

УДК 541.135

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ И СЕРЕБРА

Т.В. Михайличенко, Л.А. Калинина, Е.В. Кошелева,
М.А. Пентин, М.В. Андреев, Ю.Н. Ушакова

Вятский государственный университет, Институт химии и экологии, г. Киров

Рассмотрена возможность получения нестехиометрических сульфидов кадмия и серебра с контролируемым составом, исследованы симметрия и ширина области гомогенности, определены парциальные мольные величины растворения серы в сульфиде кадмия и процесса вывода серы из сульфида серебра. Использован комбинированный метод, включающий кулонометрическое изменение состава образцов и метод ЭДС на базе твердоэлектrolитной системы с проводимостью по ионам серы. Предложены механизмы дефектообразования в дальтонидных фазах на основе сульфидов кадмия и серебра. Обоснована целесообразность изучения двухсторонних фаз электрохимическим методом с помощью и катион - и анионопроводящих твердых электролитов.

Ключевые слова: кулонометрическое титрование, нестехиометрия, область гомогенности, дефектообразование, твердый электролит, вакансионный механизм, электрохимическая ячейка, токообразующая реакция.

Сульфидам металлов I-VII периодической системы свойственно изменение характера связи от ионно-ковалентной до ковалентной-металлической или ковалентно-ионной. В этой связи соответствующие сульфидные материалы обладают широким диапазоном свойств, изменяющихся от значений, характерных для ионных кристаллов и полупроводников с большой шириной запрещенной зоны, до узкозонных полупроводников и полуметаллов. Полупроводниковые сульфиды представляют собой фазы переменного состава с отчетливо прослеживающейся взаимосвязью между их электрофизическими свойствами и величиной нестехиометрии.

Яркими представителями класса сульфидов I и II групп являются сульфид серебра и сульфид кадмия. Интерес к сульфиду кадмия обусловлен его уникальными фотоэлектрическими свойствами [1], хотя данные о протяженности области гомогенности и типе проводимости в этом соединении противоречивы, а диаграмма состояния в системе Cd-S полностью не изучена. Сульфид серебра, по данным различных

источников, является односторонней фазой переменного состава: по данным [1], это фаза с избытком серебра $Ag_{2+\delta}S$, по данным [2] – фаза с дефицитом серебра $Ag_{2-\delta}S$. Но все авторы указывают, что он является полупроводником n-типа. Перспективы практического использования этих сульфидов тесно связаны с возможностью плавного изменения состава и свойств нестехиометрической фазы.

Синтез сульфидов традиционными высокотемпературными методами с закалкой затрудняет оценку величины отклонения от стехиометрии, что связано с термической диссоциацией образцов и высокой упругостью паров неметалла, и не позволяет получить материал с заданными свойствами. Метод кулонометрического титрования [3] позволяет с высокой точностью изменять состав соединения непосредственно в твердой фазе, поэтому является наиболее перспективным при решении проблемы синтеза материалов с фиксированной нестехиометрией.

В настоящей работе рассмотрена возможность получения полупроводниковых сульфидов кадмия и серебра с контролируемым составом и исследования их нестехиометрии и термодинамических свойств. Для исследований использовался комбинированный метод, включающий собственно кулонометрическое изменение состава образцов и метод ЭДС на базе твердоэлектролитной системы с проводимостью по ионам серы.

В качестве мембраны с сульфидионной проводимостью использовали твердый электролит (ТЭ) на основе титратата кальция: $CaY_2S_4 - x \text{ мол.}\% Y_2S_3$ [4]. В качестве электрода - донора при введении серы использовали сульфид свинца с добавкой 1–2 вес. % серы, в случае выведения серы в качестве второго электрода использовали сульфид свинца с добавкой 1–2 вес. % свинца. Сульфид свинца соответствующего состава, предварительно спрессованный в таблетки, отжигали в течение трех суток при температуре 450 °С в вакуумированных ампулах. Далее электродный материал выдерживался в изотермических условиях при температуре эксперимента 420 °С в атмосфере аргона до полной гомогенизации. Критерием служило постоянство величины сопротивления.

Кулонометрическое изменение состава исследуемых нестехиометрических сульфидов проводили в электрохимической ячейке с разделенным газовым пространством в температурном интервале 300 – 500 °С, являющемся рабочим для твердого электролита.

