МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, 2024, том 14, № 4, с. 263–275

УДК 544.6.018.4

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

© 2024 г. Е. С. Матвеев[a,*]

Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

620002 Екатеринбург, Россия

**e-mail: Egor.Matveev@urfu.ru*

Поступила в редакцию 22.03.24
После доработки 10.06.24
Принята к публикации 18.06.24

В обзоре приведено описание композиционных электролитов на основе классических солевых матричных фаз, а также показаны возможности создания композитов при использовании простых или сложнооксидых матриц, где в качестве гетерогенного допанта используют простые вещества, соли, простые и сложные оксиды. Влияние композиционного эффекта на электропроводность обсуждается с точки зрения различных теорий его количественного описания. Обобщены причины возникновения композиционного эффекта. Увеличение ионной проводимости обусловлено разупорядочением поверхностного слоя в межзеренном пространстве, аморфизацией или растеканием матричной фазы или фазы гетерогенного допанта по поверхности другой фазы вследствие различия поверхностной энергии, а также возможностью совместного проявления этих механизмов при использовании сложнооксидных эвтектических композитов с обработкой выше температуры эвтектики системы.

Ключевые слова: композиционные твердые электролиты, композиционный эффект, ионная проводимость, электрохимические устройства, ТОТЭ, функциональные свойства, керамические мембраны

DOI: 10.31857/S2218117224040027, **EDN:** MQGNDQ

1. ВВЕДЕНИЕ

Композиционные твердые электролиты имеют широкое применение в качестве электролитических мембран различных электрохимических устройств: топливных элементов, сенсоров, электролизеров, мембранных реакторах и т.д. [1]. Широкие перспективы использования композиционных твердых электролитов объясняются не только возможностью радикального улучшения параметров ионного переноса, но и возможностью осуществить “тонкую” подгонку по целому комплексу практически важных свойств благодаря способности варьирования их состава.

Историческое развитие тематики композиционных электролитических материалов началось с опубликованной в 1973 году работы Лианга [2], где был описан эффект увеличения электропроводности на полтора порядка для системы на основе иодида лития с гетерогенным допантом – оксидом алюминия.

В дальнейшем композиционные электролиты на основе аналогичных систем “соль–изолятор” были широко изучены. В большинстве систем наблюдался эффект значительного увеличения ионной электропроводности, который назвали композиционным эффектом (КЭ). Метод создания композиционных электролитов называется гетерогенным допированием.

Формирование композиционных электролитов может происходить при использовании жидкой (в определенных условиях расплавленной фазы) [3–14], полимерной фазы [15, 16] и при создании полимерных мембран с неорганическими наночастицами в качестве гетерогенного допанта [17, 18]. При этом обзорные работы, касающиеся рассмотрения композиционных систем, немногочисленны [19]. Однако расширение и систематизация знаний о композиционных системах является необходимым, поскольку, с одной стороны, в прикладном аспекте именно композиционные твердые электролиты имеют значимый интерес благодаря уникальности их свойств [20], с другой стороны – систематизация позволяет выделить ключевые точки, принципиальные для определения стратегии гетерогенного допирования ионных соединений при прогнозировании эффекта увеличения электропроводности.

В настоящем обзоре систематизированы результаты исследований композиционных систем, рассмотрены причины композиционного эффекта электропроводности с точки зрения различных эффектов, происходящих на границах раздела фаз [21].

2. ПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В работах [22–24] изучены композиционные системы на основе AgI [22] и $LiClO_4$ [23, 24] с гетерогенной добавкой алмазов в нанодисперсном состоянии ($C_{нд}$). В обоих случаях авторы отмечают отсутствие химического взаимодействия между основной фазой и наноалмазами. Композиционный эффект увеличения электропроводности (см. рис.1) составляет около трех и пяти порядков величины, соответственно. Авторы этих работ предполагают, что введение наноалмазов в матрицу AgI приводит к стабилизации модификаций β-AgI, γ-AgI [22], локализующихся в межзеренном пространстве индивидуальных фаз AgI и $C_{нд}$.

В работах [25–30] проведено изучение композиционных систем на основе протонпроводящих гидрофосфатов щелочноземельных элементов и их смесей с добавкой пирофосфата кремния (см. рис. 2). Введение добавки SiP_2O_7 стабилизирует высокотемпературную модификацию CsH_2PO_4 до более низкой температуры, а также вызывает ее аморфизацию [27].

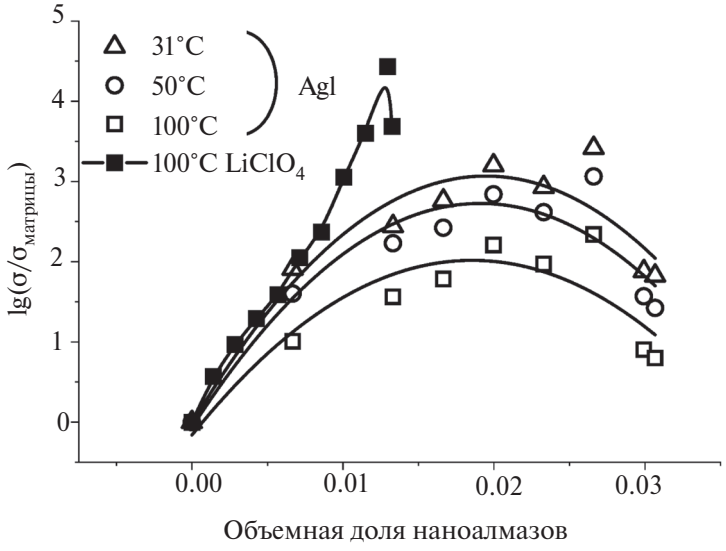

Рис. 1. Концентрационная зависимость относительной электропроводности образцов в системе $(1–x)A{\cdot}xC_{нд}$ (A = = AgI, $LiClO_4$) [22–24]. График сделан автором обзора на основании данных публикаций [22–24].

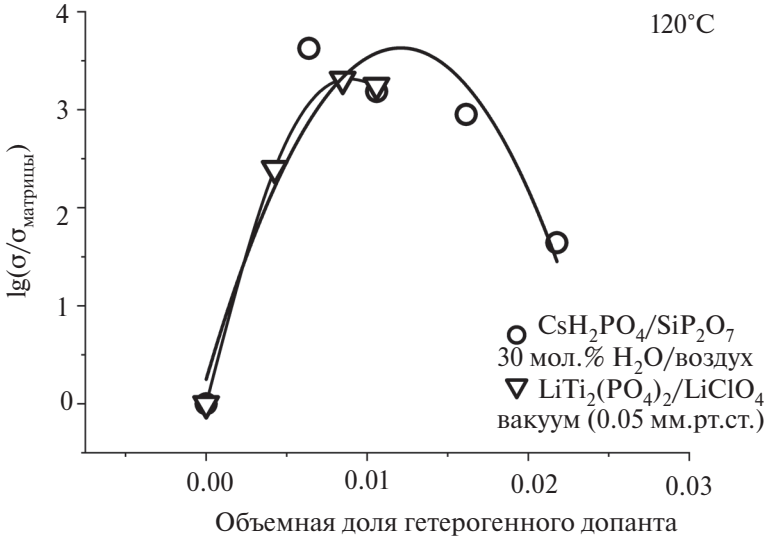

Рис. 2. Концентрационные зависимости относительной электропроводности композитов в системах на основе солей CsH_2PO_4 [27] и $LiTi_2(PO_4)_3/LiClO_4$ [31]. График сделан автором обзора на основании данных публикаций [27, 31].

