

УДК 548.51

О.С. Халенов<sup>1\*</sup>, В.А. Колесников<sup>2</sup>, С.С. Касымов<sup>2</sup>, Я.Ж. Байсагов<sup>2</sup>, В.М. Юров<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт Высоких технологий, Казахстан, г. Алматы,<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова, Казахстан, г. Караганда

\*E-mail: otangaly@mail.ru

**Композитные твердые электролиты на основе сульфата калия и их применение**

**Аннотация.** В работе рассмотрены методы синтеза твердых электролитов на основе сульфата калия. Описаны их электрофизические характеристики и влияние на ионную проводимость влажности и наличия различных газов. На основе обнаруженных закономерностей разработаны и изготовлены опытные образцы приборов для измерения влажности зерна и анализа вредных газов.

**Ключевые слова:** синтез твердых электролитов, сульфат калия, ионная проводимость.

**Введение**

Электрофизика диэлектрических кристаллов является классическим разделом современной физики твердого тела. Изучение процессов пробоя, диэлектрической релаксации, сегнето-электрических и пьезоэлектрических свойств стимулировалось развитием энергетики, передачи электроэнергии на большие расстояния, электротехники и радиотехники [1-4]. Следующий этап, который продолжается в наше время, начался в 90-е годы прошлого столетия и связан с появлением литий-ионных аккумуляторов. Литий-ионные аккумуляторы – это относительно новый вид химических источников тока, быстро завоевавший мировой рынок. Они нашли широкое применение как миниатюрные источники тока для питания сотовых телефонов, портативных компьютеров, фотоаппаратов и других мобильных устройств. Совершенствование известных и разработка новых материалов для подобных устройств составляют одну из важнейших задач современной физической химии твердого тела, причём центральное место здесь занимают твёрдые материалы с подвижными ионами для электродов и электролитов – основной объект нового направления – ионики твёрдого тела [5-7].

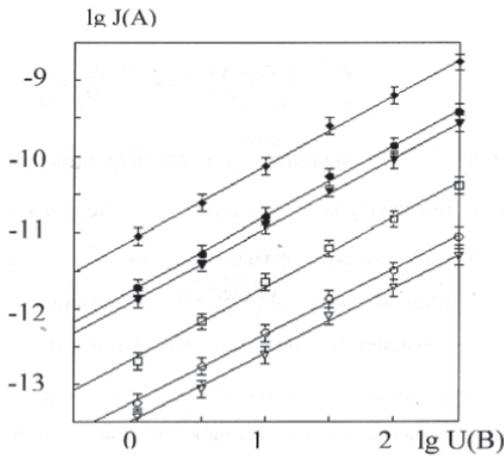
Объектами исследования данной работы являлись сульфат калия и композиты на его основе [8,9]. Анализ литературных данных показал, что ионный транспорт в сульфате калия экспериментально изучен недостаточно, результаты и их интерпретация противоречивы.

**Электрофизические характеристики чистых и активированных кристаллов сульфата калия и керамик на его основе**

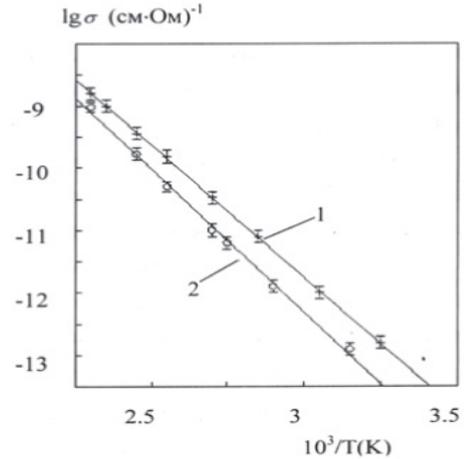
Мы провели измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) не активированного монокристалла  $K_2SO_4$  при 83°C и 130°C при наложении внешнего электрического поля вдоль разных кристаллографических направлений, которые определялись на установке ДРОН-УМ1. Измерения проводились перпендикулярном кристаллографической грани (021) направлении и вдоль двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости исходной грани. Результаты измерений приведены на рисунке 1. Из рисунка видно в интервале приложенных напряжений ВАХ линейны. Анизотропия проводимости наблюдается при разных температурах. При температуре 130°C ВАХ сульфата калия, измеренные вдоль разных направлений, практически параллельны в пределах доверительного интервала измерений. Отношение электропроводности вдоль разных кристаллографических направлений из этих данных составляет 3.3:1.7:1, что хорошо согласуется с теоретическими результатами. ВАХ не активированного кристалла  $K_2SO_4$ , измеренные при 83°C также линейны и практически параллельны таковым при 130°C. Отношение электропроводности вдоль разных направлений при 150В составляет 3.2:1.6:1. Следовательно, отношение проводимости вдоль разных кристаллографических направлений практически не зависит от температуры. Анализ полученных

