

УДК 531.19

**Р. Н. Ласовский, Г. С. Бокун**

Белорусский государственный технологический университет

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ИМПЕДАНСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ТОКОПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ**

Решается задача об установлении механизма электропереноса в электропроводящей керамике. Керамика рассматривается как последовательность областей, состоящих из объемных и межзеренных участков с различными коэффициентами диффузии. Процессы переноса заряда в каждой из областей описываются уравнениями Нернста – Планка – Пуассона. Получены выражения, определяющие активную и реактивную составляющие импеданса, необходимые для построения диаграммы Найквиста, на которой, согласно экспериментальным данным, наблюдается один или три экстремума. Получено бикубическое уравнение, решая которое можно найти области изменения параметров, соответствующие наличию одного или трех экстремумов на диаграмме Найквиста. Построены диаграммы Найквиста, из которых видно, что по мере увеличения  $\beta$  (отношение коэффициентов диффузии в межзеренном и объемном участках) сперва кривая в области высоких частот, соответствующая импедансу в объеме зерен, начинает увеличивать свой вклад в диаграмму Найквиста, затем становится превалирующей, а после превышения параметром  $\beta$  граничного значения переходит в кривую с одним экстремумом. По мере приближения параметра  $\beta$  к единице диаграмма Найквиста приближается к идеальному полукругу, поскольку при  $\beta = 1$  объем зерна и межзеренная граница становятся неразличимыми с точки зрения электротранспортных свойств.

**Ключевые слова:** электропроводящая керамика, уравнения Нернста – Планка – Пуассона, импеданс, коэффициент диффузии, диаграмма Найквиста.

**R. N. Lasovsky, G. S. Bokun**

Belarusian State Technological University

**MODELING OF THE CONDUCTIVE CERAMICS IMPEDANCE  
CHARACTERISTICS**

The problem of establishing the electromigration mechanism in conductive ceramics is solved. Ceramics is regarded as a sequence of bulk and grain domains with different diffusion coefficients. Charge transfer processes in each of the areas are described by the Nernst – Planck – Poisson equations. The expressions defining active and reactive impedance components, which are required to draw a Nyquist plot, are obtained. According to experimental data, the plot shows one or three extrema. The bicubic equation defining the range of parameters corresponding to one or three extrema in the Nyquist plot is obtained. Nyquist plots are drawn showing that, as  $\beta$  (the ratio of diffusion coefficients in the grain and bulk domains) increases, the curve at high frequencies corresponding to the impedance of the grain bulk begins to increase its contribution to the Nyquist plot. Then the curve becomes prevalent and, as  $\beta$  exceeds the limit, becomes a curve with a single extremum. As  $\beta$  approaches one, the Nyquist plot becomes similar to a perfect semicircle, because when  $\beta = 1$ , the grain and bulk domains become indistinguishable in terms of electrical transport properties.

**Key words:** conductive ceramics, Nernst – Planck – Poisson equations, impedance, diffusion coefficient, Nyquist plot.

**Введение.** В современных литиевых батареях применяются жидкие полимерные материалы. Переход на использование твердых электролитов позволит повысить экологичность и безопасность эксплуатации таких источников энергии. Однако ионная проводимость имеющихся в настоящее время твердых электролитов недостаточна для их эффективного использования. Поэтому работы, направленные на повышение ионной проводимости твердых литий-проводящих керамических материалов, актуальны [1, 2].

Решается задача об установлении механизма электропереноса в электропроводящих керамиках. Из-за присутствия высокоподвижных ионов, например, лития или кислорода, исследуемые вещества относятся к интеркаляционным соединениям, подходящим инструментом изучения которых является теория решеточных систем [3–5]. Для описания материалов с микрорешеточной структурой используется теория переходного слоя, определяющая межзеренную границу как отдельную фазу с отличающимся коэффициентом диффузии.

**Импеданс электрокерамики.** Рассматривая керамику как последовательность областей, состоящих из объемных и межзеренных участков, импеданс системы можно определить как

$$Z(\omega) = Z_v(\omega) + Z_s(\omega), \quad (1)$$

где  $Z_v$  и  $Z_s$  – комплексные сопротивления соответствующих участков среды.

