

ISSN 0424-8570

Том 59, Номер 8

Август 2023



# ЭЛЕКТРОХИМИЯ



[www.sciencejournals.ru](http://www.sciencejournals.ru)

Журнал публикует оригинальные статьи, обзоры, краткие сообщения, письма в редакцию, хронику и рецензии на книги по всем аспектам электрохимии.



# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 59, номер 8, 2023

---

---

## Специальный выпуск журнала, посвященный памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021)

Хроноамперометрическое нахождение скорости нуклеации, количества зародышей  
и коэффициента диффузии при электрокристаллизации

*Ю. Д. Гамбург*

435

---

## Специальный выпуск на основе докладов на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионика твердого тела” (Черноголовка, 27 июня–03 июля 2022 г.). Часть 5

Особенности влияния халькогенидов серебра на температуру размягчения  
халькогенидных стекол с ионной проводимостью

*Ю. С. Тверьянович, Т. Р. Фазлетдинов, В. В. Томаев*

442

Кислородно-ионные композиты  $MWO_4-SiO_2$  (M – Sr, Ba)

*Н. Н. Пестерева, А. Ф. Гусева, В. А. Белятова, Д. В. Корона*

448

Анализ диффузии лития в частицах катодного материала первичных  
литий-марганцевых элементов методами измерения релаксации электрохимического шума  
и магнетосопротивления

*А. Е. Укше, Е. А. Астафьев*

456

Влияние механоактивации на структуру и электропроводность в системе  $KNO_3-Al_2O_3$

*М. А. Ахмедов, М. М. Гафуров, К. Ш. Рабаданов, М. Б. Атаев, А. М. Амиров,  
З. Ю. Кубатаев, М. Г. Какагасанов*

465

Влияние наноразмерного оксидного наполнителя на структуру и проводимость  
композита  $(1-x)(LiClO_4-NaClO_4)-xAl_2O_3$

*З. Ю. Кубатаев, М. М. Гафуров, К. Ш. Рабаданов, А. М. Амиров,  
М. А. Ахмедов, М. Г. Какагасанов*

474

---

---



УДК 533.92

## ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ НАХОЖДЕНИЕ СКОРОСТИ НУКЛЕАЦИИ, КОЛИЧЕСТВА ЗАРОДЫШЕЙ И КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ<sup>1</sup>

© 2023 г. Ю. Д. Гамбург\*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, Россия

\*e-mail: gamb@list.ru

Поступила в редакцию 26.01.2022 г.

После доработки 12.12.2022 г.

Принята к публикации 20.01.2023 г.

В предположении о смешанной кинетике процесса выведены новые формулы для вычисления коэффициента диффузии, скорости нуклеации и количества растущих кластеров исходя из экспериментальных кривых зависимости тока от времени при потенциостатической нуклеации и росте осадка при электрокристаллизации. С этой точки зрения проанализирован ряд опубликованных экспериментальных данных. Показано, что при кристаллизации на активной металлической подложке число зародышей может резко возрастать с потенциалом, в отличие от бесструктурных подложек (типа стеклоглассера), где это число слабо зависит от потенциала.

**Ключевые слова:** электрокристаллизация, коэффициент диффузии, число зародышей, хроноамперометрия при постоянном потенциале

**DOI:** 10.31857/S0424857023080042, **EDN:** XXTEGG

### ВВЕДЕНИЕ

В технологии электроосаждения металлов и сплавов важное значение имеет структура осадков и, прежде всего, размер субзерен, который определяется параметрами процессов образования и разрастания кристаллических зародышей. Поэтому широкое распространение получило предварительное исследование этих процессов, чаще всего методом изучения потенциостатической зависимости тока от времени на начальной стадии нуклеации. Этот метод стал одним из важнейших в данной области, причем удается определить, мгновенная или прогрессирующая нуклеация имеет место, а также каковы основные параметры процесса – коэффициент диффузии, скорость нуклеации и количество зародышей. Для этого разработаны процедуры, к настоящему времени практически используемые как стандартные [1–4] и уже отраженные в ряде учебников, например [5].

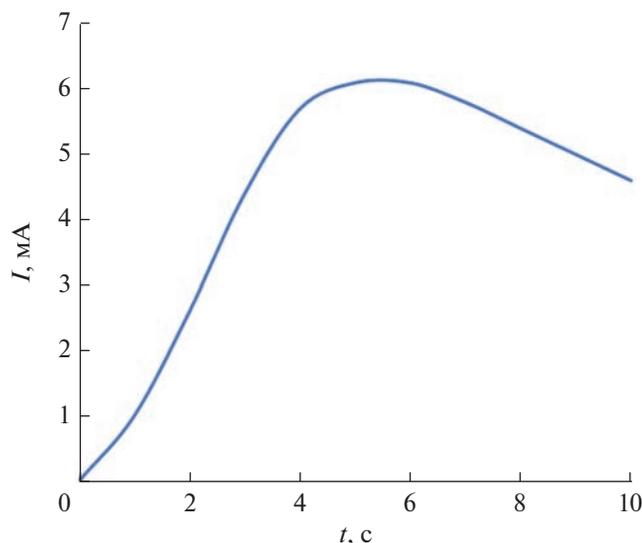
Скорость образования и роста зародышей на инородной подложке отражается на зависимости тока  $I$  от времени  $t$  на начальной стадии потенциостатического процесса электроосаждения (в дальнейшем под  $I$  подразумевается величина

тока на единицу поверхности, но мы не будем ее называть плотностью тока, в силу того, что это просто суммарный ток на множество растущих кластеров). Эта зависимость исходит из нуля в момент включения, и если пренебречь током заряжения двойного слоя и некоторыми нестационарными процессами, которые заканчиваются в первые малые доли секунды, то сначала ток пропорционален времени в степени  $n$ , причем величина показателя степени составляет от 0.5 до 3 и зависит от того, является ли рост двумерным или трехмерным, нуклеация мгновенной или прогрессирующей, а также от степени влияния диффузионного торможения этого процесса [5]. В дальнейшем зависимость  $I$  от времени проходит через максимум (рис. 1), достижение которого связано с перекрытием полусферических диффузионных зон, образуемых вокруг каждого кластера, и формированием общего плоского диффузионного фронта, после чего процесс переходит в стадию спада тока; при достаточно большом размере электрода и достаточном времени спад описывается уравнением Коттрелла

$$I = nFDC \left[ (\pi Dt)^{-1/2} \right]. \quad (1)$$

Точка максимума зависимости  $I-t$  характеризует переход от преимущественно полусферической диффузии к преимущественно плоской. Исходя из координат этой точки, находят величины

<sup>1</sup> Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).



**Рис. 1.** Типичная экспериментальная кривая время–ток при потенциостатическом включении с последующей нуклеацией и ростом зародышей.

коэффициента диффузии  $D$  и количества растущих зародышей  $N$ , а в случае прогрессирующей нуклеации также и константу скорости этого процесса [5]. Произведение  $(I^2t)_{\max}$  оказывается зависящим только от коэффициента диффузии  $D$  и концентрации ионов-реагентов  $C$  и равно при мгновенной нуклеации  $0.163D(nFC)^2$ , а при прогрессирующей  $0.260D(nFC)^2$ . Время достижения максимума тока равно в первом случае  $0.08(DN)^{-1}(CV)^{-1/2}$ , откуда можно найти  $N$ . Важно отметить, что мгновенная и прогрессирующая нуклеация являются не более чем предельными случаями, соответствующими высокой и низкой константе скорости нуклеации  $A$  в уравнении для зависимости  $N$  от времени:  $N = N_0(1 - \exp(-At))$ ; при большом это выражение переходит в  $AN = N_0$ , а при малом  $N = N_0At$ .

Необходимо подчеркнуть, что в рассматриваемой модели принимаются во внимание только диффузионные процессы, и поэтому в соответствующие формулы не вошли никакие параметры электрохимической кинетики.

Изложенные выше результаты, касающиеся величины  $D$ , вполне очевидны, так как произведение  $(I^2t)$  в случае уравнения (1) *всегда* (при любом  $t$ ) равно  $(D/\pi)(nFC)^2 \approx 0.3183D(nFC)^2$ . Поэтому приведенные выше коэффициенты 0.163 и 0.260 показывают только, что первоначальная сферическая диффузия несколько снизила величину тока в максимуме, особенно при мгновенной (очень быстрой) нуклеации. При этом сама форма зависимости  $I$  от  $t$  в начале процесса и вблизи максимума существенно различна в случаях мгновенной и прогрессирующей нуклеации.

Но если величина  $D$  по указанной причине близко совпадает с определяемой другими методами, то величина  $N$ , как правило, на 2–3 порядка ниже экспериментально наблюдаемой (с помощью электронной микроскопии) величины. Это очень значительное расхождение, которое можно объяснить только каким-то дефектом модели [1–4]. Высказывалось предположение, что столь сильное несовпадение связано с произвольностью описания наиболее важной части зависимости тока от времени, а именно той части, которая содержит максимум. Однако анализ, выполненный в [6], показал, что это не так: альтернативная модель рассмотрения перехода диффузии от полусферической к плоской привела примерно к тем же результатам, что и традиционная. То есть некоторый произвол в определении координат максимума кривой  $I-t$  нельзя считать причиной несоответствия расчетной и экспериментальной величин количества зародышей.

Мы предполагаем теперь [7], что причиной этого несоответствия является пренебрежение кинетикой электрохимической стадии процесса. Начальный участок зависимости тока от времени после включения потенциала (исключая самый ранний участок, где имеет место зарядка двойного слоя и другие процессы) в действительности почти всегда соответствует случаю смешанной кинетики, когда, согласно модели Флетчера [8], суммарный ток приблизительно пропорционален времени. Точка максимума в обычных условиях также достигается при смешанной кинетике, и лишь впоследствии ток начинает спадать в соответствии с законом Коттрелла.

## РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

В [7] было показано, что момент достижения максимума тока, как и несколько более ранние моменты, может соответствовать той стадии процесса роста зародышей, при которой грубо-уравнение, описывающее скорость процесса, в случае мгновенной нуклеации и отсутствии перекрытия диффузионных зон имеет линейную форму

$$I_1(t) \approx 4i_{\text{kin}}DNCVt. \quad (2)$$

Коэффициент 4 является приближенным, как и коэффициент 3 в следующем уравнении для прогрессирующей нуклеации. Зависимость  $I$  от  $t$  при одновременном росте  $N$  полусферических кластеров, согласно [8, 9], имеет довольно протяженный линейный участок, описываемый уравнением (2). Это уравнение содержит как диффузионные, так и кинетические параметры и, следовательно, относится к смешанному режиму роста. При прогрессирующей нуклеации оно переходит в квадратичное по времени:

$$I_1(t) \approx 3i_{\text{kin}}DAN_0CVt. \quad (3)$$

В этих двух уравнениях важную роль играет величина  $i_{kin}$ , которая означает величину плотности тока (в традиционном понимании, т.е. тока на единицу поверхности при равномерном распределении), достигаемого при заданном потенциале в отсутствие диффузионных ограничений.

В общем случае необходимо рассмотреть всю целиком зависимость тока от времени для роста единичного кластера. В течение очень короткого начального периода она является чисто кинетической и не зависит от коэффициента диффузии. В следующий период оно принимает форму (2), а затем роль кинетики постепенно спадает (но очень долго остается существенной). Далее следует учесть роль перекрытия диффузионных зон с последующим спадом тока. Очевидно, что в уравнениях для  $I_{max}$  и  $t_{max}$  должны войти как  $D$ , так и  $i_{kin}$ . В таком общем виде задача является сложной, и поэтому мы ограничимся простейшими случаями, которые описываются уравнениями (2) и (3). В [7] было показано, что это соответствует наиболее типичным условиям электрокристаллизации.

Когда начинается перекрытие диффузионных зон и образование плоского диффузионного фронта, то процесс в целом следует рассматривать как состоящий из двух последовательных стадий (линейных по концентрации  $C$ ), и тогда для суммарного тока  $I$  получается при мгновенной нуклеации

$$I^{-1} = (4i_{kin} DNCVt)^{-1} + (nFDC)^{-1} [(\pi Dt)^{1/2}], \quad (4)$$

а при прогрессирующей нуклеации

$$I^{-1} = (3i_{kin} DAN_0 CVt^2)^{-1} + (nFDC)^{-1} [(\pi Dt)^{1/2}]. \quad (5)$$

И та, и другая зависимости имеют максимум.

В первом случае, если обозначить  $4i_{kin} DNCV = P$ ,  $nFC(D/\pi)^{1/2} = Q$ , а координаты максимума, как и ранее,  $I_{max}$  и  $t_{max}$ , то  $P = 3I_{max}/t_{max}$ ,  $Q = 1.5I_{max}(t_{max})^{1/2}$ . Это легко проверить простым дифференцированием. Отсюда после простых преобразований получаются следующие выражения для  $D$  и  $N$ :

$$D = (9\pi/4) (I^2 t)_{max} (nFC)^{-2}, \quad (6)$$

$$N = (nF)^2 C / (3\pi V i_{kin} I_{max} t_{max}^2),$$

или, то же самое

$$N = 3I_{max} / (4DCV i_{kin} t_{max}). \quad (7)$$

Во втором случае (прогрессирующая нуклеация) аналогичным образом получается

$$D = (25\pi/16) (I^2 t)_{max} (nFC)^{-2}, \quad (8)$$

$$N(t) = AN_0 t = 16(nF)^2 Ct / (15\pi V i_{kin} I_{max} t_{max}^3), \quad (9)$$

или, то же самое

$$N(t) = 5I_{max} t / (3DCV i_{kin} t_{max}^2). \quad (10)$$

Очевидно, что в формулах (9)–(10), в отличие от случая мгновенной нуклеации, речь идет о количестве зародышей в момент времени  $t$ . Стационарная скорость нуклеации составляет при этом

$$J(t) = AN_0 = 5I_{max} t / (3DCV i_{kin} t_{max}^2). \quad (11)$$

Обращаем внимание на то, что формулы для коэффициента диффузии отличаются от традиционных лишь незначительными изменениями коэффициента в той же формуле. Формулы же для количества зародышей оказываются совершенно другими.

Этот же подход можно графически представить с помощью координат  $t/I - t^{3/2}$  (в случае прогрессирующей нуклеации  $t/I - t^{5/2}$ ). Здесь используется тот факт, что частное  $t/I$  — линейно зависит в первом случае от  $t^{3/2}$ , а во втором от  $t^{5/2}$ . Поэтому экспериментальная зависимость в указанных координатах переходит в прямую линию с начальной ординатой и угловым коэффициентом, по которым можно найти все необходимые параметры процесса. Так, при мгновенной нуклеации начальная ордината составляет  $(4Ni_{kin}CVD)^{-1}$ , а угловой коэффициент  $(\pi/D)^{1/2}(nFC)^{-1}$ . Из углового коэффициента можно найти  $D$ , а, зная эту величину, из начальной координаты определяется  $N$ . Тип нуклеации определяется по тому, в каких координатах зависимость лучше спрямляется, а также по показателю степени зависимости  $I$  от  $t$  в самой начальной стадии.

В виде безразмерных зависимостей  $I^* = I/I_{max}$  от  $t^* = t/t_{max}$  формулы (4) и (5) выглядят соответственно как

$$I^* = 3t^* / [1 + 2(t^*)^{3/2}], \quad (12)$$

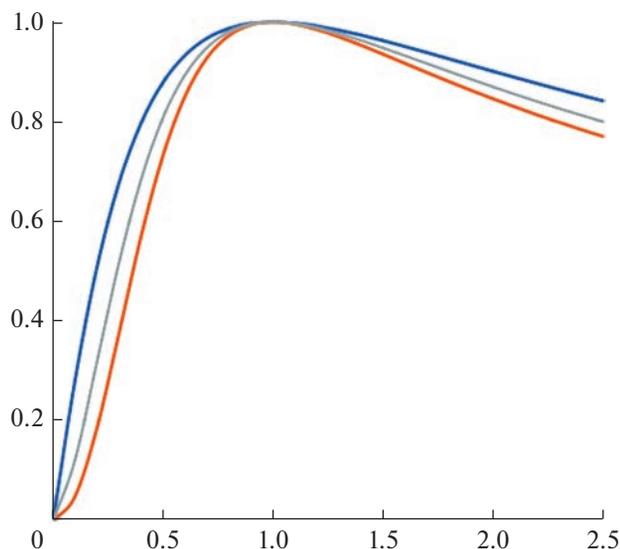
$$I^* = 5(t^*)^2 / [1 + 4(t^*)^{5/2}]. \quad (13)$$

Для промежуточного случая быстрой, но не мгновенной нуклеации можно по аналогии предложить промежуточную формулу

$$I^* = 4(t^*)^{3/2} / [1 + 3(t^*)^2]. \quad (14)$$

Вид графиков (12)–(14) показан на рис. 2.

Как правило, эти графики точнее описывают экспериментальные данные, чем значительно более сложные традиционные выражения. График (12) соответствует случаю, когда нуклеация заканчивается на порядок раньше достижения максимума тока, график (13) — случаю, когда при достижении максимума тока нуклеация продолжается с той же скоростью, график (14) — когда нуклеация в основном завершается к моменту достижения максимума тока.



**Рис. 2.** Вид зависимостей тока от времени в безразмерных координатах: верхняя кривая — мгновенная нуклеация (12), нижняя кривая — прогрессирующая нуклеация (13), средняя кривая — промежуточный случай (14).

#### Сопоставление с литературными данными

К сожалению, многие авторы экспериментальных работ свои данные приводят главным образом именно в безразмерных координатах  $I/I_{\max} - t/t_{\max}$ , не приводя абсолютных значений тока и времени. Это не позволяет выполнить достаточно полный анализ этих результатов с нашей точки зрения. Кроме того, большинство авторов не приводят сведений о кинетике процесса выделения металла в изученной области потенциалов, и это не позволяет вычислить количество зародышей из их данных по формулам (7) или (10), так как нет данных о  $i_{\text{kin}}$  при заданном потенциале, и приходится пользоваться какими-либо независимыми данными, полученными в несколько иных условиях. Вообще, как правило, при исследованиях кинетики нуклеации не придают значения кинетическим параметрам электрохимического процесса, в то время как в классической работе [9] имеются прямые указания на зависимость кинетики нуклеации от плотности тока обмена и коэффициента переноса.

Тем не менее, в нескольких случаях нам удалось сопоставить литературные данные с приведенным выше анализом. Ниже рассмотрены несколько опубликованных ранее работ [10–15].

Данные Смолина и др. [10], полученные при изучении нуклеации меди на монокристаллическом серебряном электроде, интересны тем, что в них нет постоянства произведения  $I_{\max}^2 t_{\max}$ . В связи с этим сами авторы не пользуются точкой максимума для определения коэффициента диффу-

зии, а находят его из совершенно другой области, относящейся к значительно более высоким потенциалам и к спадающей части кривой ток–время.

Рассмотрение данных [10] показывает, что произведение  $I_{\max}^2 t_{\max}$  падает примерно вдвое в интервале перенапряжений от 0.032 до 0.048 В, причем приведенный массив данных показывает, что в этом интервале происходит постепенный переход от прогрессирующей нуклеации к мгновенной. Это хорошо видно, например, из характера кривых  $I-t$ , которые около 0.040 В теряют перегиб, характерный для прогрессирующей нуклеации. Если быть более точным, то происходит значительное возрастание константы скорости нуклеации  $A$  (поскольку мгновенная нуклеация это просто  $A \gg t_{\max}^{-1}$ ).

В то же время такой переход, согласно нашей модели, должен привести к падению  $I_{\max}^2 t_{\max}$  лишь примерно в 1.44 раза (по модели Шарифкера–Хилса в 1.6 раза). Это говорит о том, что, видимо, в рассматриваемых данных имеется систематическая ошибка. Можно предположить, что эта ошибка относится к измерениям времени и во всех случаях составляет около 0.4 с. Скорее всего, это связано с несовершенством настройки задающего устройства потенциостата ПИ-50, который использовался в работе, и существенно только на малых временах. Если вместо  $t_{\max}$  использовать

величину  $(t_{\max} + 0.4)$ , то величина  $I_{\max}^2 t_{\max}$  в указанной области потенциалов спадает примерно в 1.5 раза, составляя при 0.032 В  $4.45 \times 10^{-6}$  (при температуре 25°C и концентрации ионов меди  $C = 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>), а при 0.048 В  $3.08 \times 10^{-6}$ .

Учитывая, что в данном случае  $n = 2$  и  $V = 7.12$  см<sup>3</sup>/моль, получаем для коэффициента диффузии соответственно по формулам (6) и (8) в обоих случаях  $D \approx 0.58 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, что довольно близко совпадает с данными [10] и другими литературными данными для диффузии ионов меди. Далее, пользуясь этой величиной коэффициента диффузии, мы рассчитали количество зародышей  $N$  по формуле для мгновенной нуклеации при перенапряжениях 40–48 мВ (поскольку, как было указано, в диапазоне перенапряжений ниже 40 мВ имеет место скорее прогрессирующая нуклеация, и невозможно сопоставить расчетные данные с экспериментальными, так как не указан момент, в который определяли  $N$ ). Как оказалось (табл. 1), это количество существенно возрастает с потенциалом, что совпадает с расчетами, выполненными указанными авторами.

При этом нам пришлось дополнительно воспользоваться своими данными о кинетике процесса в растворе данного состава, так как в [10] таких данных нет. Наши данные также приведены в табл. 1.

В [10] приведено экспериментальное значение количества зародышей, найденное с помощью электронной микроскопии:  $2 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$ , что совпадает с нашими расчетами. Величина стационарной скорости нуклеации в указанном диапазоне перенапряжений (всего 16 мВ) возрастала более чем на 5 десятичных порядков! Это характерно для зародышей, состоящих из 9–10 атомов (что близко к вычислениям авторов статьи, которые приводят величину 7–8 атомов), однако никак не соответствует известным значениям удельной поверхностной энергии меди. Поэтому столь сильную зависимость следует отнести за счет того, что по мере увеличения перенапряжения резко возрастает не только скорость нуклеации, но и количество включаемых в процесс активных центров на поверхности.

Данные [11] для выделения меди на стеклоуглеродном электроде (при перенапряжении 0.45 В и концентрации 0.025 М) в координатах  $t/I-t^{3/2}$  хорошо спрямляются, что говорит о мгновенной нуклеации в этом случае. Приведенные в [11] рисунки показывают, что в общепринятых координатах  $I-t$  данные не соответствуют ни мгновенной, ни прогрессирующей нуклеации. Обработка результатов [11] по приведенным выше формулам показывает, что суммарное количество зародышей довольно слабо зависит от перенапряжения, а рост максимальной регистрируемой плотности тока при повышении перенапряжения связан главным образом с возрастанием обычного кинетического тока. Вычисленные нами величины  $N$  составили для перенапряжения 0.45 В приблизительно  $5 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$ , что близко к экспериментально найденной величине.

Таким образом, можно констатировать существенное различие между кристаллизацией металла на металлической (и притом близко родственной) подложке (медь на серебре) и кристаллизацией на бесструктурной основе (медь на стеклоуглероде).

Этот вывод подтверждается и при анализе других публикаций. Так, в работе Шарифкера и Хиллса [4] по нуклеации жидкой ртути на катоде из стеклоуглерода (мгновенная нуклеация) произведение  $N i_{\text{kin}}$  увеличивается от  $10^5$  до  $10^6 \text{ А/см}^4$  в диапазоне перенапряжений от 0.23 до 0.29 В, т.е. на порядок при увеличении перенапряжения на 60 мВ. Очевидно, что в таком диапазоне кинетическая плотность тока возрастает тоже почти на порядок, и, следовательно, возрастание произведения  $N i_{\text{kin}}$ , практически полностью объясняется ростом плотности тока при постоянстве  $N$ . Величину  $N$  можно оценить в  $10^7 \text{ см}^{-2}$ , так как в данном случае при 0.23 В  $i_{\text{kin}}$  составляет около  $10^{-2} \text{ А см}^{-2}$ . Следовательно, такова общая плотность активных центров на применявшихся в этой работе образцах

**Таблица 1.** Плотности тока  $i_{\text{max}}$  и  $i_{\text{kin}}$ , времена достижения максимума тока  $t_{\text{max}}$  и количества растущих зародышей  $N_0$  при различных перенапряжениях  $\eta$ . Концентрация  $\text{CuSO}_4$   $C = 10^{-5} \text{ моль/см}^3$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V \approx 7.12 \text{ см}^3/\text{моль}$ ,  $D \approx 0.52 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  (по данным [10])

$\eta$ , мВ	$10^3 i_{\text{max}}$ , А/см <sup>2</sup>	$10^3 i_{\text{kin}}$ , А/см <sup>2</sup>	$t_{\text{max}}$ , с	$10^{-8} N_0$ , см <sup>-2</sup>
40	0.868	1.98	4.64	1.9
42	1.102	2.14	2.88	3.7
44	1.370	2.32	1.92	7.0
46	1.658	2.51	1.04	18.5
48	1.944	2.72	0.80	32.0

стеклоуглерода. К сожалению, в данном случае можно оценить только порядок величины  $N$ .

В статье [12], которая в основном имеет теоретический характер, тем не менее приведены несколько экспериментально полученных транзитных кривых для нуклеации меди на платиновом катоде из подкисленного 0.1 М раствора сульфата при  $60^\circ\text{C}$ . Диапазон перенапряжений составлял 0.1 В, осаждение проводилось после предварительного нанесения UPD-слоя меди. Следует отметить, что найденный нами из представленных данных коэффициент диффузии ионов меди при указанной температуре ( $5 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ) оказался более чем вдвое выше приведенного в работе. Произведение  $N i_{\text{kin}}$ , вычисленное по формуле (7), составило от  $0.6 \times 10^6$  до  $7 \times 10^6 \text{ А/см}^4$  в указанном интервале перенапряжений. Как и в предыдущем случае, такое возрастание можно объяснить только возрастанием кинетического тока при практическом постоянстве количества зародышей. То есть количество зародышей и в случае покрытого UPD-слоем платинового электрода также определяется плотностью активных центров, которые все сразу включаются в процесс нуклеации. К сожалению, в данном случае трудно с достаточной точностью определить величину кинетической плотности тока, но если воспользоваться вполне правдоподобной величиной  $0.1 \text{ А см}^{-2}$  при максимальном перенапряжении, то  $N$  имеет порядок  $10^8 \text{ см}^{-2}$ .

Значительный интерес представляют данные о нуклеации цинка, опубликованные В. Трофименко, Н. Юрченко и И. Криштопом [13]. В этой тщательно выполненной работе исследовали образование зародышей цинка при его выделении на поверхности полированного циркониевого катода из деаэрированного электролита, содержащего 0.5 М  $\text{ZnO}$  и 6 М  $\text{NaOH}$  и приготовленного анодным растворением высокочистого цинка в особо чистой щелочи и дополнительно очищенного предварительным электролизом. Эксперименты проводились при  $25^\circ\text{C}$  в интервале перена-

**Таблица 2.** Плотности тока  $i_{\max}$ , времена достижения максимума тока  $t_{\max}$ , величины произведений  $N_0 i_{\text{kin}}$  и количества растущих зародышей  $N$  при различных перенапряжениях  $\eta$ . Концентрация цинката  $C = 5 \times 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>,  $V \approx 9.12$  см<sup>3</sup>/моль,  $D \approx 0.37 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с (по данным [13])

$\eta$ , мВ	$10^3 i_{\max}$ , А/см <sup>2</sup>	$t_{\max}$ , с	$N_0 i_{\text{kin}}$ , А/см <sup>4</sup>	$10^{-7} N$ , см <sup>-2</sup>
110	64.4	1.45	1.95	1.21
120	66.1	0.98	2.96	1.23
130	81.4	0.83	4.32	1.20
140	86.0	0.68	5.56	1.05
150	103.4	0.44	10.34	1.28

пряжений  $\eta$  от 0.11 до 0.15 В. Авторам удалось показать, что обработка экспериментальных данных о потенциостатических транзитах тока приводит к непостоянной, сильно изменяющейся во времени скорости нуклеации.

По нашим расчетам, выполненным на основе данных [13], коэффициент диффузии ионов цинката составил  $0.37 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Величины произведения  $N i_{\text{kin}}$ , вычисленные в соответствии с предположением о мгновенной нуклеации, приведены в табл. 2.

Как и в большинстве подобных работ, авторы не сообщают данных о кинетике выделения цинка из данного раствора. По нашим данным, величина плотности тока обмена в растворах данного типа имеет порядок  $2 \times 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>, что дает в предположении  $\alpha = 0.5$  кинетическую (не ограниченную диффузией) плотность тока  $i_{\text{kin}}$  0.16 А/см<sup>2</sup> при  $\eta = 0.11$  В и 0.8 А/см<sup>2</sup> при  $\eta = 0.15$  В. Следовательно, величину  $N$  можно на основании данных таблицы оценить при всех потенциалах в  $(1.1-1.2) \times 10^7$  см<sup>-2</sup>. Итак, в данном случае полированный циркониевый электрод ведет себя как бесструктурный, и плотность активных центров опять-таки не зависит от потенциала осаждения. Если обработать данные [13] с точки зрения прогрессирующей нуклеации, то аналогичный расчет приводит для перенапряжения 0.13 В к величине  $AN_0$  около  $3 \times 10^7$  см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>. Авторы этой работы попытались отдельно определить величины  $A$  и  $N_0$ , однако, по нашему мнению, главный дефект традиционного подхода, а именно отсутствие учета электрохимической кинетики, делает такие расчеты сомнительными. Отметим, что данные [13] лучше всего описываются уравнением (14), и действительно, в этом случае нуклеация, как установили авторы [13], заканчивается примерно к моменту достижения максимума тока.

