

УДК 546.22

*Л. А. Калинина, Ю. Н. Ушакова, Е. Г. Фоминых,  
Е. В. Кошелева, Т. В. Михайличенко, М. А. Пентин*

## **ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ СЕРОЙ НА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОДПРОВОДЯЩИХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВИСМУТА**

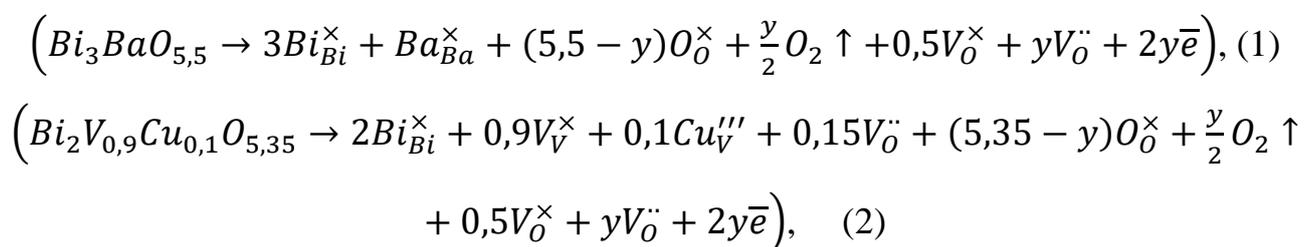
Проведено электрохимическое введение гетеропримеси в сверхпроводник  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  путем кулонометрического титрования его серой при помощи сульфидпроводящего твердого электролита  $\text{CaPr}_2\text{S}_4$ . Разработан режим кулонометрического титрования с учетом рабочих параметров твердого электролита. Контроль за изменением электрофизических свойств  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}\text{S}_\delta$  осуществлялся методом высокочастотной кондуктометрии в ячейке с двумя графитовыми электродами. Изучение сверхпроводящих свойств высокотемпературных полупроводников  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}\text{S}_\delta$  проводилось в лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии МГУ. В процессе получения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}\text{S}_\delta$ , вводимая в оксид сера по вагнеровской модели заполняет кислородные вакансии. При этом вклад электронной проводимости должен уменьшаться, что наблюдается в процессе эксперимента. Кроме того, при высоких концентрациях серы параметр решетки  $c$  увеличивается, так как радиус внедренных ионов серы больше, чем ионный радиус кислорода. Отмечено, что значение температуры сверхпроводящего состояния  $T_{C(O)}$  для  $\delta \leq 10^{-5}$  ат. доли серы практически не меняется, а температура начала перехода в сверхпроводящее состояние с введением серы понижается от 85 К при  $\delta=0$  ат. доли серы до 70 К при  $\delta=1 \cdot 10^{-5}$  ат. доли серы, а температурный интервал перехода в сверхпроводящее состояние  $\Delta T_C$  уменьшается от 47 К до 33 К.

Выполненное при помощи сульфидпроводящего ТЭ электрохимическое введение микроколичеств серы в известный сверхпроводник  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  привело к сужению  $\Delta T_C$  и уменьшению магнитной восприимчивости образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}\text{S}_\delta$ , а также к падению электропроводности и росту энергии активации с дальнейшей их стабилизацией. Исследование показало перспективность электрохимического легирования серой  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  с целью улучшения его сверхпроводящих свойств.

*Ключевые слова:* сверхпроводник, кулонометрическое титрование, твердый электролит, транспортные свойства, парциальное давление

Твёрдые растворы на основе оксида висмута – кислородпроводящие электролиты (ТЭ) нового поколения – отличаются высокой электропроводностью при сравнительно низких температурах.

