

УДК 531.135.5; 541.138

Ионный перенос в твердых телах

Н. Ф. УВАРОВ^{1,2,3}

¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)

³Новосибирский государственный технический университет,
проспект К. Маркса, 20, Новосибирск 630092 (Россия)

E-mail: uvarov@solid.nsc.ru

Аннотация

Представлен краткий обзор научных исследований механизма переноса в кристаллах, проводимых в Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН на протяжении последних 40 лет.

Ключевые слова: перхлорат аммония, протонная проводимость, суперионные проводники, композиционные твердые электролиты, размерные эффекты

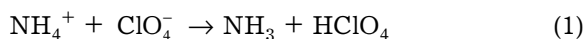
ВВЕДЕНИЕ

Известно, что явления электронного и ионного переноса играют огромную роль в реализации химических реакций в твердой фазе: за счет электронного переноса осуществляются окислительно-восстановительные реакции, а без диффузии атомов и ионов невозможны массоперенос, образование зародышей и рост продуктов твердофазных реакций. В этой связи направление, связанное с изучением механизма переноса в кристаллах, всегда было приоритетным для лаборатории Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск), возглавляемой В. В. Болдыревым. На начальном этапе этими работами руководил Э. Ф. Хайретдинов, собравший вокруг себя группу активных исследователей. В настоящей статье приведены основные результаты, полученные данной группой на протяжении последних 40 лет.

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Исторически первые работы группы были посвящены исследованию взаимосвязи между ионной проводимостью перхлората аммония и его реакционной способностью в реакциях термолиза. Перхлорат аммония, традиционный объект химии твердого тела, изучался достаточно интенсивно, однако механизм его термического разложения оставался неясным [1]. Высказывались три гипотезы относительно лимитирующей стадии процесса: 1) перенос электрона от катиона к аниону; 2) разрыв связи кислород – хлор; 3) перенос протона от аниона к катиону. На основании большого объема экспериментальных данных, включая результаты измерений проводимости чистых и допированных кристаллов, кулонометрии, диэлектрических измерений и влияния состава газовой фазы на проводимость, было убедительно показано следующее [2]:

– перхлорат аммония является протонным проводником, причем образование дефектов, носителей протонов, осуществляется за счет переноса протона от катиона к аниону:



– образующаяся частица HClO_4 реориентируется, и протон переносится на соседний анион;

– допирование донорами протонов, добавками HSO_4^- , приводит к росту примесной проводимости и появлению дипольной релаксации, что подтверждает предложенный выше механизм образования протонных дефектов и механизм их переноса.

Предложен новый механизм низкотемпературного термического разложения перхлората аммония, заключающийся в дальнейшем накоплении и распаде частицы HClO_4 . Этот распад происходит на активных участках кристалла и катализируется примесями частиц-ловушек протонов (например, анионами ClO_3^- , которые можно получить, например, облучением).

СУПЕРИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ: СТРАТЕГИИ ПОИСКА

В 1970-х годах в мире значительно возрос интерес к изучению суперионных проводников – нового класса химических соединений, обладающих высокой ионной проводимостью, сопоставимой с электронной проводимостью ионных расплавов или водных растворов. Сам факт наличия высокой ионной проводимости в таких соединениях, как йодид серебра, фторид свинца или допированный различными оксидами диоксид циркония, был известен давно. Тем не менее систематические исследования суперионных проводников начались лишь в 1960-х годах, с обнаружением высокой катионной проводимости соединений $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ со слоистой структурой бета-глинозема [3]. Предполагалось, что эти твердые электролиты могут быть использованы для создания натрий-серных аккумуляторов. К середине 1970-х годов стало ясно, что основной отличительной чертой суперионных проводников является структурное разупорядочение одной из подрешеток кристалла, которое можно рассматривать как аналог расплавленного состояния подрешетки. Фазовые переходы в разупорядоченное суперионное

состояние обычно сопровождаются резким скачком проводимости, хотя в некоторых случаях (например, в соединениях со структурой флюорита) переход в суперионную фазу имеет диффузный характер и “растянут” на десятки и сотни градусов.

