

*О. С. ХАЛЕНОВ<sup>1</sup>, В. А. КОЛЕСНИКОВ<sup>2</sup>, В. М. ЮРОВ<sup>2</sup>*

(<sup>1</sup>Институт Высоких технологий, г. Алматы;

<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, г. Караганда)

## **ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИТНЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

### **Аннотация**

На основе неравновесной статистической термодинамики получена формула для плотности тока проводимости, которая позволяет оценить влияние температуры, давления, химического состава и других внешних и внутренних факторов на проводимость твердых электролитов. Экспериментально и методом компьютерного моделирования показано, что в структурно-чувствительной области основной вклад в проводимость сульфата калия вносят катионы-гомологи малого радиуса.

**Ключевые слова:** твердый электролит, ионная проводимость, композит, термодинамика.

**Кілт сөздер:** қатты электролит, иондық өткізгіштік, композит, термодинамика.

**Keywords:** solid state electrolit, ionic conductivity, a composite, thermodynamics.

**Введение.** Ионная проводимость твердых тел исследуется с середины XIX века и стала классическим разделом физики твердого тела [1, 2]. Единственной причиной ионного транспорта в беспримесных кристаллах диэлектрика является разупорядочение кристаллической решетки, связанное с образованием точечных дефектов.

Середина 60-х годов XX века ознаменовалась открытием суперионных кристаллов, таких как  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ ,  $\beta\text{-Li}_2\text{SO}_4$  и других. Суперионные проводники характеризуются высокой проводимостью, сравнимой в некоторых случаях с проводимостью ионных расплавов и концентрированных водных растворов солей. Равновесная концентрация носителей тока в суперионных проводниках высока и сравнима по величине с общим количеством подвижных ионов в решетке [3]. Суперионный проводник можно приближенно представить как упорядоченную систему, состоящую из двух подрешеток, одна подрешетка которой полностью упорядочена и образует жесткий каркас, а другая полностью разупорядочена и напоминает жидкую фазу, заполняющую каркас.

В 1973 году С. Лианг обнаружил увеличение ионной проводимости на несколько порядков в системе, состоящей из иодида лития, характеризующегося сравнительно низкой катионной подвижностью, и мелко-дисперсного оксида алюминия, являющегося

диэлектриком [4]. Смесь двух веществ, не склонных к химическому взаимодействию, приобрела вдруг новое свойство. Быстрое признание этого открытия и обширный поток работ, выполненных в последующие годы, были обусловлены перспективами использования подобных систем для конструирования конденсаторов и литиевых источников тока с высокой емкостью.

Обобщение работ по свойствам композитов на основе твердых электролитов с высокой ионной проводимостью недавно проведено в работах [5, 6]. Отмечается, что композиционные материалы с ионной проводимостью уже сейчас активно используются для конструирования различных электрохимических устройств, включая системы для очистки воды, разделения продуктов, электрохимического синтеза, топливных элементов, электролизеров для разложения водяного пара, газовых сенсоров и многое другое.

**Теоретические аспекты ионной проводимости композитов.** Сложнее дело обстоит с теорией ионной проводимости композитов. Обычно эта задача решается в рамках модельных приближений последовательного и параллельного соединения составляющих элементов этих систем с различным электрическим сопротивлением. Модель для описания проводимости композитов, учитывающая вклад границ раздела, предложена Майером и подробно обсуждается в работе [6]. Однако никакие модели не позволяют объяснить эффект резкого увеличения проводимости композиционных материалов.

Несмотря на значительные успехи в теории электропроводности неупорядоченных и некристаллических систем, эти результаты не могут быть основой для построения теории электропроводности в гетерогенных системах. Дело в том, что в упомянутых выше теориях движение электронов рассматривается в поле неперiodического случайного потенциала, которое создается хаотически расположенными атомами (аморфные полупроводники, стекла, жидкие металлы и т.д.) в пределах гомогенного химического состава. В основе такого рассмотрения также лежит уравнение Шредингера, как и в случае зонной теории кристаллических твердых тел. В гетерогенной же среде случайным образом расположены не атомы, а микрокристаллиты различных по проводимости веществ. Это существенно усложняет задачу.

На основе статистической неравновесной термодинамики в работах [7,8] нами предложена модель электропроводности твердых электролитов. Для плотности тока в гетерогенной среде получено выражение:

$$j = \frac{kT}{C_1} \frac{eE}{G^0} \cdot \bar{N}, \quad (1)$$

где  $C_1 = 2\Delta S k \tau_p / \tau = \text{const}$ ,  $\Delta S$  – изменение энтропии при переходе электрона из возбужденного состояния в основное,  $\tau$  – время жизни возбужденного состояния,  $\tau_p$  – время релаксации,  $E_m = eE$ ,  $e$  – заряд электрона,  $E$  – напряженность электрического поля.

