

УДК 544.623

## О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТИПА ПРОВОДИМОСТИ В СУПЕРИОНИКЕ

Рахымбеков А. Ж.

*Жетысуский государственный университет им. И. Жансугурова, Республика Казахстан, г.Талдыкорган, e-mail: rahim\_tal@mail.ru*

Рассмотрена возможность аналитического определения типа проводимости электрического тока твердым оксидным ионным проводником на основе стабилизированной двуокиси циркония (твердый электролит) под воздействием электрического поля постоянного тока и высокой температуры в интервале 500-900 градусов. Задачи исследования настоящей работы о переносе вещества и необратимых изменениях в твердом оксидном электролите (или суперионике) кислородной концентрационной ячейки о смешанной проводимостью электролита, связаны с потребностью расширения температурного диапазона применения метода и круга исследуемых керамических материалов. Показано, что образец обладает смешанной проводимостью, обязанной анионам  $O^{2-}$ , катионам  $Me^+$  и электронам с отличными от нуля концентрациями  $n, k, e$ , зарядами  $q_a, k, e$  и подвижностями в поле электрических сил. Выведена математическая формула для определения подвижности анионов и катионов в твердом оксидном суперионном проводнике.

**Ключевые слова:** твердый, оксидный, ионный, суперионик, температура, давление, электродвижущая сила, ячейка, мощность, подвижность, анионы, катионы

## ON THE POSSIBILITY OF DETERMINING THE TYPE OF CONDUCTIVITY IN SUPERIONIC

Rakhymbekov A.J.

*Zhetysu State University named after I.Zhansugurova, Republic of Kazakhstan, Taldykorgan, e-mail: rahim\_tal@mail.ru*

The possibility of analytical determination of the type of conduction of electric current solid oxide ionic conductor based on stabilized zirconia (solid electrolyte) under the influence of the DC electric field and a high temperature in the range of 500 °, 900o degrees. Research objectives of this work to move the material and irreversible changes in the solid oxide electrolyte (or superionic) the oxygen concentration of the mixed cell electrolyte conductivity, associated with the need to expand the use of the method and terms of temperature range studied ceramic materials. It was shown that the sample has a mixed conducting obliged  $O^{2-}$  anions, cations  $Me^+$  and electrons with nonzero concentration  $n, k, e$ , charges  $q_a, k, e$ , and mobility in the field of electrical forces. Bred mathematical formula for the determination of anions and mobility cations in the solid oxide superionic conductor.

**Keywords:** solid, oxide, ion, superionic, temperature, pressure, the electromotive force cell, power, agility, anions, cations

Для исследования типа проводимости окисных керамических материалов на основе стабилизированной окиси циркония, все большее распространение получает метод кислородной концентрационной электродвижущей силы (э.д.с.) [1-3]. Предпринятое в нашей работе аналитическое рассмотрение переноса вещества и необратимых изменений в твердом оксидном электролите (или суперионике) кислородной концентрационной ячейки в случае смешанной проводимости электролита, связано с потребностью расширения температурного диапазона применения метода, а также расширения круга исследуемых керамических материалов.

Исследуемый материал выполняет роль твердого электролита на основе стабилизированной окиси циркония. На его электродах с момента времени  $t=0$  поддерживается разность химических потенциалов кислорода  $\mu_1 - \mu_2 = \Delta\mu$ . Как впервые показал К.Вагнер и затем, другим способом,

С.В.Карпачев и С.Ф.Пальгуйев [4] стационарная э.д.с. такой концентрационной ячейки пропорциональна средней по электролиту ионной доле проводимости  $t_i$

$$\mathcal{E} = t_i \cdot \frac{\Delta\mu}{4F} \quad (1)$$

независимо от того, катионами или анионами она обусловлена.

