

# Ионика наногетерогенных материалов

Н.Ф.Уваров

*Институт химии твердого тела и механохимии*

*Сибирского отделения Российской академии наук*

*630090 Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, факс (383)332–2847*

Рассмотрены результаты исследований композиционных ионных проводников. Проанализирована взаимосвязь их свойств с разупорядочением ионной соли и межфазным поверхностным взаимодействием между компонентами материала. Особое внимание уделено моделям, описывающим поверхностное разупорядочение и механизм образования дефектов. Обсуждены методы расчета физико-химических характеристик композитов, термодинамическая стабильность, особенности генезиса морфологии нанокompозитов.

Библиография — 188 ссылок.

## Оглавление

|                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I. Введение                                                                                             | 454 |
| II. Общие критерии выбора композиционных электролитов с высокой ионной проводимостью                    | 455 |
| III. Поверхностное разупорядочение ионных кристаллов                                                    | 457 |
| IV. Разупорядочение ионных кристаллов на границе раздела фаз. Проводимость микрокомпозитов              | 460 |
| V. Расчет физико-химических свойств композитов                                                          | 461 |
| VI. Термодинамическое описание композита. Эффект самодиспергирования ионной соли. Синтез нанокompозитов | 463 |
| VII. Размерные эффекты в композитах                                                                     | 464 |
| VIII. Заключение                                                                                        | 470 |

## I. Введение

Ионика — наука об ионных процессах в системах и материалах — сравнительно молодая и бурно развивающаяся область знаний.<sup>1–3</sup> И хотя по масштабам практического применения она пока заметно уступает электронике, ее роль неуклонно возрастает. Это обусловлено, прежде всего, необходимостью создания и совершенствования высокоэффективных электрохимических систем для аккумуляции и преобразования энергии в условиях растущего дефицита природных энергоносителей. Для решения этой задачи важно располагать широким выбором электролитов с разными функциональными характеристиками, чтобы иметь возможность адаптировать их к специфическим условиям работы разнообразных электрохимических систем. Среди электролитов особое место занимают твердые электролиты, которые характеризуются высокой механической прочностью, термической стабильностью, униполярной ионной проводимостью и могут быть использованы в химических источниках тока, газовых сенсорах и других электрохимических устройствах.

Известно, что проводимость ионных соединений в большинстве случаев увеличивается при их гетерогенном допиро-

вании дисперсным диэлектриком, химически инертным по отношению к ионной соли. Композиционные твердые электролиты типа ионная соль – оксид ( $MX-A$ ) можно рассматривать как новый класс ионных проводников, обладающих высокой ионной проводимостью. Сочетание высокой проводимости с повышенной механической прочностью, широкие возможности целенаправленного изменения свойств электролита путем варьирования типа и концентрации добавки делают композиты перспективными материалами для практического использования в реальных электрохимических системах. Синтезированные Лиангом в 1973 г. композиты  $LiI-Al_2O_3$  оказались очень удобными твердыми электролитами для химических источников тока.<sup>4,5</sup> Этот успех инициировал всплеск активности в этой области научных исследований, и за последующие годы было изучено большое число композиционных ионных проводников. Оказалось, что увеличение проводимости при допировании дисперсными оксидами наблюдается практически во всех композитах на основе классических (не суперионных) ионных солей и является общим эффектом, который требует научного объяснения и теоретического обоснования.

В литературе имеется ряд обзорных работ, посвященных описанию и анализу явлений ионного переноса в поликристаллических и композиционных твердых электролитах.<sup>6–22</sup> Увеличение ионной проводимости при гетерогенном допировании может быть объяснено в рамках модели пространственного заряда, предложенной Вагнером и Майером,<sup>6,7,9,10,12,13,15</sup> которая представляет собой вариант классической модели Френкеля.<sup>23</sup> С помощью данной модели удастся объяснить многие закономерности, наблюдаемые в композитах. При этом наиболее хорошо интерпретируются экспериментальные данные для композитов с добавками относительно крупнодисперсных оксидов. Однако модель

**Н.Ф.Уваров.** Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории неравновесных твердофазных систем ИХТТМ СО РАН. Телефон: (383)332–5645, e-mail: uvarov@solid.nsk.su  
Область научных интересов: химия твердого тела, наноматериалы и наноструктуры, электрохимия, дефекты и ионный перенос в кристаллах, композиционные твердые электролиты.

Дата поступления 11 декабря 2006 г.

пространственного заряда в ее классической форме корректна лишь для идеального кристалла, контактирующего с вакуумом или с бесструктурной средой и, естественно, не учитывает реальных особенностей контакта фаз: изменения структуры ионного кристалла (например, при эпитаксиальном контакте), влияния упругих напряжений, образования дислокаций и т.д. Кроме того, если концентрация дефектов на поверхности достаточно велика, то нельзя пренебрегать и взаимодействием между дефектами, приводящим к их упорядочению, образованию сверхструктур и даже метастабильных поверхностных фаз.

Известно, что проводимость композитов возрастает с уменьшением размера частиц допанта. Следовательно, для практического применения наиболее интересны композиты, содержащие оксиды с наноразмерными зёрнами (порядка 10 нм). Очевидно, что при равномерном перемешивании такого оксида с ионным компонентом должен образоваться нанокомпозит, свойства которого будут существенно зависеть от энергии поверхностного взаимодействия и особенностей контакта между фазами. В композитах с крупнозернистыми добавками наличие поверхностной или межфазных контактов практически не отражается на объёмных свойствах ионной соли и увеличение проводимости является чисто поверхностным эффектом. Однако до сих пор во многих случаях остается неясным, что является первичной причиной увеличения проводимости: специфическое межфазное поверхностное взаимодействие или тривиальный эффект возрастания собственной поверхностной проводимости. Для ответа на этот вопрос необходима информация о проводимости поликристаллов. В нанокомпозитах практически вся ионная соль находится на поверхности межфазного контакта, поэтому ее структура и термодинамические характеристики могут существенно изменяться. В частности, если у ионного соединения существует высокотемпературная разупорядоченная фаза, то в нанокомпозите она может оказаться стабильной при низких температурах. В связи с этим важно понять термодинамические причины возникновения разупорядоченной фазы. Для этого необходимо выяснить, каким образом термодинамические параметры кристаллов, в частности энтальпия и энтропия фазовых переходов, связаны с разупорядочением кристаллической решетки.

В данном обзоре обсуждаются вопросы термодинамической стабильности нанокомпозитов, генезиса морфологии композита при спекании; анализируются возможные механизмы межфазного поверхностного взаимодействия и общие закономерности изменения свойств ионных солей в широком ряду систем ионная соль – оксид; рассматриваются размерные эффекты и методы количественной оценки электропроводности и других физико-химических характеристик композитов.

## II. Общие критерии выбора композиционных электролитов с высокой ионной проводимостью

Уже на первом этапе исследований были отмечены следующие закономерности, характерные для композиционных твердых электролитов MX–A:<sup>6–8, 10–15</sup>

- при гетерогенном допировании на аррениусовой зависимости проводимости наряду с областью собственной проводимости (при высоких температурах) появляется область низкотемпературной проводимости с меньшей энергией активации ( $E_a$ );

- в низкотемпературной области концентрационная зависимость проводимости имеет вид кривой с максимумом при содержании добавки 10–40 об.%; в некоторых системах максимум наблюдается при меньших концентрациях добавки (1–10 об.%)

- в высокотемпературной области проводимость монотонно уменьшается с увеличением концентрации добавки; аналогичный эффект наблюдается в суперионных фазах;

- проводимость композитов обычно возрастает с уменьшением размера ( $L_A$ ) частиц гетерогенной добавки или с ростом ее удельной поверхности ( $S_A$ ).

Все известные композиционные твердые электролиты можно условно разделить на две группы:<sup>24</sup>

- 1) Композиты MX–A, близкие по свойствам к поликристаллам MX (например, LiI–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AgCl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AgBr–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiCl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). В этом случае энергия активации проводимости композита MX–A близка к величине  $E_a$  для поликристаллического MX и практически совпадает со значениями энтальпии миграции катионной вакансии ( $E_{cv}$ ) в монокристалле MX. Этот факт считается одним из доказательств применимости модели пространственного заряда к объяснению механизма проводимости композитов.<sup>6–8, 10, 12–15</sup>

- 2) Композиты с необычными свойствами. В некоторых композитах физико-химические свойства ионных солей существенно отличаются от их свойств в монокристаллическом и поликристаллическом состояниях. Нередко энергия активации проводимости существенно зависит от типа и концентрации дисперсной добавки и может очень сильно отличаться от значений как  $E_{cv}$ , так и  $E_a$ . По-видимому, в некоторых случаях наблюдаемый разброс обусловлен недостаточным широким интервалом температур, при которых измерялась проводимость. Однако одной из возможных причин резких изменений значений  $E_a$  является специфическое взаимодействие между компонентами в композитах. Например, в композитах AgI–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зафиксировано уменьшение температуры фазового перехода  $\beta$ -AgI в суперионную фазу, при этом понижается энтальпия фазового перехода.<sup>25, 26</sup> В композитах AgI–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдаются как изменение параметров фазового перехода для AgI, так и понижение температуры Нееля для Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>27</sup> Это свидетельствует об изменении объёмных термодинамических параметров обеих фаз в композите. В некоторых композитах наряду с обычными фазами были обнаружены новые фазы, не характерные для чистых ионных кристаллов.

Перечисленные факты свидетельствуют о том, что межфазное поверхностное взаимодействие в композитах может оказывать существенное влияние на объёмные физико-химические свойства ионного компонента в композитах. Однако систематических исследований с целью синтеза композитов и изучения аномальных свойств ионных солей в них ранее не проводилось. В большинстве работ ставится задача увеличения проводимости. Проверка теоретических моделей, объясняющих увеличение ионной проводимости, производится на совсем других объектах, обычно не обладающих высокой проводимостью.

Поскольку термодинамические параметры ионных солей в композитах могут существенно изменяться, очень важно исследовать их взаимосвязь с поверхностным разупорядочением. Для более глубокого понимания механизма и термодинамических особенностей дефектообразования в объёме кристалла, на его поверхности или на межфазных границах важно знать, каким образом точечные дефекты влияют на термодинамические свойства кристаллов. Можно рассматривать и обратную задачу: из анализа термодинамических данных судить о степени дефектности или разупорядоченности твердого вещества. Наиболее отчетливые изменения колебательного спектра и степени разупорядочения происходят при фазовых переходах, благодаря чему наблюдаются легко измеряемые экспериментально изменения энтропии и энтальпии кристалла. Наличие межзеренных или межфазных границ влияет на концентрацию дефектов в кристалле и может привести к изменению термодинамических параметров.

ров фазовых переходов. Таким образом, можно ожидать, что, исследуя термодинамику фазовых переходов в композициях, можно извлечь информацию о дефектности ионного компонента в композите.

В отличие от кристаллов, где коэффициенты самодиффузии могут различаться по величине на несколько порядков, транспортные свойства расплавов приблизительно одинаковы для всех веществ. В этом смысле расплавленное состояние является универсальным, максимально разупорядоченным, а термодинамические параметры плавления (или кристаллизации) несут информацию о степени разупорядочения кристалла при температуре плавления. Поэтому прежде всего интересны корреляции между параметрами плавления и транспортными свойствами твердых тел. Выявление факторов, обуславливающих плавление, позволяет глубже понять и процессы, которые происходят при переходе вещества в суперионное или ориентационно разупорядоченное состояние как в чистых кристаллах, так и в ионных солях, находящихся в контакте с поверхностью другой фазы.

Показано,<sup>28–33</sup> что для широкого ряда веществ наблюдается линейная корреляция между энтальпией плавления ( $H_{пл}$ ) и энтальпией образования дефектов Шоттки ( $h_0$ ) (рис. 1):

$$h_0 = \beta H_{пл}. \quad (1)$$

Отношение  $h_0/H_{пл} = \beta = 8.6 \pm 0.6$  не зависит от типа вещества и остается неизменным в бинарных ионных соединениях, металлах и молекулярных кристаллах. В отличие от наиболее часто цитируемых в литературе корреляций типа  $h_0 = aT_{пл}$ , которые выполняются лишь для ограниченного ряда веществ, корреляция (1) носит более универсальный характер. В рамках феноменологической квазикристаллической модели процесс плавления может быть представлен как скачкообразное возрастание мольной доли точечных дефектов в кристалле ( $c$ ) до некоторого критического значения  $c_L$  с последующей релаксацией структуры вокруг дефектов. В этом приближении параметр  $\beta$  имеет простой физический смысл и определяется как  $\beta = 1/c_L$ . Постоянство значений  $c_L = 0.12 \pm 0.02$  для веществ с межатомными взаимодействиями различных типов можно считать характерной особенностью жидкого состояния. Относительное изменение объема при плавлении ( $\Delta V/V$ ) связано с объемом образования дефекта  $v_0$  ( $\Omega$  — молекулярный объем):

$$\frac{\Delta V}{V} = c_L \frac{v_0}{\Omega}.$$

Это соотношение подтверждается экспериментальными данными для металлов и кристаллических галогенидов щелоч-

ных металлов (в данном случае  $v_0$  — объем образования дефектов Шоттки).<sup>33</sup> Плавление с образованием дефектов Шоттки, или вакансионное плавление, всегда сопровождается увеличением объема. Некоторые вещества ( $H_2O$ , Bi, Sb, Si, Ge,  $RbNO_3$ ) плавятся с уменьшением объема. В этом случае плавление, по-видимому, происходит по междоузельному механизму, т.е. через образование дефектов Френкеля, объем образования которых (в отличие от объема образования дефектов Шоттки) может быть отрицательным.

Предполагая, что частоты колебаний атомов или ионов в жидкости равны частотам колебаний атомов, окружающих дефект в кристалле, можно оценить энтропию образования дефекта ( $s_0$ ) и концентрацию дефектов в кристаллах при температуре плавления ( $c_{пл}$ ). Расчетные значения  $s_0$  и  $c_{пл}$  достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными для металлов и ионных кристаллов.<sup>34,35</sup> Так как для металлов и галогенидов щелочных металлов существует линейная корреляция между энтальпией образования дефекта и энтальпией миграции, по величине  $H_{пл}$  можно оценить абсолютные значения коэффициентов самодиффузии или ионной проводимости.<sup>28–30,36</sup> Указанные выше корреляции были включены в известный справочник<sup>37</sup>.

Суперионные проводники — необычный класс ионных проводников, характеризующийся значительно более высокой проводимостью, сравнимой с проводимостью ионных расплавов и водных растворов. Равновесная концентрация носителей тока в суперионных проводниках высока и сравнима по величине с общим количеством подвижных ионов в решетке, т.е. значение  $h_0$  близко к нулю. Известно, что для суперионных проводников и ионных расплавов характерны общие особенности, например:

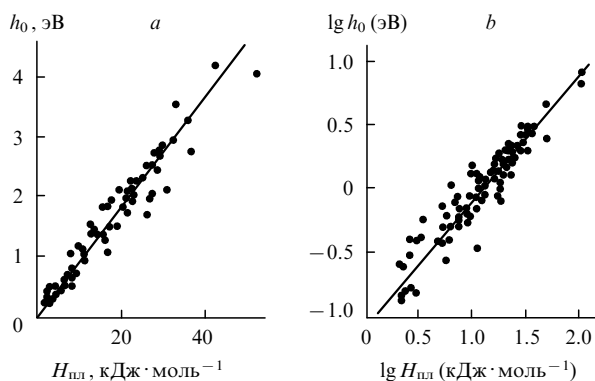
- размытое распределение ионной плотности вдоль каналов проводимости в суперионных проводниках, аналогичное широкой функции радиального распределения тех же ионов в расплавах;

- близкие значения ионной проводимости и, следовательно, малое изменение проводимости при плавлении;

- сильное изменение термодинамических параметров вещества при фазовом переходе в суперионное состояние, сравнимое по величине с соответствующими эффектами при плавлении.

Типичные примеры суперионных проводников — высокотемпературные фазы AgI и  $Li_2SO_4$ . Качественно суперионный проводник можно представить как частично упорядоченную систему, состоящую из двух подрешеток, одна из которых полностью упорядочена и образует жесткий каркас, а другая сильно разупорядочена и напоминает жидкую фазу, заполняющую каркас. Выражения для температуры плавления, выведенные в рамках квазикристаллической модели плавления, подобны выражениям, полученным Гуревичем для «сильного» суперионного перехода.<sup>38–40</sup> Указанное подобие создает основу для прогнозирования (хотя бы на качественном уровне) некоторых свойств суперионных проводников. По-видимому, предположение о том, что в суперионных проводниках  $c \approx 1$ , неверно. По аналогии с расплавами можно ожидать, что  $c \approx c_L = 0.12$ . Так как до сих пор не разработано надежных методов оценки концентрации дефектов в суперионных проводниках, остается неясным, какова концентрация дефектов в суперионных фазах.

Интересным классом ионных проводников являются фазы, в которых имеется ориентационное разупорядочение анионов. Очевидно, что ориентационное разупорядочение должно сопровождаться увеличением свободного объема в кристаллах, что будет способствовать увеличению коэффициентов диффузии и ионной проводимости. Кроме того, акт переориентации аниона может дополнительно облегчить перенос близлежащего катиона по механизму «гребного колеса», предложенному Лунденом.<sup>41</sup> Термодинамические



**Рис. 1.** Корреляция между энтальпией плавления ( $H_{пл}$ ) и энтальпией образования ( $h_0$ ) дефектов Шоттки в кристаллах в линейной (а) и логарифмической (б) шкалах.