В статье [14] изложены результаты изучения процесса выделения серебра на катоде из стеклоглиерода. Использовался 0.01 М раствор нитрата

серебра с фоном 0.1 М нитрата калия. В целом приведенные данные посвящены главным образом анализу термодинамики нуклеации и нахождению числа атомов в критическом зародыше. Однако они позволяют также оценить число одновременно растущих кластеров (имеет место мгновенная нуклеация). Произведение  $N i_{\text{kin}}$ , найденное согласно (7), составило при перенапряжении 0.20 В  $1.4 \times 10^6$  А/см<sup>4</sup>, а при перенапряжении 0.24 В уже  $7.0 \times 10^6$  А/см<sup>4</sup>, т.е. в 5 раз больше. Однако при выделении серебра из раствора простых ионов кинетическая плотность тока возрастает в указанном интервале перенапряжений (при  $\alpha = 0.5$ ) примерно в 2.2 раза. Поэтому можно сделать вывод, что и в этом случае количество зародышей возрастает незначительно. Если учесть, что в данной системе при 0.2 В порядок  $i_{\text{kin}}$  составляет 0.1 А/см<sup>2</sup>, то число активных центров имеет порядок  $10^7$  см<sup>-2</sup>, что близко к результатам, полученным ранее в той же лаборатории на стеклоглиероде в [4].

Наконец, рассмотрим результаты [15] для нуклеации цинка из довольно концентрированного раствора (1.3 М Zn<sup>2+</sup>) при 50°C на малоуглеродистой стали. В этом случае предположение о значительной роли кинетического контроля процесса заведомо верно. По данным о максимуме тока в этом случае получается несколько завышенная для температуры 50°C величина коэффициента диффузии (около  $6 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с), что ставит под сомнение дальнейшие вычисления. Тем не менее, мы их выполнили, так как в данном случае авторы привели поляризационную кривую для выделения цинка! Пользуясь значениями кинетических токов из этой кривой, удалось найти отдельно величины  $N$  при двух перенапряжениях с разницей 0.05 В, соответственно  $3 \times 10^6$  и  $6 \times 10^6$  см<sup>-2</sup>. Таким образом, в данном случае имеет место некоторое возрастание числа зародышей с перенапряжением, как и в случае серебряного электрода [10], хотя и в меньшей степени.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, рассмотрение экспериментальных данных показывает, что в большинстве случаев предлагаемый метод расчета, учитывающий кинетику электрохимического процесса, а не только диффузию, приводит к разумным результатам, причем вычисленное количество растущих зародышей ближе к экспериментально наблюдаемому, чем в случае ранее развитых моделей. Показано, что в случае бесструктурных подложек, в отличие от крупнокристаллических металлов, как правило, число зародышей слабо зависит от потенциала.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hills, G.J., Schiffrin, D.J., and Thompson, J., Electrochemical nucleation from molten salts. I., *Electrochim. Acta*, 1974, vol. 19, p. 657.
2. Hills, G.J., Schiffrin, D.J., and Thompson, J., Electrochemical nucleation from molten salts. II, *Electrochim. Acta*, 1974, vol. 19, p. 671.
3. Sharifker, B.R. and Mostany, J., Three-dimensional nucleation with diffusion-controlled growth, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, vol. 177, p. 13.
4. Sharifker, B.R. and Hills, G., Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochim. Acta*, 1983, vol. 28, p. 879.
5. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А., Цирлина, Г.А. *Электрохимия*, М.: Химия, 2008. 672 с.
6. Гамбург, Ю.Д. Зависимость тока от времени при потенциостатическом росте кластеров в диффузионном режиме электрокристаллизации. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 693. [Gamburg, Yu.D., Time dependence of current during potentiostatic growth of clusters in diffusion mode of electrodeposition, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 604.]
7. Гамбург, Ю.Д. Вычисление количества зародышей при потенциостатической электрохимической нуклеации с учетом кинетической стадии. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 253. [Gamburg, Yu.D., Calculation of the number of nuclei at potentiostatic nucleation taking into account the kinetic stage, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 1292.]
8. Fletcher, S., Some formulae describing spherical and hemispherical diffusion to small crystals in unstirred solutions, *J. Crystal. Growth*, 1983, vol. 62, p. 505.
9. Milchev, A., *Electrocrystallization: Fundamentals of nucleation and growth*, Kluwer Acad. Publishers, 2002. 265 p.
10. Смолин, А.В., Гвоздев, В.Д., Данилов, А.И., Полукаров, Ю.М. Начальные стадии электрокристаллизации меди на поликристаллическом серебре. *Электрохимия*. 1994. Т. 30. С. 157.
11. Grujicic, D. and Pesic, B., Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms, *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, p. 2901.
12. Heerman, L. and Tarallo, A., Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion controlled growth, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 470, p. 70.
13. Krishtop, I.G., Yurchenko, N.P., and Trofimenko, V.V., Potentiostatic nucleation of zinc on Zr electrode from alkaline solution, *ECS Transactions*, 2009, vol. 25, p. 97.
14. Мостани, Х., Шарифкер, Б.Р., Сааведра, К., Боррас, К. Зародышеобразование и классическая теория. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 704. [Mostany, J., Scharifker, B.R., Saavedra, K., and Borrás, K., Electrochemical nucleation and the classical theory: overpotential and temperature dependence of the nucleation rate, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 652.]
15. Vasilakopoulos, D., Bouroushian, M., and Spyrellis, N., Electrocrystallization of zinc from acidic baths; nucleation and crystal growth process, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, p. 2509.

УДК 541.6

## ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СЕРЕБРА НА ТЕМПЕРАТУРУ РАЗМЯГЧЕНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ С ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ<sup>1</sup>

© 2023 г. Ю. С. Тверьянович<sup>а</sup>, Т. Р. Фазлетдинов<sup>а</sup>, В. В. Томаев<sup>б, с, \*</sup>

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,

Университетский просп., 26, Санкт-Петербург, Петродворец, 198504 Россия

<sup>б</sup>Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет),

Московский просп., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

<sup>с</sup>Санкт-Петербургский горный университет, 21-я линия В.О., 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

\*e-mail: tvaza@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.2022 г.

После доработки 26.11.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

Приведен анализ изменения температуры размягчения халькогенидных стекол с ионной проводимостью по серебру от содержания его халькогенидов. Предложено объяснение особенностей изменения температуры размягчения стекол на основе халькогенидов серебра сосуществованием ковалентных связей серебро–халькоген (Ag–Ch) и металлофильных связей серебро–серебро (Ag–Ag). Большое количество рассмотренных систем демонстрирует общую закономерность, позволяющую считать, что степень связности серебра в сетке ХГС в силу формирования им помимо ковалентных металлофильных связей действительно существенно превосходит его формальную степень окисления. Предполагается, что металлофильные взаимодействия оказывают влияние не только на температуру размягчения, но и на изменение многих других важных свойств в указанных стеклах, включая механизм ионного переноса по серебру.

**Ключевые слова:** халькогениды серебра, халькогенидные стекла, ионная проводимость, пластичность, металлофильные связи, ионы серебра, сетка стекла

DOI: 10.31857/S042485702308008X, EDN: XYELBG

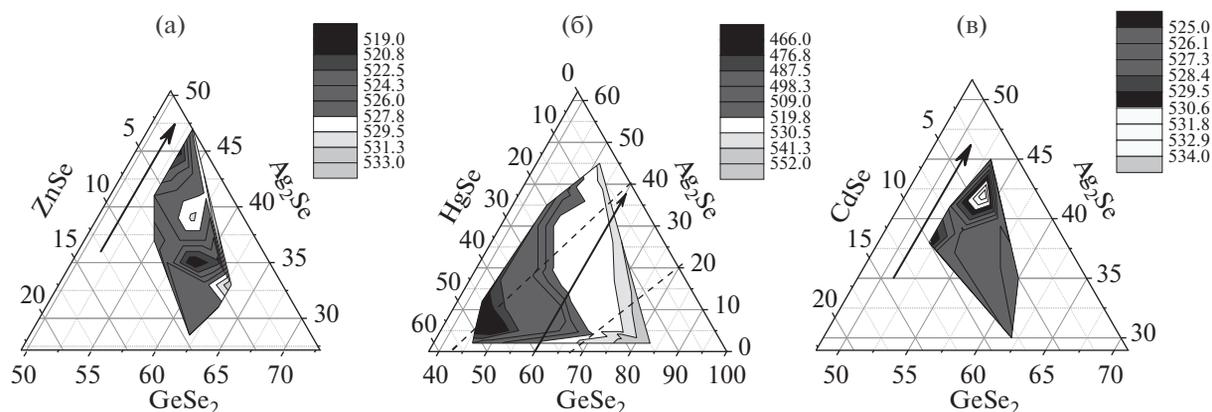
### ВВЕДЕНИЕ

Все халькогенидные стекла (ХГС), содержащие достаточно большое количество (обычно более 10 мол. %) халькогенидов серебра обладают ионной проводимостью [1–4]. Халькогениды серебра, как было недавно обнаружено [5, 6], обладают аномально высокой пластичностью, что противоречит ковалентной природе связей серебро–халькоген (Ag–Ch). Этот эффект объясняется формированием, помимо направленных ковалентных связей Ag–Ch, ненаправленных металлофильных связей Ag–Ag [6, 7]. Так как природа связей не меняется при переходе от кристаллической структуры к стеклообразной, можно предположить, что в ХГС при достаточно высоком содержании халькогенидов серебра также появятся металлофильные взаимодействия. Действительно, показано [8], что введение Ag<sub>2</sub>Se в стекло си-

стемы Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–GeSe<sub>2</sub> приводит к значительному увеличению пластичности. Концепция существования металлофильных связей в халькогенидных стеклах является новой и поэтому нуждается во всестороннем рассмотрении и дополнительных обоснованиях.

Как сказано выше, атомы серебра в ХГС помимо ковалентных связей с халькогенами формируют металлофильные связи друг с другом. Это означает, что при определении степени связности сетки стекла (среднего координационного числа), атомам серебра следует приписывать координационное число, в отличие от других металлов со степенью окисления 1, больше 1. На высокое координационное число Ag в сетке ХГС указывается и в ряде прямых структурных исследований [1–3, 9–12]. Каким образом это сказывается на физико-химических свойствах ХГС? Известно, что увеличение среднего координационного числа сетки стекла ( $Z$ ) ведет к росту температуры размягчения ( $T_g$ ) [13–16]. В этой связи интересно отметить, что авторы [17] основываясь на указанной

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черногоровка, 27.06.–03.07.2022.



**Рис. 1.** Изолинии температуры размягчения (в градусах Кельвина) в областях стеклообразования  $Zn(Hg,Cd)Se-GeSe_2-Ag_2Se$ . В направлении стрелок происходит эквимольная замена селенида  $Zn(Hg,Cd)Se$  на  $Ag_2Se$  при постоянном содержании  $GeSe_2$ . На рис. 1б вдоль пунктирных линий происходит замена  $HgSe$  на  $Ag_2Se$  при сохранении атомной доли  $Hg/Ag$  среди всех металлических атомов ( $Hg, Ag, Ge$ ).

взаимосвязи и на высоком значении  $T_g$  стеклообразных нанолитвационных областей  $Ag_2Se$  ( $T_g = 230^\circ C$ ) предположили, что  $Z$  для этого стекла не ниже 2.4. Это означает, что координационное число  $Ag$  не ниже 2.6.

Изложенные обстоятельства и определили интерес к проведению анализа влияния халькогенидов серебра на  $T_g$  халькогенидных стекол. Такой постановке задачи благоприятствуют обширные литературные данные для  $T_g$  халькогенидных стекол.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез стекол проводился традиционным высокотемпературным методом из простых веществ полупроводниковой чистоты в откачанных ампулах из кварцевого стекла. Температура синтеза в непрерывно качающейся печи составляла  $900^\circ C$ ; время – 5 ч. Ампулы охлаждались на воздухе. Отсутствие кристаллических включений в полученных образцах контролировалось РФА.

Для измерения величины  $T_g$  стекол использовался дифференциальный сканирующий калориметр высокой чувствительности Netzsch DSC 204 F1 Phoenix с  $\mu$ -сенсором.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

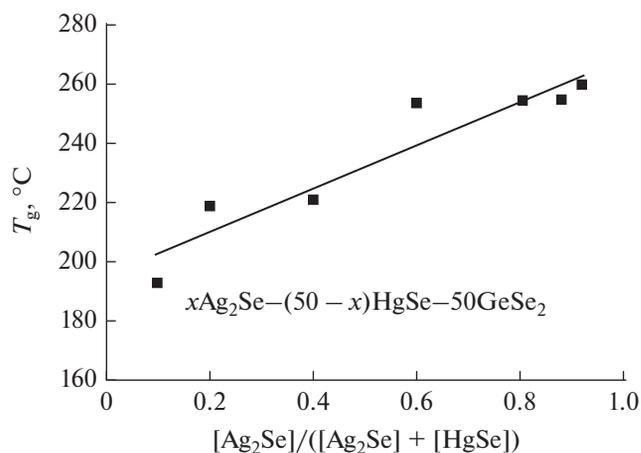
В работе [18] получены обширные экспериментальные данные (более чем для 60 составов) для величины  $T_g$  ХГС систем  $Ag_2Se-Zn(Cd,Hg)Se-GeSe_2$ .

Как видно из рис. 1а–1в, замена халькогенидов металлов со степенью окисления 2 на  $Ag_2Se$  действительно не только не приводит к падению  $T_g$ , но ведет к ее росту. Особенно это хорошо вид-

но при замене халькогенида металла ( $M$ ) со степенью окисления 2 на  $Ag_2Se$  при сохранении атомной доли  $M/Ag$  среди всех металлических атомов ( $Zn, Ag, Ge$ ) (см. пунктир рис. 1б).

Более наглядно продемонстрировать сравнение влияния селенида металла ( $Ag_2Se$ ) со степенью окисления 1 и селенида металла ( $HgSe$ ) со степенью окисления 2 на величину  $T_g$ , используя те же самые экспериментальные данные, можно следующим образом: построим концентрационную зависимость  $T_g$  от соотношения концентраций  $Ag_2Se$  и  $HgSe$  при постоянном содержании  $GeSe_2$  (рис. 2).

Рост  $T_g$  при увеличении относительной доли  $Ag_2Se$  убедительно свидетельствует о том, что степень связности серебра в сетке стекол изучаемой системы превышает аналогичный параметр для ртути.



**Рис. 2.** Зависимость  $T_g$  от содержания  $Ag_2Se$  в стеклах системы  $xAg_2Se-(50-x)HgSe-50GeSe_2$ .

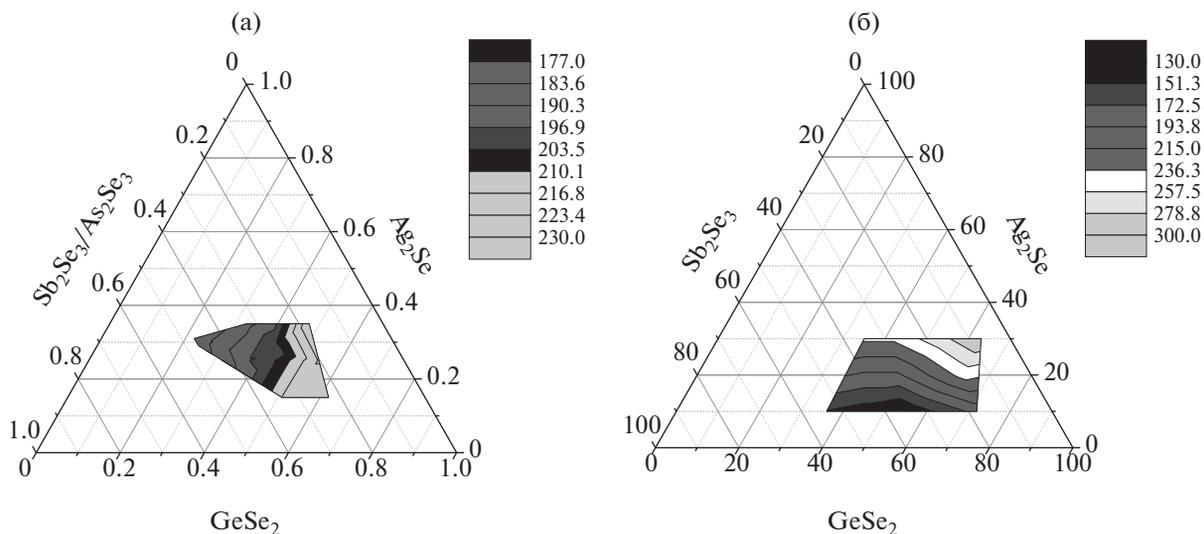


Рис. 3. Концентрационные зависимости  $T_g$  для стекол системы  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3(\text{Sb}_2\text{Se}_3)-\text{GeSe}_2$ : а – наши результаты, б – результаты [18].

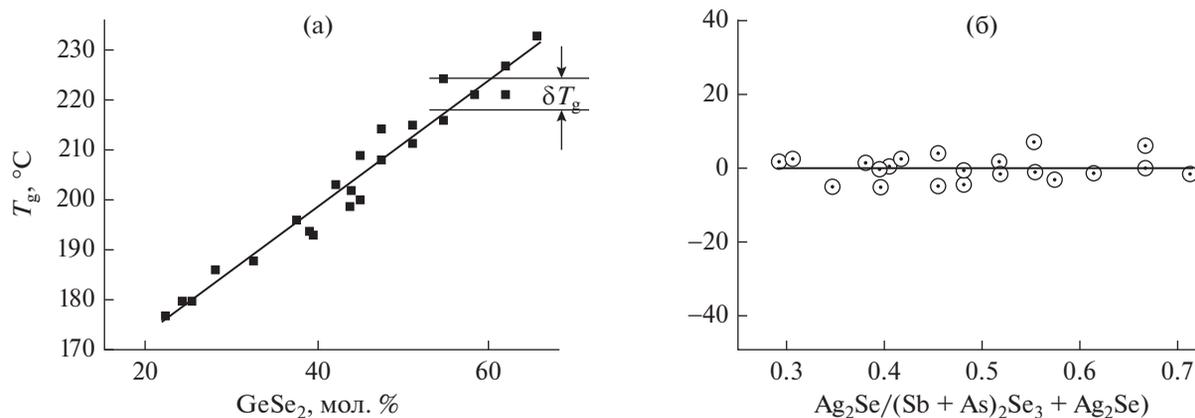


Рис. 4. Зависимость  $T_g$  от содержания  $\text{GeSe}_2$  в стеклах системы  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3(\text{Sb}_2\text{Se}_3)-\text{GeSe}_2$  при различном содержании остальных компонентов (а). Зависимость отклонения экспериментальных точек на рис. 4а от линейной аппроксимации от соотношения содержания  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и селенидов трехвалентного металла ( $\text{As}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) (б).

Согласно нашим данным, полученным для стекол системы  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3(\text{Sb}_2\text{Se}_3)-\text{GeSe}_2$  (см. рис. 3а),  $T_g$  даже при замене селенидов металлов со степенью окисления 3 на  $\text{Ag}_2\text{Se}$  не уменьшается.

Несколько иные данные для той же самой стеклообразующей системы получили авторы [19] (рис. 3б).

Эти результаты еще более радикально подтверждают предположение о высокой координации серебра в ХГС, ведущей к соответствующему изменению свойств стекол, в частности  $T_g$ . По их данным, замена  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  на  $\text{Ag}_2\text{Se}$  ведет к существенному росту  $T_g$ .

Рассмотрим более подробно данные, полученные нами для стекол системы  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3(\text{Sb}_2\text{Se}_3)-\text{GeSe}_2$ . Естественно предполо-

жить, что селенид германия, как металл с максимальным координационным числом в исследуемой стеклообразующей системе, будет в основном определять величину  $T_g$ . Действительно, зависимость  $T_g$  от содержания  $\text{GeSe}_2$  (рис. 4а) независимо от содержания остальных компонентов стекла хорошо описывается линейной функцией. Это означает, что изменение соотношения между содержанием  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и халькогенидами сурьмы и мышьяка со степенью окисления 3 не изменяет величину  $T_g$ . При этом может возникнуть вопрос: не относятся ли точки с положительным отклонением от линейной аппроксимации (рис. 4а) к составам стекла, обогащенным халькогенидами металлов со степенью окисления 3, а с отрицательным отклонением – к составам стекла,

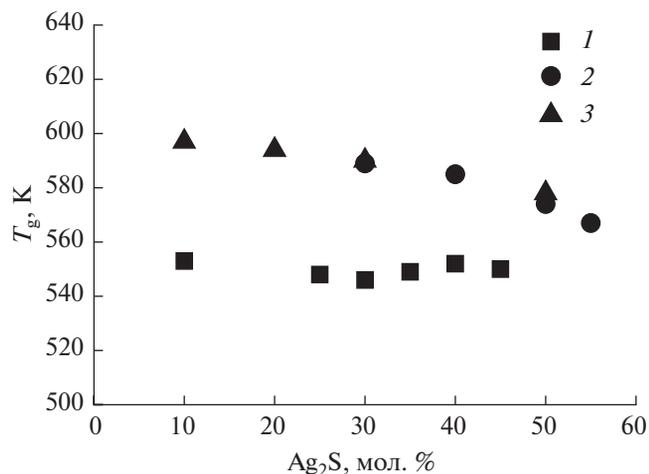


Рис. 5. Концентрационные зависимости  $T_g$  в системе  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$  по данным [21] – 1, [19] – 2, [20] – 3.

обогащенным  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Из рис. 4б видно, что знак и величина отклонения точек от линейной аппроксимации на рис. 4а не зависит от относительных долей  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и халькогенидов металлов со степенью окисления 3 в составе стекла.

Таким образом,  $\text{Ag}_2\text{Se}$  в составе исследованных стекол оказывает такое же влияние на величину  $T_g$ , как и селениды металлов со степенью окисления 3 As и Sb. Это согласуется с выводом авторов [17] о том, что средняя координация атомов в стеклообразных нанобластях состава  $\text{Ag}_2\text{Se}$  близка к 2.4.

Поэтому интересно сравнить влияние на величину  $T_g$  стекол халькогенидов серебра и халькогенидов металла со степенью окисления 4 – Ge. Величина  $T_g$  для квазибинарной системы  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$  была изучена по крайней мере в трех рабо-

тах. Данные, приведенные в работах [19, 20], совпадают друг с другом и демонстрируют незначительное уменьшение  $T_g$  (порядка  $30^\circ\text{C}$ ) при увеличении содержания  $\text{Ag}_2\text{Se}$  от 0 до 50 мол. % (см. рис. 5, зависимости 2 и 3). Учитывая, что при этом происходит замена серебром четырехкоординированных атомов германия, этот результат убедительно подтверждает высокую степень связности атомов серебра в ХГС исследуемой системы. Данные авторов [21] заметно отличаются от результатов двух предыдущих работ. Но и в этом случае изменение величины  $T_g$  при увеличении содержания  $\text{Ag}_2\text{S}$  подтверждает сделанные ранее выводы.

Попытаемся понять, какого же влияния на  $T_g$  можно было бы ожидать от халькогенидов серебра в случае отсутствия металлофильных взаимодействий. Для этого сравним влияние на величину  $T_g$  халькогенидов серебра и халькогенидов другого металла со степенью окисления +1 – таллия, не обладающего способностью к формированию металлофильных связей.

Авторы [22] изучили изменение  $T_g$  при полном замещении  $\text{Tl}_2\text{S}$  на  $\text{Ag}_2\text{S}$  в стеклах  $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{Tl}_2\text{S})_{50-x}(\text{GeS})_{25}(\text{GeS}_2)_{25}$ . Как видно из рис. 6а, при этом происходит ускоряющийся рост  $T_g$ . Учитывая, что происходит замена только половины состава стекла, а вторая половина состоит из высококоординированных сульфидов германия, увеличение  $T_g$  на  $80^\circ\text{C}$  следует считать весьма значительным. Монография [23] содержит большое количество экспериментальных данных по халькогенидным стеклам, включая области стеклообразования в системах  $\text{As}_2\text{Te}_3-\text{Ag}_2\text{Te}$  и  $\text{As}_2\text{Te}_3-\text{Tl}_2\text{Te}$ . Видно (рис. 6б), что, в то время как введение  $\text{Tl}_2\text{Te}$  в  $\text{As}_2\text{Te}_3$  приводит к быстрому снижению  $T_g$ , введение  $\text{Ag}_2\text{Te}$  приводит к противоположному эффекту. А именно, введение халькоге-

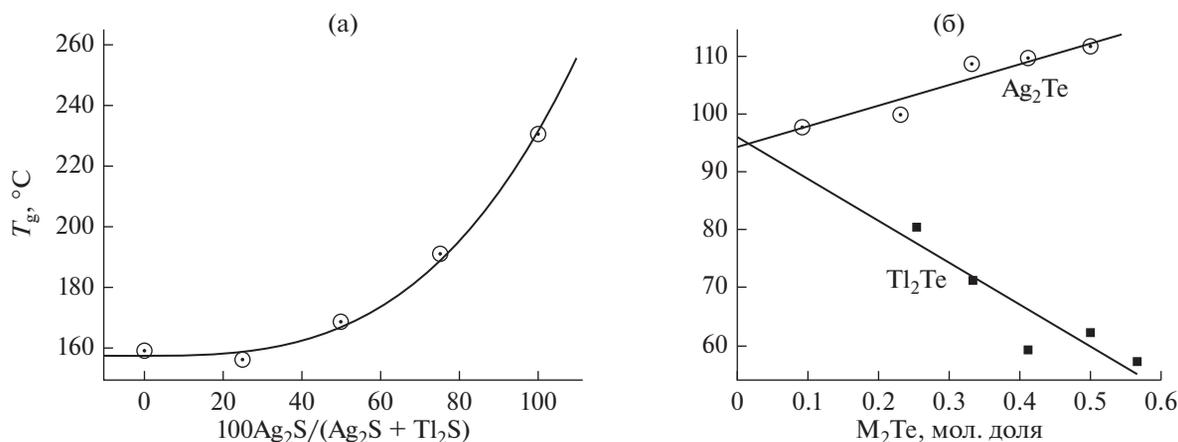


Рис. 6. (а) Зависимость  $T_g$  от состава стекол системы  $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{Tl}_2\text{S})_{50-x}(\text{GeS})_{25}(\text{GeS}_2)_{25}$  согласно [22]. (б) Концентрационные зависимости  $T_g$  для стекол систем  $\text{As}_2\text{Te}_3-\text{M}_2\text{Te}$ , где  $\text{M} = \text{Ag}, \text{Tl}$  по данным [23].

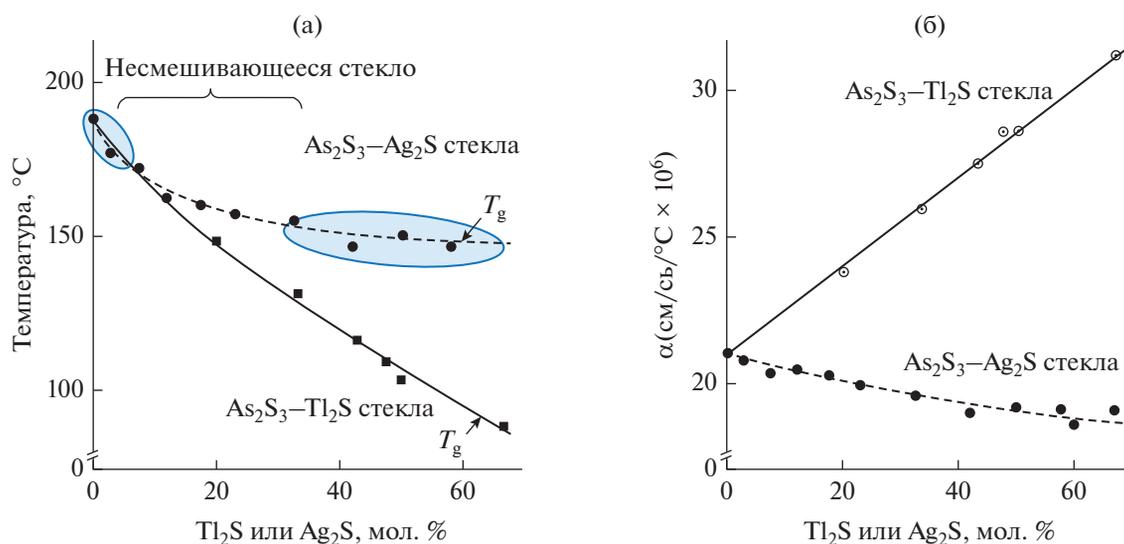


Рис. 7. Зависимости изменения  $T_g$  (а) и КТР (б) стеклообразного  $As_2S_3$  при введении в его состав  $Ag_2S$  и  $Tl_2S$ , построенные по результатам [24]. Эллипсами очерчены области однородных стекол в системе  $Ag_2S-As_2S_3$ .

нида металла формально со степенью окисления 1 в халькогенид металла со степенью окисления 3 не только не понижает, а не очень существенно, но повышает  $T_g$ .

