

ВЫСОКОВОЛЬТНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ДИГИДРОФОСФАТА РУБИДИЯ И ЕЕ РЕЛАКСАЦИЯ

Гаджиев Синдибад Магомедович
профессор, д.х.н.,

Дагестанский государственный университет;

Дагестанский государственный университет народного хозяйства

г. Махачкала

Гаджиев Амран Синдибадович
ст. преп. к. физ.-мат. н.

Дагестанский государственный университет народного хозяйства

г. Махачкала

Аннотация. Исследованы зависимость электропроводности от напряженности электрического поля и релаксационные процессы в протонном твердом электролите RbH_2PO_4 . С ростом напряженности электрического поля электропроводность электролита увеличивается, стремясь к предельному значению. Относительный рост проводимости и время релаксации с ростом температуры увеличиваются и при 600 К достигает 208 %. Время релаксации имеет порядок 10^4 с.

Abstract. The dependence of electrical conductivity on the electric field strength and relaxation processes in the proton solid electrolyte RbH_2PO_4 are investigated. With increasing electric field strength, the electrolyte conductivity increases in an attempt to the limiting value. The relative increase in conductivity and relaxation time with increasing temperature increase and reaches 208% at 600 K. The relaxation time is of the order of 10^4 s.

Ключевые слова: протонный твердый электролит; фосфаты; электропроводность; высоковольтный импульсный разряд; пробой; активация; релаксация.

Keywords: proton solid electrolyte; phosphates; electrical conductivity; high voltage pulse discharge; breakdown; activation; relaxation.

Среди многообразия твердых электролитов протонные твердые электролиты (ПТЭ) занимают особое место, т.к. они обладают высокой униполярной проводимостью по протону. Благодаря легкости иона водорода ПТЭ могут служить модельными объектами для изучения явления туннелирования и безбарьерных переходов через границу электрод – твердый электролит [5, с. 823]. Помимо чисто научных интересов ПТЭ находят широкое применение и во многих практических областях, среди которых можно отметить следующие: водородная энергетика – топливные элементы; газовые датчики парциального давления водорода, аммиака и паров органических соединений; твердоэлектролитные сенсоры влажности резистивного типа, высокотемпературные сенсоры водорода; электрохромные дисплеи; электрохимические аккумуляторы; электролизеры для получения водорода и т. [2, с. 6]. Дигидрофосфаты калия, рубидия и цезия благодаря сегнетоэлектрическим и пьезоэлектрическим свойствам используются в качестве электрооптических модуляторов. С их помощью осуществляется быстрый поворот пучка световых лучей под действием электрического тока, и они предпочтительнее обычной ячейки Керра.

Данная работа посвящена исследованию высоковольтной электропроводности дигидроортофосфата рубидия и ее постактивационной релаксации. В экспериментах нами был использован дигидроортофосфат рубидия RbH_2PO_4 марки ХЧ. Эксперименты проводились по методике, описанной в работах [3, с. 215; 4 с. 17]. Для освобождения от остатков воды соли медленно нагревались в вакууме до 100^0 С. Сухой, размельченный порошок соли засыпался в специальную цилиндрическую металлическую форму и ставился под пресс при давлении более 300 атм. и выдерживали в течение трех часов. Полученный сухой размельченный порошок соли засыпался в специальную прямоугольную или круглую металлическую форму и ставился под пресс при давлении более 300 атм. и выдерживали в течение трех часов. На торцы образцов наносилась серебряная паста. Полученный таким образом твердый электролит толщиной около 2 мм помещался в специально изготовленную из фторопласта ячейку, приведенной на рис.1.

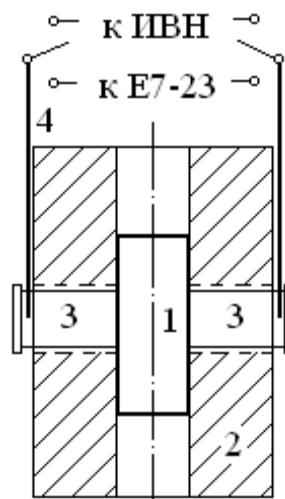


Рис.1. Ячейка

Образцы зажимались винтами из нержавеющей стали, торцы которых для создания надежного контакта с образцом тщательно полировались. К ним закреплялись два медных провода диаметром 1 мм для подачи через двойной ключ высоковольтных импульсов на электролит (источник высоковольтного напряжения – ИВН) и измерения низковольтной проводимости (E7-23). Вся эта система помещалась в печь со смотровым окошком для визуального наблюдения свечения (электролюминесценции) электролита.

