

Михайличенко Тамара Викторовна

СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ТИОСАМАРАТА БАРИЯ И
ИЗУЧЕНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург 2013

Работа выполнена в Вятском государственном университете на кафедре неорганической и физической химии химического факультета и Санкт-Петербургском государственном университете на кафедре химии твердого тела химического факультета

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
Калинина Людмила Алексеевна
профессор кафедры неорганической и
физической химии
ВятГУ

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Власов Юрий Георгиевич
Заведующий кафедрой радиохимии
СПбГУ

доктор химических наук
Свиридов Сергей Иванович
ведущий научный сотрудник
Института химии силикатов
им. Гребенщикова РАН

Ведущая организация:

Институт высокотемпературной электрохимии
УрО РАН

Защита состоится _____ 2013 года в ____ на заседании диссертационного совета Д 212.232.41 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу 199034, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, Большая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А.М. Горького, СПбГУ, Университетская наб. д. 7/9.

Автореферат разослан _____ 2013 года

Ученый секретарь
Диссертационного совета



д.х.н, М.Д. Бальмаков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Развитие современных наукоемких отраслей промышленности ставит новые задачи перед химией твердого тела. Одной из главных задач является поиск и исследование веществ с высокой ионной проводимостью, которые могут быть использованы при создании разнообразных электрохимических устройств: мембран, селективных электродов, газовых датчиков, топливных элементов.

Получение и исследование твердых электролитов (ТЭЛ) с сульфидионным типом проводимости интересны как в теоретическом плане, расширяя наши знания о свойствах материалов, так и в плане практического использования в составе электрохимических сенсоров и ячеек для получения нестехиометрических полупроводниковых соединений с контролируемым составом и свойствами.

Взаимодействие полупроводников сульфидов редкоземельных металлов (РЗМ) с сульфидами щелочноземельных металлов (ЩЗМ) ведет к образованию тиолантанатов с общей формулой $MeLn_2S_4$, которые кристаллизуются в различных структурных типах (СТ). Особенности кристаллографической структуры тернарных соединений $MeLn_2S_4$ открывают возможность сульфидионного переноса в твердых растворах на основе этих соединений. Причина интереса к соединениям этого типа заключается в высокой и практически униполярной сульфидионной проводимости, что обеспечивает широкий спектр потенциальных возможностей применения таких твердых электролитов.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию новых твердых электролитов с проводимостью по ионам серы, обладающих широким диапазоном физико-химических и электролитических свойств. Представляется интересным использование сульфидпроводящих мембран для электрохимического допирования нестехиометрических оксидов серой.

Цель работы. Поиск ТЭЛ на основе $MeLn_2S_4$, изучение их электролитических и структурно-чувствительных свойств, механизма ионного переноса. В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) Синтез сложных сульфидных фаз в системах $BaSm_2S_4 - x$ мол. % Sm_2S_3 (BaS) и $BaSm_2S_4 - x$ мол. % Tm_2S_3 из порошков оксидных прекурсоров с целью получения плотных керамических твердых электролитов;
- 2) Исследование их электрофизических и электролитических свойств для выявления составов с лучшими эксплуатационными характеристиками;
- 3) Определение природы ионной проводимости синтезированных сульфидных фаз;
- 4) Применение сульфидпроводящих ТЭЛ в качестве ионоселективных мембран в составе электрохимических ячеек для введения микроколичеств серы в нестехиометрические оксидные фазы.

Научная новизна. Впервые апробирована методика синтеза индивидуального соединения $BaSm_2S_4$, фаз с избытком BaS и Sm_2S_3 на его основе, а также допирование базисного тернарного соединения бинарным сульфидом Tm_2S_3 , кристаллизующимся в той же сингонии.

Исследованы процессы ионного переноса. Изучена термодинамика растворения сульфидов самария и тулия в базисном тиосамарате бария. Для системы $BaSm_2S_4 - x$ мол. % Sm_2S_3 определены коэффициенты самодиффузии и эффективные коэффициенты диффузии ионов-носителей. Предложен механизм дефектообразования.

Рассмотрено применение ТЭЛ на основе $BaSm_2S_4$ в качестве сульфидпроводящей мембраны для электрохимического допирования серой нестехиометрических оксидов.

Практическая значимость работы. Полученные результаты расширяют знания о материалах с преимущественной проводимостью по ионам серы.

Показана возможность практического применения твердых электролитов на основе тиосамарата бария для электрохимического допирования серой полупроводниковых оксидов.

Полученные результаты могут быть использованы в научных докладах, научно-методических материалах и дальнейших исследовательских работах.

На защиту выносятся:

- Синтез систем и идентификация полученных образцов методами РФА, микронзондового анализа и электронной микроскопии.
- Зависимости электрофизических и электрохимических свойств от состава систем.
- Экспериментальное изучение типа ионной проводимости в твердых растворах на основе тиосамарата бария.
- Обсуждение предложенного механизма дефектообразования с привлечением термодинамических характеристик образования исследуемых сульфидных фаз.
- Практическое применение сульфидпроводящих ТЭЛ в составе электрохимических ячеек для введения микроколичеств серы в нестехиометрические оксидные фазы.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на Всероссийской конференции с международным участием «Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии» (г. Томск, 2008); Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы-2008» (г. Екатеринбург, 2008); XVII Международной конференции по химической термодинамике RCST-2009 (г. Казань, 2009); 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); 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)

Личный вклад соискателя: синтез образцов, подготовка и проведение экспериментов по изучению электрофизических и электролитических свойств материалов. Отдельные эксперименты, а также некоторые методические и теоретические вопросы обсуждались с соавторами, представленными ниже.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 3 статьях в журналах, рекомендованных ВАК; 2 статьях в сборниках и 7 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, приложений и списка использованной литературы. Диссертационная работа изложена на 171 странице машинописного текста, включая 59 рисунков, 17 таблиц, 8 приложений и список литературы, который содержит 208 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе приведен обзор литературных данных о твердых электролитах. Изложены критерии возникновения сульфидионной проводимости. Дана характеристика кристаллохимических особенностей и возможных механизмов дефектообразования фаз на основе тройных сульфидов. Рассмотрены методы синтеза двойных и тройных сульфидов. Дана характеристика имеющихся в литературе данных о кристаллографических и физико-химических свойствах сульфидов щелочноземельных металлов, редкоземельных элементов и титанатов щелочноземельных металлов. Изложены и проанализированы экспериментальные методы исследования твердых электролитов. Рассмотрен вопрос практического применения сульфидпроводящих твердых электролитов в качестве мембраны для кулонометрического титрования нестехиометрических сульфидов и оксидов.

Во второй главе описаны экспериментальные методы исследования, включая синтез и подготовку образцов.