Рассмотрим аналогичное сопоставление влияния халькогенидов таллия и серебра на  $T_g$  халькогенида мышьяка на примере сульфидной системы [24]. На рис. 7а видно, что хотя в этом случае, в отличие от предыдущего, введение и серебра и таллия приводит к уменьшению  $T_g$ , величина этого изменения существенно различна: 40°C для системы  $Ag_2S-As_2S_3$  и 100°C для системы  $Tl_2S-As_2S_3$ . Более того, КТР стекол также зависит от степени связности сетки стекла, как и  $T_g$  [13]. Чем больше степень связности сетки стекла, тем меньше его КТР. Поэтому характер влияния добавок  $Ag_2S$  и  $Tl_2S$  на КТР  $As_2S_3$  (рис. 7 б) скорее указывает на увеличение степени связности сетки стекла при введении в его состав  $Ag_2S$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В халькогенидных стеклообразующих системах существует прямая взаимосвязь между температурой размягчения и степенью связности сетки стекла. Степень связности сетки стекла характеризуется средним числом межатомных связей, в расчете на один атом. В статье рассмотрено большое количество стеклообразующих систем, которые демонстрируют общую закономерность влияния халькогенидов серебра на температуру размягчения. Эта закономерность выражается в том, что введение халькогенидов серебра в состав стекол не приводит к ожидаемому для халькогенида металла в степени окисления "1" падению темпе-

ратуры размягчения. Сказанное позволяет считать, что степень связности серебра в сетке халькогенидного стекла в силу формирования им металлофильных связей, действительно, существенно превосходит его формальную степень окисления. Этим и объясняются высокие значения  $T_g$ . С другой стороны, халькогенидные стекла, содержащие серебро, имеют ионную проводимость по серебру. Поэтому при рассмотрении моделей с участием серебра в электропереносе в халькогенидных стеклах необходимо учитывать дополнительные межатомные металлофильные взаимодействия, вероятность которых зависит от концентрации серебра в стекле.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Измерения проведены в ресурсных центрах Научного парка СПбГУ: "Термогравиметрические и калориметрические методы исследования" и "Рентгенодифракционные методы исследования".

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00185-А).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Salmon, P.S., Xin, S., and Fischer, H.E., Structure of the glassy fast-ion conductor  $\text{AgPS}_3$  by neutron diffraction, *Phys. Rev. B*, 1998, vol. 58, no. 10, p. 6115.
- Zeidler, A., Salmon, P.S., Whittaker, D.A.J., Piarristeguy, A., Pradel, A., Fischer, H.E., Benmore, C.J., and Gulbiten, O., Structure of semiconducting versus fast-ion conducting glasses in the Ag–Ge–Se system, *R. Soc. Open Sci.*, 2018, vol. 5, p. 171401.
- Bychkov, E., Price, D.L., Benmore, C.J., and Hanon, A.C., Ion Transport Regimes in Chalcogenide and Chalcogenide Glasses: From the Host to the Cation-Related Network Connectivity, *Solid State Ionics*, 2002, vol. 154–155, p. 349.
- Bokova, M., Alekseev, I., and Bychkov, E., Mixed Cation Effect in  $\text{Ag}_2\text{S}$ – $\text{Ti}_2\text{S}$ – $\text{GeS}$ – $\text{GeS}_2$  Glasses: Conductivity and Tracer Diffusion Studies, *Solid State Ionics*, 2015, vol. 273, p. 55.
- Shi, X., Chen, H., Hao, F., Liu, R., Wang, T., Qiu, P., Burkhardt U., Grin Y., and Chen, L., Room-temperature ductile inorganic semiconductor, *Nat. Mater.*, 2018, vol. 17, p. 421.
- Tveryanovich, Y.S., Fazletdinov, T.R., Tverjanovich, A.S., Fadin, Y.A., and Nikolskii, A.B., Features of Chemical Interactions in Silver Chalcogenides Responsible for Their High Plasticity, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2020, vol. 90, no. 11, p. 2203.
- Evarestov, R.A., Panin, A.I., and Tverjanovich, Y.S., Argentophilic Interactions in Argentum Chalcogenides: First Principles Calculations and Topological Analysis of Electron Density, *J. Comput. Chem.*, 2021, vol. 42, no. 4, p. 242.
- Tveryanovich, Yu.S., Fazletdinov, T.R., Tverjanovich, A.S., Pankin, D.V., Smirnov, E.V., Tolochko, O.V., Panov, M.S., Churbanov, M.F., Skripachev, I.V., and Shevelko, M.M., Increasing the Plasticity of Chalcogenide Glasses in the System  $\text{Ag}_2\text{Se}$ – $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ – $\text{GeSe}_2$ , *Chem. Mater.*, 2022, vol. 34, no. 6, p. 2743.
- Kumara, L.S.R., Ohara, K., Kawakita, Y., Jóvári, P., Hidaka, M., Eon Sung, N., Beuneu, B., and Takeda, S., Local Structure of Superionic Glass  $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$ ,  $x = 0.565$ , *EPJ Web Conf.*, 2011, vol. 15, p. 2.
- Kaban, I., Hoyer, W., Jóvári, P., Petkova, T., Stoilova, A., Schöps, A., Bednarcik, J., and Beuneu, B., Atomic Structure of  $\text{As}_{34}\text{Se}_{51}\text{Ag}_{15}$  and  $\text{As}_{34}\text{Te}_{51}\text{Ag}_{15}$  Glasses Studied with XRD, ND and EXAFS and Modeled with RMC. In J.P. Reithmaier (eds.), *Nanostructured Mater. for Advanced Technol. Appl.*, 2009, p. 341.
- Salmon, Ph. S. and Liu, J., The coordination environment of Ag and Cu in ternary chalcogenide glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, vol. 205–207, p. 172.
- Akola, J., Jovari, P., Kaban, I., Voleska, I., Kolar, J., Wagner, T., and Jones, R.O., Structure, electronic, and vibrational properties of amorphous  $\text{AsS}_2$  and  $\text{AgAsS}_2$ : Experimentally constrained density functional study, *Phys. Rev. B*, 2014, vol. 89, p. 064202.
- Gleason, Benn, *Designing Optical Properties in Infrared Glass*, 2015, *All Dissertations*. 191 p.
- Zhang, M., Mancini, S., Bresser, W., and Boolchand, P., Variation of glass transition temperature,  $T_g$ , with average coordination number,  $\langle m \rangle$ , in network glasses: evidence of a threshold behavior in the slope  $\text{d}T_g/\text{d}\langle m \rangle$  at the rigidity percolation threshold ( $\langle m \rangle = 2.4$ ), *J. Non-Crystal. Solids*, 1992, vol. 151, p. 149.
- George, Achamma, Sushamma, D., and Predeep, P., Effect of Indium Content on the Optical and Other Physical Characteristics of As–Te Glass System, *Chalcogenide Letters*, 2006, vol. 3, no. 4, p. 33.
- Wang, Y., Mitkova, M., Georgiev, D.G., Mamedov, S., and Boolchand, P., Macroscopic phase separation of Se-rich ( $x < 1/3$ ) ternary  $\text{Ag}_y(\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x})_{1-y}$  glasses, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003, vol. 15, p. S1573.
- Olekseyuk, I.D., Kogut, Yu.M., Parasyuk, O.V., Piskach, L.V., Gorgut, G.P., Kus'ko, O.P., Pekhnyo, V.I., and Volkov, S.V., Glass-formation in the  $\text{Ag}_2\text{Se}$ – $\text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{Se}$ – $\text{GeSe}_2$  systems, *Chem. Met. Alloys*, 2009, vol. 2, p. 146.
- Vassilev, V.S., Boycheva, S.V., and Ivanova, Z.G., Glass formation and physicochemical properties of the  $\text{GeSe}_2$ – $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ – $\text{Ag}_2\text{Se}(\text{ZnSe})$  systems, *J. Mater. Sci. Letters*, 1998, vol. 17, p. 2007.
- Parasyuk, O.V., Fedorchuk, A.O., Kogut, Yu.M., Piskach, L.V., and Olekseyuk, I.D., The  $\text{Ag}_2\text{S}$ – $\text{ZnS}$ – $\text{GeS}_2$  system: Phase diagram, glass-formation region and crystal structure of  $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ , *J. Alloys and Compounds*, 2010, vol. 500, p. 26.
- Robinel, E., Caretye, B., and Ribes, M., Silver Sulfide Based Glasses. Glass forming regions, structure and ionic conduction of glasses in  $\text{GeS}_2$ – $\text{Ag}_2\text{S}$  and  $\text{GeS}_2$ – $\text{Ag}_2\text{S}$ – $\text{AgI}$  systems, *J. Non-Crystal. Solids*, 1983, vol. 57, p. 49.
- Salam, F., Giuntini, J.C., Soulayman, S.S., and Zanchetta, J.V., Electrical conductivity of  $(\text{Ag}_2\text{S})_x$ – $(\text{GeS}_2)_{1-x}$  glasses, *Appl. Phys. A*, 1995, vol. 60, p. 309.
- Bokova, M., Alekseev, I., and Bychkov, E., Mixed cation effect in  $\text{Ag}_2\text{S}$ – $\text{Ti}_2\text{S}$ – $\text{GeS}$ – $\text{GeS}_2$  glasses: Conductivity and tracer diffusion studies, *Solid State Ionics*, 2015, vol. 273, p. 55.
- Borisova, Z., *Glassy Semiconductors*; Springer US, 1981. 506 p.
- Kawamoto, Y., Agata, M., and Tsuchihashi, S., Structure of Glasses in the Systems  $\text{As}_2\text{S}_3$ – $\text{Ti}_2\text{S}$  and  $\text{As}_2\text{S}_3$ – $\text{Ag}_2\text{S}$ , *J. Ceram. Associat. Japan*, 1974, vol. 82, p. 502.

УДК 541.13

**КИСЛОРОДНО-ИОННЫЕ КОМПОЗИТЫ  $MWO_4-SiO_2$  ( $M - Sr, Ba$ )<sup>1</sup>**© 2023 г. Н. Н. Пестерева<sup>а</sup>, \*, А. Ф. Гусева<sup>а</sup>, В. А. Белятова<sup>а</sup>, Д. В. Корона<sup>а</sup><sup>а</sup>Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: Natalie.Pestereva@urfu.ru

Поступила в редакцию 28.07.2022 г.

После доработки 02.12.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

Композиционные материалы  $(1 - f)SrWO_4-fSiO_2$  и  $(1 - f)BaWO_4-fSiO_2$ , где  $f$  – объемная доля дисперсной добавки  $SiO_2$ , приготовлены твердофазным методом. Полученные композиты были исследованы методами РФА, ТГ-ДСК, СЭМ-РСМА. Электропроводность композитов измерена методом электрохимического импеданса в зависимости от температуры, парциального давления кислорода в газовой фазе и состава. Для оценки вклада ионной проводимости проведены измерения суммы ионных чисел переноса методом ЭДС. Показано, что добавление 20–25 об. % нано- $SiO_2$  к низкопроводящим кислородно-ионным проводникам  $SrWO_4$  и  $BaWO_4$  приводит к увеличению ионной проводимости композитов на их основе соответственно в 20 и 12 раз. Повышение проводимости в исследуемых системах объясняется дополнительным вкладом межфазных границ, образующихся между матрицей  $MeWO_4$  и наночастицами дисперсоида.

**Ключевые слова:** композиты, кислородно-ионные проводники, гетерогенное допирование, вольфраматы

DOI: 10.31857/S0424857023080066, EDN: XXVOLA

**ВВЕДЕНИЕ**

Высокотемпературные кислородно-ионные проводники представляют большой интерес в связи с их замечательными электролитическими свойствами, которые могут быть использованы в первую очередь для различных электрохимических приложений, включая высокотемпературные топливные элементы, ионопроводящие мембраны, газовые сенсоры и т.д. [2]. Низкую проводимость материалов можно повысить с помощью гетерогенного допирования, т.е. добавления в материалы высокодисперсных и химически инертных частиц, таких как  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $WO_3$  и др., с образованием композиционных твердых электролитов. Причиной увеличения проводимости в композитах является влияние межфазных границ. К настоящему времени получено большое количество композиционных электролитов; российские и зарубежные работы Майера [3, 4], Агравала и Гупты [5], Уварова [6], Ярославцева [7] содержат несколько сотен ссылок на работы, посвященные получению и транспортным свойствам композиционных твердых электролитов разного типа. Эффект увеличения ионной проводимости наиболее хорошо изучен для композитов

с катионной проводимостью. Композитные твердые электролиты с проводимостью по ионам кислорода на основе вольфраматов щелочноземельных металлов впервые были обнаружены Нейманом с сотр. [8–11]. Резкий рост проводимости по ионам кислорода наблюдался при добавлении полупроводников  $WO_3$  или  $V_2O_5$  к вольфраматам ШЗМ со структурой шеелита. Эффект был объяснен твердофазным растеканием  $WO_3$  ( $V_2O_5$ ) по границам зерен вольфрамата ШЗМ с образованием поверхностной микрофазы, имеющей высокую кислородно-ионную проводимость.

Оксид вольфрама и оксид ванадия, используемые в качестве дисперсных добавок в работах [8–11], обладают некоторыми общими свойствами: во-первых, они имеют низкую поверхностную энергию и поэтому могут распространяться по поверхности зерен другого компонента [12], во-вторых, они являются полупроводниками [13, 14]. Для понимания природы композиционного эффекта интересно получить композиты с дисперсной добавкой, обладающей совершенно противоположными свойствами. Такой добавкой может служить высокодисперсный кремнезем, изолятор с высокой поверхностной энергией, не склонный к твердофазному растеканию. Гетерогенное допирование вольфраматов ШЗМ высокодисперсными частицами диэлектрика пока исследовано только на примере системы  $CaWO_4-SiO_2$  в работе

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.

[15], где установлен рост проводимости композитов более чем на порядок по сравнению с материалом матрицы  $SrWO_4$ . Поэтому в настоящей работе была поставлена задача получить композиты  $(1-f)SrWO_4-fSiO_2$  и  $(1-f)BaWO_4-fSiO_2$ , исследовать их морфологию и электротранспортные свойства.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Образцы для исследования*

Вольфраматы ЩЗМ  $SrWO_4$  и  $BaWO_4$  синтезировали твердофазным методом из  $SrCO_3$  ( $BaCO_3$ ) квалификации “ч. д. а.” и  $WO_3$  квалификации “ос. ч.”. Смесь реагентов, взятых в стехиометрических количествах, нагревали на воздухе с постепенным повышением температуры от 700 до 1000°C в четыре приема с промежуточными перетираниями в среде этанола. Время отжига на каждом этапе варьировалось от 10 до 24 ч.

Композиты  $(1-f)SrWO_4-fSiO_2$  и  $(1-f)BaWO_4-fSiO_2$ , где  $f$  – объемная доля  $SiO_2$ , получали механическим смешением порошков вольфрамата ЩЗМ и  $SiO_2$ . В качестве дисперсной добавки использовали коллоидный диоксид кремния высокой чистоты (торговое название Aerosil-300, фирма Degussa) с содержанием  $SiO_2$  99.9%. По данным производителя [16], удельная поверхность нанопорошка составляет 300 м<sup>2</sup>/г, а средний размер частиц – 7 нм. Тщательно перетертые в среде этилового спирта смеси порошков  $SrWO_4$  ( $BaWO_4$ ) и  $SiO_2$  прессовали в брикеты (диаметром 10 мм и толщиной 2 мм) под давлением 64 МПа и спекали в течение 10 ч при 1000°C. Относительная плотность брикетов композитов, рассчитанная по их размерам и массе, составляла 80–99% в зависимости от содержания  $SiO_2$ . Для проведения электрических измерений на поверхности таблеток наносили пористые Pt-электроды, которые припекали при 1000°C в течение 1 ч.

### *Экспериментальные методики*

Рентгенофазовый анализ вольфраматов щелочноземельных металлов и композитов на их основе проводили с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance в  $CuK_{\alpha}$ -излучении.

Исследование морфологии композитов и их элементного состава проводили методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) сколов брикетов образцов на электронном микроскопе Evo LS-10 Carl Zeiss NTS (ЦКП ИЕНиМ УрФУ). Изображения поверхности исследуемых материалов были получены с использованием детекторов обратно-рассеянных электронов (режим BSE) и вторичных электронов (режим SE).

Синхронные термические анализы ТГ и ДСК проводили на приборе Netzsch STA 409 PC Luxx с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 Aeolos. Порошки следующих составов  $0.74SrWO_4-0.26SiO_2$ ,  $0.70BaWO_4-0.30SiO_2$  нагревали до 1000°C.

Электропроводность композитов  $(1-f)MWO_4-fSiO_2$  ( $M - Sr, Ba$ ) измеряли методом импедансной спектроскопии с помощью прибора Impedance Parameters Meter IPI1 (Институт проблем управления им. Трапезникова, Москва) в частотном диапазоне 500 Гц–200 кГц (амплитуда тестового сигнала автоматически изменяется в диапазоне 3–300 мВ) в интервале температур 500–1050°C. Измерение температурной зависимости электропроводности осуществляли в режиме охлаждения со скоростью 1°C в мин. Зависимость проводимости от парциального давления кислорода измеряли в изотермических условиях. Давление кислорода задавали с помощью прибора ZirconiaM и контролировали кислородным насосом и датчиком из твердого электролита на основе  $ZrO_2 (Y_2O_3)$ .

Для определения суммы ионных чисел переноса композитов использовали метод ЭДС, основанный на использовании концентрационных гальванических цепей. Для реализации градиента парциального давления кислорода один из электродов принудительно омывали кислородом ( $P_{O_2}^{II} = 1$  атм), а другой воздухом ( $P_{O_2}^I = 0.21$  атм) с помощью микрокомпрессора. Скорость подачи газов к электродам была постоянна. Изоляция газовых пространств электродов достигалась путем тщательной шлифовки и прижатия брикета композита к алундовой трубке. Сумму ионных чисел переноса вычисляли по формуле Нернста для проводников со смешанной проводимостью:

$$E = \frac{RT}{4F} \sum t_{\text{ион}} \ln \frac{P_{O_2}^{II}}{P_{O_2}^I}, \quad (1)$$

где  $R$  – молярная газовая постоянная,  $T$  – температура в градусах Кельвина,  $F$  – постоянная Фарадея,  $\sum t_{\text{ион}}$  – сумма ионных чисел переноса,  $P_{O_2}^{II}$  – парциальное давление кислорода, равное 1 атм,  $P_{O_2}^I$  – парциальное давление кислорода, равное 0.21 атм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Результаты рентгенофазового анализа*

Согласно данным РФА, вольфраматы стронция и бария были получены однофазными, а композиты  $(1-f)BaWO_4-fSiO_2$  и  $(1-f)SrWO_4-fSiO_2$  двухфазными и содержали только исходные компоненты. На рис. 1 представлены данные рентге-

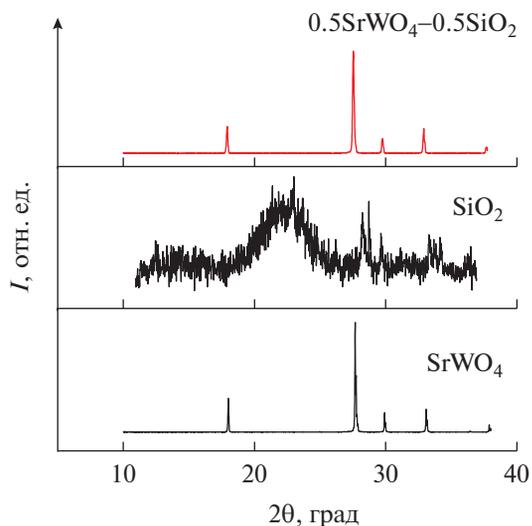


Рис. 1. Данные рентгенофазового анализа  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  и композита  $0.5\text{SrWO}_4-0.5\text{SiO}_2$ .

нофазового анализа  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  и композита  $0.5\text{SrWO}_4-0.5\text{SiO}_2$ .

Рентгенограмма  $\text{SiO}_2$  представлена размытым максимумом при  $2\theta = 22.0^\circ$ , который является характерным для аморфного  $\text{SiO}_2$  (JCPDS № 29-0085), а также рефлексами кварца:  $2\theta = 28.7^\circ$ ,  $33.3^\circ$  (JCPDS № 83-540). Поскольку нанодисперсный  $\text{SiO}_2$  сильно аморфизован, то на рентгенограмме композита  $0.5\text{SrWO}_4-0.5\text{SiO}_2$  на фоне рефлексов кристаллического вольфрамата стронция рефлексов оксида кремния не видно (см. рис. 1). Присутствие оксида кремния подтверждено данными СЭМ-РСМА. Аналогичный результат получен и для системы  $\text{BaWO}_4-\text{SiO}_2$ .

Таким образом, результаты РФА свидетельствуют об отсутствии химического взаимодействия компонентов композитов.

### Результаты ТГ-ДСК

Результаты ТГ-ДСК смесей компонентов исследуемых систем представлены на рис. 2.

Масса сырой смеси состава  $0.74\text{SrWO}_4-0.26\text{SiO}_2$ , судя по данным ТГ-ДСК, уменьшается до температуры  $400^\circ\text{C}$  примерно на 0.5%, а при температуре  $100^\circ\text{C}$  наблюдается небольшой тепловой эффект. Это, вероятно, связано с удалением гигроскопической влаги и углекислого газа. При более высоких температурах масса не изменяется и тепловых эффектов не обнаружено (рис. 2а). Согласно данным ТГ-ДСК смеси состава  $0.70\text{BaWO}_4-0.30\text{SiO}_2$  (рис. 2б), масса образца не изменяется, тепловых эффектов не наблюдается. Эти данные свидетельствуют о термодинамической стабильности композитов: химическое взаимодействие между вольфраматами ШЗМ и оксидом кремния отсутствует.

Таким образом, двумя независимыми методами (ТГ-ДСК и РФА) установлено отсутствие химического взаимодействия между компонентами исследуемых композитов.

### Результаты электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа

Морфология композитов и их элементный состав исследованы методом СЭМ-РСМА. Микрофотографии образцов композитов различного состава и результаты РСМА представлены на рис. 3.

На микрофотографиях сколов брикетов композитов  $(1-x)\text{MWO}_4-x\text{SiO}_2$  (M – Sr, Ba) видны крупные зерна вольфраматов ШЗМ размером 10–20 мкм и мелкие зерна  $\text{SiO}_2$  размером приблизительно 0.1–1 мкм. При большом содержании  $\text{SiO}_2$  (20–30 об. %) крупные зерна  $\text{SrWO}_4$  и  $\text{BaWO}_4$  равномерно окружены в несколько слоев мелкими зернами  $\text{SiO}_2$  (рис. 3а, 3б). Анализ РСМА-спек-

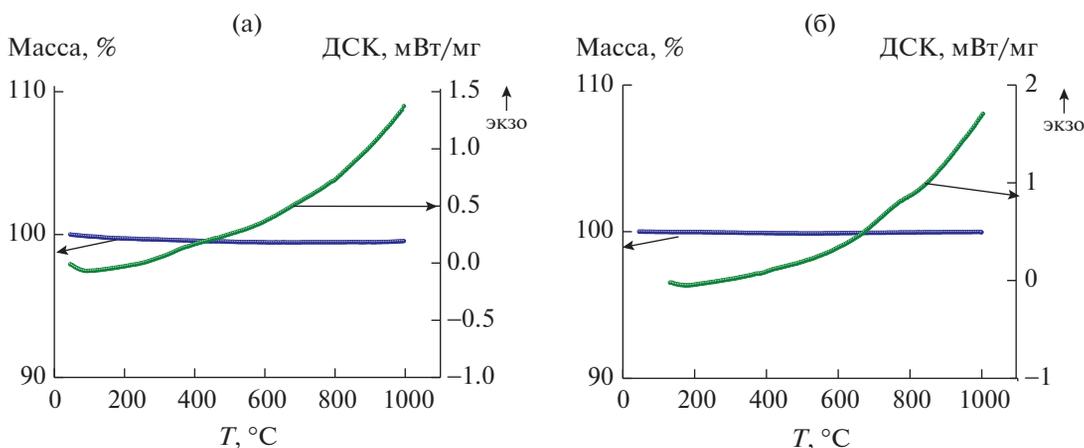


Рис. 2. Данные ТГ-ДСК смесей:  $0.74\text{SrWO}_4-0.26\text{SiO}_2$  (а),  $0.70\text{BaWO}_4-0.30\text{SiO}_2$  (б).

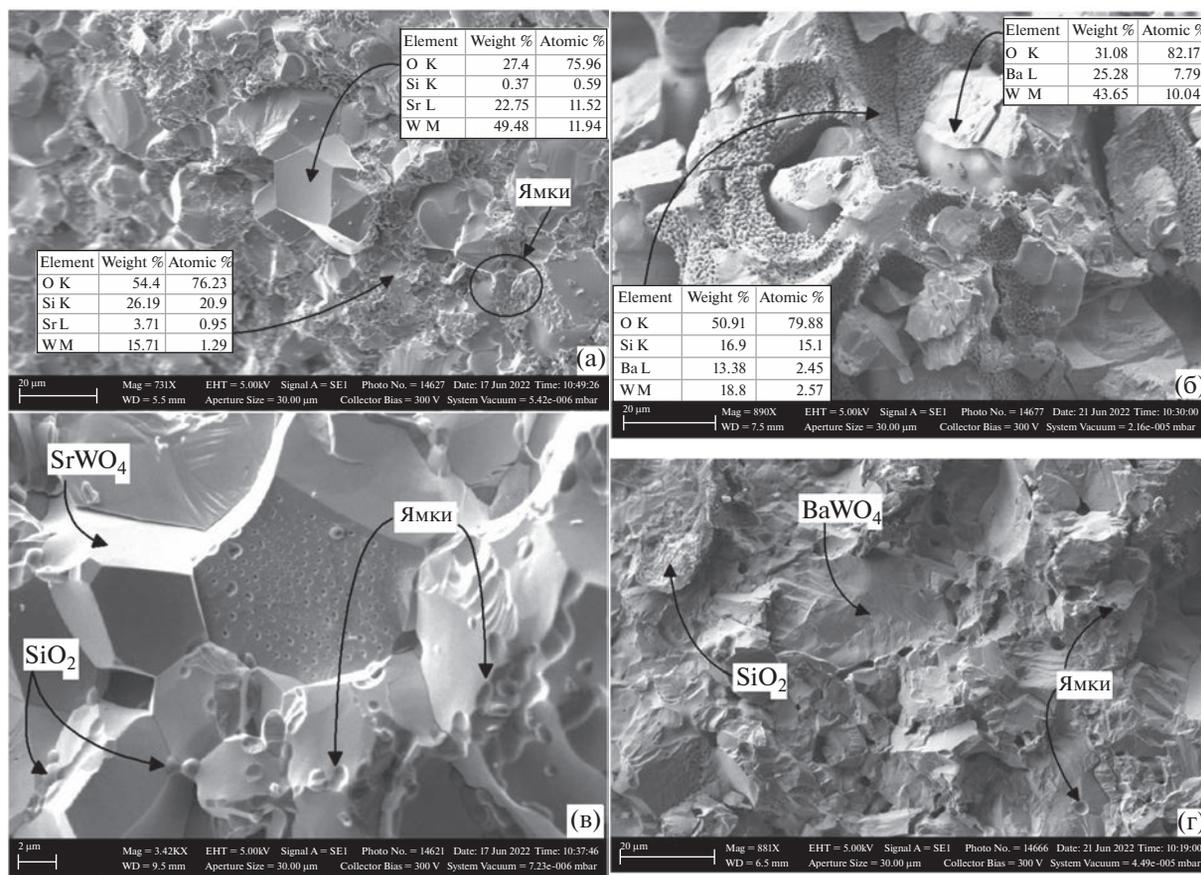


Рис. 3. Микрофотографии и результаты РСМА сколов брикетов композитов:  $0.74SrWO_4-0.26SiO_2$  (а),  $0.70BaWO_4-0.30SiO_2$  (б),  $0.996SrWO_4-0.004SiO_2$  (в),  $0.99BaWO_4-0.01SiO_2$  (г).

тров показал, что на поверхности крупных зерен атомное соотношение W/ЩЗМ  $\approx 1$ , кремний либо отсутствует, либо его содержание пренебрежимо мало (десятые доли %), что позволяет идентифицировать крупные зерна как вольфрамат ЩЗМ. Спектр РСМА мелких зерен, напротив, показывает большое содержание кремния и незначительные количества Sr (Ba) и W, что позволяет идентифицировать их как  $SiO_2$ .

В композитах с малым содержанием кремнезема (0.4–1 об. %) видны как отдельные зерна  $SiO_2$ , так и их цепи, которые они образуются вокруг крупных зерен вольфрамата (рис. 3в, 3г). Обнаружено также, что мелкие зерна  $SiO_2$  “проваливаются” в зерна  $SrWO_4$ , образуя “ямки”. На микрофотографиях сколов брикетов композитов с большим содержанием оксида кремния также можно разглядеть “ямки”, которые образовались в результате втягивания зерен кремнезема в крупные зерна вольфрамата. Эти области на микрофотографиях выглядят как “изъявленная” поверхность крупных зерен (рис. 3а).

*Исследование электропроводности композитов в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе*

Политермы проводимости композитов  $(1 - f)MWO_4-fSiO_2$  (M – Sr, Ba) представлены на рис. 4а, 4б.

Эффективная энергия активации проводимости композитов составляет 0.9–1.1 эВ во всем исследованном температурном интервале. Близость энергии активации проводимости к 1 эВ косвенно свидетельствует о кислородно-ионном характере проводимости [17].

Зависимость проводимости композитов  $(1 - f)MeWO_4-fSiO_2$  (Me – Sr, Ba) от парциального давления кислорода в газовой фазе при разных температурах представлена на рис. 5.

Как видно из рис. 5, проводимость исследуемых композитов не зависит от  $P_{O_2}$ , что указывает на ее ионный характер.