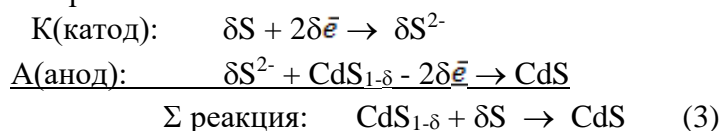
(-) C | PbS, S | $CaY_2S_4 - x \text{ мол.}\% Y_2S_3$ | исследуемый сульфид с дефицитом серы | C (+) (1)

(-) C | исследуемый сульфид с избытком серы | $CaY_2S_4 - x \text{ мол.}\% Y_2S_3$ | PbS, Pb | C (+) (2)

Так как твердый электролит обладает практически униполярной проводимостью по ионам серы, в ячейках под током происходит

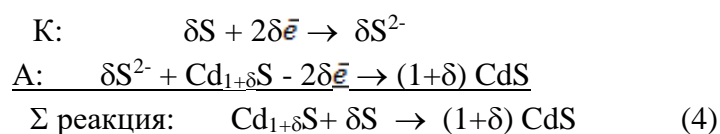
катодное растворение серы, а на аноде-процесс взаимодействия ионизированной серы с избытком металла анода.

При исследовании сульфида кадмия использовали соль квалификации ос.ч. с неизвестным заранее отклонением от стехиометрии. Если исходный сульфид кадмия характеризуется дефицитом в подрешетке серы ($CdS_{1-\delta}$; $V_S^{\cdot\cdot}$), то он является анодом в ячейке (1) и введение серы можно записать как:

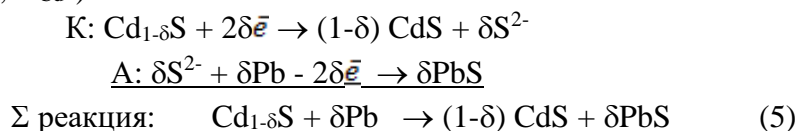


(δ - отклонение от стехиометрии).

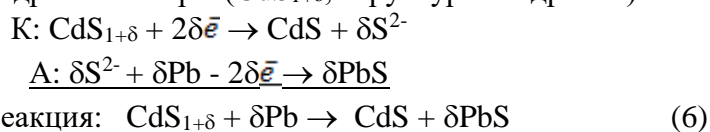
Если исходный сульфид кадмия с избытком кадмия ($Cd_{1+\delta}S^{\cdot\cdot}$, структура внедрения в подрешетке кадмия), то электродные процессы можно записать как:



Таким образом, вне зависимости от характера дефектообразования в сульфиде кадмия при введении в него серы образуется стехиометрический сульфид кадмия. И ЭДС ячейки (1) непосредственно связана с изменением свободной энергии Гиббса процесса растворения серы в нестехиометрическом сульфиде кадмия в соответствии с (3, 4). При выводе серы из нестехиометрического сульфида кадмия в ячейке (2) продукты электрохимической реакции несколько отличаются в зависимости от характера дефектообразования в исходном сульфиде: с избытком серы или дефицитом в подрешетке кадмия ($Cd_{1-\delta}S$; $V_{Cd}^{\prime\prime}$):



В случае избытка в подрешетке серы ($CdS_{1+\delta}$; структура внедрения)



ЭДС ячейки (2) связана со свободной энергией Гиббса образования двух сульфидов, CdS и PbS , и не может быть использована для корректного изучения термодинамики образования сульфида кадмия, хотя полученные данные позволяют определить величину отклонения от стехиометрии и ширину области гомогенности.

Величину изменения отношения стехиометрии сульфида кадмия рассчитывали по уравнению (7), где (m_{CdS}) – масса образца; (Δm) –

изменения массы образца в результате титрования; M_{CdS} – относительная молекулярная масса CdS.

$$\gamma = \frac{\Delta m}{m_{CdS}} M_{CdS}. \quad (7)$$

Ввод серы в сульфид кадмия в ячейке (1) приводит к уменьшению $\Delta \mu_S$ и, как следствие, к уменьшению ЭДС, что отвечает механизму токообразующей реакции (3). Вывод серы производили с использованием таблетки сульфида кадмия, подвергнувшейся эксперименту в ячейке (1), т.е. с заведомым избытком серы. При выводе серы из сульфида кадмия ЭДС повышается из-за увеличения разности химических потенциалов серы в соответствии с реакцией (5). На рис. 1 приведены интегральные кривые кулонометрического титрования в ячейках 1 и 2.

