

В.А.Колесников¹, О.С.Халенов², Я.Ж.Байсагов¹, В.М.Юров¹

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

²Институт высоких технологий, Алматы (E-mail: exciton@list.ru)

Влияние влажности на ионную проводимость композитных электролитов

В статье представлены экспериментальные результаты и их теоретические модели по влиянию влажности на композитные электролиты на основе сульфата калия. Обнаружено, что введение окислов некоторых металлов в смешанные соединения сульфатов калия, бария и кальция резко изменяет ионную проводимость последних. Установлено, что изменение влажности атмосферы в диапазоне 10–75 % приводит к изменению ионной проводимости композитов на несколько порядков. Однако для разных составов композитов этот эффект отличается по величине его проявления. Предложена модель, позволяющая объяснить полученные экспериментальные результаты.

Ключевые слова: электролиты, композиты, влажность, ионная проводимость, термодинамика.

Введение

Ионная проводимость твердых тел исследуется с середины XIX века и стала классическим разделом физики твердого тела [1, 2]. Единственной причиной ионного транспорта в беспримесных кристаллах диэлектрика является разупорядочение кристаллической решетки, связанное с образованием точечных дефектов.

Этот факт послужил толчком для развития физики и химии несовершенных кристаллов, основы которых были заложены Френкелем [3] и Шоттки [4] и затем развиты в большом числе работ [5–9].

Середина 60-х годов XX века ознаменовалась открытием суперионных кристаллов, таких как RbAg_4I_5 , $\beta\text{-Li}_2\text{SO}_4$ и др. Суперионные проводники характеризуются высокой проводимостью, сравнимой в некоторых случаях с проводимостью ионных расплавов и концентрированных водных растворов солей. Равновесная концентрация носителей тока в суперионных проводниках высока и сравнима по величине с общим количеством подвижных ионов в решетке [10]. Суперионный проводник можно приближенно представить как упорядоченную систему, состоящую из двух подрешеток, одна подрешетка которой полностью упорядочена и образует жесткий каркас, а другая полностью разупорядочена и напоминает жидкую фазу, заполняющую каркас.

М.О'Кифф предложил классификацию всех ионных солей на три основные группы, основываясь на предположении, что образование суперионной фазы является «подплавлением» подрешетки [11].

Класс 1. Нормальные соединения, обладающие низкой ионной проводимостью и не имеющие фазовых переходов перед плавлением. К этому классу относится подавляющее число ионных солей (галогениды щелочных металлов и др.). Их транспортные свойства описываются традиционной моделью образования и миграции дефектов. Все эти соединения имеют высокие значения энтропии плавления.

Класс 2. Ионные соли, в которых происходит фазовый переход в суперионное состояние (подкласс 2 а) или в состояние с повышенной проводимостью (подкласс 2 б). Эти соединения характеризуются сравнимыми по величине изменениями термодинамических характеристик при фазовом переходе и плавлении.

Класс 3. Соединения с размытым фазовым переходом в суперионное состояние. Такими свойствами обладают соединения со структурой флюорита. Энтропия плавления таких веществ обычно низка.

Типичными представителями суперионных проводников являются высокотемпературные фазы Li_2SO_4 , наблюдаемые и у других сульфатов [12, 13]. В ряду сульфатов при переходе от соли цезия к сульфату лития наблюдается монотонный переход от соединений класса 1 (Cs_2SO_4) через соединения подкласса 2б (Rb_2SO_4 , K_2SO_4 , Na_2SO_4) к подклассу 2а (Li_2SO_4).

Для описания фазовых переходов в суперионное состояние было предложено много моделей, но наибольшее распространение получила модель, рассмотренная в работе [14].

В последние годы интенсивно ведутся работы по синтезу суперионных соединений, термодинамически стабильных при комнатных и низких температурах. Для этого широко используется метод гомофазного допирования различными добавками. Однако традиционные методы допирования зачастую ограничены плохой растворимостью допанта.

Во многих случаях проводимость поликристаллических образцов оказывается выше, чем у монокристалла. Как правило, это связано с образованием множества свободных поверхностей при диспергировании, образованием двойного электрического слоя и появлением сильного электрического поля в приповерхностной области кристалла.

В настоящее время в зарубежной литературе эффект образования избыточной концентрации точечных дефектов на поверхности ионных кристаллов, как следствие, образования двойного электрического слоя, описывается моделью Френкеля-Кливера [15]. Имеется и альтернативная модель, предложенная И.М. Лифшицем и Я.И.Гегузиным [16].

В 1973 году С.Лианг обнаружил увеличение ионной проводимости на несколько порядков в системе, состоящей из иодида лития, характеризующегося сравнительно низкой катионной подвижностью, и мелкодисперсного оксида алюминия, являющегося диэлектриком [17]. Смесь двух веществ, не склонных к химическому взаимодействию, приобрела вдруг новое свойство. Быстрое признание этого открытия и обширный поток работ, выполненных в последующие годы, были обусловлены перспективами использования подобных систем для конструирования конденсаторов и литиевых источников тока с высокой емкостью.