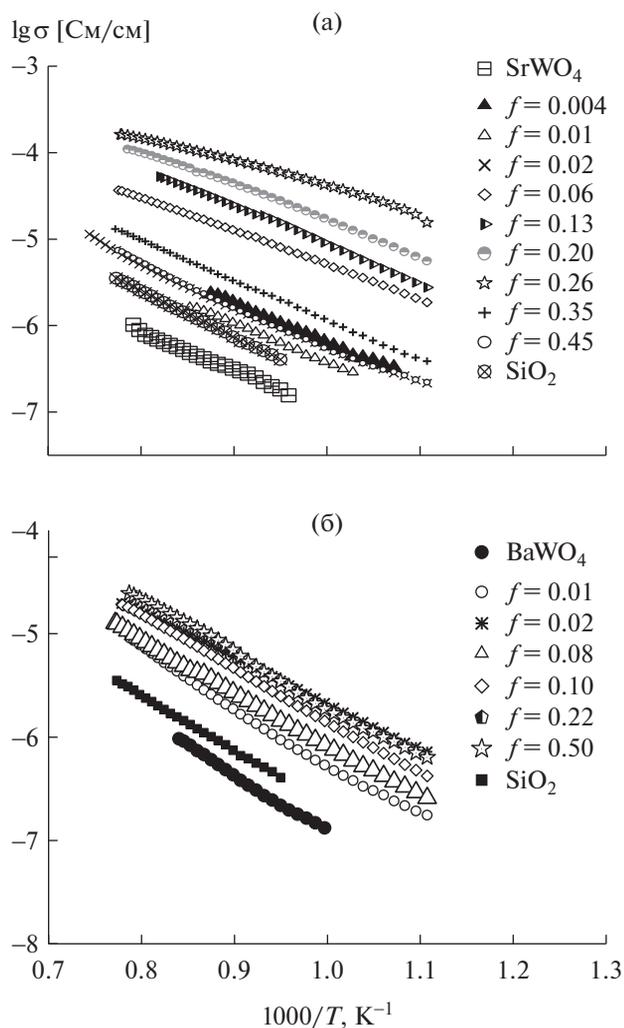


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности композитов:  $(1-f)\text{SrWO}_4-f\text{SiO}_2$  (а),  $(1-f)\text{BaWO}_4-f\text{SiO}_2$  (б).

#### Исследование суммы ионных чисел переноса методом ЭДС

Для подтверждения ионного характера проводимости композитов в работе измерены ионные числа переноса композитов методом ЭДС. Температурные зависимости  $\Sigma t_{\text{ион}}$  исследуемых композитов представлены на рис. 6.

Сумма ионных чисел переноса композитов  $(1-f)\text{SrWO}_4-f\text{SiO}_2$  и  $(1-f)\text{BaWO}_4-f\text{SiO}_2$  в зависимости от состава и температуры варьируется в пределах 0.75–1.00. С учетом того, что сумма ионных чисел переноса, измеренная методом ЭДС, имеет заниженное значение для керамики, так как из-за сквозной пористости брикетов кислород диффундирует через образец, можно полагать, что в композитах доминирует ионный перенос.

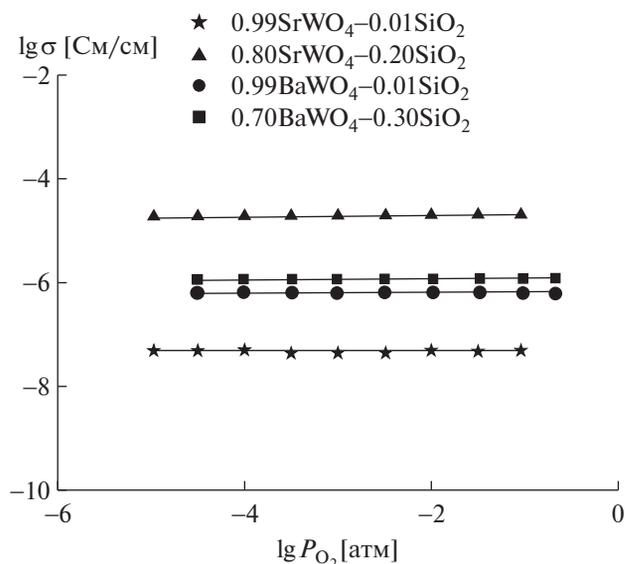


Рис. 5. Зависимость проводимости композитов  $(1-f)\text{SrWO}_4-f\text{SiO}_2$  и  $(1-f)\text{BaWO}_4-f\text{SiO}_2$  от давления кислорода в газовой фазе при  $T = 800^\circ\text{C}$ .

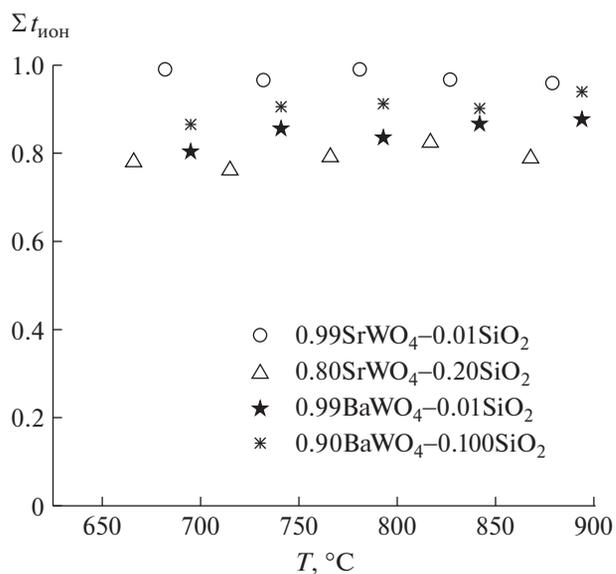


Рис. 6. Зависимость суммы ионных чисел переноса композитов  $(1-f)\text{SrWO}_4-f\text{SiO}_2$  и  $(1-f)\text{BaWO}_4-f\text{SiO}_2$  от температуры.

Итак, двумя независимыми методами (зависимость электропроводности от давления кислорода в газовой фазе и измерение чисел переноса методом ЭДС) установлен преимущественно ионный характер проводимости композитов  $(1-f)\text{SrWO}_4-f\text{SiO}_2$  и  $(1-f)\text{BaWO}_4-f\text{SiO}_2$ . Поскольку матрицы композитов ( $\text{SrWO}_4$  и  $\text{BaWO}_4$ ) являются кислородно-ионными проводниками [8–10], можно предположить, что и в композитах на их основе носителями заряда также являются ионы кислорода.

*Зависимость проводимости композитов  $(1-f)SrWO_4-fSiO_2$  и  $(1-f)BaWO_4-fSiO_2$  от содержания дисперсной добавки*

Зависимости электропроводности композитов  $(1-f)SrWO_4-fSiO_2$  и  $(1-f)BaWO_4-fSiO_2$  от объемной доли оксида кремния представлены на рис. 7.

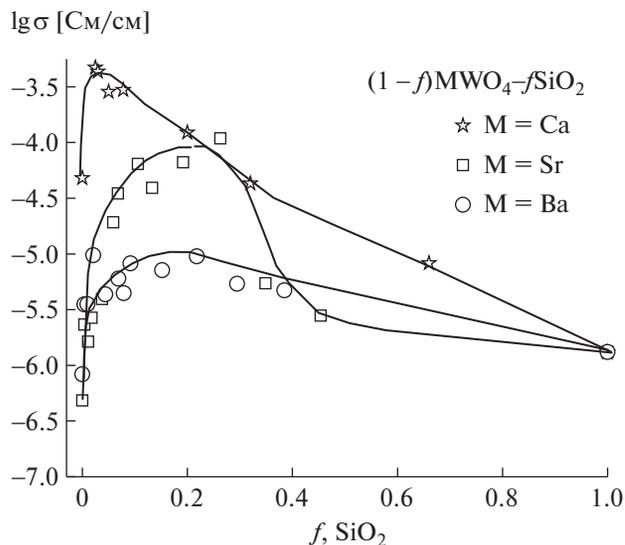
Зависимость проводимости композитов  $(1-f)SrWO_4-fSiO_2$  и  $(1-f)BaWO_4-fSiO_2$  от содержания дисперсной добавки имеет вид кривой с максимумом, близкой по форме к полученной ранее в работе [15] для композитов  $(1-f)CaWO_4-fSiO_2$ .

Такой “куполообразный” вид концентрационной зависимости проводимости характерен для систем “ионная соль–диэлектрик”, хорошо описан в литературе [1] и объясняется в рамках перколяционной модели. В исследуемых системах добавление низкопроводящего нанопорошка  $SiO_2$  к низкопроводящему вольфрамату ШЗМ вызывает увеличение проводимости в системах  $CaWO_4-SiO_2$  и  $BaWO_4-SiO_2$  максимум в 12 раз, а в системе  $SrWO_4-SiO_2$  – приблизительно на 2 порядка. Рост электропроводности связан с высокой ионной проводимостью межфазной границы  $MeWO_4|SiO_2$ , образующейся в месте контакта матрицы и дисперсной добавки. Сегрегация мелких зерен  $SiO_2$  в приповерхностной области крупных зерен матрицы вольфрамата ШЗМ, обнаруженная в данной работе методом СЭМ-РСМА, способствует образованию связанной системы проводящих межфазных границ  $MeWO_4|SiO_2$ .

Проходя через максимум, электропроводность начинает снижаться из-за разрыва сплошности межфазной границы частицами диэлектрика  $SiO_2$ . Максимум проводимости наблюдается при содержании ~3 об. %  $SiO_2$  в системе  $CaWO_4-SiO_2$  (по данным [15]), ~20 об. %  $SiO_2$  в системе  $BaWO_4-SiO_2$  и 25 об. %  $SiO_2$  в системе  $SrWO_4-SiO_2$ . Смещение положения максимума в область большего содержания дисперсной добавки, вероятно, связано с увеличением размера зерен вольфрамата ШЗМ. Средний размер зерен  $CaWO_4$  – 3 мкм (по данным [15]),  $SrWO_4$  – 10 мкм,  $BaWO_4$  – 20 мкм. Размер зерен оксида кремния в трех системах одинаков. Уменьшение степени дисперсности приводит к уменьшению площади межфазных границ  $MeWO_4|SiO_2$  и, как следствие к увеличению содержания  $SiO_2$ , требуемого для образования связанной системы межфазных границ.

Таким образом, в системах  $SrWO_4-SiO_2$  и  $BaWO_4-SiO_2$  имеет место композитный эффект проводимости.

В работе проведен расчет проводимости композитов со случайным распределением частиц в



**Рис. 7.** Зависимость электропроводности композитов  $(1-f)CaWO_4-fSiO_2$  (по данным работы [15]),  $(1-f)SrWO_4-fSiO_2$  и  $(1-f)BaWO_4-fSiO_2$  от объемной доли  $SiO_2$  при температуре 900°С.

зависимости от содержания дисперсной добавки, используя уравнение смешения [1, 18]:

$$\sigma^{\alpha(f)} = (1 - f - f_s) \sigma_b^{\alpha(f)} + f_s \sigma_s^{\alpha(f)} + f \sigma_A^{\alpha(f)}, \quad (2)$$

где  $\sigma$  – электропроводность композита;  $\sigma_b$  – объемная проводимость чистого ионного проводника ( $SrWO_4$  или  $BaWO_4$ );  $\sigma_s$  – удельная электропроводность пограничного слоя;  $\sigma_A$  – объемная проводимость оксидной гетерогенной добавки ( $SiO_2$ );  $f$  – объемная доля  $SiO_2$ ;  $f_s$  – объемная доля пограничного слоя. Для композита в рамках блочно-слоевой модели концентрация межфазных областей определяется уравнением:

$$f_s = \left( \frac{2\beta\lambda}{L_A} \right) f(1 - f), \quad (3)$$

где  $\beta$  – геометрический фактор ( $\beta = 3$  для кубических или сферических частиц);  $\lambda$  – толщина пограничного слоя;  $L_A$  – размер частиц дисперсной добавки ( $SiO_2$ ).

Параметр  $\alpha(f)$  зависит от содержания дисперсной добавки по следующему уравнению:

$$\alpha(f) = (1 - f) \alpha_1 + f \alpha_2, \quad (4)$$

где параметры  $-1 \leq \alpha_1, \alpha_2 \leq 1$  определяются морфологией композита при  $f \rightarrow 0$  и  $f \rightarrow 1$ . Общее правило смешивания (уравнение (2)) с параметром  $\alpha$ , заданным уравнением (4), обеспечивает удовлетворительное описание поведения систем перколяционного типа [1, 18]. Для расчета использовались следующие параметры, приведенные в табл. 1.

**Таблица 1.** Параметры для расчета по уравнению (2)

Система	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$L_A$ , нм	$\lambda$ , нм	$\sigma_1(\text{MeWO}_4)$ , См/см	$\sigma_2(\text{SiO}_2)$ , См/см	$\sigma_S$ , См/см
$\text{SrWO}_4\text{-SiO}_2$	0.8	0.1	10	1	$4.9 \times 10^{-7}$	$1.3 \times 10^{-6}$	0.002
$\text{BaWO}_4\text{-SiO}_2$	0.8	0.15	10	0.3	$8.3 \times 10^{-7}$	$1.3 \times 10^{-6}$	0.002

На рис. 8а, 8б представлены результаты расчетов в сравнении с экспериментальными результатами.

На рисунке видно удовлетворительное согласие расчетной кривой с экспериментальными результатами, особенно в области небольших концентраций дисперсной добавки. Расхождение между расчетной и экспериментальной кривыми электропроводности связано с тем, что реальный композит отличается от модельной системы. В

модели для расчета взяты средние размеры зерен, при этом порошки исходных компонентов не являются монодисперсными. Тем не менее расчетная зависимость правильно отражает общую тенденцию изменения электропроводности с увеличением концентрации дисперсной добавки.

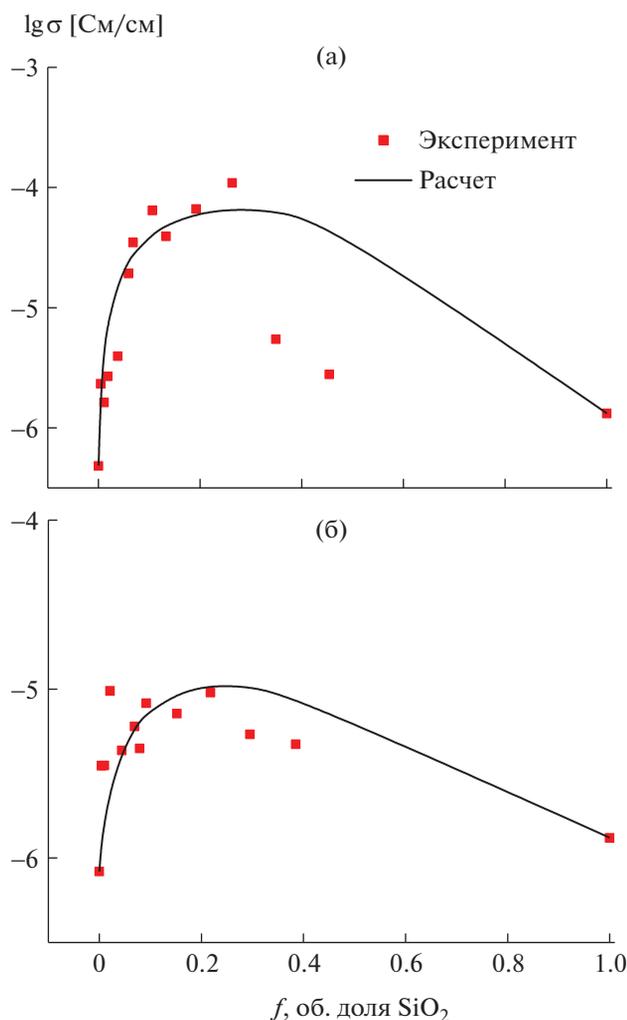
## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом получены композиты  $(1-f)\text{SrWO}_4\text{-}f\text{SiO}_2$  и  $(1-f)\text{BaWO}_4\text{-}f\text{SiO}_2$ . Методами РФА и ТГ-ДСК установлено отсутствие химического взаимодействия между компонентами композитов. Измерение суммы ионных чисел переноса методом ЭДС и исследование зависимости электропроводности композитов от давления кислорода в газовой фазе показало, что они обладают преимущественно ионной проводимостью.

Концентрационные зависимости проводимости композитов  $(1-f)\text{SrWO}_4\text{-}f\text{SiO}_2$  и  $(1-f)\text{BaWO}_4\text{-}f\text{SiO}_2$  имеют вид кривой с максимумом. Введение дисперсной добавки приводит к увеличению проводимости в системе  $\text{SrWO}_4\text{-SiO}_2$  максимум на два порядка, в системе  $\text{BaWO}_4\text{-SiO}_2$  в 12 раз. Таким образом, в исследуемых системах имеет место композитный эффект проводимости. Рост проводимости в исследуемых системах обусловлен образованием высокопроводящих межфазных границ матрица/дисперсная добавка. Сегрегация мелких зерен  $\text{SiO}_2$  в приповерхностной области крупных зерен матрицы вольфрамата ШЗМ, обнаруженная методом СЭМ-РСМА, способствует образованию связно-дисперсной системы проводящих межфазных границ  $\text{SrWO}_4|\text{SiO}_2$  или  $\text{BaWO}_4|\text{SiO}_2$ . Уравнение смещения удовлетворительно описывает концентрационную зависимость проводимости композитов  $(1-f)\text{SrWO}_4\text{-}f\text{SiO}_2$  и  $(1-f)\text{BaWO}_4\text{-}f\text{SiO}_2$ .

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (номер проекта 123031300049-8) с использованием оборудования УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ (рег. № 2968), поддержанным Министерством науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-677).



**Рис. 8.** Результаты расчета электропроводности композитов:  $(1-f)\text{SrWO}_4\text{-}f\text{SiO}_2$  (а),  $(1-f)\text{BaWO}_4\text{-}f\text{SiO}_2$  (б) в сопоставлении с экспериментальными данными при температуре  $900^\circ\text{C}$ .

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уваров, Н.Ф. *Композиционные твердые электролиты*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 258 с. [Uvarov, N.F., *Composite solid electrolytes* (in Russian), Novosibirsk: ISSC SB RAS Publ., 2008. 259 p.]
2. Ishihara, T., *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*, L.: Springer, 2009, 302 p.
3. Maier, J., Ionic conduction in space charge regions, *Prog. Solid State Chem.*, 1995, vol. 23, p. 171. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(95\)00004-E](https://doi.org/10.1016/0079-6786(95)00004-E)
4. Gregori, G., Merkle, R., and Maier, J., *Prog. Mater. Sci.* 2017, vol. 89, p. 252. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.009>
5. Agrawal, R.C. and Gupta, R.K., Superionic solid: composite electrolyte phase – an overview, *J. Mater. Sci.*, 1999, vol. 34, p. 1131. <https://doi.org/10.1023/A:1004598902146>
6. Uvarov, N.F., Composite solid electrolytes: recent advances and design strategies, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, p. 367. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0739-4>
7. Yaroslavtsev, A.B., Composite materials with ionic conductivity: from inorganic composites to hybrid membranes, *Russ. Chem. Rev.*, 2009, vol. 78, № 11, p. 1013.
8. Нейман, А.Я., Пестерева, Н.Н., Чжоу, Ю., Нечаев, Д.О., Котенева, Е.А., Ванек, К., Хиггинс, Б., Волкова, Н.А., Корчуганова, И.Г. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 999. [Neiman, A.Ya., Pestereva, N.N., Zhou, Y., Nechayev, D.O., Koteneva, E.A., Vanec, K., Higgins, B., Volkova, N.A., and Korchuganova, I.G., *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 895.]
9. Нейман, А.Я., Пестерева, Н.Н., Шарафутдинов, А.Р. и др., Проводимость и числа переноса метакомпози- тов  $MeWO_4-WO_3$  (Me – Ca, Sr, Ba). *Электрохимия*. 2005. Т. 41. С. 680. [Neiman, A.Ya., Pestereva, N.N., Sharafutdinov, A.R., et al., Conduction and transport numbers in metacomposites  $MeWO_4-WO_3$  (Me – Ca, Sr, Ba), *Russ. J. Electrochem.*, 2005, vol. 41. p. 598.]
10. Пестерева, Н.Н., Жукова, А.Ю., Нейман, А.Я. Числа переноса носителей и ионная проводимость эвтектических метакомпози- тов  $\{MeWO_4 \cdot xWO_3\}$  (Me – Sr, Ba). *Электрохимия*. 2007. Т. 43. С. 1379. [Pestereva, N.N., Zhukova, A.Yu., and Neiman, A.Ya., Transport numbers and ionic conduction of eutectic metacomposites  $\{MeWO_4 \cdot xWO_3\}$  (Me – Sr, Ba), *Russ. J. Electrochem.*, 2007, vol. 43, p. 1305.]
11. Партин, Г.С., Пестерева, Н.Н., Корона, Д.В., Нейман, А.Я. Влияние состава компози- тов  $\{(100 - x)CaWO_4 - xV_2O_5\}$  и  $\{(100 - x)LaVO_4 - xV_2O_5\}$  на их электропроводность. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 1071. [Partin, G.S., Pestereva, N.N., Korona, D.V., and Neiman, A.Y., Effect of composition of  $\{(100 - x)CaWO_4 - xV_2O_5\}$  and  $\{(100 - x)LaVO_4 - xV_2O_5\}$  composites on their conductivity *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 945.]
12. Knosinger, H. and Taglauer, E., Toward supported oxide catalysts via solid-solid wetting, *Catalysis*, 1993, vol. 10, p. 1.
13. Sawada, S., Thermal and electrical properties of tungsten oxide ( $WO_3$ ), *J. Phys. Soc. Japan*, 1956, vol. 11, p. 1237.
14. Kofstad, P., *Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides*. N.Y.: Wiley-Interscience, 1972. p. 382.
15. Guseva, A., Pestereva, N., Otchekikh, D., and Kuznetsov, D., Electrical properties of  $CaWO_4-SiO_2$  composites, *Solid State Ionics*, 2021. V. 364. P. 115626. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115626>
16. *Technical Bulletin Fine Particles N 11, Basic Characteristics of Aerosil Fumed Silica*, 4th ed. Essen: Evonik, 2003.
17. Чеботин, В.Н., Перфильев, М.В. *Электрохимия твердых электролитов*, М.: Химия, 1978. 312 с. [Chebotin, V.N. and Perfiliev, M.V., *Electrochem. solid electrolytes* (in Russian), Moscow: Khimiya, 1978. 312 p.]
18. Uvarov, N.F., Estimation of composites conductivity using a general mixing rule, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 136–137, p. 1267.

УДК 541.136+544.643

## АНАЛИЗ ДИФФУЗИИ ЛИТИЯ В ЧАСТИЦАХ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ПЕРВИЧНЫХ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДАМИ ИЗМЕРЕНИЯ РЕЛАКСАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ШУМА И МАГНЕТСОПРОТИВЛЕНИЯ<sup>1</sup>

© 2023 г. А. Е. Укше<sup>а</sup>, \*, Е. А. Астафьев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), Черноголовка, Россия

\*e-mail: uksh@mail.ru

Поступила в редакцию 29.10.2022 г.

После доработки 13.12.2022 г.

Принята к публикации 25.01.2023 г.

В статье проанализирован процесс диффузии лития в катодном материале литий-марганцевых химических источников тока (ХИТ) после кратковременного разряда с помощью анализа параметров релаксации электрохимического шума и величины магнетосопротивления слоя инжектированного лития. Показано, что источником электрохимического шума в таких ХИТ являются флуктуации диффузионного потока лития. Также полученные данные подтверждают высказанное в литературе предположение об образовании при разряде элемента в приповерхностном слое частиц  $\text{MnO}_2$  плохопроводящей фазы со шпинельной кристаллической структурой, тормозящей процесс диффузии.

**Ключевые слова:** электрохимический шум, магнетосопротивление, литий-марганцевый первичный элемент, диоксид марганца

**DOI:** 10.31857/S0424857023080091, **EDN:** XYFORA

### ВВЕДЕНИЕ

Диоксид марганца долгое время и широко применяется в качестве катодного материала первичных литий-марганцевых элементов. Также, в одной из его фаз, в литированной форме  $\text{LiMnO}_2$  он используется в качестве катодного материала для литий-ионных аккумуляторов. Несмотря на широкое применение, а также на то, что у  $\text{Li}_y\text{MnO}_2$  сегодня хорошо известны структура и электрохимические параметры, сам процесс интеркалирования исследован недостаточно, особенно для низкообратимой формы, применительно именно к первичным элементам. Одной из причин этого является достаточно высокая сложность выполнения исследований этих процессов *in situ*.

Подробное изучение электрохимических свойств  $\text{Li}_y\text{MnO}_2$  было проведено в [1, 2]. Однако, несмотря на получение зарядно-разрядных кривых катода на основе диоксида марганца, авторы “в динамике” процесс не анализируют, списывая сильные отклонения потенциала электрода и других характеристик от стационарных значений

на то, что при инъекции лития в материал он постепенно переходит из орторомбической структуры в шпинельную [1]. Это вызвано, в том числе, отсутствием других методов исследования *in situ* при заряде и разряде, кроме измерения потенциала электрода, которое регистрирует, помимо потенциала, также IR-компоненту, на которую можно списать любые отклонения.

Таким образом, возникает задача разработки и применения независимых физических методов исследования процесса электрохимической интеркаляции лития в структуру катодного материала.

Целью настоящей работы было исследовать процесс инъекции лития в этот материал с помощью новых методов, предложенных в наших предыдущих работах, а именно *методом измерения релаксации электрохимического шума* [3, 4] и *релаксации магнетосопротивления* [5]. Кроме получения нового знания о механизме инъекции лития в диоксид марганца, работа преследовала также цель изучения возможностей новых методов. В своей работе мы предполагали более сложный механизм инъекции, основанный на модели, предложенной в [2]. Кроме того, мы предполагаем, что при разряде элемента большим током в поверхностном слое частиц  $\text{Li}_y\text{MnO}_2$  сначала

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.

образуется неравновесный слой с большой концентрацией металлического лития без изменения кристаллической структуры, и только потом начинается медленный процесс (коэффициент диффузии оценивается в [1] как  $D \approx 2 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ ) диффузионного размывания этого слоя с образованием фазы типа шпинели  $\text{Li}_y\text{MnO}_2$ , имеющей достаточно высокое сопротивление (рис. 1).

### ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Катодный материал исследуемых элементов, кроме активного материала – диоксида марганца, также содержит углеродную сажу, обеспечивающую высокую электронную проводимость во всем диапазоне составов. Таким образом, электронный ток протекает частично по саже и частично по кристаллитам  $\text{MnO}_2$  (это важно при анализе релаксации магнетосопротивления). Представим частицу  $\text{Li}_y\text{MnO}_2$  в составе электродной массы, контактирующую также и с электролитом. После кратковременной электрохимической инъекции лития (процедура измерительного разряда, см. описание методики экспериментов) в поверхностном слое  $\text{MnO}_2$  образуется тонкий слой с высоким содержанием лития, превышающем равновесную концентрацию для данного количества лития в частице (при данной степени разряда элемента).

Концентрация в этом поверхностном слое может быть записана как

$$C_s = C_{inj}l + C_v, \quad (1)$$

где  $C_v$  – исходная концентрация лития в объеме диоксида марганца при данной степени разряда, соответствующая составу  $\text{Li}_y\text{MnO}_2$ ,  $l$  – толщина поверхностного слоя лития в частице  $\text{MnO}_2$ . Вообще говоря, проводимость кристаллического  $\text{Li}_y\text{MnO}_2$  уменьшается с ростом  $y$  в результате увеличения ширины запрещенной зоны [1], но, по видимому, инжектированный слой является неравновесным, и литий не встроен в кристаллическую решетку. Также в этом слое, вследствие требования электронейтральности, присутствует соответствующее количество избыточных электронов в зоне проводимости  $\text{MnO}_2$ . В результате поверхностная проводимость может быть сопоставима или больше проводимости сажи, и значительная часть измерительного тока течет по этому тонкому слою; протекание же тока по тонкому слою приводит к большому магниторезистивному эффекту в сильном магнитном поле.

Поскольку существование такого слоя – предположение, то следует привести аргументы в его пользу. Сразу нужно отметить, что обсуждаемый слой лития с высокой электронной проводимостью должен быть расположен на поверхности частицы  $\text{MnO}_2$ , но под защитным ионопроводя-

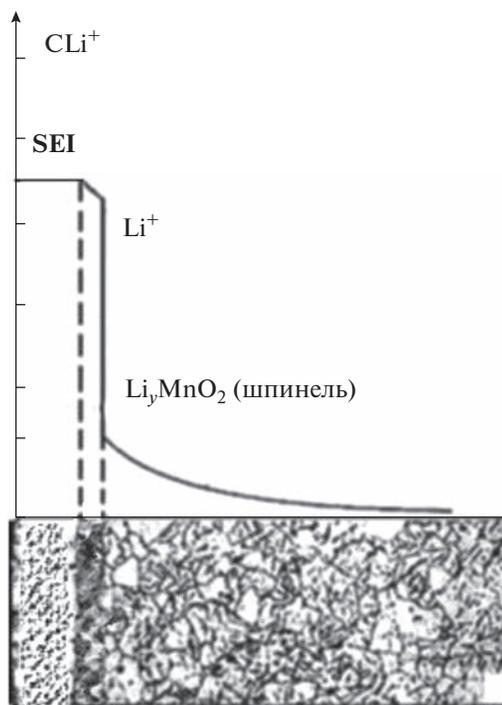


Рис. 1. Изменение концентрации лития и структуры вглубь частицы  $\text{MnO}_2$ . SEI – Solid electrolyte interface – ионопроводящий слой на поверхности диоксида марганца.

