

УДК 548.1

СТРУКТУРНАЯ РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТЬ И МЕЖМОДУЛЬНЫЙ СИНЕРГИЗМ В КАТИОНПРОВОДЯЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Иванов В.В.

*Южно-Российский государственный технический университет (НПИ),
Новочеркасск, e-mail: valivanov11@mail.ru*

Проанализированы суперионные и ионные проводники со структурной разупорядоченностью катионов Cu^+ и щелочных металлов. Представлены также возможные синергические модели катионной проводимости в некоторых возможных гибридных структурах.

Ключевые слова: ионный проводник, структурная разупорядоченность катионов, синергическая модель, катионная проводимость, гибридная структура

STRUCTURAL DISORDERING AND INTERMODULAR SINERGISM INTO CATIONIC CONDUCTING INORGANIC MATERIALS

Ivanov V.V.

*South-Russian State Technical University, Novocherkassk Polytechnic Institute,
Novocherkassk, e-mail: valivanov11@mail.ru*

Some superionic and ionic conductors with structural disordering of Cu^+ and halide metals cations were analyzed. The possible synergic models of the cationic conductivity into some possible hybrid structures were presented, too.

Keywords: ionic conductor, structural cationic disordering, synergic model, cationic conductivity, hybrid structure

Прогнозирование новых веществ, обладающих высокой ионной проводимостью – одно из актуальных направлений научных исследований в химии твердого тела. Для этой цели все чаще используют теоретические методы структурно-топологического анализа известных структур ионных проводников, методы молекулярно-динамического и квантово-химического моделирования систем с ионной и даже с суперионной проводимостью [1].

С учетом необходимых условий существования катионного проводника (наличия сетки структурных каналов и динамической структурной разупорядоченности определенных катионов) в [2] выведены двенадцать классов катионопроводящих структур. По величине мерности сетки структурных каналов данные классы распределяются следующим образом: 4 класса – с одномерной сеткой, 3 класса – с двумерной сеткой и 5 классов – с трехмерной сеткой структурных каналов. Все структурные типы этих двенадцати классов основаны на соответствующих базовых совокупностях атомов, которые могут быть получены из комбинаций тетраэдров, октаэдров или тригональных призм. Методом комбинаторного моделирования автором монографии [2] определены наиболее вероятные катионопроводящие структурные типы веществ, производные от кубической плотнейшей упаковки атомов. В том числе такие структурные типы как тип $\alpha\text{-Ag}_4\text{RbI}_5$ и некоторые известные тетраэдрические структурные типы состава $\text{A}_3\text{B}^{\text{V}}\text{X}_4$, где

A – металлы I группы, B^{V} – некоторые переходные металлы V группы, X – O, S, Se, Te. Теоретические данные, опубликованные в монографии [2], практически полностью соответствуют полученным ранее результатам экспериментальных исследований ионных проводников с проводимостью по катионам Cu^+ [3–10] и катионам щелочных металлов [11–19].

Ионные проводники со структурной разупорядоченностью катионов

Основные принципы формирования структур кристаллов со структурно чувствительными свойствами известны, в частности, по материалам работ [1, 2]:

- 1) принцип максимальной компактности структур;
- 2) принцип фрагментарности строения веществ;
- 3) принцип доминирования геометрического фактора в формировании структур;
- 4) принцип образования специфического структурного состояния, определяющего диагностическое свойство вещества.

В соответствии с этими принципами в [2, 5, 6] разработаны методики прогнозирования состава и электропроводности неорганических катионных проводников с определенной кристаллической структурой. Прогнозирование состава проводилось по функциональным кристаллохимическим критериям, учитывающим индивидуальные геометрические характеристики структурных элементов – атомов и характеристики их динамической структурной разупорядо-

ченности в заданной системе структурных каналов (числа заполнения катионами неэквивалентных кристаллографических позиций).

В качестве специфического состояния катионного проводника при формировании модели расчета его электропроводности может быть использовано состояние структурной разупорядоченности [2]. Оно характеризуется заселением разными сортами атомов идентичных кристаллографических позиций или частичным заселением атомами определенных кристаллографических позиций в статическом или динамическом вариантах проявления.

Динамическая структурная разупорядоченность реализуется в структурах, которые имеют сеть взаимно пересекающихся структурных каналов с частичным заселением их подвижными атомами определенного сорта. Ионные проводники, описанные в работах [3–19], обладают трехмерной сеткой подобных структурных каналов – каналов проводимости и динамической структурной разупорядоченностью однозарядных катионов определенного сорта.

Возможные слоистые структуры из разнотипных ионопроводящих слоев можно считать гибридными структурами. Ионная проводимость таких структур иногда может существенно отличаться от проводимости каждой из структурных компонент в отдельности за счет возможного эффекта их синергизма. Рассмотрим формальный аспект структурного синергизма в вероятных гибридных структурах.

