

05;12

Высоковольтная электропроводность суперионных проводников α -RbAg₄I₅, α -KAg₄I₅, α -KCu₄I₅

© О.М. Шабанов, Р.Т. Качаев, Л.А. Казиева

Дагестанский государственный университет,
367025 Махачкала, Россия
e-mail: shabanov-osman@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 3 мая 2011 г. В окончательной редакции 14 ноября 2011 г.)

Установлено, что электропроводность твердых электролитов RbAg₄I₅, KAg₄I₅, KCu₄I₅ в α -фазе возрастает с увеличением напряженности электрического поля и в полях порядка 1 MV/m стремится к предельным значениям, превышающим их низковольтные значения до 100% и выше. После завершения воздействия на них сильными электрическими импульсами их электропроводность оказывается возросшей до 35%, активированное состояние характеризуется аномально продолжительной релаксацией.

Введение

Твердые электролиты, особенно суперионные проводники, являются перспективными функциональными материалами для различных современных электрохимических устройств с высокой удельной емкостью и плотностью энергии, таким как датчики, суперконденсаторы и др. [1–3]. Авторы [4] для суперионников с аномально высокой проводимостью при сравнительно невысоких температурах предложили даже термин „перодовые суперионные проводники“ (ПСИП-AdSICs). Эти материалы обладают высокой ионной проводимостью ($\sim 0.3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, RbAg₄I₅, 27°C), имеют жесткую анионную подрешетку, близкую к оптимальной для быстрой миграции подвижных носителей заряда, благодаря наличию каналов проводимости. Среди ПСИП выделяют семейство „рубидия йодистого серебра“ (Rubidium silver iodide) — группу соединений и твердых растворов, которые изоструктуры с модификаций α -RbAg₄I₅. Примерами таких соединений с подвижными ионами Ag⁺ и Cu⁺ являются RbAg₄I₅, KAg₄I₅, KCu₄I₅ и другие [5–9]. В этих работах изучены особенности их кристаллической решетки и динамики подвижных ионов. В последние годы развивается новое научное и технологическое направление — высокочастотные наноионные суперконденсаторы на основе суперионных проводников, признанные критическим электронным компонентом будущей субвольтовой наноэлектроники [10,11].

Авторами ранее были исследованы закономерности зависимости электропроводности твердых и расплавленных электролитов AgI [12], CuCl, CbBr и CuI [13] от напряженности электрического поля (НЭП) и их активации сильными электрическими кратковременными импульсами [12]. Эти простые соединения с подвижными катионами серебра и меди [14,15], хотя и обнаруживают высокую ионную проводимость, не вполне привлекательны для практического использования, так как суперпроводящие фазы этих соединений реализуются при относительно высоких температурах. В этой связи

значительно больший интерес представляют ПСИП с низкотемпературным переходом в α -фазу.

Электролит RbAg₄I₅ может находиться в одной из трех γ -, β - и α -фаз. При $t \sim -151^\circ\text{C}$ имеет место первый фазовый переход $\gamma \rightarrow \beta$, сопровождаемый скачкообразным изменением электропроводности более чем на 2 порядка, а при $t \sim -65^\circ\text{C}$ происходит фазовое превращение $\beta \rightarrow \alpha$, и суперпроводящая α -фаза стабильная до плавления [16]. KAg₄I₅ стабилен в интервале от 38°C до его температуры конгруэнтного плавления 253°C и обладает проводимостью $\sim 0.31 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ при 247°C [14,17]. При температуре 133°C происходит фазовый переход ($\beta \rightarrow \alpha$) с образованием α -фазы KAg₄I₅ кубической симметрии. В недрах β -фазы может образоваться метастабильная γ -фаза [18].

В системе (KI)_{1-x}(CuI)_x установлено одно соединение KCu₄I₅, стабильное от 242°C до его температуры плавления 332°C. При более низких температурах KCu₄I₅ диспропорционирует и при этом проводимость падает на 3 порядка величины [19].