Обобщение работ по свойствам композитов на основе твердых электролитов с высокой ионной проводимостью недавно проведено в работах [18, 19]. Отмечается, что композиционные материалы с ионной проводимостью уже сейчас активно используются для конструирования различных электрохимических устройств, включая системы для очистки воды, разделения продуктов, электрохимического синтеза, топливных элементов, электролизеров для разложения водяного пара, газовых сенсоров и мн. др.

Сложнее дело обстоит с теорией ионной проводимости композитов. Обычно эта задача решается в рамках модельных приближений последовательного и параллельного соединения составляющих элементов этих систем с различным электрическим сопротивлением. Модель для описания проводимости композитов, учитывающая вклад границ раздела, предложена Майером и подробно обсуждается в работе [19]. Однако никакие модели не позволяют объяснить эффект резкого увеличения проводимости композиционных материалов.

Несмотря на значительные успехи в теории электропроводности неупорядоченных и некристаллических систем, эти результаты не могут быть основой для построения теории электропроводности в гетерогенных системах. Дело в том, что в упомянутых выше теориях движение электронов рассматривается в поле неперриодического случайного потенциала, которое создается хаотически расположенными атомами (аморфные полупроводники, стекла, жидкие металлы и т.д.) в пределах гомогенного химического состава. В основе такого рассмотрения также лежит уравнение Шредингера, как и в случае зонной теории кристаллических твердых тел.

В гетерогенной же среде случайным образом расположены не атомы, а микрокристаллиты различных по проводимости веществ. Это существенно усложняет задачу.

Задача облегчается в случае, когда электропроводящие микрокристаллиты представляют собой включения в виде тончайших прожилок и ксеноморфных выделений либо когда они образуют твердые растворы. Так или иначе, создание теории электропроводности гетерогенных сред представляет собой довольно сложную задачу.

Необходимо отметить еще одно важное приложение ионных проводников — это использование их в качестве топливных элементов в водородной энергетике. Во многих странах мира исследования в области водородной энергетике являются приоритетным направлением развития науки и техники и находят все большую финансовую поддержку со стороны как государственных структур, так и частного капитала.

На сегодняшний день основным недостатком этой отрасли является высокая цена одного кВт получаемой водородной энергии, что является серьезным препятствием для строительства водородных электростанций. Однако разрабатываются новые технологии, которые помогут понизить себестоимость водородной энергии, и уже в скором времени менее экологичная угольная энергия будет вытеснена водородной.

Одним из основных направлений водородной энергетики является повышение эффективности топливных элементов путем синтеза новых композитов [20–26]. Обширная информация по этому вопросу содержится в работе [27].

Таким образом, ионная проводимость твердых тел из скромного раздела физики твердого тела превратилась в обширную область исследований. Поэтому она и получила соответствующее название — ионика твердого тела. Под таким названием опубликовано 2 тома монографии [28, 29], где наиболее подробно рассмотрены упомянутые выше вопросы.

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты и их теоретические модели по влиянию влажности на композитные электролиты на основе сульфата калия.

Объекты и методика эксперимента

Кристаллы сульфата калия являются представителями ионно-ковалентных соединений, так как между катионом калия K^+ и сульфат-анионом SO_4^{2-} существует, в основном, ионная связь, а между атомами сульфат-аниона — ковалентная. Это классический высокотемпературный ($T = 587^\circ C$) сегнетоэластик, у которого фазовый переход 1-го рода имеет некоторые черты фазового перехода 2-го рода. Низкотемпературная орторомбическая фаза P_{mcn} ($\beta-K_2SO_4$) переходит в гексагональную высокотемпературную PG_3/mmc ($\alpha-K_2SO_4$) через промежуточную несоразмерную фазу. Температура плавления кристаллов сульфата калия $1069^\circ C$. Температура кипения $t_{кип} > 1700^\circ C$. Растворимость при $20^\circ C$ $S = 11,1$ г/100 мл H_2O . Кристаллы сульфата калия обладают малой ионной проводимостью порядка 10^{-14} (Ом $см^{-1}$) при комнатной температуре.

Структура и свойства кристаллов сульфата калия подробно описаны в работах [30, 31]. В [31] описана технология получения композитов на основе сульфата калия, но в настоящей работе использованы более сложные композиты, включающие в свой состав дополнительно окислы алюминия и магния.

Для приготовления таблеток K_2SO_4 и $BaSO_4$ с добавками Al_2O_3 и MgO брались реактивы марки «хч», размалывались по отдельности в агатовой ступке, затем в заданном соотношении ссыпались в пробирку и тщательно перемешивались. Из полученного порошка прессовались таблетки диаметром 11 мм толщиной 2–3 мм в стальной прес-форме при давлении 2 Т/см². Таблетки спекались при температуре $900^\circ C$ 24 ч на воздухе.