Структурный синергизм в вероятных гибридных структурах

В соответствии с принципом модулярного строения [20] структура кристаллов любого типа может быть представлена с помощью изолированных компактных структурных модулей, состав которых соответствует составу одной формульной единице вещества. В результате последующего комбинаторного модулярного дизайна [21–24] может быть получено некоторое многообразие модулярных структур, отличающихся позиционным и ориентационным упорядочением одних и тех же модулей в кристаллическом пространстве. Физические и физико-химические свойства этих модулярных структур приблизительно одинаковы, т.к. они состоят из идентичных

с кристаллохимической и энергетической точки зрения структурных единиц.

В случае, когда для дизайна модулярных структур используются структурно совместимые модули двух разных типов, образуются гибридные модулярные структуры. Факт их существования предполагает возможное изменение величины свойства гибридной структуры (отклонение от значения, которое может быть получено по одной из аддитивных полуэмпирических моделей). Рассмотрим схему построения качественной синергической модели для расчета некоторых свойств модулярных кристаллов с гибридными структурами.

Эффект межмодульного структурного синергизма в гибридных структурах может быть представлен в виде дополнительного члена, определяющего отклонение некоторого свойства P от значения, следующего из аддитивной модели [25]. При этом допускается, что $P_i(R_i)$ – чувствительное к структурной характеристике R_i свойство, носителем которого является межслоевое пространство и ограничивающие его атомные слои в m_j -слоином блоке i -го типа, а n_i – количество блоков i -го типа в структурном коде, отражающем последовательность их чередования в пределах периода идентичности гибридной структуры. Величина

$$P_{ij}(R_i + R_j) = 0,5 (P_i(R_i) + P_j(R_j))$$

определена как дополнение к свойству P , связанное с учетом новых межслоевых пространств, образованных структурно совместимыми разнотипными блоками i -го и j -го типа, $n = \sum_i n_i$ – общее количество блоков, учитываемых в структурном коде. Определено также некоторое дополнительное к свойству P новое свойство S гибридной структуры как результат принципиально другого качественного воздействия характеристик R_i и R_j окружающих межслоевых пространств в блоках i -го и j -го типов на интегральный структурный показатель междублочного пространства. Тогда величина нового свойства $S(R_i \cap R_j)$ может быть представлена независимо от показателей $P_i(R_i)$ и $P_j(R_i + R_j)$ в виде

$$S = n \sum_{j \neq i} \sum_i S_{ij}(R_i \cap R_j), (n = \sum_i n_i).$$

В этом случае интегральное свойство P данной гибридной структуры можно представить следующим образом:

$$P = \sum_i n_i (m_i - 1) P_i(R_i) + n \sum_{j \neq i} \sum_i [\alpha P_{ij}(R_i + R_j) + (1 - \alpha) S_{ij}(R_i \cap R_j)],$$

где α и $(1 - \alpha)$ – соответствующие вклады свойств P_{ij} и S_{ij} в интегральное свойство P .

Ожидаемое изменение свойства P в виде

$$S_{12}(R_1 \cap R_2) \equiv S_k(\mathcal{R}_k)$$

определяется принципиально другой структурной характеристикой \mathcal{R}_k , которая может быть результатом объединенного воздействия всех слоевых фрагментов гибридной структуры на энергетику и особенности строения межблочного пространства.

Таким образом, в каждой гибридной модулярной структуре должен иметь место синергизм структурно совместимых модулей, сопровождающийся образованием принципиально новых структурных особенностей (принцип структурного синергизма). Эти особенности структуры могут привести к соответствующим изменениям чувствительного к ним свойства, которое учитывается с помощью дополнительного синергического члена. Отметим, что в данной модели в качестве структурночувствительного свойства может рассматриваться также и ионная проводимость.

Заключение

Таким образом, проанализированы суперионные и ионные проводники со структурной разупорядоченностью катионов Cu^+ и щелочных металлов. Показана формальная возможность образования ионопроводящих гибридных структур, в качестве модулей которых являются разнотипные структурно совместимые слои.

В каждой гибридной модулярной структуре проявляется синергизм структурно совместимых модулей, сопровождающийся образованием принципиально новых структурных особенностей. Эти особенности структуры могут привести к соответствующим изменениям чувствительного к ним свойства, которое учитывается с помощью дополнительного синергического члена.

