

# Akustické vlastnosti iónovo vodivých skiel

P. Hockicko<sup>a</sup>, P. Bury<sup>a</sup>, I. Jamnický<sup>a</sup> and M. Jamnický<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Katedra fyziky, Žilinská Univerzita, 010 26 Žilina*

<sup>b</sup> *Katedra keramiky, skla a cementu, Slovenská technická univerzita, 812 37 Bratislava*

**Abstract:** In recent years, the technological interest in fast ionic conductivity in solid materials is increased for various solid-state electrochemical devices. While many known crystalline materials with the ability of fast ion transport have the limiting factor of their application in the achievement of requested structural parameters ensuring the high ion conductivity, the ion conductive glasses have several advantages the most important of which are: the absence of grain boundaries, the isotropic properties and the composition variability easy preparation, their stability and the large available composition ranges. The acoustical methods have been proved an effective tool to study the fundamental structural and mechanical properties of the ionic materials and can also significantly contribute to find the fundamental experimental knowledge's about the mechanical properties of the new kinds of ion conductive glasses and determine their relationship with the electrical ones. In the present contribution we have presented acoustic facilities and illustrated the possible coherence between the acoustical and electrical properties of ion conductive glasses of the system  $\text{CuI-Cu}_2\text{O-(P}_2\text{O}_5+\text{M}_0\text{O}_3)$ .

**Key words:** Solid electrolytes; Fast ion transport;  $\text{Cu}^+$  - ion conductive glasses; Relationship between the acoustical and electrical properties

## ÚVOD

Schopnosť rýchleho prenosu iónov v tuhých látkach je v súčasnosti dobre známym javom. Amorfne (sklenené) iónové vodiče majú významné technologické použitie v batériách, palivových článkoch a inde. Požiadavky kladené na tieto materiály sú: jednoduchá výroba, dobrá mechanická pevnosť, vysoká chemická odolnosť a schopnosť rýchleho prenosu iónov už pri izbových teplotách.

Spočiatku sa výskum orientoval na oblasť keramických elektrolytov, neskôr bolo identifikovaných viac ako 100 systémov s rýchlym prenosom iónov, ktorých jednou z najdôležitejších vlastností sú neobyčajne vysoké iónové vodivosti ( $\sigma_{25} > 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) a nízke aktivačné energie. V posledných rokoch sa výskum upriamil hlavne na sklá vykazujúce rýchly prenos iónov.

Sklenené elektrolyty majú určité výhody oproti kryštalickým tuhým elektrolytom. Iónová vodivosť skiel je izotropná, vylučuje problémy spojené s rozhraním zrn

v kryštalickej keramike, umožňuje kontinuálnu zmenu zloženia, zmenu štruktúry skla zmenou jeho tepelnej histórie, ktorá závisí na rýchlosti chladenia skloviny, možnosť spájania sa s inými materiálmi, umožňuje prípravu tenkostenných štruktúr (filmov, kapilár). Iónovo vodivé sklá majú spoločnú štruktúrnu charakteristiku, ktorá zahŕňa vysoko usporiadaný nepohyblivý rámec doplnený vysoko neusporiadanou intersticiálnou podmriežkou, v ktorej nosiče sú náhodne rozložené a v ktorej počet ekvivalentných miest je väčší ako počet využiteľných iónov, ktoré by ich zaplnili. Tieto miesta nízkeho potenciálu, ktoré predstavujú podmriežku nosičov, musia poskytnúť spojité dráhy transportu nevyhnutné pre optimálny pohyb iónov [1]. Elektrónová vodivosť prispieva k celkovej vodivosti sklenených elektrolytov zvyčajne príspevkom o 5-6 rádov nižším, ako je iónová vodivosť, čo má za následok aperiodické zmeny potenciálu v neusporiadanej štruktúre skla.

