

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ
ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ФИЦ ПХФ И МХ РАН)**

На правах рукописи

ГЛУХОВ АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ

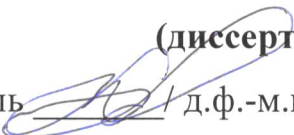
**ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СИСТЕМЫ $\text{Ag/CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}/\text{CuBr}_2$**

03.06.01 - Физика и астрономия

1.3.17 (03.04.17) – Химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества

Научный доклад

**об основных результатах научно-квалификационной работы
(диссертации)**

Научный руководитель  / д.ф.-м.н. в.н.с. Укше Александр Евгеньевич

Рецензент  / к.х.н. зав. лаб. Левченко Алексей Владимирович

Рецензент  / к.х.н. в.н.с. Леонова Людмила Сергеевна

Черноголовка 2024

Актуальность работы

Иодистое серебро, и суперионный проводник формулы $RbAg_4I_5$ были первыми открытыми низкотемпературным суперионными проводниками. Поэтому, казалось бы, эта система должна быть очень подробно исследована. Но это не так. Несмотря на подробнейшие исследования механизмов проводимости в этих кристаллических супериониках (теория суперионной проводимости кристаллов в основном разрабатывалась на примере именно серебряных проводников), исследования электродных реакций на границе с металлическим серебряным электродом остались незавершёнными. Дело в том, что, несмотря на многочисленные экспериментальные работы, остаётся непонятной чрезвычайно сильная зависимость сопротивления переноса заряда, т.е. скорости электрохимической реакции, от потенциала электрода для этой системы (серебро / твёрдый серебропроводящий электролит). Очевидно, что скорость электрохимической реакции зависит от потенциала нелинейным образом (т.е. сопротивление переноса заряда также зависит от потенциала), но обычно эта зависимость описывается уравнениями Баттлера-Фольмера или Тафеля, связывающего адсорбцию реагирующих компонентов на поверхности твёрдого электрода и соотношение скоростей прямой и обратной реакций. В результате в большинстве электрохимических систем при малых отклонениях от равновесия скорость электрохимической реакции мало зависит от потенциала и её можно рассматривать как линейный участок обычно логарифмической зависимости. Проблема измерения скорости электрохимической реакции осаждения и растворения серебра, заключается в том, что подобная линеаризация для данной системы не удаётся. Зависимость от потенциала оказывается намного сильнее, чем предсказывает уравнение Баттлера-Фольмера или уравнение Тафеля. Во времена интенсивных исследований этой системы высказывались самые разные предположения о природе этого эффекта, от наличия на поверхности серебра активных атомов серебра, не входящих в кристаллическую решетку, до влияния растворённого в серебре кислорода, и даже о необходимости разрушения кристаллической

решётки твёрдого электролита для роста дендритов серебра при его осаждении или потере контактов при его растворении. Отсутствие теории данного процесса на сегодняшний день – это не только теоретический вызов, это также проблема при создании химических источников тока и вообще электрохимических приборов на основе твёрдого серебропроводящего электролита. И сегодня, несмотря на многочисленные попытки, коммерциализированы только суперконденсаторы на основе серебра, в которых переноса заряда не происходит, идёт просто заряд двойного слоя на поверхности.

Поэтому подкреплённая экспериментом теория, которая бы позволила, во-первых, разрешить теоретически непонятные проблемы очень сильной нелинейности реакции растворения и осаждения серебра и заряжения двойного слоя на границе серебра и твёрдого электролита и, во-вторых, анализировать данные измерений стандартными электрохимическими методами в условиях сильной нелинейности, позволит разрабатывать на основе перспективных серебряных твёрдых электролитов разнообразные электрохимические устройства. А таковыми являются, например электрохимические источники энергии с предельно низким саморазрядом, различные другие устройства, например сенсоры и механические преобразователи, вплоть до устройств для эмиссии ионов серебра и создания ионных пучков для аддитивных технологий.

Другой важной теоретической задачей является разработка теоретических моделей протекания электрического тока в композитных материалах с ионной и электронной проводимостью. Обычно в электрохимических устройствах активные материалы электродов обладают низкой электропроводностью, и для ее повышения в них добавляют электронный проводник, непосредственно не участвующий в электрохимической реакции. Использование перколяционных моделей позволяет оптимизировать состав таких систем, и, в результате, улучшить массогабаритные характеристики. Также это вклад в развитие теории

перколяции, имеющей, как математический метод, самое широкое применение.

Цель и задачи диссертационной работы:

Цель работы заключалась в исследовании свойств компонентов электрохимической системы для перспективного твердотельного источника тока на основе твёрдого электролита $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$.

Основные **задачи** состояли в следующем:

1. Определить электрохимические свойства твёрдых электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($x = 0.38, 0.5, 0.63$): их ионную и электронную проводимости, потенциалы разложения.
2. Изучить структурные свойства двух и трёхкомпонентных систем твёрдый электролит – серебро, твёрдый электролит – сажа, твёрдый электролит – сажа – серебро.
3. Изучить процесс переноса заряда через границу серебро/твёрдый электролит, особенности импеданса этой границы.
4. Найти подходящий окислитель для катодного материала. Определить потенциал разомкнутой цепи и его зависимость от температуры, диапазон рабочих температур, и другие характеристики.

Научная новизна.

1. Впервые были измерены свойства (температурная зависимость ионной проводимости, энергия активации ионной проводимости, электронная проводимость, величина потенциала разложения) твёрдых электролитов состава $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($x = 0.38, 0.5, 0.63$).
2. Разработана новая перколяционная модель для описания проводимости систем, в которых частицы проводника много меньше частиц диэлектрика и распределены по его поверхности.
3. Впервые было описано поведение сопротивления реакции и двойного электрического слоя на границе электрод/электролит, измеряемых методом импедансной спектроскопии в зависимости от амплитуды прикладываемого сигнала.

Теоретическая и практическая значимость.

