

Предисловие

Уважаемые читатели!

Предлагаемый вашему вниманию специальный выпуск журнала посвящен 70-летию Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН – первенцу химической академической науки в советском Зауралье. В 1943 году, когда Великая Отечественная война еще бушевала на фронтах Европы, было принято решение о создании Западно-Сибирского филиала АН СССР (ЗАПСИБФАН), в который вошли четыре института, в том числе и наш – Химико-металлургический в ту пору. Название института прямо указывало на проблемы, которые Академия наук бралась решать для послевоенной экономики страны: освоение новых минеральных ресурсов на востоке страны. Спустя полтора десятка лет это направление стало визитной карточкой СО АН СССР.

Новый институт появился в 1944 году и почти сразу вынужден был включиться в создание ядерного щита Советского союза. Для водородной бомбы нужен был литий из собственного сырья. Институт взялся за решение этой задачи, и уже к середине 1950-х годов выдал две технологии, одна из которых была “с колес” реализована на Красноярском заводе. Наградой молодому институту стала первая Сталинская премия.

Институт складывался в трудное время, в условиях жесткого кадрового дефицита. На ведущие позиции в лаборатории приходили люди, хорошо знавшие производственные проблемы. Тематика расширялась, Институт из химико-металлургического превратился в Институт физико-химических основ переработки минерального сырья (ИФХИМС), в 1959 году вошел в состав СО АН СССР. Менялись люди и научные направления, но оставалась приверженность традиции: в любом исследовании видеть конечную практическую цель. Этим ИФХИМС резко отличался от молодых

в то время химических институтов Академгородка – в его исследованиях не хватало “фундаментальности”. В 1975 году руководство Сибирского отделения приняло решение усилить фундаментальную направленность института путем вливания в него крупной лаборатории кинетики химических реакций в твердой фазе из Института химической кинетики и горения.

Так начался новый период в развитии ИФХИМСа: в институт пришла химия твердого тела вместе с зарождающейся механохимией, пришли выпускники НГУ, появилось новое название – ИХТТИМС. Это предопределило бурный рост и развитие института. К середине 1980-х институт насчитывал около 470 сотрудников. К сожалению, последовательное реформирование в СО АН СССР, а затем и в СО РАН, привело к более чем двукратному сокращению численности сотрудников института. Многие направления, в частности связанные с углеродной тематикой, были переданы в другие институты.

Сегодняшний Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН выглядит иначе, чем в советские времена. Представленные в этом выпуске статьи дают адекватную картину нынешней активности: меньше стало работ в области переработки минерального сырья, зато больше внимания уделяется материаловедению с приставкой “нано”; расширяются исследования в области фармацевтики; достигли очень высокого уровня методы синхротронного излучения, развиваемые на базе источников и детекторов Института ядерной физики СО РАН. И конечно – расцвет механохимии, которая постепенно проникает в реальные технологии.

Надеемся, что ваше знакомство с современным ИХТТМ СО РАН будет полезным и приятным. Мы открыты для сотрудничества!

Директор ИХТТМ
академик РАН Н. З. Ляхов

УДК 531.135.5; 541.138

Ионный перенос в твердых телах

Н. Ф. УВАРОВ^{1,2, 3}¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)³Новосибирский государственный технический университет,
проспект К. Маркса, 20, Новосибирск 630092 (Россия)E-mail: uvarov@solid.nsc.ru

Аннотация

Представлен краткий обзор научных исследований механизма переноса в кристаллах, проводимых в Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН на протяжении последних 40 лет.

Ключевые слова: перхлорат аммония, протонная проводимость, суперионные проводники, композиционные твердые электролиты, размерные эффекты

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что явления электронного и ионного переноса играют огромную роль в реализации химических реакций в твердой фазе: за счет электронного переноса осуществляются окислительно-восстановительные реакции, а без диффузии атомов и ионов невозможны массоперенос, образование зародышей и рост продуктов твердофазных реакций. В этой связи направление, связанное с изучением механизма переноса в кристаллах, всегда было приоритетным для лаборатории Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск), возглавляемой В. В. Болдыревым. На начальном этапе этими работами руководил Э. Ф. Хайретдинов, собравший вокруг себя группу активных исследователей. В настоящей статье приведены основные результаты, полученные данной группой на протяжении последних 40 лет.

