

ПРЕДЕЛЬНАЯ ВЫСОКОВОЛЬТНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА KN_2PO_4

© С. М. Гаджиев^{*,**}, О. М. Шабанов^{*}, С. С. Алиева^{*}, С. А. Алиева^{*}, 2013

^{*}Дагестанский государственный университет,

^{**}Дагестанский государственный Институт народного хозяйства

Махачкала, Россия, sindbad43@mail.ru

Однозамещенные ортофосфаты калия применяются при производстве фосфорных удобрений, в фармацевтической промышленности, а их кристаллы являются ценными сегнето- и пьезоэлектрическими материалами. Поэтому представляет интерес изучение поведения протонного твердого электролита (ПТЭ) дигидроортофосфата калия в сильных электрических полях. Методика эксперимента подробно описана в работах [1, 2]. В экспериментах был использован дигидроортофосфат калия KN_2PO_4 марки ХЧ. Известно, что при температуре 525,6 К дигидрофосфат разлагается. Поэтому эксперименты проводились при температурах не выше 508 К.

На образцы подавались прямоугольные импульсы с крутизной фронта 10^9 В/с (рис. 1, а). В зависимости от амплитуды импульсного напряжения высоковольтный разряд носит характер или экспоненциального стекания заряда (рис. 1, б), или пробоя с резким срывом напряжения и ростом тока (рис. 1, в). Высоковольтная электропроводность нами измерялась до пробойных явлений электролита. Эксперименты проводились при температурах 477, 498 и 508 К.

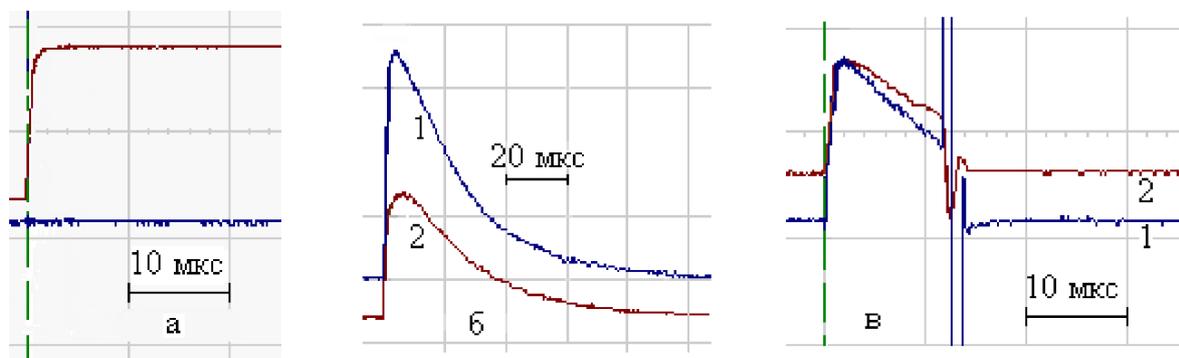


Рис. 1. Характерные осциллограммы тока (1) и напряжения (2) в твердом электролите KN_2PO_4 : а – прямоугольный импульс, подаваемый на образец; б – разряд без пробоя электролита; в – пробой

По осциллограммам до пробоя электролита (рис. 1, б) вычислены сопротивление и проводимость ПТЭ в момент времени, когда ток достигает квазистационарного значения ($dl/dt = 0$). Полученные результаты зависимости относительного изменения проводимости KN_2PO_4 от напряженности электрического поля (НЭП) приведены на рис. 2. Как видно, с ростом НЭП относительный рост проводимости увеличивается и имеет тенденцию к насыщению. С ростом температуры относительное изменение проводимости при одинаковых НЭП увеличивается и при $T = 508$ К оно достигает 179 %.

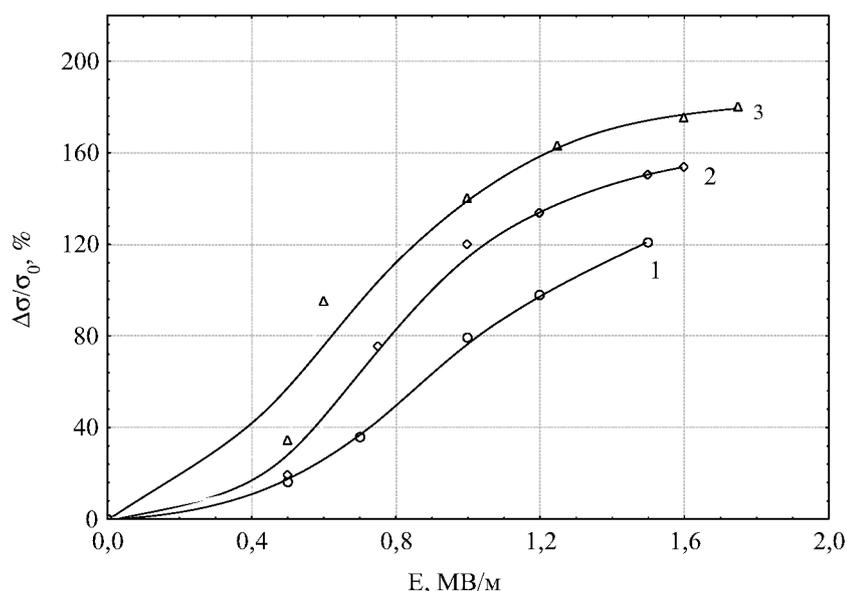


Рис. 2. Зависимость относительного изменения проводимости K_2HPO_4 от НЭП:
1 – 477; 2 – 498; 3 – 508 К