Осциллографирование процесса разряда осуществлялось с помощью цифрового импульсного запоминающего двухканального осциллографа АКТАКОМ АСК-3106 с выходом на ЭВМ при различных длительностях развертки, в зависимости от сопротивления электролита. В наших экспериментах она регулировалась от 10 до 50 мкс/дел. По осциллограммам измерялись падение напряжения на образец и ток по нему. Обращает внимание на тот факт, что в отличие от гидросульфатов щелочных металлов, когда квазистационарный ток достигается практически одновременно с максимумом напряжения [7, с. 103], в дигидрофосфате рубидия квазистационарный ток отстает напряжения во времени на 10 и более мкс. Низковольтная электропроводность до и после подачи высоковольтных импульсов измерялась с помощью измерителя иммитанса E7-23 на частоте 10 кГц. Эксперименты проводились при температурах 450, 490, 520, 560 и 600 К (т. е. выше точки Кюри – 418,9 К).

На образцы подавались прямоугольные импульсы с фронтом 10^9 В/с. На рис.2 приведена характерные осциллограммы прямоугольного импульса напряжения амплитудой 1,5 кВ, когда высоковольтный разряд осуществлялся через высокоомное сопротивление – 3,3 Мом (а) и разряда в электролите (б).

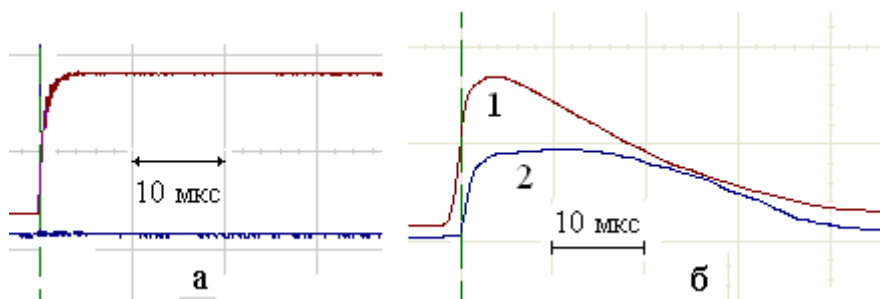


Рис.2. Характерные осциллограммы прямоугольного импульса (а), напряжения (1) и тока (2) в RbH_2PO_4 .

Вначале на электролит подавались импульсы напряжения сравнительно малой амплитуды (около 500 В). Затем повышалось напряжение на некоторое число вольт (400+600 В). Максимальное напряжение, подаваемое на электролит, не превышало напряжения пробоя, т.е. исследования проводились до пробойных явлений в образце.

Полученные результаты зависимости относительного изменения проводимости от напряженности электрического поля приведены на рис.3.