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Исторически первые работы группы были посвящены исследованию взаимосвязи между ионной проводимостью перхлората аммония и его реакционной способностью в реакциях термоллиза. Перхлорат аммония, традиционный объект химии твердого тела, изучался достаточно интенсивно, однако механизм его термического разложения оставался неясным [1]. Высказывались три гипотезы относительно лимитирующей стадии процесса: 1) перенос электрона от катиона к аниону; 2) разрыв связи кислород – хлор; 3) перенос протона от аниона к катиону. На основании большого объема экспериментальных данных, включая результаты измерений проводимости чистых и допированных кристаллов, кулонометрии, диэлектрических измерений и влияния состава газовой фазы на проводимость, было убедительно показано следующее [2]:

– перхлорат аммония является протонным проводником, причем образование дефектов, носителей протонов, осуществляется за счет переноса протона от катиона к аниону:



– образующаяся частица HClO_4 реориентируется, и протон переносится на соседний анион;

– допирование донорами протонов, добавками HSO_4^- , приводит к росту примесной проводимости и появлению дипольной релаксации, что подтверждает предложенный выше механизм образования протонных дефектов и механизм их переноса.

Предложен новый механизм низкотемпературного термического разложения перхлората аммония, заключающийся в дальнейшем накоплении и распаде частицы HClO_4 . Этот распад происходит на активных участках кристалла и катализируется примесями частиц-ловушек протонов (например, анионами ClO_3^- , которые можно получить, например, облучением).

СУПЕРИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ: СТРАТЕГИИ ПОИСКА

В 1970-х годах в мире значительно возрос интерес к изучению суперионных проводников – нового класса химических соединений, обладающих высокой ионной проводимостью, сопоставимой с электронной проводимостью ионных расплавов или водных растворов. Сам факт наличия высокой ионной проводимости в таких соединениях, как йодид серебра, фторид свинца или допированный различными оксидами диоксид циркония, был известен давно. Тем не менее систематические исследования суперионных проводников начались лишь в 1960-х годах, с обнаружением высокой катионной проводимости соединений $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ со слоистой структурой бета-глинозема [3]. Предполагалось, что эти твердые электролиты могут быть использованы для создания натрий-серных аккумуляторов. К середине 1970-х годов стало ясно, что основной отличительной чертой суперионных проводников является структурное разупорядочение одной из подрешеток кристалла, которое можно рассматривать как аналог расплавленного состояния подрешетки. Фазовые переходы в разупорядоченное суперионное

состояние обычно сопровождаются резким скачком проводимости, хотя в некоторых случаях (например, в соединениях со структурой флюорита) переход в суперионную фазу имеет диффузный характер и “растянут” на десятки и сотни градусов.

Нами в тесном сотрудничестве с Н. П. Томиловым были исследованы твердые электролиты со структурой бета-глинозема [4]. Показано, что введение дополнительного количества Na_2O в структуру базового соединения $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ приводит не только к увеличению натриевой проводимости, но и к заметному росту вклада кислородно-ионной проводимости. Это объясняется тем, что в плоскости проводимости бета-глинозема есть достаточное количество вакантных мест, удобных для размещения катионов Na^+ и анионов O^{2-} . Частичное замещение алюминия на железо приводит к росту ионной проводимости и существенному повышению вклада электронной проводимости [5].

