

Я.О. Шабловський

Термодинаміка диморфізму твердих електролітів з власним структурним розупорядкуванням

*Гомельський державний технічний університет ім. П.О. Сухого
Білорусія, 246746, м. Гомель, просп. Октябрія, 48; e-mail: ya-shablovsky@yandex.ru; shablov@gstu.by*

Пропонована феноменологічна модель переходу "низькопровідна фаза – електролітична фаза" в кристалах з власним структурним розупорядкуванням. Її вживання дозволило дати аналітичний опис поведінки термодинамічних характеристик твердого електроліту в області його фазового переходу і отримати вираз залежності температури переходу від тиску. Отримані аналітичні вирази термокінетичних коефіцієнтів. Знайдений взаємозв'язок між електропровідністю і теплопровідністю твердого електроліту.

Ключові слова: тверді електроліти, суперіонні провідники, власне структурне розупорядкування.

Стаття постуила до редакції 10.01.2011; прийнята до друку 15.09.2011.

Вступ

Тверді електроліти (суперіонні провідники) розділяються на два основні різновиди. До першого різновиду відносять тверді електроліти, висока іонна провідність яких забезпечується високою концентрацією домішкових іонів. Інший різновид твердих електролітів складають кристали із структурним розупорядкуванням.

В останні два десятиріччя збільшення числа відомих суперіонних провідників в основному забезпечується синтезом нових високопровідних твердих розчинів [1, 2]. Широкі можливості отримання твердих електролітів шляхом легування і значні успіхи у вивченні домішкової провідності відвернули увагу дослідників від кристалів з власним структурним розупорядкуванням. Суперіонна провідність таких кристалів є проявою їх структурного диморфізму: при температурі T нижче за порогове значення T_I є стійкою низькопровідна фаза ("звичайний" іонний кристал), а при $T \geq T_I$

кристал знаходиться в електролітичній фазі і має суперіонну провідність [3, 4].

Основу термодинаміки твердих електролітів складають результати [5 - 10]. В даній роботі в світлі фундаментальних ідей [5 - 10] досліджені закономірності фазового перетворення (ФП) кристала з власним структурним розупорядкуванням. При цьому ми обмежуємося випадком, коли всі іони, що беруть участь в перенесенні заряду (іони-носії), належать до одного сорту, адже методики відповідного узагальнення добре відомі [11].

I. Теоретичний аналіз

У деяких твердих електролітів структурне розупорядкування не супроводиться істотними змінами в останній частині (кістяку) їх кристалічної ґратки [12]. Проте, далі перехід "низькопровідна фаза – електролітична фаза" аналізується із загальних позицій кристалохімії поліморфізму: розупорядкування підґратки іонів-носіїв розглядається як результат перебудови кристалічної структури в цілому.

Згідно сучасним уявленням [13, 14], іонна провідність твердих тіл здійснюється шляхом міграції точкових дефектів кристалічної будови – вакансій та міжвузлових іонів. Тут природа згаданих дефектів не деталізується. Для нашого розгляду значно істотнішим є вибір параметра ФП – параметра, що кількісно характеризує відмінності між структурними фазами. Обговоримо його.

Швидкий іонний транспорт можливий лише в середовищах, в яких позиції, зайняті іонами, що переміщуються, утворюють зв'язні траєкторії – канали провідності [13]. При наявності таких каналів суперіонна провідність забезпечується нерівністю

$$N_{\mathbf{v}} > N_d, \quad (1)$$

де $N_{\mathbf{v}}$ – число вакансій в кістяку кристалічної структури, N_d – число "дефектних" положень іонів, здатних зайняти ці вакансії; очевидна вимога наявності достатньої кількості компактних іонів з низькою валентністю і малою енергією активації

мається на увазі виконаною. Для кристалів, суперіонна провідність яких обумовлена власним структурним розупорядкуванням, нерівність (1) рівносильна нерівності

$$N_d > N_r, \quad (2)$$

де N_r – число іонів-носіїв, що займають регулярні (вузлові) положення в ґратках. Враховуючи (2), в якості параметра переходу "низькопровідна фаза – електролітична фаза" доцільно використовувати безрозмірну величину

$$q = \frac{N}{N_d - N_r}, \quad (3)$$

де $N = N_d + N_r$.

