

ЛАТВИЙСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. ПЕТРА СТУЧКИ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

ЗЕКУНДЕ АЛДИС АТОВИЧ

УДК 541.135.4(043)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
СИСТЕМЫ ИОДИД ПИРИДИНИЯ - ИОДИД СЕРЕБРА

02.00.04. "Физическая химия"

Д и с с е р т а ц и я на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:
доктор химических наук,
профессор УКУШЕ Е. А.
кандидат химических наук,
доцент СЛАЙДИНЬ Г. Я.

РИГА 1984

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. СВОЙСТВА СВЕРХИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ИОДИДА СЕРЕБРА	8
1.1. Характеристика сверхионных проводников	8
1.2. Свойства соединений иодида серебра с неорганическими солями	13
1.3. Сверхионные проводники на основе комплексных иодидов с органическим катионом	21
2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	32
2.1. Синтез и идентификация твердых электролитов	32
2.2. Электрохимические измерения твердоэлектролитных ячеек	34
3. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $PuAg_5I_6$ И $Pu_5Ag_{18}I_{23}$	38
3.1. Твердофазный синтез электролитов	38
3.2. Исследование термической стабильности соединений $PuAg_5I_6$ и $Pu_5Ag_{18}I_{23}$	49
3.3. Начальные стадии твердофазного синтеза	54
3.4. Стабильность твердых электролитов	57
3.5. Исследование проводимости твердых электролитов $PuAg_5I_6$ и $Pu_5Ag_{18}I_{23}$	59
4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГРАНИЦЫ $Ag/PuAg_5I_6$ МЕТОДОМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА	66
4.1. Модели импеданса границы электрод/твердый электролит	66
4.2. Характеристика метода переменного тока	79
4.3. Обработка результатов измерения электродного импеданса	85
4.4. Результаты измерения импеданса границы $Ag/PuAg_5I_6$	96

5. ПОВЕДЕНИЕ СЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА В ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ $PuAg_5I_6$ И $PuAg_{18}I_{23}$ ВБЛИЗИ РАВНОВЕСНОГО ПОТЕНЦИАЛА НА ПОСТОЯННОМ ТОКЕ	I07
5.1. Характеристика электрокристаллизации и растворения серебра в серебросодержащих твердых электролитах	I07
5.2. Результаты постоянноточковых измерений	I24
5.3. Потенциостатические импульсные измерения с малой амплитудой сигнала	I44
ВЫВОДЫ	I57
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	I59
ПРИЛОЖЕНИЕ I Программы для анализа результатов измерения импеданса	I78
ПРИЛОЖЕНИЕ II Параметры эквивалентной схемы ячеек $Ag / PuAg_5I_6 / Ag$	I96

Введение

Суперионные проводники (твердые электролиты) – новый класс материалов с высокой униполярной ионной проводимостью, приближающейся к проводимости концентрированных растворов электролитов. Наиболее изученными являются соединения с проводимостью по ионам серебра, они находят пока наиболее разнообразное применение в источниках тока, в различных твердотельных устройствах и функциональных элементах электроники, в датчиках параметров окружающей среды. Поскольку ассортимент обычно используемых таких соединений сравнительно невелик, то важно его расширение, т.е. поиск, разработка методов получения и исследования физико-химических характеристик новых твердых электролитов. Например, в системе иодид пиридиния – иодид серебра известно соединение $P_4Ag_5I_6$, проводимость которого достигает при комнатной температуре 8 См/м. Для этого соединения хорошо изучена структура и найден фазовый переход при температуре около 40°C без изменения симметрии кристаллической решетки, меняется лишь механизм электропроводности. Однако такие свойства, как устойчивость, термическая стабильность и другие для соединений системы иодид пиридиния – иодид серебра совсем не изучены, недостаточно исследована и электропроводность этих электролитов. Необходимо также проводить всесторонние исследования процессов на серебряном электроде, поскольку они значительно влияют на работу вышеупомянутых устройств. Следует тоже развивать существующие и разрабатывать новые методы исследований электродных процессов в твердых электролитах.

Цель работы заключается в разработке методов получения и изучения физико-химических свойств твердых электролитов

$PuAg_5I_6$ и $Pu_5Ag_{18}I_{23}$. В связи с этим в работе ставились следующие задачи:

- 1) разработать метод синтеза пиридиновых твердых электролитов для получения однородных и достаточно чистых продуктов,
- 2) исследовать область термической стабильности этих ионных проводников, устойчивость и стабильность электролитов при различных воздействиях,
- 3) изучить проводимость твердых электролитов в широком интервале температур,
- 4) исследовать электродные процессы, протекающих на границе пиридиновый твердый электролит/ серебряный электрод.

Основные пути выполнения поставленных задач следующие:

- 1) получение твердых электролитов $PuAg_5I_6$, $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ методом твердофазного синтеза, исследование физико-химических свойств и превращений электролитов методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализа,
- 3) изучение электродных процессов на границе серебро/пиридиновый твердый электролит переменноточковым и импульсным методами, обеспечивающими линейность отклика на воздействие сигнала (синусоидальный переменный ток, ступенька потенциала),
- 4) проведение измерений на постоянном токе, получение стационарных и потенциодинамических поляризационных кривых.

Научная новизна работы. Впервые для ионного проводника

$PuAg_5I_6$ обнаружено и исследовано явление гистерезиса проводимости. Впервые изучен импеданс границы $Ag/PuAg_5I_6$ в широком интервале температур, включая область фазового перехода вблизи $40^\circ C$, получены температурные зависимости параметров эк-

вивалентной схемы, отвечающей модели релаксации двойного электрического слоя. Измерениями на переменном и постоянном токе обнаружено различие в поведении серебряного электрода в пиридиниевых твердых электролитах, предложено объяснение различия этих результатов. Разработан и впервые для систем с твердыми электролитами применен метод расшифровки результатов импульсных измерений с малой амплитудой потенциала.

Научная и практическая ценность работы. В работе систематически исследованы физико-химические свойства твердых электролитов $PuAg_5I_6$ и $Pu_5Ag_{18}I_{23}$. Показано, что в общем электролиты стабильны и пригодны для практического применения. На основании экспериментальных данных высказано предположение, что на работу серебряного электрода в пиридиниевых твердых электролитах при малых поляризациях значительное влияние может оказать процесс адсорбции примесей из объема электролита, что следует учитывать в некоторых областях применения.

Предложены и применены алгоритмы обработки результатов измерения импеданса - оптимизации и расчет параметров эквивалентной схемы методом наименьших квадратов на микро-ЭВМ. Разработана методика анализа результатов импульсных измерений с малой амплитудой потенциала, основанная на использовании преобразования Фурье и требующая сравнительно небольшого количества точек измерений. Даются выражения временных зависимостей тока в импульсе потенциала для эквивалентных цепей с диффузионным импедансом. Это открывает новые возможности в исследовании процессов в твердых электролитах.

На защиту выносятся следующие положения :

- метод твердофазного синтеза и механизм термического разложения твердых ионных проводников $PuAg_5I_6$ и $Pu_5Ag_{18}I_{23}$,

- измерениями электропроводности впервые обнаруженное явление гистерезиса проводимости в $PuAg_5I_6$,
- результаты переменноточковых измерений для $Ag/PuAg_5I_6$, отвечающие модели релаксации двойного электрического слоя в широком интервале температур ,
- установленное различие поведения серебряного электрода в пиридиновых твердых электролитах в переменном и постоянном токе вблизи равновесного потенциала ,
- методы обработки результатов измерения импеданса и расшифровки данных импульсных измерений на ЭВМ.

Настоящая работа выполнена на кафедре физической химии Химического факультета Латвийского государственного университета им. П.Стучки и в лаборатории твердых электролитов Института новых химических проблем АН СССР. Исследования проводились по планам НИР ЛГУ им. П.Стучки по теме "Исследование неметаллических электродов для создания химических источников тока, электрохимических преобразователей информации и малоизнашиваемых анодов" , координируемой АН Латв.ССР и по заданию I7.0I.03. Республиканской научно-технической программы I7.00.00. "Разработка и освоение в опытно-промышленных условиях технологии электрохромных покрытий и создания на их базе принципиально новых приборов и устройств". Работа была также согласована с координационным планом АН СССР по проблеме "Физическая химия ионных расплавов и твердых электролитов" на I976 - I980 г. (тема 2.4.8.3.) и на I98I - I985 г. (тема 2.6.I5.3.) .

I. СВОЙСТВА СВЕРХИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ИОДИДА СЕРЕБРА

I.1. Характеристика сверхионных проводников

Интерес к твердым электролитам как к новым материалам, имеющим перспективу применения в электротехнике, радиоэлектронике и приборостроении [1-3] возник в середине шестидесятых годов, когда был открыт ряд кристаллических веществ, обладающих чрезвычайно высокой ионной проводимостью, сравнимой с проводимостью концентрированных водных растворов солей, кислот и щелочей. Для обозначения этих материалов помимо общего термина "твердые электролиты", применимого также к ионным кристаллам и стеклам с весьма низкой проводимостью, предлагались такие термины, как "твердые электролиты с высокой проводимостью" ("*fast ion transport solids*"), "гиперионные проводники", "сверхионные проводники", "суперионные проводники" ("*superionic conductors*"). Последний термин получил наибольшее распространение.

При самом общем подходе следует различать три основных типа твердых электролитов [1]:

I) нормальные ионные кристаллы типа NaCl , AgCl , проводимость которых обусловлена тепловыми дефектами Френкеля-Шоттки и (или) дефектами, возникающими из-за присутствия незначительного количества примесей иновалентных ионов (например, Cd^{2+} в NaCl). Проводимость таких электролитов очень мала - даже при температурах, близких к точке плавления она обычно не превышает $10^{-2} - 10^{-1}$ См/м, а при комнатной температуре составляет 10^{-6} См/м и ниже.

Для этих веществ возможны различные типы проводимости - по

катионным или анионным вакансиям, по междуузельным катионам или анионам и т.д. Обычно один механизм переноса преобладает (катионные вакансии в NaCl , междуузельные катионы в AgCl , междуузельные анионы в CaF_2). Характерным является переход от одного механизма к другому с увеличением температуры. Например, в случае NaCl при низких температурах проводимость определяется примесными катионными вакансиями, при средних температурах — собственными (тепловыми) катионными вакансиями, а при высоких температурах заметный вклад начинают давать и анионные вакансии. Однако энергия активации проводимости при всех условиях, определяемая как

$$E = -\alpha \ln \sigma T / \alpha (1/T), \quad (\text{I.I})$$

где σ — удельная электропроводимость,

T — температура,

обычно превышает 1 эВ (электронвольт).

2) примесные твердые электролиты, в которых присутствует иновалентная добавка, имеющая достаточно высокую концентрацию и создающая высокую концентрацию дефектов. Самый известный пример таких электролитов — твердые растворы на основе ZrO_2 с добавками, стабилизирующими флюоритную структуру (CaO , Y_2O_3 , Sc_2O_3 и др.). В этом случае перенос тока осуществляется анионными вакансиями, концентрация которых задается концентрацией катионов добавки, имеющих валентность ниже 4.

Между нормальными ионными кристаллами и примесными электролитами нельзя провести четкой границы, хотя бы потому, что нормальные кристаллы всегда содержат небольшие количества иновалентных примесей, определяющих их проводимость при низких температурах. Для типичных примесных электролитов характерны большие концентрации добавок (например, $0,9 \text{ZrO}_2 \cdot 0,1 \text{CaO}$),

вследствие чего их проводимость при температурах 800 – 1000°С может достигать 10–30 См/м. Энергия активации при этом сохраняется на уровне 1 эВ.

3) сверхионных проводники – твердые электролиты, в которых один тип ионов (обычно катионы) разупорядочен, а остальные образуют жесткую кристаллическую структуру. Проводимость супер-ионных проводников лежит в интервале от 10^{-1} до 100 См/м. Энергия активации обычно составляет 0,1–0,3 эВ.

В разупорядоченной подрешетке имеются несколько типов кристаллографических позиций, характеризуемых близкими энергиями, число которых существенно превышает число соответствующих ионов. Эффективная заселенность позиций в разупорядоченной подрешетке существенно меньше единицы. Кристаллографические позиции разупорядоченных ионов образуют связную одно-, двух- или трехмерную сетку, причем переходы из одной позиции обеспечены как геометрически (наличие свободного пространства), так и энергетически (невысокий потенциальный барьер). Так как позиции, составляющие подрешетку, могут быть и не вполне эквивалентны, можно говорить в ряде случаев об основных и дополнительных позициях, если их заселенности заметно различаются.

Понятие точечных дефектов (вакансий и междуузельных ионов) может быть использовано для характеристики жестких решеток сверхионных проводников, для разупорядоченной подрешетки эти понятия лишены смысла. Образно сверхионный проводник можно рассматривать как жесткий каркас анионной структуры, пропитанный катионной жидкостью.

Характерная особенность сверхионных проводников по сравнению с нормальными ионными кристаллами является высокая степень униполярности. Например, для NaCl при 600° числа переноса для

Na^+ и Cl^- равны 0,83 и 0,17 соответственно [4]. В то же время для типичного сверхионного проводника $\alpha-AgI$ при $200^\circ C$ $D_{Ag^+} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ и $D_I = 8 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ [1], числа переноса ионов серебра и иода соответственно 1 и $5 \cdot 10^{-7}$. В последнем случае проводимость обеспечивается только ионами Ag^+ , тогда как в случае нормального ионного кристалла вклад основных носителей нельзя считать единственным. Еще одно весьма существенное различие между сверхионными проводниками и нормальными ионными кристаллами вытекает из определения времени пребывания ионов в различных состояниях [5]. В принципе можно говорить о времени нахождения иона вблизи равновесной кристаллографической позиции — времени локализации иона (*residence time*) τ_R и о времени, в течение которого ион движется из одной позиции в другую — времени полета (*flight time*) τ_F . Для нормальных ионных кристаллов $\tau_R \gg \tau_F$, для разупорядоченных ионов в сверхионных проводниках эти времена — величины одного порядка $\tau_F \approx \tau_R$, что следует из рентгено-электронной спектроскопии [6] и из квазиупругого рассеяния нейтронов [7]. Величины τ_R и τ_F имеют порядок нескольких пикосекунд.

При обсуждении электрохимических свойств сверхионных проводников можно говорить о мобильных ионах (ионах проводимости) и о ионах жесткой решетки (немобильных ионах).

Характерные особенности сверхионных проводников сведены в таблице I.I.

Сверхионные проводники почти во всех случаях существуют как особые фазы в широком интервале температур, верхний предел которого ограничивается температурой плавления или разложения, а нижний — температурой фазового перехода, при которой вещество из сверхионного состояния переходит в состояние нормального ионного кристалла. Характер последнего перехода может быть

различным для разных ионных проводников. В некоторых случаях этот переход размыт в достаточно широком температурном интервале (β - фазы полиалюминатов), в других случаях (AgI, Ag_4RbI_5) он характеризуется скачком электропроводности и наличием пика на кривой теплоемкости.

Таблица I.I.

Основные свойства сверхионных проводников

Характеристики	Численное значение
Проводимость	$10^{-1} - 100$ См/м
Энергия активации миграции мобильных ионов	$0,1 - 0,3$ эВ
Соотношение чисел переноса мобильных и немобильных ионов	$1 : 10^{-6} \div 10^{-8}$
Соотношение времени локализации и времени полета мобильных ионов	$\tau_R / \tau_F = 1 \div 10$
Заселенности позиций мобильных ионов существенно меньше	1

Сверхионное состояние не является характерным свойством электронных диэлектриков. Сверхионными свойствами могут обладать полупроводники с относительно малой шириной запрещенной зоны и достаточно высокой электронной или дырочной проводимостью ($\alpha - Ag_2S, \alpha - Ag_2Se$ и др.). Практическое значение имеют материалы обоих типов. Сверхионные проводники используются в качестве электролитов в различных электрохимических устройствах. Сверхионные проводники с высокой электронной проводимостью (например, соединения внедрения типа Ag_xTiS_2) применяются в качестве электродных материалов.

1.2. Свойства соединений иодида серебра с неорганическими солями

В настоящее время известно достаточно большое число сверхионных проводников с проводимостью по ионам серебра, меди, лития, натрия, калия и протонам. Некоторые вещества проявляют свойства сверхионной проводимости по анионам (например, CaF_2 вблизи точки плавления [8]). Однако наибольшее значение имеют катионпроводящие материалы. Анализ свойств этих материалов посвящен целый ряд обзоров и монографий [1, 8, 9–17]. Поэтому здесь будут рассмотрены свойства кристаллических веществ на основе иодида серебра, обладающих высокой проводимостью по ионам Ag^+ .

Сверхионная проводимость α -фазы AgI была обнаружена еще в 1914 г. Тубантом и Лоренцом [18]. Природа высокой проводимости тогда же была приписана разупорядочению структуры, что впоследствии нашло подтверждение в работе Штрока [19]. Точная структура α - AgI была установлена лишь в самое последнее время с применением методов дифракции рентгеновских лучей и нейтронов [20–22] и рентгеноэлектронной спектроскопии [6]. Согласно этим исследованиям жесткая объемно-центрированная кубическая (оцк) решетка α - AgI образована плотно упакованными анионами I^- , в то время как катионы располагаются в 12 α позициях с тетраэдрической координацией (рис. 1.1). Так как число ионов серебра в элементарной ячейке равно 2, а число позиций 12, то заселенность позиций равна 1/6. По-видимому статистическое разупорядочение ионов Ag^+ по столь большому объему приводит к тому, что ионы кочуют с места на место, как бы размазываясь по всем позициям с равной вероятностью. Ионы проводимости участвуют в движениях двух типов – колебания у локальных положений

равновесия и прыжки между этими положениями. Оба типа движений должны быть скоррелированы. В пользу этой модели говорят уже упоминавшиеся выше близость времен τ_R и τ_F и результаты нейтронографических исследований [22], свидетельствующие о том, что вероятность обнаружить ион Ag^+ при $160^\circ C$ в равновесной позиции только в 2,5 раза выше вероятности найти его между позициями (на потенциальном барьере).

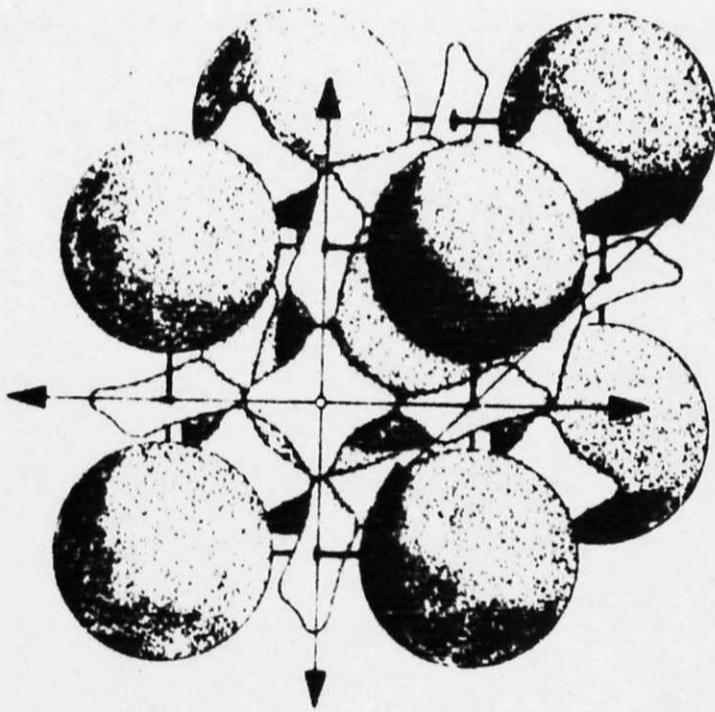


Рис. I. I Пути движения ионов серебра в кристаллической решетке $\alpha-AgI$ [7]

Расчеты методами молекулярной динамики [23] показывают, что частота прыжков ионов Ag^+ составляет $3,4 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, что сопоставимо с частотой оптических фононов в $\beta-AgI$ ($0,5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$). Это означает, что за период колебаний иодидной решетки ионы Ag^+ в среднем один раз перескакивают с места на место [5].

Флайгер и Хаггинс [24] попытались вычислить изменения потенциала при движении катионов в решетке $\alpha-AgI$, исходя из представления энергии взаимодействия иона с решеткой как суммы ку-

лоновской энергии притяжения точечных зарядов, энергии поляризации анионов катионами и борновской энергии отталкивания. Расчеты показали, что колебания энергии взаимодействия иона с решеткой при его движении зависят от радиуса и минимальны для катионов радиуса 0,80 А. Катионы меньшего радиуса из-за сильной поляризации "прилипают" к стенкам туннелей, образованных ионами I^- . Движение больших катионов затруднено из-за сильного борновского отталкивания, т.е., по чисто геометрическим причинам — большие ионы с трудом проходят через узкие места туннелей, соединяющих соседние равновесные позиции.

Для характеристики униполярной проводимости и коэффициента диффузии мобильных ионов обычно используют уравнения

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/kT), \quad (I.2)$$

$$D = D_0 \exp(-E_D/kT). \quad (I.3)$$

Исходя из соотношения Нернста-Эйнштейна, следует ожидать выполнения равенств

$$\sigma_0 = Ne^2 D_0 / k, \quad (I.4)$$

$$E_\sigma = E_D, \quad (I.5)$$

где N — число ионов проводимости в единице объема,
 $k = 8,611 \cdot 10^{-5}$ эВ/град — постоянная Больцмана.

В действительности более или менее удовлетворительно выполняется лишь уравнение (I.5) (и то приблизительно). Что касается уравнения (I.4), то обычно

$$\sigma_0 > Ne^2 D_0 / k$$

или
$$\sigma_0 = \psi Ne^2 D_0 / k, \quad (I.6)$$

где ψ — коэффициент, превышающий единицу.

Для объяснения указанного расхождения обычно предполагают наличие корреляции движения ионов радиоактивных индикаторов, используемых при определении коэффициента диффузии $[I]$, т.е., считают, что направление каждого прыжка меченого иона из одно-

го равновесного положения в другое не является независимым. Способы вычисления коэффициента корреляции Ψ , развитые в теории Бардина-Херинга для обычных ионных кристаллов с дефектами Френкеля или Шоттки непригодны в случае сверхионных проводников. При вакансионном механизме проводимости скачок иона Na^+ в $NaCl$ в соседнюю вакансию предопределяет большую вероятность возвращения этого иона в только что оставленную позицию, чем переход в нее одного из других соседних Na^+ ионов. В сверхионном проводнике нет вакансий катионов, которые можно было бы рассматривать как квазичастицы. Поэтому корреляция диффузионных прыжков возможна лишь при кооперативном движении. Отклонения коэффициента Ψ от 1 могут служить в определенной степени мерой кооперативности ионного переноса в сверхионных проводниках.

Сверхионный проводник α - AgI существует в температурном интервале 147–555°C. При 555°C иодид серебра плавится, причем проводимость его несколько снижается. При 147°C α -фаза переходит в β -фазу с гексагональной структурой вюрцита, представляющего собой нормальный френкелевский кристалл с преимущественной проводимостью за счет междуузельных ионов Ag^+ . Величина проводимости β - AgI при комнатной температуре составляет около 10^{-6} См/м для монокристалла.

Иодид серебра образует целый ряд комплексных соединений с другими солями, проявляющих свойства сверхионной проводимости при более низких температурах.

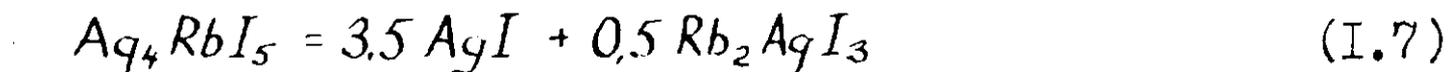
Первыми из таких соединений были открыты комплексный сульфид-иодид Ag_3SI и аналогичное ему соединение Ag_3SB_2 [25,26]. При комнатной температуре β - Ag_3SI имеет кристаллическую решетку, близкую к антиперовскиту. Ионы I^- образуют кубическую упаковку, а в центре располагается ион S^{2-} . Ионы серебра размещаются на гранях куба, причем каждая грань содержит 4 эквивалентных пози-

ции и заселенность их равна $1/4$. При 235°C β -фаза переходит в α - Ag_3SI , имеющий структуру α - AgI . При -116°C β -фаза переходит в плохопроводящую γ -фазу [27].

Широкое распространение получили комплексные электролиты типа Ag_4MI_5 , где $M = \text{K}, \text{Rb}$ или NH_4 . Проводимость монокристалла Ag_4RbI_5 составляет при 25°C 30 См/м [28]. Эти соединения имеют кубическую структуру группы симметрии $\text{P } 4_1 3$. Жесткая решетка образована ионами I^- и относится к типу β - Mn , т.е., промежуточная между объемно- и гранецентрированной кубической. В элементарной ячейке содержатся 4 молекулы Ag_4RbI_5 . Ионы I^- образуют 4 искаженных октаэдра, в центрах которых находятся ионы Rb^+ , и 56 тетраэдров, в которых расположено 16 ионов Ag^+ [29]. Ионы серебра размещаются в позициях трех типов: 8 с координацией 3, 24 с координацией 4 и 24 с координацией 2 по ионам Ag^+ . Заселенность этих позиций неравномерна, наиболее заняты тетраэдрические позиции. С изменением температуры заселенность их не меняется [30]. В единичной ячейке имеются два канала, параллельных ее осям. Движение Ag^+ ионов в основном происходит по этим каналам с чередованием тетраэдрических и двукратно координированных позиций.

Соединение Ag_4RbI_5 характеризуется двумя фазовыми переходами — при -65° и -155°C . Первый переход отвечает небольшому перегибу на кривой $\ln \sigma T - 1/T$, второму переходу соответствует резкое снижение проводимости. При температурах выше 200°C Ag_4RbI_5 плавится с разложением.

Вопрос о стабильности соединения Ag_4RbI_5 остается предметом дискуссии. Согласно данным Оуэнса и Топола [31], оно устойчиво лишь выше 27°C . При более низких температурах происходит разложение:



Этот результат критиковался Михайловой и Укше [32,33]. В то же время при хранении на воздухе в присутствии влаги разложение наблюдается, поэтому операции с соединениями этого типа обычно проводят в защитной атмосфере при минимальной и тщательно контролируемой влажности.

Известна большая группа соединений на основе иодида серебра с кислородсодержащими солями серебра, т.е., с фосфатами, вольфраматом, ванадатом, арсенатом и др. Здесь следует отметить обладающий достаточно высокой проводимостью (около 4 См/м при 25°C) иодидовольфрамат серебра $Ag_{26}I_{18}W_4O_{16}$ (часто пишут также приблизительную стехиометрическую формулу $Ag_6I_4WO_4$). Это соединение, как и Ag_4RbI_5 , по-видимому испытывает два фазовых перехода: при -74°C и $+12^\circ\text{C}$ [34-36]. Остальным высокопроводящим соединениям этого типа обычно приписывают общую формулу $n AgI \cdot m Ag_2XO_4$, где $X = Mo, Cr, As, V$. В этих системах образуются как кристаллические вещества, так и стекла, обладающие сверхионной проводимостью. Кристаллические структуры и стекла образуются также в иодидо-фосфатах серебра $Ag_7I_4PO_4$, $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$ [37]. Первое из этих соединений в кристаллическом состоянии обладает простой кубической решеткой, которая стабильна лишь до 79°C . При дальнейшем увеличении температуры отмечено падение проводимости, приписываемое диспропорционированию с образованием плохопроводящих кристаллов $Ag_5I_2PO_4$ и $1/3 - AgI$ [38]. Иодидо-пирофосфат серебра показывает плавный переход из $1/3$ в α -фазу в интервале температур $116 \div 137^\circ\text{C}$, что подтверждается измерениями проводимости и термо-э.д.с. [39]. В более ранней работе [38] утверждалось, что выше 147°C $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$ распадается на $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$ и AgI .

Сводная данных по проводимости и коэффициентам диффузии, теплоты переноса Ag^+ ионов в неорганических солях на основе иодида серебра приведена в таблице 1.2. Проводимость этих соединений при комнатной температуре выше 10^{-1} См/м, энергия активации проводимости находится в границах 0,1–0,25 эВ. Энергия активации диффузии $E_D^{Ag^+}$ для ионов Ag^+ обычно близка к энергии активации проводимости $E_\sigma^{Ag^+}$ и теплоте переноса Q^{Ag^+} , что подтверждает униполярный характер проводимости рассмотренных соединений.

Электронная составляющая проводимости для всех указанных электролитов, за исключением Ag_3SI и Ag_3SBz , пренебрежимо мала.

Важной характеристикой твердых электролитов является термо-э.д.с. Эта величина определяется путем измерения разности потенциалов ΔE на электродах ячейки типа $Ag_{T_1} / TЭЛ / T_2 Ag$, электролит которой находится под действием градиента температуры [53]. Обозначая $T_1 - T_2 = \Delta T$, можно написать

$$\Delta E = \Theta \Delta T, \quad (1.8)$$

где Θ — коэффициент термо-э.д.с. Положительному значению

Θ отвечает положительный потенциал на более горячем электроде. Для серебряного электрода

$$\Theta = 1/e (S_{Ag} - S_{Ag^+} - S_e) - \frac{Q^{Ag^+}}{eT}, \quad (1.9)$$

где S_{Ag} , S_e , S_{Ag^+} — парциальные энтропии соответственно атомов серебра, электронов в металле и ионов серебра в твердом электролите. Если считать, что первое слагаемое не зависит от температуры, величина теплоты переноса Q^{Ag^+} может быть найдена по наклону прямой $\Theta - 1/T$. Обычно принимается, что теплота переноса должна быть равна высоте энергетического барьера миграции ионов проводимости твердого электролита, т.е., равна энергии активации проводимости. Близость этих величин, как вид-

Таблица 1.2.

Данные по проводимости и диффузии Ag^+ ионов для некоторых сверхионных проводников

Фаза	Область существов. К	σ_{293K} , См/м	σ_0 , См эВ/м	E_G , эВ	Q, Ag^+ эВ	$E_D^{Ag^+}$ эВ	$D_0^{Ag^+}$ см ² /с	σ_e^{293} См/м	Литература
$\alpha-AgI$	420 - 828	130 (420K)	$8,91 \cdot 10^5$	0,101	0,125	0,097	$1,63 \cdot 10^{-4}$	$<10^{-5}$	[1] , [40]
$\alpha-Ag_2S$	450 - 873	350 (450K)	$2,7 \cdot 10^6$	0,110	-	0,149	$2,8 \cdot 10^{-4}$	-	[1] , [41]
$\alpha-Ag_3SI$	508 - 823	91 (508K)	$3,7 \cdot 10^5$	0,091	-*	0,083	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$<10^{-4}$	[1] , [42]
$\beta-Ag_3SI$	157 - 508	1,0	$3,8 \cdot 10^5$	0,190	-*	0,228	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$<10^{-3}$	[27] , [42]
Ag_4RbI_5	208 - 505	30	$5,18 \cdot 10^5$	0,104	0,078	0,093	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$<10^{-6}$	[1] , [28] [43 - 45]
Ag_4KI_5	194 - 526	21	$3,00 \cdot 10^5$	0,134	0,088	-	-	-	[1], [45], [46]
$Ag_4NH_4I_5$	198 - 505	19	$2,4 \cdot 10^5$	0,095	0,093	-	-	-	[45 - 47]
$Ag_7I_4PO_4$	186 - 252	1,9	$1,55 \cdot 10^6$	0,21	0,21	-	-	-	[38] , [48]
$\beta-Ag_{19}I_{15}P_2O_7$	170 - 389	9,4	$1,52 \cdot 10^6$	0,163	0,16	-	-	10^{-7}	[38] , [39] , [48] [49]
$\alpha-Ag_{19}I_{15}P_2O_7$	410 - 547	53 (410K)	$4,15 \cdot 10^5$	0,104	0,09	-	-	-	[39] , [49]
$Ag_6I_4WO_4^{**}$	283 - 568	4,7	$2,3 \cdot 10^6$	0,191	0,16	-	-	10^{-6}	[35] , [48], [50]
$Ag_7I_4AsO_4$	191 - 373	0,4	$4,9 \cdot 10^5$	0,225	0,20	-	-	10^{-6}	[48] , [51], [52]
$Ag_7I_4VO_4$	195 - 373	0,7	$8,9 \cdot 10^5$	0,217	0,22	-	-	10^{-6}	[48] , [51]

* Для Ag_3SI температурная зависимость термо-э.д.с. не подчиняется уравнению (1.9) [40].** Согласно [48] сверхионная фаза $Ag_6I_4WO_4$ существует также ниже 283 К до 193 К.

но из табл. I.2, действительно имеет место.

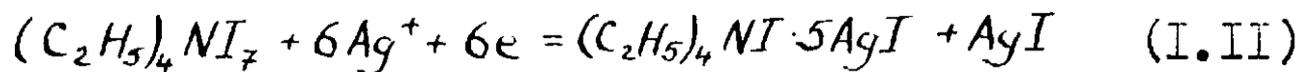
Возможно, что реальная энергия активации проводимости включает наряду с статистическим энергетическим барьером также и "динамический" барьер $E_{\text{дин.}}$, т.е., энергию, отвечающую релаксации ионов жесткой решетки при движении ионов проводимости. Тогда

$$\Theta = E_{\sigma} - E_{\text{дин.}} \quad (\text{I.10})$$

иными словами, при сильных поляризациях решетки мобильным ионом следует ожидать, что $E_{\sigma} > \Theta$ [53,54]. Таким образом соотношение между теплотой переноса и энергией активации проводимости может служить характеристикой условий движения ионов проводимости в кристаллической структуре сверхионного проводника.

I.3. Сверхионные проводники на основе комплексных иодидов с органическим катионом

Особое место среди серебропроводящих твердых электролитов занимают комплексные соединения на основе иодида серебра с органическими катионами. Их практическое значение прежде всего связано с возможностью использования органических полииодидов в качестве катодных материалов в твердотельных источниках тока. Например, при использовании полииодида тетраэтиламмония [47] можно изготовить элемент типа $\text{Ag}/\text{Ag}_4\text{RbI}_5/(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}_7, \text{C}$. При разряде этого элемента идет окисление серебряного анода, образующиеся ионы Ag^+ мигрируют к катоду, где происходят твердофазные реакции типа [55]



Поскольку продуктом катодной реакции является сверхионный проводник, процесс может развиваться вглубь твердого катода без быстрого увеличения внутреннего сопротивления ячейки. Этим обеспечивается высокий коэффициент использования электрохими-

чески активных материалов и сохранения сравнительно высоких характеристик элемента (плотность тока, удельная энергия, удельная мощность) при длительной его работе [1, 56-58].

Исследовано несколько групп комплексных иодидов с органическими катионами — полностью и частично замещенные ациклические иодиды аммония, ациклические замещенные иодиды аммония и другие. Наиболее известны твердые электролиты (ТЭЛ) на основе комплексов иодида серебра и тетраалкиламмониевых иодидов [59-64], в особенности $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Ag}_{13}\text{I}_{15}$, $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{Ag}_{13}\text{I}_{15}$ и $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{Ag}_{13}\text{I}_{15}$. Для всех подобных систем $\text{Q}_4\text{NI} - \text{AgI}$ образуется ряд соединений, причем наряду со сверхионными проводниками $(\text{Q}_4\text{N})_2\text{Ag}_{13}\text{I}_{15}$ существуют и плохопроводящие комплексы типа $\text{Q}_4\text{N}\text{Ag}_2\text{I}_3$.

Проводимость комплексных иодидов серебра и тетраалкиламмония во всех случаях ниже чем Ag_4RbI_5 . В частности для $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Ag}_{13}\text{I}_{15}$ она отвечает между 30 и 130°C уравнению [62]

$$\sigma T = 2,4 \cdot 10^6 \exp(-0,197/KT), \quad (\text{I.12})$$

а для $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{Ag}_{13}\text{I}_{15}$ (30 ÷ 100°C) [62]

$$\sigma T = 2,0 \cdot 10^7 \exp(-0,260/KT), \quad (\text{I.13})$$

что дает для 25°C соответственно 3,7 и 2,7 См/м. Эти результаты нельзя считать вполне надежными, так как они получены без учета поляризационных (электродных) эффектов.

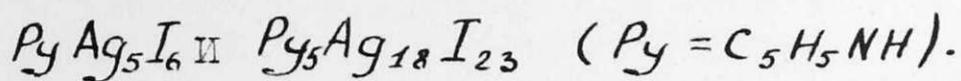
Термодинамические характеристики рассматриваемых соединений не изучены. Известно, что они вполне стабильны при комнатной температуре и более устойчивы к действию влаги воздуха, чем Ag_4RbI_5 .

Для $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Ag}_{13}\text{I}_{15}$ определена также кристаллическая структура [65]. Она отвечает примитивной гексагональной ячейке, содержащей 3 формульных единиц. Ионы Ag^+ располагаются в

неэквивалентных позициях восьми типов. Шесть из них ($18f$) — основные гексагональные, а две остальных ($6c$ и $9d$) имеют симметрию 3 и 2 соответственно. Заселенность позиций $6c$ очень мала, что по-видимому свидетельствует о кратковременности пребывания на них ионов серебра при их движении. Миграция происходит вдоль направления $[211]$ через зигзагообразные каналы, либо параллельно направлению $[111]$ — но второй вариант менее вероятен, так как здесь должно сказываться тормозящее действие ионов Me_4N^+ . Отметим, что эти пути не включают позиций $9d$, хотя они и заняты ионами Ag^+ . Таким образом можно предполагать, что часть ионов серебра не участвует в переносе тока. С другой стороны из-за низкой симметрии рассматриваемых кристаллов траектории движения Ag^+ ионов могут быть весьма сложными, что также объясняет относительно низкую проводимость (< 4 См/м).

В значительно меньшей степени изучены комплексные соединения иодида серебра с более сложными органическими соединениями. В литературе имеются сведения о сверхионной проводимости соединений типа $C_n H_m NI \cdot AgI$, в частности $C_6 H_{14} NI \cdot 7AgI$ ($\sigma_{22^\circ C} \approx 6$ См/м [66]), о проводимости комплексов иодида серебра и иодида поллиметония [67] и пиперазина [68], о соединениях типа $(C_4 H_9)_3 SI \cdot AgI$, проводимость которых при $25^\circ C$ достигает 6 См/м [69], о соединениях AgI — иодид тропилия ($\sigma_{22^\circ C} < 0,6$ См/м) [70]. Высокая проводимость 11 См/м была обнаружена у комплекса иодида гексаметилендиамина и AgI [71], для которого также исследована структура [72]. Известны также другие сверхионные органические проводники с проводимостью по ионам серебра [73,74].

Особое место среди соединений рассматриваемого типа занимают твердые электролиты на основе иодида пиридиния —



Структура первого из этих соединений при комнатной температуре отвечает пространственной группе $P6/mmc$, гексагональная ячейка имеет параметры $a = 12.03 \text{ \AA}$, $c = 7.43 \text{ \AA}$ и содержит две формульных единиц ($z = 2$) [75,76]. До 240 К ионы серебра остаются упорядоченными и структура $PyAg_5I_6$ моноклинная [77,78], вблизи этой температуры происходит фазовый переход первого рода. Структура $PyAg_5I_6$ показана на рис. I.2. при -30°C . Ионы I^- образуют слои, а ионы Py^+ расположены в центрах полостей, образованных I^- ионами и статистически разупорядочены относительно оси вращения. Ионы серебра могут располагаться по трем типам позиций: 6-кратным тетраэдрическим f -позициям, 4-кратным октаэдрическим c -позициям и 24-кратным тетраэдрическим m -позициям.

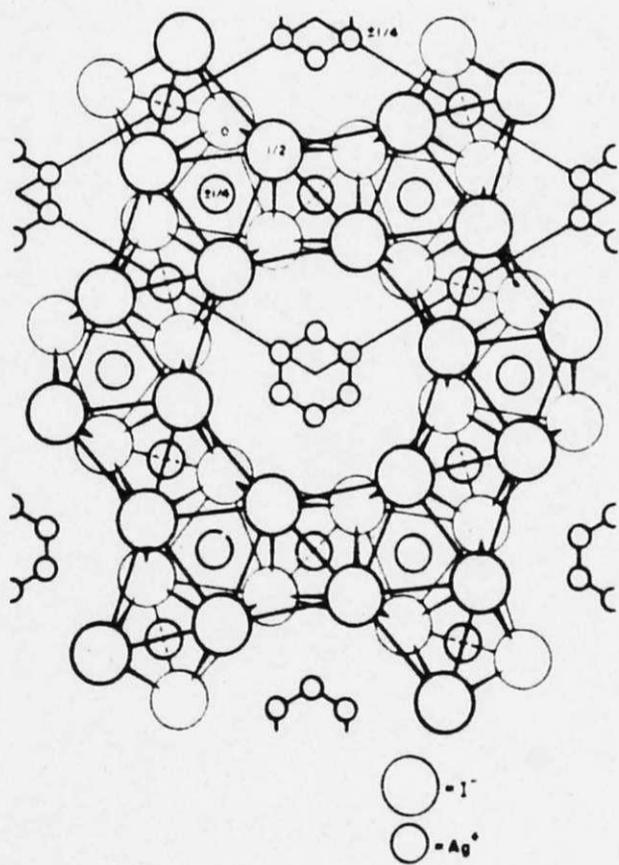


Рис. I.2 Кристаллическая структура $PyAg_5I_6$ [76] при -30°C

Иодидные октаэдры, образующие 4 c -позиции, сопряжены гранями, параллельными гексагональной плоскости (001) и образуют

прямые каналы вдоль c -оси. Остальные грани c -октаэдров сопряжены с m -тетраэдрами, которые имеют общие грани с f -тетраэдрами и друг с другом. Тетраэдры f имеют общие грани с m - и f -тетраэдрами.

Октаэдрические c -позиции удалены друг от друга на $3,72 \text{ \AA}$, так что они могут быть полностью заполнены ионами Ag^+ . Ионы серебра могут находиться также в позициях m и c одновременно, поскольку расстояние между ними $2,73 \text{ \AA}$. Расстояние между m и c позициями всего $1,61 \text{ \AA}$, так что два иона Ag^+ не могут их занимать одновременно. Также не могут быть одновременно заняты две соседние m -позиции, расстояние между которыми $1,93 \text{ \AA}$ при комнатной температуре [76].

При температуре -30°C и ниже 10 ионов серебра занимают полностью 6 f и 4 c позиции, а позиции 24 m остаются пустыми. При более высоких температурах начинается заселение 24 m позиций, причем этот процесс идет путем перехода ионов Ag^+ из f -позиций. Возникают два типа траекторий для ионов серебра в структуре. Одна отвечает движению ионов по пути, описанному выше, т.е., по каналам, образуемым c -позициями. Другая отвечает переходам $f \rightarrow m \rightarrow c \rightarrow m \rightarrow f$ и т.д. Первый путь направлен вдоль c -оси, а второй — перпендикулярно ей. Поэтому для монокристалла $PuAg_5I_6$ можно ожидать трехмерную проводимость с определенной анизотропией [75–77]. При измерениях проводимости $PuAg_5I_6$ был отмечен перегиб на кривой проводимости при $40\text{--}50^\circ\text{C}$ [76] (рис. I.3). В этой же области температур можно отметить перегиб на кривых параметров решетки a и c . Эти кривые показаны на рис. I.3 по данным [76], но они не были отмечены авторами этой работы. В работе Хибма [77] была определена теплоемкость твердого электролита в области $220\text{--}450 \text{ K}$. Перегибу кривой проводимости здесь соответствует достаточно размытый, но явный макси-

мум теплоемкости (рис. I.4).

В то же время принципиального изменения кристаллической структуры при этой температуре не происходит. Таким образом для соединения $PuAg_5I_6$ наблюдается фазовый переход без изменения фазы. Необычным можно считать также скачкообразное изменение энергии активации проводимости — она уменьшается в 2,5 раза без заметного изменения координат атомов. Этот фазовый переход нельзя отнести ни к переходам первого рода, ни к переходам второго рода.

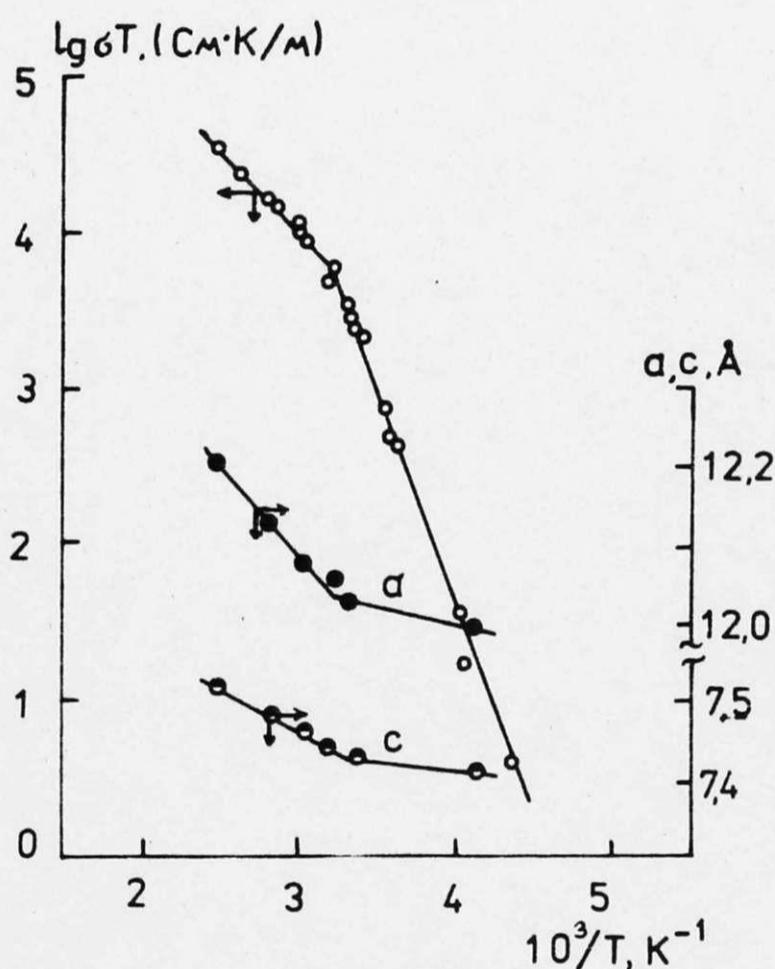


Рис. I.3 Температурная зависимость проводимости и параметров решетки a и c для $PuAg_5I_6$ по данным Геллера и Оуэнса [76]

Единственное изменение, которое наблюдается при повышении температуры — это изменение заселенности позиций ионами Ag^+ (табл. I.3). Как видно из рис. I.4 при температуре около $40^\circ C$ меняется лишь "скорость" изменения заселенности 24 m позиций при увеличении температуры. Фактически здесь имеет место переход от "малого" беспорядка при 240–325 К к значительному

разупорядочению выше 325 К. При температурах ниже 40°С ионы серебра могут перемещаться в основном по каналам, соединяющим с-позиции.

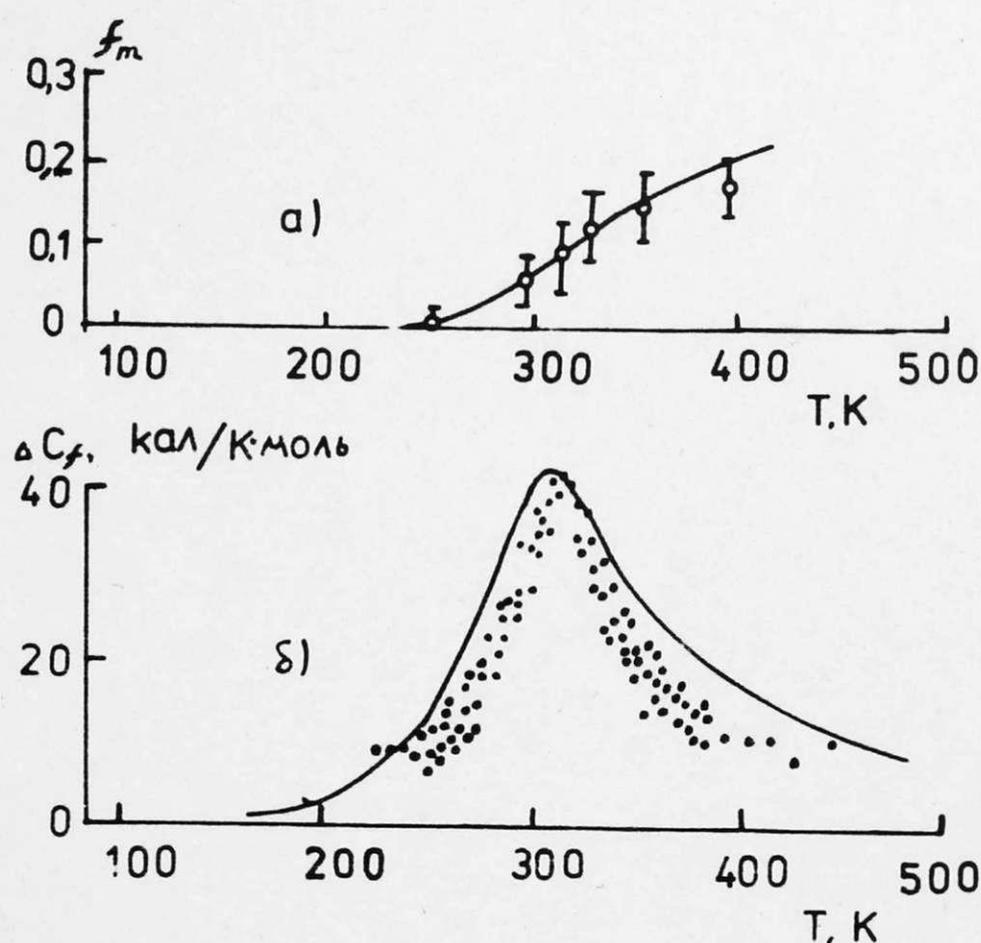


Рис. I.4 Температурная зависимость заселенности 24 m позиций (а) и избыточной теплоемкости (б) для $PuAg_5I_6$ [77]. Сплошные кривые — результаты расчета по квазихимической модели

Так как эти позиции сильно заселены и соответствующих вакансий немного, то энергия активации проводимости относительно высока и включает наряду с энергией активации миграции также энтальпию образования вакантных с-позиций, так как это обычно имеет место в нормальных ионных кристаллах с точечными дефектами. При температурах выше 40°С заселенность с и f -позиций резко снижается за счет роста заселенности m -позиций, энергия активации также снижается, потому что перестает включать энтальпию образования вакансий.

Заселенность позиций ионами серебра в кристаллической решетке $PuAg_5I_6$ при разных температурах [76]

Позиции	-30 °C	23 °C	40 °C	55 °C	80 °C	125 °C
4 c	1,00	0,89	0,77	0,78	0,59	0,58
6 f	1,00	0,91	0,85	0,69	0,68	0,56
24 m	0	0,04	0,08	0,11	0,15	0,18

Хибма [77,79] применял для анализа структуры $PuAg_5I_6$ квазихимическую модель, он допустил, что переход между основными 4 c и 6 f позициями и дополнительными 24 m позициями, рассматриваемыми как междоузельные, связан с изменением энергии на $\epsilon_i = 0,065$ эВ и что энергия взаимодействия ионов Ag^+ в основных и междоузельных позициях равна $\epsilon_n = 0,092$ эВ. При этом расчетные кривые теплоемкости и заселенности удовлетворительно совпадают с экспериментальными (рис. I.4).

Исследования проводимости монокристаллов [77] показали, что энергия активации при температуре выше 240 К при движении вдоль c -оси ($\sigma_{||}$) равна 0,26 эВ, а в перпендикулярном направлении 0,42 эВ. Это подтверждает, что ионы серебра в упорядоченной структуре предпочтительно движутся по каналам -c-c-. Этот же вывод был сделан из исследования спектров в дальней инфракрасной области (10 - 240 cm^{-1}) и некогерентного рассеяния нейтронов $PuAg_5I_6$ [80]. В работе [81] был изучен ионный эффект Холла в $PuAg_5I_6$. Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что лишь 5% ионов серебра в структуре $PuAg_5I_6$ являются подвижными. Энергия активации миграции оценена в 0,076 эВ. Этот результат близок к оценке высоты барьер-

ера для миграции ионов серебра по $c-c$ каналам в модели Хибма [77] 0,1 эВ, но значительно меньше энергии активации проводимости.

Второй электролит на основе иодида пиридиния $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ изучен в значительно меньшей степени [82–84]. Соединение кристаллизуется в виде гексагональных кристаллов (пространственная группа $R\bar{6}2m$, $a = 13,62 \text{ \AA}$, $c = 12,58 \text{ \AA}$, $z = 1$), обладающих двумерной проводимостью по ионам серебра. Единичная ячейка содержит 23 I^- иона, из которых 22 образует 55 тетраэдров, соединяющихся общими гранями так, чтобы обеспечивалось движение ионов Ag^+ . Эти каналы перегорожены слоями из 3 Pu^+ и I^- на каждую ячейку (рис. I.5).