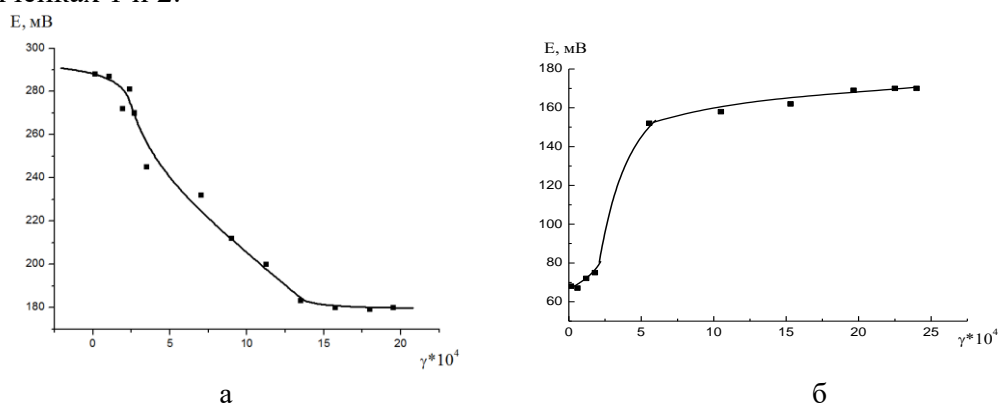


Рис. 1. Интегральные кривые кулонометрического титрования для ячеек:

- а (-) С | PbS, S | CaY₂S₄ – x мол.% Y₂S₃ | CdS_{1-δ} | C (+)
 б (-) С | Cd_{1-δ}S | CaY₂S₄ – x мол.% Y₂S₃ | PbS, Pb | C (+)

Абсолютная величина нестехиометрии δ оценивалась по формулам:

$$\delta = \Delta \gamma_{\max} \frac{A_S}{M_{CdS}}, \quad \delta' = \Delta \gamma'_{\max} \frac{A_{Cd}}{M_{CdS}}, \quad (8)$$

где δ и δ' – абсолютные величины нестехиометрии по атомам серы и кадмия; A_S и A_{Cd} – атомные массы серы и кадмия.

На рис. 2 приведены дифференциальные кривые кулонометрического титрования, на основании которых рассчитана ширина области гомогенности. Для ячейки типа (2) ширина области гомогенности составила $2,83 \cdot 10^{-3}$ ат. доли серы и $8,68 \cdot 10^{-4}$ ат. доли кадмия. Для ячейки типа (1) ширина области гомогенности составила $3,47 \cdot 10^{-4}$ ат. доли серы и $12,17 \cdot 10^{-4}$ ат. доли кадмия. Максимум на дифференциальной кривой отвечает стехиометрическому CdS.

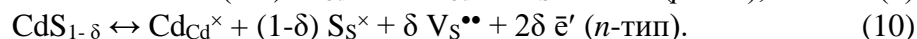
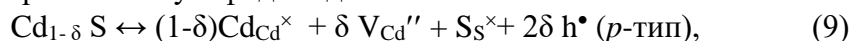
Протяженность области гомогенности с дефицитом серы меньше, чем протяженность области с дефицитом кадмия.

Эксперимент подтвердил данные [1] о том, что обработанный светом сульфид кадмия является соединением переменного состава с очень узкой двусторонней областью гомогенности и вакансионным механизмом разупорядочения в подрешетке кадмия в случае избытка серы ($Cd_{1-\delta}S$) и в подрешетке серы в случае дефицита серы ($CdS_{1-\delta}$), в отличие от [2], который описывает сульфид кадмия как односторонний дальтонид с дефицитом в подрешетке серы ($CdS_{1-\delta}$).

Рассчитанная по методу гетерогенных равновесий оценочная ширина области гомогенности (равна $8,44 \cdot 10^{-4}$ ат. доли) имеет тот же порядок величины, что и полученная в результате проведенного кулонометрического титрования.

Наличие двусторонней области гомогенности в сульфиде кадмия предполагает возможность $p-n$ перехода, отвечающего стехиометрическому полупроводниковому соединению.