Действительно, если образец обладает смешанной проводимостью, обязанной анионам  $O^{2-}$ , катионам  $Me^+$  и электронам с отличными от нуля концентрациями  $n, k, e$ , зарядами  $q_{a,k,e}$  и подвижностями в поле электрических сил

$$u_{a,k,e} = \frac{(dx/d\tau)_{a,k,e}}{grad\mu}$$

то, очевидно, поддействием химических сил  $grad\mu$  анионы и катионы этого образца обнаружат отличную от нуля подвижность

$$u_{\mu i} = (dx/dt)_i / \text{grad}\mu$$

по аналогии с электрической проводимостью некоторого вида носителей

$$\sigma_i = j_i / \text{grad}\varphi = (q \cdot n \cdot u)_i$$

Здесь  $(j, j_\mu)_i$  - плотности токов в А/м<sup>2</sup>, обусловленных движением  $i$ -го вида частиц в электрическом и кислородном концентрационном поле, соответственно.

Очевидно, для электронов можно записать

$$\sigma_{\mu i} = j_{\mu i} / \text{grad}\mu = (q \cdot n \cdot u_\mu)_i \quad (2)$$

$$\sigma_{\mu e} = 0$$

Отношение этих проводимости для анионов и катионов имеет вид

$$\left(\frac{\sigma_\mu}{\sigma}\right)_{a,k} = \frac{[qn\left(\frac{dx}{dt}\right)]_{a,k} \cdot \text{grad}\varphi}{\text{grad}\mu \cdot [q \cdot n \cdot \left(\frac{dx}{dt}\right)]_{a,k}} = -\frac{d\varphi}{d\mu} = -\frac{d(W/Q)}{d(W/M)a} \quad (3)$$

где  $W$  - энергия,  $Q$  - количество электричества,  $M$  - масса в молях. «минус» обусловлен несовпадением знаков  $(dx/dt)/\text{grad}\mu$  и  $(dx/dt)/\text{grad}\varphi$  как для анионов, так и для катионов. Принимая распределение заряда в общей массе участвующих в проводимости анионов равномерным, перейдем к конечным приращением и запишем

$$\frac{d(W/Q)}{d(W/M)a} = \frac{W/Q}{(W/M)a} = \frac{1}{(Q/M)a},$$

где  $(Q/M)a$  - заряд в кулонах, переносимый одним молекул кислорода при  $z$ -ой степени его ионизации. Далее

$$(Q/M)_a = e \cdot z \cdot k \cdot N_A = z \cdot k \cdot F,$$

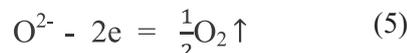
где  $e$  - заряд электрона,  $k$  - число атомов в молекуле,  $N_A$  - число Авогадро,  $F$  - число Фарадея. Поскольку для ионов  $O^2 - (Q/M)a = 4F$ , а выражение (3) равно справедливо для катионов и анионов, то можно записать

$$\sigma_{\mu a} = -\frac{\sigma_a}{4F}, \quad \sigma_{\mu k} = -\sigma_k/4F. \quad (4)$$

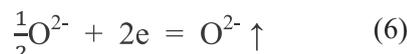
Пусть образец не имеет макроскопических дефектов, по которым мог бы диффундировать молекулярный кислород. Тогда тенденция к самопроизвольному выравниванию  $\mu^1 > \mu^2$ , существующая в системе при  $\tau \geq 0$ , может реализоваться только посредством диффузии подвижных анионов и ка-

тионов. Рассмотрим их поведение в кислородном концентрационном поле.

Подвижные анионы  $O^{2-}$  образуют в электролите поток кислорода и, соответственно, отрицательного заряда в сторону  $\mu^2$ . На этом электроде выделяется кислород и возникает отрицательный заряд согласно реакции



Со стороны  $\mu^1$  кислород входит в электролит, и электрод заряжается положительно согласно реакции



Подвижные катионы образуют в электролите поток в сторону  $\mu^1$  [5-8]. Подошедшие к границе электролита избыточные катионы связывают соответствующее количество кислорода из среды с большей его концентрацией, образуя на этой границе новые слои электролита. Электрод на стороне  $\mu^1$  заряжается положительно согласно реакции (6). Слои электролита со стороны  $\mu^2$  оказываются обедненными катионами. Избыточный кислород уходит из электролита и заряжает электрод отрицательно согласно реакции (5).