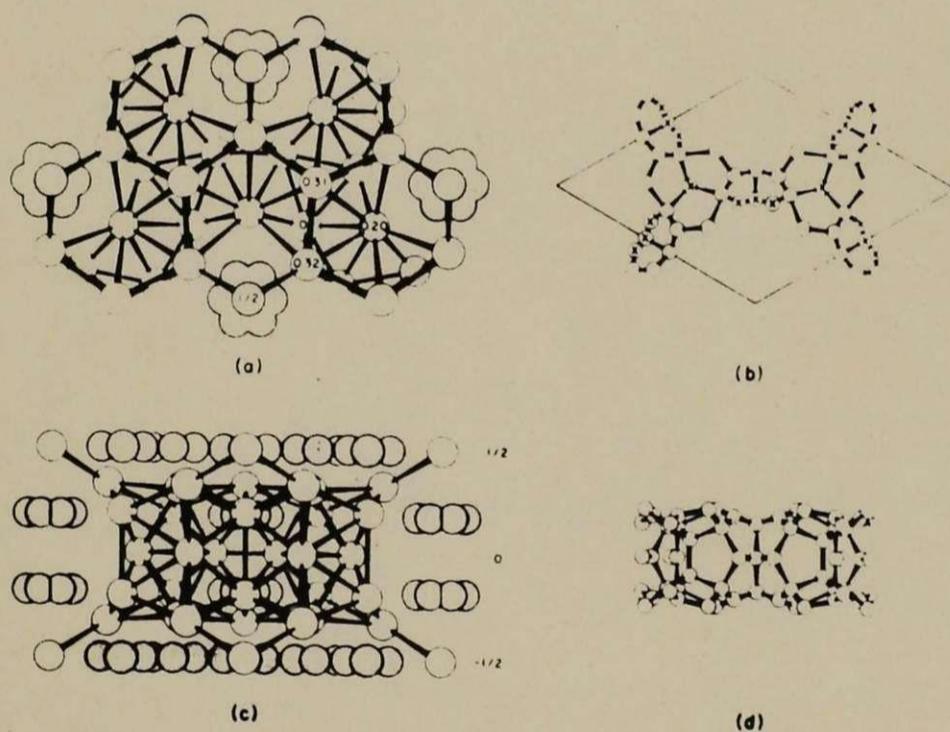


Рис. I.5 Структура кристаллической решетки $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ [83]:

а, с – решетка ионов I^- и Pu^+ ,

б, д – места и каналы проводимости ионов Ag^+

Ионы серебра занимают 7 типов неэквивалентных позиций: трехкратные ($3f$), четырехкратные (4ℓ), две шестикратные ($6i$, $6j$) и три 12-кратные (12ℓ (A), 12ℓ (B), 12ℓ (C)), заселенность этих позиций неоднородна и составляет соответственно 0,60, 0,45, 0,18, 0,30, 0,42, 0,53 и 0,01. Проводимость поликристаллического $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ при комнатной температуре составляет всего 0,8 См/м. Данные по проводимости монокристаллов показывают, что значение проводимости перпендикулярно c -оси в $10^3 - 10^4$ раза больше, чем вдоль c -оси [77], тем самым подтверждается двумерность перемещения ионов серебра в кристаллической решетке $Pu_5Ag_{18}I_{23}$. Никаких фазовых переходов и аномальной проводимости в интервале температур 50 - 400 К для этого соединения не замечено.

В литературе более или менее полно охарактеризована лишь структура пиридиниевых твердых электролитов. Природа фазового перехода в $PuAg_5I_6$ при температуре около 40°C еще не вполне понятна, хотя его можно отнести к переходам типа порядок-беспорядок. Экспериментальные данные по проводимости, полученные Геллером и Оуэнсом [76], имеют значительный разброс, хотя методика измерений, с исключением поляризационного сопротивления путем определения сопротивления образцов различной длины, достаточно надежна, если отсутствуют эффекты междузеренных сопротивлений. Полностью отсутствуют электрохимические исследования, неясно, отражаются ли изменения структуры и проводимости на характеристиках электродных процессов. С другой стороны твердый электролит $PuAg_5I_6$ является сравнительно устойчивым и не подвержен в столь сильной мере как Ag_4RbI_5 разложению при охлаждении и действии открытой атмосферы [85]. Его проводимость достаточно высока и при комнатной температуре достигает около 8 См/м, что создает

предпосылки для практического использования. Все это определяет выбор направления настоящего исследования. Его задачи можно сформулировать следующим образом:

- 1) разработать методы синтеза пиридиниевых твердых электролитов, обеспечивающих получение воспроизводимых, однородных и достаточно чистых продуктов,
- 2) провести исследование проводимости твердых электролитов с применением современных методов анализа импеданса в достаточно широком интервале частот и температур,
- 3) провести исследование электродных процессов, протекающих на границе пиридиниевый твердый электролит/серебряный электрод методами переменного и постоянного тока, а также импульсными измерениями вблизи равновесного потенциала и сопоставить полученные результаты с данными для других серебропроводящих твердых электролитов, в частности для Ag_4RbI_5 .

Изложению результатов этих исследований и посвящена настоящая работа.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Синтез и идентификация твердых электролитов

Подготовка исходных веществ

Для получения твердых электролитов $PuAg_5I_6$ и $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ использовали иодид серебра AgI и иодид пиридиния PuI .

Иодид серебра получали, сливая концентрированные растворы $AgNO_3$ (чда) и KI (хч) с небольшим избытком $AgNO_3$ [86], промывали большим количеством горячей воды и высушили при $80^\circ C$. Все операции получения AgI проводили при красном свете, в дальнейших операциях время нахождения AgI на свету минимизировали.

Иодид пиридиния получали из пиридина квалификации чда, очищенного перегонкой, и 57% иодистоводородной кислоты (чда), дополнительно очищенной от иода с помощью красного фосфора и перегонкой — брали фракцию, кипящую при $125-127^\circ C$ [86]. Чистое вещество получали выпариванием на водяной бане и четырехкратной перекристаллизацией из этилового спирта. Белый продукт сушили на воздухе между листами фильтровальной бумаги и хранили в герметично закрытом сосуде в темноте.

Синтез твердых электролитов

Смесь обоих веществ PuI и AgI тщательно растирали в яшмовой ступке и прессовали в таблетки при давлении 300 МПа. Прессование производили с помощью гидравлического пресса. Далее таблетки запаивали в стеклянные ампулы, заполненные аргоном. Синтез электролитов проводили по разным методикам.

Для получения $PuAg_5I_6$ (методика А) таблетки нагревали до $160^\circ C$ в течение 30 минут, далее температуру снижали до $120^\circ C$ и

продолжали отжиг в течение 30 часов. Потом ампулы вскрывали и операции растирания, прессования, запаивания в ампулы и отжига еще дважды повторяли. Для получения $Pu_5 Ag_{18} I_{23}$ (методика Б) отжиг проводили при 85°C в темноте 4–6 дней согласно работе [83]. В этом случае все операции также проводили трехкратно.

Идентификация продуктов синтеза

Идентификацию получения продуктов проводили в основном методом рентгенофазного анализа, для чистых соединений был сделан также дифференциально-термический анализ.

Рентгенодиффрактограммы снимали на приборе ДРОН-2.0 (См $K\alpha$ излучение, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, скорость сканирования $1^\circ/\text{мин}$) обычно в интервале углов $2\theta = 20\div 50^\circ$. Образцы закрепляли в специальном держателе в гониометрической приставке ГЛ-4. Для минимизации количества анализируемого вещества были изготовлены держатели образцов из оргстекла с цилиндрическим углублением диаметром 15 мм и глубиной 0,3 мм. Масса образца для анализа не превышала 100 мг. Для закрепления вещества на держателе углубление смазывали слоем вазелина, потом насыпали анализируемый продукт, который выравнивали и подпрессовывали предметным стеклом. Образования текстур не наблюдалось.

Для исходных веществ и обоих твердых электролитов определяли относительные интенсивности рефлексов и углы 2θ . В качестве стандарта использовали порошок вольфрама или $NaCl$ (для коррекции 2θ).

Межплоскостные расстояния $d_{h,k,l}$ вычисляли по формуле Брегга-Вульфа:

$$d_{h,k,l} = \frac{a}{2 \sin \theta} \quad (2.1)$$

Для соединений с гексагональной симметрией с известными параметрами ячейки a и c были рассчитаны $d_{h,k,l}$ по формуле [87]:

$$d_{h,k,l} = \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \cdot \frac{3}{4} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1/2}, \quad (2.2)$$

где h, k, l – соответствующие индексы для межплоскостных расстояний, которые необходимо подбирать.

Дериватограммы снимали на приборе системы *Paulik - Paulik - Erdey* при скорости нагревания 5 град/мин в интервале температур от 20 до 300°C. Масса образцов составляла 0,1 – 0,2 г. В качестве стандарта использовали α -Al₂O₃.

2.2. Электрохимические измерения твердоэлектродных ячеек

Обработка серебряных электродов, сборка ячейки

Серебряные электроды изготавливали из фольги Ср 99,99 толщиной 0,1 мм или из пластинки Ср 99,9 толщиной около 0,5 мм в виде дисков. Электроды шлифовали нулевой наждачной бумагой, а затем полировали оксидом хрома ($\overline{\text{III}}$) на фильтровальной бумаге до зеркального блеска. При такой обработке достигается II–I2-ый класс чистоты поверхности. Электроды промывали дистиллированной водой, обезжиривали спиртом и отжигали в кварцевой ампуле при 450°C и вакууме около 10^{-4} мм рт.ст. ($7 \cdot 10^{-3}$ Па) в течение двух часов. Последняя операция позволяла освободить серебро от кислорода, растворенного в металле и стабилизировать количество кислорода, адсорбированного на поверхности.

Сборку ячейки проводили в боксе с инертной атмосферой (азот или аргон). Электроды и электролит запрессовывали в прессформу из органического стекла при давлении 250 МПа. Затем ячейку поместили в стальной патрон с тарельчатыми пружинами. Устройство ячейки и патрона соответствовали описанному в работе [88] (рис.2.1).

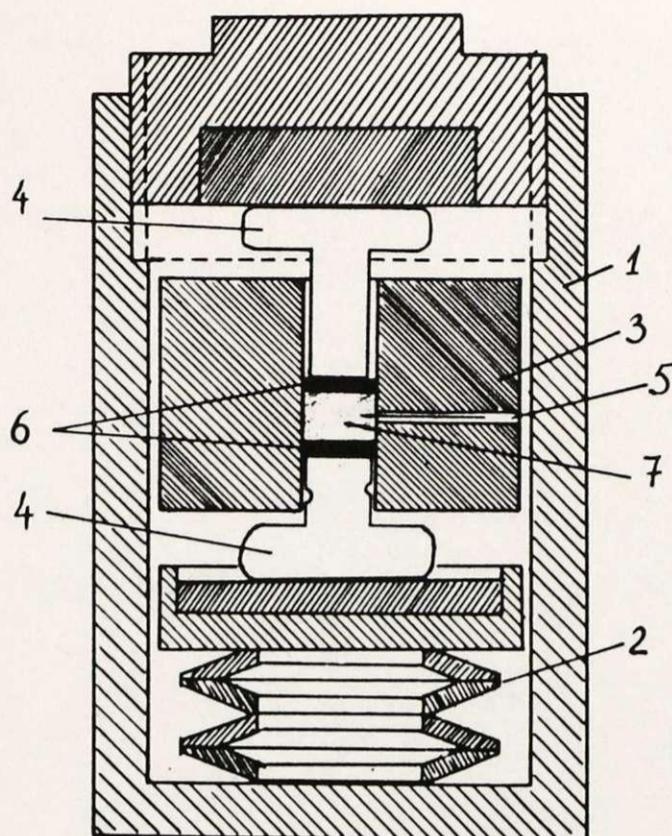


Рис.2.1 Измерительная ячейка. 1-патрон, 2-тарельчатые пружины, 3-прессформа из органического стекла, 4-пуансоны, 5-электрод сравнения, 6-рабочие электроды (Ag), 7-твердый электролит

По окончании сборки поджим электродов регулировали таким образом, чтобы сопротивление ячейки при частоте 100 кГц было минимальным. Термостатирование ячейки производили либо в термостате $\mathcal{U}-1$, заполненном трансформаторным маслом, либо с помощью микрохолодильника ТЛМ. Температуру ячейки контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары.

Измерения импеданса

Импеданс ячеек измеряли с помощью моста Р-568 с нульиндикатором Ф-550, генератором звуковых частот ГЗ-33 с ламповым вольтметром ВЗ-13. Измерения проводили в диапазоне частот 0,11 - 100 кГц при амплитуде около 2 мВ.

Ячейку при каждой температуре выдерживали, пока изменение

значений R_s и C_s при частоте 100 кГц составляли не более 1% за время измерения (20–30 мин). Для уменьшения ошибки измерений частота генератора устанавливалась точно с помощью частотомера ЧЗ–33. При обработке результатов вводилась коррекция на индуктивность токоподводов.

Индуктивность проводов измеряли на приборе Е 12–1А или же определяли с помощью моста с эталонной цепочкой ($R = 5 \pm 10 \text{ Ом}$, $C \approx 5 \text{ мкФ}$) в интервале частот $20 \pm 100 \text{ кГц}$. Измерения проводили как для проводов с подключенной RC цепочкой, так и для собственно RC цепочки. Индуктивность для каждой частоты вычисляли по формуле:

$$L = 1/\omega^2 (C_{RC}^{-1} - C_{RC+проб.}^{-1}). \quad (2.3)$$

Из хорошо совпадающих значений L берут среднее значение. В работе использовались провода с индуктивностью $0,25 \pm 0,30 \text{ мкГн}$, ошибка определения L не превышала $0,01 \text{ мкГн}$.

Измерения на постоянном токе

Ячейки для исследования поведения границ $Ag/PuAg_5I_6$ и $Ag/Pu_5Ag_{18}I_{23}$ на постоянном токе собирали также, как для переменного тока. Единственное различие состояло в том, что в объем электролита запрессовывали серебряную проволоку диаметром 0,5 мм, служащую электродом сравнения (рис. 2.1).

Каждая ячейка перед измерениями на постоянном токе промывалась на переменном токе для получения полного частотного спектра импеданса.

Для потенциодинамических измерений использовали потенциостат П–5827. Регистрацию тока вели с помощью потенциометра КСП–4, потенциал рабочего электрода относительно серебряного электрода сравнения контролировали цифровым вольтметром В7–23. Циклирование потенциала проводили при разных скоростях развер-

тки от 2 мВ/мин до 100 мВ/мин при поляризациях как в катодную, так и в анодную стороны.

Для снятия стационарных поляризационных кривых при малых токах (ниже 1 мкА) использовали цепь, собранную по схеме, показанной на рис.2.2.

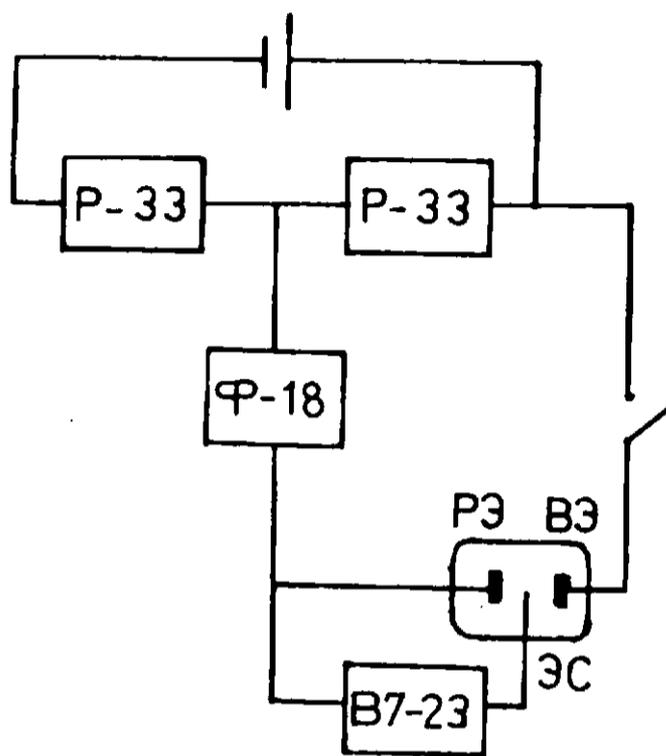


Рис.2.2 Схема для снятия стационарных кривых при малых токах

В качестве делителя напряжения использовали два магазина сопротивлений P-33, ток измеряли с помощью микровольтамперо-берометра Ф-18, имеющего малое входное сопротивление. Потенциал рабочего электрода определяли цифровым вольтметром В7-23 (входной ток менее 10^{-10} А).

3. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $PuAg_5I_6$ И $Pu_5Ag_{18}I_{23}$

3.1. Твердофазный синтез электролитов

Целью исследования была отработка условий получения чистых стехиометрических соединений $PuAg_5I_6$ и $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ с минимальным содержанием других фаз.

Поскольку фазовая диаграмма системы иодид пиридиния-иодид серебра не изучена, то помимо исходных веществ и обоих электролитов в системе можно было ожидать образования и других соединений, природа которых могла бы влиять на синтезированный твердый электролит при небольших отклонениях от стехиометрии.

Для определения возможностей применения пиридиниевых ионных проводников следует изучить их устойчивость к воздействию температуры, различных растворителей, атмосферы воздуха.

Перед обсуждением процесса синтеза электролитов необходимо рассмотреть поведение исходных веществ - иодида серебра и иодида пиридиния.

Иодид серебра при существующих условиях получения и использования отвечал кубической γ -фазе (группа симметрии $F\bar{4}3m$, гранецентрированная решетка с параметром $a=6,47 \text{ \AA}$). На рентгенодифрактограмме γ - AgI (рис.3.1) имеются три линии при углах $2\theta = 23,7^\circ$, $39,2^\circ$ и $46,4^\circ$. Эти линии можно проиндцировать также и для гексагональной β - AgI решетки с параметрами $a = 4,589 \text{ \AA}$, $c = 7,509 \text{ \AA}$, группа симметрии $P6_3mc$, как это указывается в работе [87].

Из литературных данных следует, что γ - AgI образуется при растирании или осаждении AgI из раствора с избытком ионов Ag^+ .

β -фаза получается осаждением иодида серебра из раствора с избытком ионов I^- , однако она всегда содержит примесь γ -фазы [89]. На рентгенодиффрактограммах появление линий β -фазы можно исключить, так как при приготовлении образцов вещество несколько раз подвергали растворению. В некоторых случаях необходимо исследовать образцы с минимальным механическим воздействием при их приготовлении. При этом можно ожидать появление линий также β -фазы. Известно, что β -фаза AgI образуется при охлаждении иодида серебра, нагретого выше температуры перехода в α -фазу ($147^\circ C$) [90].

Смесь γ и β фаз получили при нагревании растертого порошка AgI при $180^\circ C$ в течение 2 часов с последующим резким охлаждением. Рентгенодиффрактограмма смеси обеих фаз показана на рис. 3.1 и индицирована на таблице 3.1.

Иодид пиридиния имеет ромбоэдрическую структуру с параметрами ячейки $a = 5,5377 \text{ \AA}$, $\alpha = 97,38^\circ$, группа симметрии $-R\bar{3}m$.

Сравнение полученной рентгенограммы с данными работы [91] показало хорошее согласие, отклонения $\Delta_{h,k,l}$ не превышали $0,01 \text{ \AA}$ (табл.3.2.), что дает основание говорить о возможности достаточно точно индицировать рефлексy и для обоих твердых электролитов.

Иодид пиридиния медленно окисляется на воздухе — об этом свидетельствует побурение вещества при хранении. Температура плавления PuI определялась неоднократно, но данные разных авторов сильно расходятся между собой: 196 [92], $199-202$ [93], 214° [94]; эти колебания видимо связаны с различной чистотой исследованного продукта и возможно с его разложением при нагревании.

Возможны несколько вариантов синтеза твердых электролитов на основе органических аммониевых соединений [60]. Во-первых можно расплавить тщательно растертую смесь исходных веществ и

быстро охладить, после чего последовательно проводить ряд повторных операций перетирания, таблетирования и отжига при температуре около 165°C . Такая технология [60] описана для твердого электролита на основе AgI и PyI (сплавнение при температуре выше 250°C). Испытания показали, что в этом случае происходит разложение PyI и загрязнение электролита иодом и другими продуктами разложения.

Другой возможный вариант синтеза – метод пасты. Он заключается в том, что к растертой смеси компонентов добавляется небольшое количество воды, чтобы образовалась паста. Затем эта смесь сушится при 80°C в вакууме, далее следуют перетирание, прессование в таблетки и отжиг. Этот способ хорошо оправдал себя при синтезах тетраалкиламмониевых твердых электролитов [59,60]. Для получения пиридиновых твердых электролитов этот путь оказывается слишком длительным и создает предпосылки для загрязнения электролита. Кроме того из-за хорошей растворимости иодида пиридиния в воде возможны потери этого вещества.

Поэтому для синтеза нами был выбран чисто твердофазный метод, детальный режим которого был отработан заново с использованием указаний, имеющих в работах [59,60,76].

Для получения соединения PyAg_5I_6 таблетки, спрессованные из тщательно растертой смеси $\text{PyI} + 5\text{AgI}$ при давлении 300 МПа, помещали в запаянные стеклянные ампулы в атмосфере аргона. Таблетки нагревали до 160°C в течение 30 минут, затем температуру снижали и отжиг продолжали при температуре 120°C 30 часов (методика А). Операции растирания, прессования и отжига еще дважды повторяли.

Описанный метод проведения твердофазной реакции для получения чистых фаз твердых электролитов в системе иодид пиридиния – иодид серебра дает хорошие результаты. Предложенные в

работах [59,60] операции сплавления исходных компонентов или приготовления пасты с использованием растворителей в этом случае можно считать лишними.

Для получения $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ отжиг проводили при 85°C в течение 4–6 дней [83] (методика Б). Даже при такой температуре реакция образования твердых электролитов на основе органических аммониевых соединений протекает с достаточной скоростью. Метод твердофазного синтеза позволяет получить соединения $PuAg_5I_6$ и $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ с минимальным количеством примесей других фаз. Более подробно операции получения электролитов описаны в разделе 2.1.

Таблица 3.1.

Данные расшифровки рентгенодифрактограмм $\beta + \gamma - AgI$ (А)
и $\gamma - AgI$ (Б)

А №	$2\theta,^\circ$	$d, \text{Å}$	$I_{\text{отн.}}$	hkl	Б №	$2\theta,^\circ$	$d, \text{Å}$	$I_{\text{отн.}}$	hkl
1	22,5	3,95	0,42	100	1	23,7	3,75	1,00	111
2	23,8*	3,74	1,00	002	2	39,2	2,298	0,50	220
3	25,5	3,49	0,23	101	3	46,4	1,957	0,28	311
4	32,9	2,722	0,09	102					
5	39,4*	2,287	0,76	102					
6	42,8	2,113	0,23	103					
7	45,7	1,985	0,06	200					
8	46,5*	1,953	0,43	112					
9	47,4	1,918	0,06	201					

*Совпадение линий β и γ фаз

Данные рентгенодифрактограммы иодида пиридиния PuI

№	$2\theta, ^\circ$	$d_{h,k,l}, \text{Å}$	$I_{\text{отн.}}$	$d_{h,k,l}, \text{Å} [91]$	$I_{\text{отн.}}^*$	hkl
1	16,3	5,44	0,12	5,4499	0,80	100
2	21,3	4,17	0,12	4,1678	0,90	110
3	24,8	3,59	1,00	3,5913	1,00	110
4	26,9	3,31	0,09	3,3043	0,80	110
5	32,5	2,76	0,05	—	—	111
6	33,0	2,714	0,06	2,7160	0,50	200
7	34,7	2,585	0,08	2,5851	0,80	120
8	37,4	2,404	0,03	2,4006	0,30	121
9	39,2	2,298	0,12	2,2967	0,30	120
10	39,6	2,276	0,03	2,2733	0,40	211
11	43,5	2,080	0,01	2,0795	0,10	220
12	45,7	1,985	0,31	1,9864	0,20	121
13	46,8	1,941	0,03	1,9418	0,20	221
14	50,4	1,810	0,03	1,8104	0,40	030
15	50,9	1,794	0,04	1,7990	0,30	130
16	55,3	1,661	0,03	1,6603	0,30	131
17	55,8	1,647	0,02	1,6458	0,05	130

*В работе [91] рентгенограмма снималась методом Гинье для цилиндрического образца, используя $Cu K\alpha_1$ излучение.

Индицирование рефлексов на рентгенодифрактограммах твердых электролитов по параметрам исследований монокристаллов дало удовлетворительные результаты, все рефлексy удается индицировать. Для $PuAg_5I_6$ совпадение расчетных и экспериментальных $d_{h,k,l}$ весьма хорошее (табл.3.3.), при этом не наблюдается линий с индексами $h0l$ и $hh\bar{l}$, если $l = 2n+1$, что

характерно для группы симметрии $P6/mcc$ [87]. В случае $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ из-за больших параметров ячейки и большого количества рефлексов эта операция становится менее надежной, поэтому дополнительно надо было показать, что линии действительно соответствуют этому соединению. С этой целью получили образцы, промежуточные по составу между обоими твердыми электролитами $PuAg_5I_6$ и $Pu_5Ag_{18}I_{23}$, а также с избытком PuI . Эти исследования показали, что линия при $2\theta = 23,7^\circ$ отвечает $Pu_5Ag_{18}I_{23}$, а не $\mu-AgI$ в образцах $Pu_5Ag_{18}I_{23}$. Добавляя 1 мас.% PuI к $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ и повторяя синтез по методике Б, убедились, что эта линия не изменяется, а исчезают линии $25,6^\circ$ и $33,1^\circ$, которые отвечают наиболее сильным рефлексам $Pu^2Ag_5I_6$. Это означает, что в процессе синтеза $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ из-за разложения PuI может образоваться некоторое количество $PuAg_5I_6$. Таким образом, чтобы получить чистое вещество $Pu_5Ag_{18}I_{23}$, проводили дополнительный отжиг при $85^\circ C$ с добавлением PuI . Количество добавки рассчитывали, проводя рентгенофазовый количественный анализ в двухфазной системе [95, с.206]. В расчетах использовали формулу

$$I_1/I_2 = k \frac{x}{1-x}, \quad (3.1)$$

где отношение I_1/I_2 характеризует соотношение интенсивности линии $25,6^\circ$ к сумме интенсивностей линий $24,9^\circ$ и $26,1^\circ$ (отвечают соединению $Pu_5Ag_{18}I_{23}$),

x – количество $PuAg_5I_6$ в массовых долях,

k – константа.

В тех же условиях снимали рентгенограммы также с добавкой 10 мас.% $PuAg_5I_6$, тогда соотношение интенсивностей равно

$$I_1'/I_2' = k \frac{x+a}{1-(x+a)}, \quad (3.2)$$

где a – количество добавки $PuAg_5I_6$ в массовых долях.

Решая систему из двух уравнений, нашли, что при $a=10$ мас.%

Рентгенодиффрактограмма твердого электролита $PuAg_5I_6$

№	$2\theta, ^\circ$	$d, \text{Å}$	$I_{\text{отн.}}$	hkl	$d_{\text{расч.}}, \text{Å}$
I	8,3	10,7	0,50	100	10,42
2	16,8	5,28	0,09	200	5,209
3	22,4	3,97	0,05	210	3,938
4	25,6	3,49	1,00	300	3,473
				102	3,499
				211	3,479
5	28,1	3,18	0,11	112	3,161
6	29,4	3,04	0,21	202	3,024
7	30,8	2,90	0,15	310	2,889
8	33,1	2,71	0,50	212	2,702
9	35,3	2,54	0,03	302	2,537
10	37,5	2,40	0,07	320	2,390
11	38,4	2,344	0,29	222	2,338
12	39,5	2,281	0,16	312	2,281
13	41,4	2,181	0,19	411	2,174
14	42,3	2,137	0,05	402	2,133
15	43,1	2,099	0,21	500	2,083
				213	2,096
16	45,0	2,014	0,03	322	2,010
				330	2,005
17	46,0	1,973	0,07	420	1,969
18	46,8	1,941	0,06	412	1,939
19	47,7	1,907	0,15	421	1,903
20	48,5	1,877	0,05	313	1,880
				510	1,871
21	49,0	1,859	0,08	004	1,857

$PuAg_5I_6$, $k = 2,7$. Для получения чистого $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ добавляли 0,9 мас.% PuI и дважды повторяли операции синтез по методике Б. Интенсивности линий $2\theta = 25,6^\circ$ и $33,1^\circ$ снижались до уровня фона, что позволяло заключить, что после этих операций содержание $PuAg_5I_6$ в $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ не превышало 2 мас.%.

При синтезе $PuAg_5I_6$ сразу удалось получить чистое соединение. Это очевидно объясняется меньшей продолжительностью синтеза, хотя температура при этом была выше. Рентгенографически присутствие β - AgI констатировать не удалось, чувствительность на эту примесь ниже из-за меньшей абсолютной интенсивности линий.

Чтобы выяснить, какие фазы могут присутствовать в обоих электролитах, проводили синтез образцов, в которые добавляли больше AgI или PuI , чем это требуется по стехиометрии.

При синтезе $PuAg_5I_6$ с избытком AgI на рентгенограмме присутствуют линии β - AgI (рис.3.2). Если же имеется избыток PuI , то образуется соответствующее количество $Pu_5Ag_{18}I_{23}$. Если получить составы, промежуточные между обоими электролитами, то образуется смесь двух соединений, соответствующая содержанию исходных веществ независимо от режима отжига (методика А или Б). Даже в таблетках состава $PuI+5AgI$, не прошедших термическую обработку, после двухлетнего хранения при комнатной температуре были обнаружены наряду с иодидом серебра соединения $PuAg_5I_6$ и $Pu_5Ag_{18}I_{23}$. Также после пятилетнего хранения этих таблеток на рентгенограмме имеются линии тех же соединений (рис.3.2).

Эти факты подтверждают, что твердофазный синтез протекает и при комнатной температуре, хотя и крайне медленно. Состав конечных продуктов в основном зависит от соотношения исходных веществ и в меньшей мере зависит от температурного режима, если

Таблица 3.4.

Рентгенодиффрактограмма твердого электролита $Pu_5Ag_{18}I_{23}$

№	$2\theta, ^\circ$	$d, \text{Å}$	$I_{\text{отн.}}$	№	$2\theta, ^\circ$	$d, \text{Å}$	$I_{\text{отн.}}$
I	6,9	12,8	0,83	19	34,8	2,578	0,45
2	7,3	12,1	0,88	20	36,1	2,488	0,26
3	10,2	8,6	0,65	21	36,5	2,462	0,18
4	14,0	6,33	0,32	22	37,7	2,386	0,08
5	21,0	4,23	0,12	23	38,1	2,362	0,26
6	22,5	3,95	0,77	24	38,9	2,315	0,34
7	23,6	3,77	0,44	25	39,6	2,276	0,71
8	24,9	3,58	1,00	26	40,3	2,238	0,22
9	26,1	3,41	0,61	27	41,1	2,196	0,64
10	26,7	3,34	0,46	28	42,2	2,141	0,36
11	27,1	3,29	0,90	29	42,6	2,122	0,44
12	28,3	3,15	0,40	30	43,0	2,103	0,65
13	29,2	3,06	0,12	31	44,0	2,058	0,19
14	30,5	2,931	0,09	32	44,8	2,023	0,51
15	31,2	2,867	0,09	33	45,5	1,993	0,19
16	32,1	2,788	0,12	34	46,2	1,965	0,25
17	33,0	2,714	0,08	35	48,1	1,892	0,21
18	33,8	2,652	0,25	36	49,3	1,848	0,17

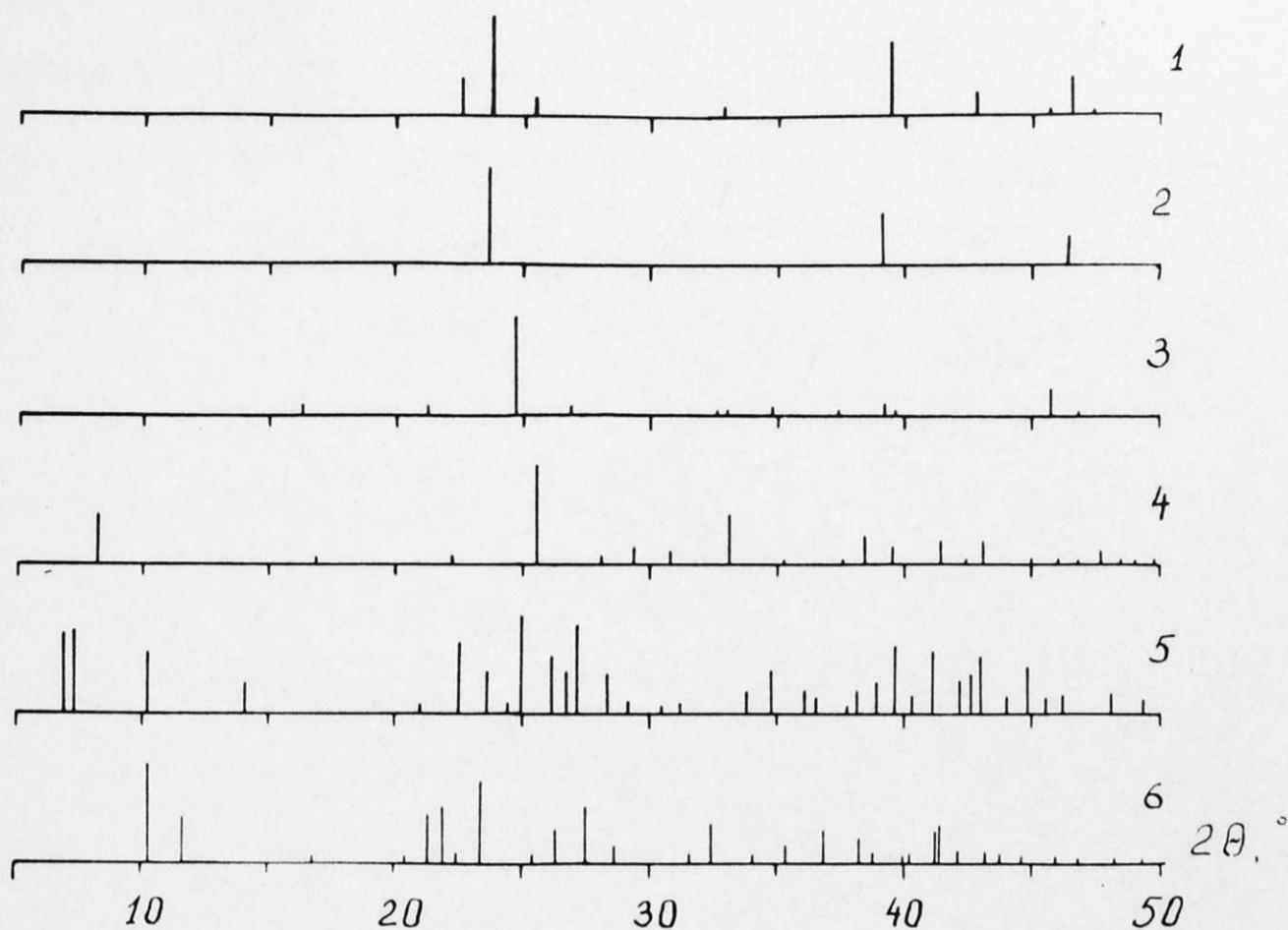


Рис. 3.1 Штрихдиаграммы исходных веществ $\beta + \gamma - AgI$ (1), $\gamma - AgI$ (2), PuI (3) и соединений $PuAg_5I_6$ (4), $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ (5) и $PuAg_2I_3$ (6)

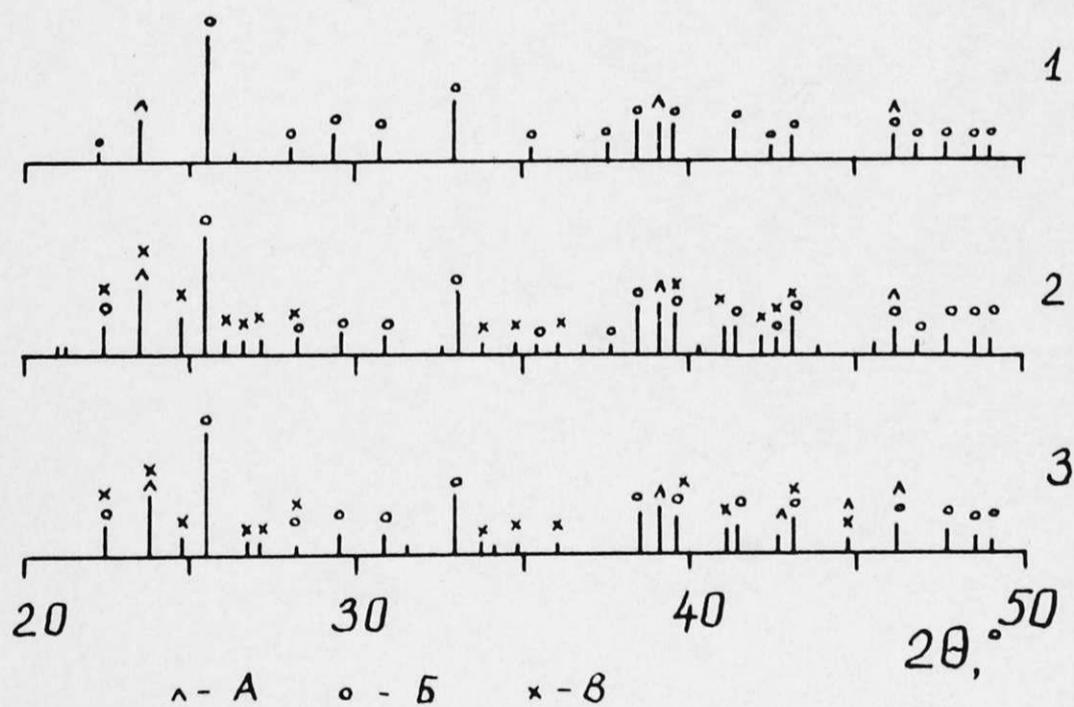


Рис. 3.2 Штрихдиаграммы образца синтеза $PuAg_5I_6$ с избытком AgI (1) и образцов состава $PuI + 5AgI$, хранившихся при комнатной температуре 5 (2) и 2 (3) года без термической обработки.
Фазы: А - $\gamma - AgI$, Б - $PuAg_5I_6$, В - $Pu_5Ag_{18}I_{23}$

синтез проводится достаточно длительное время. Промежуточных фаз между составами $PuAg_5I_6$ и $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ не имеются.

Из первого электролита $PuAg_5I_6$ можно синтезировать второй $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ путем смешивания с добавкой PuI . Обратный синтез идет при добавлении AgI к $Pu_5Ag_{18}I_{23}$. Взаимные переходы происходят довольно легко.

При добавке 5, 10 и 15 мас.% PuI к $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ и последующем отжиге при $85^\circ C$ на рентгенограммах появляются линии неизвестной фазы. Так как для состава с добавкой 15 мас.% PuI линии $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ сводятся к уровню фона рентгенограммы (рис.3.3), то можно заключить, что состав этой фазы близок к $PuAg_2I_3$.

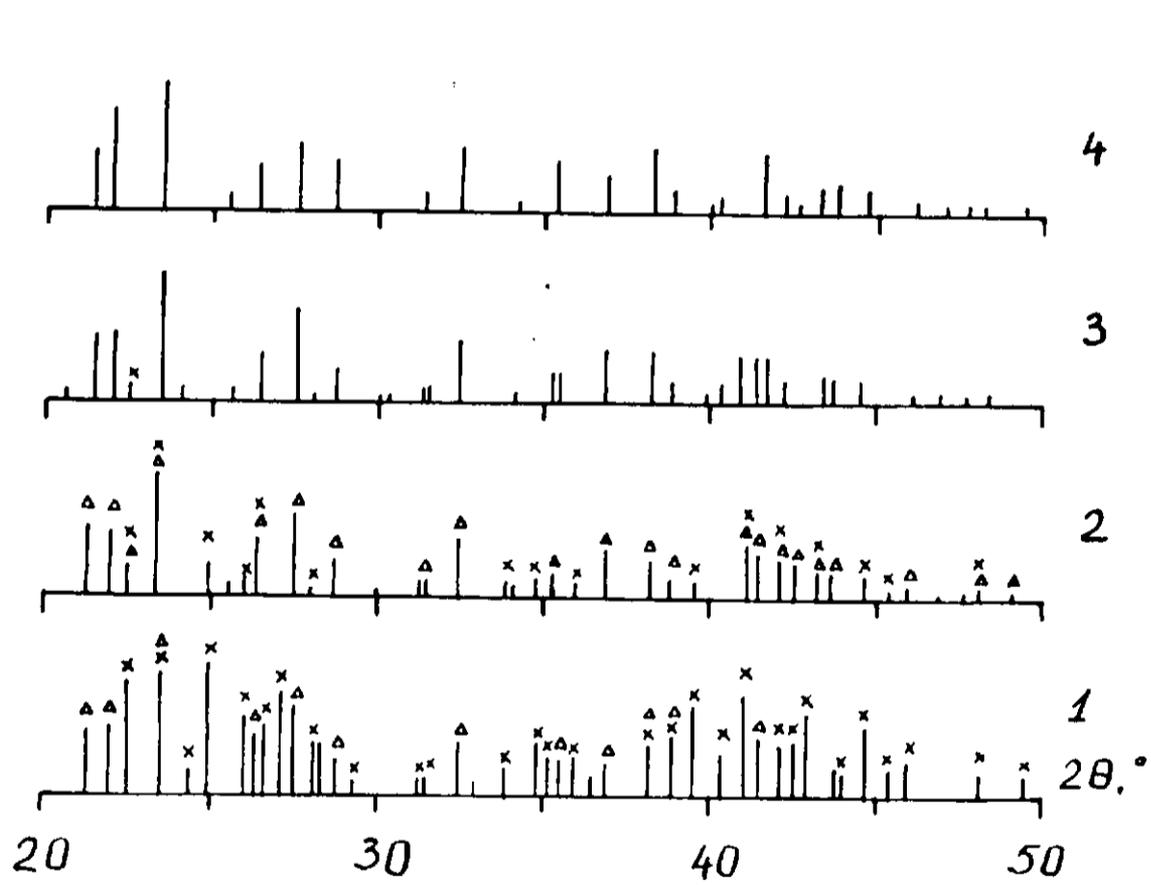


Рис.3.3 Штрихдиаграммы продуктов синтеза при добавке 5 (1), 10 (2), 15 (3) мас.% PuI к $Pu_5Ag_{18}I_{23}$; 4 - $PuAg_2I_3$, полученный сплавлением смеси $PuI + 2AgI$. Обозначения линий фаз: $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ - x, $PuAg_2I_3$ - Δ

Соединение $PuAg_2I_3$ возможно также получить сплавлением AgI и PuI , результаты расшифровки рентгенограммы приводятся в таблице 3.5. Проводимость $PuAg_2I_3$ очень мала, порядка 10^{-5} См/м, ее удалось оценить с помощью переменноточковых измерений на мосте P-502I. Из работы Датта [96] 1914 года следует, что осадок $PuAg_2I_3$ можно получить прибавлением раствора нитрата серебра к насыщенному водному раствору PuI . Указания на свойства этого вещества в литературе найти не удалось, поэтому желательно было получить характеристики этой фазы, поскольку $PuAg_2I_3$ может играть важную роль в некоторых процессах в твердых электролитах.

При еще большем содержании PuI возможно образование и других соединений, например $PuAgI_2$, но из-за ожидаемой низкой проводимости они интереса не представляют. Это заключение сделано по аналогии с системами $(C_2H_5)_4NI - AgI$, $(C_2H_5)_2(C_2H_5)_2NI - AgI$, где также известны непроводящие соединения типа QAg_2I_3 [59]. В системе $(C_2H_5)_4NI - AgI$ известны два непроводящих соединения — $(C_2H_5)_4NAg_2I_3$ и $(C_2H_5)_4NAgI_2$ ($\sigma < 10^{-4}$ См/м) [63]. Система $PuI - AgI$ во многом аналогична указанным.

3.2. Исследование термической стабильности соединений



Термическая стабильность твердых электролитов определяет верхнюю границу температур исследования ионных проводников. Желательно точно изучить процессы, протекающие при высоких температурах, поскольку отжиг в ходе получения этих соединений может проводиться вблизи этих температур.

Термографические исследования твердых электролитов $PuAg_5I_6$ и $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ дали следующие результаты. Для $PuAg_5I_6$ начало разложения наблюдается с 175°C с уменьшением массы образца (рис. 3.4). Этот результат согласуется с температурой разложения

$PuAg_5I_6$ - $170^\circ C$, приводимой в [76]. Эндоеффект при $260^\circ C$ связан с плавлением и одновременным разложением электролита.

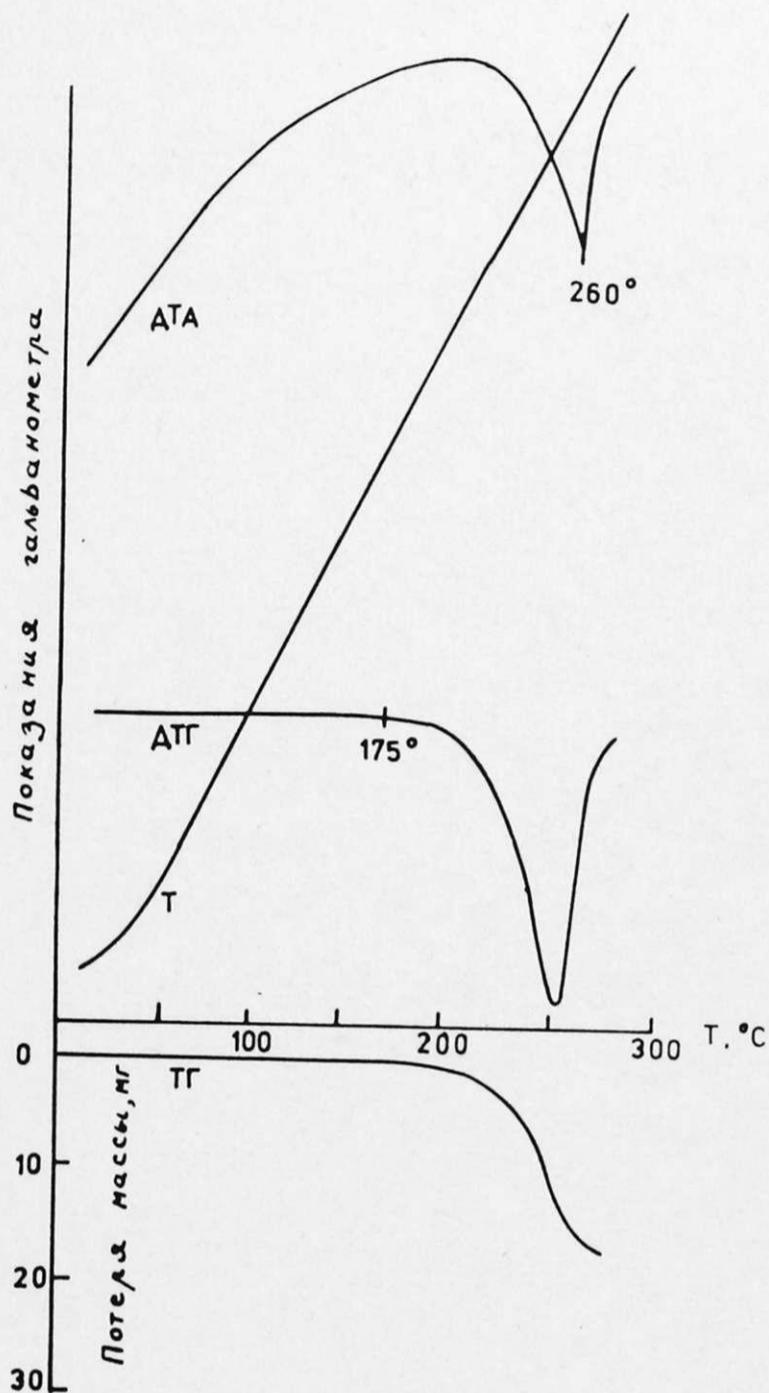


Рис.3.4 Дериватограмма твердого электролита $PuAg_5I_6$, навеска 130 мг

Термограмма $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ (рис.3.5). показывает присутствие эндоеффектов при 147 , 168 и $245^\circ C$. Для выяснения природы первых двух эффектов были проведены дополнительные эксперименты. Образцы $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ запаивали в вакуумированные ампулы и выдерживали в течение 6 часов при 140 , 160 и $180^\circ C$, после охлаждения образцов для них получали рентгенодифрактограммы. Оказалось, что после отжига при $140^\circ C$ состав образца не изменялся, при $160^\circ C$ значительная часть образца превратилась в $PuAg_5I_6$ и частично в $PuAg_2I_3$, а при $180^\circ C$ образец содержал только

$PuAg_5I_6$. Полученные результаты свидетельствуют о стабильности соединения $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ до $140^\circ C$.

Таблица 3.5.

Результаты расшифровки рентгенодифрактограммы соединения $PuAg_2I_3$

№	$2\theta, ^\circ$	$d, \text{Å}$	$I_{\text{отн.}}$	№	$2\theta, ^\circ$	$d, \text{Å}$	$I_{\text{отн.}}$
I	10,2	8,7	1,00	17	36,8	2,442	0,35
2	11,6	7,6	0,51	18	38,2	2,356	0,31
3	16,7	5,31	0,13	19	38,7	2,327	0,14
4	20,4	4,35	0,08	20	39,9	2,259	0,09
5	21,3	4,17	0,50	21	40,2	2,243	0,13
6	21,9	4,06	0,57	22	41,2	2,191	0,35
7	22,4	3,97	0,11	23	41,4	2,181	0,38
8	23,4	3,80	0,89	24	42,1	2,146	0,14
9	25,4	3,51	0,09	25	43,2	2,094	0,16
10	26,3	3,39	0,35	26	43,7	2,071	0,14
11	27,5	3,24	0,58	27	44,6	2,032	0,12
12	28,6	3,12	0,22	28	45,9	1,977	0,07
13	31,5	2,840	0,13	29	46,8	1,941	0,07
14	32,4	2,763	0,44	30	48,2	1,888	0,07
15	34,0	2,637	0,08	31	49,3	1,848	0,04
16	35,3	2,543	0,23				

Очередной эксперимент при нагревании $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ при $185^\circ C$ в течение 10 минут, 1, 2 и 4 часов и последующем охлаждении дал следующие результаты – при 10 минутном отжиге большая часть образца превратилась в $PuAg_5I_6$ и $PuAg_2I_3$, $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ мало осталось (рис.3.6), после одночасового отжига в образце имеются только $PuAg_5I_6$ и $PuAg_2I_3$. После двухчасового экспери-

мента $PuAg_2I_3$ исчезает и образуется смесь $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ и $PuAg_5I_6$. Далее при четырехчасовом опыте количество $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ вновь становится малым, остается в основном $PuAg_5I_6$.

Термограмма $PuAg_2I_3$ показывает эндоэффект при 148°C (рис. 3.7), отвечающий визуальным наблюдениям плавлению $PuAg_2I_3$. При нагревании образца $PuAg_2I_3$ при 185°C в течение двух часов часть вещества разлагается и после охлаждения расплава в $PuAg_2I_3$ остается некоторое количество обоих твердых электролитов (рис. 3.6).

Наблюдая за процессом плавления $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ в капилляре можно было констатировать, что температура начала плавления зависит от скорости нагревания. При скорости нагрева около $1^\circ/\text{мин}$ плавление наблюдается при 157°C , при большей скорости нагрева (около $3^\circ/\text{мин}$) плавление происходит при 163°C , что весьма хорошо согласуется с термограммой (рис. 3.5).