Doposiaľ sa najväčšia pozornosť venovala skleným elektrolytom s  $\text{Li}^+$  a  $\text{Ag}^+$  iónovou vodivosťou. V poslednom čase sa intenzívnejšie skúmajú sklené elektrolyty s  $\text{Cu}^+$  iónovou vodivosťou, najmä ako náhrada za elektrolyty obsahujúce deficitný kov – striebro.  $\text{Cu}^+$  veľmi ľahko oxiduje na dvojmocnú meď, avšak vysoký obsah  $\text{P}_2\text{O}_5$  má silnú tendenciu udržať ióny  $\text{Cu}^+$  v jednomocnej forme. Preto fosfátové sklá sú vhodnou bázou pre  $\text{Cu}^+$  vodivé sklá.  $\text{Cu}^+$  vodivé elektrolyty sa javia ako veľmi perspektívne materiály hlavne pri vyšších teplotách, kde prevyšujú i systémy s  $\text{Ag}^+$  iónovou vodivosťou. Z teoretického hľadiska tu však existuje dobrá príležitosť dosiahnuť vodivosť pri izbových teplotách porovnateľnú s najlepšími  $\text{Ag}^+$  sklami [2].

Vodivosť skiel je závislá nielen od typu vodivých iónov, ale tiež silne závisí na „skloformujúcom“ oxide. Formovanie skla bolo skúmané v mnohých systémoch obsahujúcich  $\text{Cu}^+$  vodivé ióny [3], ale sklá boli pripravované iba v systémoch, ktoré obsahovali  $\text{P}_2\text{O}_5$  alebo  $\text{MoO}_3$  ako skloformujúce oxidy. Zistilo sa, že miešanie dvoch formátov skla poskytuje sklá s vyššou elektrónovou vodivosťou. Takéto sklá boli pripravené v systémoch s miešanými skloformujúcimi oxidmi  $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{MoO}_3$  [3,4].

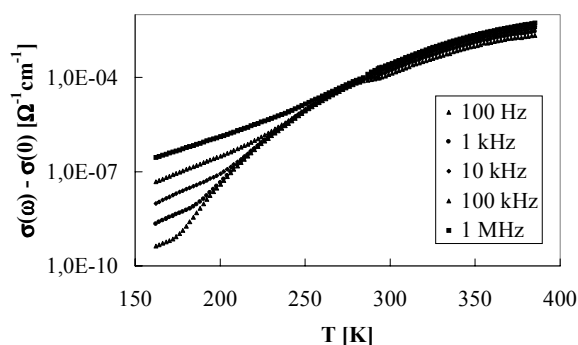
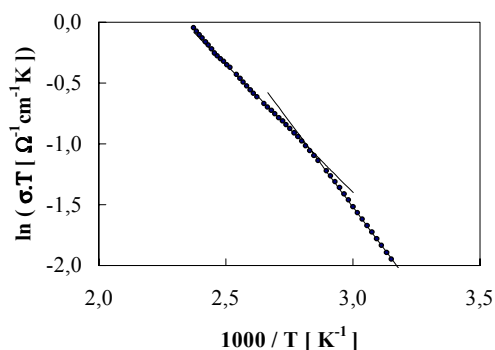
V tomto príspevku prezentujeme výsledky experimentálneho výskum vybraného iónovo vodivého skla systému  $0,3\text{CuI} - 0,4375\text{Cu}_2\text{O} - 0,0875\text{P}_2\text{O}_5 - 0,1750\text{MoO}_3$ , jeho elektrické a akustické vlastnosti a diskutujeme niektoré vzťahy medzi elektrickou vodivosťou a akustickým útlmom.

## EXPERIMENT A VÝSLEDKY

Postup prípravy skiel systému  $\text{CuI} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$  bol už podrobne popísaný skôr [5]. Vzorky tohto systému iónovo vodivých skiel pre merania elektrickej vodivosti a akustického útlmu mali cylindrický tvar (plocha =  $1\text{ cm}^2$ , hrúbka = 1,5 mm). Na povrch vzoriek boli naparené zlaté elektródy. Frekvenčné a teplotné závislosti elektrickej vodivosti boli merané vo frekvenčnom rozsahu od 50 Hz do 1 MHz použitím FLUKE PM 6306 RCL mostíka od izbovej teploty do 100 °C. Meraná komplexná impedancia nám dovolila získať objemovú jednosmernú a striedavú vodivosť sklenených vzoriek pomocou zvyčajnej impedančnej analýzy. Všetky teplotné závislosti jednosmernej vodivosti skiel možno vyjadriť rovnicou

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT), \quad (1)$$

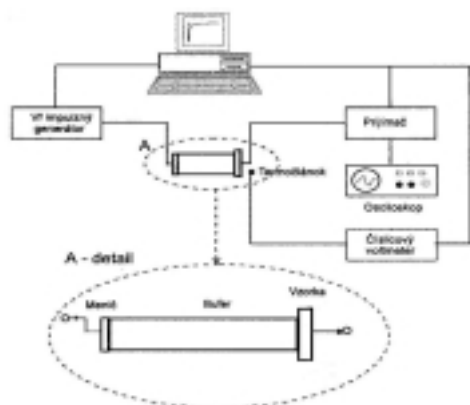
kde  $E_a$  je aktivačná energia,  $k$  je Boltzmannova konštanta a  $T$  je termodynamická teplota. Predexponenciálny člen  $\sigma_0$  môže byť tiež funkciou teploty.



