

УДК 541.135

## ДИМОРФИЗМ ТВЁРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С СОБСТВЕННЫМ СТРУКТУРНЫМ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕМ

Я. О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого, Белоруссия

E-mail: ya-shablovsky@yandex.ru, shablov@gstu.by

Поступила в редакцию 04.10.10 г.

Предложена феноменологическая модель перехода «низкопроводящая фаза — электролитическая фаза» в ионных кристаллах с собственным структурным разупорядочением. Её применение позволило дать аналитическое описание поведения термодинамических характеристик в области фазового перехода и получить выражение зависимости температуры перехода от давления. Получены аналитические выражения для термокинетических коэффициентов ионного проводника и найдено выражение взаимосвязи между его электропроводностью и теплопроводностью.

*Ключевые слова:* твёрдые электролиты, суперионные проводники, собственное структурное разупорядочение.

The phenomenological model of transition «low-conductive phase — electrolytic phase» in crystals with own structural disordering is offered. The application of this model allowed to describe the behavior of thermodynamical characteristics of such crystals in the transition area and to propose an expression for the baric dependence of transition temperature. Analytical expressions for thermocinetical coefficients and for correlation between electric and thermal conductivity of solid electrolyte are obtained.

*Key words:* solid electrolytes, superionic conductors, own structural disordering.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия увеличение числа эффективных ионных проводников в основном обеспечивается синтезом новых высокопроводящих твёрдых растворов [1–4]. Широкие возможности получения твёрдых электролитов путём легирования и значительные успехи в изучении примесной ионной проводимости естественным образом отвлекли внимание исследователей от неметаллических проводников с собственным структурным разупорядочением. Суперионная проводимость таких кристаллов — проявление их структурного диморфизма: при температуре  $T$  ниже порогового значения  $T_\lambda$  устойчива низкопроводящая фаза («обычный» ионный кристалл), а при  $T \geq T_\lambda$  наблюдается электролитическая фаза кристалла, обладающая суперионной проводимостью [5, 6].

Теоретическую основу термодинамики твёрдых электролитов составляют результаты [7–12]. В настоящей работе в русле идей [7–12] исследованы некоторые закономерности фазового превращения (ФП) кристалла с собственным структурным разупорядочением. При этом мы ограничиваемся случаем, когда все участвующие в переносе заряда ионы (ионы-носители) принадлежат к одному сорту; методики соответствующего обобщения хорошо известны [13].

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Согласно современным представлениям [14, 15], ионная проводимость твёрдых тел осуществ-

ляется путём миграции точечных дефектов кристаллического строения — вакансий и межузловых ионов. Здесь природа упомянутых дефектов не детализируется. Переход «низкопроводящая фаза — электролитическая фаза» мы будем рассматривать с общих позиций кристаллохимии полиморфизма, полагая, что разупорядочение подрешётки ионов-носителей есть результат перестройки кристаллической структуры в целом. В таком случае решающее значение имеет выбор параметра ФП — параметра, количественно характеризующего различия между структурными фазами. Обсудим его.

Быстрый ионный транспорт возможен лишь в средах, в которых позиции, занимаемые перемещающимися ионами, образуют связанные траектории — каналы проводимости [14]. При наличии таких каналов суперионная проводимость обеспечивается неравенством

$$N_v > N_d, \quad (1)$$

где  $N_v$  — число вакансий в кристаллической структуре,  $N_d$  — число «дефектных» положений ионов, способных занять эти вакансии; очевидное требование присутствия достаточного количества компактных ионов с низкой валентностью и малой энергией активации подразумевается выполненным. Для кристаллов, суперионная проводимость которых обусловлена собственным структурным разупорядочением, неравенство (1) равносильно неравенству

