

УДК 544.6.018.42-16

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{BaSm}_2\text{S}_4\text{--ZrS}_2$, $\text{CaY}_2\text{S}_4\text{--ZrS}_2$ ¹

© 2021 г. М. А. Пентин^a, *, Л. А. Калинина^a, Е. В. Кошелева^a, Ю. Н. Ушакова^a, И. В. Мурин^b^aВятский государственный университет, Институт химии и экологии, Киров, Россия^bСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: maksimpentin@gmail.com

Поступила в редакцию 31.08.2020 г.

После доработки 24.12.2020 г.

Принята к публикации 14.02.2021 г.

Композитные материалы $\text{CaY}_2\text{S}_4\text{--ZrS}_2$ (I) и $\text{BaSm}_2\text{S}_4\text{--ZrS}_2$ (II), синтезированные из оксидных прекурсоров керамическим и цитратно-нитратным способами, аттестованы методами РФА и ЭМЗА с последующим картированием. Применение цитратно-нитратной подготовки образцов композита (II) приводит к загрязнению продуктов, в то время как керамическая подготовка позволяет получить гетерогенную систему: твердый раствор (ТР) сульфида самария в тиосамарате бария и цирконийсодержащие фазы ZrS_2 и BaZrS_3 . По данным картирования в системе (I) с керамической подготовкой образцов и содержанием более 5 мол. % ZrS_2 присутствуют две фазы — CaY_2S_4 и Y_2ZrS_5 . Выявлено, что керамическая подготовка композитных материалов увеличивает электропроводность на 2–2.5 порядка величины по сравнению с базисными ионными солями, а золь–гель-подготовка только на 1–1.5 порядка. Исследование вклада ионной проводимости позволило характеризовать материал (II) с содержанием до 5 мол. % допанта как ионный проводник, с содержанием 10–30 мол. % допанта как смешанный ионно-электронный проводник. В композитном материале (I) превалирует ионный вклад проводимости. Исследовано влияние допанта на природу ионной проводимости. В гетерогенных смесях (I) и (II) преимущественно сульфидионный перенос базисных тиосамарата бария и титоттрата кальция сохраняется, но несколько увеличивается доля катионного переноса.

Ключевые слова: титоттрат кальция, тиосамарат бария, композиты, сульфид циркония**DOI:** 10.31857/S0424857021070100

ВВЕДЕНИЕ

Твердые электролиты (ТЭ) с проводимостью по ионам серы являются неизменным атрибутом электрохимических устройств (ЭХУ) с электродами из простых и сложных сульфидов. В соответствии с критериями реализации анионного переноса [1, 2] наиболее перспективными с точки зрения существования сульфидионной проводимости являются тернарные сульфиды MeLn_2S_4 (Me — щелочноземельный, Ln — лантаноид) со структурными мотивами Th_3P_4 , Yb_3S_4 , CaFe_2O_4 [3–6]. Наиболее высокий вклад сульфидионного переноса можно ожидать в сульфидах структурного типа (СТ) Yb_3S_4 и CaFe_2O_4 [6, 7]. Однако их сопротивление, более низкое, чем у фаз СТ Th_3P_4 , остается достаточно высоким, что существенно мешает использованию этих фаз в таких ЭХУ, как топливные элементы или насосы для изменения нестехиометрии серы в полупроводниковых сульфидах.

Одним из методов повышения проводимости ТЭ является гетерогенное допирование с целью увеличения межфазных поверхностей, что приводит к образованию дополнительных дефектов.

В монографии Н.Ф. Уварова [8], в работах Дж. Вагнера и др. [9], Й. Майера и др. [10], В. Пономаревой и др. [11], А. Неймана и др. [12, 13] рассматриваются различные подходы к выбору гетерогенной добавки, а также к способам получения композитов с проводимостью по катионам и кислород-ионам.

Возможность получения композиционных материалов с проводимостью по ионам серы впервые рассмотрена в работах [14, 15], где в качестве ионных солей используются сульфидпроводящие BaSm_2S_4 (СТ CaFe_2O_4), CaY_2S_4 и CaYb_2S_4 (СТ Yb_3S_4), а в качестве гетерогенной добавки — слоистый дисульфид циркония. Однако, по данным [15], гетерогенное допирование дисульфидом циркония титоттербиата кальция приводит к уменьшению электропроводности. Кроме того, несмотря на положительный эффект, достигнутый при допировании дисульфидом циркония

¹ По материалам доклада на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 30.11.–07.12.2020.

тернарных сульфидов CaY_2S_4 и BaSm_2S_4 , ряд во-просов остается открытым.

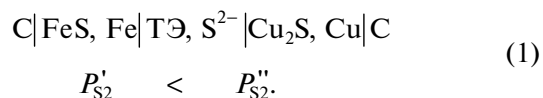
В настоящей работе исследовалось влияние способа получения кислородного прекурсора на электролитические свойства сульфидного композита, влияние допанта на природу ионной проводимости, сделана попытка прогнозирования механизмов дефектообразования и ионного переноса на границах раздела фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез BaSm_2S_4 проводили из оксидной шихты с цитратно-нитратной и керамической предысторией, а синтез CaY_2S_4 — с керамической предысторией. Методом высокотемпературных реакций оксидную шихту сульфидировали в потоке очищенного аргона с сероуглеродом. Состав исходной шихты в случае цитратно-нитратной предыстории $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (ч. д. а.), $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), в случае керамической предыстории BaCO_3 (ч. д. а.), Sm_2O_3 (ос. ч.) и CaCO_3 (ч. д. а.), Y_2O_3 (х. ч.), соответственно. Сухие оксидные смеси представляли собой двухфазную смесь кубических модификаций Sm_2O_3 и BaO , а также Y_2O_3 и CaO [14, 15]. Режимы синтеза описаны ранее [3, 4]. Полученные образцы таблетировали и подвергали гомогенизирующему отжигу. В качестве допанта использовали ранее полученный ZrS_2 [14].

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu) (излучение CuK_α). Рентгенограммы снимали в области углов $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ с шагом 0.02° , временем экспозиции 0.6 с при скорости вращения образца 60 об/мин. Идентификацию фаз проводили с помощью программного обеспечения STOE WinXPOW. Морфологию образцов исследовали методом электронного микрозондового анализа (ЭМЗА) на микроскопе JEOL JSM-6510 LV (Япония), оснащенного энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором INCA X-Max (Oxford Instruments, Великобритания). Термогравиметрические исследования осуществляли на дериватографе DTG-60 (Япония) в тиглях из оксида алюминия на воздухе. Электрофизические свойства измеряли с помощью метода высокочастотной кондуктометрии и метода импедансной спектроскопии. Метод высокочастотной кондуктометрии осуществляли в двухэлектродной ячейке с графитовыми электродами на измерителе иммитанса E7-20 (Беларусь). Температурные зависимости электропроводности снимали в режиме охлаждения на частоте 100 кГц в интервале температур 445–667 К. Исследование средних ионных чисел переноса осуществляли с помощью метода ЭДС в очищенном аргоне при пилообразном изменении температуры в интервале от 412 до 458°C. Для исследования сульфидсодержащих

систем методом ЭДС собирали гальваническую ячейку:



Равновесные значения ЭДС элемента (1) устанавливались во времени в течение 1–1.5 ч, а затем регистрировались с помощью потенциостата PS-30 (Elins, Россия).

