

УДК 544.034

О. В. Куликовская, В. В. Шаповалов, В. И. Ванин (ДонНТУ)

**ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ НИТРАТОВ НАТРИЯ, КАЛИЯ,
РУБИДИЯ, ЦЕЗИЯ И ГАЛОГЕНИДОВ ЛИТИЯ**

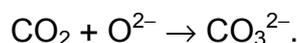
Изучены температурные зависимости электропроводности поликристаллических образцов нитратов щелочных металлов и галогенидов лития. Установлены корреляции энергии активации электропроводности с термодинамическими характеристиками солей.

Ключевые слова: соли щелочных металлов, электропроводность, энергия активации, предэкспоненциальный множитель

Соли щелочных металлов имеют широкий круг применения. Они используются в качестве минерального сырья, компонентов твердых электролитов, высокотемпературных безводных электролитов и растворителей. Оксидионные соли такие как нитраты, перхлораты лития, натрия и калия широко используются как окислители в пиротехнике и компоненты ракетных топлив. Кроме традиционных областей применения, оксидионные кристаллы щелочных металлов изучаются как перспективные оптические нелинейные материалы [1], как вещества, существенно изменяющие теплофизические и диэлектрические свойства наноструктур [2, 3]. Приводятся данные [3], что нагревание KNO_3 до температуры фазового перехода сопровождается появлением сегнетоэлектрической структуры. Нагревание солей часто сопровождается изменением их электропроводности. В зависимости от величины ионной проводимости (σ) соли подразделяются на типичные ионные кристаллы ($\sigma \approx 10^{-18} \div 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) и твердые электролиты ($\sigma \approx 10^{-3} \div 10^1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) [4]. Известно [4, 5], что рост проводимости является результатом увеличения концентрации дефектов, что в ряде случаев приводит к частичному или полному разупорядочению подрешетки, образованной одним из сортов ионов. Другая подрешетка, образованная другим сортом (или сортами) ионов, сохраняет при этом «жесткость» и, тем самым, обеспечивает механическую прочность кристалла как целого. Таким образом, кристаллы со структурным разупорядочением, могут находиться в двух качественно различных фазах. При температурах ниже критической они ведут себя подобно обычным ионным кристаллам (диэлектрическая фаза); при температурах выше критической они переходят в особое состояние — суперионное. Образование подвижных ионов и дефектов, как в обычных ионных кристаллах, так и супериониках может оказать существенное влияние на реакционную способность веществ, с которыми контактируют соответствующие соли.

Ранее [6] нами было установлено, что нитрат лития значительно активирует CaO в области низких температур. Так, например, интенсивное взаимодействие CaO с CO_2 в присутствии LiNO_3 протекает при температуре примерно на 300°C раньше чем в его отсутствие. Это связано с частичным разупорядочением кристаллической решетки LiNO_3 после 180°C до температуры его плавления (253°C), что сопровождается резким ростом

электропроводимости системы. Образующийся подвижный ион Li^+ диффундирует в кристаллическую решетку оксида кальция и вызывает ее дестабилизацию. Исходя из того, что в системе $\text{CaO} - \text{LiNO}_3 - \text{CO}_2$ значительно облегчается образование карбонат-иона CO_3^{2-} , можно предположить, что существенное изменение под воздействием Li^+ претерпевает кислородная подрешетка оксида кальция. Увеличение подвижности O^{2-} ускоряет взаимодействие:



Предварительными опытами нами было установлено, что нитраты и других щелочных металлов, а также галогениды лития, как и нитрат лития, в большей или меньшей степени активируют оксид кальция при его взаимодействии с диоксидом углерода. Выяснить, имеет ли место увеличение электропроводимости соответствующих солей до температуры их плавления и может ли это принципиально повлиять на активацию оксида кальция солями щелочных металлов, явилось целью данной работы.