параметры фазовых переходов связаны со степенью разупорядочения в кристаллах при температуре ниже температуры фазового перехода. Наиболее отчетливо эта связь проявляется в ряду нитратов щелочных металлов, для которых уменьшение энтальпии и энтропии плавления сопровождается ростом проводимости высокотемпературных фаз.<sup>24, 42</sup> Нитраты щелочных металлов — необычный класс неорганических солей, для которых характерны фазовые переходы с ориентационным разупорядочением в анионной подрешетке.<sup>43</sup> Среди нитратов минимальными значениями  $H_{пл}$  обладает нитрат рубидия, в котором наблюдаются три фазовых перехода, связанных с ориентационным разупорядочением ионов  $\text{NO}_3^-$  (см.<sup>42</sup>). Термодинамические данные хорошо коррелируют с ионной проводимостью: нитрат рубидия обладает наиболее высокой ионной проводимостью в ряду нитратов<sup>42</sup> и перспективен для создания ионных проводников с высокой рубидиевой проводимостью.<sup>44</sup> Поэтому в настоящем обзоре нитрату рубидия и композитам на его основе уделяется особое внимание.

В композитах, особенно в нанокompозитах, межфазное поверхностное взаимодействие оказывает влияние на энергетику ионного кристалла, способствуя стабилизации высокотемпературных разупорядоченных фаз. Температура и энтальпия фазового перехода могут служить удобными параметрами, характеризующими степень разупорядочения и изменение энергетических характеристик кристалла в композите. Поэтому в качестве ионных солей для композитов типа ионная соль — оксид были в первую очередь выбраны соединения, обладающие высокотемпературными суперионными или ориентационно разупорядоченными фазами.

### III. Поверхностное разупорядочение ионных кристаллов

Прежде чем исследовать влияние гетерофазной добавки, необходимо рассмотреть возможные механизмы разупорядочения, т.е. образования точечных дефектов на свободной поверхности ионного кристалла. Известно, что во многих случаях проводимость поликристаллических образцов выше, чем у монокристалла. Поэтому одной из причин увеличения проводимости в композите может оказаться обычное диспергирование ионного кристалла МХ. При этом в композите образуется множество свободных поверхностей или межзеренных границ МХ–МХ, характеризующихся повышенной поверхностной или межзеренной проводимостью. Как правило, увеличение концентрации поверхностных дефектов связано с образованием двойного электрического слоя в приповерхностной области кристалла.

В настоящее время для интерпретации поверхностных явлений в ионных кристаллах широко используется модель Френкеля–Кливера.<sup>23, 45–48</sup> Основной модели, предложенной впервые Френкелем,<sup>23</sup> является предположение о возможности раздельного и независимого образования дефектов разного типа в объеме кристалла вследствие различия их химических потенциалов. Френкель полагал, что в этом случае в объеме кристалла создается электрический потенциал, который можно рассматривать как контактный скачок потенциала в поверхностном слое кристалла, обусловленный неодинаковой энергией образования положительных и отрицательных дефектов при возникновении их на поверхности.<sup>23</sup> На рис. 2, а схематически представлены изменения (в рамках модели Френкеля) энергетических параметров, концентрации дефектов и электрического потенциала при переходе от поверхности ионного кристалла в его объем. Наиболее детально данная модель проанализирована в работах Кливера.<sup>47, 48</sup>

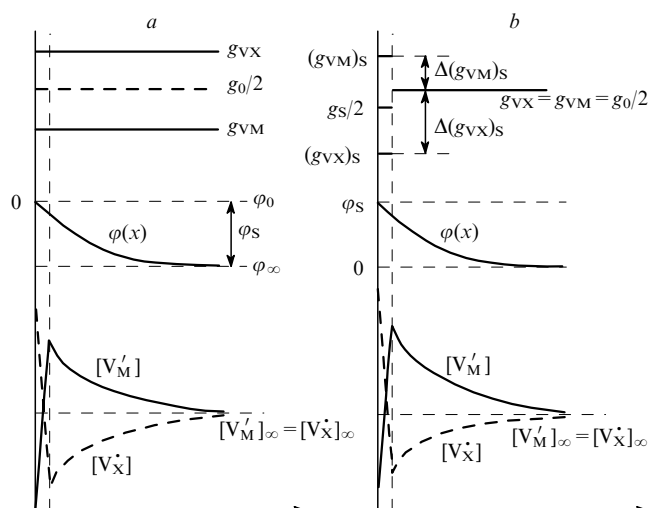


Рис. 2. Изменение энергетических параметров ( $g$ ), электрического потенциала ( $\varphi$ ) и концентрации дефектов ( $[V]$ ) при переходе от поверхности ионного кристалла к объему.

$a$  — модель Френкеля, значение поверхностного потенциала  $\varphi_s$  равно разности потенциалов поверхности ( $\varphi_0$ ) и объема кристалла ( $\varphi_\infty$ );  $b$  — модель Штерна; рассмотрен случай, когда диффузный слой обогащен катионными вакансиями.

Согласно этой модели, поверхностный потенциал  $\varphi_s$ , т.е. разность потенциалов между поверхностью и объемом ионного кристалла МХ с собственными дефектами Шоттки, равен

$$e\varphi_s = \frac{g_{vx} - g_{vm}}{2}, \quad (2)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $g_{vx}$  и  $g_{vm}$  — парциальные энергии образования анионных и катионных вакансий в объеме кристалла, сумма которых равна энергии образования ( $g_0$ ) дефекта Шоттки. Это выражение замечательно тем, что оно не содержит характеристик, напрямую связанных со свойствами поверхности: величины  $g_{vm}$  и  $g_{vx}$  (как и  $g_0$ ) являются объемными параметрами вещества; следовательно, значение  $\varphi_s$  должно быть универсальной константой для данного вещества. Однако хорошо известно, что свойства реальной поверхности определяются рядом специфических факторов: кристаллографическим типом плоскости, дефектами, адсорбированными примесями и т.д., что ставит под сомнение справедливость модели Френкеля–Кливера.

Значение поверхностного потенциала можно рассчитать с помощью более реалистичной модели Штерна,<sup>49</sup> согласно которой физические свойства кристалла и всех его компонентов (собственных и примесных ионов, точечных дефектов) на поверхности отличаются от свойств в объеме. В частности, энергии образования индивидуальных дефектов на поверхности ( $g_{vx}s$ ,  $g_{vm}s$ ) и энергия собственного поверхностного разупорядочения  $g_s = (g_{vx})_s + (g_{vm})_s$  будут отличаться от соответствующих параметров в объеме кристалла. Это различие служит причиной адсорбции (положительной или отрицательной) дефектов на поверхности кристалла. Если энергии адсорбции противоположно заряженных дефектов различны, то на поверхности появится избыточное количество дефектов, имеющих наиболее отрицательное значение энергии адсорбции, а дефекты противоположного знака образуют диффузный слой под поверхностью. Соответствующая энергетическая диаграмма и распределение дефектов в кристалле показаны на рис. 2, б. Согласно модели

Штерна, поверхностный заряд ( $Q_s$ ) определяется суммой вкладов различных дефектов, каждый из которых рассчитывается с помощью адсорбционной изотермы Ленгмюра:

$$Q_s = N_s \sum_i q_i \left[ 1 + \frac{1}{x_i} \exp\left(\frac{\Delta g_i - q_i \varphi_s}{kT}\right) \right]^{-1},$$

где  $N_s$  — концентрация доступных поверхностных мест (адсорбционных центров),  $q_i$  — эффективный заряд дефектов,  $x_i$  — мольная доля дефектов в глубине кристалла,  $\Delta g_i$  — энергия адсорбции  $i$ -ых дефектов (т.е. изменение энергии Гиббса кристалла при переходе дефекта  $i$ -го сорта из объема кристалла на поверхность),  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура; суммирование производится по всем возможным заряженным дефектам. Поверхностный заряд компенсируется зарядом ( $Q_d$ ) диффузного слоя, расположенного под поверхностью кристалла, величина которого описывается уравнением Гуи–Чапмена для заряда диффузного слоя:

$$Q_d = A \left\{ \sum_i N_{0i} x_i \left[ \exp\left(-\frac{q_i \varphi_{s-1}}{kT}\right) - 1 \right] \right\}^{1/2},$$

где  $A = (2\varepsilon\varepsilon_0 kT)^{1/2}$ ,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная;  $N_{0i}$  — объемная концентрация  $i$ -ых ионов в кристалле;  $\varphi_{s-1}$  — потенциал внешнего слоя Гельмгольца. Приравняв заряды поверхностного и диффузного слоев, можно получить трансцендентное уравнение, решение которого и дает значение поверхностного потенциала.

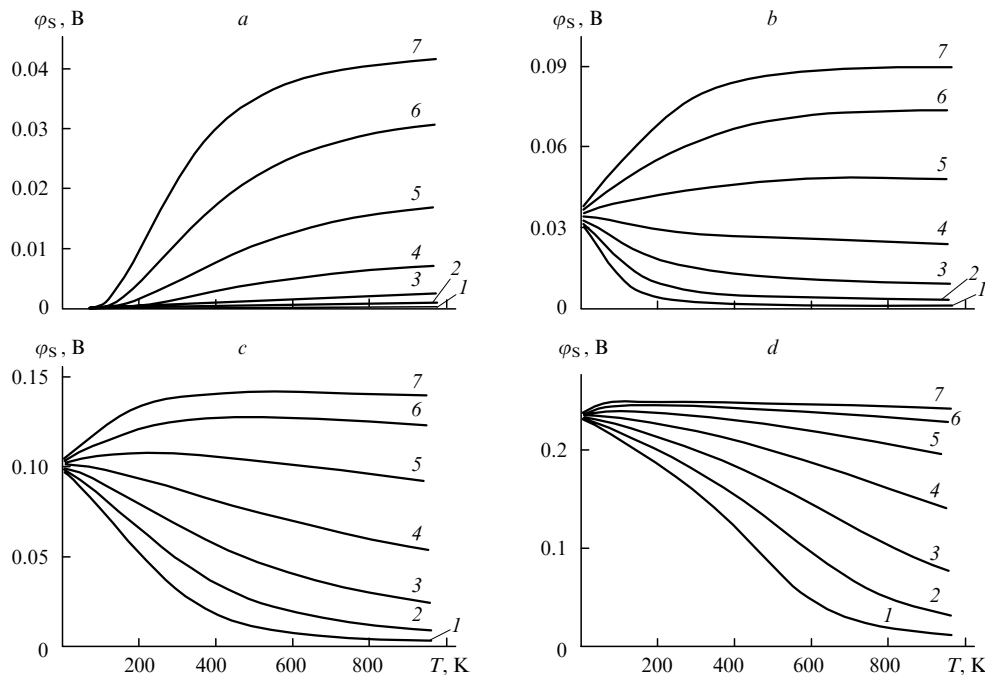
Анализ решений этого уравнения<sup>50</sup> показывает, что характер зависимости  $\varphi_s(T)$  полностью определяется значениями  $\Delta g_i$ ,  $g_0$  и  $N_s$ . Если энергии адсорбции положительны ( $\Delta g^- > 0$ ,  $\Delta g^+ > 0$ , отрицательная адсорбция), концентрация дефектов на поверхности кристалла меньше, чем в объеме. В этом случае поверхностный заряд и потенциал близки к нулю. Если энергии адсорбции дефектов отрица-

тельны ( $\Delta g^- < 0$ ,  $\Delta g^+ < 0$ , положительная адсорбция), катионные и анионные вакансии концентрируются на поверхности, образуя отрицательный (при  $|\Delta g^-| > |\Delta g^+|$ ) или положительный (при  $|\Delta g^-| < |\Delta g^+|$ ) поверхностный заряд. Расчетные зависимости поверхностного потенциала от температуры для кристалла типа NaCl с дефектами Шоттки при фиксированных параметрах  $g_0 = 1.0$  эВ,  $\Delta g^- = -0.1$  эВ и различных значениях  $\Delta g^+$  ( $\Delta g^+ < 0$ ) представлены на рис. 3. Анализ показывает, что характер кривых  $\varphi_s(T)$  изменяется в зависимости от соотношения между  $g_0$  и  $\Delta g^+$ :

1. При малых значениях энергии адсорбции дефектов ( $|\Delta g^+| < g_0/4$ ;  $\Delta g^+ < 0$ ) значение  $\varphi_s(T)$  монотонно возрастает с температурой; при  $T \rightarrow 0$   $\varphi_s \rightarrow 0$  (рис. 3,а). Такое поведение поверхностного потенциала не может быть объяснено в рамках модели Френкеля–Кливера<sup>48,49</sup> и описывается приближенной формулой, полученной<sup>50</sup> для случая малых потенциалов  $e\varphi_s/kT \ll 1$ :

$$\varphi_s \approx \frac{2kT}{AN_0} N_s \left[ \exp\left(-\frac{\Delta g^+}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta g^-}{kT}\right) \right] \cdot \sqrt{N_0} \exp\left(-\frac{g_0}{4kT}\right). \quad (3)$$

Это уравнение идентично выражению, выведенному Лифшицем и Гегузиным.<sup>51</sup> Из уравнения (3) следует, что поверхностный потенциал определяется не только разностью между  $\Delta g^+$  и  $\Delta g^-$ , но и значением энергии образования дефекта. Значение  $\varphi_s$  возрастает с увеличением концентрации поверхностных мест пропорционально квадратному корню из значения концентрации дефектов Шоттки в кристалле. Таким образом, при малой энергии адсорбции процесс образования двойного слоя лимитируется не только количеством поверхностных мест, но и возможностью кристалла образовывать диффузный слой, т.е. плотностью дефектов в объеме кристалла.



**Рис. 3.** Зависимости поверхностного потенциала от температуры, рассчитанные с помощью модели Штерна при  $g_0 = 1.0$  эВ,  $\Delta g^- = -0.1$  эВ и  $\Delta g^+ = -0.2$  (а),  $-0.3$  (б),  $-0.4$  (с) и  $-0.6$  эВ (д).

Концентрация поверхностных мест ( $N_s$ ) равна (см<sup>-2</sup>):  $1 \cdot 10^{12}$  (1),  $3 \cdot 10^{12}$  (2),  $1 \cdot 10^{13}$  (3),  $3 \cdot 10^{13}$  (4),  $1 \cdot 10^{14}$  (5),  $3 \cdot 10^{14}$  (6) и  $1 \cdot 10^{15}$  (7).

2. При высоких значениях энергии адсорбции ( $|\Delta g^+| > g_0/4$ ;  $\Delta g^+ < 0$ ) форма кривых  $\varphi_S(T)$  существенно изменяется (рис. 3, *b-d*). В пределе при  $T \rightarrow 0$  зависимость  $\varphi_S(T)$  стремится не к нулю, а к некоторому значению  $\varphi_S^*$ , которое определяется соотношением

$$e\varphi_S^* = \frac{2}{3} \left( -\Delta g^+ - \frac{g_0}{4} \right).$$

В общем случае поверхностный потенциал может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от значений  $\Delta g^+$  и  $N_S$ . При очень высоких значениях энергии адсорбции  $|\Delta g^+|$  температурные зависимости  $\varphi_S(T)$  мало отличаются от кривых, полученных в рамках модели Поппеля–Блейкли,<sup>52</sup> в которой сделана попытка учесть влияние ограниченного числа доступных поверхностных мест на величину поверхностного потенциала. Этот случай показан на рис. 3, *d*: при низких значениях  $N_S$  число поверхностных мест становится лимитирующим фактором и поверхностный потенциал снижается с ростом температуры до нуля, в то время как при больших  $N_S \sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$  функция  $\varphi_S(T)$  стремится к высоко-температурному пределу, определяемому уравнением

$$\varphi_S = \frac{\Delta g^- - \Delta g^+}{2e}. \quad (4)$$

Сравнение выражений (4) и (2) показывает, что они идентичны при допущении, что

$$\Delta g^- - \Delta g^+ = (\Delta g_{VM})_S - (\Delta g_{VX})_S = g_{VX} - g_{VM}.$$

Таким образом, при достаточно высоких значениях  $|\Delta g^+|$ ,  $N_S$  и после перенормировки значений энергии модель Штерна приводит к тем же результатам, что и модели Френкеля–Кливера и Поппеля–Блейкли.

Модель Штерна позволяет рассчитать поверхностный потенциал в ионных кристаллах различного типа. В общем случае расчетными параметрами модели являются энергия образования дефектов, энергии адсорбции дефектов и примесных ионов, концентрация поверхностных мест, концентрация примесей и температура. С помощью этой модели можно рассчитать значения  $\varphi_S$  в кристаллах NaCl, содержащих примеси двухвалентных металлов, и оценить значения изоэлектрической температуры. Модель Штерна можно использовать при интерпретации экспериментальных значений  $\varphi_S$  для AgCl и AgBr, для расчета концентрации поверхностных дефектов в модельном суперионном кислородном проводнике  $M_{1-c}^{4+}M_c^{3+}O_{2-0.5c}$ . Основными преимуществами модели Штерна являются ясный физический смысл всех параметров, относительная легкость решения и возможность применения к широкому кругу задач, в том числе при изучении эффектов сегрегации и взаимодействия дефектов на межафазных границах.

Проводимость реального поликристаллического образца в первом приближении может быть описана в рамках модели кубических блоков следующим выражением:<sup>9, 53</sup>

$$\sigma \approx 2\sigma_{\perp}(4\sigma_{\parallel} + \sigma_b)(2\sigma_{\perp} + \sigma_b)^{-1},$$

где  $\sigma_{\perp}$  и  $\sigma_{\parallel}$  — вклады в проводимость двойных слоев, ориентированных перпендикулярно и параллельно направлению электрического поля соответственно;  $\sigma_b$  — проводимость кристалла в объеме. Обычно для кристаллов  $\sigma_{\perp} \gg \sigma_{\parallel}$ , и проводимость образца определяется суммой объемной и поверхностной проводимостей. Если проводимость в объеме кристалла и в диффузном слое осуществляется одинаковыми носителями, то проводимость поликристалла выражается уравнением

$$\sigma = \sigma_b \left[ 1 + \frac{8\lambda_D}{L} \exp\left(\pm \frac{e\varphi_S}{2kT}\right) \right] \quad (5)$$

и определяется эффективной толщиной слоя, равной удвоенной дебаевской длине экранирования ( $2\lambda_D$ ), размером блока ( $L$ ) и значением поверхностного потенциала. Дебаевская длина зависит от концентрации носителей в объеме кристалла и в общем случае от температуры. Анализ показывает, что энергия активации поверхностной проводимости беспримесного кристалла MX равна

$$E_a = \frac{h_0}{4} - \frac{e\varphi_S}{2} + E_m, \quad (6)$$

т.е. определяется объемными характеристиками твердого вещества — энтальпиями образования ( $h_0$ ) и миграции ( $E_m$ ) дефекта и поверхностным потенциалом ( $\varphi_S$ ).

