

## Природа селективности интеркалатных материалов с поляронным типом локализации носителей заряда

© А.Н. Титов\*,\*\*, Т.В. Великанова\*\*

\* Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, 620219 Екатеринбург, Россия

\*\* Уральский государственный университет им. А.М. Горького, 620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: alexander.titov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 26 сентября 2005 г.)

На основе анализа экспериментальных данных о величинах коэффициента селективности взаимодействия различных ионов с  $\text{TiSe}_2$ , предварительно интеркалированным переходными металлами и серебром, предложена модель, связывающая указанную селективность с величиной потенциала ионизации ионов, участвующих в реакции. Показано, что для более точного количественного описания необходимо учитывать смягчение решетки, наблюдающееся при поляронном типе локализации носителей заряда.

PACS: 61.72.Ww, 82.20.Pm

Многие практически важные задачи, такие как оперативный мониторинг загрязнения окружающей среды, непрерывный контроль технологических процессов и т.д., требуют создания портативных, надежных, простых в обращении и недорогих устройств, обеспечивающих экспрессный и достаточно точный химический анализ, в том числе и в полевых условиях. Изящным решением этой проблемы могло бы служить использование ионоселективных электродов. Однако широкое внедрение этого метода невозможно вследствие отсутствия электродов для определения многих важных элементов. Использование интеркалатных материалов, способных растворять в себе множество различных примесей, кажется удачным выходом из сложившейся ситуации. В соединениях этого типа растворение примеси происходит путем внедрения ее в пространство между структурными фрагментами решетки-матрицы исходного материала. Поскольку внедряемые атомы не входят в состав структурных фрагментов, это обеспечивает слабость их связи и дает им возможность принимать участие в реакциях ионного обмена. В ряде случаев представляется, что это вообще единственный способ создать материал со слабой связью таких ионов, как, например,  $\text{Cr}^{3+}$  или  $\text{Ti}^{4+}$ . Однако простое внедрение примеси может не обеспечивать селективного поведения материала в среде, содержащей кроме определяемого компонента еще и мешающие примеси.

Насколько известно авторам, не существует универсальных рецептов организации селективности химических реакций, однако представляется перспективным рассмотреть в этом качестве семейство интеркалатных соединений на основе дихалькогенидов титана с поляронным типом локализации носителей заряда, где величина деформации решетки-матрицы вследствие внедрения ионов примеси однозначно определяется величиной их потенциала ионизации [1]. Дело в том, что интеркаляция этих материалов переходными и благородными металлами  $M$  приводит к образованию ковалентных цен-

тров  $\text{Ti}-M-\text{Ti}$  [2], стягивающих слои  $\text{TiX}_2$  ( $X = \text{Se}, \text{Te}$ ) исходной решетки тем сильнее, чем выше заряд иона внедренного металла. При малых концентрациях внедренного металла такие центры деформации ведут себя как независимые. Увеличение же концентрации интеркаланта приводит к тому, что при достижении топологического порога протекания в подрешетке упомянутых центров ширина межслоевых промежутков стабилизируется [3]. При этом между слоями решетки-матрицы появляются прочные ковалентные связи, уменьшающие анизотропию меж- и внутрислоевых связей и приближающие полученные соединения к трехмерным. Внедрение в такой материал „постороннего“ иона с потенциалом ионизации, существенно отличным от основного, очевидно, сопряжено со значительными энергетическими затратами, вызванными необходимостью деформировать решетку, ширина межслоевых промежутков которой „настроена“ на другой ион.

В работе [1] был выполнен систематический анализ величины энергии связи различных ионов с решеткой  $\text{TiSe}_2$ . Основой его послужило предположение о равенстве работы по деформации решетки при образовании ковалентных связей и выигрыша в энергии электронов при этом процессе. При этом работа по деформации решетки была определена прямым методом — рентгенографией в условиях гидростатического сдвигания. Хорошее согласие полученной зависимости энергии ковалентной связи от потенциала ионизации интеркалируемого иона с теоретическими предсказаниями служит весомым аргументом в пользу правильности такого подхода.