Полученные при кулонометрическом анализе результаты позволили предложить следующий возможный механизм $p-n$ перехода при выводе серы в предположении вакансионного разупорядочения в нестехиометрическом сульфиде кадмия:

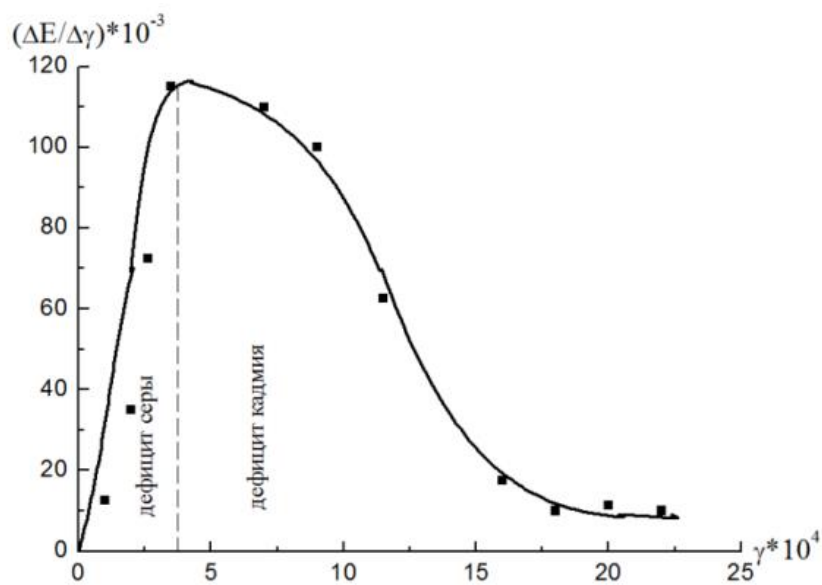


Анализ температурной зависимости ЭДС реакции (3) для ряда составов вблизи стехиометрического сульфида кадмия со стороны дефицита серы позволил рассчитать парциальные мольные величины процесса растворения серы в CdS (табл. 1).

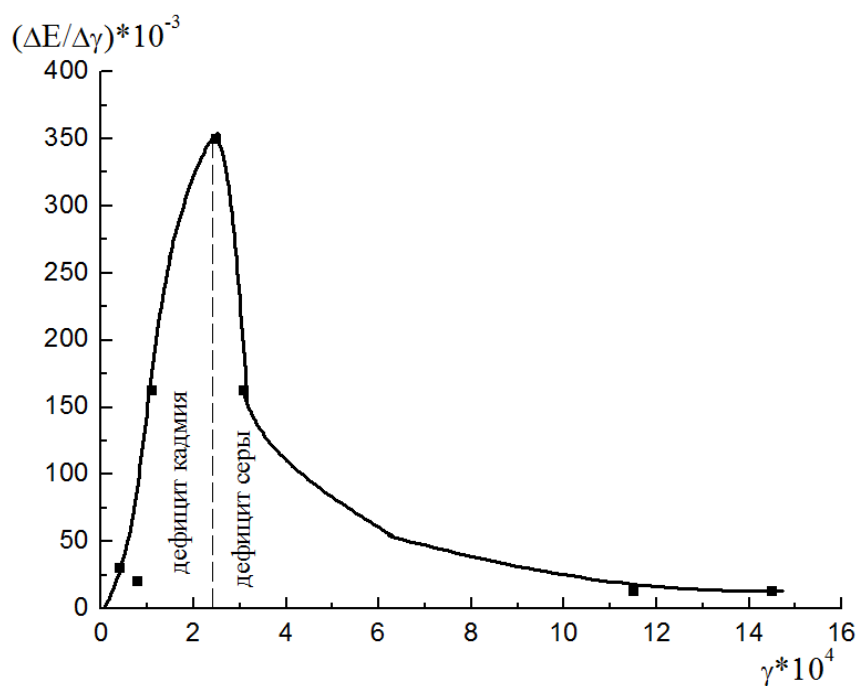
Т а б л и ц а 1

Зависимость парциальных мольных величин растворения серы в стехиометрическом CdS ($\gamma'_{\max} = 3,47 \cdot 10^{-4}$ ат.доли S) от температуры