$$N_d > N_r, \quad (2)$$

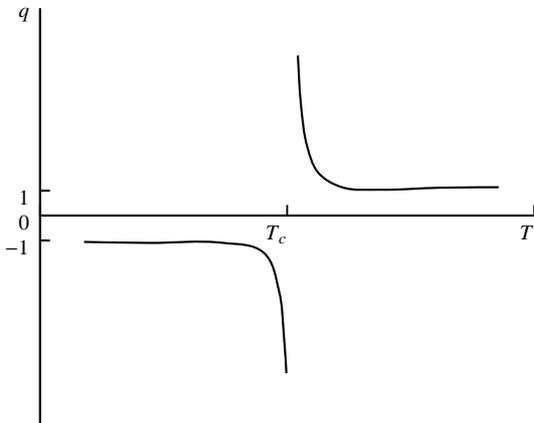
где  $N_r$  — число ионов-носителей, занимающих регулярные (узловые) положения в решётке. С учётом

(2) в качестве параметра перехода «низкопроводящая фаза — электролитическая фаза» целесообразно использовать безразмерную величину

$$q = \frac{N}{N_d - N_r}, \quad (3)$$

где  $N = N_d + N_r$ .

Параметр  $q$ , который можно условно назвать параметром структурной неустойчивости, позволяет наглядно охарактеризовать эволюцию позиционного разупорядочения ионов-носителей (рисунок). Для любого реального кристалла  $N_d > 0$ , но при достаточно низких температурах низкопроводящая фаза предельно устойчива:  $N_d \ll N_r$ ,  $q \rightarrow -1$ . С ростом температуры число  $N_d$  возрастает, что повышает неустойчивость структуры низкопроводящей фазы (увеличивается абсолютное значение параметра  $q$ ), но до тех пор пока  $N_d < N_r$ , суперионная проводимость отсутствует ( $q < 0$ ). По мере того как  $N_d \rightarrow N_r$  при  $T \rightarrow T_\lambda$ , неустойчивость структуры низкопроводящей фазы предельно повышается ( $q \rightarrow -\infty$ ), что становится предпосылкой для скачкообразного перехода в электролитическую фазу, обладающую суперионной проводимостью ( $q > 0$ ).



Общий вид температурной зависимости параметра структурной неустойчивости

Величины  $N_d$  и  $N_r$  удовлетворяют соотношению Больцмана

$$\frac{N_d}{N_r} = e^{-\frac{w}{k_B T}}, \quad (4)$$

где  $w$  — изменение энергии иона при его переходе из регулярного положения в дефектное положение,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Поскольку здесь разупорядочение подрешётки ионов-носителей рассматривается как результат перестройки кристаллической структуры в целом, естественно полагать, что внешнее гидростатическое давление  $p$  одинаковым

образом влияет на энергию иона-носителя, находящегося в регулярном положении, и на энергию того же иона, находящегося в дефектном положении. Тогда величина  $w$  не зависит от  $p$ . Вместе с тем соотношения (2) и (4) указывают на то, что

$$w|_{T < T_\lambda} > 0, \quad w|_{T = T_\lambda} = 0, \quad w|_{T > T_\lambda} < 0. \quad (5)$$

С учётом (5) полагаем

$$w = 2ak_B(T_\lambda - T), \quad (6)$$

где  $a$  — безразмерная положительная константа. Подставив (6) в вытекающее из (3) равенство

$$q = \left( \frac{N_d}{N_r} + 1 \right) \left/ \left( \frac{N_d}{N_r} - 1 \right) \right.$$

и воспользовавшись соотношением (4), получим:

$$q = -\coth(a\vartheta), \quad (7)$$

где  $\vartheta = \frac{T_\lambda}{T} - 1$ .

