

# СУПЕРИОННЫЙ ПЕРЕНОС В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СРЕДАХ

Укше Александр Евгеньевич

- Официальные оппоненты:
  - д.х.н. В.В. Ёлкин (ИФХЭ РАН)
  - д.ф.-м.н. М.Е.Компан (ФТИ РАН)
  - д.ф.-м.н. С.Ф.Тимашев (НИФХИ им. Л.Я. Карпова )
- Ведущая организация:МГУ, Химический факультет.

**Цель работы:** Разработка принципов применения к объектам и материалам с суперионной проводимостью описания макроскопически неупорядоченных систем с различной природой неупорядоченности: механически неупорядоченные системы (смеси и керамики), неупорядоченные протонные проводники, имеющие области с различным содержанием и мезоструктурой воды, при динамической неупорядоченности, возникающей в структуре суперионика при заряджении двойного слоя.

### задачи:

- Разработка методов прогнозирования оптимального фазового состава распределённых композиционных материалов со смешанной проводимостью.
- Описание нестационарных процессов при протекании тока, вызванных возникновением динамических неоднородностей в системе подвижных ионов в суперионных проводниках.
- Разработка моделей, описывающей критическое поведение протонной проводимости твёрдых и полимерных гидратов при изменении влажности (содержания воды в материале).

# Научная новизна:

- Впервые разработан и реализован общий подход к применению перколяционного описания явлений в материалах с быстрым ионным переносом, позволяющий в рамках единого формализма описывать свойства проводимости распределённых электродов и нанокompозитных электродных материалов, сложных композиционных твёрдых и гибридных электролитов, низкотемпературных протонных проводников.
- Впервые дано объяснение медленной релаксации двойного слоя в результате коллективных эффектов протонного транспорта, приводящих к образованию динамически неоднородных структур.
- Впервые предложено протонные проводники на основе кристаллогидратов рассматривать как содержащие неоднородно распределённую воду, обеспечивающую протонный транспорт, и связанную с кристаллической или полимерной матрицей, являющейся донором протонов.
- На основе принципиально нового представления низкотемпературных протонных проводников как распределённых структур со связанной водой описано поведение их проводимости и её энергии активации в зависимости от содержания воды.

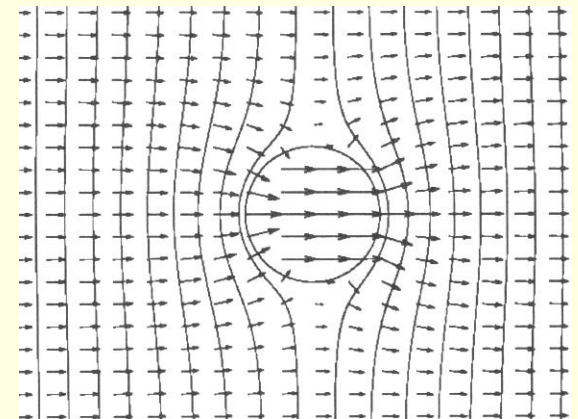
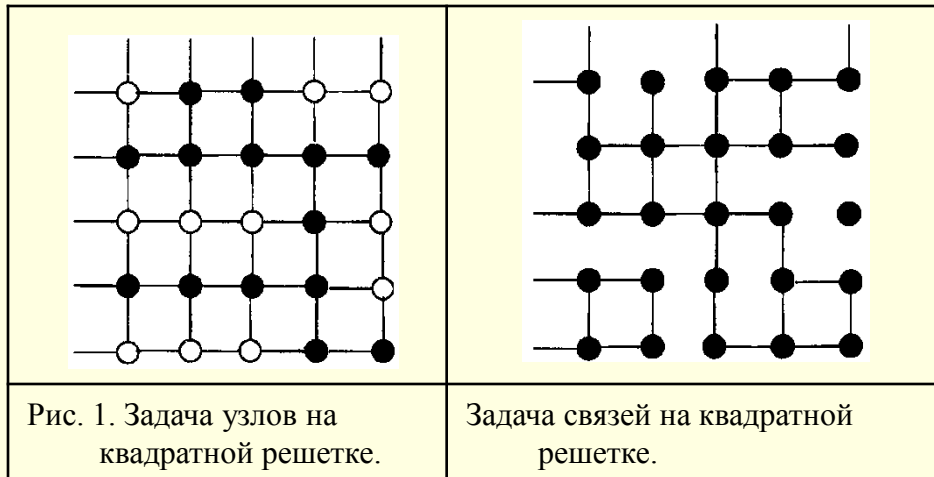
# Практическая значимость работы:

Разработаны принципы оценок и расчётов составляющих проводимости ионных проводников с макроскопически неоднородной структурой различной природы. Развитые теоретические подходы позволяют вести целенаправленные исследования и поиски новых материалов для композитных распределённых электродов, композиционных твёрдых и полимерных электролитов, использующихся в электрохимических источниках тока, конденсаторах, ионисторах, сенсорах.

На основе предложенной модели кластерной природы проводимости протонных проводников дано, с общих позиций, объяснение сильной зависимости их свойств от содержания воды, что позволит создавать материалы, имеющие высокую проводимость при низкой влажности и отрицательных температурах. Такие материалы нужны в первую очередь для разработок низкотемпературных топливных элементов, работоспособных при отрицательных температурах и низкой влажности воздуха.

# Обзор решений транспортных задач в области перколяционных подходов

- геометрическая формулировка задачи
- континуальная формулировка
- критическое поведение. Перколяционный фазовый переход



уравнение Бруггемана-Ландауэра или уравнение EMT

$$0 = \frac{\bar{G} - G_1}{\left(\frac{z}{2} - 1\right)\bar{G} + G_1} p + \frac{\bar{G} - G_2}{\left(\frac{z}{2} - 1\right)\bar{G} + G_2} (1 - p)$$

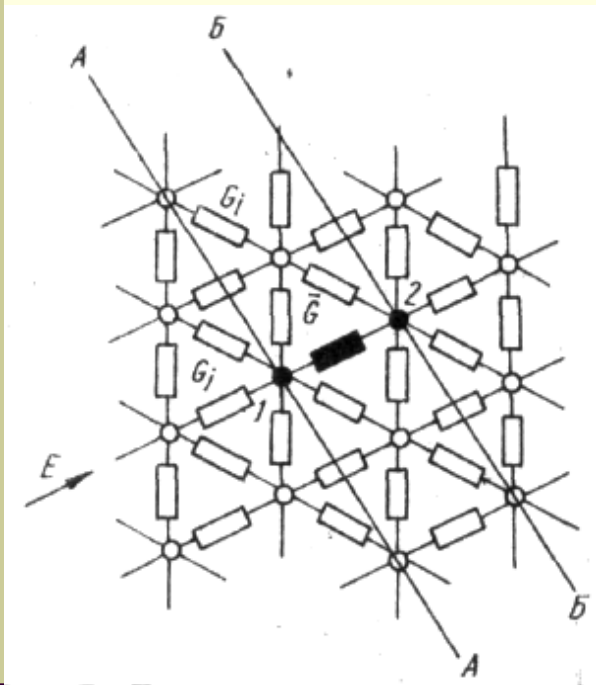
$$\bar{G} = \frac{1}{4} \left[ (3p - 1)G_1 + (2 - 3p)G_2 + \sqrt{(3p - 1)G_1 + (2 - 3p)G_2 + 8G_1G_2} \right]$$

Приближение Максвелла

$$\sigma_m = \sigma_{BW} = \frac{\sigma_2}{1 - 3x \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1 - 2\sigma_2}} = \frac{\sigma_B}{1 - 3x \frac{\sigma_B - \sigma_W}{\sigma_B - 2\sigma_W}}$$

# Критическое поведение.

адаптация и особенности использования математического аппарата самосогласованного поля (теория эффективной среды)



*Плоский вариант модельной решётки связей,  $z=6$ .  $E$  – направление поля,  $AA$  и  $BB$  – эквипотенциальные поверхности,  $\hat{G}$  – импеданс элемента «эффективной среды».*

1. Узел 1 – ионный проводник, узел 2 – ионный проводник,  $G_1 = \sigma_i$
2. Узел 1 – электронный проводник, узел 2 – электронный проводник.  $G_2 \sim \sigma_e$
3. Узел 1 – электронный проводник, узел 2 – ионный проводник. В этом случае присутствует граница, обладающая комплексным сопротивлением (за счёт ёмкости двойного слоя), и  $G_3 = G_r$

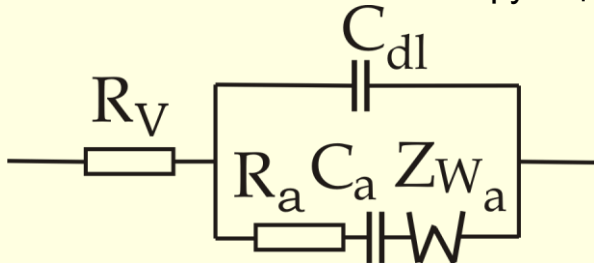
Bruggeman D.A.G., Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen // Ann. Phys. – 1935. – Bd. 24. – S. 636-678.

Оделевский В.И. Расчёт обобщенной проводимости гетерогенных систем. II Статистические смеси невытянутых частиц // ЖТФ. – 1951. – Т. 21. – № 6. – С. 678-685.

Kirkpatrick S., Percolation and conduction // Rev. Mod. Phys. – 1973. – V. 45. – N. 4. – P. 574-578.