Авторы работ [25, 26, 28, 29] изучали электропроводность композиционных образцов на основе $CsH_5(PO_4)_2$. Гетерогенным допантом выступали добавки SiP_2O_7, TiP_2O_7 [26]. Композиционные образцы в системе $CsH_5(PO_4)_2$–SiP_2O_7 проявляют более высокие значения проводимости в сравнении с данными для $CsH_5(PO_4)_2$. Независимо от количества SiP_2O_7 эффект увеличения электропроводности в интервале температур 150°–200°C находится в пределах 1 порядка величины [25]. К причинам возникновения КЭ авторы работы относят межфазное взаимодействие матрицы и допанта, ссылаясь на сходство с другими композиционными системами.

Композиты на основе смешанного ортофосфата титана (IV)-лития $LiTi_2(PO_4)_3$ с гетерогенным допантом перхлоратом лития $LiClO_4$ показывают уменьшение энергии активации и увеличение литий-ионной электропроводности [31]. С учетом полученных данных поведение электропроводности композитов предположительно объясняется, во-первых, снижением зернограничного вклада электропроводности матрицы, во-вторых, вкладом высокопроводящих слоев аморфизованного допанта на поверхности матричной фазы.

Методом гетерогенного допирования также модифицировали соединения состава MLn_2S_4 (M = Ba, Ca; Ln = Y, Sm, Yb) [32–34] добавкой сульфида циркония (IV). Введение гетерогенного допанта приводит к повышению общей и ионной электропроводности до двух порядков величины, концентрационные зависимости представлены на рис. 3, для матричных фаз при расчете ионной проводимости использованы данные работы [35]. Природа КЭ электропроводности объясняется авторами работы появлением на границах зерен высокопроводящего ионного соединения. Также отмечена роль метода приготовления композита: сульфидирование оксидной шихты, полученной по керамической технологии, приводит к получению композиционных электролитов с оптимальными свойствами вследствие более однородного распределения гетерогенного допанта по границам зерен.

Опубликован ряд работ [36–42] по изучению композиционных электролитических систем типа “соль – простой оксид”, в которых были подтверждены закономерности влияния дисперсности, удельной поверхности гетерогенного допанта. Выделяется роль кислотно-основной природы простого оксида и связанных с этим эффектов, определяющих распределение фаз в композиционной керамике. Природа композиционного эффекта электропроводности обсуждается в ключе возникновения высокоразупорядоченных поверхностных участков или аморфизованных слоев на границе раздела фаз в композите [43–45].

Авторами работ [46–48] изучены композиционные электролиты в системах CsH_2PO_4–$SrZrO_3$ [46], $CsNO_2$ [47] и $LiClO_4$ [48] с гетерогенным допантом $MgAl_2O_4$. На рисунке 4 приведены концентрационные зависимости электропроводности композитов.

Установленный композиционный эффект проводимости достигает 1.5–5 порядков величины в зависимости от температуры съемки. Доказанную природу КЭ обсуждают только в работе [46], к причинам возникновения относят аморфизацию матричной фазы CsH_2PO_4 на поверхности $SrZrO_3$ вследствие межфазного взаимодействия, что подтверждено методом сканирующей электронной микроскопии. При этом индифферентность исходных фаз по отношению друг к другу подтверждена рентгеновскими исследованиями.

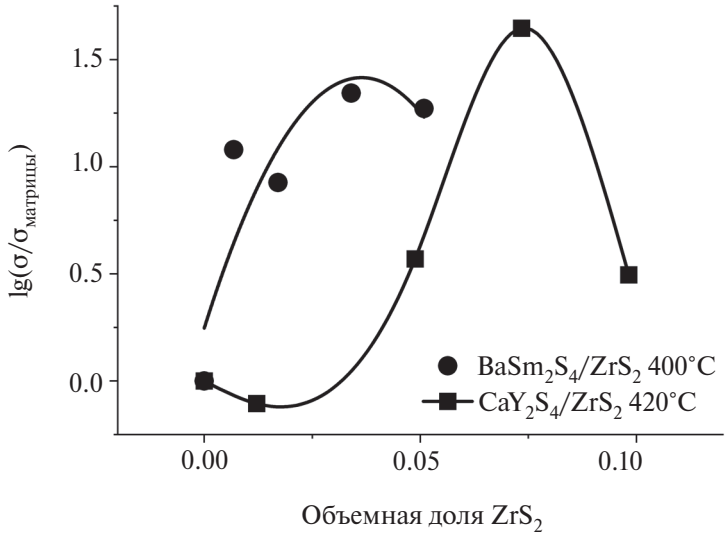

Рис. 3 Концентрационные зависимости относительной электропроводности образцов в композиционных системах на основе MLn_2S_4 (M = Ba, Ca; Ln = Y, Sm, Yb) [32–34]. График сделан автором обзора на основании данных публикаций [32–34].

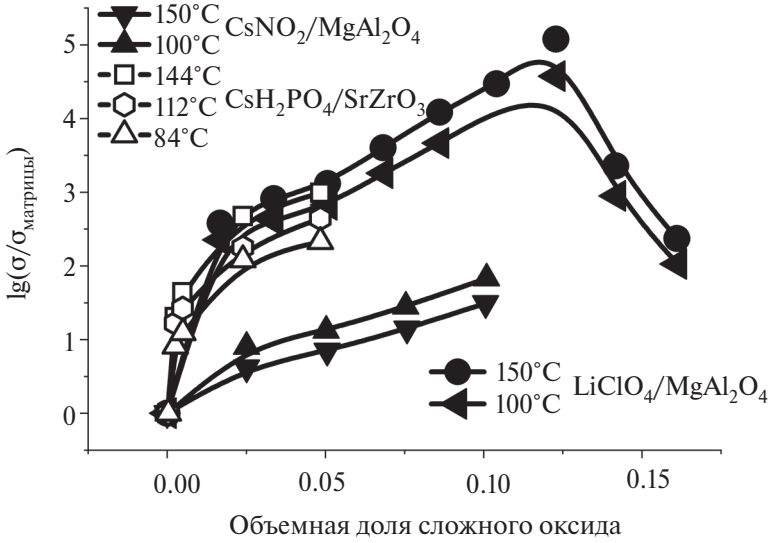

Рис. 4. Концентрационные зависимости относительной электропроводности для образцов в системах CsH_2PO_4 – $SrZrO_3$ [46], $CsNO_2$ – $MgAl_2O_4$ [47] и $LiClO_4$ – $MgAl_2O_4$ [48]. График сделан автором обзора на основании данных публикации [46–48].