Когда  $\bar{N} = \text{const}$ , мы из (1) имеем закон Ома в дифференциальной форме:

$$j = \sigma E, \quad (2)$$

где проводимость

$$\sigma = \frac{kT e\bar{N}}{C_1 G^0} \quad (3)$$

Таким образом, гетерогенность среды будет сказываться на ее электропроводности через энергию Гиббса  $G^0$ .

В случае преобладания поверхностной проводимости  $G^0 = \alpha S$ ,  $\alpha$  – поверхностное натяжение,  $S$  – площадь поверхности образца. В этом случае резкое увеличение проводимости композита может быть обусловлено значительным изменением межфазного поверхностного натяжения в соответствии с уравнением (3).

В рамках такой модели результаты С. Лианга, упомянутые выше, следует рассматривать с точки зрения того факта, что мелкодисперсный оксид алюминия выступает в качестве ПАВ по отношению к сульфату лития, резко изменяя межфазное поверхностное натяжение.

**Суперионные проводники на основе сульфатов.** М. О'Кифф предложил классификацию всех ионных солей на три основные группы, основываясь на предположении, что образование суперионной фазы является «подплавлением» подрешетки [9].

Класс 1. Нормальные соединения, обладающие низкой ионной проводимостью и не имеющие фазовых переходов перед плавлением. К этому классу относится подавляющее число ионных солей (галогениды щелочных металлов и др.). Их транспортные свойства описываются традиционной моделью образования и миграции дефектов. Все эти соединения имеют высокие значения энтропии плавления.

Класс 2. Ионные соли, в которых происходит фазовый переход в суперионное состояние (подкласс 2а) или в состояние с повышенной проводимостью (подкласс 2б). Эти соединения характеризуются сравнимыми по величине изменениями термодинамических характеристик при фазовом переходе и плавлении.

Класс 3. Соединения с размытым фазовым переходом в суперионное состояние. Такими свойствами обладают соединения со структурой флюорита. Энтропия плавления таких веществ обычно низка.

Типичными представителями суперионных проводников являются высокотемпературные фазы  $Li_2SO_4$ , наблюдаемые и у других сульфатов. В ряду сульфатов при переходе от соли цезия к сульфату лития наблюдается монотонный переход от соединений класса 1 ( $Cs_2SO_4$ ) через соединения подкласса 2б ( $Rb_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ) к подклассу 2а ( $Li_2SO_4$ ).

В ряде работ (см., например, [10-12]) нами исследовались твердые электролиты на основе сульфата калия. Сульфат калия использовался как модельный объект. Общее число соединений со структурой типа  $K_2SO_4$  превышает 130, а число ожидаемых - 2000.

Типичные результаты по электропроводности композитов на основе сульфатов калия показаны на рисунках 1 и 2.

Было показано, что в структурно-чувствительной области основной вклад в проводимость сульфата калия вносят катионы-гомологи малого радиуса. Было установлено изменение проводимости твердых электролитов на основе сульфата калия на семь порядков при изменении влажности воздуха от 10% до 90% и на основе этого эффекта создан прибор для измерения влажности зерна [13].

**Ионные проводники как топливные элементы водородной энергетики.** Необходимо отметить еще одно важное приложение ионных проводников – это использование их в качестве топливных элементов в водородной энергетике. Во многих странах мира исследования в области водородной энергетики являются приоритетным направлением развития науки и техники и находят все большую финансовую поддержку со стороны как государственных структур, так и частного капитала. На сегодняшний день основным недостатком этой отрасли является высокая цена одного кВт получаемой водородной энергии, что является серьезным препятствием для строительства водородных электростанций. Однако разрабатываются новые технологии, которые помогут понизить себестоимость водородной энергии, и уже в скором времени менее экологичная угольная энергия будет вытеснена водородной. Одним из основных направлений водородной энергетики является повышение эффективности топливных элементов путем синтеза новых композитов. Обширная информация по этому вопросу содержится в работе [14].