Т, К	$E \pm 0.001,$ В	$-\Delta \bar{G}_S \pm 0.5,$ кДж/моль	$-\Delta \bar{S} \pm 1,$ Дж/моль · К	$-\Delta \bar{H}_S \pm 0.5$ кДж/моль
573	0.427	82.4	24	96.2
623	0.420	81.2	24	96.2
673	0.413	79.8	24	96.0
723	0.408	78.7	24	96.1
773	0.401	77.4	24	96.0



А



Б

Рис. 2. Дифференциальные кривые кулометрического титрования для ячеек: а (-) С | PbS, S | CaY₂S₄ – x мол.% Y₂S₃ | CdS_{1-δ} | C (+)
 б (-) С | Cd_{1-δ}S | CaY₂S₄ – x мол.% Y₂S₃ | PbS, Pb | C (+)

В соответствии с полученными данными процесс растворения серы экзотермичен, причем парциальная мольная энтальпия растворения ($-\overline{\Delta H}_S$) практически не зависит от температуры. Наблюдалось уменьшение величины $\overline{\Delta H}_S$ (увеличение $-\overline{\Delta H}_S$) при увеличении содержания серы в сульфиде кадмия $\text{CdS}_{1-\delta}$ (т.е. при уменьшении величины отклонения от стехиометрии) (табл. 2).

Таблица 2
Изотермическая (673 К) зависимость $-\Delta \overline{H}_S$ в $\text{CdS}_{1-\delta}$ от величины отклонения от стехиометрии ($\Delta\gamma$)

$\gamma \cdot 10^4$	$\gamma'_{\max} - \gamma = \Delta\gamma$	$-\Delta \overline{H}_S \pm 0.5$ кДж/моль
1.70	1.77	93.2
2.40	1.07	94.3
2.71	0.76	94.8
3.47	0	96.0

По данным работ Ю.Д. Третьякова [3; 5], тенденция изменения парциальной мольной энтальпии растворения позволяет судить о природе дефектов: увеличение $\overline{\Delta H}_i$ (уменьшение $-\overline{\Delta H}_i$) по мере возрастания величины нестехиометрии связано с увеличением вклада образования вакансий в общую $\overline{\Delta H}_i$. При междоузельном механизме дефектообразования зависимость $\overline{\Delta H}_i = f(\delta)$ обратна. Эта величина, связанная с химическим потенциалом электроактивного компонента в нестехиометрической фазе и выражаемая соотношением $\overline{\Delta H}_i = R \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial (1/T)} \right)_\delta$,

является суммой энергетических вкладов всех изменений, происходящих в системе:

$$\overline{\Delta H}_i = \overline{\Delta H}_{\text{диссоц.}} + \overline{\Delta H}_{\text{ионизации}} + \overline{\Delta H}_{\text{образ. дефектов}} + \overline{\Delta H}_{\text{образ. ассоциатов}} + \overline{\Delta H}_{\text{аннигиляции дефектов}},$$
 причем энтальпия образования дефектов положительна, а вклад всех остальных составляющих, кроме $\overline{\Delta H}_{\text{образ. дефектов}}$, слабо зависит от нестехиометрии. Таким образом, тенденция уменьшения $\overline{\Delta H}_S$ (увеличение $-\overline{\Delta H}_S$) с уменьшением отклонения от стехиометрии свидетельствует в пользу вакансионной модели дефектообразования в сульфиде кадмия ($\text{CdS}_{1-\delta}$ и $\text{Cd}_{1-\delta}\text{S}$).

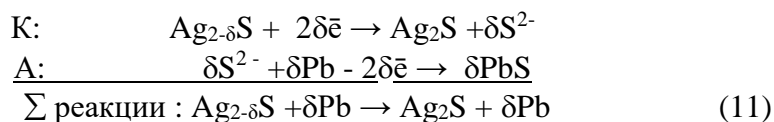
Сульфид серебра получали путем взаимодействия нитрата серебра (чда) с сероводородом с последующим таблетированием и отжигом в атмосфере аргона при 300 °C в течение 6 часов.

Кулонометрическое титрование проводили в ячейках типа (1, 2) с разделенным газовым пространством при температуре 330 °C и

напряжении 2В. Снижение температуры до нижнего уровня электролитического интервала, используемого в качестве мембраны ТЭ, связано с высокими коэффициентами диффузии серебра и возможным прорастанием дендритов при повышенной температуре.

При введении серы в ячейке (1) возникла поляризация электродов. Это может быть связано с тем, что сульфида серебра с дефицитом серы ($Ag_{2-\delta}S$) не существует.