результатов позволяет утверждать, что электропроводность сульфата калия в температурной области до 350°C определяется одним доминирующим

механизмом, который является структурно-чувствительным. Он связан с прыжковой диффузией ионов.



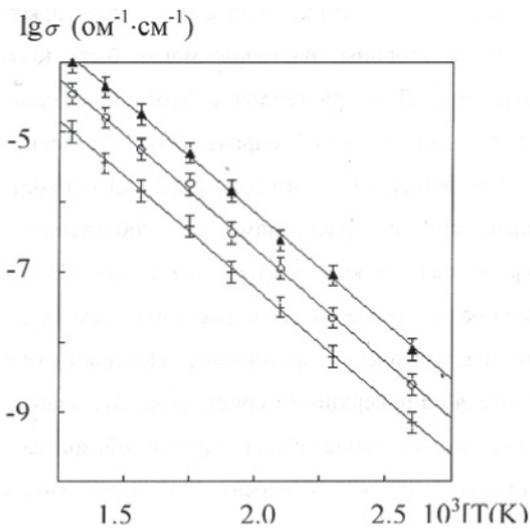
**Рисунок 1** – Вольт-амперная характеристика кристалла  $K_2SO_4$  вдоль разных направлений



**Рисунок 2** – Аррениусовские зависимости удельной объемной проводимости кристаллов  $K_2SO_4$  (1) и  $K_2SO_4-Cu^{2+}$  (2) вдоль направления С

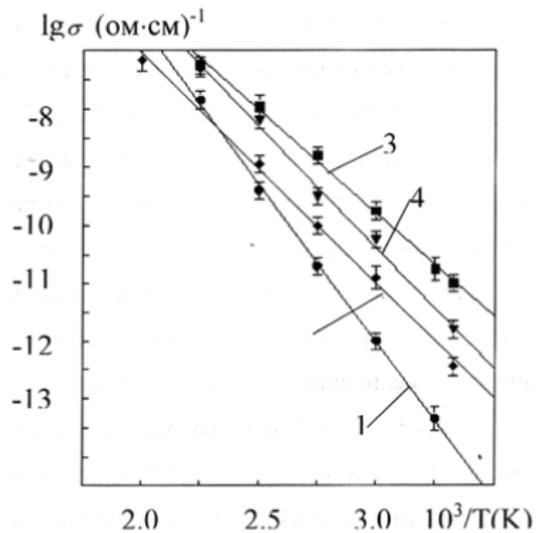
На рисунке 2 приведены зависимости удельной объемной проводимости кристаллов  $K_2SO_4$  и  $K_2SO_4-Cu^{2+}$ . Из рисунка 2 видно, что примесные ионы меди слабо влияют на проводимость монокристалла сульфата калия. Энергия активации проводимости чистого кристалла  $K_2SO_4$  состав-

ляет 0.8 эВ, а  $K_2SO_4-Cu^{2+}$  – 0.82 эВ. На рисунке 3 представлены температурные зависимости логарифма удельной проводимости таблеток сульфата калия, сульфата лития и калий-литий сульфата. В последней таблетке содержание сульфата лития составляет 3%.



1 –  $K_2SO_4$ ; 2 – 97%  $K_2SO_4$ +3%  $Li_2SO_4$ ; 3 –  $Li_2SO_4$ .