1. Полученные значения транспортных свойств твёрдых электролитов состава $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($x = 0.38, 0.5, 0.63$) позволили сравнить свойства этих электролитов с другими, наиболее часто используемым из которых является RbAg_4I_5 . Было показано, что ионная проводимость и энергия активации ионной проводимости у $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ такая же как и у RbAg_4I_5 , электронная проводимость ниже, а потенциалы разложения выше, что делает их более перспективными для создания источников тока.
2. Разработанная перколяционная модель, описывающая проводимость двухкомпонентных систем, в которых частицы проводника много меньше частиц диэлектрика и распределены по его поверхности позволяет точно рассчитывать и минимизировать добавки электронно-проводящих компонентов для придания композиту высокой электронной проводимости в самых разных областях применения, от электродов электрохимических систем и электрохимических устройств до электропроводящих полимеров.
3. Разработан материал анода для твердотельного источника тока на основе серебра.
4. Разработка математически обоснованного метода анализа импедансных спектров в присутствии нелинейных элементов (сопротивления переноса заряда и ёмкости) позволяет использовать импедансную спектроскопию (обоснованную теоретически только для линейных электрических цепей) для анализа систем с сильной нелинейностью электрохимической реакции и в условиях сильной зависимости её параметров от тока, потенциала или заряда электрода в ситуациях, когда имеющаяся аппаратура не позволяет проводить исследования известными методами из-за ограничений по чувствительности аппаратуры.

Степень достоверности и апробация результатов.

Основные результаты работы были представлены на 15-ом Международном совещании «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела», Черноголовка, 30 ноября - 7 декабря 2020; 16-ом Международном

совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Черноголовка, 27 июня – 3 июля 2022; XX Всероссийском Совещании «Электрохимия органических соединений» ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18 – 22 октября 2022; 17-й российской конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», Санкт-Петербург, 21 – 23 ноября 2022; XIX Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», Екатеринбург, 17 – 21 сентября 2023; Всероссийской конференции по электрохимии с международным участием «Электрохимия-2023» Москва, 23-27 октября 2023.

Публикации.

Опубликовано 13 работ, в том числе 4 статьи в российских и зарубежных научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в Scopus и Web of Science, 1 патент и 8 тезисов докладов в сборниках российских и международных конференций.

Личный вклад автора.

Автор провёл поиск и анализ литературы по теме исследования, совместно с научным руководителем, д.ф.-м.н. в.н.с. Укше Александром Евгеньевичем, спланировал структуру диссертации, сформулировал цели и задачи работы, участвовал в планировании и создании методики экспериментов.

Твёрдые электролиты, исследуемые в работе, были синтезированы группой под руководством д.х.н. Бушковой Ольги Викторовны в Институте химии твердого тела УрО РАН (Екатеринбург, Россия), также один из образцов был получен механохимическим синтезом сотрудником ОФМХИЭ н.с. к.х.н. Нечаевым Григорием Викторовичем. СТА образцов был осуществлён инженером II категории Блиновой Ларисой Николаевной.

Вся экспериментальная часть работы, а именно подготовка образцов, приготовление распределённых систем, сборка измерительных ячеек (в том числе разработка ячеек собственной конструкции), электрохимические и

температурные измерения, а также обработка экспериментальных данных были выполнены непосредственно автором диссертации.

Кроме экспериментальной части в диссертации присутствует теоретическая часть, которая заключается в создании перколяционной модели проводимости двухкомпонентных систем, а также в создании методики работы с нелинейным импедансом. Перколяционная модель была создана совместно диссертантом и научным руководителем, Укше Александром Евгеньевичем. Разработка методики работы с нелинейным импедансом была осуществлена непосредственно автором диссертации.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы исследования и степень её новизны, сформулированы цель и основные задачи исследования.

В первой главе приведён обзор литературы, посвящённой твёрдым электролитам на основе серебра, истории их создания, а также источников тока на их основе. Также приведён обзор теоретических моделей, используемых для описания проводимости гетерогенных сред. Приведено описание электродных материалов, используемых в различных источниках тока, обоснован компонентный состав анода для твердотельного источника тока на основе твёрдого серебропроводящего электролита. Проведён анализ используемых катодных материалов, обоснован выбор бромида меди (CuBr_2) в качестве активного материала катода.

Во второй главе описаны методы исследования, используемые в работе. К ним относятся электрохимические методы (вольтамперометрия, циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия, импедансная спектроскопия), оптическая и электронная микроскопия, синхронный термический анализ (СТА). Также описаны методы проведения эксперимента, подготовки образцов, сборки электрохимических ячеек и их конструкции.

Третья глава посвящена исследованию транспортных свойств твёрдых электролитов состава $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($x = 0.38, 0.5, 0.63$).

На первом этапе работы была произведена подготовка электролитов к электрохимическим исследованиям. Для этого порошки электролитов подвергались отжигу при 120 °С в вакууме в течение суток. Отжиг осуществляли для достижения однофазности электролита, которая могла нарушиться из-за контакта с парами воды при транспортировке. После отжига горячий реактор переносился в бокс с инертной атмосферой и разбирался при красном освещении. Однофазность подтверждалась методом ДСК.

На втором этапе исследовалась ионная проводимость электролитов. Сначала для образца $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$ была исследована зависимость ионной проводимости таблетки, от давления прессования. Исследования показали, что эта зависимость имеет экстремальный характер с максимумом при 215 МПа (рис. 1).

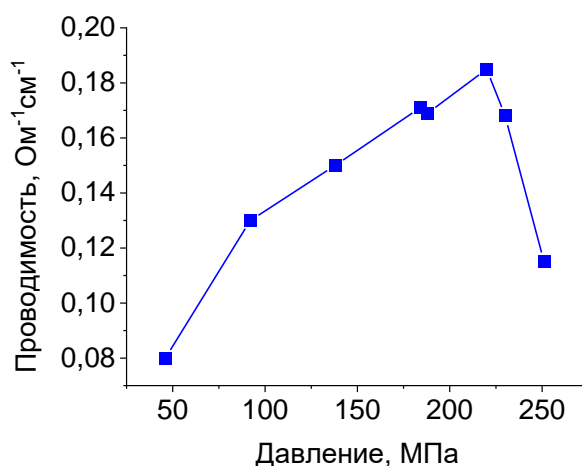


Рисунок 1 – Зависимость ионной проводимости $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$ от давления прессования

На следующем этапе было произведено исследование зависимости ионной проводимости твёрдых электролитов от температуры. Измерения осуществлялись в четырёхэлектродной электрохимической ячейке. Данные измерений приведены на графике (рис. 2). Показано, что точки ложатся на прямую в координатах Френкеля, коэффициент наклона прямых позволил рассчитать энергии активации ионной проводимости.