Новые подходы предложены для решения задач целенаправленного поиска новых твердых электролитов. Так, в нормальных упорядоченных кристаллах имеется лишь один переход в разупорядоченное состояние – плавление. Нами показано [6, 7], что в широком ряду простых веществ и химических соединений существует корреляция между энтальпией образования точечного дефекта h_0 и энтальпией плавления $H_{\text{пл}}$:

$$h_0 N_A = \beta H_{\text{пл}} \quad (2)$$

причем коэффициент β , равный 8.0–9.2, и практически одинаковый для металлов, молекулярных кристаллов и бинарных ионных соединений, т. е. корреляция (2) имеет общий, универсальный характер и не зависит от кристаллической структуры и конкретного вида потенциала межатомного взаимодействия. Корреляцию (2) можно интерпретировать на основе квазикристаллической модели расплава, при этом коэффициент пропорциональности определяется относительной концентрацией дефектов в расплаве ($x_L = 1/\beta$), которая составляет 11–12.5 мол. % [7]. На основании этой корреляции по величине относительного изменения объема вещества при плавлении можно оценить объем образования дефекта. Зная величину энтропии плавления, можно рассчитать энтропию образования дефекта

и концентрацию дефектов в кристалле при температуре плавления. Обнаружено, что в ряду изоструктурных соединений (например, в щелочно-галогидных кристаллах или металлах) существует линейная корреляция между энергией активации самодиффузии и энтальпией плавления [8]. В ряду щелочно-галогидных кристаллов обнаружен компенсационный эффект, т. е. существование линейных корреляций между энтальпией и энтропией [9] образования дефектов и их миграции. Компенсационный эффект будет наблюдаться лишь в ряду соединений с сопоставимыми температурами плавления. Поэтому, например, в металлах компенсационного эффекта для самодиффузии не наблюдается.

Таким образом, термодинамические параметры плавления нормальных упорядоченных соединений зависят от параметров точечных дефектов, определяющих транспортные свойства кристаллов. В частности, уменьшение энтропии и энтальпии плавления обусловлено увеличением концентрации дефектов и резким ростом ионной проводимости. Вещества, обладающие высокой степенью беспорядка, например суперионные соединения, характеризуются низкими значениями энтальпии или энтропии плавления. Эти же соединения обладают фазовым переходом в суперионное состояние. Соотношение между величинами энтропии плавления и энтропии фазового перехода может служить количественной мерой степени разупорядочения вещества в высокотемпературной фазе и, таким образом, быть критерием поиска новых твердых электролитов с высокой ионной проводимостью. Например, в ряду нитратов щелочных металлов наиболее высокой проводимостью обладает нитрат рубидия, характеризующийся наименьшим значением энтальпии и энтропии плавления [10].

Высокотемпературные фазы нитратов, как и многих других солей со сложными анионами или катионами, относятся к классу ориентационно разупорядоченных кристаллов. В этих системах реализуется ориентационное разупорядочение, которое можно рассматривать как частный случай позиционного разупорядочения, когда сложный ион или группа могут занимать несколько энергетически равноценных позиций, отличающихся лишь ори-

ентацией иона или группы относительно осей симметрии кристалла. В процессе реориентации группы может существенно понизиться потенциальный барьер для миграции протоиона, что приведет к его ускоренной диффузии. По данным компьютерного моделирования, энергия миграции катионов рубидия в RbNO_3 аномально низкая (0.1–0.2 эВ). Это обусловлено кооперативным механизмом, который включает одновременно перескок катиона и реориентацию соседних анионов [11]. Оказалось, что проводимость нитрата рубидия лимитируется преимущественно не миграцией катиона, а процессами образования точечных дефектов. Показано, что наиболее низкой энергией образования характеризуются дефекты Шоттки [12].

В ряду перхлоратов щелочных металлов с ростом радиуса катиона проводимость проходит через минимум, что объясняется постепенным изменением механизма проводимости [13]. С одной стороны, при миграции катион вынужден проходить через узкий канал проводимости, и в этом случае увеличение размера катиона должно приводить к росту энергии миграции и уменьшению проводимости. С другой стороны, с ростом размера катиона увеличивается свободный объем, что облегчает процесс реориентации аниона и способствует переносу катиона по кооперативному механизму. На наличие такого механизма указывает понижение энергии активации и резкое уменьшение предэкспоненциального множителя проводимости с ростом радиуса катиона [14].