Исходные вещества для синтеза BaCO_3 (классификации «чда»), Sm_2O_3 и Tm_2O_3 (классификаций «осч») предварительно прокаливали при температуре 670 – 870 К для обезвоживания. Навески порошков в рассчитанных соотношениях взвешивали на аналитических

весах с точностью $\pm 0,0002$ г и растирали в агатовой ступке со спиртом в течение часа. Полученные оксидные прекурсоры подвергали сульфидизации в атмосфере $\text{Ar}+\text{CS}_2$ в течение 10-12 часов. Максимальная температура нагрева 1320 К для системы $\text{BaSm}_2\text{S}_4 - x$ мол.% Sm_2S_3 (BaS) и 1400 К для системы $\text{BaSm}_2\text{S}_4 - x$ мол.% Tm_2S_3 . Полученные после синтеза порошки растирали в агатовой ступке и таблетировали. Для получения плотной керамики таблетированные образцы подвергали гомогенизирующему отжигу в течение 12 часов в потоке сероуглерода и аргона с последующим медленным охлаждением в потоке аргона во избежание окисления сульфидов. Плотность отожженных образцов определяли пикнометрическим методом по ГОСТу 2211 – 65.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 (излучение CuK_α) с шагом съемки $0,02^\circ$, временем экспозиции 0,6 сек., интервалом съемки $20^\circ - 60^\circ$. В качестве внутреннего стандарта для расчета параметров элементарной ячейки использовали кремний. Обработку результатов и расчет параметров элементарной ячейки проводили с использованием программы STOE WIN XPOW Version 1.04. Полученные рентгенограммы сравнивали с данными библиотеки ICDD.

Электронномикроскопические исследования полученных образцов были проведены при помощи сканирующих электронных микроскопов ZESS EVO40 и JEOL JSM-6510 LV. Полноту сульфидизации определяли количественным элементным анализом на микроскопе INCAP enta FET $\times 3$.

Комплексную электропроводность синтезированных образцов измеряли двухэлектродным методом с графитовыми электродами на переменном токе с частотой 10 и 100 кГц. Образцы в виде таблеток доводили до толщины 1 – 1,5 мм. Торцевые части таблеток натирали графитом и помещали в ячейку для измерения электропроводности.

Числа переноса ионов исследовали методом ЭДС в химических цепях с электродами, обратимыми относительно ионов серы.

Определение электронных чисел переноса осуществляли с привлечением поляризационного метода Хебба-Вагнера с блокирующим и обратимым относительно сульфид-иона электродами. Измерения проводили на потенциостате Р-30.

Разделение ионной составляющей проводимости на катионную и анионную проводили методом ЭДС в концентрационных цепях с переносом (метод Чеботина-Обросова).

Коэффициенты диффузии ионов серы исследовали методом потенциостатической хроноамперометрии (ПХА).

В главе описана методика проведения кулонометрического титрования кислороддефицитных перовскитов и высокопроводящих оксидов серой с использованием сульфидпроводящего ТЭЛ $\text{BaSm}_2\text{S}_4 - 4$ мол. % Sm_2S_3 .

Третья глава посвящена изложению и обсуждению экспериментальных результатов.

Для синтеза сложных сульфидных фаз в системах $\text{BaSm}_2\text{S}_4 - x$ мол. % Sm_2S_3 (BaS) и $\text{BaSm}_2\text{S}_4 - x$ мол. % Tm_2S_3 был выбран метод высокотемпературных реакций в потоке очищенного инертного газа с сероуглеродом в качестве сульфидирующего агента. Полное сульфидирование происходит в течение 10-12 часов.

Электронный микронзондовый анализ показал присутствие рефлексов элементов бария, самария, тулия и серы в количестве, отвечающем теоретически рассчитанному.

Проведенный рентгенофазовый анализ позволил идентифицировать тиосамарат бария как соединение с ромбической структурой (СТ CaFe_2O_4). Параметры элементарной ячейки BaSm_2S_4 : $a = 1,2243$ нм; $b = 1,4710$ нм; $c = 0,4122$ нм. Рефлексы базисного тиосамарата бария сохраняются до 10 мол. % сверхстехиометрического сульфида самария и до 6 мол. % сверхстехиометрического сульфида бария.

Результаты РФА в случае допирования тиосамарата бария сульфидом тулия показали существование одной фазы BaSm_2S_4 при введении от 0 до 18 мол. % Tm_2S_3 . Рентгенограммы образцов с содержанием 20 и 24 мол. % Tm_2S_3 кроме базисного соединения содержат рефлексы второй фазы: $\text{Tm}_2\text{O}_2\text{S}$ (очевидно, избыток сульфида тулия окисляется до окисульфида).

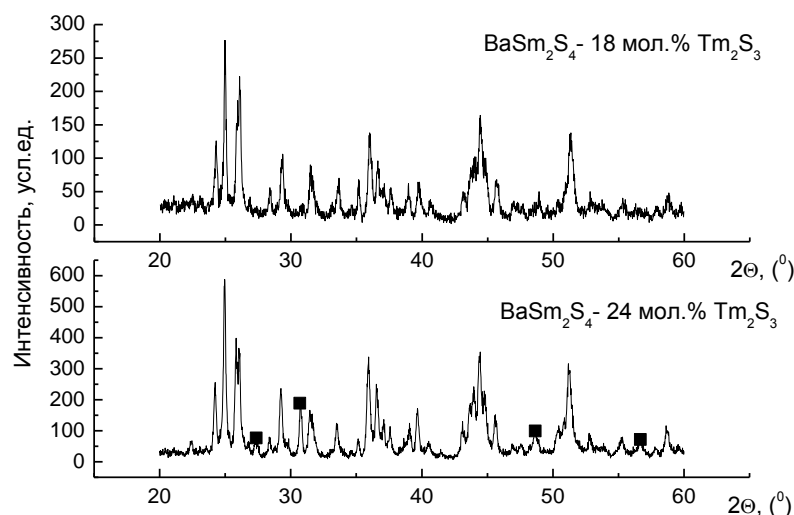
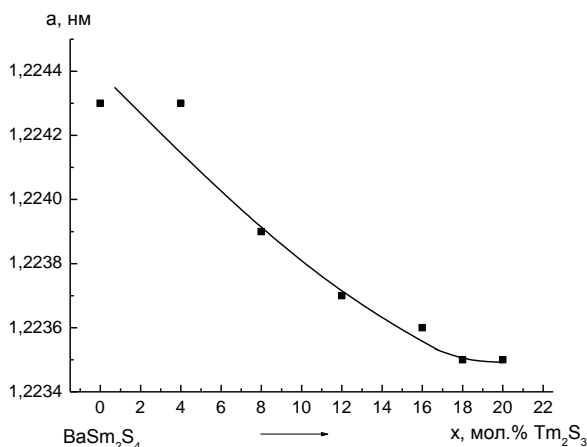


Рис. 1. Рентгенограммы образцов тиосамарата бария, допированного сульфидом тулия (■ – Tm_2O_2S).



Допирование тиосамарата бария сульфидом тулия (до 18 мол. % Tm_2S_3) приводит к непрерывному изменению параметров элементарной ячейки, что, в соответствии с законом Vegard, подтверждает существование твердых растворов (ТР) сульфида тулия на основе тиосамарата бария.

Рис. 2. Параметры элементарной ячейки ТЭЛ $BaSm_2S_4 - x$ мол. % Tm_2S_3 .

Изучение морфологии фаз на основе тиосамарата бария показало, что кристаллы полученных образцов ТЭЛ представляют собой неправильные многогранники с произвольным числом граней. С увеличением содержания сульфида самария в тиосамарате бария наблюдается тенденция к агрегации частиц. С увеличением количества сульфида тулия размер зерен слабо возрастает.

Исследование характера температурной зависимости комплексной электропроводности проводили по методу частотно - независимого сопротивления в интервале температур 420 – 720 К для всех синтезированных образцов (рис. 3, 4).

Для образцов с содержанием 3 – 4 мол. % Sm_2S_3 на температурных зависимостях электропроводности наблюдается изменение наклона в области температуры 550 К, которое можно связать с изменением вклада ионной проводимости в общую проводимость образцов. Энергия активации электропроводности образцов систем $BaSm_2S_4 - x$ мол. % Sm_2S_3 (BaS) лежит в пределах 0,4 – 0,8 эВ. Полученные данные позволяют считать электролитическим интервал температур 550 – 720 К.

