

ФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ТИОИТТЕРБИАТА КАЛЬЦИЯ

© Б. А. Ананченко, Л. А. Калинина, Ю. Н. Ушакова,
М. А. Пентин, С. А. Обатуров, 2013

ФГБОУ ВПО «Вятский государственный университет», Киров, Россия,
lab230@rambler.ru

Тиоиттербиат кальция, а также фазы на его основе исследовались с целью расширения представлений о соединениях с сульфидионным переносом.

Ранее в работе [1] была изучена система $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x$ мол.% Y_2S_3 . Исследования показали, что фазы на основе тиоиттрата кальция являются твердыми электролитами с практически униполярной проводимостью по ионам серы. Фазы на основе CaYb_2S_4 , подобно CaY_2S_4 , кристаллизуются в орторомбической решетке типа Yb_3S_4 (Pnma).

Сульфидные фазы были синтезированы методом высокотемпературных реакций из оксидов CaO и Yb_2O_3 в потоке $\text{Ar} + \text{CS}_2$. Оксидные прекурсоры были получены керамическим и цитратно-нитратным способами. Все полученные соединения были аттестованы методом РФА на порошковом дифрактометре XRD7000S (Shimadzu), $\text{CuK}\alpha$ (графитовый монохроматор), с шагом $0,02^\circ$, выдержка 0,6 с. На основании данных РФА рассчитаны параметры

элементарной решетки и оценена протяженность твердых растворов (ТР) на основе CaYb_2S_4 . Стехиометрический CaYb_2S_4 и ТР с избыточным содержанием Yb_2S_3 кристаллизуются в СТ Yb_3S_4 , область гомогенности простирается по крайней мере до 16 % мол. Yb_2S_3 в CaYb_2S_4 . Объем элементарной решетки для фаз с избыточным содержанием CaS не изменяется, что может указывать на двухфазность образцов, т. е. на отсутствие ТР CaS в тиоиттербиате кальция.

С помощью сканирующей электронной микроскопии (JSM-6510LV, JEOL) изучена морфология зерен сульфидных материалов, отмечено отсутствие значительного влияния способа получения оксидного прекурсора на размеры зерен сульфидного керамического материала.

С целью установления рабочих интервалов температур твердых электролитов проводились исследования термической устойчивости (DTG-60, Shimadzu) образцов в среде аргона.

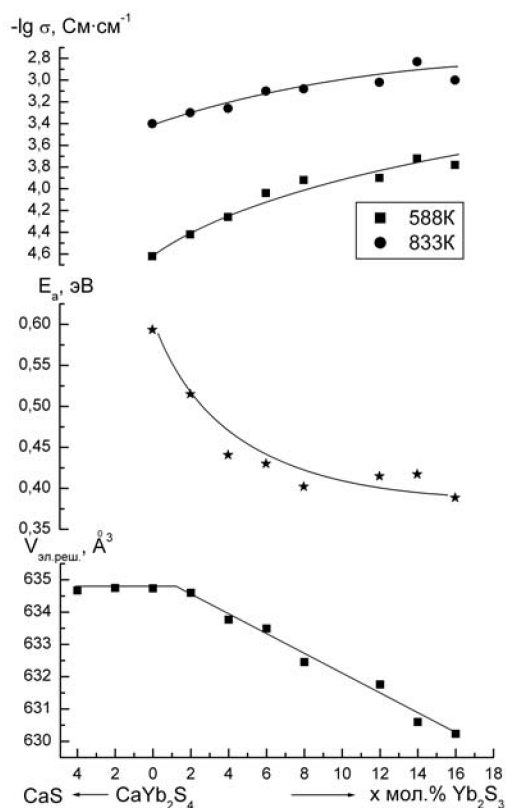
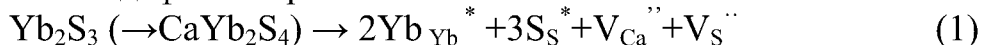


Рис. 1. Изотермы зависимости электропроводности, энергии активации проводимости и параметров элементарной решетки от состава

Для ТР на основе CaYb_2S_4 на зависимостях ДТГ в области температур от 298 до 873 К наблюдается незначительное уменьшение массы. Очевидно, этот процесс связан с уменьшением содержания серы в тернарном сульфиде за счет обмена с газовой фазой, причем с увеличением количества допанта заметна тенденция к увеличению скорости потери серы. Начиная с температуры 873 К наблюдается резкое уменьшение массы образца, сопровождающееся экзотермическим пиком на зависимости ДТА. Эксперимент показал, что исследуемые образцы устойчивы в области температурного электролитического интервала вплоть до 873 К.