Нами в тесном сотрудничестве с Н. П. Томиловым были исследованы твердые электролиты со структурой бета-глинозема [4]. Показано, что введение дополнительного количества Na_2O в структуру базового соединения $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ приводит не только к увеличению натриевой проводимости, но и к заметному росту вклада кислородно-ионной проводимости. Это объясняется тем, что в плоскости проводимости бета-глинозема есть достаточное количество вакантных мест, удобных для размещения катионов Na^+ и анионов O^{2-} . Частичное замещение алюминия на железо приводит к росту ионной проводимости и существенному повышению вклада электронной проводимости [5].

Новые подходы предложены для решения задач целенаправленного поиска новых твердых электролитов. Так, в нормальных упорядоченных кристаллах имеется лишь один переход в разупорядоченное состояние – плавление. Нами показано [6, 7], что в широком ряду простых веществ и химических соединений существует корреляция между энтальпией образования точечного дефекта h_0 и энтальпией плавления $H_{\text{пл}}$:

$$h_0 N_A = \beta H_{\text{пл}} \quad (2)$$

причем коэффициент β , равный 8.0–9.2, и практически одинаковый для металлов, молекулярных кристаллов и бинарных ионных соединений, т. е. корреляция (2) имеет общий, универсальный характер и не зависит от кристаллической структуры и конкретного вида потенциала межатомного взаимодействия. Корреляцию (2) можно интерпретировать на основе квазикристаллической модели расплава, при этом коэффициент пропорциональности определяется относительной концентрацией дефектов в расплаве ($x_L = 1/\beta$), которая составляет 11–12.5 мол. % [7]. На основании этой корреляции по величине относительного изменения объема вещества при плавлении можно оценить объем образования дефекта. Зная величину энтропии плавления, можно рассчитать энтропию образования дефекта

и концентрацию дефектов в кристалле при температуре плавления. Обнаружено, что в ряду изоструктурных соединений (например, в щелочно-галлоидных кристаллах или металлах) существует линейная корреляция между энергией активации самодиффузии и энтальпией плавления [8]. В ряду щелочно-галлоидных кристаллов обнаружен компенсационный эффект, т. е. существование линейных корреляций между энтальпией и энтропией [9] образования дефектов и их миграции. Компенсационный эффект будет наблюдаться лишь в ряду соединений с сопоставимыми температурами плавления. Поэтому, например, в металлах компенсационного эффекта для самодиффузии не наблюдается.

Таким образом, термодинамические параметры плавления нормальных упорядоченных соединений зависят от параметров точечных дефектов, определяющих транспортные свойства кристаллов. В частности, уменьшение энтропии и энтальпии плавления обусловлено увеличением концентрации дефектов и резким ростом ионной проводимости. Вещества, обладающие высокой степенью беспорядка, например суперионные соединения, характеризуются низкими значениями энтальпии или энтропии плавления. Эти же соединения обладают фазовым переходом в суперионное состояние. Соотношение между величинами энтропии плавления и энтропии фазового перехода может служить количественной мерой степени разупорядочения вещества в высокотемпературной фазе и, таким образом, быть критерием поиска новых твердых электролитов с высокой ионной проводимостью. Например, в ряду нитратов щелочных металлов наиболее высокой проводимостью обладает нитрат рубидия, характеризующийся наименьшим значением энтальпии и энтропии плавления [10].