В процессе диффузии как анионов, так и катионов кислород перекачивается в сторону своего меньшего химического потенциала, при этом на электролите нарастает разность электрических потенциалов  $\Delta\varphi(\tau)$ , ограничивающая диффузию.

Для мгновенного значения плотности тока через электролит толщиной  $h$  в отсутствие перераспределения объемного заряда можно записать выражение

$$j(\tau) = \sum_{i=1}^n \frac{1}{h} \int_0^h [\sigma_{\mu i}(x, \tau) \text{grad}\mu(x, \tau) + \sigma_i(x, \tau) \text{grad}\varphi(x, \tau)] dx, \quad (7)$$

где в квадратных скобках - плотность тока  $i$ -го вида носителей в сечении  $x$ , под знаком суммы - средняя по электролиту плотность тока  $i$ -го вида носителей. В случае перераспределения объемного заряда выражение (7) означает среднюю по электролиту плотность тока в момент времени  $\tau$ . Величины  $\sigma_i$ ,  $\sigma_{\mu i}$  зависят от координаты и времени, поскольку равновесная концентрация в общем случае всех видов носителей зависит от  $\mu$ , который, в свою очередь, при  $\Delta\mu \neq 0$  является функцией  $x$  и  $\tau$ . Очевидно,  $\text{grad}\mu$  и  $\text{grad}\varphi$  также являются функциями координаты и времени.

Итак, нами исследован метод определе-

ния типа проводимости в уникальном твердом оксидном суперионном проводнике, на основе стабилизированной двуокиси циркония с применением его уникальных прикладных свойств:

закрывающийся в том, что твердый электролит под воздействием электрического поля постоянного тока и высокой температуры проводит через себя только анионы кислорода с выделением на аноде молекулярного оксидного кислорода;

электропроводность твердого оксидного суперионного проводника обязана исключительно совокупности анионных вакансий кислорода и их диффузии через электродный материал (физическая абсорбция молекул кислорода из внешней среды);

по-видимому, при этом один из электродных процессов затруднял электроперенос. На соответствующей границе нарастало напряжение, что равноценно снижению  $P_{O_2}$  вблизи твердого электролита;

очевидно восстановление твердого электролита начиналось при напряжении  $U = U^*$ , которому соответствует  $P_{O_2} = P^*$  – наименьшее давление кислорода, при котором твердый электролит сохраняет исключительно ионный перенос;

известно, что с ростом  $T$  это давление увеличивается, соответствующее напряжение  $U^*$  уменьшается. Таким образом, увеличение  $T$  усугубляет опасность вос-

становления и снижает надежность;

при осуществлении метода важно также реализовать как можно большее сечение ионного проводника  $S$ . Это связано со стремлением увеличивать производительность в условиях ограничения плотности тока.

#### Список литературы

1. Пальгуев С.Ф., Неуймин А.Д., Исследование характера проводимости твердых оксидов методом э.д.с., - «Труды института электрохимии УФАН СССР», 1960, вып.1, с.111 – 118.
2. Карпачев С.В., Пальгуев С.Ф., Электродвижущие силы электрохимических цепей с твердыми электролитами - «Труды института электрохимии УФАН СССР», 1960, вып.1, с.79 – 90.
3. Тимошенко Н.Е., Об измерениях чисел переноса радиокерамических материалов методом концентрационной ячейки при пониженных температурах – ЖФХ, 1972, т.46, №6, стр.1574 – 1575.
4. Wagner C.B., Theorie der Oxidation – Z.Phys.Chem. 2004, v.21, p.25-42
5. Рахымбеков А.Ж., и др., Ионный кислородный насос, Наука и образование в жизни современного общества, №8, 30.12.2014г., г.Тамбов, стр.133-134.
6. Рахымбеков А.Ж., и др., Baro electromotive force in the low-temperature electrolyte, The Way of Science, 2014, №7 (7), p.36-38.
7. Рахымбеков А.Ж., Oxyden pump from a hard electrolyte, Global Science and innovation, March 12-13th, 2015, Chicago, p.296-298.
8. Рахымбеков А.Ж., Исследование скорости кислородного обмена суперионного проводника с внешней средой. Scienceandworld.2014, №11 (15), Vol.1, p.18-23.