

ОПИСАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ $\text{LiPO}_3/\text{SiO}_2$ С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

© С. В. Першина, А. А. Расковалов, Н. Н. Баталов, 2013

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия, SvPershina_86@mail.ru

Анализ литературы показывает, что существует много моделей, описывающих поведение концентрационной зависимости проводимости композиционных твердых электролитов. К ним относятся: модель двойного электрического слоя, перколяционная теория, модель кирпичной стены, модель эффективной среды и др. Количественное описание проводимости усложняется ввиду протекания тока вдоль границ раздела фаз. В нашей работе мы описали концентрационную зависимость электропроводности в композиционной системе $\text{LiPO}_3 / \text{SiO}_2$.

Композиты $\text{LiPO}_3 / \text{SiO}_2$ (0–20 об. долей SiO_2) были синтезированы путем размягчения стекломассы с наполнителем [1]. Электрическое сопротивление полученных образцов измеряли на переменном токе в двухэлектродной ячейке с серебряными токоотводами в диапазоне частот 20 Гц – 1 МГц на измерителе иммитанса Е7-25 в температурном диапазоне 298–573 К, т.е. до температуры стеклования LiPO_3 . В качестве электродов для определения электропроводности на торцы полученных образцов наносили пасту Ga-Ag. Для достоверности результатов измерения электропроводности, исследования были выполнены на 3 параллелях образцов каждого состава.

С учетом геометрических параметров вычисляли удельную электропроводность композитов. Поскольку плотности образцов изменяются от 75 % до 90 % от теоретической в зависимости от содержания наполнителя, то целесообразно пересчитывать полученные электропроводности на беспористые образцы. Для этого можно воспользоваться уравнением, предложенным Оделевским [2]:

$$\sigma = \frac{(2 - 3\varphi_1)\sigma_2 + (2 - 3\varphi_2)\sigma_1}{4} + \sqrt{\frac{((2 - 3\varphi_1)\sigma_2 + (2 - 3\varphi_2)\sigma_1)^2}{16} + \frac{\sigma_2\sigma_1}{2}} \quad (1)$$

где σ , σ_1 , σ_2 – проводимость системы (общая), композита и воздуха, соответственно, φ_1, φ_2 – объёмная доля i-го компонента. Выразив φ_2 через φ_1 и учитывая, что проводимость воздуха $\sigma_2 = 0$ получаем:

$$\sigma_1 = \frac{2}{3\varphi_1 - 1} \sigma \quad (2)$$

Пересчитанные на 100 % плотность образцов температурные зависимости электропроводности имеют вид, представленный на рис. 1.

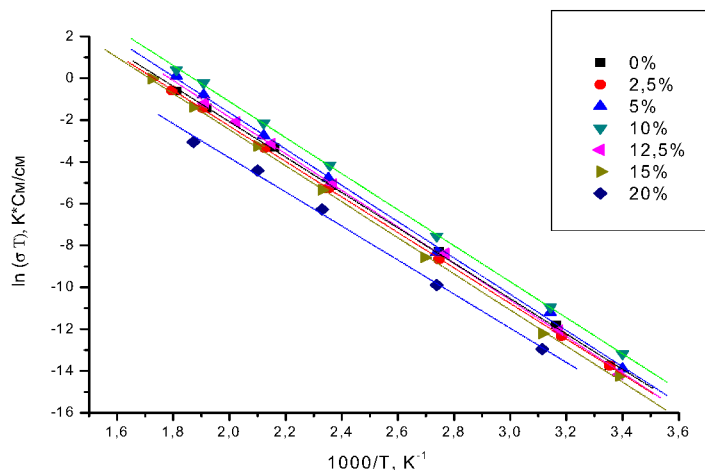


Рис. 1. Зависимости проводимости композитов $\text{LiPO}_3/\text{SiO}_2$ от температуры в координатах Аррениуса

Для оценки изменения проводимости в межфазном слое концентрационная зависимость электропроводности была описана с помощью модельного уравнения, предложенного нами ранее [3]:

$$\sigma_r = \alpha(\varphi_{gl}, \varphi_{\text{SiO}_2}) \sqrt{\varphi_{gl} - g\varphi_{gl}\varphi_{\text{SiO}_2} + g\varphi_{gl}\varphi_{\text{SiO}_2} \theta^{\alpha(\varphi_{gl}, \varphi_{\text{SiO}_2})}} \quad (3)$$

где σ_r – изменение проводимости композита, относительно проводимости исходного стекла LiPO_3 , θ – изменение проводимости в межфазном слое, относительно индивидуального LiPO_3 . Функция $\alpha(\varphi_{gl}, \varphi_{\text{SiO}_2})$ представлена в виде суммы $\alpha_1 \cdot \varphi_{gl} + \alpha_2 \cdot \varphi_{\text{SiO}_2}$, где α_1 , α_2 – константы, соответствующие морфологии композита. Параметр g характеризует геометрические особенности системы, к которым относятся размеры частиц и толщина межфазного слоя.

