{ Y}_2\text{S}_3$  (б)

Числа переноса сульфид-ионов и катионов в твердых растворах  $\text{CaY}_2\text{S}_4\text{-Yb}_2\text{S}_3$  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.%  $\text{Y}_2\text{S}_3$

мол.%	CaYb <sub>2</sub> S <sub>4</sub> - x мол.% Y <sub>2</sub> S <sub>3</sub>											
	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.%  $\text{Yb}_2\text{S}_3$

мол.%	CaY <sub>2</sub> S <sub>4</sub> - x мол.% Yb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>											
	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).

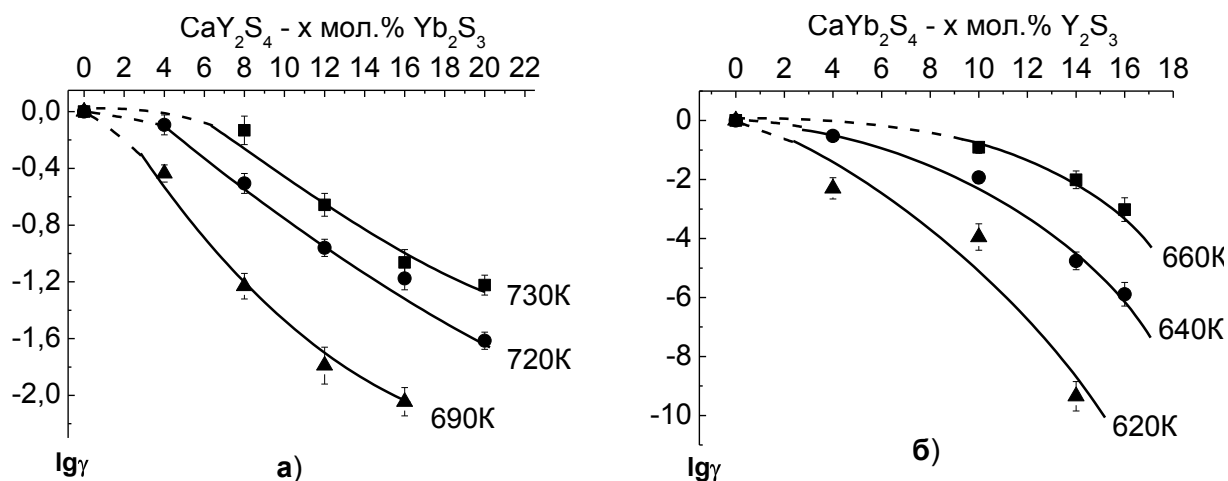


Рисунок 7 - Изотермы зависимости коэффициента активности  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  (а) и  $\text{Y}_2\text{S}_3$  (б) от количества допирующей добавки в  $\text{CaY}_2\text{S}_4$  и  $\text{CaYb}_2\text{S}_4$  соответственно

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  $/V_{Ca}'' \cdot V_S^{\bullet\bullet} /$  или  $/V_S^{\bullet\bullet} \cdot V_{Ca}'' \cdot V_S^{\bullet\bullet} /^{\bullet\bullet}$  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].

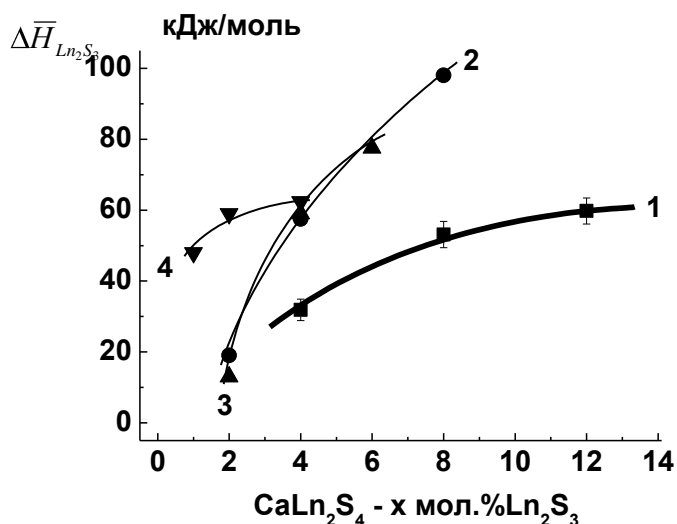


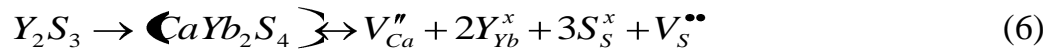
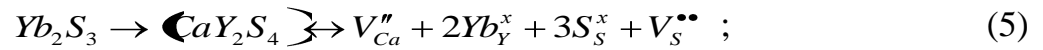
Рисунок 8 - Зависимость  $\Delta\bar{H}_s$  от содержания допирующей добавки (Т=693 К)