Согласно теории абсолютных скоростей реакций, вероятность реакции внедрения иона интеркаланта в решетку-матрицу  $P$  может быть представлена в виде

$$P = P_0 e^{-\frac{U}{kT}}, \quad (1)$$

где  $U$  — энергия активации реакции,  $T$  — температура,  $k$  — постоянная Больцмана. Очевидно, что при

фиксированной (комнатной) температуре величина  $P$  будет определяться в основном поведением энергии активации  $U$ . С точки зрения ионометрии важным представляется отношение вероятностей реакций внедрения различных ионов, равное по определению параметру селективности  $K$ . Для последней величины легко получить следующее выражение:

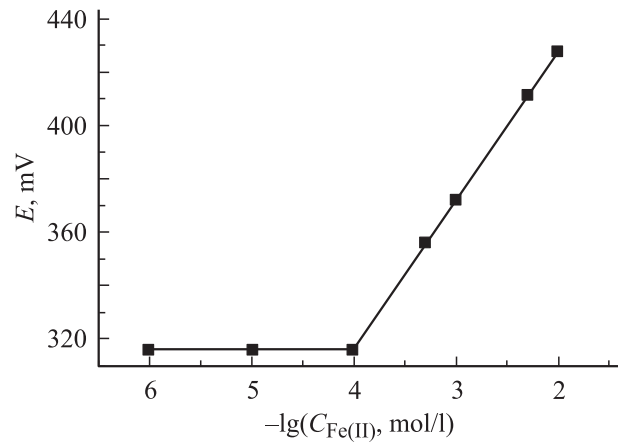
$$K_{ij} = \frac{P_i}{P_j} = e^{\frac{U_i - U_j}{kT}}, \quad (2)$$

где сделано предположение о равенстве предэкспоненциальных членов для  $i$ - и  $j$ -ионов,  $U_i, U_j, P_i, P_j$  — энергии активации и вероятности реакций внедрения ионов сорта  $i$  и  $j$  соответственно,  $K_{ij}$  — параметр селективности определения иона  $i$  в растворе, загрязненном ионами  $j$ . Представляется разумным приравнять величину энергии активации реакции внедрения к величине работы по деформации решетки-матрицы интеркалатного соединения. Тогда параметр селективности для всех ионов, включенных в рассмотрение в настоящей работе, может быть получен простым вычислением по формуле (2). Вычисленные таким образом величины приведены в таблице вместе с экспериментально найденными значениями. Следует подчеркнуть, что энергия активации обмена по основному иону принимается равной нулю, поскольку в том случае, когда содержание внедренного компонента превышает критическую величину, изменение концентрации ионов не приводит к деформации решетки-матрицы.

Экспериментальную проверку приведенных рассуждений можно выполнить, определяя коэффициенты селективности опытным путем. Эта процедура была осуществлена для ионов  $Ag^+, Fe^{2+}, Co^{2+}$  и  $Cr^{3+}$  и интеркалируемого соединения-матрицы  $TiSe_2$ . В качестве материала активного элемента ионоселективных электродов использовался диселенид титана, интеркалированный соответствующим металлом до концентрации, равной или превышающей топологический порог протекания по

Рассчитанные и экспериментально определенные параметры селективности и энергия активации внедрения различных ионов в  $TiSe_2$  (определяемый ион входит в состав активного элемента ионоселективного электрода)

Определяемый ион	Мешающий ион	Энергия активации $U$ , eV	Параметр селективности	
			Расчет	Эксперимент
$Ag^+$	$Fe^{2+}$	0.04	4.70	
	$Co^{2+}$	0.10	47.85	200
	$Ni^{2+}$	0.09	32.49	200
$Co^{2+}$	$Fe^{2+}$	0.06	10.19	10
	$Ni^{2+}$	0.01	1.47	1
	$Cr^{3+}$	0.07	15.0	
$Cr^{3+}$	$Ni^{2+}$	0.06	10.19	3.5
	$Fe^{2+}$	0.01	1.47	2
$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$	0.06	10.19	5
	$Co^{2+}$	0.06	10.19	20
	$Ni^{2+}$	0.05	6.92	20



Зависимость потенциала ионоселективного электрода с  $Fe_{0.15}TiSe_2$  в качестве активного элемента от логарифма концентрации ионов  $Fe(II)$  при постоянной концентрации ионов  $Ni(II)$ , равной  $10^{-2}$  mol/l.

