

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОГЕННОГО ДОПИРОВАНИЯ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФИДПРОВОДЯЩИХ ИОННЫХ СОЛЕЙ

Т.А. Блинова*, М.А. Пентин, Л.А. Калинина, Е.В. Кошелева, Ю.Н. Ушакова
Вятский государственный университет, Институт химии и экологии, Киров, Россия

*e-mail: lab230@rambler.ru

Сложные сульфидные фазы на основе тиолантанатов щелочноземельных металлов со сверхстехиометрическим содержанием бинарных сульфидов соответствующих РЗЭ ($\text{MeLn}_2\text{S}_4 - \text{Ln}_2\text{S}_3$) являются ионными проводниками с вакансионным механизмом дефектообразования и практически униполярной проводимостью по ионам серы [1, 2]. Однако электропроводность подобных фаз недостаточно высока в рабочем интервале температур ($10^{-5} - 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$), что ограничивает их практическое применение и, с определенной точки зрения, позволяет характеризовать эти фазы как диэлектрики, перенос в которых осуществляется в основном ионами. Исследовалась возможность повышения электропроводности известных сульфидпроводящих фаз путем получения композиционных твердых электролитов типа «сульфидный диэлектрик – сульфидный полупроводник». Исследования последних лет показали, что в композиционных материалах подобного типа «оскидный диэлектрик – оксидный полупроводник» [3, 4] основным типом проводимости является ионный перенос, причина которого – физико-химические процессы на границе раздела фаз.

Сульфидные композиционные смеси получали путем гетерогенного допирования сульфидпроводящих ионных солей MeLn_2S_4 полупроводниковыми сульфидами MeS_2 . Исследовалось влияние разных допантов – ZrS_2 и SiS_2 – на ионную соль BaSm_2S_4 и влияние одного и того же допанта – ZrS_2 – на разные ионные соли – CaY_2S_4 и BaSm_2S_4 . Выбор в качестве гетерогенной добавки дисульфида циркония обусловлен его слоистой структурой, дисульфида кремния – способностью к стеклообразованию. Оксидные прекурсоры ионных солей получали цитратно-нитратным методом. Сульфидирование оксидной проводили в потоке аргона с сероуглеродом. В зависимости от природы сульфидного материала варьировались температура и время. Для аттестации полученных гетерогенных смесей использовали методы электронного микронзондового анализа и рентгенофазового анализа. По данным электронного микронзондового анализа заданный элементный состав смеси в результате синтеза сохраняется. Рентгенофазовый анализ показал, что в гетерогенной системе $\text{CaY}_2\text{S}_4 - \text{ZrS}_2$, кроме исходных сульфидов, присутствуют следы Y_2ZrS_5 , а в системе $\text{BaSm}_2\text{S}_4 - \text{ZrS}_2$ – следы BaZrS_3 со структурой перовскита. Микроструктура всех полученных смесей характеризуется неоднородным распределением частиц. Для оценки температурной устойчивости использовали методы термогравиметрии с привлечением дифференциального термического анализа. Гетерогенные системы, содержащие ZrS_2 , устойчивы до температуры

813K (540 °C), выше которой наблюдается процесс окисления фаз, что следует исходя из отклонений квазистационарного хода термогравиметрических и дифференциально-термических кривых. В смеси BaSm_2S_4 - ZrS_2 , кроме того, при температуре 680-690°C наблюдается экзотермический пик, который можно связать с образованием новой фазы - BaZrS_3 .

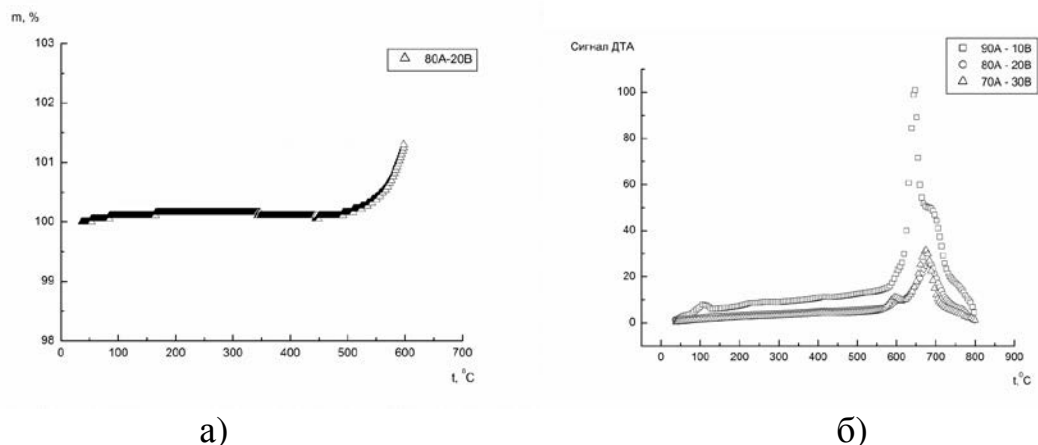


Рисунок 1. ТГА (а) и ДТА (б) кривые композиционных материалов $\text{BaSm}_2\text{S}_4(\text{A}) - \text{ZrS}_2(\text{B})$.