По данным [1, 2] твёрдые электролиты на основе оксида висмута  $BiBaOX$  ( $Bi_3BaO_{5,5}$ ) и  $BiCuVOX$  ( $Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$ ) в среднем обладают ионной проводимостью в интервале парциальных давлений кислорода от 1 до  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  атм при 873 К за счёт структурного разупорядочения. Обзор современной литературы не дает сведений о характере разупорядочения и механизме переноса в условиях низких парциальных давлений кислорода ( $P_{O_2} = 10^{-24}$  атм). Однако, учитывая данные о смешанном, скорее электронном, типе проводимости, при  $P_{O_2} < 10^{-8}$  атм в исследуемых фазах на основе оксида висмута происходит восстановление с выделением некоторого количества висмута [2], изменение кристаллической структуры и уменьшение концентрации свободных позиций, связанных со структурным разупорядочением ( $V_O^\times$ ). Тогда на первый план выходит дефектообразование за счет обмена кислородом с газовой фазой и образованием пар ( $V_O^\ddot{+} + 2e^-$ ) по предлагаемому механизму (1, 2), в результате чего увеличивается доля электронной проводимости:



где  $Bi_{Bi}^\times, Ba_{Ba}^\times, V_V^\times, Cu_{Cu}^\times, O_O^\times$  – электронейтральные атомы иттрия, бария, ванадия, меди, кислорода в своих подрешетках,  $Cu_V^{\prime\prime\prime}$  – трехкратноионизированный атом меди в подрешетке ванадия, отрицательно заряженный;  $O_2$  – свободный кислород;  $V_O^\times$  – электронейтральные вакансии структурного разупорядочения в подрешетке кислорода;  $V_O^\ddot{+}$  – двукратноионизированные вакансии разупорядо-

чения в подрешетке кислорода, положительно заряженные;  $\bar{e}^-$  свободные электроны.

Кроме того, появление свободных электронов в кристалле со структурным разупорядочением может приводить к захвату электронов валентными анионными узлами решётки и образованию как нейтральных  $[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot} \cdot 2\bar{e}]^{\times}$  (а), так и малоподвижных заряженных  $[2V_{\text{O}}^{\cdot\cdot} \cdot 2\bar{e}]^{\cdot\cdot}$  (б),  $[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot} \cdot \bar{e}]^{\cdot}$  (в),  $[V_{\text{O}}^{\times} \cdot \bar{e}]^{\prime}$  (г),  $[V_{\text{O}}^{\times} \cdot 2\bar{e}]^{\prime\prime}$  (д) ассоциатов. При этом происходит уменьшение ионной проводимости за счёт снижения подвижности основного носителя, а электронная проводимость такого кристалла окажется нестабильной во времени и будет уменьшаться до установления какого-то стационарного состояния. Таким образом, появление компенсирующих электронов приводит не только к увеличению электронной проводимости, но и к уменьшению её ионной составляющей.

Таким образом, практическое применение этих электролитов резко ограничено условиями работы в восстановительной среде при высоких температурах из-за узкого электролитического интервала парциальных давлений кислорода ( $P_{\text{O}_2}$ ). Поэтому расширение рабочей области  $P_{\text{O}_2}$  для этих многообещающих ТЭ является актуальной проблемой в химии твёрдого тела. Изменение электролитических свойств ТЭ может быть связано с введением гетеропримесей.

Целью настоящей работы являлось исследование характера изменения электрохимических и транспортных свойств кислородпроводящих ТЭ в области низких парциальных давлений кислорода при легировании их серой путём кулонометрического титрования с помощью сульфидпроводящих ТЭ.

Кулонометрическое титрование ТЭ на основе оксида висмута проводили в ячейке с разделённым газовым пространством



при 723 К. Выбранная температура обеспечивает высокие электролитические свойства сульфидпроводящей мембраны и не приводит к изменению состава исследуемого образца, ТЭ и электродов из-за потери серы в газовую фазу.

В качестве сульфидпроводящей мембраны использовали твёрдые растворы 2 мол %  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  в  $\text{CaPr}_2\text{S}_4$  и 2 мол %  $\text{Sm}_2\text{S}_3$  в  $\text{CaSm}_2\text{S}_4$ , обладающие лучшими электролитическими свойствами [3]. В роли электрода – донора для введения серы в исследуемые оксиды использовали сульфид свинца с добавкой 1-2 мас % серы.