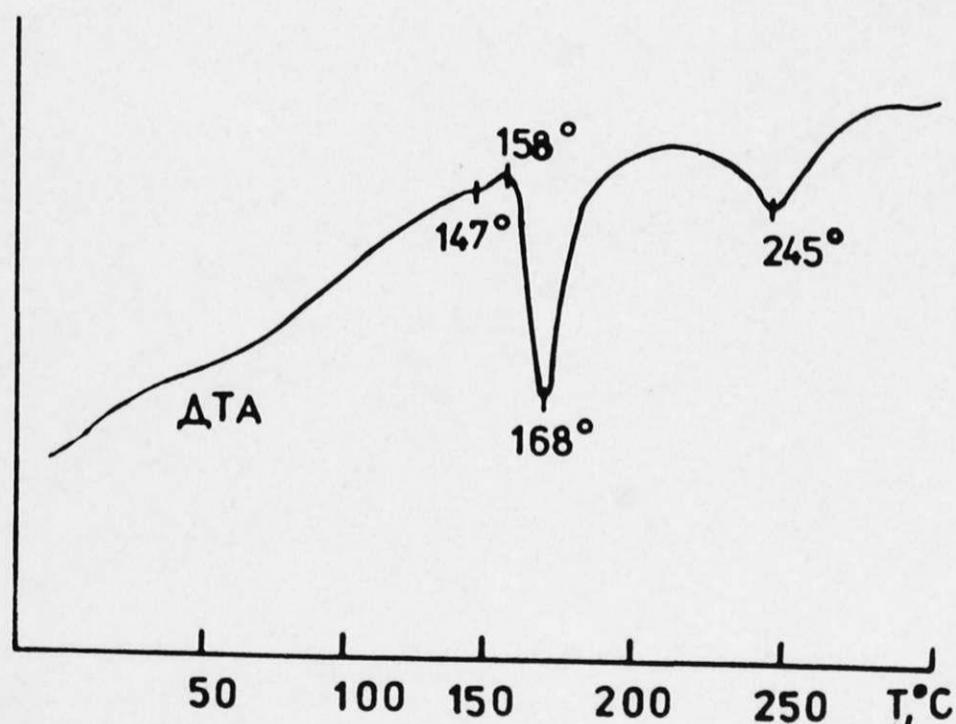


Рис. 3.5 Дифференциальная кривая нагревания твердого электролита $Pu_5Ag_{18}I_{23}$

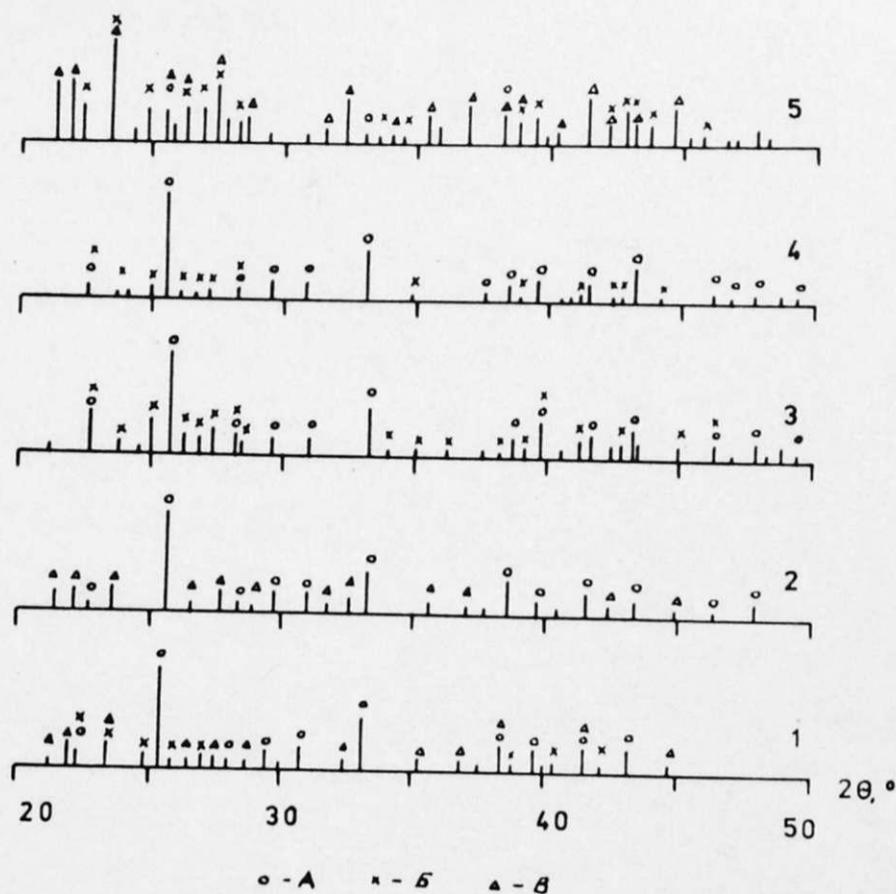


Рис. 3.6 Штрихдиаграммы образцов $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ после термообработки при 185°C в течение 10 минут (1), 1 часа (2), 2 часов (3), 4 часов (4) и образца $PuAg_2I_3$ после двухчасового нагревания (5). Фазы: А - $PuAg_5I_6$, Б - $Pu_5Ag_{18}I_{23}$, В - $PuAg_2I_3$

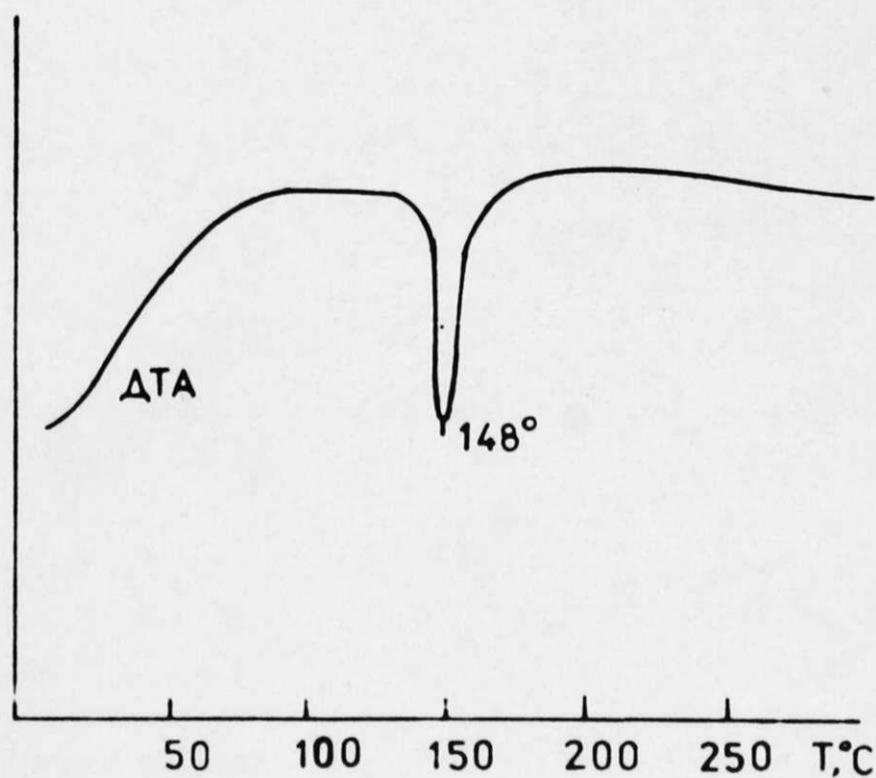
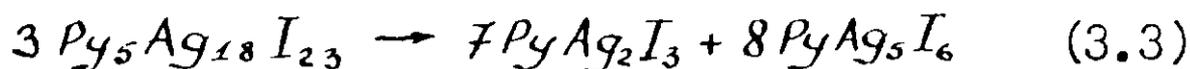


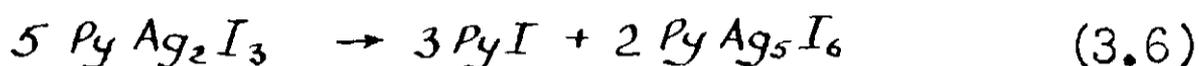
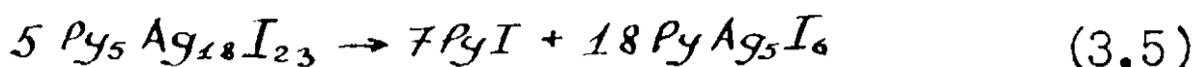
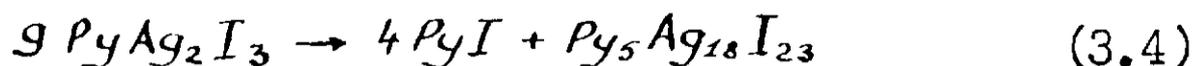
Рис. 3.7 Дифференциальная кривая нагревания соединения $PuAg_2I_3$

Можно предложить следующую схему разложения $Pu_5Ag_{18}I_{23}$:

1) диспропорционирование выше 140°C



2) медленное разложение типа



Процессы (3.4) – (3.6) протекают медленно, поэтому они не проявляются в термограмме в виде тепловых эффектов. Иодид пиридиния разлагается с выделением иода, образуя, по видимому, рентгеноаморфные продукты. Интенсивность самой сильной линии PuI даже в смеси исходных веществ состава $PuI + 5AgI$ весьма низка, поэтому можно утверждать, что присутствие малых количеств иодида пиридиния в смеси разных продуктов рентгенографически не будет заметно.

Дифференциальную кривую нагревания $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ (рис.3.5) можно объяснить следующим образом. Эндоэффект при 147°C соответствует плавлению небольшого количества $PuAg_2I_3$, который успел образоваться в начале разложения $Pu_5Ag_{18}I_{23}$. Эффект при 168°C можно связать с быстрым диспропорционированием преобладающей части $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ и одновременным плавлением образовавшегося $PuAg_2I_3$. Эффект при 245°C соответствует плавлению твердых продуктов после разложения (например, $PuAg_5I_6$).

3.3. Начальные стадии твердофазного синтеза

Рассмотрим начальные стадии синтеза соединений $PuAg_5I_6$, $Pu_5Ag_{18}I_{23}$. Тщательно растертые смеси исходных веществ, соответствующие стехиометрии указанных соединений, прессовали в таблетки и 30 минут нагревали при 165°C , что отвечает методике синтеза $PuAg_5I_6$. Получали следующий результат – в смеси

$PuI + 5AgI$ значительная часть образца превратилась в $PuAg_5I_6$, имелось небольшое количество $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ и остаток непрореагировавшего AgI (рис.3.8). Если сократить длительность нагрева до 5 минут, то в этой смеси можно заметить также линии $PuAg_2I_3$.

Процесс получения твердого электролита $PuAg_5I_6$ может начаться с образования соединения $PuAg_2I_3$, которое далее в реакции с AgI дает $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ и наконец $PuAg_5I_6$. Это предположение подтверждается тем, что в объеме таблеток после термообработки при $165^{\circ}C$ находятся небольшие включения вещества, подвергающегося плавлению, что может быть только $PuAg_2I_3$.

Если снизить температуру термообработки до $130^{\circ}C$, то в этой смеси нельзя заметить линий $PuAg_2I_3$, хотя осталось достаточное количество непрореагирующего AgI (рис.3.9), здесь в основном происходила прямая реакция образования $PuAg_5I_6$.

Для $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ термообработка смеси исходных веществ как при $165^{\circ}C$, так и при $130^{\circ}C$ дает как $Pu_5Ag_{18}I_{23}$, так и $PuAg_5I_6$ и $PuAg_2I_3$ (рис.3.8 и 3.9).

Если нагревать смесь $PuI + 2AgI$ при $130^{\circ}C$, то образуются также все три соединения (рис.3.9), при нагревании до $165^{\circ}C$ смесь быстро плавится. После охлаждения расплава оказалось, что образовалось только соединение $PuAg_2I_3$, притом более чистое, чем получаемое твердофазным методом из $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ и PuI .

Все указанные факты свидетельствуют о сложности процесса синтеза $PuAg_5I_6$ и $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ из иодидов серебра и пиридиния. Образование твердых электролитов возможно как прямым твердофазным синтезом, так и через образование второго электролита, а также через $PuAg_2I_3$. На рентгенограмме образовавшихся продуктов после длительного хранения смеси $PuI + 5AgI$ (рис.3.2) были рефлекссы, характерные для обоих электролитов, но не $PuAg_2I_3$. Это указывает, что присутствие $PuAg_2I_3$ в начале процесса син-

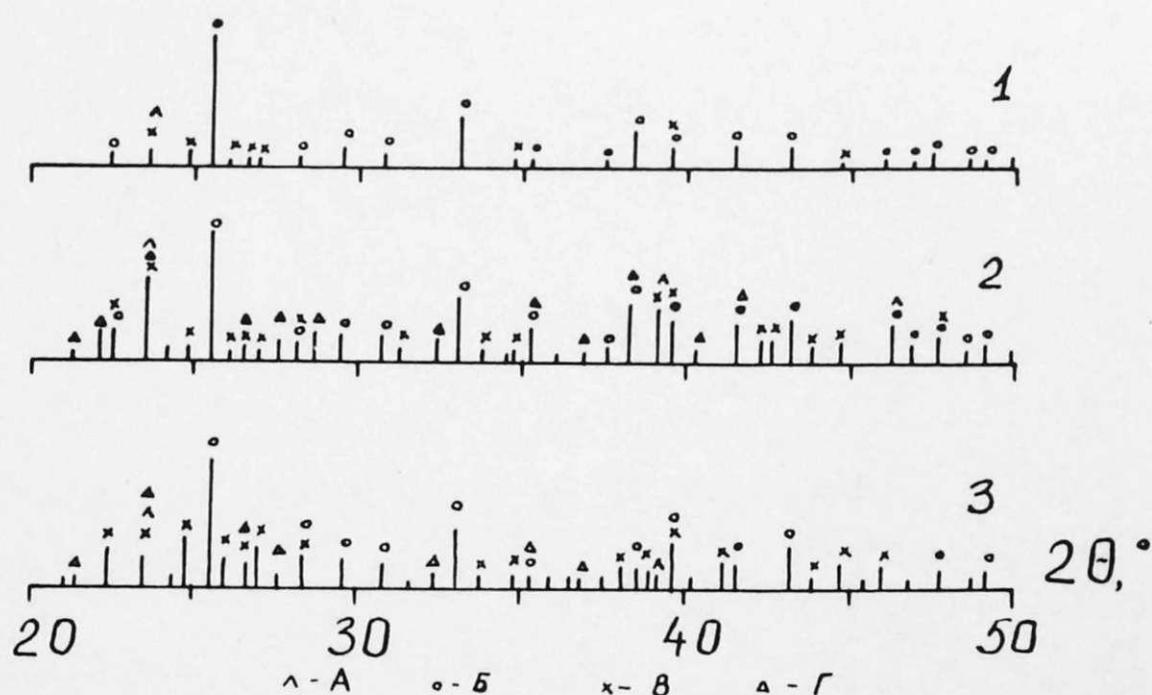


Рис.3.8 Штрихрентгенограммы смесей исходных веществ после термообработки при 165°C : 1) $\text{RuI} + 5\text{AgI}$, 30 минут; 2) $\text{RuI} + 5\text{AgI}$, 5 минут; 3) $5\text{RuI} + 18\text{AgI}$, 30 минут. Фазы: А - AgI , Б - RuAg_5I_6 , В - $\text{Ru}_5\text{Ag}_{18}\text{I}_{23}$, Г - RuAg_2I_3

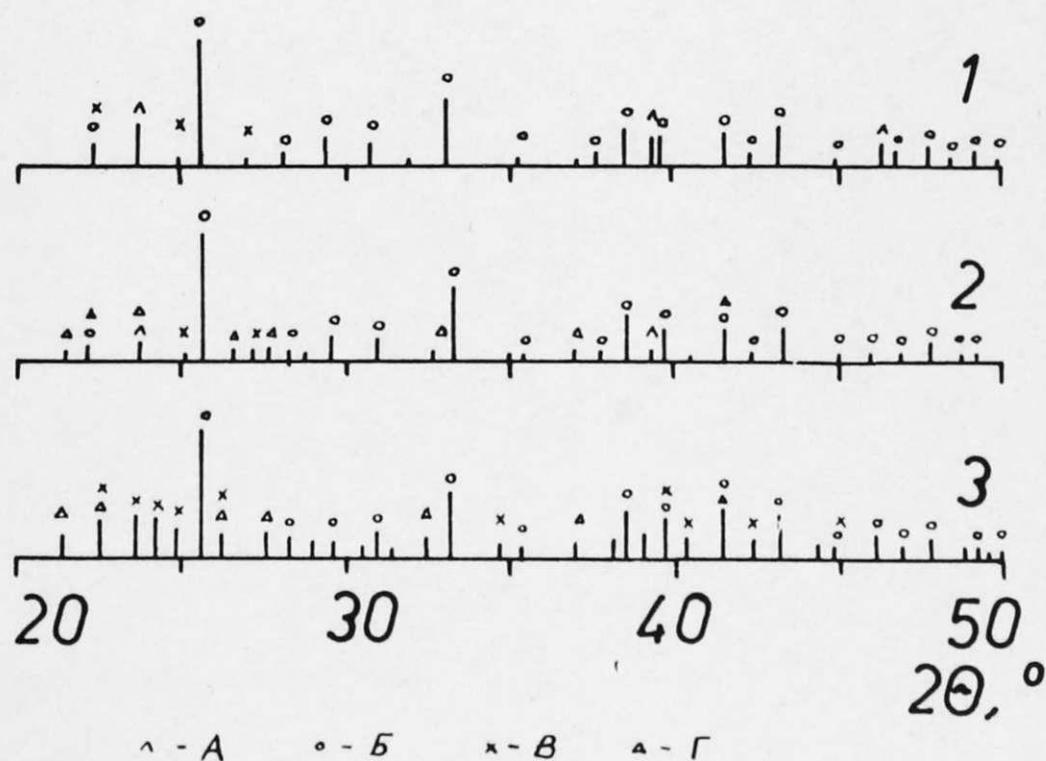


Рис.3.9 Штрихрентгенограммы смесей исходных веществ после двухчасовой термообработки при 130°C : 1) $\text{RuI} + 5\text{AgI}$; 2) $5\text{RuI} + 18\text{AgI}$; 3) $\text{RuI} + 2\text{AgI}$. Обозначения линий фаз, как на рис.3.8

теза определяется как температурой (выше 148°C образование PuAg_2I_3 происходит особо легко), так и составом синтезируемого соединения (чем ближе к PuAg_2I_3 по содержанию исходных компонентов, тем легче образуется это соединение). Поэтому возможны различия в ходе образования твердых электролитов из иодидов пиридиния и серебра при высоких и низких температурах.

3.4. Стабильность твердых электролитов

Стабильность твердых электролитов к воздействию внешних условий определяет режим работы, при котором следует работать, чтобы состав и свойства электролита оставались неизменными.

Пиридиниевые твердые электролиты весьма устойчивы на воздухе без дополнительной осушки. В этом отношении испытали PuAg_5I_6 как наиболее перспективное соединение для практического использования. Было констатировано, что при хранении таблеток PuAg_5I_6 в закрытом сосуде в атмосфере воздуха при обычной влажности при комнатной температуре признаки разложения после двухлетнего хранения не наблюдались (нет примесей других фаз). После пятилетнего хранения в рентгенограмме электролита наблюдается примесь α и β -фаз AgI .

После отжига этих образцов, снова подвергнутых растиранию и прессованию в таблетки, в течение 30 часов при 120°C примесь AgI исчезла. Это показывает, что разложение электролита весьма легко можно предотвратить дополнительным отжигом.

Было испытано также воздействие разных растворителей на электролит PuAg_5I_6 . На 0,1 г тонко растертого порошка электролита наливали около 2 мл растворителя (без дополнительной осушки) и испаряли вблизи температуры кипения соответствующей жидкости. Для оставшихся продуктов снимали рентгенограммы.

Результаты испытаний показали, что при воздействии толуола, этилового спирта, бензола, гексана, хлороформа, тетрахлор-

углерода состав твердого электролита не меняется или меняется очень мало. При воздействии воды, пиридина, этилового эфира $PuAg_5I_6$ частично разлагается (рис. 3.10), а диоксан разлагает электролит полностью. Продуктами разложения являются β и γ - AgI и возможно PuI , который рентгенографически не обнаруживается.

Результаты испытаний показывают, что твердый электролит $PuAg_5I_6$ весьма устойчив и с ним можно работать в атмосфере воздуха без особых предосторожностей. Электролит хорошо сохраняется в сухой атмосфере (например, в эксикаторе или запаянный в ампуле). Аналогично можно характеризовать и $Pu_5Ag_{18}I_{23}$.

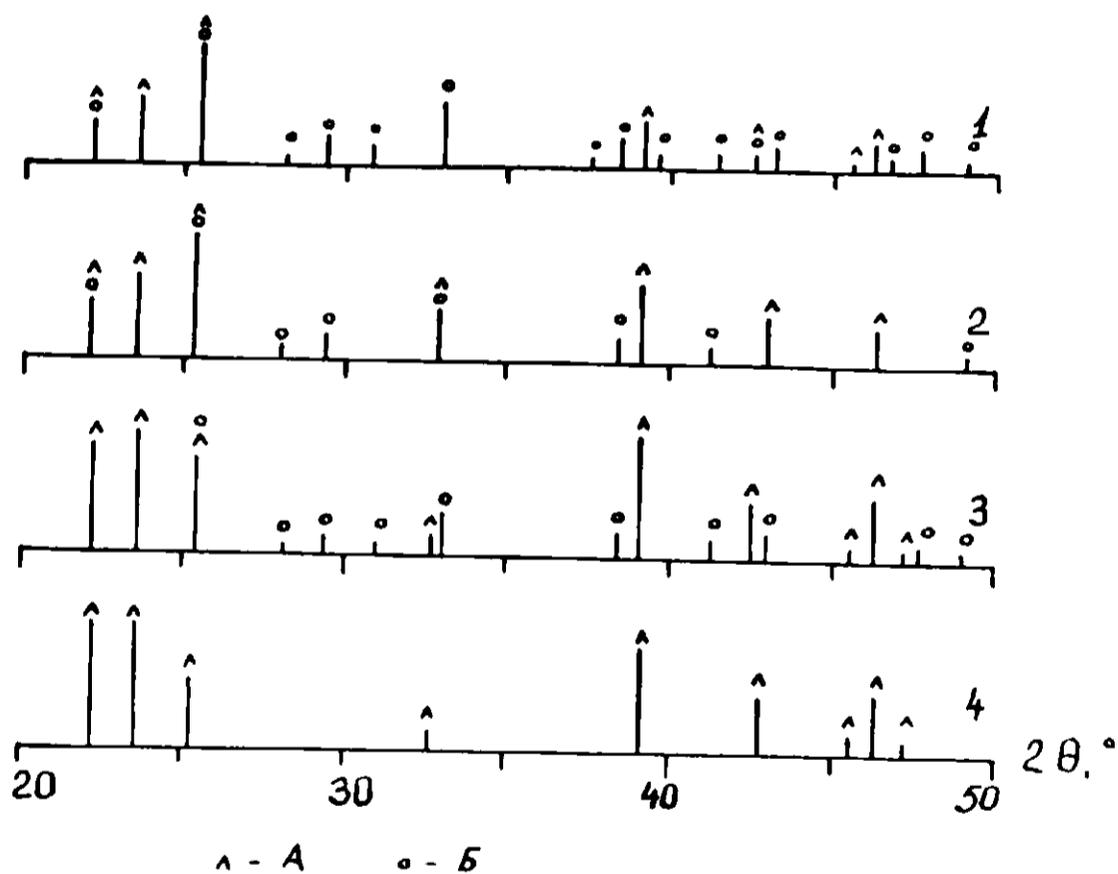
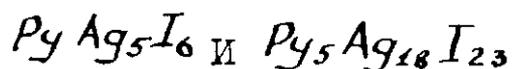


Рис. 3.10 Рентгенограммы $PuAg_5I_6$ после воздействия растворителей: 1 — вода, 2 — пиридин, 3 — этиловый эфир, 4 — диоксан. Линии фаз: А — β и γ - AgI , Б — $PuAg_5I_6$

3.5. Исследование проводимости твердых электролитов



Для измерения электропроводности использовали ячейку типа $Ag/\text{твердый электролит}/Ag$ с двумя одинаковыми гладкими серебряными электродами.

Сопротивление, измеренное на переменном токе в общем случае равно [1] :

$$R_{изм.} = \int \cdot \frac{l}{S} + 2 \frac{\Theta}{S}, \quad (3.7)$$

где \int — удельное сопротивление электролита ($\int = 1/\sigma$),

Θ — эффективное сопротивление границы контакта электрод — электролит,

S — площадь геометрической поверхности,

l — толщина слоя электролита.

Так как $SR_{изм.} = 2\Theta + \int l$, то график $SR_{изм.} - l$ при фиксированной частоте должен иметь вид прямой с наклоном, равным \int . Такой прием использовался, например, при измерениях проводимости Ag_4RbI_5 [97]. Также для определения проводимости $PuAg_5I_6$ [76] использовали тот же прием, однако электроды были приготовлены из прессованной смеси порошков серебра и твердого электролита.

В данной работе измерения проводили в широком диапазоне частот, использовались гладкие электроды, сопротивление электролита отделяли от остального импеданса границы $Ag/\text{твердый электролит}$ экстраполяцией в координатах $R_s - 1/\omega C_s$ на бесконечную частоту. Это позволяло исследовать температурную зависимость сопротивления электролита, а также остальных параметров импеданса (гл. 4) для отдельных ячеек.

Поджим электродов после сборки ячейки регулировали таким образом, чтобы сопротивление ячейки при частоте 100 кГц было минимальным. Испытания для ячейки, зажатой в гидравлическом прессе, показали, что сопротивление ячейки чувствительно к

поджиму, особенно для электролита $PuAg_5I_6$. Чрезмерное увеличение давления вызывает сильное возрастание сопротивления ячейки. Такой факт для $PuAg_5I_6$ был обнаружен в работе [98] при давлениях до 200 МПа. Измерения показали, что оптимальное давление поджима ниже 20 МПа при комнатной температуре, что обеспечивает устойчивый контакт электродов с электролитом.

Температурная зависимость проводимости $PuAg_5I_6$ имеет некоторые особенности. Как видно из рис.3.II, данные проводимости образуют два ряда точек, лежащих на двух параллельных кривых. Перегиб между двумя ветвями кривых соответствует температуре $42^{\circ}C$. Энергия активации проводимости выше этой температуры 0,20 эВ, ниже 0,52 эВ.

Нижнюю кривую электропроводности получили в измерениях от комнатной температуры как при ее понижении до $-23^{\circ}C$ и последующем повышении до $83^{\circ}C$, так и при прямом нагреве от 21 до $75^{\circ}C$. Потом ячейку охладили ниже $40^{\circ}C$ и нагревали до $83^{\circ}C$. Продолжая эксперимент при длительной выдержке ячейки около $83^{\circ}C$ и понижении температуры до $-22^{\circ}C$ получили верхнюю кривую электропроводности. Значение электропроводности для другой ячейки после охлаждения от $84^{\circ}C$ до комнатной температуры переместилось на верхнюю кривую электропроводности (рис.3.II). Из рис.3.II также видно, что большая часть точек, взятых из работы [76], ложится на верхнюю кривую, а некоторые попадают на нижнюю кривую.

Такое явление можно назвать температурным гистерезисом проводимости. Переход от нижней кривой электропроводности к верхней наблюдается при охлаждении ячеек с температуры около $80^{\circ}C$ ниже температуры перегиба. После этого температурная зависимость электропроводности следует верхней кривой независимо от дальнейшего режима температуры.

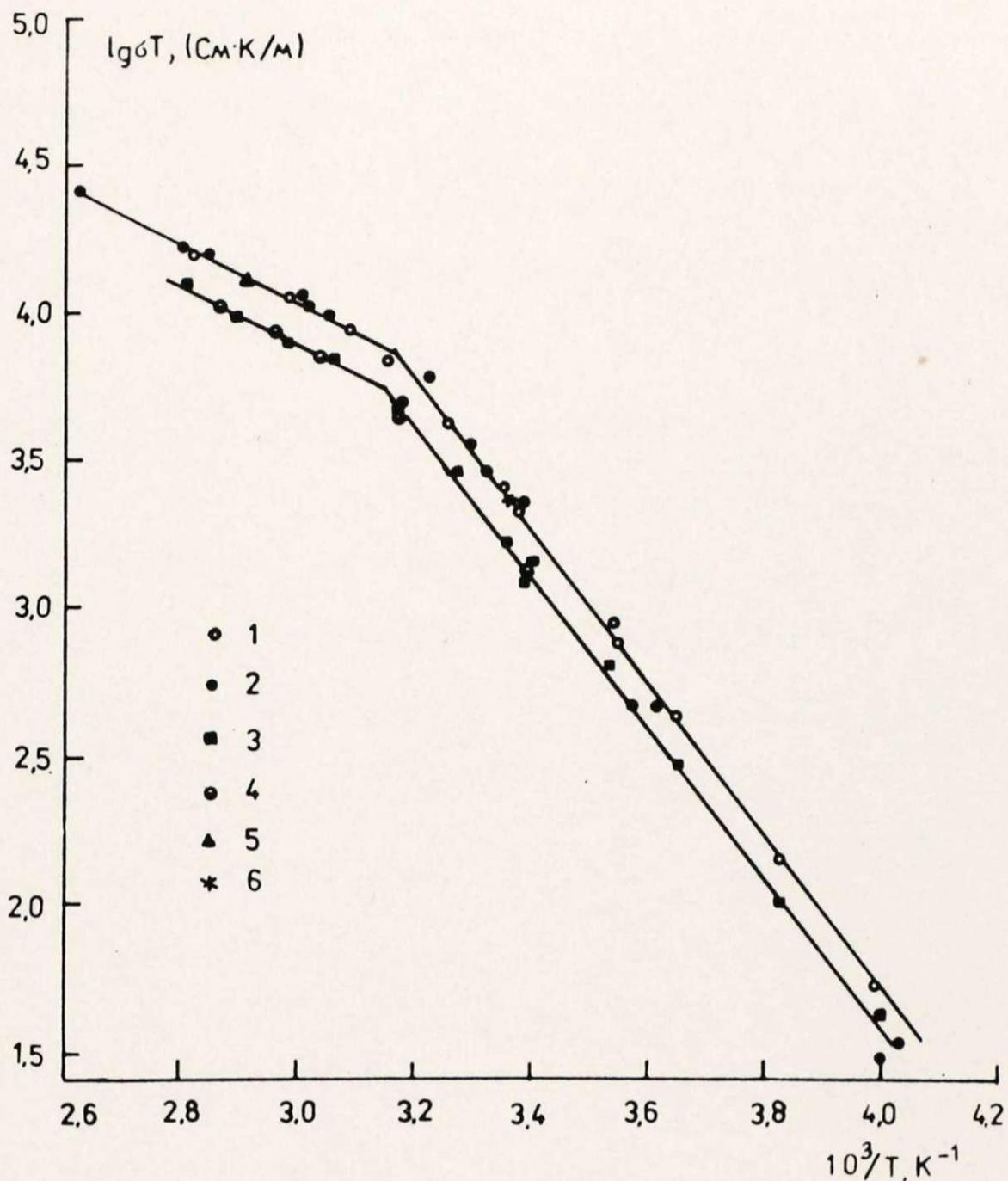


Рис.3.II Температурная зависимость удельной проводимости $\rho_y Ag_5 I_6$:

- 1 - ячейка А после нагрева при 83°С, охлаждение,
- 2 - данные Геллера - Оуэнса [76],
- 3 - ячейка Б, нагрев,
- 4 - ячейка А, нагрев,
- 5 - точка для ячейки А после выдержки при 75°С,
- 6 - точка для ячейки Б после снижения температуры от 84°С

Наряду с гистерезисом необходимо отметить медленное установление равновесных значений проводимости при изменении температуры. Особенно это было заметно при снятии верхней кривой проводимости при температурах выше 40°C . Хотя ячейка была помещена в термостат, который приходил в равновесие при установлении нового значения температуры за 30–40 минут, значения параметров импеданса ячейки устанавливались в течение длительных времен — до 12 часов.

Отрезки верхней кривой проводимости выражаются следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} &\text{при } 42^{\circ} < t < 83^{\circ} \\ &\sigma T = 1,05 \cdot 10^7 \exp(-0,198/kT), \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} &\text{при } -22^{\circ} < t < 42^{\circ} \\ &\sigma T = 1,32 \cdot 10^{12} \exp(-0,515/kT) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Для нижней кривой можно использовать уравнения:

$$\begin{aligned} &\text{при } 42^{\circ} < t < 84^{\circ} \\ &\sigma T = 0,76 \cdot 10^7 \exp(-0,198/kT), \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} &\text{при } -23^{\circ} < t < 42^{\circ} \\ &\sigma T = 0,91 \cdot 10^{12} \exp(-0,515/kT) \end{aligned} \quad (3.11)$$

Наблюдаемый гистерезис проводимости не приводит к изменению энергии активации, но проявляется исключительно в изменении предэкспоненциального множителя. Такой эффект, как и медленность установления равновесной проводимости обусловлены конечной скоростью изменения заселенности различных типов мест в решетке PbAg_5I_6 и тем, что ионы Ag^+ , находящиеся на разных местах, дают различный вклад в проводимость.

В работе [30] отмечается, что PbAg_5I_6 — электролит особого типа, в котором заселенность разных типов мест сильно зависит от температуры, в то же время заселенность Ag^+ ионов по разным позициям в Ag_4RbI_5 не меняется в широком интервале температур (от

-45° до 135°C). Существование перегиба при 42°C указывает на изменение механизма электропроводности, по достижении этой температуры в m -места кристаллической решетки PuAg_5I_6 переходит столько ионов серебра, что они все практически становятся подвижными. Следует указать, что этот переход плавный, его температура хорошо не обусловлена, из данных работы [76] получено значение ниже 50°C , из данных по теплоемкости [77] около 37°C , в этой работе 42°C .

Можно предположить, что гистерезис проводимости связан не только с кристаллографическими особенностями PuAg_5I_6 , но также с изменениям механизма электропроводности. Не последнюю роль здесь, очевидно, играет также влияние давления поджима ячейки и температурный режим перехода. В зависимости от перечисленных условий и истории электролита возможны 2 энергетически разные состояния ионов Ag^+ в кристаллической решетке (возможно и 2 температурные функции заселенности). Переход из одного состояния в другое связан через температуру перегиба электропроводности. Разброс значений электропроводности для разных ячеек можно объяснить допуская, что могут существовать области кристаллических структур с обоими состояниями. При 25°C значение электропроводности PuAg_5I_6 находится в пределах $5,9 \div 8,6$ См/м (из-за влияния гистерезиса проводимости). Такое большое изменение проводимости нельзя объяснить только пористостью электролита и его уплотнением в ходе повышения температуры. На это указывают результаты определения плотности соединений PuAg_5I_6 , $\text{Pu}_5\text{Ag}_{18}\text{I}_{23}$ и PuAg_2I_3 прессованием таблеток и определением их геометрических размеров. Таблетки прессовали в стальной прессформе диаметром 5 мм при давлении 250 МПа, т.е., при условиях прессования ячеек с электродами. Полученные значения — для PuAg_5I_6 $4,86 \pm 0,05$ г/см³ (рентгеновская плот-

ность - $4,92 \text{ г/см}^3$ [76]), для $\text{P}_{45}\text{Ag}_{18}\text{I}_{23}$ - $4,22 \pm 0,07 \text{ г/см}^3$ (рентгеновская - $4,32 \text{ г/см}^3$ [83]). Плотность прессовок достигает 98-99% от рентгеновской, это значит, что с пористостью электролита можно практически не считаться. Для соединения $\text{P}_{45}\text{Ag}_2\text{I}_3$ получено значение $3,59 \text{ г/см}^3$.

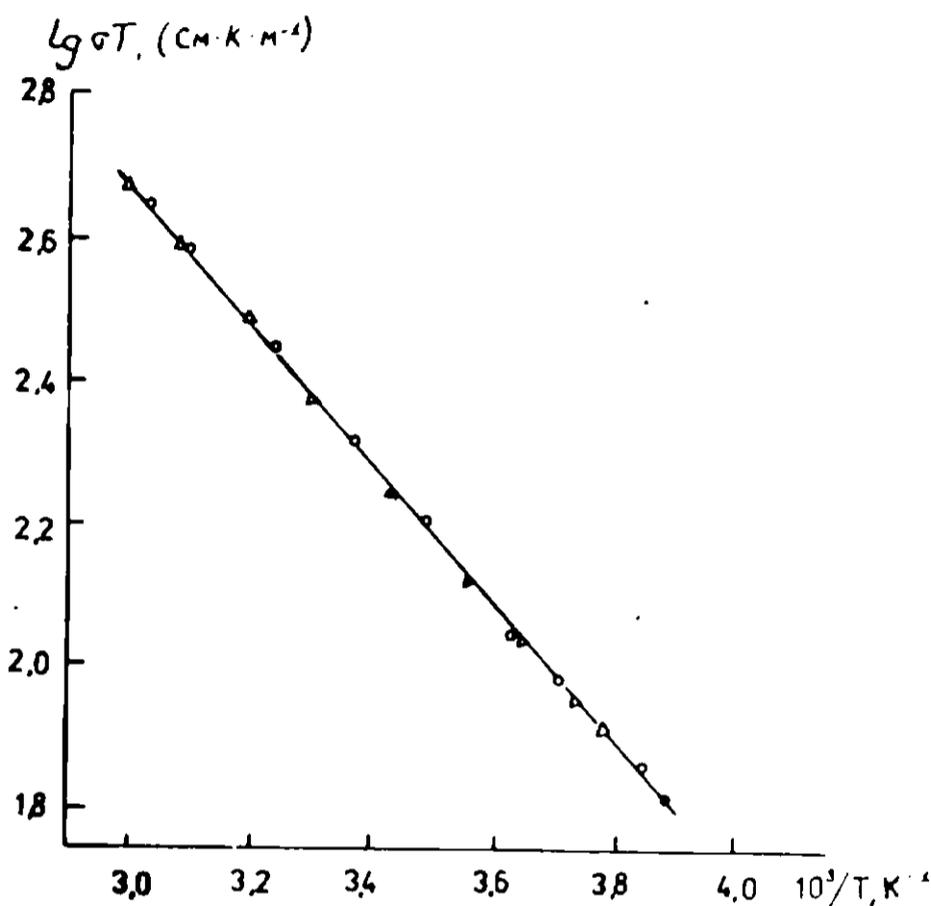


Рис. 3.12 Температурная зависимость удельной проводимости $\text{P}_{45}\text{Ag}_{18}\text{I}_{23}$

Электронную проводимость $\text{P}_{45}\text{Ag}_5\text{I}_6$ оценили ниже 10^{-6} См/м из измерений с ячейкой пириграфит/ $\text{P}_{45}\text{Ag}_5\text{I}_6$ /Ag методом Вагнера [44]. Это означает, что участием электронов в общей электропроводности твердого ионного проводника можно пренебречь.

Для второго электролита $\text{P}_{45}\text{Ag}_{18}\text{I}_{23}$ температурная зависимость проводимости (рис.3.12) в интервале температур от -16° до 61°C выражается уравнением

$$\sigma T = 3,64 \cdot 10^5 \exp(-0,191/kT) \quad (3.12)$$

При 25°C электропроводность имеет величину $0,72 \text{ См/м}$, что не-

сколько ниже результата, сообщенного Геллером с соавторами [83] 0,8 См/м. Энергия активации проводимости также отличается от значения 0,21 эВ, приводимых в работах [77,83]. Эти расхождения могут быть обусловлены тем, что авторы этих работ для измерения электропроводности использовали амальгамированные серебряные электроды. Амальгама серебра может проникнуть вглубь объема электролита вблизи серебряных электродов и тем самым уменьшить толщину таблетки электролита, уменьшая и сопротивление ячеек. Разложения электролита из-за действия амальгамы, очевидно, не происходит, так как измерения проводимости в широком интервале температур от 90 до 400 К низких фазовых переходов или других аномалий не показали [77].

В этом разделе разработана и обоснована методика твердофазного синтеза чистых ионных проводников $PuAg_5I_6$ и $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ без примесей других фаз. Изучена термическая стабильность электролитов, показано, что соединение $PuAg_5I_6$ стабильно до 175°C, а соединение $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ - до 140°C. В ходе исследований найдено соединение $PuAg_2I_3$ с очень низкой проводимостью, которое образуется в начальных стадиях твердофазного синтеза и в процессе диспропорционирования $Pu_5Ag_{18}I_{23}$.

Показано, что твердый электролит $PuAg_5I_6$ стабилен на воздухе и к воздействию различных растворителей - толуола, бензола, ацетона, хлороформа и других.

Исследована электропроводность твердых электролитов, для $PuAg_5I_6$ обнаружено явление гистерезиса проводимости, выражающийся в изменении абсолютных значений электропроводности без изменения энергий активации. Величина электропроводности этого соединения при 25°C имеет значение до 8,6 См/м, что достаточно для практического использования.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГРАНИЦЫ $Ag/PuAg_s I_6$ МЕТОДОМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

4.1. Модели импеданса границы электрод/твердый электролит

Прежде, чем рассматривать границу обратимый серебряный электрод/твердый электролит, необходимо обсудить теоретические основы, которые используются для интерпретации и обработки полученных результатов.

Известны две модели, объясняющие частотную зависимость составляющих электрохимического импеданса ячеек, включающих металлические необратимые (блокированные) электроды и твердый электролит, т.е., $Me/T\bar{E}L/Me$.

Одна из этих моделей была рассмотрена впервые Бауэрле [99] и Перфилиевым [100] и может быть названа моделью релаксации объемной проводимости. Сущность ее сводится к тому, что в объеме поликристаллического твердого электролита перенос заряда между отдельными зернами затруднен, благодаря чему возникает межзеренное комплексное сопротивление, моделируемое параллельно включенными емкостями \bar{C}_b и сопротивлениями \bar{R}_b межзеренных границ. Полный импеданс ячейки включает также объемные сопротивления отдельных зерен \bar{R}_o и емкости границы электрод-электролит C_e . Описание импеданса ячейки для такой модели связано с определенными трудностями, хотя отдельному зерну электролита и можно приписать определенную эквивалентную схему (рис.4.1), но в связи с тем, что зерна между электродами образуют связную трехмерную структуру, простое суммирование по числу зерен в направлении, перпендикулярном поверхности электродов, не дает правильных количественных зависимостей. Параметры импеданса могут быть определены в этом случае на основе теории матричных гетерогенных систем. При обыч-

но используемых частотах (до 1 МГц) уравнение импеданса приводится к виду [101]:

$$Z = \frac{1}{2nr y_1} + \frac{1}{2r} \left[\frac{y_0}{y_0^2 + B_0^2} - j \frac{B_0}{y_0^2 + B_0^2} \right]. \quad (4.1)$$

Здесь $n = (1 - \Theta) / (2 + \Theta), \quad (4.2)$

$$r = \frac{0.5 + \Theta}{1 - \Theta} + \frac{y_0}{y_1}, \quad (4.3)$$

где Θ — объемная доля зерен твердого электролита,

y_1 — проводимость объема зерен электролита,

y_0, B_0 — активная и реактивная часть адмитанса межзеренных границ.

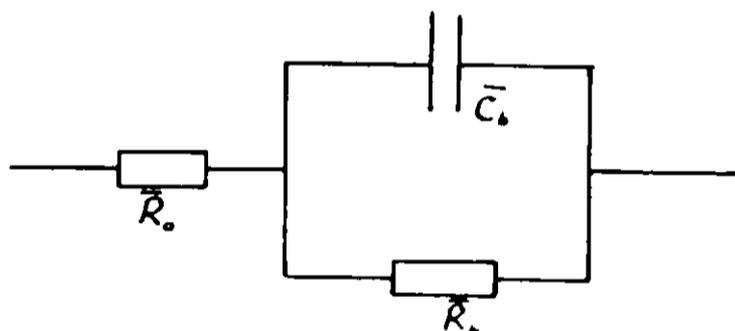


Рис.4.1 Эквивалентная схема зерна электролита

В этом случае частотные зависимости сопротивления (R_s) и емкости (C_s) ячейки должны исчезать при использовании достаточно совершенных монокристаллических образцов. Параметры, относящиеся к электролиту, зависят от межэлектродного расстояния ℓ , т.е., должны выполняться соотношения, соответствующие схеме (рис.4.1) [102]:

$$R_s = \left[\bar{R}_0 + \frac{\bar{R}_b}{1 + \omega^2 \bar{R}_b^2 \bar{C}_b^2} \right] \cdot \ell, \quad (4.4)$$

$$\frac{1}{\omega C_s} = \frac{1}{\omega C_0} + \frac{\omega \bar{R}_b^2 \bar{C}_b}{1 + \omega^2 \bar{R}_b^2 \bar{C}_b^2} \cdot \ell \quad (4.5)$$

Здесь символами \bar{C}_b , \bar{R}_b обозначены соответствующие величины при $\ell = 1$.

Вторая модель была разработана Графовым и Укше [1, 103] и может быть названа моделью релаксации двойного электрического слоя. В основе этой модели лежат следующие соображения. На идеально поляризуемом блокированном электроде перенос заряда через границу считается невозможным, а протекание переменного тока обеспечивается путем адсорбции и десорбции ионов, которые образуют двойной электрический слой. Изменение концентрации адсорбируемых ионов требует их подвода из глубины кристалла. Но так как отсутствует индифферентный фон (электролит), изменение концентрации частиц влечет за собой появление объемного заряда, который тормозит диффузию данного сорта частиц. Компенсация этого заряда возможна за счет движения ионов и вакансий в жесткой решетке электролита. Считая для определенности, что движутся положительно заряженные вакансии анионной подрешетки и что заряды катионных и анионных вакансий одинаковы, электродный процесс можно представить в виде схемы, показанной на рис. 4.2.

Считая, что концентрация подвижных носителей достаточно велика, чтобы пренебречь диффузностью двойного слоя, можно выделить две области пространства вблизи электрода: тонкую область плотного двойного слоя (порядка ионного диаметра) и протяженную область, в которой происходит движение носителей заряда. Потoki носителей заряда между двумя плоскопараллельными электродами определяются их диффузией и миграцией в электрическом поле. Диффузная часть слоя считается квазинейтральной из-за малой плотности заряда, так как ее толщина большая. Это означает, что отклонения концентраций носителей зарядов обоих знаков в любой точке кристалла одинаковы.

Общий скачок потенциала между электродом и электролитом складывается из скачков потенциала в плотном и квазинейтральном слое. Из этого следует [1], что для квазинейтральной области вы-

полняется уравнение Фика

$$\frac{\delta c_i}{\delta t} = D_{\text{эфф}} \frac{\delta^2 c_i}{\delta y^2}, \quad (4.6)$$

где $D_{\text{эфф}} = t_1 D_2 + t_2 D_1$ — эффективный коэффициент диффузии,

t — число переноса,

c — концентрация носителей заряда.

Индексы 1 и 2 указывают соответственно на положительные и отрицательные носители заряда.

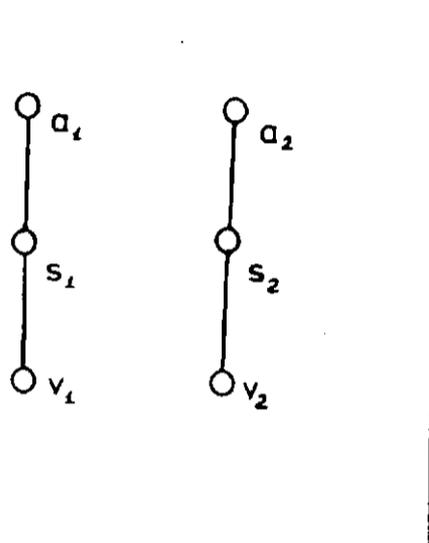


Рис.4.2 Схема электродного процесса на границе ионный кристалл/инертный электрод.

a, s, v — ионы в адсорбированном состоянии, u — поверхности и в глубине электролита

1 — катионы, 2 — анионные вакансии

Скачок потенциала в квазинейтральной области при малых отклонениях от равновесия равен

$$\Delta \varphi_1 = \frac{D_2 - D_1}{u_2 + u_1} \cdot \frac{\Delta C_{1s}}{C_{1\infty}} \quad (4.7)$$

Здесь $C_{1\infty}$ обозначает концентрацию положительных носителей заряда на бесконечном удалении от электрода, ΔC_{1s} — отклонение концентрации от равновесия на границе двойного слоя и диффузионной области; u_1, u_2 — подвижности носителей заряда.

Поток носителей заряда

$$V_1 = V_{10} / RT (\Delta \tilde{\mu}_1 - \Delta \mu_1^s) \quad (4.8)$$

выражается через отклонения электрохимического потенциала носителей заряда в адсорбированном состоянии

$$\Delta \mu_1 = \tilde{\mu}_{1A_1} \Delta A_1 + \tilde{\mu}_{1A_2} \Delta A_2 \quad (4.9)$$

и на границе с плотным двойным слоем

$$\Delta \mu_1^s = -zF \Delta \psi_2 + \frac{RT}{C_1} \Delta C_{1s} \quad (4.10)$$

Символы V_{10} обозначают поток обмена, A_1 , A_2 — количества адсорбированных носителей тока, $\Delta \psi_2$ — скачок потенциала в плотном двойном слое. Отметим, что $\tilde{\mu}_{1A_1}$ и т.п. обозначают производные электрохимического потенциала типа $(\frac{\partial \tilde{\mu}_1}{\partial A_1})_{A_2}$.

Используя уравнения (4.8 – 4.10) также для носителей заряда второго сорта и применяя метод комплексных амплитуд и эквивалентного многополюсника [1, 103], можно получить соответствующую эквивалентную схему (рис. 4.3, а), которая характеризует адсорбцию, диффузию обоих носителей заряда, а также их взаимодействие при адсорбции.

Для сверхионных проводников с учетом их особенностей (разупорядоченная катионная подрешетка) можно пренебречь диффузионными импедансами $Z'_{w_{11}}$, $Z_{w_{12}}$ и адсорбционным сопротивлением R_{11} . Тогда можно получить схему (рис. 4.3, б), характеризуемую выражением

$$Z = \{ j\omega C_1 + [R_2 + (j\omega C_2)^{-1} + (1-j)W_2 \omega^{-1/2}]^{-1} \}^{-1} \quad (4.11)$$

Элементы уравнения (4.11) и эквивалентной схемы (рис. 4.3, б) связаны с кинетическими и адсорбционными характеристиками системы следующими соотношениями [104]:

$$C_1 = F^2 / \tilde{\mu}_{1A_1},$$

$$C_2^{-1} = S (\tilde{\mu}_{2A_2} - \tilde{\mu}_{1A_2}^2 \tilde{\mu}_{1A_1}^{-1}) / F^2, \quad (4.12)$$

$$R_2 = S RT / F^2 V_{20}, \quad S = \tilde{\mu}_{1A_1}^2 / (\tilde{\mu}_{1A_1} - \tilde{\mu}_{1A_2})^2,$$

$$W_2 = sRT/F^2 c_2 D^{1/2} z^{1/2},$$

где c_2 , D_2 , V_{20} соответственно концентрация, коэффициент диффузии и поток обмена анионных вакансий.

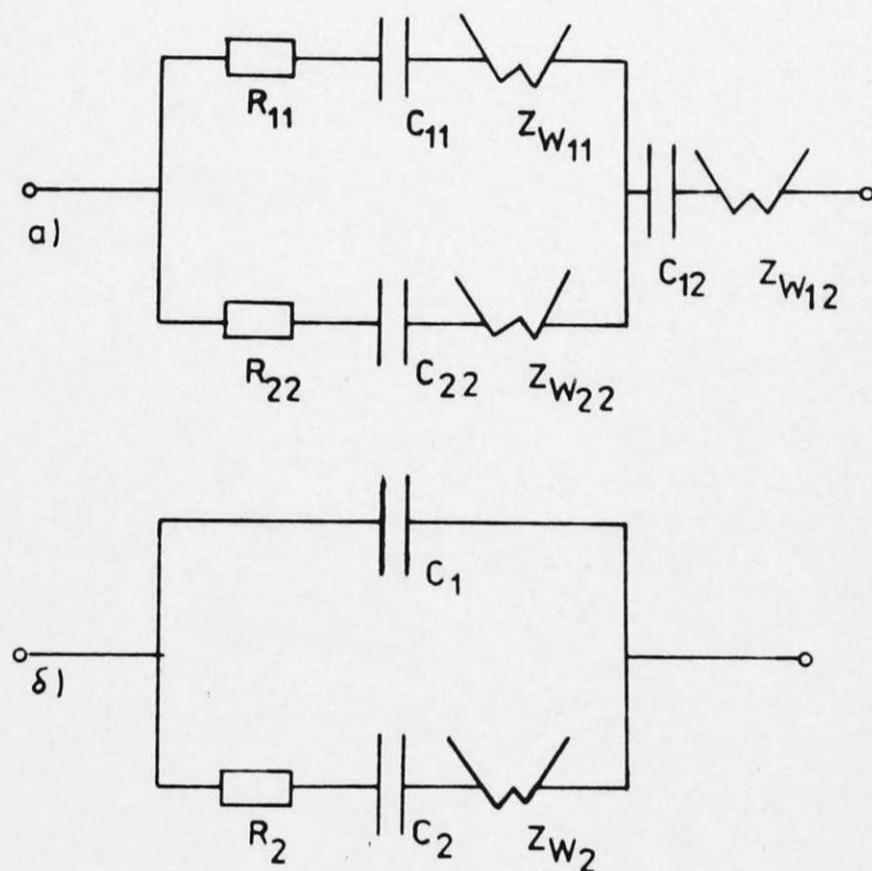
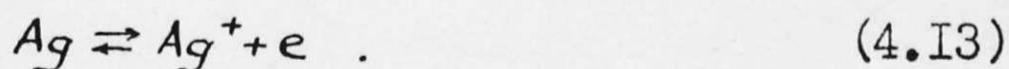


Рис.4.3 Эквивалентные схемы:

- а) электродных процессов согласно схеме рис.4.2,
 б) границы индифферентный электрод/твердый электролит.

Если электрод обратим относительно подвижных катионов, то импеданс двойного слоя шунтируется сопротивлением фарадеевской реакции (рис.4.4,а), т.е., реакции переноса заряда через границу электрод-электролит, например,



В принципе сопротивление R_F характеризует электрохимическую реакцию при малых отклонениях от равновесия, когда вольтамперная характеристика может считаться линейной. При этом значение

R_F может характеризовать как скорость перехода электрона на разряжаемый ион, так и скорость встраивания атома на поверх-

ность металла в кристаллическую решетку или скорость рекомбинации образующихся атомов в молекулы (например, водородный электрод).

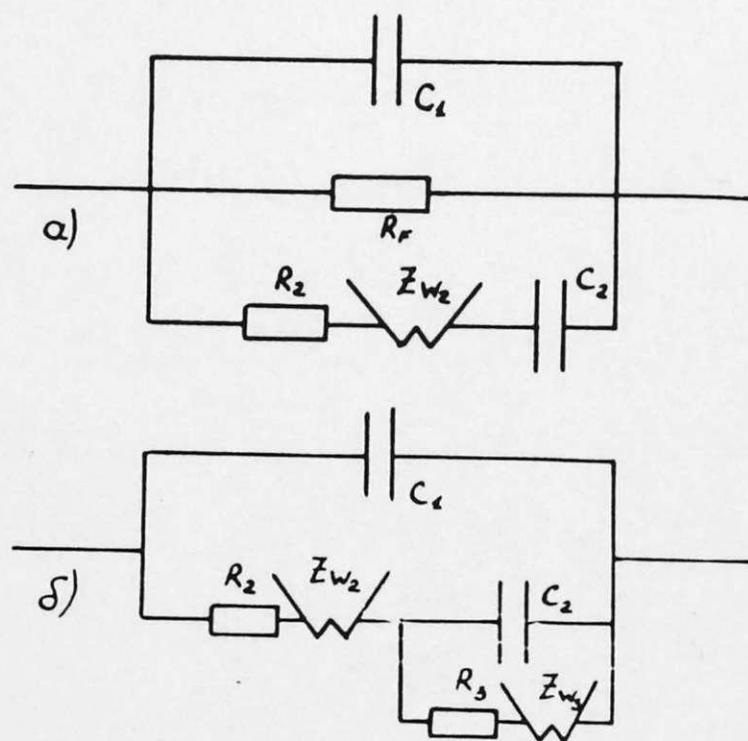


Рис.4.4 Эквивалентные схемы:

- а) границы обратимый электрод по основным носителям заряда/твердый электролит,
- б) границы обратимый электрод по неосновным носителям заряда/твердый электролит

Далее обсудим факты, которые подтверждают модель релаксации двойного слоя и позволяют пренебречь импедансом межзеренных границ для значительного числа объектов — во всяком случае для электролитов на основе AgI .

Сперва рассмотрим зависимость измеряемых сопротивлений и емкостей от толщины слоя электролита между двумя плоскопараллельными электродами. Сопротивление образца при наличии электродного импеданса равняется

$$R_s = \int \cdot \frac{\ell}{S} + 2 \frac{\theta}{S}, \quad (4.14)$$

где \int – удельное сопротивление электролита,

θ – эффективное сопротивление контакта электрод/электролит,

ℓ – толщина слоя электролита,

S – геометрическая поверхность электрода.

Реактивная часть импеданса для образцов, межзеренный импеданс которых несуществен, не должна зависеть от толщины образца, разумеется, если граница электрод/электролит хорошо воспроизводима и измерения ведутся при фиксированной частоте. Для ячейки, где существенным является межзеренный импеданс, измеряемая емкость должна уменьшаться с увеличением межэлектродного расстояния согласно уравнению (4.5).