Истинные объёмные доли компонентов композита φ_i с учетом пористости могут быть вычислены с помощью формулы:

$$\varphi_i = \frac{m\omega_i}{Sh\rho_i}, \quad (4)$$

где m , S и h – масса, площадь поверхности и толщина образца, а ω_i и ρ_i – массовая доля и плотность i -го компонента, соответственно.

Для различных температур мы получили различные значения подгоночных параметров α_1 , α_2 , g , θ . Для всех температур величины параметров α_1 и α_2 равны 0,66 и -1, соответственно, которые характеризуют влияние морфологии системы на концентрационную зависимость проводимости. Поскольку в выбранном температурном интервале морфология композитов не должна изменяться (вязкость системы остаётся достаточно высокой), следовательно, величины этих параметров не зависят от температуры. Параметр g также мало изменяется с температурой. Это означает, что размеры частиц и толщина межфазного слоя, в котором происходит увеличение электропроводности, в исследованном диапазоне температур постоянны. Поскольку параметр θ выше единицы, то мы видим, что в системе $\text{LiPO}_3 / \text{SiO}_2$ реализуется композиционный эффект. Величина геометрического параметра g невысока, что объясняет незначительное увеличение электропроводности в

системе в целом. Увеличение дисперсности наполнителя SiO_2 , а, следовательно, и величины g привело бы к более заметному эффекту.

Зная полученные параметры уравнения (3), можно рассчитать электропроводность композиционных электролитов $\text{LiPO}_3 / \text{SiO}_2$ с заданной долей компонентов. Мы рассчитали концентрационные зависимости проводимости для беспористых композитов $\text{LiPO}_3 / \text{SiO}_2$, в которых бы не было воздуха (рис. 2). Полученные нами параметры свидетельствуют о наличии композиционного эффекта, следовательно, зависимость электропроводности от состава будет проходить через максимум, что и видно на рис. 9. Максимум электропроводности в этом случае находится в районе припл. 15 об. % SiO_2 .

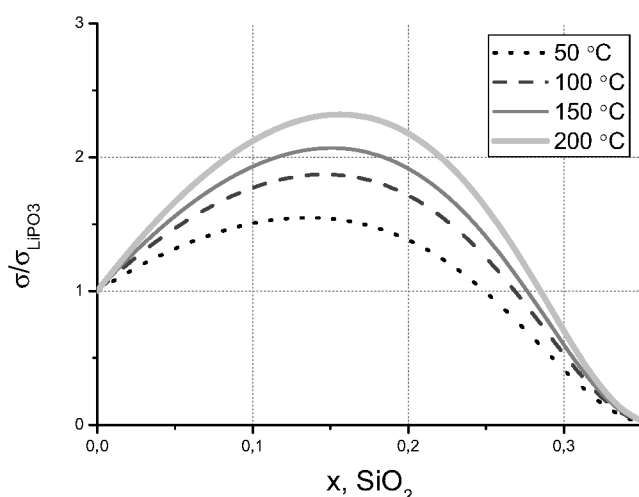


Рис. 2. Рассчитанные зависимости относительной электропроводности для беспористых композитов при различных температурах

Таким образом, в композитах $\text{LiPO}_3 / \text{SiO}_2$ реализуется композиционный эффект, который связан с увеличением проводимости в приповерхностном слое. На основании количественного описания электропроводности можно сделать вывод, что удельная электропроводность межфазного слоя выше проводимости исходной матрицы в 8,5 – 17 раз в зависимости от температуры, что, возможно, связано с повышением дефектности на границе раздела фаз стекло / изолятор.

Работа выполнена по программе поддержки интеграционных проектов УрО РАН. Проект «Ионный транспорт в аморфной матрице, искаженной гетерофазными кристаллическими включениями», номер 12-И-3-2004.

Список литературы

1. Першина С.В., Расковалов А.А., Баталов Н.Н. // Тез. докл. «Успехи химической физики». Черноголовка, 2013. С. 221.
2. Оделевский В.И.// Журн. техн. физики. 1951. V. 21. Р. 667–685.
3. Andreev O.L., Raskovalov A.A., Antonov B.D., Zhuravlyov N.A., Denisova T.A. // Solid State Ionics. 2012. V. 220. Р. 12–17.