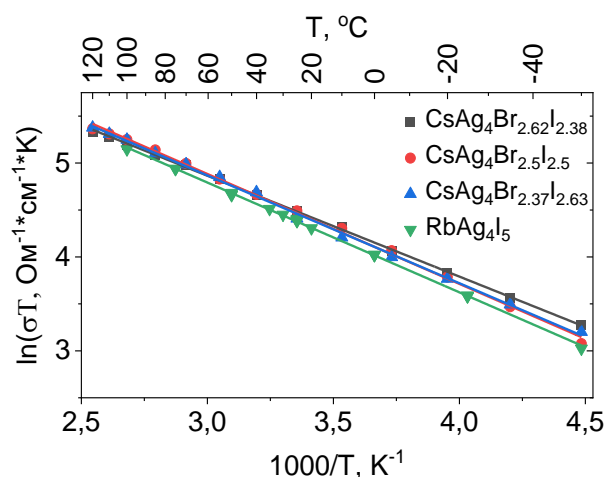


Рисунок 2 – Зависимость ионной проводимости твёрдых электролитов от температуры

На третьем этапе было проведено исследование электронной составляющей проводимости твёрдых электролитов. Измерения велись методом Хебба-Вагнера в асимметричной двухэлектродной ячейке (рис. 3).

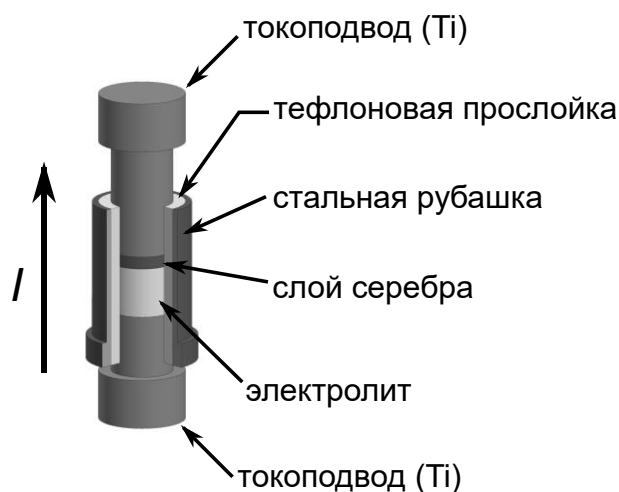


Рисунок 3 – Схема измерительной ячейки для определения электронной проводимости твёрдых серебропроводящих электролитов методом Хебба-Вагнера

На рис. 4 приведены полученные вольтамперные характеристики (ВАХ). Анализ формы кривых ВАХ показал, что во всех случаях имеет место плато (при низких потенциалах), переходящее в экспоненциальный рост тока, что свидетельствует о преобладании дырочной проводимости в этих электролитах. Потенциалы разложения электролитов были определены по

методике, предложенной в [1] по точке пересечения касательной к участку экспоненциального роста кривой ВАХ и плато.

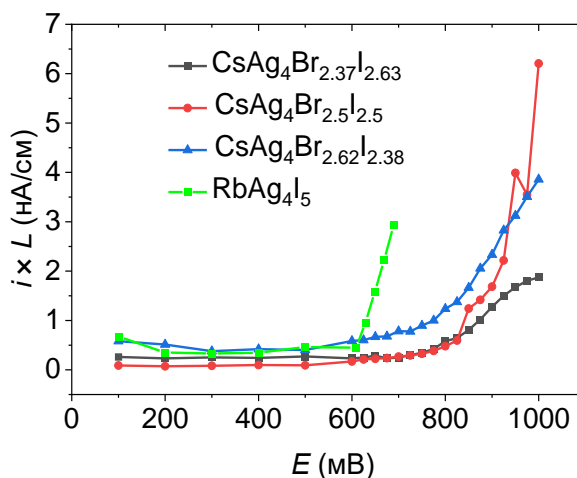


Рисунок 4 – Вольтамперные характеристики твёрдых электролитов

В таблице 1 приведены все измеренные электрохимические характеристики.

Таблица 1 – Электрохимические характеристики твёрдых электролитов

Электролит	Ионная проводимость при комнатной температуре, Ом ⁻¹ см ⁻¹	Энергия активации, кДж/моль	Электронная проводимость, Ом ⁻¹ см ⁻¹	Потенциал разложения, В
CsAg ₄ Br _{2.37} I _{2.63}	0.29	8.9±0.2	9×10 ⁻⁹	0.75±0.05
CsAg ₄ Br _{2.5} I _{2.5}	0.30	9.7±0.1	7×10 ⁻⁹	0.77±0.10
CsAg ₄ Br _{2.62} I _{2.38}	0.31	9.5±0.1	1×10 ⁻⁸	0.78±0.03
RbAg ₄ I ₅	0.33	9.7±0.1	2×10 ⁻⁸	0.68 [1]

Таким образом было установлено, что твёрдый электролит состава CsAg₄Br_{2.5}I_{2.5} обладает более высоким потенциалом разложения чем RbAg₄I₅, а его электронная составляющая проводимости наименьшая из всех исследованных электролитов, поэтому дальнейшие исследования были выполнены на его основе.

В четвёртой главе исследовались двух и трёхкомпонентные системы, предлагаемые в качестве материала анода твердотельного источника тока.

На первом этапе исследований была изучена двухкомпонентная система, представляющая собой прессованную смесь мелкодисперсных порошков серебра и твёрдого электролита, было показано, что порог протекания в такой системе составляет порядка 12 об. % (рис. 5).

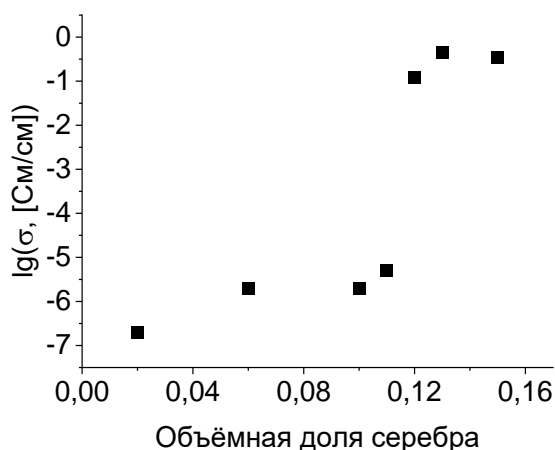


Рисунок 5 – Зависимость электронной проводимости двухкомпонентной системы серебро – твёрдый электролит от концентрации серебра

Порог протекания оказался достаточно высоким, что не может обеспечить глубокого разряда источника тока, поэтому было принято решение о добавлении в материал анода ацетиленовой сажи, которая бы обеспечивала электронную проводимость электрода при любых условиях.