Электрохимическое изменение состава кислородпроводящих электролитов проводили путём ввода серы при пропускании определённых порций электричества, порядка  $10^{-4}$  Кл, что отвечало изменению массы образца на  $10^{-9}$  г. Количество введённой серы определялось по уравнениям

$$\Delta m = Q / (2 \cdot F) , \quad (4)$$

$$\Delta \delta = \Delta m \cdot M_S / m_T , \quad (5)$$

где  $\Delta m$  – количество перенесенного вещества, г.,  $Q$  – количество пропущенного электричества, Кл,  $F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль,  $\Delta \delta$  – величина нестехиометрии, ат. доли серы,  $M_S$  – молярная масса серы, г/моль,  $m_T$  – масса образца, г.

Контроль за фазовым состоянием легированных образцов  $\text{BiBaOX}$  и  $\text{BiCuVOX}$  осуществляли методом РФА на дифрактометре ДРОН-3 на  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Анализ дифрактограмм показал отсутствие продуктов взаимодействия сульфидпроводящих ТЭ с исследуемыми  $\text{BiBaOX}$  и  $\text{BiCuVOX}$ .

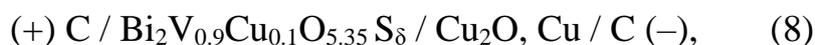
Контроль за изменением электролитических свойств ТЭ при электрохимическом изменении их состава осуществляли методами кондуктометрии (измерение комплексной проводимости), ЭДС (среднеионные числа переноса) и Хебба-Вагнера (электронные числа переноса). Исследование электропроводности проводили двухэлектродным методом с помощью моста переменного тока на фиксированной частоте 100 кГц в температурном интервале от 293 К до 773 К.

Среднеионные числа переноса для образцов различного состава определяли путём сопоставления ЭДС, измеренных в гальванических элементах



с электродами, обратимость которых относительно кислорода установлена [4].

Среднеэлектронные числа переноса для ВІСUVОХ определяли поляризационным методом Хебба-Вагнера в ячейке:



где наблюдаемый в стационарном состоянии ток обусловливается электронами [5]. Для определения электронной проводимости на ячейку (8) накладывали напряжение в интервале 0-1 В, с шагом 0,05 В. Электронную проводимость и среднеэлектронные числа переноса рассчитывали по уравнениям

$$\sigma_e = z F \cdot I \cdot l / (R \cdot T \cdot S), \quad (9)$$

$$\bar{t}_e = \sigma_e / (\sigma_i + \sigma_e), \quad (10)$$

где  $I$  – электронный ток насыщения, А,  $z=2$ ,  $F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль,  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·град,  $l$ ,  $S$  – геометрические параметры исследуемого образца, см, см<sup>2</sup>,  $\sigma_e$ ,  $\sigma_i$  – парциальные проводимости электронов и ионов соответственно, Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>,  $\bar{t}_e$  – число переноса электронов.

До и после каждой порции серы, введённой в исследуемые оксиды, изучали температурную зависимость их электропроводности ( $\sigma$ ) и рассчитывали энергию активации подвижности основных носителей ( $E_a$ ).

Изотермы зависимости  $E_a$  (кривая 1), проводимости  $\sigma$  (кривая 2) от количества легирующей добавки серы для  $\text{Vi}_3\text{BaO}_{5.5}$  и  $\text{Vi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$  приведены на рисунках 1 и 2, соответственно. При введении первых микродоз серы в  $\text{Vi}_3\text{BaO}_{5.5}$  наблюдается уменьшение  $E_a$  (кривая 1) и увеличение  $\sigma$  (кривая 2). Причём первая кривая характеризуется минимумом, а вторая – максимумом при введении  $\sim 1.7 \cdot 10^{-7}$  ат. долей серы.