# Экспериментальное исследование ионной проводимости простых смесей

Как известно, вследствие релаксационных процессов на гетеропереходе между суперионным проводником и металлом, отклик даже одного перехода суперионик-металл на гармонический сигнал является сложной функцией частоты.



$$\sigma_1^* = \sigma_1' + j\omega \varepsilon_1' / 4\pi = \frac{1}{\frac{1}{\sigma_s} + \frac{1}{j\omega C_{10} + \frac{1}{j\omega C_{20} + (1-j)\frac{W}{\sqrt{\omega}}}}}$$

$$\Lambda = \frac{1}{\omega C_s R_s},$$

$$R_s = \frac{1}{\sigma_s} + \frac{R_p}{1 + \alpha^2}, \quad C_s = C_p \frac{(1 + \alpha^2)}{\alpha^2}, \quad \alpha = \omega C_p R_p$$

$$R_p = R_D (1 + \gamma^2), \quad C_p = C_{10} + C_D \frac{\gamma^2}{1 + \gamma^2}, \quad \gamma = \frac{1}{\omega C_D R_D}$$

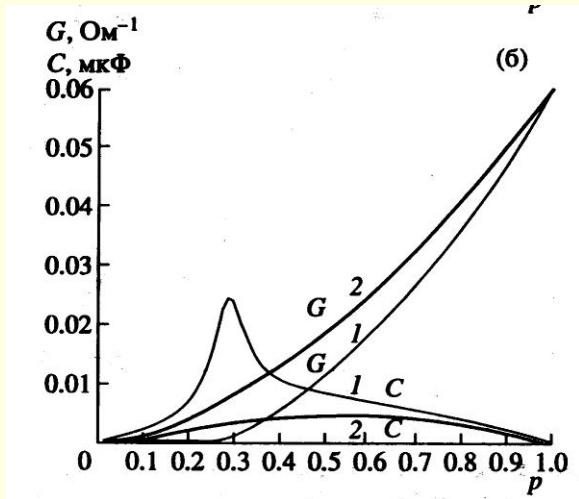
$$R_D = \frac{W}{\sqrt{\omega}}, \quad C_D = \frac{C_{20}}{(1 + WC_{20}\sqrt{\omega})}$$



$$\sigma_1' = \frac{1}{(1 + \Lambda^2) R_s}, \quad \varepsilon_1' = \frac{4\pi \Lambda^2 C_s}{(1 + \Lambda^2)}$$

# Граничные эффекты

$$\bar{G} = \frac{1}{4} \left[ (3p - 1)G_1 + (2 - 3p)G_2 + \sqrt{(3p - 1)G_1 + (2 - 3p)G_2 + 8G_1G_2} \right]$$



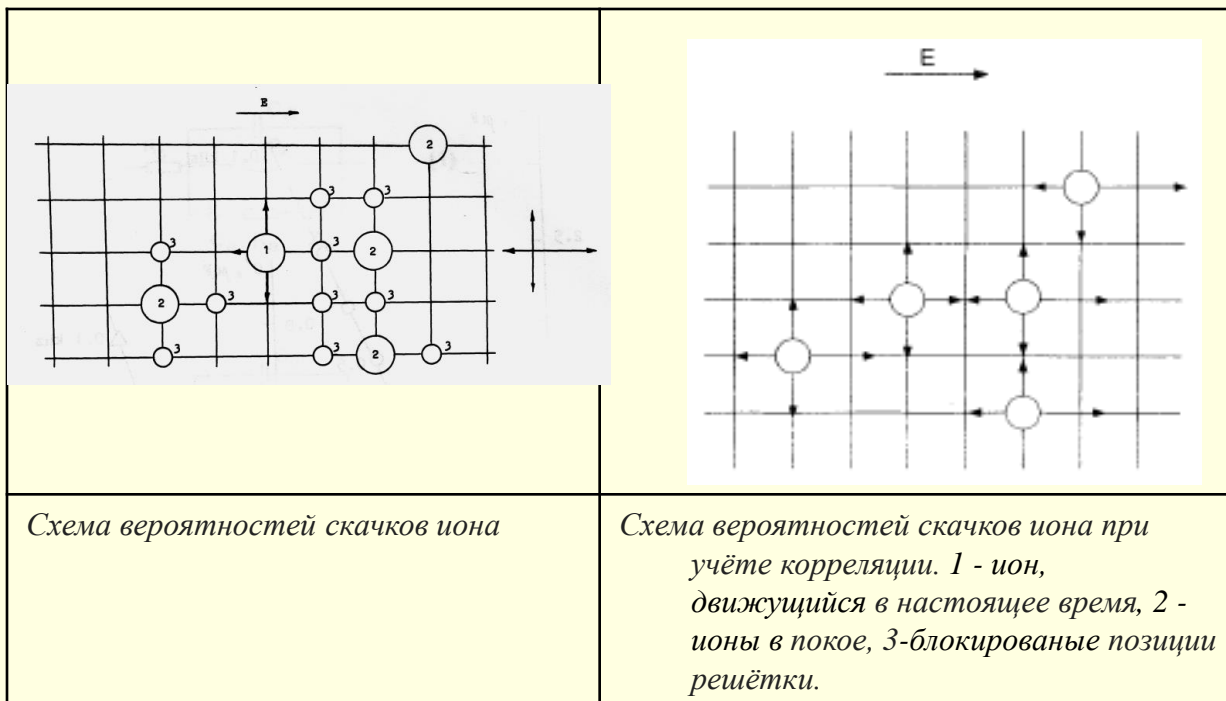
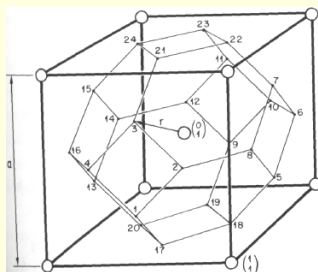
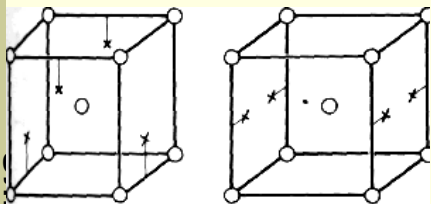
весь диапазон концентраций можно разбить на две области: выше порога протекания по электронному проводнику, где определяющей является сквозная электронная проводимость среды от одной поверхности к другой, и ниже этого порога, где определяющей является ионная проводимость и релаксационные процессы, сопровождающие зарядку двойного слоя.



# Динамически возникающая неоднородность

Учёт геометрической корреляции в движении ионов. Такая корреляция вызвана изменением кристаллического поля при движении иона, т.е. взаимодействием через жёсткую решётку

фрактальная динамика

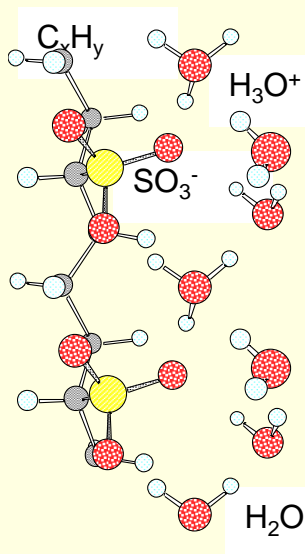


- Beyeler H.U., Pietronero L., Strassler S., Zeller H.R. Statics and Dynamics of Lattice Gas Models, In: Physics of Superionic Conductors, Ed. M.B.Salamon, Springer-Verlag. – 1979. – С. 77-110.
- Компан М.Е., Венус Г.Б. Динамическое усреднение устойчивых катионных конфигураций в суперионном проводнике Na<sub>5</sub>RESi<sub>4</sub>O<sub>12</sub> // Письма в ЖЭТФ. – 1990. – Т. 52. №. 11. – С. 1185-1190.

# макроскопически неоднородная структура низкотемпературных протонных проводников

протонный транспорт по связанной в твёрдом теле воде.

- гидратированные кристаллические кислоты и их кислые соли
- межкристаллитная вода
- полимеры, содержащие гидрофильные кислотные группы.



$$\frac{V(t)}{V(0)} = 1 - \exp(-\beta h^k (t))$$

$h$  – концентрация молекул H<sub>2</sub>O

$k = 3$  для 3-d кластеров;

$k = 4$  в случае «тетраэдрического» роста;