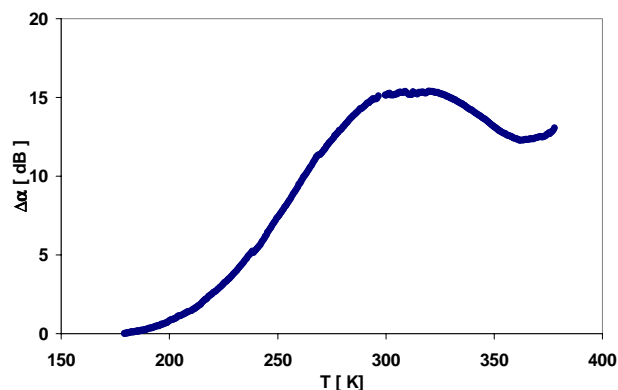
**Obr. 1** Arrheniov graf jednosmernej elektrónovej vodivosti

**Obr. 2** Teplotná závislosť striedavej elektrickej vodivosti

Teplotná závislosť vodivosti (obr. 1) ukazuje na dva možné vodivostné mechanizmy s aktivačnými energiami 0,18 eV a 0,24 eV určenými z Arrheniovoho vzťahu. Frekvenčná závislosť striedavej elektrickej vodivosti potvrdila predpoklad o nie veľmi významnom vplyve preskokového mechanizmu až do 1 MHz [6]. Teplotná závislosť striedavej vodivosti je na obr. 2. Akustický útlm bol meraný použitím útlmového komparátora MATEC pre pozdĺžnu akustickú vlnu frekvencie 13 MHz generovanej kremenným meničom. Kremenný bufer bol použitý na oddelenie signálu z relatívne krátkej vzorky (obr. 3). Podobná súvislosť medzi teplotnou závislosťou striedavej vodivosti a útlmom priečných ultrazvukových vln bola zistená už skôr v chalkogénnych sklách [7].



Obr. 3 Schéma zapojenia



Obr. 4 Teplotná závislosť zmeny útlmu

Na základe prvých experimentálnych výsledkov elektrických a akustických meraní iónovo vodivých skiel v systéme  $\text{CuI} - \text{Cu}_2\text{O} - (\text{P}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3)$  ako i ich vzájomného porovnania možno usúdiť, že tu existujú dva rôzne mechanizmy vodivosti a že jeden z nich môže pravdepodobne ovplyvniť aj akustické straty v iónovo vodivých sklách. Relaxačný charakter akustických i elektrických meraní je spôsobený preskokovým pohybom iónov. Avšak pre lepšie pochopenie mechanizmu iónovej vodivosti by mal byť urobený ďalší výskum akustických a elektrických vlastností v širšom teplotnom a frekvenčnom rozsahu sady vzoriek s rôznym zložením a taktiež kombinovaný s niektorými inými meraniami.

## POĎAKOVANIE:

Autori ďakujú pánovi Františkovi Černobilovi za technickú pomoc. Táto práca bola čiastočne podporovaná Grantami č. 1/6152/99 a 1/8308/01 Ministerstva školstva SR.

## LITERATÚRA

1. D.P. Button, L. S. Mason, H. L. Tuller and D.R. Uhlmann, Solid State Ionics 9/10 585 (1983)
2. T. Minami, J. Non-Cryst. Solids 73, 273 (1985)
3. N. Machida, M. Chusho, T. Minami, J. Non-Cryst. Solids 101, 70 (1988)
4. B.V.R. Chowdari, K.L. Tan, W.T. Chia, R. Gopalakrishnan, J. Non-Cryst. Solids 119, 95 (1990)
5. P. Znášik, M. Jamnický, Solid State Ionics 95, 207 (1997)
6. K. Funke, B. Roling, M. Lange, Solid State Ionics 105, 195 (1998)
7. H. Kaga, S. Kashida, S. Umehawa, Amorphous Semiconductors, Edinburg 1978