На втором этапе были исследованы двухкомпонентные системы сажа – твёрдый электролит (использовались сажи двух производителей Vulcan XC 72 фирмы «Cabot» и acetylene black фирмы «Gellon»). Измерения электронной проводимости таких систем в зависимости от концентрации сажи позволил измерить пороги протекания (рис. 6).

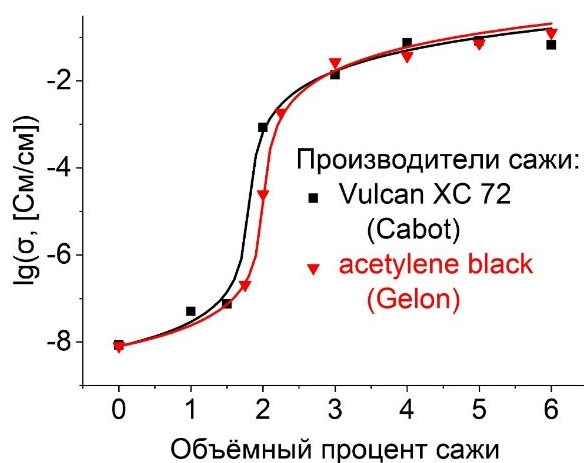


Рисунок 6 – Зависимость электронной проводимости двухкомпонентной системы сажа – твёрдый электролит от концентрации сажа

Измеренные пороги протекания оказались очень маленькими (порядка 2 об. %), что не удалось описать имеющимися моделями теории перколяции, поэтому была предложена собственная модель проводимости.

Согласно предложенной модели, смесь состоит из крупных сферических непроводящих и легкодеформируемых частиц электролита и мелких сферических недеформируемых частиц сажи, распределённых по поверхности частиц электролита (рис. 7). После прессования частицы электролита меняют форму становясь кубическими, частицы сажи заполняют прослойки между ними. Расчёты показали, что в этом случае порог протекания может быть найден по формуле $p_c = (1.34 \pm 0.17) \frac{d}{D}$, где p_c – порог протекания, d – средний размер частиц сажи, D – средний размер частиц электролита.

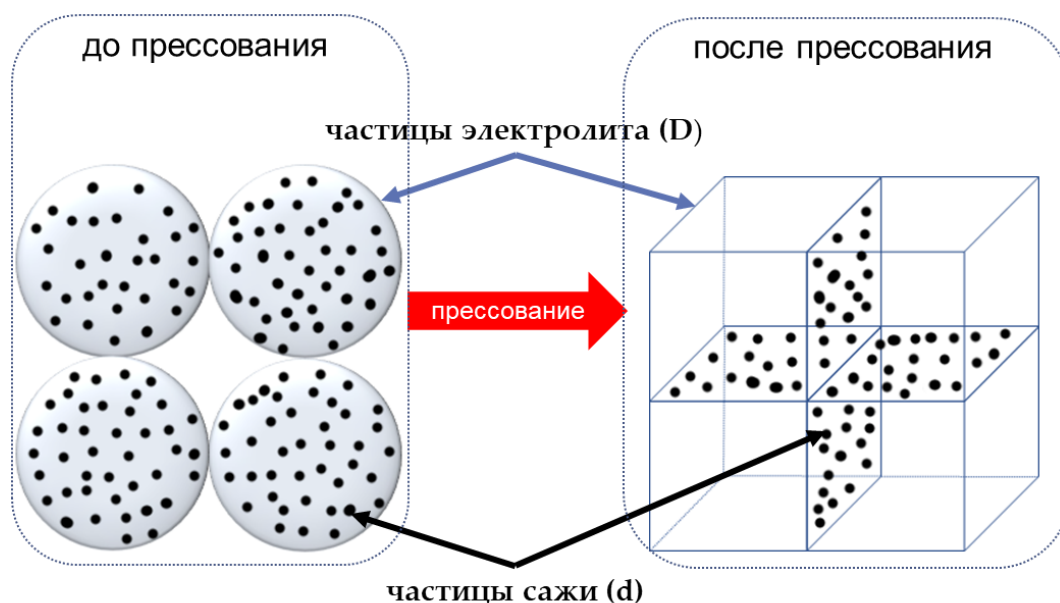


Рисунок 7 – Иллюстрация перколяционной модели

Данная модель была проверена на нескольких системах с разными размерами частиц непроводящей фазы. Средние размеры частиц определялись путём анализа микрофотографий, полученных методами просвечивающей электронной микроскопии (частицы сажи) и оптической микроскопии (частицы электролита).

На следующем этапе были исследованы трёхкомпонентные системы серебро – твёрдый электролит – сажа. Исследования проводились с целью выяснить при какой концентрации серебра будет достигаться наибольшая площадь контакта между серебром и твёрдым электролитом, т.к. именно эта характеристика определяет как мощность источника питания, так и количество электрохимически доступного серебра.

Измерения проводились в двухэлектродной симметричной ячейке методом импедансной спектроскопии. При этом в электродах соотношение масс сажи и электролита фиксировалось, а концентрация серебра менялась в диапазоне 0.1 – 0.25 об. д. Исследования показали, что при фиксированной концентрации серебра ток обмена (величина пропорциональная площади поверхности контакта серебра и твёрдого электролита) линейно меняется в зависимости от объёма электрода (рис. 8), причём наибольший коэффициент

наклона, т.е. удельный ток обмена достигается при концентрации серебра 0.15 об. д. (рис. 8).