Другой отличительной чертой обеих моделей является присутствие импеданса Варбурга при релаксации двойного слоя. Для первой же модели наличие импеданса диффузии не предполагается, что и отмечали Чеботин и Перфильев при исследовании типичных керамических электролитов $ZrO_2 + Y_2O_3$ [16], получая годограф импеданса в виде характерных полуокружностей.

Общим критерием правильности выведенных эквивалентных схем является их соответствие экспериментальным данным в широком диапазоне частот. На границе электролит/инертный электрод могут протекать побочные реакции, природа которых часто неизвестна, скорости этих реакций сопоставимы с эффектами, вызванными адсорбцией неосновных носителей заряда.

Схема (рис. 4.3, б) для границы графит/ Ag, RbI_s выполняется при частотах выше 2 кГц [28], а при более низких частотах наблюдаются существенные отклонения. Если графитовый электрод (спрессованный порошок спектрально-чистого графита) отжигать в

вакууме, то удается достичь выполнение схемы во всем диапазоне частот (0,11 + 100 кГц) [105]. Из анализа состояния границы электрод/электролит следует, что в основном отклонения связаны с конкурирующей адсорбцией молекулярного кислорода на графите [28].

Для границы инертный электрод/керамический твердый электролит $\text{Pt} - \text{Al}_2\text{O}_3$ при низких частотах также наблюдаются отклонения от схемы (рис.4.3,б), которые приписаны адсорбции и диффузии нейтрального кислорода (схема рис.4.4,б) для $\text{Ag}/\text{Pt} - \text{Al}_2\text{O}_3$ [106], $\text{In}(\text{Hg})/\text{Pt} - \text{Al}_2\text{O}_3$ [107].

Некоторую роль могут играть неоднородности контакта электрод/электролит, хотя в выше упомянутых примерах этот фактор сведен к минимуму при выборе методики приготовления ячеек.

Модель релаксации двойного слоя позволяет хорошо объяснить протекающие процессы, причем расшифровка эквивалентной схемы дает численные значения параметров некоторых процессов.

Рассмотрим температурную зависимость некоторых параметров схемы, например, импеданса диффузии неосновных носителей заряда.

Если в кристаллической решетке электролита имеется иновалентная анионная примесь, то концентрация анионных вакансий равна [104,108]:

$$c_2 = c_{tk} + c_d \quad ,$$

$$c_{tk} = c_{tk}^0 \exp(-E_1/kT) . \quad (4.15)$$

Здесь c_{tk} — концентрация термоактивированных вакансий,

c_d — концентрация примесных вакансий,

E_1 — энергия активации образования анионных вакансий.

Коэффициент диффузии вакансий выражается уравнением

$$D_2 = g c_2 \exp(-E_2/kT) , \quad (4.16)$$

где E_2 — энергия активации диффузии вакансий.

В отсутствии примеси иновалентных анионов температурная зависимость постоянной Варбурга характеризуется уравнениями [104]:

$$W_2 = W_{20} T \exp(E_w/kT)$$

$$E_w = 1,5 E_1 + 0,5 E_2 \quad (4.17)$$

$$W_{20} = s R / [F^2 \cdot (2g)^{1/2} (c_{th}^0)^{2/3}]$$

Величина g в уравнениях (4.16), (4.17) обозначает постоянную, зависящую от параметров кристаллической решетки и колебательных частот, а s в свою очередь характеризует коэффициент взаимодействия адсорбции двух типов носителей заряда (ур-ние 4.12).

В присутствии примесей при постоянной температуре получаем [104]:

$$A W_2^{-2/3} = c_{th} + c_d$$

$$A = A_0 T^{2/3} \exp(E_2/3kT)$$

$$A_0 = (s R / F^2 (2g)^{1/2})^{2/3} \quad (4.18)$$

Эти зависимости были подтверждены измерениями импеданса границ $Ag/\alpha-AgI$ и $Ag/\alpha-AgI + \alpha-Ag_2S$ [109, 110]. Небольшие количества добавки Ag_2S (до 0,12 мол.%) при внедрении в решетку AgI создают анионные вакансии. Результаты определения константы Варбурга (табл.4.1) хорошо согласуются с выводами этой теории.

Эти измерения для $Ag/\alpha-AgI$ проведены при достаточно высоких температурах, когда концентрация тепловых вакансий достаточно высока - порядка 10^{-5} г-ион/см³, т.е., сравнима с количеством добавки Ag_2S .

Для серебропроводящих твердых электролитов при комнатной температуре подобных данных в литературе не имеется. Отсутствуют также данные о коэффициенте диффузии иодионов, за исключением монокристаллов $Ag_4 Rb I_5$ при высоких температурах ($170 \pm 230^\circ C$). Коэффициент диффузии ионов I^- в этом интервале температур выражается уравнением [111]:

$$D_{I^-} = 9,9 \cdot 10^{-2} \exp(-0,98/kT) \quad (4.19)$$

Экстраполяция D_{I^-} на комнатную температуру дает результат по-

рядка 10^{-18} см²/с, который слишком мал для объяснения экспериментальных значений постоянной Варбурга. Энергия активации диффузионного процесса намного отличается от данных для Ag/Ag_4RbI_5 , $Ag/Ag_6I_4WO_4$ и других (табл.4.2). Это указывает, что при высоких температурах диффузия I^- ионов протекает по тепловым дефектам, а при комнатной температуре доминирующую роль могут играть примесные дефекты, образованные микроколичествами O^{2-} и S^{2-} ионов, которые могут быть в составе твердых электролитов [III].

Таблица 4.1.

Параметры образования и диффузии вакансий иодионов для границы $Ag/\alpha-AgI$ при температурах 170 – 190°C [104]

Параметры	Единицы измерения
$C_{tL} = 2,64 \cdot 10^{-4} \exp(-0,149/kT)$	г-ион/см ³
$W_2/T = 3,18 \cdot 10^{-8} \exp(0,500/kT)$	Ом.см ² .с ^{-1/2} К ⁻¹
$AT^{-3/2} = 2,73 \cdot 10^{-9} \exp(0,552/3kT)$	г-ион.см ^{-5/3} .Ом ^{2/3} . с ^{-1/3} К ^{-3/2}
$E_1 + E_2 = 0,702$	эВ
$g = 2,31$	-
$s = 3,4 \cdot 10^{-4}$	-

При диффузии неосновных носителей по примесным дефектам температурная зависимость постоянной Варбурга включает только энергию активации стадии диффузии [II2]:

$$W_2 = W_{20} T \exp(E_2/2kT) \quad (4.20)$$

Для различных границ с твердым электролитом β – алюминатом натрия в температурной зависимости импеданса Варбурга $\ln W_2/T - 1/T$ имеются два линейных участка [II2]. При низких

температурах предполагаются основными примесные дефекты, при высоких температурах наблюдается увеличение наклона из-за преобладания тепловых дефектов (вакансии O^{2-}). Для твердых электролитов на основе иодида серебра подобных данных не имеются из-за небольшого интервала температур в измерениях импеданса (табл. 4.2.).

Таблица 4.2.

Значения коэффициентов температурных зависимостей импеданса Варбурга (ур-ние 4.17) для некоторых границ со серебропроводящими твердыми электролитами

Граница	Интервал температур °C	$W_{20},$ Ом.см ² . с ^{-1/2} .К ⁻¹	$E_w,$ эВ	$W_2^{25°C},$ Ом.см ² с ^{-1/2}	Литература
Ag/Ag_4RbI_5	- 11 ÷ 20	$3,66 \cdot 10^{-4}$	0,160	55	[113]
$Ag/Ag_7Et_4NI_8$	- 29 ÷ 38	$5,57 \cdot 10^{-4}$	0,174	146	[108]
$Ag/Ag_6I_4WO_4$	- 30 ÷ 40	$8,32 \cdot 10^{-4}$	0,154	100	[34]
$Ag/\alpha-AgI$	170 ÷ 208	$3,18 \cdot 10^{-8}$	0,50	6,9 [*]	[104]
C/Ag_4RbI_5	- 28 ÷ 51,5	$3,82 \cdot 10^{-2}$	0,056	101	[105]
C/Ag_4RbI_5 (монокрист.)	- 30 ÷ 50	$1,86 \cdot 10^{-2}$	0,068	78	[28]

*при 170°C

На количество неосновных носителей влияет множество факторов, влияние которых учитывать очень трудно. Природа неосновных носителей однозначно не определена, хотя косвенно факты указывают на важную роль иодионов в процессах в твердых электролитах на основе AgI .

Некоторый вклад в диффузионный импеданс может дать фотолитический или растворенный иод (например, в поликристаллическом

или монокристаллическом Ag_4RbI_5) [103]. Для монокристалла строение поверхностного слоя зависит от кристаллографической грани электролита, тем самым постоянная Варбурга определяется плотностью упаковки иодидионов [28]. На количество дефектов в анионной подрешетке влияет также давление поджима в ячейке, т.е., степень деформации кристаллической решетки. Различия в энергии активации E_w (табл.4.2) для разных электродных материалов (серебро и графит для Ag_4RbI_5) указывает на влияние электродного материала на процессы адсорбции и диффузии неосновных носителей, а также на влияние чистоты электролита. Эти факторы пока мало исследованы. Для установления деталей поведения неосновных носителей необходим очень чистый твердый электролит с контролируемым содержанием примесей и дефектов.

При рассмотрении экспериментальных данных для границы $Ag /$ серебропроводящий твердый электролит показано, что процессы описываются эквивалентной схемой обратимого серебряного электрода (рис.4.4,а). Так ток обмена, вычисленный из сопротивления переноса заряда $i_0 = RT/\alpha F R_F$ показывает температурную зависимость типа

$$i_0 = i_0^0 \exp(-E_{i_0}/kT) \quad (4.21)$$

При комнатной температуре для границы Ag/Ag_4RbI_5 ток обмена в 2 ÷ 2,5 раза больше, чем для границ $Ag/Ag_6I_4WO_4$, $Ag/Ag_7Et_4NI_8$ (табл.4.3.).

Энергии активации для разных границ весьма различны, возможно, что строение кристаллической решетки твердых электролитов влияет на энергетику переноса заряда.

Интервалы температур, в которых определены значения токов обмена и постоянных Варбурга (табл.4.2., 4.3.), в большинстве случаев небольшие при малом числе экспериментальных точек. Это связано с трудностями при получении и обработки результатов из-

мерений. Эти вопросы обсуждаются в следующих разделах главы.

Таблица 4.3.

Значения параметров переноса заряда (ур-ние 4.21) границ $Ag /$ серебропроводящий твердый электролит

Граница	Интервал температур, °C	i_0^0 , А/см ²	E_{i_0} , эВ	i_0^{25} , мА/см ²	Литература
Ag/Ag_4RbI_5	- 11 ÷ 20	$5,84 \cdot 10^{-2}$	0,140	0,25	[113]
$Ag/Ag_7Et_4NI_8$	- 29 ÷ 38	0,123	0,178	0,12	[108]
$Ag/Ag_6I_4WO_4$	- 30 ÷ 40	1,24	0,243	0,096	[34]
$Ag/\alpha-AgI$	170 ÷ 208	$5,45 \cdot 10^3$	0,50	11,1*	[1]

*при 170°C

4.2. Характеристика метода переменного тока

Метод переменного тока является методом изучения реакции электрохимической системы, находящейся в стационарном состоянии, на действие слабых возмущений тока или напряжения [114]. В этих условиях система проявляет линейные свойства.

Количественной характеристикой линейных цепей является комплексное сопротивление (импеданс), которое определяется отношением вынужденной реакции системы к возмущению.

Если в цепи, состоящей из сопротивлений и емкостей, задан синусоидальный ток

$$i = I_0 \sin \omega t, \quad (4.22)$$

то напряжение на концах этой цепи показывает сдвиг по фазе на угол θ

$$u = U_0 \sin (\omega t + \theta) \quad (4.23)$$

Комплексное сопротивление цепи равно отношению комплексных амплитуд напряжения и тока

$$Z = \frac{\dot{u}}{\dot{I}} = \frac{U_0}{I_0} \exp(j\theta) = |Z| \exp(j\theta) \quad (4.24)$$

Здесь i , I_0 , u , U_0 — мгновенные значения и амплитуды тока и напряжения, ω — угловая частота.

$$\begin{aligned} \text{В формуле (4.24)} \quad \dot{I} &= I_0 \\ \dot{u} &= U_0 \exp(j\theta) \end{aligned} \quad (4.25)$$

$$|Z| = U_0 / I_0 \quad \text{— модуль импеданса.}$$

Для последовательной RCL цепи импеданс равен

$$Z = R_s + j(\omega L_s - 1/\omega C_s) \quad (4.26)$$

Здесь L_s — индуктивность.

В расчетах цепей переменного тока часто используется комплексная проводимость (адмитанс), которая обратна импедансу

$$Y = \frac{\dot{I}}{\dot{u}} = \frac{I_0}{U_0} \exp(-j\theta) = |Y| \exp(-j\theta) \quad (4.27)$$

Для параллельного включения сопротивления R_p и емкости C_p адмитанс равен

$$Y = 1/R_p + j\omega C_p \quad (4.28)$$

Иногда в расчетах используется тангенс угла сдвига фаз

$$\beta = (\omega C_s R_s)^{-1} = \omega C_p R_p \quad (4.29)$$

В измерениях импеданса разных линейных систем при заданной угловой частоты ω можно находить разные пары величин, например:

R_s и C_s , R_s и $1/\omega C_s$, $|Z|$ и θ , $|Z|$ и β , R_p и C_p и др.

Для измерения импеданса могут применяться самые разные методы. Единственное условие, которое должно соблюдаться — это малость амплитуды напряжения на электрохимической ячейке (несколько милливольт), чтобы не нарушалась линейность связи между возмущением и откликом электрохимической системы. Упомянутое ограничение исключает использование в электрохимии большого числа методов и аппаратуры, применяемых в измерении импеданса радиотехнических цепей.

Одна группа методов измерения импеданса основана на использовании фазочувствительных вольтметров (векторметров). Обычно в схемах измерения используются два вольтметра, на один подается напряжение без сдвига фаз для определения вещественной компоненты, на другой сигнал с ячейки сдвигается на $\pi/2$ по фазе для измерения емкостной составляющей. Такая схема содержит также эталонное безреактивное сопротивление, с которого снимается опорное напряжение для определения абсолютных величин составляющих импеданса [114].

Фазочувствительные приборы могут также использоваться в квазиуравновешенных мостах для автоматической записи активных и реактивных компонент импеданса, зависящих от времени процессов [114, 115]. Эти приборы могут использоваться в интервале частот от нескольких герц до 100÷200 кГц, но обычно их точность не превышает 5%.

Известно большое число вариантов определения импеданса с помощью вольтметров и амперметров [116, 117]. В электрохимии они используются мало, главным образом из-за низкой их точности.

В последнее время разрабатываются новые варианты этих методов при использовании современных высококачественных цифровых измерительных приборов (вольтметров, частотомеров) и интегральных схем. Например, в работе [118] описана установка для измерения импеданса электрохимической ячейки в диапазоне частот $10^3 \div 10^{-3}$ Гц.

Широкое применение в измерении импеданса нашли уравновешенные мосты. Хотя быстродействие этих приборов мало, однако точность такого метода значительно выше. Для получения точных экспериментальных данных последнее обстоятельство очень важно. Принципиальная схема моста переменного тока показана на рис. 4.5, условие равновесия выражается уравнением:

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{Z_4}{Z_3} \quad (4.30)$$

и отвечает отсутствию тока в цепи нульинструмента. Импедансы Z_3 и Z_4 в процессе измерения оставляют неизменными. Эти плечи называются плечами отношения моста и их обычно изготавливают из безреактивных сопротивлений (мост Р-568 [II9]). В одно из оставшейся плеч включают электрохимическую ячейку (импеданс Z_1), а в другое — последовательно (параллельно) включенные магазины сопротивлений и конденсаторов с импедансом Z_2 .

Из условия равновесия (4.30) после разделения вещественных и мнимых слагаемых получаем

$$R_1 = R_2 \frac{R_4}{R_3}, \quad C_1 = C_2 \frac{R_3}{R_4} \quad (4.31)$$

Важной характеристикой моста является точность уравновешивания, которая зависит от его полной чувствительности [II4]:

$$S = S_y \cdot S_{cx} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \dot{U}_y} \cdot \frac{\Delta \dot{U}_y}{\Delta Z_2}, \quad (4.32)$$

где S_y , S_{cx} — чувствительность нульинструмента и мостовой схемы, соответственно,

$\Delta \alpha$ — изменение в показании нульинструмента при приращении напряжения на $\Delta \dot{U}_y$, которому соответствует смещение Z_2 от равновесного значения (ΔZ_2).

Рассматривая случай, когда импеданс нульинструмента большой, а импеданс генератора синусоидальных напряжений близок к нулю, можно получить [II4]:

$$S_{cx} = \frac{\dot{U}}{Z_3 (1 + Z_2/Z_3)^2} \quad (4.33)$$

Из уравнения (4.33) видно, что чувствительность схемы зависит как от сопротивлений плеч соотношения, так и от величины измеряемого импеданса. Чувствительность схемы повышается при увеличении напряжения \dot{U} на входе моста, при этом увеличивает-

ся и напряжение на ячейке, что нежелательно из-за опасности проявления нелинейных свойств. Более рациональным способом является повышение чувствительности S_y указателя равновесия, что и применяется на практике.

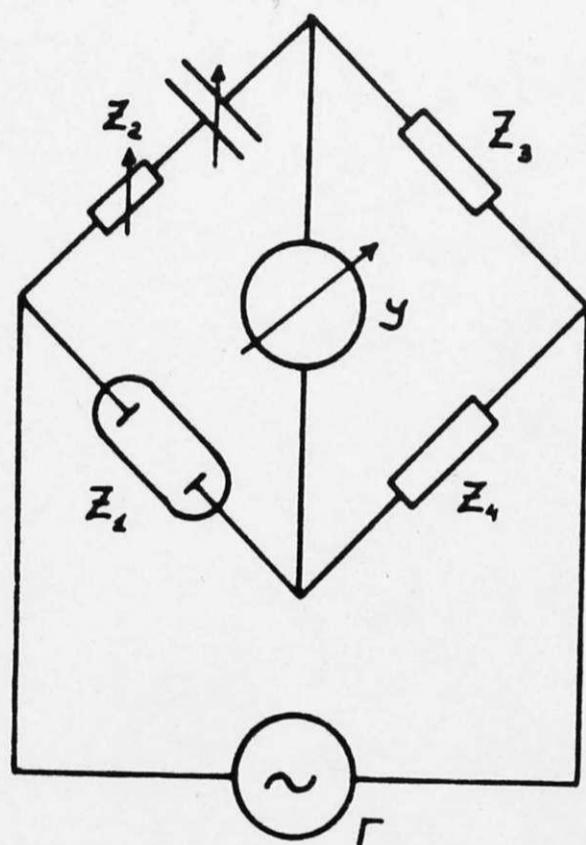


Рис.4.5 Принципиальная схема моста переменного тока. Г – генератор синусоидальных напряжений, У – нульинструмент

Следует отметить, что данные соотношения по чувствительности являются скорее качественными, так как полная схема моста значительно сложнее, чем показанная на рис.4.5. Для защиты моста от паразитных связей применяется экранирование, заземление Вагнера, разделяющий трансформатор между мостом и генератором синусоидных сигналов [119].

Если же общая чувствительность моста большая, то определяющим моментом становится точность магазинов сопротивлений и емкостей. Так как измерения проводят обычно в большом диапазоне частот, то точность определения сопротивлений и емкостей состав-

ляет примерно 1-2 процента в благоприятных условиях.

На точность измерений влияет отношение активных и реактивных сопротивлений, т.е., тангенс угла сдвига фаз β . Если β находится в пределах $0,05 \div 20$, то можно ожидать, что точность R_s и C_s будет удовлетворительной. При выходе из этих границ ошибка определения одного из параметров импеданса может быть значительной из-за низкой чувствительности моста к этой величине (C_s или R_s , обычно это проявляется при высоких частотах). Все прежде изложенное не означает, что измерения не надо проводить с максимальным числом знаков при максимальной чувствительности нульиндикатора. Согласованность между измеренными параметрами для ячейки при разных частотах можно ожидать в благоприятных условиях выше, чем точность магазинов, тогда расшифровка эквивалентной схемы значительно облегчается. Ошибку измерения позволяют уменьшить разные приемы, например, поправка на индуктивность токопроводов, точная установка частоты.

В работе использовали мост переменного тока Р-568. По сравнению с более новой моделью Р-5021 данный мост более стабилен в работе. Он имеет такие преимущества как неизменность результатов при переключении диапазонов измеряемых величин (отсутствие необходимости отключения ячейки при этой операции) и простота схемы. Мост Р-568 сразу позволяет считывать значения R_s и C_s , которые в таком виде используются при обработке результатов.

В мосте Р-5021 имеется схема поддержания неизменной амплитуды напряжения синусоидального переменного тока, при переключении диапазонов измерения возникает импульс тока, который может испортить подключенную ячейку. В Р-5021 имеются магазины проводимостей, вследствие чего результат измерения для анализа

схемы надо пересчитывать на сопротивления.

Для увеличения точности измерений были применены некоторые приемы уменьшения ошибки. Частоту на генераторе звуковых частот ГЗ-33 контролировали частотомером, что позволило установить частоту точно. Для максимального использования чувствительности нульиндикатора Ф-550 при частотах выше 20 кГц для каждой частоты были подобраны положения дискретных переключателей частот. В расчете импедансных данных учитывали также индуктивность токоподводов. Все это позволило улучшить качество результатов измерений для дальнейшего расчета параметров эквивалентной схемы границы Ag / пиридиниевый твердый электролит.

4.3. Обработка результатов измерения электродного импеданса

После проведения измерений в широком диапазоне частот встает задача обработки результатов, т.е., определения вида и параметров эквивалентной схемы для электрохимической ячейки. Эта задача имеет два аспекта – электрохимический и электротехнический [120]. Сущность электрохимического аспекта состоит в теоретическом рассмотрении импеданса электрода в конкретной системе при наложении гармонических колебаний потенциала малой амплитуды. Для границы электрод/твердый электролит этот аспект уже рассматривался выше.

Электротехническая задача требует установления реальной эквивалентной схемы и расчета элементов цепи, справедливой в широком диапазоне частот. Известно [121], что для каждой схемы, состоящей из трех или более элементов, может быть подобрана другая схема, состоящая из того же числа однородных элементов, но отличающийся от первой порядком соединения элементов между собой. При этом частотная зависимость компонентов импеданса для

эти схем будет тождественна во всем спектре частот. Такие схемы называют тождественными или потенциально-эквивалентными и они могут быть пересчитаны одна в другую. Выбор конкретной схемы определяется удобством интерпретации опытных данных и соответствием элементов схемы конкретным кинетическим и термодинамическим характеристикам электродного процесса.

Известны три группы методов анализа импедансных результатов [II4]: метод комплексной плоскости, графоаналитический метод и аналитические методы расчета. Практически широко используются первые два метода.

Метод комплексной плоскости построением годографов в координатах импеданса или адмитанса позволяет в ряде простейших случаев судить о наличии некоторых элементов в эквивалентной схеме, например сопротивления переноса заряда, импеданса Барбурга, и определить их численные значения. Применению этого метода способствует расширение диапазона частот.

Для расшифровки импедансных данных наиболее распространен графоаналитический метод [I, II4]. Этот метод на основе графических (включая также использование координат комплексной плоскости) и аналитических средств позволяет установить схему и параметры этой схемы при ее значительной сложности. Характерным является использование прямолинейных и криволинейных экстраполяций для определения значений элементов при высоких и низких частотах. Из-за экстраполяций приходится уточнять параметры схемы последовательными приближениями, пытаясь подчинить результаты зависимостям, которые должны быть справедливы во всем или части диапазона частот, исходя из принятой модели электрохимических процессов. Этот метод хорошо отработан для анализа результатов импеданса границы электрод/электролит. Преимуществом его является общность хода анализа для различных цепей пе-

ременного тока, что позволяет целенаправленно выдвигать гипотезы со все более сложными цепями и проверять их. Для схемы (рис. 4.4а), характеризующей импеданс обратимого электрода в твердом электролите по основным носителям заряда, этапы графоаналитического метода будут рассмотрены ниже.

Известно, что расчет и расшифровка эквивалентной схемы электродного процесса по результатам измерения импеданса является сравнительно трудоемкой процедурой, особенно в случае, когда число элементов схемы превышает три [114]. Поэтому возникает необходимость применения в обработке результатов вычислительной техники.

Известны попытки находить эквивалентную схему и ее параметры из результатов эксперимента аналитическим методом, решая системы линейных уравнений [122, 123]. Решение этих уравнений встречает разные трудности, главная из них, что эти системы плохо обусловлены, т.е., небольшие отклонения в исходных данных из-за ошибок измерения очень сильно влияют на вычисляемый результат. Для применения этого метода требуются результаты измерений с точностью до десятых или сотых долей процента. Это практически не удается достичь, так как на ошибку прибора накладывается еще и нестабильность самой электрохимической системы во времени [122]. В расчетах используется небольшая часть точек измерений, что является недостатком этого метода.

Имеются еще другие подходы нахождения параметров эквивалентной схемы. Например, в работе [124] анализируется возможность определения параметров импеданса из линейного разложения по степеням $1/\sqrt{j\omega}$ в области высоких частот и по степеням $\sqrt{j\omega}$ в области низких частот.

Известен также способ отыскания минимума суммы квадратов относительных отклонений для экспериментальных (C_3, R_3) и

расчетных (C_T, R_T) значений типа [I25]

$$F = \sum_i \left[\left(\frac{C_T - C_3}{C_3} \right)^2 + \left(\frac{R_T - R_3}{R_3} \right)^2 \right] \quad (4.34)$$

градиентными методами. При этом предполагается, что известны приближительные значения элементов импеданса, или же необходимо вычислить поверхность отклика функции при достаточно густой сетке числовых значений параметров, для нахождения абсолютного минимума в последнем случае требуется большой объем вычислений.

В настоящей работе применялся графоаналитический метод анализа экспериментальных данных. Для расчетов использовали настольные программируемые машины "Электроника-С50", I5-ВСМ5. Достаточно эффективным является также применение программируемых микрокалькуляторов ("Электроника БЗ-21") для расчета годографов и координат. Особенности программирования на этих машинах определяет несколько отличную от описанной в работах [I, II4] процедуру расчета.

Для пересчета цепи из последовательного включения в параллельное или наоборот в этой работе используется пересчет комплексных чисел типа

$$\frac{1}{a + bj} = \frac{a - bj}{a^2 + b^2} \quad (4.35)$$

т.е. с помощью одной подпрограммы можно переходить от импеданса цепи к адмитансу или наоборот, что существенно облегчает программирование. Этот прием позволяет писать эффективные и наглядные программы для обработки результатов измерений импеданса.

Часто для этих пересчетов (обычно без использования ЭВМ) используется тангенс угла сдвига фаз β (уравнение 4.29):

$$C_R = C_s \frac{\beta^2}{1 + \beta^2}, \quad R_R = (1 + \beta^2) R_s \quad (4.36)$$

Расчеты графоаналитическим методом (случай обратимого электрода по основным носителям заряда в твердых электролитах)

ведутся по следующим этапам:

1) расчет $1/\omega C_s$ при учете индуктивности токоподводов:

$$1/\omega C_s = 1/\omega C_u + \omega L, \quad (4.37)$$

где L — индуктивность (Гн),

C_u — измеренное на мосте значение емкости (Ф),

ω — угловая частота (рад/с).

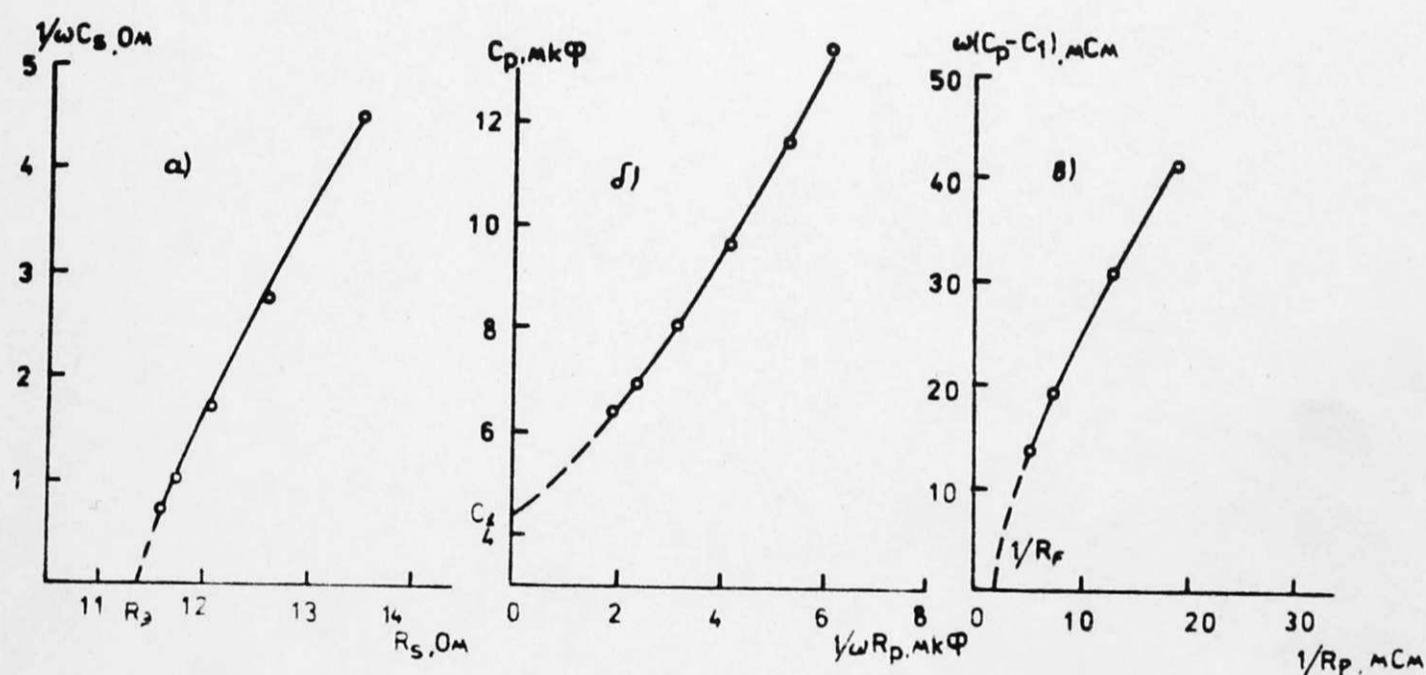


Рис.4.6 Определение параметров цепи переменного тока R_s , C_1 , $1/R_p$ для границы $Ag/PuAg_5I_6$ при $20^\circ C$

По результатам измерений импеданса строится годограф в координатах $1/\omega C_s - R_s$ и экстраполяцией на бесконечную частоту определяется сопротивление электролита R_s (рис.4.6).

2) Учитывая найденное значение R_s , после пересчета на параллельную схему включения

$$Y = \frac{2}{(R_s - R_s) - j/\omega C_s} = 1/R_p + j\omega C_p \quad (4.38)$$

$$Y/\omega = jC_p + 1/\omega R_p$$

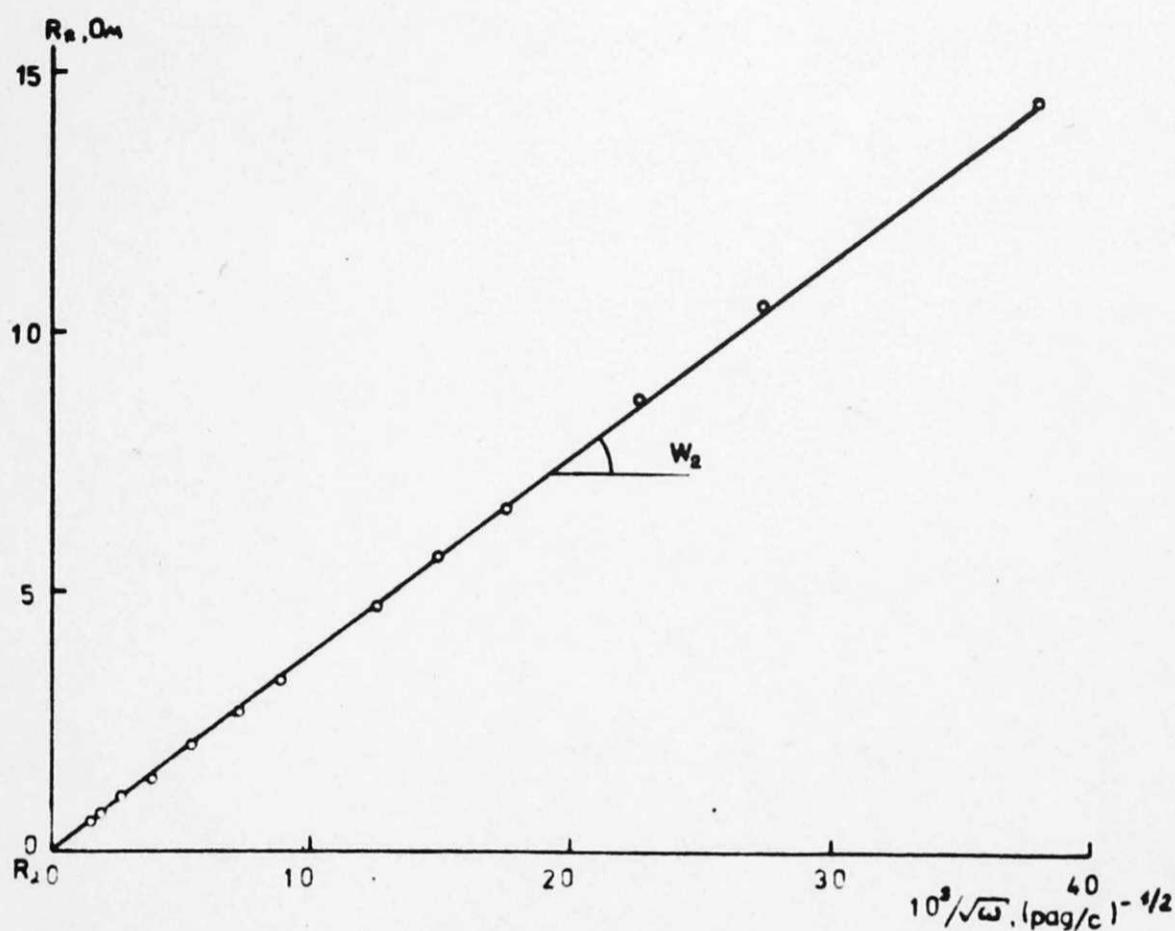


Рис. 4.7 Определение постоянной Варбурга W_2 в координатах $R_r - 1/\sqrt{\omega}$ для границы $\text{Ag}/\text{P}_y\text{Ag}_5\text{I}_6$ при 20°C

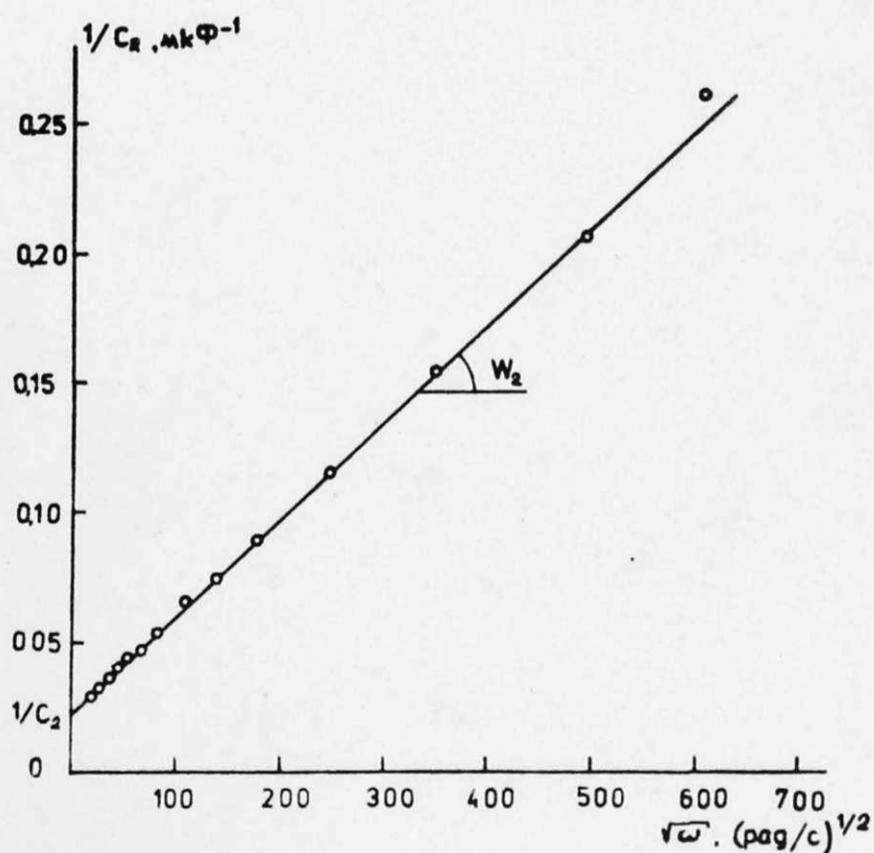


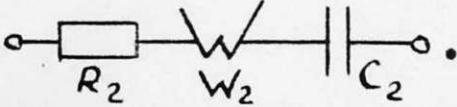
Рис. 4.8 Определение C_2, W_2 в координатах $1/C_r - \sqrt{\omega}$ для границы $\text{Ag}/\text{P}_y\text{Ag}_5\text{I}_6$ при 20°C

в координатах $C_R - 1/\omega R_R$ экстраполяцией на бесконечную частоту находится емкость C_1 (рис.4.6). Коэффициент 2 в уравнении (4.38) означает, что для измерения импеданса использовалась ячейка с двумя одинаковыми электродами, а C_R и R_R уже пересчитаны на отдельную границу электрод/электролит.

3) С учетом найденной емкости в координатах $\omega(C_R - C_1) - 1/R_R$ оценивается сопротивление переноса заряда R_F экстраполяцией на нулевую частоту (рис.4.6).

4) Остаток адмитанса снова пересчитывается в последовательное включение

$$\bar{Z}_R = \frac{1}{(R_R^{-1} - R_F^{-1}) + j\omega(C_R - C_1)} = R_R - j/\omega C_R \quad (4.39)$$

Далее строятся зависимости $R_R - 1/\sqrt{\omega}$ и $1/C_R - \sqrt{\omega}$ и определяются значения R_2, W_2, C_2 . Для схемы (рис.4.4а) эти зависимости должны быть прямыми, что легко понять, исходя из выражения импеданса цепи . Для активной и реактивной части отдельно можно написать

$$R_R = R_2 + W_2/\sqrt{\omega}, \quad (4.40)$$

$$1/\omega C_R = W_2/\sqrt{\omega} + 1/\omega C_2 \quad (4.41)$$

Последнее выражение можно преобразовать к виду:

$$1/C_R = W_2\sqrt{\omega} + 1/C_2 \quad (4.42)$$

Варьируя значения R_2, C_1, R_F (или $1/R_F$), добиваются, чтобы зависимости $R_R - 1/\sqrt{\omega}$ и $1/C_R - \sqrt{\omega}$ были прямыми во всем диапазоне частот (рис.4.7 и 4.8). Программа для проведения этих расчетов дана в приложении.

Для схем со сложной фарадеевской ветвью, например, для иодного электрода (рис.4.4б) низкочастотная часть этих зависимостей отклоняется от прямой. В этом случае анализ следует продолжать, используя отклоняющиеся точки — вычитаются импедансы найденных R_2, W_2 , после преобразования на параллельное вклю-

чение вычитается C_2 и остаток адмитанса пересчитывается на импеданс, в координатах нахождения импеданса Варбурга определяются остальные элементы схемы (R_3 и W_3).

Если экспериментальные результаты отвечают зависимостям (4.40, 4.42), то должны выполняться следующие условия:

- 1) значения постоянных Варбурга, определяемые по обоим графикам, должны быть равны (условие Крамерса-Кронинга);
- 2) отклонения точек от прямых минимальны во всем диапазоне частот;
- 3) отсекаемые на оси ординат значения R_2 и $1/C_2$ не должны быть отрицательными.

Исходя из этих условий сформулированы два разных подхода к подборке уточняемых параметров эквивалентной схемы.

Первый вариант — изменяя параметры R_3 , C_1 , $1/R_F$ добиваются выполнения вышеупомянутых условий методом наименьших квадратов в координатах $R_R - 1/\sqrt{\omega}$, $1/C_R - \sqrt{\omega}$. При испытании метода было найдено, что при большом количестве точек (более 10) среднеквадратичные отклонения находимых параметров сравнительно мало чувствительны к отклоняющимся от прямой точкам при высоких или низких частотах. К тому же подбор параметров надо производить методом проб и ошибок.

Для более сложных схем этот подход хорошо пригоден для оценки последних находимых параметров, где применение графоаналитических приемов затруднено из-за большой трудоемкости и необходимости анализировать множество вариантов. В таких случаях используются данные низких частот и количество точек не превышает 10.

Эту программу реализовали на машине I5 ВСМ-5 ("Электроника С-50"). Память машины позволяла использовать массив данных до 14 частот. Ориентируясь на более сложные цепи, программа позво-

ляет рассчитать значения нижней ветви W_3 , R_3 , C_3 , используя в качестве подбираемых элементов остальные (рис.4.9). Это позволяет, приравнявая значения отсутствующих элементов нулю, рассчитать, например, обе реальные схемы (рис.4.4а,б).

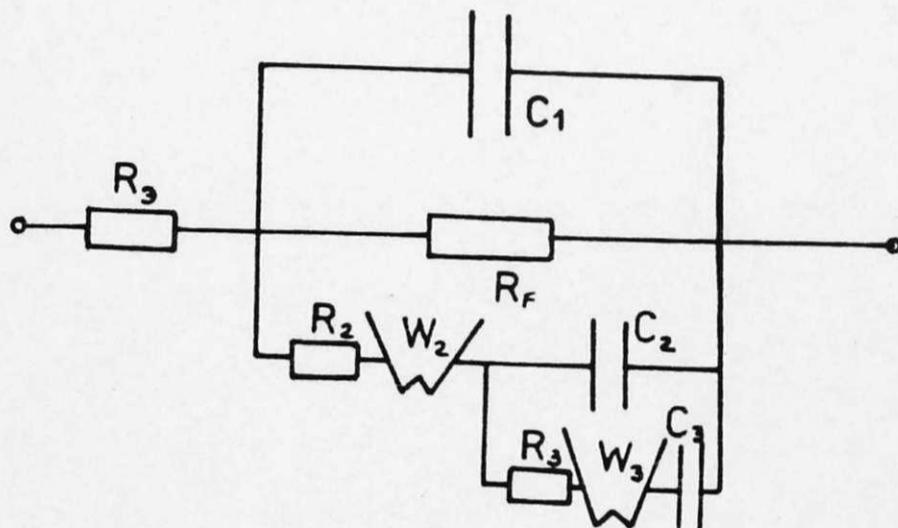


Рис.4.9 Эквивалентная схема для вычислений по методу наименьших квадратов

При интерпретации результатов каждому элементу схемы следует придать конкретный физический смысл, поэтому схема не должна быть слишком усложнена. Обычно эквивалентная схема электродного процесса содержит максимум 6-7 элементов.

Если для нахождения последних элементов схемы используются только данные низких частот, то возникает проблема согласования импеданса в координатах $R_R - 1/\sqrt{\omega}$, $1/C_R - \sqrt{\omega}$, полученного обратным пересчетом с экспериментальными значениями R_R , C_R . Это происходит потому, что вклад последних находимых параметров в высшие частоты игнорируется. Согласия достичь особенно трудно, если параметры обеих ветвей, содержащих постоянную Варбурга, близки.

Проблему согласования позволяет решать другой подход – метод минимизации суммы отклонений:

$$S = S_R + S_C, \quad (4.43)$$

где

$$S_R = \sum_{i=1}^{L \leq N} \left(\frac{R_R^{\exists}(i) - R_R^T(i)}{R_R^{\exists}(i)} \right)^2,$$

$$S_C = \sum_{i=1}^{K \leq N} \left(\frac{1/C_R^{\exists}(i) - 1/C_R^T(i)}{1/C_R^{\exists}(i)} \right)^2 = \sum_{i=1}^{K \leq N} \left(\frac{1/\omega C_R^{\exists}(i) - 1/\omega C_R^T(i)}{1/\omega C_R^{\exists}(i)} \right)^2.$$

Значками \exists и T обозначены рассчитанные из экспериментальных данных и из элементов цепи с импедансом Варбурга соответственно составляющие импеданса для координат $R_R - 1/\omega C_R$ или же $R_R - 1/\sqrt{\omega}$ и $1/C_R - \sqrt{\omega}$.

Сумма минимизируется для более простой схемы (рис.4.4а) по ряду уточняемых параметров R_{\exists} , C_1 , $1/R_F$, R_2 , W_2 , C_2 . Последние три параметра используются для расчета Z_R^T .

Многократный поиск локальных минимумов производят, изменяя уточняемые параметры на заданные шаги, например, ΔR_{\exists} , ΔC_1 , $\Delta 1/R_F$, ΔR_2 , ΔW_2 , ΔC_2 . Выполнение различных условий и ограничений можно легко запрограммировать.

Для оптимизации требуются хорошие начальные приближения, тогда сходимость довольно быстрая и минимум достигается за 1–2 часа работы программы на машине "Электроника С-50". Среднее отклонение для одной точки можно оценить $s = \sqrt{S/N}$, значение ее находится в пределах $3 \div 5 \cdot 10^{-2}$, иногда можно добиться и более высокой точности. Это отклонение зависит от интервала частот и качества данных измерений, а также от числа элементов оптимизируемой схемы.

Если значения уточняемых параметров далеки от оптимума, то сходимость может быть медленной. Возможна такая ситуация, что оп-

тимизация вообще не происходит. Это означает, что данный подход может использоваться для уточнения элементов схемы, начальные приближения которой должны быть получены, например, графоаналитическим способом.

В результате оптимизации вся совокупность параметров схемы наилучшим образом соответствует результатам измерения, но это нельзя утверждать для каждого параметра отдельно, так как их относительный вклад в импеданс не одинаков. Это означает, что экспериментальные данные не должны иметь систематические отклонения от аппроксимируемой схемы при высоких и низких частотах. При наличии таких отклонений следует использовать графоаналитический метод. То же самое относится и к случаю, когда качество экспериментальных данных плохое (малая точность значений R или C). Тогда улучшение решения может даже не быть, так как эта процедура может изменить некоторые параметры схемы за приемлемые границы (например, отрицательные значения).

Для схем, где во всем диапазоне частот получаются прямые в координатах нахождения постоянной Варбурга, можно варьировать все параметры. Для более сложных схем, где прямолинейными являются только высокочастотные части графиков, постоянными необходимо держать величины, находимые при высоких частотах — R_2 , C_1 , а оптимизацию следует проводить по остальным элементам.

Разработаны некоторые вычислительные процедуры с использованием ЭВМ типа "Электроника - С 50" на основе графоаналитического метода на стадии нахождения импеданса Варбурга в координатах

$R_R - 1/\sqrt{\omega}$ и $1/C_R - \sqrt{\omega}$. В приложении работы приводятся программы, отработанные при исследовании границы $Ag / Py Ag_5 I_6$ и необходимые сведения для их использования.

4.4. Результаты измерения импеданса границы $Ag / Py Ag_5 I_6$

В ходе обработки результатов измерения импеданса было установлено, что импеданс границы $Ag / Py Ag_5 I_6$ во всем исследованном интервале температур соответствует эквивалентной схеме (рис. 4.4а) для обратимого электрода по основным носителям заряда (ионам серебра) и описывается уравнением

$$Z = \left\{ j\omega C_1 + 1/R_F + [R_2 + (1-j)W_2/\sqrt{\omega} - j/\omega C_2]^{-1} \right\}^{-1} \quad (4.44)$$

Физический смысл элементов схемы подробно обсужден выше.

При обработке результатов измерений импеданса использовали данные, полученные при изучении температурной зависимости проводимости (ячейки А и Б). Это позволило получить информацию о поведении параметров импеданса по ходу гистерезиса и перегиба кривой электропроводности. Дополнительно были сделаны измерения на ячейке, длительно выдержанной (около двух месяцев) при комнатной температуре для достижения равновесия. В ячейке использовали серебряные электроды толщиной 0,5 мм и диаметром 5 мм. Ячейку собрали в атмосфере воздуха (ячейка В). Для того, чтобы не менялась проводимость $Py Ag_5 I_6$ соответственно верхней кривой электропроводности (рис. 3.11), температуру ограничили $62,5^\circ\text{C}$ сверху.

При расшифровке эквивалентной схемы для ячеек с фольговыми серебряными электродами наблюдались несистематические отклонения при частотах ниже 1 кГц от прямолинейности графиков $1/C_R - \sqrt{\omega}$ и $R_R - \sqrt{\omega}$ (рис. 4.10, 4.11). Причина таких отклонений скорее всего связана с некоторым несовершенством контакта между электродом и серебряным электродом. Возможно также протекание побочных процессов на электроде, не предусмотренных эквивалентной схемой. Тем не менее обработку экспериментальных результатов

проводили с удовлетворительной точностью графоаналитическим методом. Применение электродов толщиной 0,5 мм устранило отклонения при низких частотах, что позволило при конечной доводке результатов на ЭВМ "Электроника С-50" использовать оптимизационную программу.

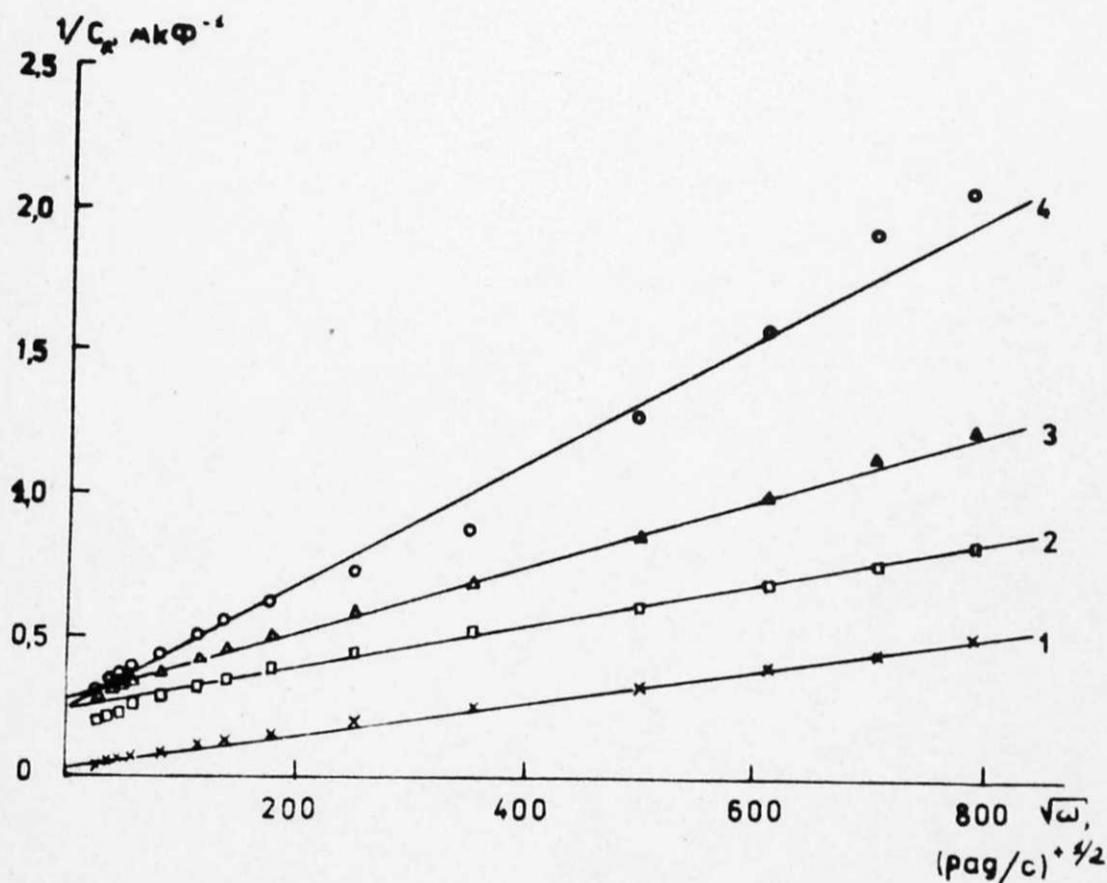


Рис.4.10 Частотная зависимость емкостной составляющей импеданса адсорбции неосновных носителей при разных температурах: 1 - +83, 2 - +25,5, 3 - -11, 4 - -22°C

Хотя импеданс границы $Ag / PyAg_5I_6$ характеризует процессы в двойном слое, тем не менее при температуре около 40°C температурные зависимости параметров схемы показывают изменения. Можно предположить, что имеется связь между объемными свойствами твердого электролита и параметрами электродного импеданса. Изменение механизма проводимости по ионам серебра практически без изменения строения анионной подрешетки электролита весьма существенно влияет на температурную зависимость большинства па-

раметров эквивалентной цепи.