Тип ионной проводимости оценивали методом ЭДС в концентрационных цепях с переносом с электродами, обратимыми относительно сульфид-ионов. Эксперимент проводили в ячейке с разделенным газовым пространством в атмосфере очищенного аргона при температурах 623–703 К. Регистрацию данных так же осуществляли с помощью потенциостата PS-30 (Elins, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Аттестация сульфидных полупродуктов

Электронные микрофотографии сульфидных полупродуктов представлены на рис. 1–3.

Поверхность ионной соли BaSm_2S_4 , полученной золь–гель-методом, характеризуется неоднородным распределением частиц. Присутствуют как мелкие частицы, так и большие спеченные области. Поверхность базисной соли с керамической предысторией, напротив, характеризуется более равномерным распределением частиц.

Поверхность базисной соли CaY_2S_4 характеризуется равномерным распределением частиц.

По рис. 3 можно судить о слоистой структуре полученного ZrS_2 .

Дифрактограмма тиосамарата бария (СТ CaFe_2O_4) с керамической предысторией показывает наличие одной фазы BaSm_2S_4 , а в образце с цитратно-нитратной предысторией оксидной шихты кроме основного компонента BaSm_2S_4 присутствуют небольшие количества непрореагировавших Sm_2S_3 и BaS , образующихся в процессе синтеза. Дифрактограмма ZrS_2 содержит только пики ди-сульфида циркония.

На рентгенограмме ионной соли титрат-кальция присутствуют только пики соответствующего соединения. Таким образом, результаты РФА свидетельствуют о полной сульфидизации полупродуктов.

Аттестация композиционных смесей

По результатам электронно-зондового микроанализа синтезированные образцы отвечают заданному элементному составу в случае как цитратно-нитратной, так и керамической предысто-

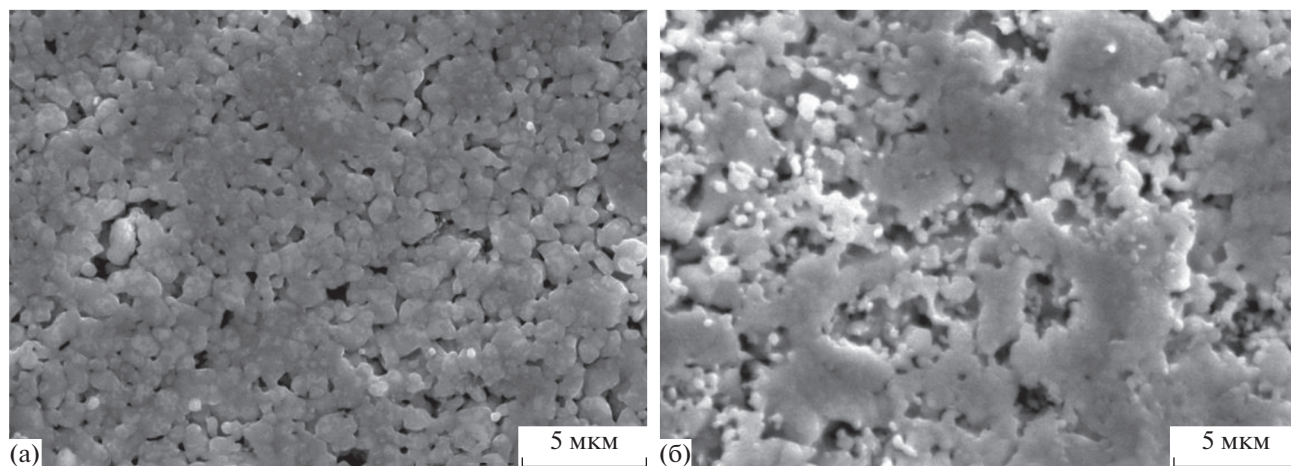


Рис. 1. Микрофотографии ионной соли — BaSm_2S_4 с различной предысторией получения оксидной шихты, ув. $\times 5000$: (а) керамический метод; (б) цитратно-нитратный метод. Температура гомогенизации для керамического и цитратно-нитратного метода — 1373 К.

рии. Содержание кислорода в приповерхностном слое находится в пределах погрешности метода.

В соответствии с полученными ранее [15] данными, рентгенограммы тиосамарата бария, допированного дисульфидом циркония, с цитратно-нитратной предысторией содержат рефлексы ионной соли BaSm_2S_4 , рефлексы бинарного сульфида Sm_2S_3 и пики новых сульфидных фаз: BaZrS_3 и Ba_2SiS_4 .

Рентгенограммы образцов тиосамарата бария с керамической предысторией (рис. 4), допированные до 10 мол. % ZrS_2 , содержат рефлексы BaSm_2S_4 и BaZrS_3 .

При увеличении содержания допанта свыше 10 мол. % ZrS_2 появляются новые фазы — нерастворившийся Sm_2S_3 , избыток исходного допанта ZrS_2 и $\text{Ba}_3\text{Zr}_2\text{S}_7$ (сдвоенный перовскит).

Распределение элементов (Ba, Sm, S, Zr) по поверхности образцов с керамической предысторией в системе $(100 - x)$ мол. % $\text{BaSm}_2\text{S}_4 - x$ мол. % ZrS_2 , где $x = 5, 15, 25$ мол. % ZrS_2 исследовали с помощью метода энергодисперсионной спектроскопии с созданием карт элементов. На рис. 5 показаны изображения спеченных образцов, поверхность которых характеризуется для всех составов достаточно однородным распределением таких элементов, как сера и барий. Кроме того, можно отметить области, которые обогащены цирконием и характеризуются полным отсутствием самария, а также области, обогащенные самарием и лишенные циркония.

С учетом данных РФА, области, не содержащие цирконий, соответствуют твердым растворам сульфида самария в тиосамарате бария. Обла-

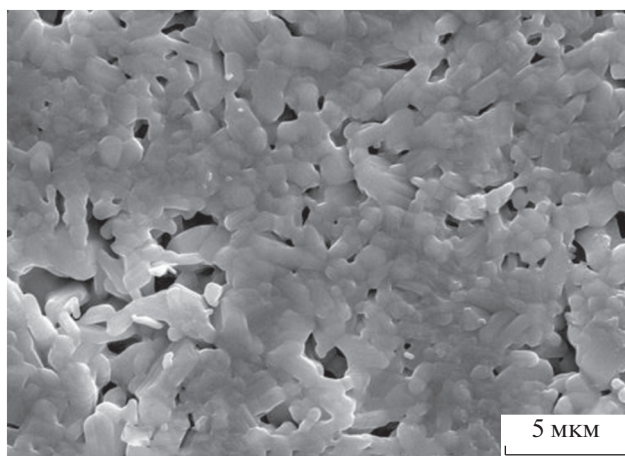


Рис. 2. Микрофотографии ионной соли CaY_2S_4 , керамический метод получения, ув. $\times 5000$.

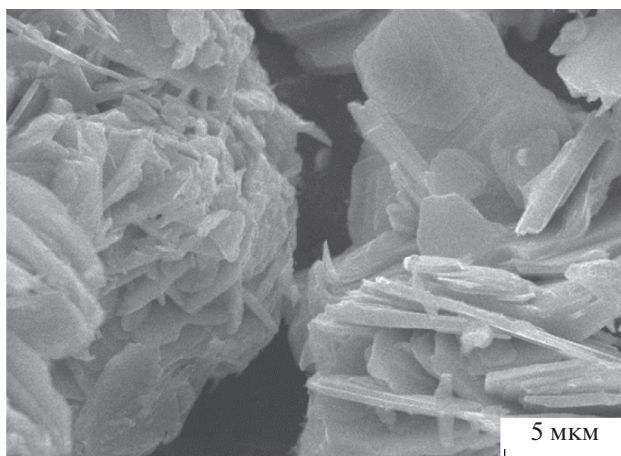


Рис. 3. Микрофотография гетерогенной добавки ZrS_2 , ув. $\times 5000$.