Аррениусовская зависимость электропроводности линейна в интервале температур от комнатных до 740 К, а величины энергии активации, в зависимости от состава, меняются от 0,6 до 0,9 эВ. На годографах импеданса в области температур 600-700 К наблюдается только одна полуокружность, отвечающая объемному сопротивлению. Межзеренная составляющая сопротивления экспериментально не определяется. Электропроводность базисных ионных солей (CaY_2S_4 и BaSm_2S_4) значительно ниже электропроводности гетерогенных смесей с дисульфидом циркония. Анализ изотермических зависимостей электропроводности и ионных чисел переноса гетерогенных смесей от их состава показывает резкое увеличение проводимости ионного типа при введении свыше 5 мол.% ZrS_2 : в случае базисного CaY_2S_4 – на 2-2,5 порядка, а в случае BaSm_2S_4 – на 3 порядка. Причины резкого увеличения электропроводности пока не выяснены. Можно высказать предположение, что рост электропроводности происходит за счет локализации образующихся высокопроводящих соединений Y_2ZrS_5 и BaZrS_3 [5] на межфазных границах ионная соль – дисульфид циркония. Однако это предположение нуждается в проверке.

Использование дисульфида кремния в качестве гетерогенной добавки при допировании BaSm_2S_4 привело к образованию гетерогенной смеси $\text{BaSm}_{2(1-x)}\text{S}_{4(1+x)} - x\text{Ba}_2\text{Si}$ с сохранением элементного состава по данным электронного микронзондового анализа. Электропроводность полученной гетерогенной смеси на порядок выше электропроводности исходного тиосамарата бария и характеризуется преимущественным вкладом электронной проводимости ($\bar{t}_i = 0,4 \pm 0,1$).

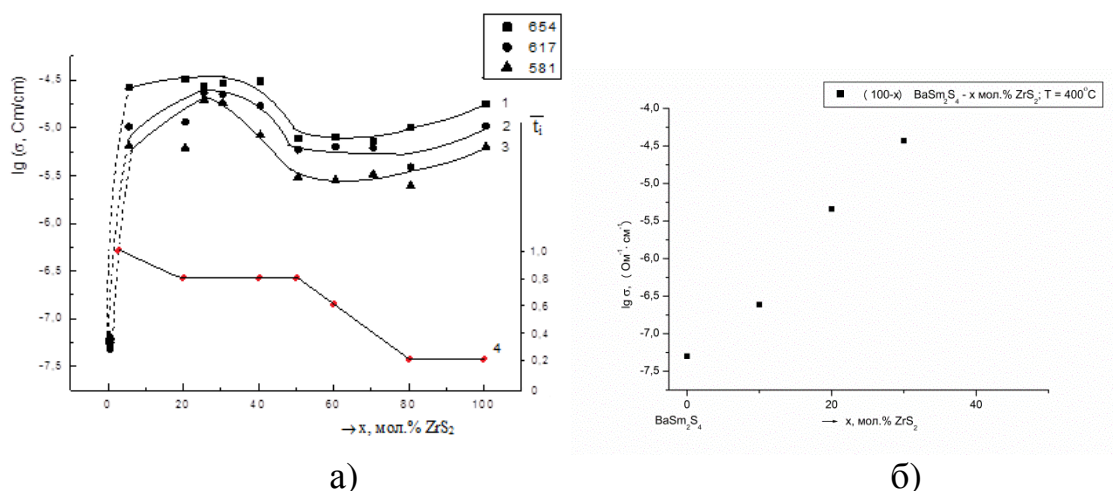


Рисунок 2. Изотермы зависимости свойство – состав системы (а) $(100 - x) \text{CaY}_2\text{S}_4 - x \text{ZrS}_2$: 1-3 – логарифм электропроводности; 4 – средние ионные числа переноса при 617 К, (б) $(100 - x) \text{BaSm}_2\text{S}_4 - x \text{ZrS}_2$.

Таблица 1. Свойства электролитных материалов.

Материал	Электропроводность, $\text{Cm} \cdot \text{cm}^{-1}$	Электролитический интервал температур, К
CaY_2S_4	$10^{-7} - 10^{-6}$	620-700
BaSm_2S_4	$10^{-7} - 10^{-6}$	620-700
ZrS_2	$10^{-5.5} - 10^{-4.5}$	540-650
$\text{CaY}_2\text{S}_4 - \text{ZrS}_2$	$10^{-5} - 10^{-4}$	570-700
$\text{BaSm}_2\text{S}_4 - \text{ZrS}_2$	$10^{-5} - 10^{-4}$	570-700
$\text{BaSm}_2\text{S}_4 - \text{SiS}_2$	$10^{-6} - 10^{-5}$	600-700

Результаты работы позволяют считать дисульфид циркония более перспективной гетерогенной добавкой, нежели дисульфид кремния, при гетерогенном допировании тернарных сульфидпроводящих твердых электролитов.

Работа выполнена в соответствии с ГЗ №1.4539.2017/8.9.

Список литературы

1. Калинина Л.А., Широкова Г.И., Мурин И.В., Ушакова Ю.Н., Фоминых Е.Г., Лялина М.Ю. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. С. 1324.
2. Kalinina L., Ushakova Ju., Fominykh N., Medvedeva O. // Curr. Appl. Phys. 2007. N 8. P. 107.
3. Конышева Е.Ю. Электроповерхностный перенос WO_3 в системе $\text{CaWO}_4 - \text{WO}_3$: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.04 / Конышева Елена Юрьевна. – Екатеринбург, 1998. – 119 с.
4. Нейман, А.Я. Природа и механизм ионного переноса в вольфраматах $\text{Me}_2 + \{\text{WO}_4\}$ (Ca, Sr, Ba) и $\text{Me}\{\text{WO}_4\}^{3+}$ (Al, Sc, In) по данным метода Тубандта / А.Я. Нейман, Н.Н. Пестерева, Ю.У. Zhou, Д.О. Нечаев [и др.] // Электрохимия. – 2013. – Т. 49. – № 7. – С. 999–1012.

5. Калинина Л.А. Исследование тройной системы BaS-ZrS₂ с предполагаемой сульфидионной проводимостью: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.01 / Калинина Людмила Алексеевна. – М.: МГУ, 1976. – 152 с.