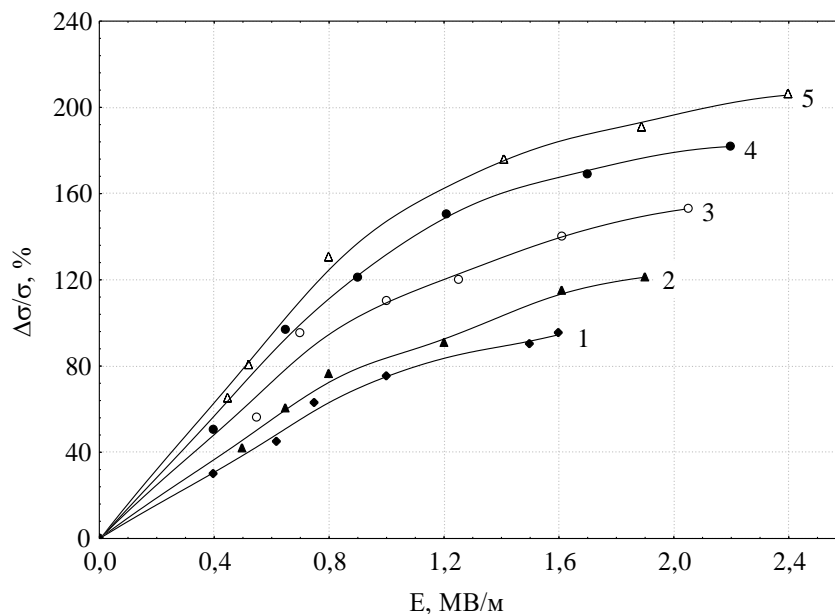


Рис.3. Зависимость относительного изменения проводимости RbH_2PO_4 от напряженности электрического поля при температурах: 1– 450; 2– 490; 3– 520; 4– 560; 5– 600 К.

Как видно, с ростом напряженности электрического поля (НЭП) относительный рост проводимости увеличивается и имеет тенденцию к насыщению. С ростом температуры относительное изменение проводимости увеличивается и при $T = 600$ К оно достигает 208 %. Это указывает на то, что энергия активации предельной проводимости больше чем низковольтной, причем, примерно в 1,5 раза. Сравнение с дигидрофосфатом натрия [4, с. 17] и калия показывает, что в этом случае дигидрофосфата рубидия относительный рост проводимости значительно выше и сравним с результатами дигидрофосфата цезия [2, с. 73]. Предельная электропроводность в дигидрофосфате рубидия при исследованных температурах не достигается. Это связано с тем, что в полях, больших указанных на рис.3, электролит пробивается. Так, при $T=520$ К НЭП равна 2,1 МВ/м ($U=4,2$ кВ, толщина образца 2 мм).

Наведенная избыточная проводимость (ВИР – активация) в дигидроортофосфате рубидия после импульсных разрядов, как и во всех изученных ранее электролитах, сохраняется длительное время. На рис.2 приведены характерные релаксационные кривые в координатах $\ln(\sigma/\sigma_0)$ - время при температуре $T=520$ К. Изменение избыточной проводимости во времени в дигидрофосфате рубидия после высоковольтных разрядов (для примера) при температуре 490 К приведено в таблице 1.

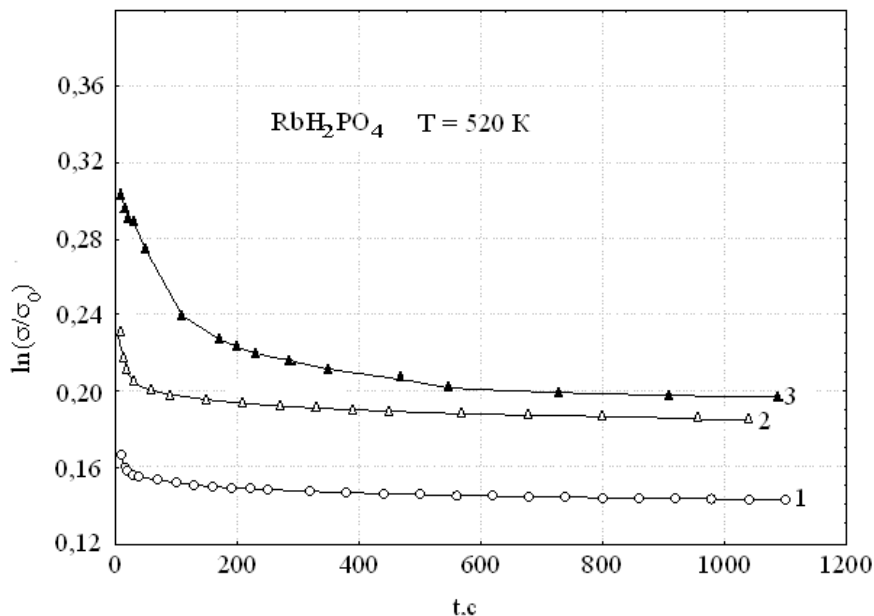


Рис.3. Изменение $\ln(\sigma/\sigma_0)$ во времени после высоковольтных разрядов в дигидрофосфате рубидия при амплитудах напряжения: 1 – 1,0; 2 – 1,8; 3 – 2,8 кВ.