Процесс кулонометрического титрования в ячейке (2) можно записать как:



На рис. 3 приведены кривые кулонометрического титрования в ячейке (2). Характер кривых подтверждает наличие односторонней области гомогенности для сульфида серебра.

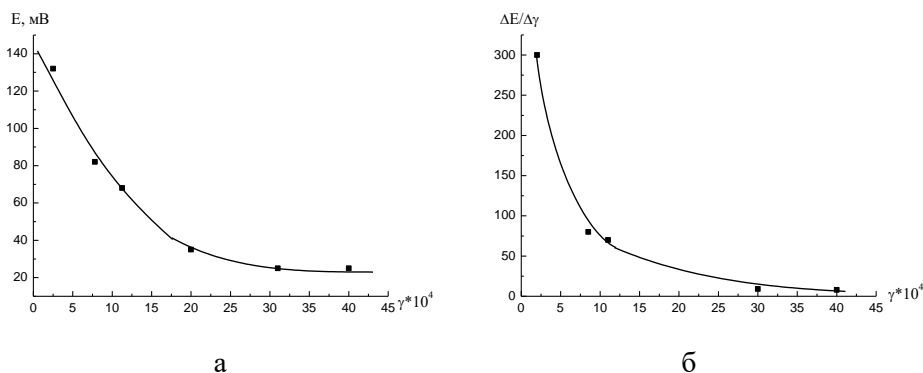


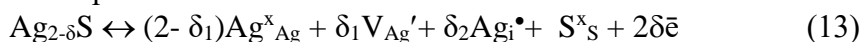
Рис. 3. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые кулонометрического титрования ячейки типа (-) С | $Ag_{2-\delta}S$ | $CaY_2S_4 - x$ мол.% Y_2S_3 | PbS, Pb | С (+)

Фаза с дефицитом серебра предполагает образование вакансий в подрешетке серебра и, в качестве компенсирующих дефектов, дырок



Однако, по данным [2], сульфид серебра даже с дефицитом в подрешетке серебра является полупроводником n-типа, а увеличение содержания серебра по отношению к стехиометрическому приводит к выделению второй фазы – серебра [1]. Электронная проводимость в таких фазах может возникать, если наряду с заряженными вакансиями V'_{Ag} часть ионов серебра из узлов перемещается в междоузлия, количество и размеры которых позволяют свободное обобщенное

движение ионов серебра и, как следствие, образование и движение свободных электронов:



Этот процесс может реализоваться при условии $\delta_2 > \delta_1$. Тогда кристалл $\text{Ag}_{2-\delta}\text{S}$ является полупроводником n-типа. Рассчитанная по уравнению типа (8) ширина области гомогенности $\text{Ag}_{2-\delta}\text{S}$ при температуре 330 °C составила $2 \cdot 10^{-3}$ ат. % серы. В табл. 3 представлены данные о ширине области гомогенности сульфида серебра при разных температурах с использованием различных методов исследования.

Таблица 3

Зависимость ширины области гомогенности $\text{Ag}_{2-\delta}\text{S}$ от температуры

Температура, °C	$\delta \cdot 10^5$, ат. доля серы	Литературный источник	Метод
100	1,2	[6]	Кулонометрического титрования с серебропроводящим халькогенидным стеклом
330	2,0	[данная работа]	Кулонометрического титрования с сульфидпроводящим ТЭ
500	10,0	[7]	Гетерогенных равновесий

Вне зависимости от метода исследования ширина области гомогенности закономерно увеличивается при увеличении температуры. Температурная зависимость ЭДС до титрования для ячейки (2) имеет отрицательный наклон. В табл. 4 приведены термодинамические характеристики процесса (11).

Таблица 4

Термодинамические характеристики процесса вывода серы из $\text{Ag}_{2-\delta}\text{S}$

Температура, °C	E, В	$\Delta G^0 \pm 0,1$, кДж/моль	$\Delta S^0 \pm 1$, Дж/моль·К	$\Delta H^0 \pm 1$, кДж/моль
25	0,607	-117,2	-156	-164
100	0,542	-104,6	-156	-163
200	0,461	-89,0	-156	-163
300	0,379	-73,1	-156	-163

Процесс экзотермичен, а энтальпия практически постоянна в исследуемом интервале температур. $-\Delta G^0$ реакции уменьшается с увеличением температуры и значительно отличается от стандартной свободной энергии образования стехиометрического сульфида серебра

[8]. Это связано с тем, что токообразующая реакция включает в себя не только термодинамические характеристики исследуемого полупроводникового соединения $Ag_{2-\delta}S$, но и термодинамические характеристики материала электрода сравнения – сульфида свинца.

