

## ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $\text{BaSm}_2\text{S}_4$

Юрлов И.С., Ушакова Ю.Н., Калинина Л.А., Фоминых Е.Г., Мякишева В.Н.  
Вятский государственный университет, Россия, г. Киров, Московская 36

Синтез твердых электролитов на основе  $\text{MeLn}_2\text{S}_4$ , изучение электролитических, структурночувствительных свойств и механизмов ионного и электронного переноса диктуются необходимостью расширения ассортимента ТЭ, обладающих широким диапазоном необходимых физических и химических свойств [1].

Тиосамарат бария был получен по методу высокотемпературных реакций в потоке сероуглерода из бинарного оксида самария (осч) и карбоната бария (чда) [2]. Шихта загружалась в проточный кварцевый реактор и медленно нагревалась в потоке очищенного аргона до  $T=1123$  К, затем в реактор подавалась смесь аргона и сероуглерода. Синтез проводился течение 10 ч в сульфидирующей атмосфере. Охлаждение до комнатной температуры проводилось в потоке аргона. Синтезированные образцы тщательно растирались, таблетировались и подвергались гомогенизирующему отжигу в атмосфере  $\text{CS}_2$  (во избежание десульфидизации) в течение 12 ч при  $T=1323$  К. Для всех синтезированных образцов проводился элементный анализ и прежде всего на содержание серы в степени окисления  $\text{S}^{2-}$ .

Комплексная электропроводность всех синтезированных образцов измерялась двухэлектродным методом с графитовыми электродами на переменном токе в интервале температур 293-773 К [3]. Выбор верхнего предела температурного интервала обусловлен возможностью изменения состава образцов за счет потери серы в результате термической диссоциации при дальнейшем повышении температуры. Для образцов всех составов в исследуемой системе на зависимостях  $\lg \sigma = f(1/T)$  наблюдается изменение наклона в области температур 553-613К, которое можно связать с изменением вклада ионной проводимости в общую проводимость образцов.

Среднеионные числа переноса образцов различного состава определяли в гальваническом элементе



Среднеионные числа переноса вычисляли по уравнению  $t_i = \frac{E_{\text{эксн}}}{E_{\text{теор}}}$  в температурном интервале 623-723К, определенном методом электропроводности как интервал с преимущественно ионной проводимостью.

Определение электронных чисел переноса проводилось с привлечением поляризационного метода Хебба-Вагнера в электрохимической ячейке:



с одним электродом, обратимым относительно сульфид-иона, с другим инертным, обратимым относительно электронов.

Измерения проводились в потенциостатическом режиме в атмосфере очищенного аргона. На ячейку накладывалось напряжение в интервале 0,5-4В, меньшее напряжения разложения твердого электролита и электродов, с шагом 0,2 В. При наложении электрического поля в ячейке происходит катодное растворение неметалла, сульфид-ионы движутся к блокирующему электроду и накапливаются в анодном пространстве. В результате возникает градиент концентрации серы по толщине образца ТЭ и, по прошествии

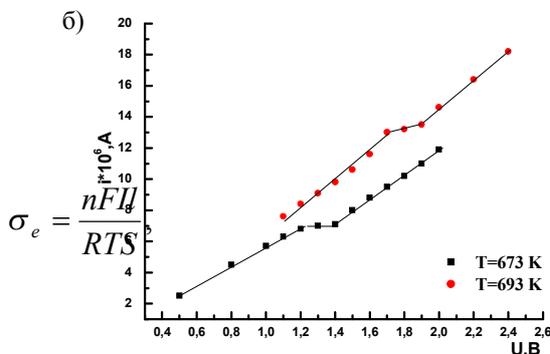
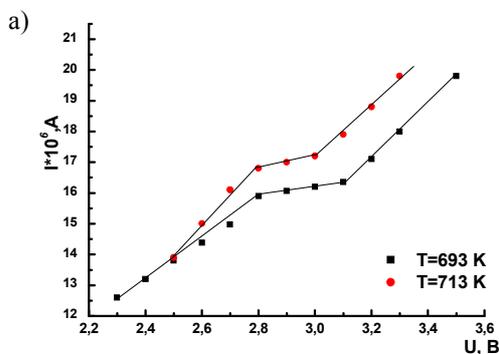