Схема опытной лабораторной установки для определения вольт-амперных характеристик исследуемых образцов представлена на рисунке 1.

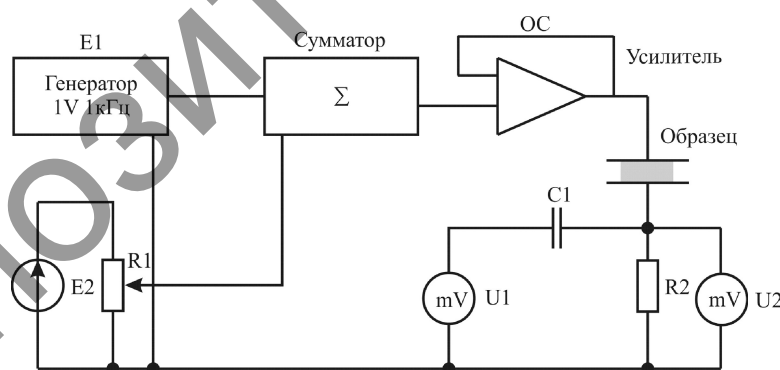


Рисунок 1. Схема установки для измерения вольт-амперных характеристик исследуемых образцов

Установка содержит:

- источник переменного напряжения E1 на 5 В, выполненного в виде отдельного модуля, интегрированного в стандартную отладочную материнскую плату AS-megaM фирмы Atmel на основе RISC микроконтроллера ATmega 128;
- источник постоянного напряжения E2 на 100 В, выполненного по классической схеме, содержащей трансформатор, выпрямитель и модуль фильтра;
- сумматор, выполненный на операционном усилителе LM358;
- усилитель тока, выполненный на операционном усилителе LM358;

- плоские медные электроды для подключения исследуемого образца;
- милливольтметры переменного и постоянного тока U1 и U2 и потенциометр R1.

Генерируемое источником E1 переменное напряжение и регулируемое потенциометром R1 постоянное напряжение от источника E2 суммируются в сумматоре. Сумма напряжений усиливается усилителем тока и подается на исследуемый образец. Ток, протекающий через образец, образован тремя составляющими: постоянным и переменным токами проводимости, зависящими от сопротивления образца, и током смещения, зависящим от емкости образца. Ток, протекающий через резистор R2, соответствует току, протекающему через образец. Переменную и постоянную составляющие падения напряжения на резисторе R2 позволяют оценить милливольтметры U1 и U2.

Создание заданной влажной атмосферы в измерительной ячейке осуществлялось по стандартной методике с использованием насыщенных растворов различных солей [32].

Результаты эксперимента

На рисунке 2 представлена измеренная вольт-амперная характеристика керамики $K_2SO_4 + 30\% BaSO_4$ при различных значениях влажности, а на рисунке 3 — зависимость сопротивления от влажности. Видно, что с ростом напряжения до 200 В сопротивление образца практически не изменяется, а с увеличением влажности сопротивление уменьшается практически линейно.

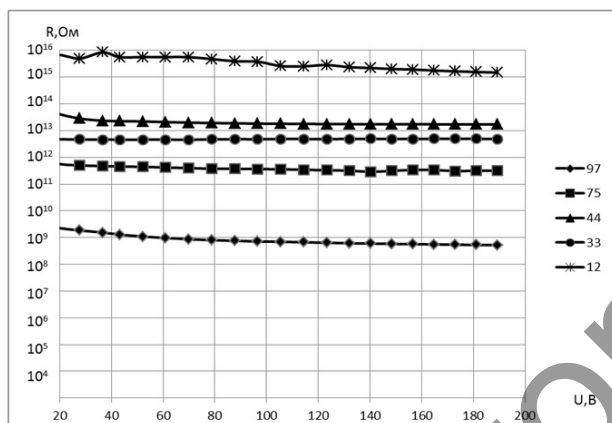


Рисунок 2. Вольт-амперная характеристика керамики $K_2SO_4 + 30\% BaSO_4$ при разных значениях влажности

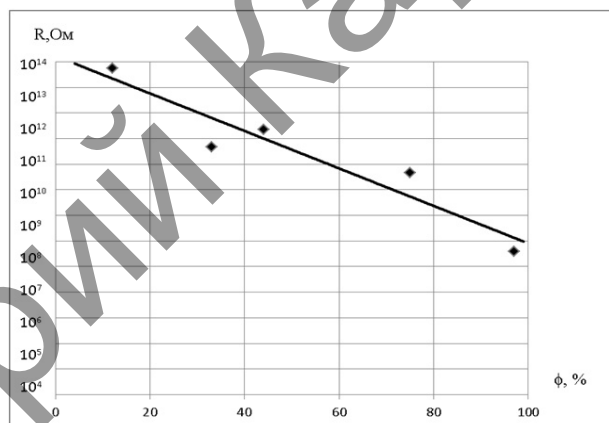


Рисунок 3. Зависимость сопротивления керамики $K_2SO_4 + 30\% BaSO_4$ от относительной влажности

Аналогичные измерения были проведены для керамик $K_2SO_4 + 30\% CaSO_4$ (рис. 4 и 5).

