

УДК 66.046.516

*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

Твёрдые растворы на основе оксида висмута - $BiVaOx$ ($Bi_3VaO_{5,5}$) и $BICUVOX$ ($Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$) обладают ионной проводимостью в интервале парциальных давлений кислорода от 1 до 10^{-8} - 10^{-9} атм при 873 К за счёт структурного разупорядочения, но в области $P_{O_2} < 10^{-8}$ атм в восстановительной атмосфере им присуща в основном электронная проводимость. Расширение рабочей области P_{O_2} для этих многообещающих ТЭ является актуальной проблемой химии твёрдого тела. Изменение электролитических свойств ТЭ может быть связано с введением гетеропримесей.

В работе проведено 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.

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. 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).

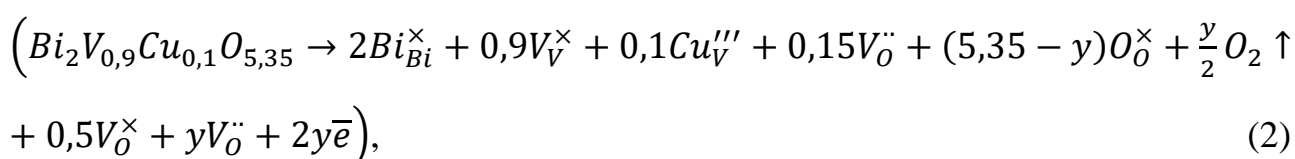
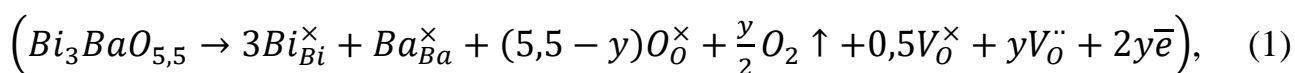
Выполненное исследование по изучению электролитических свойств кислородпроводящих ТЭ $Bi_3VaO_{5,5}$ и $Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$ позволяет сделать вывод о расширении интервала их электролитических свойств в область давлений кислорода 10^{-24} - 10^{-18} атм в результате электрохимического легирования 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.

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 ($V_O^{\cdot\cdot} + 2e^-$) 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''' - трехкратноионизированный атом меди в подрешетке ванадия, отрицательно заряженный; O_2 – свободный кислород; V_O^{\times} - электронейтральные вакансии структурного разупорядочения в подрешетке кислорода; $V_O^{\ddot{\cdot}}$ - двукратноионизированные вакансии разупорядочения 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 $[V_O^{\ddot{\cdot}} \cdot 2\bar{e}]^{\times}$ (а), так и малоподвижных заряженных $[2V_O^{\ddot{\cdot}} \cdot 2\bar{e}]^{\ddot{\cdot}}$ (б), $[V_O^{\ddot{\cdot}} \cdot \bar{e}]^{\cdot}$ (в), $[V_O^{\times} \cdot \bar{e}]^{\cdot}$ (г), $[V_O^{\times} \cdot 2\bar{e}]''$ (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_{O_2}). Поэтому расширение рабочей области P_{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 % Pr_2S_3 в CaPr_2S_4 и 2 мол % Sm_2S_3 в CaSm_2S_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

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

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

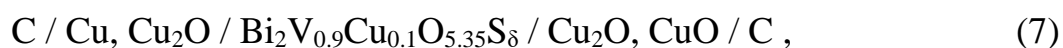
где Δm – количество перенесенного вещества, г., Q – количество пропущенного электричества, Кл, F – постоянная Фарадея, Кл/моль, $\Delta \delta$ – величина нестехиометрии, ат. доли серы, M_S – молярная масса серы, г/моль, m_T – масса образца, г.

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

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

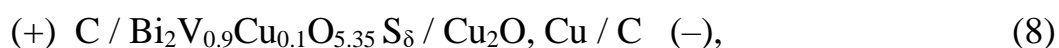
электропроводности проводили двухэлектродным методом с помощью моста переменного тока на фиксированной частоте 100 кГц в температурном интервале от 293 К до 773 К.

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 ВІСUVOX 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, см², σ_e , σ_i - парциальные проводимости электронов и ионов соответственно, Ом⁻¹·см⁻¹, \bar{t}_e - число переноса электронов.

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

Изотермы зависимости E_a (кривая 1), проводимости σ (кривая 2) от количества легирующей добавки серы для $\text{Bi}_3\text{BaO}_{5.5}$ и $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ 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 σ (кривая 2). Причём первая кривая характеризуется минимумом, а вторая - максимумом при введении $\sim 1.7 \cdot 10^{-7}$ ат. долей серы.