Исследования проводимости поликристаллического AgCl показали,<sup>24</sup> что у образцов, не подвергшихся длительному отжигу, она обусловлена проводимостью межзеренных границ. Оценка поверхностного потенциала с помощью соотношения (6) приводит к разумным значениям  $\varphi_S = 0.1-0.2$  В, если предположить, что проводимость осуществляется междоузельными катионами, образующими диффузный слой. В поликристаллических образцах наблюдается диэлектрическая релаксация с небольшим инкрементом  $\Delta\epsilon/\epsilon_0 \approx 3$ . Отжиг приводит к монотонному возрастанию энергии активации проводимости и уменьшению величины  $\Delta\epsilon/\epsilon_0$  до нуля.

При изучении проводимости поликристаллического AgI найдено,<sup>54-56</sup> что проводимость механически измельченных образцов значительно превышает значения проводимости  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз AgI, приведенные в литературе. После прогревания или выдерживания при комнатной температуре проводимость снижается, при этом наблюдается постепенное увеличение энергии активации проводимости от 0.23 до 0.31 эВ. В специально очищенных образцах на аррениусовых кривых появляется перегиб при температуре  $T_b$  в интервале от 0 до 40°C. После спекания при  $T > 150^\circ\text{C}$  абсолютные значения проводимости практически совпадают со значениями проводимости монокристаллического  $\beta$ -AgI. Статическая диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon_s$ ) образца, не связанная с электродной поляризацией, значительно увеличивается после прессования или механической обработки до значений  $\epsilon_s/\epsilon_0 \sim 50-200$ , в то время как значения высокочастотной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_{\infty}$ ) ( $\epsilon_{\infty}/\epsilon_0 = 8 \pm 2$ ) близки к диэлектрической проницаемости чистого  $\beta$ -AgI. Наблюдаемые изменения можно объяснить образованием  $\beta$ - $\gamma$ -политипов со случайным чередованием плотноупакованных слоев (в отличие от регулярной упаковки типа АВАВ АВ или АВСАВСАВ в  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазах соответственно). Поскольку элементарные ячейки обеих фаз (и  $\gamma$ -AgI, и  $\beta$ -AgI) не имеют центра инверсии, при механической активации политипов возможен сдвиг плотноупакованных слоев, сопровождающийся изменением направления полярной оси, что приводит к образованию контакта двух слоев  $I^- - Ag^+$ , при котором на двух сторонах контактной плоскости катионы находятся в разных тетраэдрических позициях. Такой контакт является антифазной границей, т.е. границей антифазных доменов. В этом случае сильное кулоновское взаимодействие между слоями  $Ag^+(T_+)$  и  $Ag^+(T_-)$  будет компенсироваться частичным выходом ионов  $Ag^+$  из регулярных позиций в вакантные тетраэдрические и октаэдрические позиции, т.е. образованием дефектов Френкеля вблизи антифазной границы. Накопление пространственного заряда на антифазных границах является причиной высокой диэлектрической проницаемости материала.

В присутствии малой концентрации гетерогенной примеси (например, металлического серебра) антифазные

домены стабилизируются. Качественно аналогичный эффект наблюдается и в системе AgI–поли(тетрафторэтилен).<sup>57, 58</sup> Механизм стабилизации антифазных границ подобен механизму дисперсионного упрочнения в металлах, когда мелкие гетерогенные включения препятствуют отжигу межзеренных границ.

#### IV. Разупорядочение ионных кристаллов на границе раздела фаз. Проводимость микрокомпозитов

Физическая причина поверхностного взаимодействия в композитах типа ионная соль – оксид заключается в стремлении обоих веществ уменьшить свою поверхностную энергию за счет взаимодействия поверхностных ионов с ионами соседней фазы. Поверхностная энергия границы ионной соли MX с оксидом алюминия в первом приближении определяется суммой энергий катион-катионного ( $M^+ - Al^{3+}$ ), катион-анионного ( $Al^{3+} - X^-$  и  $M^+ - O^{2-}$ ) и анион-анионного ( $X^- - O^{2-}$ ) взаимодействий ( $E_{M-Al}$ ,  $E_{X-Al}$ ,  $E_{M-O}$  и  $E_{X-O}$  соответственно):

$$G_{MX-A}^s = \gamma_{MX-A} S_{MX-A} \approx E_{M-Al} + E_{Al-X} + E_{M-O} + E_{X-O},$$

где  $\gamma$  — удельная поверхностная энергия,  $S$  — площадь поверхности.

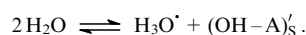
Для простоты будем считать, что в результате взаимодействия на межфазном контакте соблюдается структурное соответствие между кристаллическими решетками фаз MX и A. Так как энергии  $E_{M-Al}$ ,  $E_{X-Al}$ ,  $E_{M-O}$  и  $E_{X-O}$  различны по величине (вследствие различия энергий взаимодействия ионных пар  $M^+ - Al^{3+}$ ,  $Al^{3+} - X^-$ ,  $M^+ - O^{2-}$  и  $X^- - O^{2-}$ ), идеальная структура граничных слоев, присущая отдельной фазе, будет искажаться таким образом, чтобы за счет взаимного сближения или удаления отдельных поверхностных атомов получить дополнительный выигрыш в поверхностной энергии. Относительная величина отклонений ионов от их идеальных позиций определяется балансом энергий  $E_i$ . Так как в оксиде алюминия и большинстве солей MX, рассмотренных в настоящей работе, размер аниона превышает размер катиона, можно ожидать, что при условии плотной упаковки на поверхности контакта фаз катионы обладают большим свободным объемом и смещаются сильнее, чем анионы. В результате в пространстве между поверхностными слоями образуется промежуточный положительно заряженный слой, обогащенный катионами, заряд которого компенсируется образующим диффузный слой катионными вакансиями ( $V_M^+$ ). Процесс структурной релаксации можно представить в виде следующей квазихимической реакции:



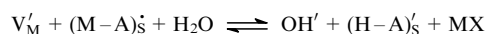
которая описывает стадию поверхностного разупорядочения MX на границе раздела MX–A (верхние индексы  $\cdot$  и  $'$  означают соответственно положительный и отрицательный заряды частицы относительно стехиометрического для данного узла решетки). Если на поверхности адсорбируется анион, то на ней протекает другая реакция:



В работе<sup>59</sup> было предложено в качестве показателя поверхностной активности оксида использовать значение его изоэлектрической точки  $pE$ . Действительно, уравнения, аналогичные уравнениям (7) и (8), можно записать для поверхностного взаимодействия оксида с водой



Первая реакция будет доминировать для оксидов с  $pE > 7$ , например для  $Al_2O_3$ ,  $SeO_2$ ; вторая — для оксидов, у которых  $pE < 7$  ( $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ). По аналогии с водными растворами можно ожидать, что в композитах с щелочными оксидами ( $pE > 7$ ) будет протекать поверхностная реакция (7), а в кислотных оксидах ( $pE < 7$ ) межфазное поверхностное взаимодействие будет осуществляться по механизму (8). К сожалению, недостаточное количество экспериментальных данных не позволяет в настоящий момент судить, насколько верно прямое перенесение модели кислотно-основных равновесий в водных растворах на случай композитов. Тем не менее конкуренция между процессами (7) и (9)



может быть причиной ухудшения ионной проводимости композитов  $AgCl-Al_2O_3$  (см.<sup>60</sup>) и  $AgI-Al_2O_3$  (см.<sup>61</sup>) и появления протонной проводимости в композитах  $Li_2SO_4-Al_2O_3$  (см.<sup>62</sup>) и  $M(NO_3)_n-Al_2O_3$  ( $M$  — щелочной металл)<sup>63</sup> во влажной атмосфере.

По существу реакции (7) и (8) представляют собой процесс образования двойного электрического слоя на поверхности MX, контактирующей с  $Al_2O_3$ . Изменение энергии ( $\Delta g_A$ ) при смещении иона из нормального положения в межповерхностное пространство можно рассматривать как энергию адсорбции катиона в рамках модели Штерна, поэтому значение  $\Delta g_A$  связано со значением поверхностного потенциала ( $\varphi_{SA}$ ) на границе кристалла MX

$$\varphi_{SA} \sim -\frac{\Delta g_A}{q_i}, \quad (10)$$

где  $q_i$  — заряд смещающегося иона. Поскольку точное значение  $\varphi_{SA}$  определяется не только величиной  $\Delta g_A$ , но и вкладом релаксации ионов оксида, выражение (10) можно рассматривать лишь как корреляцию между величинами  $\Delta g_A$  и  $\varphi_{SA}$ : значение поверхностного потенциала растет с увеличением  $\Delta g_A$ . При  $T = 0$  K на поверхности соли MX, контактирующей с оксидом, будет существовать плотный слой, аналогичный слою Гельмгольца. При повышении температуры катионные вакансии образуют диффузный слой, который и обуславливает повышенную проводимость композита.

Поскольку ионы плотного слоя связаны с поверхностью оксида A и обладают малой подвижностью, проводимость MX в композитах определяется дефектами, доминирующими в диффузном слое. При этом подвижность дефектов в диффузном слое принимается равной их подвижности в объеме кристалла.<sup>6, 7, 10, 12, 13, 15</sup> Это утверждение основано на предположении, что концентрация дефектов в приповерхностном слое остается малой, поэтому кристаллическая структура не меняется (нет деформаций, поверхностных фазовых переходов и т.д.). При указанных допущениях проводимость вдоль диффузного слоя в композите будет описываться выражением (5), в котором вместо  $\varphi_S$  следует поставить  $\varphi_{SA}$ , а значение энергии миграции  $E_m$  относится к дефектам, образующим диффузный слой. При низких значениях  $\varphi_{SA}$ , т.е. в случае относительно слабого поверхностного взаимодействия, абсолютные значения проводимости невелики, энергия активации проводимости равна

$$E_a = \frac{h_0}{4} - \frac{e\varphi_{SA}}{2} + E_m.$$

Значение  $E_a$  может изменяться в пределах  $(h_0/4 + E_m) > E_a > (h_0/4 + E_m - e\varphi_{SA}/2)$  и будет чувствительно к состоянию поверхности контакта MX–A: наличию дефектов структуры, адсорбированных примесей и т.д.; измеряемые параметры проводимости могут характеризоваться

плохой воспроизводимостью. Такие эффекты могут наблюдаться и в недостаточно хорошо спеченных композитах.

Если в результате поверхностного взаимодействия значение поверхностного потенциала увеличится до предельного значения  $e\varphi_s = h_0/2$ , то энергия активации проводимости уменьшится до значения  $E_a = E_m$  (см. уравнение (6)). Как было показано в работах Майера,<sup>10, 13, 15</sup> энергия активации проводимости в композитах МХ–А близка по величине к энергии миграции катионной вакансии, что служит косвенным доказательством того, что значение поверхностного потенциала достаточно велико, и на поверхности раздела фаз идет реакция (7), в результате которой образуется диффузный слой катионных вакансий.

Большинство композитов, исследованных в ранних работах, можно классифицировать как микрокомпозиты, поскольку они были получены с использованием оксидов со средним размером частиц 0.06–10 мкм. Микрокомпозиты близки по свойствам к поликристаллическим образцам, а все физико-химические свойства ионных солей (за исключением ионной проводимости) в этих системах аналогичны свойствам чистых исходных соединений. Типичным примером таких систем являются композиты  $\text{AgCl}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Зависимость проводимости ( $\sigma$ ) от мольной доли ( $x$ ) оксида проходит через максимум при  $x = 0.30$ , энергия активации проводимости близка к энергии миграции катионных вакансий.<sup>6, 60</sup> Оценка энергии образования хлорида серебра в композитах с помощью электрохимической ячейки  $\text{Pb}/\text{PbCl}_2/(1-x)\text{AgCl}-x\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$  показывает, что термодинамические свойства  $\text{AgCl}$  в композитах практически не изменяются.<sup>64</sup> Выдержка композитов во влажной среде приводит к уменьшению проводимости, особенно резкому в области  $x > 0.5-0.6$ .<sup>60</sup>

С помощью полученных ранее<sup>65, 66</sup> корреляций, предполагая, что  $E_a = E_m$ , можно оценить концентрацию носителей тока в композитах. В работе<sup>53</sup> была предложена следующая зависимость между проводимостью при 25°C ( $\sigma_{25}$ ,  $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ ), концентрацией дефектов ( $n$ ,  $\text{см}^{-3}$ ) и энергией активации ( $E_a$ , эВ):

$$\lg \sigma_{25} = \lg n - 14.5 E_a - 20.55.$$

Оказалось, что концентрация дефектов в композитах, обладающих наиболее высокой проводимостью, велика и сравнима по величине с концентрацией дефектов в супер-ионных проводниках. Этот результат свидетельствует о том, что в композитах существуют дополнительные каналы образования дефектов и для более корректной интерпретации экспериментальных данных необходимо учитывать специфические особенности межфазного взаимодействия и реальной структуры границы раздела фаз. Не исключено, что в некоторых композитах на контакте фаз образуются разупорядоченные поверхностные фазы, которые наиболее от ярко проявляют свои специфические свойства при переходе от микро- к нанокомпозитам. Эти эффекты обсуждаются далее.

## V. Расчет физико-химических свойств композитов

Для количественного расчета физических характеристик композита МХ–А может быть использована модель кубических блоков,<sup>53, 67</sup> аналогичная используемой ранее для описания проводимости поликристаллического образца. Если вблизи границы раздела фаз существует слой толщиной  $\lambda$ , свойства которого отличаются от свойств фазы МХ в глубине вещества, то этот слой можно условно считать поверхностной фазой. Модель кубических блоков позволяет оценить объемную и мольную доли поверхностной фазы ( $f_s$  и  $x_s$  соответственно) при равномерном случайном распределении одинаковых по размеру частиц МХ и А в композите:

$$f_s = \frac{2\beta\lambda f(1-f)}{L_A},$$

$$x_s = \frac{2\beta\lambda\delta x(1-x)}{L_A[1+x(\delta-1)]},$$

где  $\beta$  — постоянная, зависящая от геометрической формы частиц, для кубических или сферических частиц  $\beta \approx 3$ ;  $\lambda$  — толщина поверхностной фазы;  $f$  и  $L_A$  — объемная доля и размер частиц компонента А в композите; коэффициент  $\delta$  определяется отношением плотностей ( $d$ ) и молекулярных масс ( $\mu$ ) компонентов:  $\delta = (\mu_A d_{\text{МХ}})/(\mu_{\text{МХ}} d_A)$ ;  $x$  — мольная доля компонента А. Объемная доля ионной соли  $(f_{\text{МХ}})_{\text{bulk}}$ , не находящейся в поверхностной фазе, может быть определена с помощью выражения

$$(f_{\text{МХ}})_{\text{bulk}} = 1 - f - f_s = \left[1 - \frac{2\beta f \lambda}{L_A}\right](1-f), \quad (f_{\text{МХ}})_{\text{bulk}} \geq 0, \quad (11)$$

которое очень удобно для оценки толщины слоя поверхностной фазы, если известен размер частиц А. В реальных системах значение  $L_A$  соответствует размеру агрегата частиц А, а  $d_A$  — средней плотности агрегатов. Из концентрационной зависимости любой экстенсивной характеристики фазы МХ в композите с помощью выражения (11) можно оценить отношение  $\lambda/L_A$ , и если известен средний размер частиц А, то и абсолютное значение толщины поверхностной фазы  $\lambda$  (рис. 4).

Для оценки проводимости композитов обычно используют модели эффективной среды или перколяционные теории, адаптированные к специфическим особенностям морфологии композита. Наиболее точный расчет проводимости обычных композитов типа проводник–изолятор  $(1-f)\text{М}-f\text{А}$  может быть сделан в предельных случаях ( $f \rightarrow 0$  и  $f \rightarrow 1$ ), когда частицы фаз А или М находятся в матрице второй фазы и изолированы друг от друга. При увеличении объемной доли второй фазы ее частицы уже не будут изолированными и проводимость композита нужно рассчитывать в рамках более сложных моделей. Предло-

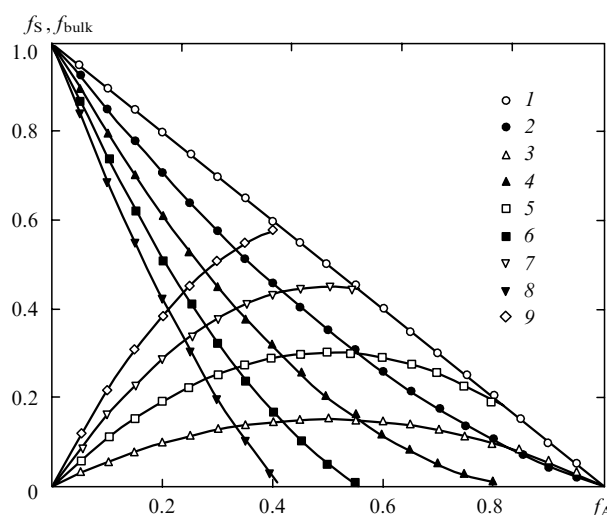
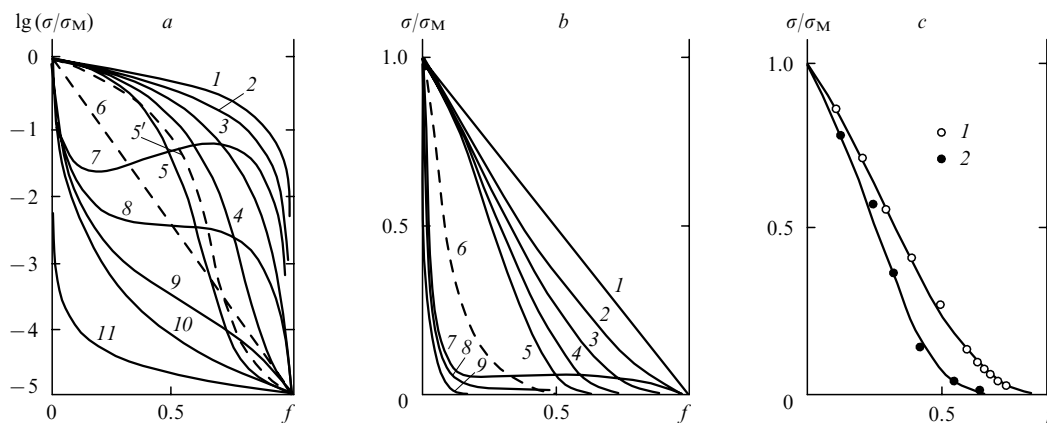


Рис. 4. Концентрационные зависимости объемной ( $f_{\text{bulk}}$ ) (1, 2, 4, 6, 8) и поверхностной ( $f_s$ ) (3, 5, 7, 9) фаз в композитах, рассчитанные с помощью модели кубических блоков при различных отношениях  $\lambda/L_A$ .  
 $\lambda/L_A = 0$  (1), 0.1 (2, 3), 0.2 (4, 5), 0.3 (6, 7), 0.4 (8, 9).