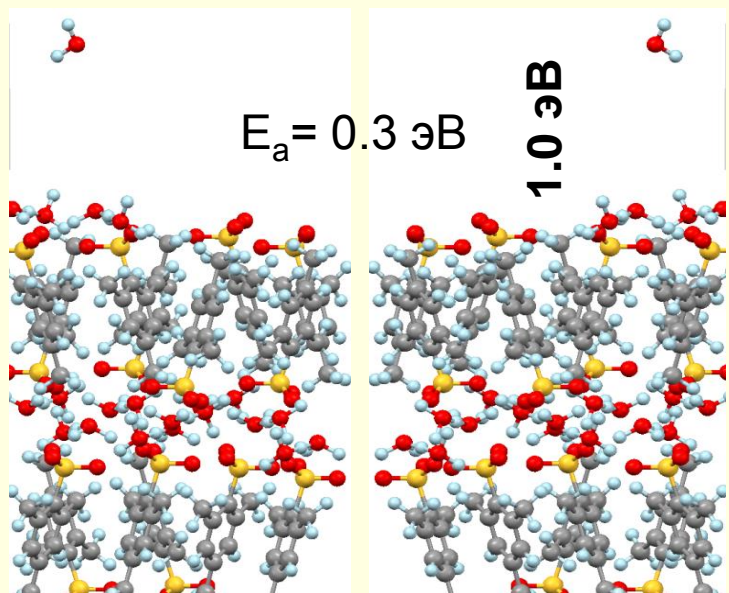
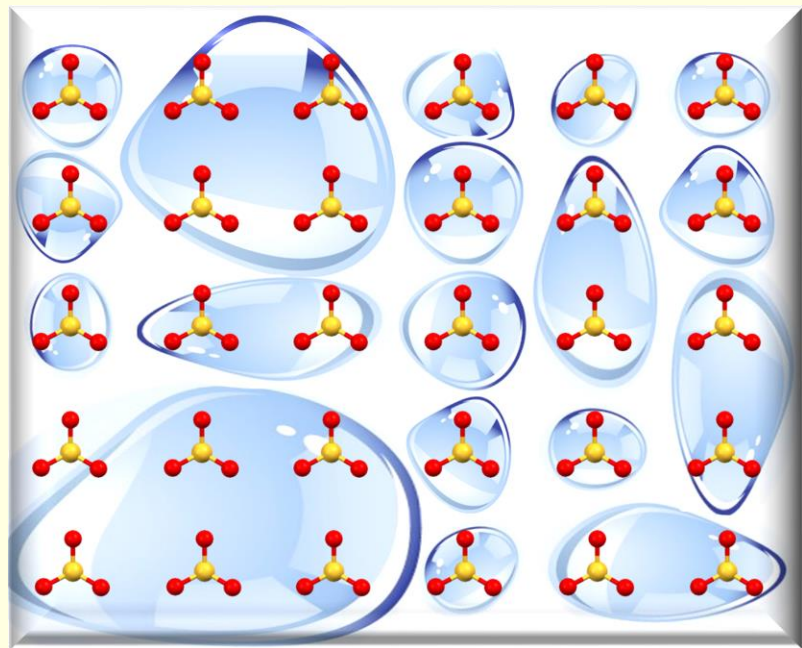
$k = 3$  для 2-d кластеров (пластинок);

$k = 2$  для одномерных (линейных) каналов.

$$\sigma = \sigma_0 \eta^{t=2} \quad \sigma = \sigma_0 \left( 1 - \exp(\beta h^{-k=5}) \right),$$

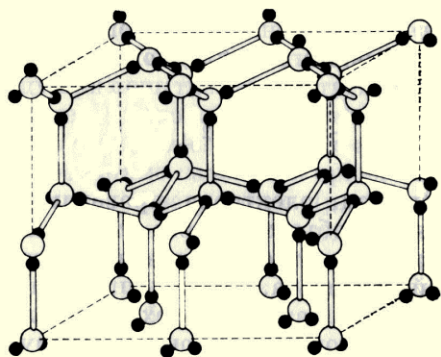
- Kreuer K.-D. Fast proton transport in solids. // J. Molec. Struct. – 1988. – V. 177. – P. 265-276.
- Paddison S.J. Proton conduction mechanisms at low degrees of hydration in sulfonic acid-based polymer electrolyte membranes. // Annu. Rev. Mater. Res. – 2003. – V. 33. – P. 289-319.
- Avrami M. Kinetics of phase change. I. General theory // J.Chem.Phys. – 1939. – V. 7. – P. 1103-1112.

# Кластерная модель



Для  $2D_{H_2O}$   $t = 1.3 \dots 1.5$

$$\sigma_p = \left( \sigma_{Wet}^l \sigma_{Dry}^h \right)^{\frac{1}{l+h}}, \quad h = 1, l = 1.3$$



# Транспорт между удалёнными центрами

Марковский процесс по линейной цепочке  $dx/dt = E\mu + 2\Delta$

$$R(0, L) = \frac{E\mu}{\Phi} = L \frac{\cosh \frac{2\mu L}{\Delta} - 1 \sinh \frac{2\mu L}{\Delta}}{\sinh \frac{2\mu L}{\Delta}} = L \cdot K$$

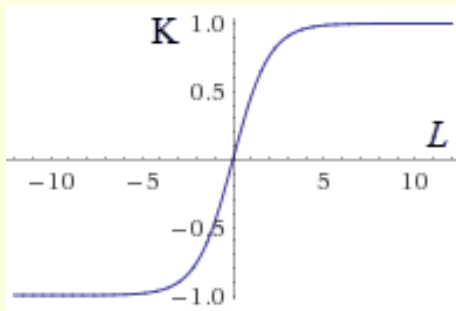
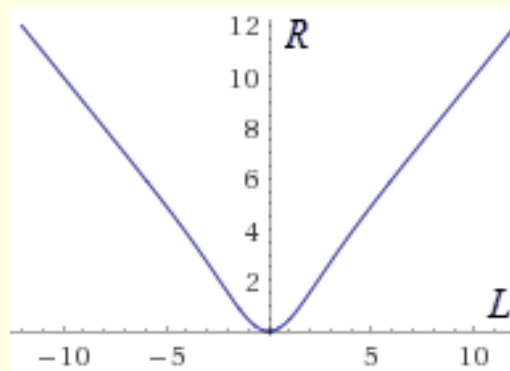
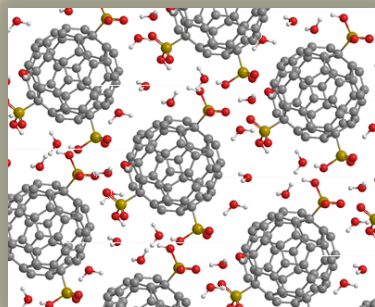
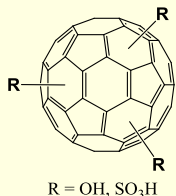


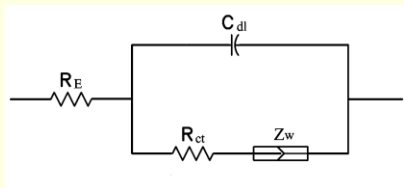
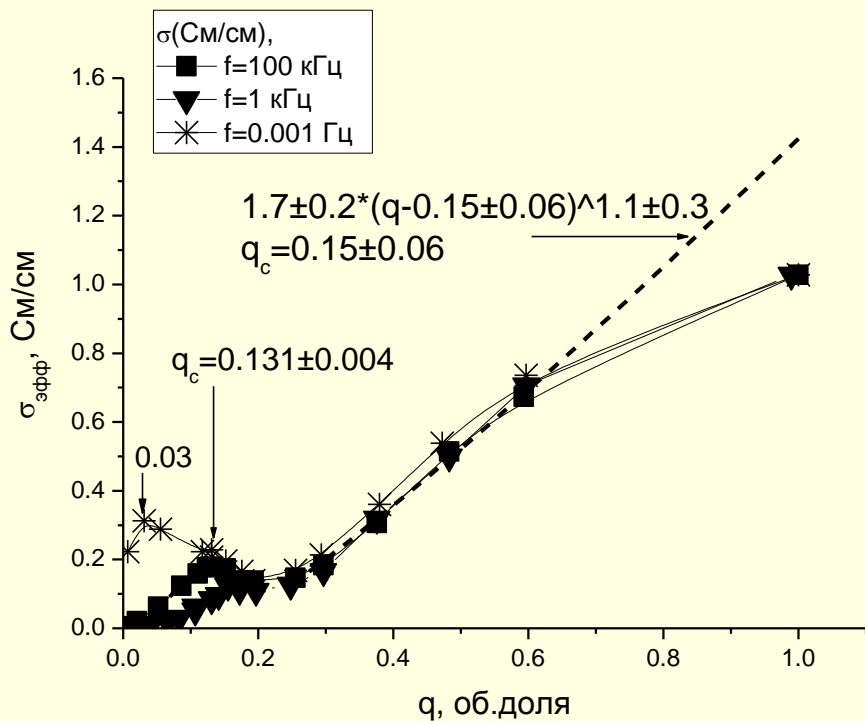
График дополнительного множителя K.



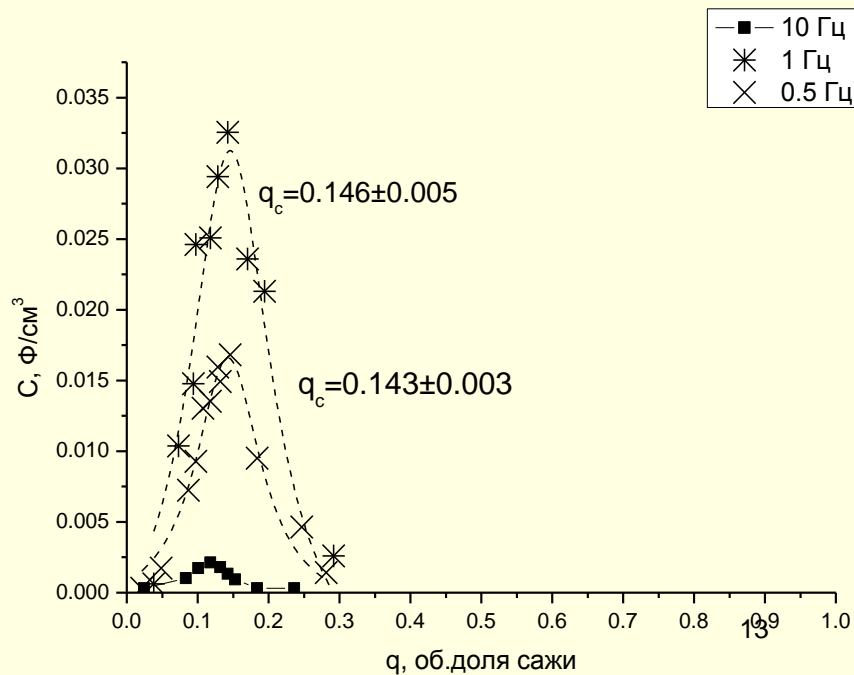
Сопротивление линейной прыжковой связи от числа прыжков