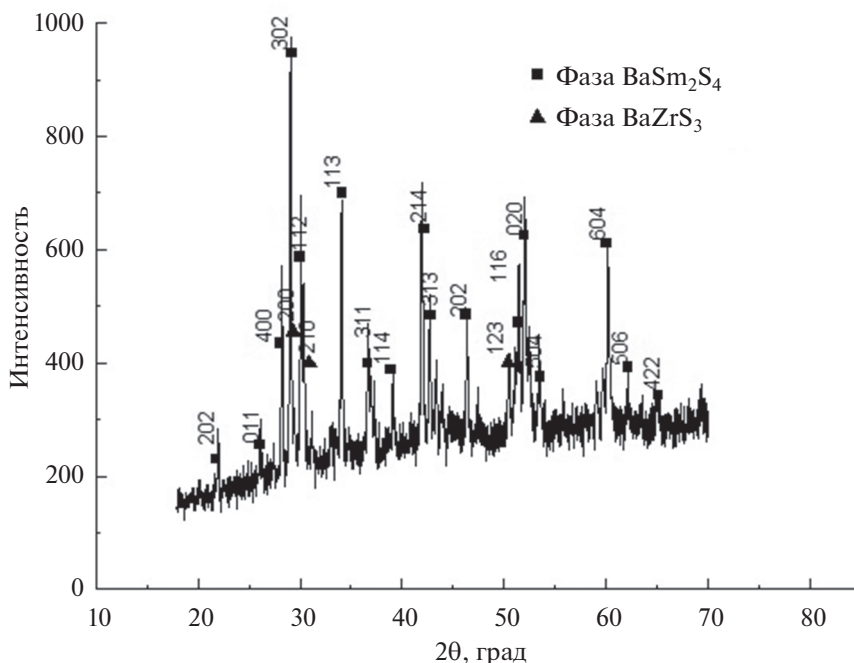


Рис. 4. Рентгенограммы гетерогенной системы $(100 - x)\text{BaSm}_2\text{S}_4 - x\text{ZrS}_2$ с керамической предысторией, где x – 5 мол. % ZrS_2 .

сти, лишенные самария, представляют собой: цирконийсодержащие фазы (BaZrS_3 или ZrS_2).

Рентгенограммы системы $(100 - x)$ мол. % $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x$ мол. % ZrS_2 представлены на рис. 6, 7.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что при добавлении ZrS_2 в пределах 5 мол. % сохраняется структура ионной соли CaY_2S_4 , а при введении дисульфида циркония более 5 мол. % полученные сульфидные материалы являются трехфазными и отвечают соединениям CaY_2S_4 , Y_2ZrS_5 и ZrS_2 .

Новое высокопроводящее соединение Y_2ZrS_5 может локализоваться на межзеренных границах титонитрата кальция и дисульфида циркония, увеличивая тем самым проводимость синтезированных материалов.

Морфологию образцов состава $(100 - x)$ мол. % $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x$ мол. % ZrS_2 изучали с помощью сканирующего микроскопического анализа с последующим картированием, результаты которого представлены на рис. 8, 9.

По данным картирования установлено, что в образце с содержанием 5 мол. % ZrS_2 присутствует одна фаза, содержащая элементы: Ca, Y, S, которая соответствует гетерофазному соединению CaY_2S_4 , а в образце с содержанием 10 мол. % ZrS_2 присутствуют две фазы. Одна фаза содержит элементы: Ca, Zr и S, а другая фаза – элементы: Ca, Y, S. С учетом данных РФА можно считать, что

фазы отвечают следующим соединениям Y_2ZrS_5 и CaY_2S_4 .

Электролитические свойства гетерогенных смесей

По данным [15], температурные зависимости электропроводности образцов $\text{BaSm}_2\text{S}_4 - x$ мол. % ZrS_2 с золь–гель-предысторией линейны в исследуемом интервале температур 525–740 К, энергия активации электропроводности составляет 0.6–0.7 эВ.

Для образцов с керамической предысторией (рис. 10) на температурных зависимостях электропроводности в области высоких температур наблюдается излом, связанный с изменением вкладов различных типов проводимости в общую электропроводность, что характерно для композиций, у которых “на аррениусовой зависимости проводимости наряду с областью собственной проводимости (при высоких температурах) появляется область низкотемпературной проводимости с меньшей энергией активации E_a'' [8]. Энергия активации электропроводности для высокотемпературной области составляет 0.4–0.6 эВ.

Температурные зависимости электропроводности для образцов системы $(100 - x)$ мол. % $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x$ мол. % ZrS_2 представлены на рис. 11.

Электропроводность композиционных материалов значительно превышает электропроводность базисного соединения CaY_2S_4 . Рассчитан-