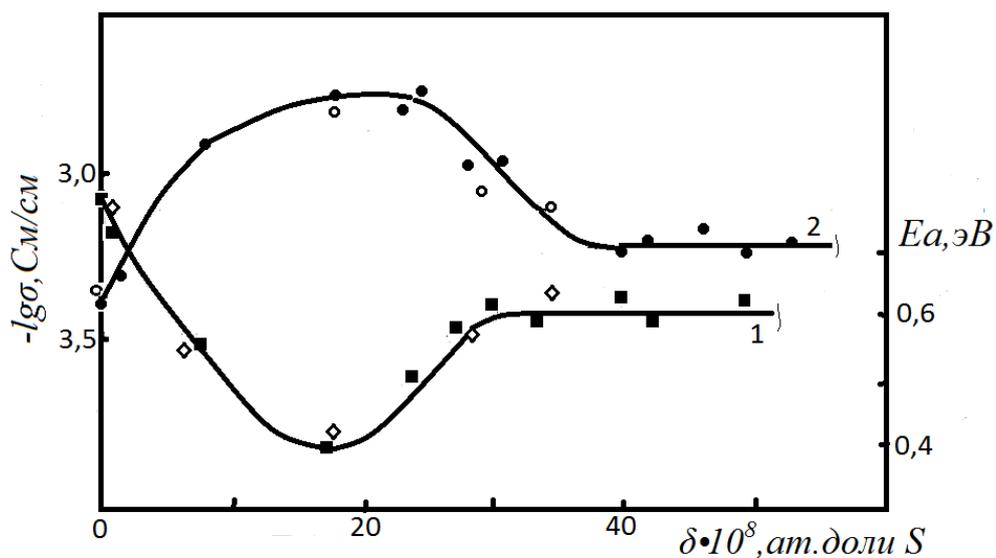


Рис. 1 Изотермы зависимости  $E_a$ (1) и  $\sigma$  (2)  $\text{Bi}_3\text{BaO}_{5.5}\text{S}_\delta$  от количества легирующей серы ( $\delta$ )

Поведение электрофизических величин ( $\sigma$  и  $E_a$ ) для  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$  аналогично: кривая 1, отвечающая изменению  $E_a$ , имеет минимум, а кривая 2, отвечающая изменению  $\sigma$ , имеет максимум при введении серы в количестве  $3.29 \cdot 10^{-7}$  ат. доли серы.