**Рис. 5.** Расчетные зависимости относительной проводимости ( $\sigma/\sigma_M$ ) композитов MX–А от объемной концентрации изолятора ( $f$ ), представленные в логарифмическом (а) и линейном (b) масштабах, и сравнение расчетных кривых с экспериментальными значениями проводимости композитов AgI–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1)<sup>61</sup> и AgI–поли(тетрафторэтилен) (2)<sup>57, 58</sup> (с). Кривые получены при различных значениях ( $\alpha_1, \alpha_2$ ): 1 — (1, 1), 2 — (2/3, 2/3), 3 — (2/3, 1/3), 4 — (2/3, 0), 5 — (2/3, -1/3), 6 — (0, 0), 7 — (-1/3, 2/3), 8 — (-1/3, 1/3), 9 — (-1/3, 0), 10 — (-1/3, -1/3), 11 — (-1, -1); кривая 5' рассчитана по уравнению Мак-Лечлана.<sup>70</sup>

жен<sup>68, 69</sup> более простой метод расчета проводимости композитов на основе известного уравнения смешения

$$\sigma^\alpha = (1-f)\sigma_M^\alpha + f\sigma_A^\alpha, \quad (12)$$

в котором параметр  $\alpha$  определяется эмпирически подгонкой зависимости (12) под экспериментальные значения. Сравнение уравнения (12) с точными решениями, получаемыми в предельных случаях, показывает, что параметр  $\alpha$  зависит от морфологии композита. Морфология реальных композитов изменяется с увеличением добавки второго компонента, что чрезвычайно затрудняет теоретическую оценку проводимости в рамках моделей, указанных выше. Использование правил смешения позволяет решить эту задачу введением линейной зависимости показателя степени  $\alpha$  в уравнении (12)

$$\alpha \equiv \alpha(f) = \alpha_1(1-f) + \alpha_2 f, \quad (13)$$

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — постоянные, соответствующие морфологии композита в областях предельного разбавления (при  $f \rightarrow 0$  и  $f \rightarrow 1$  соответственно). С учетом соотношения (13) выражение (12) может быть представлено в общем виде

$$\sigma^{\alpha_1(1-f)+\alpha_2 f} = (1-f)\sigma_M^{\alpha_1(1-f)+\alpha_2 f} + f\sigma_A^{\alpha_1(1-f)+\alpha_2 f}. \quad (14)$$

В предельных случаях уравнение (14) сводится к выражениям, полученным в рамках модели эффективной среды. Вид расчетных зависимостей  $\lg \sigma(f)$  и  $\sigma(f)$ , представленных на рис. 5, а, б, полностью определяется значениями  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  и позволяет описать проводимость композитов при самом разном характере изменения морфологии в композите, в том числе эффект перколяции. Теоретические кривые близки к кривым, полученным по уравнению Мак-Лечлана,<sup>70</sup> широко используемому для описания перколяционного поведения композитов. На рис. 5, с представлены экспериментальные значения проводимости различных композитов<sup>71</sup> в сравнении с расчетными кривыми.

Как и в случае композитов проводник–изолятор, наиболее точный расчет проводимости композиционных твердых электролитов  $(1-f)\text{MX}-f\text{A}$  может быть сделан в предельных случаях ( $f \rightarrow 0$  и  $f \rightarrow 1$ ), когда частицы фаз А или MX находятся в матрице второй фазы и изолированы друг от друга. В общем случае проводимость модельных систем описывается с помощью перколяционной модели<sup>11</sup> с двумя порогами перколяции —  $p_1$  (изолятор MX–ионный проводник) и  $p_2$  (ионный проводник–изолятор А), — при этом наиболее трудно рассчитать проводимость композита в

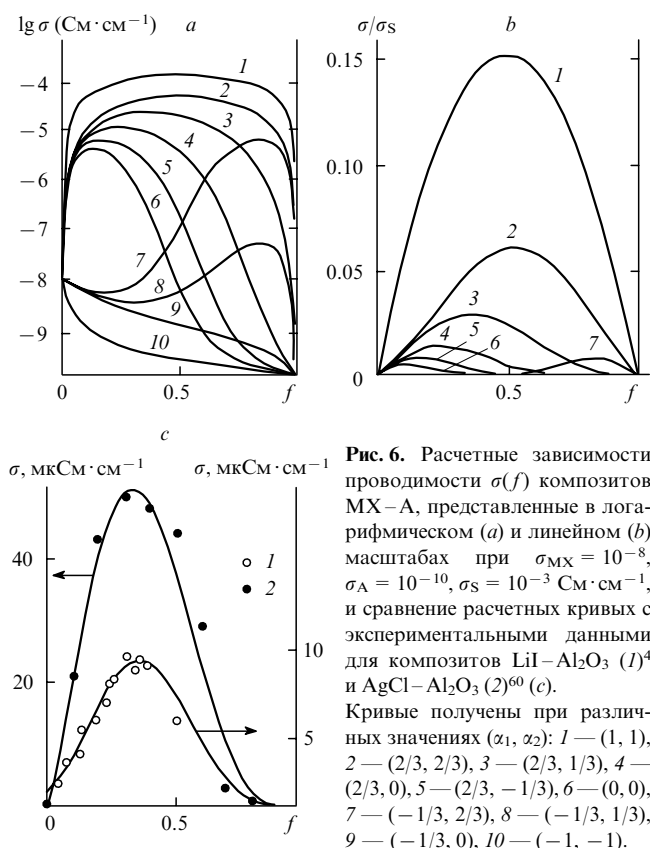
области порогов перколяции при  $f \approx p_1$  или  $p_2$ . Для этого обычно используют сложные модели,<sup>72–81</sup> причем даже в случае простой морфологии композита приходится применять достаточно громоздкие аналитические выражения с большим числом подгоночных параметров, что затрудняет проверку и практическое применение этих моделей. Для описания проводимости композиционных ионных проводников может быть использовано уравнение смешения. Дополнительный вклад поверхностной проводимости можно учесть с помощью модели кубических блоков, позволяющей оценить концентрацию поверхностной проводящей фазы. Уравнение смешения должно учитывать вклад этой фазы и может быть представлено в виде

$$\sigma^\alpha = \left[ 1 - f - 6f(1-f) \frac{\lambda}{L_A} \right] \sigma_M^\alpha + 6f(1-f) \sigma_S^\alpha \left( \frac{\lambda}{L_A} \right) + f\sigma_A^\alpha. \quad (15)$$

Если  $6(\lambda/L_A)\sigma_S \gg \sigma_{MX}$ , выражение принимает более простой вид

$$\sigma = \left[ 6f(1-f) \frac{\lambda}{L_A} \right]^{1/\alpha} \sigma_S. \quad (16)$$

При  $\alpha > 0$  зависимость (16) имеет симметричную форму с максимумом при  $f = 0.5$ . Если учесть изменение морфологии введением линейной зависимости  $\alpha = \alpha(f)$  (выражение (15)), можно получить модифицированное уравнение смешения, пригодное для описания проводимости композиционных твердых электролитов. Анализ показывает, что характер кривых существенно зависит от параметров  $\alpha_1, \alpha_2$ , а теоретические кривые позволяют описать изменение проводимости в зависимости от состава при самой различной морфологии композита (рис. 6, а, б). Интересно, что проводимость композита должна возрастать при уменьшении размера частиц оксидной добавки по степенному закону  $\sigma \sim (1/L_A)^\beta$ , где  $\beta = \alpha^{-1} \geq 1$ , и лишь в предельном случае  $\alpha(f) = 1$  она будет выражаться соотношением  $\sigma \sim (1/L_A)$ , обычно используемым в литературе.<sup>15, 22, 25, 26</sup> Расчетные зависимости типа уравнения (15) хорошо описывают экспериментальные данные для композитов LiI–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см.<sup>4</sup>) и AgCl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см.<sup>60</sup>) (рис. 6, с). Уравнение смешения в форме (15) качественно согласуется с основными выражениями, полученными в рамках модели эффективной среды и перколяционной теории, а также с результатами компьютерных расчетов.



## VI. Термодинамическое описание композита. Эффект самодиспергирования ионной соли. Синтез нанокompозитов

В общем случае твердофазный композит представляет собой сложную многокомпонентную гетерогенную систему, включающую несколько реальных твердых фаз. Под реальной твердой фазой следует понимать совокупность монокристаллов различного размера, содержащих примеси, дефекты кристаллической решетки (точечные дефекты, дислокации и поры), свободные поверхности, трещины и межзеренные границы. Многие свойства композитов зависят от их морфологии: распределения частиц каждой фазы по размерам и взаимного пространственного расположения монофазных областей. При наличии поверхностного взаимодействия между фазами MX и A выражение для изменения энергии Гиббса композита можно представить в виде<sup>24, 82–84</sup>

$$G = (G_{MX}^{\circ} + \gamma_{MX} S_{MX} + \Delta G_{MX}^{упр}) + (G_A^{\circ} + \gamma_A S_A + \Delta G_A^{упр}) + \gamma_{MX-A} S_{MX-A}, \quad (17)$$

где  $G_{MX}^{\circ}$  и  $G_A^{\circ}$  — стандартные изменения энергии Гиббса при образовании индивидуальных компонентов MX и A;  $\gamma_{MX} S_{MX}$  и  $\gamma_A S_A$  — значения их избыточной поверхностной энергии, определяющиеся произведением удельной поверхностной энергии ( $\gamma$ ) на площадь свободной поверхности;  $\Delta G_{MX}^{упр}$  и  $\Delta G_A^{упр}$  — вклады энергии упругих напряжений;  $\gamma_{MX-A} S_{MX-A}$  — энергия межфазной границы, где  $\gamma_{MX-A}$  — удельная поверхностная энергия межфазной границы;  $S_{MX-A}$  — площадь поверхности контакта между компонентами MX и A; вклад упругой энергии должен учитываться в слагаемых  $\Delta G_{MX}^{упр}$  и  $\Delta G_A^{упр}$ . Выражение для энергии Гиббса компонента MX в композите можно получить из уравне-

ния (17), если считать, что энергия межфазной границы распределяется поровну между компонентами

$$G_{MX} = G_{MX}^{\circ} + \gamma_{MX} S_{MX} + \frac{\gamma_{MX-A} S_{MX-A}}{2} + \Delta G_{MX}^{упр}. \quad (18)$$

Вклад упругих напряжений ( $\Delta G_{MX}^{упр}$ ) в общую энергию фазы MX определяется в основном упругой энергией несоответствия кристаллических решеток фаз на межфазной границе и энергией дислокаций несоответствия, возникающих в приграничных областях. Расчет величин  $G^{упр}$  даже для случая простой морфологии тонких пленок очень сложен, поэтому оценить этот вклад в композитах трудно. Тем не менее во всех случаях, независимо от характера упругих напряжений (дилатационных или компрессионных), значение  $\Delta G_{MX}^{упр}$  положительно и должно возрастать с увеличением  $S_{MX-A}$ . Следовательно, два последних члена в выражении (18), определяющие энергию фазы MX, зависят от величины поверхности межфазного контакта в композите.

При спекании смеси легкоплавкого компонента MX (с более высокими коэффициентами самодиффузии) и наночастиц тугоплавкого соединения A может происходить как уменьшение, так и увеличение поверхности контакта фаз. В первом случае спекание сводится к обычной рекристаллизации фаз. Второй случай представляется наиболее интересным для химии твердого тела. Процесс образования межфазного контакта (рис. 7) является термодинамически выгодным, если  $dG/dS_{MX-A} < 0$ . При этом спекание сопровождается увеличением площади межфазного контакта  $S_{MX-A}$ . Пренебрегая зависимостями удельных поверхностных энергий и упругой энергии от площади поверхности (или размера частиц) ( $\gamma_{MX}$ ,  $\gamma_A$ ,  $\gamma_{MX-A}$ ,  $G_{MX}^{упр}$ ,  $G_A^{упр} \neq f(S_{MX-A})$ ) и выражая величину  $\gamma_{MX-A}$  через свободную энергию адгезии ( $\gamma_a$ )

$$\gamma_a = \gamma_{MX} + \gamma_A - \gamma_{MX-A},$$

можно найти изменение энергии Гиббса композита при увеличении площади межфазного контакта на величину  $dS_{MX-A}$

$$\frac{dG}{dS_{MX-A}} = \gamma_{MX} \frac{dG_{MX}}{dS_{MX-A}} + \gamma_A \frac{dG_A}{dS_{MX-A}} + \gamma_{MX} + \gamma_A - \gamma_a. \quad (19)$$

Механизм спекания, т.е. образования и роста поверхности раздела фаз, подробно рассмотрен в работах Пинеса<sup>85</sup> и Гегузина<sup>86</sup>. Механизм и кинетика спекания будут различны в двух случаях, которые определяются условиями  $\gamma_a < 2\gamma_{MX}$  и  $\gamma_a > 2\gamma_{MX}$ . При выполнении первого из них между двумя

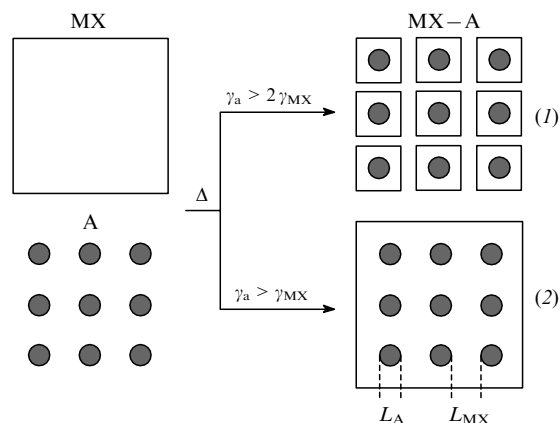


Рис. 7. Схема процесса самодиспергирования ионной соли MX при контакте с нанокристаллическим оксидом A (см. текст).

крупинками устанавливается перешеек, форма и размер которого определяются формой, размером частиц и абсолютными величинами  $\gamma_{MX}$ ,  $\gamma_A$  и  $\gamma_a$ .

Выражение

$$\gamma_a > 2\gamma_{MX} \quad (20)$$

известно как условие полного растекания пленок Гиббса–Смита. Его можно получить из уравнения (19), если  $dG/dS_{MX-A} < 0$ ,  $dS_A/dS_{MX-A} = -1$ ,  $dS_{MX}/dS_{MX-A} \approx 1$ , т.е. когда в процессе уменьшения свободной поверхности компонента А (подложки) образуется эквивалентное количество свободной поверхности компонента МХ (пленки). Это же условие является необходимым для устойчивого послойного роста пленок по механизму Франка–Ван-дер-Мерве. Соответствующее изменение морфологии показано на рис. 7.(1). Однако при спекании смесей с произвольной микроструктурой вновь образованные свободные поверхности компонента МХ могут перекрываться, если расстояние между поверхностями фазы А достаточно мало (рис. 7.(2)). При полном перекрывании свободных поверхностей производная  $dS_{MX}/dS_{MX-A}$  будет близка к нулю, и из уравнения (19) получается выражение

$$\gamma_a > \gamma_{MX}, \quad (21)$$

определяющее условие, при выполнении которого растекание компонента МХ по поверхностям фазы А в композите становится принципиально возможным. При сравнении условия (21) с условием полного растекания (или эпитаксии) в пленках (20) видно, что в композитах межфазное поверхностное взаимодействие должно происходить более интенсивно и при меньших значениях энергий адгезии, чем в обычных пленочных структурах. Известно, что шероховатость поверхности улучшает ее смачивание. Коэффициент шероховатости равен отношению истинной площади контакта к кажущейся и может принимать значения в интервале от нуля до единицы. Уравнение (21) соответствует предельному значению коэффициента шероховатости поверхности фазы А, равному единице.

При выполнении условий (20) или (21) в системе происходит самопроизвольный рост площади межфазного контакта или «смачивание» веществом МХ достаточно развитой поверхности нанокристаллов вещества А. Сравнение значений  $\gamma \approx 100 - 300 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2}$  для галогенидов щелочных металлов<sup>87</sup> со значениями удельной поверхностной энергии оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{SiO}_2$  ( $\gamma \approx 600 - 1200 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2}$ ) (см.<sup>88,89</sup>) указывает на то, что условие смачивания (20) должно выполняться для композитов, состоящих из ионных галогенидов и тугоплавких оксидов, включая оксид алюминия.