Рисунок 1 – Вольтамперная зависимость для ячейки:

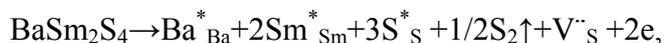
а) (-) C|Fe|FeS|BaSm<sub>2</sub>S<sub>4</sub> – 6 мол. % BaS|C (+)

б) (-) C|Fe|FeS|BaSm<sub>2</sub>S<sub>4</sub> – 6 мол. % Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>|C (+)

некоторого времени возникает обратный диффузионный поток сульфид-ионов к катоду. Выравнивание двух противоположно направленных потоков приводит к подавлению ионного тока через ячейку. Но поскольку в объеме ТЭ должно выполняться условие электронейтральности, то изменение концентрации ионов приводит к соответствующему изменению концентрации других носителей тока (электронов). Градиент концентрации последних вызывает постоянный поток электронов в направлении положительно заряженного электрода. Возникающий при этом стационарный ток (электронный ток насыщения) соответствует "площадке" на вольтамперной зависимости (рисунок 1). Электронная проводимость вычислялась расчетным путем, а электронные числа переноса  $t_{эл}$  определялись с учетом измеренной комплексной электропроводности по соотношению

$$t_{эл} = \frac{\sigma_{эл}}{\sigma_{общ}}$$

Как видно из рисунка 1, электронный ток насыщения, отвечающий нулевому наклону зависимости  $I = f(U)$ , закономерно, но незначительно, увеличивается с ростом температуры. Это объясняется способностью исследуемых сульфидов при высокой температуре легко терять серу вследствие термической диссоциации по уравнению



что может привести к отклонению от стехиометрии в сторону избытка металла и к появлению электронной проводимости в результате ионизации металла, сопровождающейся переходом электронов в зону проводимости.

Для выяснения природы проводимости, электронной или дырочной, рассматривалась вольтамперная зависимость после тока насыщения в соответствии с уравнением

$$\lg I_e \approx \lg \frac{RT}{FL} \sigma_h^0 + \frac{UF}{2.303RT}$$

Из рисунка 1 в координатах  $\lg I = f(U)$  были рассчитаны величины наклона  $d(\lg I)/dU$ . Расчет показал, что образцы твердых электролитов обладают электронной не дырочной проводимостью.

Рассчитанные электронные числа переноса образцов меняются в пределах  $10^{-5}$ - $10^{-3}$  в зависимости от состава электролита.

На рисунке 2 приведены изотермические зависимости электролитических свойств от состава системы BaSm<sub>2</sub>S<sub>4</sub> – x мол. % BaS (Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) вблизи стехиометрического BaSm<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

Как видно из рисунка, стехиометрическому тиосамарату бария с минимальным количеством дефектов соответствуют минимальные значения среднеионных чисел переноса и максимальные значения электронных чисел переноса. При легировании стехиометрического BaSm<sub>2</sub>S<sub>4</sub> бинарными сульфидами  $t_i$  увеличивается, а  $t_e$  уменьшается.

Этот процесс может быть связан с увеличением концентрации примесных заряженных ионных дефектов по уравнениям