щим слоем, формирующимся при сборке элемента в результате частичного разложения органического электролита (Solid electrolyte interface, SEI) (рис. 1). При этом очевидно, что литий не может находиться в виде металлической фазы; либо это слой, гемисорбированный на поверхности  $\text{MnO}_2$ , либо внутри у поверхности, в любом случае электронная проводимость – это проводимость именно диоксида марганца, подвижность электронов в котором высока. Наличие SEI и поверхностной высокой концентрации ионов хорошо видно на импедансных спектрах [2, 6].

После прерывания инъекции, когда этот высокопроводящий слой предоставлен самому себе, начинается его размывание за счет диффузии лития вглубь частицы  $\text{MnO}_2$  с образованием фазы  $\text{Li}_y\text{MnO}_2$  и формированием новой зонной структуры/изменением ширины запрещенной зоны [1] (рис. 1).

Задача диффузионного размывания инжектированного слоя является обычной задачей диффузии из ограниченного источника с превышением начальной концентрации лития на количество инжектированного  $C_{inj}$ . Решение этой задачи, как известно [7], записывается как

$$C(x,t) = C_v + \frac{C_{inj}}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)^2\right), \quad (2)$$

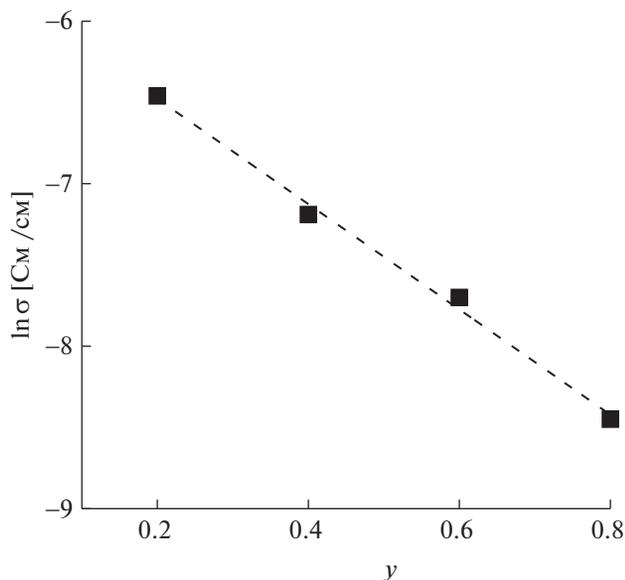


Рис. 2. Электронная проводимость фазы  $\text{Li}_y\text{MnO}_2$  от состава  $y$  по данным [1].

где  $C_v$  – объемная стационарная концентрация лития,  $C_{inj}$  – поверхностная концентрация лития, появившаяся в результате “измерительного” кратковременного разряда,  $x$  – координата вглубь частицы  $\text{MnO}_2$ ,  $D$  – коэффициент диффузии лития. Отсюда релаксацию поверхностной концентрации можно записать как

$$C_s = C(0, t) = C_v + \frac{C_{inj}}{\sqrt{\pi D t}}. \quad (3)$$

Здесь использовано уравнение (1), но введена зависимость  $C_{inj}$  от времени в результате диффузионного рассасывания слоя.

**Магнеторезистивный эффект** ( $R_m = \Delta R/R_0$ ,  $\Delta R$  – увеличение сопротивления проводника  $R_0$  в магнитном поле) измеряется в эксперименте как девиация падения напряжения в магнитном поле при протекании измерительного тока. Если считать, что за магнетосопротивление ответствен тонкий слой инжектированного лития, то изменение удельного сопротивления в таком слое в магнитном поле равно  $\Delta\rho = 2\rho_0(\mu B)^2$ , где  $\rho_0$  – удельное сопротивление в слое без магнитного поля,  $\mu$  – подвижность электронов, а  $B$  – индукция перпендикулярного поля. Иначе говоря,  $\Delta\rho$  пропорционально удельному сопротивлению поверхностного слоя диоксида марганца при данном  $y$  и подвижности носителей. Поскольку коэффициент сопряженной диффузии и подвижность почти не зависят от  $y$  [1], то и электронная подвижность не зависит, а все изменение сопро-

тивления определяется изменением концентрации электронов.

Так как мы измеряли магнетосопротивление не чистого диоксида марганца, а именно электродного материала, то при измерении регистрировалось отношение магнеторезистивной компоненты к суммарной проводимости катодного материала, включая проводимость углеродной компоненты. Если считать, что измерительный ток  $i$  перераспределяется между частицами углеродной сажи, имеющей постоянное сопротивление ( $R_v$ ), и слоем  $\text{Li}_y\text{MnO}_2$  ( $R_s$ ), то можно записать ток по слою инжектированного лития  $i_s$ :

$$i_s = i \frac{R_v}{R_v + R_s}, \quad (4)$$

откуда относительное магнетосопротивление

$$R_m \sim \frac{i_s}{i} = \frac{R_v}{R_v + R_s}. \quad (4')$$

В результате, измеренная величина суммарного сопротивления  $R_0$  от удельного сопротивления собственно слоя инжектированного лития  $\rho_0$  практически не зависит. В то время как  $\Delta R \sim \Delta\rho = 2\rho_0(\mu B)^2$  зависит прямо пропорционально. Электронная проводимость  $\sigma$  фазы  $\text{Li}_y\text{MnO}_2$  при разных  $y$  исследована в [1]; данные из этой работы построены нами в координатах  $\ln\sigma$ – $y$  на рис. 2. Фиттинг этих данных дает  $\ln\sigma = -5.9 \pm 0.09 - (3.24 \pm 0.2)y$ , т.е. коэффициент зависимости логарифма удельного сопротивления от  $y$  составляет  $\ln\rho = -\ln\sigma \sim 3.24 \pm 0.2$ .

С другой стороны, зависимость магнетосопротивления от времени можно записать как

$$1/R_m = 1 + \Delta R/R \sim \frac{2(\mu B)^2}{\sqrt{\pi D}} \rho_0 \frac{1}{\sqrt{t}}. \quad (5)$$

Обозначая коэффициент при  $1/\sqrt{t}$  через  $k$ , запишем  $1/R_m = 1/R_{m0} + \frac{1}{k\sqrt{t}}$ , или, если принять  $D = 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с [1], коэффициент  $k$  можно оценить, зная  $C_0$  и подвижность электронов в инжектированном слое  $\mu$ .  $C_0$  для ионов лития при  $y = 0.8$  можно оценить, зная плотность  $\text{MnO}_2$ , она равна 5.026 г/см<sup>3</sup>. Тогда  $C_0 = 4.625 \times 10^{-2}$  моль/см<sup>3</sup>. С помощью соотношения Нернста–Эйнштейна можно оценить и подвижность, считая концентрацию электронов близкой к концентрации лития. Поверхностная проводимость слоя адсорбированных ионов лития исследовалась в [8]. В нашем случае можно предположить ее такой же, около

3 См. Тогда  $\mu = 0.068 \text{ см}^2/(\text{В с})$ . В результате для  $k$  можно записать:

$$\ln(1/k) = \ln \frac{2(\mu B)^2}{\sqrt{\pi D}} \rho_0 \sim \left\{ \ln \left( \frac{2(\mu B)^2}{\sqrt{\pi D}} \right) + 3.24 \right\} y_0 =$$

$$= \left\{ \ln \left( \frac{2(0.068 \cdot 2)^2}{\sqrt{\pi 10^{-9}}} \right) + 3.24 \right\} y_0 = 9.72 y_0. \quad (6)$$

В результате можно ожидать, что магнетосопротивление зависит от времени как обратный корень и экспоненциально падает с ростом концентрации лития в катоде  $C_v$ , т.е. от степени разряда элемента и содержания лития  $y$ . Также скорость релаксации экспоненциально зависит от коэффициента диффузии, что позволяет измерять или по крайней мере оценивать  $D$  методом магнетосопротивления.

Для анализа электрохимического шума при релаксации элемента после разряда нужно понимать механизм его генерации. При начале работы мы предположили, что в первичном литий-марганцевом элементе электрохимический шум возникает в ходе релаксации после кратковременного разряда вследствие флуктуаций концентрации лития из-за стохастического характера диффузионного потока (или дробового шума диффузии), на макроуровне, сопровождающегося изменением измеримого потенциала разомкнутой цепи. Флуктуации диффузионного потока можно оценить из очевидных предположений.

Поскольку диффузия – это случайный перенос отдельных ионов, образующих два встречных случайных потока, а для элементарного акта переноса в/из инжектированный слой справедлив принцип взаимности, то для флуктуаций концентрации вследствие диффузии применима теорема о флуктуациях Крукса [9] – вероятность перехода иона вглубь экспоненциально больше вероятности обратного перехода:

$$P(\Delta C) \exp\left(-\frac{\alpha \Delta C}{kT}\right) = P(-\Delta C), \quad (7)$$

здесь  $\alpha$  – химический потенциал ионов лития в решетке  $\text{Li}_y\text{MnO}_2$ ,

и среднее значение потока диффузии:

$$J = [n_{\text{MnO}_2} - n_{\text{Li}^+}], \quad (8)$$

где  $n_{\text{MnO}_2}$  – число ионов лития, диффундирующих в объем частицы диоксида марганца, а  $n_{\text{Li}^+}$  – возвращающихся обратно.

С другой стороны, из теоремы Крукса:

$$n_{\text{MnO}_2} \exp\left(-\frac{\alpha \Delta C}{kT}\right) = n_{\text{Li}^+} \quad (9)$$

и средняя амплитуда флуктуаций  $S(C) = J(C) \text{ch}(\alpha \Delta C / 2kT)$ .

При  $\alpha \Delta C \gg 2kT$ , т.е. когда изменение энергии и энтропии при диффузии велико, система вдали от равновесия, формула сводится к дробовому шуму, т.е.  $S \rightarrow J$ .

Из уравнения Фика поток диффузии зависит от времени как

$$J(x, t) = C_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \exp\left(\frac{-x^2}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (10)$$

Считая, что потенциал зависит от концентрации по уравнению Нернста, для электрического шума получаем зависимости

$$\langle \Delta E \rangle = \frac{RT}{F} \frac{d \ln C}{dt} = \frac{\sqrt{\pi D t}}{C_0} \ln J(t) \quad (11)$$

или

$$\langle \Delta E \rangle \sim D \ln \frac{x^2}{\sqrt{Dt}} = 2D \ln \frac{l}{\sqrt{D}} + \frac{D}{2} \ln \frac{1}{t}, \quad (12)$$

поскольку  $x = l$ , т.е. расстоянию от поверхности до фронта диффузии.

При этом мы не учитываем флуктуаций концентрации на разных участках поверхности частицы, считая, что наблюдаемый потенциал выравнивается за счет электронной проводимости.

Можно также отметить, что аналогичный вывод можно получить просто как уменьшение амплитуды флуктуаций со временем в результате действия шумовой ЭДС, шунтированной диффузионным импедансом при достаточно больших временах [10].

Поскольку электрохимический шум измеряли прямо на выводах источника тока, то возможно влияние шума отрицательного (литиевого) электрода. Шум таких электродов был исследован в [11–14]. При протекании процесса разряда, т.е. при растворении лития, электрохимический шум катода достаточно силен и достигает 25 мкВ при разрядном токе 1 А/см<sup>2</sup>. Однако после выключения разрядного тока наблюдается только шум вследствие восстановления пассивирующей пленки, который очень быстро спадает до уровня теплового шума (3 мВ). Поскольку мы здесь анализировали релаксацию шума элемента, начиная со 100–200 с после разряда, то влиянием шума катода в своих рассуждениях пренебрегали.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Методика экспериментов

Для измерения релаксационных процессов коммерческий элемент питания Camelion CR2032 (корпус – “Coiner”, ЭДС 3.2 В, емкость 220 мА ч (макс.), ток нагрузки 4 мА) разряжали в потенциостатическом режиме до достижения требуемой глубины (степени) разряда (далее SOC – state of charge) с помощью потенциостата

(Элинс, Россия); нагрузка соответствовала напряжению 1 В. Перед измерением элемент выдерживали без нагрузки минимум сутки, затем осуществлялся “измерительный” разряд в течение 30 мин для измерения шума и 1 ч для измерения с нагрузкой 1 В. Сразу после выключения разряда ЭДС элемента составляла около 2.5–2.25 В.

После измерительного разряда производили измерение амплитуды электрохимического шума (среднее значение логарифма стандартного отклонения от линии тренда,  $\lg(SD)$ ). В качестве прибора для измерения электрохимического шума (ЭХШ) использовали модифицированный прибор НМ-5-10К (Электрохимические приборы, Россия) [15]. Измерительная аппаратура обеспечивала скорость передачи данных АЦП 250 отсчетов в секунду с коэффициентом усреднения 60 для получения массива из 30000 точек данных. Перед выполнением расчетов стандартного отклонения ( $SD$ ) использовалась процедура удаления дрейфа полиномиальной аппроксимации 5-го порядка. Собственный шум аппаратуры не превышал 0.002 мкВ.

Более подробно аппаратура и методика предобработки электрохимического шума описана в [16, 17].

Измерение магнетосопротивления *in situ* конкретно для CR2032 и аналогичных промышленных ХИТ невозможно в силу конструкции, поэтому после “измерительного разряда” элемент разбирали и активную массу катода помещали в 4-электродную ячейку с планарным линейным расположением электродов из позолоченной меди. Из-за этой процедуры измерение релаксации магнетосопротивления начинали не сразу после окончания разряда, а спустя время разборки около 6 мин.

Для измерения магнетосопротивления через токовые электроды подавали постоянный измерительный ток с помощью простейшего стабилизатора на полевом транзисторе с питанием от 12-вольтовой батареи. Сначала измеряли сопротивление между потенциальными электродами вне магнитного поля путем измерения постоянного падения напряжения с помощью вольтметра В7-78/1 (АКИП, РФ). Сопротивления подпрессованного образца катодной массы находились в диапазоне 6–16 Ом.

Измерение собственно магнетосопротивления, т.е. девиации сопротивления в переменном магнитном поле, проводилось на установке, содержащей механический модулятор магнитного поля, перемещавший ячейку поперек поля постоянного магнита с индукцией  $\pm 2$  Тл. Частота качания ячейки составляла 5 Гц. Поскольку направление поля не влияет на величину магнетосопротивления, частота модуляции сопротивления составила 20 Гц. Паразитная ЭДС индукции ча-

стотой 5 Гц, возникающая при таких скоростях механической модуляции из-за движения проводника в магнитном поле, отфильтровывается фильтром высоких частот (ФВЧ) 1-го порядка, работающим на частоте 15 Гц. В фильтре использовались два конденсатора (МБМ 1 мкФ и К73-17 2.2 мкФ) с чип-резисторами сопротивлением 10 кОм с точностью 1%.

Таким образом, измерение магнетосопротивления проводилось при том же измерительном токе, что и измерение постоянного сопротивления. Измеряли среднюю амплитуду импульсов напряжения, возникающих между потенциальными электродами при модуляции магнитного поля (т.е. импульсов сопротивления, учитывая стабилизацию измерительного тока). Влияние эффекта Холла при выбранной конфигурации измерительного электрода незначительно; кроме того, поскольку эффект Холла зависит от направления магнитного поля, частота импульсов Холла также была ниже, чем импульсов от модуляции сопротивления, составляя 10 Гц. Для измерения средней амплитуды импульсов использовался синхронный детектор УПИ-1 (ИРЭ АН СССР), встроенный генератор опорной частоты которого был модернизирован для повышения фазовой стабильности. Холловская составляющая сигнала дополнительно отфильтровывалась внутренним полосовым фильтром этого прибора. Сигнал синхронизации генерировался с помощью дополнительного индукционного датчика (отрезок медного провода, приклеенный к ячейке, концы которого с помощью витой пары гибкого многожильного провода (литцендрата ЛЭШО 0.03) соединяли с выходным разъемом), сигнал которого усиливался с помощью прецизионного усилителя У7-6 (МРП, СССР).

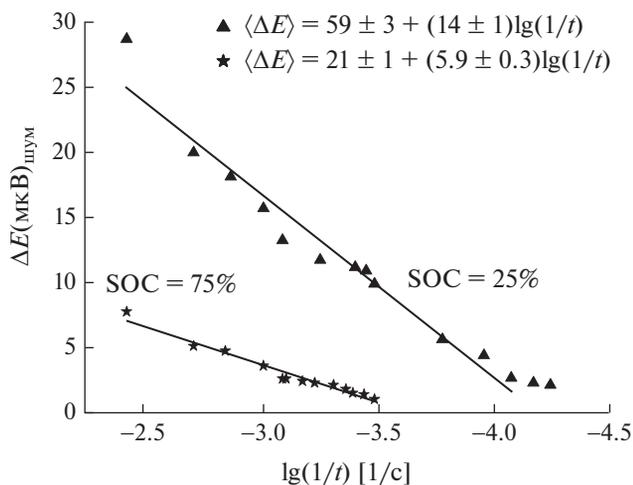
Постоянная времени интегрирования составляла 2 с. На синхронный детектор сигнал подавался после малошумящего предусилителя с коэффициентом усиления 60 дБ и активного режекторного фильтра 2-го порядка с частотой 50 Гц и коэффициентом подавления 22 дБ для уменьшения наводок промышленной частоты.

Подробно установка для измерения магнетосопротивления и методика измерений описаны в [5].

## АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Релаксация электрохимического шума*

Если считать, что генерация электрохимического шума в наших измерениях обеспечивается флуктуациями диффузионного потока, и, принимая во внимание соотношения (8) и (9), нужно анализировать экспериментальные данные по средней амплитуде шума  $\langle \Delta E \rangle$ , приведенные в [1], в координатах  $\Delta E - \ln(1/t)$ . График в таких координатах приведен на рис. 3.



**Рис. 3.** Релаксация амплитуды (среднего стандартного отклонения от базовой линии) электрохимического шума после прекращения процесса разряда элемента. Параметры линейного фиттинга приведены на графиках. SOC – state of charge, степень разряда элемента, т.е. количество лития, инжектированного в  $MnO_2$  по отношению к максимальному его количеству.

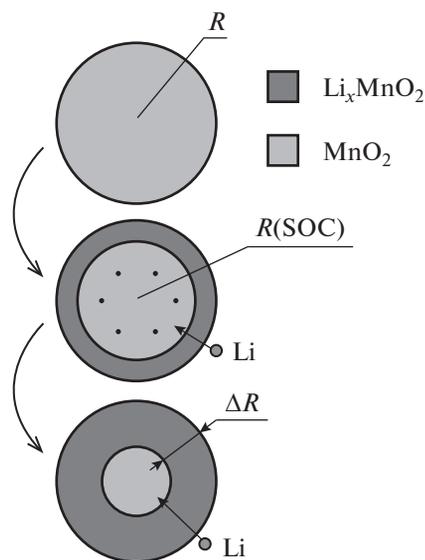
Эти графики (за исключением начального скачка и конечного участка) линеаризуются как

$$\langle \Delta E \rangle = E_0 + k \ln \frac{1}{t},$$

т.е. соответствуют предлагаемой модели (12). Входящую в это выражение скорость диффузионной релаксации  $k$  можно записать как

$$k = \frac{RT}{F} \frac{D}{2}. \tag{13}$$

В работе [1] показано, что в  $Li_xMnO_2$  до степени разряда 75% коэффициент диффузии лития  $D$  не меняется. Поэтому, чтобы объяснить изменение скорости релаксации шума с изменением степени разряда, мы приняли модель, предложенную в работе [2], где показано, что по мере интеркаляции лития в частицу  $MnO_2$  формируются две фазы:  $Li_xMnO_2$  и  $MnO_2$  с фазовой границей между ними. Соответственно, флуктуации диффузионного потока и соответствующие колебания потенциала создаются на межфазной границе, имеющей форму сферы радиуса  $R(SOC)$  (см. рис. 4). Таким образом, интеркаляция лития приводит к увеличению ширины слоя интеркалированного материала  $Li_xMnO_2$  в процессе разряда, но не заполняет литием весь объем частицы диоксида марганца. В результате скорость рассасывания поверхностного слоя инжектированного лития ограничивается не диффузией из этого слоя, а продвижением диффузионного фронта ионов лития вглубь частицы  $MnO_2$ . При этом, как видно на рис. 4, площадь этого фронта уменьшается при увеличении толщины слоя при разряде.



**Рис. 4.** Предложенная в [3] модель процесса инжекции лития в частицу  $MnO_2$ .

Следовательно, можно ввести дополнительный коэффициент, учитывающий уменьшение площади  $4\pi R^2(SOC)$  диффузионного потока через фазовую границу по мере разряда элемента (где SOC – степень разряда элемента). Тогда (13) преобразуется в

$$k = \frac{RT}{F} \frac{D}{2} \left( \frac{R(SOC)}{R_0} \right)^2, \tag{14}$$

т.е.  $k \sim R^2(SOC)$ . Учитывая это, для нашего эксперимента можно определить отношение

$$\left( \frac{R(25\%)}{R(75\%)} \right)^2 = \frac{0.83}{0.40} = 2.1 \text{ поскольку очевидно } R(SOC) = R_0 \sqrt[3]{1 - SOC} \text{ (см. рис. 4).}$$

В то же время фиттинг релаксационных зависимостей на рис. 3 дает отношение

$$\frac{k(25\%)}{k(75\%)} = \frac{14 \pm 1}{5.9 \pm 0.3} = 2.37 \pm 0.27.$$

Что касается параметра  $E_0$  в (10), то, в соответствии с уравнением (9),  $E_0$  пропорционально  $2 \ln \frac{l}{\sqrt{D}}$ , величина  $l$  равна длине диффузии до фазовой границы, т.е.:

$$l = \Delta R = R_0 - R(SOC) = R_0 \left( 1 - \frac{R(SOC)}{R_0} \right).$$

Получаем отношение  $\frac{E_0(25\%)}{E_0(75\%)} = 2 \ln \frac{l(25\%)}{l(75\%)} = 2 \ln \frac{0.09}{0.37} = 2.8.$

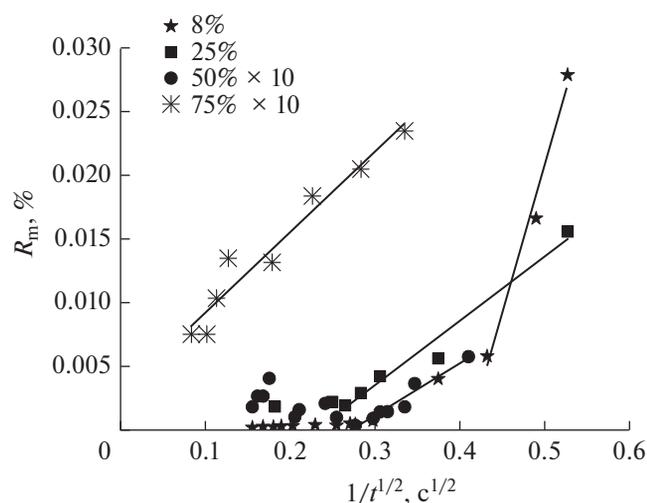


Рис. 5. Релаксация магнетосопротивления в координатах  $1/\sqrt{t}$ .

Фиттинг по данным рис. 3 дает

$$\frac{E_0(25\%)}{E_0(75\%)} = \frac{59 \pm 3}{21 \pm 1} = 2.8 \pm 0.3.$$

Таким образом, наблюдается хорошее совпадение предсказаний двухфазной модели [3] и эксперимента. Также это можно считать подтверждением предполагаемого источника электрохимического шума в этой системе — это шум диффузии ионов лития.

#### Измерение релаксации магнетосопротивления

Экспериментальное значение зависимости скорости релаксации и величины магнетосопротивления от  $y$  можно определить из аппроксимации релаксационных зависимостей магнетосопротивления на рис. 5, где приведены величины относительного магнетосопротивления катодного материала исследуемых элементов от времени из [5] в координатах  $R_m - 1/\sqrt{t}$ . Графики состоят из правого начального участка релаксации с линейной зависимостью в этих координатах и хаотических колебаний измеренного значения после завершения релаксации — слева.

В соответствии с уравнениями (5) и (6), релаксация магнетосопротивления во времени имеет характерную диффузионную временную зависимость:

$$R_m(t) \sim \rho_0(t) \mu 2B = k \frac{1}{\sqrt{t}}, \quad (15)$$

где коэффициент  $k$  дается уравнением (6):  $\ln(k) = -(9.72)y_0$ , т.е. линейно зависит от степени разряда батареи. Полученная в экспериментах зависимость  $k$  от  $y$  (по аппроксимации данных на

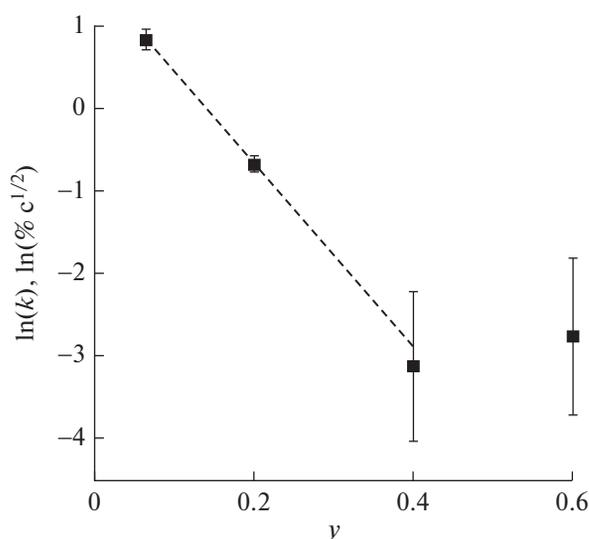


Рис. 6. Зависимость скорости релаксации магнетосопротивления (коэффициента  $k$  при  $1/\sqrt{t}$  в уравнении (13)) от степени разряда элемента в единицах  $y$ . Первые три точки графика аппроксимируются прямой с наклоном  $11.2 \pm 0.3$ . Ожидаемая величина наклона этой зависимости равна (6)  $\ln(k) = -9.72y$ .

рис. 5) приведена на рис. 6. Соответствующий коэффициент зависимости скорости релаксации относительного магнетосопротивления от  $y$  равен  $-11.2 \pm 0.3$ , что близко к расчетной величине из зависимости сопротивления (пропорционально концентрации носителей) от  $y$  и коэффициента диффузии (5), (15).

Также из рис. 6 видно, что релаксация при больших степенях разряда (75%) уже не подчиняется такой зависимости. Возможное объяснение также связано с изменением фазового состава  $\text{Li}_y\text{MnO}_2$ . Изменения механизма релаксации инжекционного слоя лития при достижении 70–80% разряда отмечено в работе [18], где также измеряли амплитуду электрохимического шума непосредственно при разряде элемента  $\text{Li}-\text{MnO}_2$  малыми токами, когда релаксация ограничивается скоростью инъекции, а не скоростью диффузии.

Для отображения на одном графике (рис. 5) зависимости для степеней разряда 50 и 75% умножены на 10. Коэффициенты линейной аппроксимации при  $1/\sqrt{t}$  приведены в табл. 1 и на рис. 6.

Авторы обнаружили, что электрохимический шум очень мал (меньше 1 нВ), что является закономерным следствием ограниченности потока диффузии. Однако после достижения 75–80% шум резко возрастает до 300 мкВ в низкочастотной области [19, 20]. Возможно, это связано как раз с превращением всего объема частицы в шпильную фазу и, как следствие, увеличением диффузионного потока. Также при исследовании ин-

**Таблица 1.** Параметры линейной аппроксимации  $R_m = R_{m0} + k/\sqrt{t}$  зависимости релаксации магнетосопротивления от  $1/\sqrt{t}$  (по рис. 5)

SOС, %	$y$	$R_{m0}$	$k$
8	0.06	$-0.094 \pm 0.015$	$2.3 \pm 0.03$
25	0.2	$-0.012 \pm 0.002$	$0.51 \pm 0.05$
50	0.4	$-0.012 \pm 0.001$	$0.45 \pm 0.04$
75	0.6	$0.0028 \pm 0.001$	$0.63 \pm 0.06$

жекции лития в  $\text{Li}_y\text{MnO}_2$  методом импеданса в [2, 6] было показано, что изменения фазового состава при  $0.5 \leq y < 0.55$  приводит к тому, что сопротивление инжекции лития, по-видимому, определяемое электронным сопротивлением поверхностного инжекционного слоя, резко падает примерно на порядок, возвращаясь к значениям сопротивления при  $y = 0.4$ . Соответственно, можно ожидать такого же возврата и в значениях магнетосопротивления, что и наблюдается на графиках рис. 5 и 6. Более того, поскольку электропроводность инжектированного слоя, а значит и подвижность электронов, при  $y = 0.4$  и  $0.6$  одинакова [2], то коэффициент  $k$  в уравнении (5) определяется уже не экспоненциальным уменьшением сопротивления, а меньшим относительным изменением концентрации при инжекции. Иначе говоря, скорость релаксации магнетосопротивления уже не падает, а растет пропорционально  $y$ . Эффект наблюдается на рис. 6 в диапазоне  $0.4 \leq y \leq 0.6$ , где увеличение коэффициента  $k$  в эксперименте пропорционально  $y$ : для элемента, разряженного на 75% ( $y = 0.6$ ), наклон зависимости  $R_m$  от  $1/\sqrt{t}$  равен 0.063, а для разряженного на 50% ( $y = 0.4$ ) он равен 0.042. Сравнение дает для этих степеней разряда отношение концентраций и коэффициентов  $y = 0.4/0.6 = 0.67$ , а отношение экспериментальных коэффициентов  $k$  при  $1/\sqrt{t}$  равно  $0.042/0.063 = 0.667$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

– В результате анализа релаксации амплитуды электрохимического шума первичных марганец-литиевых источников тока после кратковременного разряда и анализа уменьшения во времени эффекта магнетосопротивления в катодном материале  $\text{LiMnO}_2$  удалось показать, что амплитуда электрохимического шума определяется величиной диффузионного потока инжектированных ионов лития, что доказывает генерацию электрохимического шума в этих элементах за счет флуктуаций при диффузии лития в катодном материале.