Параметр q , який можна умовно назвати параметром структурної нестійкості, дозволяє наочно охарактеризувати еволюцію позиційного розупорядкування іонів-носіїв (див. рисунок). Для будь-якого реального кристала $N_d > 0$, але при досить низьких температурах низькопровідна фаза

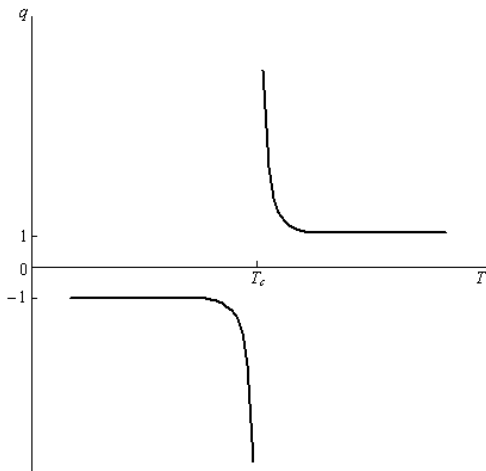


Рис. 1. Загальний вигляд температурної залежності параметра структурної нестійкості твердого електроліта з власним структурним розупорядкуванням.

гранично стійка: $N_d \ll N_r$, $q \rightarrow -1$. Із зростанням температури число N_d зростає, що підвищує нестійкість структури низькопровідної фази (збільшується абсолютне значення параметра q), але поки $N_d < N_r$, суперіонна провідність відсутня ($q < 0$). З наближенням $N_d \rightarrow N_r$ при $T \rightarrow T_I$ нестійкість структури низькопровідної фази гранично підвищується ($q \rightarrow -\infty$), що стає передумовою для стрибкоподібного переходу в електролітичну фазу, яка має суперіонну провідність ($q > 0$).

Величини N_d і N_r задовольняють співвідношенню Больцмана

$$\frac{N_d}{N_r} = e^{-\frac{w}{\kappa_B T}}, \quad (4)$$

де κ_B – константа Больцмана, w – зміна енергії іона при його переході з регулярного положення в дефектне положення. Оскільки розупорядкування підґратки іонів-носіїв розглядається нами як результат перебудови кристалічної структури в цілому, природно вважати, що зовнішній гідростатичний тиск p однаково чиним впливає на енергію іона-носія, що знаходиться в регулярному положенні, і на енергію того ж іона, що знаходиться в дефектному положенні. Тоді величина w не залежить від p . Разом з цим, співвідношення (2) і (4) вказують на те, що

$$w|_{T < T_I} > 0, \quad w|_{T = T_I} = 0, \quad w|_{T > T_I} < 0 \quad (5)$$

Враховуючи співвідношення (5), вважаємо

$$w = 2a\kappa_B(T_I - T), \quad (6)$$

де a – безрозмірна позитивна константа. Підставивши (6) у витікаючу з (3) рівність

$$q = \left(\frac{N_d}{N_r} + 1 \right) / \left(\frac{N_d}{N_r} - 1 \right)$$

і скориставшись співвідношенням (4), отримаємо:

$$q = -\coth(aJ), \quad (7)$$

де $J = \frac{T_I}{T} - 1$.

Якщо стан системи, що упорядковується (розупорядковується), характеризує параметр \tilde{q} , який визначає деяку її властивість, що набувається або втрачається нею при структурному перетворенні, тоді заданим значенням температури T і тиску p відповідає значення $\tilde{q} = \tilde{q}'$, для якого [15, 16]

$$\left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial \tilde{q}} \right)_{T,p} \Big|_{\tilde{q} = \tilde{q}'} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \tilde{G}}{\partial \tilde{q}^2} \right)_{T,p} \Big|_{\tilde{q} = \tilde{q}'} > 0, \quad (8)$$

де \tilde{G} – термодинамічний потенціал системи, який розглядається як складна функція $\tilde{G} = \tilde{G}(T, p; \tilde{q}(T, p))$. Стосовно нашого випадку [$\tilde{q} = q$, причому q виражається рівністю (7)] для термодинамічного потенціалу G твердого електроліту з власним структурним розупорядкуванням замість (8) можна записати:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial q} \right)_{T,p} = c(q + \coth(aJ)), \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial q^2} \right)_{T,p} = c, \quad (10)$$