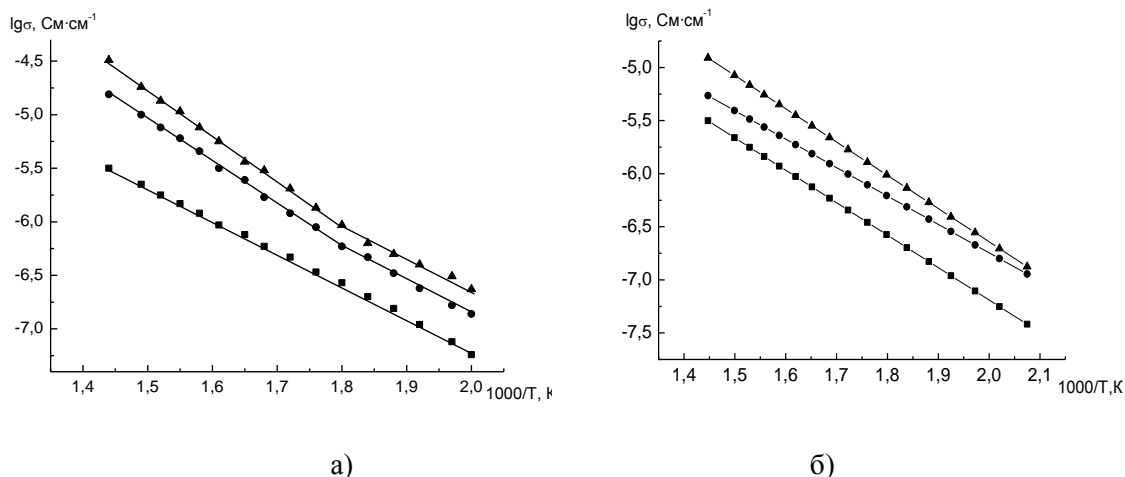


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности для некоторых образцов системы $BaSm_2S_4 - x$ мол. % Sm_2S_3 (BaS)

- а) ■ - $BaSm_2S_4$
 ● - $BaSm_2S_4 - 3$ мол.% Sm_2S_3
 ▲ - $BaSm_2S_4 - 4$ мол.% Sm_2S_3
- б) ■ - $BaSm_2S_4$
 ◀ - $BaSm_2S_4 - 2$ мол.% BaS
 ● - $BaSm_2S_4 - 4$ мол.% BaS.

Анализ изотермической зависимости электропроводности позволил определить границы области ТР бинарных сульфидов в тернарном соединении: со стороны избытка BaS – от 0 до 6 мол. %; со стороны избытка Sm_2S_3 – от 0 до 10 мол. %.

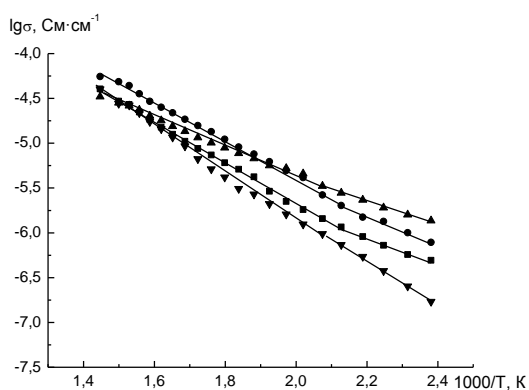


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности для системы $BaSm_2S_4 - x$ мол. % Tm_2S_3

- – $BaSm_2S_4$; ▼ – 4 мол. % Tm_2S_3 ;
 ▲ – 8 мол. % Tm_2S_3 ; ● – 12 мол. % Tm_2S_3 .

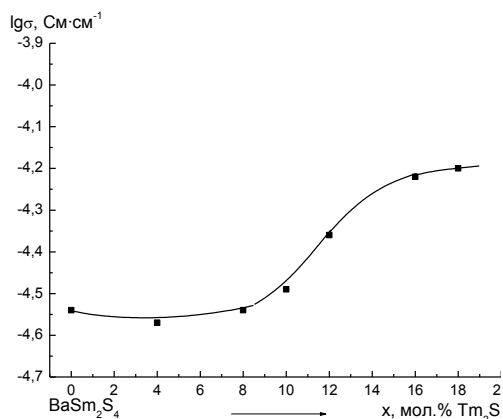
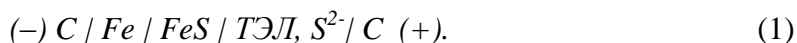


Рис. 5. Изотермическая зависимость $lg\sigma$ от состава для системы $BaSm_2S_4 - x$ мол.% Tm_2S_3 ($T = 653$ K).

Для образцов, допированных Tm_2S_3 , на температурных зависимостях электропроводности наблюдается изменение наклона в области температур 450 – 490 К. Рассчитанные энергии активации имеют величины 0,3 – 0,5 эВ. Полученные данные позволили считать электролитическим температурный интервал 490 – 720 К.

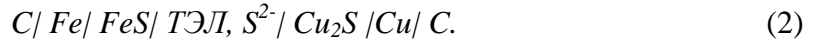
Непрерывное изменение электропроводности от состава (рис. 5) в области от 0 до 18 мол. % Tm_2S_3 подтверждает данные РФА о протяженности области ТР.

Электронные числа переноса измеряли методом Хебба-Вагнера в электрохимической ячейке



Числа переноса электронов, рассчитанные с учетом величины электронного тока насыщения, геометрических параметров ТЭЛ и измеренной комплексной электропроводности меняются в пределах величин $t_e \leq 10^{-4}$ (табл. 1, 2).

Средние ионные числа переноса образцов различного состава определяли путем сопоставления ЭДС, измеренной в гальваническом элементе (2), электроды которого обратимы относительно ионов серы, с теоретической ЭДС, рассчитанной при условии, что $\bar{l}_i=1$, в интервале температур, ранее определенном как электролитический:

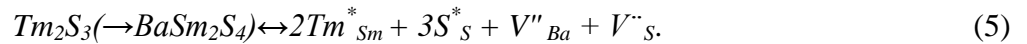
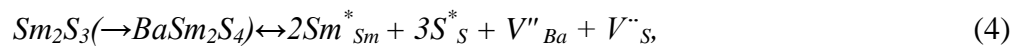
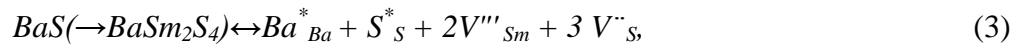


Ионные числа переноса для фаз на основе тиосамарата бария, измеренные методом ЭДС, приведены в табл. 1 и 2.

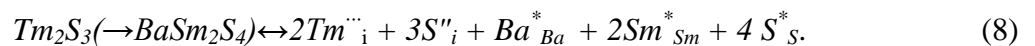
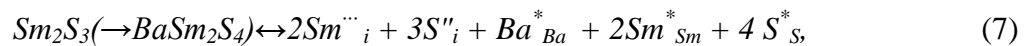
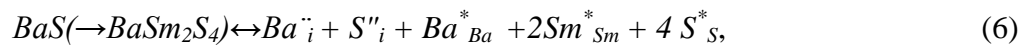
Измеренные величины электролитических свойств (электропроводности, средних ионных и электронных чисел переноса) характеризуют фазы на основе тиосамарата бария как преимущественно ионные проводники. Существование ионного переноса связано с возникновением ионных дефектов при образовании твердых растворов, причем характер ионных дефектов зависит от структурной модели дефектообразования.