В работе использовались нитраты и галогениды щелочных металлов квалификации «ч.д.а» и «хч» которые перекристаллизовывали и сушили при температуре 200°C . Образцы для исследования готовились путем растирания солей в агатовой ступке в герметичном боксе с Na_2O_2 в качестве поглотителя CO_2 и осушителя. Присутствие в нитратах нитрит-ионов контролировали спектрофотометрически по полосе поглощения при 350 нм («Specord M40»). Наличие воды в образцах в процессе сушки контролировали ИК-спектроскопией

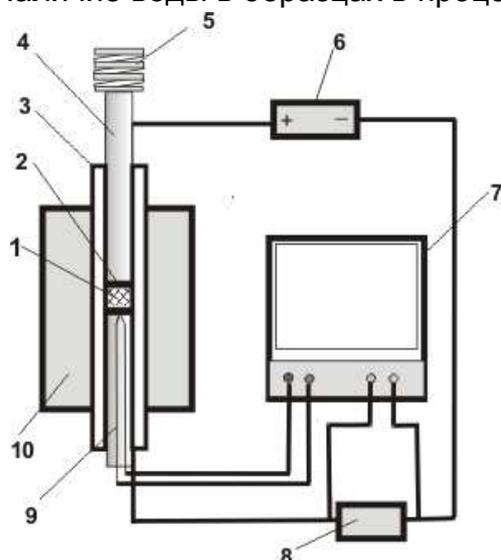


Рис.1. Схема установки измерения электропроводимости. 1 – образец; 2 – электроды; 3 – стеклянная трубка; 4 – керамическая трубка; 5 – пружина; 6 – стабилизатор постоянного напряжения; 7 – двухкоординатный самописец; 8 – магазин сопротивлений; 9 – термopара; 10 – печь

(«Specord 75IR»), а по ее окончании методом ДТА с одновременным измерением электропроводимости образцов в процессе нагрева. Как было установлено, наличие следов воды в адсорбированном виде или в виде кристаллогидратов, которое практически не проявлялось в виде эндотермических эффектов на кривых ДТА или потери массы на кривых ТГ, давало резкий всплеск проводимости образцов в интервале температуры $\approx 100\text{--}120^\circ\text{C}$ исчезающий по мере удаления воды. Этот факт позволял контролировать следы воды, которая может оказывать существенное влияние на электропроводимость изучаемых систем. ДТА-кривые записывались на установке, описанной в [7], при скорости нагрева 13 град/мин с использованием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве эталона.

Для измерения электропроводимости на постоянном токе использовали установку, схема которой представлена на рис.1. Основной частью установки являлась

измерительная ячейка, состоящая из стеклянной трубки (3), которая с обоих концов закрывалась керамическими трубками (4) с прикрепленными на них

электродами (2). Между электродами помещались порошкообразные образцы. Возможное изменение контакта между образцом и электродами в процессе нагрева обеспечивалось пружиной (5). До температуры $< 300^{\circ}\text{C}$ материал электрода (нержавеющая сталь, никель, платина) не оказывал влияния на результаты измерений. При измерениях до более высоких температур применялась платина. Внешняя цепь, соединяющая электроды, представляла последовательно соединенные стабилизатор постоянного напряжения Б5-46, измерительную ячейку и образцовое сопротивление 100 кОм. Падение напряжения на образцовом сопротивлении регистрировали двухкоординатным самописцем Н-307 в координатах температура–напряжение. Отношение напряжения к величине образцового сопротивления представляет собой ток проводимости. По величинам падения напряжения на ячейке, длины, площади сечения образца и тока проводимости рассчитывалась проводимость образца (σ). Измерения на переменном токе проведены с использованием точного полуавтоматического моста ВМ485 (TESLA) при частоте 1кГц. Образцы представляли собой прессованные таблетки диаметром 10 мм и высотой 5–7 мм.

Как известно [4], температурная зависимость ионной проводимости выражается уравнением:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (1)$$

После преобразования уравнения (1) к виду

$$\ln \sigma T = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

следует, что в координатах $\ln(\sigma T) - 1/T$ кривые зависимости проводимости от температуры должны линеаризоваться. Это позволяет определить эффективную энергию активации термически активированного процесса проводимости, которая, по сути, представляет сумму энергий активации процессов образования носителей заряда и их подвижности.

Экспериментально, путем сравнения кривых ДТА и электропроводимости (или сопротивления ячейки) установлено, что все изученные соли можно разделить на две группы. В первой группе солей увеличение проводимости совпадает с фазовыми превращениями соли. Типичным представителем этой группы является RbNO_3 . При нагревании соль претерпевает три твердофазных перехода (табл.1), что четко проявляется на кривой ДТА (рис.2,а), и плавление при 310°C . Кривая уменьшения электрического сопротивления (увеличения проводимости) имеет несколько участков, каждый из которых относится к соответствующему переходу. Достаточно близко к фазовому переходу проявляется проводимость у NaNO_3 (табл.1). Представителями второй группы являются нитраты калия и цезия, а также галогениды лития. Проводимость KNO_3 и CsNO_3 существенно увеличивается в промежутке между температурой фазового перехода и температурой плавления солей (рис.2,б, табл.1).