При размораживании реориентационного движения также существенно облегчается механизм переноса протона по Гроттгусу. Например, в кислых солях, таких как гидросульфаты и гидрофосфаты, в этом случае появляется суперпротонная проводимость. Исследования проводимости гидросульфатов щелочных металлов, проведенные Хайновским с соавт. [15], показали, что при увеличении размера катиона наблюдается рост проводимости. При этом наиболее высокой проводимостью обладает высокотемпературная фаза гидросульфата цезия. Это связано с размораживанием реориентационной подвижности анионов HSO_4^- , облегчением перескока протонов между соседними анионами по ме-

ханизму туннелирования [16] и с образованием динамически разупорядоченной сетки водородных связей. Похожий эффект наблюдается и для дигидрофосфата цезия. В дальнейшие годы группа под руководством В. Г. Пономаревой провела систематические исследования проводимости композитов на основе гидросульфата и дигидрофосфата цезия, результаты которых обсуждаются ниже.

ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА

С самого начала исследования суперионных проводников, а затем и аморфных твердых электролитов, в литературе велись дискуссии о том, какова реальная концентрация носителей тока в этих системах. Высказывались две основные гипотезы: модель слабых электролитов, преобладающая при описании ионной проводимости стекол, и теория сильных электролитов, которая привлекалась в основном для интерпретации экспериментальных данных в твердых электролитах. Однако для обеих моделей отсутствовали убедительные доказательства. Обычные методы разделения вкладов подвижности и концентрации в общую проводимость, основанные на методе допирования вещества гетеровалентными добавками, в данном случае неприменимы, поскольку для существенного изменения проводимости суперионных или аморфных электролитов в их матрицу необходимо вводить очень большое количество примеси.

Для решения этой задачи Хайретдинов предложил модель недебаевской миграционной релаксации [17]. Она количественно описывает эмпирически найденные к тому времени закономерности, такие как “универсальный диэлектрический отклик” Джоншера [18], универсальные соотношения Бартон – Намикавы – Накаджимы [19], Намикавы [20] и степенную зависимость проводимости σ от частоты переменного поля ω , предложенную Олмондом и Вестом [21]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc}[1 + (\omega/\omega_0)^\alpha] \quad (3)$$

В частности, было показано, что частота ω_0 является частотой перескока ионов; показатель степени α изменяется в пределах $0 < \alpha < 1$. Этот факт позволяет разделить вклады подвижности и концентрации в величину сквозной ионной проводимости σ_{dc} и оценить кон-

центрацию носителей тока по частотной зависимости проводимости. Анализ частотной зависимости проводимости стекол [22, 23], суперионного проводника CsHSO_4 [24] и твердых электролитов с проводимостью по анионам фтора [25, 26] показал, что концентрация носителей тока n в этих системах высокая ($n \sim 10^{21} - 10^{22} \text{ см}^{-3}$), следовательно, в данном случае можно применять модели сильных электролитов. Расчетные значения концентрации носителей тока в монокристаллах NaCl низкие ($n < 10^{18} \text{ см}^{-3}$) [27], т. е. эти системы являются слабыми электролитами. Таким образом, предложенный Хайретдиновым подход оказался очень эффективным. Было убедительно показано, что суперионные соединения и стекла принципиально отличаются от упорядоченных кристаллов наличием в их структуре достаточно большого количества дефектов – носителей тока, концентрация которых велика и слабо зависит от температуры.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Композиционные твердые электролиты типа “ионная соль – оксид” MX-A (MX – галогениды серебра и цезия, нитраты и перхлораты щелочных металлов, сульфат лития, гидросульфаты и дигидрофосфаты цезия и системы на их основе; A – нанокристаллические и высокодисперсные оксиды алюминия, кремния, титана, магния и др.) можно рассматривать как новый класс ионных проводников, обладающих высокой ионной проводимостью. Сочетание высокой проводимости с повышенной механической прочностью, широкие возможности целенаправленного контроля свойств электролита путем варьирования типа и концентрации добавки делают композиты перспективными для практического использования в реальных электрохимических системах. Рост проводимости при допировании дисперсными оксидами наблюдается практически для всех композитов на основе классических (не суперионных) ионных солей и является общим эффектом, который требует научного объяснения и теоретического обоснования.

Эффект увеличения проводимости при гетерогенном допировании был обнаружен в 1973 г. Лиангом [28] и успешно объяснен Май-