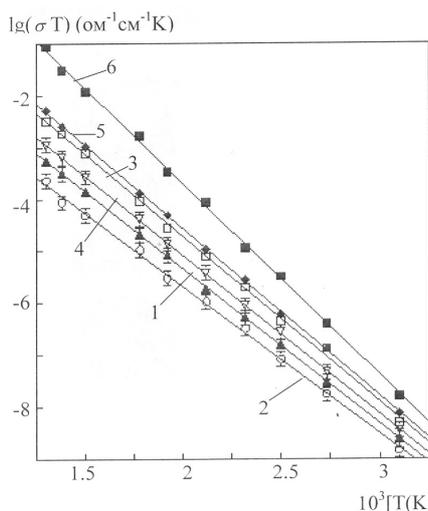


Рисунок 1 – Аррениусовские зависимости электропроводности  $K_{2(1-x)}Mg_xSO_4$ . 1 –  $x=0.13$ ; 2 –  $x=0.38$ ; 3 –  $x=0.59$ ; 4 –  $x=0.77$ ; 5 –  $x=0.92$ ; 6 –  $x=1$

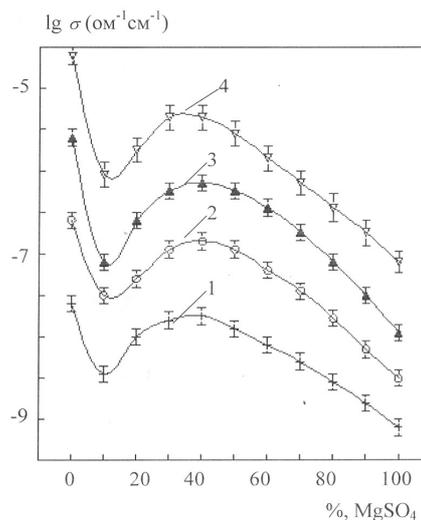


Рисунок 2 – Зависимость проводимости  $K_{2(1-x)}Mg_xSO_4$  от содержания  $MgSO_4$  при разных температурах: 1 – 200°C; 2 – 300°C; 3 – 400°C; 4 – 500°C

**Заключение.** Таким образом, ионная проводимость твердых тел из скромного раздела физики твердого тела превратилась в обширную область исследований. Поэтому она и получила соответствующее название – ионика твердого тела. Под таким названием

опубликовано 2 тома монографии [15,16], где рассмотрены многие вопросы ионной проводимости твердых электролитов, включая и вопросы, которые еще ждут своего решения.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Зейтц Ф. Современная теория твердого тела. – М.; Л.: Изд-во технико-теоретической литературы, 1949. – 736 с.
- 2 Лидьард А. Ионная проводимость кристаллов. – М.: ИЛ, 1962. – 222 с.
- 3 Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. – М.: Наука, 1977. – 175 с.
- 4 Liang C.C. // J. Electrochem. Soc. – 1973. – V. 120. – P. 1289-1292.
- 5 Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 258 с.
- 6 Ярославцев А.Б. // Успехи химии. – 2009. – Т. 78, № 11. – С. 1094-1112.
- 7 Юров В.М., Халенов О.С., Закамолкин В.А. // Вестник развития науки и образования. – 2010. – № 3. – С. 7-10.
- 8 Юров В.М., Халенов О.С., Закамолкин В.А. // Вестник ЕНУ им. Л. Н. Гумилева. Сер. Естественно-технических наук. – 2010. – № 2(75). – С. 365-371.
- 9 O’Keeffe M., Hyde B.G. // Phil. Mag. – 1976. – Vol. 33, N 2. – P. 219-229.
- 10 Халенов О.С., Юров В.М. // Вестник развития науки и образования. – 2007. – № 6. – С. 3-6.
- 11 Халенов О.С., Юров В.М. // Научное обозрение. – 2007. – № 6. – С. 15-19.
- 12 Халенов О.С., Юров В.М. // Вестник КарГУ. Сер. Физика. – 2009. – № 4(56). – С. 26-38.
- 13 Халенов О.С., Колесников В.А. // Вестник КарГУ. Сер. Физика. – 2011. – № 1(61). – С. 26-38.
- 14 Анимица И.Е. Исследование высокотемпературных оксидных протонных проводников с помощью стабильных изотопов: Дис. ... докт. хим. наук. – Екатеринбург: Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 2011. – 296 с.
- 15 Иванов-Шиц А.К, Мурин И.В. Ионика твердого тела. – Т. 1. – Спб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2000. – 616 с.
- 16 Иванов-Шиц А.К, Мурин И.В. Ионика твердого тела. – Т. 2. – Спб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2010. – 998 с.

