



УДК 541.133:537.312.6

В. В. САМОХВАЛ

ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ КАК ЛИМИТИРУЮЩИЙ ФАКТОР ИОННОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ЗА ПРЕДЕЛАМИ ОБЛАСТИ ПРЕИМУЩЕСТВЕННОЙ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ

For a solid electrolyte in regimes outside the electrolytic domain when the ionic conductivity is not predominant, it is shown that the ratio between ion (electrolytic) permeability and partial electronic conductivity at a fixed temperature is constant. The conditions, where this relationship is valid, are examined using the quantity of transference parameter corresponding to the activity of potential-determining component providing equal values of the electronic and ionic conductivities.

Важнейшей задачей электрохимии твердого тела является исследование явлений переноса зарядов, что обусловлено широким практическим применением материалов, обладающих при определенных условиях ионной проводимостью. На использовании свойств ионных твердых проводников основано действие многих электрохимических устройств, таких как электрохимические источники тока, высокотемпературные топливные элементы, датчики активности компонентов в твердых, жидких и газообразных средах, включая датчики полноты сгорания органического топлива, электрохимические конвертеры, высокотемпературные электролизеры и др. Доля электронной проводимости в ионных проводниках в зависимости от механизма проводимости и физико-химических условий может быть пренебрежимо мала или, наоборот, сравнима с ионной. В настоящей статье на примере кислородпроводящих систем рассматриваются некоторые вопросы теории сопряженного переноса ионов и электронов в твердых электролитах.

Высокая электропроводность по ионам кислорода в таких твердых электролитах, как легированные металлами с гетеровалентным замещением оксиды циркония, гафния, церия, тория, сопряжена с определенной долей электронной либо дырочной проводимости, являющейся степенной функцией давления кислорода и экспоненциальной - температуры, в связи с чем преимущественно ионная проводимость реализуется лишь в некоторых интервалах давления кислорода и температур. Для каждой из названных оксидных систем пределы давлений кислорода и температур, при которых можно пренебречь наличием неионной составляющей проводимости, различны. В то же время ряд сложных оксидов, например манганиты редкоземельных и щелочноземельных элементов, обладают в широком диапазоне давлений кислорода и температур преимущественно электронной проводимостью наряду с кислородионной [1]. При перепаде давления кислорода на граничных поверхностях твердого электролита со смешанной электронно-ионной проводимостью происходит необратимый перенос кислорода в сторону меньших значений его химического потенциала. Согласно Вагнеру [2], возникающий при этом поток молекулярного кислорода в общем случае определяется как ионной, так и неионной составляющими проводимости:

$$j = - \frac{RT}{16F^2} \cdot \frac{\sigma_o \cdot (\sigma_e + \sigma_h)}{\sigma_o + \sigma_e + \sigma_h} \cdot \frac{d[\ln(p_{O_2})]}{dx},$$

где j - плотность потока кислорода - количество кислорода, переносимое через единичную площадку в единицу времени; σ_o , σ_e и σ_h - парциальные кислородионная, электронная и дырочная проводимости соответственно, R - универсальная газовая постоянная, T - температура в К, F - число Фарадея. Знак «минус» обозначает, что поток кислорода направлен против его градиента давления

Величина p_o^\wedge соответствует в данном случае давлению кислорода в элементе объема твердого электролита на глубине x и определяется химическим потенциалом молекулярного кислорода.

С использованием введенных Шмальцридом [3] электронного параметра переноса твердого электролита P_e и дырочного - P_p в [4] было показано, что при выполнении условий $P_e \gg p_1$ и $P_p \gg p_2$ (где p_1 - давления кислорода на противоположных граничных поверхностях твердого электролита) поток кислорода в хорошем приближении будет определяться электронным параметром переноса P_e , давлением кислорода p^\wedge на одной из граничных поверхностей оксида и по абсолютной величине равен:

$$j = \frac{RT\sigma_o}{4F^2l} \left(\frac{p_e}{p_1} \right)^{1/4},$$

где l - толщина слоя твердого электролита.

При $P_p > p_2 \gg P_i \gg P_e$ абсолютная величина потока кислорода определяется дырочным параметром переноса P_p и давлением кислорода p_2 на противоположной поверхности оксида:

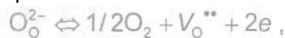
$$j = \frac{RT\sigma_o}{4F^2l} \left(\frac{p_2}{p_p} \right)^{1/4}.$$

электронный P_e и дырочный P_p параметры переноса имеют размерности давления и могут быть определены из соотношений:

$$P_e^{-1/4} = \sigma_o / FK_e u_e, \tag{1}$$

$$P_p^{1/4} = \sigma_o / FK_p u_p, \tag{2}$$

где u_e и u_p - подвижности электронов и дырок соответственно, K_e и K_p - константы равновесия для реакций:



где V_o^{**} - кислородная вакансия; O_o^{2-} - ион кислорода, занимающий собственную позицию в решетке кристалла; $2e$ и $2p$ - два электрона и две дырки соответственно.