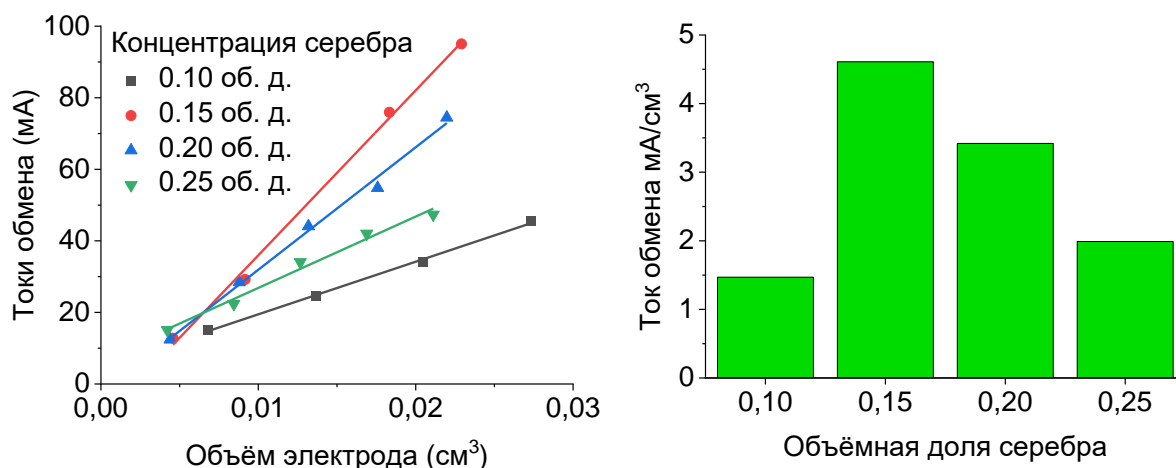


Рисунок 8 – Зависимость величины тока обмена от объёма электрода при различных концентрациях серебра (слева); зависимость удельной величины тока обмена от концентрации серебра (справа)

При исследовании распределённых систем методом импедансной спектроскопии было выяснено, что годографы импедансных спектров имеют две особенности (рис. 9):

1. зависимость от амплитуды прикладываемого сигнала во всём доступном диапазоне амплитуд;
2. низкочастотная часть не пересекающая ось абсцисс при самых малых частотах;

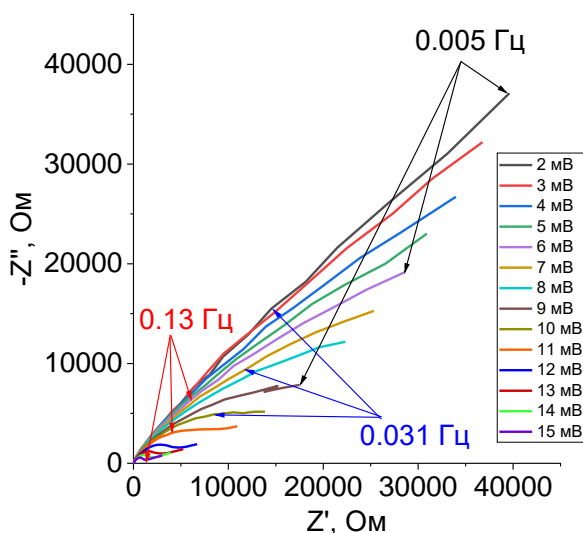


Рисунок 9 – Иллюстрация зависимости от амплитуды импедансного спектра границы $Ag/CsAg_4Br_{2.5}I_{2.5}$

Сравнение импедансных спектров границы Ag/ТСЭ (где ТСЭ – твёрдый серебропроводящий электролит) с другими электролитами (RbAg_4I_5 , $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$) показали аналогичное поведение импедансных спектров вне зависимости от вида электролита, а также вне зависимости от того является ли электрод распределённым или нет. Аналогичные наблюдения о зависимости импедансных спектров от амплитуды сигнала сделали авторы работы [2].

Такое поведение импедансных спектров поставило вопрос о применимости импедансной спектроскопии для определения электрохимических характеристик твердотельных систем на основе серебра.

Для того чтобы понять, почему годографы импедансных спектров зависят от амплитуды, было проанализировано каким образом нелинейность переноса заряда через границу электрод/электролит и двойного электрического слоя может повлиять на отклик системы.

Было установлено, что при подаче на границу электрод/электролит гармонического сигнала $\Delta\varphi = \varphi_0 \cos \omega t$, где $\Delta\varphi$ – смещение потенциала электрода от равновесного, φ_0 – амплитуда сигнала, а ω – частота сигнала, отклик системы будет представлять сумму токов на частотах кратных ω :

$$i = i_{00} + i_{10} \cos \omega t + i_{11} \sin \omega t + i_{20} \cos 2\omega t + i_{21} \sin 2\omega t + \dots$$

где i_{00} – постоянноточковый сдвиг, i_{n0} – амплитуда при $\cos n\omega t$, i_{n1} – амплитуда при $\sin n\omega t$, что согласуется с литературными данными, например [3]. При этом было также показано, что эффективное сопротивление реакции и эффективная ёмкость двойного слоя измеряемые в эксперименте будут зависеть от амплитуды сигнала следующим образом:

$$\frac{1}{R_{\text{эфф}}} = \frac{1}{R_F} + \frac{f_0'''}{8} \varphi_0^2 + \frac{f_0^V}{192} \varphi_0^4 + \dots \quad (1)$$

$$C_{\text{эфф}} = C_0 + \frac{3}{8} g_0'' \varphi_0^2 + \dots \quad (2)$$

где $R_{\text{эфф}}$ – эффективное сопротивление реакции; R_F – Фарадеевское сопротивление, определяемое формулой $R_F = \frac{RT}{nFi_0}$, т.е. при $\Delta\varphi = 0$; f_0^n – значения производных функции $i = f(\Delta\varphi)$ n -ого порядка в точке $\Delta\varphi = 0$, в

данном случае функция f определяет математическую зависимость между током, протекающим в системе при отклонении потенциала электрода на $\Delta\varphi$; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; n – число электронов, переносимое за элементарный акт электрохимической реакции; F – постоянная Фарадея; i_0 – ток обмена на границе электрод/электролит; $C_{\text{эфф}}$ – эффективная ёмкость двойного электрического слоя; g_0'' – значение производной второго порядка функции $C = g(\Delta\varphi)$ в точке $\Delta\varphi = 0$, в данном случае функция g определяет математическую зависимость ёмкости двойного слоя от потенциала электрода $\Delta\varphi$.

На основании (1) был сделан вывод о том, что в определённом диапазоне амплитуд сигнала зависимость эффективного сопротивления реакции от амплитуды сигнала будет линейной в координатах $(\frac{1}{R_{\text{эфф}}} \div \varphi_0^2)$, при этом в спектре отклика ($i(t)$) должно присутствовать слагаемое на частоте 3ω . Эффективная ёмкость двойного слоя, согласно (2), также будет линейно зависеть от амплитуды сигнала в координатах $(C_{\text{эфф}} \div \varphi_0^2)$, при этом в спектре отклика должны быть слагаемые на частоте 2ω .

Дальнейшая часть главы посвящена измерению и анализу импедансных спектров границы $\text{Ag}/\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$ при различных амплитудах и температурах, согласно предложенной модели.