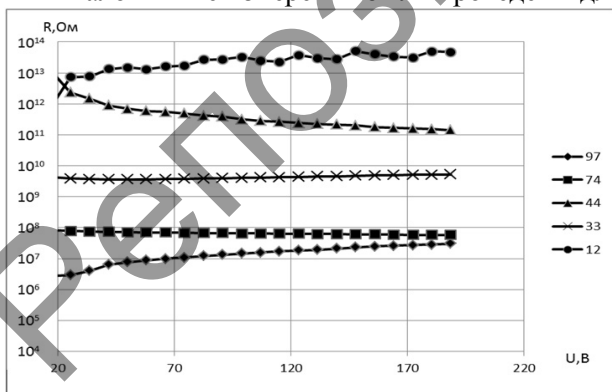


Рисунок 4. Вольт-амперная характеристика керамики $K_2SO_4 + 30\% CaSO_4$ при разных значениях влажности

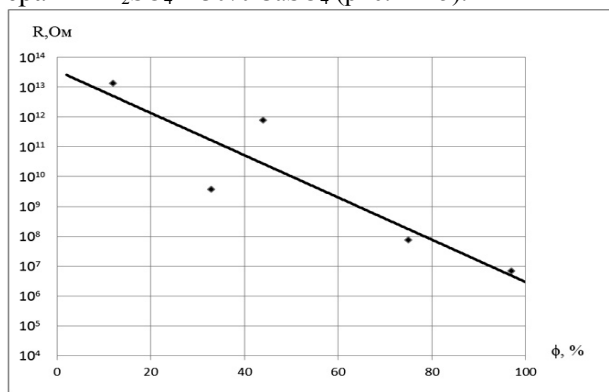


Рисунок 5. Зависимость сопротивления керамики $K_2SO_4 + 30\% CaSO_4$ от относительной влажности

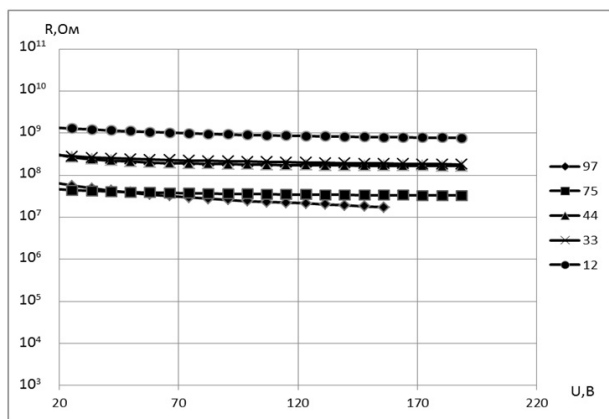


Рисунок 6. Вольт-амперная характеристика керамики $K_2SO_4 + 15\% CaSO_4 + 15\% Al_2O_3$ при разных значениях влажности

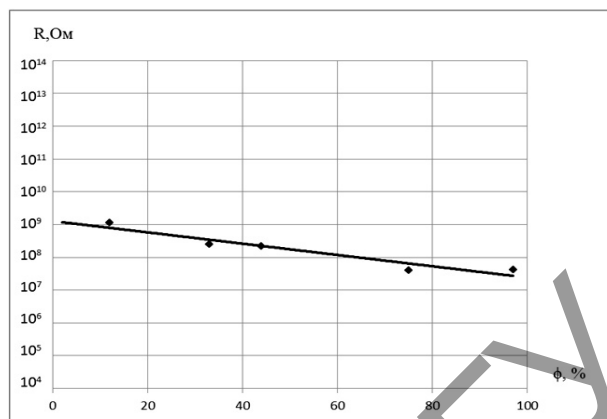


Рисунок 7. Зависимость сопротивления керамики $K_2SO_4 + 15\% CaSO_4 + 15\% Al_2O_3$ от влажности

Добавление в керамику $K_2SO_4 + 15\% CaSO_4$ окиси алюминия (Al_2O_3) приводит к увеличению проводимости на 4 порядка, как и в экспериментах Лианга (рис. 6), однако чувствительность к изменению влажности резко падает (рис. 7).

К аналогичным эффектам приводит и введение окиси магния (рис. 8), хотя величина эффекта менее выражена. Однако наблюдается резкая зависимость от влажности (рис. 9).