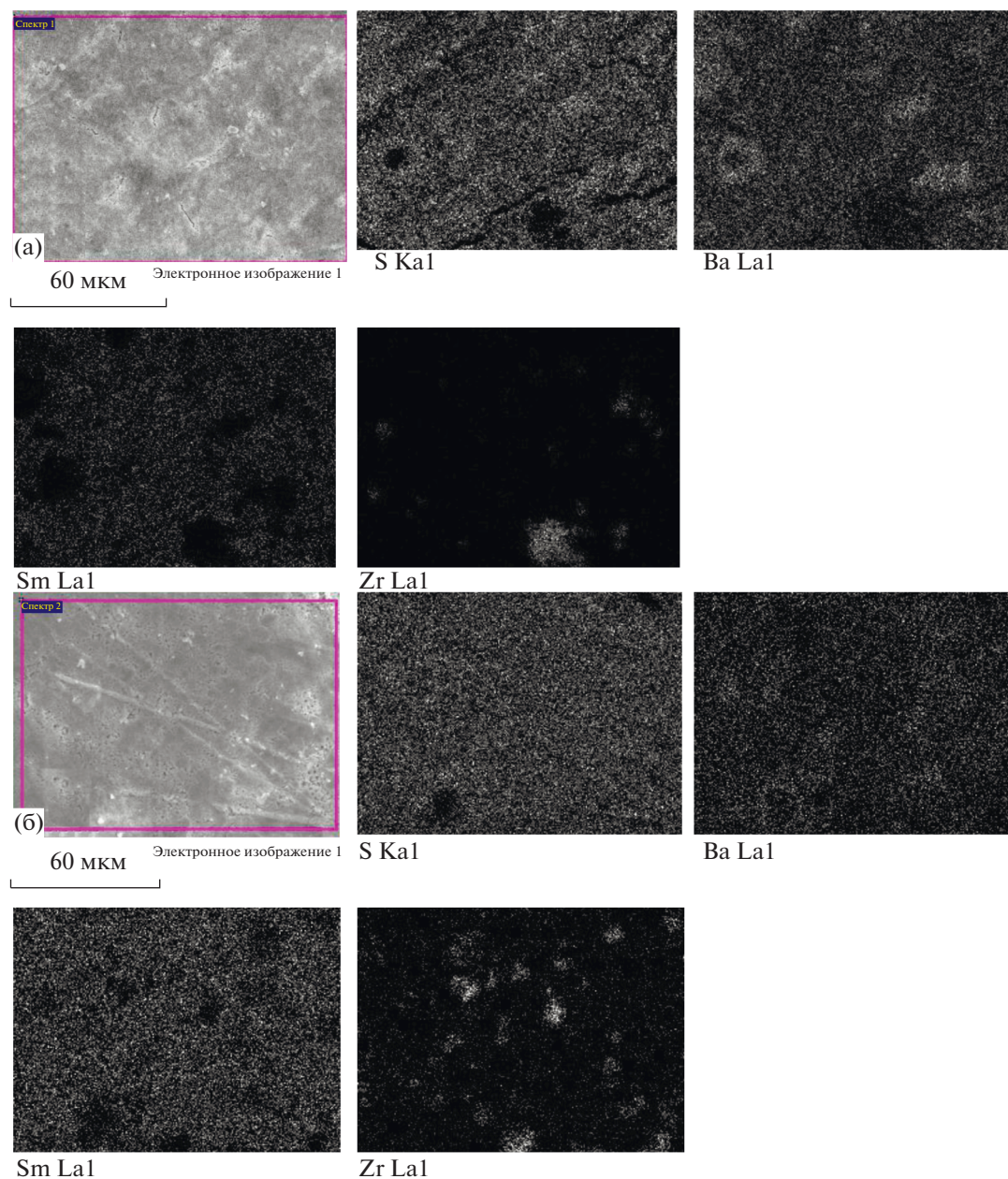


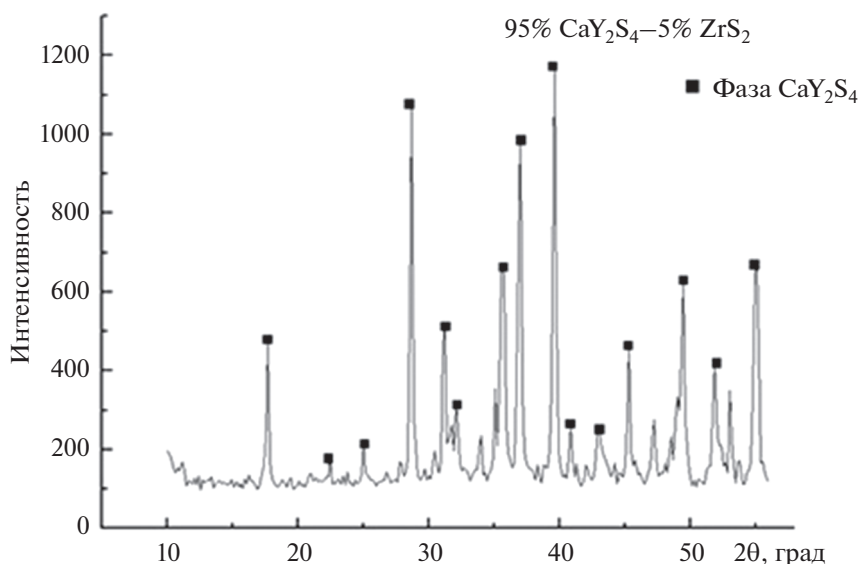
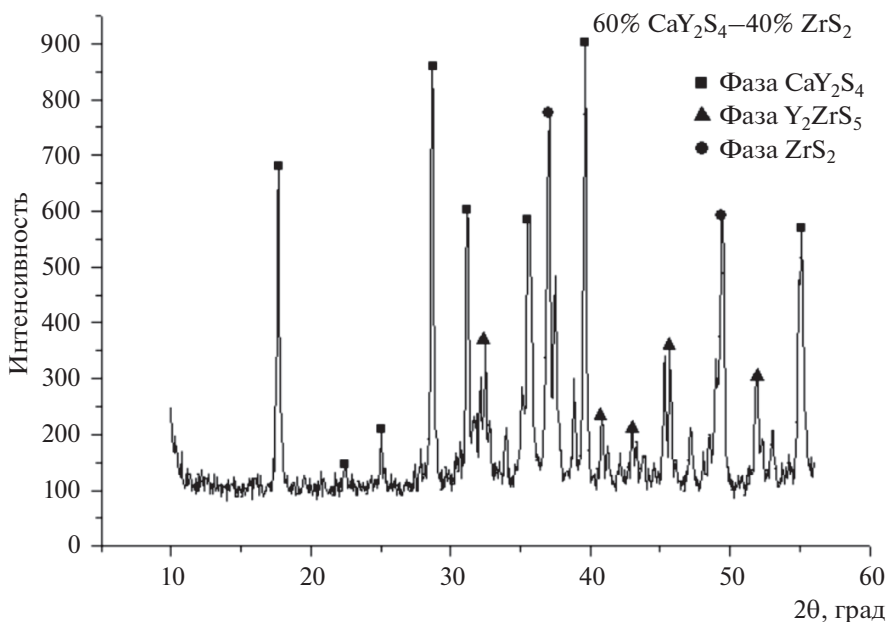
Рис. 5. Микрофотографии (картирование) гетерогенной смеси системы $(100 - x)\text{BaSm}_2\text{S}_4 - x \text{ZrS}_2$, где x , мол. % ZrS_2 : (а) 5; (б) 15.

ная по уравнению Аррениуса энергия активации варьируется от 0.27 до 0.34 эВ. Подобные значения чаще всего присущи смешанным электронно-ионным проводникам.

Сопоставление данных, полученных импеданс-спектроскопическим исследованием, и данных об общей электропроводности позволило определить вклад ионной проводимости в общую электропроводность образцов гетерогенной системы $(100 - x)\text{BaSm}_2\text{S}_4 - x$ мол. % ZrS_2 с керамической предысторией.

Таким образом, можно предположить, что образцы, содержащие 2–5 мол. % ZrS_2 , в высокотемпературной области характеризуются как ионные проводники, а образцы, содержащие от 10 до 30 мол. % ZrS_2 , как смешанные проводники.

Необходимо отметить, что допирование тиосамарата бария дисульфидом циркония повышает электропроводность образцов с керамической предысторией на 2–2.5 порядка величины, а для образцов с золь–гель-технологией только на 1–1.5 порядка. Такая же закономерность наблюдается для метакомпозитов на основе CaY_2S_4 [15].

Рис. 6. Рентгенограмма 95 мол. % CaY_2S_4 –5 мол. % ZrS_2 .Рис. 7. Рентгенограмма 60 мол. % CaY_2S_4 –40 мол. % ZrS_2 .

Определение средних ионных чисел переноса для системы CaY_2S_4 – ZrS_2 проводили в гальваническом элементе (1) при температурах, входящих в ранее определенный электролитический интервал: 623–723 К, и рассчитывали с учетом ΔG токообразующей реакции.

Данные табл. 1 подтверждают преимущественно ионный вклад проводимости в образцах, содержащих от 2 до 40 мол. % ZrS_2 . Однако вклад электронной проводимости гораздо выше, чем у базисного тионитрата кальция. Результаты экспе-

римента позволили считать наиболее перспективным композит состава CaY_2S_4 –20 мол. % ZrS_2 , ионные числа переноса которого близки к единице в интервале 643–673 К.