Высокотемпературные фазы нитратов, как и многих других солей со сложными анионами или катионами, относятся к классу ориентационно разупорядоченных кристаллов. В этих системах реализуется ориентационное разупорядочение, которое можно рассматривать как частный случай позиционного разупорядочения, когда сложный ион или группа могут занимать несколько энергетически равноценных позиций, отличающихся лишь ори-

ентацией иона или группы относительно осей симметрии кристалла. В процессе реориентации группы может существенно понизиться потенциальный барьер для миграции протоиона, что приведет к его ускоренной диффузии. По данным компьютерного моделирования, энергия миграции катионов рубидия в RbNO_3 аномально низкая (0.1–0.2 эВ). Это обусловлено кооперативным механизмом, который включает одновременно перескок катиона и реориентацию соседних анионов [11]. Оказалось, что проводимость нитрата рубидия лимитируется преимущественно не миграцией катиона, а процессами образования точечных дефектов. Показано, что наиболее низкой энергией образования характеризуются дефекты Шоттки [12].

В ряду перхлоратов щелочных металлов с ростом радиуса катиона проводимость проходит через минимум, что объясняется постепенным изменением механизма проводимости [13]. С одной стороны, при миграции катион вынужден проходить через узкий канал проводимости, и в этом случае увеличение размера катиона должно приводить к росту энергии миграции и уменьшению проводимости. С другой стороны, с ростом размера катиона увеличивается свободный объем, что облегчает процесс реориентации аниона и способствует переносу катиона по кооперативному механизму. На наличие такого механизма указывает понижение энергии активации и резкое уменьшение предэкспоненциального множителя проводимости с ростом радиуса катиона [14].

При размораживании реориентационного движения также существенно облегчается механизм переноса протона по Гроттгусу. Например, в кислых солях, таких как гидросульфаты и гидрофосфаты, в этом случае появляется суперпротонная проводимость. Исследования проводимости гидросульфатов щелочных металлов, проведенные Хайновским с соавт. [15], показали, что при увеличении размера катиона наблюдается рост проводимости. При этом наиболее высокой проводимостью обладает высокотемпературная фаза гидросульфата цезия. Это связано с размораживанием реориентационной подвижности анионов HSO_4^- , облегчением перескока протонов между соседними анионами по ме-

ханизму туннелирования [16] и с образованием динамически разупорядоченной сетки водородных связей. Похожий эффект наблюдается и для дигидрофосфата цезия. В дальнейшие годы группа под руководством В. Г. Пономаревой провела систематические исследования проводимости композитов на основе гидросульфата и дигидрофосфата цезия, результаты которых обсуждаются ниже.

ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА

С самого начала исследования суперионных проводников, а затем и аморфных твердых электролитов, в литературе велись дискуссии о том, какова реальная концентрация носителей тока в этих системах. Высказывались две основные гипотезы: модель слабых электролитов, превалирующая при описании ионной проводимости стекол, и теория сильных электролитов, которая привлекалась в основном для интерпретации экспериментальных данных в твердых электролитах. Однако для обеих моделей отсутствовали убедительные доказательства. Обычные методы разделения вкладов подвижности и концентрации в общую проводимость, основанные на методе допирования вещества гетеровалентными добавками, в данном случае неприменимы, поскольку для существенного изменения проводимости суперионных или аморфных электролитов в их матрицу необходимо вводить очень большое количество примеси.

Для решения этой задачи Хайретдинов предложил модель недебаевской миграционной релаксации [17]. Она количественно описывает эмпирически найденные к тому времени закономерности, такие как “универсальный диэлектрический отклик” Джоншера [18], универсальные соотношения Бартона – Намикавы – Накаджимы [19], Намикавы [20] и степенную зависимость проводимости σ от частоты переменного поля ω , предложенную Олмондом и Вестом [21]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc}[1 + (\omega/\omega_0)^\alpha] \quad (3)$$

В частности, было показано, что частота ω_0 является частотой перескока ионов; показатель степени α изменяется в пределах $0 < \alpha < 1$. Этот факт позволяет разделить вклады подвижности и концентрации в величину сквозной ионной проводимости σ_{dc} и оценить кон-