Авторами [20] на примере твердых протонных электролитов приведен сравнительный анализ известных методов повышения электропроводности ТЭ, который приводит к выводу о том, что наиболее перспективным представляется свободный от многих недостатков метод активации электролитов путем воздействия на них кратковременными сильными электрическими импульсами. Исследование поведения твердых и расплавленных электролитов в сильных электрических полях (СЭП) [13,21,22] представляется задачей актуальной не только для дальнейшего развития теории строения твердых и расплавленных электролитов, но и для поиска новых путей интенсификации современных и развития перспективных электрохимических технологий и устройств с их применением.

В настоящей работе приводятся полученные нами впервые результаты изучения зависимости электропроводности ПСИП α -RbAg₄I₅, α -KAg₄I₅, α -KCu₄I₅ и НЭП, их активации и динамики последующей релаксации.

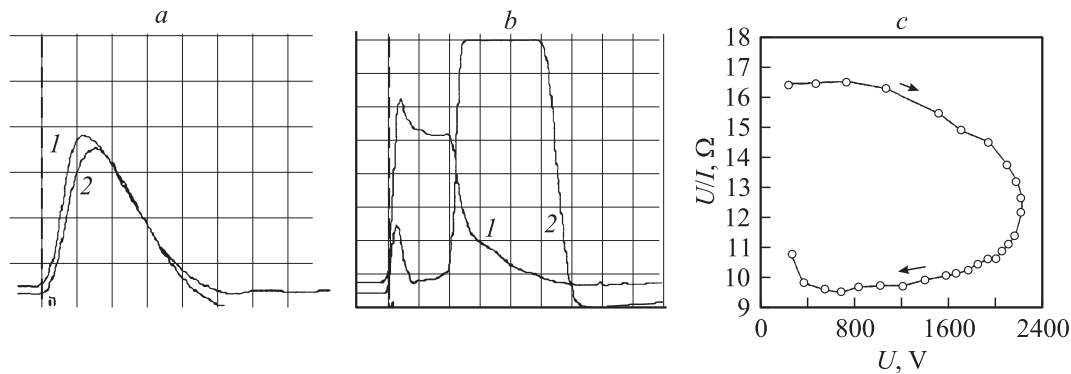


Рис. 1. *a* — характерные осциллограммы напряжения (1) и тока (2) при высоковольтном разряде в RbAg_4I_5 при отсутствии электрического пробоя; скорость развертки равна $0.4 \mu\text{s}/\text{div}$, масштаб по напряжению $680 \text{ V}/\text{div}$; масштаб по току $60 \text{ A}/\text{div}$; *b* — осциллограммы напряжения и тока при наличии пробоя в $\gamma = \text{AgI}$: напряжение падает до нуля, а ток „зашкаливает“; *c* — зависимость U/I от U до достижения максимума тока (\rightarrow) и после его достижения (\leftarrow).

Методика эксперимента

Когда к электролиту прикладывается высокое напряжение, наблюдаются (в некоторых случаях) отклонения от закона Ома,

$$J = \chi E, \quad dJ/dE = \text{const} = \chi, \quad (1)$$

что может проявляться, например, в возрастании электропроводности с НЭП. Этот эффект поля в теории растворов электролитов известен как эффект Вина [23,24], который далеко не тривиален, вначале вызывал много сомнений [25,26], но позже был подтвержден и применяется как метод научного исследования, см. например [27—29]. Изучение зависимости электропроводности электролита от НЭП можно проводить лишь в условиях кратковременных импульсов во избежание побочных явлений, могущих изменять величину и природу измеряемой проводимости. Схема нашей экспериментальной установки, методики определения электропроводности электролитов и описание измерительной ячейки приведены в предыдущих публикациях, например в [30,31]. Здесь лишь отметим, что установка содержит цифровой импульсный запоминающий осциллограф. Он записывает осциллограммы тока и напряжения в продолжение импульсного разряда в исследуемом образце. Характерные осциллограммы падения напряжения на образце и тока через него приведены на рис. 1, *a*.