Таблица 1. Температурная зависимость электропроводимости нитратов и галогенидов щелочных металлов и температуры фазовых превращений

LiNO ₃		NaNO ₃		KNO ₃		RbNO ₃	
T, °C	$\sigma, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	T, °C	$\sigma, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	T, °C	$\sigma, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	T, °C	$\sigma, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$
204	$1,25\cdot 10^{-07}$	222	$1,25\cdot 10^{-07}$	187	$2,51\cdot 10^{-07}$	164	$3,19\cdot 10^{-06}$
207	$2,51\cdot 10^{-07}$	232	$5,05\cdot 10^{-07}$	212	$5,05\cdot 10^{-07}$	197	$1,06\cdot 10^{-05}$
217	$1,02\cdot 10^{-06}$	239	$1,28\cdot 10^{-06}$	237	$1,15\cdot 10^{-06}$	210	$1,45\cdot 10^{-05}$
219	$1,54\cdot 10^{-06}$	246	$2,36\cdot 10^{-06}$	285	$6,18\cdot 10^{-06}$	217	$1,41\cdot 10^{-05}$
229	$2,91\cdot 10^{-06}$	256	$5,56\cdot 10^{-06}$	310	$1,49\cdot 10^{-05}$	227	$1,54\cdot 10^{-05}$
232	$6,17\cdot 10^{-06}$	271	$1,89\cdot 10^{-05}$	322	$4,09\cdot 10^{-05}$	251	$2,35\cdot 10^{-05}$
244	$6,36\cdot 10^{-05}$	280	$3,33\cdot 10^{-05}$	334	$9,71\cdot 10^{-05}$	263	$3,20\cdot 10^{-05}$
253°C	плавление	278°C 307°C	фаз. переход плавление	128,8°C 334°C	фаз. переход плавление	164°C 220°C 283°C 310°C	фаз. переход фаз. переход фаз. переход плавление
CsNO ₃		LiCl		LiF			
T, °C	$\sigma, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	T, °C	$\sigma, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	T, °C	$\sigma, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$		
214	$5,05\cdot 10^{-07}$	244	$2,51\cdot 10^{-07}$	376	$2,51\cdot 10^{-07}$		
239	$1,55\cdot 10^{-06}$	268	$7,61\cdot 10^{-07}$	400	$3,78\cdot 10^{-07}$		
263	$3,76\cdot 10^{-06}$	292	$2,02\cdot 10^{-06}$	424	$6,33\cdot 10^{-07}$		
287	$7,80\cdot 10^{-06}$	316	$4,95\cdot 10^{-06}$	471	$1,41\cdot 10^{-06}$		
311	$1,62\cdot 10^{-05}$	340	$1,17\cdot 10^{-05}$	494	$5,56\cdot 10^{-06}$		
336	$3,47\cdot 10^{-05}$	365	$2,41\cdot 10^{-05}$	588	$4,43\cdot 10^{-05}$		
359	$6,63\cdot 10^{-05}$	389	$4,90\cdot 10^{-05}$	612	$7,34\cdot 10^{-05}$		
		413	$8,70\cdot 10^{-05}$	635	$1,11\cdot 10^{-04}$		
154°C 409°C	фаз. переход плавление	610°C	плавление	849°C	плавление		

Галогениды лития не имеют полиморфных превращений, но фиксируемая температура электропроводимости значительно ниже температуры плавления солей.

