УДК 548.1

СТРУКТУРНЫЙ СИНЕРГИЗМ В ГЕТЕРОГЕННЫХ ИОНПРОВОДЯЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Иванов В.В.

Южно-Российский государственный технический университет (НПИ), Новочеркасск, e-mail: valivanov11@mail.ru

Представлены возможные синергические модели катионной проводимости в некоторых типах двухкомпонентных гетерогенных неорганических систем. В качестве примера применимость синергической модели для расчета ионной проводимости проанализирована для гетерогенной системы $RbAg_4I_5$ – AgI.

Ключевые слова: ионный проводник, структурная разупорядоченность катионов, синергическая модель, катионная проводимость, гетерогенная система

STRUCTURAL SINERGISM INTO HETEROGENEOUS IONIC CONDUCTING INORGANIC MATERIALS

Ivanov V.V.

South-Russian State Technical University, Novocherkassk Polytechnic Institute, Novocherkassk, e-mail: valivanov11@mail.ru

The possible synergic models of the cationic conductivity into some types of the two-component heterogeneous inorganic systems were presented. For example, the application of synergic model for ionic conductivity calculation into heterogeneous system $RbAg_4I_5$ – AgI was analyzed.

Keywords: ionic conductor, structural cationic disordering, synergic model, cationic conductivity, heterogeneous system

Известно, что свойства гетерогенных систем не всегда могут быть описаны с помощью аддитивных моделей. В частности, ионная проводимость двухкомпонентной гетерогенной системы может быть существенно выше, чем это следует из закона аддитивности [1]. В этом случае говорят о синергизме свойств компонентов системы. В качестве одной из компонентов гетерогенной системы может быть представитель структурного семейства суперионных проводников, изоструктурных высокотемпературной модификации α-$RbAg_4I_5$, например проводник по иону одновалентной меди состава $MCu_4Br_{3+x}I_{2-x}$, кристаллизующийся в соответствующей тройной системе MI–CuBr–CuI (M–Rb, K) [2-8]. В этом случае вторая ионопроводящая компонента подбирается из химически родственной системы CuBr–CuI.

Приведем результаты сравнительного анализа эффектов синергизма ионной проводимости, которые формально возможны в слоистых, стержневых и квазиоднородных ионопроводящих гетерогенных системах. В таблице представлены аддитивные и синергические модели ионной электропроводности некоторых двухкомпонентных гетерогенных систем с разным характером распределения компонентов и определенным соотношением их индивидуальных характеристик электропроводности σ_1 и σ_2 [9–11].

Возможные аддитивные и синергические модели ионной электропроводности в двухкомпонентных гетерогенных системах

Характер распределения компонентов и упорядочение их по отношению к нормали поверхности **n**		Аддитивная модель σ_{add}	Синергическая модель $\sigma_{syn} = \sigma_{add} + \Delta\sigma$
Слоистый	$\parallel$**n**	$\sigma_2 + \alpha(\sigma_1 - \sigma_2)$	$\sigma_{add} + \delta_{11}\sigma_1 + \delta_{22}\sigma_2$
	$\perp$**n**	$\sigma_2 [1 - \alpha(1 - \sigma_2/\sigma_1)]^{-1}$	$\sigma_{add} + \delta_{11}\sigma_1 + \delta_{22}\sigma_2 + \delta_{12}(\sigma_1-\sigma_2)$
Стержневой	$\parallel$**n**	$\sigma_2 + \alpha'(\sigma_1 - \sigma_2)$	$\sigma_{add} + \delta'_{11}\sigma_1 + \delta'_{22}\sigma_2$
	$\perp$**n**	$\sigma_2 [1 - \alpha(1 - \sigma_2/\sigma_1)]^{-1}$	$\sigma_{add} + \delta_{11}\sigma_1 + \delta_{22}\sigma_2 + \delta_{12}(\sigma_1-\sigma_2)$
Однородный		$\sigma_2 + \alpha'(\sigma_1 - \sigma_2)$	$\sigma_{add} + \delta'_{11}\sigma_1 + \delta'_{22}\sigma_2 + \delta'_{12}(\sigma_1-\sigma_2)$

Примечания: $\alpha' = \alpha - (1-\alpha)\alpha_{tp}$, где α_{tp} – порог протекания, α – объемная доля фазы 1 в двухкомпонентной гетерогенной системе.