полям искажений решетки, вызываемых формированием центра  $Ti-M-Ti$ . Для исследованных в настоящей работе ионов эта величина составляет 25 mol.% [4]. Конструкция электродов и методика измерений подробно описаны в работе [5]. Исследование селективности выполнялось методом постоянной концентрации мешающего иона. Метод состоит в том, что к анализируемому раствору, содержащему известную концентрацию мешающего компонента, дозированно добавляют раствор, содержащий определяемый ион. При малых концентрациях определяемого иона потенциал ячейки не изменяется, поскольку он определяется концентрацией мешающего иона, которая постоянна. Концентрация, начиная с которой потенциал ячейки становится функцией концентрации определяемого иона, соответствует равенству вероятностей реакции интеркалирования обоих компонентов. Отношение концентраций мешающего и определяемого ионов в этой точке и дает величину параметра селективности  $K_{ij}$  (точка излома на рисунке). Типичная концентрационная зависимость потенциала ионоселективного электрода на основе  $M_{0.25}TiSe_2$ , находящегося в контакте с раствором, содержащим определяемый и посторонний ионы, приведена на рисунке. Следует отметить, что обычно в литературе используют величину, называемую коэффициентом электродной селективности [6], которая по определению обратна параметру селективности  $K_{ij}$ . Полученные результаты суммированы в таблице.

Сравнение экспериментальных и расчетных параметров селективности показывает хорошее согласие порядков их величин. Существенное расхождение, наблюдаемое в случае  $Ag^+$ -ионов, может быть объяснено как результат не вполне корректного учета энергии упругой деформации решетки. В самом деле, наличие заполненных оболочек внедряемых ионов должно приводить к искажению типа раздвигания слоев решетки-матрицы. Именно такой тип деформации наблюдается для материалов, интеркалированных щелочными метал-

лами, потенциалы ионизации которых слишком малы для локализации электронов и формирования ковалентных центров [1]. При этом приведенные в работе [7] аргументы относительно связи ионного радиуса интеркаланта и величины деформации типа раздвигания слоев решетки-матрицы не оставляют сомнений в природе такой деформации: она вызвана кулоновским отталкиванием заполненных оболочек интеркалированных ионов и атомов ближайшего окружения. Наблюдаемое же в случае интеркалирования переходных металлов сближение этих слоев есть, очевидно, результат более сильного ковалентного взаимодействия интеркалант-решетка-матрица. В случае интеркаляции  $\text{Ag}^+$  в  $\text{TiSe}_2$  не наблюдается вообще никаких искажений решетки, эти два вклада в точности компенсируют друг друга. Это позволяет скорректировать энергию ковалентной связи интеркалант-матрица, определенную без учета отталкивания заполненных оболочек.

Оптимизируя энергию активации, рассчитанную по наблюдаемой величине деформации решетки, относительно определенной из электрохимического эксперимента, можно получить более точное значение работы деформации решетки, численно равной понижению энергии Ферми при формировании ковалентных центров  $\text{Ti}-M-\text{Ti}$  (поляроному сдвигу).