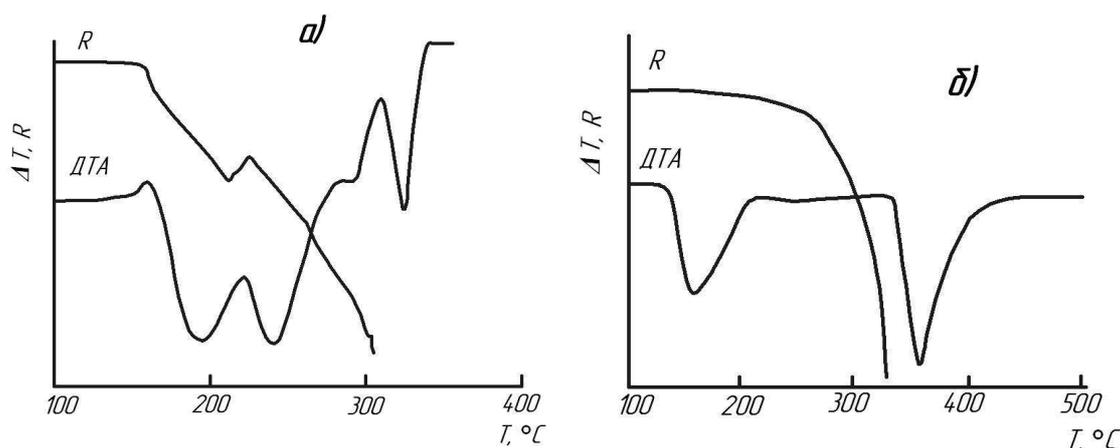


Рис. 2. Кривые ДТА и изменения электрического сопротивления (R) при нагреве нитратов рубидия и калия. а) RbNO₃; б) KNO₃

Исходя из величин проводимости (табл.1), можно сделать вывод, что изученные соли выступают в роли классических твердых ионных проводников, а их термически активированная проводимость обусловлена образованием дефектов кристаллической структуры.

На рис.3 представлены температурные зависимости проводимости LiF на постоянном и переменном токе в режиме нагревания. Как видно, зависимости представляют собой прямые практически с одинаковым углом наклона.

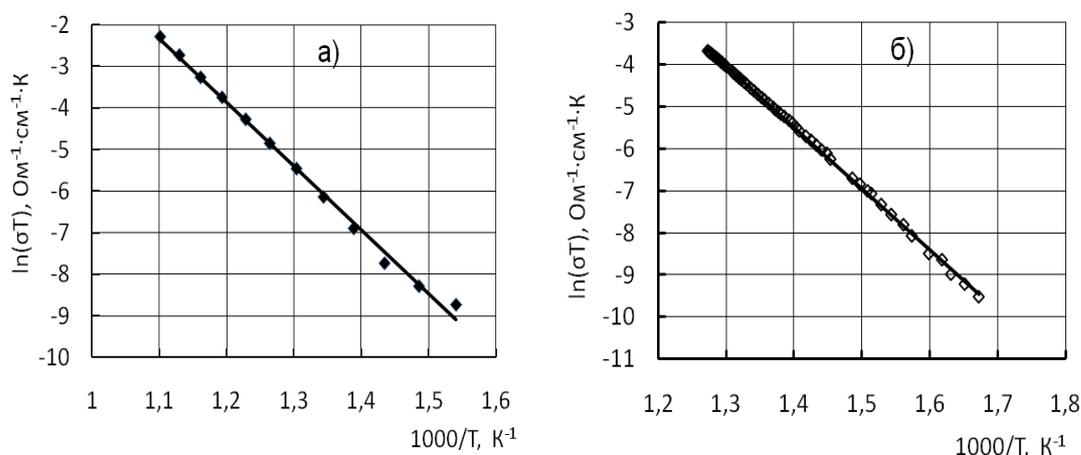


Рис.3. Температурные зависимости проводимости σ LiF в режиме нагревания. а) постоянный ток, напряжение 1В, поликристаллический образец; б) переменный ток, частота 1 кГц, образец – таблетка, плотность 2,22 г/см³

Найденные значения энергии активации и предэкспоненциального фактора при измерении на постоянном и переменном токе составили, соответственно: $E = 127,2$ и $121,0$ кДж/моль; $\ln A = 14,5$ и $14,9$. Следует отметить, что рост проводимости спрессованных образцов на переменном токе, наблюдается при более низких температурах. Вероятно, что одной из причин этого является понижение сопротивления на границах зерен.

В табл.2 приведены результаты обработки экспериментальных кривых проводимости солей от температуры по уравнению (2) и линеаризованных в координатах $\ln(\sigma T) - 1/T$ (рис.4).

Таблица 2. Кинетические характеристики процесса проводимости солей щелочных металлов в поликристаллических образцах

Соль	$-\Delta H_{298}$ кДж/моль [8]	$-\Delta G_{298}$ кДж/моль [8]	ΔS_{298} Дж/моль·К [9]	Энергия активации, E		Коэф. корреляции (по ур-ю 2)
				кДж/моль	эВ	
LiNO ₃	482,3	389,5	105,51	302, 6±3,2	3,1	0,98
NaNO ₃	466,7	365,9	116,39	207,5±1,2	2,2	0,99
KNO ₃	493,2	393,1	131,01	118,2±8,8	1,2	0,97
RbNO ₃ (I)	489,7	390,4	141,5	59,1±5,9	0,61	0,97
RbNO ₃ (II)	-	-	-	49,1±2,9	0,51	0,98
CsNO ₃	494,2	395,0	147,79	93,9±5,9	0,98	0,97
LiF	612,1	584,1	35,88	127,2±3,3	1,32	0,99
LiCl	408,3	384,0	58,2	107,2±1,6	1,12	0,99
LiBr	350,3	338,9	71,18	96,1±1,5	1,0	0,98