Если состояние упорядочивающейся (разупорядочивающейся) системы характеризует параметр  $\tilde{q}$ , определяющий некоторое её свойство, приобретаемое либо утрачиваемое ею при структурном превращении, то заданным значениям температуры  $T$  и давления  $p$  соответствует значение  $\tilde{q} = \tilde{q}'$ , для которого [16, 17]

$$\left( \frac{\partial \tilde{G}}{\partial \tilde{q}} \right)_{T,p} \Big|_{\tilde{q}=\tilde{q}'} = 0, \quad \left( \frac{\partial^2 \tilde{G}}{\partial \tilde{q}^2} \right)_{T,p} \Big|_{\tilde{q}=\tilde{q}'} > 0, \quad (8)$$

где  $\tilde{G}$  — термодинамический потенциал системы, рассматриваемый как сложная функция  $\tilde{G} = \tilde{G}(T, p; \tilde{q}(T, p))$ . Применительно к нашему случаю [ $\tilde{q} = q$ , причём  $q$  выражается равенством (7)] для термодинамического потенциала  $G$  твёрдого электролита с собственным структурным разупорядочением вместо (8) можно записать:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial q} \right)_{T,p} = \chi(q + \coth(a\vartheta)), \quad (9)$$

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial q^2} \right)_{T,p} = \chi, \quad (10)$$

где положительный множитель  $\chi$  не зависит от  $q$ . Последнее позволяет получить из (9) следующее выражение для термодинамического потенциала твёрдого электролита с собственным структурным разупорядочением:

$$G = [G] + \chi q \left( \frac{q}{2} + \coth(a\vartheta) \right), \quad (11)$$

где

$$[G] = [G]_- \equiv G|_{q=-1} \text{ при } T < T_\lambda; \quad (12)$$

$$[G] = [G]_+ \equiv G|_{q=1} \text{ при } T > T_\lambda.$$

Независимость множителя  $\chi$  от  $q$  указывает на независимость этого множителя от температуры и одновременно означает неизменность выпуклости профиля  $G(q)$  до и после ФП (см. (10)). Поэтому если  $\chi$  зависит от давления, то эта зависимость монотонна: противное равносильно существованию вне линии ФП неких состояний пониженной устойчивости. Однако при монотонной зависимости  $\chi(p)$  должно существовать давление, при котором  $\chi$  обращается в ноль. Следовательно,

$$\chi = \text{const.} \quad (13)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из (11) следует, что позиционное разупорядочение ионов-носителей существенно влияет на величину изобарной теплоёмкости  $C_p$  твёрдого электролита:

$$C_p = [C_p] + \{C_p\}, \quad (14)$$

где

$$[C_p] = -T \left( \frac{\partial^2 [G]}{\partial T^2} \right)_p, \quad \{C_p\} = \frac{\chi a^2 T_\lambda^2}{T^3 \sinh^4(a\vartheta)}. \quad (15)$$

В то же время упругие свойства твёрдого электролита не подвержены этому влиянию. Для коэффициента теплового расширения  $\alpha = \frac{1}{V^\circ} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  и сжимаемости  $\beta = \frac{-1}{V^\circ} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ , где  $V$  — молярный объём, имеем:

$$\alpha = \frac{1}{V^\circ} \frac{\partial^2 [G]}{\partial T \partial p}; \quad \beta = \frac{-1}{V^\circ} \left( \frac{\partial^2 [G]}{\partial p^2} \right)_T; \quad (16)$$

верхний индекс  $^\circ$  здесь и далее относит соответствующие величины к стандартному давлению. Согласно (12),  $[G]$  не зависит от  $q$ , поэтому величинам  $\alpha$  и  $\beta$  свойственна весьма слабая температурная зависимость со скачком в точке ФП:

$$\Delta\alpha = \frac{1}{V^\circ} \left( \frac{\partial^2 [G]_+}{\partial T \partial p} - \frac{\partial^2 [G]_-}{\partial T \partial p} \right); \quad (17)$$

$$\Delta\beta = \frac{-1}{V^\circ} \left[ \left( \frac{\partial^2 [G]_+}{\partial p^2} \right)_T - \left( \frac{\partial^2 [G]_-}{\partial p^2} \right)_T \right].$$

Примечательно, что аналогичное соотношение справедливо для скачка теплоёмкости. В самом деле, из (??) вытекает, что

$$\lim_{T \rightarrow T_\lambda - 0} \{C_p\} = \lim_{T \rightarrow T_\lambda + 0} \{C_p\},$$