де позитивний множник c не залежить від q . Останнє дозволяє отримати з (9) наступний вираз для

термодинамічного потенціалу твердого електроліту з власним структурним розупорядкуванням:

$$G = [G] + cq \left(\frac{q}{2} + \coth(aJ) \right), \quad (11)$$

де

$$\begin{aligned} [G] &= [G]_- \equiv G|_{q=-1} \quad \text{при } T < T_I; \\ [G] &= [G]_+ \equiv G|_{q=1} \quad \text{при } T > T_I. \end{aligned} \quad (12)$$

Незалежність множника c від q вказує на його незалежність від температури і водночас означає незмінність опуклості профілю $G(q)$ до і після ФП [див. (10)]. Тому якщо c залежить від тиску, то ця залежність монотонна: протилежне є рівносильним існуванню поза лінією ФП деяких станів зниженої стійкості. Проте при монотонній залежності $c(p)$ повинен існувати тиск, при якому c обертається в нуль. Отже,

$$c = \text{const}. \quad (13)$$

II. Результати експерименту та їх обміркування

З (11) витікає, що позиційне розупорядкування іонів-носіїв істотно впливає на величину ізобарної теплоємності C_p твердого електроліту:

$$C_p = [C_p] + \{C_p\}, \quad (14)$$

де

$$[C_p] = -T \left(\frac{\partial^2 [G]}{\partial T^2} \right)_p, \quad \{C_p\} = \frac{ca^2 T_I^2}{T^3 \sinh^4(aJ)}. \quad (15)$$

В той же час, пружні властивості твердого електроліту не схильні до цього впливу. Саме, коефіцієнт теплового розширення $a = \frac{1}{V^0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ і

стисливість $b = \frac{-1}{V^0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ [де V – молярний

об'єм] цілком визначаються відповідно термічною і баричною деформацією кістяку:

$$a = \frac{1}{V^0} \frac{\partial^2 [G]}{\partial T \partial p}; \quad b = \frac{-1}{V^0} \left(\frac{\partial^2 [G]}{\partial p^2} \right)_T; \quad (16)$$

верхній індекс 0 тут і далі відносить відповідні величини до стандартного тиску. Згідно (12), $[G]$ не залежить від q , тому величинам α і β властива вельми слабка температурна залежність із стрибком в точці ФП:

$$\Delta a = \frac{-1}{V^0} \left(\frac{\partial^2 [G]_+}{\partial T \partial p} - \frac{\partial^2 [G]_-}{\partial T \partial p} \right);$$

$$\Delta b = \frac{-1}{V^0} \left[\left(\frac{\partial^2 [G]_+}{\partial p^2} \right)_T - \left(\frac{\partial^2 [G]_-}{\partial p^2} \right)_T \right]. \quad (17)$$

Варто уваги, що аналогічне співвідношення є справедливим для стрибка теплоємності. Справді, із (15) витікає, що

$$\lim_{T \rightarrow T_I - 0} \{C_p\} = \lim_{T \rightarrow T_I + 0} \{C_p\}.$$

Отже, для стрибка теплоємності в точці ФП маємо:

$$\Delta C_p = \Delta [C_p] = T \left[\left(\frac{\partial^2 [G]_-}{\partial T^2} \right)_p - \left(\frac{\partial^2 [G]_+}{\partial T^2} \right)_p \right] \quad (18)$$

Співвідношення (17) і (18) вказують на те, що супроводжуючий ФП стрибок молярного об'єму ΔV і теплота цього переходу Θ не залежать від параметра q . Припускаючи лінійну залежність цих величин від тиску і підставивши вирази

$$\Delta V = \Delta V^0 + B(p - p^0), \quad \Theta = \Theta^0 + x(p - p^0) \quad (19)$$