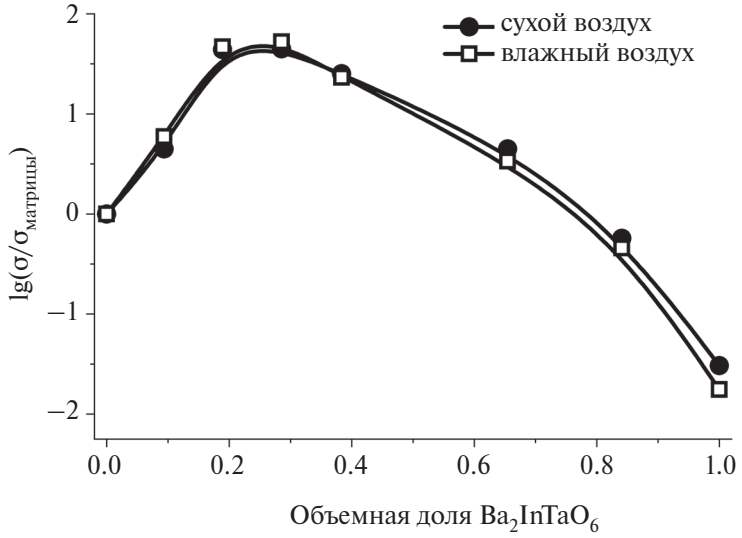

Рис. 5. Концентрационные зависимости общей электропроводности образцов в системе $Ba_2In_2O_5$–Ba_2InTaO_6 [53], полученные в атмосфере воздуха с различной влажностью. График сделан автором обзора на основании данных публикации [53].

Для матрицы титаната лития $Li_4Ti_5O_{12}$ в качестве гетерогенного допанта выбраны диэлектрики: простой оксид TiO_2 [49, 50] и сложный оксид Li_2TiO_3 [50]. При гетерогенном допировании снижается величина зернограничного сопротивления, что объясняется с точки зрения образования когерентных границ между фазами и перераспределением катионов лития. Различия эффектов (1 порядок величины для гетерогенного допанта TiO_2 и 2 порядка величины для Li_2TiO_3) объясняются разным сопряжением матрицы и гетерогенного допанта вследствие различий структурных типов.

В работах [51–55] исследованы композиционные эвтектические электролиты на основе браунмиллерита $Ba_2In_2O_5$ (или его твердых растворов $Ba_2In_{1.7}W_{0.3}O_{5.45}$ [54] и $Ba_2In_{1.57}Al_{0.43}O_5$ [55]) с гетерогенным допантом общей формулы Ba_2InMO_6 (M = Nb, Ta). Такие композиты с температурой обработки выше эвтектической демонстрируют увеличение общей электропроводности по сравнению с матричной фазой более чем на 1.5 порядка величины. Концентрационная зависимость электропроводности для системы $Ba_2In_2O_5$–Ba_2InTaO_6 представлена на рис. 5. Авторы работы [53] к факторам, обуславливающим увеличение

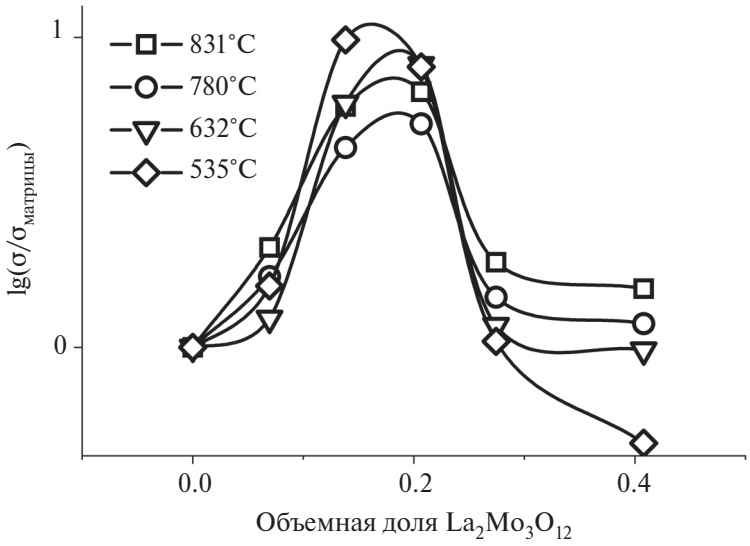

Рис. 6. Концентрационная зависимость относительной объемной электропроводности образцов в системе $La_2Mo_2O_9$–$La_2Mo_3O_{12}$ [56]. График сделан автором обзора на основании данных публикации [56].

электропроводности, относят изменение микроструктуры композиционной керамики: при кристаллизации эвтектики появляется аморфизованный слой на поверхности зерен матричной фазы $Ba_2In_2O_5$ и стабилизация ее высокотемпературной модификации, характеризующейся разупорядоченным расположением вакансий кислорода.

В работе [56] рассматриваются композиционные электролиты на основе димолибдата лантана в эвтектической системе $La_2Mo_2O_9$–$La_2Mo_3O_{12}$. Композиционные образцы с температурой обработки ниже температуры эвтектики демонстрируют увеличение объемной электропроводности (см. рис. 6), максимальный эффект увеличения электропроводности достигается для образца с 10 мол.% допанта и составляет один порядок величины. В отличие от вышеописанных композитных систем на основе $Ba_2In_2O_5$ повышение электропроводности не было обусловлено стабилизацией высокотемпературной разупорядоченной модификации матричной фазы $La_2Mo_2O_9$ [56]. Для этой системы доказано образование высокопроводящей фазы $La_5Mo_3O_{16}$ на поверхности зерен между компонентами $La_2Mo_2O_9$ и $La_2Mo_3O_{12}$. Кроме того, образование фазы состава $La_5Mo_3O_{16}$ приводило к нарушению стехиометрии $La_2Mo_2O_9$ и дополнительному эффекту разупорядочения поверхности основной фазы $La_2Mo_2O_9$.

В работах [57–67] выполнены системные исследования большого круга композиционных эвтектических систем на основе шеелитов ABO_4 (A = Ca, Sr, Ba; B = V, W) и $M'_2(M''O_4)_3$ (M’ = In, La, Nd, Sm; M’’ = Mo, W) с гетерогенным допантом-диэлектриком (SiO_2, Al_2O_3) и/или полупроводником (V_2O_5, MoO_3, WO_3). В большинстве из указанных композиционных систем наблюдается значительное увеличение ионной проводимости по сравнению с матричной фазой. К причинам такого поведения электропроводности композитов авторы относят различные факторы: растекание гетерогенного допанта по поверхности матричной фазы, увеличение концентрации дефектов на границе раздела фаз в композите, а также аморфизацию матричной фазы на границе раздела фаз матрица/допант, образование структурных искажений или новых структур на границах раздела, что некоторые авторы относят к образованию новой неавтономной фазы [68]. При этом стоит выделить системы “диэлектрик – полупроводник”, на основе которых получены композиты с неожиданно высокой ионной электропроводностью, не характерной ни для одной из фаз, составляющих композиционный электролит. Для таких систем введен термин “метакомпозиты” [69, 70]. Например, в системе $Sm_2(WO_4)_3$–WO_3 доказано, что в результате межфазного поверхностного взаимодействия происходит образование неавтономной фазы промежуточного состава $Sm_2W_6O_{21}$, не представленной на диаграмме состояния системы Sm_2O_3–WO_3 [67]. При этом ионная электропроводность такой фазы может достигать значений 0.01–1 $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$ [58], что критично влияет на поведение электропроводности для композиционных образцов.