Была предпринята попытка оценить, сохраняется ли сульфидионный тип проводимости, при-
сущий базисной соли BaSm_2S_4 , в случае гетерогенного допирования дисульфидом циркония. С этой целью измеряли ЭДС в концентрационных цепях с переносом



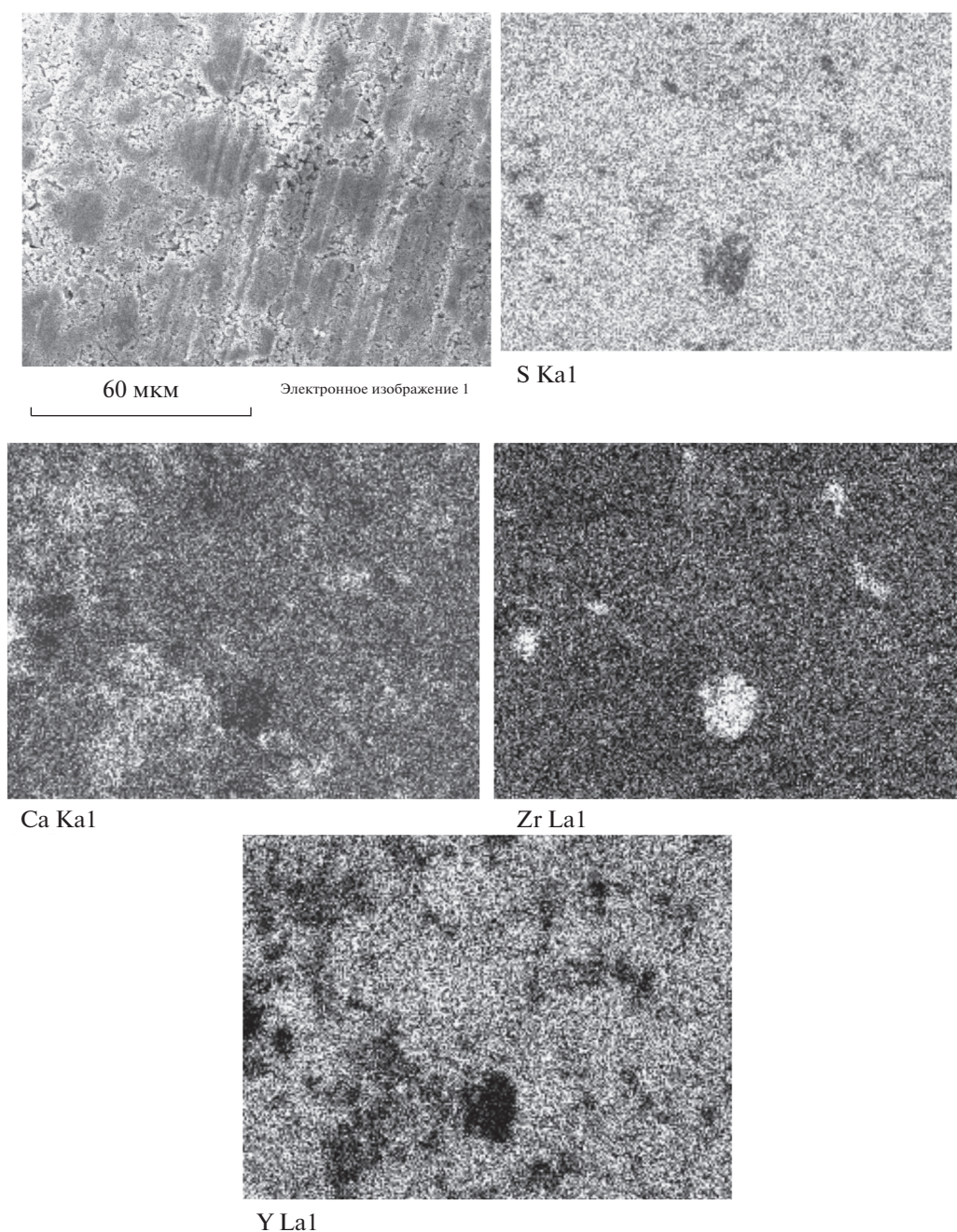


Рис. 8. Микрофотографии (картирование) композиционного материала 95 мол. % CaY_2S_4 –5 мол. % ZrS_2 с керамическим методом подготовки, ув. $\times 1000$.

с электродами, обратимыми относительно сульфид-иона [3]. В концентрационных цепях с переносом на границе двух электролитов с разной концентрацией компонентов возникает диффузионный потенциал, связанный с числами переноса ионов, не участвующих в электродных процессах. В электродных процессах гальванического элемента (2) принимают участие ионы серы. Поэтому ЭДС элемента (2) связана с числами переноса всех катионов $E(2) = f(t_{\text{Ba}^{2+}}, t_{\text{Zr}^{4+}}, t_{\text{Sm}^{3+}})$.

Если $E(2)$ равна нулю, то единственными носителями тока являются ионы серы. При малых значениях ЭДС такой цепи основной вклад вносит проводимость по ионам серы, однако частично присутствует перенос и по ионам Ba^{2+} . Механизм дефектообразования в подобной системе исключает возможность переноса других катионов, кроме Ba^{2+} [16].

Подобный эксперимент в концентрационной цепи (2) выполнялся и с участием композита