Как следует из приведенных данных, энергия активации термически активированных процессов в кристаллических решетках существенно уменьшается в ряду LiNO₃ – NaNO₃ – KNO₃ – RbNO₃ – CsNO₃. Однако выраженной зависимости между энергией активации и термодинамическими функциями (ΔH_{298} , ΔG_{298}) образования нитратов не наблюдается.

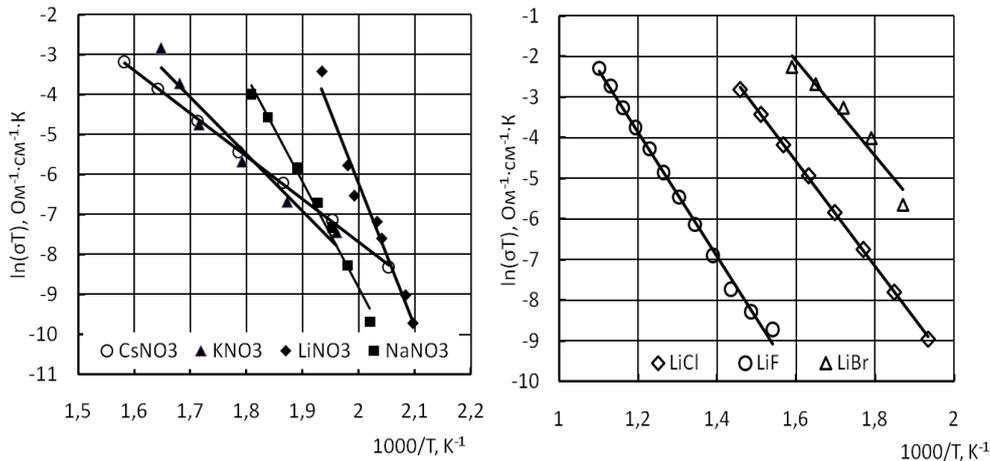


Рис.4. Температурные зависимости электропроводимости поликристаллических образцов солей щелочных металлов

Следовательно, изменение энергии активации обусловлено не столько энергетическими характеристиками

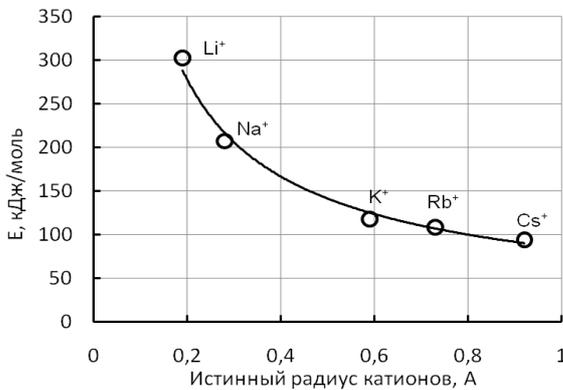


Рис.5. Зависимость энергии активации проводимости нитратов щелочных металлов от истинных радиусов катионов

В случае галогенидов лития изменению энтропийной составляющей значительно слабее. Вместе с тем, имеет место увеличение энергии активации от ΔH_{298} и ΔG_{298} образования галогенида (табл.2) и, соответственно, энергии кристаллической решетки соли (рис.7). Следовательно, в случае нитратов щелочных металлов определяющий вклад в термическое активирование их решеток вносит энтропийная составляющая, а в случае галогенидов лития энергетическая.

Таким образом, нитраты и галогениды щелочных металлов

образования нитратов, сколько энтропийной составляющей. Вероятно, этим обусловлена зависимость (рис.5) энергии активации термически активированных процессов в кристаллических решетках нитратов от размера катионов щелочных металлов, рассчитанных по максимуму плотности их внешнего электронного слоя [10].

Действительно, как видно на рис. 6 для нитратов наблюдается сильная зависимость энергии активации от энтропии образования нитрата щелочного металла.