Параметры переноса определяются термодинамическими свойствами твердоелектролитной керамики и для кислородионных проводников соответствуют гипотетическим значениям давления кислорода, при которых становятся равными значения ионной и электронной либо ионной и дырочной проводимостей.

Для оценки величины электролитической проницаемости твердого электролита используют также коэффициент проницаемости π . По своему физическому смыслу π соответствует значению плотности потока ионов j при единичной толщине слоя электролита. Поэтому выражения для коэффициента кислородной проницаемости π при названных условиях будут иметь вид:

$$\pi = \frac{RT\sigma_o}{4F^2} \left(\frac{p_e}{p_1} \right)^{1/4} \quad \text{и} \quad \pi = \frac{RT\sigma_o}{4F^2} \left(\frac{p_2}{p_p} \right)^{1/4}. \tag{3}$$

Из этих выражений, на первый взгляд, следует, что скорость переноса кислорода определяется величиной ионной проводимости твердого электролита, давлением кислорода над одной из его поверхностей, а также температурой и значениями параметров P_e или P_p электролита. Проведя преобразования соотношений (3), покажем, что перенос кислорода определяется при указанных условиях температурой и неионной проводимостью твердого электролита.

Предположим, что разупорядоченность в кислородной подрешетке является структурной либо примесной и соответственно суммарная концентрация вакансий в границах существования фазы флюорита не зависит от избыточного (недостающего) количества кислорода по сравнению со стандартными условиями. Тогда равновесные концентрации электронов и дырок могут быть выражены как:

$$[e] = K_e^{1/2} [p_{O_2}]^{-1/4}, \quad [p] = K_p^{1/2} [p_{O_2}]^{1/4}.$$

Отсюда парциальные электронная σ_e и дырочная проводимости σ_p равны:

$$\sigma_e = Fu_e [e] = Fu_e K_e^{1/2} [p_{O_2}]^{-1/4}, \quad (4)$$

$$\sigma_p = Fu_p [p] = Fu_p K_p^{1/2} [p_{O_2}]^{1/4}. \quad (5)$$

Подставляя (1) и (2) в (3), получим:

$$\pi = \frac{RT}{4F^2} [Fu_e K_e^{1/2} (p_1)^{-1/4}] \text{ и } \pi = \frac{RT}{4F^2} [Fu_p K_p^{1/2} (p_2)^{1/4}]. \quad (6)$$

Из (4) и (5) следует, что выражения в квадратных скобках в соотношениях (6) являются соответственно величинами электронной проводимости твердого электролита при парциальном давлении кислорода, равном p_1 или дырочной проводимости - при парциальном давлении кислорода, равном p_2 . Следовательно, взаимосвязь проницаемости π оксидных твердых электролитов с величинами их дырочной и электронной проводимостей может быть выражена соотношениями:

$$\pi = \frac{RT}{4F^2} \sigma_e(p_1) \text{ и } \pi = \frac{RT}{4F^2} \sigma_p(p_2). \quad (7)$$

В выражениях (7) величины σ_e и σ_p соответствуют электронной или дырочной проводимости при давлениях кислорода на той границе твердоэлектролитной перегородки, в поверхностном слое которой электронная или дырочная проводимость превышает ионную. Таким образом, для области преимущественно неэлектролитической проводимости твердых электролитов получаем правило, согласно которому отношение коэффициента кислородионной проницаемости к неионной проводимости материала в изотермических условиях является постоянной величиной. Это означает, что в данной области давлений кислорода скорость массопереноса определяется электронной либо дырочной проводимостью, которая для кислородионных твердых электролитов является степенной функцией давления кислорода $f(p \pm 1/4)$ и экспоненциальной функцией температуры.