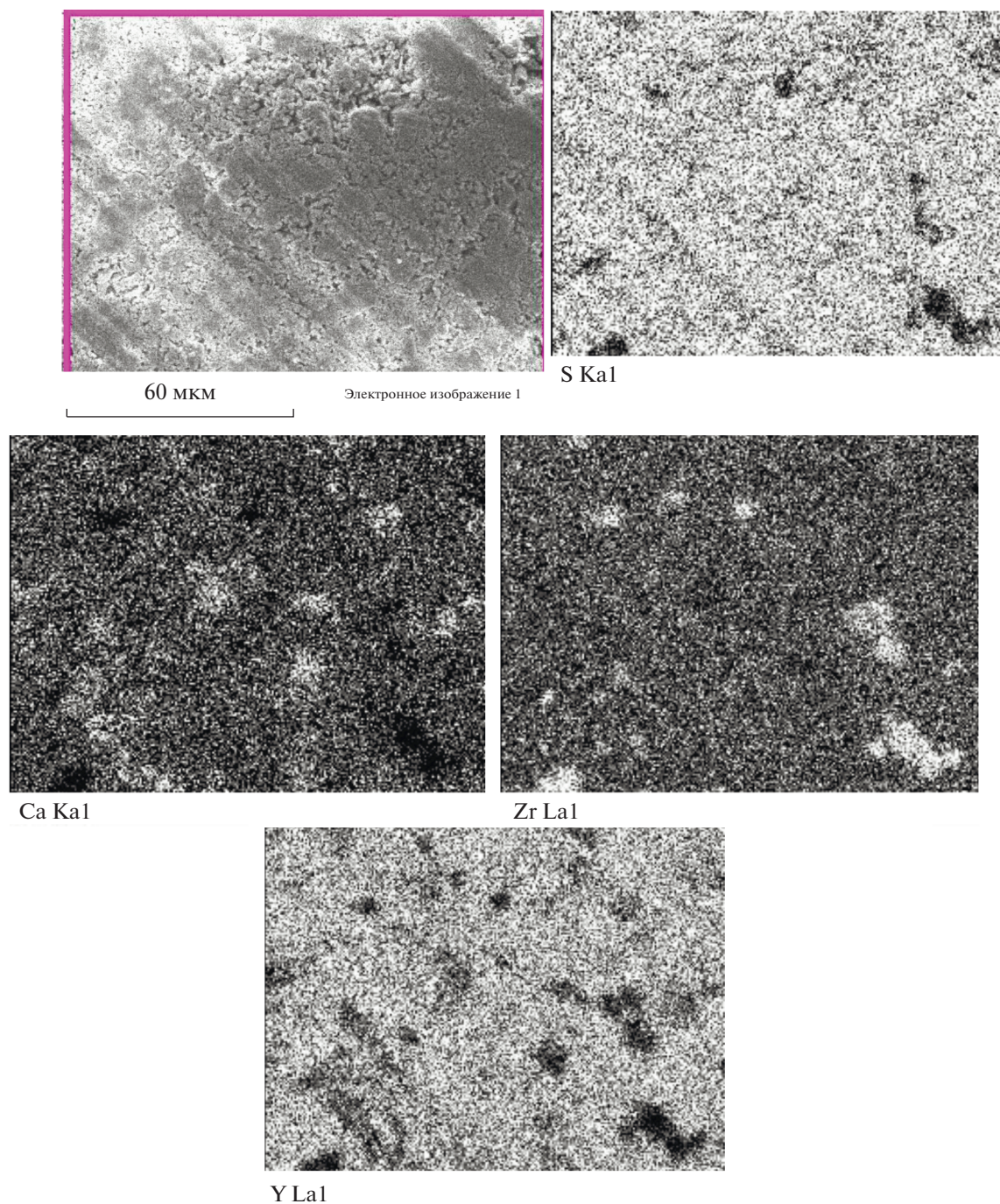


Рис. 9. Микрофотографии (картирование) композиционного материала 60 мол. % CaY_2S_4 –10 мол. % ZrS_2 с керамическим методом подготовки, ув. $\times 1000$.

CaY_2S_4 – x мол. % ZrS_2 в области составов, характеризующихся высокой электропроводностью.

Измеренные значения ЭДС концентрационной цепи (2), с учетом величины термоЭДС, позволяют предполагать, что основной вклад в ионную проводимость исследованного композита вносит сульфидионный перенос с примесью катионного переноса. Для качественного

разделения анионных и катионных чисел переноса предстоит применить модифицированный метод ЭДС [17]. Тем не менее, по результатам выполненного эксперимента преимущественно сульфидионный перенос базисных тиосамарата бария и титоттрата кальция сохраняется и в композитных смесях $(100 - x)$ мол. % $\text{BaSm}_2\text{S}_4(\text{CaY}_2\text{S}_4)$ – x мол. % ZrS_2 .

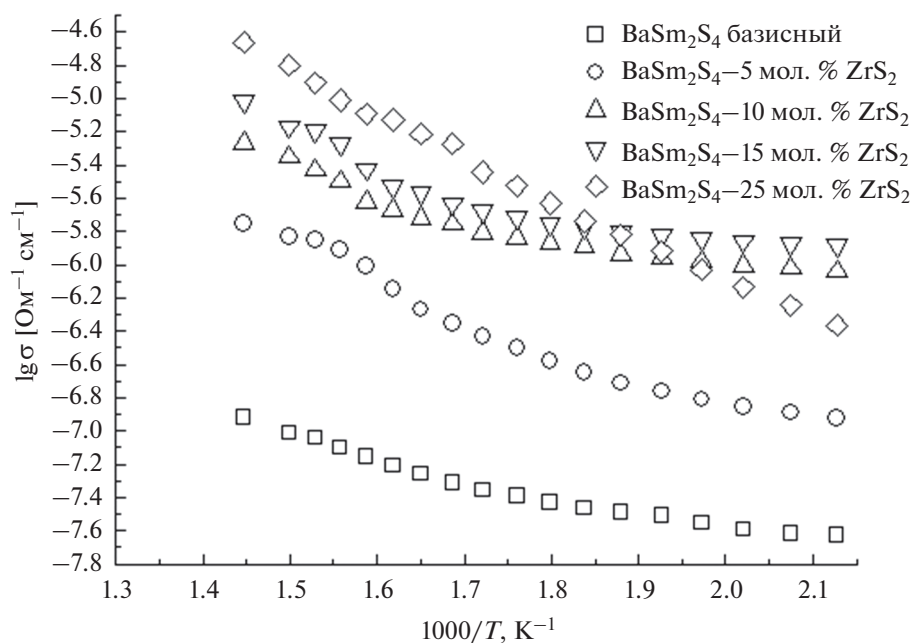


Рис. 10. Температурные зависимости электропроводности системы $(100 - x)$ мол. % BaSm_2S_4 – x мол. % ZrS_2 с керамической предысторией.

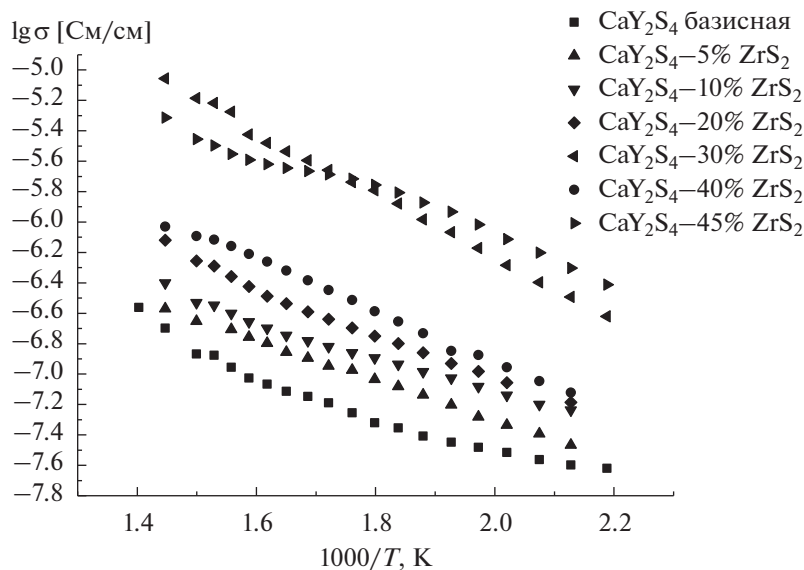


Рис. 11. Температурные зависимости электропроводности системы CaY_2S_4 – x мол. % ZrS_2 .

*Обсуждение возможных механизмов
дефектообразования и переноса на границах
раздела фаз композиционных материалов*

По данным выполненного эксперимента, композитные материалы $(100 - x)$ мол. % BaSm_2S_4 – x мол. % ZrS_2 и $(100 - x)$ мол. % CaY_2S_4 – x мол. % ZrS_2 являются гетерогенными и характе-

ризуются повышением как общей, так и ионной проводимости при увеличении содержания гетерогенной добавки до 40 мол. %. В обеих системах ионная проводимость в композитах $(100 - x)\%$ BaSm_2S_4 – $x\%$ ZrS_2 и $(100 - x)\%$ CaY_2S_4 – $x\%$ ZrS_2 возникает вследствие распространения ZrS_2 вглубь керамического образца вдоль границ зерен