Образование твердых растворов на основе тиосамарата бария можно представить по трем основным структурным моделям:

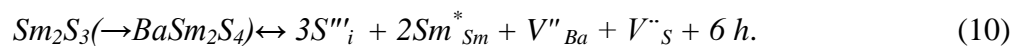
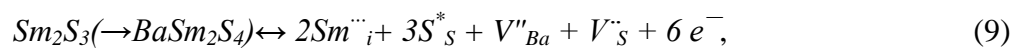
1. Вакансионный механизм разупорядочения



2. Междоузельный механизм разупорядочения



3. Смешанный механизм разупорядочения



Каждая структурная модель предполагает наличие нескольких вариантов с различной степенью ионизации дефектов.

Эксперимент показал малый вклад электронной проводимости ($t_e \leq 10^{-4}$) для всех исследованных фаз, что позволяет считать маловероятным смешанный механизм дефектообразования в твердых растворах бинарных сульфидов на основе тиосамарата бария.

Для выяснения характера дефектообразования использовали метод сравнения рентгенографической плотности, рассчитанной в соответствии с вакансионной или междоузельной моделью разупорядочения, с измеренной пикнометрической плотностью базисного тиосамарата бария и образцов, допированных сульфидами бария, самария и тулия в количествах, соответствующих области твердых растворов, определенной методами РФА и кондуктометрии.

Как видно из рис. 6 и 7, характер зависимости пикнометрической плотности от состава хорошо описывается вакансионным механизмом разупорядочения. Таким образом, изучение теоретических и практических величин плотности однозначно свидетельствуют о вакансионном механизме дефектообразования при растворении бинарных сульфидов в тиосамарате бария.

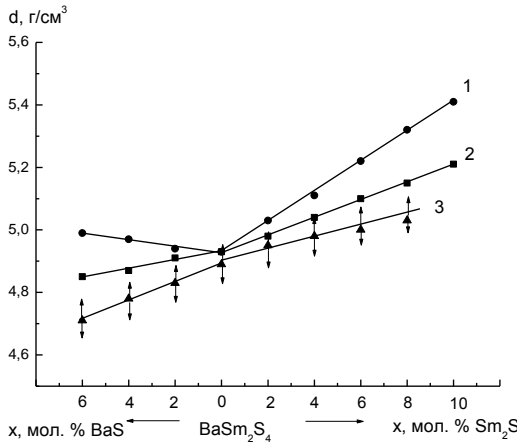


Рис. 6. Зависимость плотности образцов от состава ТЭЛ в системе BaSm_2S_4 - Sm_2S_3 (BaS)

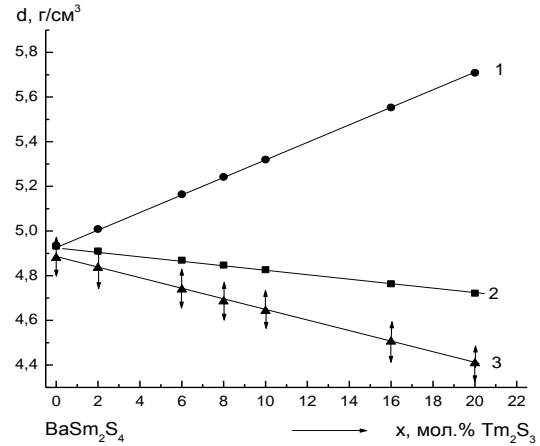


Рис. 7. Зависимость плотности образцов от состава ТЭЛ в системе BaSm_2S_4 - Tm_2S_3

- 1- рентгеноструктурная плотность по междуузельному механизму;
- 2- рентгеноструктурная плотность по вакансионному механизму;
- 3 – пикнометрическая плотность.

Исследование природы ионной проводимости ТЭЛ на основе тиосамарата бария проводили в температурном интервале 640 – 690 К в концентрационных цепях:

$$C/Sm/ \text{BaSm}_2\text{S}_4 - x \text{ мол. \% } \text{Sm}_2\text{S}_3(\text{BaS}) \mid \text{BaSm}_2\text{S}_4/Sm/C \quad (11)$$

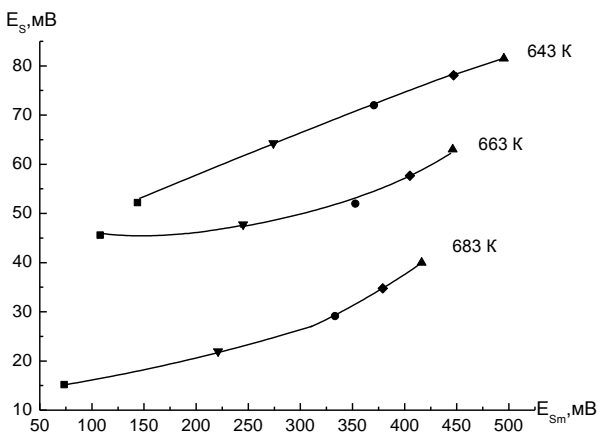
$$C/Fe/FeS/ \text{BaSm}_2\text{S}_4 \mid \text{BaSm}_2\text{S}_4 - x \text{ мол. \% } \text{Sm}_2\text{S}_3(\text{BaS})/FeS/Fe/C \quad (12)$$

для систем BaSm_2S_4 -x мол. % $\text{Sm}_2\text{S}_3(\text{BaS})$ и

$$C/Sm/\text{BaSm}_2\text{S}_4 - x \text{ мол. \% } \text{Tm}_2\text{S}_3 \mid \text{BaSm}_2\text{S}_4 - x' \text{ мол. \% } \text{Tm}_2\text{S}_3 /Sm/C, \quad (13)$$

$$C/Fe/FeS/ \text{BaSm}_2\text{S}_4 - x' \text{ мол. \% } \text{Tm}_2\text{S}_3 \mid \text{BaSm}_2\text{S}_4 - x \text{ мол. \% } \text{Tm}_2\text{S}_3/FeS/Fe/C \quad (14)$$

для системы BaSm_2S_4 -x мол. % Tm_2S_3 в атмосфере очищенного аргона.



Определение основного типа иона – носителя проводили с учетом изотермических зависимостей $E_S = f(E_{Sm})$ для электролитов различного состава.

Расчитанные числа переноса сульфид-ионов и катионов с привлечением dE_S/dE_{Sm} и dE_{Sm}/dE_S для твердых растворов бинарных сульфидов на основе BaSm_2S_4 приведены в табл. 1 и 2.

Рис. 8. Изотермы зависимости $E_S = f(E_{Sm})$ ТЭЛ системы BaSm_2S_4 - x мол. % Tm_2S_3 , где x: ■ – 8; ▼ – 10; ● – 12; ◆ – 14; ▲ – 16.