В работах [71–74] матричную фазу соли $CsNO_2$ модифицировали композитом общего состава $MSnO_3/SnO_2$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba), полученного при разложении продукта совместного осаждения гидроксида олова (IV) и соответствующего гидроксида металла M. Отличительной особенностью указанных систем является получение трехфазных композиционных электролитов, где в качестве гетерогенного допанта выступает композит в наноразмерном состоянии – нанокомпозит. При аттестации

электрических свойств трехфазных композиционных образцов установлено, что введение нанокомпозита приводит к повышению электропроводности композиционного образца на 1/2 – 2 порядка величины по сравнению с исходной солью $CsNO_2$. Природа композиционного эффекта авторами работ глубоко не обсуждается, но указывается роль границы раздела фаз "соль – нанокомпозит" в формировании ионной электропроводности композитов.

В литературе [75] приводится феноменологическое описание поведения электропроводности для трехфазных композиционных образцов. В модельных условиях математическое выражение электропроводности для трехфазной системы "электронный проводник (1) / электролит (2) / диэлектрик (3) представлено следующим видом:

$$\sigma^{\alpha(f)} = \sigma_3^{\alpha(f)} f_1 + \sigma_2^{\alpha(f)} f_2 (1 - \gamma f_3) + \sigma_s^{\alpha(f)} \gamma f_2 f_3 + \sigma_3^{\alpha(f)} f_3$$

где $\alpha(f) = \alpha_1 f_1 + \alpha_2 f_2 + \alpha_3 f_3$; для сферических частиц: $\alpha_1 = 2/3$, $\alpha_2 = (-1/3) \cdot f_1 + (2/3) \cdot (1 - f_1)$, $\alpha_3 = -1/3$; γ – доля объема, занимаемая поверхностной фазой, зависит от толщины поверхностного слоя (λ) и размера частиц (L) по уравнению $\gamma = 6\lambda/L$.

3. ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ЭФФЕКТА

При рассмотрении композиционных систем "ионный проводник – гетерогенный допант" было показано, что в таких системах гетерогенное допирование приводит к значительному увеличению электропроводности композиционного образца по сравнению со значениями электропроводности исходных фаз. В табл. 1 сопоставлены данные по электропроводности матричной фазы и наиболее высокопроводящих композиционных образцов.

Подводя итог, можно заключить, что в области границы раздела матричной фазы и фазы допанта происходит формирование разупорядоченного (и, как правило, высокопроводящего) поверхностного слоя. Также при гетерогенном допировании возможны размерные эффекты, которые возникают вследствие различия поверхностных энергий матричной фазы и фазы гетерогенного допанта. Это может приводить, например, к аморфизации одной из фаз композита, растекание одной фазы по поверхности другой и т.д. Так, например, причиной возникновения композиционного эффекта проводимости в системах "соль–простой/сложный оксид" или "простой/сложный оксид–соль" (см. рис. 7) является твердофазное растекание и/или аморфизация солевой фазы по другому компоненту композиционного электролита. При этом, для систем "ионная соль–простой/сложный оксид" происходит стабилизация высокотемпературной и, соответственно, высокопроводящей модификации ионной соли.

Кроме того, при твердофазном растекании и формировании композита с матричной распределенной структурой в межзеренном пространстве между базовой фазой и гетерогенным допантом возможно образование новой неавтономной высокопроводящей поверхностной микро-фазы иного состава по сравнению с исходными фазами, что приводит к значительному увеличению ионной проводимости композиционных образцов. Образование неавтономной высокопроводящей поверхностной микро-фазы наблюдалось в композиционных электролитах на основе молибдатов и вольфраматов $SrMoO_4$ и $Sm_2(WO_4)_3$ с гетерогенным допантом – диэлектриком MoO_3 или WO_3, также в системах $La_2Mo_2O_9$–$La_2Mo_3O_{12}$, $BaSm_2S_4/ZrS_2$, CaY_2S_4/ZrS_2 даже в отсутствии твердофазного растекания, но лишь в местах контакта зерен двух фаз (см. рис. 8).

Для композиционных эвтектических систем большое значение имеет температура обработки. Так обработка композиционных систем выше температуры эвтектики ($t_{эвт}$) и последующей кристаллизации расплава (при охлаждении) эвтектического состава, приводит к образованию на поверхности и в объеме основной фазы кристаллитов субмикронных размеров, при этом возможна как частичная, так и полная стабилизация высокопроводящих модификаций. Такие эффекты описаны для систем $Ba_2In_2O_5/Ba_2InTaO_6$ и $Ba_2In_{1.57}Al_{0.43}O_5/Ba_2InAlO_5$. При обработке выше $t_{эвт}$ и последующей эвтектической кристаллизации происходит изменение морфологии и микроструктуры композиционных образцов (см. рисунок 9), при этом формируются кристаллиты с повышенной степенью дефектности (то есть, степенью разупорядочения в кислородно-ионной подрешетке). Доказана возможность стабилизации высокотемпературной тетрагональной и даже кубической модификации $Ba_2In_2O_5$ с полным разупорядоченным состоянием в кислородно-ионной подрешетке [76].

Таким образом, к настоящему моменту композиционный эффект увеличения ионной проводимости хорошо изучен для систем "соль | диэлектрик", "соль | ионный оксид", "соль | соль". То есть, для систем с катионной проводимостью. Что касается композиционных оксидных систем с кислород-ионной проводимостью, то, хотя за последнее десятилетие ученые пришли к пониманию определяющей роли поверхностных фаз в процессе формирования высокой кислород-ионной проводимости, но до сих пор нет даже **прогностического метода** выбора систем, в которых возможен композиционный эффект. Это обстоятельство обусловлено следующими причинами: 1) трудностью сопряжения поверхностных атомных сеток для двух высокотемпературных жестких матриц и 2) ограниченными возможностями в выборе элементов композиции, иными словами, ограниченным