Различие свойств в каждом из случаев будем передавать через различные значения коэффициентов диффузии  $D_v$  и  $D_s$ , принимая, что процессы переноса заряда в каждой из областей описываются уравнениями Нернста – Планка – Пуассона:

$$I = -qD \left( \frac{\partial \rho}{\partial x} - C_q \int_0^x \rho(x) dx \right), \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - C_q \rho \right), \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{C_q \rho}{\gamma_T}, \quad (4)$$

$$C_q = \frac{\beta q^2}{\varepsilon \varepsilon_0 h} \gamma_T, \quad \gamma_T = \left( \frac{\partial \beta \mu}{\partial \rho_{eq}} \right)^{-1}. \quad (5)$$

В соотношениях (2)–(5) пространственная переменная  $x$  определена в единицах  $h$  ( $h$  – параметр решетки);  $q$  – эффективный заряд частиц;  $D$  – коэффициент диффузии;  $\rho$  – отклонение заселенности узлов решетки от равновесного значения  $\rho_{eq}$ ;  $\beta = 1 / kT$  ( $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура);  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon_0$  – электрические постоянные среды и вакуума соответственно;  $\gamma_T$  – электрохимическая емкость;  $\mu$  – химический потенциал потокообразующих частиц. Электрический потенциал  $U$  представлен в безразмерном виде как  $\varphi = Uq\beta$ .

Интегрируя уравнение (3) после преобразования Лапласа, получим выражение, описывающее распределение плотности заряда по объему системы:

$$\rho(x, \omega) = C_1 \exp(\lambda x) + C_2 \exp(-\lambda x), \quad (6)$$

$$\lambda = \sqrt{i\omega^* + C_q}, \quad (7)$$

$$\omega^* = \frac{\omega}{D}. \quad (8)$$

Рассмотрим случай однородной ограниченной среды, обозначив через  $L$  характерный линейный размер и выбрав начало отсчета в центре образца. Из условий симметрии и равенства суммарного заряда в системе нулю записываем граничное условие  $\rho(0) = 0$  при  $x = 0$ .

Тогда выражение (6) принимает вид

$$\rho(x, \omega) = C_1 (\exp(\lambda x) - \exp(-\lambda x)). \quad (9)$$

Соотношение (9) удовлетворяет упомянутому требованию на границах:

$$-\rho \left( -\frac{L}{2} \right) = \rho \left( \frac{L}{2} \right). \quad (10)$$

Теперь, используя уравнение (4) и соответствующие граничные условия, получим, что разность потенциалов, определяющуюся распределением заряда в соответствии (6), можно найти по формуле

$$\Delta \varphi = -\frac{C_q}{\gamma_T} \int_{-L/2}^{L/2} dx \int_{-L/2}^x \rho(y) dy. \quad (11)$$

Область интегрирования в выражении (11) представлена на рис. 1.

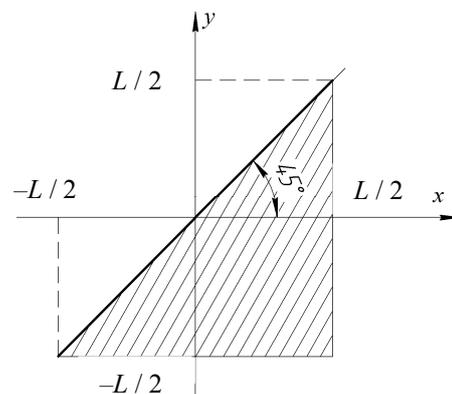


Рис. 1. Область интегрирования переменных

Заменяя пределы интегрирования в формуле (11), получим:

$$\begin{aligned} \Delta \varphi &= -\frac{C_q}{\gamma_T} \int_{-L/2}^{L/2} \rho(y) dy \int_y^L dx = \\ &= -\frac{C_q}{\gamma_T} \int_{-L/2}^{L/2} (L-y) \rho(y) dy. \end{aligned} \quad (12)$$

С учетом условия электронейтральности системы в целом окончательно запишем:

$$\Delta \varphi = \frac{C_q}{\gamma_T} \int_{-L/2}^{L/2} x \rho(x) dx = \frac{2C_q}{\gamma_T} \int_0^{L/2} x \rho(x) dx. \quad (13)$$

Из соотношения (9) видно, что для вычисления  $\Delta \varphi$ , согласно выражению (13), можно использовать формулу

$$\int_0^x x e^{\lambda x} dx = \frac{1}{\lambda^2} + \frac{x e^{\lambda x}}{\lambda} - \frac{e^{\lambda x}}{\lambda^2}. \quad (14)$$

Используя (14) в (13) с учетом (9), имеем:

$$\Delta\varphi = \frac{2C_q}{\gamma_T} C_1 \left( \frac{L}{2} \frac{e^{\lambda L/2}}{\lambda} - \frac{e^{\lambda L/2}}{\lambda^2} + \frac{L}{2} \frac{e^{-\lambda L/2}}{\lambda} + \frac{e^{-\lambda L/2}}{\lambda^2} \right), \quad (15)$$

или

$$\Delta\varphi = \frac{2C_q C_1 L}{\gamma_T \lambda} \left( \cosh\left(\frac{\lambda L}{2}\right) - \frac{1}{\lambda L} \sinh\left(\frac{\lambda L}{2}\right) \right). \quad (16)$$

Выражение, определяющее электросопротивление  $Z(\omega)$ , получим, разделив разность потенциалов, определяемую соотношением (16), на величину тока, создаваемого этим напряжением.