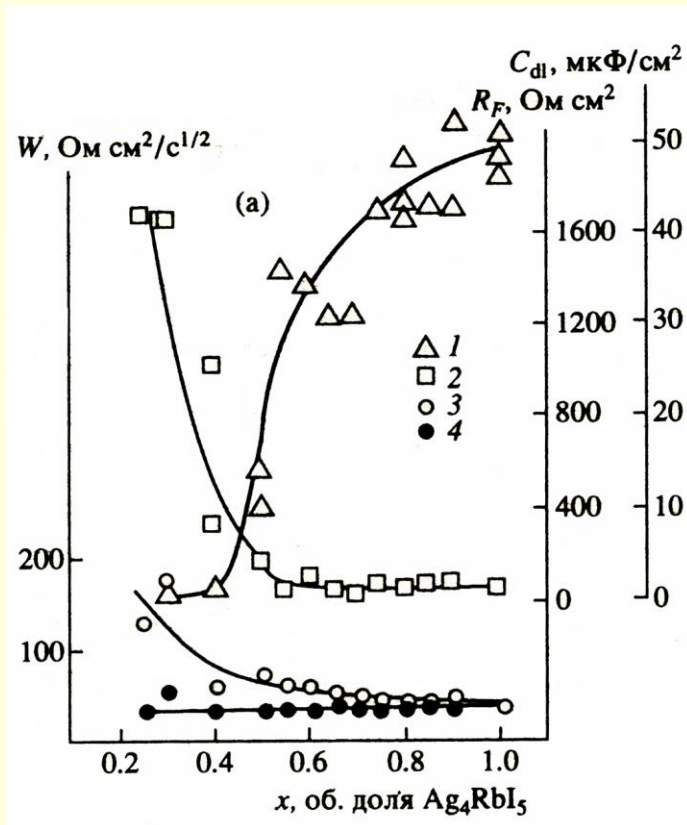
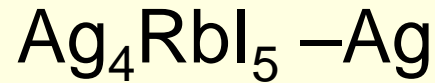
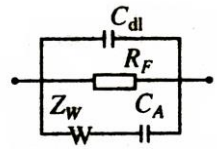
# исследование ион-электронного композита с проводимостью по ионам серебра



$\text{Ag}_4\text{RbI}_5 - \text{C}$   
 $\sigma_s = 0.02 \text{ СМ}, \sigma_c = 0.2 \text{ СМ},$   
 $C_{10} = 10^{-6} \text{ Ф}, C_{20} = 10^{-5} \text{ Ф}$   
 $W = 100 \text{ ом} \cdot \text{с}^{-1/2}$



# исследование ион-электронного композита с проводимостью по ионам серебра



$$\sigma = (0.26 \pm 0.02)(x - x_c)^{2.12 \pm 0.05}$$

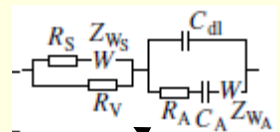
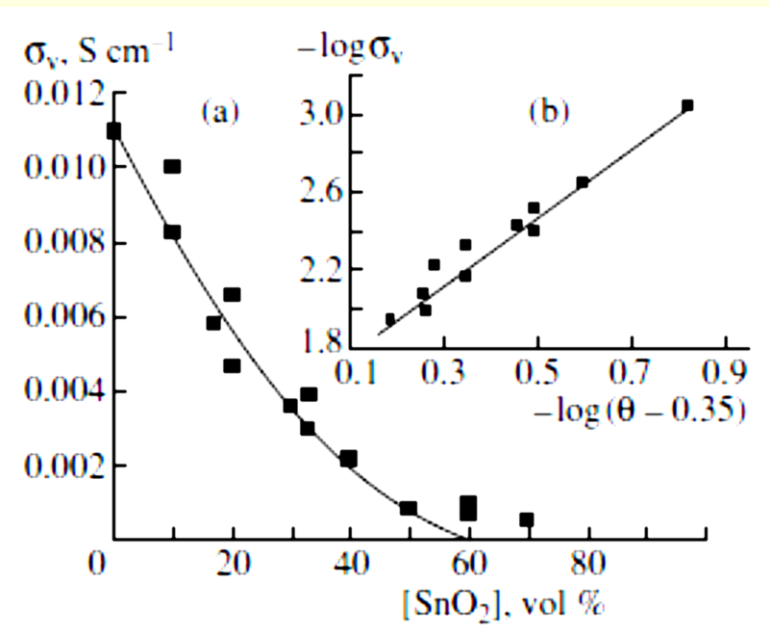
$$x_c = 0.2$$

$$C_{dl} \sim \frac{1}{R_F} \sim (C_0)(x - x_c)^{1.2}$$

- 1 – Cdl
- 2 – RF
- 3 – W
- 3 – W/S

# CsHSO<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub> . Эффекты поверхностной проводимости

распределённые электроды



$$\sigma_V = \sigma_0 [\theta - \theta_c]^t$$

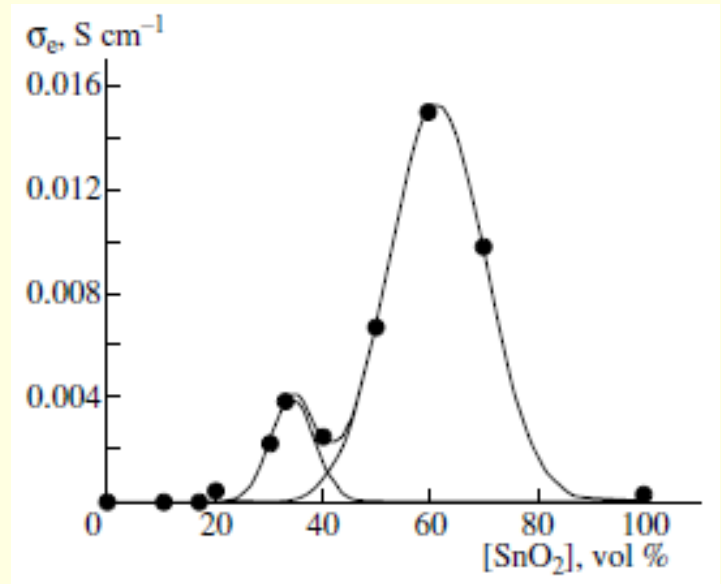
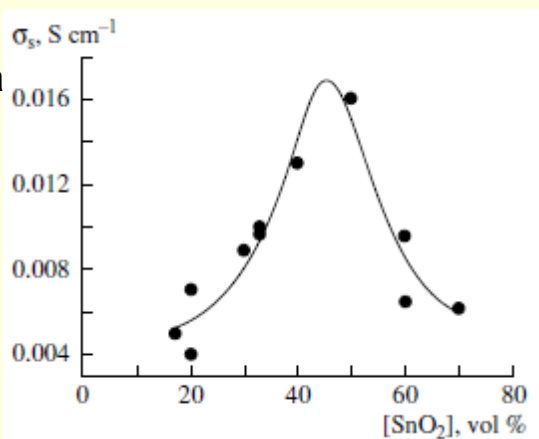
Порог протекания по связанной матрице гидросульфата  $\theta_c = 0,35$ , критический индекс  $t = 1.8$

Скорлупа

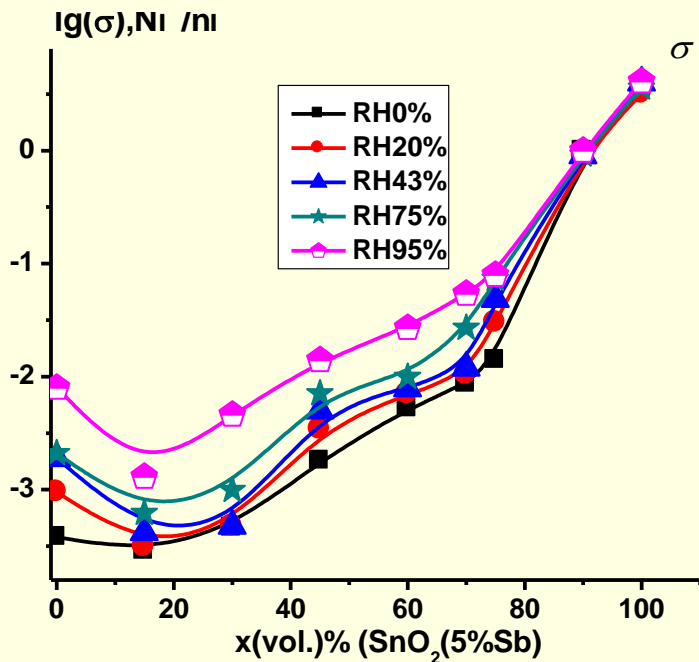
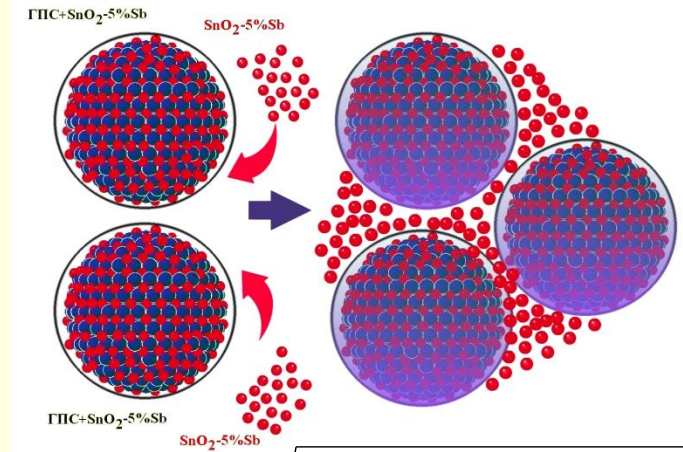
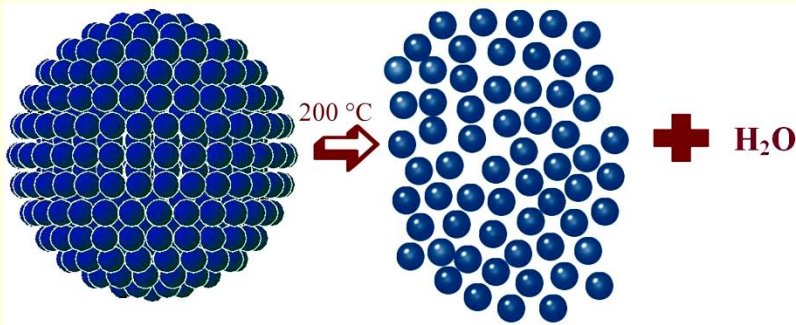
поверхностная компонента протонной проводимости