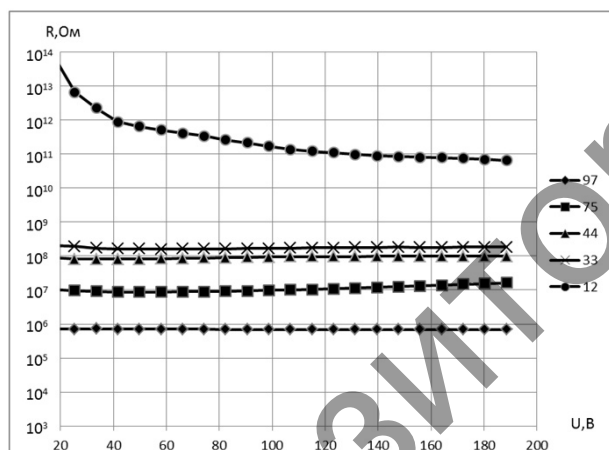


Рисунок 8. Вольт-амперная характеристика керамики $K_2SO_4 + 15\% CaSO_4 + 15\% MgO$ при разных значениях влажности

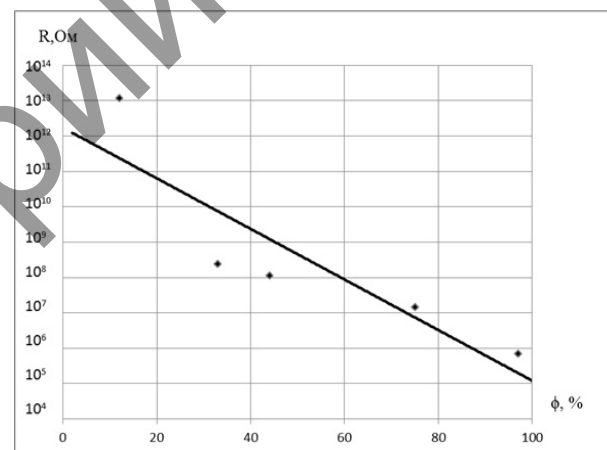


Рисунок 9. Зависимость сопротивления керамики $K_2SO_4 + 15\% CaSO_4 + 15\% MgO$ от влажности

Обсуждение результатов эксперимента

На основе статистической неравновесной термодинамики в работах [33, 34] нами предложена модель электропроводности твердых электролитов. Для плотности тока в гетерогенной среде получено выражение

$$j = \frac{kT}{C_1} \frac{eE}{G^0} \cdot \bar{N}, \quad (1)$$

где $C_1 = 2\Delta S k \tau_p / \tau = const$; ΔS — изменение энтропии при переходе электрона из возбужденного состояния в основное; τ — время жизни возбужденного состояния; τ_p — время релаксации; e — заряд электрона; E — напряженность электрического поля.

Когда $\bar{N} = const$, мы из (1) имеем закон Ома в дифференциальной форме:

$$j = \sigma E, \quad (2)$$

где проводимость

$$\sigma = \frac{kT}{C_1} \frac{e\bar{N}}{G^0}. \quad (3)$$

Таким образом, гетерогенность среды будет сказываться на ее электропроводности через энергию Гиббса G^0 .

В случае преобладания поверхностной проводимости $G^0 = \alpha S$, где α — поверхностное натяжение; S — площадь поверхности образца. В этом случае резкое увеличение проводимости композита может быть обусловлено значительным изменением межфазного поверхностного натяжения в соответствии с уравнением (3).

В рамках такой модели полученные нами и результаты С. Лианга, упомянутые выше, следует рассматривать с точки зрения того факта, что мелкодисперсный оксид алюминия выступает в качестве поверхностно-активного вещества по отношению к сульфату калия и лития, резко изменяя межфазное поверхностное натяжение.

Экспериментальное определение поверхностного натяжения твердых тел затруднено тем, что их молекулы (атомы) лишены возможности свободно перемещаться. Исключение составляет пластическое течение металлов при температурах, близких к точке плавления, когда подвижность поверхностных атомов становится заметной. Дефекты кристаллической решетки, главным образом дислокации, ребра и вершины кристаллов, границы зёрен поликристаллических тел, выходящие на поверхность, вносят свой вклад в свободную поверхностную энергию.

В настоящее время оценить поверхностную энергию поликристаллических твердых тел довольно сложно. Единственная возможность — это оценка поверхностного натяжения, исходя из знания этих величин для чистых компонент при условии ее аддитивности.

В таблицах 1 и 2 приведены значения поверхностного натяжения ряда металлов, полученные нами в работе [35].

Т а б л и ц а 1

Поверхностное натяжение оксидов щелочных и щелочноземельных металлов

Соединение	α , Дж/м ²	α , Дж/м ² ($T = 300$ К)	Соединение	α , Дж/м ²	α , Дж/м ² ($T = 300$ К)
Li ₂ O	0,588	0,173	BeO	2,025	0,602
Na ₂ O	0,482	0,143	MgO	1,200	0,359
K ₂ O	0,438	0,131	CaO	1,454	0,436
Rb ₂ O	0,406	0,121	SrO	1,339	0,399
Cs ₂ O	0,393	0,118	BaO	1,278	0,384

Т а б л и ц а 2

Поверхностное натяжение оксидов металлов подгруппы бора и углерода [35]

Соединение	α , Дж/м ²	α , Дж/м ² ($T = 300$ К)	Соединение	α , Дж/м ²	α , Дж/м ² ($T = 300$ К)
Al ₂ O ₃	1,213	0,360	SiO ₂	2,192	0,655
Ga ₂ O ₃	0,394	0,124	GeO ₂	1,600	0,437
In ₂ O ₃	0,558	0,165	SnO	0,657	0,199
Tl ₂ O ₃	0,749	0,225	PbO	0,780	0,231

Поскольку мы приняли, что

$$G^0 = \sum_{i=1}^n X_i G_i^0, \quad (4)$$

где X_i — концентрация i -ой компоненты, то эффект увеличения проводимости будет связан с уменьшением энергии Гиббса в соответствии с уравнением (3).