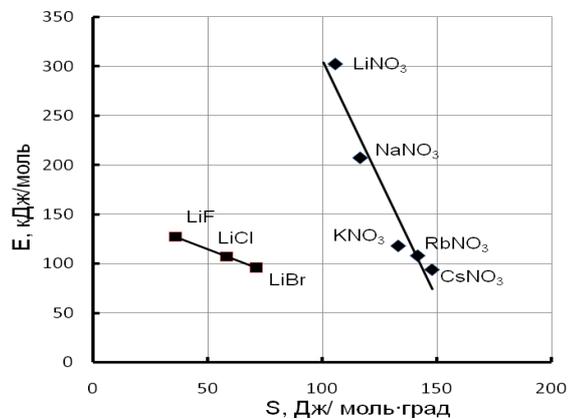


Рис.6. Зависимости энергии активации проводимости солей щелочных металлов от энтропии их образования. Для $RbNO_3$ приведена сумма энергий активации

вследствие термического активирования их кристаллических решеток и увеличения концентрации подвижных компонентов (ионов и дефектов) принципиально способны активировать оксидные соединения.

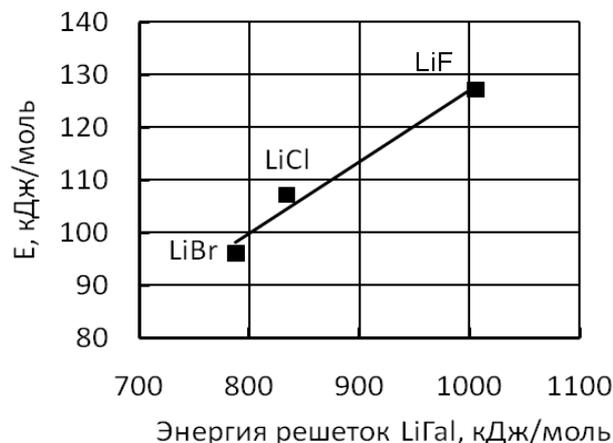


Рис. 7. Зависимость энергии активации проводимости галогенидов лития от энергии их кристаллических решеток

Реальная же ситуация будет определяться состоянием и параметрами кристаллической решетки взаимодействующего с ними оксида.

Авторы выражают благодарность проф. В.В. Приседскому за ряд ценных замечаний при подготовке рукописи к печати.

Литература

1. Журавлев Ю.Н. Природа электронных состояний и оптические свойства оксианионных соединений натрия / Ю.Н.Журавлев, Д.В. Корабельников // Физика твердого тела. — 2009. — Т. 5, вып. 1. — С. 65–72.
2. Алиев А.Э. Теплопроводность опала, заполненного ионным проводником LiIO_3 / А.Э.Алиев, Н.Х.Ахмеджанова, В.Ф. Криворотов, И.Н.Холманов, А.А.Фридман // Физика твердого тела. — 2003. — Т. 45, вып. 1. — С. 60–67.
3. Барышников С.В. Диэлектрические свойства кристаллических бинарных смесей KNO_3 - AgNO_3 в нанопористых силикатных матрицах / С.В. Барышников, Е.В.Чарная, А.Ю. Милинский, Е.В.Стукова, Tien Cheng, D. Michel // Физика твердого тела. — 2010. — Т. 52, вып. 2. — С. 365–369.
4. Вест А. Химия твердого тела. Т2. / Вест А. — М.: Мир, 1988. — 329 с.
5. Гуревич Я.Ю. Особенности термодинамики суперionных проводников / Я.Ю.Гуревич, Ю.И.Харкац // Успехи физических наук. — 1982. — Т. 136, вып. 4. — С. 693–728.
6. Куликовская О. В. Взаимодействие в системе $\text{CaO} - \text{LiNO}_3$ / О. В. Куликовская, В.В. Шаповалов // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2010. — Вип. 14(162). — С. 57–62.
7. Гороховский А.Н. Экспериментальное и теоретическое моделирование термического анализа / А.Н.Гороховский, В.В.Шаповалов // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2000. — Вып. 13. — С. 50–56.
8. Рабинович В.А. Краткий химический справочник / Рабинович В.А., Хавин Э.Я. — Л.: Химия, 1978. — 392 с.
9. Верятин У.Д. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. / У.Д. Верятин, А.П. Маширев, Н.Г. Рябцев и др.; ред. д.т.н. Зефирова. — М.: Атомиздат, 1965. — 462 с.
10. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 2 / Некрасов Б.В. — М.: Химия, 1973. — 688 с.

© Куликовская О.В., Шаповалов В.В., Ванін В.И., 2011

Надійшла до редколегії 28.02.2011 г.