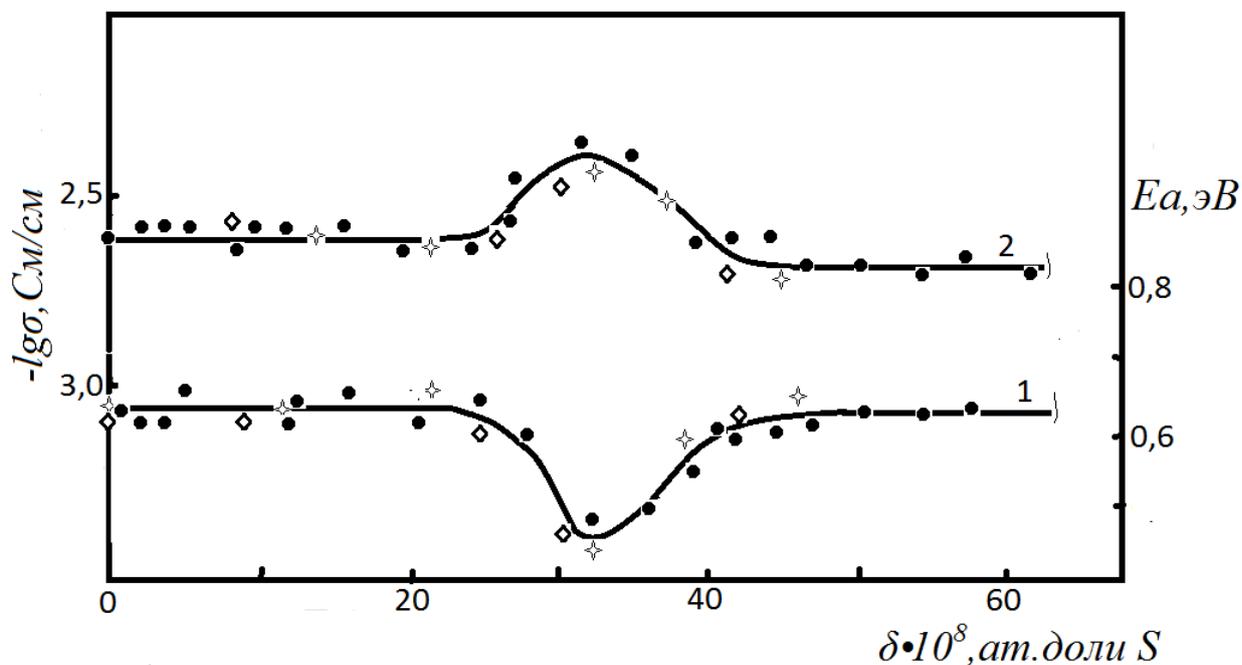


Рис. 2. Изотермы зависимости  $E_a$  (1) и  $\lg \sigma$  (2)  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}\text{S}_\delta$  от количества легирующей серы ( $\delta$ )

Данные о среднеионных числах переноса ( $\bar{t}_i$ ), определённых традиционным методом ЭДС в ячейках (6,7), приведены в таблице 1. Давления кислорода, заданные использованными в качестве электродов оксидами, при температуре эксперимента составляют  $10^{-24}$ - $10^{-18}$  атм, что гораздо ниже электролитического интервала  $\text{ViBaOx}$  и  $\text{ViCuVOx}$ , которые в этих условиях являются смешанными проводниками. Поэтому среднеионные числа переноса исходных оксидов гораздо меньше единицы. С введением серы в количестве, отвечающем оптимальным значениям электрофизических свойств оксидов (то есть  $\min E_a$  и  $\max \sigma$ ), среднеионные числа переноса увеличивались примерно на 0.2. Дальнейшее введение серы привело к снижению  $\bar{t}_i$ .

Таблица 1

Среднеионные числа переноса

ТЭЛ	$\delta$ , ат. доли серы	$\bar{t}_i \pm 0.1$		
		Т, К		
		673	693	723
$\text{Vi}_3\text{BaO}_{5.5}\text{S}_\delta$	0	0.4	0.5	0.5
	$*1.6 \cdot 10^{-7}$	0.6	0.7	0.7
	$4.2 \cdot 10^{-7}$	0.3	0.3	0.4
$\text{Vi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}\text{S}_\delta$	0	0.5	0.6	-
	$3.17 \cdot 10^{-7}$	0.4	0.5	0.6
	$*3.3 \cdot 10^{-7}$	0.7	0.8	0.8

где \* – составы, отвечающие оптимальной электропроводности.

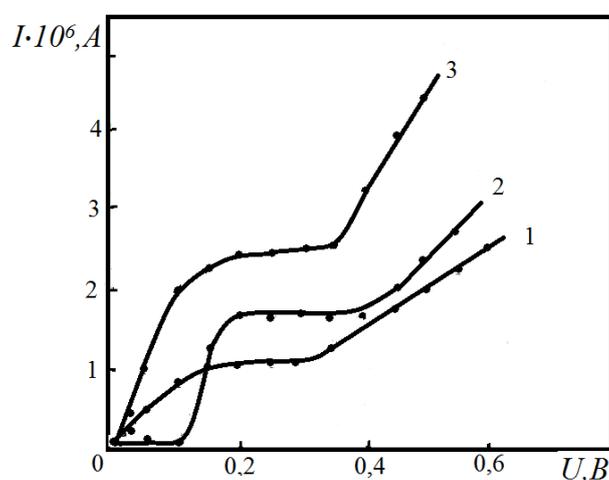


Рис. 3. Вольт-амперные зависимости ячейки (6) с  $\text{Vi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}\text{S}_\delta$ , 3 –  $\delta = 0$ ;

2 –  $\delta = 3,3 \cdot 10^{-7}$  3 –  $\delta = 4,1 \cdot 10^{-7}$ ; ат. доли серы, Т = 673 К

Среднеэлектронные числа переноса ( $\bar{t}_e$ ) для чистого и легированного ВІСUVОХ рассчитывали с учётом величины электронного тока насыщения вольт-амперных зависимостей ячейки (8), приведённых на рис. 3. Кривая 3, отвечающая чистому соединению, имеет максимальную величину тока насыщения. При введении в систему оптимального количества серы ( $3,3 \cdot 10^{-7}$  ат. доли), наблюдается уменьшение величины тока насыщения (кривая 2), а дальнейшее введение серы в оксид приближает  $\bar{t}_e$  к характеристикам чистого ВІСUVОХ (кривая 1).