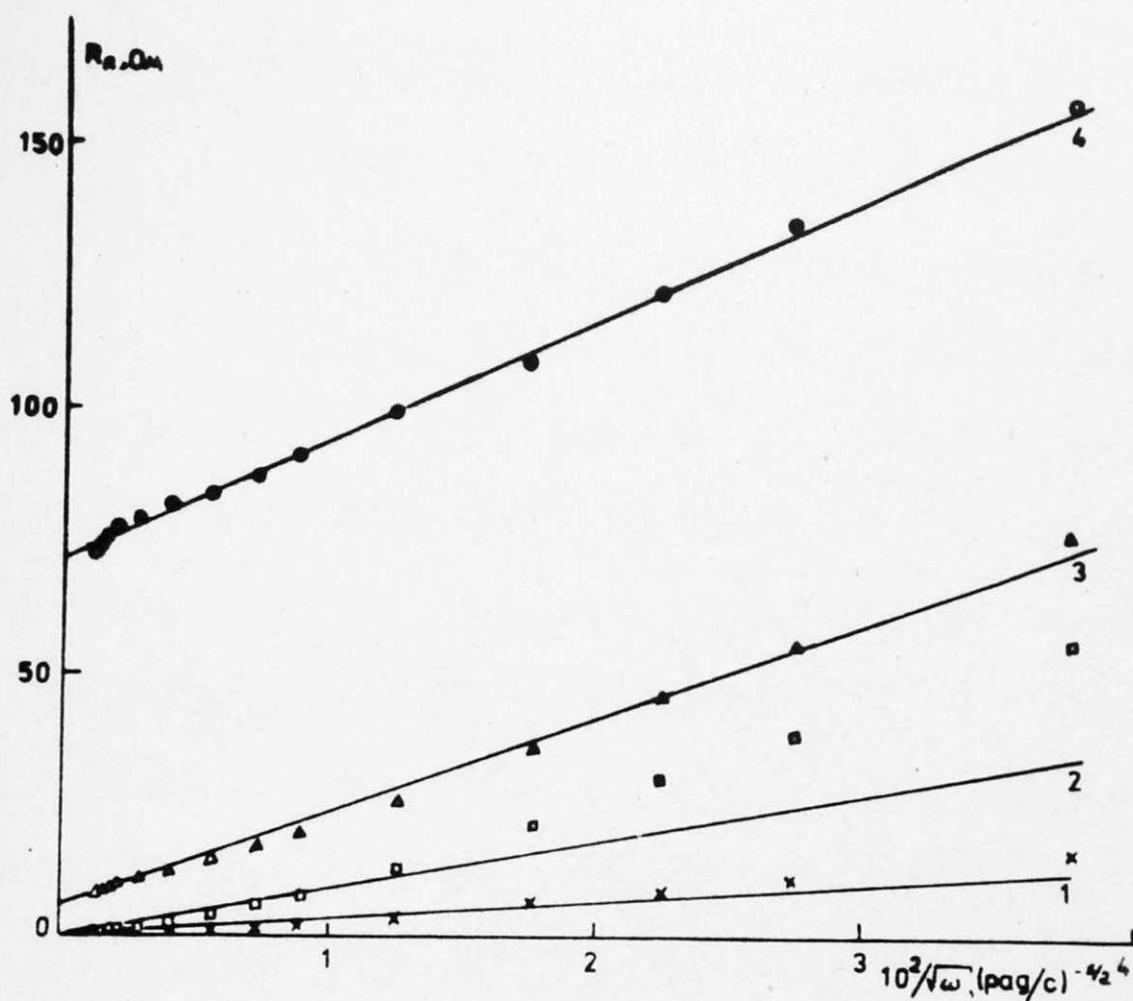


Рис. 4. II Частотная зависимость сопротивления адсорбционного импеданса по неосновным носителям при температурах:

1 - +83 , 2 - +25,5 , 3 - -11 , 4 - -22°C

Частотно независимая емкость C_1 , обычно трактуемая как емкость адсорбции основных носителей заряда, сильно зависит от температуры. При температуре выше 40°C значения емкости достаточно большие (> 60 мкФ/см²), а при температуре ниже 0°C быстро приближаются к нулю (ячейки А и Б) (рис. 4. I2). Для ячейки В эта зависимость более полого.

Емкость C_1 весьма чувствительна к условиям сборки и температурной предыстории ячейки. Сравнительно хорошее совпадение результатов для ячеек А и Б еще не означает, что состоянию ячеек, соответствующему верхней и нижней кривой электропроводности, отвечают близкие значения C_1 . После выдержки ячеек при температуре около 85°C (для перехода от нижней ветви проводи-

мости к верхней) численные значения емкости заметно увеличиваются.

Быстрое снижение значений этой емкости при температурах ниже комнатной позволяет предполагать, что имеется корреляция между адсорбцией и заселенностью ионами серебра m типа мест в объеме решетки $PuAg_5I_6$, т.е., с уменьшением числа подвижных ионов серебра уменьшается и частотно независимая емкость C_1 .

Эта закономерность лучше выявляется на рис.4.13, при сравнении емкости C_1 для различных твердых электролитов на серебряном электроде. Емкость C_1 для границы $Ag/PuAg_5I_6$ значительно больше, чем для Ag/Ag_4RbI_5 , $Ag/Ag_6I_4WO_4$, $Ag/Ag_7Et_4NI_8$. Для этих границ, кроме $Ag/PuAg_5I_6$, емкость увеличивается весьма медленно с возрастанием температуры, что, очевидно, означает, что названные твердые электролиты имеют существенно разупорядоченную подрешетку ионов серебра во всем температурном интервале, в котором измерен импеданс. Электролит $PuAg_5I_6$ существенно разупорядочен по ионам серебра лишь при температурах выше $40^\circ C$, поэтому температурная зависимость C_1 весьма пологая при $t > 40^\circ C$.

Значения емкости C_2 , обычно относимой к адсорбции неосновных носителей заряда, оказались хорошо совпадающими для всех трех ячеек (рис.4.14). При температурах ниже комнатной эта величина почти не меняется и составляет $105-140 \text{ мкФ/см}^2$, а при более высоких быстро возрастает. Можно представить, что емкость остается постоянной из-за достаточно упорядоченной иодидной решетки. С возрастанием температуры возможно разрушение жесткого каркаса электролита $PuAg_5I_6$ вместе с увеличением беспорядка по ионам Ag^+ .

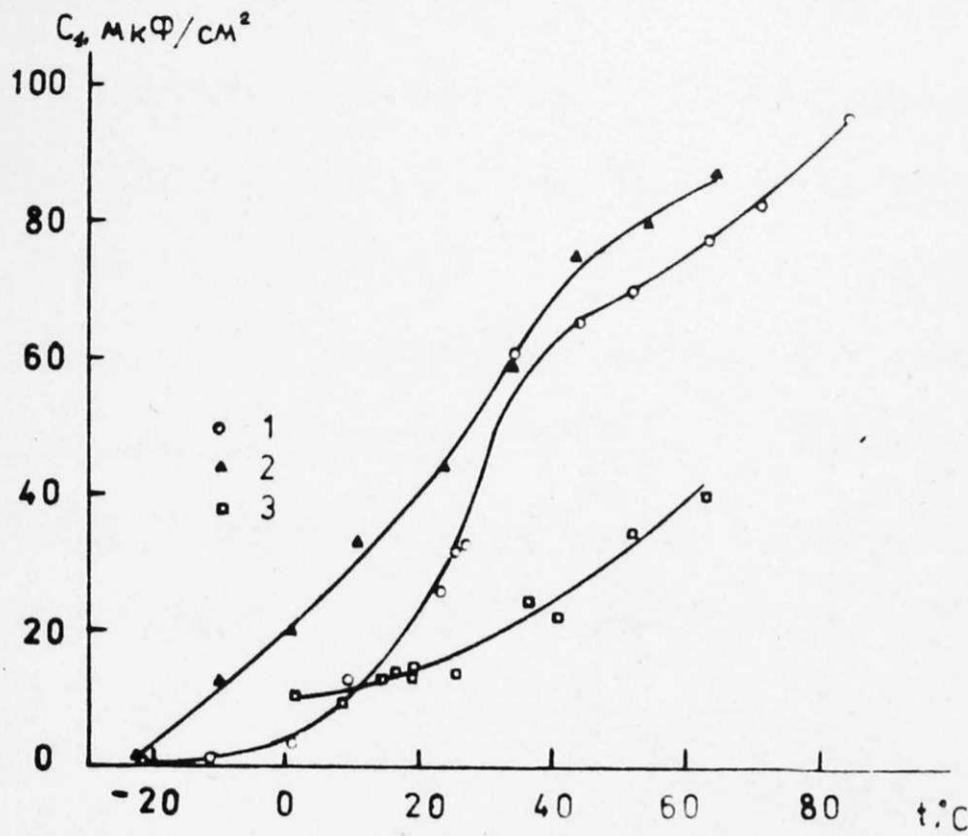


Рис.4.12 Температурная зависимость емкости C_1 для границы $Ag/PyAg_5I_6$: 1 - ячейка А, 2 - ячейка Б, 3 - ячейка В

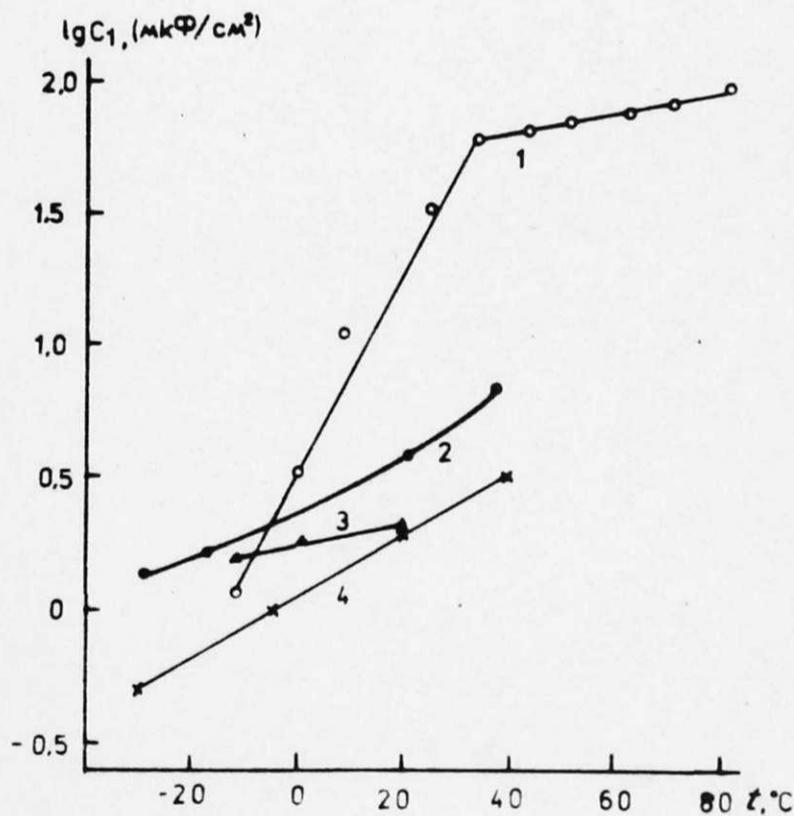


Рис.4.13 Температурная зависимость емкости C_1 для границ:
1 - $Ag/PyAg_5I_6$ (ячейка А), 2 - $Ag/Ag_7Et_4NI_8$ [108], 3 -
 Ag/Ag_4RbI_5 [113], 4 - $Ag/Ag_6I_4WO_4$ [34]

Емкость C_2 должна зависеть от состояния серебряного электрода, но результаты хорошо совпадают для всех трех ячеек. Можно предположить, что на величину адсорбционной емкости C_2 влияет и адсорбция примесей из объема электролита. Примеси в электролите могли появиться в процессе отжига твердофазного синтеза из-за разложения небольших количеств иодида пиридиния. Эта емкость в случае $PuAg_5I_6$ в 2-3 раза больше, чем для других серебропроводящих твердых электролитов (рис.4.15).

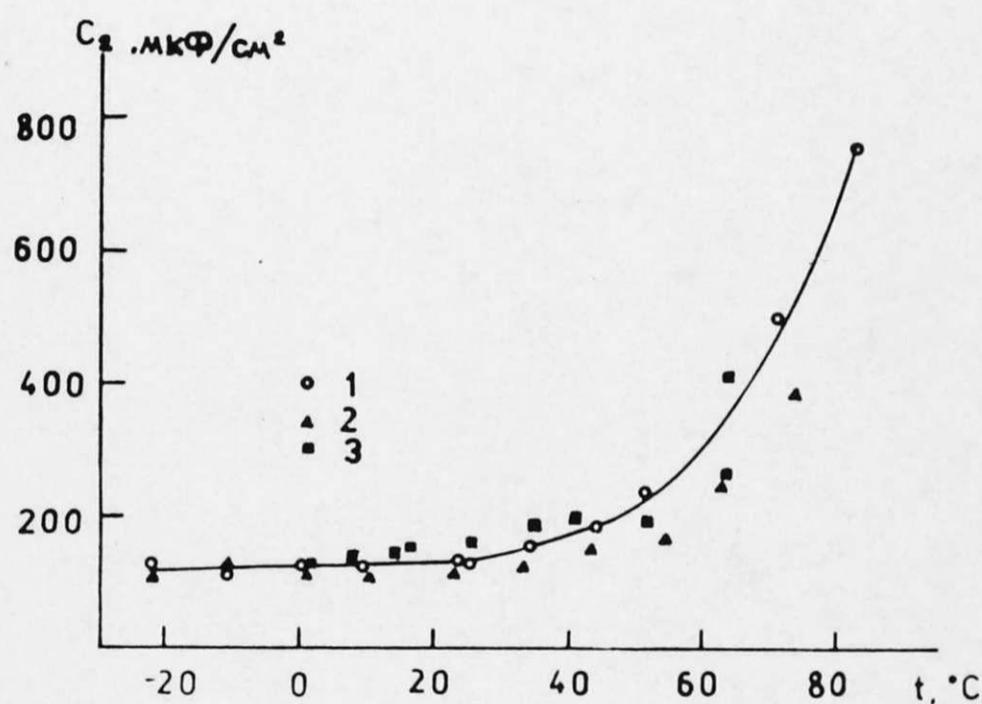


Рис.4.14 Температурная зависимость адсорбционной емкости C_2 границы $Ag/PuAg_5I_6$: 1 - ячейка А, 2 - ячейка Б, 3 - ячейка В

Постоянная Варбурга, характеризующая процесс диффузии неосновных носителей заряда, для ячейки А удовлетворяет уравнение

$$W_2 = (1,45 \pm_{0,34}^{0,45}) \cdot 10^{-3} T \exp\left(\frac{0,176 \pm 0,008}{kT}\right) \quad (4.45)$$

выше 34°C . При более низких температурах наблюдается отклонение от прямолинейности в координатах $\lg W_2/T - 1/T$ (рис.4.16).

Для ячейки В, собранной в атмосфере воздуха, прямолинейность сохраняется во всем температурном интервале $+1 \div 62,5^{\circ}\text{C}$:

$$W_2 = (1,68 \pm \frac{0,89}{0,59}) \cdot 10^{-4} T \exp\left(\frac{0,184 \pm 0,010}{kT}\right) \quad (4.46)$$

Энергии активации константы Варбурга для обеих ячеек близки, эта величина совпадает с результатами для других твердых электролитов на основе иодистого серебра (табл.4.2). Указанное обстоятельство свидетельствует о сходстве поведения анионной подрешетки во всех указанных системах.

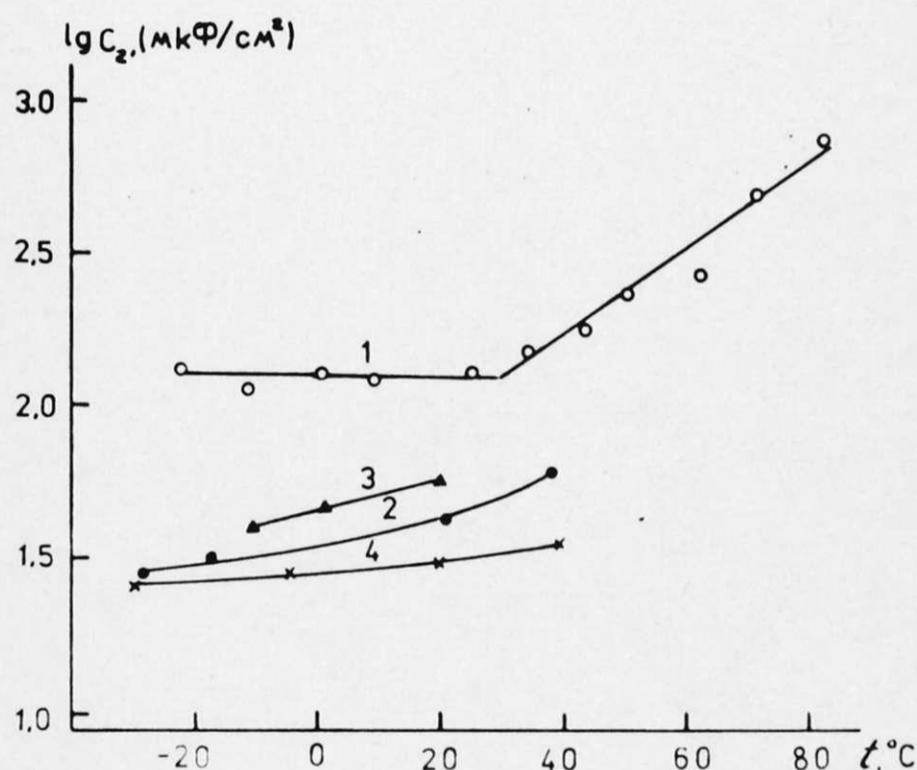


Рис.4.15 Сравнение температурной зависимости емкости C_2 для границ: 1 - $\text{Ag}/\text{PuAg}_5\text{I}_6$ (ячейка А), 2 - $\text{Ag}/\text{Ag}_7\text{Et}_4\text{NI}_8$ [108], 3 - $\text{Ag}/\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ [113], 4 - $\text{Ag}/\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ [34]

Для ячейки Б не была получена скольнибудь правильная зависимость постоянной Варбурга из-за температурного режима (см. Приложение 2). Вначале ячейку промеряли при температурах ниже комнатной, а затем после некоторой выдержки при комнатной температуре испытывали при нагреве. Такой режим не гарантирует при-

ведения ячейки в равновесное состояние. Некоторые параметры, особенно те, которые ответственны за процессы с участием основных носителей заряда, могут достаточно быстро прийти в состояние равновесия (R_F , C_1 , а также C_2). Импеданс диффузии неосновных носителей может изменяться в процессе отжига значительно медленнее. Так как приход ячейки к равновесию контролируется неизменностью составляющих импеданса при высоких частотах (обычно 100 кГц), которые в основном определяются высокочастотными компонентами импеданса (сопротивлением электролита и емкостью C_1) — то медленное изменение импеданса диффузии может остаться незамеченным.

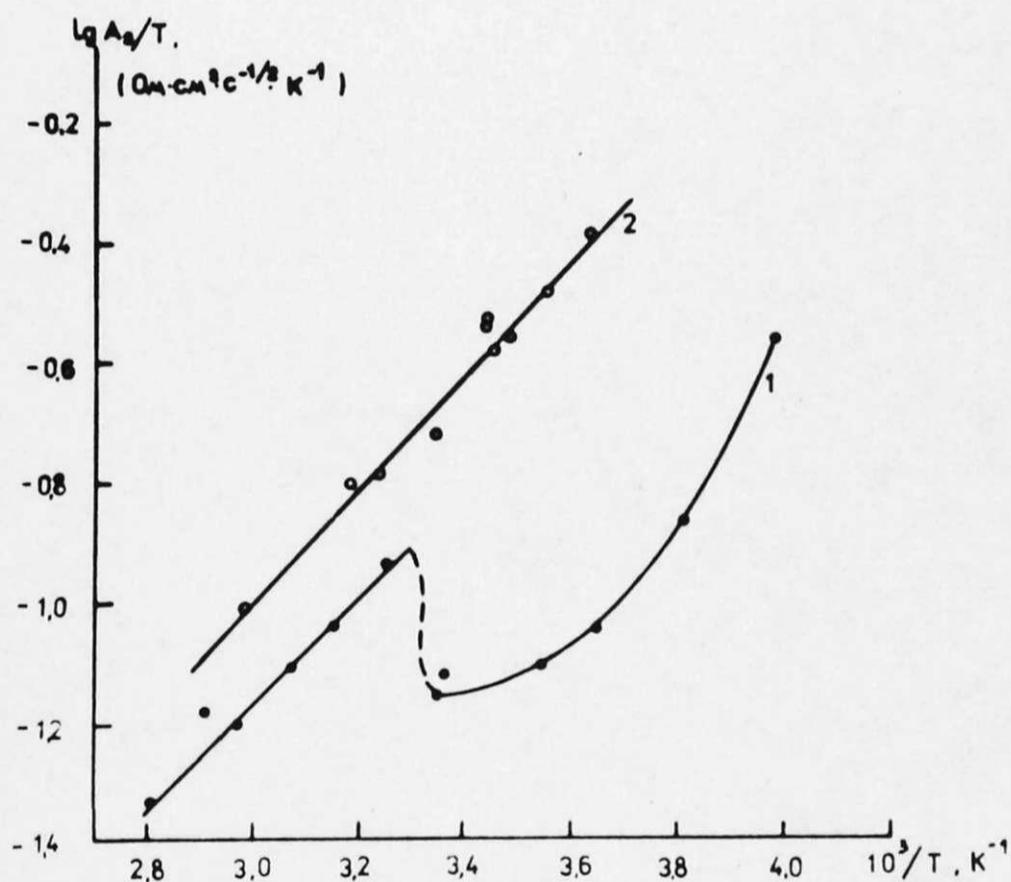


Рис. 4.16 Температурная зависимость постоянной Варбурга:

1 — ячейка А, 2 — ячейка В

Это обстоятельство позволяло судить о медленности перестройки решетки $PuAg_5I_6$ для проводимости по ионам серебра вблизи температуры перегиба. Возможно, что при снижении температуры такая перестройка вызвала изменение концентрации или соотноше-

ния разных сортов неосновных носителей заряда, что и проявляется в нелинейности графика ниже 34°C (ячейка А).

Ток обмена разряда-ионизации серебра, вычисленный из сопротивления переноса заряда R_F , показывает две области - высокотемпературную и низкотемпературную (рис.4.17). Коэффициенты уравнения (4.21), описывающего температурную зависимость для различных ячеек, сведены в таблицу 4.4. Из-за больших среднеквадратичных отклонений экспериментальных результатов от уравнения прямой, вычисленных методом наименьших квадратов, в таблице даны $\lg i_0$ и энергии активации (в электронвольтах).

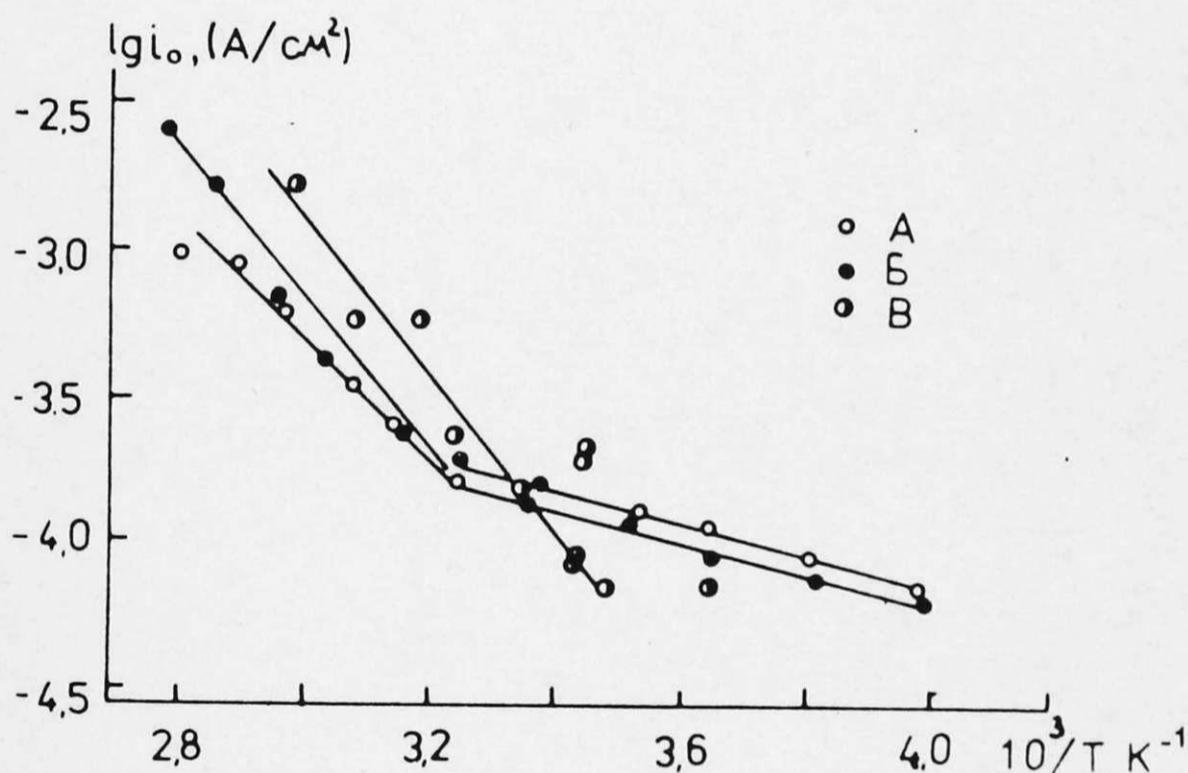


Рис.4.17 Температурная зависимость тока обмена разряда-ионизации серебра на $\text{Ag/PuAg}_5\text{I}_6$ для ячеек А, Б, В

Из приведенных данных видно, что точка перегиба лежит между 40°C и 30°C , энергия активации в высокотемпературной области сопоставима с таковой для Ag/AgI (табл.4.3). Разброс величин тока обмена весьма большой, так как вклад R_F в импеданс небольшой и ощущается в основном при низких частотах.

Таблица 4.4.

Температурная зависимость тока обмена для границы $Ag/PuAg_5I_6$ (приведены среднеквадратичные отклонения)

Ячейка	Интервал температур, °C	$lg i_0 \pm \Delta lg i_0$, A/cm ²	$E \pm \Delta E$, эВ
А	40 ÷ 83	2,23 ± 0,46	0,37 ± 0,03
	-22 ÷ 40	-1,82 ± 0,14	0,115 ± 0,008
Б	34 ÷ 84	4,77 ± 0,83	0,52 ± 0,05
	-23 ÷ 34	-1,98 ± 0,13	0,110 ± 0,007
В	18 ÷ 62,5	4,77 ± 0,74	0,51 ± 0,04

Величина тока обмена для границы $Ag/PuAg_5I_6$ при комнатной температуре составляет $0,16 \div 0,25$ mA/cm² (соответственно $R_F = 100 \div 150$ Ом·см²). Эта величина близка к значению для $Ag/RbAg_4I_5$ ($R_F = 107 \pm 15$ Ом·см²) и в два-три раза больше, чем для $Ag/Ag_6I_4WO_4$ и $Ag/Ag_7Et_4NI_8$ (табл.4.3.). На примере ячейки В видно, что атмосфера воздуха на эту величину большого влияния не оказывает.

Для надежного определения импеданса границы $Ag/Pu_5Ag_{18}I_{23}$ имеется существенное осложнение из-за большого сопротивления электролита. Измерения приходится проводить при неблагоприятном тангенсе угла сдвига фаз, особенно при высоких частотах (выше 10 кГц), так как емкость того же порядка, как для $Ag/PuAg_5I_6$ а сопротивление электролита обуславливает малую ошибку определения ее (меньше 1%). Изменение в импедансе границы $Ag/Pu_5Ag_{18}I_{23}$ на несколько десятых ома очень сильно отражается на точности определения остальных параметров. Из-за малого значения тангенса угла сдвига фаз также плоха чувствительность к емкостной составляющей импеданса при высоких частотах.

Расчеты при комнатной температуре (меньше влияет фактор температурной нестабильности) показали, что параметры эквивалентной схемы двойного слоя достаточно близки к таковым для $Ag / Py Ag_s I_e$. Обработка результатов оптимизационной программой дала оценочные значения параметров только в том случае, если отсутствуют систематические отклонения в какой то части спектра, а имеются только случайные отклонения из-за ограниченной точности измерений.

Необходимо отметить некоторые методические стороны в экспериментальном измерении импеданса. Очень важным является процесс прихода ячейки в равновесии после приготовления, выдержкой при температурах выше комнатной возможно сократить время стабилизации (отжиг ячейки).

Если состояние равновесия достигнуто, то температурный режим играет меньшую роль, поэтому после измерений ячейки при температурах не выше $40^{\circ}C$ значения параметров импеданса были близки к ранее измеренным, что характеризует ячейку в равновесном состоянии как в верхней, так и в нижней кривой проводимости.

5. ПОВЕДЕНИЕ СЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА В ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ $PuAg_5I_6$ И $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ ВБЛИЗЫ РАВНОВЕСНОГО ПОТЕНЦИАЛА НА ПОСТОЯННОМ ТОКЕ

5.1. Характеристика электрокристаллизации и растворения серебра в твердых серебросодержащих электролитах

Использование твердых электролитов в качестве функциональных элементов твердотельной электроники (интеграторы, элементы логической памяти, аналоговые ключи и т.п.) и в гальванических элементах связано с протеканием постоянного тока через электрохимическую ячейку, т.е., с массопереносом, образованием новых фаз и изменением состояния электродов. Явления на границе электрод/твердый электролит изучены пока недостаточно. Для постоянного тока нет сколь-нибудь общей и надежной теории электрохимических процессов из-за большого количества факторов, влияющих на электродный процесс.

Одним из важнейших факторов являются особенности границы двух твердых тел – электролит/электрод, при протекании значительного количества электричества, вызывающего изменения состояния электрода, эти особенности играют решающую роль. Данный вопрос достаточно подробно обсужден в обзоре Рэля [126].

Рассмотрим, например, обратимую границу металл/катионопроводящий твердый электролит. При анодном растворении металла в электролит переходит ионы металла, оставляя на поверхности электрода вакансии, которые могут диффундировать как в объем металла, так и в электролит. При малых плотностях тока эти вакансии успевают уйти с границы раздела и контакт между обоими твердыми телами сохраняется. При больших токах на поверхности создаются пустоты, которые нарушают контакт и сопротивление

границы электролит/электрод значительно возрастает. Для поддержания контакта к ячейке необходимо приложить значительное давление, которое ведет к уничтожению пустот. Если токи не слишком велики, то процесс образования и уничтожения пустот обычно протекает в стационарных условиях. Этот процесс определяют различные факторы: давление поджима, пластичность электролита и электрода, температура и др.

Если осаждать металл на электрод при малых плотностях тока, то металл входит в кристаллическую решетку электрода и существенных изменений контакта не происходит. При больших плотностях тока осаждение происходит на отдельных активных местах, образуются дендриты, ведущие к улучшению контакта и одновременно к короткому замыканию между электродами ячейки.

Для иллюстрации выше описанных явлений Рэлей [126] исследовал ячейку $Ag/AgI/c$. При растворении серебра с плотностью тока $0,15 \text{ mA/cm}^2$ при комнатной температуре на временной зависимости перенапряжения появляются два плато - первое соответствует растворению около 25 монослоев серебра, потом появляется второе с возрастающим перенапряжением. Повторный эксперимент через минуту дает аналогичный результат, но перенапряжение второго плато становится больше.

Давление влияет на контакт границы электрод/электролит, на деформацию кристаллической решетки электролита (с изменением проводимости по основным носителям заряда), и возможно на механизм электрокристаллизации.

Исследованием сопротивления ячейки $Ag/Ag_4RbI_5/Ag$ и снятием быстрых вольтамперных кривых Эйхингер [127] оценил долю контактной площади электрода и электролита при разных давлениях поджима. Эта величина меняется от 5 процентов при давлении 10 МПа до 50 процентов при давлении 200 МПа, а при 260 МПа дости-

гается полный контакт.

Влияние давления на объемную проводимость электролитов Ag_4RbI_5 и $\alpha-AgI$ весьма мало [128, 129]. Проводимость для монокристаллов и прессованных таблеток Ag_4RbI_5 (плотность 99% рентгеновской) меняется схожим образом и при комнатной температуре увеличение ее в интервале давлений до 400 МПа составляет около 10 процентов.

С увеличением содержания влаги микротвердость электролита Ag_4RbI_5 уменьшается, что в конечном счете ведет к улучшению контакта границы Ag/Ag_4RbI_5 [130].

Исследуя процессы осаждения и растворения электрохимически осажденного серебра на той же границе снятием стационарных поляризационных кривых, установлено, что зависимость тока от потенциала вблизи равновесного потенциала близка к прямолинейной [131, 132]. Сопротивление поляризации, определенное из наклона этих кривых, составляет 4–8 Ом/см². При увеличении давления поджима выше 170 МПа на электроде после достижения потенциала 20 мВ рост поляризации практически прекращается.

Анодные поляризационные кривые в области малых давлений имеют максимум, который с повышением давления сдвигается к большим плотностям тока и далее исчезает. Это значит, что при больших давлениях пластичность электролита позволяет "следить" за изменением поверхности электрода.

Часто на анодной поляризационной кривой, снятой при развертке потенциала, наблюдается максимум тока. Для электрода, покрытого свежесажженным слоем серебра, максимум связан с растворением этого слоя и началом растворения массивной части серебряного электрода, чья активность значительно меньше [127, 133, 134].

По мнению некоторых авторов [135–137] причиной образования максимума на поляризационной кривой является пассивация сереб-

ряного электрода образованием оксидной пленки. Источником кислорода может быть сам твердый электролит, а также объем металла, тем самым сборка ячейки в инертной атмосфере не исключает появления оксидного слоя на свежей поверхности серебра. Кривые похожи на таковые при пассивации металлических анодов, растворяемых в водных растворах электролитов.

Для границы Ag/Ag_3SI установлены следующие линейные зависимости [136] — $\varphi_{\text{макс}} - \lg v$, $I_{\text{макс}} - \sqrt{v}$, где $\varphi_{\text{макс}}$ потенциал при максимальном токе, $I_{\text{макс}}$, v — скорость развертки потенциала, которые авторы считают доказательством пассивации серебряного электрода.

Исследование влияния давления формирования ячейки на поляризационное сопротивление границы $Ag/RbAg_4I_5$ показало, что увеличение давления формирования ячейки до 1000 МПа уменьшает это сопротивление, но одновременно и уменьшает $I_{\text{макс}}$ и увеличивает $\varphi_{\text{макс}}$ [137]. Повышение в свою очередь давления поджима, как и температуры ячейки способствует возрастанию максимального тока.

Процессы на серебряном электроде характеризуются изменением равновесного потенциала в зависимости от подготовки электродов [135]. Электродом сравнения в твердоэлектролитных ячейках обычно служит тонкая серебряная проволока, запрессованная в объем электролита. Перед сборкой ячейки электрод сравнения обрабатывается также как рабочий электрод, однако часто некоторые стадии отсутствуют, например, отжиг. Авторы работы [135] электрод сравнения называют скорее окисносеребряным. Такой электрод сравнительно легко поляризуем, поэтому для измерения потенциала следует пользоваться приборами с высоким входным сопротивлением.

Полировка электрода перед сборкой ячейки сдвигает потенциал в катодную сторону на 10–20 мВ, при стоянии ячейки на

воздухе потенциал приходит к стационарному значению 4–5 мВ. Изменение потенциала с наибольшей скоростью происходит в первые минуты после сборки ячейки. При проведении эксперимента в инертной атмосфере стационарное значение потенциала повышается на 2–3 мВ.

Деактивация свежесформированной поверхности серебра может протекать из-за рекристаллизации (укрупнения зерен металла на поверхности), этому способствует ток обмена [134, 135, 138]. Пластическая деформация металла при прессовании ячейки тоже может способствовать рекристаллизации.

В электронно-микроскопических исследованиях послеэлектролизных изменений в осадках серебра толщиной 5 мкм констатировано уменьшение межзеренных границ в сторону слияния отдельных зерен [139]. Исследовано влияние термической и механической обработки на активность серебряного электрода [140]. При обработке электродов в B_2O_3 при $800^\circ C$ с последующей закалкой происходит укрупнение зерен и шероховатость электродов возрастает. Эти изменения способствуют возрастанию активности электродов при анодном растворении в Ag_4RbI_5 .

Аналогичное увеличение активности серебряного электрода также происходит при механической обработке (растяжение с усилием около 2 МПа) [140]. Такое воздействие создает внутренние механические напряжения и многочисленные дефекты на поверхности электрода, что значительно облегчает анодное растворение серебра в серебропроводящих твердых электролитах.

Явление "старения" катодно осажденного серебра для границы Ag/Ag_4RbI_5 обусловлено рекристаллизацией и адсорбцией примесей [134, 138]. Термообработка ячейки ускоряет этот процесс [134].

Можно предположить, что существуют два основных состояний поверхности серебра – активированное (свежеосажденное серебро

или после растворения пассивного слоя) и равновесное, которое образуется при длительном стоянии ячейки, включая процессы пассивации, адсорбции примесей на электроде.

Для активного электрода поляризационная кривая вблизи равновесного потенциала почти симметрична, нет резких различий анодной и катодной ветвей [131, 134]. Для пассивного электрода ("старение") может наблюдаться резкая асимметрия кривой — в области анодного растворения токи значительно выше, чем для катодного осаждения [134] — при поляризации 2÷3 мВ наблюдается различие до 2–3 раз. Линейная область такой кривой меньше 1 мВ. При больших поляризациях это различие нивелируется.

При больших анодных поляризациях ($\eta > 50$ мВ) электроды, изготовленные разными способами — фольга, прессованный порошок серебра, а также вакуумно-напыленный электрод ведут себя сходным образом, только в последнем случае процесс растворения лимитируется количеством напыленного серебра [133].

При средних анодных поляризациях ($\eta < 50$ мВ) для границы Ag/Ag_4RbI_5 наклон прямой в координатах $\eta - \lg i$ равен 22–27 мВ [141, 142], далее имеется резкий перелом и скорость возрастания перенапряжения резко повышается [142]. В более поздних работах показано, что наклон меняется плавно [133, 143] и постоянного значения в координатах Батлера–Фольмера достигает при потенциалах около 100 мВ.

О катодном процессе осаждения серебра из твердого электролита имеется мало сведений, очевидно из-за влияния некоторых факторов, например, состояния и материала электрода. В работе Армстронга и сотр. [144] изучено влияние материала подложки на кинетику роста осадков серебра. Для границ Pt/Ag_4RbI_5 , стеклоуглерод/ Ag_4RbI_5 зависимости тока от времени сходны; авторы, анализируя свои результаты, делают заключение, что кинетика катодного

процесса определяется возникновением и ростом двухмерных и трехмерных зародышей серебра (интервал потенциалов от -10 до -30 мВ). При более отрицательных потенциалах зависимость тока от потенциала вероятно такая же, как для анодного процесса, что вообще характерно для электрохимического растворения и осаждения металлов.

Поскольку механизм электродных процессов весьма сильно влияет на кинетику серебряного электрода, то рассмотрим здесь электрокристаллизацию и растворение подробнее — особенно вблизи равновесного потенциала. Для рассмотрения этих явлений используем классическую модель кристаллизации (растворения) Коселя—Странского.

На поверхности кристалла возможны три набора неэквивалентных состояний для атомов — адсорбированные атомы (адатомы), места роста и места в ступенях роста [145]. Только в последних атом включается в кристаллическую решетку металла. Вне фазы кристалла находится электролит, поставляющий ионы для роста кристалла. Свойства электролита в такой модели обычно не учитываются.

Рассмотрим случай, когда скорость реакции лимитируется поверхностной диффузией адатомов к месту роста. Для стационарного состояния имеем [145, 146]:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right] \frac{\lambda_0}{x_0} \operatorname{th} \frac{x_0}{\lambda_0}, \quad (5.1)$$

$$\operatorname{th} \frac{x_0}{\lambda_0} = \frac{\exp(2x_0/\lambda_0) - 1}{\exp(2x_0/\lambda_0) + 1}.$$

Здесь величина λ_0 обозначает глубину проникновения поверхностной диффузии, которая при малых концентрациях адатомов (адатомов) имеет следующую зависимость от потенциала:

$$\lambda_0 = \left(\frac{n F D_s c_0}{i_0} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right). \quad (5.2)$$

В уравнениях (5.1), (5.2) $2x_0$ – среднее расстояние между двумя соседними ступенями роста, D_s – коэффициент поверхностной диффузии адатомов при их равновесной концентрации c_0 . Можно выделить два предельных случая:

а) $h_0/x_0 \gg 1$, тогда $\exp(2x_0/h_0) = 1 + 2x_0/h_0$ и получаем уравнение замедленного переноса заряда

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right]; \quad (5.3)$$

б) $h_0/x_0 \ll 1$, т.е., когда глубина проникновения поверхностной диффузии значительно меньше расстояния между ступенями роста

$$i = 1/x_0 \cdot \sqrt{n F D_s c_0} i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{2 RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha/2) n F \eta}{RT}\right) \right]. \quad (5.4)$$

Полученное уравнение по виду полностью совпадает с зависимостью для замедленного переноса заряда, но коэффициент переноса равен

$\alpha^* = \alpha/2$, т.е. $0 < \alpha^* < 0,5$. Оценка значений h_0/x_0 , при которых по уравнению (5.1) можно констатировать влияние поверхностной диффузии, дает $0,2 < h_0/x_0 < 10$ (при -50 мВ). При малых поляризациях этот интервал еще сужается. Это значит, что судить о лимитирующей стадии процесса только по стационарным кривым в лучшем случае затруднительно, что показано Армстронгом для границы Ag/Ag_4RbI_5 [133].

Данные зависимости остаются в силе также при условии, если кристаллизация или растворение происходит на винтовых дислокациях, так как для возникновения новых зародышей требуется некоторое перенапряжение порядка $80-100$ мВ [146, с. 316]. В случае винтовых дислокаций

$$x_0 = 2\pi r_0, \quad (5.5)$$

где r_0 – радиус поверхностного зародыша, x_0 обозначает половину расстояния между двумя витками спирали растущей или растворяющейся дислокации.

Размер трехмерного критического зародыша при небольших отклонениях потенциала дается выражением

$$\lambda_0 = \frac{V_m \sigma}{nF\eta} \quad , \quad (5.6)$$

исходя из термодинамических соображений [145]. Здесь V_m — молярный объем металла электрода (для серебра $10,3 \text{ см}^3$), σ — поверхностная энергия.

В области малых перенапряжений для поверхностной диффузии из уравнения (5.1) имеем:

$$i = i_0 \frac{\lambda_0 nF}{x_0 RT} \eta \operatorname{th} \frac{x_0}{\lambda_0} \quad . \quad (5.7)$$

Если поверхностная диффузия является быстрой стадией, то получаем простое выражение для переноса заряда:

$$i = i_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad . \quad (5.8)$$

Комбинируя уравнения (5.2), (5.5), (5.6), (5.7) и считая, что экспоненциальный член (5.2) мало отличается от единицы и $\operatorname{th} \frac{x_0}{\lambda_0} \approx 1$ получаем

$$i = \frac{(nF D_s c_0 i_0)^{1/2}}{2\pi V_m \sigma} \cdot \frac{n^2 F^2}{RT} \eta^2 \quad , \quad (5.9)$$

т.е. параболический закон для зависимости стационарного тока от потенциала. Это уравнение обсудили Флейшман и Ферск [146]. Они отметили, что $i - \eta^2$ зависимость не наблюдается для поверхностной диффузии, однако найдена для анодной электрокристаллизации хлористого серебра, которая определяется медленной химической стадией.

Подтверждать поверхностную диффузию адатомов всегда приходится косвенно, т.е. характеризующие ее величины получают при обработке результатов согласно выдвинутым моделям. Из гальваностатических измерений обычно удается оценить величины i_0 , c_0 , поток поверхностной диффузии v_0 , но коэффициент диффузии адатомов D_s и соответственно λ_0 прямо не определяются. Незнание любой из последних двух величин не позволяет надежно проводить

сопоставление и оценку границ действия разных механизмов.

Коэффициент поверхностной диффузии адатомов на поверхности серебра был измерен в глубоком вакууме или в атмосфере водорода при сравнительно высоких температурах 250–900°C [147, с.74]. Энергия активации, полученная методом меченных атомов, составляет 0,4–0,5 эВ. Экстраполируя значения D_s на комнатную температуру получаем результат $10^{-9} \div 10^{-11}$ см²/с. При сохранении такого значения на границе электрод/электролит механизм поверхностной диффузии вполне реален. Другие методы измерения, например, с помощью автоионного микроскопа в сильных электрических полях, дают сколько-нибудь значимый коэффициент поверхностной диффузии лишь при температурах 600–700°C [148]. Поэтому следует рассмотреть также механизм прямого переноса.

Эффективный ток обмена в этом случае равен [149]

$$i_0 = i_{0,cr} \cdot 2 r_a L, \quad (5.10)$$

где $i_{0,cr}$ – ток обмена прямо на ступенях роста, r_a – радиус атома металла.

Известно, что длина ступеней роста равна

$$L = \frac{1}{2 x_0}. \quad (5.11)$$

При малых поляризациях ток пропорционален длине ступеней роста и перенапряжению

$$i = \kappa L \eta. \quad (5.12)$$

Для случая спирального роста получена зависимость [149]

$$i = \kappa \frac{n F h}{r \sigma V_m} \eta^2, \quad (5.13)$$

где h – высота ступени роста, а r – геометрический фактор, зависящий от вида спирали. Зависимость (5.13) подтверждена для серебряного электрода в 6N AgNO₃ при катодном осаждении серебра [149].

Для характеристики механизма поверхностной диффузии Бокрис

и Мель в упрощенной теории [150] для гальваностатического импульса тока при временах, превышающих время заряда двойного слоя дают выражение перенапряжения

$$\eta(t) = \frac{RT}{nF} \left[\frac{i}{i_0} + \frac{i}{n v_0 F} (1 - \exp(-v_0 t/c_0)) \right], \quad (5.14)$$

где v_0 — скорость кристаллизации.

Если время t значительно меньше времени установления стационарной поляризации $\eta(\infty)$, то

$$\eta(t) - \eta(\infty) = \frac{RT}{nF} \frac{i}{n v_0 F} \exp(-v_0 t/c_0). \quad (5.15)$$

Отметим, что

$$\eta_{t=0} = \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0}. \quad (5.16)$$

Используя эти формулы, в координатах $\ln[\eta(t) - \eta(\infty)] - t$ можно получить значения v_0 , c_0 и наконец i_0 .

Использование данного приближения для серебряного электрода дало следующие типичные значения (таблица 5.1).

В работе [151] приведены величины концентрации адионов для серебряных электродов, прошедших различную обработку до эксперимента в пределах от $3 \cdot 10^{-11}$ (электрод прокален в гелии) до $1,6 \cdot 10^{-9}$ моль/см² (электрод обработан анодными импульсами в ходе эксперимента). Для полного заполнения поверхности электрода необходима концентрация $2,5 \cdot 10^{-9}$ моль/см², т.е., в некоторых случаях даже с учетом шероховатости степень заполнения весьма велика.

Из данных таблицы 5.1. резко выделяются весьма малые значения токов обмена и потока поверхностной диффузии для границы Ag/Ag_4RbI_5 , они на 3–4 порядка меньше полученных в растворах электролитов и в твердом электролите (ТЭЛ) $AgBr$. Поверхностная концентрация адионов на серебре близка к таковой в растворах. Кривые для пассивированного серебряного электрода в Ag_4RbI_5 сняты при очень малых плотностях тока, около $2 \cdot 10^{-8}$ А/см², время гальваностатического эксперимента составляет сот-

ни секунд, что сильно отличается от остальных случаев ($0,1-1$ мА/см², время около 10^{-2} с). При столь малых токах нельзя пренебрегать зарядом двойного слоя как по основным, так и по неосновным носителям заряда, так как эти процессы могут занимать достаточно большое время.

Таблица 5.1.

Параметры уравнения (5.14), характеризующие поверхностную диффузию для серебряного электрода в разных электролитах

Электролит	$i_0,$ А/см ²	$nFv_0,$ А/см ²	$C_1,$ моль/см ²	Литература
0,2 М $AgClO_4$ в 1 М $HClO_4$	0,1	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-10}$	[150]
0,01 М $AgNO_3$ в 2 М $NaNO_3$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$0,14 \cdot 10^{-12}$	[152] *
0,004 М $AgNO_3$ в 2 М $NaNO_3$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-12}$	[152] *
Монокристалл ТЭЛ $AgBr$ (350°C)	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-9}$	[153]
Ag_4RbI_5 /активный электрод	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-10}$	[154]
Ag_4RbI_5 /пассивный электрод	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$9,2 \cdot 10^{-11}$	[154]

* — результаты получены импедансным методом

Примечание — все параметры даны на геометрическую поверхность электрода.

Полный разбор параллельно протекающих процессов в гальваностатическом режиме сложен, можно ограничиться оценкой времени заряда для элементов эквивалентных схем, описывающих некоторые процессы, т.е., емкостью C_1 для адсорбции основных носителей заряда и импедансом Варбурга (диффузии) W для неосновных но-

сителей заряда.

Время заряда оценим из следующих зависимостей

$$E_c = it/C_1 \quad (5.17)$$

и

$$E_w = 2iW \cdot \sqrt{t/\pi} \quad (5.18)$$

При токах $i = 10^{-8}$ А/см², емкости $C_1 = 10$ мкФ/см², постоянной Варбурга 10^3 Ом.см²/с^{1/2} и потенциале $E = 1$ мВ расчет дает для емкости время порядка 1 с, для импеданса диффузии около 10^3 с.

Заряжение емкости протекает сравнительно быстро, но диффузия неосновных носителей может повлиять на гальваностатическую кривую и при больших временах из-за медленности этого процесса. Этот факт следует учитывать при изучении электродных процессов с твердыми электролитами импульсными методами.

В работах [134, 154] была сделана попытка учесть процесс диффузии, полагая, что справедливо уравнение

$$R(t) = a + b i \sqrt{t} \quad (5.19)$$

которое выведено и подтверждено для диффузионных процессов на инертном электроде. Согласно [155] коэффициент b пропорционален постоянной Варбурга и не зависит от плотности тока.

Уравнение (5.19) не описывает поведения эквивалентной цепи $R_2 W_2 C_2$ в гальваностатических условиях. Поэтому можно предположить, что этот диффузионный процесс достаточно медленный, чтобы мог полностью проявиться в ограниченной области частот (0,11 – 100 кГц) в результатах измерения импеданса.

Согласно данным [134] значения b для активных электродов составляют $4 \cdot 10^2$ В.см²/А.с^{1/2}, а для пассивных – $5 \cdot 10^3$ В.см²/А.с^{1/2}. Для активного состояния электрода (токи около 0,5 мкА/см²) из-за значительной скорости процесса анодного растворения можно ожидать более сложной зависимости, чем (5.19). Это

значит, что учет процессов заряда для обратимого электрода в твердых электролитах соответственно эквивалентной схеме в полной степени сложности пока еще не решен. Гальваностатические кривые, из которых определяют параметры электрокристаллизации, могут быть существенно искажены процессами заряда двойного слоя.

Количество электричества, проходящее через ячейку при записи кривой, очень мало — для пассивированного электрода отвечает 0,01 монослоя растворенного серебра, т.е. степени покрытия электрода адатомами. Объяснение стационарной $i \sim \eta^2$ зависимости при анодном процессе как следствия поверхностной диффузии на всей поверхности [156] не особо убедительно, потому что согласно формуле (5.6) изменению η должно следовать изменение межступенчатого расстояния $2x_0$, а для такого процесса необходимы достаточно большое количество электричества и значительное время для перестройки всей поверхности. Возможно, что активна лишь малая часть поверхности, но тогда более предпочтительна модель прямого переноса, которая также предполагает зависимость $i \sim \eta^2$ (ф-ла (5.13)).

На подобие $\eta - t$ зависимостей в гальваностатическом эксперименте как для поверхностной диффузии, так и для параллельного механизма с участием прямого переноса указали Коломоец и Любиев [157]. При условии, что токи обмена для образования адатомов i_{o1} и для прямого переноса i_{o2} значительно превышают поверхностной диффузии поток, выполняется следующее уравнение, выведенное при тех же предпосылках, что и первое приближение Бокриса и Меля [157]

$$\eta(t) = \frac{RT}{nF} i \left[\frac{1}{i_{o2}} - \frac{i_{o1}}{(i_{o1} + i_{o2}) i_{o2}} \exp \left(- \frac{i_{o1} i_{o2}}{(i_{o1} + i_{o2})} \cdot \frac{t}{nFc_0} \right) \right] \quad (5.20)$$

В стационарных условиях

$$\eta(\infty) = \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_{o2}}, \quad (5.21)$$

а в начале эксперимента

$$\eta(t=0) = \frac{RT}{nF} \frac{i}{(i_{o1} + i_{o2})}. \quad (5.22)$$

Это уравнение дает линейную зависимость в координатах

$\ln[\eta(\infty) - \eta(t)] - t$. В этом случае можно определить i_{o1} , i_{o2} и c_0 . Такую линейную зависимость в тех же координатах можно получить и для поверхностной диффузии, следовательно без дополнительной информации эти две модели неразличимы.

Авторы работы [134] пытались объяснить асимметричность поляризационной кривой при малых поляризациях. Известно, что любая из обеих моделей вблизи равновесного потенциала не дает сколько-нибудь заметной асимметричности (при условии постоянства x_0 , а также L), чаще всего эти зависимости линейны (см. уравнения (5.7), (5.12)).

В работе [134] утверждается, что модель с учетом степени покрытия поверхности адатомами объясняет асимметрию вблизи равновесного потенциала (несколько милливольт). На самом деле это не так.

Для этой модели, выведенной Рангараджаном [158] и тщательно рассмотренной Слижисом и Матулисом [159] (для случая электрокристаллизации и растворения меди) уравнения следующие:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right] \frac{\text{th}(\Omega \cdot B)}{\Omega \cdot B}, \quad (5.23)$$

$$\Omega = x_0 \sqrt{\frac{i_0}{n F D_5 c_0}}, \quad (5.24)$$

$$B = \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) + \Theta \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right]^{1/2}, \quad (5.25)$$

$$\Theta = \frac{c_0}{c_y - c_0}. \quad (5.26)$$

Здесь Θ – степень покрытия поверхности адатомами, ζ – общая поверхностная концентрация атомов металла.

При малых степенях заполнения ΩB равно x_0/k_0 соответственно уравнениям (5.1) и (5.2). Результаты измерений [134] показывают, что при поляризации $|U| = 2$ мВ анодные токи втрое больше катодных. При больших значениях Θ и $|U| = 2$ мВ асимметричность нельзя объяснить различием параметра B , возможно добиться различия B лишь в 2–3 процента. При столь малых поляризациях нельзя даже получить отклонения от линейности $i - \eta$ зависимости. Для термообработанной границы Ag/Ag_4RbI_5 наблюдаемую асимметрию вблизи равновесного потенциала нельзя объяснить на основе существующих теорий электрокристаллизации. Можно предположить, что здесь имеется различная активность поверхности при анодной и катодной поляризациях, например, из-за различного числа активных мест, участвующих в реакции.