Для случая  $\text{Ag}_x\text{TiSe}_2$  подобная коррекция дает значение энергии ковалентной связи  $\approx 0.12 \text{ eV}$ , что соответствует величине подавленной упругой деформации типа расширения решетки из-за взаимодействия с заполненными оболочками внедряемого иона ( $\approx 0.47 \text{ \AA}$ ). В то же время ионный радиус серебра составляет  $1.26 \text{ \AA}$  [8]. Его величина имеет промежуточное значение между радиусами  $\text{Na}^+$  ( $0.93 \text{ \AA}$ ) и  $\text{K}^+$  ( $1.33 \text{ \AA}$ ). Увеличение же межслоевого расстояния вследствие внедрения этих щелочных металлов в  $\text{TiSe}_2$  составляет от  $1.322 \text{ \AA}$  ( $\text{Na}^+$ ) до  $2.042 \text{ \AA}$  ( $\text{K}^+$ ) [9]. Легко видеть, что внедрение серебра оказывает намного меньшее воздействие. Вероятно, это обстоятельство связано с влиянием интеркаляции на эффективную жесткость решетки. Действительно, в работе [10] было показано, что локализация носителей заряда в форме поляронов, наблюдающаяся при интеркаляции серебра и переходных металлов, приводит к росту диэлектрической проницаемости и как следствие смягчению решетки. Такое смягчение может обеспечить уменьшение работы деформации решетки при внедрении серебра.

Тот же эффект следует ожидать и для остальных рассмотренных ионов. Однако величины их ионных радиусов практически равны, изменяясь от  $0.74 \text{ \AA}$  для иона  $\text{Fe}^{2+}$  до  $0.63 \text{ \AA}$  для  $\text{Cr}^{3+}$  [8]. Следовательно, и их внедрение приводит к примерно одинаковому вкладу в деформацию расширения решетки. Конечно, добавление одинаковой величины к подэкспоненциальному выражению может приводить к некоторой коррекции коэффициента селективности, однако эта величина очень невелика и достигает максимума для случая  $\text{Fe}^{2+}$ , когда

она равна  $0.05 \text{ eV}$ . При этом значение подавленной деформации расширения составляет  $0.21 \text{ \AA}$ , тогда как для близкого по величине ионного радиуса  $\text{Li}^+$  ( $0.68 \text{ \AA}$  [8]) эта величина составляет  $0.472 \text{ \AA}$  [9]. Налицо эффект смягчения решетки, обеспечивающий понижение энергии ее деформации, аналогичный наблюдающемуся для случая серебра.

Таким образом, модель, связывающая селективность химических реакций интеркалатных соединений с различием величин потенциала ионизации разных ионов, дает удовлетворительное описание при учете влияния поляроного состояния носителей заряда на упругость интеркалируемой решетки. Это обстоятельство позволяет применять предложенный подход для оценки пригодности интеркалатных материалов для использования в качестве активного элемента ионоселективных электродов и влияния поляроного состояния носителей заряда на упругость решетки.

## Список литературы

- [1] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин, И.К. Бдикин, С.Г. Титова. ФТТ **42**, 9, 1567 (2000).
- [2] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин. ФТТ **40**, 7, 1187 (1998).
- [3] Y. Arnaud, M. Chevreton, A. Ahouanjiou, M. Danot, J. Rouxel. J. Solid State Chem. **17**, 1, 9 (1976).
- [4] А.Н. Титов, Ю.М. Ярмошенко, М. Neumann, В.Г. Плещёв, С.Г. Титова. ФТТ **46**, 9, 1628 (2004).
- [5] Т.В. Великанова, А.Н. Титов, С.Г. Митяшина, О.В. Вдовина. Журн. аналит. химии **51**, 1, 65 (2001).
- [6] И. Корыта, К. Штулик. Ионоселективные электроды. Мир, М. (1989). 267 с.
- [7] J. Rouxel, R. Brec. Ann. Rev. Mater. Sci. **16**, 137 (1986).
- [8] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991).
- [9] T. Hibma. In: Intercalation chemistry / Eds M.S. Wittingham, A.J. Jacobsen. Acad. Press, London (1982). P. 285–313.
- [10] D.O. Shorikov, A.N. Titov, S.G. Titova, B.P. Tolochko. NIM A **470**, 1–2, 215 (2001).