Система	Ссылка	$\log\sigma_1$ (матрица)	$\log\sigma$ (композит)	Величина КЭ (по сравнению с матричной фазой)
LiI/Al_2O_3	[2]	−6.6	−4.9 (25°C)	~3
$AgI/C_{НД}$	[22]	−5	−2.6 (100°C)	~2
$LiClO_4/C_{НД}$	[23, 24]	−6.5	−4 (150°C)	~3
CsH_2PO_4/SiP_2O_7	[27]	−6.7	−2.5 (110°C)	~4
$CsH_2PO_4/Ba(H_2PO_4)_2$	[77]	−7.5	−2.5 (125°C)	~5
$CsH_5(PO_4)_2/SiP_2O_7$	[26, 28]	−2.6	−1.75 (100°C)	~1
$LiTi_2(PO_4)_3/LiClO_4$	[31]	−6.4	−4 (100°C)	~1.5
$BaSm_2S_4/ZrS_2$	[32–34]	−6.2	−4.5 (380°C)	~1.5
CaY_2S_4/ZrS_2	[32–34]	−7.2	−4.5 (380°C)	~2.5
RbH_2PO_4/SiO_2	[38]	−5.5	−3.5 (200°C)	~2
$CsHSO_4/Al_2O_3$	[39]	−3	−1.5 (350°C)	~1.5
$CsH_2PO_4/SrZrO_3$	[46]	−7.6	−5.5 (84°C)	~2
$CsNO_2/MgAl_2O_4$	[47]	−7.7	−4.9 (100°C)	~2.5
$LiClO_4/MgAl_2O_4$	[48]	−7.6	−2.5 (100°C)	~5
$Li_4Ti_5O_{12}/TiO_2$	[50]	−12.7	−11.2 (25°C)	~1
$La_2Mo_2O_9/La_2MoO_6$	[56]	−4.26	−3.27 (535°C)	~1
$Li_4Ti_5O_{12}/LiTiO_3$	[50]	−12.7	−11 (25°C)	~1.5
$Ba_2In_{1.57}Al_{0.43}O_5/Ba_2InAlO_5$	[55]	−5	−4.5 (350°C)	~0.3
$Ba_2In_2O_5/Ba_2InNbO_6$	[51, 52]	−5.0	−3.18 500°C	~1.5
$Ba_2In_2O_5/Ba_2InTaO_6$	[53]	−5.7	−4 400°C	~2
$CsNO_2/(MgSnO_3/SnO_2)$	[71]	−5	−2.9 (260°C)	~2
$CsNO_2/(CaSnO_3/SnO_2)$	[74]	−4.4	−2.9 (230°C)	~1.5
$CsNO_2/(SrSnO_3/SnO_2)$	[73]	−5.4	−4.5 (150°C)	~1
$CsNO_2/(BaSnO_3/SnO_2)$	[72]	−4.4	−2.9 (230°C)	~1.5

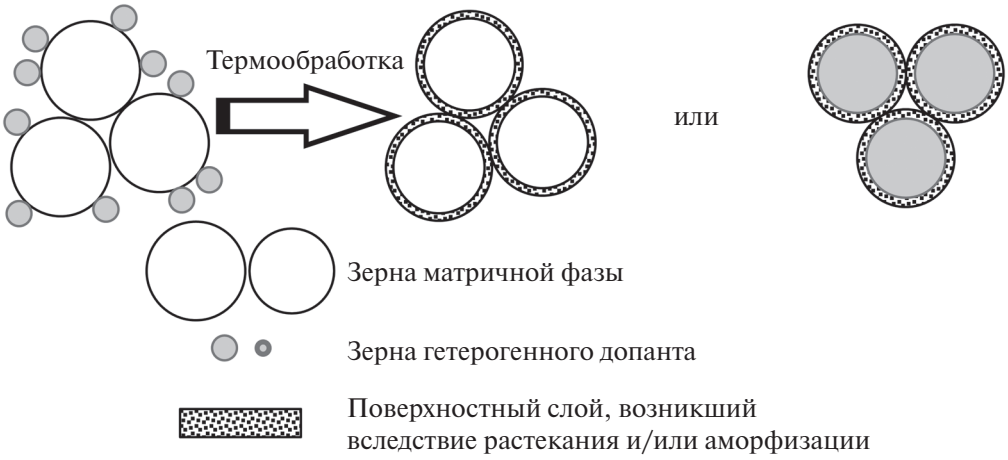

Рис. 7. Схема микроструктурных особенностей композитов в системах с растеканием фазы соли по другой фазе.

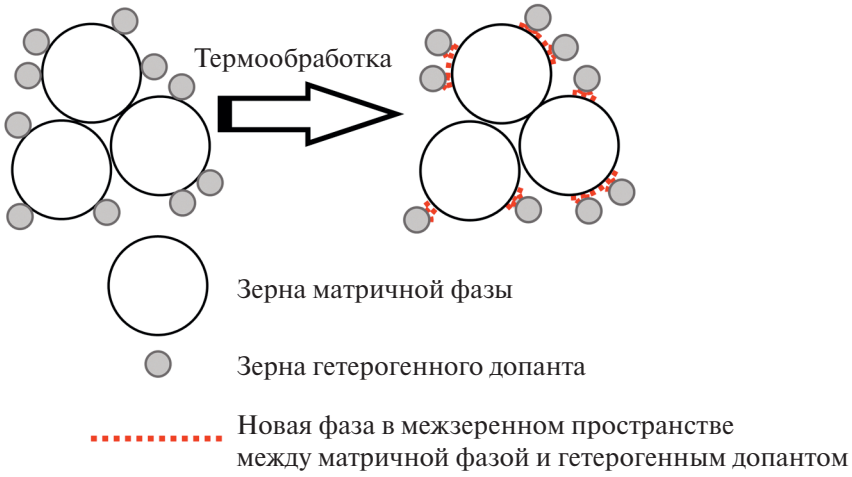

Рис. 8. Схема микроструктурных особенностей композитов в системах с образованием новой высокопроводящей фазы, отличной по составу от исходных фаз.

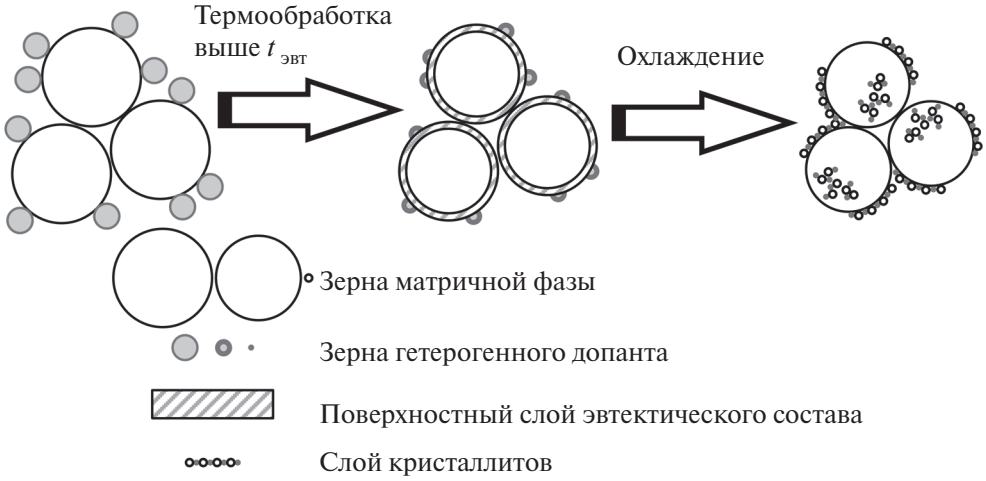

Рис. 9. Схема микроструктурных особенностей композитов в системах с образованием кристаллических разупорядоченных фаз при кристаллизации эвтектики с размером зерен субмикронного размера.

кругом систем, компоненты которых не участвуют в химическом взаимодействии.