Для гальваностатической кривой включения при преобладающей поверхностной диффузии имеется еще одна модификация уравнения (5.14), которая справедлива при $\Omega > 1$.

Согласно Рангараджану [158]

$$\frac{v_0}{c_0} \approx \frac{k_2}{\Omega}, \quad (5.27)$$

где

$$k_2 = \frac{i_0}{nFc_0}. \quad (5.28)$$

Подставляя это выражение в уравнение (5.14), можно получить [134] :

$$n(t) = \frac{RT}{nF} \left[\frac{i}{i_0} + \frac{i}{nFc_0\mu} (1 - \exp(-\mu t)) \right] \quad (5.29)$$

Здесь $\mu = k_2/\Omega$ при $\Omega \geq 4$ и $\mu = \frac{k_2}{\Omega - 1}$ при $4 > \Omega > 1$.

Уравнение (5.29), как и все предыдущие гальваностатические зависимости, пригодно лишь при малых степенях покрытия. Вводить большие степени подстановкой $\Omega' = \Omega B$ с $t \propto \Omega B$ как в [134] некорректно.

Далее рассмотрим некоторые факты в пользу теории прямого переноса. Известны работы болгарских исследователей Витанова, Попова, Будевского [149], Бостанова [160] о свойствах выращенных в капилляре бездислокационных монокристаллов серебра в растворе $6N AgNO_3$. При небольших катодных поляризациях осаждение серебра на гранях 001 и 011 происходит по прямому механизму, подтверждая тем самым уравнения (5.12) и (5.13). Вклад поверхностной диффузии оценен меньше 1 процента. При измерениях на переменном токе для атомно-гладкой поверхности и на постоянном токе для кристалла с известной длиной ступеней получены параметры (в первую очередь токи обмена), позволяющие оценить вклад обоих путей кристаллизации. Ток обмена для поверхностной диффузии составляет 60 mA/cm^2 , а для прямого переноса 180 A/cm^2 , что и позволяет отдать при наличии ступеней роста предпочтение модели прямого переноса.

Особенности имеются также в росте монокристалла при небольших катодных поляризациях. До перенапряжения 6 мВ атомно-гладкая плоскость идеально поляризуема, заканчивается рост ранее созданных плоскостей, новые зародыши не возникают. В интервале перенапряжений от 6 до 9 мВ через определенное время (зависящее от η) возникает по двумерному зародышу и вырастает полностью одна монокристаллическая плоскость. При $\eta > 9$ мВ начинают расти следующие двумерные зародыши на еще незаконченной плоскости, из-за чего возникают большие колебания тока. При 13 мВ число зародышей уже достаточно большое и ток достигает стационарного значения после нескольких осцилляций, что качественно и частично количественно согласуется с существующими теориями нуклеации [160]. Применяя импульсы с относительно высокой амплитудой (50 мВ несколько мс) можно получить полиатомную ступень на плоскости и затем ее доращивать при небольшом потенциале. Такую плоскость можно наблюдать

визуально в интерференционном микроскопе. Для поли- и моноатомной ступени на свежесформированной поверхности скорость продвижения ее в 2 раза выше, чем для "отстоявшейся" уже неактивной поверхности при тех же условиях. Активацию поверхности нельзя получить, осаждавая только один моноатомный слой — число необходимых слоев несколько десятков.

При электрокристаллизации (растворении) на поликристаллическом серебряном электроде выше описанные явления не будут протекать столь отчетливо, возможно, что скорость процессов будет определяться совсем другими причинами. При электрокристаллизации металлов в водных растворах электролитов считается, что кристаллизацию определяет соотношение между скоростью роста и адсорбцией примесей или чужеродных частиц [161], а значит и чистотой электролита. Возникают также осложнения из-за изменения поверхности электрода в ходе эксперимента, так что исследования для однозначного определения механизма реакции весьма затруднены. Очевидно, все это справедливо и для исследования процессов на обратимом серебряном электроде в твердом электролите.

5.2 Результаты постоянноточковых измерений

Целью постоянноточковых измерений явилось получение поляризационных кривых для серебряного электрода в твердых электролитах $PuAg_5I_6$ и $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ вблизи равновесного потенциала и сопоставление их с результатами переменноточковых экспериментов. Изучалось также влияние различных условий на характеристики серебряного электрода.

В качестве основного метода измерений использовали потенциодинамический метод, так как при циклическом изменении потенциала можно получить достаточно воспроизводимую поверхность электрода. Вольтамперные характеристики снимались в небольшом интервале по-

тенциалов, обычно $-20 \leq \varphi \leq 20$ мВ относительно серебряного электрода сравнения. При таких условиях не наблюдался рост дендритов осажденного серебра, что позволяло проводить длительные измерения с каждой ячейкой.

Результаты измерений сводятся к следующему – циклическая вольтамперная кривая во всех случаях имеет гистерезис (рис.5.1), токи в прямом ходе как в катодную, так и в анодную сторону больше, чем при возвращении к потенциалу нулевого тока (обратный ход). Гистерезис приводит к тому, что после анодной поляризации потенциал нулевого тока серебряного электрода сдвигается в анодную сторону, а после катодной – в катодную сторону. Эти смещения достигают $4 \div 10$ мВ, их величина, как и величина гистерезиса существенно увеличиваются при больших скоростях развертки (рис.5.2).

После двух – трех анодно–катодных циклов вольтамперные кривые становятся воспроизводимыми с достаточной степенью точности для данной ячейки.

При снятии потенциодинамических кривых нередко наблюдается их асимметрия, анодные токи растворения серебра обычно больше чем катодные (рис.5.3). С увеличением скорости развертки эти различия уменьшаются, а значения токов становятся больше.

В некоторых случаях на анодной поляризационной кривой при потенциале более 10 мВ наблюдается максимум, изгиб или площадка тока, которые однако не наблюдались при возвращении потенциала к нулевому току, т.е., о обратном ходе (рис.5.2, 5.4). Это явление видимо связано с изменением активности серебряного электрода, например, из-за растворения осажденного серебра в катодном цикле и начала растворения основного металла электрода, который проявляет меньшую активность.

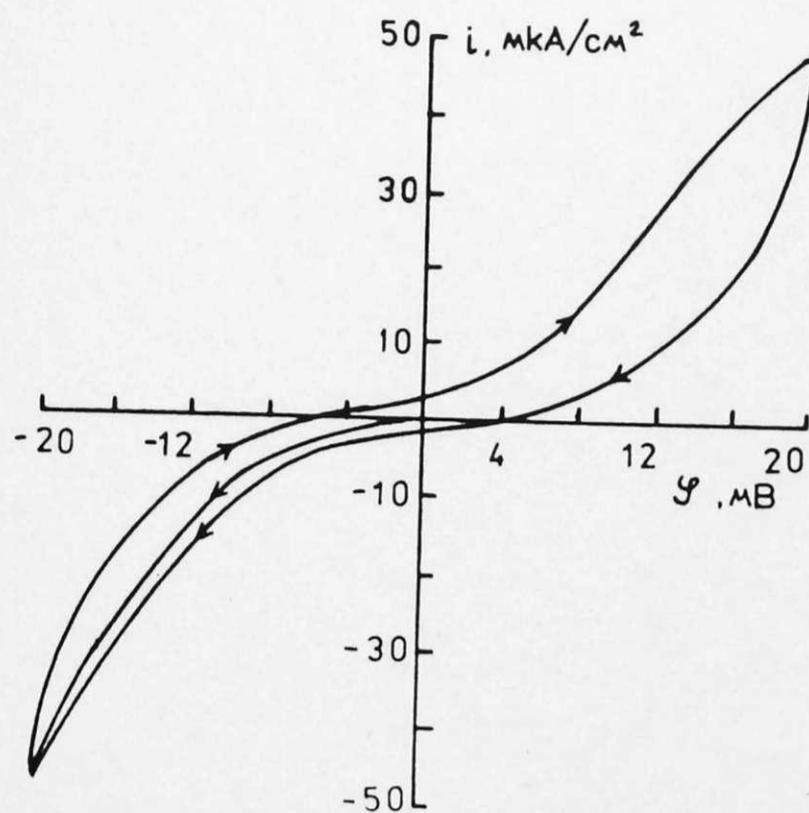


Рис.5.1 Циклические потенциодинамические кривые для $Ag/PyAg_5I_6$ при скорости развертки потенциала $v = 50$ мВ/мин

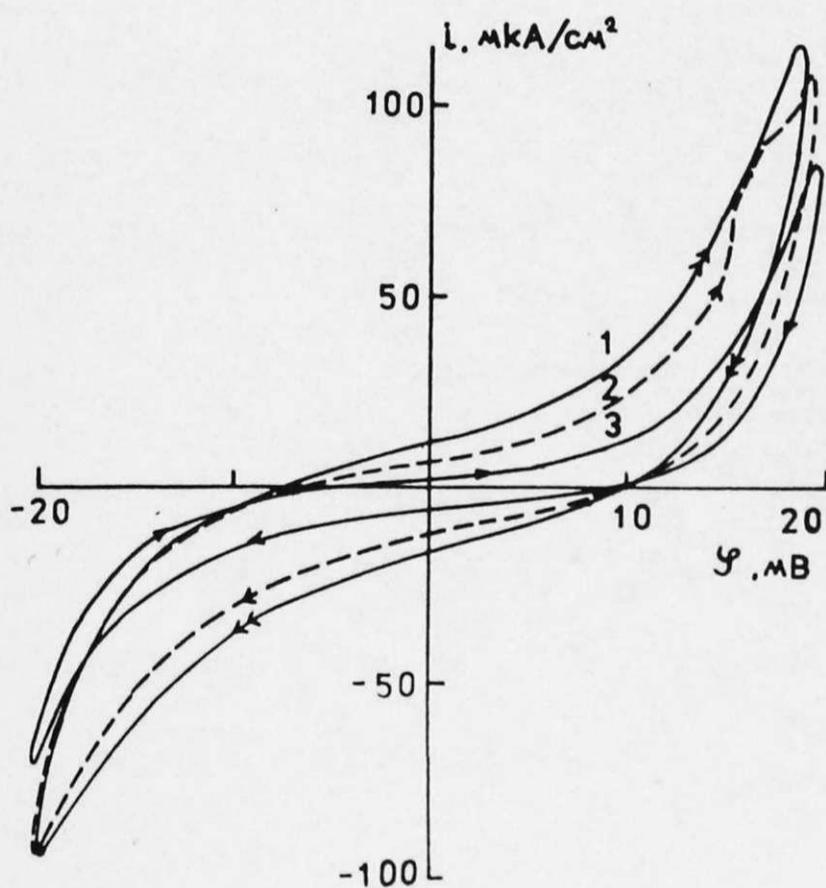


Рис.5.2 Циклические потенциодинамические кривые для $Ag/PyAg_5I_6$ при скоростях развертки потенциала: 1) 8 мВ/с, 2) 4 мВ/с, 3) 0,8 мВ/с

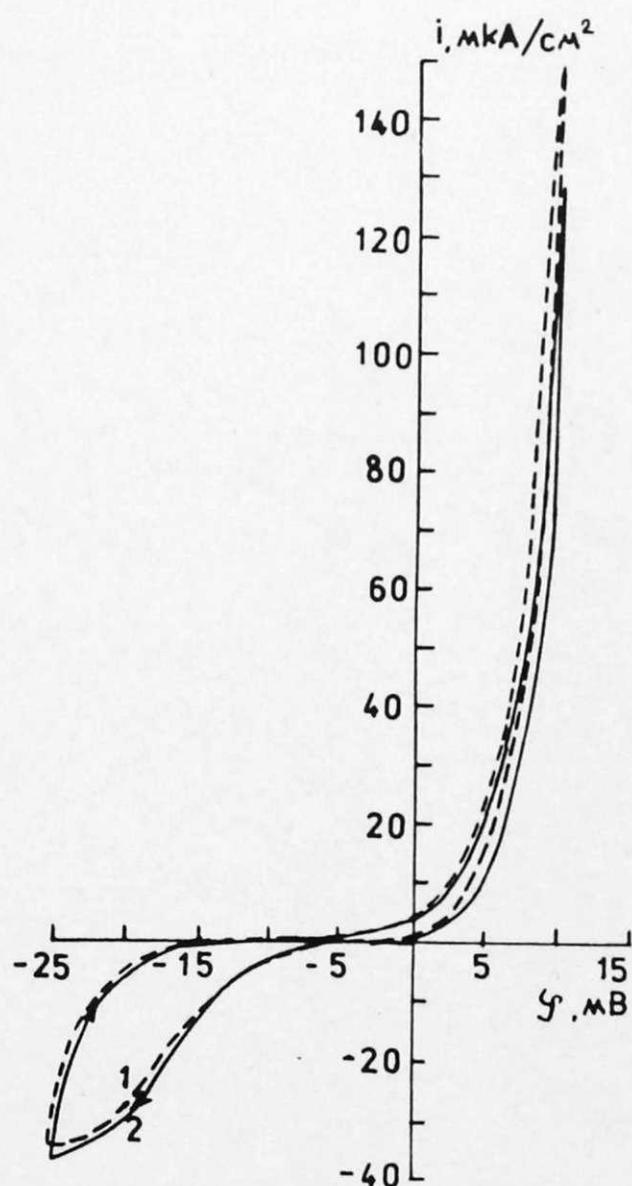


Рис. 5.3 Циклические потенциодинамические кривые $Ag/PyAg_5I_6$ с резко выраженной асимметрией. Скорость развертки потенциала 2 мВ/мин. Цифрами обозначены номера циклов

Из анализа вольтамперных кривых следует, что, как и для других систем серебро/твердый электролит с проводимостью по ионам серебра при комнатной температуре (например, Ag/Ag_4RbI_3 [138]), они не согласуются с теорией замедленного переноса заряда, т.е., при средних поляризациях до порядка 50 мВ не выполняется уравнение Батлера-Фольмера

$$\ln [i / (1 - \exp(-F\eta / RT))] = \ln i_0 + \frac{\alpha F}{RT} \eta \quad (5.30)$$

Это явление обычно связывают с возникновением зародышей в катодном процессе или образованием пустот при анодном растворении. Количественно описать такое явление весьма сложно. Из модели Арм-

стронга [162] при образовании и росте двумерных пустот (анодный процесс) следует зависимость (при $\alpha = 0,5$)

$$\ln [i / (1 - \exp(-F\eta/RT))^{2/3}] - \frac{2}{3} \frac{F}{RT} \eta = A - \frac{\gamma}{\eta}, \quad (5.31)$$

где A и γ — константы.

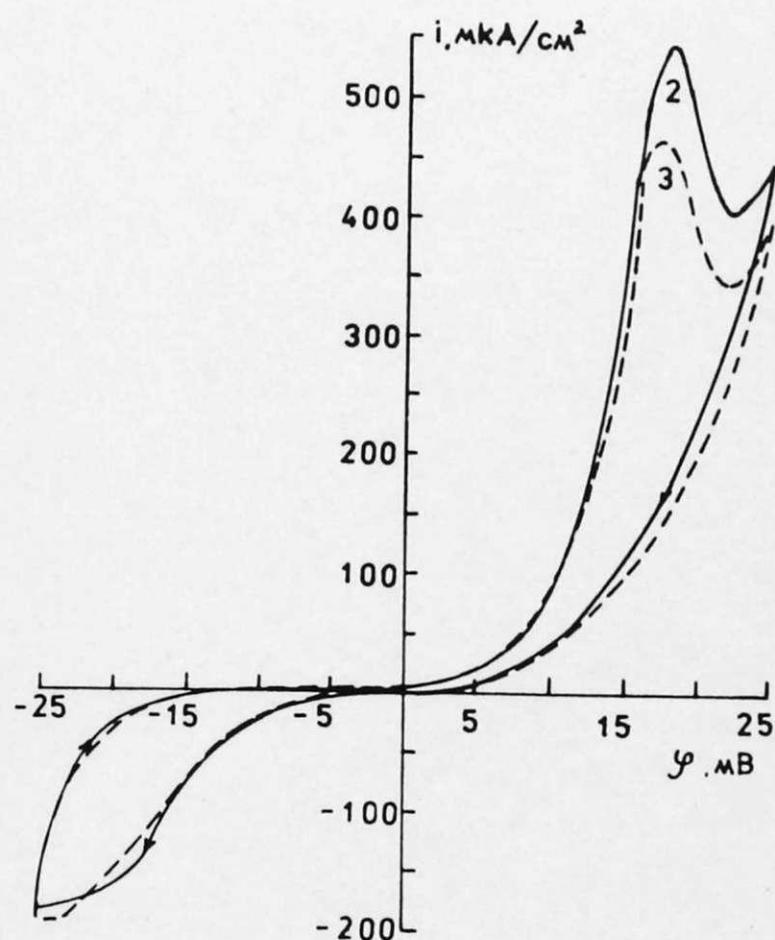


Рис. 5.4 Циклические потенциодинамические кривые для $Ag/PuAg_5I_6$ при скорости развертки потенциала $v = 10$ мВ/мин. Цифрами обозначены номера циклов

Зависимость (5.31) не выполняется в случае границ $Ag/PuAg_5I_6$, $Ag/Pu_5Ag_{18}I_{23}$, подобно, как и для $Cu/Cu_4RbCl_3I_2$ [163]. Можно попытаться описать границу Ag /серебропроводящий твердый электролит лишь при малых отклонениях от равновесия, когда систему можно считать линейной. При анализе результатов измерений границы Ag /пиридиновый электролит можно сопоставить сопротивление R_n , определяемое по наклону касательных к ветвям вольтамперных кривых при нулевом токе, т.е.

$$R_n = (d\eta/di)_{i=0} \quad (5.32)$$

с сопротивлением переноса заряда R_F из переменноточковых измерений для той же самой ячейки. Для различных условий эксперимента данные для границ $Ag/PuAg_5I_6$, $Ag/Pu_5Ag_{18}I_{23}$ собраны в таблице 5.2. Характерно, что во всех случаях поляризационное сопротивление R_n значительно (в $10 \div 250$ раз) превышает сопротивление переноса заряда R_F , найденное в переменноточковых измерениях. Можно заметить, что поляризационное сопротивление во время снятия потенциодинамических кривых уменьшается, стабилизируя свое значение после третьего цикла. Во многих случаях сопротивление R_n после анодного цикла меньше, чем после катодного.

Подобные эксперименты проводились для ячейки $Ag/Ag_4RbI_5/Ag$ — в этом случае также наблюдали гистерезис [138], однако в последующих циклах имелось пересечение кривых прямого и обратного хода при анодной поляризации, в этом случае поляризационное сопротивление весьма мало отличалось от $R_F + R_3$ [138]. Для ячеек

$Ag/PuAg_5I_6/Ag$, $Ag/Pu_5Ag_{18}I_{23}/Ag$ пересечения кривых не наблюдалось, что свидетельствует о некотором различии поведения границы с пиридиниевым электролитом.

Испытание границы $Ag/PuAg_5I_6$ при 60°C , что выше температуры фазового перехода (около 42°C) для $PuAg_5I_6$, показало, что обнаруженное различие R_n и R_F сохраняется и здесь. В нашем случае структурные особенности твердого электролита не определяют механизм осаждения и растворения серебра.

Причиной такого поведения ячейки может быть кислород, например, растворенный в металлическом серебре, хотя измерения импеданса для ячеек, собранных в воздухе и в инертной атмосфере (с предварительным отжигом серебра в вакууме), показали не слишком большие различия параметров. На постоянном токе сопротивление R_n несколько меньше для ячейки, собранной в атмосфере инертного га-

за с отоженными электродами, (таб.5.2). Влияние кислорода вряд ли можно считать главной причиной наблюдаемых эффектов, однако его воздействие полностью исключить очень трудно и с влиянием кислорода следует считаться.

Таблица 5.2.

Значения сопротивлений переноса заряда R_F и поляризации R_n для границ $Ag/PuAg_5I_6$ и $Ag/Pu_5Ag_{18}I_{23}$.

Электролит	$t, ^\circ C$	$v, \frac{mV}{мин}$	$R_F, \text{ Ом. см}^2$	$R_n, 10^3 \text{ Ом. см}^2$		
				Первый цикл, катодная ветвь	Третий цикл	
					После анодной поляризации	После катодной поляризации
$PuAg_5I_6$	20	2	120	30	9	6,6
		10			2,3	2,6
		50			1,8	1,5
		100			1,5	1,1
	60	10	17	1,0	0,3	0,5
		2			3,2	1,1
	20 ^{I)}	2	110	16	5,0	4,5
					24 ²⁾	35 ²⁾
$PuAg_5I_6 + 1\% [(CH_3)_4N]I_9$	22	10	39	1,0	0,4	0,8
		50			0,16	0,15
$Pu_5Ag_{18}I_{23}$	20	2	110		4	7
		10			2,6	5
		50			1,4	2,4
	20 ^{I)}	2	190	12	2	2,6
					14 ²⁾	23 ²⁾

1) отжиг серебряных электродов в вакууме при $450^\circ C$, сборка ячейки в инертной атмосфере,

2) кривые стационарной поляризации

Эффективно активировать серебряный электрод можно обработкой парами иода [I35, I64], что позволяет удалить оксидный слой с поверхности серебра. Обычно обработку проводят парами иода в токе аргона, при этом следует находить оптимальное время обработки (около 5 минут при комнатной температуре), при больших временах обработки поверхность серебра покрывается плохо проводящей пленкой AgI [I64].

Можно поступать иначе, вводя в состав электролита $PuAg_5I_6$ до I масс.% полииодида $[(CH_3)_4N]I_3$. Давление пара над этим полииодидом при $25^\circ C$ значительно меньше (около 6,6 Па) [I65], чем для чистого иода (41 Па). Это позволяло избежать покрытия серебра толстой пленкой иодистого серебра, о чем свидетельствовало незначительное изменение сопротивления ячейки по сравнению с ячейкой с чистым электролитом. Возможно также изучить влияние содержания полииодида на параметры границы. Измерения проводились на свежих ячейках, выдержанных не более суток.

Добавка полииодида сильно снижает сопротивление поляризации, это снижение примерно пропорционально содержанию полииодида (рис.5.5).

Переменноточковые измерения импеданса показали, что и значения R_F снижаются (2,5–3 раза) (рис.5.6), поэтому соотношение $R_F \ll R_n$ сохраняется (см. также табл.5.2).

Эквивалентная схема границы $Ag/PuAg_5I_6$ с добавкой полииодида не изменяется, меняются только численные значения параметров схемы в зависимости от содержания этой активирующей примеси (рис.5.6). Емкость C_1 показывает тенденцию к уменьшению, а C_2 – к увеличению при возрастании концентрации добавки. Можно предположить, что образуется небольшое количество AgI на поверхности серебра, из-за чего число адсорбируемых подвижных ионов серебра несколько уменьшается, а иодионов увеличивается (соответствует

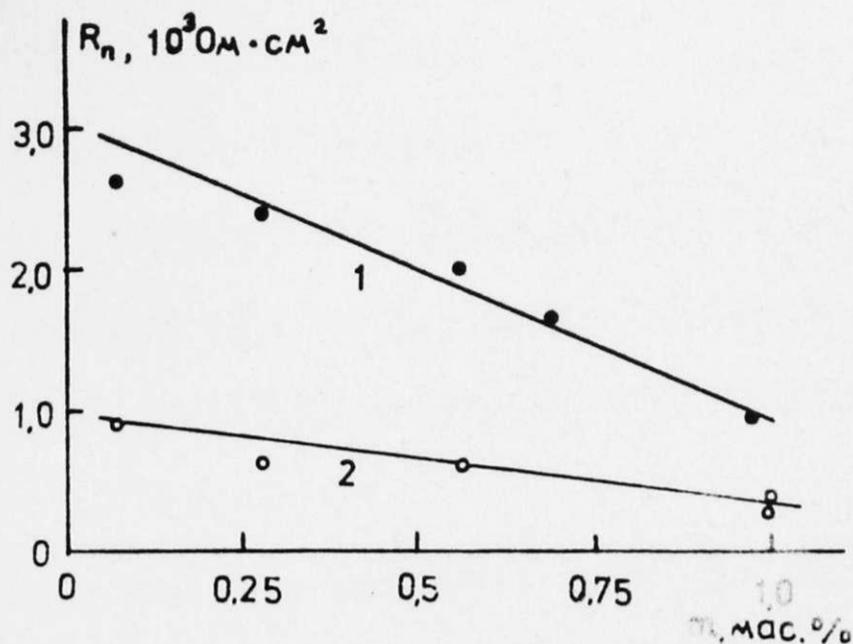


Рис. 5.5 Поляризационное сопротивление ячеек $\text{Ag}|\text{PyAg}_5\text{I}_6$ с различным содержанием полииодида $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{I}_3$ при скорости развертки потенциала $v = 10$ мВ/мин,

1 — первый цикл после катодной поляризации,
2 — второй цикл после анодной поляризации.

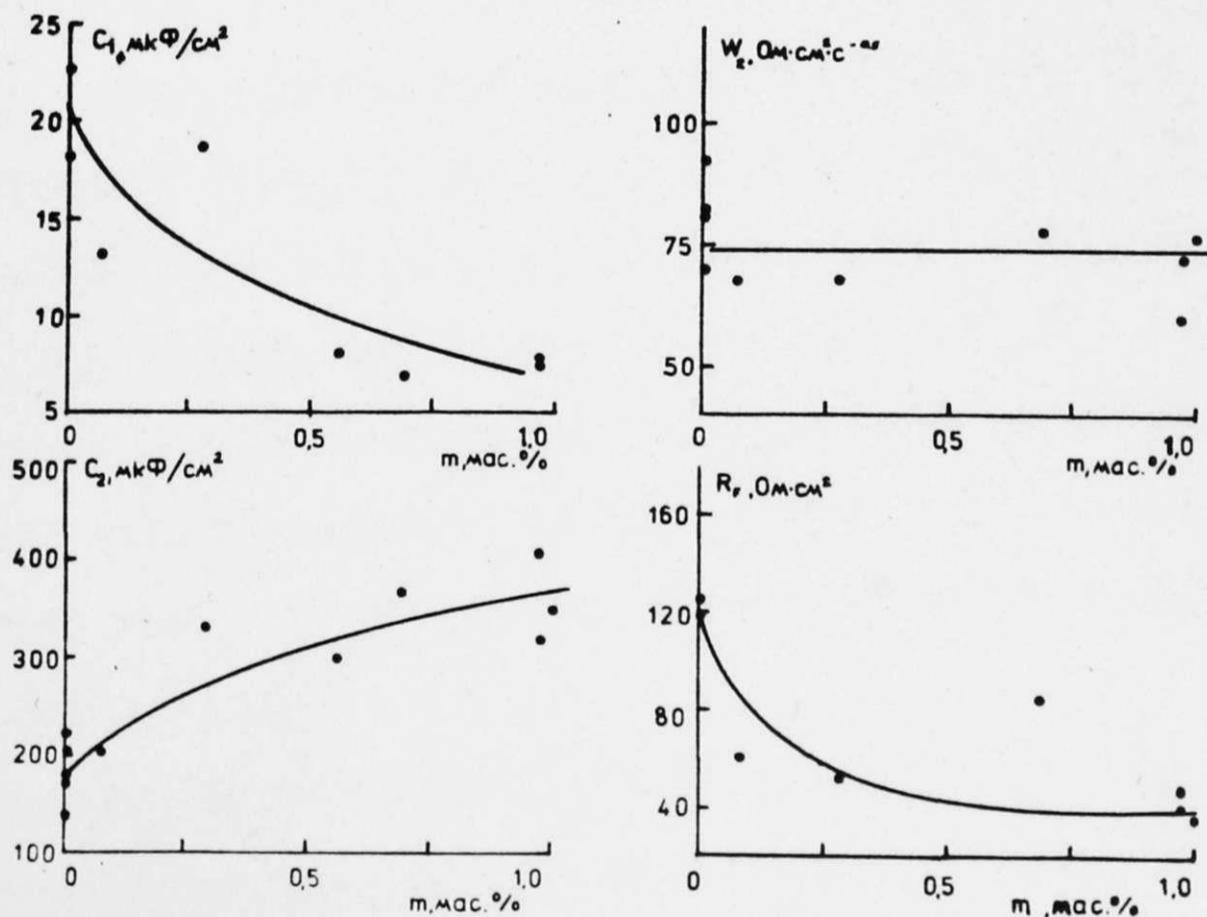


Рис. 5.6 Зависимость параметров импеданса (C_1 , R_f , W_2 , C_2) границы $\text{Ag}|\text{PyAg}_5\text{I}_6$ от содержания $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{I}_3$ в электролите

изменению C_1 и C_2).

Сопротивление переноса заряда достаточно быстро уменьшается уже при концентрациях $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{I}_3$ порядка 0,1% (рис.5.6). При дальнейшем увеличении концентрации добавки значение R_F стабилизируется. Сопротивление поляризации R_n в свою очередь снижается приблизительно линейно от концентрации добавки. Это означает, что сопротивления R_n и R_F характеризуют две разных стадии процесса (в ходе электрокристаллизации / растворения) серебра.

Постоянная Варбурга W_2 меняется мало во всем интервале концентраций полииодида (рис.5.6), что позволяет предположить, что концентрация и подвижность неосновных носителей заряда существенно не меняются по сравнению с чистым PyAg_5I_6 . При добавке полииодида эквивалентная схема электродных процессов остается такой же, а параметры изменяются не очень сильно. Это позволяет заключить, что на электродный процесс могут влиять микроколичества примеси в составе также чистого электролита PyAg_5I_6 (например, из-за разложения небольшого количества PyI в процессе синтеза). В ходе разложения иодида пиридиния образуется сложная смесь продуктов, среди которых имеется иод, возможно и пиридин, полииодиды пиридиния.

Из экспериментальных данных следует, что небольшая добавка полииодида с весьма низким давлением пара иода в электролит значительно улучшает работу серебряного электрода вблизи равновесного потенциала.

Уменьшение сопротивления поляризации R_n от скорости развертки потенциала при быстром снятии кривой может свидетельствовать о двух эффектах.

Во первых - о зарядении двойного слоя, которое при токах порядка нескольких $\text{мкА}/\text{см}^2$ может дать ощутимый вклад в общую вели-

чину тока. Задача отделить вклад процессов заряда двойного слоя как по основным, так и по неосновным носителям заряда достаточно сложная, учитывая то обстоятельство, что величина и состояние поверхности меняются в ходе циклирования для разных участков кривой.

Об эффекте заряжения двойного слоя может свидетельствовать увеличение петли гистерезиса при возрастающей скорости развертки потенциала (рис.5.2). Снимая стационарные кривые поляризации можно пытаться отделить этот эффект заряда-разряда двойного слоя, однако в этом случае главным становится другой процесс — процесс адсорбции примесей на свежую поверхность серебра и тем самым уменьшение активности электрода. На это указывают малые значения токов (рис.5.7) и большое сопротивление поляризации (табл.5.2) для стационарных поляризационных кривых. Деактивация поверхности металла из-за адсорбции примесей в процессе осаждения металла часто встречается в работах с растворами электролитов [161].

Процесс деактивации также должен влиять на гистерезис тока из-за уменьшения активности свежих участков электрода, и на сдвиг потенциала от равновесного значения при нулевом токе.

Подробнее рассмотрим кривые стационарной поляризации вблизи равновесного потенциала. Линейный участок поляризационной кривой весьма мал, обычно этот интервал — несколько милливольт (рис.5.8), но для кривых с резко выраженной асимметрией он значительно сокращается до значения $|i_2| < 1 \text{ мВ}$ (рис.5.9).

В гл.5.1. было показано, что такую асимметрию нельзя объяснить ни одной из общепринятых теорий электрокристаллизации как с постоянным, так и зависимым от потенциала расстоянием между местами роста. Можно предположить, что в таких случаях внедрение атомов серебра в кристаллическую решетку электрода протека-

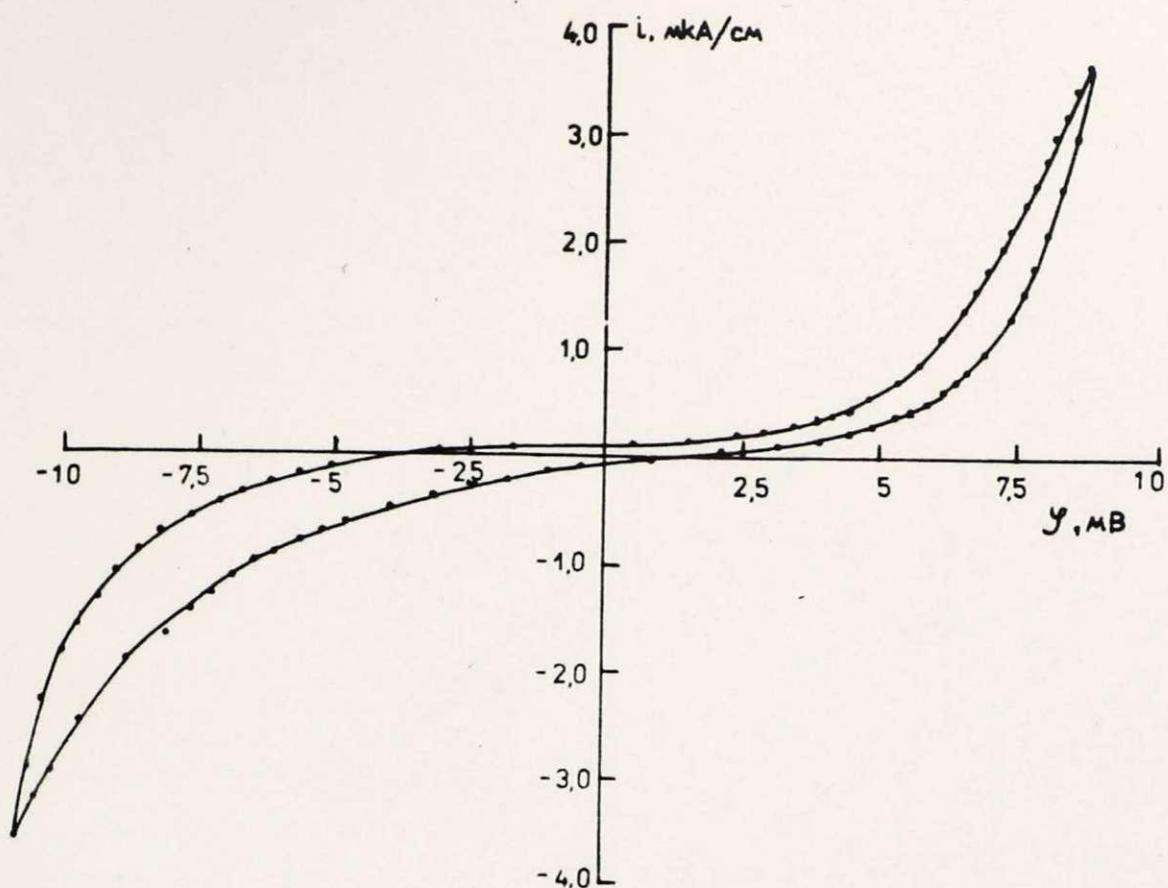


Рис. 5.7 Стационарная циклическая поляризационная кривая для $Ag/PuAg_5I_6$

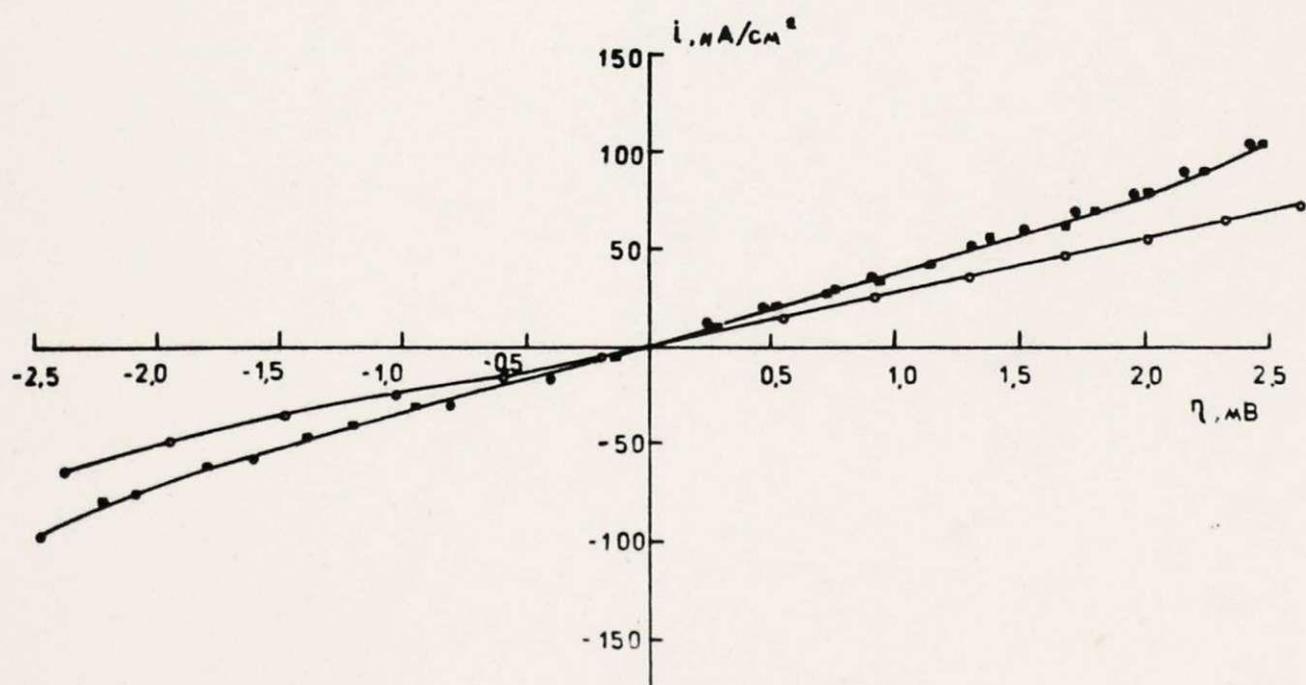


Рис. 5.8 Участки вольтамперных кривых для $Ag/PuAg_5I_6$ вблизи равновесного потенциала

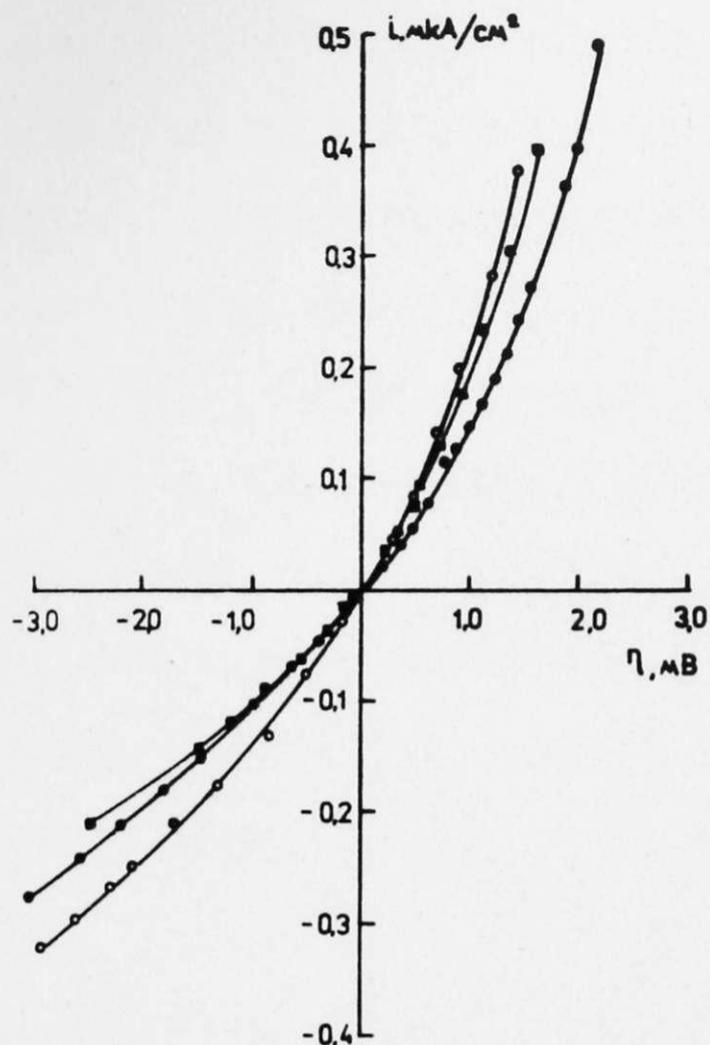


Рис.5.9 Стационарные вольтамперные кривые для $Ag/Py_5Ag_{18}I_{23}$

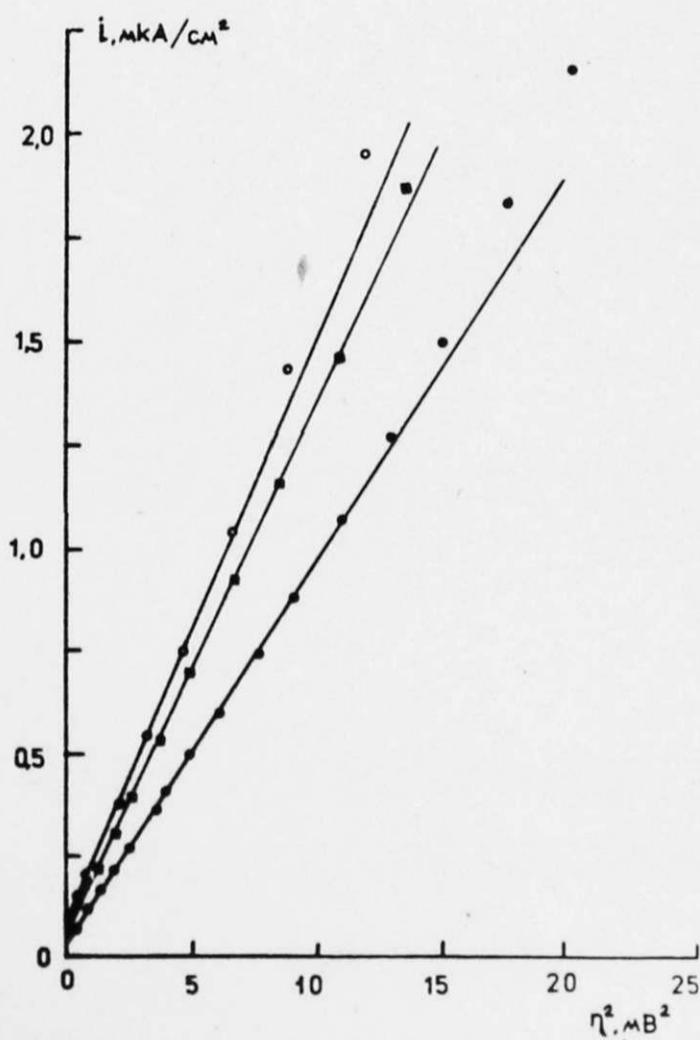


Рис.5.10 $i - \eta^2$ зависимость для $Ag/Py_5Ag_{18}I_{23}$ (данные рис.5.9)

ет либо с большими затруднениями, чем анодное растворение, либо осаждение происходит на меньшем числе активных мест, чем растворение. Отклонения анодных поляризационных кривых при малых потенциалах от линейности можно объяснить зависимостью χ_0 от потенциала типа $\chi_0 \sim 1/\eta$, тогда для обеих теорий электрокристаллизации получаем $i - \eta^2$. Такая зависимость характерна для границ $Ag/PuAg_5I_6$ и $Ag/Pu_5Ag_{18}I_{23}$ (рис. 5.10, 5.11), как и для Ag/Ag_4RbI_5 [156], она хорошо выполняется в интервале анодных поляризаций 1–4 мВ. В некоторых случаях она справедлива и для катодных поляризаций (рис. 5.12).

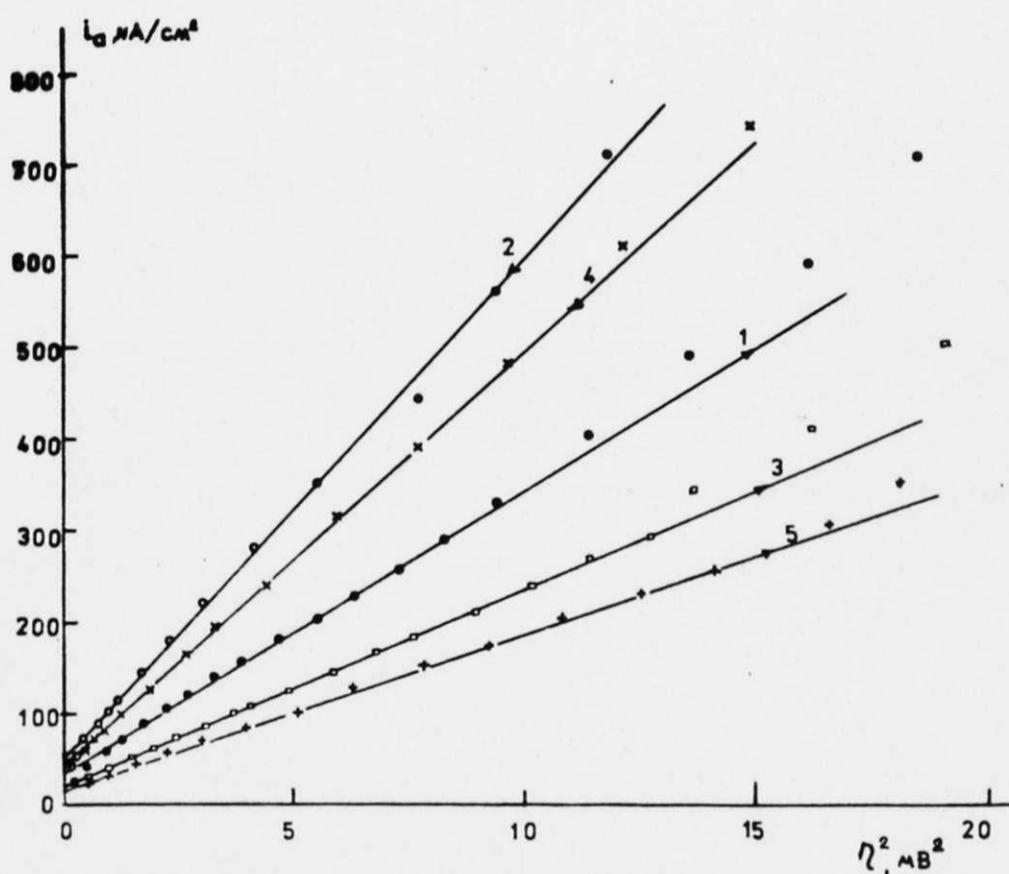


Рис. 5.11 $i - \eta^2$ зависимость для анодных поляризационных кривых границы $Ag/Pu_5Ag_{18}I_{23}$. Цифрами обозначена последовательность снятия кривых

Из рис. 5.11 видно, что имеет значение также направление изменения потенциала при снятии кривых. При катодной поляризации

соотношение $i - \eta^2$ выполняется лучше, если начинать измерения с более отрицательных потенциалов. Для анодной поляризации это соотношение хорошо выполняется независимо от направления снятия кривых. Однако в обратном ходе $i - \eta^2$ кривые показывают больший наклон, чем в прямом ходе (рис. 5. II). Это означает, что при анодных поляризациях более 4 мВ отклонения от $i - \eta^2$ зависимости связаны с увеличением числа активных центров, которые сохраняются и в обратном направлении снятия кривых.

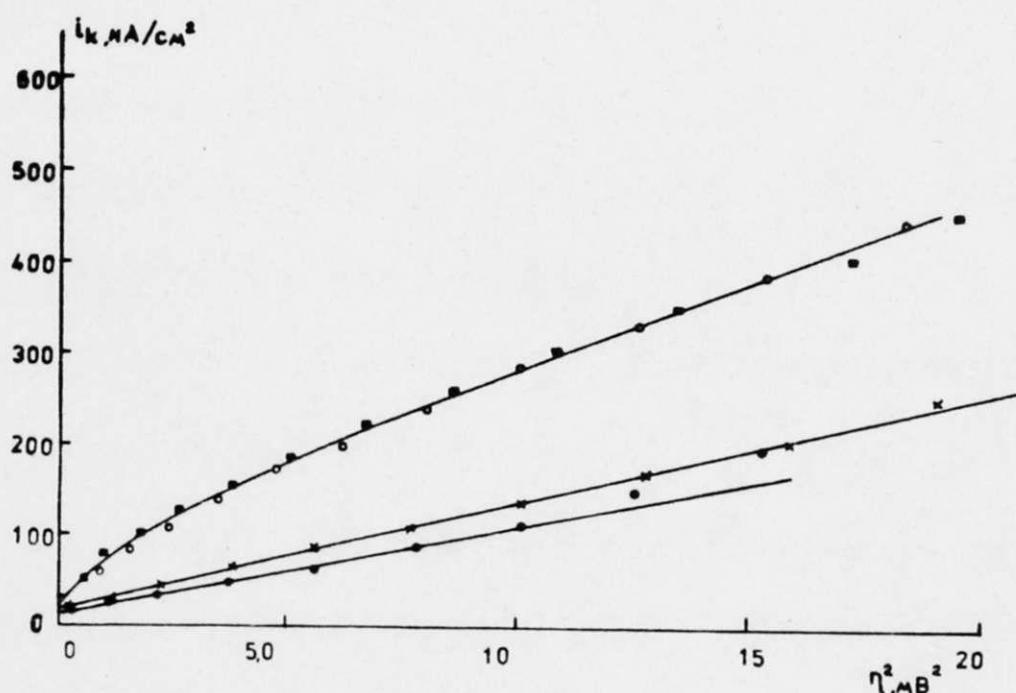


Рис. 5. I2 $i - \eta^2$ зависимость для катодных поляризационных кривых границы $Ag / PyAg_5I_6$

Так как соответствующие количества электричества малы (менее 0,1 монослоя для каждой точки в пересчете на всю поверхность электрода), то можно предположить, что растворение (осаждение) в основном идет на активных местах, занимающих небольшую долю поверхности электрода. В этом случае предпочтение следует отдавать прямому механизму выхода атомов из серебра, хотя и по-

верхностная диффузия может играть некоторую роль в этом процессе.

Небольшая длина линейного участка поляризационной кривой не позволяет делать обоснованный выбор механизма. Для механизма поверхностной диффузии из уравнений (5.7) и (5.8) следует

$\lambda_0/x_0 \approx R_F/R_n$ для прямого механизма следовало ожидать $R_n \approx R_F$. Соотношение $R_F \ll R_n$ как будто указывает на преобладающую поверхностную диффузию, но зависимость R_n от условий снятия поляризационных кривых (скорость развертки потенциала) вряд ли можно объяснить просто изменением λ_0 или x_0 .

По данным работы [154] в начале гальваностатической кривой для Ag/Ag_4RbI_5 наблюдается зависимость $\eta - \sqrt{t}$, отвечающая диффузионному процессу. Возможно, что R_n может включить значительную диффузионную составляющую.

Зависимости $i - \eta^2$ наблюдали на монокристаллическом серебряном электроде в водном растворе 6 М $AgNO_3$ для процесса осаждения серебра [149], для которого достаточно надежно доказан прямой механизм. Для механизма поверхностной диффузии пример $i - \eta^2$ зависимости для водных растворов в литературе найти не удалось.

Из приведенных результатов и аргументов следует, что процесс осаждения (растворения) серебра на серебряном электроде в твердых электролитах $PuAg_5I_6$ и $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ достаточно сложен. Доказать на основе имеющихся результатов преимущество одного из двух механизмов невозможно.

Для объяснения полученных результатов следует допустить, что вблизи равновесного потенциала активна лишь небольшая часть поверхности (винтовые дислокации, другие неоднородности решетки). Образование адатомов протекает довольно легко, но их встраива-

ние (выход) в активные места происходит значительно труднее.

Так как измерения на переменном токе велись до частот не ниже 100 Гц, то количество электричества, потребленное для образования адатомов, столь мало, что происходят лишь колебания числа адатомов на поверхности, а их встраивание (выход) в кристаллическую решетку почти не происходит. На переменном токе параллельно процессам заряда двойного слоя по основным и неосновным носителям происходит только перенос заряда типа $Ag^{+} + e \rightleftharpoons Ag$. При протекании постоянного тока определяющим становится процесс кристаллизации на активных местах. Лимитирующим здесь может быть как диффузия адатомов, так и их вхождение в кристаллическую решетку. Возможно, что сопротивление R_F определяет ток обмена при образовании адатомов на всей поверхности, а сопротивление R_n — ток обмена прямого переноса только на активных местах. Так как сопротивление R_n зависит от скорости развертки потенциала, то возможна также лимитирующая роль диффузии атомов серебра к местам роста, диффузии могут препятствовать адсорбированные примеси на поверхности электрода из объема электролита. Для пассивации поверхности металла часто требуется менее монослоя адсорбированной примеси [166], необходимо лишь покрыть активные места. Этот слой не является прочным, так как при поляризациях несколько милливольт ток резко возрастает (нарушается линейность зависимости), что связано с разрушением этого слоя в некоторых активных местах.

Отметим также значительное влияние качества контакта между двумя твердыми телами на кинетику электродного процесса. Доказательством этого может служить снижение поляризации при амальгамировании Ag электрода [141, 167–170]. Например, для границы $Ag(Hg)/Ag, SI$ отмечено, что поляризация обусловлена только омическим падением потенциала до плотностей тока 3 mA/cm^2 [167, 168].

Измерения проводимости $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ проводили с помощью амальгамированного серебряного электрода и при этом не наблюдали признаков разложения электролита до $100^{\circ}C$ как в поликристаллическом [83], так и в монокристаллическом состоянии [77].

Амальгама серебра легко образуется в обычных условиях в контакте серебра с ртутью [171]. Реакция начинается со смачивания металла ртутью, затем происходит медленная ее диффузия в объем металла. Ртуть легко проникает под оксидную пленку и тем самым активизирует серебряный электрод.