поэтому для скачка теплоёмкости в точке ФП имеем:

$$\Delta C_p = \Delta [C_p] = T \left[ \left( \frac{\partial^2 [G]_-}{\partial T^2} \right)_p - \left( \frac{\partial^2 [G]_+}{\partial T^2} \right)_p \right]. \quad (18)$$

Соотношения (17) и (18) указывают на то, что сопровождающий ФП скачок молярного объёма  $\Delta V$  и теплота перехода  $\Theta$  не зависят от параметра  $q$ . Предположив линейную зависимость этих величин от давления и подставив выражения

$$\Delta V = \Delta V^\circ + B(p - p^\circ), \quad \Theta = \Theta^\circ + \xi(p - p^\circ), \quad (19)$$

где  $B$  и  $\xi$  — константы, в уравнение Клапейрона—Клаузиуса, можно получить выражение зависимости температуры ФП от давления в следующем виде:

$$\ln \left[ \frac{T_\lambda(p)}{T_\lambda^\circ} \right] = \frac{Bp}{\xi} + \Gamma \ln(\Theta^\circ + \xi(p - p^\circ)), \quad (20)$$

$$\text{где } \Gamma = \frac{\Delta V^\circ \xi - B(\Theta^\circ + 2\xi p^\circ)}{\xi^2}.$$

Для ряда кристаллов в пределах их механической прочности

$$\frac{\xi(p - p^\circ)}{\Theta^\circ} \ll 1. \quad (21)$$

В таком случае уравнение (20) принимает вид

$$T_\lambda(p) \approx T_\lambda^\circ \left[ 1 + \frac{2\Delta V^\circ(p - p^\circ) + B(p - p^\circ)^2}{2\Theta^\circ} \right]. \quad (22)$$

Обсудим теперь некоторые термодинамические особенности процессов переноса в твёрдых электролитах.

При наличии собственной ионной проводимости возникновение потока ионов-носителей не сопровождается нарушениями стехиометрии. Поэтому можно считать, что состояние кристалла остаётся достаточно близким к равновесному и в изобарических условиях подчиняется уравнениям

$$dR_m = \sum_n N_{mn} dg_n, \quad (23)$$

где  $N_{mn} = \partial R_m / \partial g_n$ ;  $m, n = 1, 2$ ;  $R_1 = T$ ;  $R_2 = \mu_e$ ;  $g_1 = S$ ;  $g_2 = c$ ;  $\mu_e$  — электрохимический потенциал,  $S$  — энтропия,  $c$  — концентрация ионов-носителей.

Следуя общепринятому подходу [18], полагаем, что поток тепла  $J_t$  и поток электрического заряда  $J_e$  линейно зависят от кинетических сил  $L_t$  и  $L_e$ :

$$J_t = K_{11}L_t + K_{12}L_e, \quad (24)$$

$$J_e = K_{21}L_t + K_{22}L_e, \quad (25)$$

где

$$J_t = -\Lambda \text{ grad } T, \quad J_e = \Gamma E = -\sigma \text{ grad } \Phi, \quad (26)$$

$$L_t = -\frac{1}{T^2} \text{grad} T, \quad L_e = \frac{E}{T} = -\frac{1}{T} \text{grad} \Phi, \quad (27)$$

$K_{mn}$  — кинетические коэффициенты ( $K_{nm} = K_{mn}$ ),  $\Lambda$  — коэффициент теплопроводности,  $\sigma$  — электропроводность,  $\Phi$  — электрический потенциал.