Теоретический взгляд на природу композиционного эффекта электропроводности и математическое описание концентрационной зависимости электропроводности композиционных электролитов Джоу Т., Вагнером Дж. [78] и Майером И. [21, 79–83] была предложена модель пространственного заряда. Учитывая малую подвижность плотного слоя, связанного с поверхностью допанта А, проводимость ионной соли определяется диффузным слоем дефектов. При этом показано влияние поверхности на величину концентрации дефектов: при комбинировании граничных условий для возникновения ДЭС (его отсутствие, обогащение катионными вакансиями или, наоборот, обогащение анионными вакансиями) и модельных процессов дефектообразования для композиционных электролитов типа “MX–A” формулируется понятие “степени влияния” поверхности, которое может приводить к значительному росту концентрации дефектов диффузного слоя. Незначительная концентрация приповерхностных дефектов не оказывает влияния на кристаллическую структуру, соответственно, можно допустить равенство подвижности дефектов диффузного слоя и их подвижности в объеме кристалла. ДЭС в перпендикулярном направлении поверхности кристалла должен препятствовать переносу ионов вследствие повышенного сопротивления одного из слоев из-за низкой концентрации наиболее подвижных носителей. При незначительном сопротивлении плотного слоя из-за его малой толщины, барьерным слоем считается обедненный по наиболее подвижным дефектам диффузный слой.

При рассмотрении морфологии композиционного образца [79–82] как фазы ионной соли (матрицы), покрытой слоем частиц оксида (гетерогенного допанта), в композите происходит перераспределение компонентов и их межфазное взаимодействие. Это приводит к перекрыванию двойных электрических слоев на поверхности компонентов, соответственно, необходим учет объемной доли ДЭС при расчете значений электропроводности по уравнению:

$$\sigma = (1 - f)\sigma_\infty + 3e\gamma\frac{2\lambda_D}{L} f\upsilon_V\sqrt{n_\infty n_{V0}}, \qquad (1)$$

где γ – доля ДЭС, принимающих участие в проводимости (для статистических смесей $1/3 \leqslant \gamma \leqslant 2/3$); $3(2\lambda_D/L)$ – объемная доля ДЭС; n_{V0} – концентрация катионных вакансий; σ_∞ и n_∞ – объемные электропроводность и концентрация вакансий, соответственно; υ_V – подвижность вакансий.

В качестве альтернативного описания концентрационной зависимости электропроводности для композитов можно упомянуть феноменологические модели: модель перколяции (протекания) и модель смешения, учитывающей изменение морфологических и микроструктурных особенностей композиционных образцов при увеличении содержания гетерогенного допанта.

В теории перколяции (протекания) вводится понятие перколяционного порога (порога протекания) [84–88]. Это понятие определяется значением концентрации добавки, при достижении которой значения электропроводности начинают резко меняться за счет образования непрерывного проводящего кластера в точке перколяционного перехода. Данная модель хорошо описывает проводимость композитов в области порога перколяции, но не предельные случаи количественного содержания допанта [89–95].

На основании уравнения смешения, учитывающего объемные доли компонентов композита, Уваровым Н.Ф. была предложена модифицированная модель смешения [96–98]. При увеличении содержания гетерогенного допанта учтено изменение морфологии композита, а также появление дополнительного вклада в электропроводность композита, обусловленного поверхностным переносом по границам зерен между фазами композита:

$$\sigma^{\alpha(f)} = (1 - f - f_s)\sigma_1^{\alpha(f)} + f_s\sigma_s^{\alpha(f)} + f\sigma_2^{\alpha(f)}, \qquad (2)$$

где f_s и σ_s – объемная доля проводящего поверхностного слоя и его электропроводность. Для учета изменения микроструктуры композитов с увеличением содержания добавки вводится коэффициент α, который зависит от объемных долей фаз в композите $\alpha \equiv \alpha(f) = (1–f)\alpha_1 + f\alpha_2$, где α_1 и α_2 – параметры, отражающие морфологию композита в граничных условиях ($f \to 0$ и $f \to 1$).

Оценка объемной доли образующегося проводящего слоя, который рассматривается как поверхностная фаза, происходит в соответствии с уравнением:

$$f_s = \left(\frac{2\beta\lambda}{L_2}\right) f(1 - f), \qquad (3)$$

где β – геометрический коэффициент для частиц (в модели кубических блоков принимает значение 3 для кубических частиц), λ – толщина поверхностного слоя, L_2 – средний размер частиц гетерогенного допанта.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре проведено обобщение результатов гетерогенного допирования с точки зрения влияния на электропроводность солей, простых и сложных оксидов. Систематизированы данные по величине композиционного эффекта и факторам его обуславливающими. В качестве основной причины увеличения электропроводности рассматриваются поверхностные явления, которые сопровождаются

формированием различных морфологических особенностей в композитах. Представлены общие схемы микроструктурных преобразований при гетерогенном допировании.

При упрощении понимания природы композиционного эффекта, рассмотрение поверхностных изменений обычно относят к границе раздела фаз, составляющих композит. При этом значительную роль играет как соотнесение вкладов поверхностных и объемных свойств для фазы-допанта и/или гетерогенного допанта, так и их природа. Под природой фаз понимается их химическая природа, морфологические особенности (дисперсность, пористость и т.д.), поверхностные свойства фазы, поверхностное разупорядочение, что обуславливает различный для различных систем характер взаимодействия фаз композита по поверхности границ их раздела. Также необходимо при интерпретации композиционного эффекта принимать во внимание разную электрическую природу матричной фазы и фазы гетерогенного допанта.