**Рисунок 3** – Аррениусовские зависимости удельной проводимости



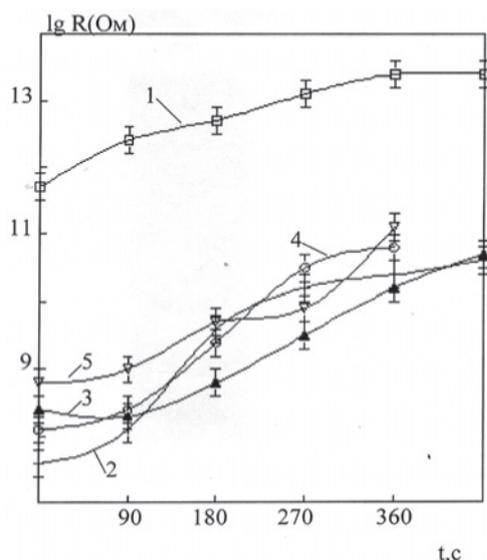
1 –  $x=4.9 \cdot 10^{-4}$ ; 2 –  $x=1.9 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $x=3 \cdot 10^{-2}$ ; 4 –  $x=1$ .

**Рисунок 4** – Аррениусовские зависимости удельных объемных проводимостей кристаллов  $K_2(SO_4)(1-x)(CrO_4)_x$

Из рисунка видно, что удельная проводимость сульфата калия почти на порядок меньше, чем у сульфата лития. Добавление 3%  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  в  $\text{K}_2\text{SO}_4$  приводит к возрастанию измеряемого параметра почти в три раза.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  образует непрерывный ряд твердых растворов с  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Результаты по измерению объемной проводимости  $\text{K}_2(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{CrO}_4)_x$  приведены на рис. 4.

### Влияние внешней среды на электрофизические свойства композитов на основе сульфата калия

Выбор системы  $\text{K}_2\text{SO}_4$ - $\text{BaSO}_4$  обусловлен тем, что твердые электролиты на их основе не растворимы в кислотных и щелочных средах. Получаемые на основе этих соединений керамики механически более прочные, чем описанные выше. На рис. 5 показана кинетика изменения



1 –  $x=1$ ; 2 –  $x=0.05$ ; 3 –  $x=0.2$ ; 4 –  $x=0.4$ ; 5 –  $x=0.6$ .

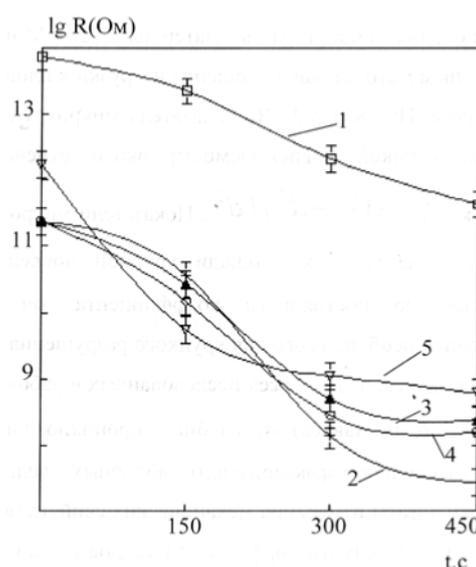
**Рисунок 5** – Кинетика изменения сопротивления керамик  $\text{K}_{2(1-x)}\text{Ba}_x\text{SO}_4$  при напуске в измерительную камеру сухого воздуха

### Датчики влажности зерна и газоанализаторы вредных газов на основе керамик сульфата калия

Актуальность разработки датчика влажности зерна состоит в том, что, в Казахстане около 90 тысяч сельхозформирований, занимающихся производством зерновых. В Казахстане нет производства датчиков влажности, особенно

сопротивления для таблеток сульфата бария. Температура измерения  $20^\circ\text{C}$ . Видно, что при напуске “сухого” воздуха в измерительную камеру сопротивление растёт, и достигает насыщения через 360 с. При напуске в систему “влажного” воздуха сопротивление уменьшается. Насыщение достигается через 450 с. На рис. 6 приведены аналогичные кривые для различного содержания в керамиках сульфата бария.

Из приведенных результатов видно, что все керамики имеют проводимость, чувствительную к влажности воздуха. По мере роста содержания сульфата калия чувствительность к влаге у керамик возрастает. Для  $\text{BaSO}_4$  получено, что при смене атмосферы в измерительной камере за 6 минут сопротивление меняется на два порядка. Для керамик состава  $\text{K}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{SO}_4$  за такой же период сопротивление меняется на 4 порядка.