Из этого рисунка и таблицы 1 видно, что наибольшее изменение наведенной избыточной проводимости наблюдается в начальный момент времени после высоковольтных разрядов. Через 3 – 5 минут релаксационные кривые подчиняются кинетическому уравнению первого порядка

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma(0) \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

$\Delta\sigma(0)$ – избыточная проводимость при $t=0$, τ – время релаксации.

На линейном участке релаксационных кривых методом наименьших квадратов вычислено время релаксации избыточной проводимости. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 1

ИЗМЕНЕНИЕ ИЗБЫТОЧНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ВО ВРЕМЕНИ В ДИГИДРОФОСФАТЕ РУБИДИЯ ПОСЛЕ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ РАЗРЯДОВ: T=490 К, $\sigma_0 = 6,25$ СМ

t, c	$\Delta\sigma/\sigma_0, \%$				
	U=1,0 кВ	t, c	U=2,0 кВ	t, c	U=2,9 кВ
5	39,41	5	66,14	5	75,30
10	35,52	10	63,25	10	73,81
15	34,26	15	62,13	15	72,28
20	33,63	20	60,87	30	70,98
55	32,21	45	59,77	45	70,17
170	32,21	75	59,22	60	69,70
200	31,96	105	58,53	90	69,54
230	31,65	165	58,41	120	68,81
260	31,18	225	57,60	150	68,44
320	30,70	285	57,05	270	67,73
380	30,25	345	56,60	330	67,45
410	30,14	405	56,42	450	66,83
500	29,85	525	56,13	530	66,48
560	29,50	645	55,86	610	66,10
700	29,04	765	55,52	850	65,84
950	28,40	950	55,20	950	65,53
1100	28,13	1100	55,08	1100	65,10

Таблица 2

ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ ИЗБЫТОЧНОЙ ПРОВОДИМОСТИ RbH₂PO₄.

Электролит	T, К	$\tau_{cp} \cdot 10^4, c$	$\delta, \%$
RbH₂PO₄	450	3,23	4,1
	490	3,67	4,5

		520	4,85	5,0
		560	5,07	5,2
		600	5,26	5,2

Как видно, с ростом температуры время релаксации в гидроортофосфате рубидия увеличивается. Время релаксации того же порядка, что во всех остальных дигидрофосфатах щелочных металлов [3, с.215; 4, с. 17] . Уровень активации тем выше, чем выше амплитуда импульсного напряжения.

Осциллограф записывает осциллограммы тока и напряжения в продолжение импульсного разряда в исследуемом образце. Осциллограммы показывают, что продолжительность импульсов составляет десятки микросекунд, что исключает привнесение в электролит продуктов электролиза и перегрев его в сколько-нибудь заметной степени. О наличии или отсутствии пробойных явлений можно судить по наличию или отсутствию на осциллограммах срыва напряжения и скачка тока. Электрический разряд до пробойных явлений происходит с экспоненциальным стеканием заряда, если сопротивление разрядного промежутка больше некоторого критического значения, определяемого параметрами разрядной цепи. В наших экспериментах это условие выполнялось. По осциллограммам тока и напряжения через каждые 0,1 мкс были измерены напряжение $U(t)$ и ток $I(t)$. По ним вычислялось сопротивление $R(t)$ в процессе разряда. Оно вычислялось как $U(t)/I(t)$, считая ток квазистационарным. В наших экспериментах, при прочих равных условиях, вследствие уменьшения сопротивления (роста проводимости) твердого электролита с ростом напряженности электрического поля это время уменьшается. Интересно было проследить, как изменяются сопротивление электролита, а также мощность, выделяющаяся в канале разряда, в зависимости от времени в процессе разряда. Сопротивление электролита со временем, измеренное по осциллограммам в процессе разряда, достигает наименьшего значения через 15 – 25 мкс после начала разряда. Это время по сравнению с гидросульфатами щелочных металлов [7, с. 103] значительно выше, как и гидрофосфате цезия [2, с.74], (больше, чем на порядок), что связано с сегнетоэлектрическими свойствами дигидрофосфата рубидия. Время установления минимального значения сопротивления в канале, при прочих равных условиях, оказывается зависимым от амплитуды импульсного напряжения, приложенного к образцу. Чем больше амплитуда импульсного напряжения, тем меньше это время.