$$\sigma^t = \theta(1 - \theta) \frac{6\lambda}{L} \sigma_s^t$$

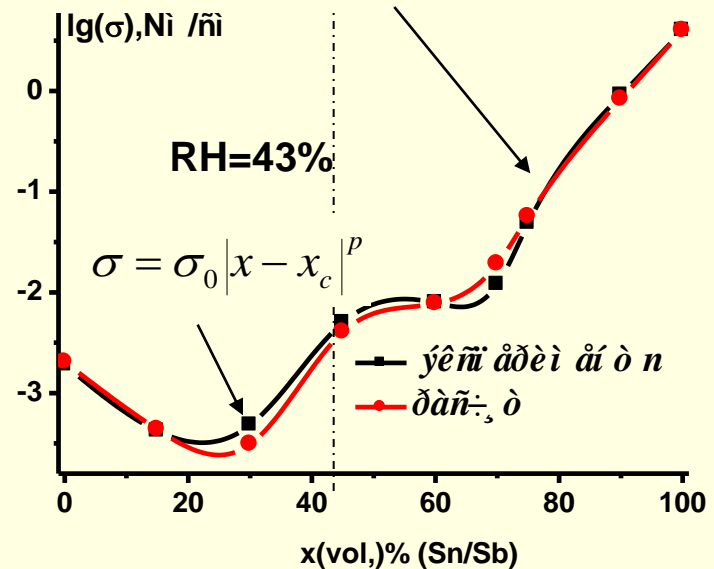
максимум попадает в область  $\theta_m = 0.5$



# Композиты с агрегацией и двухуровневой наноструктурой.



$$\sigma = \frac{1}{4} \left\{ (2 - 3\omega_1)\sigma_2 + (2 - 3\omega_2)\sigma_1 + \sqrt{[(2 - 3\omega_1)\sigma_2 + (2 - 3\omega_2)\sigma_1]^2 + 8\sigma_1\sigma_2} \right\}$$





# Недебаевский отклик фрактальной области объёмного заряда

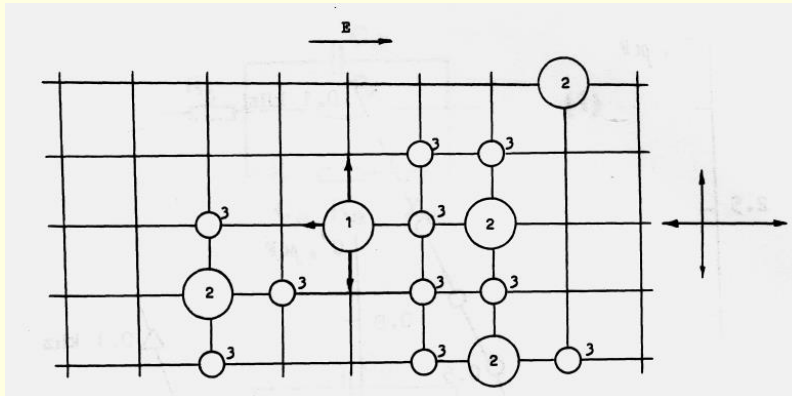
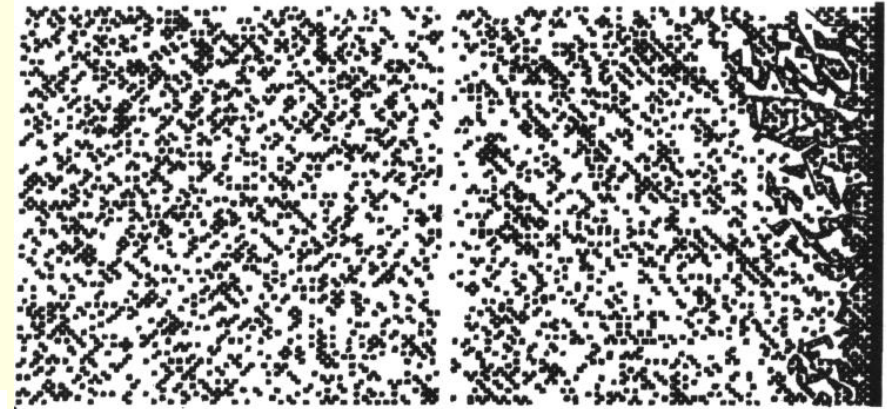


схема вероятностей скачков иона. 1 - ион, движущийся в настоящее время, 2 - ионы в покое, 3-блокированные позиции решётки.



Распределение подвижных ионов при моделировании движения по квадратной сетке

в области суперионного перехода возникает объёмный заряда, фронт которого имеет фрактальную размерность  $4/3$ .

# Случайный перенос в регулярной сетке

Под действием внешнего поля заряд компактифицируется со скоростью

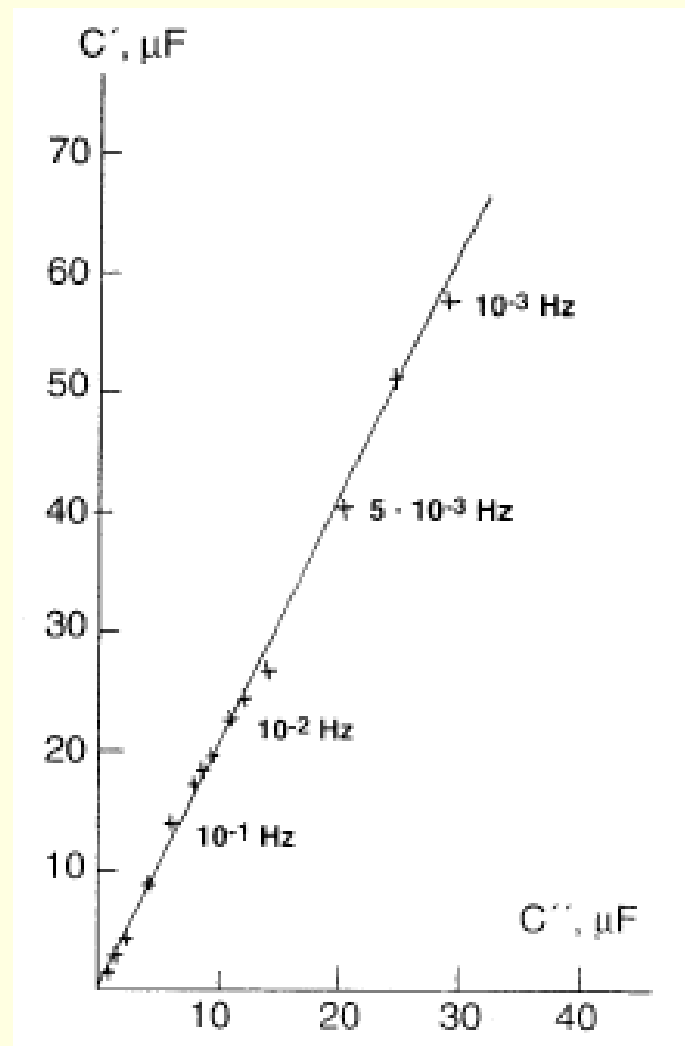
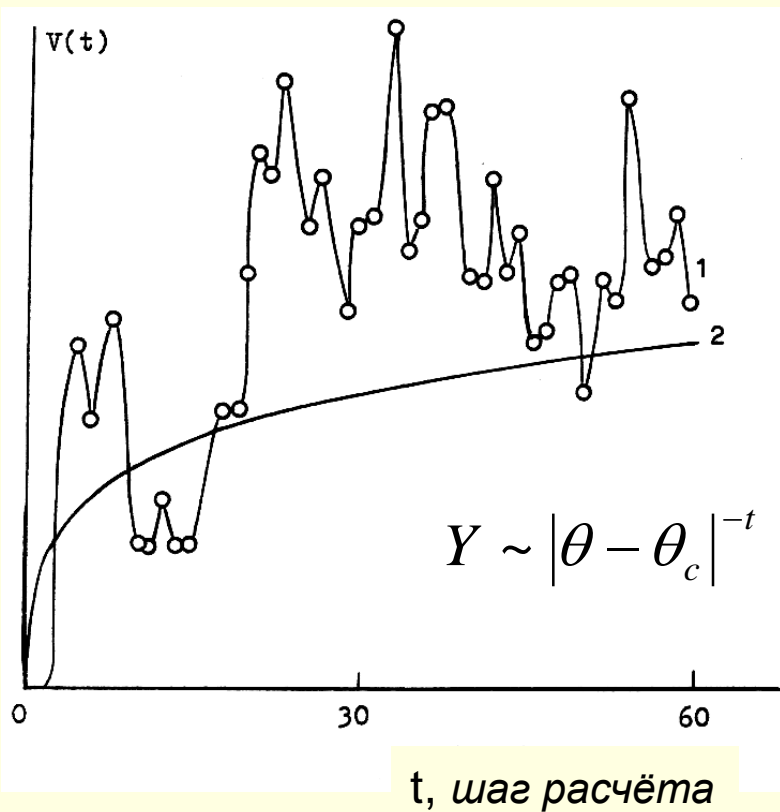
$$d\varepsilon(t)/dt = kt^{-p}$$