Полученные данные позволили сделать следующие практические выводы:

1. Результаты исследования позволяют рекомендовать метод кулонометрического титрования в ячейках с использованием сульфидпроводящих твердых электролитов как самостоятельный и достаточно точный метод изучения нестехиометрических сульфидов или как метод коррекции их состава в пределах области гомогенности.
2. При выводе из нестехиометрического соединения компонента, находящегося в избытке, суммарный процесс будет включать в себя не только информацию об образовании исследуемого нестехиометрического соединения (полупроводника), но также и информацию об образовании другого соединения (акцептора). То есть термодинамические исследования в этом случае не совсем корректны.
3. При получении и изучении нестехиометрических соединений методом кулонометрического титрования электрохимическую ячейку нужно организовывать так, чтобы вводить в это соединение компонент, находящийся в дефиците. Тогда токообразующей является реакция растворения недостающего компонента в гомогенной фазе с образованием стехиометрического соединения.
4. Двусторонние фазы целесообразно изучать электрохимическим методом с помощью и катион- и анионпроводящих ТЭ.

Список литературы

1. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. М.: Наука, 1975. 195 с.
2. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 465 с.
3. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. М.: МГУ, 1974. 364 с.
4. Калинина Л.А., Широкова Г.И., Мурин И.В., Ушакова Ю.Н., Фоминых Е.Г. // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73, № 8. С. 1324.
5. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
6. Рыкова Т.С., Борисова З.Г., Калинина Л.А., Пазин А.В. Исследование природы проводимости халькогенидных стекол // Тр. междунар. конф. «Стекла и твердые электролиты». СПб, 1999.
7. Соединения переменного состава / под ред. Б.Ф. Ормонта. М.: Химия, 1969. 520 с.
8. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. СПб.: Иван Федоров, 2002. 240 с.

THE ELECTROCHEMICAL METHOD FOR RESEARCH THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF NONSTOICHIOMETRIC SULFIDES OF CADMIUM AND SILVER

**T.V. Mikhailichenko, L.A. Kalinina, E.V. Kosheleva, M.A. Pentin,
M.V. Andreev, Yu.N. Ushakova**

Vyatka State University, Institute of Chemistry and Ecology, Kirov

The possibility of obtaining non-stoichiometric sulfides of cadmium and silver, with controlled composition was considered, the symmetry and width of the range of homogeneity were investigated, the partial molar values of dissolved sulfur in the cadmium sulfide and the process of entering sulfur from the silver sulfide were determined. The combined method involving coulometric change in the composition of the samples and the method of EMF based on solid electrolyte system with sulfur ion conductivity was used. Mechanisms of defect formation in daltonian phases based on sulphides of cadmium and silver were proposed. The expediency of studying the two-way phase by electrochemical method using cation - and anion conductive solid electrolytes was justified.

Keywords: *coulometric titration, non-stoichiometric, homogeneity range, defect formation, solid electrolyte, vacancy mechanism, electrochemical cell, current-producing reaction.*

Об авторах:

МИХАЙЛИЧЕНКО Тамара Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и физической химии, Вятский государственный университет (ВятГУ), mikh.tamara@gmail.com.

КАЛИНИНА Людмила Алексеевна – кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры неорганической и физической химии, ВятГУ, kla500@yandex.ru.

КОШЕЛЕВА Екатерина Валентиновна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и физической химии, ВятГУ, kosh.katya@mail.ru.

ПЕНТИН Максим Александрович – аспирант кафедры неорганической и физической химии, ВятГУ, lab230@rambler.ru.

АНДРЕЕВ Михаил Владимирович - студент кафедры неорганической и физической химии, ВятГУ, lab230@rambler.ru.

УШАКОВА Юлия Николаевна – кандидат химических наук, доцент, зав. кафедрой неорганической и физической химии, ВятГУ, juliaushakova@rambler.ru.

Поступила в редакцию 30 марта 2017 г.