Методом кондуктометрии изучена температурная зависимость электропроводности на переменном токе частотой 100 кГц (Е7-20, МНИПИ). Проводимость образцов с золь-гель предысторией в рабочем интервале температур составила 10^{-5} – 10^{-3} $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$, в зависимости от состава. Для образцов, полученных из оксидной шихты с керамической подготовкой, отмечаются несколько меньшие значения электропроводности, однако более детальное изучение объемной составляющей электропроводности методом импедансометрии показало отсутствие влияния подготовки оксидного прекурсора на объемную проводимость твердого электролита.

Зависимости $\lg\sigma$ и E_a от сверхстехиометрического содержания сульфида иттербия вблизи стехиометрического CaYb_2S_4 хорошо описываются с позиции вакансионного механизма дефектообразования:



Поляризационным методом Хебба – Вагнера изучено поведение ячейки $\text{C}|\text{FeS}, \text{Fe}|\text{TЭ}, \text{S}^{2-}|\text{C}_2$, определены электронные числа переноса, которые не превышают $t_e < 10^{-2}$.

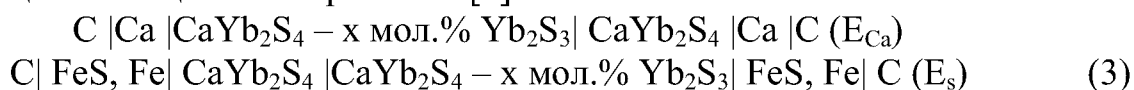
Среднеионные числа переноса измеряли в гальваническом элементе с электродами, обратимыми по иону серы



и определяли как отношение измеренной величины к теоретическому значению ЭДС, рассчитанному при условии использования в ячейке гипотетического ТЭ с $t_i = 1$. Рассчитанные величины позволяют охарактеризовать фазы x мол.% $\text{Yb}_2\text{S}_3 - \text{CaYb}_2\text{S}_4$ как твердые электролиты с существенным вкладом ионной проводимости $t_i = 0,7-1,0$.

Исследование зависимости ионных чисел переноса от парциального давления серы позволило определить электролитическую область парциальных давлений (10^{-22} – 10^{-30} атм).

Разделение ионной проводимости на катионную и анионную составляющую осуществлялось по методу Чеботина – Обросова в концентрационных цепях с переносом [2]:



ЭДС элемента (E_{Ca}), обратимого относительно ионов кальция, связан с числами переноса ионов серы и иттербия, ЭДС элемента, обратимого относительно сульфид иона (E_{s}), связан с числами переноса кальция и иттербия. Определяли числа переноса сульфид иона и иона кальция, т.к. в

соответствии с уравнением (1), перенос ионов иттербия не происходит ввиду отсутствия дефектов в подрешетке иттербия.

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

Эксперимент по разделению ионной проводимости позволил одновременно определить термодинамические характеристики растворения Yb_2S_3 в $CaYb_2S_4$. По соотношению E_{Ca} и E_S были определены активности и коэффициенты активности Yb_2S_3 в титтербиате кальция. Уменьшение коэффициента активности при увеличении сверхстехиометрического сульфида иттербия не противоречит феноменологической теории ионного переноса в твердых электролитах [3]. Обнаружено, что с увеличением содержания допанта парциальная мольная энтальпия растворения в титтербиате кальция увеличивается, что является дополнительным подтверждением вакансионного механизма дефектообразования в исследуемых фазах.

Термодинамика образования стехиометрического сульфида из бинарных изучалась в концентрационных цепях Шмальцрида.

$C | Ca | CaYb_2S_4 - x \text{ мол. \% } CaS | CaYb_2S_4 | CaYb_2S_4 - x \text{ мол. \% } Yb_2S_3 | Ca | C$ (4)
Определены величины изменения свободной энергии Гиббса, изменение энтальпии и энтропии образования $CaYb_2S_4$. Процесс образования $CaYb_2S_4$ из CaS и Yb_2S_3 эндотермичен и составляет 346 ± 2 кДж/моль. Энергия Гиббса образования тернарного соединения из бинарных слабо зависит от температуры и имеет тенденцию к уменьшению с ростом температуры, что характеризует $CaYb_2S_4$ как устойчивое соединение в электролитическом температурном интервале.

Список литературы

1. Широкова Г.И., Твердые электролиты в системах $CaS-Y_2S_3$ и $BaS-Tm_2S_3$: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л., 1988.
2. Чеботин В.Н., Обросов В.П. Метод одновременного определения активностей компонентов и чисел переноса ионов в твердых электролитах на основании измерений ЭДС // Труды Ин-та электрохимии. УФАН СССР. Свердловск, 1972. В. 18. С. 151.
3. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М., 1982.