где  $p \approx 0,8-0,88$ . Поэтому частотная зависимость потенциала гетеропереходе при гармоническом нарушении, должны быть

$$C(\omega) = C_0 k \Gamma(1-p) (j\omega)^{p-1}$$

$$Y(j\omega) = C_0 k (1-p) (j\omega)^p \exp(jp \pi/2)$$

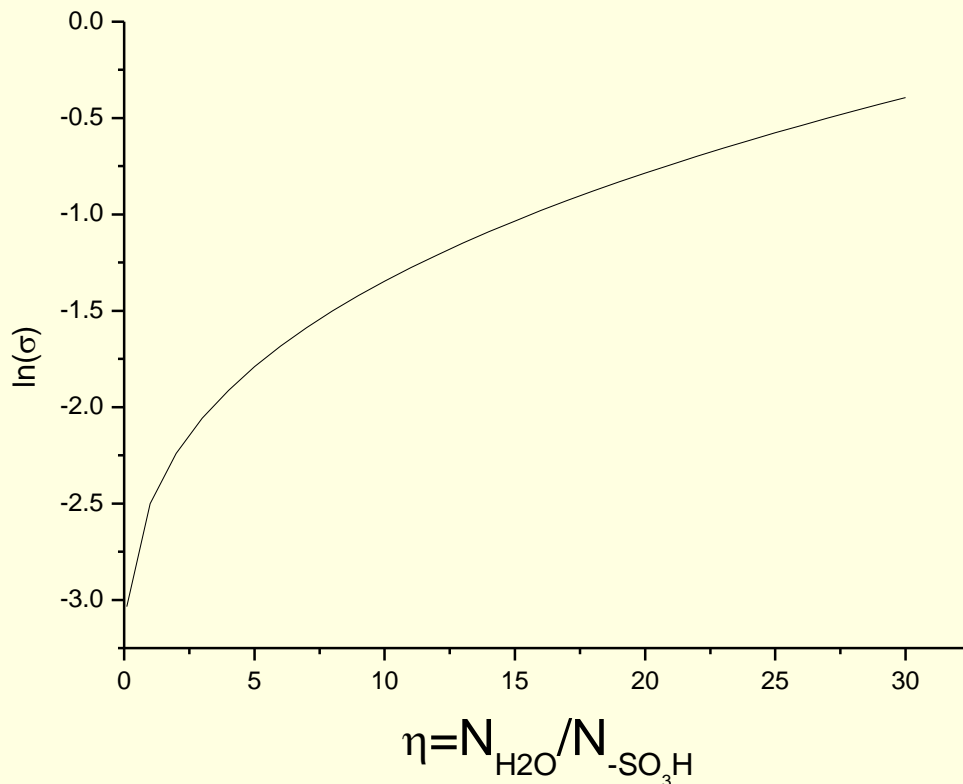
# Динамические перколяционные структуры, возникающих в силу коллективных эффектов ионного транспорта



$$Y(j\omega) = K\omega^t \exp(j\pi/2)$$

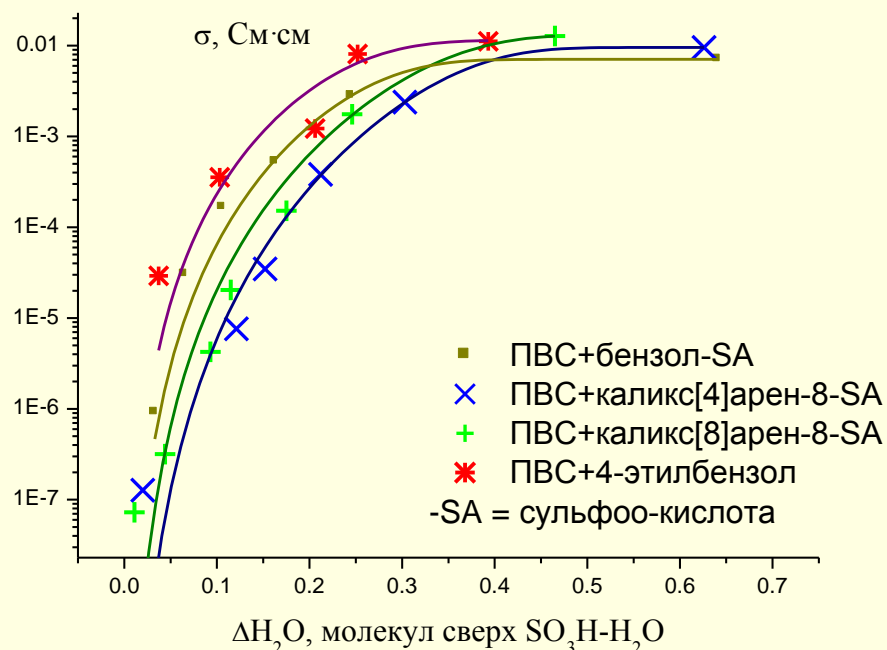
# Зависимость проводимости от концентрации молекул воды

$$\ln \rho = \ln \mathfrak{R}_0 \cdot R_c + \frac{2 \cdot 0.86}{\eta_{H_2O}^{1/3} a} = \mathfrak{K} + 1.72 / \eta_{H_2O}^{1/3}$$

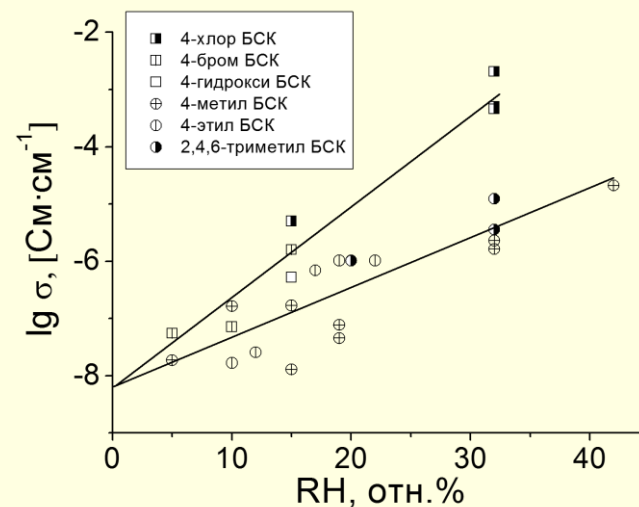


# Межкристаллитная вода

## ■ Сравнение с экспериментом.



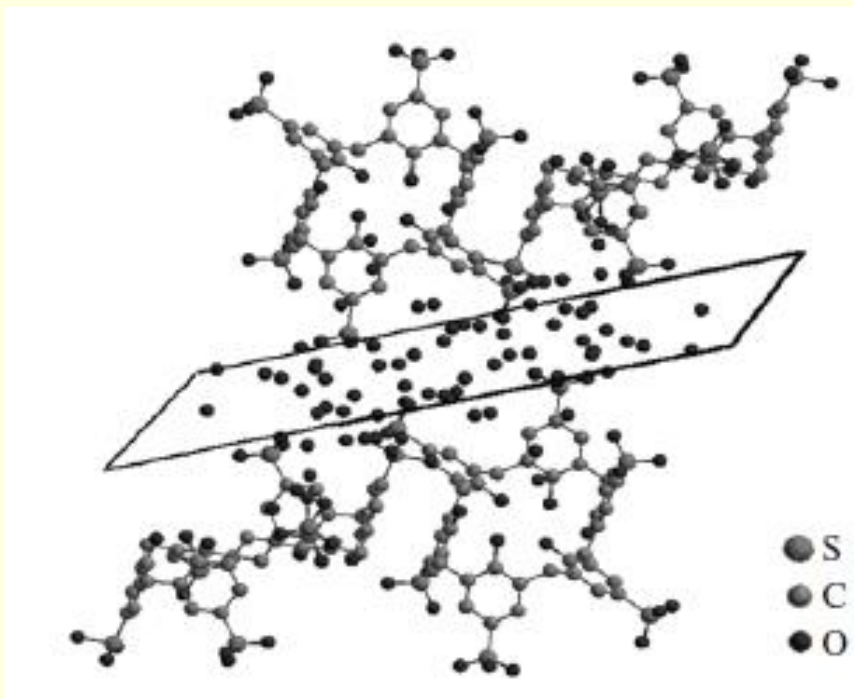
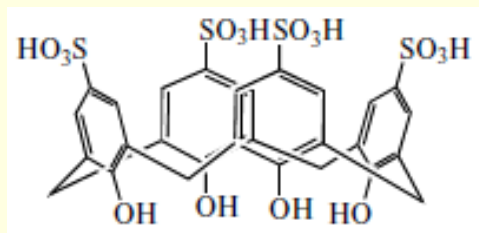
Зависимость протонной проводимости бензолсульфокислот (БСК) от влажности.