[де B і ξ – константи] в рівняння Клапейрона-Клаузіуса, можна отримати залежність температури ФП від тиску в наступному вигляді:

$$\ln \left[\frac{T_I(p)}{T_I^0} \right] = \frac{Bp}{x} + \Gamma \ln(\Theta^0 + x(p - p^0)), \quad (20)$$

$$\text{де } \Gamma = \frac{\Delta V^0 x - B(\Theta^0 + 2xp^0)}{x^2}.$$

Для багатьох кристалів в межах їх механічної міцності

$$\frac{x(p - p^0)}{\Theta^0} \ll 1. \quad (21)$$

В такому разі рівняння (20) набуває вигляду

$$T_I(p) \approx T_I^0 \left[1 + \frac{2\Delta V^0 (p - p^0) + B(p - p^0)^2}{2\Theta^0} \right]. \quad (22)$$

Обговоримо тепер деякі термодинамічні особливості процесів переносу в твердих електролітах.

Загальні алгоритми статистичного розрахунку кінетичних властивостей кристалів добре відомі [17, 18]. Разом з тим, при розгляді власної іонної провідності можна скористати те, що в цьому випадку виникнення потоку іонів-носіїв не супроводиться порушеннями стехіометрії. Завдяки цьому можна вважати, що стан кристала залишається досить близьким до рівноважного і в ізобаричних умовах підкоряється рівнянням

$$dR_m = \sum_n N_{mn} dg_n, \quad (23)$$

де $N_{mn} = \partial R_m / \partial g_n$; $m, n = 1, 2$; $R_1 = T$; $R_2 = m_e$; $g_1 = S$; $g_2 = c$; m_e – електрохімічний потенціал, S – ентропія, c – концентрація іонів-носіїв.

Слідуючи загальноприйнятому підходу [19], вважаємо, що потік тепла J_t і потік електричного заряду J_e лінійно залежать від кінетичних сил L_t і L_e :

$$J_t = K_{11}L_t + K_{12}L_e, \quad (24)$$

$$J_e = K_{21}L_t + K_{22}L_e, \quad (25)$$

де

$$J_t = -\Lambda \text{grad}T, \quad J_e = \Gamma E = -s \text{grad}\Phi, \quad (26)$$

$$L_t = -\frac{1}{T^2} \text{grad}T, \quad L_e = \frac{E}{T} = -\frac{1}{T} \text{grad}\Phi, \quad (27)$$

K_{mn} – кінетичні коефіцієнти ($K_{mn} = K_{nm}$), Λ – коефіцієнт теплопровідності, s – електропровідність, Φ – електричний потенціал. Оскільки

$$m_e = m + zF\Phi$$

[де μ – хімічний потенціал, z – заряд іона-носія, F – постійна Фарадея], у загальному випадку

$$\text{grad}m_e = \text{grad}m + zF \text{grad}\Phi$$

Проте власній іонній провідності відповідає

$$\text{grad}m_e = 0 \quad \text{при} \quad E = -\text{grad}\Phi = 0.$$

Отже, у випадку, що обговорюється,

$$\text{grad}m_e = zF \text{grad}\Phi. \quad (28)$$

Розглядатимемо потоки, що вивчаються, як суперпозицію їх складових, що відповідають перенесенню уздовж координатних осей a_k ($k = 1, 2, 3$):

$$(\text{grad}T)_{a_k} = \left(\frac{\partial T}{\partial a_k} \right)_E; \quad (\text{grad}\Phi)_{a_k} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial a_k} \right)_T. \quad (29)$$

Такий прийом дозволяє, по-перше, перейти від рівнянь (23) до рівнянь

$$\frac{dR_m}{da_k} = \sum_n N_{mn} \frac{dg_n}{da_k}, \quad (30)$$

а по-друге, не враховувати в явному вигляді тензорний характер величин Λ і s .

Нехтуючи неоднорідним (градієнтним) тепловим розширенням, для ізобаричних умов можна записати:

$$\frac{dS}{da_k} = \frac{C_p}{T} \frac{dT}{da_k}, \quad \frac{dc}{da_k} = V \frac{dm_e}{da_k}, \quad (31)$$