Растворимость серебра в ртути довольно низка — около 0,035 мас.%, но растворимость ртути в серебре доходит до 45 мас.%. В фазовой диаграмме $Hg-Ag$ отмечается интерметаллические соединения $AgHg$, Ag_5Hg_8 и менее изученные Ag_2Hg_3 и Ag_3Hg_4 [171]. Амальгамный серебряный электрод имеет сложный состав, из-за изменения соотношения ртути и серебра, малой скорости образования амальгамы, влияния внешних условий, таких как температура и давление (в последнем случае часть ртути выжимается с электродной поверхности, соприкасающейся с электролитом).

Измерения проводились с электродами, спрессованными из порошка серебра под давлением 350 МПа в стальной прессформе. Электроды амальгамировали каплей ртути и затем помещали в ячейку, в которой предварительно был запрессован твердый электролит $PuAg_5I_6$. Потенциал амальгамированных электродов составлял около 85 мВ против серебряного электрода сравнения.

Для приготовленной ячейки проводили постоянноточковые измерения как в потенциостатическом, так и потенциодинамическом режимах. Было установлено, что зависимость тока от потенциала почти прямолинейна (рис. 5.13 и 5.15); до токов порядка 5 mA/cm^2 , поляризационное сопротивление только ненамного больше сопротивления электролита между рабочим электродом и электродом сравнения. Для

испытанной ячейки (площадь электродов $0,2 \text{ см}^2$) R_3 составляло 14 Ом , а поляризационное сопротивление при скоростях развертки от 10 до 100 мВ/мин составляло $22 \pm 1 \text{ Ом}$. Для стационарных кривых поляризационное сопротивление несколько больше — 24 Ом .

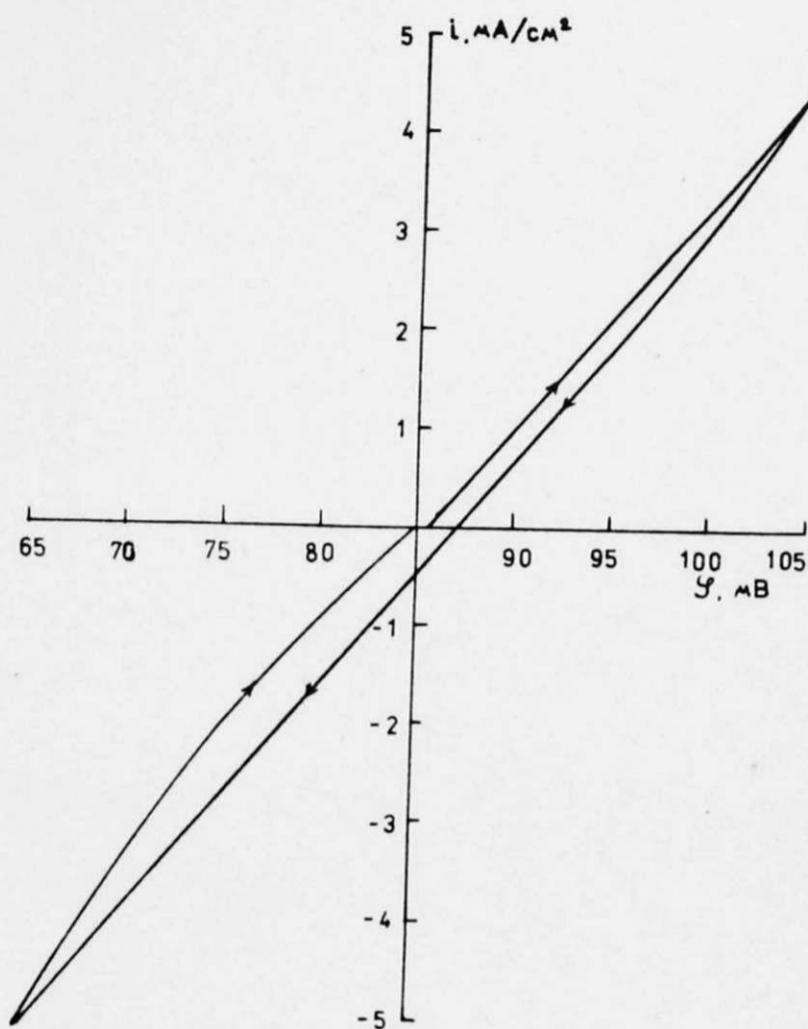


Рис. 5.13 Циклическая потенциодинамическая кривая для $\text{Ag(Hg)/Py Ag}_5 \text{I}_6$ при скорости развертки потенциала 10 мВ/мин

Слабая зависимость сопротивления от условий получения кривых показывает, что процессу электрокристаллизации отвечает активное сопротивление $R_F' \approx 1,6 \text{ Ом.см}^2$, которое на два порядка меньше, чем полученное для $\text{Ag/Py Ag}_5 \text{I}_6$ с гладким серебряным электродом. Из потенциостатических кривых следует, что стационарное значение тока устанавливается за время порядка $1-2$ минут (рис. 5.14). За это время через границу протекает достаточно большое количество электричества, так что количество серебра на границе с твердым электролитом меняется. Возможна достаточно большая роль диффузии серебра в амальгированном электроде. Поэтому в общем сопротивле-

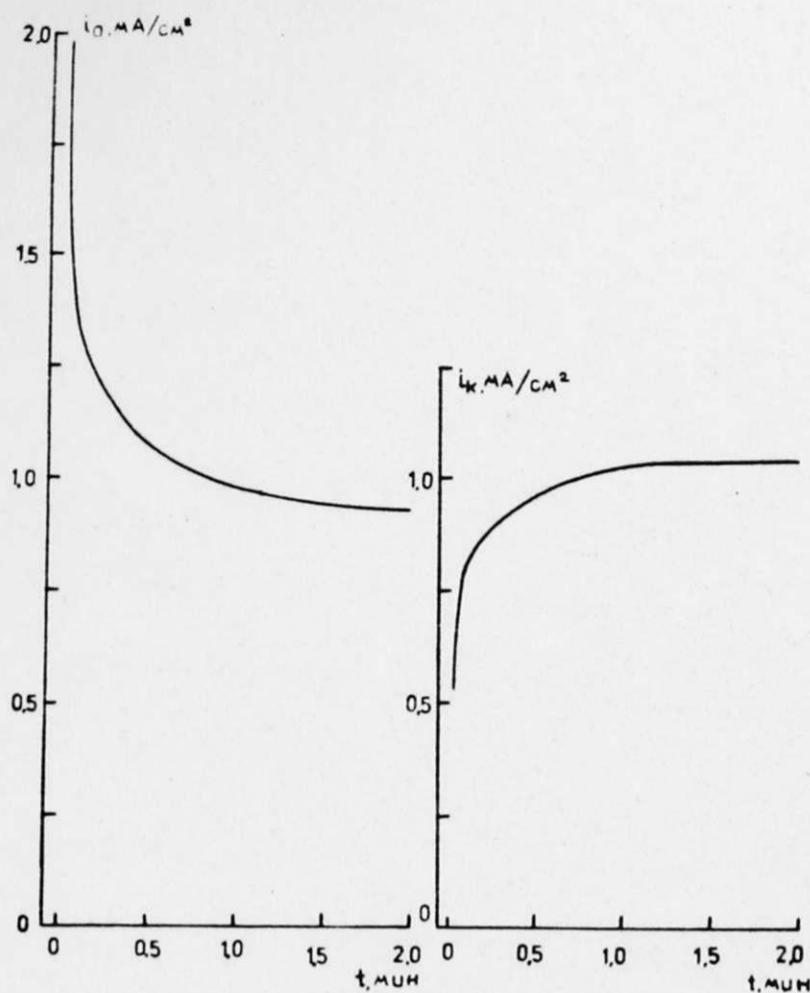


Рис. 5.14 Зависимость тока от времени для $\text{Ag}(\text{Hg})$ электрода в PyAg_5I_6 при потенциалах $\eta_a = 4,9$ мВ и $\eta_k = 5,3$ мВ

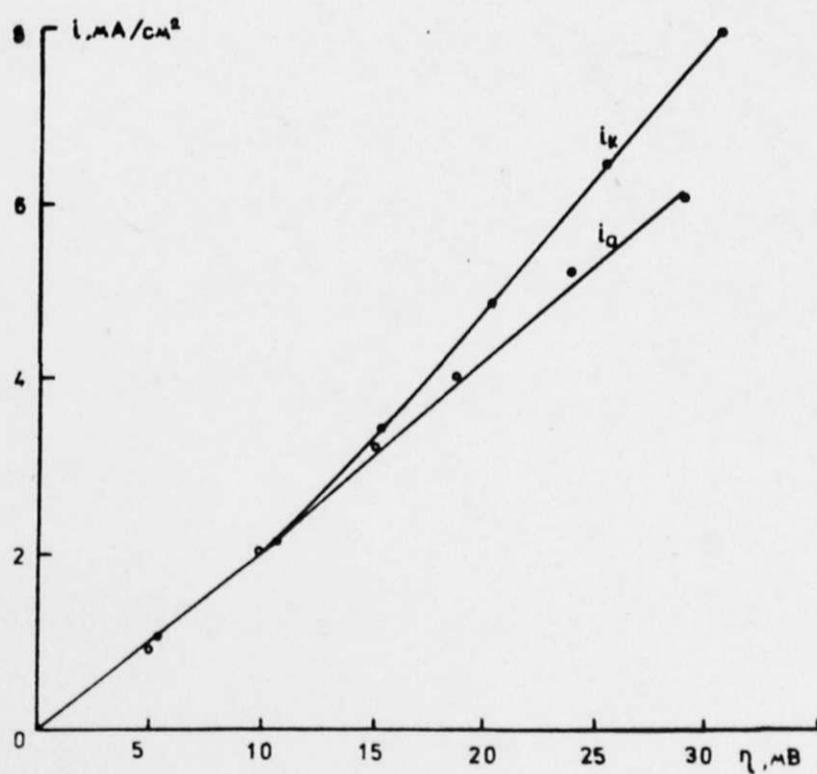


Рис. 5.15 Стационарные вольтамперные кривые для $\text{Ag}(\text{Hg})/\text{PyAg}_5\text{I}_6$

нии R_f' возможна некоторая составляющая, отвечающая процессу диффузии.

Амальгированный электрод оказывается значительно активнее обычно применяемых в исследованиях серебряных электродов. Для такого электрода устранена возможная пассивация, связанная с оксидным слоем. Адсорбция примесей на $Ag(Hg)$ электрод действует значительно слабее, такой электрод обеспечивает очень хороший контакт с твердым электролитом. Из-за этих факторов на жидком или полужидком электроде затруднений для кристаллизации и растворения серебра существенно меньше.

Экспериментальные данные показывают сложность процессов на серебряном электроде в твердых электролитах $PuAg_5I_6$ и $Pu_5Ag_{18}I_{23}$. Результаты измерений на переменном и постоянном токе характеризуют разные стороны этих процессов. Импедансные измерения позволяют изучить быстрые, связанные с движением основных носителей заряда (ионы Ag^+), и более медленные процессы, связанные с адсорбцией и диффузией неосновных носителей. Постоянноточковые измерения характеризуют процессы электрокристаллизации, на которые могут влиять неосновные носители заряда, а также адсорбция примесей. Требуется разработка методов, позволяющих связать результаты переменноточковых и постоянноточковых измерений. Этому в некоторой мере могут служить импульсные методы изучения границы электрод/электролит.

5.3. Потенциостатические импульсные измерения с малой амплитудой сигнала

Распространенным способом получения информации о кинетике электродных процессов является потенциостатический импульсный метод. Этот метод позволяет изучать процессы как при малых временах (определение емкости двойного слоя, сопротивления элект-

тролита), так и при относительно больших временах, например, при исследовании процесса диффузии. Импульсные измерения с малой амплитудой сигнала при линейности отклика на воздействие позволяют получать такую же информацию как импедансный метод [172]. В принципе возможно изучение медленно протекающих процессов в твердых электролитах, чему соответствует расширение диапазона частот в сторону низких частот.

Для анализа результатов импульсных измерений с малой амплитудой потенциала требуется:

- 1) из временной зависимости тока $i(t) - t$ в широком диапазоне времен получить спектр импеданса электрода в достаточно большом интервале частот,
- 2) описать $i(t) - t$ зависимость для разных эквивалентных цепей в импульсе потенциала.

Так как метод расшифровки импедансных данных хорошо отработан для систем различной сложности, то вполне реально получить характеристики электродных процессов и из импульсных измерений, используя всю в них содержащуюся информацию.

Аналитическое описание $i(t) - t$ функции позволяет определить интервал времен, в котором действительна предполагаемая эквивалентная схема, выявить области применения разных приближений и упрощений, отделить параллельные процессы и т.п., позволяя произвести операции контроля и коррекции в каждом конкретном случае.

В общем случае при нулевых начальных условиях (отсутствие токов и заряда во всех ветвях схемы в начальный момент времени) для линейных цепей имеем [173]:

$$I(j\omega) = E(j\omega) / Z(j\omega), \quad (5.33)$$

где $I(j\omega)$, $E(j\omega)$ обозначают Фурье преобразования временных функций тока и потенциала, $Z(j\omega)$ - импеданс цепи.

Для ступеньки потенциала

$$E(j\omega) = E/j\omega \quad (5.34)$$

Из формул (5.33) и (5.34) получаем

$$Z(j\omega) = \frac{E}{j\omega I(j\omega)} \quad (5.35)$$

Для нахождения $I(j\omega)$ следует сделать одностороннее преобразование Фурье для временной функции тока, т.е., вычислить интеграл

$$I(j\omega) = \int_0^{\infty} i(t) \exp(-j\omega t) dt \quad (5.36)$$

или

$$I(j\omega) = \int_0^{\infty} i(t) \cos \omega t dt - j \int_0^{\infty} i(t) \sin \omega t dt \quad (5.36a)$$

Так как для твердоэлектролитных систем $i(t)$ - t зависимость близка к экспоненциальной, то выбираем аппроксимацию этой функции кусками экспонент. Это, согласно Пилла [172], хорошее приближение для вычисления $I(j\omega)$ при использовании $i(t)$ - t зависимости с неравномерно деленной осью времени в потенциостатическом импульсе.

Для реальной части $I(j\omega)$ имеем:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} I(j\omega) = & \frac{i(t_2)}{a_1^2 + \omega^2} [a_1 \cos \omega t_2 + \omega \sin \omega t_2] - \\ & - \frac{K a_1}{a_1^2 + \omega^2} + \sum_{n=3}^N \left\{ \frac{i(t_n)}{a_{n-1}^2 + \omega^2} [a_{n-1} \cos \omega t_n + \omega \sin \omega t_n] - \right. \\ & \left. - \frac{i(t_{n-1})}{a_{n-1}^2 + \omega^2} [a_{n-1} \cos \omega t_{n-1} + \omega \sin \omega t_{n-1}] \right\} \quad (5.37) \end{aligned}$$

Для мнимой части $I(j\omega)$ соответственно можно написать:

$$\begin{aligned} \operatorname{Im} I(j\omega) = & \frac{i(t_2)}{a_1^2 + \omega^2} [a_1 \sin \omega t_2 - \omega \cos \omega t_2] + \\ & + \frac{K \omega}{a_1^2 + \omega^2} + \sum_{n=3}^N \left\{ \frac{i(t_n)}{a_{n-1}^2 + \omega^2} [a_{n-1} \sin \omega t_n - \omega \cos \omega t_n] - \right. \\ & \left. - \frac{i(t_{n-1})}{a_{n-1}^2 + \omega^2} [a_{n-1} \sin \omega t_{n-1} - \omega \cos \omega t_{n-1}] \right\} - \frac{i(t_{\infty})}{\omega} \quad (5.38) \end{aligned}$$

Здесь

$$a_n = \frac{\ln [i(t_{n+1})/i(t_n)]}{t_{n+1} - t_n}, \quad (5.39)$$

$$K = i(t_2) / \exp(a_1 t_1),$$

$i(t_\infty)$ обозначает стационарное значение тока.

Преимущество этого алгоритма в том, что для вычисления $I(j\omega)$ необходимо небольшое число точек (минимум три-четыре точки на порядок t), значит в эксперименте нужно сделать относительно немного измерений. Другой способ вычисления интеграла (5.36) формулой трапеций требует много точек (порядка 10^3), которые можно получить накоплением результатов в памяти ЭВМ [I74], для получения необходимой точности требуется повторить измерения около 100 раз.

Диапазон частот, в котором можно вычислить $I(j\omega)$, ограничивается диапазоном времен, при которых сделаны измерения. Если не достигнуто стационарное значение тока, то приблизительные границы оцениваются $\omega_{gr} \approx 1/t_{gr}$, где t_{gr} — наибольшее и наименьшее значение времен измерений (например, когда $i(t) - t$ действительно соответствует экспоненциальной зависимости для последовательной RC цепи). Для более сложных цепей область используемых частот сокращается. Для $i(t) - 1/\sqrt{t}$ (процесс диффузии) сокращение особенно сильно.

Далее получим $i(t) - t$ зависимость для ступеньки потенциала для разных линейных цепей. Исходя из подобия преобразований Фурье и Лапласа, член $j\omega$ в уравнениях (5.33 – 5.35) можно заменить параметром μ , что значительно облегчает дальнейший анализ [I73].

В конечном виде для потенциостатической ступеньки получаем [I75]

$$I(\mu) = \frac{E}{\mu Z(\mu)} = \frac{E}{\mu} Y(\mu) \quad (5.40)$$

где $Y(\mu)$ — операторный адмитанс цепи.

Линейность системы требует $I(\mu) \sim E$, тогда можно пользоваться эффективной проводимостью $I(\mu)/E$. Нахождение временной функции $i(t)$ требует обратного преобразования Лапласа для $I(\mu)$.

Рассмотрим эквивалентную цепь для обратимого электрода в твердом электролите по основным носителям заряда (рис.4.5). Схема А (рис.5.16) отличается от полной схемы отсутствием R_2 . Это приближение оправдано тем, что при комнатной температуре R_2 близко к нулю.

Для этой цепи

$$i(t)/E = \frac{1}{R_3 + R_F} + \frac{1}{R_3} \left[\frac{m_1}{d_1} \mathfrak{F}(d_1 \sqrt{t}) + \frac{m_2}{d_2} \mathfrak{F}(d_2 \sqrt{t}) + \frac{m_3}{d_3} \mathfrak{F}(d_3 \sqrt{t}) \right] \quad (5.41)$$

Здесь

$$\begin{aligned} m_1 &= \frac{f - ed_1}{(d_3 - d_1)(d_2 - d_1)}, \\ m_2 &= \frac{ed_2 - f}{(d_2 - d_1)(d_3 - d_2)}, \\ m_3 &= \frac{f - ed_3}{(d_3 - d_1)(d_3 - d_2)}. \end{aligned} \quad (5.42)$$

d_1, d_2, d_3 равны корням кубического уравнения

$$x^3 + ax^2 + bx + c = 0$$

взятыми с противоположными знаками.

Отметим, что

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{\bar{W}_2} \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right), \\ b &= \frac{1}{C_1} \left(\frac{1}{R_F} + \frac{1}{R_3} \right), \\ c &= \frac{1}{C_1 C_2 \bar{W}_2} \left(\frac{1}{R_F} + \frac{1}{R_3} \right), \end{aligned} \quad (5.43)$$

$$e = \frac{1}{R_3 C_1}, \quad f = \frac{1}{R_3 C_1 C_2 \bar{W}_2}$$

Функция $\mathfrak{F}(x) = \exp(x^2) \operatorname{erfc} x$ характерна для цепей, включающих импеданс диффузии, ее свойства рассмотрим ниже.

В некоторых случаях для границы твердый электролит/инертный электрод эквивалентная схема отличается отсутствием сопротивления R_F , например, $C/Ag_4 RbI_5$, $C/Ag_7 Et_4 NI_8$ [105, 176]. Поскольку сопротивление переноса заряда R_F в измерениях импеданса для обратимого электрода в основном чувствуется при низких частотах, то можно оценить время, за которое наблюдаются эффекты заряжения двойного слоя.

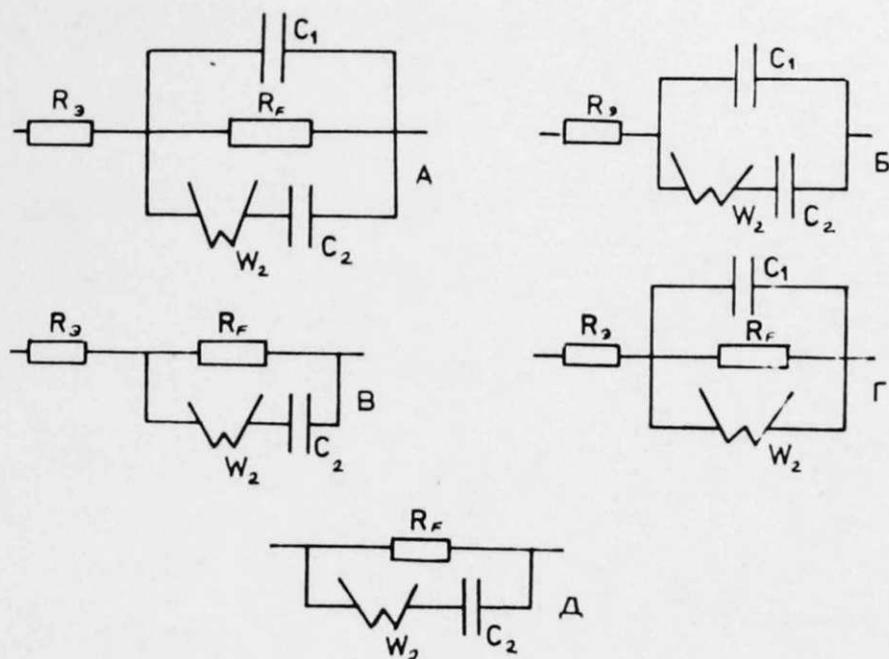


Рис. 5.16 Эквивалентные схемы моделей (А ÷ Д) для расчета $i(t) - t$ зависимостей в потенциостатическом импульсе

Для цепи Б (рис. 5.16) имеем

$$i(t)/E = \frac{1}{R_3} [m_1 d_1 \xi(d_1 \sqrt{t}) + m_2 d_2 \xi(d_2 \sqrt{t}) + m_3 d_3 \xi(d_3 \sqrt{t})] \quad (5.44)$$

Для этой модели

$$\begin{aligned} m_1 &= \frac{d_1 - a}{(d_3 - d_1)(d_2 - d_1)}, \\ m_2 &= \frac{a - d_2}{(d_3 - d_2)(d_2 - d_1)}, \\ m_3 &= \frac{d_3 - a}{(d_3 - d_1)(d_3 - d_2)}. \end{aligned} \quad (5.45)$$

Здесь d_1, d_2, d_3 тоже равняются корням $-x_1, -x_2, -x_3$ кубического уравнения

$$x^3 + ax^2 + bx + c = 0$$

Для схемы Б

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{W_2} \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right), \\ b &= \frac{1}{R_3 C_1}, \quad c = \frac{1}{R_3 C_1 C_2 W_2} \end{aligned} \quad (5.46)$$

Кубическое уравнение со всеми положительными коэффициентами имеет один действительный отрицательный корень x_1 [I77], после нахождения этого корня уравнение следует делить на $(x-x_1)$, остальные два сопряженных комплексных корня находятся решением квадратичного уравнения.

При достаточно больших временах, когда можно пренебречь зарядением емкости C_1 , схема А переходит в схему В (рис.5.16).

Для этого случая выражение несколько проще

$$i(t)/E = \frac{1}{R_3 + R_F} + \frac{1}{R_3^2(d_1 - d_2)} \left[\left(\bar{W}_2 - \frac{1}{C_2 d_1} \right) \mathfrak{F}(d_1 \sqrt{t}) - \left(\bar{W}_2 - \frac{1}{C_2 d_2} \right) \mathfrak{F}(d_2 \sqrt{t}) \right] \quad (5.47)$$

Здесь

$$d_{1,2} = \frac{a}{2} \pm \sqrt{\frac{a^2}{4} - b}, \quad (5.48)$$

где

$$a = \bar{W}_2 \left(\frac{1}{R_F} + \frac{1}{R_3} \right), \quad (5.49)$$

$$b = \frac{1}{C_2} \left(\frac{1}{R_F} + \frac{1}{R_3} \right)$$

При временах, когда возможно пренебречь зарядением емкости C_2 , можно пользоваться схемой Г (рис.5.16) [I78]:

$$i(t)/E = \frac{1}{R_3 + R_F} + \frac{1}{R_3^2 C_1} \left\{ \frac{\mathfrak{F}(d_1 \sqrt{t})}{M_1} + \frac{\mathfrak{F}(d_2 \sqrt{t})}{M_2} \right\}, \quad (5.50)$$

где

$$d_{1,2} = \frac{a}{2} \pm \sqrt{\frac{a^2}{4} - b}, \quad (5.51)$$

$$a = \frac{1}{\bar{W}_2 C_1}, \quad b = \frac{1}{C_1} \left(\frac{1}{R_3} + \frac{1}{R_F} \right), \quad (5.52)$$

$$M_1 = 2b - a d_1, \quad M_2 = 2b - a d_2 \quad (5.53)$$

В некоторых случаях схему В можно упростить, если пренебречь сопротивлением электролита, при условии $R_3 \ll R_F$ для больших времен. Тогда процесс описывается простым уравнением (схема Д, рис.5.16) [I63]:

$$i(t)/E = R_F^{-1} + \bar{W}_2^{-1} \left[(\pi t)^{-1/2} - \bar{W}_2^{-1} C_2^{-1} \mathfrak{F}\left(\frac{\sqrt{t}}{\bar{W}_2 C_2}\right) \right] \quad (5.54)$$

Для сравнения импульсных измерений с переменными следует учитывать $\bar{W} = W \cdot \sqrt{2}$

Некоторые трудности имеются при расчете функции $\xi(x)$, появляющейся при обратном преобразовании Лапласа $Y(p)/p$ для цепей с постоянной Варбурга, поэтому этот вопрос рассмотрим подробнее. Известно, что

$$\xi(x) = \exp x^2 \operatorname{erfc} x, \quad (5.55)$$

где
$$\operatorname{erfc} x = 1 - \operatorname{erf} x, \quad (5.56)$$

$$\operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$$
 — так называемая функция ошибок.

Для действительных $|x| \leq 3,1$ вычисление функции ошибок проводили по формуле [180]:

$$\operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^n}{1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n+1)} x^{2n+1} \quad (5.57)$$

и далее, учитывая (5.56), находили $\xi(x)$. Для значений $x > 3,1$ использовали асимптотический ряд [180]

$$\xi(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi} x} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n-1)}{(2x^2)^n} \right]. \quad (5.58)$$

В интервале $3,1 < x < 4$ ряд (5.58) дает только 4–5 верных знака результата, поэтому ряд обрывали при $\epsilon = \frac{0,2 \cdot 10^{-2}}{2x^2}$ для $x > 3,1$.

При больших значениях x ряд (5.58) быстро сходится.

Для комплексных значений x можно использовать те же формулы, однако для удобства вычислений их следует преобразовать. Известно, что

$$x = a + bj = r \exp(j\varphi) = r (\cos \varphi + j \sin \varphi), \quad (5.59)$$

где
$$r = \sqrt{a^2 + b^2},$$

$$\varphi = \operatorname{arctg} \frac{b}{a}, \quad \text{если } a > 0 \quad (5.60)$$

$$\varphi = \operatorname{arctg} \frac{b}{a} + \pi, \quad \text{если } a < 0$$

При малых значений $\kappa \leq 3,1$

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}(a+bj) &= \exp(a^2 - b^2) [\cos 2ab + j \sin 2ab] - \\ &- \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^n}{1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n+1)} \kappa^{2n+1} [\cos(2n+1)\varphi + j \sin(2n+1)\varphi]. \end{aligned} \quad (5.61)$$

Если $\kappa > 3,1$

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}(a+bj) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}(a+bj)} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n-1)}{(2\kappa^2)^n} \cdot \right. \\ &\quad \left. [\cos 2n\varphi - j \sin 2n\varphi] \right\}, \end{aligned} \quad (5.62)$$

обрывая ряд при

$$\frac{1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n-1)}{(2\kappa^2)^n} \leq \frac{0,2 \cdot 10^{-2}}{2\kappa^2}. \quad (5.63)$$

Еще отметим некоторые выражения [180]:

$$\mathfrak{F}(-x) = 2e^{x^2} - \mathfrak{F}(x), \quad (5.64)$$

$$\mathfrak{F}(\bar{x}) = \overline{\mathfrak{F}(x)}, \quad (5.65)$$

$$\operatorname{erf}(-x) = -\operatorname{erf} x, \quad (5.66)$$

$$\operatorname{erf}(\bar{x}) = \overline{\operatorname{erf}(x)}, \quad (5.67)$$

Легко увидеть, что ряды (5.58) и (5.62) не дают правильных значений $\mathfrak{F}(x)$ при $x < 0$ и $a < 0$ соответственно. В таком случае следует использовать формулу (5.64). Соотношение (5.65) применяется при расчете схем $A \div \Gamma$ для комплексных значений x .

Для проверки пригодности выведенных зависимостей проводили импульсные измерения для границы $Ag/PyAg_5I_6$. Измерения были сделаны с помощью потенциостатической схемы на операционных усилителях, построенной специально для исследования твердо-электролитных ячеек [163]. Она имеет следующие характеристики — скорость нарастания потенциала в фронте импульса $5 \cdot 10^5$ В/с, малую входную емкость $C_{вх} \leq 10$ пФ, низкий ток в цепи электрода сравнения $I_{эс} = 10^{-11}$ А.

Методика приготовления ячейки несколько отличалась от общепринятой. Твердый электролит запрессовали между двумя глад-

кили серебряными электродами в ячейке из оргстекла. К тыльной стороне вспомогательного электрода припрессовали порошок серебра, а электрод сравнения был сделан двухслойным – с электролитом контактировала смесь порошков серебра и электролита, а к нему припрессовывали серебро согласно методике [178]. Эти все меры обеспечили минимальное искажение электрического поля в ячейке между рабочим и вспомогательным электродами.

Переменноточковые измерения проводили мостом переменного тока Р-5021 в диапазоне частот 0,11 – 100 кГц. Потом ячейку 5 – 6 раз циклировали пропусканьем анодных и катодных токов через вспомогательный электрод и электрод сравнения, что делалось для уменьшения поляризации электрода сравнения. Импульсные измерения проводили с помощью специального потенциостата в диапазоне времен от 2 мкс до 50 мс, ток регистрировали осциллографом С1-67. Ток считывали в конце импульса заданной продолжительности t . Следующий импульс с большей длиной снимали после выдержки ячейки не менее $10^3 t$. Результаты измерения $Ag/PyAg_5I_6$ анодными импульсами в области линейности до 12 мВ приведены в таблице 5.3 (первая колонка $i(t)/E$), эти же данные использовались для расчета импеданса границы методом Фурье преобразования. Расчеты проводили на настольной программируемой машине "Электроника С-50". Расчетные значения $i(t)/E$ для схем А ÷ Д (рис. 5.16) даны в следующих колонках таблицы 5.3. В таблице 5.4 приведены результаты расшифровки импеданса электрода, полученного как переменноточковым, так и импульсным методом. Значения элементов схемы хорошо согласуются, за исключением C_1 и $4/R_f$. Для C_1 различие можно объяснить некоторой неоднородностью обоих электродов. Возможно, что время импульса 2 мкс недостаточно мало, чтобы с достаточной точностью определить C_1 . Вклад же R_f в импеданс небольшой и в основном чувствуется при низких частотах.

тах, поэтому точность определения этого элемента небольшая. Для расчета $i(t)/E$ использовали значения элементов импеданса, полученных из импульсных измерений.

Сопоставление расчетных кривых с экспериментальными точками показывает, что схема А хорошо отвечает экспериментальным данным в интервале времен 2 мкс – 5 мс (рис.5.17). Это означает, что данная процедура расчета импульсных измерений позволяет получить количественное совпадение (табл.5.3). Остальные модели Б ÷ Д показывают совпадение лишь в части данного интервала времен. Так схема Б показывает отклонение при $t = 0,5$ мс, т.е., влияние сопротивления R_F чувствуется при $t \geq 0,5$ мс.

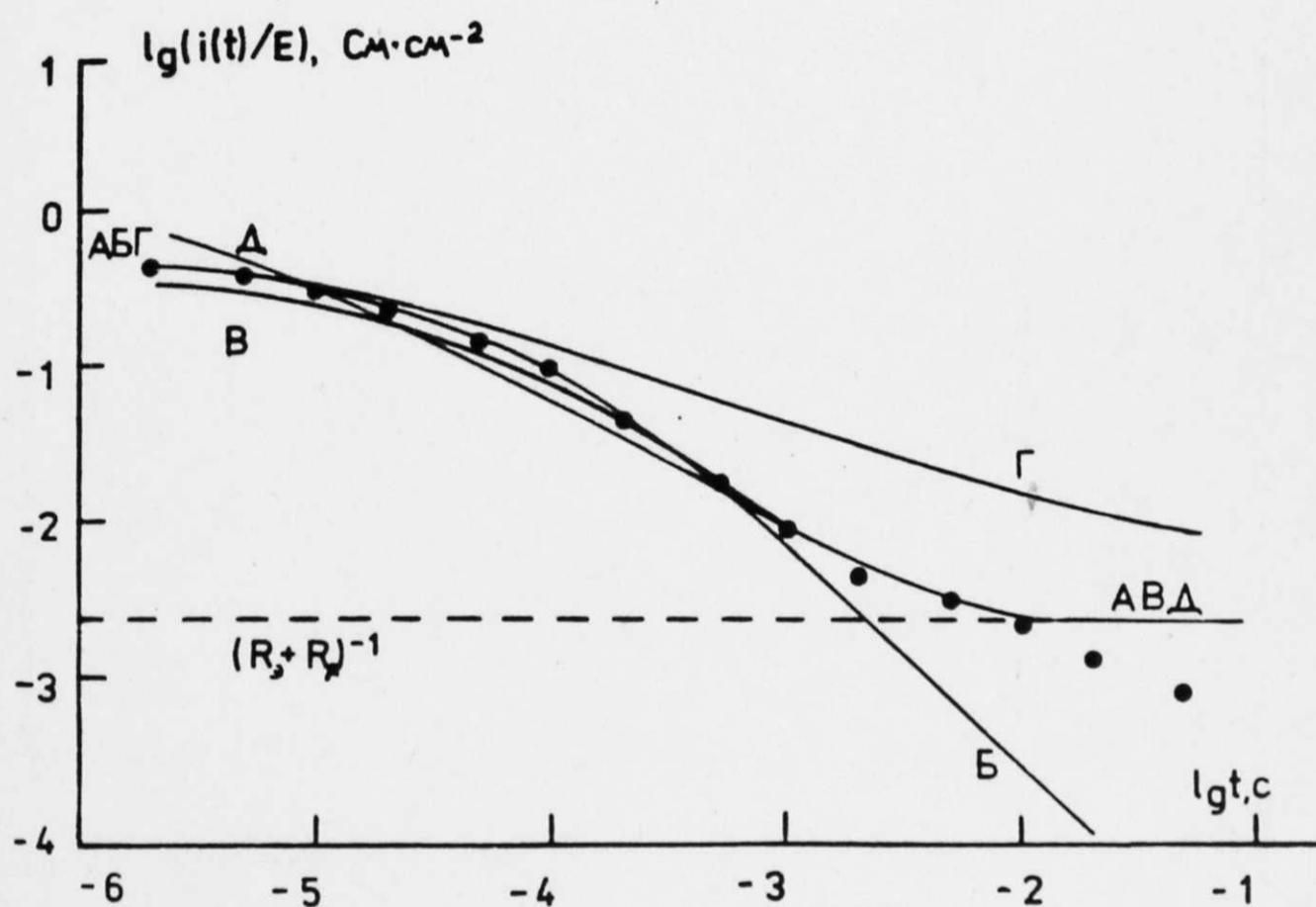


Рис.5.17 Сравнение результатов измерения потенциостатическими импульсами с расчетными $i(t)/E$ для схем А ÷ Д

Таблица 5.3.

Сравнение результатов импульсных измерений ($E = 2$ мВ) для $Ag/PyAg_5I_6$ с расчетными (схемы А ÷ Д рис.5.16)

t , с	$i(t)/E$, мСм эксп.	$i(t)/E$, мСм сх. А	$i(t)/E$, мСм сх. Б	$i(t)/E$, мСм сх. В	$i(t)/E$, мСм сх. Г	$i(t)/E$, мСм сх. Д
$2 \cdot 10^{-6}$	56,5	57,3	57,3	44,8	57,3	98,3
$5 \cdot 10^{-6}$	49	50,5	50,5	37,0	50,8	58,3
$1 \cdot 10^{-5}$	40	42,7	42,6	30,2	43,5	38,4
$2 \cdot 10^{-5}$	30	32,7	32,7	23,1	34,6	24,6
$5 \cdot 10^{-5}$	18	19,1	19,0	14,3	23,1	13,0
$1 \cdot 10^{-4}$	11	11,1	10,9	8,9	16,3	7,62
$2 \cdot 10^{-4}$	5,5	5,8	5,6	5,1	11,5	4,26
$5 \cdot 10^{-4}$	2,25	2,27	2,0	2,15	7,27	1,87
$1 \cdot 10^{-3}$	1,15	1,13	0,84	1,11	5,20	1,01
$2 \cdot 10^{-3}$	0,55	0,63	0,33	0,63	3,76	0,59
$5 \cdot 10^{-3}$	0,4	0,39	0,091	0,39	2,48	0,39
$1 \cdot 10^{-2}$	0,25	0,33	0,033	0,34	1,84	0,33
$2 \cdot 10^{-2}$	0,15	0,31	0,011	0,31	1,39	0,31
$5 \cdot 10^{-2}$	0,11	0,30	0,003	0,30	0,99	0,30

Схема Г выполняется лишь при малых временах, значит отсутствие емкости C_2 существенно влияет на ход $i(t)/E - t$ кривой. Хорошее совпадение результатов для моделей В и Д со схемой А при временах больше 1 мс позволяет применять в этом случае наиболее простое выражение (5.54) для схемы Д. Близость $i(t)/E$ при $t > 10^{-2}$ с к $(R_3 + R_4)^{-1}$ позволяет заключить, что влиянием диффузии и адсорбции неосновных носителей (цепочка $C_2 W_2$) при столь боль-

ных временах для данной схемы А можно пренебречь.

Таблица 5.4.

Сравнение параметров эквивалентной схемы, полученных из импедансных и импульсных измерений для $Ag/PuAg_5I_6$ (диаметр ячейки 4,00 мм)

Параметр	Импеданс	Импульсы
$R_2, \text{ Ом}$	24,0	15,7 [±]
$C_1, \text{ мкФ}$	0,1	0,9
$1/R_2, \text{ Ом}^{-1}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
$R_2, \text{ Ом}$	0,75	4
$W_2, \text{ Ом} \cdot \text{с}^{-1/2}$	2620	2560
$C_2, \text{ мкФ}$	5,8	5,8

± — между рабочим электродом и электродом сравнения

При временах больше 10^{-2} с любая схема А ÷ Д не показывает согласия с экспериментальными данными. Возможной причиной такого поведения $Ag/PuAg_5I_6$ может быть проявление процесса, связанного с электрокристаллизацией серебра. Полученных точек при временах больше 10^{-2} слишком мало, чтобы высказать обоснованные соображения о таких процессах.

Можно сделать вывод, что расчет электродного импеданса из потенциостатических импульсных данных, а также вычисление функции отклика $i(t)/E$ для разных эквивалентных схем дает возможность как сопоставить результаты импульсных и переменноточковых измерений, так и определить область применения различных упрощений.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика синтеза чистых ионных проводников $PuAg_5I_6$ и $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ без примесей других фаз; показано, что образование твердых электролитов может протекать по разным путям при высоких и низких температурах.

2. Установлена область термической стабильности полученных электролитов: $PuAg_5I_6$ стабилен до 175°C , $Pu_5Ag_{18}I_{23}$ выше 140°C диспропорционирует на $PuAg_5I_6$ и $PuAg_2I_3$, которые далее разлагаются с выделением иода вследствие разложения иодида пиридиния.

3. Показано, что соединение $PuAg_5I_6$ устойчиво на воздухе и к воздействию разных растворителей — толуола, этилового спирта, бензола, ацетона, гексана, хлороформа, тетрахлоруглерода.

4. На основании результатов измерений электропроводности $PuAg_5I_6$ подтвержден фазовый переход при температуре 42°C , сопровождающийся изменением энергии активации электропроводности от 0,52 до 0,20 эВ при повышении температуры. Впервые обнаружен эффект гистерезиса проводимости $PuAg_5I_6$, выражающийся в изменении абсолютных значений электропроводности без изменения энергии активации.

5. Показано, что результаты переменноточковых измерений описываются моделью релаксации двойного электрического слоя. Температурные зависимости параметров модели $Ag/PuAg_5I_6$ изменяются вблизи температуры фазового перехода.

6. Констатировано, что сопротивление переноса заряда R_F , полученное из импедансных измерений, слабо зависит от температурной предыстории ячейки и термической обработки серебря-

ных электродов. Найдено, что результаты исследования свойств серебряного электрода в твердых пиридиниевых электролитах различаются в переменном и постоянном токе вблизи равновесного потенциала.

7. Изучено влияние различных факторов (температура, термическая обработка электродов, добавка полииодида к $PuAg_5I_6$) на поляризационное сопротивление R_n , показано, что соотношение $R_n \gg R_F$ сохраняется во всех случаях. Высказано предположение, что сопротивление поляризации определяется влиянием адсорбции примесей из объема электролита в ходе электрокристаллизации серебра. Показано, что амальгамирование электрода значительно влияет на процессы на серебряном электроде.

8. Разработаны методики обработки результатов измерения импеданса и оптимизации параметров эквивалентной схемы с использованием ЭВМ. Предложен метод расшифровки данных потенциостатических импульсных измерений методом Фурье-преобразования и расчета функции отклика для сложных эквивалентных цепей с диффузионным импедансом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. - М.: Наука, 1977. - 176 с.
2. Трейер В.В. Электрохимические приборы. - М.: Советское радио, 1978. - 88 с.
3. Укше Е.А., Вершинин Н.Н., Малов Ю.И. Функциональные элементы твердотельной электроники на суперионных проводниках. - Зарубежная радиоэлектроника, 1982, № 7, с. 53 - 66.
4. Beniere F., Beniere M., Chemla M. Conductibilite, nombres de transport et autodiffusion des ions dans differents monocristaux de chlorure de sodium. - J.Phys.Chem.Solids, 1970, v. 31, N° 6, p. 1205 - 1220.
5. Гейзель Т. Континуальные стохастические модели. - В кн.: Физика суперионных проводников, пер. с англ. / под ред. М.С. Саламона - Рига: Зинатне, 1982, с. 254 - 306.
6. Boyce J.B., Hayes T.M., Stutius W., Mikkelsen J.C. Position and dynamics of Ag ions in superionic AgI using extended X-ray absorption fine structure. - Phys.Rev.Lett. 1977, v. 38, N° 23, p. 1362 - 1365.
7. Eckold G., Funke K., Kalus J., Lechner R.E. The diffusive motion of silver ions in α -AgI: results from quasielastic neutron scattering. - J.Phys.Chem.Solids, 1976, v.37, N° 12, p. 1097-1103.
8. Mc Geehin P., Hooper A. Fast ion conduction materials. - J.Mater.Sci., 1977, v. 12, N° 1, p. 1 - 27.
9. Funke K. AgI - type solid electrolytes. - Progr. Solid State Chem., 1976, v. 11, p. 345 - 402.

10. Hayes W. Superionic conductors. - *Contemp. Phys.*, 1978 ,
v. 19, N^o 5, p. 469 - 486.
11. Hooper A. Fast ionic conductors. - *Contemp. Phys.*, 1978,
v. 19, N^o 2, p. 147 - 168.
12. Whitmore D.H. Ionic and mixed conductors for energy storage and conversion systems. - *J. Cryst. Growth*, 1977, v. 39, N1, p. 160 - 179.
13. Solid electrolytes / Eds. Hagemuller P.,
van Gool W. - New-York: Academic Press, 1978. - 466 p.
14. Solid electrolytes / Ed. S. Geller - Berlin: Springer,
1977. - 229 p.
15. Applications of solid electrolytes / Eds. Takahashi T.,
Kozawa A. - Cleveland: JEC Press, Inc., 1980. - 210 p.
16. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. - М.: Химия, 1978. - 312 с.
17. Третьяков Ю.Д. Развитие химии твердофазных материалов с высокой ионной проводимостью. - *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, 1979, т. 15, № 6, с. 1014 - 1018.
18. Tubant C., Lorentz E. Molekularzustand und elektrisches Leitvermögen kristallisierter Salze. - *Z. phys. Chem.*, 1914, Bd. 87, N^o 5, S. 513 - 542.
19. Strock L.W. Kristallstruktur des Hochtemperatur - Jodsilbers α - AgI. - *Z. phys. Chem.*, 1934, Bd. 25B, N^o 5/6, S. 441-459; 1936, Bd. 31B, N^o 1/2, S. 132-136.
20. Hoshino S., Sakuma T., Fujii Y. Distribution and anharmonic thermal vibration of cations in α - AgI. *Solid State Commun.*, 1977, v. 22, N^o 12, p. 763 - 765.
21. Wright A.F., Fender B.E.F. The structure of superionic compounds by powder diffraction. 1. Cation distribution in α - AgI. - *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1977, v. 10, N^o 13, p. 2261 - 2267.

22. Cava R.J., Reindinger F., Wuensch B.J. Single - crystal neutron - diffraction study of AgI between 23° and 300°C . - Solid . State Communs., 1977, v. 24, N^o 6, p. 411-416.
23. Vashishta P., Rahman A. Ionic motion in α -AgI. - Phys. Rev.Lett., 1978, v. 40, N^o 20, p. 1337 - 1340.
24. Flygare W.H., Huggins R.A. Theory of ionic transport in crystallographic tunnels. - J.Phys.Chem.Solids, 1973 , v. 34, N^o 7, p. 1199 - 1204.
25. Reuter B., Hardel K. Über die Hochtemperaturmodifikation von Silbersulfidjodid. - Naturwiss., 1961, Bd.48,N^o6,p.161.
26. Reuter B., Hardel K. Silbersulfidbromid Ag_3SBr and Silbersulfidjodid Ag_3SI . Die Halbleitereigenschaften von Ag_3SBr , α und β - Ag_3SI . - Ber.Bunsenges.phys.Chem., 1966, Bd.70, N^o1, S. 82-86.
27. Hoshino S., Sakuma T., Fujii Y. A structural phase transition in superionic conductor Ag_3SI . - J.Phys.Soc.Japan , 1979, v. 47, N^o 4, p. 1252 - 1259.
28. Гофман В.Г., Букун Н.Г., Укше Е.А. Импеданс ячеек с монокристаллическим твердым электролитом Ag_4RbI_5 . Электрохимия, 1981, т.17, № 7, с. 1098 - 1102.
29. Geller S. Crystal structure of the solid electrolyte RbAg_4I_5 . - Science, 1967, v.157, N^o 3786, p. 310 - 312.
30. Атовмян Л.О., Ткачев В.В., Пономарев В.И., Укше Е.А. Исследование кристаллической структуры суперионного проводника RbAg_4I_5 в температурном интервале -45° - $+135^{\circ}\text{C}$. - Ж.структур. химии, 1979, т.20, № 5, с. 940 - 942.
31. Topol L.E., Owens B.B. Thermodynamic studies in the high-conducting solid systems RbI-AgI , KI-AgI and $\text{NH}_4\text{I-AgI}$. - J.Phys.Chem., 1968, v. 72, N^o 6, p. 2106 -2111.
32. Михайлова А.М., Копчекчи Л.Г. К вопросу о стабильности ионного проводника RbAg_4I_5 . - Электрохимия, 1976, т. 12 ,

- № I, с. 156 - 157.
33. Укше Е.А., Михайлова А.М. К термодинамике твердоэлектролитных электрохимических ячеек. - Электрохимия, 1978, т.14, № 10, с. 1581 - 1584.
34. Шилю В.И., Михайлова А.М., Боровков В.С., Широков Ю.В., Карпов В.П. Электрохимическое поведение границы $Ag/Ag_6I_4WO_4$. - Электрохимия, 1978, т. 14, № 8. , с. 1267 - 1270.
35. Широков Ю.В., Боровков В.С. Исследование свойств твердого электролита $Ag_6I_4WO_4$. - Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1982, т. 18, № 4, с. 670 - 672.
36. Habbal F., Zvirgzds J.A., Scott J.F. Raman spectroscopy of structural phase transitions in $Ag_{26}I_{18}W_4O_{16}$. - J.Chem. Phys., 1978, v. 69, N^o11, p. 4984 - 4989.
37. El-Gemal M.T., Saleem M., Avasthi M.N. Ionic conductivity of $Ag_7I_4PO_4$ solid electrolyte. - Phys.status solidi, 1980, v. 57A, N^o2, p. 499 - 507.
38. Takahashi T., Ikeda S., Yamamoto O. Solid-state ionics - solids with high ionic conductivity in the systems silver iodide - silver oxyacid salts. - J.Electrochem.Soc., 1972, v. 119, N^o 4, p. 477 - 482.
39. Avasthi M.N., El-Gemal M.T., Saleem M. High ionic conductivity of $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$ solid electrolyte. - Phys.status solidi, 1982, v. 69A, N^o 2, p. 535 - 539.
40. Magistris A., Pezzati E., Sinistri C. Thermoelectric properties of high-conductivity solids electrolytes. - Z.Naturforsch., 1972, Bd. 27A, N^o 8/9, S. 1379 - 1381.
41. Власов Ю.Г., Ермоленко Ю.Е. Ионная и электронная проводимость Ag_2S - мембран ионоселективных электродов. - Электрохимия, 1981, т. 17, № 9, с. 1301 - 1307.

42. Власов Ю.Г., Ермоленко Ю.Е., Николаев Б.А. Диффузия серебра и ионная проводимость в твердом электролите Ag_3SI . - Электрохимия, 1981, т. 17, № 10, с. 1448 - 1453.
43. Тиликс Ю.Е., Гоффман В.Г., Скуиня А.А., Дзелме Ю.Р., Луговской В.К., Укше Е.А. Коэффициент диффузии ионов Ag^+ в твердом электролите Ag_4RbI_5 . - Электрохимия, 1979, т. 15, № 6, с. 922 - 924.
44. Гуревич Ю.Я., Иванов-Шиц А.К. Электронные токи в твердых электролитах. - Электрохимия, 1980, т. 16, № 1, с. 3 - 22.
45. Shahi K. Transport studies on superionic conductors. - Phys.Status solidi, 1977, v. 41A, N^o 1, p. 11 - 44.
46. Fujimoto S., Yasuda N., Kameyama S. Pressure effect on the phase transition of the superionic conductors KAg_4I_5 and $NH_4Ag_4I_5$. - J.Phys.D: Appl.Phys., 1980, v. 13, N^o 5, p. L95 - L99.
47. Owens B.B. Solid electrolyte batteries. - Adv. Electrochem. Eng., 1971, v. 8, p. 1 - 62.
48. Иванов-Шиц А.К., Боровков В.С., Широков Ю.В., Мищенко А.В., Краснова Т.М. Аномальное поведение термо - э.д.с. твердых электролитов на основе AgI . - Электрохимия, 1980, т.16, № 7, с. 985 - 989.
49. Широков Ю.В., Боровков В.С. Свойства твердого электролита $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$. - Изв. АН СССР. Неорг.материалы, 1982, т.18, № 4, с. 664 - 666.
50. Takahashi T., Ikeda S., Yamamoto O. Solid state ionics: a new high ionic conductivity solid electrolyte $Ag_6I_4WO_4$ and use of this compound in a solid electrolyte cell. - J.Electrochem.Soc., 1973, v. 120, N^o 5, p. 647 - 651.

51. Scrosati B., Papaleo F., Pistoia G. Two new silver Electrolytes of possible use in solid-state batteries. - J. Electrochem.Soc., 1975, v. 122, N^o 3, p. 339 - 343.
52. Avasthi M.N., Saleem M., El-Gemal M.T. Thermoelectric power studies of $\text{Ag}_7\text{I}_4\text{AsO}_4$ superionic conductor. - J.Phys. C: Solid State Phys., 1981, v.14, N^o 24, p. 3521 - 3526.
53. Girvin M.S. Thermoelectric power of superionic conductors. - J.Solid State Chem., 1978, v.25, N^o 1, p. 65 - 76.
54. Mahan G.D. Lattice gas theory of ionic conductivity. - Phys.Rev., 1976, v. 14B, N^o 2, p. 780 - 793.
55. Копчекчи Л.Г., Михайлова А.М., Букун Н.Г., Укше Е.А. Исследование процессов на границе $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}_7 / \text{Ag}_4\text{RbI}_5$. - Электрохимия, 1977, т. 13, № 7, с. 411 - 415.
56. Scrosati B. Electrochemical properties of RbAg_4I_5 solid electrolyte. - J.Electrochem.Soc., 1973, v.120, N^o 120, p.78-80.
57. Pat. 3 476 605 (USA). Solid state electric cell utilizing as an electron acceptor material an organic ammonium polyiodide/ B.B.Owens, North Amer.Rockwell Corp., July 6, 1967, N^o 651498; IC H01 M 11/00, NC 136 - 83.
58. Михайлова А.М., Придатко И.А., Копчекчи Л.Г. К вопросу об электрохимическом восстановлении полииодидов на границе с твердым ионным проводником. - Электрохимия, 1974, т. 10, № 10, с. 1594 - 1596.
59. Owens B.B. A new class of high - conductivity solid electrolytes: tetraalkylammonium iodide - silver iodide double salts.- J.Electrochem.Soc., 1970, v.117, N^o 3, p. 123 ; v. 117, N^o 12, p. 1536 - 1539.
60. Pat. 3 541 124 (USA). Organic ammonium silver iodide solid electrolyte. / B.B.Owens, North Amer.Rockwell Corp., June 11, 1969, N^o 851515; IC C 07 F 1/10; NC 260 - 430.