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

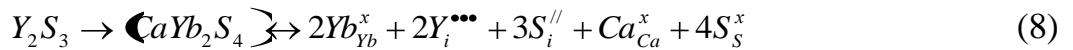
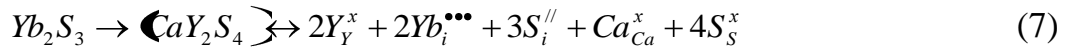
Характер зависимости  $\Delta\bar{H}_{Yb_2S_3}$  от количества допанта однотипен для ТЭ на основе тиолантанатов щелочноземельных металлов (кривые 2-4) [4], что также свидетельствует о вакансионном механизме дефектообразования в случае допирования титтриата кальция сульфидом иттербия.

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  $CaY_2S_4$ .

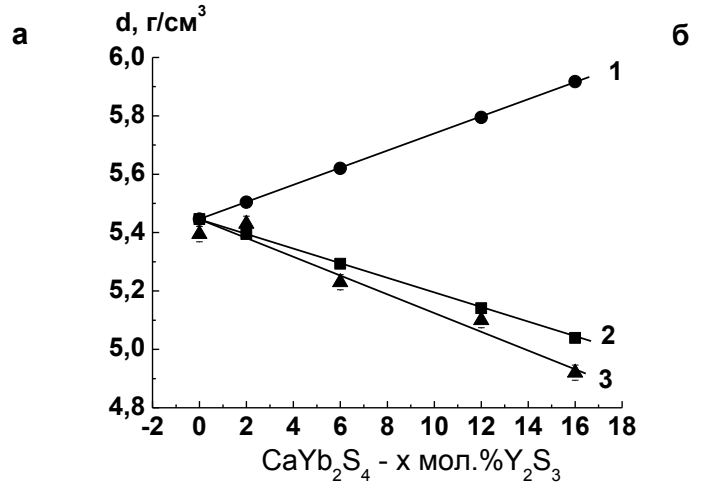
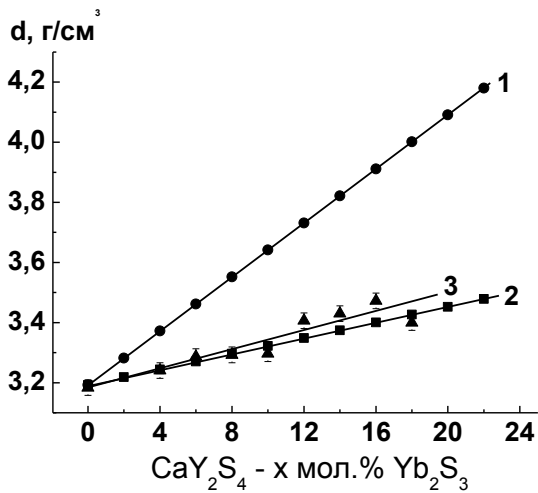


Рисунок 9 - Зависимость плотности образцов от состава ТЭ для сложных сульфидных фаз а)  $\text{CaY}_2\text{S}_4$ - x мол. %  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  б)  $\text{CaYb}_2\text{S}_4$ - x мол.%  $\text{Y}_2\text{S}_3$ , где 1 и 2 – значения рентгенографической плотности, рассчитанные с учетом междоузельного и вакансионного механизмов, соответственно; 3 – экспериментальная (пикнометрическая) плотность