Для нахождения величин тока используем выражение (2), преобразовав последнее с учетом граничных условий, записанных в форме (10). Тогда

$$I(\omega) = -D \left( \frac{\partial \rho}{\partial x} - C_q \int_{-L/2}^x \rho(x) dx \right). \quad (17)$$

Соответственно, величина тока в приэлектродной области будет иметь вид

$$I_{el} = I \left( x = -\frac{L}{2} \right) = -D \left. \frac{\partial \rho}{\partial x} \right|_{x=-L/2}. \quad (18)$$

С учетом выражения (6)

$$\begin{aligned} I_{el} &= -C_1 D \lambda \left( \exp\left(-\lambda \frac{L}{2}\right) + \exp\left(\lambda \frac{L}{2}\right) \right) = \\ &= -2C_1 D \lambda \cdot \operatorname{ch}\left(\frac{\lambda L}{2}\right). \end{aligned} \quad (19)$$

Умножив (16) на  $\beta q$ , получим после деления разности потоков на (19) зависимость импеданса от  $\omega$ :

$$Z(\omega) = \frac{\beta q C_q L}{D \lambda^2 \gamma_T} \left( 1 - \frac{1}{\lambda L} \operatorname{th}\left(\frac{\lambda L}{2}\right) \right). \quad (20)$$

Рассмотрим поведение функции (20) при  $L \gg 1$ . С учетом (7) получим выражение для удельного сопротивления:

$$\rho(\omega) = \lim_{L \rightarrow \infty} \left( \frac{Z(\omega) h^2}{L} \right) = \beta q h^2 f(\omega), \quad (21)$$

где

$$f(\omega) = \frac{C_q}{\gamma_T (i\omega + C_q D)}. \quad (22)$$

Следовательно,

$$f' = \operatorname{Re} f(\omega) = \frac{C_q D}{(\omega^2 + C_q^2 D^2) \gamma_T}, \quad (23)$$

$$f'' = \operatorname{Im} f(\omega) = \frac{-\omega C_q}{(\omega^2 + C_q^2 D^2) \gamma_T}. \quad (24)$$

Диаграмма Найквиста при таких зависимостях имеет форму полуокружности:

$$\left( f' - \frac{1}{2D\gamma_T} \right)^2 + (f'')^2 = \left( \frac{1}{2\gamma_T D} \right)^2, \quad (25)$$

радиусом  $1/2\gamma_T D$  с центром на действительной оси в точке  $1/2\gamma_T D$ .

Рассмотрим возможные виды диаграмм Найквиста с учетом представления (1), согласно которому можно записать  $f(\omega)$  в виде суммы вкладов двух областей. Тогда с учетом (21)

$$f(\omega) = \left( \frac{1}{i\omega + c_q D_v} + \alpha \frac{1}{i\omega + c_q D_s} \right) C_q \frac{L_v}{\gamma_T}, \quad (26)$$

где

$$\alpha = \frac{L_s}{L_v}, \quad (27)$$

здесь  $L_s$  и  $L_v$  – линейные размеры зерна и межзеренной границы соответственно. Следовательно,

$$f''(\omega) = -\omega \left( \frac{1}{\omega^2 + d_v^2} + \frac{\alpha}{\omega^2 + d_s^2} \right), \quad (28)$$

$$f'(\omega) = \frac{d}{\omega^2 + d_v^2} + \alpha \frac{d_2}{\omega^2 + d_s^2}. \quad (29)$$

В соотношениях (28) и (29) введены обозначения

$$d_v = C_q D_v, \quad d_s = C_q D_s. \quad (30)$$

Вводя переменную

$$\beta = \frac{d_s}{d_v}, \quad (31)$$

приходим в (28) и (29) к двухпараметрической зависимости для активной и реактивной составляющих импеданса, имеющих вид

$$f''(\omega) = -\omega \left( \frac{1}{\omega^2 + 1} + \frac{\alpha}{\omega^2 + \beta^2} \right), \quad (32)$$

$$f'(\omega) = \frac{1}{\omega^2 + 1} + \frac{\alpha\beta}{\omega^2 + \beta^2}. \quad (33)$$

В формулах (32) и (33) осуществлена замена  $\omega / d_v$  на  $\omega$ .