61. Pat. 3 567 518 (USA). Solid-state battery cell with complex organic electrolyte material/ D.M.Smith, C.H.Tompkins, S.D.Ross, Sprague Electric Co.-Oct. 7, 1968, N° 765531; IC HO1 M 11/00; NC 136 - 83.
62. Shahi K., Chandra S. Electrical conductivity of solid electrolytes $\text{Ag}_{13}(\text{C}_4\text{N})_2\text{I}_{15}$. - J.Phys. C: Solid state Phys., 1975, v. 8, N° 14, p. 2255 - 2261.
63. Михайлова А.М., Копчекчи Л.Г., Придатко И.А., Пушков Б.И. Исследование твердых ионных проводников в системе $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I} - \text{AgI}$. - Электрохимия, 1976, т. 12, № 3, с. 454 - 457.
64. Chandra S., Agrawal R.C. Superionic solid films. Cation substituted AgI-based superionic solid $(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{Ag}_{13}\text{I}_{15}$. -J.Phys. D: Appl.Phys., 1980, v. 13, N°9, p.1665-1671.
65. Geller S., Lind M.D. Crystal structure of solid electrolyte $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Ag}_{13}\text{I}_{15}$. - J.Chem.Phys., 1970, v. 52, N° 11, p. 5854 - 5861.
66. Owens B.B., Christie J.D., Tiedeman G.T. High-conducting solid electrolytes $\text{C}_a\text{H}_b\text{NI} - \text{AgI}$ double salts. - J.Electrochem.Soc., 1971, v. 118, N° 7, p. 1144 - 1147.
67. Berardelli M.L., Biondi C., De Rossi M., Fonseca G., Giomini M. Polymethonium - silver iodide compounds as high-conductivity solid electrolytes. - J.Electrochem.Soc., 1972, v. 119, N° 1, p. 114 - 118.
68. Robert G., Foucheu J., Rosenberg J.J. Electrical conductivity of double salts of the type silver iodide - piperazinium diiodides and N,N'-alkyl piperazinium. - J.Power Sources, 1972, v. 1, N° 4, p. 359 - 370.
69. Takahashi T., Wakabayashi N., Miyazaki T., Yamamoto O.

- Silver - ion solid electrolytes with high conductivity: silver iodide - sulfonium iodide double salts. - J.Chem. Soc.Jap., Chem. and Ind.Chem., 1975, N^o 2, p. 266 - 270.
70. Christie J.H., Owens B.B., Tiedemann G.T. High-conductivity solid electrolytes. Tropyllium iodide - silver iodide system. - Inorg.Chem., 1975, v. 14, N^o 6, p. 1423.
71. Coetzer J., Thackeray M.M. Solid electrolytes: methyl substituted diamine diiodide - solid iodide double salts. - Electrochim. acta, 1976, v. 21, N^o 1, p. 37 - 38.
72. Thackeray M.M., Coetzer J. The crystal structure of the solid electrolyte $\text{Ag}_{44}\text{I}_{53}(\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{N}_3)_3$. - Acta Crystallogr., 1978, v. 34B, N^o 1, p. 71 - 75.
73. Pat. 1 474 246 (Brit.). Solid electrolytes for use in solid state electrochemical devices / R.G.Linford, J.M.Pollock, C.F.Randell, Mallory Batteries Ltd. - Nov 29, 1974, N^o 51848 /74; IC C 07 C 149/ 46, Cl. C2C.
74. Thackeray M.M., Coetzer J. Electrical conductivity of polyamine iodide / silver iodide solid electrolytes. - Electrochim.acta, 1979, v. 24, N^o 5, p. 495 - 502.
75. Geller S. Crystal structure of the solid electrolyte $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})\text{Ag}_5\text{I}_6$ at -30°C . - Science, 1972, v.176, p.1016-1019.
76. Geller S., Owens B.B. Silver ion site distribution, structure and conductivity of the solid electrolyte pyridinium hexaiodopentaargentate between -30° and 125°C . - J.Phys. Chem., Solids, 1972, v. 33, N^o 6, p. 1241 - 1250.
77. Hibma T. Gradual solid electrolyte transition in $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})\text{Ag}_5\text{I}_6$. - Phys.Rev., 1977, v.15B, N^o12, p.5797-5803.
78. Hibma T., Geller S. Low temperature phase transitions in $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})\text{Ag}_5\text{I}_6$. - J.Solid State Chem., 1977, v. 21, N^o 3, p. 225 - 232.

79. Hibma T., Brüesch P. The continuous solid electrolyte transition in PyAg_5I_6 . - In: Intern.Sympos. "Solid Ionic and Electronic Conductors", Italy, Rome, 1975, p. 24 - 25.
80. Brüesch P., Bühner W., Perkins R.C. Far-infrared and incoherent neutron scattering experiments of the solid electrolyte $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})\text{Ag}_5\text{I}_6$. - J.Phys.C: Solid State Phys., 1977, v. 10, N° 20, p. 4023 - 4032.
81. Newman D.S., Matlack R., Twinning S., Frank C., Krishnan V. The ionic Hall-effect in the solid electrolyte $\text{C}_5\text{H}_6\text{NAg}_5\text{I}_6$. - Electrochim.acta, 1977, v. 22, N° 8, p. 811 - 814.
82. Geller S., Skarstad P.M. Pentapyridinium 18 - silver iodide, a "two-dimensional" solid electrolyte. - Phys.Rev. Lett., 1974, v. 33, N° 25, p. 1484 - 1486.
83. Geller S., Skarstad P.M., Wilber S.A. Conductivity and crystal structure of $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_5\text{Ag}_{18}\text{I}_{23}$ - a two-dimensional solid electrolyte. - J.Electrochem.Soc., 1975, v. 122, N° 3, p. 332 - 338.
84. Geller S. Crystal structure and conductivity of AgI -based solid electrolytes. - In: Superionic Conductors / Eds. Mahan G.D., Roth W.L. - New-York, London: Plenum Press, 1976, p. 171 - 182.
85. Valverde N. Thermodynamic stabilization of the solid electrolyte RbAg_4I_5 . - J.Electrochem.Soc., 1980, v. 127, N° 11, p. 2425 - 2429.
86. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. - М.: Химия, 1974. - 408 с.
87. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. - М.: ГИФМЛ, 1961. - 863 с.

88. Михайлова А.М., Бердников В.М., Укше Е.А. Поляризация границы Ag/Ag_4RbI_5 . - Электрохимия, 1975, т. II, № 9, с. 1397 - 1400.
89. Berry C.R. Structure and optical absorption of AgI microcrystals. - Phys.Rev., 1967, v. 161, N^o3, p. 848 - 851.
90. Takahashi T., Kuwabara K., Yamamoto O. The electrical conductivity and the crystal structure of silver iodide.- J.Electrochem.Soc., 1969, v. 116, N^o3, p. 357 - 360.
91. Hartl H. Kristallstruktur von Pyridiniumjodid. - Acta Crystallogr., 1975, v. 31B, N^o6, p. 1781 - 1783.
92. Wannagat U., Hensen K., Petesch P. Vergleich der Siliciumtetrahalogenid - addukte mit den Hydrogenhalogeniden des 2,2'-Dipyridyls und des 1,10-Phenanthrolins. - Monatsh.Chem., 1967, Bd. 98, N^o4, S. 1423 - 1431.
93. Kosower E.M., Skorcz J.A. Pyridinium complexes: III Charge transfer bands of polyalkylpyridinium iodides. - J. Amer.Chem.Soc., 1960, v. 82, N^o10, p. 2195 - 2203.
94. Cook D. Vibrational spectra of pyridinium salts. - Can. J.Chem., 1961, v. 39, N^o 10, p. 2009 - 2024.
95. Хейкер Д.М., Зевин Л.С. Рентгеновская диффрактометрия. - М.: Физматгиз, 1963. - 380 с.
96. Datta B.L., Ghosh T. Indirect formation of double salts. V. The double platonic, cupric and silver iodides of substituted ammonium bases. - J.Amer.Chem.Soc., 1914, v. 36, p. 1017 - 1022.
97. Owens B.B., Argue G.R. High conductivity solid electrolyte system RbI - AgI. - J.Electrochem.Soc., 1970, v. 117, N^o 7, p. 898 - 900.
98. Ferraro J.R., Walling P.L., Sherren A.T. Some new solid electrolytes: substituted organic ammonium silver

- iodides. - *Appl.Spectrosc.*, 1980, v. 34, N^o 5, p.570-575.
99. Baurle J.F. Study of solid electrolyte polarisation by a complex impedance method. - *J.Phys.Chem.Solids*, 1969, v. 30, N^o 12, p. 2657 - 2670.
100. Перфильев М.В. Импеданс ячеек с твердым окисным электролитом в широком интервале температур. - *Электрохимия*, 1971, т. 7, № 6, с. 792 - 796.
101. Укше А.Е., Укше Е.А. Импеданс поликристаллического твердого электролита. - *Электрохимия*, 1981, т. 17, № 5, с. 776 - 780.
102. Укше Е.А., Букун Н.Г. Частотные зависимости импеданса электрохимических ячеек с твердыми электролитами. - *Электрохимия*, 1981, т. 17, № 2, с. 168 - 175.
103. Графов В.М., Укше Е.А. Импеданс идеально поляризуемого электрода в твердом электролите. - *Электрохимия*, 1974, т. 10, № 12, с. 1875 - 1882.
104. Укше Е.А., Букун Н.Г. К вопросу об импедансе границы металл/твердый электролит. - *Электрохимия*, 1980, т. 16, № 3, с. 313 - 319.
105. Букун Н.Г., Укше Е.А., Гофман В.Г. Комплексное сопротивление границы графит/твердый электролит Ag_4RbI_5 . - *Электрохимия*, 1982, т. 18, № 5, с. 653 - 656.
106. Леонова Л.С., Ткачева Н.С. Импеданс ячеек $In-Hg / \beta-Al_2O_3 / In - Hg$. - В сб.: *Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Ч.3. Свердловск: Изд. УНЦ АН СССР, 1979, с. 78 - 80.*
107. Букун Н.Г., Дерманчук Е.И. Влияние состава твердого электролита на импеданс серебряного электрода. - *Электрохимия*, 1979, т. 15, № 8, с. 1244 - 1247.

108. Михайлова А.М., Шило В.И., Букун Н.Г., Укше Е.А. Электродные процессы в твердом электролите $\text{Ag}_7\text{Et}_4\text{NI}_8$. - Электрохимия, 1978, т. 14, № 3, с. 482 - 484.
109. Букун Н.Г., Дерманчук Е.П., Укше Е.А. Влияние ионовалентных анионов на свойства границы $\text{Ag}/\alpha\text{-AgI}$. - Электрохимия, 1977, т. 13, № 8, с. 1264 - 1267.
110. Укше Е.А., Букун Н.Г., Дерманчук Е.П. Разупорядочность анионной решетки в твердом электролите $\alpha\text{-AgI}$. - Электрохимия, 1977, т. 13, № 6, с. 901 - 903.
111. Гоффман В.Г., Скуиня А.А., Тиликс Ю.Е., Укше Е.А. Диффузия ионов I^- в твердом электролите Ag_4RbI_5 . - Электрохимия, 1981, т. 17, № 8, с. 1261 - 1263.
112. Укше Е.А., Букун Н.Г. Диффузионная релаксация двойного слоя в твердых электролитах со структурой бета-глинозема. - Электрохимия, 1980, т. 16, № 7, с. 954 - 959.
113. Букун Н.Г., Михайлова А.М. Импеданс границы $\text{Ag}/\text{RbAg}_4\text{I}_5$. - Электрохимия, 1973, т. 9, № 12, с. 1872 - 1874.
114. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. - М.: Наука, 1973. - 128 с.
115. Новицкий С.М., Буренков И.И., Кензан В.И., Зелинский А.Г. Быстродействующий измеритель импеданса. - Электрохимия, 1978, т. 14, № 2, с. 270 - 274.
116. Карандеев К.Б., Штамбергер Г.А. Обобщенная теория мостовых цепей переменного тока. - Новосибирск: Изд.-во Сиб. Отд. АН СССР, 1961. - 224 с.
117. Графов Б.М., Мидлер В.М., Новицкий М.А., Сиротинский Ю.В., Соколов Л.А. Об одном методе измерения импеданса электрохимических преобразователей. - Электрохимия, 1967, т. 3, № 6, с. 766 - 768.

118. Укше А.Е., Вершинин Н.Н. Измерение импеданса при инфранизких частотах. - Электрохимия, 1980, т. 16, № 11, с. 1773 - 1776.
119. Будницкая Е.Д., Лейкис Д.И., Севастьянов Е.С., Шурпач А.И. Мост переменного тока для электрохимических исследований. - Электрохимия, 1966, т. 2, № 4, с. 501 - 505.
120. Лейкис Д.И. Об интерпретации результатов измерения импеданса в электрохимических исследованиях. - Электрохимия, 1965, т. 1, № 4, с. 472 - 476.
121. Новосельский И.М., Гудина Н.Н., Фетисов Ю.И. О тождественных эквивалентных схемах замещения импеданса. - Электрохимия, 1972, т. 8, № 4, с. 565 - 567,
122. Кац М.Я., Графов Б.М., Казаринов В.Е. Некоторые аспекты методов исследования электродного импеданса. - Деп. в ВИНТИ, № 4510-77, 36 с.
123. Боровских Л.П., Булычев В.В., Сливка Р.А. Об определении параметров схем замещения электрохимических систем импедансным методом. - Электрохимия, 1980, т. 16, № 6, с. 799 - 803.
124. Кац М.Я., Графов Б.М., Казаринов В.Е. Анализ частотных характеристик электродного импеданса на базе линейных разложений. - Деп. в ВИНТИ № 4511 - 77, 58 с.
125. Яковлева А.А., Гринберг А.Н. Об интерпретации данных измерения импеданса на металлических электродах, далеких от равновесия. - Электрохимия, 1970, т. 6, № 10, с. 1478-1484.
126. Raleigh D.O. Electrode processes in solid-electrolyte systems. In: Electroanal.Chem./ ed. Bard A.J., New York, 1973, v. 6, p. 87 - 186.

- I27. Eichinger G. Electrochemical investigation in the contact in solid state cells with on RbAg_4I_5 electrolyte. - J. Appl. Electrochem., 1980, v. 10, N^o 2, p. 239 - 244.
- I28. Allen P.C., Lazarus D. Effect of pressure on ionic conductivity in rubidium silver iodide. - Phys. Rev., 1978, v. B 17, N^o 4, p. 1913 - 1927.
- I29. Kim K.S., Paik W. Effect of temperature and pressure on conductance of solid electrolyte RbAg_4I_5 . - J. Chem. and Eng. Data, 1975, v. 20, N^o 4, p. 356 - 359.
- I30. Кузнецова С.Г., Бердников Б.М., Придатко И.А. О влиянии некоторых факторов на анодное поведение серебряного электрода в твердом электролите RbAg_4I_5 . - Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по физической химии ионных расплавов и твердых электролитов, Киев, 1976, ч. 2, с. 141 - 142.
- I31. Михайлова А.М., Шило В.И. Особенности электрокристаллизации в системах с твердым электролитом. - Электрохимия, 1979, т. 15, № 5, с. 703 - 705.
- I32. Михайлова А.М., Бердников В.М., Шило В.И. Влияние давления поджима на электроосаждение серебра на границе с твердым Ag_4RbI_5 . - Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, № 7, с. 1665 - 1666.
- I33. Armstrong R.D., Dickinson T., Thirsk H.R., Whitfield R. The kinetics of the silver / silver rubidium iodide electrode. - J. Electroanal. Chem., 1971, v. 29, N^o 2, p. 301 - 307.

134. Коломоец А.М., Кузнецова С.Г., Придатко И.А. Некоторые закономерности и особенности процесса старения границы Ag / Ag_4RbI_5 . - Электрохимия, 1981, т. 17, № 7 , с. 1035 - 1043.
135. Боровков В.С., Хачатурян Н.А. Изучение поведения серебряного электрода в контакте с твердым электролитом. II. Влияние состояния поверхности серебра на его анодное поведение. - Электрохимия, 1976, т. 12, № 5, с. 798 - 800.
136. Боровков В.С., Хачатурян Н.А. Изучение поведения серебряного электрода в контакте с твердым электролитом. Природа анодной пассивности серебра. - Электрохимия, 1979, т.15, № 5, с.700 - 703.
137. Юшина Л.Д., Кочергина И.В., Другова Г.М. Зависимость процесса анодного растворения Ag в $RbAg_4I_5$ от температуры, давления формирования электролита и поджима электродов. - Деп. ОНИИТЭХИМ № 2469 - 79 Деп., 16 с.
138. Гусейнов Р.М., Букун Н.Г. Вольтамперные характеристики границы Ag/Ag_4RbI_5 в потенциодинамическом режиме. - Электрохимия, 1978, т.14, № 9, с.1409 - 1412.
139. Полукаров Ю.М., Гамбург Ю.Д., Каратеева В.И. Электронно-микроскопические исследования послеэлектролизных изменений в осадках серебра. - Электрохимия, 1982, т.18, № 8, с. 1117 - 1119.
140. Юшина Л.Д., Кочергина И.В. Влияние термической и механической обработки электрода на процесс анодного растворения серебра в $RbAg_4I_5$. - Электрохимия, 1981, т.17, № 11, с.1725 - 1729.
141. Rossi M.D., Pistoia G., Scrosati B. A reversible solid-

- state battery with RbAg_4I_5 as electrolyte. - *J. Electrochem. Soc.*, 1969, v. 116, N^o 12, p. 1642 - 1646.
- I42. Takahashi T., Yamamoto O. Solid ionics - solid electrolyte cells. - *J. Electrochem. Soc.*, 1970, v. 117, N^o 1, p. 1-5.
- I43. Коломоец А.М., Остапенко Г.И. Механизм анодного растворения серебра в твердом электролите Ag_4RbI_5 . Высокие пере-напряжения. - *Электрохимия*, 1980, т. 16, № 3, с. 379 - 383.
- I44. Armstrong R.D., Dickinson T., Willis P.M. Silver deposition from silver rubidium iodide. - *J. Electroanal. Chem.*, 1975, v. 59, N^o 3, p. 281 - 293.
- I45. Феттер К. Электрохимическая кинетика. - М.: Химия, 1967. - 856 с.
- I46. Fleischmann M., Thirsk H.R. Anodic electrocrystallization. - *Electrochim. acta*, 1960, v. 2, N^o 1, p. 22 - 49.
- I47. Поверхностная диффузия и растекание / под ред. Я.Е. Гегузина - М.: Наука, 1969. - 286 с.
- I48. Rhead G.E. Surface self - diffusion of silver in various atmospheres. - *Acta Metallurg.*, 1965, v. 13, N^o 3, p. 223 - 226.
- I49. Vitanov T., Popov A., Budevski E. Mechanism of electrocrystallization. - *J. Electrochem. Soc.*, 1974, v. 121, N^o 2, p. 207 - 212.
- I50. Mehl W., Bockris J. O'M. On the mechanism of electrolytic deposition and dissolution of silver. - *Can. J. Chem.*, 1959, v. 37, N^o 2, p. 190 - 204.
- I51. Бокрис Дж., Дамянович А. Механизм электроосаждения металлов. - В кн.: Современные аспекты электрохимии. М.: Мир, 1967, с. 259 - 391.

- I52. Canagaratna S.G., Karunathilaka S.A.G.R. The Faradaic impedance of Ag^+/Ag electrode. - J.Electroanal.Chem., 1975, v.60, N^o 1, p. 65 - 73.
- I53. Toshima S., Ohsaki T., Kimura N. Electrode reaction of silver on a silver bromide crystal. - Electrochim.acta, 1976, v. 21, N^o 4, p. 469 - 472.
- I54. Коломоец А.М., Остапенко Г.И. Исследование электродных процессов на серебре в Ag_4RbI_5 методом гальваностатического включения. - Электрохимия, 1981, т.17, № 2, с. 300 - 304.
- I55. Гусейнов Р.М., Мателин Н.А., Укше Е.А. Релаксация границы стеклоуглерод/твердый электролит. - Электрохимия, 1979, т.15, № 3, с.425 - 428.
- I56. Коломоец А.М., Остапенко Г.И. Об электрохимическом поведении серебра в твердом электролите Ag_4RbI_5 при малых отклонениях от равновесия. - Электрохимия, 1980, т.16, № 2, с. 158 - 161.
- I57. Коломоец А.М., Любиев О.Н. Об использовании метода гальваностатического включения для исследования электродных процессов в твердых электролитах. - Электрохимия, 1981, т.17, № 1, с. 114 - 117.
- I58. Rangarajan S.K. Surface diffusion and galvanostatic transients. - J.Electroanal.Chem., 1968, v. 16, N^o 4, p. 485 - 492.
- I59. Слижис Р.П., Матулис Ю.Ю. Кинетика электрокристаллизации Cu из сульфатных растворов. - Труды АН Лит.ССР, сер. Б, 1978, т.1 104, с. 17 - 24.
- I60. Bostanov V. Growth kinetics of screw-dislocation - free crystal faces during electrocrystallization of silver. -

В кн.: 4-ая международная школа специалистов по росту кристаллов, Суздаль, 1980. Конспект лекций. М., 1980, т.2, с. 15 - 27.

- I61. Ваграмян А.Т., Жамагорцяц М.А. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. - М.: Наука, 1969.- 199 с.
- I62. Armstrong R.D., Dickinson T., Willis P.M. The anodic dissolution of silver into silver rubidium iodide. - *J.Electroanal.Chem.*, 1974, v. 57, N^o 2, p. 231 - 240.
- I63. Вершинин Н.Н., Малов Ю.И., Укше Е.А. Исследование границы $Cu/Cu_4RbCl_3I_2$ методом потенциостатических импульсов. - *Электрохимия*, 1982, т.18, № 2, с. 255 - 260.
- I64. Хачатурян Н.А., Боровков В.С. Изучение поведения серебряного электрода в контакте с твердым электролитом. - *Электрохимия*, 1982, т.18, № 9, с. 1288 - 1291.
- I65. Topol L.B. Thermodynamic studies in the tetramethylammonium iodide - polyiodide and tetraethylammonium iodide - polyiodide systems. - *Inorg.Chem.*, 1971, v. 10, N^o 4, p. 736 - 740.
- I66. Кабанов Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция. - М.: Наука, 1966. - 222 с.
- I67. Takahashi T., Yamamoto O. $Ag/Ag_3SI/I_2$ solid electrolyte cell. - *Electrochim.acta*, 1966, v.11, N^o7, p. 779 - 789.
- I68. Takahashi T., Yamamoto O. Polarisation of the solid electrolyte cell $Ag/Ag_3SI/I_2$. - *Electrochim.acta*, 1966, v.11, N^o 7, p. 911 - 917.
- I69. Широков Ю.В., Пушков Б.И., Боровков В.С., Луковцев И.Д. Исследование проводимости твердого электролита Ag_3SI . - *Электрохимия*, 1972, т.8, № 4, с. 579 - 583.
- I70. Scrosati B., Germano G., Pistoia G. Electrochemical pro-

- erties of RbAg_4I_5 solid electrolyte. I - Conductivity studies. - *J. Electrochem. Soc.*, 1971, v.118, N^o1, p.86-89.
- I71. Гавзе М.Н. Взаимодействие ртути с металлами и сплавами.- М.: Наука, 1966, с. 159.
- I72. Pilla A.A. A Transient impedance technique for the study of electrode kinetics. Applications to potentiostatic methods. - *J. Electrochem. Soc.*, 1970, v. 117 , N^o 4 , p. 467 - 477.
- I73. Конторович М.И. Операционное исчисление и процессы в электрохимических цепях.- М.: Советское радио, 1978, с. 176.
- I74. Панов Э.В., Шелихов Е.Г., Городынский А.В. Накопление временных зависимостей тока или потенциала и преобразование их в частотные характеристики электрохимической цепи. - *Электрохимия*, 1982, т. 18, № 3, с. 390 - 394.
- I75. Укше Е.А. Гальвано-вольтастатические характеристики линейных электрохимических систем. - *Электрохимия*, 1979 , т. 15, № 6, с. 907 - 912.
- I76. Михайлова А.М., Букун Н.Г. Импеданс границы графит/ твердый электролит $\text{Ag}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}_8$. - *Электрохимия*, 1983, т. 19, № 7, с. 986 - 988.
- I77. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике. - М.: Наука, 1981, с. 169.
- I78. Вершинин Н.Н., Укше Е.А. Отклик твердотельной структуры Ag_4RbI_5 при воздействии потенциостатического импульса. - *Электрохимия*, 1983, т. 19, № 5, с. 639-643.
- I79. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. - М.: Наука, 1973, с. 235.
- I80. Справочник по специальным функциям / под ред. М.Абрамовица, И.Стиган. - М.: Наука, 1979, с. 120.

ПРОГРАММЫ ДЛЯ АНАЛИЗА РЕЗУЛЬТАТОВ
ИЗМЕРЕНИЯ ИМПЕДАНСА

I. Программа для расчета импеданса графо-
аналитическим методом [КС 223I]

Программа предназначена для анализа экспериментальных ре-
зультатов измерения импеданса графоаналитическим способом для
симметричной ячейки с двумя одинаковыми электродами для схемы
(рис.4.4а) в координатах $1/\omega C_s - R_s$, $C_p - 1/\omega R_p$, $\omega(C_p - C_1) - 1/R_p$,
 $1/\omega C_R - R_R$, $1/C_R - \sqrt{\omega}$.

Ввод экспериментальных данных ($N \leq 21$)

"05", $R_s(i)$ (Ом), $C_u(i)$ (нКФ), S , $f(i)$ (Гц), S

Подчеркнутая часть повторяется для каждой следующей точки.

R_s , C_u - значения сопротивления и емкости при последова-
тельном включении.

Запись констант ведется по мере нахождения параметров схе-
мы в ходе обработки результатов в ячейках:

L (Гн) - 09
 R_s (Ом) - 10
 C_1 (Ф) - 11
 $1/R_p$ (Ом⁻¹) - 12

Расчет

Координаты

$1/\omega C_s - R_s$	"00"	$f(i)$, S , $1/\omega C_s(i)$, S , $R_s(i)$, S , . . .	N СК
$C_p - 1/\omega R_p$	"01"	$f(i)$, S , $C_p(i)$, S , $1/\omega R_p(i)$, S , . . .	N СК
$\omega(C_p - C_1) - 1/R_p$	"02"	$f(i)$, S , $\omega(C_p - C_1)(i)$, S , $1/R_p(i)$, S , . . .	N СК

$$\frac{1}{\omega C_R - R_R}, \frac{1}{C_R - \sqrt{\omega}} \text{ "03" }, \frac{f(i)}{f(i)}, S, \frac{(\omega C_R)^{-1}}{R_R(i)}, S, \frac{1/C_R(i)}{\sqrt{\omega}(i)}, S, \dots \cdot CK^N$$

$$\text{ "04" }, \frac{f(i)}{f(i)}, S, \frac{1/\omega C_S(i)}{R_S(i)}, S, \frac{C_P(i)}{1/\omega R_P}, S, \frac{\omega(C_P - C_S)(i)}{1/R_P(i)}$$

$$S, \frac{1/\omega C_R(i)}{R_R(i)}, S, \frac{1/C_R(i)}{\sqrt{\omega}(i)}, S, \dots \cdot CK^N$$

Запись типа $\begin{matrix} a \\ 0 \end{matrix}$ указывает, что на Y регистре индицируется значение a, на X регистре – значение б.

Распределение памяти.

Экспериментальные результаты хранятся в ячейках I6 ÷ 78 в следующем порядке R_{S1} (Ом)–I6, C_{u1} (Ф)–I7, f_1 (Гц)–I8, R_{S2} (Ом)–I9 и т.д.

Число экспериментальных точек $N = 05$. В программе используются метки 0000 ÷ 0005, 0100 ÷ 0108, 0200, 0700, 0702 ÷ 0706. Если обрабатываются результаты измерения импеданса для одного электрода, то следует исключить из программы шаги 89 ÷ 93.

	0	I	2	3	4	5	6	7	8	9
0	M	0200	ВП	00	x^2	↑	ВП	0I	x^2	+
I	↓	÷Π	00	3H	÷Π	0I	←	M	0I00	I
2	6	3Π	04	0	3Π	03	←	M	0I0I	BY
3	04	BK	3Π	00	I	+	BK	I/x	3H	3Π
4	0I	I	+	3Y	04	BK	↑	CT	2	x
5	π	x	3Y	08	↓	÷Π	0I	ВП	09	x
6	↓	-Π	0I	I	+Π	04	+Π	03	←	M
7	0I02	BY	05	ВП	03	$y=x$	▷	I	CK	CT
8	M	I	←	M	0I03	ВП	00I0	-Π	00	2
9	÷Π	00	÷Π	0I	0200	←	M	0I04	ВП	08
10	BY	00	÷	3Y	07	BY	0I	÷	ВП	07
11	CT	←	M	0I05	BY	08	ВП	00II	x	↓
12	-Π	0I	←	M	0I06	ВП	00I2	-Π	00	0200
13	←	M	0I07	ВП	08	BY	0I	x	\sqrt{x}	CT
14	←	M	0I08	BY	0I	ВП	00	CT	←	M
15	05	I	6	3Π	04	0	3Π	05	M	0
16	CT	04I2	0406	3Π	07	ВП	04	↕	3K	I
17	+	ВП	07	3K	I	+	CT	3K	I	+
18	3Y	04	+Π	05	7	9	$y=x$	▷	0	CT
19	M	00	0I00	M	2	0I0I	0I08	0I02	▷	2
20	M	0I	0I00	M	3	0I0I	0I03	0I04	0I02	▷
21	3	M	02	0I00	M	4	0I0I	0I03	0I05	0I08
22	0I02	▷	4	M	03	0I00	M	5	0I0I	0I03
23	0I05	0I06	0I08	0I07	0I02	▷	5	M	04	0I00
24	M	6	0I0I	0I08	0I03	0I04	0I05	0I08	0I06	0I08
25	0I07	0I02	▷	6	KЦ					

2. Программа расчета элементов импеданса по методу
наименьших квадратов [КС 3210]

Программа предназначена для расчета W_3 , R_3 , C_3 в координатах $1/C_R' - \sqrt{\omega}$, $R_R' - 1/\sqrt{\omega}$ для схемы (рис.4.9) по методу наименьших квадратов.

Формулы расчета: $1/C_R' = 1/C_3 + W_3 \sqrt{\omega}$,

$$R_R' = R_3 + W_3/\sqrt{\omega},$$

$$y = ax + b,$$

$$a = \frac{\sum xy - n\bar{x}\bar{y}}{\sum x^2 - n\bar{x}^2},$$

$$b = \bar{y} - a\bar{x},$$

$$\bar{x} = \sum x/n, \quad \bar{y} = \sum y/n$$

$$S_0^2 = \frac{\sum y^2 - ny^2}{n-2} - \frac{a^2(\sum x^2 - n\bar{x}^2)}{n-2},$$

$$S_a^2 = \frac{S_0^2}{\sum x^2 - n\bar{x}^2}, \quad S_b^2 = S_a^2 \cdot \frac{\sum x^2}{n}$$

Ввод экспериментальных данных ($N \leq 14$)

"01", $R_s(i)$ (Ом), \uparrow , $C_u(i)$ (мкФ), S_i , $f(i)$ (Гц), S_i

Запись констант в ячейках

09 - L (Гн)

10 - R_3 (Ом)

11 - C_1 (Ф)

12 - $1/R_f$ (Ом⁻¹)

13 - R_2 (Ом)

14 - W_2 (Ом.с^{-1/2})

15 - C_2 (Ф)

Если расчет проводится для схемы (рис.4.4а), то в ячейках 13, 14, 15 следует записать нули. При использовании данных импеданса для одного электрода следует исключить шаги 122 - 126.

Расчет

"02" , W_3^c , S , $S_{A_3^c}$, S_{1/c_3} , S , W_3^R , S , $S_{A_3^R}$, S_{R_3}

Содержание ячеек памяти:

число точек N - 05

экспериментальные данные - 16 ÷ 57

суммы для МНК - 58 ÷ 68

суммы для координат $1/c_R' - \sqrt{\omega}$

\bar{x} - 58

\bar{y} - 59

$\sum x^2$ - 60

$\sum y^2$ - 61

$\sum xy$ - 62

$n = N$ - 63

суммы для координат $R_R' - 1/\sqrt{\omega}$

соответственно в ячейках 64 ÷ 68

	0	I	2	3	4	5	6	7	8	9
0	M	0200	ВП	00	x^2	↑	ВП	0I	x^2	+
I	↓	÷Π	00	3H	÷Π	0I	←	M	0I	I
2	6	3Π	04	0	3Π	05	M	I	CT	04I2
3	↓↑Π	3Π	07	ВП	04	↓↑	3K	I	+	ВП
4	07	3K	I	+	CT	3K	I	+	3Y	04
5	+Π	05	5	8	$y=x$	▷	I	CT	M	02
6	I	6	3Π	04	5	8	↑	M	2	0
7	3K	I	+	6	9	$y=x$	▷	2	M	3
8	BY	04	BK	3Π	00	I	+	BK	I/x	3Π
9	0I	I	+	BK	3Π	08	I	+	3Y	04
I0	BY	08	2	x	π	x	↓	3Y	08	3H
II	÷Π	0I	ВП	09	x	↓	-Π	0I	ВП	I0
I2	-Π	00	2	÷Π	00	÷Π	0I	0200	BY	II
I3	ВП	08	x	↓	-Π	0I	ВП	I2	-Π	00
I4	0200	ВП	I3	-Π	00	BY	I4	ВП	08	\sqrt{x}
I5	÷	↓	-Π	00	+Π	0I	0200	BY	I5	ВП
I6	08	x	↓	-Π	0I	0200	ВП	08	+Π	60
I7	BY	0I	x	\sqrt{x}	+Π	0508	↓↑	-Π	0509	x
I8	x^2	+Π	060I	↓	-Π	0602	I	+Π	÷	ВП
I9	08	I/x	+Π	↓↑	\sqrt{x}	+Π	↑	↑	ВП	00
20	x	+Π	↓	x^2	+Π	0607	↓	+Π	0608	BY
2I	÷	ВП	05	$y=x$	▷	3	M	03	ВП	÷
22	÷Π	0508	÷Π	0509	BY	0508	x	ВП	0509	x
23	↓	BY	x	-	3Y	00	ВП	0508	x^2	BY
24	÷	x	↓	BY	60	-	↓	÷Π	00	3Π

3. Программа оптимизации импеданса в координатах

$$1/\omega C_R - R_R$$

Программа предназначена для оптимизации параметров импеданса цепи (рис.4.4а) в координатах $1/\omega C_R - R_R$.

Состоит из 2 блоков:

1) блок ввода, преобразования и контроля данных (КС I459) ;

2) собственно блок оптимизации (КС 293I).

I. Ввод экспериментальных данных ($N \leq 14$)

"01", $R_s(i)(\Omega), f, C_u(i)(\text{мкФ}), S, f(i)(\text{Гц}), S,$

Запись констант

09 L - (Гн)

Преобразование "00", $\frac{N}{N}$

После этой операции в ячейках I6÷57 находятся соответственно

$R_s(i), 1/\omega C_s(i), \omega(i),$

Индикация содержания ячеек данных

"02", $f(i) [\omega(i)], S, C_u(i) [1/\omega C_s(i)], S,$
 $f(i) [\omega(i)] \quad R_s(i)$

2. Оптимизация

Запись параметров в ячейках 05, I0 ÷ I5, 58 ÷ 63, 67, 69

(см. таблицу)

Пуск программы - первый раз "05"

повторно "03"

Если обрабатываются результаты импеданса для одного электрода, то следует исключить шаги 70 ÷ 74.

Распределение памяти

Содержание	Ячейки
Рабочие ячейки	00 ÷ 03
Текущий номер ячеек данных	04
Число точек (частот) N	05
Счетчик для изменения знака $\Delta P(s) - t$	06
i	07
$\omega(i)$	08
L (Гн)	09
R_3 (Ом)	10
C_1 (Ф)	11
$1/R_f$ (1/Ом)	12
R_2 (Ом)	13
W_2 (Ом·с ^{-1/2})	14
C_2 (Ф)	15
Массив данных	16 ÷ 57
$R_s(i)$	16, 19, 22 ...
$1/\omega C_s(i)$	17, 20, 23 ...
$\omega(i)$	18, 21, 24 ...
ΔR_3 (Ом)	58
ΔC_1 (Ф)	59
$\Delta 1/R_f$ (Ом ⁻¹)	60
ΔR_2 (Ом)	61
ΔW_2 (Ом·с ^{-1/2})	62
ΔC_2 (Ф)	63
S_R	64
S_C	65
S	66

Число учитываемых точек по $R_R - \ell$	67
Номер ячейки $\Delta P(s)$	68
Число учитываемых точек по $\frac{1}{\omega} C_R - k$	69
Сумма $S(j-1)$	70
Номер ячейки $P(s)$	71
Текущий $\Delta P(s)$	72
Число циклов при текущем $\Delta P(s) - j$	73
Сумма предыдущего цикла $S(j-2)$	74

В ходе оптимизации во время пауз индицируется $\frac{S_{(j)}}{S_{(j-1)}}$, в этом промежутке времени программу можно остановить нажатием клавишей "Шаг", чтобы вызвать интересующие величины на X регистре (см. табл.).

Пуск программы с остановленного положения "ВП, 0, S".

Запуск "05" используется, когда нельзя предсказать величину S *a priori*, в первом цикле $S_{(j-1)}$ ставится равным 1000. Значения величины шагов в начале работы программы берут порядка 1% значений параметров. Для элементов схемы, значения которых не меняют, величину шага надо ставить равной нулю (программа по этим элементам оптимизацию не производит). Программа обеспечивает автоматическое изменение длины шага $\Delta P(s)$. Если оптимум достигнут за ≤ 4 цикла, то шаг делится на 2, если число циклов превышает 10, то шаг увеличивается в 2 раза. Данная операция проводится после установления локального минимума по текущему параметру $P(s)$.

Возможна ситуация, что в результате оптимизационного цикла минимум достигнут при $P(s) < 0$, тогда автоматически ставится $P(s) = 0$ и проводится оптимизация с $\Delta P(s) = 0$ (см. блоксхему) в целях согласования. Такую ситуацию не следует допускать, так как для нахождения такого минимума тратится время работы машины.

Оптимизацию можно считать оконченной, если $\Delta P(s)$ на три или четыре порядка ниже исходных, при этом S находится в разумных пределах, соответствуя качеству результатов измерения, в чем можно убедиться, строя графики $\frac{1}{C_R - \sqrt{\omega}}$, $R_R - \frac{1}{\sqrt{\omega}}$.

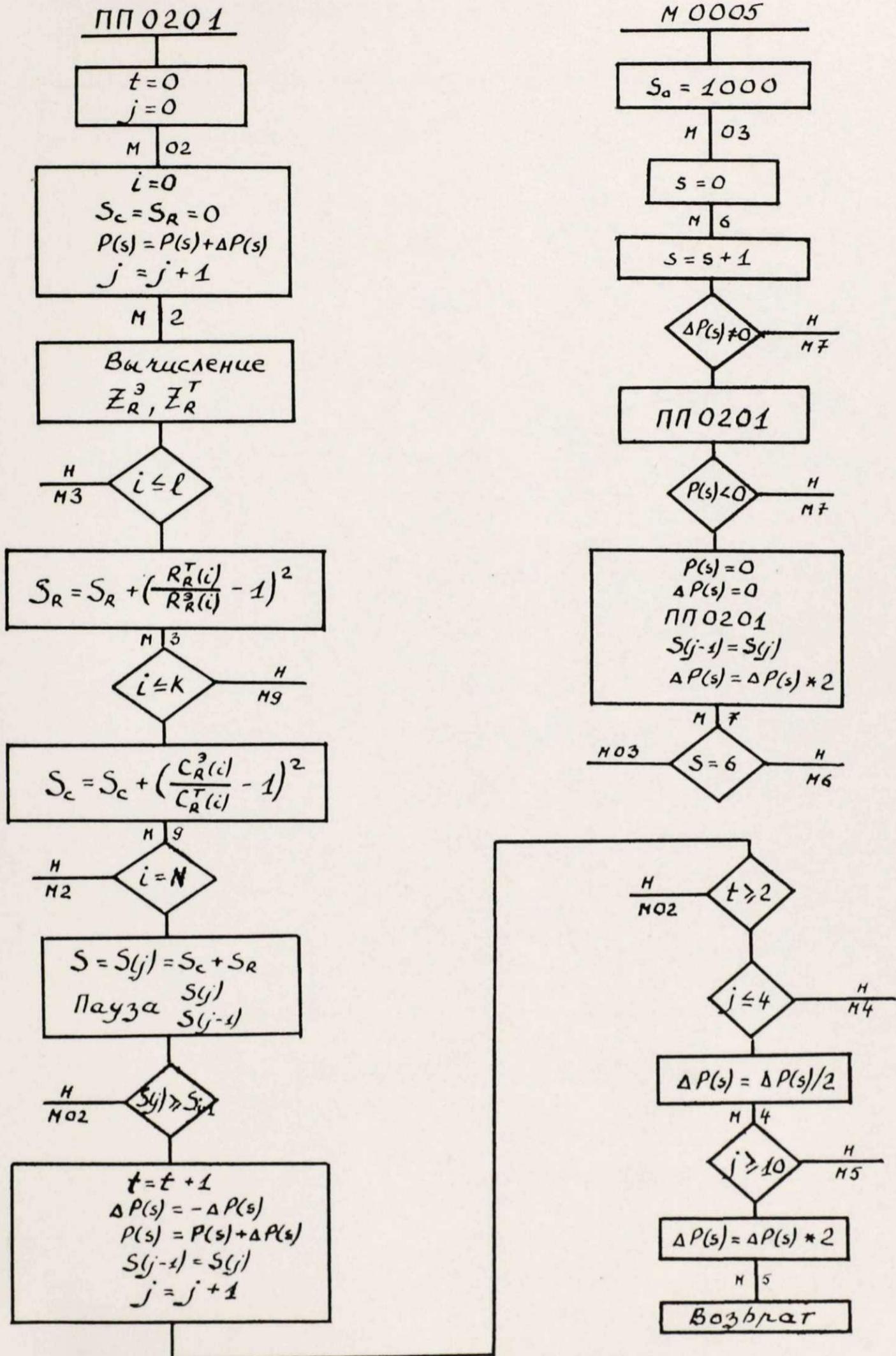
Программа допускает возможность получать составляющие S_R и S_C по различному количеству учитываемых точек (записывается соответственно в 67 и 69 ячейках). Можно также проводить оптимизацию только по одной составляющей S , однако следует помнить, что такая процедура обычно значительно увеличивает сумму квадратов отклонений другой составляющей.

КС I459

	0	I	2	3	4	5	6	7	8	9
0	M	0I	I	6	3Π	04	0	3Π	05	M
I	I	CT	04I2	↓↑Π	3Π	07	ВΠ	04	↓↑	3K
2	I	+	ВΠ	07	3K	I	+	CT	3K	I
3	+	3Y	04	+Π	05	5	8	y=x	▷	I
4	CT	M	00	I	6	3Π	04	0	3Π	03
5	M	2	BY	04	I	+	BK	I/x	/-/	3Π
6	07	I	+	3Y	04	BK	↑	2	x	π
7	x	3Y	08	↓	÷Π	07	ВΠ	09	x	↓
8	-Π	07	BY	04	ВΠ	08	3K	I	-	ВΠ
9	07	3K	I	+Π	04	+Π	03	ВΠ	03	BY
I0	05	y=x	▷	2	CT	M	02	I	6	3Π
I1	04	0	3Π	06	M	3	BY	04	2	+
I2	BK	↑	CT	BY	04	BK	3Π	07	I	+
I3	BK	3Π	08	2	+	3Y	04	BY	08	ВΠ
I4	07	CT	BY	06	I	+	3Y	06	ВΠ	05
I5	y=x	▷	3	CT	КЦ					

	0	I	2	3	4	5	6	7	8	9
0	M	0200	ВП	00	x^2	↑	ВП	0I	x^2	+
I	↓	÷Π	00	3H	÷Π	0I	←	M	020I	0
2	3Π	06	3Π	3	M	02	0	3Π	07	3Π
3	0604	3Π	0605	BY	I	ВП	2	+K	I	+Π
4	3	I	6	3Π	04	M	2	BY	04	BK
5	3Π	00	I	+	BK	3Π	0I	I	+	BK
6	3Π	08	I	+	3Y	04	ВП	IO	-Π	00
7	2	÷Π	00	÷Π	0I	0200	ВП	08	BY	00II
8	x	↓	-Π	0I	ВП	00I2	-Π	00	0200	ВП
9	00I3	3Π	02	BY	00I4	ВП	08	\sqrt{x}	÷	↓
I0	+Π	02	3H	3Π	03	ВП	00I5	I/x	↑	ВП
II	08	+	↓	-Π	03	BY	07	ВП	0607	$y < x$
I2	▷	3	BY	02	ВП	00	÷	I	-	↓
I3	x^2	+Π	↑	M	3	BY	07	ВП	0609	$y < x$
I4	▷	9	BY	03	ВП	0I	÷	I	-	↓
I5	x^2	+Π	0605	M	9	I	+Π	07	ВП	05
I6	BY	07	$y=x$	▷	2	ВП	↑	BY	0605	+
I7	3Y	↕	ВП	0	04I2	06I5	3Π	4	3Y	0
I8	$y \gg x$	▷	02	I	+Π	06	ВП	2	/-/	3Π
I9	2	BY	I	+K	ВП	4	3Π	0	I	+Π

Блок-схема программы оптимизации



Обозначения некоторых команд
(остальные обозначения общепринятые)

Команда	Код	Содержание операции
▷	0407	Поиск
ЗУ	0414	Запись П из Рг У
ВУ	0415	Вызов П в Рг У
ЗК	0504	Запись К
ВК	0505	Вызов К
$y \geq x$	0507	Если $y \geq x$
$y < x$	0508	Если $y < x$
$y = x$	0509	Если $y = x$
←	0511	Возврат
КЦ	0512	Конец программы
S	0514	Пуск
СТ	0515	Стоп
π	0609	Константа π
/-/,3H	0711	Знак
СК	0715	Сброс Рг X

Сокращения: П — прямая
К — косвенная
Рг — регистр

Пример расчета для ячейки $Ag/PyAg_5I_6/Ag$ (20°C)

f , кГц	R_s , Ом	C_u , мкФ	$(\omega C_s)^{-1}$, Ом	C_p , мкФ	$(\omega R_p)^{-1}$, мкФ	$\omega(C_p - C_s)$, мСм	R_p^{-1} , мСм	R_R , Ом	$(\omega C_R)^{-1}$, Ом	C_R^{-1} , $10^{+5} \Phi^{-1}$
60	11,62	4,1	0,760	6,408	1,914	794,8	721,5	0,626	0,691	2,606
40	11,75	4,2	1,023	6,936	2,421	662,4	608,5	0,752	0,821	2,063
20	12,07	4,8	1,696	8,096	3,233	477,0	406,2	1,034	1,219	1,532
10	12,61	5,8	2,763	9,649	4,250	336,1	267,0	1,447	1,833	1,152
5	13,49	7,1	4,493	11,64	5,431	230,4	170,6	2,069	2,823	0,8868
3	14,39	8,2	6,475	13,49	6,246	173,3	117,7	2,667	3,984	0,7509
2	15,35	9,18	8,672	15,19	6,931	136,8	87,09	3,282	5,259	0,6610
1	17,74	11,06	14,39	18,52	8,166	89,32	51,31	4,752	8,556	0,5376
0,71	19,4	12,2	18,38	20,50	8,935	72,29	39,86	5,711	10,82	0,4826
0,51	21,1	13,1	23,82	22,70	9,155	58,22	29,34	6,654	14,02	0,4492
0,31	25,0	14,6	35,17	25,40	9,827	41,09	19,14	8,752	20,62	0,4016
0,21	28,9	15,6	48,58	27,61	9,951	30,76	13,13	10,61	28,56	0,3769
0,11	39,0	18,1	79,94	32,34	11,17	19,38	7,719	14,62	47,06	0,3252
0,07	49,7	19,8	114,8	35,63	11,78	13,78	5,228	17,43	68,10	0,2996

Таблица получена при следующих параметрах симметричной ячейки (программа 2231):

$$L = 0,3 \cdot 10^{-6} \text{ Гн}$$

$$R_3 = 11,393 \text{ Ом}$$

$$C_1 = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ Ф}$$

$$1/R_f = 0,17 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}$$

Методом наименьших квадратов получаем $N = I4$ (схема рис. 4.4а)

$$W_2^c = 376,6 \pm 4,1 \text{ Ом} \cdot \text{с}^{-1/2}$$

$$1/C_2 = 22816 \pm 1030 \text{ Ф}^{-1}$$

$$W_2^R = 375,3 \pm 3,9 \text{ Ом} \cdot \text{с}^{-1/2}$$

$$R_2 = 0,021 \pm 0,08 \text{ Ом}$$

С помощью оптимизационной программы для всех точек $N = K = L = I4$ при

$$R_2 = 0$$

$$W_2 = 376 \text{ Ом} \cdot \text{с}^{-1/2}$$

$$C_2 = 43,8 \cdot 10^{-6} \text{ Ф}$$

получаем следующие суммы отклонений

$$S = 0,123 \cdot 10^{-1}$$

$$S_R = 0,710 \cdot 10^{-2}$$

$$S_c = 0,520 \cdot 10^{-2}$$

после прохождения первого цикла с $\Delta R_3 = 0,1 \cdot 10^{-8}$ для схемы (рис. 4.4а).

ТАБЛИЦА I

Параметры эквивалентной схемы ячейки $Ag/PyAg_5I_6/Ag$ при различных температурах (ячейка А)

$t,$ $^{\circ}C$	$\sigma,$ см/м	$C_1,$ мкФ/см ²	$R_F,$ ом. см ²	$R_2,$ ом. см ²	$W_2,$ ом. с ^{-1/2} . см ⁻²	$C_2,$ мкФ/см ²
43,6	14,8	46,2	105	0	45,2	235
55,6	21,6	57,3	63	0	34,6	289
65,6	26,2	63,7	45	0	25,8	335
75,6	30,1	69,4	31	0	19,2	442
71,1	37,6	82,8	31	0	22,6	497
82,8	46,0	95,5	31	0	16,7	758
63,0	35,8	77,7	45	0	21,0	265
51,7	28,5	70,0	79	0	25,4	236
44,0	22,0	65,3	105	0	28,9	182
34,5	14,4	61,1	158	0	35,8	152
25,5	9,0	31,8	160	0	21,2	130
9,3	3,27	12,7	175	0	22,3	122
1,0	1,65	3,2	196	0,04	25,1	130
-11,0	0,557	1,2	240	0,24	36,1	114
-22,2	0,222	0,13	310	2,25	69,1	133
23,8	7,86	25,4	160	0	23,2	136

ТАБЛИЦА 2

Параметры эквивалентной схемы ячейки $Ag / PuAg_5I_6 / Ag$ при различных температурах (ячейка Б)

t , °C	σ , см/м	C_1 , мкФ/см ²	R_F , ом. см ²	R_2 , ом. см ²	W_2 , ом. см ² · с ^{-1/2}	C_2 , мкФ/см ²
10,5	2,34	33,5	200	0	66	107
0,6	1,15	19,5	250	0	66	109
-11,7	0,388	12,5	285	0	83	111
-22,7	0,173	0,5	330	0,4	89	109
23,0	4,92	44	155	0	55	111
33,7	9,9	60	130	0	52	122
43,3	15,8	75	110	0	49	147
54,8	22,3	80,5	67	0	26	167
63,6	24,6	87,5	40	0	24	250
74,1	29,0	136	17	0	26	370
84	36,8	172	11	0	24	500
23,8	8,25	89	180	0	55	93

ТАБЛИЦА 3

Параметры эквивалентной схемы ячейки $Ag/PyAg_5I_6/Ag$ при различных температурах (ячейка В)

t , °C	σ , см/м	C_1 , мкФ/см ²	R_F , ом. см ²	R_2 , ом. см ²	W_2 , ом. с ^{-1/2} . см ²	C_2 , мкФ/см ²	s , %
18	3,65	9,9	280	0	138	141	4,6
17,7	3,36	13,8	125	0	84	127	5,0
17,8	3,43	13,0	118	0	85	133	3,7
40,7	14,6	21,0	44	0	50	200	4,8
51,7	22,0	54	47	0	63	290	5,0
62,5	31,6	40	17	0	33	416	4,8
16,2	3,30	14,4	270	0	77	150	2,5
25,4	6,25	13	165	0	57	168	3,7
36,2	12,1	24	113	0	52	195	2,5
13,8	2,75	12,5	335	0	80	145	4,2
7,8	1,72	9,5	140	0	92	135	3,4
1,0	1,02	9,9	330	0	114	127	3,3

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе

им. П. Стучки

проф. Я. Варславян

9 февраля 1984 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Мы, нижеподписавшиеся, декан Химического факультета, проф. Я. Я. Дрегер и заведующий кафедрой физической химии, доцент Ю. Е. Тиликс составили настоящий акт о том, что "Методика обработки результатов измерения импеданса на ЭВМ", разработанная в 1978 году младшим научным сотрудником Зекунде А. А. в рамках госбюджетной темы № 340 (Госрегистрационный номер 340/81045662) внедрена в 1979 году на Химическом факультете на кафедре физической химии.

Разработанная методика обработки результатов переменноточковых измерений использована для обучения студентов Химического факультета в спецкурсе "Кинетика электродных процессов", для выполнения курсовых и дипломных работ. Методика применена также для выполнения договора сотрудничества с институтом новых химических проблем АН СССР (Черноголовка). Она реализована в виде программ на микро-ЭВМ "Электроника С-50", "I5 ВСМ-5", "ДЗ - 28".

Методика позволяет получать характеристики электродных процессов на границе электрод / электролит при равновесном потенциале, используя результаты переменноточковых измерений. Методика дает возможность найти параметры модели границы наиболее соответствующие экспериментальным данным. Для твердоэлектролитных систем таким образом получена новая и полная информация о процессах в твердых электролитах с проводимостью по ионам серебра и меди.

Декан Химического факультета,
профессор

Я. Я. Дрегер

Заведующий кафедрой физической химии, доцент

Ю. Е. Тиликс