центрацию носителей тока по частотной зависимости проводимости. Анализ частотной зависимости проводимости стекол [22, 23], суперионного проводника CsHSO₄ [24] и твердых электролитов с проводимостью по анионам фтора [25, 26] показал, что концентрация носителей тока n в этих системах высокая ($n \sim 10^{21} - 10^{22} \text{ см}^{-3}$), следовательно, в данном случае можно применять модели сильных электролитов. Расчетные значения концентрации носителей тока в монокристаллах NaCl низкие ($n < 10^{18} \text{ см}^{-3}$) [27], т. е. эти системы являются слабыми электролитами. Таким образом, предложенный Хайретдиновым подход оказался очень эффективным. Было убедительно показано, что суперионные соединения и стекла принципиально отличаются от упорядоченных кристаллов наличием в их структуре достаточно большого количества дефектов – носителей тока, концентрация которых велика и слабо зависит от температуры.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Композиционные твердые электролиты типа “ионная соль – оксид” МХ–А (МХ – галогениды серебра и цезия, нитраты и перхлораты щелочных металлов, сульфат лития, гидросульфаты и дигидрофосфаты цезия и системы на их основе; А – нанокристаллические и высокодисперсные оксиды алюминия, кремния, титана, магния и др.) можно рассматривать как новый класс ионных проводников, обладающих высокой ионной проводимостью. Сочетание высокой проводимости с повышенной механической прочностью, широкие возможности целенаправленного контроля свойств электролита путем варьирования типа и концентрации добавки делают композиты перспективными для практического использования в реальных электрохимических системах. Рост проводимости при допировании дисперсными оксидами наблюдается практически для всех композитов на основе классических (не суперионных) ионных солей и является общим эффектом, который требует научного объяснения и теоретического обоснования.

Эффект увеличения проводимости при гетерогенном допировании был обнаружен в 1973 г. Лиангом [28] и успешно объяснен Май-

ером в 1985 г. в рамках модели Френкеля, предложенной ранее для описания двойного слоя на поверхности ионного кристалла. Майер применил эту модель для полуколичественного расчета концентрации избыточных дефектов, образующихся в двойном слое на границе раздела фаз ионный кристалл/оксид [29]. В конце 1980-х годов впервые в России нами были начаты систематические исследования композиционных твердых электролитов. В качестве гетерогенных добавок выбраны оксиды с высокой удельной поверхностью (100–600 м²/г), с целью достичь максимально возможного эффекта гетерогенного допирования. Учитывая накопленный ранее опыт работы с суперионными соединениями, для гетерогенного допирования мы выбрали соли, в которых существуют фазовые переходы, в том числе в суперионное состояние. При отсутствии химического взаимодействия между фазами в композите изменение у него температуры фазового перехода служило критерием изменения термодинамических свойств вещества, а изменение энтальпии фазового перехода в суперионное состояние указывало на увеличение разупорядоченности вещества при низких температурах. Исчезновение теплового эффекта, связанного с плавлением, свидетельствует о полной аморфизации вещества в композите.

За последние 20 лет нами изучены композиты и нанокompозиты МХ–А. На основе полученных результатов подготовлены несколько диссертаций [30–33], опубликован ряд обзоров [34–39] и монография [40]. В результате многочисленных исследований показано, что свойства композиционных твердых электролитов определяются как собственным разупорядочением ионной соли, так и межфазным поверхностным взаимодействием между компонентами композита. Собственное разупорядочение обычного ионного кристалла включает стадии образования дефектов в объеме и на поверхности кристалла. Поверхностное разупорядочение хорошо описывается моделью Штерна, в рамках которой легко рассчитывается значение поверхностного потенциала [41]. Эта же модель применима к описанию механизма образования дефектов как основной стадии межфазного поверхностного взаимодействия, включающего стадию