Соотношения (32) и (33) определяют вид диаграммы Найквиста и качественное поведение в зависимости от соотношения параметров  $\alpha$  и  $\beta$ .

**Анализ вида импедансных спектров.** Согласно экспериментальным данным, на диаграмме наблюдается одна или три стационарные точки, в которых

$$\frac{df''}{df'} = 0. \quad (34)$$

Для исследования трансформации диаграмм в указанном смысле определим количество корней уравнения (34). Дифференцируя (32) по переменной  $\omega$ , получим:

$$-(1 + \omega^2)(\omega^2 + \beta^2)^2 - \alpha(1 + \omega^2)^2(\omega^2 + \beta^2) + 2\omega^2(\omega^2 + \beta^2)^2 + 2\omega^2\alpha(1 + \omega^2)^2 = 0. \quad (35)$$

Из бикубического уравнения (35) можно определить корни и найти области изменения параметров  $\alpha$  и  $\beta$ , соответствующие наличию одного (один экстремум и, следовательно, максимум на диаграмме Найквиста) или трех (два максимума и минимум) корней.

Результаты анализа количества корней представлены на рис. 2.

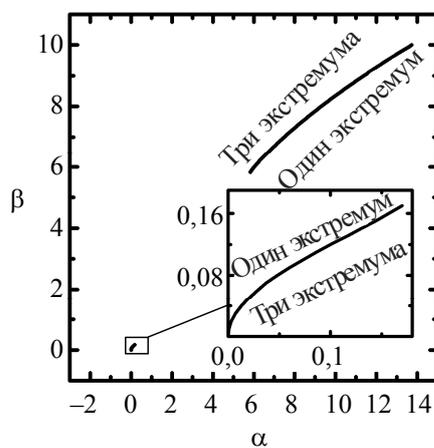


Рис. 2. Анализ количества корней уравнения (35)

Линия на рисунках разграничивает области разного количества корней. При малых значениях  $\alpha$  три корня наблюдаются при малых значениях  $\beta$ , тогда как при больших значениях  $\alpha$  ситуация противоположная, т. е. три корня наблюдаются при значениях  $\beta$  выше кривой. В области промежуточных значений  $\alpha$  ( $0,17 < \alpha < 5,9$ ) наблюдается только один действительный корень вне зависимости от значений коэффициента  $\beta$ . Наличие двух ветвей на рис. 2 объясняется симметрией

задачи при  $\alpha \rightarrow \alpha^{-1}$ ,  $\beta \rightarrow \beta^{-1}$ , что соответствует простому переобозначению рассмотренных двух областей, и поэтому имеет смысл исследовать лишь ситуации с  $\alpha < 1$ .

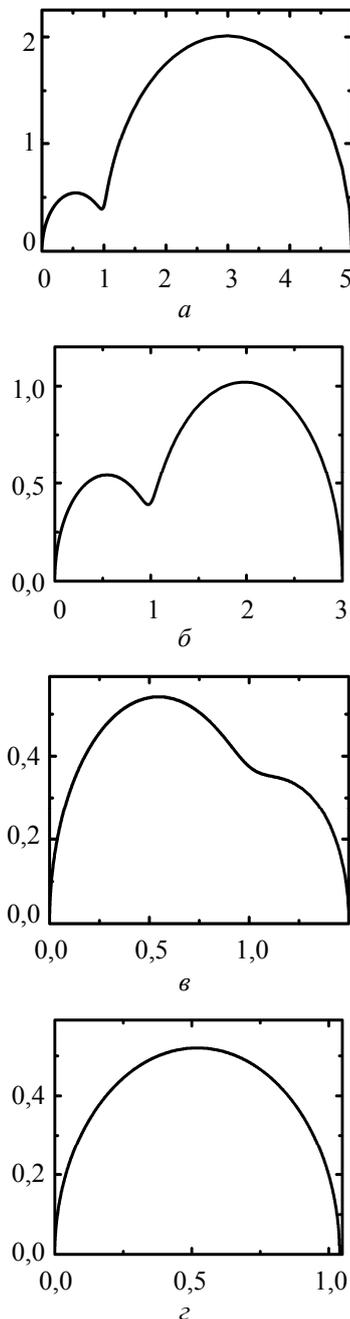


Рис. 3. Диаграммы Найквиста при различных значениях параметров. Вдоль горизонтальной оси отложена действительная часть импеданса, вдоль вертикальной — мнимая часть:

$$a - \alpha = 0,04, \beta = 0,01; \quad б - \alpha = 0,04, \beta = 0,02; \\ в - \alpha = 0,04, \beta = 0,08; \quad г - \alpha = 0,04, \beta = 1,0$$

На рис. 3 показаны диаграммы Найквиста при различных значениях параметров  $\alpha$  и  $\beta$ .