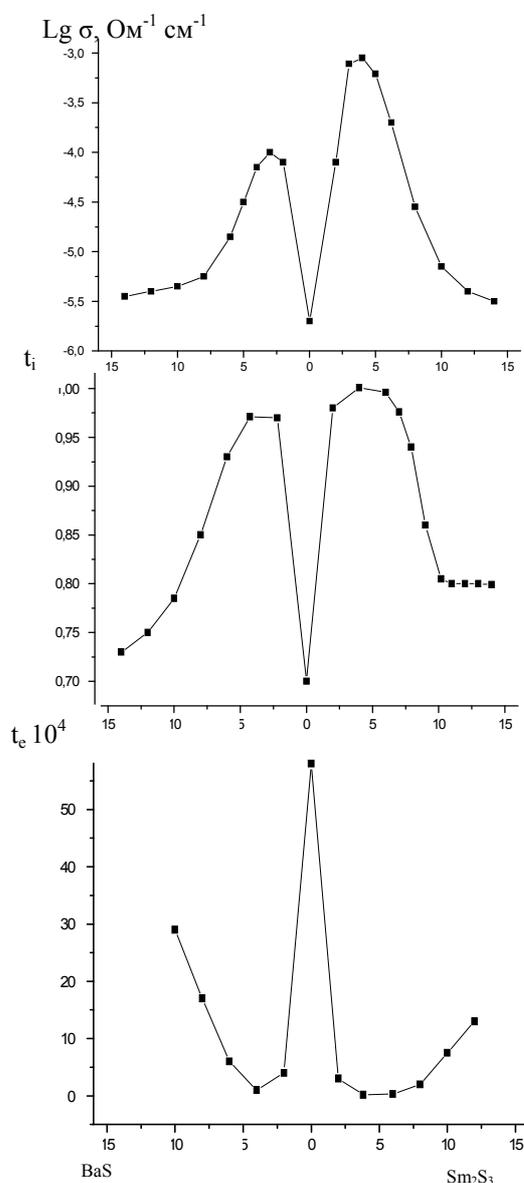
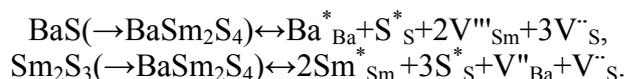


Рисунок 2 – Зависимость состав свойство системы  $\text{BaSm}_2\text{S}_4 - x$  мол.%  $\text{Sm}_2\text{S}_3$  (BaS) при  $T=673$  К

Составам, содержащим 1-6 мол. % BaS и 1-8 мол. %  $\text{Sm}_2\text{S}_3$ , соответствуют максимальные средние ионные и минимальные электронные числа переноса. Очевидно, образующееся при этом количество двукратноионизированных вакансий по барию и сере или по самарию и сере отвечает понятию "разбавленный раствор", подвижность ионов в котором максимальна.

При увеличении концентрации примесных бинарных сульфидов выше 6 моль. % BaS и 8 мол. %  $\text{Sm}_2\text{S}_3$  средние ионные числа переноса уменьшаются, а электронные числа переноса увеличиваются за счет образования нейтральных  $V_{\text{Me}}^{\text{II}} \cdot V_{\text{S}}^{\cdot\cdot}$  / или заряженных  $V_{\text{S}}^{\cdot\cdot} \cdot V_{\text{Me}}^{\text{II}} \cdot V_{\text{S}}^{\cdot\cdot}$  ассоциатов. В области составов, близкой к границе области твердых растворов от 10 до 14 мол.% бинарных сульфидов, свойства слабо зависят от состава.

Проведенное исследование характеризует твердые растворы на основе тиосамарата бария как ионные кристаллы с незначительной долей электронной проводимости, основными носителями в которых служат ионы серы.

#### Литература

1. Иванов-Шиц А.К., Ионика твердого тела [Текст]: В 2 т. Т.1. – СПб.:Изд-во С.-Петербур. Ун-та, 2000. – 616 с.
2. Калинина Л.А., Электрохимическое исследование сульфидпроводящих твердых электролитов [Текст]/ Л.А. Калинина, Г.И. Широкова, М.Ю. Лялина, И.В. Муриной // Электродика твердотельных систем: сб. науч. тр. / Свердловск, 1991. – с.18-30.
3. Синтез и электролитические свойства фаз на основе титогаламината кальция в зависимости от способа синтеза прекурсора [Текст] / О.В. Медведева [и др.] //

Электрохимия. – 2005. – т.41. – N5. – с.633-639.