Если вещество А находится в нанокристаллическом состоянии, то эффективный размер частиц фазы МХ может уменьшиться до очень малых величин, т.е. будет наблюдаться необычный эффект — самодиспергирование компонента МХ с образованием двухфазного нанокompозита.<sup>24</sup> Действительно, эффект самодиспергирования наблюдается при твердофазном спекании композитов  $\text{AgCl}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,<sup>60</sup>  $\text{AgI}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (см.<sup>61,71,90-92</sup>) и  $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>82,83,93,94</sup> Аналогичный эффект наблюдается в гетерогенных системах на основе нитратов ( $\text{LiNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,<sup>95</sup>  $\text{RbNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,<sup>67,96,97</sup>  $\text{CsNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  (см.<sup>96</sup>)) и галогенидов ( $\text{NaCl}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KCl}-\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{RbCl}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (см.<sup>24</sup>)) щелочных металлов, что свидетельствует о хорошей адгезии ионных солей на поверхности оксида алюминия. Самодиспергирование служит индикатором сильного межфазного поверхностного взаимодействия в системе и происходит при длительном спекании композита до тех пор, пока вся поверхность компонента А не будет покрыта веществом МХ. В этом предельном случае величина  $S_{MX-A}$  становится близкой к

$S_A$ , и система приходит в состояние устойчивого метастабильного равновесия, при котором

$$G = (G_{MX}^\circ + G_A^\circ) + \gamma_{MX-A}S_A + (\Delta G_{MX}^{\text{упр}} + \Delta G_A^{\text{упр}}),$$

$$G_{MX} = G_{MX}^\circ + \frac{\gamma_{MX-A}S_A}{2} + \Delta G_{MX}^{\text{упр}}. \quad (22)$$

Из последнего выражения видно, что свойства ионной соли определяются не только стандартными термодинамическими параметрами вещества, но и вкладом энергии межфазного взаимодействия, возрастающего пропорционально площади поверхности оксида А (или обратно пропорционально размеру его частиц). Если компоненты взяты в соотношении 1:1 по объему, перемешаны равномерно и достигается полное смачивание всей поверхности А компонентом МХ, эффективный размер зерен МХ будет приблизительно равен  $L_A/2$ . В композитах с наноразмерными частицами оксида ( $L_A/2 \approx 10 \text{ нм}$ ) в процессе спекания размер частиц МХ становится достаточно малым, чтобы проявились заметные размерные эффекты.

## VII. Размерные эффекты в композитах

Размерные эффекты в гетерогенных системах<sup>84</sup> определяются многими факторами: химической природой компонентов гетерогенной смеси, морфологией системы и межфазным поверхностным взаимодействием между компонентами. Из-за сложности учета этих факторов до сих пор не предложено удовлетворительного теоретического описания размерного эффекта в композитах. Как и для чистых веществ, наиболее сильные изменения свойств наблюдаются для нанокompозитов — гетерогенных систем со средним размером частиц обеих фаз  $< 100 \text{ нм}$ . В последние годы резко возрос интерес к изучению необычных эффектов, наблюдающихся в наноразмерных системах.<sup>17-22,24,84,85,88,98-128</sup> И это неудивительно, так как процессы, протекающие с участием наносистем, составляют основу будущих твердотельных нанотехнологий.

Размерные эффекты можно условно разделить на два типа.

1. Слабые эффекты, когда при увеличении удельной поверхности (или уменьшении размера частиц) физико-химические свойства вещества изменяются незначительно, а все наблюдаемые изменения можно удовлетворительно объяснить аддитивным влиянием поверхности на общие свойства кристалла. По классификации, предложенной в работах Щербакова,<sup>129,130</sup> эти эффекты можно отнести к капиллярным эффектам I рода. Как правило, указанные эффекты наблюдаются в кристаллах размерами более 10 нм.

2. Сильные фазовые размерные эффекты или, по классификации Щербакова, капиллярные эффекты II рода, когда наблюдаются качественные изменения свойств вещества, которые невозможно интерпретировать в рамках обычных поверхностных явлений. Обычно эти эффекты наблюдаются в очень малых частицах, размер которых не превышает 10 нм. Именно такие системы и следует рассматривать как истинно наноразмерные. Концепция Щербакова получила качественное подтверждение в последующих экспериментальных и теоретических исследованиях<sup>84,100-104,116,117,124,126</sup>.

В результате процесса растекания или самодиспергирования энергия Гиббса ионной соли возрастает до значения, описываемого выражением (22). Избыточная энергия определяется двумя основными факторами: величиной энергии межфазной границы, значение которой зависит от характера и энергетики взаимодействия между поверхностными атомами контактирующих фаз, и упругими напряжениями, возникающими в объеме контактирующих фаз.

Механизм взаимодействия в композитах МХ–А определяется вкладом взаимодействий недисперсионной природы: ион-ионного, донорно-акцепторного, диполь-дипольного и т.д. Для корректных оценок энергии межфазной границы необходимо учитывать структуру контактной плоскости и реальные потенциалы ион-ионных взаимодействий в области контакта, что представляет собой чрезвычайно сложную, до сих пор не решенную задачу. Анализ данных показывает,<sup>24</sup> что в системах с оксидом алюминия соли лития проявляют большую склонность к образованию нанокомпозитов, чем соли рубидия и цезия, а йодиды легче образуют нанокомпозиты по сравнению с хлоридами или фторидами. Эти факты указывают на большую роль поляризующей способности катиона и поляризуемости аниона ионного компонента в механизме поверхностного взаимодействия.

Исследования тонких пленок продемонстрировали, что структура твердого тела в приконтактной области существенно зависит от кристаллографических и энергетических особенностей контактирующих плоскостей. Как правило, в очень тонких пленках наиболее энергетически выгодным является эпитаксиальный контакт между фазами, структура пленки определяется влиянием подложки и может отличаться от структуры того же вещества в индивидуальном состоянии. При увеличении толщины пленки в ее объеме накапливаются упругие напряжения, и при достижении некоторой критической толщины  $h_{кр}$  происходит структурная перестройка пленки. При малом несоответствии структурных параметров пленка приобретает структуру, соответствующую чистому компоненту, а на межфазной границе образуется сетка дислокаций несоответствия. Расчетная толщина эпитаксиального слоя при несоответствии параметров решеток 1–0.1% составляет  $h_{кр} \approx 5–25$  нм.<sup>131–133</sup> Если параметры структур подложки и пленки отличаются значительно, величина  $h_{кр}$  становится очень малой, и для релаксации упругой энергии растущего эпитаксиального слоя необходимо образование очень большого количества дислокаций, что становится энергетически невыгодным. В этом случае реализуются другие каналы релаксации энергии упругих напряжений: пленка может разбиться на отдельные блоки, размер которых увеличивается с ростом толщины пленки, или могут образоваться поверхностные аморфные фазы.<sup>100, 133</sup>

В указанных выше случаях образование тонких эпитаксиальных, нанокристаллических или аморфных пленок можно рассматривать как проявление фазового размерного эффекта в гетерогенных системах: при уменьшении характерного размера (толщины пленки) образуются новые поверхностные фазы.

В композитах МХ–А роль толщины слоя МХ играет расстояние между зернами оксидной добавки А. Если размер частиц А намного превышает  $h_{кр}$ , свойства ионного компонента будут аналогичны свойствам толстых пленок МХ. Если размер зерен оксида достаточно мал и сравним по величине с  $h_{кр}$ , то при достаточно высокой концентрации оксида фаза МХ будет находиться в нанопорах между частицами оксида, т.е. в условиях, аналогичных существованию тонкого слоя МХ на поверхности А. В реальном композите всегда сосуществуют два состояния («нормальное» в виде крупных кристаллитов МХ и «поверхностное» с аномальными свойствами), количественное соотношение которых зависит от состава и морфологии композита.

Термодинамические свойства веществ, нанесенных на твердую подложку в виде адсорбированных слоев или тонких пленок, отличаются от их аналогичных объемных свойств.<sup>85, 98–100, 131</sup> Характерный размер кристаллов, при котором появляется заметное отклонение термодинамических свойств, составляет  $\sim 10$  нм.<sup>84, 100–102, 105, 107–111, 113, 116, 117, 124</sup> Температуру фазо-

вого перехода ( $T_i$ ), происходящего в объеме ионной соли МХ, можно оценить<sup>24, 100, 115</sup> с помощью приближенного соотношения

$$\frac{T_i}{T_i^0} = 1 - \left[ (\gamma_{MX}^\beta S_{MX}^\beta - \gamma_{MX}^\alpha S_{MX}^\alpha) + \frac{1}{2} (\gamma_{MX-A}^\beta S_{MX-A}^\beta - \gamma_{MX-A}^\alpha S_{MX-A}^\alpha) + \Delta G^{упр} \right] \frac{1}{H_i},$$

где  $T_i^0$  — стандартное значение температуры перехода, индексы  $\alpha$  и  $\beta$  относятся к высокотемпературной и низкотемпературной фазам соответственно,  $\Delta G^{упр}$  — разность избыточной упругой энергии фаз  $\beta$  и  $\alpha$ ,  $H_i$  — энтальпия фазового перехода. Значения поверхностной энергии  $\gamma_{MX}$  и  $\gamma_{MX-A}$  уменьшаются с ростом температуры, поэтому если при фазовом переходе изменения объема и  $\Delta G^{упр}$  малы ( $S_{MX}^\alpha \approx S_{MX}^\beta \sim L_{MX}^{-1}$ ;  $S_{MX-A}^\alpha \approx S_{MX-A}^\beta \sim L_{A}^{-1}$ ;  $\Delta G^{упр} \approx 0$ ), то температура фазового перехода в высокотемпературную  $\alpha$ -фазу будет понижаться, что обычно и наблюдается в тонких пленках, где роль размера частиц играет толщина слоя. В литературе имеются примеры фазовых диаграмм, построенных в координатах  $T_i(T, L^{-1})$  для пленок различных металлов, нанесенных на подложки,<sup>85, 98–100</sup> температуры фазовых переходов могут понижаться на сотни градусов при уменьшении значений  $L$  до 10 нм. В общем случае температуры фазовых переходов в композите могут как уменьшаться, так и возрастать в зависимости от конкретного вида функций  $G^0 = f(T)$ ;  $\sigma = f(T)$ ;  $\Delta G^{упр} = f(T)$  для данного компонента в различных фазах.

С использованием описанного выше эффекта самодиспергирования ионной соли при поверхностном взаимодействии с нанодисперсными оксидами (размер частиц не более 10 нм) был получен и исследован<sup>24, 84, 134–148</sup> широкий ряд нанокомпозитов типа МХ–А. Ионные соли в указанных наногетерогенных системах обладают рядом особенностей.

1. Кристаллическая структура и морфология. В спеченных композитах AgI–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см.<sup>61, 71, 90–92</sup>) в зависимости от размера частиц оксида и условий получения композита образуются либо различные политипы, либо аморфная фаза. В нанокомпозитах, полученных при 600°C, размер частиц AgI составляет 2–5 нм, частицы равномерно распределены по объему композита и имеют округлую форму (рис. 8). Результаты структурных исследований композитов LiX–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X<sup>–</sup> = F<sup>–</sup>, Cl<sup>–</sup>, Br<sup>–</sup>, I<sup>–</sup>, 1/3 PO<sub>4</sub><sup>3–</sup>, 1/2 SO<sub>4</sub><sup>2–</sup>), полученных разложением предшественника, показали, что размер частиц обеих фаз в композитах не превышает 10 нм, т.е. образуются твердофазные нанокомпозиты.<sup>53</sup> Среди таких нанокомпозитов наиболее высокой проводимостью обладают нанокомпозиты Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые были

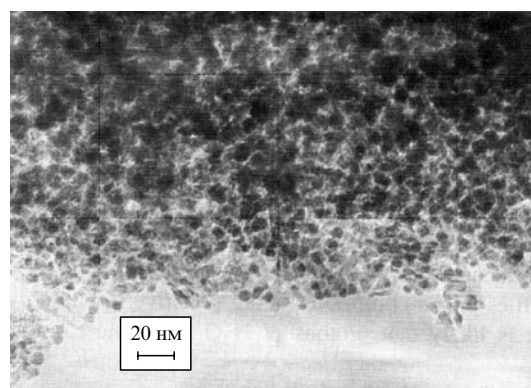


Рис. 8. Морфология нанокомпозита 0.2 AgI–0.8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного при 600°C.

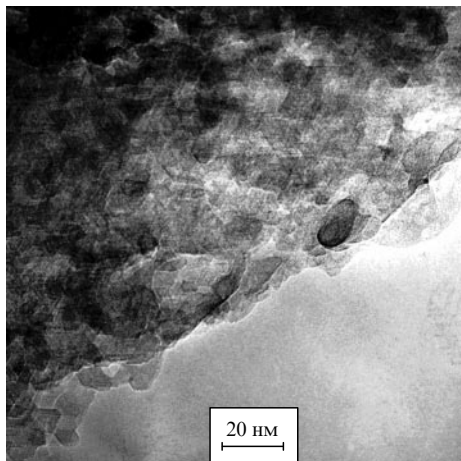


Рис. 9. Микроструктура композита  $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ .

исследованы наиболее тщательно.<sup>53, 82, 83, 93, 94</sup> В этих композитах независимо от способа получения (методом разложения предшественника  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2n\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  или простым смешением компонентов с последующим спеканием) на межфазной границе образуется промежуточный слой алюмината толщиной порядка 1–2 монослоя, который обеспечивает хороший эпитаксиальный контакт между  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Средний размер частиц варьируется в пределах 3–10 нм (рис. 9). В композитах  $\text{CsCl--Al}_2\text{O}_3$ , по данным рентгеновской дифракции, стабилизируется высокотемпературная гранецентрированная фаза  $\text{CsCl}$ , размер частиц находится в пределах 20–80 нм.<sup>144</sup> В нанокompозитах на основе

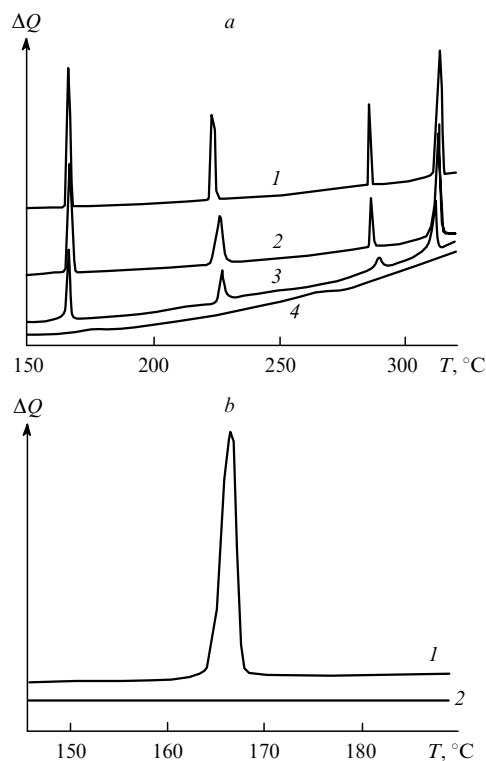


Рис. 10. Кривые ДСК композитов  $(1-x)\text{RbNO}_3\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x = 0.1$  (1), 0.3 (2), 0.5 (3), 0.7 (4)) с нанокристаллическим оксидом алюминия ( $S_{\text{уд}} = 270 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), прогретых при  $350^\circ\text{C}$  (a) и участки кривых ДСК в области фазового перехода  $\text{RbNO}_3\text{--IV} \rightleftharpoons \text{RbNO}_3\text{--III}$  для композитов  $0.3\text{RbNO}_3\text{--}0.7\text{Al}_2\text{O}_3$  с крупнозернистым (1) и нанокристаллическим (2) оксидами алюминия (b).

нитратов щелочных металлов образуются аморфные фазы ионных солей.<sup>67, 95–97</sup>

2. Термодинамические свойства. Нитрат рубидия интересен тем, что в диапазоне температур  $25\text{--}330^\circ\text{C}$  в нем происходят три полиморфных превращения (при  $164$ ,  $219$  и  $286^\circ\text{C}$ ) и плавление при  $315^\circ\text{C}$ . Результаты исследований композитов  $\text{RbNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$  методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показывают,<sup>67</sup> что при спекании температуры всех фазовых переходов нитрата рубидия, включая плавление, практически не изменяются, а соответствующие энтальпии резко уменьшаются (рис. 10, a). При относительно высоком значении мольной доли оксида ( $x \geq 0.7$ ) на кривых не остается ни одного теплового эффекта, указывающего на присутствие в композите кристаллического нитрата рубидия. Параллельно уменьшению энтальпии кристаллического  $\text{RbNO}_3$  на кривых ДСК композитов появляется новый сильно уширенный пик в области  $250^\circ\text{C}$ . Указанные эффекты не наблюдаются в композитах с крупнозернистым оксидом алюминия (с размером зерен несколько микрометров); следовательно, эффекты вызваны влиянием поверхности оксида (рис. 10, b). В композитах  $\text{RbNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$  образуется аморфная фаза, а тепловой эффект при  $250^\circ\text{C}$  вызван фазовым переходом — ее стеклованием. Факт образования аморфной фазы подтверждается также тем, что в нанокompозитах исчезает тепловой эффект, связанный с плавлением соли. Аморфизация ионной соли, по-видимому, происходит также в композитах  $\text{RbNO}_3\text{--SiO}_2$ ,<sup>145</sup>  $\text{CsHSO}_4\text{--SiO}_2$  (см.<sup>146, 147</sup>) и  $\text{LiClO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ .<sup>148</sup> В композитах  $\text{CsCl--Al}_2\text{O}_3$  с ростом концентрации оксида постепенно уменьшается энтальпия фазового перехода в высокотемпературную фазу, при этом увеличивается температурный гистерезис фазового перехода.<sup>144</sup>

Из концентрационной зависимости энтальпии фазовых переходов в композитах с помощью выражения (11) можно оценить отношение  $\lambda/L_A$ , а если известен размер частиц ( $L_A$ ), то и толщину слоя поверхностной фазы ( $\lambda$ ). Оценки показывают, что значения  $\lambda$  в композитах  $\text{AgI--Al}_2\text{O}_3$  (см.<sup>92</sup>) и