Из рис. 3 видно, что по мере увеличения параметра  $\beta$  (отношение коэффициентов диффузии)

сперва кривая в области высоких частот (малый полукруг на рис. 3, а), соответствующая импедансу объема зерен, начинает увеличивать свой вклад в диаграмму Найквиста (рис. 3, б), затем становится преобладающей, а после превышения параметром  $\beta$  граничного значения (примерно 0,75 при  $\alpha = 0,04$ ) переходит в кривую с одним экстремумом (рис. 3, в). По мере приближения параметра  $\beta$  к единице диаграмма Найквиста приближается к идеальному полукругу (рис. 3, г), поскольку при  $\beta = 1$  объем зерна и межзеренная граница становятся неразличимыми с точки зрения электротранспортных свойств и импеданс системы становится эквивалентным импедансу однородного слоя.

**Заключение.** Сопоставляя полученные в этой работе диаграммы Найквиста с экспериментальными импедансными спектральными зависимостями, можно находить такие важные характеристики токопроводящих керамик, как коэффициенты диффузии токонесущих ионов, химическую емкость, коэффициенты электропроводности в объеме и на границах зерен как для литий-, так и для кислородпроводящих систем. Таким образом, полученные зависимости позволяют не прибегать к электрическим схемам для интерпретации экспериментальных импедансных характеристик, а основываться непосредственно на уравнениях переноса, включающих уравнения диффузии, электропроводности и Нернста – Планка.

### Литература

1. Maier J. Ionic transport in nano-sized systems // *Solid State Ionics*. 2004. No. 175. P. 7–12.
2. Guo X., Wasser R. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria // *Progr. Mater. Sci.* 2006. No. 51. P. 151–210.
3. Вихренко В. С., Грода Я. Г., Бокун Г. С. Равновесные и диффузионные характеристики интеркаляционных систем на основе решеточных моделей: монография. Минск: БГТУ, 2008. 326 с.
4. Lasovsky R. N., Bokun G. S., Vikhrenko V. S. Phase transition kinetics in lattice models of intercalation compounds // *Solid State Ionics*. 2011. Vol. 188. P. 15–20.
5. Bokun G. S., Lasovsky R. N., Vikhrenko V. S. Nanostructurization caused by first order phase transitions in systems with hopping dynamics // *Solid State Ionics*. 2013. Vol. 251. P. 51–54.

### References

1. Maier J. Ionic transport in nano-sized systems. *Solid State Ionics*, 2004, no. 175. pp. 7–12.
2. Guo X., Wasser R. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria. *Progr. Mater. Sci.*, 2006, no. 51, pp. 151–210.
3. Vikhrenko V. S., Groda Ya. G., Bokun G. S. *Ravnovesnyye i diffuzionnyye kharakteristiki interkalyatsionnykh sistem na osnove reshetochnykh modeley: monografiya* [Equilibrium and diffusion characteristics of intercalation systems based on lattice models: monograph]. Minsk, BSTU Publ., 2008. 326 p.
4. Lasovsky R. N., Bokun G. S., Vikhrenko V. S. Phase transition kinetics in lattice models of intercalation compounds. *Solid State Ionics*, 2011, vol. 188, pp. 15–20.
5. Bokun G. S., Lasovsky R. N., Vikhrenko V. S. Nanostructurization caused by first order phase transitions in systems with hopping dynamics. *Solid State Ionics*, 2013, vol. 251, pp. 51–54.

### Информация об авторах

**Ласовский Руслан Николаевич** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической механики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lasovsky@tut.by

**Бокун Георгий Станиславович** – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры теоретической механики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gBokun@mail.ru

### Information about the authors

**Lasovsky Ruslan Nikolaevich** – Ph. D. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, the Department of Theoretical Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lasovsky@tut.by

**Bokun George Stanislavovich** – Ph. D. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of Theoretical Mechanic. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gBokun@mail.ru

Поступила 12.03.2015