1 –  $x=1$ ; 2 –  $x=0.05$ ; 3 –  $x=0.2$ ; 4 –  $x=0.4$ ; 5 –  $x=0.6$ .

**Рисунок 6** – Кинетика изменения сопротивления керамик  $\text{K}_{2(1-x)}\text{Ba}_x\text{SO}_4$  при напуске в измерительную камеру влажного воздуха

переносных, работающих в полевых условиях, на токах и элеваторах. В то же время Казахстан является крупнейшим производителем зерна в мире, а применяемая технология измерения влажности относится к 70-ым годам прошлого столетия. Разработанный нами прибор для измерения влажности зерна показан на рис. 7, а его технические характеристики в таблице.



**Рисунок 7** – Прибор для измерения влажности зерна в сборе



**Рисунок 8** – Газоанализатор вредных газов

**Таблица** – Технические характеристики нашего датчика влажности зерна

Характеристика измерения	Единица измерения	Пределы
Влажность	%	5 ÷ 90
Погрешность измерения	%	не более 0,5
Время измерения	мин	не более 2
Глубина погружения блока датчика	м	не менее 0,5
Масса датчика	кг	не более 1,5
Напряжение питания	В	9

Развитие химической промышленности (производство серной кислоты и др.), урановой и золотодобывающих отраслей (процесс цианидного выщелачивания) и ряд других в Казахстане ставит задачу производства большого количества газоанализаторов вредных газов. Разработанный нами твердоэлектrolитный газоанализатор вредных газов (рис. 8) предназначен для определения концентрации углекислого газа, сероводорода, диоксидов азота, серы, хлора, фосфинов, цианидов и аммиака.

### Литература

- 1 Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. – М.: Наука, 1977. – 346 с.
- 2 Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. – М.: Химия, 1978. – 312 с.

3 Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. – М.: Химия, 1982. – 320 с.

4 Вест А. Химия твердого тела, теория и приложения. – М.: Мир, 1988. – 336 с.

5 Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. Суперионные проводники. – М.: Наука, 1992.- 288 с.

6 Иванов-Шиц А.К., Мурын И.В. Ионика твердого тела: в 2 т. Т. 1. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. Ун-та, 2000. – 616 с.

7 Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты. – Новосибирск: изд-во Сибирского отделения РАН. – 2008. – 258 с.

8 Халенов О.С., Юров В.М. Электропроводность сульфата калия и твердых растворов на его основе // Вестник развития науки и образования. – 2007.- №6. – С. 3-6.

9 Халенов О.С., Юров В.М. Влияние внешней среды на электрофизические свойства композитов на основе сульфата калия // Научное обозрение. – 2007. –№6. – С. 15-19.

О.С. Халенов, В.А. Колесников, С.С. Касымов, Я.Ж. Байсагов, В.М. Юров

**Калий сульфаты негізіндегі қатты композитті электролиттер және олардың қолданылуы**

Жұмыста калий сульфаты негізіндегі қатты электролиттерді синтездеу әдістері қарастырылған. Олардың электрофизикалық қасиеттері және әртүрлі газ қоспаларымен ылғалдылықтың иондық өткізгіштікке әсері сипатталған. Анықталған заңдылықтар негізінде бидайдың ылғалдылығын және зиянды газдардың әсерін талдауға арналған аспаптар өңделіп жасалды.

**Түйін сөздер:** қатты электролиттердің синтезі, калийдың сульфаты, иондық өткізу қабілеті.

O.S. Halenov, V.A. Kolesnikov, S.S. Kasymov, J.Z. Bajisagov, V. M. Jurov

**Composit firm electrolits on the basis of kalium sulphate and their application**

In work methods of synthesis of firm electrolits on the basis of kalium sulphate are considered. Their electrophysical characteristics and influence on ionic conductivity of humidity and presence of various gases are described. On the basis of the found out laws pre-production models of devices for measurement of humidity of grain and the analysis of harmful gases are developed and made.

**Keywords:** synthesis of solid electrolytes, potassium sulfate, ionic conductivity.