Как видно из рис. 1, *a*, осциллограммы силы тока и напряжения в продолжение высоковольтного импульсного разряда (ВИР) проходят через максимумы, которые в наших экспериментах достигаются примерно за $1 \mu\text{s}$. Полная продолжительность импульсов составляют несколько микросекунд. Это исключает привнесение в электролит продуктов электролита и перегрев образца в сколько-нибудь заметной степени. При производстве даже сотни импульсов в межэлектродном электролите концентрация восстанавливаемого (по закону Фарадея) металла много меньше тех концентраций, при которых вклад электронной проводимости может быть вообще

обнаружен обычными методами. Не наблюдается за это время и повышения температуры ($\Delta T = I^2 R \tau / c_p m$), измеряемой хромель-алюмелевой термопарой в тонкостенном кварцевом чехле вблизи электродов в электролите. В работе [32] сообщалось, что под действием ВИР температура расплавленного криолит-глиноземного электролита даже заметно уменьшалась. Сопротивление проводника определяли как U/I в момент максимума тока, когда выполняются условия квазистационарности $dI/dt = 0$, условие (1) и закон Ома. Это видно из рис. 1, *c*, полученного из осциллограмм рис. 1, *a*, где значения U/I различны для одних и тех же значений U до достижения максимума тока (кривая \rightarrow) и после его достижения (кривая \leftarrow). В окрестности напряжения U , соответствующего максимуму тока, они совпадают, верхняя и нижняя кривые пересекаются. Сопротивление при $U = 0$ определяли экстраполяцией зависимости U/I от U до точки $U = 0$. Это сопротивление совпадало с импедансом, определяемом экстраполяцией его частотной зависимости до неизменного его значения, в пределах ошибок 3%.

Импульсы тока и напряжения подаются на осциллограф через щупы с известными коэффициентами деления. Блок осциллограф-компьютер записывает и сохраняет электрические и временные параметры ВИР. По полученным значениям R и U для момента максимума тока определялись сопротивление и зависимость электропроводности от НЭП. О наличии или отсутствии пробойных явлений можно судить по наличию или отсутствию на осциллограммах срыва напряжения и скачка тока (как на рис. 1, *b*).

После прохождения через исследуемый образец высоковольтного импульса (или серии последовательных импульсов) электропроводность, измеряемая обычным мостом переменного тока RLC оказывается возросшей, т.е. имеет место ВИР-активация электролита. Степень его активации определяли как относительное возрастание электропроводности, измеряемой на мосте до и после воздействия импульсами.

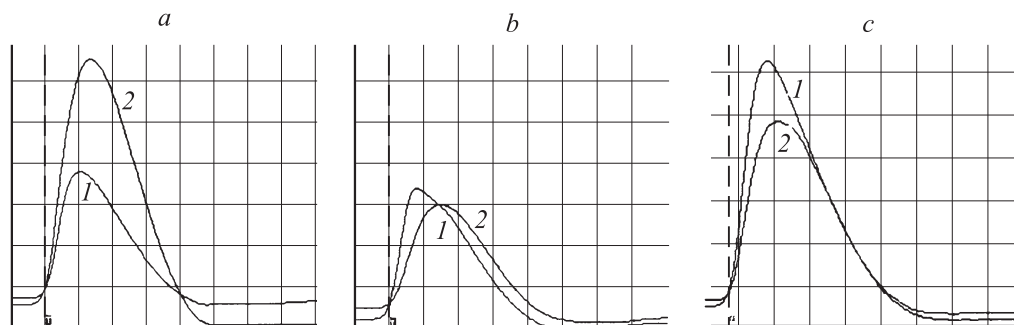


Рис. 2. Характерные осциллограммы тока (2) и напряжения (1) ВИР в α -KAg₄I₅ при температуре 165°C. Развертка — 0.4 μ s/div; a — масштаб по напряжению — 340 V/div, по току — 30 A/div; b — масштаб по напряжению — 680 V/div, по току — 150 A/div; c — масштаб по напряжению — 680 V/div, по току — 150 A/div.