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

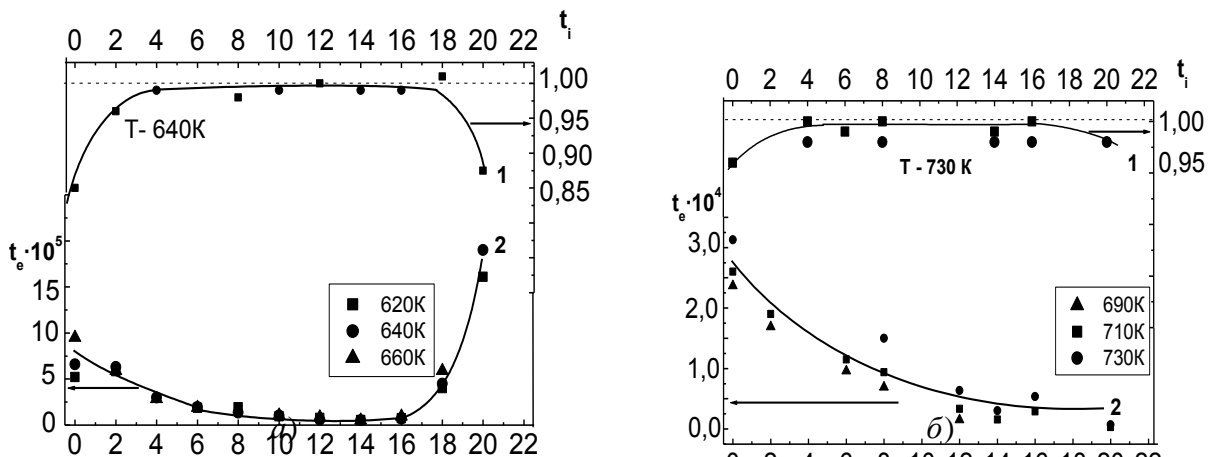


Рисунок 10 - Зависимость состав – свойство для системы: а)  $\text{CaYb}_2\text{S}_4$  - x мол.%  $\text{Y}_2\text{S}_3$ ; б)  $\text{CaY}_2\text{S}_4$  - x мол.%  $\text{Yb}_2\text{S}_3$ , где 1- ионные числа переноса (■ – средние ионные числа переноса, ● - сульфидионные числа переноса); 2 - электронные числа переноса

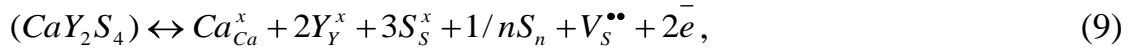
В обеих исследуемых системах стехиометрическое соединение обладает минимальными ионными и максимальными электронными числами переноса. Для образцов обеих систем ( $\text{CaY}_2\text{S}_4$  -x мол.%  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  и  $\text{CaYb}_2\text{S}_4$  -x мол.%  $\text{Y}_2\text{S}_3$ )

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,



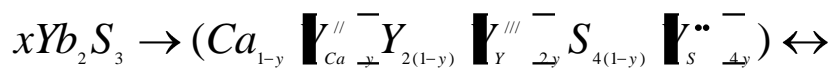
так и собственное дефектообразование по Шоттки



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

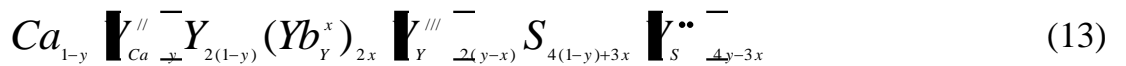


Процесс допирования титрата кальция сульфидом иттербия за счет образования дефектов Шоттки можно записать:



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

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  $\text{CaY}_2\text{S}_4$  [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  $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x$  мол.%  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  ( $x \leq 16$  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).

