**Особенности ионного переноса в твердом электролите с двумя сортами подвижных катионов**

Кадргулов Р.Ф., Якшибаев Р.А.

Высокотемпературные модификации халькогенидов меди и серебра обнаруживают смешанную ион-электронную проводимость [1-3]. С точки зрения исследования ионной проводимости, наличие двух сортов подвижных катионов в этих системах представляет особый интерес. Определение вкладов ионов различного сорта в общий ионный перенос и изучение концентрационной зависимости их вклада может оказаться полезным для лучшего понимания динамики ионного транспорта в подобных соединениях.

В работе представлены результаты исследования ионной составляющей проводимости и вклада катионов разного сорта в общую ионную проводимость для твердых растворов на основе г.ц.к.-модификаций Cu2S и Ag2S.

Образцы для исследований были приготовлены методом ампульного синтеза из элементов особой чистоты путем спекания в вакууме при 873 К с последующей гомогенизацией при 673 К. Однофазность полученных поликристаллических образцов контролировалась снятием дифрактограмм на дифрактометре ДРОН-3 с высокотемпературной приставкой УВД-2000.

Преобладающая электронная проводимость смешанных ион-электронных проводников не позволяет использовать обычные методы измерений ионной проводимости. Поэтому был применен метод [4] блокирования электронного тока с использованием сложных токовых электродов Ag/AgI. Как показано в [1], указанный метод, примененный к подобным системам с двумя сортами подвижных ионов, дает значение полной ионной проводимости.

Разделение вкладов ионов меди и серебра в общую ионную проводимость твердых растворов (AgxCu1-x)2S было проведено комбинированным гравиметрическим и электрическим методом /1/ с использованием ячейки

|  |  |
| --- | --- |
| Ag/AgI/образец 1/образец 2/AgI/Ag | (i) |

В результате протекания постоянного тока через ячейку устанавливается концентрационная поляризация, вызванная блокированием ионов меди и электронного тока на электродах Ag/AgI. Время установления концентрационной поляризации определяется коэффициентом химической диффузии, равным 10-1-10-3 см2/с [5] для твердых растворов. Условие, при котором устанавливается градиент общей катионной концентрации, считается квазистационарным. Затем происходит взаимная диффузия ионов меди и серебра при неизменном градиенте общей катионной концентрации. Скорость этого процесса определяется коэффициентами самодиффузии катионов, имеющими значения порядка 10-5 см2/с [6]. Стационарное условие характеризуется тем, что ток ионов меди под действием электрического поля равен обратному диффузионному току и перенос заряда осуществляется только ионами серебра.

Таким образом, наличие двух сортов подвижных ионов в системе приводит к их перераспределению по длине образца под влиянием электрического поля и, следовательно, к изменению веса образцов 1 и 2, имевших одинаковый начальный состав в ячейке (i). Изменение масс образцов прямо связано с отношением парциальных проводимостей ионов меди и серебра. При определении отношений парциальных проводимостей iCu+/iAg+ используется разница в атомном весе меди и серебра, равная 0,59.

Рис. Концентрационная зависимость общей и парциальных ионных проводимостей при 523 К.

На рис. представлены зависимости общей ионной и парциальных проводимостей по ионам меди и серебра от состава при температуре 523 К. Общая ионная проводимость для твердых растворов на основе г.ц.к.-структуры в области составов от 20 мол. % до 80 мол. % Ag2S незначительно увеличивается с ростом содержания серебра. Парциальные проводимости значительно изменяются во всем интервале исследованных составов. Для состава AgCuS получено отношение парциальных проводимостей

iCu+/iAg+=0,54 (0,04), что совпадает с данными для состава AgCuSe [1, 7]. Такое совпадение отношений парциальных проводимостей для соединений AgCuS и AgCuSe можно объяснить тем, что у них одинаковая структура и параметры элементарной ячейки имеют близкие значения. Кроме того, можно предположить одинаковый характер разупорядочения их катионных подрешеток, поскольку для состава AgCuTe при тех же условиях получено значение iCu+/iAg+=8 [7].

Таким образом, результаты исследования парциальных составляющих ионной проводимости твердых растворов квазибинарной системы Cu2S - Ag2S подтверждают идею о том, что аномально высокая ионная проводимость в указанных системах обусловлена частью слабосвязанных с жестким остовом катионов, концентрация которых обусловлена структурными особенностями фаз.

**Список литературы**

Miyatani S. // J. Phys. Soc. Jap. 1973. V. 34. № 2. P. 422.

Miyatani S., Miura Y., Ando H. // J. Phys. Soc. Jap. 1979. V. 46. P. 1825.

Якшибаев Р.А., Балапанов М.Х., Конев В.Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. С. 937.

Jokota I. // J. Phys. Soc. Jap. 1961. V. 16. P. 2213.

Чеботин В.Н., Конев В.Н., Березин В.М. // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1984. Т. 20. № 9. С. 1462.

Allen R.L., Moore W.J. // J. Phys. Chem. Sol. 1959. V. 63. P. 223.

Yakshibaev R.A., Balapanov M.Kh., Mukhamadeeva N.N., Akmanova G.R. // Phys. stat. sol.(a). 1989. V. 112. P. 97.