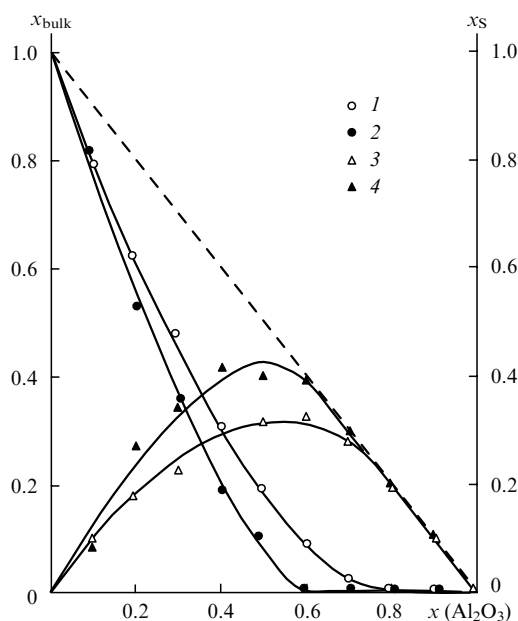
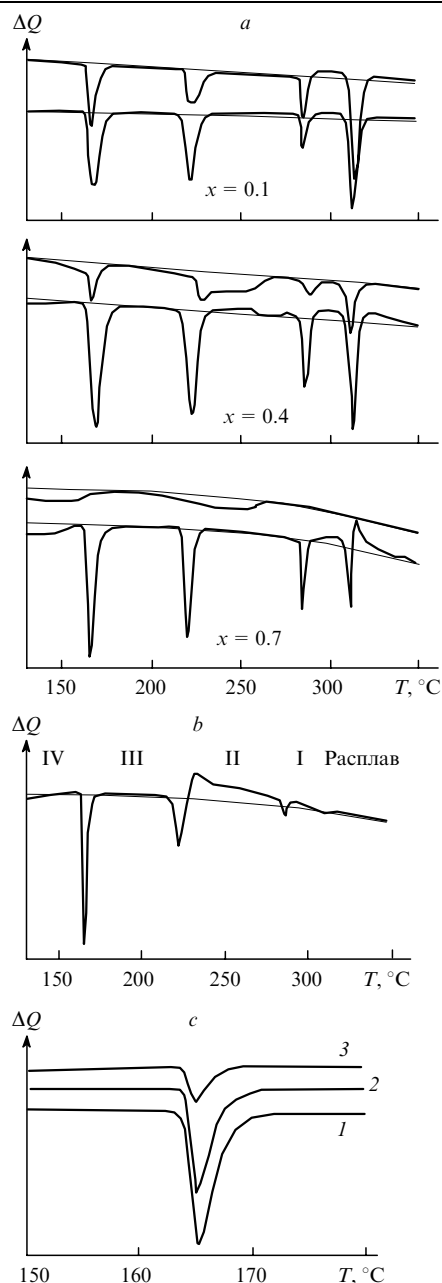


Рис. 11. Зависимости мольных долей объемной ( $x_{\text{bulk}}$ ) (1, 2) и поверхностной ( $x_s$ ) (3, 4) фаз в композитах  $(1-x)\text{AgI--}x\text{Al}_2\text{O}_3$  (1, 3)<sup>92</sup> и  $(1-x)\text{RbNO}_3\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$  (2, 4)<sup>67</sup> от содержания добавки.

Экспериментальные данные рассчитаны из значений энтальпии фазовых переходов. Теоретические кривые получены с помощью уравнения (11). Штриховая линия соответствует случаю  $\lambda/L_A = 0$ , когда поверхностная фаза в композите полностью отсутствует.

$\text{RbNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$  (см.<sup>67</sup>) составляют 3 и 4 нм соответственно. При достаточно высокой концентрации оксида ( $x > 0.6\text{--}0.7$ , что соответствует объемной доле  $f > 0.5\text{--}0.6$ ) эффективный размер частиц МХ сравним с  $\lambda$ , и практически весь объем ионной соли находится в аморфном состоянии (рис. 11).

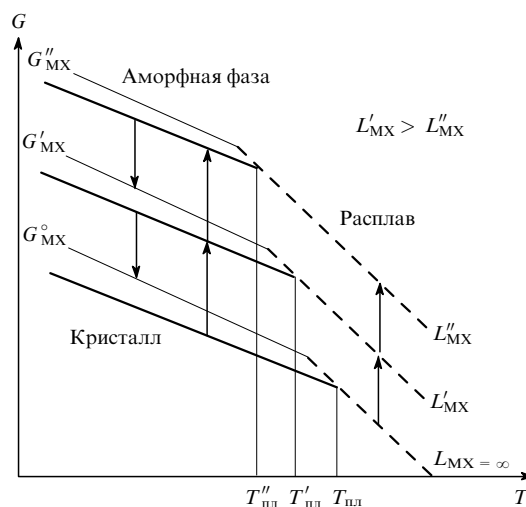
Процесс самодиспергирования нитрата рубидия в контакте с нанокристаллическим оксидом алюминия (удельная поверхность  $200\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ ) был исследован<sup>97, 149</sup> *in situ* методом ДСК; результаты представлены на рис. 12. Если исходные компоненты не перемешаны, то процесс поверхностного взаимодействия начинается в точке плавления нитрата руби-



**Рис. 12.** Кривые ДСК исходных смесей  $\text{RbNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$  (нижние кривые) и тех же смесей при повторном нагревании (верхние кривые) при различных соотношениях компонентов (a); кривая ДСК тщательно перетертой смеси состава  $0.6\text{ RbNO}_3\text{--}0.4\text{ Al}_2\text{O}_3$ , полученная при первом нагревании (b) и сравнение участка этой кривой (1) с соответствующими участками кривых ДСК, полученных после выдержки исходной смеси в течение 1 ч при температурах 200 (2) и 250°C (3) (c).

дия, о чем свидетельствует появление экзотермического эффекта. При плавлении происходит жидкофазное растекание, сопровождаемое выделением теплоты смачивания. При повторном нагреве того же образца кривые ДСК соответствуют смеси остаточной кристаллической и аморфной фаз. Если исходные компоненты перемешать более тщательно, то процесс поверхностного взаимодействия и самодиспергирования идет с заметной скоростью и при температурах существенно ниже  $T_{\text{пл}}$ , т.е. когда нитрат рубидия находится в кристаллическом состоянии. В результате твердофазного растекания образуется аморфная фаза, т.е. происходит самопроизвольный переход из кристаллического состояния в аморфное. Твердофазное растекание с образованием аморфной фазы наблюдается и при спекании композитов  $\text{AgI--Al}_2\text{O}_3$ .<sup>92</sup>

Возможной причиной спонтанной аморфизации ионной соли МХ в композитах МХ–А при жидкофазном или твердофазном растекании может служить релаксация упругих напряжений, возникающих в объеме МХ, сформированном при растекании ионной соли по поверхности и в поры оксидной матрицы. Если между кристаллическими решетками контактирующих фаз нет структурного соответствия, то вклад упругой энергии становится существенным. Кроме того, в отличие от тонких пленок в нанопорах частицы МХ адгезионно связаны с окружающими пору случайно ориентированными поверхностями оксида, что должно привести к существенной микродоменизации частиц и дополнительному росту избыточной энергии. По-видимому, в этом случае возможна структурная релаксация путем спонтанной аморфизации ионной соли. Этот процесс может быть проиллюстрирован с помощью фазовой диаграммы, представленной на рис. 13.<sup>97, 139, 140</sup> Аморфизация возможна, если при уменьшении эффективного размера частиц величина свободной энергии кристаллической фазы МХ превысит соответствующее значение для аморфного состояния. Концепция спонтанного перехода из кристаллического в аморфное состояние рассматривалась ранее в литературе при обсуждении причин механического сплавления ионных солей.<sup>150–158</sup> Имеются данные об аморфизации галогенидов щелочных металлов<sup>159, 160</sup> и ряда неорганических кристаллогидратов<sup>161–167</sup> в нанопорах. Оказалось, что аморфные гидраты, введенные в нанопористые матрицы, обладают необычными термодинамическими свойствами, что приво-



**Рис. 13.** Диаграмма состояния ионной соли в композите, на которой указано изменение энергии системы при аморфизации ионного соединения.

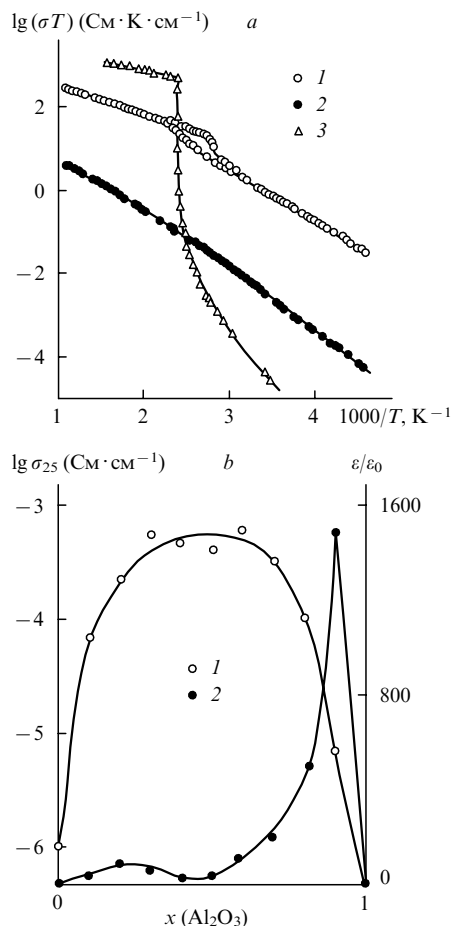


Рис. 14. Температурные зависимости электропроводности ( $\sigma T$ ) композитов  $(1-x)\text{AgI}-x\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x = 0.60$  (1),  $0.80$  (2),  $0$  (3)) (a) и их изотермы проводимости (1) и диэлектрической проницаемости (2) при комнатной температуре (b).<sup>92</sup>

дит к изменению параметров химических процессов гидратации и дегидратации.

3. Ионная проводимость и диэлектрические свойства. В области низких температур все исследуемые нанокompозиты  $(1-x)\text{AgI}-x\text{Al}_2\text{O}_3$  обладают повышенной ионной проводимостью.<sup>61, 71, 90–92</sup> Тщательный анализ температурной зависимости проводимости и калориметрические исследования композитов указывают на наличие в них двух фазовых переходов. Температурные зависимости проводимости имеют нетривиальный вид: при увеличении  $x$  наблюдается постепенное расширение области гистерезиса фазового перехода, проводимости высокотемпературной (суперионной) и низкотемпературной фаз постепенно сравниваются, т.е. наблюдается постепенное исчезновение фазового перехода соли в суперионное состояние<sup>61, 71, 91</sup> (рис. 14,a). Максимум проводимости ( $\sim 10^{-3} \text{ Cm} \cdot \text{cm}^{-1}$  при  $25^\circ\text{C}$ ) наблюдается не при  $x = 0.20-0.30$ , как было найдено ранее, а при более высоком значении мольной доли оксида  $x = 0.5-0.6$  (рис. 14,b). Энергия активация проводимости как в суперионной, так и в низкотемпературной фазах монотонно возрастает с увеличением  $x$ . На концентрационной зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon(x)$  имеются два максимума: один слабый при  $x = 0.2$  и второй, гораздо более интенсивный, при  $x = 0.9$  (см. рис. 14,b).<sup>92</sup> Эти данные хорошо согласуются с перколяционной моделью,<sup>11</sup> согласно которой максимумы диэлектрической проницаемости, соответствующие двум перколяционным порогами, должны

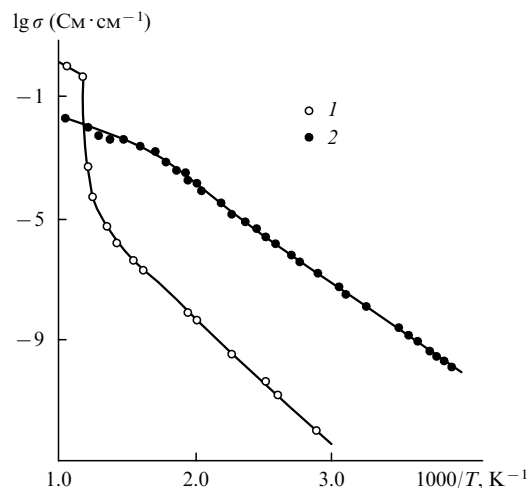


Рис. 15. Температурные зависимости проводимости чистого сульфата лития (1) и нанокompозита  $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$  (2).<sup>82</sup>

наблюдаться при значениях объемной доли оксида, равных  $p_1 = 0.1$  и  $p_2 = 0.9$  (т.е. при  $x = 0.12$  и  $0.94$ ).

На температурной зависимости проводимости нанокompозита  $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$  отсутствует скачок проводимости при  $575^\circ\text{C}$ , связанный с переходом сульфата лития в суперионную фазу (рис. 15).<sup>82, 83, 93, 94</sup> Зависимость  $\sigma(T)$  имеет вид, характерный для твердых электролитов со структурой флюорита в области «размытого» фазового перехода.

Исследования проводимости композитов на основе нитратов щелочных металлов  $\text{MNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) показали,<sup>95, 96</sup> что допирование нитратов оксидом алюминия с удельной поверхностью  $270 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  сопровождается резким возрастанием проводимости (рис. 16). Зависимость проводимости от концентрации добавки проходит через максимум при  $x = 0.5-0.7$ , причем относительное увеличение проводимости ( $\sigma/\sigma_0$ ) при  $343 \text{ K}$  зависит от природы катиона и изменяется в пределах от  $10^2$  (в композитах  $\text{CsNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ) до  $10^8$  (в композитах  $\text{LiNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ). При  $x > 0.5-0.6$  во всех исследованных композитах аррениусовы

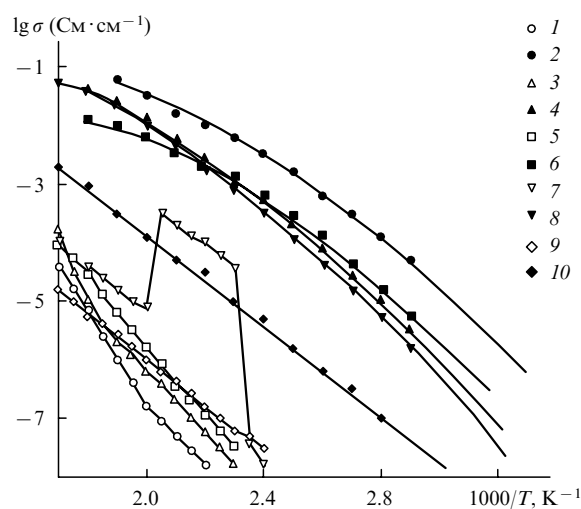


Рис. 16. Аррениусовы зависимости проводимости чистых нитратов щелочных металлов (1, 3, 5, 7, 9) и композитов  $\text{MNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  состава 1 : 1 (2, 4, 6, 8, 10).<sup>95, 96</sup>  $\text{M} = \text{Li}$  (1, 2),  $\text{Na}$  (3, 4),  $\text{K}$  (5, 6),  $\text{Rb}$  (7, 8),  $\text{Cs}$  (9, 10).

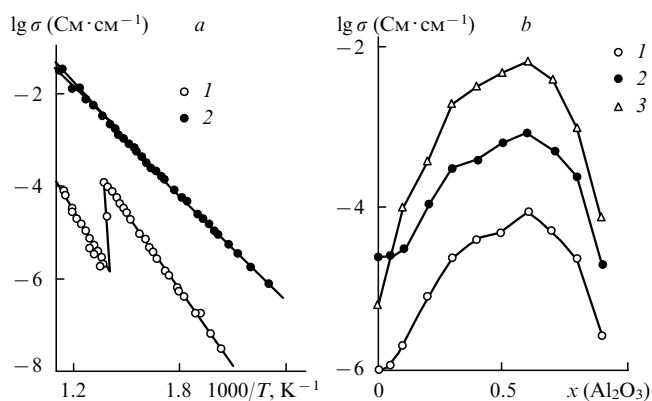


Рис. 17. Зависимости проводимости композитов  $(1-x)\text{CsCl}-x\text{Al}_2\text{O}_3$  от температуры (a) и концентрации оксида (b).  
a —  $x = 0$  (1), 0.60 (2); b —  $T = 573$  (1), 673 (2) и 773 К (3).

зависимости  $\sigma(T)$  нелинейны, не наблюдается скачкообразных изменений проводимости при температурах фазовых переходов. Физико-химические свойства композитов на основе нитрата рубидия были исследованы наиболее подробно. Значение напряжения разложения  $U_d = 4$  В, определенное из вольтамперных кривых, близко к соответствующим значениям в расплавах нитратов и галогенидов щелочных металлов, что позволяет предполагать, что основными носителями тока в композитах  $\text{RbNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  являются катионы рубидия.

В композитах  $\text{CsCl}-\text{Al}_2\text{O}_3$  с ростом концентрации оксида постепенно исчезает скачок проводимости, связанный с фазовым переходом в высокотемпературную фазу, что объясняется стабилизацией этой фазы (рис. 17).<sup>144</sup>

Таким образом, во всех исследуемых системах при достаточно высокой концентрации высокодисперсной добавки наблюдается изменение характера проводимости. Изменения могут быть обусловлены появлением в композитах новых высокопроводящих аморфных фаз, не характерных для чистых ионных соединений (композиты на основе нитратов,  $\text{AgI}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ), либо стабилизацией высокотемпературных фаз (гистерезис фазовых переходов в  $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{AgI}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , образование гранецентрированной кубической фазы в  $\text{CsCl}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в композитах. При этом стабилизированные в нанокompозитах высокотемпературные фазы отличаются по свойствам от тех же фаз в чистых солях: они обладают повышенной энергией активации и измененными параметрами кристаллической решетки. Имеется четкая тенденция к выравниванию характеристик высокотемпературных и низкотемпературных фаз, область фазового перехода расширяется, а сам переход становится размытым и близким к фазовому переходу второго рода. Нанокompозиты кардинально отличаются по своим свойствам от поликристаллических образцов и микрокомпозитов; это объясняется возрастающим влиянием поверхностного взаимодействия на объемные свойства ионных солей, что приводит при определенных условиях к появлению фазовых размерных эффектов, или капиллярных эффектов II рода. На рис. 18 схематически представлено изменение структуры ионной соли в области контакта фаз  $\text{MX}-\text{A}$  при усилении поверхностного воздействия, т.е. при переходе от микро- к нанокompозитам.