Поскольку

$$\mu_e = \mu + zF\Phi,$$

где  $\mu$  — химический потенциал,  $z$  — заряд иона-носителя,  $F$  — постоянная Фарадея, в общем случае

$$\text{grad} \mu_e = \text{grad} \mu + zF \text{grad} \Phi.$$

Однако собственной ионной проводимости соответствует

$$\text{grad} \mu_e = 0 \quad \text{при} \quad E = -\text{grad} \Phi = 0.$$

Следовательно, в обсуждаемом случае

$$\text{grad} \mu_e = zF \text{grad} \Phi. \quad (28)$$

Будем рассматривать изучаемые потоки как суперпозицию их составляющих, соответствующих переносу вдоль координатных осей  $a_k$  ( $k = 1, 2, 3$ ):

$$(\text{grad} T)_{a_k} = \left( \frac{\partial T}{\partial a_k} \right)_E; \quad (\text{grad} \Phi)_{a_k} = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial a_k} \right)_T. \quad (29)$$

Такой приём позволяет, во-первых, перейти от уравнений состояния (23) к уравнениям

$$\frac{dR_m}{da_k} = \sum_n N_{mn} \frac{dg_n}{da_k}, \quad (30)$$

а во-вторых, не учитывать в явном виде тензорный характер величин  $\Lambda$  и  $\sigma$ .

Пренебрегая неоднородным (градиентным) тепловым расширением, для изобарических условий можно записать:

$$\frac{dS}{da_k} = \frac{C_p}{T} \frac{dT}{da_k}, \quad \frac{dc}{da_k} = \zeta \frac{d\mu_e}{da_k}, \quad (31)$$

где  $\zeta = (\partial c / \partial \mu_e)_p$ . С учётом (27) — (29) вместо (31) будем иметь:

$$\frac{dS}{da_k} = -TC_p L_t, \quad \frac{dc}{da_k} = -zFT \zeta L_e. \quad (32)$$

Подставляя (32) в (30) и сопоставляя полученные выражения с уравнениями (24), (25), получаем:

$$K_{11} = \Lambda T; \quad K_{12} = zF \Lambda \zeta T N_{12} = \frac{\sigma T N_{12} C_p}{zF}; \quad K_{22} = \sigma T. \quad (33)$$

Формулы (33) определяют термокинетические коэффициенты твёрдого электролита. При их выводе модельные представления не применялись, поэтому вытекающее из (33) выражение взаимосвязи между электро- и теплопроводностью

$$\frac{\Lambda}{\sigma} = \frac{C_p}{\zeta (zF)^2} \quad (34)$$

справедливо для всех кристаллов, подчиняющихся линейной теории Онзагера [18]. Последнее позволяет использовать соотношение (34) для оценки, анализа и прогнозирования результатов измерения электро- и теплопроводности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена феноменологическая модель перехода «низкопроводящая фаза — электролитическая фаза» в твёрдых электролитах с собственным структурным разупорядочением (формулы (3) — (7), (11) — (13)). Применение этой модели дало следующее.

1. Получено аналитическое выражение температурной зависимости изобарной теплоёмкости (формулы (14), (15)). Ранее влияние температуры на теплоёмкость твёрдых электролитов было исследовано в работах [10, 19]. Однако при этом для  $C_p(T)$  были предложены трансцендентные уравнения, что не позволяло учесть зависимость теплоёмкости от температуры в практических расчётах (см., например, [20]).

2. Обосновано отсутствие у теплового расширения и сжимаемости твёрдых электролитов в окрестности точки  $T_\lambda$  каких-либо «предпереходных» аномалий, обычно наблюдаемых в области структурных превращений; показано, что влияние ФП на упругие свойства твёрдых электролитов ограничивается скачкообразным изменением этих свойств в точке ФП (формулы (16), (17)). Последнее в полной мере согласуется с результатами недавних исследований [21–23].

3. Найдена барическая зависимость температуры перехода твёрдых электролитов в суперионное состояние (формула (20)). В частном случае, когда теплота перехода слабо изменяется при варьировании давления (соотношение (21)), эта зависимость принимает вид (22). Последний случай можно проиллюстрировать, обратившись к результатам работ [24, 25]. Измерения [24] показали, что для  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  температуры обоих суперионных превращений изменяются под давлением по квадратичному закону типа (22): для низкотемпературного перехода  $T_\lambda(p) - T_\lambda^\circ = 5.65p - 0.53p^2$ , а для высокотемпературного перехода  $T_\lambda(p) - T_\lambda^\circ = 0.141p + 0.111p^2$  (здесь

$p$  — в килобарах). По данным [25], для  $\text{CsHSO}_4$  зависимость  $T_{\lambda}(p)$  практически линейна. С учётом (22) это означает, что, наряду с соотношением (21), для названного соединения  $B(p - p^{\circ})/\Delta V^{\circ} \ll 1$ , т. е. скачок молярного объёма практически не зависит от давления.