На рис. 10 приведены отклики границы $\text{Ag}/\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$, на гармонический сигнал $\Delta\varphi = \varphi_0 \cos \omega t$, на частоте 0.1 Гц при различных амплитудах и их Фурье-спектры. Видно, что при увеличении амплитуды форма сигнала всё больше отличается от синусоидальной при этом оставаясь периодической и стационарной во времени. При амплитудах сигнала 5, 10 мВ в спектре отсутствуют гармоники выше третьей (3ω) или их вклад незначителен, из чего был сделан вывод что измерения эффективных величин следует вести при амплитудах не превышающих 10 мВ.

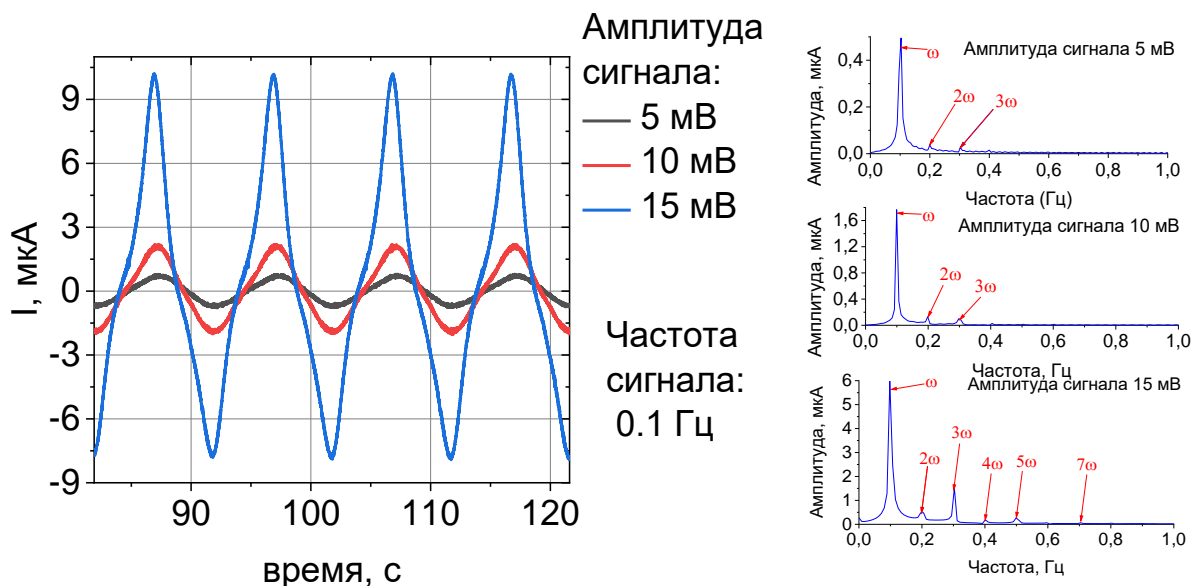


Рисунок 10 – Отклики границы Ag/CsAg₄Br_{2.5}I_{2.5} на гармонический сигнал

$$\Delta\varphi = \varphi_0 \cos \omega t \text{ при различных амплитудах}$$

На рис. 11 представлены измеренные зависимости эффективного сопротивления реакции и эффективной ёмкости двойного слоя от амплитуды сигнала при температуре 25°C. Как и предсказывалось, зависимости оказались линейными, а нахождение точек пересечения с осью ординат позволило рассчитать величины $i_0 = (7.3 \pm 0.9) \text{ мкА/см}^2$ и $C_0 = (429 \pm 5) \text{ мкФ/см}^2$.

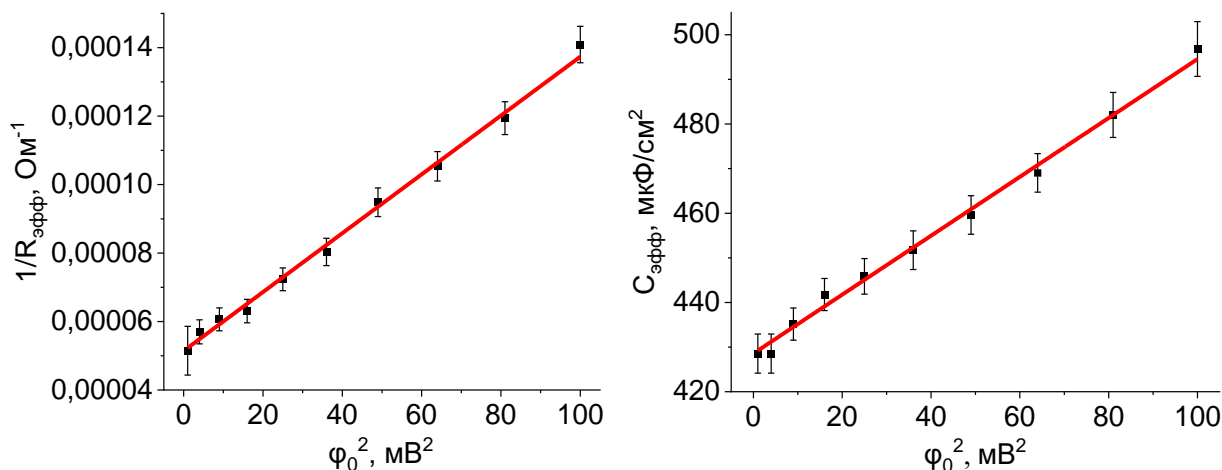


Рисунок 11 – Зависимости эффективного сопротивления и ёмкости двойного слоя от амплитуды сигнала

На рис. 12 приведены данные зависимости тока обмена и ёмкости двойного слоя на границе Ag/CsAg₄Br_{2.5}I_{2.5} в зависимости от температуры. Видно, что в координатах Аррениуса зависимость величины тока обмена от

температуры линейная, по наклону прямой была рассчитана энергия активации реакции растворения серебра ($\text{Ag} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$), которая составила 70 ± 3 кДж/моль. Также видно, что ёмкость двойного слоя изменяется более чем в 3 раза при изменении температуры от -5 до 45 °С, однако в координатах Аррениуса нет прямой зависимости.