Рассчитанные по результатам эксперимента электронные числа переноса исходного  $Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$  и образца с  $4,1 \cdot 10^{-7}$  ат. доли серы имеют порядок величины  $10^{-2}$ , образец с оптимальным содержанием серы –  $10^{-3}$ . Причина несовпадения  $\bar{t}_i$  и  $\bar{t}_e$  может быть связана как с погрешностью поляризационного метода применительно к смешанному проводнику [5], так и с возникновением каких-то коллективных носителей, природа которых пока неизвестна.

Таким образом, выполненное исследование по изучению электролитических свойств кислородпроводящих ТЭ  $Bi_3BaO_{5,5}$  и  $Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$  позволяет сделать вывод о расширении интервала их электролитических свойств в область давлений кислорода  $10^{-24}$ - $10^{-18}$  атм в результате электрохимического легирования серой в количестве  $(1,7-3,3) \cdot 10^{-7}$  ат. доли серы. Полученный результат имеет существенное практическое значение, так как показывает направление воздействия на кислородпроводящие ТЭ нового поколения для расширения их функциональных свойств в область низких парциальных давлений кислорода в восстановительных средах

### Список литературы

1. Jan J., Greenblatt M. Ionic conductivity of  $Bi_{3-x}M_xBaO$  and  $Bi_3BaO_{5,5}$  ( $M = Pb, Cd$ ) solid solutions // J. Solid State Ionics. – 1995. – Vol. 82. – P. 209–214.
2. Abraham F., Boivin J. C., Mairesse G., Nowogrocki G. The BIMEVOX series: a new Family of high performances oxide ion conductors // Solid State Ionics. – 1990. – 40/41. – P. 934–937.

3. Калинина Л. А., Широкова Г. И., Мурин В. И., Ушакова Ю. Н., Фоминых Е. Г., Лялина М. Ю. Сульфидпроводящие твердые электролиты // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73. Вып. 8. – С. 1324–1331.

4. Третьяков Ю. Д. Химия нестехиометрических окислов. – М. : МГУ, 1974. – 364 с.

5. Кукоз Ф. И., Гусейнов Р. М. Электродные процессы в твердых электролитах. – Ростов н/Д : Изд-во Рост. ун-та, 1986. – 128 с.

**КАЛИНИНА Людмила Алексеевна** – кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры неорганической и физической химии, ВятГУ. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: [kalinina@vyatsu.ru](mailto:kalinina@vyatsu.ru)

**УШАКОВА Юлия Николаевна** – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой неорганической и физической химии, ВятГУ. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: [ushakova@vyatsu.ru](mailto:ushakova@vyatsu.ru)

**ФОМИНЫХ Елена Геннадьевна** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры неорганической и физической химии, ВятГУ. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: [fominyh@vyatsu.ru](mailto:fominyh@vyatsu.ru)

**КОШЕЛЕВА Екатерина Валентиновна** – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и физической химии, ВятГУ. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: [koshurnikova@vyatsu.ru](mailto:koshurnikova@vyatsu.ru)

**МИХАЙЛИЧЕНКО Тамара Викторовна** – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и физической химии, ВятГУ. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: [tv\\_mihailichenko@vyatsu.ru](mailto:tv_mihailichenko@vyatsu.ru)

**ПЕНТИН максим Александрович** – аспирант кафедры неорганической и физической химии, ВятГУ. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: [maksimpentin@gmail.com](mailto:maksimpentin@gmail.com)