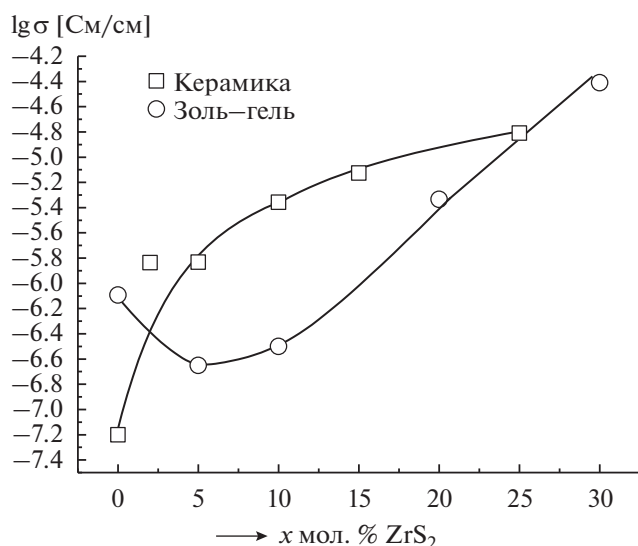
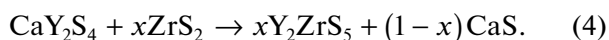
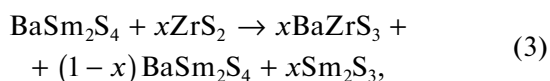
Таблица 1. Средние ионные числа переноса образцов системы $(100 - x)$ мол. % BaSm_2S_4 – x мол. % ZrS_2 с керамической предысторией

Состав	T , К	Ионная составляющая, $10^7 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	Общая электропроводность, $10^7 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$\bar{t}_i \pm 0.02$
BaSm_2S_4 –2% ZrS_2	673	8.51	14.42	0.59
	723	10.35	10.64	0.97
BaSm_2S_4 –5% ZrS_2	673	5.97	14.70	0.41
	723	16.60	17.40	0.95
BaSm_2S_4 –10% ZrS_2	673	15.63	46.45	0.34
	723	22.70	68.39	0.33
BaSm_2S_4 –15% ZrS_2	673	13.24	74.13	0.18
	723	26.36	119.90	0.22

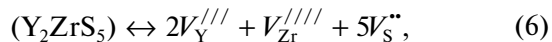
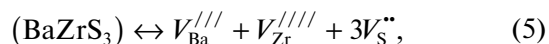
Таблица 2. Средние ионные числа переноса образцов системы $(100 - x)$ мол. % CaY_2S_4 – x мол. % ZrS_2

Состав, x мол. % ZrS_2	$\bar{t}_i \pm 0.05$		
	623 К	643 К	693 К
2	0.60	0.85	0.77
5	0.35	0.60	0.52
20	0.55	0.98	0.88
40	0.64	0.71	0.60

BaSm_2S_4 и CaY_2S_4 и образования на границе $\text{MeLn}_2\text{S}_4/\text{ZrS}_2$ высокопроводящих ионных соединений – BaZrS_3 и Y_2ZrS_5 , соответственно.

**Рис. 12.** Зависимость общей электропроводности $(100 - x)\text{BaSm}_2\text{S}_4$ – x мол. % ZrS_2 от состава, $T = 673$ К.

При условии $x < 10$ мол. % ZrS_2 происходит дефектообразование по типу



в результате чего вдоль границ зерен осуществляется анионный перенос по вакансионному механизму.

Возможность предложенного механизма для индивидуальных солей описан в [1, 18], а преимущественно сульфидионный механизм переноса в композитных материалах подтвержден экспериментом.

Увеличение содержания гетерогенной добавки от 10 до 30 мол. % ZrS_2 в BaSm_2S_4 приводит к повышению вклада электронной проводимости за счет избытка полупроводникового дисульфида циркония. Однако композиты в целом можно считать смешанными ионно-электронными проводниками. Для титаната кальция высокий вклад ионной проводимости сохраняется до 40 мол. % ZrS_2 . С точки зрения предложенного механизма, можно объяснить и различие в поведении образцов с химической и керамической предысторией, которое позволяет выбрать в качестве оптимального керамический метод синтеза.

При сопоставлении концентрационных зависимостей электропроводности (рис. 12) необходимо отметить разное поведение образцов с химической и керамической предысторией.

Очевидно, в случае малых количеств допанта (до 5 мол. % ZrS_2), распределенных на активированной золь-гель-технологией поверхности ионной соли, электроны проводимости полупроводникового ZrS_2 образуют с заряженными вакансиями серы, которые возникают за счет собственного разупорядочения BaSm_2S_4 , нейтральные вакансии серы

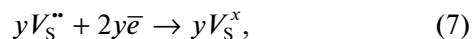


Таблица 3. Величина $E(2)$ для образцов $(100 - x)$ мол. % $\text{BaSm}_2\text{S}_4 - x$ мол. % ZrS_2 в электролитическом температурном интервале

x , мол. % ZrS_2	Потенциал E , мВ при температуре, К		
	643	673	703
2	5.9	5.9	4.7
5	5.9	5.9	4.9
10	0.5	0.5	0.4
ТермоЭДС	0.5	0.5	0.5

Таблица 4. Величина $E(2)$ для образцов $(100 - x)$ мол. % $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x$ мол. % ZrS_2

x , мол. % ZrS_2	Потенциал E , мВ при температуре, К		
	643	673	703
20	5.0	7.0	4.0
40	—	4.0	7.0
ТермоЭДС	0.5	0.5	0.5

уменьшая ионную проводимость базисной соли.

По мере образования BaZrS_3 на границах раздела зерен возрастает количество заряженных вакансий серы V_s'' увеличиваются каналы миграции по межфазной поверхности и увеличивается ионная проводимость.

Керамическая подготовка приводит к получению более крупных зерен. И образовавшийся BaZrS_3 сразу локализуется на межфазных границах, увеличивая электропроводность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании работы [15] синтезированы сульфидные полупродукты: ионные соли тиосамарата бария и титрат кальция с керамической и цитратно-нитратной предысторией оксидных прекурсоров, полупроводниковый допант дисульфид циркония и гетерогенные смеси $\text{CaY}_2\text{S}_4 - \text{ZrS}_2$ и $\text{BaSm}_2\text{S}_4 - \text{ZrS}_2$.

Результаты рентгенофазовых и электронно-микроскопических анализов показали, что при любой технологии получения сульфидные композиты содержат новые фазы Y_2ZrS_5 и BaZrS_3 , соответственно. Однако применение цитратно-нитратной подготовки образцов $\text{BaSm}_2\text{S}_4 - \text{ZrS}_2$ приводит к загрязнению продуктов тиосиликатом бария, в то время как керамическая подготовка позволяет получить гетерогенную систему: ТР сульфида самария в тиосамарате бария и цирконийсодержащие фазы ZrS_2 и BaZrS_3 . По данным

картирования, в системе $\text{CaY}_2\text{S}_4 - \text{ZrS}_2$ с керамической подготовкой образцов и содержанием более 5 мол. % ZrS_2 присутствуют две фазы — CaY_2S_4 и Y_2ZrS_5 .

Исследование вклада ионной проводимости показало, что образцы, содержащие до 5 мол. % ZrS_2 в BaSm_2S_4 , характеризуются как ионные проводники, а образцы с содержанием от 10 до 30 мол. % ZrS_2 — как смешанные ионно-электронные проводники. При добавлении от 2 до 40 мол. % ZrS_2 в CaY_2S_4 превалирует ионный вклад проводимости, однако он несколько ниже, чем у базисного титрата кальция.