де $V = (\partial c / \partial m_e)_p$. Враховуючи (27) – (29), замість (31) матимемо:

$$\frac{dS}{da_k} = -TC_p L_t, \quad \frac{dc}{da_k} = -zFTVL_e. \quad (32)$$

Підставляючи (32) в (30) і з'являючи отримані вирази з рівняннями (24), (25), отримуємо:

$$K_{11} = \Lambda T; \quad K_{12} = zF\Lambda VTN_{12} = \frac{sTN_{12}C_p}{zF};$$

$$K_{22} = sT. \quad (33)$$

Формули (33) визначають термокінетичні коефіцієнти твердого електроліту. При їх виводі модельні уявлення не застосовувалися, тому витікаючий з (33) вираз взаємозв'язку між електро- і теплопровідністю

$$\frac{\Lambda}{s} = \frac{C_p}{V(zF)^2} \quad (34)$$

є справедливим для всіх кристалів, що підкоряються лінійній теорії Онзагера [19]. Останнє дозволяє використовувати співвідношення (34) для оцінки, аналізу і прогнозування результатів виміру електро- і теплопровідності.

Висновки

У роботі пропонується феноменологічна модель переходу "низькопровідна фаза – електролітична фаза" в твердих електролітах з власним структурним розупорядкуванням [формули (3) - (7), (11) – (13)]. На основі цієї моделі отримані наступні результати.

1. Визначена температурна залежність теплоємності твердих електролітів [формули (14), (15)]. Принципова відмінність запропонованих формул від відомих виразів, отриманих в роботах [8, 20], полягає в тому, що рівності (14), (15) дозволяють безпосередньо виразити $C_p(T)$ у явному вигляді, тоді як формулами [8, 20] теплоємність виражається через концентрацію дефектів, температурна залежність якої визначається трансцендентним рівнянням.

2. Обґрунтована відсутність у теплового розширення і стисливості твердих електролітів в околиці точки T_I будь-яких "передперехідних" аномалій, що зазвичай спостережуються в області структурних перетворень кристалів. Показано, що вплив ФП на пружні властивості твердих електролітів обмежений стрибкоподібною зміною цих властивостей в точці ФП [формули (16), (17)]. Останнє повною мірою узгоджується з результатами недавніх досліджень [21 - 23].

3. Пропонований вираз баричної залежності температури переходу твердих електролітів в суперіонний стан [формула (20)]. У окремому випадку, коли теплота переходу слабо змінюється при варіюванні тиску [співвідношення (21)], ця залежність набуває вигляд (22). Останній випадок можна проілюструвати, звернувшись до результатів робіт [24, 25]. Саме, виміри [24] показали, що для RbAg_4I_5 температури обох суперіонних переходів змінюються під тиском за квадратичним законом: для низькотемпературного перетворення цієї сполуки

$$T_I(p) - T_I^0 = 5.65p - 0.53p^2, \quad \text{а для її}$$

високотемпературного перетворення
 $T_I(p) - T_I^0 = 0.141p + 0.111p^2$ (тут p – у
 кілобарях). За даними [25], для CsHSO_4 залежність
 $T_I(p)$ практично лінійна. Згідно (22) це означає, що,
 разом із співвідношенням (21), для названої сполуки
 має місце співвідношення $B(p - p^0) / \Delta V^0 \ll 1$,
 тобто стрибок молярного об'єму при переході в

суперіонний стан практично не залежить від тиску.

Окрім вищеназваного, в роботі отримані
 формули (33) для термодинамічних коефіцієнтів
 твердого електроліту і знайдено аналітичний вираз
 взаємозв'язку між електро- і теплопровідністю
 [формула (34)], що дозволяє оцінювати і
 прогнозувати результати виміру електро- і
 теплопровідності іонних кристалів.