Для проведения экспериментов использовали соли AgI, CuI, RbI, KI марки ХЧ. Соли сушили под вакуумом в течение двух суток при постепенном нагревании до 120°C. Измерительные ячейки собирали в затемненном химическом перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона. Для получения MAg₄I₅ (M=K, Rb) смесь MI и AgI и для приготовления KCu₄I₅ смесь солей KI и CuI в мольном соотношении 1:4 соответственно плавляли в алундовом тигле в атмосфере аргона. Плавленную смесь охлаждали и выдерживали при температуре 290°C в течение 24 h для гомогенизации электролита при получении KCu₄I₅ и при температуре 200°C в течение 48 h — при получении RbAg₄I₅ и KAg₄I₅. После этого вначале определяли температурную зависимость электропроводности твердых электролитов (с помощью моста RLC P5083), а затем определяли зависимость электропроводности образцов от НЭП (осциллографическим методом) при фиксированных температурах.

Результаты и их обсуждение

Авторы исследовали температурную зависимость электропроводности RbAg₄I₅, KAg₄I₅, KCu₄I₅ от 30°C до температур, превышающих температуры их плавления. В этих интервалах наблюдали все характерные для кристаллов фазовые превращения и их плавление из суперпроводящих фаз. Наблюдаемые температуры фазовых превращений и соответствующие им изменения электропроводности практически полностью совпадали с известными литературными данными [6,18]. Наблюдали сжатие интервала температур стабильности α -фаз в ряду RbAg₄I₅(298)–KAg₄I₅(215)–KCu₄I₅(75).

Авторы исследовали зависимость электропроводности α -RbAg₄I₅ при температурах 165 и 210°C, α -KAg₄I₅ при температурах 165 и 212°C, α -KCu₄I₅ при температуре 291°C от НЭП по осциллограммам ВИР. На рис. 2 в качестве примера приведены осциллограммы тока и напряжения для суперионного кристалла α -KAg₄I₅ при указанных в подписи к рисунку условиях экспериментов и параметрах ВИР.

Зависимости удельной электропроводности α -RbAg₄I₅, α -KAg₄I₅, α -KCu₄I₅ от НЭП при указанных температурах приведены на рис. 3. Каждой точке на этих кривых соответствуют осциллограммы вида рис. 2. Как видно из рис. 3, при всех указанных температурах электропроводность возрастает с ростом НЭП и стремится к предельным высоковольтным значениям, которые достигаются в полях порядка 1 MV/m.

Высоковольтная электропроводность α -KAg₄I₅ при 165° и 212°C превышает исходную низковольтную на 53 и 28% соответственно и проявляет явную тенденцию к „насыщению“ с достижением предельных значений χ^0 (рис. 3, таблица). Высоковольтная электропроводность α -KCu₄I₅ при 291°C превышает исходную низковольтную на 119% с достижением предельного значения электропроводности. Высоковольтная электропроводность α -RbAg₄I₅ при 165 и 210°C превышает исходную на 35 и 23% в области исследований НЭП, но при этом предельное значение не достигнуто.

Результаты, полученные для ПСИП, собраны в таблице. В ней $\chi(0)$ -исходная электропроводность, χ^0 — предельная высоковольтная электропроводность, $\Delta\chi/\chi(0) = [\chi^0 - \chi(0)]/\chi(0)$ — ее относительное возрастание при достижении предельного значения.