При необходимости учета неионной проводимости на обеих границах твердоэлектролитной перегородки в случае значительного перепада давления кислорода и выполнении условия $P_p > p_2 \gg p_1 > P_e$ коэффициент проницаемости π как аддитивный параметр будет связан со значениями σ_e и σ_p соотношением

$$\pi = \frac{RT}{4F^2} (\sigma_e + \sigma_p). \quad (8)$$

Выражение (8) можно представить также в виде:

$$\frac{\pi}{\sigma_e + \sigma_p} = 8,93 \cdot 10^{-10} \cdot T \frac{\text{моль} \cdot \text{Ом}}{\text{К} \cdot \text{с}}.$$

В то же время коэффициент π при перепаде давления кислорода на границах в условиях преимущественно ионной проводимости связан с величиной удельной ионной проводимости σ_0 соотношением вида [4]:

$$\pi = (\sigma_0 / F) \cdot (E_0 - E),$$

где $(E_0 - E)$ - разность между термодинамическим значением э. д. с. E_0 для заданного перепада давлений кислорода на электродах и экспериментальным ее значением E , отклонение которой от E_0 определяется неионной составляющей проводимости твердого электролита. При стремлении разности к нулевому значению при любой величине σ_0 коэффициент π также будет приближаться к нулю.

Таким образом, измерение величины π при выполнении условий $P_p \gg P_2 \gg P_1 \gg P_e$ или $P_p \gg p_2 \gg P_1 \gg P_e$ на границах кислородпроводящего твердого электролита дает возможность определения суммарной неионной составляющей электропроводности, соответствующей определенным давлениям кислорода. Не менее важным является решение обратной задачи, а именно проведение расчетов ионного массопереноса по известным величинам парциальных проводимостей. В случае превышения экспериментальных значений проницаемости над расчетными можно по разности этих величин производить оценку массопереноса, протекающего не по вагнеровскому механизму, т. е. оценивать негерметичность твердоэлектролитной мембраны.

Экспериментально кислородная проницаемость для твердого электролита на основе оксида циркония уже исследовалась рядом авторов [5], в том числе и в наших работах [6]. Однако сравнивать результаты разных исследований можно лишь при условии, если они проводились при одних и тех же значениях давления кислорода на границах твердого электролита. Полученная разными авторами величина проницаемости для электролитов составов $Zr_{0,89}Ca_{0,11}O_{1,89}$, $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$, $Zr_{0,89}Mg_{0,11}O_{1,89}$, $Zr_{0,86}Mg_{0,14}O_{1,86}$, $Zr_{0,91}Y_{0,09}O_{1,955}$ для давления кислорода 0,21 атм и температуры 1473 К изменяется для электролитов различного состава в пределах от $1,8 \cdot 10^{-10}$ до $4,0 \cdot 10^{-11}$ моль-см \cdot с $^{-1}$. При этом каких-либо закономерностей в изменении проницаемости от содержания и типа стабилизирующих добавок не обнаружено, а некоторое расхождение результатов можно объяснить ошибками эксперимента. Отметим, что измерения проницаемости проводились в областях давлений кислорода, когда твердые электролиты обладают преимущественно ионной проводимостью. Для экспериментальной проверки выполнения соотношения (8) требуются измерения величины кислородной проницаемости твердых электролитов в областях значений химического потенциала кислорода на электродах, при которых электронная либо дырочная проводимость становится преобладающей.

1. Vyshatko, N.P., Kharton, V.V., Shaula, A.L., Naumovich, E.N., Marques, F.M.B. // Mater. Res. Bull. 2003. Vol. 38. P. 185.
2. Douglass, D.L., Wagner, C. // J. Electrochem. Soc. 1966. Vol. 113. P. 671.
3. Schmalzried, H. // Z. physik. Chemie, NF. 1963. Vol. 38. P. 87.
4. Вечер, Д.В. О применении твердых электролитов с флюоритной структурой в гальванических элементах для термодинамических исследований: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1970.
5. Fouletier, J, // J. Electrochem. Soc. 1976. Vol. 123, № 2. P. 204.
6. Самохвал, В.В., Вечер, А.А., Лойко, Г. И. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 9. С. 2275.

Поступила в редакцию 09.02.05.

Виктор Васильевич Самохвал - доктор химических наук, доцент, проректор по учебной работе.

УДК 541.18:535

С.А. ВОРОБЬЕВА, А.В. КУХТО, Э.Э. КОЛЕСНИК, А.И. ЛЕСНИКОВИЧ, М.Н. НИЧИК

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ПОЛИЭПОКСИПРОПИЛКАРБАЗОЛА

The composites based on silver nanoparticles and poly-(epoxypropyl)-carbasole have been obtained. Adsorption and luminescence spectra of solutions and thin films have been studied. It was shown some differences between films and solution from which nanocomposite films were obtained.

Композиты, содержащие наночастицы металлов, обладают, как правило, рядом свойств, необходимых для создания новых перспективных материалов различного назначения. Введение металлических наночастиц в полимер приво-