- [1] Е.И.Бурмакин. *Твёрдые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов*. Наука, М., 264 с. (1992).
- [2] Ф.А. Карамов. *Суперионные проводники: гетероструктуры и элементы функциональной электроники на их основе*. Наука, М., 237 с. (2002).
- [3] Ю.Я.Гуревич, А.К.Иванов-Шиц, Ю.И.Харкац. Проблемы теории твёрдых электролитов // *Успехи химии*, **50**(11), сс. 1960-1993 (1981).
- [4] Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац. Суперионная проводимость твёрдых тел // *Итоги науки и техники. Сер. Химия твёрдого тела*, **4**, Изд-во ВИНТИ, М., сс. 15-40 (1987).
- [5] Ю.Я.Гуревич. Особенности термодинамики твёрдых электролитов // Докл. АН СССР, **222**(1), сс. 143-146 (1975).
- [6] D.Welch, G.Dienes. Phenomenological and microscopic models of sublattice disorder in ionic crystals // *Journ. Phys. Chem. Solids*, **38**(3), pp. 311-317 (1977).
- [7] А.К. Иванов-Шиц, Ю.И. Харкац. К теории катионного разупорядочения в двухуровневой модели твёрдого электролита // *Электрохимия*, **14**(5), сс. 751-755 (1978).
- [8] Ю.И.Харкац. К проблеме катионного разупорядочения в твёрдом электролите Ag_4RbI_5 // *Электрохимия*, **16**(3), сс. 285-290 (1980).
- [9] В.Н. Чеботин, В.И. Цидильковский. О фазовых переходах во флюорите и родственных соединениях // *Электрохимия*, **16**(5), сс. 651-654 (1980).
- [10] Н. Schmalzried. A thermodynamic analysis of phase transitions of crystals with structural disorder // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **84**(2), pp. 120-124 (1980).
- [11] Ю.Я. Гуревич, А.К. Иванов-Шиц. Влияние примесей на фазовые переходы в твёрдых электролитах // *Электрохимия*, **13**(10), сс. 1593-1596 (1977).
- [12] Е.А. Укше, Н.Г. Букун. *Твёрдые электролиты*. Наука, М., сс. 72-73 (1977).
- [13] Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац. *Суперионные проводники*. Наука, М., сс. 12-82 (1992).
- [14] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурун. *Ионика твёрдого тела: В 2-х т.* Т. I. Изд-во СПбГУ, С.-Петербург, сс. 5-16 (2000).
- [15] Я.О. Шабловский. Критические индексы псевдобинарного состояния полиморфных неорганических соединений с одним параметром перехода // *Журн. физ. химии*, **75** (7), с. 1217 – 1220 (2001).
- [16] Я.О. Шабловский. Модель перехода "порядок – беспорядок" в разбавленных водных растворах низших алифатических спиртов // *Журн. структурн. химии*, **48** (6), pp. 1148-1153 (2007).
- [17] Я.С.Буджак, Д.М.Фреїк, Л.І.Никируй, Л.Й.Межиловська. Елементи теорії термодинамічних та кінетичних властивостей кристалів // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1**(2), сс. 159-166 (2000).
- [18] Я.С.Буджак, Д.М.Фреїк, Л.І.Никируй, Л.Й.Межиловська. Елементи теорії кінетичних властивостей кристалів твердотільної електроніки // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(3), сс. 361-367 (2001).
- [19] D.G. Miller. Onsager theory of irreversible processes // *Chemical Reviews*, **60**(1), pp. 15-40 (1960).
- [20] Ю.И. Харкац. О термодинамике фазовых переходов в твёрдых электролитах со структурным разупорядочения // *Электрохимия*, **17**(11), сс. 1746-1750 (1981).
- [21] Н.Б. Смирнов, Е.И. Бурмакин, С.В. Важенова, Г.Ш. Шехтман. Коэффициенты линейного термического расширения твёрдых электролитов с сокатионной проводимостью // *Электрохимия*, **38**(5), сс. 608-612 (2002).
- [22] А.В. Кузьмин, В.П. Горелов, Н.В. Шарова, В.Б. Балакирева. Фазовые переходы в системе $\text{BaCe}_{1-x}\text{NdO}_{3-\delta}$ // *Электрохимия*, **39**(5), сс. 506-512 (2003).
- [23] Л.А. Дунюшкина, А.В. Кузьмин, В.Б. Балакирева, В.П. Горелов. Природа электропереноса и фазовый переход в $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ // *Электрохимия*, **42**(4), сс. 426-431 (2006).
- [24] P. Allen, D. Lazarus. Effect of pressure on ionic conductivity in rubidium silver iodide and silver iodide // *Physical Review. B.*, **17**(4), pp. 1913-1927 (1978).
- [25] Е.Г. Понятовский, В.И. Ращупкин, В.В. Сеницын, А.И. Баранов. Фазовая p-T – диаграмма протонного суперіонного проводника CsHSO_4 // *Письма в ЖЭТФ*, **41**(3), сс. 114-116 (1985).