**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ РАЗРЯДОВ НА ЭНЕРНГИЮ АКТИВАЦИИ ПРОВОДИМОСТИ РАСПЛАВА ПЕРХЛОРАТА ЛИТИЯ**

Гаджиев С.М.

*Дагестанский государственный университет, Россия,367009, Махачкала, Тахо-Годи, 143. E-mail* [*sindbad43@mail.ru*](mailto:sindbad43@mail.ru)

Перхлорат литияиспользуется как окислитель в пиротехнических составах, как источник кислорода, как электролит в литиевых батареях, как компонент твердого ракетного топлива и т.д. Представляет интерес исследование транспортных свойств LiClO4, активированных высоковольтными импульсными разрядами (ВИР).

В целях выяснения влияния высоковольтных разрядов на характер межчастичного взаимодействия в перхлорате лития была исследована температурная зависимость его низковольтной проводимости до и после подачи высоковольтных импульсов. Эти результаты приведены на рис.1. Проводимость расплава измерялась при охлаждении до 473 К со скоростью 0,5 К/мин измерителем иммитанса Е7-23 при частоте 10 кГц.



Рис.1. Температурная зависимость логарифма проводимости LiClO4 от обратной температуры: 1 – до подачи высоковольтных импульсов; 2, 3, 4 – после подачи одиночных высоковольтных импульсов с амплитудами 3,6; 4,1; 5,4 кВ соответственно.

Видно, что проводимость расплава с понижением температуры практически уменьшается линейно (в пределах Т = Тпл +100 К). При Т = 520 К (точка плавления) проводимость резко падает, причем, в неактивированном высоковольтными импульсами расплаве, практически до нуля (кривая 1). Температурная зависимость проводимости активированного расплава также подчиняется линейному закону, но температурный коэффициент в этом случае увеличивается. Чем выше уровень активации (амплитуда импульсного напряжения), тем больше температурный коэффициент проводимости, т.е. увеличивается угол наклона на кривых lnσ - 1/T, а, следовательно, энергия активации проводимости. На рис.2 приведена зависимость энергии активации проводимости в зависимости от амплитуды импульсного напряжения. Энергия активации высоковольтной предельной электропроводности (0,123 эВ) в 1,5 раза больше низковольтной (0,082 эВ).

При охлаждении активированного расплава наблюдается заметная проводимость в твердой фазе. Особенно она ощутима, когда амплитуда импульсного напряжения, поданного на расплав, была равно 5,4 кВ (кривая 4). Это свидетельствует о том, что при затвердевании активированный расплав в твердой фазе сохраняет заметную дефектность структуры (подобно переохлажденной жидкости), в результате чего в этой фазе проводимость не падает резко до нуля, а уменьшается с заметным наклоном.



Рис.2. Зависимость энергии активации проводимости расплавленного перхлората лития от амплитуды импульсного напряжения.

Автокомплексная модель, предложенная для галогенидов щелочных металлов [1], применима и к перхлорату лития. Структуру расплава LiClO4 символически представляется формулой

 (1)

где n – первое координационное число, близкое к 4, *V0* - вакансии нулевого порядка. В слабых полях перенос заряда осуществляется ионами лития, находящимися во второй координационной сфере. Вклад комплексных ионов в проводимость незначителен. С увеличением напряженности электрического поля дрейфовая скорость ионов Li+ возрастает так, что на его пути не успевает создаваться ионная атмосфера, т.е. снимается релаксационное торможение, и подвижность ионов достигает предельного значения. Дальнейшее увеличение поля приводит к разрушению комплексных ионов, возможно ударным механизмом, и концентрация носителей увеличивается.

Следуетполагать, что при разрушении автокомплексных ионов (при неизменном объеме) среднестатистическое расстояние между ионами Li+ и ClO4- уменьшается. Это приводит к увеличению энергии взаимодействия и, следовательно, энергии активации проводимости.