# Двумерные плоскости с водой

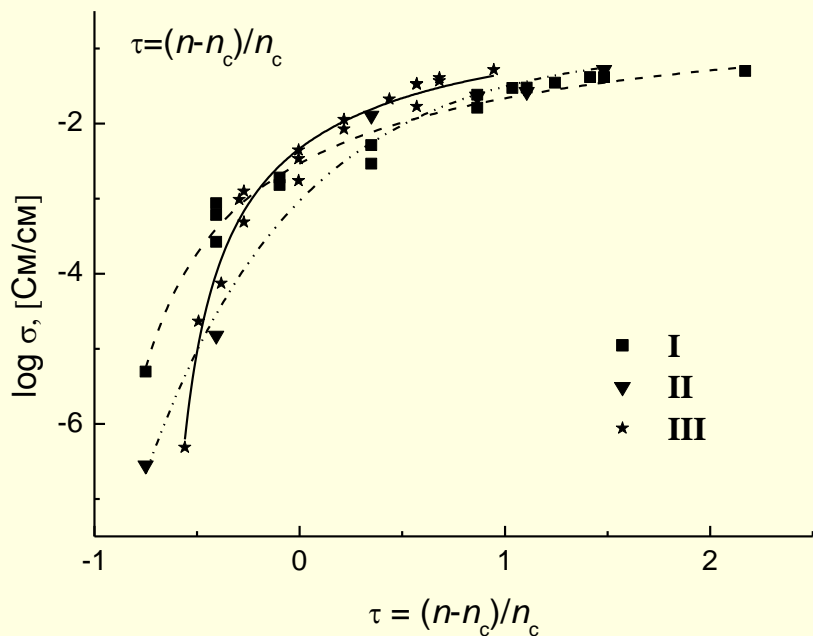
- Другой подход связан с анализом процесса увлажнения материала.

Модельный объект – каликс-п-арен-р-сульфо кислота



Структура каликс[6]арен-р-сульфо кислоты

# Зависимость протонной проводимости (I) каликс[4]арен- (II) этокси-карбонил-метокси- каликс[4]арен- и (III) каликс[8]арен-*p*-сульфокислот

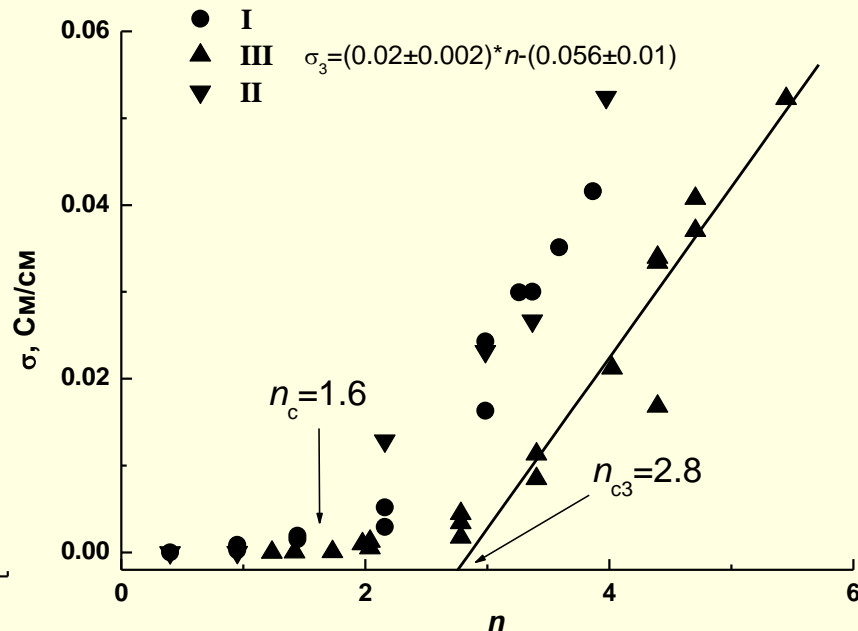


от параметра  $\tau$  при низкой влажности,

$$\sigma = \sigma_0 (\tau)^{1,55 \pm 0,2},$$

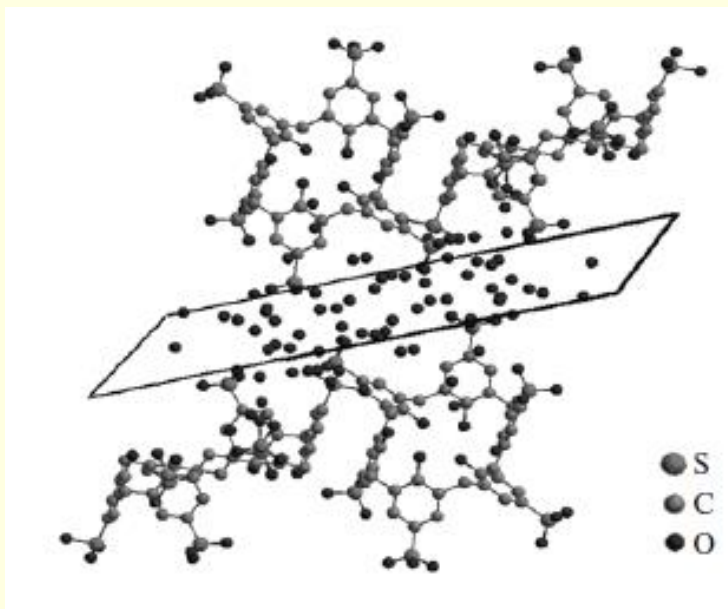
$$\sigma = \sigma_0 (\tau)^{1,45 \pm 0,2},$$

$$\sigma_0 (\tau)^{1,56}$$



при большой влажности от числа молекул воды на сульфогруппу

# Переключение механизма транспорта $H^+$



Имеются кристаллиты различной ориентации с двумерной проводимостью

снижение содержания воды между слоями до 2 молекул должны (рис.) , должно привести к отключению гроттгусовского механизма проводимости

$SO_3H$ -группы расположены далеко друг от друга, но оксоний  $H_3O^+$  может свободно перемещаться в целом в межслоевом пространстве,



# Оценка проводимости по $\text{H}_3\text{O}^+$

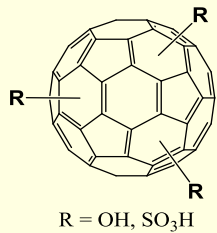
модель структуры, которая представляет собой как участки, содержащие Кристаллизационную воду, связанную непрерывными водородными связями, так и «сухие» области, содержащие подвижные ионы оксония. Таким образом возникает классическая перколяционная среда. Вблизи порога протекания

$$\sigma_p = \left( \sigma_{\text{Wet}}^l \sigma_{\text{Dry}}^h \right)^{\frac{1}{l+h}}, \quad \text{для двумерного случая} \quad h = 1, l = 1.3.$$

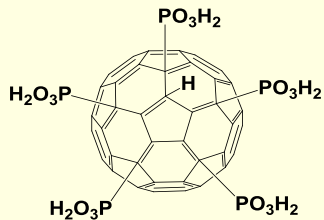
$$\sigma_{\text{Dry}} = \left\{ \frac{\sigma_{PP}^{2.3}}{\sigma_{\text{Wet}}^1} \right\}^l$$

Для исследованных материалов эта оценка даёт  $1 \times 10^{-5} \text{ Схсм}^{-1}$ , и  $5 \times 10^{-7} \text{ Смхсм}^{-1}$ , что приближается к экспериментально измеренным проводимостям сухих кислот:  $5 \times 10^{-6}$  и  $5 \times 10^{-7} \text{ Смхсм}^{-1}$  соответственно. Совпадение оценки на основе зависимости проводимости от влажности и прямого измерения проводимости сухих кислот говорит перколяционной модели.