Таким образом, увеличение количества изученных композиционных систем не только актуализирует перспективность стратегии модифицирования известных электролитов методом гетерогенного допирования, но и заставляет расширять ряд факторов, используемых для интерпретации наблюдаемых экспериментальных данных.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (№ проекта 123031300049-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Yaroslavtsev A.B.* // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 11. P. 1255. https://doi.org/10.1070/RCR4634
2. *Liang C.C.* // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. № 10. P. 1289. https://doi.org/10.1149/1.2403248
3. *Jain S.L., Lakeman J.B., Pointon K.D. et al.* // J. Fuel Cell Sci. Technol. 2006. V. 4. № 3. P. 280. https://doi.org/10.1115/1.2743073
4. *Zhu B.* // Int. J. Energy. Res. 2006. V. 30. № 11. P. 895. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/er.1195
5. *Hui R., Wang Z., Yick S. et al.* // J. Power Sources. 2007. V. 172. № 2. P. 840. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.036
6. *Belousov V.V, Fedorov S.V.* // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. № 1. P. 44. https://doi.org/10.1070/RC2012v081n01ABEH004209
7. *Belousov V.V, Schelkunov V.A., Fedorov S.V et al.* // Electrochem. Commun. 2012. V. 20. P. 60. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.04.001
8. *Lee S., Kim M., Hwang M. et al.* // Exp. Therm. Fluid. Sci. 2013. V. 49. P. 94. https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2013.04.006
9. *Kul'Bakin I.V., Fedorov S.V., Vorob'ev A.V. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2013. V. 49. № 9. P. 982. https://doi.org/10.1134/S1023193513090085
10. *Lyskov N.V, Metlin Yu.G., Belousov V.V et al.* // Solid State Ion. 2004. V. 166. № 1. P. 207. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.10.008
11. *Belousov V.V.* // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. № 9. P. 2361. https://doi.org/10.1007/s10853-005-1959-y
12. *Fedorov S.V, Belousov V.V, Vorobiev A.V.* // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. № 12. P. F241. https://doi.org/10.1149/1.2990701
13. *Belousov V.V, Fedorov S.V, Vorobiev A.V.* // J. Electrochem. Soc. 2011. V. 158. № 6. P. B601. https://doi.org/10.1149/1.3561425
14. *Kul'bakin I.V, Fedorov S. V, Vorob'ev A. V et al.* // Russ. J. Electrochem. 2013. V. 49. № 9. P. 878. https://doi.org/10.1134/S1023193513090085
15. *Yu Q., Jiang K., Yu C. et al.* // Chin. Chem. Lett. 2021. V. 32. № 9. P. 2659. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.03.032
16. *Yao P., Yu H., Ding Z. et al.* // Front. Chem. 2019. V. 7. https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00522
17. *Yaroslavtsev A.B., Karavanova Yu.A., Safronova E. Yu.* // Pet. Chem. 2011. V. 51. № 7. P. 473. https://doi.org/10.1134/S0965544111070140
18. *Golubenko D.V., Shaydullin R.R., Yaroslavtsev A.B.* // Colloid Polym. Sci. 2019. V. 297. № 5. P. 741. https://doi.org/10.1007/s00396-019-04499-1
19. *Yaroslavtsev A.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. № 3.
20. *Yaroslavtsev A.B.* // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 11. P. 1255. https://doi.org/10.1070/RCR4634
21. *MaierJ.* // Prog. Solid State Chem. 1995. V. 23. № 3. P. 171. https://doi.org/10.1016/0079-6786(95)00004-E
22. *Mateyshina Y., Alekseev D., Uvarov N.* // Mater. Today Proc. 2019: pp. 373–376 https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.094
23. *Alekseev D.V., Mateyshina Y.G., Uvarov N.F.* // Russ. J. Electrochem. 2021. V. 57. № 10. P. 1037. https://doi.org/10.1134/S1023193521100037
24. *Alekseev D.V., Mateyshina Y.G., Komarov V.Y. et al.* // Mater. Today Proc. 2020. V. 31. №3. P. 576. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.522
25. *Matsui T., Kukino T., Kikuchi R. et al.* // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. № 18. P. 3719. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.10.026
26. *Muroyama H., Matsui T., Kikuchi R. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 39. P. 15532. https://doi.org/10.1021/jp8043362

27. *Ponomareva V.G., Shutova E.S., Lavrova G.V.* // Inorg. Mater. 2008. V. 44. № 9. P. 1009. https://doi.org/10.1134/S0020168508090185
28. *Muroyama H., Akagi T., Matsui T. et al.* // Solid State Ion. 2012. V. 225. P. 663. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.03.037
29. *Kikuchi R., Ogawa A., Matsuoka T. et al.* // Solid State Ion. 2016. V. 285. P. 160. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.10.008
30. *Loginov A.V., Bagavieva S.K., Aparnev A.I. et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. № 3. P. 496. https://doi.org/10.1134/S1070427217030259
31. *Ulikhin A.S., Novozhilov D.V, Khusnutdinov V.R. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2022. V. 58. № 7. P. 580. https://doi.org/10.1134/S102319352207014X
32. *Kosheleva E.V, Pentin M.A., Kalinina L.A. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. № 7. P. 790. https://doi.org/10.1134/S1023193517070059
33. *Pentin M.A., Ananchenko B.A., Kalinina L.A. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2019. V. 55. № 8. P. 785. https://doi.org/10.1134/S1023193519080111
34. *Pentin M.A., Kalinina L.A., Kosheleva E.V et al.* // Russ. J. Electrochem. 2021. V. 57. № 8. P. 840. https://doi.org/10.1134/S1023193521070107
35. *Ushakova Yu.N., Kalinina L.A., Fominykh E.G. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2005. V. 41. № 6. P. 625. https://doi.org/10.1007/s11175-005-0115-y
36. *Ulihin A.S., Uvarov N.F., Mateyshina Y.G. et al.* // Solid State Ion. 2006. V. 177. № 26-32. P. 2787. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.018
37. *Saito M., Nozaki Y., Tokuno H. et al.* // Solid State Ion. 2009. V. 180. № 6–8. P. 575. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.09.009
38. *Li Z.* // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. № 24. P. 7298. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.07.006
39. *Mateyshina Y., Slobodyuk A., Kavun V. et al.* // Solid State Ion. 2018. V. 324. P. 196. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.04.026
40. *Rabadanov K.S., Gafurov M.M., Kubataev Z.Y. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2019. V. 55. № 6. P. 573. https://doi.org/10.1134/s0424857019060173
41. *Luo Y., Gao H., Zhao X.* // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 6. P. 8387. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.045
42. *Kubataev Z.Yu., Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh. et al.* // Electrochem. Mater. and Technol. 2024. V. 3. № 1. P. 20243030. https://doi.org/10.15826/elmattech.2024.3.030
43. *Ponomareva V.G., Lavrova G.V.* // Solid State Ion. 2001. V. 145. № 1–4. P. 197. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00957-2
44. *Ponomareva V., Shutova E.* // Solid State Ion. 2007. V. 178. № 7–10. P. 729. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.02.035
45. *Aparnev A.I., Loginov A.V., Uvarov N.F. et al.* // Appl. Sci. 2023. V. 13. № 8. P. 5038. https://doi.org/10.3390/app13085038
46. *Lavrova G.V, Shutova E.S., Ponomareva V.G. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2013. V. 49. № 7. P. 718. https://doi.org/10.1134/S1023193513070094
47. *Mateyshina Y.G., Alekseev D. V, Khusnutdinov V.R. et al.* // Mater. Today Proc. V. 12. № 1. P. 13. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.206
48. *Alekseev D., Khusnutdinov V., Mateyshina Y.* // MATEC Web of Conferences. 2021. V. 340. P. 01038. https://doi.org/10.1051/matecconf/202134001038
49. *Stenina I.A., Kulova T.L., Skundin A.M. et al.* // Mater. Res. Bull. 2016. V. 75. P. 178. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.050
50. *Kozlova A., Uvarov N., Ulihin A.* // Mater. 2022. V. 15. № 17. https://doi.org/10.3390/ma15176079
51. *Спесивцева В.С.* // Международный научный Журн. Альтернативная энергетика и экология. 2011. № 6. P. 21.
52. *Alyabysheva I.V, Kochetova N.A., Matveev E.S. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2017. V. 81. № 3. P. 384. https://doi.org/10.3103/S1062873817030030
53. *Kochetova N., Alyabysheva I., Animitsa I.* // Solid State Ion. 2017. V. 306. P. 118. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.03.021
54. *Alyabysheva I.V, Kochetova N.A., Matveev E.S. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2019. V. 55. № 8. P. 778. https://doi.org/10.1134/S1023193519080032
55. *Kochetova N.A., Alyabysheva I.V., Matveev E.S. et al.* // J. of Siberian Federal University. Chem. 2023. V. 16. № 3. P. 383.
56. *Porotnikova N., Khrustov A., Farlenkov A. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. № 4. P. 6180. https://doi.org/10.1021/acsami.1c20839
57. *Koteneva E.A., Pestereva N.N., Animitsa I.E. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. № 7. P. 739. https://doi.org/10.1134/S1023193517070060
58. *Guseva A.F., Pestereva N.N., Otcheskikh D.D. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2019. V. 55. № 6. P. 544. https://doi.org/10.1134/S1023193519060090
59. *Pestereva N.N., Guseva A.F., Kuznetsov D.K. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 12. P. 2482. https://doi.org/10.1134/S0036024420120213
60. *Guseva A.F., Pestereva N.N., Vostrotina E.L. и др.* // Russ. J. Electrochem. 2020. V. 56. № 5. P. 447. https://doi.org/10.31857/s0424857020050035
61. *Guseva, Pestereva N., Otcheskikh D. et al.* // Solid State Ion. 2021. V. 364. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115626
62. *Pestereva N.N., Guseva A.F., Dahle Y.A.* // Russ. J. Electrochem. 2021. V. 57. № 8. P. 817. https://doi.org/10.1134/S1023193521080097