Табл. 1. Числа переноса носителей в твердых электролитах на основе $BaSm_2S_4 - x$ мол % Sm_2S_3 (BaS)

Содержание легирующей добавки, мол. %	T=673 К		Числа переноса ионов $\pm 0,02$					
	$\bar{t}_i \pm 0,05$	$t_e \cdot 10^4$	T = 673 К		T = 693 К		T = 713 К	
			$t_{кат}$	$t_{S^{2-}}$	$t_{кат}$	$t_{S^{2-}}$	$t_{кат}$	$t_{S^{2-}}$
$BaSm_2S_4 - x$ мол. % Sm_2S_3								
2	1,00	3,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00
3	1,00	-	0,02	0,98	0,00	1,00	0,01	0,99
4	1,00	0,26	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00
5	1,00	-	0,00	1,00	0,01	0,99	0,00	1,00
6	1,00	0,81	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00
8	1,00	2,63	-	-	-	-	-	-
10	0,90	2,83	-	-	-	-	-	-
$BaSm_2S_4 - x$ мол. % BaS								
2	1,00	3,10	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00
4	1,00	1,30	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00
6	0,90	2,63	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00

Табл. 2. Числа переноса носителей в твердых электролитах на основе $BaSm_2S_4 - x$ мол.% Tm_2S_3

Содержание легирующей добавки, мол. %	T=643 К		Числа переноса ионов $\pm 0,02$					
	$\bar{t}_i \pm 0,05$	$t_e \cdot 10^4$	T = 643 К		T = 663 К		T = 683 К	
			$t_{кат}$	$t_{S^{2-}}$	$t_{кат}$	$t_{S^{2-}}$	$t_{кат}$	$t_{S^{2-}}$
0	0,70	1,87	-	-	-	-	-	-
4	0,93	0,45	-	-	-	-	-	-
8	-	0,35	0,04	0,96	0,01	0,99	0,01	0,99
10	0,91	0,21	0,04	0,96	0,02	0,98	0,02	0,98
12	0,96	0,29	0,04	0,96	0,04	0,96	0,04	0,96
14	0,91	0,18	0,04	0,96	0,05	0,95	0,05	0,95
16	0,98	0,19	0,04	0,96	0,06	0,94	0,07	0,93
18	0,98	0,19	-	-	-	-	-	-
20	0,89	0,41	-	-	-	-	-	-

Таким образом, исследованные образцы твердых растворов на основе тиосамарата бария в электролитической области температур с большой долей вероятности являются практически униполярными сульфидпроводящими ТЭЛ, причем введение сульфида тулия приводит к увеличению области составов с оптимальными электролитическими свойствами.

Измерения ЭДС концентрационных цепей (11) - (14) позволили одновременно определить активность Sm_2S_3 и Tm_2S_3 в твердом растворе на основе $BaSm_2S_4$. Активности допантов уменьшаются с увеличением их содержания в тернарном соединении (рис. 9 и 10). Возможно, это явление связано с образованием нейтральных и заряженных ассоциатов дефектов с противоположными зарядами типа $/V''_{Ba} \cdot V_S'' /$ или $/V'''_{Sm} \cdot V_S'' /$ при увеличении их концентрации.

С увеличением температуры активность Sm_2S_3 практически остается постоянной, а активность Tm_2S_3 увеличивается. Отсутствие температурной зависимости активности при растворении сульфида самария в тиосамарате бария свидетельствует об образовании нейтральных ассоциатов $/V''_{Ba} \cdot V_S'' /$.

При растворении сульфида тулия в тиосамарате бария можно ожидать образования ионизированных ассоциатов $/V_S^{\bullet\bullet} \cdot V_{Ba}^{//} \cdot V_S^{\bullet\bullet} /^{\bullet\bullet}$, $/Tm_{Ba}^{\bullet} \cdot V_S^{//} /^{\bullet}$ или образование ассоциатов с неполностью ионизированными вакансиями $/V_{Ba}^{//} \cdot V_S^{\bullet} /^{\bullet}$, $/V_{Ba}^{\bullet} \cdot V_S^{\bullet\bullet} /^{\bullet}$.

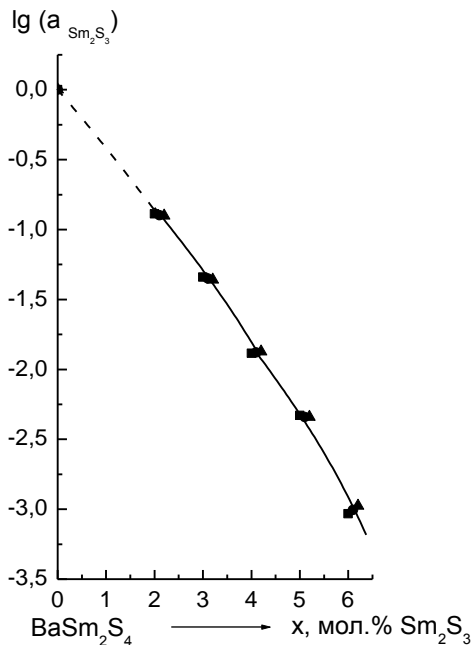


Рис. 9. Изотермы зависимости $\lg a_{Sm_2S_3}$ от состава твердых растворов при разных температурах: ■ – 653K; ● – 673K; ▲ – 693K.

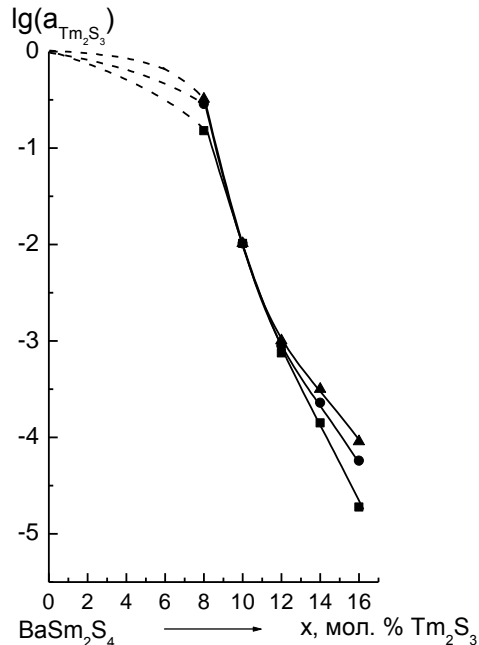


Рис. 10. Изотермы зависимости $\lg a_{Tm_2S_3}$ от состава твердых растворов при разных температурах: ■ – 643K; ● – 663K; ▲ – 683K.

Изучение температурных зависимостей активности Sm_2S_3 и Tm_2S_3 в базисном соединении позволило определить парциальные мольные энтальпии их растворения в тернарном соединении. Процессы растворения обоих бинарных сульфидов эндотермичны.

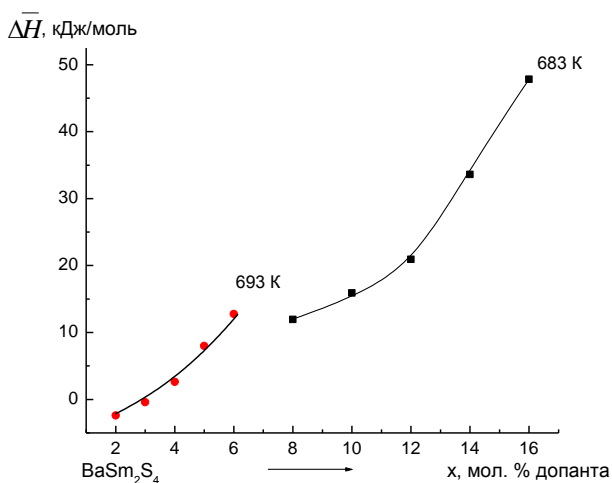
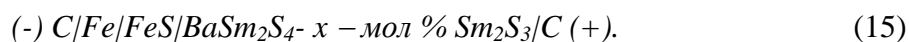


Рис. 11. Зависимость парциальной мольной энтальпии растворения от содержания допанта
● - $BaSm_2S_4 - Sm_2S_3$; ■ - $BaSm_2S_4 - Tm_2S_3$.