Установлено, что степень нелинейности синергических моделей $\sigma_{syn} = \sigma_{add} + \Delta\sigma$ (т.е. величина отклонения от аддитивной модели $\Delta\sigma$) усиливается в ряду гетерогенных систем слоистые – стержневые – однородные.

Рассмотрим более детально возможное влияние межслоевых и межкристаллитных взаимодействий на величину ионной проводимости гетерогенной системы из двух компонентов (фаз) со слоистым характером распределения, перпендикулярным по отношению к нормали к поверхности материала.

Возможные относительные синергические эффекты в результате взаимодействия нанослоев одинаковых (δ_{11}, δ_{22}) или разных (δ_{12}) фаз могут быть представлены следующим образом [9]:

$$\delta_{11} = \alpha^2\delta_1,\ \delta_{22} = (1-\alpha)^2\delta_2,\ \delta_{12} = 4\alpha(1-\alpha)\delta,\ \delta'_{11} = [(1+\alpha_{tp})\alpha - \alpha_{tp}]^2\delta_1,$$

$$\delta'_{22} = (1+\alpha_{tp})^2(1-\alpha)^2\delta_2,\ \delta'_{12} = 4[(1+\alpha_{tp})\alpha - \alpha_{tp}](1+\alpha_{tp})(1-\alpha)\delta.$$

Здесь: величина $\delta_i = \omega_i b_i(r_i/R_i)$ для $i = 1$ или 2, ω_i – доля взаимодействующих нанослоев микрокристаллов i-й фазы, b_i – параметр, учитывающий особенности формы кристаллитов i-й фазы, (r_i/R_i) – соотношение между толщиной взаимодействующего нанослоя i-й фазы и характеристическим размером кристаллитов этой же фазы.

В соответствии с результатами работы [10] для гетерогенных систем с существенно разными значениями электропроводности ($\sigma_1 >> \sigma_2$) без учета эффекта синергизма слоев ионная проводимость представляется следующим образом:

$$\sigma_{ГС} = \sigma_1^{\alpha'}\,\sigma_2^{(1-\alpha')},$$

а с учетом эффекта синергизма

$$\sigma_{ГС} = \sigma_1^{(\alpha' + \delta'12 + \delta'11)}\,\sigma_2^{(1-\alpha'-\delta'12 + \delta'22)}.$$

Здесь значения возможных относительных синергических эффектов определяются так:

$$\delta'_{11} = (\alpha')^2\delta_1;\ \delta'_{22} = (1-\alpha')^2\delta_2;$$

$$\delta'_{12} = 4\alpha'(1-\alpha')\delta.$$

В частности, для системы $RbAg_4I_5$ – AgI ($\sigma_1 = 0{,}32$ См/см, $\sigma_2 = 10^{-3}$ См/см) в интервале концентраций α от 0 до 0,50 при температуре 300 К могут быть использованы следующие функциональные зависимости:

$$(\alpha' + \delta'_{12} + \delta'_{11}) = 1{,}553\alpha - 0{,}238\alpha^2 - 0{,}263;$$

$$(1 - \alpha' - \delta'_{12} + \delta'_{22}) = 1{,}228 + 0{,}396\alpha^2 - 1{,}685\alpha.$$

В соответствии с [11] для гетерогенных систем с приблизительно одинаковыми значениями электропроводности без учета эффекта синергизма слоев ионная проводимость представляется так:

$$\sigma_{ГС} = \sigma_1^{\alpha}\,\sigma_2^{(1-\alpha)},$$

а с учетом эффекта синергизма

$$\sigma_{ГС} = \sigma_1^{(\alpha + \delta12 + \delta11)}\,\sigma_2^{(1-\alpha-\delta12+\delta22)},$$