63. *Guseva A.F., Pestereva N.N., Pyrlik E.V. et al.* // Inorg. Mater. 2022. V. 58. № 6. P. 612. https://doi.org/10.1134/S0020168522060036
64. *Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н.* // Журн. Неорг. Хим. 2023. Т. 68. № 3. С. 426. https://doi.org/10.31857/S0044457X2260164X
65. *Pestereva N.N., Guseva A.F., Belyatova V.A. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2023. V. 59. № 8. P. 573. https://doi.org/10.1134/S1023193523080062
66. *Guseva A.F., Pestereva N.N., Kuznetsov D.K. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2023. V. 59. № 4. P. 284. https://doi.org/10.1134/S1023193523040079
67. *Guseva A., Pestereva N., Uvarov N.* // Solid State Ion. 2023. V. 394. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116196
68. *Kovalenko A.N., Tugova E.A.* // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2018. P. 641. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-5-641-662
69. *Neiman A.Ya., Pestereva N.N., Sharafutdinov A.R. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2005. V. 41. № 6. P. 598. https://doi.org/10.1007/s11175-005-0112-1
70. *Partin G.S., Pestereva N.N., Korona D.V. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2015. V. 51. № 10. P. 945. https://doi.org/10.1134/S1023193515100109
71. *Loginov A. V, Bagavieva S.K., Aparnev A.I. et al.* // Russю J. Applied Chemistry 2017. V. 90. № 3. P. 496. https://doi.org/10.1134/S1070427217030259
72. *Loginov A. V, Mateyshina Yu.G., Aparnev A.I. et al.* // Russian J. Appl. Chem. 2018. V. 91. № 10. P. 1660. https://doi.org/10.1134/S1070427218100130
73. *Loginov A. V, Aparnev A.I., Uvarov N.F.* // Inorg. Mater. 2022. V. 58. № 4. P. 420. https://doi.org/10.1134/S0020168522040094
74. *Loginov A. V., Aparnev A.I., Uvarov N.F.* // Inorg. Mater. 2022. V. 58. № 8. P. 814. https://doi.org/10.1134/S0020168522080088
75. *Uvarov N.F.* // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. № 7. P. 700. https://doi.org/10.1134/S1023193517070151
76. *Rey J.F.Q., Ferreira F.F., Muccillo E.N.S.* // Solid State Ion. 2008. V. 179. № 21–26. P. 1029. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.12.007
77. *Ponomareva V.G., Bagryantseva I.N.* // Phys. Solid State. 2017. V. 59. № 9. P. 1829. https://doi.org/10.1134/S1063783417090244
78. *Jow T., Wagner J.B.* // J. Electrochem. Soc. 1979. V. 126. № 11. P. 1963. https://doi.org/10.1149/1.2128835/META
79. *Maier J.* // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. № 3. P. 309 https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90172-6
80. *Maier J.* // PCCP. 1984. V. 88. № 11. P. 1057. https://doi.org/10.1002/BBPC.198400007
81. *Maier J.* // Mater. Res. Bull. 1985. V. 20. № 4. P. 383. https://doi.org/10.1016/0025-5408(85)90005-4
82. *Maier J., Reichert B.* // PCCP. 1986. V. 90. № 8. P. 66. https://doi.org/10.1002/BBPC.19860900809
83. *Jow T., Wagner J.B.* // J. Electrochem. Soc. 1979. V. 126. № 11. P. 1963. https://doi.org/10.1149/1.2128835/META
84. *Nan C., Smith D.* // Mater. Sci. Eng., B. 1991. V. 10. № 2. P. 99. https://doi.org/10.1016/0921-5107(91)90115-C
85. *Jiang S., Wagner J.* // J. Phys. Chem. Solids. 1995. V. 56. № 8. P. 1113. https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00026-7
86. *McLachlan D.S., Blaszkiewicz M., Newnham R.E.* // J. Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 8. P. 2187. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb07576.x
87. *Kirkpatrick S.* // Rev. Mod. Phys. 1973. V. 45. № 4. P. 574. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.45.574
88. *Шкловский Б.И.* // Успехи физических наук. 1975. Т. 117. № 11. С. 401.
89. *Нетушил А.В.* // Электричество. 1975. № 10. С. 1.
90. *Bánhegyi G.* // Colloid. Polym. Sci. 1986. V. 264. № 12. P. 1030. https://doi.org/10.1007/BF01410321
91. *Newnham R.E.* // Ferroelectr. 1986. V. 68. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1080/00150198608238734
92. *Nan C.W.* // Prog. Mater. Sci. 1993. V. 37. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1016/0079-6425(93)90004-5
93. *Roman H.E., Bunde A., Dieterich W.* // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. № 5. P. 3439. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.3439
94. *Dieterich W., Dürr O., Pendzig P. et al.* // Phys. A: Stat. Mech. Appl. 1999. V. 266. № 1–4. P. 229. https://doi.org/10.1016/S0378-4371(98)00597-4
95. *Bunde A.* // Solid State Ion. 1995. V. 75. P. 147. https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)00146-J
96. *Uvarov N.F.* // Dokl. Phys. Chem. 1997. V. 353. № 1. P. 116.
97. *Uvarov N.F.* // Solid State Ion. 2000. V. 136–137. P. 1267. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00585-3
98. *Uvarov N.F.* // Solid State Ion. 2017. V. 302. P. 19. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.021

Composite Solid Electrolytes

E. S. Matveev*

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin

**e-mail: Egor.Matveev@urfu.ru*

The review describes composite electrolytes based on classical salt matrix phases, and also shows the possibilities of creating composites using simple or complex oxide matrices, where simple substances, salts, simple and complex oxides are used as heterogeneous dopant. The magnitude of the composite effect of electrical conductivity is discussed from the point of view of various theories of its quantitative description. The reasons for the occurrence of the composite effect are summarized. The effect of increasing ionic conductivity is due to the disorder of the surface layer in the intergranular space, amorphization or spreading of the matrix phase or the phase of heterogeneous dopant over the surface of the other phase due to the difference in surface energy, as well as the possibility of joint manifestation of these effects when using complex oxide eutectic composites with treatment above the temperature of the eutectic system.

Keywords: composite solid electrolytes, composite effect, ionic conductivity, electrochemical devices, SOFC, functional properties, ceramic membranes