## REFERENCES

- 1 Zejtc F. Sovremennaja teorija tverdogo tela. – M.; L.: Izd-vo tehniko-teoreticheskoy literatury, 1949. – 736 s.
- 2 Lid'ard A. Ionnaja provodimost' kristallov. – M.: IL, 1962. – 222 s.
- 3 Ukshe E.A., Bukun N.G. Tverdye jelektrolity. – M.: Nauka, 1977. – 175 s.
- 4 Liang C.C. // J. Electrochem. Soc. – 1973. – V. 120. – P. 1289-1292.
- 5 Uvarov N.F. Kompozicionnye tverdye jelektrolity. – Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2008. – 258 s.
- 6 Jaroslavcev A.B. // Uspehi himii. – 2009. – T. 78, № 11. – S. 1094-1112.
- 7 Jurov V.M., Halenov O.S., Zakamolkin V.A. // Vestnik razvitija nauki i obrazovanija. – 2010. – № 3. – S. 7-10.
- 8 Jurov V.M., Halenov O.S., Zakamolkin V.A. // Vestnik ENU im. L. N. Gumileva. Ser. Estestvenno-tehnicheskikh nauk. – 2010. – № 2(75). – S. 365-371.
- 9 O'Keeffe M., Hyde B.G. // Phil. Mag. – 1976. – Vol. 33, N 2. – P. 219-229.
- 10 Halenov O.S., Jurov V.M. // Vestnik razvitija nauki i obrazovanija. – 2007. – № 6. – S. 3-6.
- 11 Halenov O.S., Jurov V.M. // Nauchnoe obozrenie. – 2007. – № 6. – S.15-19.
- 12 Halenov O.S., Jurov V.M. // Vestnik KarGU. Ser. Fizika. – 2009. – № 4(56). – S. 26-38.
- 13 Halenov O.S., Kolesnikov V.A. // Vestnik KarGU. Ser. Fizika. 2011. № 1(61). S.26-38.
- 14 Animica I.E. Issledovanie vysokotemperaturnyh oksidnyh protonnyh provodnikov s pomoshh'ju stabil'nyh izotopov: Dis. ... dokt. him. nauk. – Ekaterinburg: Institut vysokotemperaturnoj jelektrohimii UrO RAN, 2011. – 296 s.
- 15 Ivanov-Shic A.K, Murin I.V. Ionika tverdogo tela. – T. 1. – Spb.: Izd-vo S. Peterburg. un-ta, 2000. – 616 s.
- 16 Ivanov-Shic A.K, Murin I.V. Ionika tverdogo tela. – T. 2. – Spb.: Izd-vo S. Peterburg. un-ta, 2010. – 998 s.

## Резюме

*O. С. Халенов<sup>1</sup>, В. А. Колесников<sup>2</sup>, В. М. Юров<sup>2</sup>*

(<sup>1</sup>Жоғары технологиялар институты, Алматы қ.;  
<sup>2</sup>Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды қ.)

## КОМПОЗИТТІК ҚАТТЫ ЭЛЕКТРОЛИТТЕРДІҢ ИОНДЫҚ ӨТКІЗГІШТІГІ

Тепе-теңдіксіз статистикалық термодинамиканың негізінде өткізгіштіктің ток тығыздығының формуласы алынып, оның температураға, қысымға, химиялық құрамға тағы басқа сыртқы және ішкі факторлардың қатты электролиттердің өткізгіштігіне әсерін бағалауға келетіндігі анықталған. Эксперименталдық және компьютерлік әдістердің көмегімен калий сульфатының өткізгіштігінің құрылымдық – сезімтал аумағында кіші радиусты гомолог иондардың негізгі рөл ойнайтындығы көрсетілген.

**Кілт сөздер:** қатты электролит, иондық өткізгіштік, композит, термодинамика.

### Summary

*O. S. Khalenov<sup>1</sup>, V. A. Kolesnikov<sup>2</sup>, V. M. Jurov<sup>2</sup>*

(<sup>1</sup>Institute of high technologies, Almaty

<sup>2</sup>Karaganda state university of E. A. Buketov, Karaganda)

## IONIC CONDUCTIVITY OF COMPOSIT SOLID STATE ELECTROLITS

On the basis of nonequilibrium statistical thermodynamics the formula for density of a current of conductivity which allows to estimate influence of temperature, pressure, a chemical compound and other external and internal factors on conductivity of firm electrolits is received. Experimentally and a method of computer modelling it is shown, that in structurally-sensitive area the basic contribution to conductivity of kalium sulphate bring kationy-gomologi small radius.

**Keywords:** solid state electrolit, ionic conductivity, a composite, thermodynamics.

*Поступила 27.03.2013г*