химической адсорбции ионов на поверхности оксида. Предложены методы расчета электронной проводимости композитов МХ–А на основании обобщенного уравнения смешения [42]:

$$\sigma^{\alpha(f)} = (1 - \beta f)(1 - f)\sigma_{MX}^{\alpha(f)} + 2\beta f(1 - f)\sigma_S^{\alpha(f)} + f\sigma_A^{\alpha(f)} \quad (4)$$

где $\alpha(f)$ и β – параметры, зависящие от морфологии композита; σ_i – проводимости компонентов (МХ, А) и поверхностного слоя (S); f – объемная доля добавки. При определенных значениях этих параметров зависимость $\sigma(f)$ имеет вид кривой с максимумом и хорошо описывает экспериментальные данные по ионной проводимости и диэлектрической проницаемости самых разных композитов [43]. Разработаны методы оценки концентрации поверхностной фазы и толщины поверхностного слоя [44]. Рассмотрены вопросы термодинамической стабильности нанокompозитов, генезиса морфологии композита при спекании. Проанализированы общие закономерности изменения свойств ионных солей в широком ряду систем ионная соль – оксид и размерные эффекты [39]. Обнаружена необычная зависимость проводимости от размера пор, имеющая вид кривой с максимумом, т. е. для получения нанокompозита с максимальной проводимостью необходимо использовать добавки с оптимальным размером пор [41].

Обнаружено, что при достаточно сильном межфазном поверхностном взаимодействии в гетерогенных системах наблюдается эффект самодиспергирования ионной соли, который дает возможность синтезировать нанокompозиты методом жидкофазного или твердофазного растекания [39, 40]. Наноразмерное состояние соли в полученных таким образом системах обычно является аморфным, но в то же время термодинамически стабильным при условии постоянства размера частиц оксида. Впервые на основании комплексного исследования широкого ряда нанокompозитов МХ–А с различными ионными соединениями показано, что термодинамические и структурные свойства ионных солей существенно изменяются. Особенно ярко эти изменения проявляются для соединений, обладающих высокотемпературными разупорядоченными фазами. Таким образом, переход от микро- к наноразмерным системам сопровождается сильными размерными эффектами, благодаря чему можно получать новые материалы с необычными свойствами.

ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

За прошедшие 40 лет сотрудниками группы явлений переноса достигнут значительный прогресс в изучении транспортных свойств ионных соединений. Исследованиями охвачен широкий круг соединений, включая классические ионные кристаллы, суперионные соединения, ориентационно разупорядоченные фазы, стекла и широкий ряд композитов на их основе. Полученные результаты оказались полезными как для выяснения механизма твердофазных реакций, так и для решения задач целенаправленного поиска новых твердых электролитов. Разработаны новые подходы, позволяющие оценить частоту ионных перескоков и концентрацию носителей тока в твердых электролитах. Изучен широкий круг композиционных твердых электролитов, определены основные факторы, обуславливающие высокую ионную проводимость. Обнаружен эффект стабилизации аморфной фазы в нанокompозитах. Разработаны новые твердые электролиты с высокой проводимостью по протонам, ионам щелочных металлов и серебра.

В дальнейшем могут быть продолжены как начатые ранее фундаментальные исследования механизма ионного переноса в кристаллах, так и синтез и изучение свойств систем с особой морфологией (гетероструктур, нанодоменов, нанокompозитов с упорядоченными порами, нанокompозитов на основе органометаллических мезопористых матриц [46–48] и т. д.). Другим направлением работ могли бы стать прикладные исследования, направленные на использование полученных твердых электролитов в электрохимических устройствах: топливных элементах, химических источниках тока, суперконденсаторах, газовых сенсорах и электрохромных устройствах. Такие работы уже начаты [49–52] и получают свое развитие в будущем.