– Изменение величины магнетосопротивления при не очень высоких степенях разряда определяется, по-видимому, уменьшением электрон-

ной проводимости  $\text{Li}_y\text{MnO}_2$  при увеличении содержания лития, следовательно, допирование катодного материала донорными примесями может увеличить разрядные токи таких элементов.

– Получены дополнительные доказательства предложенной в [3, 4] модели уменьшения фазовой границы между литированным слоем и нелитированным ядром при большой глубине разряда за счет роста с поверхности частиц слоя со шпильной структурой. Соответственно, этот механизм может быть использован для диагностики степени разряда этих элементов по скорости релаксации электрохимического шума после кратковременного разряда. Также изменение скорости релаксации магнетосопротивления позволяет по этим данным оценить коэффициент диффузии лития в катодном материале.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 20-03-00951 а, идентификатор АААА-А20-120021890174-1).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Molenda, J., Ziernicki, M., Molenda, M., Bućko, M., and Marzec, J., Transport and electrochemical properties of orthorhombic  $\text{LiMnO}_2$  cathode material for Li-ion batteries, *Mater. Sci. Poland*, 2006, vol. 24, p.75.
2. Tan, H. and Wang, S., Kinetic behavior of manganese dioxide in  $\text{Li/MnO}_2$  primary batteries investigated using electrochemical impedance spectroscopy under nonequilibrium state, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, p. A1927. <https://doi.org/10.1149/2.0981412jes>
3. Astafev, E.A. and Dobrovolsky, Yu.A., Relaxation electrochemical noise of  $\text{Li/SOCl}_2$  and  $\text{Li/MnO}_2$  primary batteries, *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 23, p. 3319. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04425-z>
4. Astafev, E.A., Ukshe, A.E., and Dobrovolsky, Y.A., Measurement of electrochemical noise of a  $\text{Li/MnO}_2$  primary lithium battery, *J. Solid State Electrochem.*, 2018, vol. 22, p. 3597. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-4074-0>
5. Ukshe, A.E. and Astafev, E.A., Magnetoresistance analysis of intercalated lithium layer relaxation following discharge of primary lithium-manganese elements, *J. Solid State Electrochem.*, 2022, vol. 26, p. 2765. <https://doi.org/10.1007/s10008-022-05271-2>
6. Кошкина, А.А., Ярославцева, Т.В., Укше, А.Е., Кузнецов, М.В., Суриков, В.Т., Бушкова, О.В. Деградация поверхности литий-марганцевой шпильки в контакте с электролитным раствором, содержащим гексафторфосфат лития. *Электрохимическая энергетика*. 2023.

7. Тихонов, А.Н., Самарский, А.А. *Уравнения математической физики*, М.: Наука, 2004 г.
8. Цуканов, Д.А., Рыжкова, М.В. Исследование структурных и электрических свойств реконструированной поверхности Si(111) после адсорбции лития. *ЖТФ*. 2022. Т. 92. С. 1224. <https://doi.org/10.21883/JTF.2022.08.52788.83-22>
9. Crooks, G.E., Entropy Production Fluctuation Theorem and the Nonequilibrium Work Relation for Free Energy Differences, *Phys. Rev. E*, 1999, vol. 60, p. 2721. [Crooks, G.E., The Entropy Production Fluctuation Theorem and the Nonequilibrium Work Relation for Free Energy Differences, arXiv:cond-mat/9901352v4.] <https://doi.org/10.48550/arXiv.cond-mat/9901352> <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.60.2721>
10. Астафьев, Е.А. Сравнение метода и аппаратуры электрохимического импеданса с методом измерения и анализа электрохимических шумов. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 1044. [Astaf'ev, E.A., Comparing the method and hardware for electrochemical impedance with the method of measuring and analyzing electrochemical noise, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 1022.] <https://doi.org/10.1134/S1023193518130049> <https://doi.org/10.1134/S0424857018130066>
11. Графов, Б.М. Фрактальная теория диффузионного электрохимического шума. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 3. [Grafov, B.M., Fractal theory of electrochemical diffusion noise, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 1.] <https://doi.org/10.1134/S1023193516030046> <https://doi.org/10.7868/80424857015010077>
12. Каневский, Л.С., Графов, Б.М., Астафьев М.Г. Динамика электрохимических шумов литиевого электрода в апротонных органических электролитах. *Электрохимия*. 2005. Т. 41. С. 1226. [Kanevskii, L.S., Grafov, B.M., and Astaf'ev, M.G., Dynamics of electrochemical noise of the lithium electrode in aprotic organic electrolytes, *Russ. J. Electrochem.*, 2005, vol. 41, p. 1091.] <https://doi.org/10.1007/s11175-005-0186-9>
13. Каневский, Л.С., Графов, Б.М. Исследование методом электрохимических шумов динамики пассивирования литиевого электрода в апротонных органических электролитах. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 615. [Kanevskii, L.S. and Grafov, B.M., Dynamics of lithium electrode passivation in aprotic organic electrolytes, studied by electrochemical noise method, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 570.] <https://doi.org/10.1134/S1023193508050108>
14. Каневский, Л.С. Исследование и диагностика литиевых источников тока методом электрохимических шумов I. Динамика электрохимических шумов литиевого электрода в апротонных органических электролитах. *Электрохим. энергетика*. 2008. Т. 86. С. 92. [Kanevskii, L.S., Investigation and diagnostics of lithium power sources by the method of electrochemical noise I. Dynamics of electrochemical noise of a lithium electrode in aprotic organic electrolytes, *Elektrochim. Energetika* (in Russian), 2008, vol. 86, p. 92.]
15. Астафьев, М.Г., Каневский, Л.С., Графов, Б.М. Исследование электрохимических шумов литиевого электрода в органических электролитах методом корреляционных функций. *Электрохимия*. 2006. Т. 42. С. 586. [Astaf'ev, M.G., Kanevskii, L.S., and Grafov, B.M., Electrochemical noise of a lithium electrode in organic electrolytes: a study by a correlation function method, *Russ. J. Electrochem.*, 2006, vol. 42, p. 523.] <https://doi.org/10.1134/S1023193506050107>
16. Astaf'ev, E.A., The instrument for electrochemical noise measurement of chemical power sources, *Rev. Sci. Instrum.*, 2019, vol. 90, #025104. <https://doi.org/10.1063/1.5079613>
17. Astaf'ev, E., Electrochemical noise measurement methodologies of chemical power sources, *Instrument. Sci. & Technol.*, 2019, vol. 47, p. 233. <https://doi.org/10.1080/10739149.2018.1521423>
18. Martemianov, S., Adiantov, N., Evdokimov, Y.K., Madier, L., Maillard, F., and Thomas, A., New methodology of electrochemical noise analysis and applications for commercial Li-ion batteries, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19, p. 2803.
19. Astaf'ev, E. and Ukshe, A., Peculiarities of Hardware for Electrochemical Noise Measurement in Chemical Power Sources, *IEEE Transactions on Instrument. and Measurement*, 2019, vol. 68, p. 4412. <https://doi.org/10.1109/TIM.2018.2889232>
20. Astaf'ev, E.A., Wide frequency band measurement and analysis of electrochemical noise of Li/MnO<sub>2</sub> primary battery, *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 23, p. 1705. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04274-w>

УДК 544.354-128+544.623.032.73+538.9

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ В СИСТЕМЕ $\text{KNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ <sup>1</sup>

© 2023 г. М. А. Ахмедов<sup>a, b, \*</sup>, М. М. Гафуров<sup>a</sup>, К. Ш. Рабаданов<sup>a, \*\*</sup>, М. Б. Агаев<sup>a</sup>,  
А. М. Амиров<sup>a</sup>, З. Ю. Кубатаев<sup>a</sup>, М. Г. Какагасанов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Аналитический центр коллективного пользования Института физики имени Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН,  
Махачкала, Россия

<sup>b</sup>Общество с ограниченной ответственностью “ДАГЛИТИЙ”, Махачкала, Россия

\*e-mail: ama.mag@mail.ru

\*\*e-mail: rksh83@mail.ru

Поступила в редакцию 09.08.2022 г.

После доработки 12.01.2023 г.

Принята к публикации 01.02.2023 г.

В настоящей работе исследовано влияние механоактивации на структуру и электропроводность композита  $\text{KNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ . На основе анализа кривых ДСК, измеренных в процессе нагрева и охлаждения образца, установлено, что энтальпия фазовых переходов с увеличением времени механоактивации композита  $0.5\text{KNO}_3\text{--}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$  уменьшается. Методом рентгенофазового анализа обнаружено, что механоактивация приводит к уменьшению размерности зерен и увеличению дефектности. На основе данных спектроскопии электрохимического импеданса определено, что для системы  $\text{KNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ , подвергнутой механоактивации, значения удельной ионной проводимости  $3.8 \times 10^{-5}$  См/см при  $T = 373$  К и  $2 \times 10^{-3}$  См/см при  $T = 473$  К и энергии активации 0.19 эВ сопоставимы с параметрами композита этого же химического состава, полученного по керамической методике. Методом КРС-спектроскопии обнаружено образование метастабильной  $\gamma$ -фазы  $\text{KNO}_3$  в системе  $\text{KNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$  при температуре более 397 К. Предложено, что увеличение электропроводности в композите  $\text{KNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$  при 373–403 К связано с наличием в композите дополнительной метастабильной  $\gamma$ -фазы  $\text{KNO}_3$ .

**Ключевые слова:** композит, КРС-спектроскопия, механоактивация, нитрат калия, оксид алюминия, электропроводность, энергия активации

**DOI:** 10.31857/S0424857023080030, **EDN:** XXONRC

### ВВЕДЕНИЕ

Поиск композитных электролитов с супер-ионной проводимостью является важным направлением в области ионики твердого тела [1–4]. Композитные твердые электролиты на основе солей щелочных металлов и порошков оксидов не всегда характеризуются высокими значениями удельной ионной проводимости. Во многом их свойства зависят от однородности и структуры наполнителя [5–7].

Наиболее популярным способом получения композитных электролитов состава “соль–оксид” является керамическая методика [8–11]. Сущность данной методики заключается в пропитке наполнителя в расплаве соли (солевой системе). Недостатками керамической методики являются [12–15]: проблема равномерного распределения частиц наполнителя в расплаве соли

вследствие их выпадения в осадок в жидкой фазе. Поэтому керамическим методом редко удается получить однофазный композит с одновременно мезопористой структурой. Кроме того, следует учесть возможное термическое разложение расплава соли в методе керамического спекания.

Альтернативным методом, способствующим равномерному распределению элементов на наноуровне, уменьшению размера частиц, формированию мезопористой структуры и получению однофазного материала, является механоактивация [16, 17].

Объектом исследования в данной работе служил композит нитрат калия ( $\text{KNO}_3$ )–оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Структура нитрата калия и его модификаций достаточно хорошо известна и изучена в мировой литературе [18–22]. Методом рентгеновской дифракции установлено, что  $\text{KNO}_3$  при  $T = 403$  К переходит из устойчивой  $\alpha$ -фазы ( $\text{KNO}_3\text{--II}$ ) в высокотемпературную  $\beta$ -фазу ( $\text{KNO}_3\text{--I}$ ), а при охлаждении до 397 К возможно

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”, Черногоровка, 27.06.–03.07.2022.

образование метастабильной сегнетоэлектрической  $\gamma$ -фазы ( $\text{KNO}_3$ -III) [21, 22].

В работах [23–27] сообщается о расширении температурного интервала (РТИ) сегнетоэлектрической фазы для наноструктурированного  $\text{KNO}_3$  в порах малых размеров. Для композита  $\text{KNO}_3$  с пористым диоксидом кремния ( $\text{SiO}_2$ ) РТИ составило 15–37 К [23, 24], на цеолитах МСМ-41 до 44 и 50 К [25, 26]. Причем, для  $\text{KNO}_3$  в порах цеолита сегнетоэлектрическая фаза возникает не только при охлаждении, но и при нагреве. В композите  $\text{KNO}_3$  с углеродными нанотрубками (УНТ) наблюдался обратный эффект – сужение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы на 14 К [27].

Авторами [28, 29] обнаружено, что некоторые нитраты  $\text{MeNO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$  и  $\text{Ag}$ ) являются хорошо известными добавками в литий-серных батареях, используемые для регулирования межфазной фазы границы твердый электролит (SEI)–литий-металлический анод, эффективно подавления процессов образования полисульфидов. Кроме того [30], добавка  $\text{KNO}_3$  является отличной альтернативой  $\text{LiNO}_3$  для подавления литиевых дендритов. Разрядная емкость для литий-серной батареи при добавлении  $\text{KNO}_3$  после 100 циклов составила 687 мА ч/г, что сопоставимо с известной добавкой  $\text{LiNO}_3$  (637 мА ч/г) в тех же условиях. В работах [31, 32] для калий-ионных аккумуляторов предложены электролиты на основе  $\text{KNO}_3$  с окном электрохимической устойчивости до 4 В.

Ранее в работах [33–37] были изучены электропроводность, физико-химические свойства соли  $\text{KNO}_3$  и ее композитов, приготовленных из расплавов. Однако в мировой литературе отсутствуют данные о влиянии механоактивации на структуру и электропроводность в композите  $\text{KNO}_3$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В свете сказанного выше, в данной работе методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), импедансной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) проведено исследование влияния механоактивации на структуру и электропроводность композита  $\text{KNO}_3$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления композита  $0.5\text{KNO}_3$ – $0.5\text{Al}_2\text{O}_3$  были использованы нитрат калия (“х. ч.”, “Экрос”) и нанокристаллический оксид алюминия  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich) с величиной удельной поверхности  $S_{\text{spec}} = 120 \text{ м}^2/\text{г}$  и размером частиц ~20 нм.

**Методика приготовления образцов.** Все работы при подготовке исследуемых образцов проводились в сухом перчаточном боксе, в инертной ат-

мосфере аргона особой чистоты (99.9999 мас. %). Исходную соль  $\text{KNO}_3$  и оксид алюминия обезживали в течение 2 сут, путем нагрева при температуре 493 К и откачки в вакууме при остаточном давлении  $10^{-3}$  Па, затем помещали в перчаточный вакуумный бокс (Plas-Labs, США). Точную навеску соли  $\text{KNO}_3$  и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , взвешенную на аналитических весах (Ohaus, Швейцария), смешивали и затем помещали в циркониевый стакан ( $d = 53 \text{ мм}$ ,  $h = 55 \text{ мм}$ ) с циркониевыми шарами ( $d = 5.8$  и  $8.2 \text{ мм}$ ). Механоактивацию (МА) проводили с помощью лабораторной шаровой мельницы МЛ-1 (ВНИИР, Россия). Время МА в вибрационном режиме составило 15, 30, 60 и 90 мин.

**Методы исследования.** Исследования методом дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) проводились на приборе STA 449 F3 Jupiter (“NETZSCH”, Германия) от комнатной температуры (293 К) до заданной при скорости нагрева 10 К/мин в атмосфере аргона в платиновых тиглях. Масса навесок  $8 \pm 1 \text{ мг}$ . Разрешение весов 1 мкг. Калибровка температуры и чувствительности производилась по стандартным веществам. Температуры фазовых переходов определены по началу пика. Точность измерения температуры составляла  $\pm 1.5^\circ\text{C}$ , энтальпии –  $\pm 3\%$ . Обработка данных и интегрирование пиков проводились с помощью встроенных прикладных программ фирмы “NETZSCH”.

Исследование электрохимического импеданса проводили с помощью RLC-измерителя E7-20 (“МНИПИ”, Беларусь) в интервале температур 553–353 К в среде аргона с использованием двухзондовой ячейки с обратимыми графитовыми электродами площадью  $0.25 \text{ см}^2$ , расположенными на расстоянии 0.4 см друг от друга. Значения сопротивления были получены в частотном диапазоне от 25 Гц до 1 МГц с амплитудой прикладываемого сигнала от 0.04 до 1 В. Расчет полученных годографов проводили графоаналитическим методом, подбирая соответствующую эквивалентную схему при помощи программы ZSim 3.20 (Echem Software, США).

По участкам линейной зависимости  $1000/T$ ,  $\text{K}^{-1}$ ,  $-\lg\sigma$ , См/см, уравнения Аррениуса (1) методом наименьших квадратов определяли угловой коэффициент ( $b$ ), из которого была определена энергия активации (2):

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1)$$

$$E_a = -bR, \quad (2)$$

где  $\sigma$  – удельная электрическая проводимость, См/см;  $E_a$  – энергия активации, кДж/моль (или эВ);  $T$  – температура, К;  $A$  – коэффициент, характеризующий частоту столкновений реагирующих

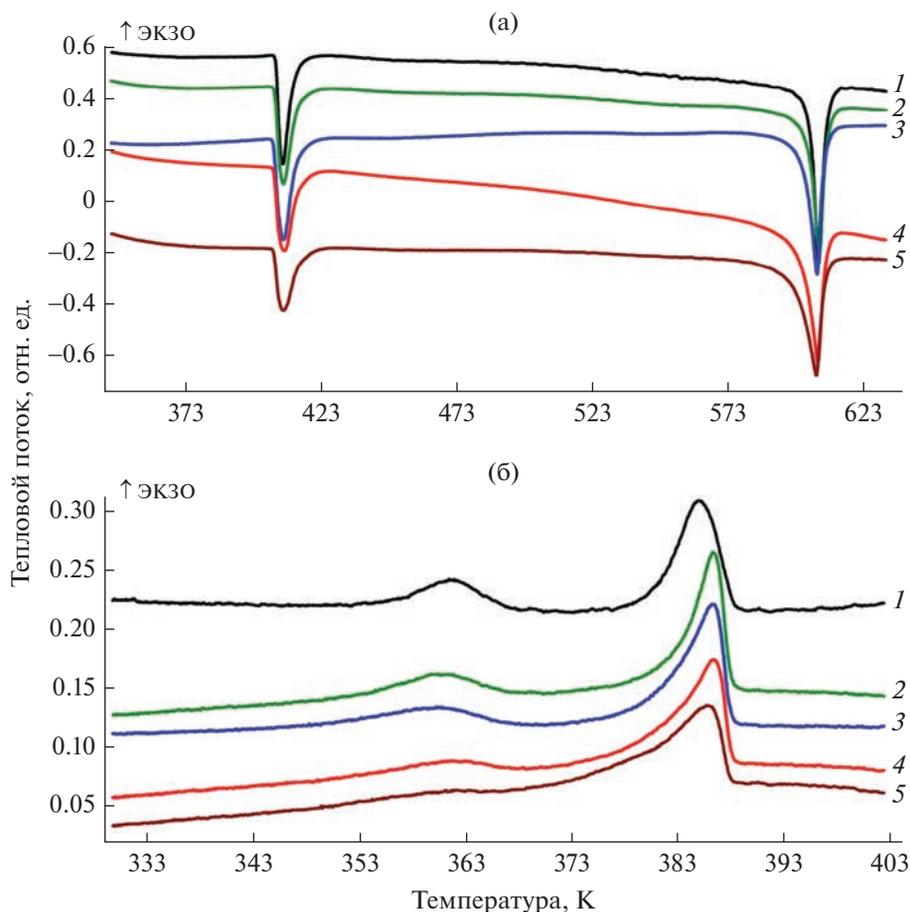


Рис. 1. Кривые ДСК композита  $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$  в режимах нагрева (а) и охлаждения (б). Время механоактивации, мин: 0 (1), 15 (2); 30 (3); 60 (4); 90 (5).

молекул (энергетический барьер);  $R$  – универсальная газовая постоянная (8.31 Дж/(моль К)).

Рентгеновская дифрактограмма образцов снималась на дифрактометре XRD-7000 фирмы Shimadzu (Япония). Готовая проба в виде порошка помещалась в приставку для вращения образцов.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались на конфокальном КР-микроскопе Senterra (“Bruker”, Германия). Измерения КРС-спектров проводились от комнатной температуры до  $150^\circ\text{C}$  с лазерным возбуждением ( $\lambda = 532$  нм и мощностью 20 мВт), спектральный диапазон измерения  $50-3500$   $\text{cm}^{-1}$  с разрешением  $3-5$   $\text{cm}^{-1}$ , время интегрирования каждого скана 20 с. Для измерения спектров КРС образцы запаивались в ампулы из стекла пирекса, предварительно откачав из них воздух и влагу с помощью вакуумного насоса при температуре 373 К.

Для получения истинных контуров полос проводилось разложение спектров исходных сложных контуров полос спектров на индивидуальные составляющие, форма которых аппроксимировалась кривыми вида свертки функций Гаусса и Ло-

ренца. Подгонку расчетных кривых и исходного спектра с минимизацией абсолютной ошибки проводилось по методу Левенберга–Маркварта. Погрешность между расчетной и реальной кривой составляет 5–10 % в зависимости от отношения сигнал/шум исходного спектра. Все процедуры обработки КРС-спектров реализованы с использованием программного комплекса OPUS 6.0.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На ДСК-кривых нагрева композита  $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдаются два тепловых эффекта (рис. 1а). Низкотемпературный эффект отвечает фазовому переходу в кристаллическом нитрате калия ( $\alpha \rightarrow \beta$ ), высокотемпературный – плавлению соли. На ДСК-кривых охлаждения (рис. 1б) в интервале температур  $413-333$  К наблюдаются два тепловых эффекта в твердом нитрате калия: при  $\sim 388$  К ( $\beta \rightarrow \gamma$ ) и при  $\sim 367$  К ( $\gamma \rightarrow \beta$ ).

Из рис. 1а видно, что энтальпия структурного перехода из фазы  $\alpha$  в фазу  $\beta$  в кристаллическом нитрате калия (при  $\sim 403$  К) с увеличением време-

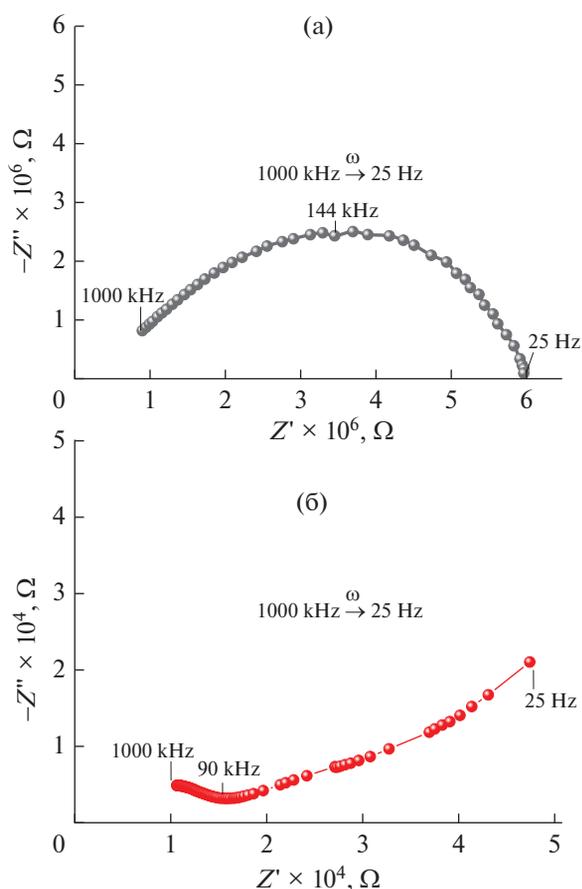


Рис. 2. Годографы импеданса  $\text{KNO}_3$  (а) и композита  $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$  (б) при температуре 473 К.

ни МА уменьшается. Аналогичный эффект уменьшения энтальпий фазовых переходов зафиксирован на кривых охлаждения (рис. 1б).

При анализе спектров электрохимического импеданса (рис. 2) для  $\text{KNO}_3$  и композита  $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного после механоактивации в течение 90 мин, в координатах Найквиста ( $Z'-Z''$ ) обнаружено изменение форм годографов со смещением ионной проводимости из высокочастотной в среднечастотную область.

На рис. 3 приведены температурные зависимости ионной проводимости для  $\text{KNO}_3$  и композита  $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного после МА в течение 90 мин. Значения удельной ионной проводимости определены путем обработки спектров

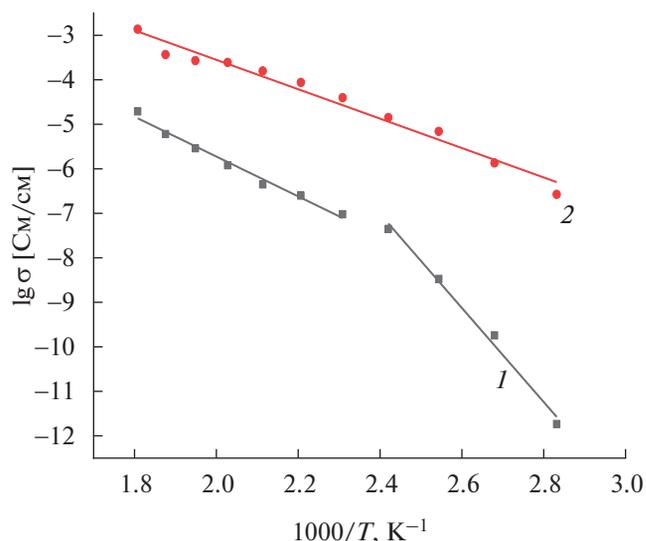


Рис. 3. Температурная зависимость удельной ионной проводимости  $\text{KNO}_3$  (1) и композита  $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$  (2).

электрохимического импеданса с помощью программного обеспечения ZSim 3.20.exe (Echem Software, США) по соответствующим значениям  $Z''_{\min}$  годографа.

Как видно из рис. 3 и табл. 1, для композита  $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного после МА, наблюдается существенное уменьшение энергии активации и увеличение удельной ионной проводимости достигает двух порядков в сравнении с  $\text{KNO}_3$ .

Из работы [38] известно, что для композита  $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного по керамической методике, проводимость при  $T=373$  и  $473$  К составляет  $1.2 \times 10^{-5}$  и  $3 \times 10^{-3}$  См/см соответственно, а энергия активации составляет 0.77 эВ. Таким образом, при использовании МА для композита  $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 3) полученные значения удельной ионной проводимости ( $3.8 \times 10^{-5}$  См/см при  $T=373$  К и  $2 \times 10^{-3}$  См/см при  $T=473$  К) и энергии активации (0.25 эВ) сопоставимы.

Было проведено рентгенодифракционное исследование двух образцов (рис. 4), чистого нитрата калия и нанокompозита  $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$  (соотношения взяты в мольных долях), подвергнуто-

Таблица 1. Энергия активации  $\text{KNO}_3$  и композита  $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$

Электролит	$T$ , К	$E_a$ , эВ	$\Delta(E_a)$ , %	$\lg A$
$\text{KNO}_3$	353–413	2.09	1.04	1.26
	433–553	0.88	2.01	0.54
$0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	353–553	0.65	2.99	0.48

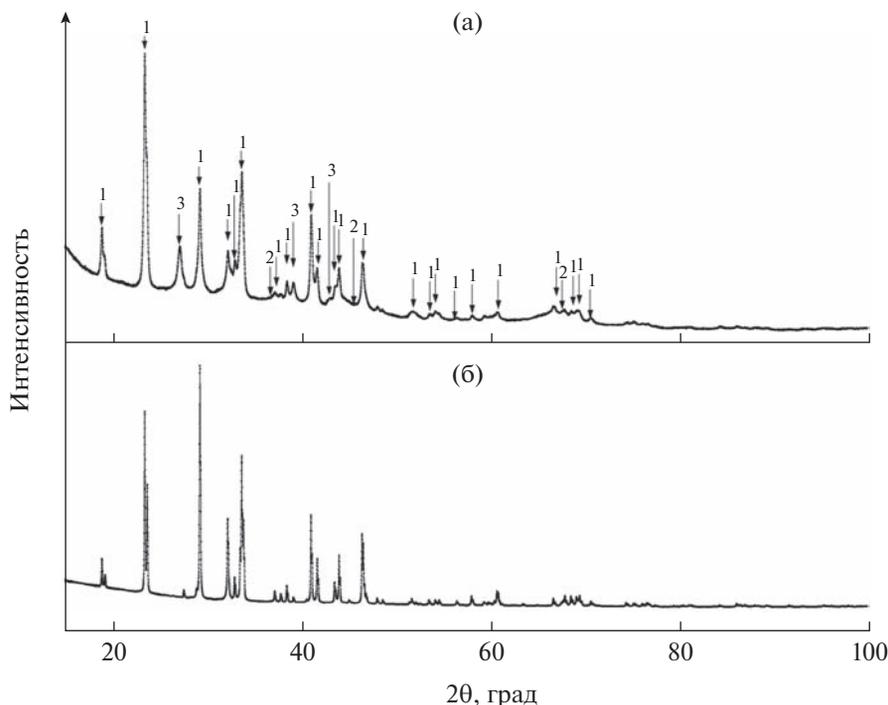


Рис. 4. Дифрактограммы чистого  $\text{KNO}_3$  (а) и композита  $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного механоактивацией в течение 90 мин (б): 1 – нитрат калия  $\text{KNO}_3$  – фаза  $\alpha$ ; 2 – оксид алюминия  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 3 – нитрат калия  $\text{KNO}_3$  – фаза  $\gamma$ .

го предварительной механоактивации в течение 90 мин.

В результате проведенного рентгенофазового анализа состава композита обнаружены следующие фазы (табл. 2):

- нитрат калия  $\text{KNO}_3$ , орторомбическая решетка, пр. группа  $Pnma$  (фаза  $\alpha$ );
- нитрат калия  $\text{KNO}_3$ , тригональная (ромбоэдрическая) решетка, пр. группа  $R3m$  (метастабильная фаза  $\gamma$ );
- оксид алюминия  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , кубическая решетка, пр. группа  $Fm-3m$ .

