

Изучение электролитических свойств фаз на основе титтербиата кальция

Ананченко Борис Александрович
Лыскова Елизавета Константиновна

Студенты

Вятский государственный университет, Киров, Россия

E-mail: lab230@rambler.ru

Введение

Детальное электрохимическое исследование нестехиометрических фаз на основе тернарных соединений $MeZrS_2$ и $MeLn_2S_4$, где Me-ЩЗМ, Ln-РЗМ, показало вероятность возникновения сульфидионной проводимости для ряда систем $MeS - Ln_2S_3$ [1]. Интерес к квазибинарной системе $CaS-Yb_2S_3$ вызван необходимостью расширения круга твердых электролитов (ТЭ) с индивидуальными параметрами реализации проводимости по сере.

Методы

Для получения химически чистого тернарного сульфида использовали метод высокотемпературных реакций в потоке сероуглерода с керамической подготовкой прекурсоров. Аттестацию фазового состояния систем проводили методами РФА и кондуктометрии. Температурная зависимость электропроводности исследовалась двухзондовым методом на переменном токе частотой 10кГц в интервале температур 293-773 К. Средние ионные числа переноса определяли модифицированным методом ЭДС в химических цепях с электродами, обратимыми относительно сульфидионов. Электронные числа переноса измеряли поляризационным методом Хебба-Вагнера с одним блокирующим и одним обратимым относительно сульфидиона электродами.

Результаты

В синтезированных образцах содержатся рефлексы только одной фазы - $CaYb_2S_4$, кристаллизующейся в кубической решетке типа Yb_3S_4 , состав которой можно записать: $CaYb_2S_4 - x Yb_2S_3$, ($x = 1 - 12$ мол.% Yb_2S_3). Электролитический интервал, определенный на основании данных кондуктометрии, реализуется при температурах 550-770К. Значения электропроводности $CaYb_2S_4 - x$ мол. % Yb_2S_3 при $T > 500$ К меняются в зависимости от состава от 10^{-6} до 10^{-4} См/см.

Средние ионные числа переноса $CaYb_2S_4 - x$ мол. % Yb_2S_3 близки к 1 и слабо зависят от температуры, однако несколько повышаются при температуре 603К, близкой к нижнему пределу температурного электролитического интервала. Это может быть связано с уменьшением возможности термической диссоциации, сопровождающейся появлением свободных электронов. Электронные числа переноса невелики ($\bar{t}_e \sim 10^{-2}$), что характеризует стехиометрический $CaYb_2S_4$ и твердые растворы Yb_2S_3 на его основе как смешанные проводники с преимущественно ионным типом носителей.

Изотермические зависимости всех изученных свойств от состава вблизи $CaYb_2S_4$ имеют вид, характерный для твердых сульфидпроводящих электролитов, и хорошо описываются с позиций вакансионного механизма дефектообразования [2]. Оптимальные электролитические свойства - максимум $\lg\sigma$, t_i и минимум E_a - отвечают фазам, образующимся при добавлении от 1 до 4мол.% Yb_2S_3 . Очевидно, образующееся при этом количество двукратноионизированных вакансий по ЩЗМ и сере или по РЗМ и сере отвечает понятию "разбавленный раствор", подвижность ионов в котором максимальна.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 06-03-96353.

Литература

1. Калинина Л.А., Широкова Г.И., Мурин И.В., Ушакова Ю.Н., Фоминых Е.Г. Сульфидпроводящие твердые электролиты // ЖПХ. 2000. т.73. Вып.8. с.1324-1331.
2. Л.А. Калинина, Ю.Н. Ушакова, О.В. Медведева, Г.И. Широкова, Е.Г. Фоминых. Термодинамические характеристики образования тернарных сульфидов MLn_2S_4 и твердых растворов на их основе // ЖФХ. 2006. т.80. № 11. с.1949-1954.