Для выяснения реальной структуры и механизма проводимости нанокompозита можно использовать методы компьютерного моделирования. В работе<sup>168</sup> методом молекулярной динамики был исследован нанокompозит  $\text{LiI}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Результаты моделирования показали, что кон-

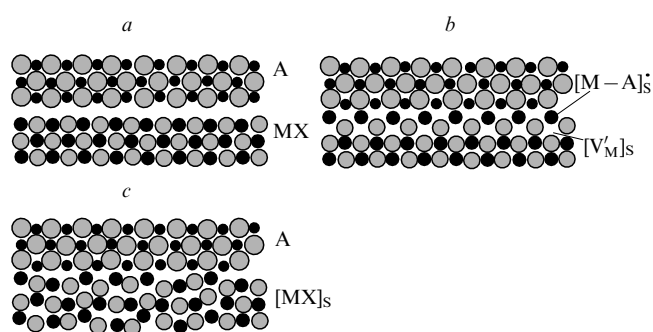


Рис. 18. Изменение структуры ионной соли в области контакта фаз  $\text{MX}-\text{A}$  при усилении поверхностного воздействия на объемные свойства  $\text{MX}$ , т.е. при переходе от микро- к нанокompозитам.

a — исходные поверхности; b — слабое поверхностное воздействие, структурные изменения незначительны, капиллярный эффект I рода; c — межфазное поверхностное взаимодействие приводит к резкому изменению структуры ионной соли (например, к аморфизации), фазовый размерный эффект, капиллярный эффект II рода.

такт фаз является эпитаксиальным, вблизи границы раздела образуется двойной слой, а энергия активации диффузии катионов лития близка к экспериментально полученному значению.

Методом молекулярной динамики было также проведено<sup>169</sup> компьютерное моделирование границы раздела  $\text{CsCl}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Расчетная модель представляла собой двухслойную гетероструктуру, состоящую из 22 080 ионов (по 3840 ионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , остальные —  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$ ). Расчет производился с циклическими граничными условиями с использованием потенциала Борна-Майера. Параметры потенциала были взяты из литературы и уточнялись с помощью предварительного компьютерного моделирования индивидуальных исходных компонентов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CsCl}$ . Гетероструктура была получена методом спонтанной кристаллизации модельного расплава  $\text{CsCl}$  с последующей длительной изотермической выдержкой при  $T = 0.8T_{\text{пл}}$  до установления стационарного состояния (рис. 19). Оказалось, что хлорид цезия кристаллизуется в структуре высокотемпературной фазы типа  $\text{NaCl}$  и не переходит в низкотемпературную фазу при понижении температуры. Межфазный контакт  $\text{CsCl}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  осуществляется вдоль плоскостей (110)  $\text{CsCl} \parallel (10\bar{1}0) \text{Al}_2\text{O}_3$ , которые разориентированы на малый угол  $\sim 10-13^\circ$  и содержат граничные дислокации, расположенные на расстоянии  $\sim 5$  нм друг от друга. Граничные

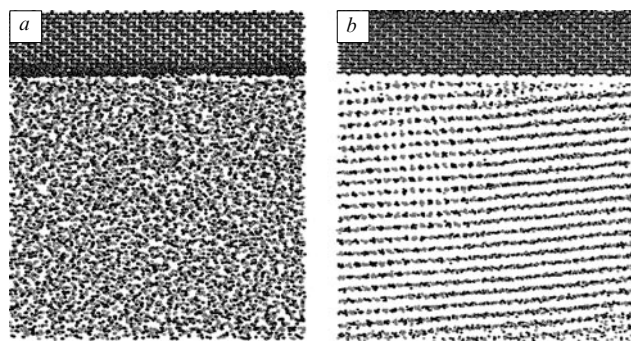


Рис. 19. Гетероструктура  $\text{CsCl}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , рассчитанная методом молекулярной динамики.<sup>169</sup>

a — для температуры выше точки плавления хлорида цезия; b — после затвердевания и изотермической выдержки при  $T = 0.8T_{\text{пл}}$ .

дислокации являются местами выхода малоугловых границ, расположенных в объеме хлорида цезия. И хотя в целом весь объем хлорида цезия представляет собой монолитный кристалл, малоугловыми границами он разделяется на два микродомена, разориентированных на  $3-3.5^\circ$ . В отличие от системы  $\text{LiI}-\text{Al}_2\text{O}_3$  двойной слой на границе раздела фаз не образуется. Тем не менее ионы, находящиеся вблизи контакта фаз и на малоугловых границах, обладают повышенной подвижностью. Значения коэффициентов самодиффузии ионов цезия и хлора приблизительно одинаковы и при 700 К составляют  $\sim 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , что лишь на порядок меньше соответствующих значений в расплавленном  $\text{CsCl}$ . По-видимому, основным отличием системы  $\text{CsCl}-\text{Al}_2\text{O}_3$  от  $\text{LiI}-\text{Al}_2\text{O}_3$  является более слабое поверхностное взаимодействие между фазами. В этом случае основной вклад в изменение свойств ионной соли вносит энергия упругих напряжений, релаксация которой приводит к появлению межзеренных дислокаций и малоугловых границ. Следовательно, реальная структура композита и механизм ионной проводимости в наноразмерных системах зависят не только от энергии взаимодействия, но и от вклада энергии упругих напряжений, возникающих в зоне контакта.

Спектр явлений, наблюдаемых в нанокompозитах, очень широк. В частности, интересными свойствами обладают нанокompозиты с протонной проводимостью на основе кислых солей, исследованные в работах<sup>146, 170–176</sup>. Авторами обнаружено, что физико-химические характеристики ионной соли зависят от размера пор силикагеля, используемого в качестве дисперсной добавки: существует оптимальный размер пор ( $\sim 2 \text{ нм}$ ), при котором наблюдаются максимальные изменения термодинамических, структурных и транспортных свойств  $\text{CsHSO}_4$ .<sup>170</sup> В наших работах специально не исследовались системы, в которых наблюдалось бы химическое взаимодействие между компонентами. При наличии химического взаимодействия возможно образование трех- или четырехслойных композитов, включающих исходные реагенты и контактные поверхностные фазы.<sup>177</sup> В последние годы были обнаружены метакомпозиты — гетерогенные системы, в которых при контактном взаимодействии наблюдаются существенные изменения физико-химических свойств обоих компонентов.<sup>149, 178</sup> При этом гетеросистема в целом проявляет свойства, не характерные ни для одного из отдельно взятых компонентов. Такие материалы относятся к новому интересному классу метаматериалов. В работах<sup>179, 180</sup> изучены транспортные свойства метаматериалов, полученных послойным нанесением нанослоев  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ . Особый интерес для ионики твердого тела представляют наноструктурированные твердые растворы,<sup>181–183</sup> в кристаллической решетке которых существуют отдельные нанодомены, когерентно состыкованные друг с другом и разделенные междоменными границами. Другим примером наногетерогенных систем являются сильнодопированные суперионные фториды, содержащие в структуре протяженные кластеры.<sup>184</sup> Не исключено, что наноструктурирование является общим свойством сильнодопированных твердых растворов.

Наногетерогенные твердофазные системы представляют большой интерес для практики. Как и все композиционные твердые материалы, они характеризуются высокой механической прочностью и термической стабильностью и могут быть использованы в химических источниках тока, газовых сенсорах и других электрохимических устройствах. Одной из наиболее важных характеристик нанокompозитных твердых электролитов является их высокая ионная проводимость. По уровню проводимости нанокompозиты на основе обычных ионных солей значительно превосходят соответствующие поликристаллические материалы и микрокомпозиты. Другим ценным качеством этих материалов является отсутствие

или сглаженный характер фазовых переходов, в результате чего композит не теряет своей механической прочности при термоциклировании. Были проведены исследования<sup>185, 186</sup> модельных среднетемпературных топливных элементов с нанокompозитным твердым электролитом  $\text{CsHSO}_4-\text{SiO}_2$ , получены достаточно высокие значения плотности тока. По рабочим характеристикам топливный элемент с композиционным электролитом не уступает элементу, в котором в качестве электролита используется чистая соль.<sup>187</sup> Нанокompозиты  $\text{LiClO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$  обладают высокой литиевой проводимостью при температурах 150–200°C.<sup>148</sup> В работе<sup>188</sup> были проведены первые исследования среднетемпературных литиевых ячеек с этими твердыми электролитами и оксидными электродами. При дальнейшей миниатюризации, уменьшении толщины электролита и оптимизации характеристик электродных материалов эти устройства могут обеспечить высокие значения мощности аккумуляторов.

## VIII. Заключение

На основании обзора результатов исследования композиционных ионных проводников можно сделать вывод, что свойства композиционных твердых электролитов определяются как собственным разупорядочением ионной соли, так и межфазным поверхностным взаимодействием между компонентами композита. Собственное разупорядочение обычного ионного кристалла включает стадии образования дефектов в объеме и на поверхности кристалла. Поверхностное разупорядочение хорошо описывается моделью Штерна, в рамках которой легко рассчитывается значение поверхностного потенциала. Эта же модель применима к описанию механизма образования дефектов как основной стадии межфазного поверхностного взаимодействия. Предложены методы расчета электропроводности и других физико-химических характеристик композитов. Рассмотрены вопросы термодинамической стабильности нанокompозитов, генезиса морфологии композита при спекании. Проанализированы общие закономерности изменения свойств ионных солей в широком ряду систем ионная соль–оксид и размерные эффекты.

При достаточно сильном межфазном поверхностном взаимодействии в гетерогенных системах наблюдается эффект самодиспергирования ионной соли, который дает возможность синтезировать нанокompозиты методом жидкофазного или твердофазного растекания. Наноразмерное состояние соли в полученных таким образом системах является термодинамически стабильным при условии постоянства размера частиц оксида. На основании комплексного исследования широкого ряда композитов  $\text{MX}-\text{A}$  с различными ионными соединениями показано, что в нанокompозитах наблюдаются существенные изменения термодинамических и структурных свойств ионных солей. Особенно ярко эти изменения проявляются в соединениях, обладающих высокотемпературными разупорядоченными фазами:  $\text{AgI}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и нитратах щелочных металлов. В иодиде серебра и сульфате лития стабилизируются поверхностные разупорядоченные кристаллические фазы, в нитратах — аморфное состояние. Методом быстрой закалки нанокompозита  $\text{AgI}-\text{Al}_2\text{O}_3$  удалось впервые получить аморфный иодид серебра. Эти результаты убедительно показывают, что переход от микро- к наноразмерным системам сопровождается сильными размерными эффектами, что дает возможность получать новые материалы с необычными свойствами.

В заключение автор выражает глубокую благодарность своим учителям — академику В.В.Болдыреву и кандидату физико-математических наук Э.Ф.Хайретдинову — за помощь и постоянную поддержку; сотрудникам ИХТТМ

СО РАН (Новосибирск), принимавшим активное участие в проведении экспериментов и обсуждении результатов: В.Г.Пономаревой, Г.В.Лавровой, Л.И.Брежневой, В.П.Исупову, А.А.Политову, Б.Б.Бохонову, А.П.Немудрому, В.В.Зырянову, И.И.Гайнутдинову, Ю.Т.Павлюхину, Ю.Г.Матейшиной, А.С.Улихину и др. Автор выражает искреннюю признательность академику В.М.Бузнику, члену-корреспонденту РАН Ю.А.Котову и профессорам А.Я.Нейману, Ю.И.Аристову, А.К.Иванову-Шицу, И.В.Мурину и Ю.М.Байкову за плодотворные дискуссии по различным аспектам работы; зарубежным исследователям В.Боллманну (Германия), А.К.Шукла, К.Дж.Рао (Индия), Й.Майеру (Германия), П.Ванеку и Я.Петцельту (Чехия), Г.Менгу (Китай) за возможность проведения совместных исследований в рамках международных научных программ, а также академику Ю.Д.Третьякову за предложение опубликовать данный обзор в специальном выпуске журнала.

## Литература

- В.Н.Чеботин, М.В.Перфильев. *Электрохимия твердых электролитов*. Химия, Москва, 1978
- Е.А.Укше, Н.Г.Буку. *Твердые электролиты*. Наука, Москва, 1977
- А.К.Иванов-Шиц, И.В.Мурин. *Ионика твердого тела*. Т. 1. Изд-во СПбГУ, С.-Петербург, 2000
- C.C.Liang. *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1289 (1973)
- C.C.Liang, A.V.Joshi, N.E.Hamilton. *J. Appl. Electrochem.*, **8**, 445 (1978)
- J.Maier. *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 309 (1985)
- J.B.Wagner. *NATO ASI Ser., Ser. E*, **101**, 77 (1985)
- A.K.Shukla, N.Vaidehi, K.T.Jacob. *Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sci.*, **96**, 533 (1986)
- J.Maier. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **90**, 26 (1986)
- J.Maier. *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1524 (1987)
- R.Blender, W.Dieterich. *J. Phys. C*, **20**, 6113 (1987)
- J.B.Wagner. In *High Conductivity Conductors: Solid Ionic Conductors*. (Ed. T.Takahashi). World Sci. Publ., Singapore, 1989. P. 102
- J.Maier. In *Superionic Solids and Solid Electrolytes: Recent Trends*. (Eds S.Chandra, A.Laskar). Academic Press, New York, 1989. P. 137
- N.J.Dudney. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **19**, 103 (1989)
- J.Maier. *Prog. Solid State Chem.*, **23**, 171 (1995)
- R.C.Agrawal, R.K.Gupta. *J. Mater. Sci.*, **34**, 1131 (1999)
- I.Kosacki, T.Suzuki, V.Petrovsky, H.U.Anderson. *Solid State Ionics*, **136–137**, 1225 (2000)
- A.Yaroslavtsev. *Russ. J. Inorg. Chem. (Suppl. 3)*, **45**, 249 (2000)
- P.Heitjans, S.Indris. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 1257 (2003)
- J.Schoonman. *Solid State Ionics*, **157**, 319 (2003)
- А.Б.Ярославцев, В.И.Заболоцкий, В.В.Никоненко. *Успехи химии*, **72**, 438 (2003)
- Б.С.Бокштейн, А.Б.Ярославцев. *Диффузия атомов и ионов в твердых телах*. МИСиС, Москва, 2005
- Я.И.Френкель. *Кинетическая теория жидкостей*. Изд-во АН СССР, Москва, 1945
- Н.Ф.Уваров. Дис. д-ра хим. наук. ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 1998
- P.Chowdhary, V.B.Tare, J.B.Wagner. *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 123 (1985)
- A.C.Khandkar, J.B.Wagner. *Solid State Ionics*, **18–19**, 1100 (1986)
- L.Chen. In *Materials for Solid State Batteries*. (Eds B.V.R.Chowdari, S.Radhakrishna). World Sci. Publ., Singapore, 1986. P. 69
- N.F.Uvarov, E.F.Hairetdinov, V.V.Boldyrev. *J. Solid State Chem.*, **51**, 59 (1984)
- Н.Ф.Уваров, Э.Ф.Хайретдинов, В.В.Болдырев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **1** (3), 3 (1984)
- Н.Ф.Уваров, Э.Ф.Хайретдинов, В.В.Болдырев. *Докл. АН СССР*, **274**, 661 (1984)
- N.F.Uvarov, E.F.Hairetdinov. *J. Therm. Anal.*, **33**, 279 (1988)
- N.F.Uvarov, W.Bollmann, E.F.Hairetdinov. *Cryst. Res. Technol.*, **24**, 413 (1989)
- W.Bollmann, N.F.Uvarov, E.F.Hairetdinov. *Cryst. Res. Technol.*, **24**, 421 (1989)
- Н.Ф.Уваров, Э.Ф.Хайретдинов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **6** (17), 89 (1986)
- N.F.Uvarov, W.Bollmann, E.F.Hairetdinov. *Cryst. Res. Technol.*, **24**, 543 (1989)
- Н.Ф.Уваров, Э.Ф.Хайретдинов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **3** (8), 6 (1984)
- D.J.Fisher. *Rules of Thumb for Physical Scientists*. Trans Tech Publ., Aedermannsdorf, 1988
- Ю.Я.Гуревич. *Докл. АН СССР*, **222**, 143 (1975)
- Ю.Я.Гуревич, Ю.И.Харкац. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **72**, 1845 (1977)
- Ю.Я.Гуревич, Ю.И.Харкац. В кн. *Химия твердого тела*. Т. 4. (Итоги науки и техники). Изд-во ВИНТИ, Москва, 1987. С. 3
- A.Lunden. *Solid State Commun.*, **65**, 1237 (1988)
- Н.Ф.Уваров, Э.Ф.Хайретдинов, В.В.Болдырев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **6** (14), 27 (1981)
- Н.Парсонидж, Л.Стейвли. *Беспорядок в кристаллах*. Мир, Москва, 1982
- Н.Ф.Уваров, И.А.Гонышева. В кн. *Тезисы докладов IV Уральской конференции по высокотемпературной физической химии и электрохимии*. Пермь, 1985. С. 126
- K.Lehovec. *J. Chem. Phys.*, **21**, 1123 (1953)
- Ф.Крёгер. *Химия несовершенных кристаллов*. Мир, Москва, 1969
- K.L.Kliwer, K.S.Koehler. *Phys. Rev., Sect. A*, **140**, 1226 (1965)
- K.L.Kliwer. *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 705 (1966)
- O.Stern. *Z. Electrochem.*, **30**, 508 (1924)
- Н.Ф.Уваров. *Электрохимия*, (2007) (в печати)
- И.М.Лифшиц, Я.Е.Гегузин. *Физика тв. тела*, **7** (1), 62 (1965)
- R.B.Poeppel, J.M.Blakely. *Surf. Sci.*, **15**, 507 (1969)
- N.F.Uvarov, V.P.Isupov, V.Sharma, A.K.Shukla. *Solid State Ionics*, **51**, 41 (1992)
- N.F.Uvarov, E.F.Hairetdinov. *Solid State Ionics*, **96**, 219 (1997)
- N.F.Uvarov, E.F.Hairetdinov. *Solid State Ionics*, **96**, 227 (1997)
- N.F.Uvarov, E.F.Hairetdinov, A.I.Rykov, Yu.T.Pavlyukhin. *Solid State Ionics*, **96**, 233 (1997)
- Н.Ф.Уваров, А.К.Цветников, В.М.Бузник. В кн. *Тезисы докладов XII Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов*. Т. 2. Нальчик, 2001. С. 111
- Металлополимерные нанокмозиты (получение, свойства, применение). (Интеграционные проекты СО РАН. Вып. 2). Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2005
- A.K.Shukla, R.Manoharan, J.B.Goodenough. *Solid State Ionics*, **26**, 5 (1988)
- Н.Ф.Уваров, В.Г.Пономарева. *Докл. АН*, **351**, 358 (1996)
- N.F.Uvarov, E.F.Hairetdinov, B.B.Bokhonov, N.B.Bratel. *Solid State Ionics*, **86–88**, 573 (1996)
- B.Zhu, B.-E.Mellander. *Solid State Ionics*, **77**, 244 (1995)
- B.Zhu, B.-E.Mellander. *Solid State Ionics*, **70–71**, 285 (1994)
- N.F.Uvarov, J.Maier. *Solid State Ionics*, **62**, 251 (1993)
- N.F.Uvarov, E.F.Hairetdinov. *J. Solid State Chem.*, **62**, 1 (1986)
- Н.Ф.Уваров, Э.Ф.Хайретдинов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **2** (5), 43 (1985)
- N.F.Uvarov, P.Vaněk, Yu.I.Yuzyuk, V.Železný, V.Studnička, B.B.Bokhonov, V.E.Dulepov, J.Petzelt. *Solid State Ionics*, **90**, 201 (1996)
- Н.Ф.Уваров. *Докл. АН*, **353**, 213 (1997)
- N.F.Uvarov. *Solid State Ionics*, **136–137**, 1267 (2000)
- D.S.McLachlan, M.Blaszkiewicz, R.E.Newnham. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2187 (1990)
- Н.Ф.Уваров, Э.Ф.Хайретдинов, Н.Б.Братель. *Электрохимия*, **29**, 1406 (1993)
- A.M.Stoneham, E.Wade, J.A.Kilner. *Mater. Res. Bull.*, **14**, 661 (1979)
- N.J.Dudney. *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 538 (1985)
- J.C.Wang, N.J.Dudney. *Solid State Ionics*, **18–19**, 112 (1986)