В α -RbAg₄I₅, α -KAg₄I₅ наблюдается явление активации, заключающееся в их переходе под действием высоковольтных микросекундных импульсов в состояние с возросшей электропроводностью и продолжающееся более 60 s в твердых электролитах (рис. 4). На рис. 4

Предельная удельная электропроводность суперионных электролитов α -RbAg₄I₅, α -KAg₄I₅, α -KCu₄I₅ и их расплавов

Соль	t , °C	$\chi(0)$	χ^0	$\Delta\chi/\chi(0)$,	$\chi(0)/\chi^0$
		$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$		%	
α -RbAg ₄ I ₅	165	0.54	0.73	35	0.74
α -RbAg ₄ I ₅	210	0.61	0.75	23	0.81
α -KAg ₄ I ₅	165	0.34	0.52	53	0.65
α -KAg ₄ I ₅	212	0.51	0.65	27	0.78
α -KCu ₄ I ₅	291	0.62	1.36	119	0.46

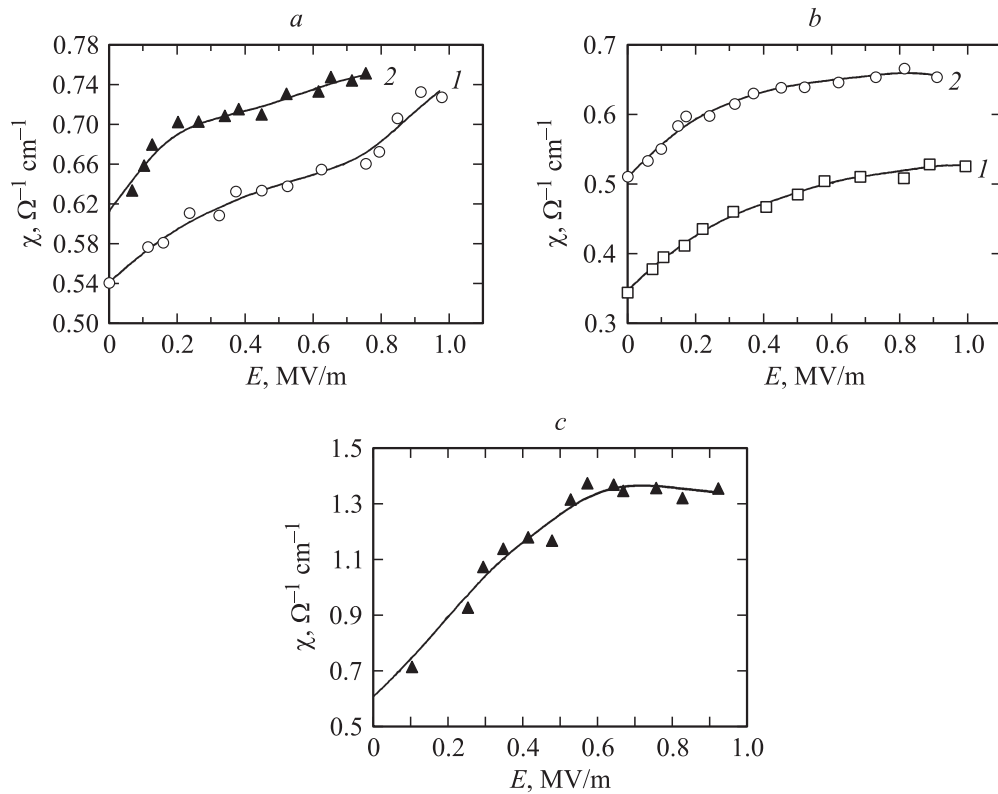


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности ПСИП от НЭП: *a* — $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ при 165°C (1), 210°C (2); *b* — $\alpha\text{-KAg}_4\text{I}_5$ при 165°C (1), 212°C (2); *c* — $\alpha\text{-KCu}_4\text{I}_5$ при 291°C.