По данным работ Третьякова Ю.Д. тенденция изменения парциальной мольной энтальпии растворения позволяет судить о природе дефектообразования: увеличение $\Delta \bar{H}_i$ по мере роста концентрации допанта связано с увеличением вклада образования вакансий. Парциальная мольная энтальпия растворения Tm_2S_3 в тиосамарате бария увеличивается с увеличением содержания Tm_2S_3 в пределах области гомогенности подобно ТЭЛ на основе $BaSm_2S_4$, допированного Sm_2S_3 . Это является дополнительным подтверждением в пользу вакансионного механизма дефектообразования.

Для определения коэффициентов диффузии использовали электрохимические методы: расчет коэффициентов самодиффузии по результатам кондуктометрии и измерения ионных чисел переноса методом ЭДС, а также определение эффективных коэффициентов диффузии основных носителей методом потенциостатической хроноамперометрии (ПХА). Исследование, выполненное методом классической кондуктометрии, позволило определить коэффициенты самодиффузии (табл. 3).

Эффективные коэффициенты диффузии в ТЭЛ на основе тиосамарата бария со сверхстехиометрическим содержанием сульфида самария определяли методом ПХА при температурах 670-710 К в ячейке:



Использование образца ТЭЛ, длина которого существенно превышает эффективную глубину диффузии, позволило считать измеряемой величиной коэффициент эффективной диффузии основного носителя – иона серы.

Значения коэффициентов диффузии, рассчитанные с учетом наклона $i_d = f(10^2 / \sqrt{\tau})$, и энергии активации процесса диффузии в исследуемых ТЭЛ приведены в табл. 4.

Табл. 3. Коэффициенты самодиффузии сульфид - иона в системе $BaSm_2S_4 - x$ мол. % Sm_2S_3

x, мол. % Sm_2S_3	$D_{\text{эфф}} \cdot 10^8, \text{ см}^2/\text{сек}$		
	T = 673 К	T = 693 К	T = 713 К
0	0,019	0,026	0,034
2	3,650	5,450	7,740
4	4,990	8,740	13,900
8	0,054	0,122	0,346

Табл. 4. Эффективные коэффициенты диффузии сульфид - иона в системе $BaSm_2S_4 - x$ мол. % Sm_2S_3

x, мол. % Sm_2S_3	$D \cdot 10^{11}, \text{ см}^2/\text{сек}$			$E_{\text{акт(д)}}, \text{ эВ}$
	T = 673 К	T = 693 К	T = 713 К	
0	0,014	0,022	0,036	0,991
2	50,050	74,83	-	0,690
4	6,767	7,796	-	0,421
8	0,379	0,428	0,236	1,090

Коэффициенты самодиффузии на 3 порядка превышают коэффициенты химической диффузии. Очевидно, это связано с большой концентрацией противоположно заряженных вакансий в исследуемом ТЭЛ, которые, образуя ассоциаты, уменьшают подвижность, а, следовательно, и индивидуальные коэффициенты диффузии.

На основании полученных данных были построены зависимости изученных электролитических свойств ($\sigma, \bar{t}_i, t_e, t_{S^{2-}}$) от количества бинарных сульфидов в тиосамарате бария (рис. 12, 13).

Приведенные на рис. 12 зависимости всех изученных в настоящей работе электролитических свойств от состава системы вблизи базисного соединения имеют вид, характерный для твердых растворов сульфидпроводящих ТЭЛ, изученных ранее, и хорошо описываются с позиции вакансионного механизма дефектообразования в случае двухсторонней области твердых растворов. Из рис. 12 видно, что базисному тиосамарату бария с минимальным количеством дефектов соответствуют минимальные значения электропроводности, \bar{t}_i и максимальные значения t_e . Составам, содержащим 1 – 4 мол % BaS и 1 – 6 мол % Sm_2S_3 – соответствуют максимальные электропроводность, средние ионные, анионные числа переноса и минимальные электронные числа переноса. Вероятно, для этих составов концентрация примесных

дефектов сопоставима с концентрацией собственных дефектов. При дальнейшем допировании базисного соединения бинарными сульфидами электропроводность и ионные числа переноса уменьшаются.

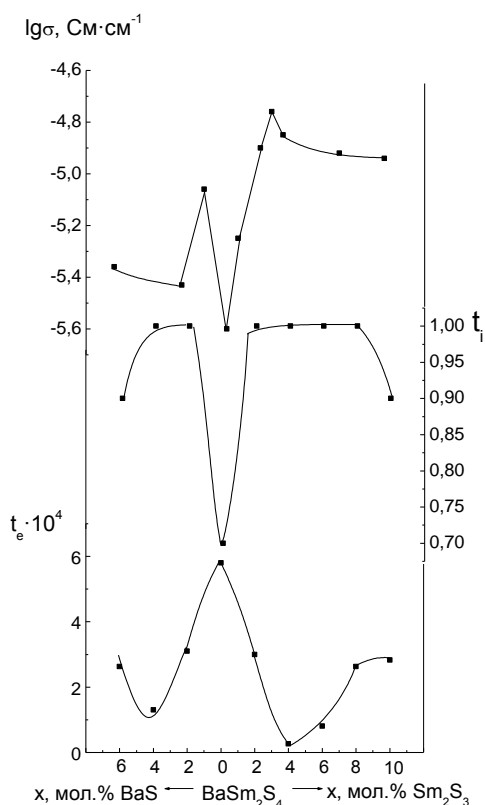


Рис. 12. Зависимость состав-свойство для системы $BaSm_2S_4 - x$ мол.% Sm_2S_3 (BaS) ($T = 673K$).

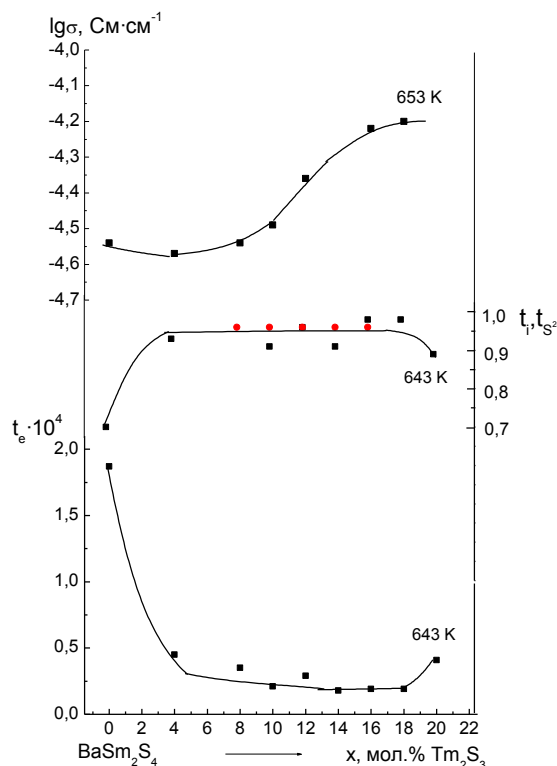
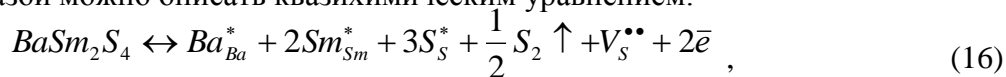


Рис. 13. Зависимость состав-свойство для системы $BaSm_2S_4 - x$ мол.% Tm_2S_3 (● – сульфид-ионные числа переноса).

В случае допирования тиосамарата бария сульфидом тулия область составов с оптимальными электролитическими свойствами увеличивается до 18 мол. % Tm_2S_3 (рис. 13).