Проведенный подробный анализ причин увеличения проводимости электролитов в сильных электрических полях показал [6, с. 49], что рост проводимости расплавленных и твердых электролитов при осуществлении высоковольтного импульсного разряда обусловлен как увеличением подвижности ионов, так и ростом их концентрации с сохранением электролитической природы.

При мощном высоковольтном разряде в зависимости от амплитуды напряжения некоторая часть N – связей в ПТЭ и ионов разрушается. Дефектность структуры ПТЭ и их расплавов увеличивается, и в них появляются избыточные (неравновесные) носители тока. В материалах с высокой концентрацией свободных носителей, какими являются ПТЭ и их расплавы, кроме излучательной рекомбинации (свечение электролитов) возможен еще один вид рекомбинации – безызлучательная рекомбинация. В этом случае энергия, выделившаяся при “воссоединении” частиц в ассоциированные группировки или восстановления N - связей, передается свободному носителю, который размещает ее на серию фононов. Получив от внешнего СЭП большую энергию, ионы в дальнейшем сами способны бомбардировать соседние группировки, отдавая им часть своей энергии. Через некоторое время активированным (высокий уровень фононов) оказывается весь электролит (ПТЭ). Поэтому в начальной стадии наблюдается более интенсивное уменьшение избыточной проводимости по гиперболическому закону.

Уровень активации расплава оказывается тем выше, чем больше сообщенная удельная энергия разряда (удельная энергия разряда – это энергия разряда, приходящаяся на единицу массы электролита). Одновременно с процессом активации происходит и рекомбинация связей с восстановлением ассоциированных группировок. Чем ближе система походит к энергетически выгодному равновесному состоянию, тем медленнее происходит и рекомбинация, подчиняющаяся уравнению реакции первого порядка.

Список литературы

1. Багрянцева И.Н. Среднетемпературные протонные проводники на основе смешанных гидросульфатов и дигидрофосфатов щелочных металлов. Диссертация к.х.н., Новосибирск, 2014, 129 с.
2. Гаджиев С.М. Предельная электропроводность твердого электролита CsH_2PO_4 . Национальная ассоциация ученых (НАУ) Ежемесячный научный журнал. Екатеринбург. №5 (21). 2016. С. 73-76.
3. Гаджиев С.М., Шабанов О.М., Салихова А.М., Гаджиев А.С., Джамалова С.А., Эфендиева Г.С. Высоковольтная активация и динамика релаксации электропроводности в бинарной системе $NaHSO_4-KHSO_4$ // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 2. – С. 215-220.
4. Гаджиев С.М., Шабанов О.М., Гаджиев А.С., Алиева С.С., Эфендиева Г.С.

Высоковольтная электропроводность и динамика постактивационной релаксации твердых электролитов NaH_2PO_4 и NaH_2PO_4 . Вестник Дагестанского государственного университета. 2013. Вып.1. Естественные науки. С. 17-23.

5. Гусейнов Р.М., Присяжный В.Д. Протонные твердые электролиты. // Укр. хим. журнал. - 1992. - Т. 58, № 10. - С. 823.

6. Шабанов О.М., Гаджиев С.М. Эмиссионные спектры и высоковольтная электропроводность расплавленных солей. // Расплавы. -1990. -№ 2. -С.49-56.

7. Gadzhiev S.M., Shabanov O.M., Gadzhiev A.S., Salikhova A.M., Alieva S.S., Efendieva G.S. High-voltage electrical conductivity and its postactivation relaxation in the binary $\text{NaHSO}_4\text{-CSHSO}_4$ system. Russian metallurgy (Metally). 2015. Т. 2015. № 2. С. 103-109.