75. H.E.Roman, A.Bunde, W.Dieterich. *Phys. Rev. B*, **34**, 3439 (1986)
76. H.E.Roman, M.Yusouff. *Phys. Rev. B*, **36**, 7285 (1987)
77. H.E.Roman. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2**, 3909 (1990)
78. C.W.Nan, D.M.Smith. *Mater. Sci. Eng., B*, **10**, 99 (1991)
79. M.Siekierski, J.Przyluski. In *Proceedings of the 4th Asian Conference on Solid State Ionics*. World Sci. Publ., Singapore, 1994. P. 121
80. S.Jiang, J.B.Wagner Jr. *J. Phys. Chem. Solids*, **56**, 1113 (1995)
81. Mikrajuddin, F.G.Shi, K.Okuyama. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3157 (2000)
82. N.F.Uvarov, B.B.Bokhonov, V.P.Isupov, E.F.Hairetdinov. *Solid State Ionics*, **74**, 15 (1994)
83. Н.Ф.Уваров, Б.Б.Бохонов, В.П.Исупов, Э.Ф.Хайретдинов. В кн. *Явления электропереноса в оксидных системах*. ИВЭХ УрО РАН, Екатеринбург, 1994. С. 45
84. Н.Ф.Уваров, В.В.Болдырев. *Успехи химии*, **70**, 307 (2001)
85. Б.Я.Пинес. *Очерки о металлофизике*. Изд-во Харьковск. ун-та, Харьков, 1961
86. Я.Е.Гегузин. *Физика спекания*. Наука, Москва, 1984
87. P.W.Tasker. *Philos. Mag. A*, **39**, 119 (1979)
88. В.Л.Таусон, М.Г.Абрамович. *Физико-химические превращения реальных кристаллов в минеральных системах*. Наука, Новосибирск, 1988
89. А.Адамсон. *Физическая химия поверхностей*. Мир, Москва, 1979
90. N.F.Uvarov, M.C.R.Shastry, K.J.Rao. *Rev. Solid State Sci.*, **4**, 61 (1990)
91. N.F.Uvarov, B.B.Bokhonov, A.A.Politov, P.Vaněk, J.Petzelt. *J. Mater. Synth. Process.*, **8**, 327 (2000)
92. N.F.Uvarov, P.Vaněk, M.Savinov, V.Železný, J.Studnička, J.Petzelt. *Solid State Ionics*, **127**, 253 (2000)
93. N.F.Uvarov, O.P.Shrivastava, E.F.Hairetdinov. *Solid State Ionics*, **36**, 39 (1989)
94. N.F.Uvarov, O.P.Srivastava, E.F.Hairetdinov. *Proc. Indian Natl. Sci. Acad., Part A*, **55**, 703 (1989)
95. N.F.Uvarov, E.F.Hairetdinov, I.V.Skobelev. *Solid State Ionics*, **86–88**, 577 (1996)
96. N.F.Uvarov, I.V.Skobelev, B.B.Bokhonov, E.F.Hairetdinov. *J. Mater. Synth. Process.*, **4**, 391 (1996)
97. N.F.Uvarov. In *The International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials. (Abstracts of Papers)*. Ann Arbor, MI, 2001. P. 27
98. Л.С.Палатник, И.И.Папилов. *Эпитаксиальные пленки*. Наука, Москва, 1971
99. И.Д.Морохов, Л.И.Трусов, С.П.Чижик. *Ультрадисперсные металлические среды*. Атомиздат, Москва, 1977
100. Ю.Ф.Комник. *Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты*. Атомиздат, Москва, 1979
101. С.А.Непийко. *Физические свойства малых металлических частиц*. Наукова думка, Киев, 1985
102. Ю.И.Петров. *Кластеры и малые частицы*. Наука, Москва, 1986
103. H.Gleiter. *Prog. Mater. Sci.*, **33**, 223 (1989)
104. H.Gleiter. *J. Appl. Crystallogr.*, **24**, 79 (1991)
105. V.G.Gryaznov, L.I.Trusov. *Prog. Mater. Sci.*, **37**, 289 (1993)
106. Ю.И.Веснин. *Вторичная структура и свойства кристаллов*. ИНХ СО РАН, Новосибирск, 1997
107. Р.Ф.Хайрутдинов. *Успехи химии*, **67**, 125 (1998)
108. А.И.Гусев. *Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 1998
109. D.G.Morris. *Mechanical Behaviour of Nanostructured Materials. (Materials Science Foundations. Vol. 2)*. Trans Tech Publ., Zuerich, 1998
110. Р.А.Андреевский, А.М.Глезер. *Физика металлов и металловедение*, **88**, 50 (1999)
111. А.И.Гусев, А.А.Ремпель. *Нанокристаллические материалы*. Физматлит, Москва, 2000
112. Р.З.Валиев, И.В.Александров. *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией*. Логос, Москва, 2000
113. H.Gleiter. *Acta Mater.*, **48**, 1 (2000)
114. *Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов*. (Под ред. Ю.Р.Колобова, Р.З.Валиева). Наука, Новосибирск, 2001
115. Р.А.Андреевский. *Успехи химии*, **71**, 967 (2002)
116. В.Я.Шевченко, А.Е.Мадисон. *Физика и химия стекла*, **28**, 60 (2002)
117. В.Я.Шевченко, А.Е.Мадисон. *Физика и химия стекла*, **28**, 65 (2002)
118. J.Maier. *Solid State Ionics*, **148**, 367 (2002)
119. J.Maier. *Solid State Ionics*, **154–155**, 291 (2002)
120. Г.Б.Сергеев. *Нанохимия*. Изд-во МГУ, Москва, 2003
121. Ю.Д.Третьяков. *Успехи химии*, **72**, 731 (2003)
122. В.И.Ролдугин. *Успехи химии*, **73**, 123 (2004)
123. Л.И.Гречихин. *Физика наночастиц и нанотехнологий. Общие основы, механические, тепловые и эмиссионные свойства*. Технопринт, Минск, 2004
124. П.Бултер. *Нанотермодинамика*. Янус, С.-Петербург, 2004
125. Ф.Х.Уракаев, В.В.Болдырев. *Журн. физ. химии*, **79**, 662 (2005)
126. И.П.Суздаев. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. КомКнига, Москва, 2005
127. А.И.Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. Физматлит, Москва, 2005
128. А.Л.Деспотули, А.В.Андреева, Б.Рамбабу. *Нано- и микро-системная техника*, (2), 5 (2005)
129. Л.М.Щербаков. В кн. *Исследования в области поверхностных сил*. Изд-во АН СССР, Москва, 1961. С. 28
130. Л.М.Щербаков. В кн. *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах*. Штинца, Кишинев, 1974. С. 76
131. Л.С.Палатник, М.Я.Фукс, В.М.Косевич. *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок*. Наука, Москва, 1972
132. W.A.Jesser, D.Kulmann-Wilsdorf. *Phys. Status Solidi*, **19**, 95 (1967)
133. Ю.Г.Сидоров, Е.М.Труханов. *Поверхность*, **6**, 106 (1992)
134. N.F.Uvarov. *Изв. Болгарской АН. Химия*, **23**, 619 (1990)
135. E.F.Hairetdinov, N.F.Uvarov. *Mater. Sci. Forum*, **88–90**, 723 (1992)
136. N.F.Uvarov, E.F.Hairetdinov. *Solid State Phenomena*, **39–40**, 27 (1994)
137. Н.Ф.Уваров, В.Г.Пономарева, Г.В.Лаврова, Н.Б.Братель, И.В.Скобелев, Э.Ф.Хайретдинов. В кн. *Фундаментальные исследования новых материалов и процессов в веществе. Т. 1*. (Под ред. А.Н.Тихонова, В.А.Садовниченко). Изд-во МГУ, Москва, 1994. С. 70
138. N.F.Uvarov. In *Solid State Ionics: New Developments*. (Eds B.V.R.Chowdary, M.A.K.L.Dissanayake, M.A.Careem). World Sci. Publ., Singapore, 1996. P. 311
139. Н.Ф.Уваров. *Журн. прикл. химии*, **73**, 970 (2000)
140. N.F.Uvarov, A.A.Politov, B.B.Bokhonov. In *Solid State Ionics: Materials and Devices*. (Eds B.V.R.Chowdary, W.Wang). World Sci. Publ., Singapore, 2000. P. 113
141. N.F.Uvarov, P.Vanek. *J. Mater. Synth. Process.*, **8**, 319 (2000)
142. N.F.Uvarov, V.G.Ponomareva, G.V.Lavrova, L.I.Brezhneva. *Mater. Sci. Forum*, **386–387**, 639 (2002)
143. N.F.Uvarov, V.G.Ponomareva. In *Nanotechnologies in the Area of Physics, Chemistry and Biotechnology. Fifth ISTC SAC Seminar*. St.Peterburg, 2002. P. 53
144. N.F.Uvarov, L.I.Brezhneva, E.F.Hairetdinov. *Solid State Ionics*, **136–137**, 1273 (2000)
145. G.V.Lavrova, V.G.Ponomareva, N.F.Uvarov. *Solid State Ionics*, **136–137**, 1285 (2000)
146. V.G.Ponomareva, G.V.Lavrova, N.F.Uvarov, E.F.Hairetdinov. *Solid State Ionics*, **90**, 161 (1996)
147. V.G.Ponomareva, G.V.Lavrova, N.F.Uvarov. In *Solid State Ionics: New Developments*. (Eds B.V.R.Chowdary, M.A.K.L.Dissanayake, M.A.Careem). World Sci. Publ., Singapore, 1996. P. 317
148. A.S.Ulihin, N.F.Uvarov, Yu.G.Mateyshina, L.I.Brezhneva, A.A.Matvienko. *Solid State Ionics*, **177**, 2787 (2006)
149. A.Ya.Neiman, N.F.Uvarov, N.N.Pestereva. *Solid State Ionics*, **177**, 3361 (2007)

150. В.В.Болдырев. *Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ*. Наука, Новосибирск, 1983
151. В.А.Павлов. *Физика металлов и металловедение*, **59**, 629 (1985)
152. W.L.Johnson. *Prog. Mater. Sci.*, **30**, 81 (1986)
153. Е.Г.Аввакумов. *Механические методы активации химических процессов*. Наука, Новосибирск, 1986
154. С.С.Koch. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **19**, 123 (1989)
155. А.В.Серебряков. *Металлофизика*, **13** (5), 115 (1991)
156. *Механохимический синтез в неорганической химии*. (Под ред. Е.Г.Аввакумова). Наука, Новосибирск, 1991
157. *Mechanical Alloying. (Mater. Sci. Forum. Vol. 88–90)*. (Ed. P.H.Shingu). Trans Tech Publ., Zuerich, 1992
158. П.Ю.Бутягин. *Успехи химии*, **63**, 1031 (1994)
159. В.А.Гусев, В.А.Гагарина, Э.М.Мороз, Э.А.Левицкий. *Кристаллография*, **19**, 1289 (1974)
160. В.А.Гусев, В.А.Гагарина, Э.М.Мороз, Э.А.Левицкий. *Кинетика и катализ*, **17**, 500 (1976)
161. Yu.I.Aristov, M.M.Tokarev, G.Cacciola, G.Restuccia. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **59**, 325 (1996)
162. Ю.И.Аристов, М.М.Токарев, Г.Ди Марко, Г.Каччиола, Д.Рестучча, В.Н.Пармон. *Журн. физ. химии*, **71**, 253 (1997)
163. Л.Г.Гордеева, Д.Рестучча, Г.Каччиола, Ю.И.Аристов. *Журн. физ. химии*, **72**, 1236 (1998)
164. Л.Г.Гордеева. Дис. канд. хим. наук. ИК СО РАН, Новосибирск, 1998
165. L.G.Gordeeva, G.Restuccia, A.Freni, Yu.I.Aristov. *Fuel Process. Technol.*, **79**, 225 (2002)
166. Л.Г.Гордеева, И.С.Глазнев, Ю.И.Аристов. *Журн. физ. химии*, **77**, 1906 (2003)
167. Л.Г.Гордеева, И.С.Глазнев, В.В.Малахов, Ю.И.Аристов. *Журн. физ. химии*, **77**, 2048 (2003)
168. R.W.J.M.Huang Foen Chung, S.W.de Leeuw. *Solid State Ionics*, **175**, 851 (2004)
169. I.I.Gainutdinov, N.F.Uvarov. *Solid State Ionics*, **177**, 1631 (2006)
170. V.G.Ponomareva, G.V.Lavrova, L.G.Simonova. *Solid State Ionics*, **118**, 317 (1999)
171. V.G.Ponomareva, G.V.Lavrova. *Solid State Ionics*, **145**, 197 (2001)
172. Г.В.Лаврова, В.Г.Пономарева. *Неорг. матер.*, **38**, 1386 (2002)
173. V.G.Ponomareva, G.V.Lavrova, E.B.Burgina. *Solid State Ionics*, **176**, 767 (2005)
174. V.G.Ponomareva, B.V.Merinov, G.V.Lavrova. *Solid State Ionics*, **145**, 205 (2001)
175. В.Г.Пономарева, Е.С.Шутова, А.А.Матвиенко. *Неорг. матер.*, **40**, 721 (2004)
176. V.G.Ponomareva, E.S.Shutova. *Solid State Ionics*, **176**, 2905 (2005)
177. E.Konisheva, A.Neiman, E.Gorbunova. *Solid State Ionics*, **157**, 45 (2003)
178. А.Я.Нейман, Н.Н.Пестерева, А.Р.Шарафутдинов, Ю.П.Костиков. *Электрохимия*, **41**, 680 (2005)
179. N.Sata, K.Ebermann, K.Eberl, J.Maier. *Nature (London)*, **408**, 946 (2000)
180. N.Y.Jin-Phillipp, N.Sata, J.Maier, C.Scheu, K.Hahn, M.Kelsch, M.Ruhle. *J. Chem. Phys.*, **120**, 2375 (2004)
181. A.Nemudry, P.Rudolf, R.Schöllhorn. *Chem. Mater.*, **8**, 2232 (1996)
182. A.Nemudry, E.L.Goldberg, M.Aguirre, M.Á.Alario-Franco. *Solid State Sci.*, **4**, 677 (2002)
183. N.F.Uvarov, A.P.Nemudry. In *Proceedings of the Xth APAM Topical Seminar «Nanoscience and Technology»*. Novosibirsk, 2003. P. 56
184. J.M.Reau, P.Hagenmuller. *Appl. Phys. A*, **49**, 3 (1989)
185. Г.В.Лаврова, М.В.Русских, В.Г.Пономарева, Н.Ф.Уваров. *Электрохимия*, **41**, 556 (2005)
186. G.V.Lavrova, M.V.Russkih, V.G.Ponomareva, N.F.Uvarov. *Solid State Ionics*, **177**, 2129 (2006)
187. S.M.Haile, D.A.Boysen, C.R.I.Chisholm, R.B.Merle. *Nature (London)*, **410**, 910 (2001)
188. Yu.G.Mateyshina, N.F.Uvarov, A.S.Ulihin, Yu.T.Pavlyuhin. *Solid State Ionics*, **177**, 2769 (2006)

## IONICS OF NANOHETEROGENEOUS MATERIALS

N.F.Uvarov

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry*

*Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences*

*18, Ul. Kutateladze, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)332–2847*

The results of studies of composite ionic semiconductors are considered. The relationship of their properties with the ionic salt disorder and the interfacial surface interaction between the material components is analysed. The attention is focused on the models describing the surface disorder and the mechanism of defect formation. The methods of calculation of physicochemical characteristics of the composites, thermodynamic stability and characteristic features of the genesis of nanocomposites are discussed.

Bibliography — 188 references.

*Received 11th December 2006*