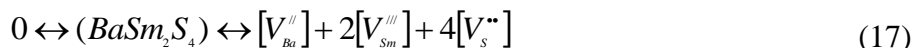
При описании механизма дефектообразования в случае растворения бинарных сульфидов в базисном тиосамарате бария необходимо учитывать три процесса, протекающих одновременно: обмен сложных сульфидов с газовой фазой, собственное разупорядочение по Шоттки и заполнение допантами образовавшихся вакансий.

Обмен с газовой фазой можно описать квазихимическим уравнением:



в результате чего образуются заряженные вакансии серы и свободные электроны.

Дефектообразование по Шоттки

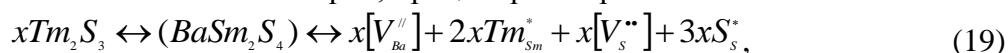


позволяет получить большое количество противоположно заряженных собственных дефектов. Наличие свободных электронов и возможное образование ассоциатов противоположно заряженных дефектов обуславливает повышенные электронные и заниженные ионные числа переноса у базисного соединения.

Введение в качестве допанта сульфида редкоземельного металла при условии, что тулий занимает как вакансии бария, так и вакансии самария, можно описать уравнением



Если тулий занимает вакансии только самария, процесс растворения можно записать



а формулу соединения – $Ba_{1-x}(Sm, Tm)_2S_{4-x}$.

В обоих случаях твердый раствор сульфида тулия в тиосамарате бария приводит к образованию фазы, дефектной по отношению к сере.

Появление не полностью ионизированных дефектов $[V_{Sm}^{//}]$ или $[V_S^*]$ требовало бы появления компенсирующих дефектов – электронов или дырок. Однако малый вклад электронной проводимости ($t_e \leq 10^{-4}$) свидетельствует о преимущественно полной ионизации дефектов.

В соответствии с данными РФА и кондуктометрии система остается однофазной при введении 10 мол. % Sm_2S_3 , 6 мол. % BaS и 18 мол. % Tm_2S_3 , т.е. формула соединения, отвечающего границе области твердых растворов BaS в тиосамарате бария, может быть $BaSm_{1,88}S_{3,82}$, формула соединения, отвечающего границе области твердых растворов Sm_2S_3 в тиосамарате бария – $Ba_{0,9}Sm_2S_{3,9}$, а формула соединения, отвечающего границе области твердых растворов Tm_2S_3 в тиосамарате бария – $Ba_{0,82}Tm_{0,36}Sm_{1,64}S_{3,82}$.

Увеличение области гомогенности и области составов с оптимальными электролитическими свойствами при допировании тиосамарата бария сульфидом тулия можно объяснить уменьшением радиуса атома тулия и увеличением поляризационного потенциала тулия по сравнению с самарием.

В четвертой главе рассматривается возможность применения сульфидпроводящих ТЭЛ на основе $BaSm_2S_4$ для электрохимического допирования серой полупроводниковых оксидов.

Химические методы замещения кислородной компоненты на менее электроотрицательную серу позволяют ввести от 10^{-3} до 0,21 ат. доли серы. Введение большего количества допанта – до 0,6 ат. долей серы – приводит к образованию новых фаз. Поэтому особенно важно изучение поведения кислороддефицитных перовскитов (КДП) при допировании их микроколичествами серы. Электрохимический метод кулонометрического титрования нестехиометрических соединений позволяет производить контролируемое изменение состава на 10^{-10} – 10^{-9} ат. доли допанта. В этой связи, разработка метода электрохимического допирования гетеропрimesью нестехиометрических оксидов с фиксированным составом непосредственно в твердой фазе представляется интересной и перспективной как для решения синтетико-препаративных задач, так и с позиции фундаментальных исследований.

Электрохимическое допирование серой кислороддефицитных перовскитов проводили комбинированным методом, включающим кулонометрическое титрование и метод ЭДС на базе твердоэлектролитных систем с сульфидионной проводимостью.

Поставленная задача осложняется тем, что дефектная структура базисных оксидов обусловлена не только широкой кислородной нестехиометрией, но и керамическими свойствами допируемых образцов. Если перенос серы в основном обусловлен морфологией исходных оксидов, получить воспроизводимые данные для базисных оксидов с различной предысторией не представляется возможным. Получение воспроизводимых данных возможно, если перенос заряженных ионов серы в электрическом поле происходит преимущественно в объем кристаллитов по аниондефицитной подрешетке нестехиометрического оксида.

В настоящей работе для выяснения механизма переноса серы при электролитическом допировании нестехиометрических оксидов использовали образцы с разной предысторией, полученные в различных лабораториях.

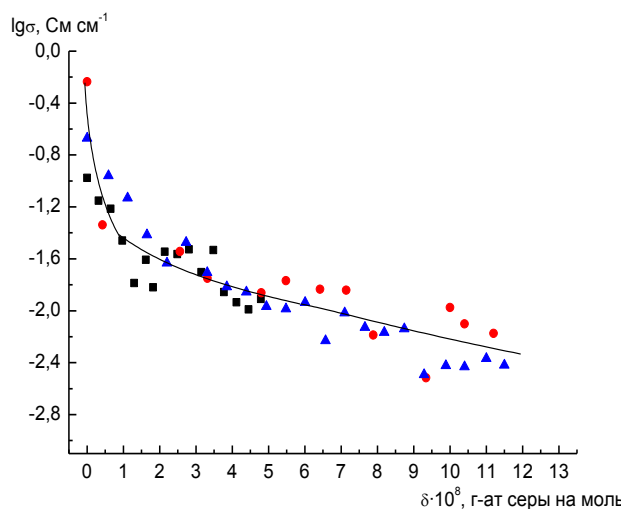
Электрохимическое допирование серой проводили в ячейке с разделенным газовым пространством



в направлении ввода серы в исследуемый образец при температуре 640 К для $PrBaCuFeO_{5+x}$ и 670 К для $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

Аттестацию результатов кулонометрического титрования проводили с помощью методов РФА и микронзондового анализа. Данные микронзондового анализа свидетельствует о том, что допирование серой происходит в объем образца нестехиометрического оксида.

Контроль за изменением электрофизических свойств КДП при допировании их серой осуществляли методами высокочастотной кондуктометрии и ЭДС.



На рис. 14 представлена изотермическая зависимость логарифма электропроводности трех образцов $\text{PrBaCuFeO}_{5+x}\text{S}_8$ с одинаковой предысторией получения оксидной керамики от количества введенной серы. Полученные данные можно описать единой кривой. Воспроизводимость результатов позволяет с достаточной точностью предполагать характер изменения свойств КДП при допировании их серой.

Рис.14. Изотермическая зависимость электропроводности трех образцов $\text{PrBaCuFeO}_{5+x}\text{S}_8$ с одинаковой предысторией от количества введенной серы

■ - образец 1; ● - образец 2; ▲ - образец 3.

Для образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}\text{S}_8$ с различной предысторией получения оксидной керамики были получены воспроизводимые электрофизические свойства, что свидетельствует о распределении серы преимущественно в объем кристаллита по аниондефицитной подрешетке. Поэтому электрофизические свойства образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}\text{S}_8$ с различной предысторией слабо зависят от размера зерен и характера пористости керамики.

Полученные температурные зависимости ЭДС позволили рассчитать парциальные мольные величины растворения серы в КДП. Изменение свободной энергии Гиббса при допировании отрицательно, т.е. процесс встраивания серы в кислородные вакансии происходит самопроизвольно, без затруднений.

