

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 538.911/913 : 538.931 : 541.133.1

© 1993

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗИИ И ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ
В ИНТЕРКАЛАТНОМ СОЕДИНЕНИИ $2H-Ag_xTaS_2$

С. А. Суевалов, В. Н. Конев

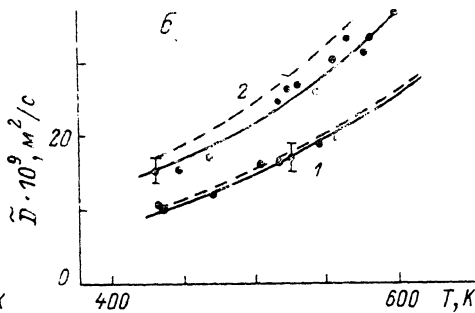
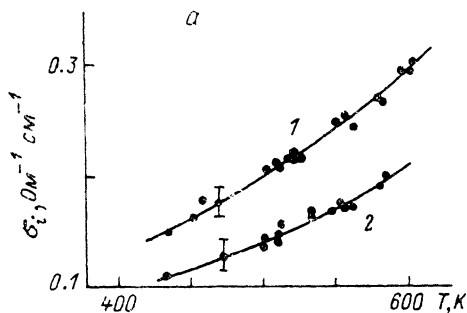
Слоистая структура с ван-дер-ваальсовой связью между слоями и большое количество пустот в кристаллической решетке дихалькогенидов переходных металлов обуславливают возможность существования высокой ионной проводимости в этих соединениях. Интеркалатные комплексы таких соединений с серебром обладают стабильными свойствами, что облегчает изучение ионного переноса, который для дисульфидов тантала исследован, однако, недостаточно [1, 2].

Настоящая работа посвящена исследованию ионного переноса в Ag_xTaS_2 . Образцы были приготовлены методом ампульного синтеза из исходных элементов. Рентгенограммы свидетельствовали об однофазности образцов и соответствовали данным [3] для $2H$ -модификации Ag_xTaS_2 . Ионная проводимость исследовалась в атмосфере азота методом ионных зондов с использованием AgI в качестве твердого электролита. Одновременно при пропускании ионного тока гальваностатическим методом [4] определялся коэффициент сопряженной химической диффузии (СХД) D .

Как следует из полученных результатов (см. рисунок, а, б), ионная проводимость σ_i , обусловленная ионами серебра, в пределах стадий интеркаляции 1 и 2 не обнаруживает зависимости от содержания серебра. Это может быть обусловлено небольшой величиной разупорядочения в подсистеме подвижных ионов серебра и, следовательно, слабым влиянием концентрации серебра на проводимость. Значения энергии активации проводимости, найденные по наклону зависимости $\ln(\sigma_i T)$ от T^{-1} , составляют ~ 15 кДж/моль (0.14 эВ) для стадии 1 и ~ 14 кДж/моль (0.13 эВ) для стадии 2. Эти значения близки к значению энергии активации коэффициента СХД [2].

Температурная зависимость D (см. рисунок, б) не выявила какого-либо значительного (до двух порядков величины) различия между стадиями 1 и 2, отмеченного в работах [5, 6]. Большая величина \tilde{D} на стадии 2 по сравнению со стадией 1 обусловлена влиянием термодинамического фактора, «компенсирующего» уменьшение ионной проводимости на стадии 2.

Как известно [3, 5, 6], для $2H-Ag_xTaS_2$ характерно заполнение тетраэдрических пустот (на одну молекулу Ag_xTaS_2 приходится две пустоты). Эти пустоты кристаллографически неэквивалентны и подразделяются на два типа, α и β . Если подсистема ионов серебра слабо разупорядочена, то одновременное занятие пустот обоих типов маловероятно [6]. Более вероятным представляется занятие пустот одного типа, например α ; при этом ионы серебра занимают приблизительно две тетраэдрические пустоты из трех возможных, а незанятая позиция может играть роль вакансии. Определив концентрацию незанятых пустот из соотношения



Температурная зависимость коэффициента ионной проводимости (а) и коэффициента сопряженной химической диффузии (б).

1 — стадия 1 ($0.58 < x < 0.67$ при 520 К), 2 — стадия 2 ($0.295 < x < 0.355$ при 520 К). Сплошные линии — эксперимент, штриховые — расчет. Экспериментальные точки соответствуют произвольным составам в пределах области гомогенности.

$$n' \approx \frac{1}{2} \frac{x}{V_m}$$

где x — формульный индекс в $2\text{H-Ag}_x\text{TaS}_2$, V_m — объем одной молекулы $2\text{H-Ag}_x\text{TaS}_2$ (вычисленный по данным [3]), с учетом выражений, приведенных в [4], мы получили

$$\tilde{D}' \approx 2 \frac{\sigma_j}{e} \frac{dE}{dy} V_m,$$

где \tilde{D}' — значение коэффициента СХД при учете диффузии по незанятым пустотам, dE/dy — произвольная эдс ячейки по содержанию Ag ($dE/dy = B + 2Cy$), $y = (0.67 \pm 0.01) - x$, $B = 1090 \text{ мВ}$, $C = -1429 \text{ мВ}$ для стадии 1 и $B = 2528 \text{ мВ}$, $C = -625.9 \text{ мВ}$ для стадии 2. Коэффициенты B и C были определены из кривых кулонометрического титрования, при этом не учитывалась слабая температурная зависимость эдс электрохимической ячейки $\text{Ag/AgI}/2\text{H-Ag}_x\text{TaS}_2/\text{C}$. Как видно из рисунка, б, предложенная модель, в которой коэффициент диффузии зависит от количества незанятых пустот, хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Список литературы

- [1] Rouxel J., Brec R. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1986. V. 16. P. 137—199.
- [2] Boukamp B. A., Gerards A. G., Wiegiers G. A. // Solid State Chemistry. Proceedings of the Second European Conference, Studies in Inorganic Chemistry. 1982. V. 3.
- [3] Sholz G. A., Friend R. F. // Mat. Res. Bull. 1980. V. 15. P. 1703—1716.
- [4] Чеботин В. Н. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 6. С. 914—941.
- [5] Bouwmeester H. J. M. // Solid State Ionics. 1985. V. 16. P. 163—169.
- [6] Wiegiers G. A., Bouwmeester H. J. M., Gerards A. G. // Solid State Ionics. 1985. V. 16. P. 155—162.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького
Свердловск

Поступило в Редакцию
7 февраля 1992 г.