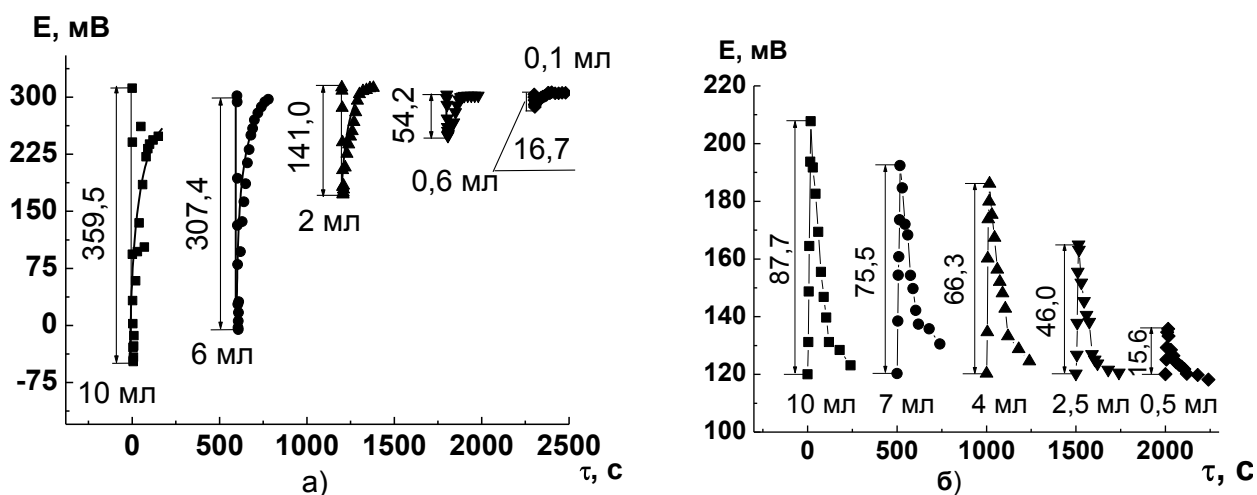


Рисунок 11 - Отклики датчика на введение объемов  $H_2S$  (а) и  $SO_2$  (б) при температуре 718 К

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).

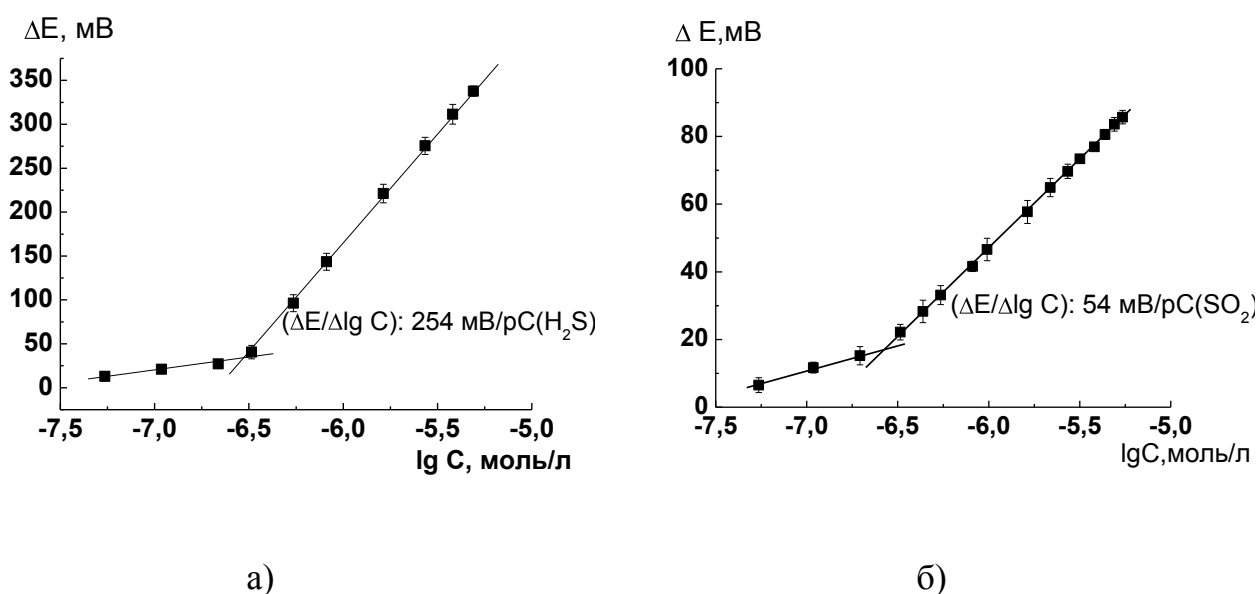


Рисунок 12 - Единые калибровочные зависимости на сероводород (а) и диоксид серы (б) для датчика  $C[Bi, Bi_2S_3]CaY_2S_4-x \text{ мол.} \% Yb_2S_3]C$  в интервале температур 680 – 800 К

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  $\text{BaLn}_2\text{S}_4$  и  $\text{CaLn}_2\text{S}_4$  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  $\text{MeLn}_2\text{S}_4$  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 ионники твердого тела», г. Черногоровка. – 2010. – С. 59.

8. Кошурникова, Е.В. (Кошелева, Е.В.) Влияние  $\text{Y}_2\text{S}_3$  на структуру, электролитические свойства и природу ионного переноса сульфидпроводящего  $\text{CaYb}_2\text{S}_4$  / 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 ионники твердого тела», г. Черногоровка. – 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 10<sup>th</sup> 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 ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ) / 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>