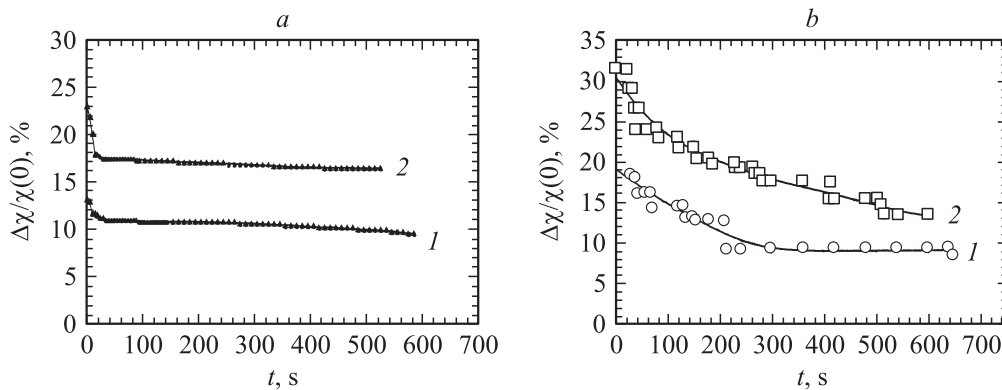


Рис. 4. Кривые релаксации $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ (*a*), активированного ВИ с амплитудой 4.9 kV (1), 5.64 kV (2) при температуре 105°C, и $\alpha\text{-KAg}_4\text{I}_5$ (*b*), активированного ВИ с амплитудой 5.1 kV (1), 6 kV (2) при температуре 100°C.

приведены кривые релаксации активированных электролитов $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ и $\alpha\text{-KAg}_4\text{I}_5$ в виде относительного изменения электропроводности $[\chi(t) - \chi(0)]/\chi(0)$ во времени после завершения ВИР.

В обоих случаях еще не достигнуто $\Delta\chi/\chi = 0$. Видно, что под действием высоковольтных импульсов электропроводность суперионных проводников становится еще более высокой и возрастает на 30%.

Следует отметить, что $\alpha\text{-KCu}_4\text{I}_5$ не обнаруживает явления активации, как и исследованные ранее суперионники CuCl , CuBr и CuI [13], в отличие от AgI [12].

Наблюдаемое возрастание электропроводности исследованных твердых электролитов с ростом НЭП и явление их ВИР-активации при сохранении их ионной проводимости можно объяснить в первую очередь ростом плотности подвижных ионов в результате более полного „плавления“ катионной подрешетки и появлением новых каналов проводимости, по которым мигрируют подвижные ионы Ag^+ (Cu^+), вследствие разупорядочения катионной и анионной субрешеток. Достижение предельной электропроводности может означать достижение предельной плотности каналов проводимости и плотности

носителей при сохранении жесткого анионного каркаса, возможно, искаженного вследствие внешнего возмущающего действия.

После завершения импульса наведенная электропроводность падает, система стремится к исходному состоянию с равновесным содержанием свободных узлов подрешетки катионов, каналов проводимости и плотности носителей тока. Продолжительная релаксация активированного твердого электролита, обладающего повышенной, сверхравновесной электропроводностью, имеет не только фундаментальное значение для дальнейшего проникновения в природу и механизмы ионного переноса, но может найти и технологическое применение в твердотельной хемотронике для создания суперконденсаторов на суперионных проводниках с высокой удельной мощностью и других высокоэффективных электрохимических устройств.

Заключение

Впервые исследована зависимость электропроводности α -RbAg₄I₅, α -KAg₄I₅, α -KCu₄I₅ от НЭП. В суперионных фазах кристаллов с повышением НЭП достигаются высоковольтные электропроводности, превышающие низковольтные значения на десятки процентов. Одни из наиболее перспективных суперионных проводников — α -RbAg₄I₅, α -KAg₄I₅ обнаруживают продолжительную постаktivационную релаксацию, что вместе с сильным эффектом поля делает их еще более привлекательными в твердотельных устройствах электрохимической энергетики.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-08-00141-а, Госконтракта № 02.740.11.0397 на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН.