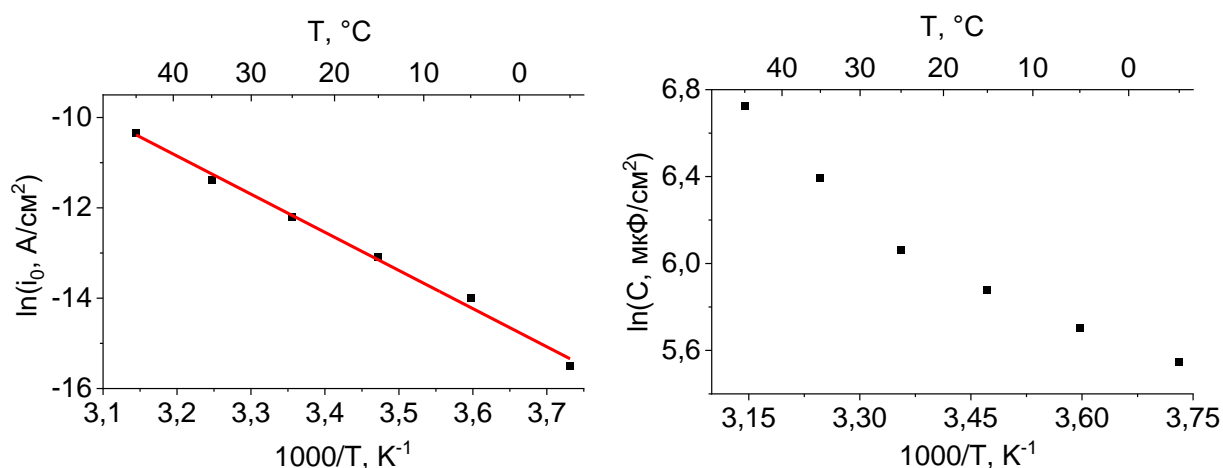


Рисунок 12 – Зависимость тока обмена и ёмкости двойного слоя от температуры

В пятой главе было проведено исследование катодного материала, состоящего из бромида меди CuBr_2 , выбор которого обоснован в первой главе, твёрдого электролита $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$ и сажи.

На первом этапе была измерена зависимость потенциала разомкнутой цепи электрохимической ячейки $\text{Ag}/\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}/\text{CuBr}_2$ от температуры в диапазоне температур от -20 до 70 °С. Эта зависимость оказалась линейной (рис. 13) с коэффициентом наклона (2.68 ± 0.13) мВ/°С.

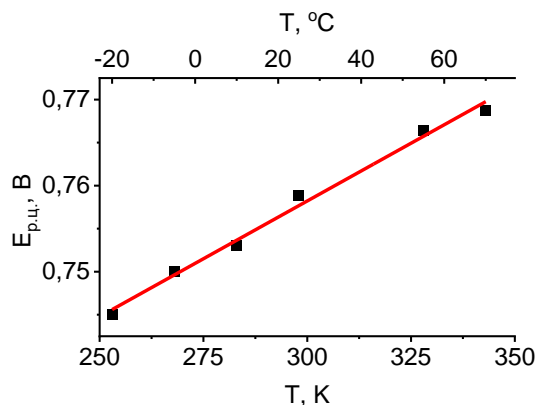


Рисунок 13 – Зависимость потенциала разомкнутой цепи $\text{Ag}/\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}/\text{CuBr}_2$ от температуры

На следующем этапе было проведено исследование зависимости тока обмена на границе $\text{CuBr}_2/\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$ от температуры в диапазоне температур от -50 до 85 °C. На рис. 14 показан график этой зависимости в координатах Аррениуса. Видно, что точки ложатся на прямую в температурном диапазоне от -50 до 55 °C, далее начинается излом, что говорит о происходящей химической реакции.

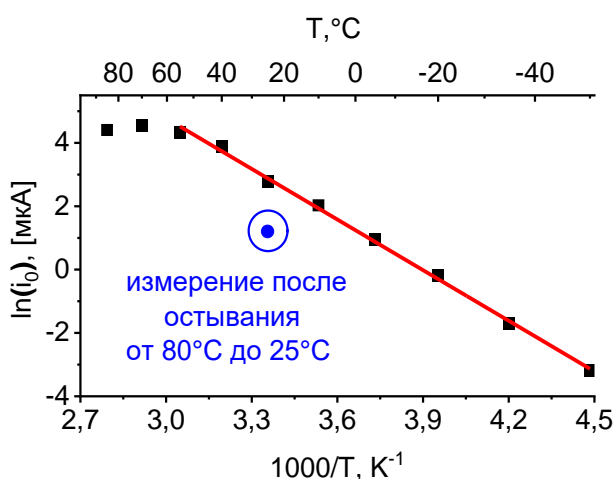


Рисунок 14 – Зависимость тока обмена на границе $\text{CuBr}_2/\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$ от температуры

Синхронный термический анализ смеси бромида меди и твёрдого электролита показал, что при нагревании до 50 °C начинается активное выделение йода, что видно по увеличению ионного тока Γ (рис. 15). Следовательно, температура эксплуатации и хранения этого катодного материала не должна превышать 50 °C.

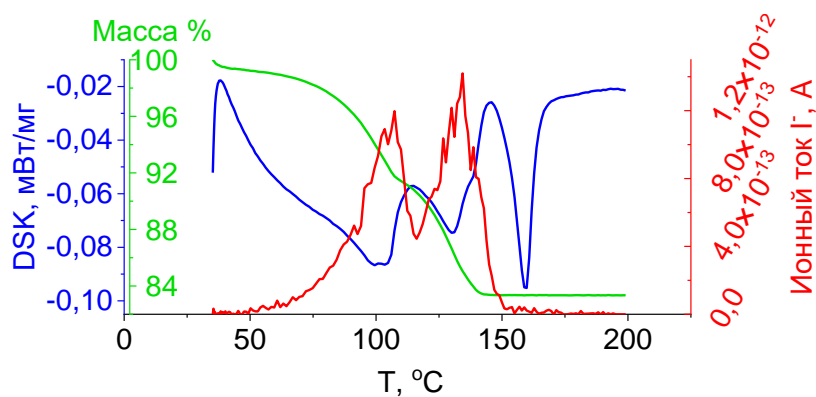


Рисунок 15 – СТА смеси $\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$ и CuBr_2