Данные рис. рис.1 показывают, что наведенная высоковольтными разрядами избыточная проводимость (разность между электропроводностью активированного расплава и исходной низковольтной электропроводностью) в перхлорате лития сохраняется длительное время (ВИР – активация). Это означает, что расплав “запоминает” электрическое поле (эффект “памяти”). На рис. рис.3 приведены характерные релаксационные кривые при температурах 553 и 573 К. Как видно, наибольшее изменение наведенной избыточной проводимости, наведенной сильным полем, наблюдается в начальный момент времени после импульсного разряда. Через 2 – 3 минут релаксационные кривые подчиняются кинетическому уравнению первого порядка (линейный участок на релаксационных кривых lnσ(t))

 (1)

где *σ(t)* – электропроводность активированного расплава в момент времени t после ВИР, *σ(0)* – значение электропроводности, экстраполированное к моменту времени t = 0 из линейного участка релаксации, *τ* - время релаксации избыточных носителей заряда или время жизни неравновесных носителей заряда.



Рис.3. Изменение ln(σ/σ0) перхлората лития во времени после ВИР: 1 – 2,62; 2 – 3,54; 3 – 5,5 кВ (553 К); 4 – 3,0; 5 – 3,4; 6 – 3,7 кВ (573 К).

На линейных участках ln(σ/σ0) – t методом наименьших квадратов оценено время релаксации. С точностью до 2,5 % оно не зависело от амплитуды импульсного напряжения, а определяется температурой. Полученные результаты приведены в таблице 1. С увеличением температуры время релаксации увеличивается, что связано с уменьшением вязкости расплава с температурой.

В работе [2] приведен подробный анализ возможных причин роста проводимости солевых расплавов при высоковольтных импульсных разрядах. Это: 1) возникновение электронной составляющей проводимости, вследствие авто – и термо - электронной эмиссии; 2) электролиз - выделение щелочного металла на катоде; 3) тепловые эффекты, связанные с ВИР; 4) возможное разложение электролита; 5) рост подвижности носителей, вследствие снятия релаксационного торможения; 6) увеличение концентрации носителей заряда. Причиной ВИР – активации расплавленного перхлората лития в области беспробойных разрядов является рост концентрации и подвижности носителей тока при сохранении электролитической природы проводимости вследствие распада комплексных ионов на простые и более подвижные ионы. Вклад остальных причин оказывается не существенным.

Таблица 1. Время релаксации неравновесных носителей в LiClO4

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Электролит | Т, К | τср ⋅10-4, с | δ, % |
| LiClO4 | 553 | 2,21 | 3,1 |
| 573 | 2,55 | 3,4 |
| 593 | 2,92 | 3,6 |

Уровень активации расплава оказывается тем выше, чем больше сообщенная удельная энергия разряда. Одновременно с процессом активации происходит и рекомбинация связей с восстановлением комплексных группировок. Чем ближе система походит к энергетически выгодному равновесному состоянию, тем медленнее происходит и рекомбинация, подчиняющаяся уравнению реакции первого порядка (1).

При подаче высоковольтных импульсных разрядов система переходит в сильнонеравновесное состояние. Постразрядовая релаксация электропроводности обусловлена последующей рекомбинацией простых ионов в комплексные с восстановлением равновесной структуры расплава. Длительное сохранение избыточной проводимости или медленная ее релаксация означает медленное восстановление исходной, равновесной структуры расплава с восстановлением равновесного распределения комплексных группировок различного состава через последовательность все более или менее устойчивых метастабильных состояний по схеме

 (2)

где М = Li, X = ClO4.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 12-03-96500 р\_юг\_а

**ЛИТЕРАТУРА**

1. М.В.Смирнов, О.М.Шабанов, А.П. Хайменов. Электрохимия. **2** №11 (1966) 1240.

2. Гаджиев С.М., Шабанов О.М., Салихова А.М., Гаджиев А.С., Джамалова С.А., Эфендиева Г.С. Электрохимия. **45** № 2 (2009) 215