На рис. 4 представлены дифрактограммы чистого  $\text{KNO}_3$  и композита  $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$  и указаны обнаруженные фазы.

После того, как были определены фазы, входящие в состав образцов, по полученным исходным дифрактограммам было проведено оценочное уточнение кристаллических структур методом Ритвельда. В этом случае никакой другой предварительной обработки дифрактограмм, кроме определения фона, не производилось. В результате были уточнены параметры решетки каждой из фаз и, кроме того, оценено примерное содержание (С, мас. %) этих фаз. Полученные данные приведены в табл. 2.

Как видно из уточненных данных, параметры решетки всех кристаллических фаз, присутствующих в исследованных композитах ( $\text{KNO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),

во всех образцах, с учетом погрешности определения, остаются практически неизменными. Содержание аморфной фазы для композита состава  $0.5\text{KNO}_3 + 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного по керамической методике, составило 1.0% [21], тогда как в композите, полученном методом МА, аморфная фаза не определялась.

После проведения уточнений кристаллических структур методом Ритвельда были получены усредненные значения размеров микрокристаллитов (размеры областей когерентного рассеяния (ОКР)). Предварительно был измерен стандарт (порошок Si) при тех же параметрах съемки и используемой оптики, проведено уточнение и получена калибровочная кривая инструментального профиля для учета инструментального вклада в форму и профиль пиков (определения инструментальной полуширины или интегральной полуширины пиков). Для сравнения, приведены данные по исследованию [21] композита  $0.5\text{KNO}_3 + 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ . В результате были получены следующие оценочные размеры микрокристаллитов фаз в композите  $0.5\text{KNO}_3 + 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ : фаза  $\alpha\text{-KNO}_3$  – более 100 нм (фазу можно считать микрокристаллической), фаза  $\gamma\text{-KNO}_3$  – 19 нм, фаза  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – около 2 нм.

По результатам, представленным в табл. 2, и сравнению с результатами для образца, исследованного в [21], можно сделать вывод, что механоактивация приводит к уменьшению размерности

**Таблица 2.** Уточненные значения параметров решеток и примерное содержание (С, мас. %) обнаруженных фаз, в т.ч. и аморфной фазы в исследованных образцах композитов, а также значения  $R$ -факторов (факторов расхождений) уточнений

Образец	Нитрат калия $\text{KNO}_3$ , $R_{\text{Hta}}$		Оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $Fm\text{-}3m$		Нитрат калия $\text{KNO}_3$ -III, ( $R_{3m}$ )		$T$ , К	$R_p$	$R_{\text{вр}}$	GOF	Аморфность, %	Примечание
	параметры решетки	С, мас. %	параметры решетки	С, мас. %	параметры решетки	С, мас. %						
$\text{KNO}_3$	$a = 6.441 \text{ \AA}$ , $b = 5.417 \text{ \AA}$ , $c = 9.169 \text{ \AA}$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	100	—	—	—	—	298	3.83	5.24	11.24	—	Исходная соль
$0.5\text{KNO}_3\text{-}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	$a = 6.436 \text{ \AA}$ , $b = 5.41 \text{ \AA}$ , $c = 9.181 \text{ \AA}$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	39.7	$a = b = c = 7.943 \text{ \AA}$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = 5.467 \text{ \AA}$ , $c = 9.035 \text{ \AA}$ , $\alpha = \beta = 90^\circ$	10.1	$a = b = 5.467 \text{ \AA}$ , $c = 9.035 \text{ \AA}$ , $\alpha = \beta = 90^\circ$	298	2.82	4.03	16.89	—	Полученный по МА*
$0.5\text{KNO}_3\text{-}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	$a = 6.437 \text{ \AA}$ , $b = 5.414 \text{ \AA}$ , $c = 9.171 \text{ \AA}$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	22.9	$a = b = c = 7.953 \text{ \AA}$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = 5.465 \text{ \AA}$ , $c = 9.084 \text{ \AA}$ , $\alpha = \beta = 90^\circ$ , $\gamma = 120^\circ$	26	$a = b = 5.465 \text{ \AA}$ , $c = 9.084 \text{ \AA}$ , $\alpha = \beta = 90^\circ$ , $\gamma = 120^\circ$	298	2.16	2.88	3.09	1	Полученный КМ** по данным [21]

\* МА — механоактивация в течение 90 мин.

\*\* КМ — керамическая методика.

зерен (микрочастиц) и увеличению дефектности (% микронапряжений), что вполне ожидаемо. Это особенно заметно для образца № 2, более длительная механоактивация приводит к заметному увеличению микронапряжений и, соответственно, дефектности кристаллитов нитрата калия. Это касается фазы  $\alpha\text{-KNO}_3$ , поскольку, как видно из табл. 3, основной вклад в уширение пиков фазы  $\gamma\text{-KNO}_3$  вносит размерный эффект — малый размер (~10–20 нм) кристаллитов.

Для того, чтобы выявить влияние нано-оксида алюминия на структуру композитов, полученных методом МА, были исследованы их КРС-спектры.

Нитрат-ион в свободном состоянии имеет точечную группу симметрии  $D_{3h}$ , и его внутримолекулярное колебательное представление имеет следующий вид:

$$\Gamma(D_{3h}) = A_1' + A_2'' + 2E', \quad (3)$$

где  $\nu_1(A_1')$  — симметричное валентное колебание (~1050  $\text{см}^{-1}$ ),  $\nu_2(A_2'')$  — внеплоскостное деформационное колебание (~820  $\text{см}^{-1}$ ),  $\nu_3(E)$  — дважды вырожденное асимметричное валентное колебание (~1300  $\text{см}^{-1}$ ),  $\nu_4(E)$  — дважды вырожденное деформационное колебание (~720  $\text{см}^{-1}$ ).  $A_1'$  и  $E'$  активны в КР, а  $A_2''$  и  $E'$  активны в инфракрасном (ИК) поглощении [39].

На рис. 5. представлены спектры чистого нитрата калия и композитов  $0.5\text{KNO}_3\text{-}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных различными методами. Вид спектра в области колебания  $\nu_3(E)$  в спектральном диапазоне 1300–1470  $\text{см}^{-1}$  (увеличены и показаны на вставках) существенно меняется в композите. В работе [34] изменение формы контура полосы  $\nu_3$  отчетливо выявило трансформацию при фазовых переходах и было использовано как индикатор. На рис. 5, 6 показаны спектральные изменения в диапазоне от 50  $\text{см}^{-1}$  до 1500  $\text{см}^{-1}$  при температурах от комнатной до 623 К.

Как видно из рис. 5, интенсивные контуры полос колебаний  $\nu_1(A_1')$  и  $\nu_4(E)$  менее подвержены изменению структуры. Наиболее существенные температурные изменения в спектрах наблюдаются в диапазоне 50–250  $\text{см}^{-1}$  (область фононных колебаний) и в области колебания  $\nu_3(E)$ . Температурные изменения контура колебания  $\nu_3$  для чистого нитрата калия при фазовом переходе из фазы  $\alpha$  в фазу  $\beta$  заключаются в исчезновении дублета с частотами 1344 и 1360  $\text{см}^{-1}$  фазы  $\alpha$  и появлении двух слабых широких полос с 1350 и 1425  $\text{см}^{-1}$ . Данная структура нитрата калия сохраняется вплоть до температуры его плавления. При мед-

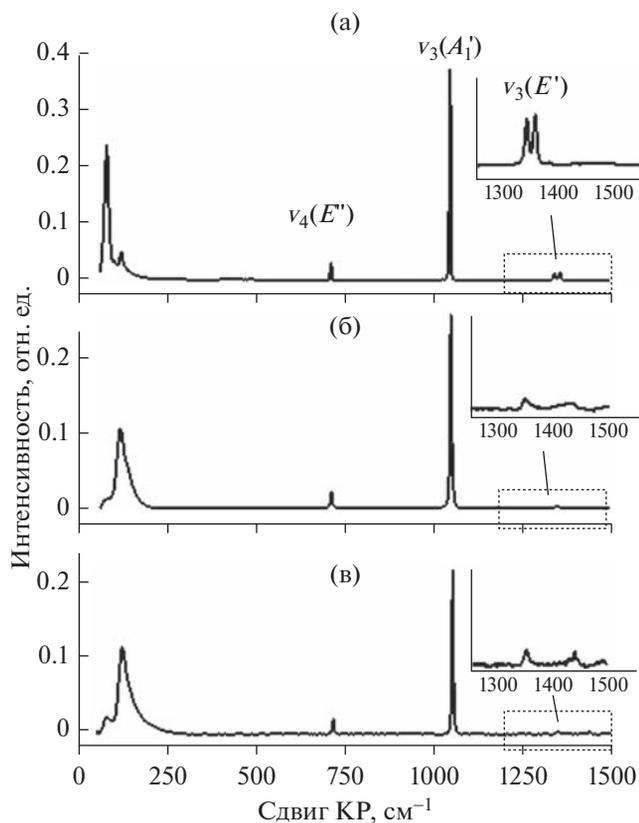


Рис. 5. Спектры КРС  $\text{KNO}_3$  (а) и композитов  $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных по керамической методике (б) и после механической активации (в).

ленном охлаждении  $\beta\text{-KNO}_3$  с 473 до 388 К может перейти в сегнетоэлектрическую фазу (фаза  $\gamma$ ). Это сопровождается появлением узкой полосы при  $1350\text{ см}^{-1}$  и широкой полосы при  $1420\text{ см}^{-1}$ . Дальнейшее уменьшение температуры от 353 до 328 К приводит к смене одиночной полосы при  $1350\text{ см}^{-1}$  дублетом, а полоса при  $1420\text{ см}^{-1}$  исчезает, т.е. происходит фазовый переход из фазы  $\gamma$  в фазу  $\alpha$ .

Для композитов  $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных по керамической методике и после МА 90 мин, при комнатной температуре наблюдаем спектральную картину, схожую с сегнетоэлектрической фазой  $\gamma\text{-KNO}_3$  (рис. 5б и 5в). Что примечательно, температурные измерения спектров КРС композита  $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного МА, показали стабильность фазы  $\gamma\text{-KNO}_3$  вплоть до 473 К (рис. 5 и 6).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ДСК-анализа показано, что с увеличением времени механоактивации  $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдается уменьшение энтальпии фазовых переходов нитрата калия. По результатам рентгенофазового анализа обнаружено, что механоактивация приводит к уменьшению размерности зерен (микросталлитов) и увеличению дефектности (микронапряжений). Из данных рентгенофазового анализа и КРС-спектров видно, что структура композита после механоактивации идентична структуре, полученной традиционным керамическим методом. Установлено, что механи-

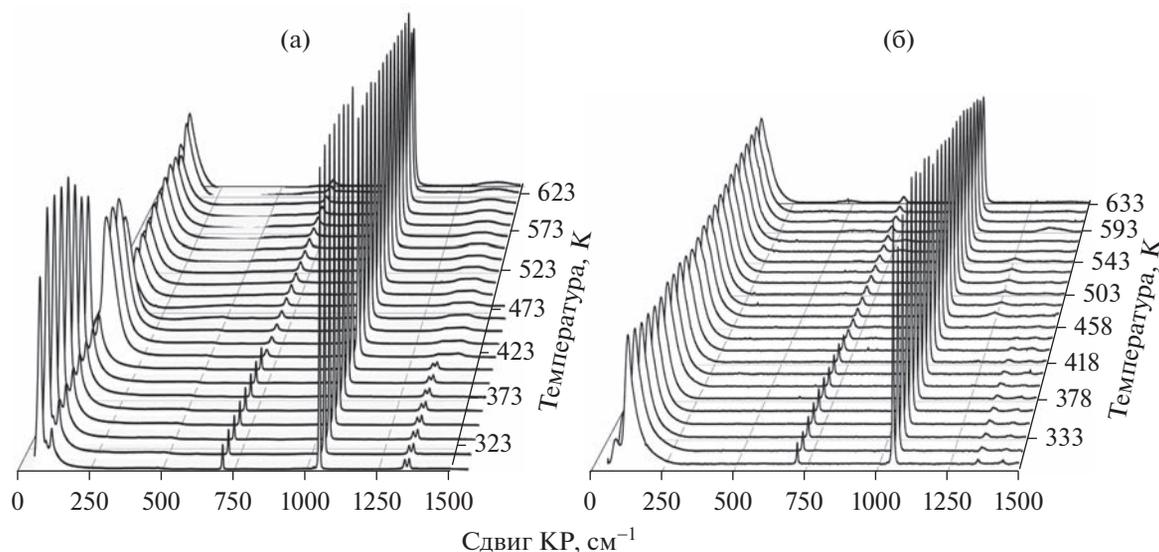


Рис. 6. Спектры КРС чистого  $\text{KNO}_3$  (а) и композита  $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного после механоактивации (б), в зависимости от температуры.

ческая активация композита  $0.5\text{KNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ , в сравнении с керамической методикой, также приводит к уменьшению энергии активации и повышению удельной ионной проводимости композита. Также обнаружено, что длительная механическая активация (90 мин) композита приводит к образованию в нем метастабильной фазы  $\gamma\text{-KNO}_3$ .

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДФИЦ РАН и при финансовой поддержке Фонда Содействия Инновациям № 4470ГС1/72582 от 15.02.2022 (заявка С1-112576).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aziam, H., Larhrib, B., Hakim, Ch., Sabi, Youcefa, H.B., and Saadounes, I., Solid-state electrolytes for beyond lithium-ion batteries: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, vol. 167, p. 112694. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112694>
2. Gafurov, M.M. and Rabadanov, K.Sh., High-temperature vibrational spectroscopy of molten electrolytes, *Appl. Spectroscopy Rev.*, 2022, vol. 57, p. 2048305. <https://doi.org/10.1080/05704928.2022.2048305>
3. Hu, Q., Sun, Zh., Nie, L., Chen Sh., Yu, J., and Liu, W., High-safety composite solid electrolyte based on inorganic matrix for solid-state lithium-metal batteries, *Materialstoday Energy*, 2022, vol. 27, p. 101052. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101052>
4. Dirican, M., Yan, C., Zhu, P., and Zhang, X., Composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries, *Mater. Sci. and Engineering: R: Reports*, 2019, vol. 136, p. 27. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.10.004>
5. Liu, J., Zhang, D., Xu, X., Qin, Y., Ji, S., Huo, Y., Wang, Zh., Liu, Zh., and Shen, J., Recent progress of organic-inorganic composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries, *Chemistry – A Europ. J.*, 2019, vol. 26(8), p. 04461. <https://doi.org/10.1002/chem.201904461>
6. Uvarov, Nikolai F., Ulihin, Artem S., and Mateyshina, Yulia G., Nanocomposite alkali-ion solid electrolytes, *Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy*, 2022, p. 393–434. <https://doi.org/10.1039/D2CP01837C>
7. Cheng, Z., Liu, T., Zhao, B., Shen, F., Jin, H., and Han, X., (2020). Recent advances in organic-inorganic composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries, *Energy Storage Mater.*, 2021, vol. 34, p. 388. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.09.016>
8. Улихин, А.С., Новожилов, Д.В., Хуснутдинов, В.Р., Синельникова, Ю.Е., Уваров, Н.Ф. Ионная проводимость композитов  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3\text{-LiClO}_4$ . *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 380. [Ulihin, A.S., Novozhilov, D.V., Khusnutdinov, V.R., Sinelnikova, Yu.E., and Uvarov, N.F., Ionic conductivity of  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3\text{-LiClO}_4$  composites, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 580.] <https://doi.org/10.1134/S102319352207014X>
9. Chen, A., Qu, C., Shi, Y., and Shi, F., Manufacturing strategies for solid electrolyte in batteries, *Frontiers in Energy Research*, 2020, vol. 8, p. 571440. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.571440>
10. Famprikis, T., Canepa, P., Dawson, J.A., Saiful, Islam M., and Masquelier, Ch., Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries, *Nat. Mater.*, 2019, vol. 18, p. 1278. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0431-3>
11. Yang, R., Cui, L., and Zheng, Y., The Synthesis of composite particles in molten salts, *Mater. Transact.*, 2006, vol. 47(3), p. 584. <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.584>
12. Gupta, S.K. and Mao, Y., A review on molten salt synthesis of metal oxide nanomaterials: Status, opportunity, and challenge, *Progress in Mater. Sci.*, 2021, vol. 117, p. 100734. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100734>
13. Liu, X., Fehler, N., and Antonietti, M., Salt melt synthesis of ceramics, semiconductors and carbon nanostructures, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol. 42(21), p. 8237. <https://doi.org/10.1039/c3cs60159e>
14. Gonzalo-Juan, I. and Riedel, R., Ceramic synthesis from condensed phases, *ChemTexts*, 2016, vol. 2, p. 6. <https://doi.org/10.1007/s40828-016-0024-6>
15. Lee, W., Lyon, C.K., Seo, J., Lopez-Hallman, R., Leng, Y., Wang, C.-Y., Hickner, M.A., Randall, C.A., and Gomez, E.D., Ceramic-salt composite electrolytes from cold sintering, *Advanced Functional Mater.*, 2019, p. 1807872. <https://doi.org/10.1002/adfm.201807872>
16. Leonardi, M., Villacampa, M., and Menéndez, J.C., Multicomponent mechanochemical synthesis, *Chem. Sci.*, 2018, vol. 9(8), p. 2042. <https://doi.org/10.1039/c7sc05370c>
17. Uvarov, N.F., Composite solid electrolytes: recent advances and design strategies, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15(2), p. 367. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0739-4>
18. Nimmo, J.K. and Lucas, B.W., A neutron diffraction determination of the crystal structure of  $\gamma$ -phase potassium nitrate at 25°C and 100°C, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1973, vol. 6, p. 201. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/6/2/001>
19. Nimmo, J.K. and Lucas, B.W., The crystal structures of  $\gamma$ - and  $\beta$ - $\text{KNO}_3$  and the  $\alpha$ - $\gamma$ - $\beta$  phase transformations, *Acta Crystallographica Section B*, 1976, vol. B32, p. 1968. <https://doi.org/10.1107/S0567740876006894>
20. Poprawski, R., Rysiakiewicz-Pasek, E., Sieradzki, A., Man, A., and Polanska, J., Ferroelectric phase transitions in  $\text{KNO}_3$  embedded into porous glasses, *J. Non-Crystalline Solids*, 2007, vol. 353(47–51), p. 4457. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.01.086>
21. Атаев, М.Б., Гафуров, М.М., Эмиров, Р.М., Рабаданов, К.Ш., Амиров, А.М. Исследование фазового состава и структуры нанокомпозитов  $(1-x)\text{KNO}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$  методом рентгеновской дифракции. *Физика твердого тела*. 2016. Т. 58(12). С. 2336. [Ataev, M.B.,

- Gafurov, M.M., Emirov, R.M., Rabadanov, K.Sh., and Amirov, A.M., Phase composition and the structure of  $(1-x)\text{KNO}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposites by X-ray diffraction, *Physics Solid State*, 2016, vol. 58(12), p. 2423. <https://doi.org/10.1134/S1063783416120027>
22. Wolf, S., Alam, N., and Feldmann, C.,  $\delta\text{-KNO}_3$ : Synthesis and structure of a new modification of potassium nitrate, *Z. für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2015641(2), p. 383. <https://doi.org/10.1002/zaac.201400538>
23. Барышников, С.В., Чарная, Е.В., Милинский, А.Ю., Стукова, Е.В., Тиен, Ч., Болманн, В., Мишель, Д. Диэлектрические свойства смешанных сегнетоэлектриков  $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3$  в нанопористых силикатных матрицах. *Физика твердого тела*. 2009. № 6(51). С. 2439. [Baryshnikov, S.V., Charnaya, E.V., Milinskiy, A.Y., Stukova, E.V., Tien, Ch., Böhlmann, W., and Michel, D., Dielectric properties of mixed  $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3$  ferroelectrics in nanoporous silicate matrices, *Physics Solid State*, 2009, no. 6(51), p. 1172.] <https://doi.org/10.1134/S1063783409060262>
24. Sieradzki, A., Komar, J., Rysiakiewicz-Pasek, E., Cizman, A., and Poprawski, R., Calorimetric investigations of phase transitions in  $\text{KNO}_3$  embedded into porous glasses, *Ferroelectrics*, 2010, vol. 402, p. 60. <https://doi.org/10.1080/00150191003697393>
25. Набережнов, А.А., Ванина, П.Ю., Сысоева, А.А., Цижман, А., Рысакевич-Пасек, Э., Хозер, А. Влияние ограниченной геометрии на структуру и фазовые переходы в наночастицах нитрата калия. *Физика твердого тела*. 2018. № 3(60). С. 767. [Naberezhnov, A.A., Vanina, P.Y., Sysoeva, A.A., Cizman, A., Rysiakiewicz-Pasek, E., and Hoser, A., Effect of Restricted Geometry on the Structure and Phase Transitions in Potassium Nitrate Nanoparticles, *Physics Solid State*, 2018, no. 3(60), p. 442.] <https://doi.org/10.1134/S1063783418030204>
26. Барышников, С.В., Чарная, Е.В., Милинский, А.Ю., Патрушев, Ю.В. Фазовые переходы в  $\text{KNO}_3$ , введенном в поры регулярной наноразмерной пленки МСМ-41. *Физика твердого тела*. 2013. № 12(55). С. 2439. [Baryshnikov, S.V., Charnaya, E.V., Milinskiy, A.Y., and Patrushev, Y.V., Phase transitions in  $\text{KNO}_3$  embedded in MCM-41 films with regular nanopores, *Physics Solid State*, 2013, no. 12(55), p. 2566.]
27. Милинский, А.Ю., Барышников, С.В., Стукова, Е.В., Чарная, Е.В., Чернечкин, И.А., Ускова, Н.И. Диэлектрические и тепловые свойства  $\text{KNO}_3$ , введенного в углеродные нанотрубки. *Физика твердого тела*. 2021. № 6(63). С. 767. [Milinskiy, A.Y., Baryshnikov, S.V., Stukova, E.V., Charnaya, E.V., Chernechkin, I.A., and Uskova, N.I., Dielectric and Thermal Properties of  $\text{KNO}_3$  Encapsulated in Carbon Nanotubes, *Physics Solid State*, 2021, no. 6(63), p. 872.] <https://doi.org/10.1134/S1063783421060147>
28. Lia, X., Zhao, R., Fu, Y., and Manthiramb, A., Nitrate additives for lithium batteries: Mechanisms, applications, and prospects, *eScience*, 2021, vol. 1(2), p. 108. <https://doi.org/10.1016/j.esci.2021.12.006>
29. Jia, W., et al., Extremely accessible potassium nitrate ( $\text{KNO}_3$ ) as the highly efficient electrolyte additive in lithium battery, *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, 2016, vol. 8(24), p. 15399. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03897>
30. Hosaka, T., Kubota, K., Kojima, H., and Komaba, S., Highly concentrated electrolyte solutions for 4 V class potassium-ion batteries, *Chem. Communications*, 2018, vol. 54(60), p. 8387. <https://doi.org/10.1039/c8cc04433c>
31. Zhang, X., Meng, J., Wang, X., Xiao, Z., Wu, P., and Mai, L., Comprehensive Insights into electrolytes and solid electrolyte interfaces in potassium-ion batteries, *Energy Storage Mater.*, 2021, vol. 38, p. 30. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.02.036>
32. Uvarov, N.F., Hairtdinov, E.F., and Skobelev, I.V., Composite solid electrolytes  $\text{MeNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Me = Li, Na, K), *Solid State Ionics*, 1996, vol. 86–88, p. 577. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00208-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00208-1)
33. Амиров, А.М., Гафуров, М.М., Рабаданов, К.Ш. Анализ системы  $\text{KNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  методом дифференциальной сканирующей калориметрии. *Физика твердого тела*. 2016. Т. 58(9). С. 1864. [Amirov, A.M., Gafurov, M.M., and Rabadanov, K.Sh., Analysis of the  $\text{KNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  System by differential scanning calorimetry, *Solid State Physics (in Russian)*, 2016, vol. 58(9), p. 1930.] <https://doi.org/10.1134/S1063783416090067>
34. Amirov, A.M., Suleymanov, S.I., Gafurov, M.M., et al., Study of the  $\text{MNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanocomposites by differential scanning calorimetry, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11256-0>
35. Gafurov, M.M., Rabadanov, K.S., Ataev, M.B., Amirov, A.M., Akhmedov, M.A., Shabanov, N.S., Kubataev, Z.Y., and Rabadanova, D.I., Research of the structure and dynamic interactions of particles in the  $\text{Li}_{0.42}\text{K}_{0.58}\text{NO}_3 - \text{R}$  (R =  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) and  $(\text{LiNO}_3\text{-LiClO}_4) - \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  composites in various temperature conditions and phase states, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, vol. 257, p. 119765. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119765>
36. Raju, A., Vennela, A., Mallaiiah, Y., Sathish, M., Reddy, S.N., and Sadanandachary, A., Ionic conductivity studies of  $\text{KNO}_3\text{:KCl}$  solid composite electrolyte system, *Intern. J. Engineering Res. and Appl.*, 2020, vol. 10(12), p. 48. <https://doi.org/10.9790/9622-1012024852>
37. Рабаданов, К.Ш., Гафуров, М.М., Кубатаев, З.Ю., Амиров, А.М., Ахмедов, М.А., Шабанов, Н.С., Атаев, М.Б. Ионная проводимость и колебательные спектры композитов  $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ . *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 750. [Rabadanov, K.Sh., Gafurov, M.M., Kubataev, Z.Y., Amirov, A.M., Akhmedov, M.A., Shabanov, N.S., and Ataev, M.B., Ion conductivity and vibrational spectra of  $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  composites, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 573.] <https://doi.org/10.1134/S1023193519060168>
38. Накамото, К. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений* (пер. с англ.). М.: Мир, 1991. 536 с. [Nakamoto, K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Wiley-Interscience, 1991. 536 p.]
39. Murugan, R., Huang, P.J., Ghule, A., and Chang, H., Studies on thermal hysteresis of  $\text{KNO}_3$  by thermo-Raman spectroscopy, *Thermochim. Acta*, 2000, vol. 346, p. 83. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00364-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00364-0)

УДК 541.6+544.1

## ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ И ПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИТА $(1 - x)(\text{LiClO}_4 - \text{NaClO}_4) - x\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>1</sup>

© 2023 г. З. Ю. Кубатаев<sup>а</sup> \*, М. М. Гафуров<sup>а</sup>, К. Ш. Рабаданов<sup>а</sup>, А. М. Амиров<sup>а</sup>,  
М. А. Ахмедов<sup>а</sup>, М. Г. Какагасанов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, АЦКП ИФ ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

\*e-mail: kzu-05@ya.ru

Поступила в редакцию 25.08.2022 г.

После доработки 01.02.2023 г.

Принята к публикации 06.03.2023 г.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и импедансной спектроскопии исследованы физико-химические свойства эвтектической системы  $78.2\text{LiClO}_4 - 21.8\text{NaClO}_4$  и ее гетерогенных композитов с наноразмерным порошком оксида алюминия при различных температурах, фазовых состояниях и концентрациях  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Добавка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к увеличению ионной проводимости и уменьшению энергии активации. Методом спектроскопии КРС показано, что добавка оксида алюминия приводит к образованию аморфной фазы за счет “разрушения” кристаллической фазы перхлората натрия.

**Ключевые слова:** перхлорат лития, эвтектика, перхлорат натрия, композиционные твердые электролиты, оксид алюминия, спектроскопия комбинационного рассеяния света

**DOI:** 10.31857/S0424857023080054, **EDN:** XXUXJS

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших направлений ионники твердого тела является поиск новых твердотельных материалов с высокой проводимостью. В настоящее время синтезировано и исследовано много соединений, в которых ионный перенос осуществляется различными катионами и анионами [1–4]. Однако большинство твердых электролитов обладают низкой проводимостью по сравнению с жидкими электролитами. Известно, что композитные твердые электролиты на основе солей щелочных металлов и порошков оксидов характеризуются более высокой электропроводностью по сравнению с проводимостью исходной соли [5, 6]. Это обстоятельство открывает широкие технологические перспективы для синтеза новых композитных ионопроводящих систем с использованием ионных солей и оксидов различного состава, размера, условий получения и т.д. Также использование многокомпонентных эвтектических солевых систем позволяет получать относительно низкотемпературные электролиты, тем самым расширяя возможности использования композиционных электролитов [7–10]. В на-

стоящей работе исследовалось влияние наноразмерного наполнителя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на структурные и ионопроводящие особенности эвтектической смеси  $\text{LiClO}_4 - \text{NaClO}_4$  методами импедансной и колебательной спектроскопии. Исследование электропроводности композитов на основе перхлоратов щелочных металлов, наполненных нано- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , показало, что добавка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к возрастанию проводимости. Композиты на основе перхлоратов щелочных металлов имеют высокую проводимость при температурах ниже температуры плавления солевой фазы [11]. Однако, основываясь только на данных по ионной проводимости, трудно судить о механизмах переноса заряда и структурных особенностях многокомпонентных композитов. Очевидно, для этого необходим более детальный анализ микроструктуры, динамических взаимодействий ионов, молекул и наночастиц в них. Ранее было показано [8, 10], что параллельное исследование электропроводности и колебательных спектров позволяет выявить довольно интересные корреляции между спектральными данными и электропроводностью композиционных систем. Важной особенностью спектров конденсированных сред является их чувствительность к фазовым переходам и к структурным трансформациям, проявляющимся в существенных изменениях спектральных

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.

параметров. Поэтому исследования композитов в различных фазовых и агрегатных состояниях с привлечением спектроскопических методов, направленных на получение информации об их структуре, элементарных динамических процессах, позволят более детально выявить механизмы ионной проводимости.