Основные выводы

1. Определены транспортные характеристики твёрдых электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($x = 0.38, 0.5, 0.63$). Их ионная проводимость при 25°C составляет соответственно 0.29, 0.3 и $0.31 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Энергия активации их ионной проводимости составляет соответственно 8.9, 9.7, 9.5 кДж/моль, а потенциалы разложения соответственно 0.75, 0.77 и 0.78 В.
2. Показано, что пороги протекания по электронам в двухкомпонентных системах сажа – твёрдый электролит, очень малы и составляют порядка 2 об. %. Разработана перколяционная модель для описания проводимости систем в которых частицы проводника много меньше частиц диэлектрика и распределены по его поверхности. Показано, что при постоянной концентрации компонентов в смеси серебро – твёрдый электролит – сажа величина тока обмена линейно зависит от объёма электрода, причём большая площадь контакта серебра и твёрдого электролита достигается при концентрации серебра 0.15 об.д.
3. Показано, что нелинейная зависимость скорости электрохимической реакции и величины двойного электрического слоя приводит к появлению в спектре отклика гармоник кратных частоте подаваемого сигнала. При этом эффективные сопротивления реакции и ёмкость двойного слоя будут зависеть от амплитуды согласно формулам: $\frac{1}{R_{\text{эфф}}} = \frac{1}{R_F} + \frac{f_0'''}{8} \varphi_0^2 + \frac{f_0^V}{192} \varphi_0^4 + \dots$ и $C_{\text{эфф}} = C_0 + \frac{3}{8} g_0'' \varphi_0^2 + \dots$ соответственно.
4. Предложен новый катодный материал – распределённая смесь, состоящая из бромида меди CuBr_2 , твёрдого электролита и сажи. Установлено, что потенциал разомкнутой цепи $\text{Ag}/\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}/\text{CuBr}_2$ составляет при комнатной температуре 0.75 В, и линейно зависит от температуры меняясь со скоростью $(2.68 \pm 0.13) \text{ мВ}/^\circ\text{C}$. Измерены токи обмена на границе $\text{CuBr}_2/\text{CsAg}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{2.5}$ при различных температурах и рассчитана энергия активации реакции происходящей на ней (44 кДж/моль). Показано, что при повышении температуры выше 50°C бромид меди начинает активно

окислять электролит с выделением йода, следовательно температура эксплуатации не превышает 50°C.

Публикации

Статьи – 4

1. Glukhov A.A., Reznitskikh O.G., Yaroslavtseva T.V., Urusova N.V., Ukshe A.E., Dobrovolsky Y.A., Bushkova O.V. Electrochemical Properties of Superionic Conductors $CsAg_4Br_{3-x}I_{2+x}$ // Russian Journal of Electrochemistry. – 2024. – Т. 60. – №. 2. – С. 135-140.
2. Резницких О.Г., Ярославцева Т.В., Глухов А.А., Попова Н.А., Урусова Н.В., Букун Н.Г., Добровольский Ю.А., Бушкова О.В. Синтез и сравнительное исследование электрохимических характеристик твёрдых электролитов $CsAg_4Br_{2.5}I_{2.5}$ и $RbAg_4I_5$. // Электрохимия. – 2022. – Т. 58. – №. 10. – С. 676–687
3. Glukhov A.A., Belmesov A.A., Nechaev G.V., Ukshe A.E., Reznitskikh O.G., Bukun N.G., Shmygleva L.V., Dobrovolsky Y.A. Anode material for all-solid-state battery based on solid electrolyte $CsAg_4Br_{2.5}I_{2.5}$: Theory and experiment // Materials Science and Engineering: B. – 2022. – Т. 278. – С. 115617.
4. Ukshe A., Glukhov A., Dobrovolsky Y. Percolation model for conductivity of composites with segregation of small conductive particles on the grain boundaries // Journal of Materials Science. – 2020. – Т. 55. – №. 15. – С. 6581-6587.

Патент – 1

1. Бушкова О.В., Ватлин Д.А., Попов Н.А., Резницких О.Г., Ярославцева Т.В., Глухов, А.А., ... Добровольский, Ю. А. Ячейка химического источника тока. (2022). Россия. Патент № RU 2776736 С1.

Тезисы – 8

1. Глухов А.А., Укше А.Е. Влияние нелинейности электрохимической реакции на импедансный спектр при различных амплитудах сигнала //

- Всероссийская конференция по электрохимии с международным участием «Электрохимия-2023» Москва, 23-27 октября 2023, стр. 49.
2. Бушкова О.В., Резницких О.Г., Глухов А.А., Ярославцева Т.В., Урусова Н.В., Укше А.Е., Добровольский Ю.А. Суперионные проводники $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$: область гомогенности, физико-химические и транспортные свойства // Всероссийская конференция по электрохимии с международным участием «Электрохимия-2023» Москва, 23-27 октября 2023, стр. 35-36.
 3. Глухов А.А., Укше А.Е. Влияние кислорода на электроокисление серебра // XXXV Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, 18 – 28 сентября 2023 года, стр. 70.
 4. Глухов А.А., Укше А.Е. Нелинейный импеданс границы серебро/твёрдый серебропроводящий электролит // XIX Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», Екатеринбург, 17 – 21 сентября 2023, стр. 424-425.
 5. Ярославцева Т.В., Резницких О.Г., Глухов А.А., Урусова Н.В., Попов Н.В., Добровольский Ю.А., Бушкова О.В. Синтез и сравнительные характеристики суперионных проводников $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ // Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики, Санкт-Петербург, 21 – 23 ноября 2022.
 6. Глухов А.А., Укше А.Е. Влияние нелинейности электрохимической реакции на зависимость импедансного спектра от амплитуды сигнала // XX Всероссийское Собрание «Электрохимия органических соединений» ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18 – 22 октября 2022, стр. 27.
 7. Глухов А.А., Укше А.Е., Резницких О.Г., Ярославцева Т.В., Бушкова О.В. Транспортные свойства твёрдых электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ // 16-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Черноголовка, 27 июня – 3 июля 2022, стр. 67.
 8. Резницких О.Г., Ярославцева Т.В., Попов Н.А., Глухов А.А., Бушкова О.В. Область гомогенности твердого электролита $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ // 15-е

Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Черноголовка, 30 ноября - 7 декабря 2020, стр. 103.

Список литературы

1. Valverde N. Thermodynamic Stabilization of the Solid Electrolyte RbAg_4I_5 // Journal of The Electrochemical Society. – 1980. – Т. 127. – №. 11. – С. 2425.
2. Компан М. Е., Кузнецов В. П., Малышкин В. Г. Нелинейный импеданс твердотельных энергонакопительных конденсаторов-ионисторов // Журнал технической физики. – 2010. – Т. 80. – №. 5. – С. 100-106.
3. Fasmin F., Srinivasan R. Nonlinear electrochemical impedance spectroscopy // Journal of The Electrochemical Society. – 2017. – Т. 164. – №. 7. – С. H443.