Автор выражает благодарность сотрудникам группы: Э. Ф. Хайретдинову, В. Г. Пономаревой, Н. Г. Хайновскому, Г. В. Лавровой, а также академику РАН В. В. Болдыреву и всем сотрудникам ИХТТМ СО РАН, принимавшим участие в совместных исследованиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Болдырев В. В. / Реакционная способность твердых веществ (на примере реакций термического разложения). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997. 304 с.
- 2 Khairtdinov E. F., Boldyrev V. V., Burshtein A. I. // *J. Solid State Chem.* 1974. Vol. 10. P. 288–293.
- 3 Yao Y.-F.Y., Kummer J. T. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1967. Vol. 29, No. 9. P. 2453–2475.
- 4 Пономарева В. Г., Уваров Н. Ф., Хайретдинов Э. Ф., Томилов Н. П. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1982. № 2, вып. 5. С. 27–31.
- 5 Пономарева В. Г., Хайретдинов Э. Ф., Уваров Н. Ф., Томилов Н. П. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1982. № 2, вып. 5. С. 31–34.
- 6 Uvarov N. F., Hairetdinov E. F., Boldyrev V. V. // *J. Solid State Chem.* 1984. Vol. 51, No. 1. P. 59–68.
- 7 Bollmann W., Uvarov N. F., Hairetdinov E. F. // *Crystal Res. Technol.* 1989. Vol. 24, No. 4. P. 421–435.
- 8 Уваров Н. Ф., Хайретдинов Э. Ф., Болдырев В. В. // *Докл. АН СССР.* 1984. № 3. С. 661–664.
- 9 Uvarov N. F., Hairetdinov E. F. // *J. Solid State Chem.* 1986. Vol. 62, No. 1. P. 1–10.
- 10 Уваров Н. Ф., Хайретдинов Э. Ф., Болдырев В. В. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1981. № 14. С. 27–31.
- 11 Уваров Н. Ф., Улихин А. С., Искакова А. А., Медведев Н. Н., Анিকেенко А. В. // *Электрохимия.* 2011. Т. 47, № 4. С. 429–435.
- 12 Anikeenko A. V., Medvedev N. N., Uvarov N. F. // *Solid State Ionics.* 2013. Vol. 251, No. 15. P. 13–17.
- 13 Ulihin A. S., Uvarov N. F., Mellander B.-E. // *Solid State Ionics.* 2008. Vol. 179, Iss. 1–6. P. 228–230.
- 14 Uvarov N. F., Iskakova A. A., Ulihin A. S., Medvedev N. N., Anikeenko A. V. // *Solid State Ionics.* 2011. Vol. 188, No. 1. P. 78–82.
- 15 Хайновский Н. Г., Хайретдинов Э. Ф. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1985. № 8/3. С. 33–35.
- 16 Хайновский Н. Г., Павлюхин Ю. Т., Хайретдинов Э. Ф., Болдырев В. В. // *Докл. АН СССР.* 1985. Т. 283, № 1. С. 172–175.
- 17 Хайретдинов Э. Ф. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1987. № 2. С. 3.
- 18 Jonscher A. // *Dielectric Relaxation in Solids.* London: Chelsea Dielectric Press, 1983.
- 19 Burton J. L. // *Verres et Refr.* 1966. Vol. 20. P. 328–335.
- 20 Namikawa H. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1975. Vol. 18. P. 173.
- 21 Almond D. P., West A. R. // *Nature.* 1983. Vol. 306. P. 456.
- 22 Хайретдинов Э. Ф., Уваров Н. Ф. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1988. № 3. С. 3.
- 23 Hairetdinov E. F., Uvarov N. F., Patel H. K., Martin S. W. // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 50. P. 13259.
- 24 Hainovsky N. G., Pavlukhin Yu. T., Hairetdinov E. F. // *Solid State Ionics.* 1986. Vol. 20, No. 4. P. 249–253.
- 25 Uvarov N. F., Hairetdinov E. F. // *Solid State Ionics.* 1989. Vol. 36. P. 29.
- 26 Hairetdinov E. F., Uvarov N. F., Wahbi M., Reau J. M., Jun X. Y., Hagenmuller P. // *Solid State Ionics.* 1996. Vol. 86–88. P. 113.
- 27 Uvarov N. F., Hairetdinov E. F. // *Solid State Ionics.* 2000. Vol. 136–137. P. 967.
- 28 Liang C. C. // *J. Electrochem. Soc.* 1973. Vol. 120. P. 1289–1292.
- 29 Maier J. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1985. Vol. 46, No. 3. P. 309–320.