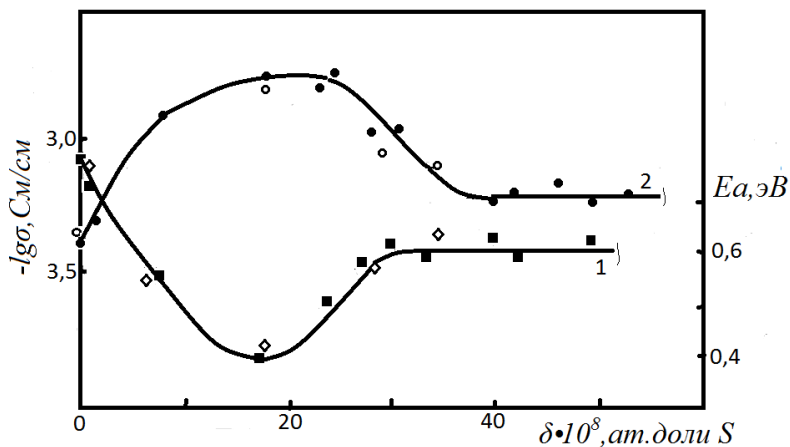


Рис. 1. Изотермы зависимости E_a (1) и σ (2) $\text{Vi}_3\text{BaO}_{5.5}\text{S}_8$ от количества легирующей серы (δ)

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

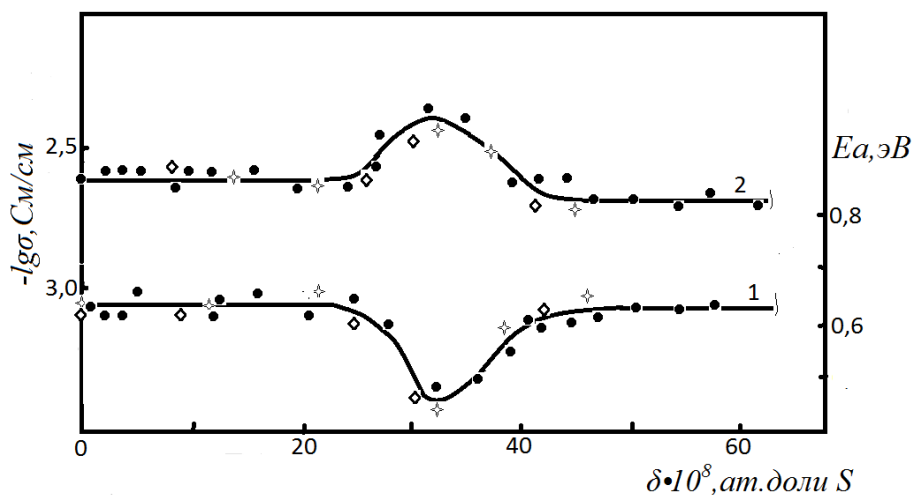


Рис. 2. Изотермы зависимости E_a (1) и $\lg \sigma$ (2) $\text{Vi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}\text{S}_8$ от количества легирующей серы (δ)

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 ViBaOX и 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	δ , 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.

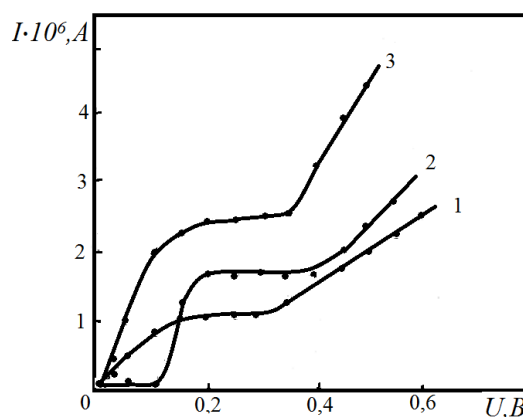


Рис. 3. Вольт-амперные зависимости ячейки (6) с $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}\text{S}_\delta$, 3 - $\delta = 0$;

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

Среднеэлектронные числа переноса (\bar{t}_e) для чистого и легированного ВІСUVOX 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 ВІСUVOX (кривая 1).

Рассчитанные по результатам эксперимента электронные числа переноса исходного $\text{Bi}_2\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{5,35}$ 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 $\text{Bi}_3\text{BaO}_{5,5}$ и $\text{Bi}_2\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{5,35}$ 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 $\text{Bi}_{3-x}\text{M}_x\text{BaO}$ and $\text{Bi}_3\text{BaO}_{5.5}$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Cd}$) solid solutions // *J. Solid State Ioncs.* 1995. Vol. 82. P. 209–214.
2. *Abraham F., Boivin J. C., Mairess G., Nowogrocki G.* The BIMEVOX series: a nev Family of high performances oxide ion conductorc // *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: Изд-во Ростов. ун-та, 1986. 128 с.

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

E-mail: kalinina@vyatsu.ru

УШАКОВА Юлия Николаевна – кандидат химических наук, доцент, заведующий неорганической и физической химии, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: ushakova@vyatsu.ru

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

E-mail: fominyh@vyatsu.ru

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

E-mail: koshurnikova@vyatsu.ru

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

E-mail: tv_mihailichenko@vyatsu.ru

ПЕНТИН Максим Александрович – аспирант кафедры неорганической и физической химии, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: maksimpentin@gmail.com