Сравнение этих результатов с данными дигидрофосфата натрия (в материалах настоящей конференции) показывает, что в этом случае относительный рост проводимости почти в два раза выше, но и температура также значительно выше. Характер изменения относительной проводимости от НЭП показывает, что до напряженности электрического поля 0,5 МВ/м ($U = 1$ кВ) относительный рост проводимости незначителен (до 30 %), а при дальнейшем незначительном увеличении НЭП (например, 0,6 МВ/м при 508 К) проводимость резко возрастает (до 95 %, кривая 3). Это указывает на то, что в дигидрофосфате калия имеется некоторая минимальная пороговая энергия высоковольтного разряда, выше которой наблюдается значительная активация электролита. Такое поведение ранее наблюдалось в индивидуальных гидросульфатах щелочных металлов, особенно рубидия и цезия [3, 4]. Предельная электропроводность в дигидрофосфате калия при исследованных температурах не достигается в связи с тем, что в полях, больших указанных на рис. 2, электролит пробивается (рис. 1, в). Так, при $T = 477$ К напряженность электрического поля равна 1,4 МВ/м.

Наведенная СЭП избыточная проводимость в дигидрофосфате калия также сохраняется длительное время. На рис. 3 приведены характерные релаксационные кривые в координатах $\ln(\sigma/\sigma_0)$ – время при температуре $T = 508$ К. На рис. 1 видно, что наибольшее изменение наведенной избыточной проводимости наблюдается в начальный момент времени после высоковольтных разрядов. Через 2–3 мин. релаксационные кривые также подчиняются кинетическому уравнению первого порядка. На линейном участке релаксационных кривых методом наименьших квадратов вычислено время релаксации избыточной проводимости. Полученные результаты приведены в табл. 1. Как видно, с ростом температуры время релаксации увеличивается. Это время того же порядка, что в бинарных системах гидросульфатов щелочных металлов [2]. Уровень активации тем выше, чем выше амплитуда импульсного напряжения.

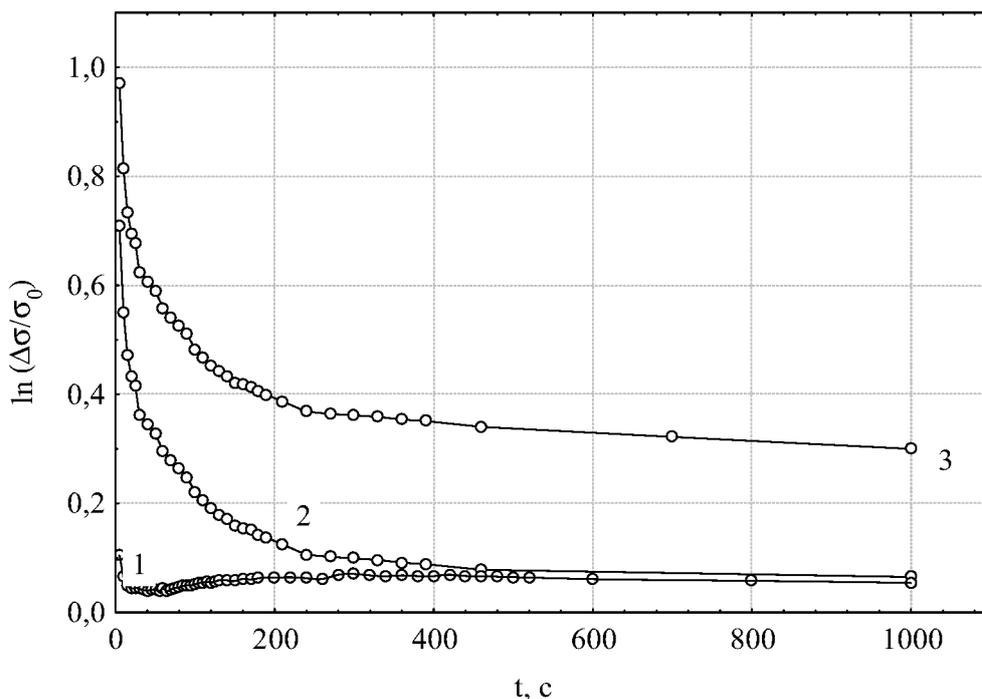


Рис. 3. Изменение $\ln(\sigma/\sigma_0)$ во времени после высоковольтных разрядов в дигидрофосфате калия при 508 К: 1 – 1,0; 2 – 1,2; 3 – 2,5 кВ

Таблица 1

Время релаксации избыточной проводимости KN_2PO_4

Электролит	T, K	$\tau_{\text{ср}} \cdot 10^{-4}, \text{c}$	$\delta, \%$
KN_2PO_4	477	2,96	4,1
	498	3,43	4,5
	508	4,57	4,9

Полученные результаты объясняются разрушением H -связей (рост концентрации носителей) и снятием релаксационного торможения в сильных электрических полях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 11-08-00316-а и № 12-03-96500 р_юг_а).

Список литературы

1. Гаджиев С.М., Шабанов О.М., Магомедова А.О., Джамалова С.А. // Электрохимия. 2003. Т. 39, № 10. С. 1212.
2. Гаджиев С.М., Шабанов О.М., Салихова А.М., Гаджиев А.С., Джамалова С.А., Эфендиева Г.С. // Электрохимия. 2009. Т. 45, № 2. С. 215–220.
3. Гусейнов Р.М., Гаджиев С.М., Гебекова З.Г. // Электрохимия. 2001. Т. 37, № 2. С. 157–161.
4. Гусейнов Р.М., Гаджиев С.М., Гебекова З.Г. // Электрохимия. 1997. Т. 33, № 11. С. 1295–1300.