

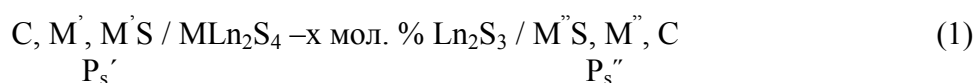
ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФАЗ НА ОСНОВЕ MLn_2S_4 ОТ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ НЕМЕТАЛЛА

Калинина Л.А., Медведева О.В., Широкова Г.И., Ушакова Ю.Н., Фоминых Е.Г.,
Ананченко Б.А., Юрлов И.С.

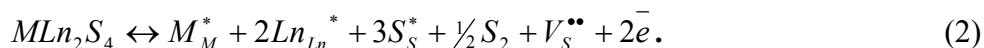
Вятский государственный университет, Московская 36, г. Киров, Россия, 610000,
e-mail: bagira25@rambler.ru

Важнейшей характеристикой твердых электролитов в случае их практического использования в составе электрохимических ячеек является интервал парциального давления неметалла, в котором ионные числа переноса максимальные и не зависят от давления.

Исследование зависимости ионных чисел переноса от давления для сульфидпроводящих электролитов на основе тиолантанатов ЩЗМ различного состава проводили методом ЭДС в концентрационных цепях без переноса, обратимых относительно сульфид-иона:



Различные парциальные давления серы обеспечивались константой термической диссоциации смесей сульфидов с соответствующими металлами, серы элементарной, а также газовыми смесями сероводорода с аргоном. Во избежание возникновения молекулярной проницаемости серы через исследуемые ТЭ измерения проводились при минимальной разности парциальных давлений над измерительным электродом и электродом сравнения в интервале температур от 583 К до 723 К. Нижний предел обусловлен тем, что в ТЭ на основе MLn_2S_4 вклад ионной составляющей проводимости увеличивается при температурах выше 583 К. Верхний предел связан с увеличением вклада электронной проводимости за счет термической диссоциации по уравнению:



Электролитическое плато парциальных давлений серы, в котором $\bar{t}_i \approx 1 \pm 0.05$, для всех исследованных электролитов лежит в интервале 10^{-2} до 10^{-32} атм. (рис. 1), однако для электролитов на основе $BaTm_2S_4$ и CaY_2S_4 область рабочих парциальных давлений простирается до 10^{-44} атм. Снижение ионных чисел переноса в случае больших парциальных давлений серы связано с увеличением вклада дырочной

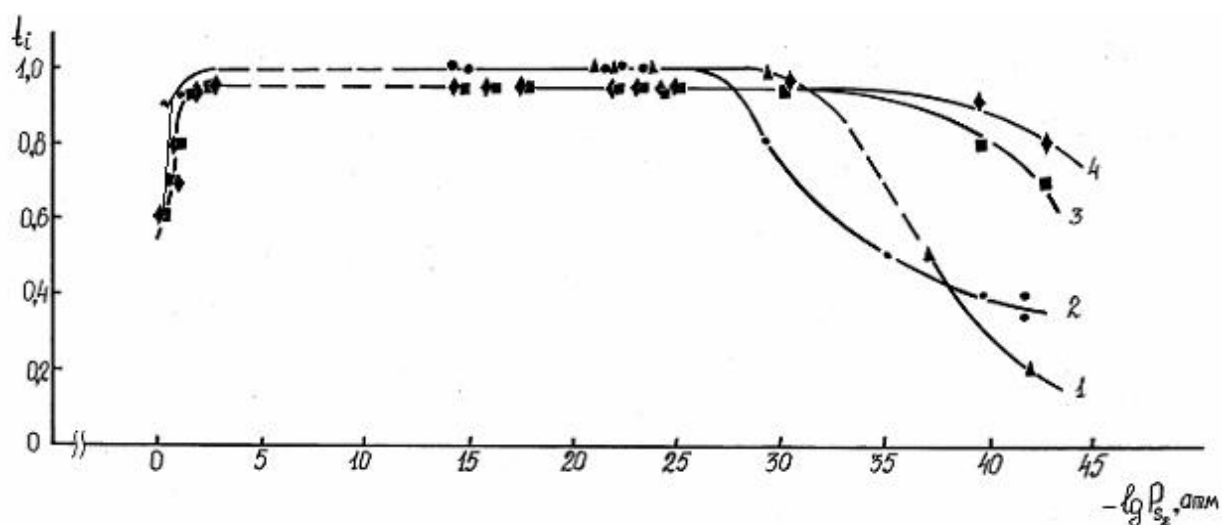


Рис. 1 Зависимости \bar{t}_i от $\lg P_{S_2}$ для систем: 1 - $CaSm_2S_4$;
2 - $CaPr_7S_4$; 3 - CaY_7S_4 ; 4 - $BaTm_7S_4$ при 623 К.