Апробированный для оценки влияния допанта на природу ионной проводимости метод ЭДС в концентрационных цепях с переносом с электродами, обратимыми относительно сульфид-иона, позволил предположить, что преимущественно сульфидионный перенос базисных тиосамарата бария и титрата кальция сохраняется и в композитных смесях $(100 - x)$ мол. % $\text{BaSm}_2\text{S}_4 - x$ мол. % ZrS_2 и $(100 - x)$ мол. % $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x$ мол. % ZrS_2 , но несколько увеличивается доля катионного переноса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания “Инициативные научные проекты” (ГЗ № 1.4539 201718.9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов-Шиц, А.К., Мурин, И.В. *Ионика твердого тела: в 2 т.*, СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. Т. 2, 276 с. [Ivanov-Shits, A.K. and Murin, I.V., *Ionika of a solid: in 2 tons* (in Russian), St. P. : St.PSU, 2010. vol. 2, 276 p.]
2. Ананченко, Б.А. *Синтез и исследование электролитических свойств фаз на основе титраттербиата кальция, дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01*, Санкт-Петербург, СПбГУ, 2017, с. 176 [Ananchenko, B.A., *Synthesis and study of electrolytic properties of phases based on calcium thioytterbate, diss. ... phd in chemistry: 02.00.01* (in Russian), St. Petersburg, St.PSU, 2017, p. 176.]
3. Калинина, Л.А., Широкова, Г.И., Мурин, И.В., Ушакова, Ю.Н. и др. Сульфидпроводящие твердые электролиты. *Журн. прикл. химии*. 2000. Т. 73. № 8. С. 1324. [Kalinina, L.A., Shirokova, G.I., Murin, I.V., Ushakova, Yu.N. et al., Sulfide-conducting solid electrolytes, *J. prikladnaya khimiya* (in Russian), 2000, vol. 73, no. 8, p. 1324.]

4. Калинина, Л.А., Широкова, Г.И., Лялина, М.Ю., Чернов, С.В., Мурин, И.В. Электрохимическое исследование сульфидпроводящих твердых электролитов. *Сборник научных трудов "Электродика твердотельных систем"*. 1994. С.18. [Kalinina, L.A., Shirokova, G.I., Lyalina, M.Yu., Chernov, S.V., and Murin, I.V., Electrochemical study of sulphide-conducting solid electrolytes, *Scientific Journal "Elektrodika tverdotel'nykh sistem"* (in Russian), 1994, p. 18.]
5. Johnson, V.S., Synthesis and characterisation of ceramic potential sulphide conductors. Doctoral Thesis. *Loughborough University*, UK, 2005.
6. White, R.J., Synthesis and characterisation of complex sulfide materials with potential use as high temperature inorganic sulfide-ion conductors. Doctoral Thesis. *Loughborough University*, UK. — 2006. <https://dspace.lboro.ac.uk/2134/7824> [Loughborough University Institutional Repository.]
7. Ананченко, Б.А., Мякишев, А.О., Кошелева, Е.В., Калинина, Л.А., Мурин, И.В. Влияние состава на характер дефектообразования и ионного переноса в фазах $(1-x)[Ca_{1-y}Yb_y^{2+}Yb_2^{3+}S_{4-d}Yb_2S_3]$. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 899. [Ссылку на переводную версию статьи журнала "Электрохимия" можно взять на сайте издательства Springer: <https://link.springer.com/article/10.1134%2F5102319351708002X>]
8. Уваров, Н.Ф. *Композиционные твердые электролиты*, Новосибирск: СБ РАН, 2008, 258 с. [Uvarov, N.F., *Composite solid electrolytes* (in Russian), Novosibirsk: SB RAS, 2008, 258 p.]
9. Brune, A. and Wagner, J.B., Electrical conductivity of $PbCl_2$ with a dispersed second phase, *Solid St. Ion.*, 1987, vol. 25, p. 165.
10. Maier, J., Space charge regions in solid two-phase systems and their conduction contribution. I. Conductance enhancement in the systems ionic conductor—"inert" phase and application on $AgCl-Al_2O_3$ and $AgBr-Al_2O_3$, *J. Phys. Chem. Solids.*, 1985, vol. 46, p. 309.
11. Пономарева, В.Г., Тарнопольский, В.А., Ярославцев, А.Б., Бургина, Е.Б. Протонная проводимость в композитах $H_3OFe(SO_4)_2-SiO_2$. *Журн. неорг. химии*. 2003. Т. 48. С. 1061. [Ponomareva, V.G., Tarnopol'skii, V.A., Yaroslavtsev, A.B., and Burgina, E.B., Proton conductivity in $H_3OFe(SO_4)_2-SiO_2$ composites, *J. neorganicheskoi khimii* (in Russian), 2003, vol. 48, p. 1061.]
12. Konisheva, E., Neiman, A., and Gorbunova, E., Transport processes and surface transformation at the $CaWO_4:WO_3$ interface, *Solid St Ion.*, 2003, vol. 157, p. 45.
13. Нейман, А.Я., Пестерева, Н.Н., Чжоу, Ю.У., Нечаев, Д.О. и др. Природа и механизм ионного переноса в вольфраматах $Me^{2+}\{WO_4\}$ (Ca, Sr, Ba) и $Me\{WO_4\}^{3+}$ (Al, Sc, In) по данным метода Тубандта. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 999. [Neiman, A.Ya., Pestereva, N.N., Zhou, Yu.Y., and Nechaev, D.O., The nature and mechanism of ion transport in tungstates $Me^{2+}\{WO_4\}$ (Ca, Sr, Ba) and $Me\{WO_4\}^{3+}$ (Al, Sc, In) according to the method of Tubandt, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 999.]
14. Кошелева, Е.В., Пентин, М.А., Калинина, Л.А., Михайличенко, Т.В., Лаптева, Т.А., Ушакова, Ю.Н. Гетерогенное допирование сульфидпроводящих фаз на основе титанатов кальция и бария. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 887. [Ссылку на переводную версию статьи журнала "Электрохимия" можно взять на сайте издательства Springer: <https://link.springer.com/article/10.1134%2F51023193517070059>.]
15. Пентин, М.А., Ананченко, Б.А., Калинина, Л.А., Кошелева, Е.В., Ушакова, Ю.Н., Мурин, И.В. Сульфидпроводящие ионные проводники со структурой $CaFe_2O_4$ и Yb_3S_4 , допированные дисульфидом циркония. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 785. [Pentin, M.A., Ananchenko, B.A., Kalinina, L.A., Kosheleva, E.V., Ushakova, Yu.N., and Murin, I.V., Sulfide-Conducting ionic conductors with the $CaFe_2O_4$ and Yb_3S_4 structure doped with zirconium disulfide, *Russ. J. Electrochem.* 2019, vol. 55, p. 785.]
16. Михайличенко, Т.В. *Синтез твердых электролитов на основе тиосамарата бария и изучение их электролитических свойств: дисс. канд. хим. наук: 02.00.21*, Санкт-Петербург, 2013. С. 171. [Mikhailichenko, T.V., *Synthesis of solid electrolytes based on barium thiosamarate and the study of their electrolytic properties, diss. ... phd in chemistry* (in Russian), Saint-Petersburg: St.PSU, 2013, p. 171.]
17. Чеботин, В.Н., Перфильев, М.В. *Электрохимия твердых электролитов*. М.: Химия, 1978. С. 310. [Chebotin, V.N. and Perfilov, M.V., *Electrochemistry of solid electrolytes*, Moscow: Chemistry, 1978, p. 310.]
18. Калинина, Л.А. *Исследование тройной системы $BaS-ZrS_2$ с предполагаемой сульфидионной проводимостью: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.01*, М.: МГУ, 1976. С. 152. [Kalinina, L.A., *The study of the ternary system $BaS-ZrS_2$ with the alleged sulfide conductivity: diss. ... phd in chemistry: 02.00.01* (in Russian), Moscow: Moscow State University, 1976, p. 152.]