Разработанные синергические модели могут быть успешно использованы для описания и интерпретации экспериментальных данных в ионопроводящих системах типа суперионный проводник – ионный проводник.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 2001. – 695 с.
2. Иванов В.В. Комбинаторное моделирование вероятных структур неорганических веществ. – Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2003. – 204 с.
3. Швецов В.С., Выборнов В.Ф., Иванов В.В. О составе соединения с высокой проводимостью в системе RbCl-CuCl // Электрохимия. – 1982. – Т.18, № 7. – С. 986–990.
4. Швецов В.С., Выборнов В.Ф., Иванов В.В., Коломеец А.М. Уточнение диаграммы состояния системы RbCl-CuCl и синтез твердого электролита RbCu_2Cl_3 // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1984. – Т.20, № 8. – С. 1413–1415.
5. Иванов В.В. Прогнозирование неорганических суперионных проводников с проводимостью по катиону одновалентной меди: дис. ... канд. хим. наук. – Свердловск, 1986. – 135 с.
6. Иванов В.В., Коломеец А.М. Прогнозирование состава твердых электролитов на основе галогенидов меди // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1987. – Т.23, № 3. – С. 501–505.
7. Иванов В.В., Коломеец А.М., Выборнов В.Ф., Швецов В.С. Суперионный проводник $\text{RbCu}_4\text{Br}_3\text{I}_2$ и твердые растворы на его основе // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1988. – Т.24, № 2. – С. 299–302.
8. Иванов В.В., Коломеец А.М., Швецов В.С. Суперионные проводники $\text{KCu}_4\text{Br}_3 + x\text{I}_2-x$ // Электрохимия. – 1990. – Т. 26, № 2. – С. 183–185.
9. Иванов В.В., Швецов В.С. Проводники $\text{NH}_4\text{Cu}_4\text{Br}_3 + x\text{I}_2-x$ с быстрым переносом ионов меди // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т.26, № 8. – С. 1734–1736.
10. Иванов В.В. Суперионный проводник $\text{CuRb}_0,5\text{K}_0,5\text{Br}_3\text{I}_2$ // Неорганические материалы. – 1992. – Т. 28, № 1. – С. 220–221.
11. Иванов В.В. Кристаллохимический анализ неорганических веществ по геометрическим w , h -критериям как полупирический метод прогнозирования катионных проводников // Неорганические материалы. – 1992. – Т.28, № 3. – С. 665–667.
12. Иванов В.В., Скалозубов Д.М. Сложные халькогениды типа Na_3MX_4 как перспективные ионные проводники // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26, № 7. – С. 1773–1775.
13. Иванов В.В., Скалозубов Д.М. Прогноз состава литий-проводящих сложных халькогенидов типа Li_3MX_4 // Ионные расплавы и твердые электролиты. Киев, 1990. Вып. 5. С. 85–87.
14. Иванов В.В., Скалозубов Д.М. Методика поиска неорганических катионных проводников по геометрическим критериям // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26, № 11. – С. 2383–2388.
15. Иванов В.В., Скалозубов Д.М. Прогноз неорганических катионных проводников типа A_4BX_4 по геометрическим критериям для A_3BX_4 // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1991. – Т.27, № 12. – С. 2682–2684.
16. Иванов В.В. Анализ возможностей использования изоморфизма для получения неорганических катионных проводников // Неорганические материалы. – 1992. – Т.28, № 1. – С. 344–349.
17. Иванов В.В., Скалозубов Д.М. Анализ возможности существования литийсодержащих соединений, изоструктурных Cu_3VS_4 // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1989. – Т.25, № 7. – С. 1205–1206.
18. Иванов В.В., Скалозубов Д.М. Прогноз неорганических катионных проводников $\text{AaB}_8\text{-aX}_4$ ($a = 2, 5, 6$) и $\text{A}_7\text{B}_4\text{X}_4$ по геометрическим критериям для A_3BX_4 // Неорганические материалы. – 1992. – Т.28, № 2. – С. 369–375.
19. Иванов В.В. Прогнозирование состава экологически безопасных неорганических веществ со структурночувствительными свойствами // Безопасность жизнедеятельности. Охрана труда и окружающей среды. (Международный выпуск) – Ростов/Д: РГАСХМ, 2001. – Вып.1. – С. 90–92.
20. Иванов В.В., Таланов В.М. Принцип модулярного строения кристаллов // Кристаллография. – 2010. – Т.55. – № 3. – С. 385–398.
21. Иванов В.В., Таланов В.М. Комбинаторный модулярный дизайн структур шпинеллоподобных фаз. // Физика и химия стекла. – 2008. – Т.34, № 4. – С. 528–567.
22. Иванов В.В., Таланов В.М. Структурно-комбинаторное моделирование одномерных соединений, включающих фрагмент шпинели // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1991. – Т.27, № 11. – С. 2356–2360.
23. Иванов В.В., Таланов В.М. Структурно-комбинаторное моделирование двумерных соединений, включающих фрагмент шпинели // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1991. – Т.27, № 11. – С. 2386–2390.
24. Иванов В.В., Таланов В.М. Мир шпинеллоидов // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естественные науки. – 1995. – № 2. – С. 38–43.
25. Иванов В.В., Щербаков И.Н., Таланов В.М. Принцип синергизма в гибридных структурах кристаллов // Проблемы синергетики в трибологии, трибоэлектрохимии, материаловедении и мехатронике: материалы международного конф. – Новочеркасск: Лик, 2011. – С. 79–81.