Целью настоящей работы является исследование структурных и динамических особенностей системы  $78.2\text{LiClO}_4\text{--}21.8\text{NaClO}_4$ , “наполненной” порошком оксида алюминия, направленное на получение детальной информации о микроструктуре, характере межчастичных динамических взаимодействий в таких системах при различных температурах и концентрациях нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза композитов  $(1-x)(78.2\text{LiClO}_4\text{--}21.8\text{NaClO}_4)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$  были использованы: перхлораты лития и натрия (Sigma-Aldrich), нанокристаллический  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (99%, “ABCRC”) с величиной удельной поверхности  $120\text{ м}^2/\text{г}$  и размером частиц  $20\text{ нм}$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (99%, “ABCRC”, размер частиц  $150\text{ нм}$ ). Исходные соли лития и натрия сушили в вакууме при  $150^\circ\text{C}$  в течение не менее  $24\text{ ч}$ .

В качестве солевой фазы композита была выбрана смесь эвтектического состава  $78.2\text{LiClO}_4\text{--}21.8\text{NaClO}_4$  (соотношения взяты в мольных процентах). Для удаления адсорбированной воды порошки оксида алюминия предварительно прокалывали в течение  $2\text{ ч}$  при температуре  $500^\circ\text{C}$ . Для приготовления композитов готовую эвтектическую смесь вместе с оксидом нагревали до  $250^\circ\text{C}$ , затем тщательно перемешивали при этой температуре в инертной атмосфере. Температура плавления чистой эвтектической смеси  $\text{LiClO}_4\text{--}\text{NaClO}_4$   $T_{\text{пл}} = 220^\circ\text{C}$ . После остывания полученный композит измельчали в агатовой ступке и запаивали в ампулы из пирекса. Все работы проводились в сухом перчаточном боксе.

Измерения электропроводности проводили по двухэлектродной схеме на импедансометре RLC E7-20 в диапазоне частот  $20\text{ Гц--}1\text{ МГц}$ . Значения проводимости рассчитывали на основе анализа их частотных зависимостей с помощью метода комплексного импеданса. Температуру системы измеряли термопарой хромель–алюмель и поддерживали с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Для изучения характеристик импеданса и удельной ионной проводимости образцов, предварительно высушенные порошки бинарной соли  $\text{LiClO}_4\text{--}\text{NaClO}_4$  и композита  $(1-x)(\text{LiClO}_4\text{--}\text{NaClO}_4)\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$  пресовали в форме цилиндрических брикетов (диаметром  $13\text{ мм}$  и толщиной  $2\text{ мм}$ ) при одном и том же давлении  $400\text{ Бар}/\text{см}^2$ . Полученные образцы хранились в сухом боксе в атмосфере аргона.

При измерении электропроводности учитывали сопротивление электродов и подводящих проводов. Все исследования проводили в атмосфере сухого аргона.

Для регистрации спектров (КРС) использовали конфокальный КР-микроскоп Senterra (“Брукер”, Германия). Технические характеристики конфокального КР спектрометра-микроскопа SENTERRA-785: лазер  $532\text{ нм}$  (мощность — до  $20\text{ мВт}$ ); спектральный диапазон —  $50\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ ; разрешение —  $2\text{ см}^{-1}$ ; используемый объектив микроскопа —  $10\times$ ; время на регистрацию одного спектра — до  $10\text{ мин}$ .

Спектры КР образцов в диапазоне температур  $20\text{--}320^\circ\text{C}$  регистрировали с использованием специально сконструированной нагревательной приставки [12].

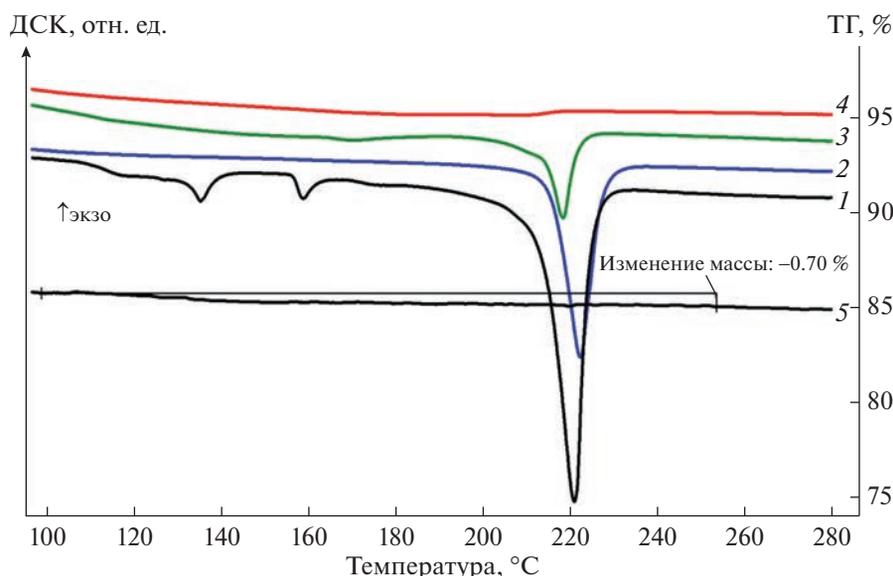
Термический анализ образцов проводили методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (“NETZSCH”) при скорости нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  в атмосфере аргона в платиновых тиглях. Обработка данных и интегрирование пиков проводились с помощью встроенных прикладных программ фирмы “NETZSCH”. Температуры фазовых переходов определены по началу пика. Масса навесок  $12 \pm 2\text{ мг}$ . Разрешение весов  $1\text{ мкг}$ . Калибровка температуры и чувствительности производилась по стандартным веществам. Точность измерения температуры составляет  $\pm 1.5^\circ\text{C}$ , энтальпии —  $\pm 3\%$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При нагревании эвтектической смеси солей состава  $78.2\text{LiClO}_4\text{--}21.8\text{NaClO}_4$  (рис. 1) на ДСК-кривой наблюдаются три эндотермических эффекта: при  $132.8$  и  $156.9^\circ\text{C}$  и плавление при  $214.3^\circ\text{C}$ . Энтальпия плавления составила  $145.6\text{ Дж}/\text{г}$ . Дополнительно провели термогравиметрический анализ, который показал потери массы меньше  $1\%$ , поэтому наличие воды в системе исключено (ДСК-анализ проводился несколько раз).

Как видно из рис. 1, добавки оксида алюминия оказывают существенное влияние на фазовые переходы в солевой матрице  $\text{LiClO}_4\text{--}\text{NaClO}_4$ . Влияние оксидного наполнителя на фазовые переходы ранее было отмечено для других композитов “соль–оксид” [13–15].

Для композита  $0.5(\text{LiClO}_4\text{--}\text{NaClO}_4)_{\text{эвт}}\text{--}0.5\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдается термический эффект при температуре  $164.8^\circ\text{C}$ , связанный с фазовым переходом между различными кристаллическими модификациями, и термический эффект плавления солевой матрицы при  $214.8^\circ\text{C}$ . При большем содержании оксида алюминия ( $0.7$  мольной доли) прак-



**Рис. 1.** Кривые ДСК  $\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4$  (1) и композитов  $0.5(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)\text{--}0.5\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (2),  $0.5(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)\text{--}0.5\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (3),  $0.3(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)\text{--}0.7\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (4). ТГА  $(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}$  (5).

тически не регистрируются фазовые переходы, включая и фазовый переход плавления; заметен лишь незначительный перегиб на кривой ДСК при  $211.8^\circ\text{C}$ .

Сравнивая влияние  $\text{Al}_2\text{O}_3$  разной модификации с одинаковым мольным содержанием (0.5), нужно отметить, что в отличие от  $\gamma$ -модификации,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  практически не влияет на энтальпию плавления солевой матрицы (табл. 1). Для композита с  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  регистрируется небольшое увеличение температуры плавления  $(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}$ .

Для композита  $0.5(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}\text{--}0.5\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  энтальпия плавления составила 53.8 Дж/г. Если считать кристалличность солевой компоненты как отношение энтальпии плавления солевой матрицы в композите к энтальпии плавления чистой эвтектики  $\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4$ , то доля кристалличности составила 37.0%. Уменьшение энтальпии плавления может быть связано с различными факторами, в частности с аморфизацией, нарушением структурного соответствия между кри-

сталлическими решетками контактирующих фаз солей, уменьшением кристалличности солей, разупорядочением солевой подрешетки композита, стабилизацией высокотемпературной фазы перхлората натрия.

Дополнительно был проведен термогравиметрический анализ, который показал, что при нагреве образца до  $280^\circ\text{C}$  уменьшение массы не превышает 1%, поэтому влияние воды в системе практически исключено (ДСК-анализ проводился несколько раз).

Таким образом, установлено, что  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в композитах  $(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}\text{--Al}_2\text{O}_3$  значительно сильнее влияет на энтальпию плавления эвтектики, чем  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

На рис. 2 представлены зависимости удельной электропроводности в логарифмической шкале от обратной температуры образцов  $(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}\text{--}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Как видно из рисунка, чистая эвтектическая система  $(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}$  представлена двумя прямолинейными участками. Линейные температурные участки при  $50\text{--}110$  и  $130\text{--}180^\circ\text{C}$  подчиняются уравнению Аррениуса, что указывает на прыжковый механизм переноса ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ . При температурах более  $180^\circ\text{C}$  происходит неконтролируемое изменение геометрии образца таблетки (переход из твердого в жидкое состояние), в связи с чем дальнейшее измерение достоверных значений удельной ионной проводимости не представлялось возможным.

Наиболее примечательными являются результаты температурной зависимости проводимости,

**Таблица 1.** Энтальпия фазового перехода (плавления)  $(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}$  в композитах  $0.5(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}\text{--}0.5(\alpha,\gamma)\text{-Al}_2\text{O}_3$  (в случае композитов энтальпия приводится только на массу  $(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}$ )

Состав	$H$ , Дж/г
$78.2\text{LiClO}_4\text{--}21.8\text{NaClO}_4$	145.6
$0.5(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}\text{--}0.5\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	53.8
$0.5(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}\text{--}0.5\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	144.1

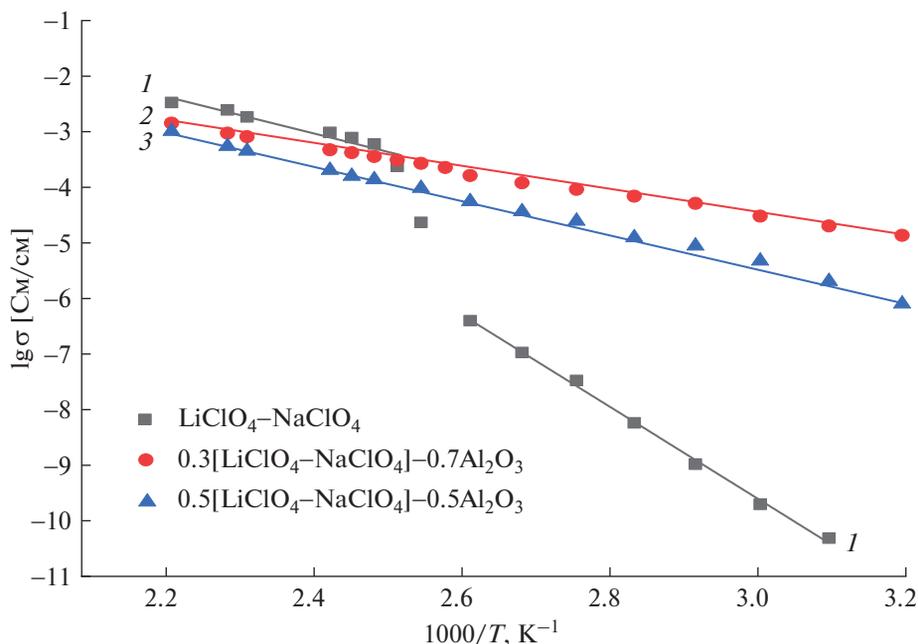


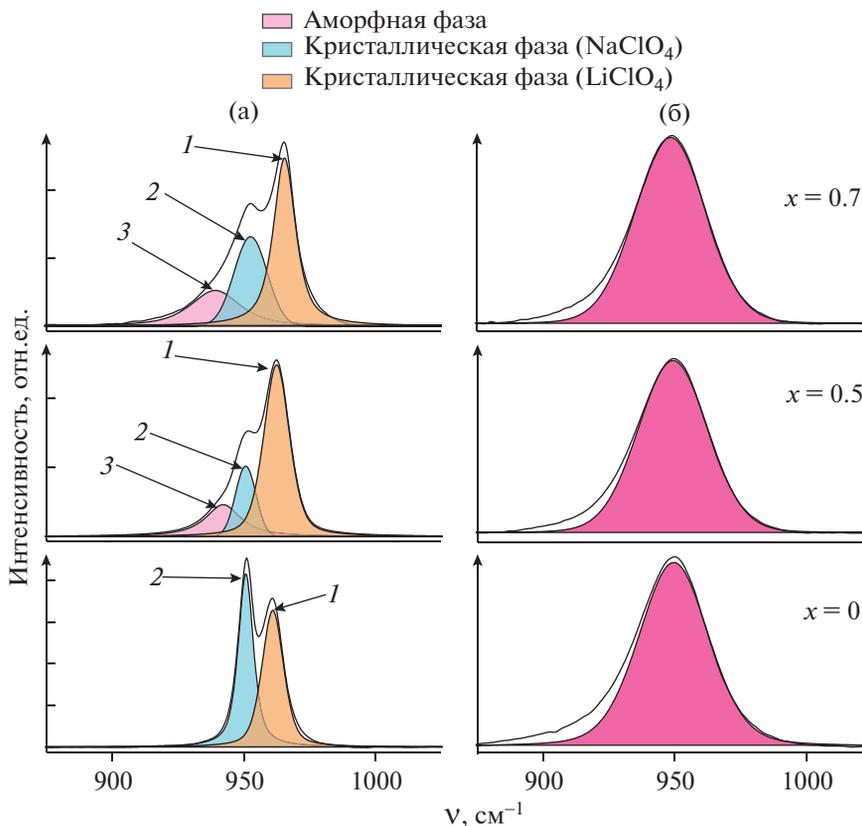
Рис. 2. Зависимость удельной ионной проводимости от температуры в композитах  $(1 - x)(\text{LiClO}_4\text{-NaClO}_4) - x(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$ ,  $1 - x = 0$ ;  $2 - x = 0.7$ ;  $3 - x = 0.5$ .

полученные в системе  $\text{LiClO}_4\text{-NaClO}_4$  в присутствии наполнителя  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и характеризующиеся плавным участком фазового перехода. Максимальные значения удельной ионной проводимости наблюдаются в системе  $\text{LiClO}_4\text{-NaClO}_4$  с концентрацией  $x = 0.7$  наноразмерного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Приведенные значения (табл. 2) также подтверждают, что наиболее оптимальные значения энергии активации ( $E_{\text{акт}}$ ), ионной проводимости ( $\sigma$ ) и предэкспоненциального множителя ( $A$ ) в интервале температуры ( $50\text{--}180^\circ\text{C}$ ) наблюдаются для композита  $0.3(\text{LiClO}_4\text{-NaClO}_4)_{\text{эвт}}\text{-}0.7\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Переходя к обсуждению результатов спектроскопических измерений, отметим, что для получения сведений о динамических взаимодействиях в исследуемых системах, мы в качестве информационных зондов использовали внутримолекулярные колебания перхлорат аниона, в частности анализ формы контура колебательной моды  $\nu_1$ , отвечающей полностью симметричному валентному колебанию аниона  $\text{ClO}_4^-$  [16]. При комнатной температуре для  $\text{LiClO}_4\text{-NaClO}_4$  (рис. 3) контур колебательной моды  $\nu_1$  характеризуется дублетной структурой, с положениями максимумов,

Таблица 2. Значения коэффициентов уравнения Аррениуса для исследуемых систем в интервале температур  $323\text{--}453\text{ K}$

Образец	Линейные температур. участки	Интервал температур, K	$\sigma$ , См/см (при $T$ , K)	$E_{\text{ак}}$ , кДж/моль	$\lg A$
$\text{LiClO}_4\text{-NaClO}_4$	I	323–383	$4.86 \times 10^{-11}$ (323)	$158.25 \pm 0.18$	1.18
	II	393–453	$2.39 \times 10^{-4}$ (403)	$63.34 \pm 1.23$	0.69
$0.5(\text{LiClO}_4\text{-NaClO}_4)\text{-}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	I	323–453	$5.77 \times 10^{-6}$ (323)	$57.19 \pm 0.05$	0.55
$0.3(\text{LiClO}_4\text{-NaClO}_4)\text{-}0.7\text{Al}_2\text{O}_3$	I	323–453	$2.01 \times 10^{-5}$ (323)	$39.01 \pm 0.08$	0.21



**Рис. 3.** Колебательные спектры композитов  $(1-x)(\text{LiClO}_4-\text{NaClO}_4)-x(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$  в области полностью симметричного валентного колебания перхлорат-иона и результаты их разложения на компоненты с частотами  $\nu_1 \sim 963$  (1),  $\sim 952$  (2) и  $\sim 938$   $\text{см}^{-1}$  (3).  $T$ , °C: 25 (а), 250 (б).

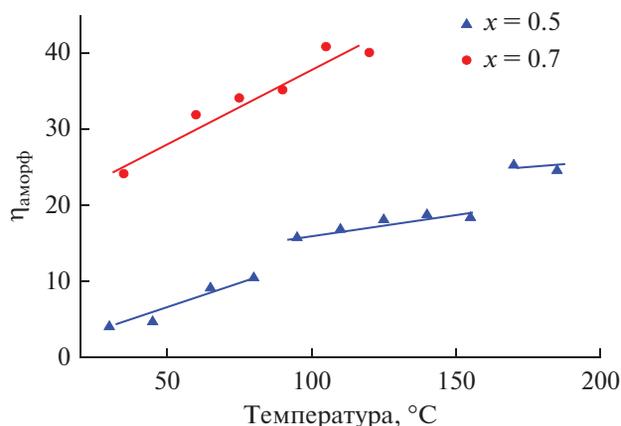
близкими к максимумам в спектрах индивидуальных солей перхлората натрия и перхлората лития, т.е. эвтектика представляет собой смесь поликристаллов индивидуальных солей. Добавка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  приводит к появлению дополнительной широкой моды со стороны меньших волновых чисел с частотой колебания ( $938$   $\text{см}^{-1}$ ). Интегральная интенсивность данной полосы увеличивается с ростом концентрации оксида. Наряду с этим заметно уменьшение относительной колебательной полосы  $\nu_1$  кристаллической фазы перхлората натрия (рис. 3а). Выше температуры плавления (рис. 3б), форма контура колебательной полосы  $\nu_1$  перхлорат-иона в композитах по сравнению с солевой эвтектикой не меняется.

Что касается соотношения интегральных интенсивностей компонент контуров полос в спектрах КР, приписываемых колебаниям  $\text{ClO}_4^-$  в подсистемах  $\text{LiClO}_4$  и  $\text{NaClO}_4$ , то оно слабо подвержено влиянию температуры. Иными словами, появление в спектре КР композита дополнительной компоненты с максимумом при  $\sim 938$   $\text{см}^{-1}$ , на наш взгляд, связано с локализацией части перхлорат ионов в приповерхностной области нано-

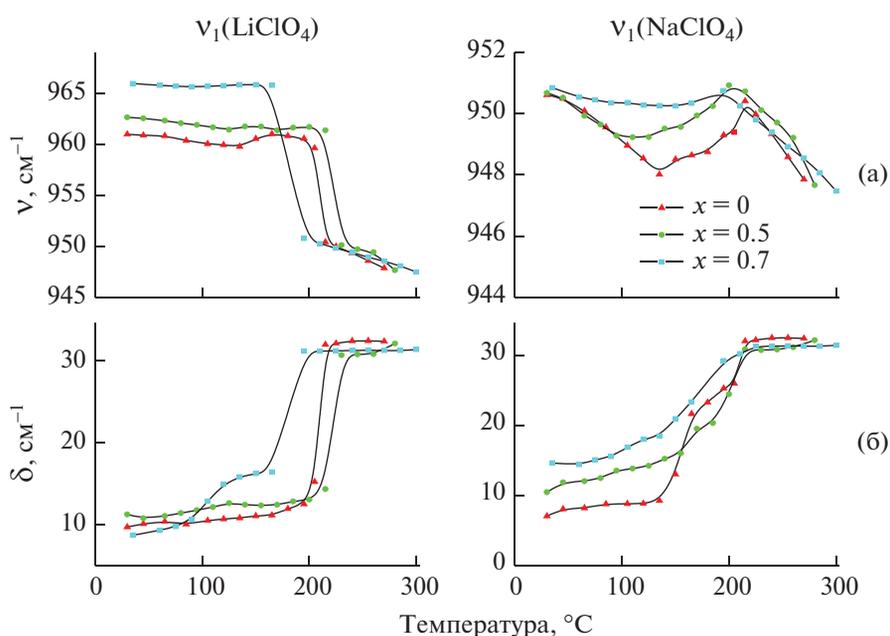
частиц оксида алюминия с образованием аморфной фазы. Примечательно отметить, что контур колебательной полосы  $\nu_1(A)$  перхлорат-аниона в  $\text{NaClO}_4$  в композите распадается на две компоненты с максимумами при  $\sim 950$  и  $938$   $\text{см}^{-1}$ , а отношение их интегральных интенсивностей по мере увеличения температуры вплоть до температуры плавления эвтектики меняется в пользу роста интенсивности низкочастотной компоненты (рис. 4). Это означает, что процесс разупорядочения молекулярных анионов (или аморфизация солевой фазы композита) преимущественно происходит за счет  $\text{NaClO}_4$ .

Данный вывод также подтверждается температурно-фазовыми изменениями спектральных параметров (частоты и полуширины) колебательной полосы  $\nu_1$  перхлоратаниона.

Как видно из рис. 5, эти параметры испытывают скачкообразное изменение при фазовом переходе кристалл–расплав. А добавка оксида алюминия приводит к сглаживанию фазового перехода при температуре  $130^\circ\text{C}$  спектроскопических параметров контура колебаний  $\nu_1$ , относящихся к перхлорату натрия.



**Рис. 4.** Температурная зависимость относительной интегральной интенсивности аморфной фазы ( $\eta_{\text{аморф}}$ ) в области колебания  $\nu_1$  перхлорат-аниона в композите  $(1-x)(\text{LiClO}_4-\text{NaClO}_4)_{\text{ЭВТ}}-x(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$  при  $x = 0.5$  и  $0.7$ ; ( $\eta_{\text{аморф}} = I_{\text{аморф}} / (I_{\text{аморф}} + I_{\text{NaClO}_4} + I_{\text{LiClO}_4})$ ).



**Рис. 5.** Зависимости частот  $\nu$  и полуширин  $\delta$  компонент  $\nu_1 \sim 963 \text{ см}^{-1}$  (а) и  $\nu_1 \sim 952 \text{ см}^{-1}$  (б) в композитах  $(1-x)(\text{LiClO}_4-\text{NaClO}_4)-x\text{Al}_2\text{O}_3$  от температуры.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что при температурах  $130^\circ\text{C}$  для системы  $(\text{LiClO}_4-\text{NaClO}_4)_{\text{ЭВТ}}$  наблюдается заметный скачок проводимости (рис. 2) и существенные изменения частот и полуширин полос в спектре КРС в частотной области, отвечающей колебанию  $\nu_1(A)$  перхлорат-аниона в  $\text{NaClO}_4$  (рис. 5). Наблюдаемый на кривых ДСК эндотермический эффект при  $130^\circ\text{C}$  можно связать с началом процессов разупорядо-

чения (аморфизации), имеющими место на контактной границе микрокристаллических перхлоратов лития и натрия исследуемой системы. Причем, в силу большей поляризующей способности катиона лития, эти эффекты наиболее отчетливо должны проявляться на внутренних колебаниях перхлорат-аниона в  $\text{NaClO}_4$ . Иными словами, наблюдаемые на кривых ДСК эндотермические эффекты при  $\sim 130$  и  $\sim 165^\circ\text{C}$  могут быть связаны с началом процесса аморфизации и, соответственно, возникновением предплавильной области в

межзеренных границах эвтектической системы  $(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}$ .

Также показано, что при добавке наноразмерного оксида алюминия происходит существенное изменение микроструктуры композита  $(1-x)(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$  по сравнению с бинарной солевой системой. Максимальные значения удельной ионной проводимости  $2.01 \times 10^{-5}$  См/см (при 323 К) наблюдаются в композите  $0.3(\text{LiClO}_4\text{--NaClO}_4)_{\text{эвт}}\text{--}0.7\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Выявлено, что в композите наличие нано- $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к появлению в системе аморфной фазы перхлората натрия.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДФИЦ РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Duan, Y., Bai, X., Yu, T., Rong, Y., Wu, Y., and Wang, X., Research progress and prospect in typical sulfide solid-state electrolytes, *J. Energy Storage*, 2022, vol. 55, p. 105382. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105382>
- Han, L., Lehmann, M.L., Zhu, J., Liu, T., Zhou, Z., Tang, X., Heish, C.Te, Sokolov, A.P., Cao, P., Chen, X.C., and Saito, T., Recent Developments and Challenges in Hybrid Solid Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, *Frontiers in Energy Research*, 2020, p. 1. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00202>
- Пантюхина, М.И., Плаксин, С.В., Саетова, Н.С., Расковалов, А.А. Новый твердый электролит  $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$  ( $x = 0\text{--}0.5$ ) для литиевых источников тока. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 1543. [Pantyukhina, M.I., Plaksin, S.V., Saetova, N.S., and Raskovalov, A.A., New solid electrolyte  $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$  ( $x = 0\text{--}0.5$ ) for lithium power sources, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 1269.]
- Joos, M., Conrad, M., Moudrakovski, I., Terban, M.W., Rad, A., Kaghazchi, P., Merkle, R., Dinnebier, R.E., Schleid, T., and Maier, J., Ion Transport Mechanism in Anhydrous Lithium Thiocyanate LiSCN Part II: Frequency Dependence and Slow Jump Relaxation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, vol. 24, p. 20198. <https://doi.org/10.1039/D2CP01837C>
- Liang, C.C., Conduction characteristics of the lithium iodide-aluminum oxide solid electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 1973, vol. 120, p. 1289.
- Uvarov, N.F., Ulihin, A.S., and Mateyshina, Y.G., *Nanocomposite Alkali-Ion Solid Electrolytes, Advanced*

*Nanomaterials for Catalysis and Energy*, 2022, p. 393. <https://doi.org/10.1039/D2CP01837C>

- Chen, L., Cros, C., Castagnet, R., and Hagenmuller, P., Electrical conductivity enhancement in an eutectic system containing dispersed second phase particles, *Solid State Ionics*, 1988, vol. 31, p. 209.
- Рабданов, К.Ш., Гафуров, М.М., Кубатаев, З.Ю., Амиров, А.М., Ахмедов, М.А., Шабанов, Н.С., Атаев, М.Б. Ионная проводимость и колебательные спектры композитов  $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ . *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 750. [Rabadanov, K.S., Gafurov, M.M., Kubataev, Z.Y., Amirov, A.M., Akhmedov, M.A., Shabanov, N.S., and Ataev, M.B., Ion Conductivity and vibrational spectra of  $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  composites, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 573.]
- Закирьянова, И.Д., Николаева, Е.В., Бове, А.Л., Антонов, Б.Д. Электропроводность и спектры комбинационного рассеяния света дисперсных систем  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{--расплав Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--NaCl}$ . *Расплавы*. 2018. № 1. С. 80. <https://doi.org/10.7868/S0235010618010097>
- Gafurov, M.M., Rabadanov, K.S., Ataev, M.B., Amirov, A.M., Akhmedov, M.A., Shabanov, N.S., Kubataev, Z.Y., and Rabadanova, D.I., Research of the structure and dynamic interactions of particles in the  $\text{Li}_{0.42}\text{K}_{0.58}\text{NO}_3\text{--R}$  ( $\text{R} = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ ) and  $(\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4)\text{--}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  composites in various temperature condition and phase states, *Spectrochim. Acta*, 2021, vol. 257, p. 119765.
- Ulihin, A.S., Uvarov, N.F., Mateyshina, Y.G., Brezhneva, L.I., and Matvienko, A.A., Composite solid electrolytes  $\text{LiClO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ , *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 2787.
- Gafurov, M.M. and Rabadanov, K.S., High-temperature vibrational spectroscopy of molten electrolytes, *Applied Spectroscopy Reviews*, 2022, p. 1. <https://doi.org/10.1080/05704928.2022.2048305>
- Sulaiman, M., Che Su, N., and Mohamed, N., Sol-gel synthesis and characterization of  $\beta\text{-MgSO}_4\text{:Mg}(\text{NO}_3)_2\text{--MgO}$  composite solid electrolyte, *Ionics*, 2017, vol. 23, p. 443. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1854-3>
- Wu, Cheng-Wei, Ren, Xue, Zhou, Wu-Xing, Xie, Guofeng, and Zhang, Gang, Thermal stability and thermal conductivity of solid electrolytes, *APL Materials*, 2022, vol. 10, p. 040902. <https://doi.org/10.1063/5.0089891>
- Amirov, A.M., Suleymanov, S.I., Gafurov, M.M., Ataev, M.B., and Rabadanov, K.S. Study of the  $\text{MNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$  nanocomposites by differential scanning calorimetry, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, vol. 147, p. 9283. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11256-0>
- Накамото, К. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений* (пер. с англ.). М.: Мир, 1991. С. 536. [Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. *Wiley-Interscience*, 1991. p. 536.]