Помимо вышеназванного, в работе получены формулы (33) для термокинетических коэффициентов твёрдого электролита и найдено аналитическое выражение взаимосвязи между электро- и теплопроводностью (формула (34)), позволяющее оценивать и прогнозировать результаты измерения электро- и теплопроводности ионных кристаллов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурмакин Е.И. Твёрдые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. М.: Наука, 1992.
2. Карамов Ф.А. Суперионные проводники: гетероструктуры и элементы функциональной электроники на их основе. М.: Наука, 2002.
3. Бурмакин Е.И., Степанов А.П., Буздуков А.Л., Шехтман Г.Ш. // Электрохим. энергетика. 2005. Т. 5, № 2. С. 85–89.
4. Бурмакин Е.И., Шехтман Г.Ш. // Электрохим. энергетика. 2006. Т. 6, № 4. С. 192–194.
5. Гуревич Ю.Я., Иванов-Шниц А.К., Харкац Ю.И. // Успехи химии. 1981. Т. 50, № 11. С. 1960–1993.
6. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. // Итоги науки и техники. Сер. Химия твёрдого тела. Т. 4. М.: Изд-во ВИНТИ, 1987. С. 15–40.
7. Гуревич Ю.Я. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222, № 1. С. 143–146.
8. Welch D., Dienes G. // J. Phys. Chem. Solids. 1977. Vol. 38, № 3. P. 311–317.
9. Иванов-Шниц А.К., Харкац Ю.И. // Электрохимия. 1978. Т. 14, № 5. С. 751–755.
10. Харкац Ю.И. // Электрохимия. 1980. Т. 16, № 3. С. 285–290.
11. Чеботин В.Н., Цидильковский В.И. // Электрохимия. 1980. Т. 16, № 5. С. 651–654.
12. Schmalzried H. // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. 1980. Bd. 84, № 2. S. 120–124.
13. Гуревич Ю.Я., Иванов-Шниц А.К. // Электрохимия. 1977. Т. 13, № 10. С. 1593–1596.
14. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. Суперионные проводники. М.: Наука, 1992. 289 с.
15. Иванов-Шниц А.К., Мушин И.В. Ионика твёрдого тела: В 2 т. Т. I. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2000. С. 5–16.
16. Шабловский Я.О. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75, № 7. С. 1217–1220.
17. Шабловский Я.О. // Журн. структурн. химии. 2007. Т. 48, № 6. С. 1148–1153.
18. Miller D.G. // Chem. Rev. 1960. Vol. 60. № 1. P. 15–40.
19. Харкац Ю.И. // Электрохимия. 1981. Т. 17, № 11. С. 1746–1750.
20. Андреев О.Л., Бушкова О.В., Баталов Н.Н. // Электрохим. энергетика. 2006. Т. 6, № 4. С. 187–191.
21. Смирнов Н.Б., Бурмакин Е.И., Важенова С.В., Шехтман Г.Ш. // Электрохимия. 2002. Т. 38, № 5. С. 608–612.
22. Кузьмин А.В., Горелов В.П., Шарова Н.В., Балакирева В.Б. // Электрохимия. 2003. Т. 39, № 5. С. 506–512.
23. Дунюшкина Л.А., Кузьмин А.В., Балакирева В.Б., Горелов В.П. // Электрохимия. 2006. Т. 42, № 4. С. 426–431.
24. Allen P., Lazarus D. // Physical Review. В. 1978. Vol. 17, № 4. P. 1913–1927.
25. Понятовский Е.Г., Рацупкин В.И., Сеницын В.В., Баранов А.И. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 41, № 3. С. 114–116.