Действительно, если учесть, что поверхностное натяжение сульфатов при комнатной температуре составляет более 1,5 Дж/м², то согласно таблицам 1 и 2 введение окислов металла будет понижать энергию Гиббса и, соответственно, увеличивать ионную проводимость композита.

Наличие влаги также будет сказываться на энергии Гиббса, приводя к изменению ионной проводимости, что и наблюдается экспериментально.

Заключение

Несмотря на сложность протекания физических процессов в гетерогенных средах, можно прогнозировать их физические свойства исходя из простой модели, предложенной в настоящей работе.

Работа выполнена по программе МОН РК 055 «Научная и/или научно-техническая деятельность», подпрограмма 101 «Грантовое финансирование научных исследований».

Список литературы

- 1 Зейтц Ф. Современная теория твердого тела. — М.: Гостехтеоретиздат, 1949. — 736 с.
- 2 Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. — М.: ИЛ, 1962. — 222 с.
- 3 Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. — М.: Изд. АН СССР, 1945. — 592 с.
- 4 Wagner C., Schottky W. Theorie der geordneten Mischphasen // Z.Phys. Chem., 1930. — Bd. 11. — P. 163–210.
- 5 Just W. Diffusion in Solids, Liquids and Gases. — N.Y.: Academic Press, 1960. — 450 p.
- 6 Дамаск А., Динс Д. Точечные дефекты в кристаллах. — М.: Мир, 1966. — 251 с.
- 7 Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов. — М.: Мир, 1969. — 654 с.
- 8 Flynn C.P. Defects and Diffusion. — Oxford: Clarendon Press, 1972. — 592 p.
- 9 Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. — М.: Химия, 1978. — 312 с.
- 10 Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. — М.: Наука, 1977. — 175 с.
- 11 O'Keefe M., Hyde B.G. The solid electrolyte transition and melting in salts // Phil. Mag. — 1976. — Vol. 33. — № 2. — P. 219–229.
- 12 Полищук А.Ф. Об одном виде фазовых переходов в кристаллических полях // Журн. физ. хим. — 1973. — Т. 47. — № 8. — С. 1930–1933.
- 13 Полищук А.Ф., Тишура Т.А., Бударина А.И. Природа фазовых переходов у сульфатов щелочных металлов // Укр. хим. журн. — 1974. — Т. 40. — № 2. — С. 120–123.
- 14 Гуревич Ю.А., Харкац Ю.И. Суперионная проводимость твердых тел // Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер. Химия твердого тела. — 1987. — Т. 4. — С. 3–157.
- 15 Mitchell J.W. The role of dislocations in silver halide photography // Imag. Sci. Tech. — 1997. — Vol. 41. — № 1. — P. 1–12.
- 16 Лифишиц И.М., Гегузин Я.И. Поверхностные явления в ионных кристаллах // ФТТ. — 1965. — Т. 7. — № 1. — С. 62–74.
- 17 Liang C.C. Conduction characteristics of the lithium iodide-aluminium oxide solid electrolytes // J.Electrochem. Soc. — 1973. — Vol. 120. — P. 1289–1292.
- 18 Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты. — Новосибирск: Изд. СО РАН, 2008. — 258 с.
- 19 Ярославцев А.Б. Композиционные материалы с ионной проводимостью — от неорганических композитов до гибридных мембран // Успехи химии. — 2009. — Т. 78. — № 11. — С. 1094–1112.
- 20 Schober T., Krug F., Schilling W. Criteria for the application of high temperature proton conductors in Solid oxide fuel cells // Solid State Ionics. — 1997. — Vol. 97. — P. 369–373.
- 21 Iwahara H., Uchida H., Tanaka S. High temperature proton conducting solids oxide fuel cells using various fuels // J. Appl. Electrochem. — 1986. — Vol. 16. — P. 663–668.
- 22 Пальгеев С.Ф. Высокотемпературные протонные твердые электролиты. — Екатеринбург: УрО РАН, 1998. — 82 с.
- 23 Slade Robert C.T., Singh Narendra. The perovskite-type proton-conducting solid electrolyte $BaCe_{0.90}Y_{0.10}O_{3-a}$ in high temperature electrochemical cells // Solid State Ionics. — 1993. — Vol. 61. — № 1–3. — P. 111–114.
- 24 Kreuer K.D. Strategies in the development of proton conducting oxides for fuel cell applications in ionic and mixed conducting ceramics // Electrochemical Society. — 1998. — Vol. PV 97–24. — P. 17–27.
- 25 Shober T. Applications of oxidic high-temperature proton conductors // Solid State Ionics. — 2003. — Vol. 162–163. — P. 277–281.
- 26 Kreuer K.D. On the development of proton conducting materials for technological applications // Solid State Ionics. — 1997. — Vol. 97. — P. 1–15.
- 27 Анимца И.Е. Исследование высокотемпературных оксидных протонных проводников с помощью стабильных изотопов: Дис. ... д-ра хим. наук. — Екатеринбург: Ин-т высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 2011. — 296 с.
- 28 Иванов-Шуц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. — Т. 1. — СПб.: Изд. СПб. ун-та, 2000. — 616 с.
- 29 Иванов-Шуц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. — Т. 2. — СПб.: Изд. СПб. ун-та, 2010. — 998 с.
- 30 Александров К.С., Безносиков Б.В. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). — Новосибирск: Изд. СО РАН, 1993. — 286 с.
- 31 Халенов О.С., Юров В.М., Колесников В.А. Композитные электролиты на основе сульфата калия и их применение. — Караганда: Изд. Казахстанско-Российского ун-та, 2013. — 114 с.
- 32 Виглеб Г. Датчики. Устройство и применение. — М.: Мир, 1989. — 196 с.