где значения возможных относительных синергических эффектов определяются следующим образом:

$$\delta_{11} = \alpha^2\delta_1;\ \delta_{22} = (1-\alpha)^2\delta_2;$$

$$\delta_{12} = 4\alpha(1-\alpha)\delta.$$

Для системы $RbAg_4I_5$ – AgI ($\sigma_1 = 1$ См/см, $\sigma_2 = 1{,}1$ См/см при 425 К) зависимость электропроводности от температуры с учетом синергизма описывается уравнением

$$\sigma_{ГС}\,T^{(\alpha+\delta12+\delta11)} = A_1^{(\alpha+\delta12+\delta11)}\,A_2^{(1-\alpha-\delta12+\delta22)}\exp[-0{,}102(\alpha + \delta_{12} + \delta_{11})/kT],$$

в котором величины постоянных и функциональные зависимости могут быть представлены следующим образом:

$$A_1 = 4740\ \text{СмК/см};\ A_2 = 8910\ \text{СмК/см};$$

$$(\alpha + \delta_{12} + \delta_{11}) = 1{,}22\alpha - 0{,}165\alpha^2;$$

$$(1 - \alpha - \delta_{12} + \delta_{22}) = 1{,}055 + 0{,}0275\alpha^2 - 1{,}33\alpha.$$

Результаты расчета, полученные в соответствии с этими моделями, удовлетворительно описывают опубликованные ранее экспериментальные данные для гетерогенной системы $RbAg_4I_5$ – AgI [12].

Разработанные синергические модели могут быть успешно использованы для описания и интерпретации экспериментальных данных в других аналогичных гетерогенных ионопроводящих системах типа суперионный проводник – ионный проводник или суперионный проводник – ионный диэлектрик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 2001. – 695 с.

2. Иванов В.В. Комбинаторное моделирование вероятных структур неорганических веществ. – Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2003. – 204 с.

3. Иванов В.В. Прогнозирование неорганических суперионных проводников с проводимостью по катиону одновалентной меди: дис. … канд. хим. наук. – Свердловск, 1986. – 135 с.

4. Иванов В.В., Коломоец А.М. Прогнозирование состава твердых электролитов на основе галогенидов меди // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1987. – Т. 23, № 3. – С. 501–505.

5. Иванов В.В., Коломоец А.М., Выборнов В.Ф., Швецов В.С. Суперионный проводник RbCu4Br3I2 и твердые растворы на его основе // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1988. – Т. 24, № 2. – С. 299–302.

6. Иванов В.В., Коломоец А.М., Швецов В.С. Суперионные проводники KCu4Br3 + xI2-x // Электрохимия. – 1990. – Т.26, № 2. – С. 183–185.

7. Иванов В.В., Швецов В.С. Проводники NH4Cu4Br3 + xI2-x с быстрым переносом ионов меди // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т.26, № 8. – С. 1734–1736.

8. Иванов В.В. Суперионный проводник Cu4Rb0,5K0,5Br3I2 // Неорганические материалы. – 1992. – Т.28, № 1. – С. 220–221.

9. Ivanov V.V. Correlation between monocrystal and polycrystal ionic conductivity in some solid electrolytes / Проблемы синергетики в трибологии, трибоэлектрохимии, материаловедении и мехатронике: мат. V Междунар. науч.-практ. конф. – Новочеркасск: ЮРГТУ, 2006. – С. 15–16.

10. Ivanov V.V., Voronkov D.V., Marchenko S.I. The synergism model of interaction crystalline nanolayers of the solid electrolytes with essentially different conductivity into heterogeneous systems / Проблемы синергетики в трибологии, трибоэлектрохимии, материаловедении и мехатронике: мат. V Междунар. науч.-практ. конф. – Новочеркасск: ЮРГТУ, 2006. – С. 17–18.

11. Ivanov V.V., Marchenko S.I., Voronkov D.V. The synergism model of interaction crystalline nanolayers of the solid electrolytes with approximately identical conductivity into heterogeneous systems / Проблемы синергетики в трибологии, трибоэлектрохимии, материаловедении и мехатронике: мат. V Междунар. науч.-практ. конф. – Новочеркасск: ЮРГТУ, 2006. – С. 16–17.

12. Укше А.Е., Вакуленко А.М., Букун Н.Г., Атовмян Л.О. Граничные эффекты в распределенных структурах с твердыми электролитами // Докл. АН СССР. – 1982. – Т.265. – № 4. – С. 921–924.