проводимости, при меньших P_{S_2} - с увеличением электронного переноса.

Внутри электролитического интервала парциальных давлений и за его пределами в области более высоких P_{S_2} числа переноса ионов для всех исследованных ТЭ в пределах ошибки определения одинаковы во всем рабочем температурном интервале. В области более низких P_{S_2} средние ионные числа переноса, измеренные при различных температурах, различаются: с ростом температуры увеличение вклада электронной проводимости происходит при более высоких давлениях, что сокращает протяженность электролитического плато. Этот эффект тесно связан с увеличением константы термической диссоциации. Причем для электролитов с изначально большим вкладом электронной проводимости сужение электролитической области парциальных давлений серы с увеличением температуры менее выражено, чем для электролитов с малыми электронными числами переноса.

Удельный поток молекулярной серы через электролит, или молекулярную проницаемость электролита, определяли по уравнению:

$$J = \frac{R \cdot \sigma_i \cdot \bar{t}_e \cdot \ln \frac{P_{S_2}''}{P_{S_2}'}}{F^2} \quad \text{с}$$

учетом электронных чисел переноса, определенных методом Хебба-Вагнера, и по разности $(1 - \bar{t}_i)$, где \bar{t}_i результат измерений по методу ЭДС. Зависимость

$$-\lg J = f\left(\lg \frac{P_{S_2}''}{P_{S_2}'}\right)$$

для некоторых сульфидпроводящих ТЭ (рис. 2) показывает, что разница давлений сравнительно в малой степени влияет на величину J . В гораздо большей степени на молекулярную проницаемость серы влияют индивидуальные характеристики электролитов: электропроводность и электронные числа переноса.

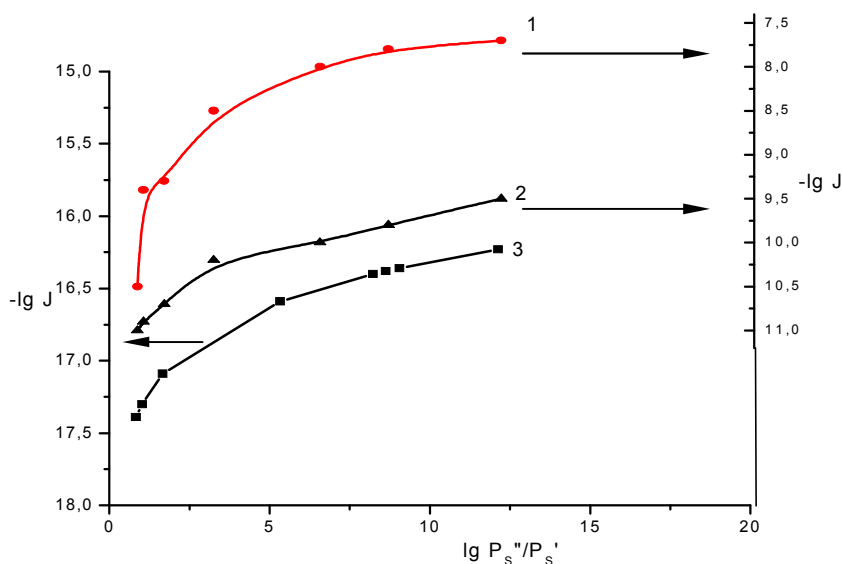


Рис.2. Зависимости $\lg J$ от $\ln \frac{P_{S_2}''}{P_{S_2}'}$ для:

1. $BaTm_2S_4 - 1$ мол. % Tm_2S_3 ; $\sigma_i \sim 10^{-2} - 10^{-3} \text{ См/см}$
2. $CaY_2S_4 - 2$ мол. % Y_2S_3 ; $\sigma_i \sim 10^{-3} - 10^{-4} \text{ См/см}$
3. $CaGd_2S_4 - 3$ мол. % Gd_2S_3 ; $\sigma_i \sim 10^{-6} - 10^{-7} \text{ См/см}$

Определенный в работе широкий электролитический интервал парциальных давлений серы и достаточно малые величины молекулярной проницаемости позволяют использовать электролиты на основе MLn_2S_4 в составе сенсоров на сверхмалое содержание серы в газовых фазах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и научной программы «Университеты России» № УР.06.01.012.