33 Юров В.М., Халенов О.С., Закомолкин В.А. Модель электропроводности твердых растворов // Вестник развития науки и образования. — 2010. — № 3. — С. 7–10.

34 Юров В.М., Халенов О.С., Закомолкин В.А. Термодинамическая модель электропроводности твердых электролитов // Вестн. ЕНУ им. Л.Н.Гумилева. Сер. естест.-техн. наук. — № 2 (75). — 2010. — С. 365–371.

35 Юров В.М., Портнов В.С., Лауринас В.Ч. Размерные эффекты и физические свойства малых частиц и тонких пленок. — Караганда: Изд. Казахстанско-Российского ун-та, 2013. — 113 с.

В.А.Колесников, О.С.Халенов, Я.Ж.Байсағов, В.М.Юров

Композиттік электролиттердің иондық өткізгіштігіне ылғалдың әсері

Мақалада калий сульфаты негізінде жасалған композитті электролиттердің өткізгіштігіне ылғалдың әсері жөнінде эксперименталдық нәтижелер келтіріліп, олардың теориялық моделі жасалған. Калий, барий және кальций сульфаттарының қоспасының құрамына металдар тотығын қосу олардың иондық өткізгіштігіне әсер ететіндігі көрсетілген. Ылғалдың деңгейі 10–75 % аралығында өзгергенде композиттердің өткізгіштігі бірнеше есе өзгертіндігі анықталған. Бірақ бұл эффект әр түрлі композиттер үшін мәні жағынан өзгеше. Алынған эксперименталдық нәтижелерді сапалы түсіндіретін модель тұрғызылған.

V.A.Kolesnikov, O.S.Khalenov, Ja.Zh.Baysagov, V.M.Yurov

Influence of humidity on ionic conductivity of composite electrolits

In work experimental results and their theoretical models on influence of humidity on composite electrolits on the basis of sulphate potassium are presented. Introduction of oxides of some metals in the mixed connections of sulphates potassium is revealed, that, barium and calcium sharply changes ionic conductivity of the last. It is established, that change of humidity of atmosphere in a range 10–75 % leads to change of ionic conductivity of composites on some usages. However for different structures of composites this effect differs on size of its display. The model allowing qualitatively to explain received experimental results is offered.