Список литературы

- [1] Owens B.B., Skarstad P.M., Onterecker D.F. Handbook of Batteries and Fuel Cells. NY: Linder, 1984. P. 12.
- [2] Yamashita S., Kamada K., Matsumoto Y. // Proc. of the 1st Int. Discuss. Phys. Kyoto, Japan, 2003. P. 31–34.
- [3] Takahashi T. Handbook of solid state batteries and capacitors. / Ed. by Z. Munshi. Singapore: World scientific, 1995. Ch. 4.
- [4] Despotuli A.L., Andreeva A.V., Rambaby B. // Ionics. 2007. Vol. 11. P. 306–314.
- [5] Geller S. // Science. 1967. Vol. 157. P. 310–312.
- [6] Hull S., Keen D.A., Sivia D.S., Berastegui P. // J. Sol. Stat. Chem. 2002. Vo. 165. P. 363–371.
- [7] Funke K., Banhatti R.D., Wilmer D., Dinnebier R., Fitch A., Jansen M. // J. Phys. Chem. A. 2006. Vol. 110. P. 3010–3016.
- [8] Chang J.-H., Zurn A., Schnering H.G. // Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie. 2008. Vol. 634. P. 2156–2160.
- [9] Kobayashi M., Ono S., Tomoyose T. // Proc. of the 1st Int. Discuss. Phys. Kyoto, Japan, 2003. P. 15–21.
- [10] Дуспотули А.Л., Андреева А.В. // Современная электроника. 2006. Т. 5. С. 10–14.
- [11] Дуспотули А.Л., Андреева А.В. // Современная электроника. 2006. Т. 6. С. 46–51.
- [12] Шабанов О.М., Качаев Р.Т., Исакова А.А., Бабаева М.К., Гаджиев С.М., Пашаев А.П. // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 3. С. 378–382.
- [13] Шабанов О.М., Качаев Р.Т., Джамалова С.А., Исакова А.А. // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 12. С. 1484–1489.
- [14] Takahashi T. // J. Appl. Electrochem. 1973. Vol. 3. P. 79–90.
- [15] Sammells A.F., Cougotas J.X., Owens B.B. // J. Electrochem. Soc. 1975. Vol. 122. № 10. P. 1291–1296.
- [16] Боровков В.С., Иванов-Шиц А.К. // ДАН СССР. Электрохимия. 1976. Т. 226. С. 380–381.
- [17] Bradley J.N., Greene P.D. // Trans. Faraday Soc. 1966. Vol. 62. P. 2069–2075.
- [18] Trujillo J.A., Quicones E.E., Cortis L.E., Vargas R.A. // Revista Colombiana de Fisica. 2008. Vol. 40. N 1. P. 132–135.
- [19] Bradley J.N., Greene P.D. // Trans. Faraday Soc. 1967. Vol. 63. P. 2516–2521.
- [20] Гусейнов Р.М., Гаджиев С.М. // Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 3–7.
- [21] Шабанов О.М., Качаев Р.Т., Исакова А.А., Бабаева М.К., Гаджиев С.М., Пашаев А.П. // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 3. С. 378–382.
- [22] Шабанов О.М., Исмаилова Ф.О., Максумова Д.Г., Гаджиев С.М., Магомедова А.О. // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 1095–1098.
- [23] Malsch J., Wien M. // Wied Ann. Physik. 1927. Vol. 83. P. 305–321.
- [24] Wien M. // Ann. d. Phys. 1927. Vol. 83. P. 327–361; 1928. Vol. 85. P. 795–796.
- [25] Hartley C.E., Schmelzer C. // Chem. Rev. 1939. Vol. 24. P. 367–414.
- [26] Grinnell J., Bollinger G.M. // J. Am. Chem. Soc. 1931. Vol. 53. P. 1207–1212.
- [27] Patterson A., Freitag H. // J. Electrochem. Soc. 1961. Vol. 108. P. 47–52.
- [28] Chen M.-S. // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 68. P. 5442–5447.
- [29] Zhu H.W., Wang Y.J., Zhou J. // Pedosphere. 2009. Vol. 19. P. 543–553.
- [30] Гаджиев С.М., Шабанов О.М., Магомедова А.О. // Расплавы. 2003. Вып. 5. С. 42–48.
- [31] Гаджиев С.М., Шабанов О.М., Магомедова А.О., Джамалова С.А. // Электрохимия. 2003. Т. 39. С. 1212–1217.
- [32] Diller I.M. // Naturee. 1969. Vol. 224. P. 877–879.