В целом, результаты исследования позволяют рекомендовать ТЭЛ на основе BaSm_2S_4 для использования его в составе электрохимических ячеек с целью управления транспортными свойствами нестехиометрических оксидных фаз путем допирования их микроколичествами серы, а также для изучения термодинамики и механизма растворения серы в полупроводниковых оксидных фазах.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза твердых электролитов $\text{BaSm}_2\text{S}_4 - \text{BaS}$, $\text{BaSm}_2\text{S}_4 - \text{Sm}_2\text{S}_3$, $\text{BaSm}_2\text{S}_4 - \text{Tm}_2\text{S}_3$. Предложен оптимальный температурно-временной режим синтеза. Впервые в настоящей работе апробировано допирование тиосамарата бария сульфидом тулия, принадлежащего к структурному типу базисного соединения. Определен элементный состав, изучены структура и морфология синтезированных сульфидных фаз.

2. Определены температурные электролитические интервалы и границы области твердых растворов. Показано, что введение Tm_2S_3 в тиосамарат бария расширило границы устойчивости полученных фаз и температурный электролитический интервал в область более низких температур.

3. Исследование ионных чисел переноса в системах $\text{BaSm}_2\text{S}_4 - \text{Sm}_2\text{S}_3$ (BaS), $\text{BaSm}_2\text{S}_4 - \text{Tm}_2\text{S}_3$ показало, что фазы на основе тиосамарата бария в электролитическом температурном интервале (550 – 720 К и 490 – 720 К соответственно) обладают преимущественно ионной проводимостью. Электронная составляющая проводимости образцов со сверхстехиометрическим

содержанием бинарных сульфидов и образцов, допированных Tm_2S_3 , меняется в пределах величин $t_e \leq 10^{-4}$. Кроме того, допирование тиосамарата бария сульфидом тулия расширило область составов с оптимальными электролитическими свойствами.

4. Определен тип ионной проводимости синтезированных сульфидных фаз $BaSm_2S_4 - BaS$, $BaSm_2S_4 - Sm_2S_3$, $BaSm_2S_4 - Tm_2S_3$. Результаты исследования доказывают, что все синтезированные сульфидные фазы можно считать сульфидпроводящими твердыми электролитами, т.к. числа переноса сульфид-ионов достигают $(0,97 - 1,00) \pm 0,02$.

5. Сравнение рассчитанной рентгенографической и измеренной пикнометрической плотностей и исследование термодинамических характеристик позволили сделать вывод о вакансионном механизме дефектообразования в твердых электролитах на основе $BaSm_2S_4$.

6. Температурная зависимость активности от содержания допантов позволила предположить образование нейтральных ассоциатов в случае допирования сульфидом самария и образование заряженных ассоциатов в случае допирования сульфидом тулия.

7. Полученные сульфидпроводящие твердые электролиты использованы в качестве ионселективных мембран в составе электрохимических ячеек с целью введения микроколичеств серы в нестехиометрические оксиды. Проведенный эксперимент показал возможность управления транспортными свойствами нестехиометрических оксидных фаз путем допирования их микроколичествами серы, а также возможность изучения термодинамики и механизма растворения серы в полупроводниковых оксидных фазах.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Калинина Л.А., Ушакова Ю.Н., Юрлов И.С., Байдери́на Т.В., Мурин И.В. Изучение электрофизических свойств твердых электролитов на основе $BaSm_2S_4$ // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 6. С. 722-729.
2. Михайличенко Т.В., Калинина Л.А., Ушакова Ю.Н., Широкова Г.И., Токарева Т.В. Получение и исследование электролитических свойств сложных сульфидных фаз $BaSm_2S_4-Tm_2S_3$ // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 5. С. 595-601.
3. Kalinina L.A., Ushakova Yu.N., Koshurnikova E.V., Mikhailichenko T.V., Ananchenko B.A., Yurlov I.S. Electrolytic Properties of the $MeLn_2S_4-Ln'_2S_3$ Phases Synthesized Using the Sol-Gel and Cryochemical Technologies // Glass Physics and Chemistry. 2011. Vol. 37. N. 6. P. 648-657.
4. Михайличенко Т.В., Калинина Л.А., Ушакова Ю.Н., Широкова Г.И. Синтез и исследование электролитических свойств тиосамарата бария, допированного сульфидом тулия // Вопросы химии и химической технологии. 2011. №4. Т.2. С. 69-71.
5. Михайличенко Т.В., Калинина Л.А., Ушакова Ю.Н., Широкова Г.И. Перспективы использования сульфидпроводящего ТЭЛ на основе $BaSm_2S_4$ для электрохимического допирования серой полупроводниковых оксидных фаз // Сб. материалов Одиннадцатой международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности». г. Санкт-Петербург. 2011. С. 171-175.
6. Ушакова Ю.Н., Калинина Л.А., Юрлов И.С., Байдери́на Т.В., Мурин И.В. Электролитические свойства твердых электролитов на основе $BaSm_2S_4$ // Сборник статей Всероссийской конференции с международным участием «Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии», посвященной 130- летию Томского государственного университета. г. Томск. 2008. С. 46-48.
7. Юрлов И.С., Калинина Л.А., Ушакова Ю.Н., Байдери́на Т.В. Твердые электролиты на основе $BaSm_2S_4$. получение, структура, электролитические свойства // Сборник тезисов докладов Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы-2008». г. Екатеринбург. 2008. С. 417.
8. Kalinina L.A., Ushakova Ju.N., Ananchenko B.A., Mikhailichenko T.V., Medvedeva O.V. Electrochemical methods of definition the thermodynamic characteristics of formation phases on the basis of $MeLn_2S_4$ (Me - Ca, Ba; Ln - Nd, Gd, Yb, Sm) // Тезисы докладов XVII Международной конференции по химической термодинамике. RCCT-2009. г. Казань. С.243.

9. Калинина Л.А., Широкова Г.И., Ушакова Ю.Н., Михайличенко Т.В., Кибешев А.М. Использование сульфидпроводящих твердых электролитов в составе электрохимических устройств // Сб. Материалов Девятой международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». г. Санкт-Петербург. 2010. С. 178.
10. Ушакова Ю.Н., Михайличенко Т.В., Ширшикова М.Н., Юрлов И.С., Калинина Л.А. Синтез фаз $MeLn_2S_4 - Ln'_2S_3$ (Me - Ca, Ba; Ln - Sm; Ln' - Gd, Tm), исследование структуры и электролитических свойств // 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. 112-114.
11. Михайличенко Т.В., Калинина Л.А., Ушакова Ю.Н., Широкова Г.И. Влияние Tm_2S_3 на электролитические свойства ТЭЛ на основе $BaSm_2S_4$ // Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. г. Волгоград. 2011. Т.4. С. 85.
12. Mikhailichenko T.V., Kalinina L.A., Ushakova Yu.N., Murin I.V. The type of ionic conductivity and thermodynamic of solid solution homo- and heterodoping solid electrolytes based on $BaSm_2S_4$ // Book of abstracts 10th International Symposium «Systems with Fast Ionic Transport». Chernogolovka. 2012. P.67.

Автор выражает благодарность Мурину И.В., Глумову О.В. и научному руководителю Калининой Л.А. в обсуждении работы и ценные замечания, а также Метлину Ю.Г., Астафьевой К.И., Ананченко Б.А. за помощь в проведении электронномикроскопических и рентгенографических исследований, Юрлову И.С. за помощь в проведении экспериментов по определению коэффициентов диффузии.