References

- 1 Zeytts F. *The modern theory of solids*, Moscow: Gostehteorizdat, 1949, 736 p.
- 2 Lid'ard A. *The ionic conductivity of crystals*, Moscow: IL, 1962, 222 p.
- 3 Frenkel' Ya.I. *Kinetic Theory of Liquids*, Moscow: Print. Academy of Sciences of the USSR, 1945, 592 p.
- 4 Wagner C., Schottky W. *Theorie der geordneten Mischphasen* // Z.Phys. Chem., 1930, Bd. 11, p. 163–210.
- 5 Just W. *Diffusion in Solids, Liquids and Gases*. — N.Y.: Academic Press, 1960, 450 p.
- 6 Damask A., Dins D. *Point defects in crystals*, Moscow: Mir, 1966, 251 p.
- 7 Kreger F. *Chemistry of imperfect crystals*, Moscow: Mir, 1969, 654 p.
- 8 Plyn C.P. *Defects and Diffusion*, Oxford: Clarendon Press, 1972, 592 p.
- 9 Chebotin V.N., Perfil'yev M.V. *Electrochemistry of solid electrolytes*, Moscow: Chemistry, 1978, 312 p.
- 10 Ukshe Ye.A., Bukun N.G. *Solid electrolytes*, Moscow: Nauka, 1977, 175 p.
- 11 O'Keefe M., Hyde B.G. *The solid electrolyte transition and melting in salts* // Phil. Mag., 1976, vol. 33, No. 2, p. 219–229.
- 12 Polishchuk A.F. *A form of phase transitions in crystalline fields* // Zh. nat. Chem., 1973, vol. 47, No. 8, p. 1930–1933.
- 13 Polishchuk A.F., Tishura T.A., Budarina A.I. *The nature of phase transitions in alkali metal sulfate* // Ukr. Chem. Journal., 1974, vol. 40, No. 2, p. 120–123.
- 14 Gurevich Yu.A., Kharkats Yu.I. *Superionic conductivity of solids* // Results of Scientific and Technical. VINITI. Ser. Solid State Chemistry, 1987, vol. 4, 157, p. 3.
- 15 Mitchell J.W. *The role of dislocations in silver halide photography* // Imag. Sci. Tech., 1997, vol. 41, No. 1, p. 1–12.
- 16 Lifshits I.M., Geguzin Ya.I. *Surface phenomena in ionic crystals* // FTT, 1965, vol. 7, No. 1, p. 62–74.
- 17 Liang C.C. *Conduction characteristics of the lithium iodide-aluminium oxide solid electrolytes* // J.Electrochem. Soc., 1973, vol. 120, p. 1289–1292.
- 18 Uvarov N.F. *Composite solid elektrolytes*, Novosibirsk: Russian Academy of Sciences, 2008, 258 p.
- 19 Yaroslavtsev A.B. *Composite materials with ionic conductivity, from inorganic composites to hybrid membranes* // Russian Chemical, 2009, vol. 78, No. 11, p. 1094–1112.
- 20 Schober T., Krug F., Schilling W. *Criteria for the application of high temperature proton conductors in Solid oxide fuel cells* // Solid State Ionics, 1997, vol. 97, p. 369–373.

- 21 Iwahara H., Uchida H., Tanaka S. *High temperature proton conducting solids oxide fuel cells using various fuels* // J. Appl. Electrochem, 1986, vol. 16, p. 663–668.
- 22 Pal'guyev S.F. *High-temperature proton solid elektrolity*, Ekaterinburg: Ural Branch of RAS, 1998, p. 82.
- 23 Slade Robert C.T. Singh Narendra *The perovskite-type proton-conducting solid electrolyte BaCe_{0.90}Y_{0.10}O_{3-a} in high temperature electrochemical cells* // Solid State Ionics, 1993, vol. 61, No. 1–3, p. 111–114.
- 24 Kreuer K.D. *Strategies in the development of proton conducting oxides for fuel cell applications in ionic and mixed conducting ceramics* // Electrochemical Society, 1998, vol. PV, 97–24, p. 17–27.
- 25 Shober T. *Applications of oxidic high-temperature proton conductors* // Solid State Ionics, 2003, vol. 162–163, p. 277–281.
- 26 Kreuer K.D. *On the development of proton conducting materials for technological applications* // Solid State Ionics, 1997, vol. 97, p. 1–15.
- 27 Animitsa I.Ye. *The study of high-temperature oxide proton conductors using stable isotope* // Dis. ... dr. chem. science, Ekaterinburg: Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2011, 296 p.
- 28 Ivanov-Shits A.K., Murin I.V. *Ionic solids*, vol. 1, Saint Petersburg: Izd. Saint Petersburg university, 2000, 616 p.
- 29 Ivanov-Shits A.K., Murin I.V. *Ionic solids*, vol. 2, Saint Petersburg: Izd. Saint Petersburg university, 2010, 998 p.
- 30 Aleksandrov K.S., Beznosikov B.V. *Structural phase transitions in crystals (potassium sulfate family)*, Novosibirsk: Publ. House of SB RAS, 1993, 286 p.
- 31 Khalenov O.S., Yurov V.M., Kolesnikov V.A. *The composite electrolytes based on potassium sulphate and primeneniye*, Karaganda Publ. House of the Kazakh-Russian university, 2013, 114 p.
- 32 Vigleb G. *Sensors. Device and primeneniye*, Moscow: Mir, 1989, 196 p.
- 33 Yurov V.M., Khalenov O.S., Zakamolkin V.A. *Model conductivity of solid solutions* // Bull. of Science and Education, 2010, No. 3, p. 7–10.
- 34 Yurov V.M., Khalenov O.S., Zakamolkin V.A. *Thermodynamic model of the electrical conductivity of solid electrolytes* // Bull. of L.N.Gumil'jov ENU, Ser. Natural and technical sciences, No. 2 (75), 2010, p. 365–371.
- 35 Yurov V.M., Portnov V.S., Laurinas V.Ch. *Size effects and physical properties of small particles and thin films*, Karaganda: Publ. House of the Kazakh-Russian University Press, 2013, 113 p.