- 30 Уваров Н. Ф. Ионная проводимость твердофазных нанокомпозитов: Дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск, 1998.
- 31 Лаврова Г. В. Протонные композиционные электролиты на основе гидросульфатов щелочных металлов: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2001.
- 32 Пономарева В. Г. Композиционные протонные электролиты на основе гидросульфатов и дигидрофосфатов щелочных металлов: Дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск, 2009.
- 33 Улихин А. С. Транспортные свойства перхлоратов щелочных металлов и композиционных твердых электролитов на их основе: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2009.
- 34 Уваров Н. Ф. // Изв. Болгарской АН. Химия. 1990. Т. 23, № 4. С. 619–627.
- 35 Уваров Н. Ф., Болдырев В. В. // Усп. химии. 2001. Т. 70, № 4. С. 307–329.
- 36 Уваров Н. Ф. // Усп. химии. 2007. Т. 76, № 5. С. 454–473.
- 37 Ponomareva V. G., Lavrova G. V. Proton Composite Electrolytes Based on Solid Acids. // Fast Proton-Ion Transport Compounds. / U. V. Mioc, M. Davidovic (Eds.). India, Kerala, Transworld Research Network, 2010. P. 19–42.
- 38 Ponomareva V., Lavrova G. // J. Solid State Electrochem. 2011. Vol. 15, No. 2. P. 213–221.
- 39 Уваров J. // Solid State Electrochem. 2011. Vol. 15, No. 2. P. 367–389.
- 40 Уваров Н. Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 258 с.
- 41 Уваров Н. Ф. // Электрохимия. 2007. Т. 43, № 4. С. 388–397.
- 42 Uvarov N. F. // Solid State Ionics. 2000. Vol. 136–138. P. 1267–1272.
- 43 Уваров Н. Ф., Пономарева В. Г., Лаврова Г. В. // Электрохимия. 2010. Т. 46, № 7. С. 772–784.
- 44 Uvarov N. F., Vanek P., Yuzyuk Yu. I., Zelezny V., Studnicka V., Bokhonov B. B., Dulepov V. E., Petzelt J. // Solid State Ionics, 1996. Vol. 90. P. 201–207.
- 45 Ponomareva V. G., Lavrova G. V., Simonova L. G. // Solid State Ionics. 2000. Vol. 136–137. P. 1279–1284.
- 46 Ponomareva V. G., Kovalenko K. A., Chupakhin A. P., Dybtsev D. N., Shutova E. S., Fedin V. P. // J. Am. Chem. Soc. 2012. Vol. 134. P. 15640–15643.
- 47 Uvarov N. F., Bokhonov B. B., Ulihin A. S., Sharafutdinov M. R., Kirik S. D. // ECS Transactions. 2010. Vol. 25, No. 24. P. 35–40.
- 48 Nemudry A., Uvarov N. // Solid State Ionics. 2006. Vol. 177. P. 2491–2494.
- 49 Lavrova G. V., Russkih M. V., Ponomareva V. G., Uvarov N. F. // Solid State Ionics. 2006. Vol. 177. P. 2129–2132.
- 50 Матейшина Ю. Г., Уваров Н. Ф., Улихин А. С. // Электрохимия. 2007. Т. 43, № 5. С. 634–637.
- 51 Улихин А. С., Уваров Н. Ф. // Электрохимия. 2007. Т. 43, № 6. С. 676–679.
- 52 Ulihin A. S., Mateyshina Yu. G., Uvarov N. F. // Solid State Ionics. 2013. Vol. 251, No. 15. P. 62–65.