# Объемная вода

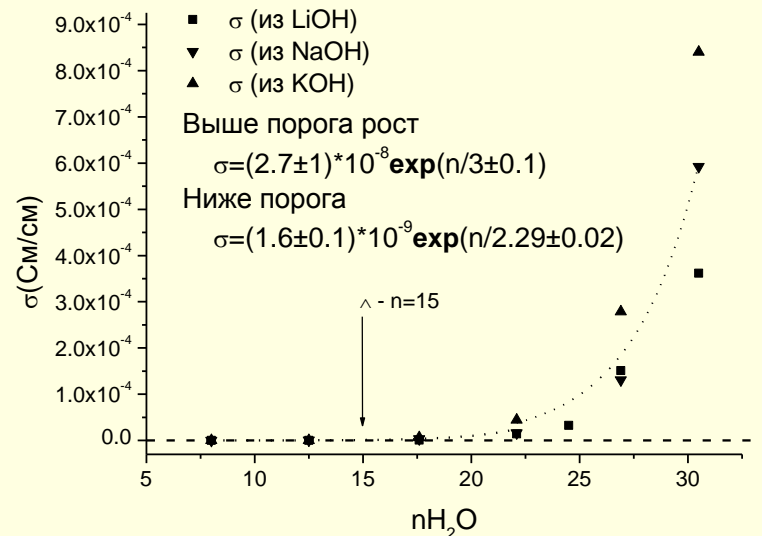
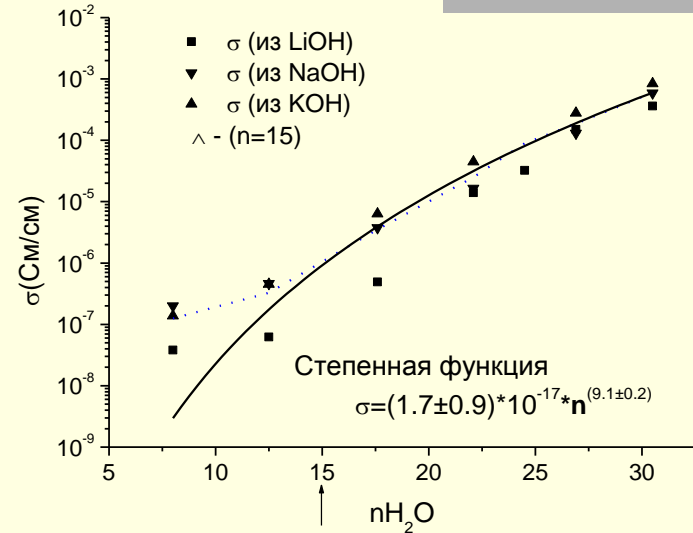


Фуллеренолы и  
сульфированные  
фуллеренолы



Фуллерен C<sub>60</sub>  
пентафосфоновая  
кислота

*Зависимость протонной проводимости фуллеренолов (▼ ▲ ■ – образцы, полученные из разных прекурсоров) от содержания молекул воды (на одну молекулу фуллеренола).*



# Выводы

- Впервые разработаны методы описания транспортных и релаксационных свойств неоднородных материалов с суперионной проводимостью (композитов) в рамках перколяционной теории. Продемонстрирована применимость методов на примере распределённых электродов: металлическое серебро – рубидий-иодат серебра, рубидий-иодат серебра — сажа, гидросульфат цезия — полупроводниковый диоксид олова, нерастворимые соли гетерополикислот – сажа.
- Разработаны общий подход и конкретные методы расчёта параметров распределённых электродов, содержащих ионный и электронный проводники, на основе перколяционной теории и методов эффективной среды. На примере протон- и электронпроводящего композита CsHSO<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub> показано существование экстремальных зависимостей эффективной площади контакта ионного и электронного проводников, а также эффективной ёмкости, определены положения максимумов. Продемонстрировано различие в положении максимумов поверхностной проводимости и ёмкости.
- Предложен метод описания композитов со сложной иерархической структурой (при наличии агрегации частиц). Продемонстрирована применимость метода на примере распределённых электродов типа нерастворимые соли гетерополикислот – диоксид олова. Получены сложные зависимости проводимости от состава композита, соответствующие протеканию тока по структурным агрегатам, образованным гетерополисоединением и по межагрегатной матрице полупроводника.
- Впервые предложено теоретическое описание проводимости протонных проводников, содержащих связанную воду, как макроскопически неоднородных структур, позволившее объяснить зависимость проводимости от содержания воды. Получена зависимость протонной проводимости от влажности для каликс-арен-сульфокислот и сульфокислот с линейными цепочками воды; полученные зависимости описаны с помощью предложенной концепции.
- Предложена гипотеза образования макроскопических неоднородностей в распределении ионов в области двойного слоя при заряджении контакта твёрдого суперионного проводника с металлом. Замедленные релаксационные процессы на таком контакте описаны в рамках перколяционного подхода. На основе предложенной гипотезы разработано описание недебаевского частотного отклика электродов ячеек с твёрдым электролитом.

# Положения на защиту

- Общие принципы оценки свойств распределённых электродов (ионной проводимости, частотного отклика и эффективной поверхности контакта фаз) с использованием приближения эффективной среды; демонстрация его применимости для систем с проводимостью по ионам серебра и с протонными проводниками.
- Макроскопическая модель протонного транспорта в кристаллогидратах и других твёрдых материалах, содержащих связанную воду, на основе кластерной структуры протонгидратной системы и проверка этой модели на примере каликс-арен-сульфокислот, фуллеренолов, гибридных композитов сульфокислот и солей гетерополикислот с поливиниловым спиртом.
- Результаты анализа протонной проводимости систем связанная вода – доноры протонов и исследований проводимости гибридных материалов на основе поливинилового спирта.
- Гипотеза возникновения недебаевского частотного отклика в ионпроводящих системах вследствие фрактальной структуры фронта объёмного заряда.

# ОСНОВНОЙ ВЫВОД

---

Перколяционный подход позволяет понять физический смысл ряда особенностей суперионной проводимости.

# СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

## Статьи:

1. Chikin A., Chernyak A., Jin Zhao, Naumova Yu., Ukshe A., Smirnova N., Volkov V., Dobrovolsky Yu. Mobility of protons in 12–phosphotungstic acid and its acid and neutral salts // J. Solid State Electrochem. – 2012. – V. 16. – Iss. 8. – P. 2767-2775.
2. Gerasimova E.V., Safronova E.Yu., Volodin A.A., Ukshe A.E., Dobrovolsky Yu.A., Yaroslavtsev A.B. Electrocatalytic properties of the nanostructured electrodes and membranes in hydrogen–air fuel cells // Catalysis Today. – 2012. – V. 193. – P. 81-86.
3. Чжао Цзинь, Укше А.Е., Леонова Л.С., Добровольский Ю.А. Наноструктурные катализаторы на основе платинированных гетерополисоединений для низкотемпературных водородно–воздушных топливных элементов // Электрохимия. – 2011. – Т. 47. – № 5. – С. 634-644.
4. Цзинь Чжао, Укше А.Е., Леонова Л.С., Чуб А.В., Фролова Л.А., Добровольский Ю.А. Композиционные каталитические системы на основе платинированных гетерополисоединений с добавлением электронного проводника для низкотемпературных водородно–воздушных топливных элементов // Альтернативная энергетика и экология. – 2010. – № 12. – С. 37-49.
5. Фролова Л.А., Укше А.Е., Добровольский Ю.А. Влияние транспортных свойств композиционных каталитических материалов для анодов топливных элементов на их эффективность // Альтернативная энергетика и экология. – 2009. – № 8 (76). – С. 151-156.
6. Чжао Цзинь, Баранов А.М., Укше А.Е., Кнотько А.В., Фролова Л.А., Добровольский Ю.А. Композитные каталитические электроды на оксидном носителе (Pt–HxWOy) со сверхнизкой загрузкой платины для водородных топливных элементов с полимерной мембраной // Альтернативная энергетика и экология. – 2009. – № 8 (76). – С. 175-181.
7. Arsatov A.V., Leonova L.S., Ukshe A.E., Dobrovolsky Yu A., Astafyev E.A. Hydrogen spillover in the platinum – hydrous tin dioxide system // Mend. Comm. – 2009. – V. 19. – P. 292-293.
8. Леонова Л.С., Добровольский Ю.А., Домашнев Д.И., Укше А.Е., Гребцова О.М., Архангельский И.В. Особенности электрохимического поведения композитной системы CsHSO4–SnO2 // Электрохимия. – 2003. – Т. 39. – № 5. – С. 550–556.

9. Ukshe A., Leonova L., Vakulenko A. Reversibility and potential relaxation of the interface Pt/heteropolycompound // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 162. – P. 209-216.
10. Зюбина Т.С., Добровольский Ю.А., Укше А.Е., Шимохина Н.И. Влияние допирования диоксида олова на поверхностную миграцию протонов: квантовохимическое моделирование // *Журнал неорг. химии*. – 2000. – Т. 45. – С. 455.
11. Leonova L.S., Ukshe A.E. Impedance of heterogeneous allocated structure solid protonic electrolyte – polymer // *Ionics*. – 1997. – V. 1. – P. 125–132.
12. Укше А.Е. Импеданс распределенных структур на базе твердых электролитов // *Электрохимия*. – 1997. – Т. 33. – № 8. – С. 938–944.
13. Ukshe A., Leonova L. Relaxation of the potential of superionic systems sensible to hydrogen concentration // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 86-88. – P. 1379-1384.
14. Укше А.Е. Природа постоянного сдвига фаз в суперионных проводниках. Перколяционный подход // *Электрохимия*. – 1996. – Т. 32. – № 4. – С. 458-463.
15. Aliev Z.G., Atovmyan L.O., Baranova T.A., Ukshe A.E. Structure and proton conductance of a new crystal modification of salicyl–sulfonic acid dihydrate // *Journal of Struct. Chemistry*. – 1995. – V. 36. – No. 5. – P. 866-871.
16. Укше Е.А., Вакуленко А.М., Укше А.Е. Электрохимический импеданс ионных распределенных структур // *Электрохимия*. – 1995. – Т. 31. – № 6. – С. 616-620.
17. Ukshe A.E., Bukun N.G. Non–linear and fractal dynamic processes in superionics // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 1995. – V. 136. – P. 1001-1007.
18. Ukshe A.E. Percolation Model of Ion Transport in Channel Structures // *Ionics*. – 1995. – V. I. – P. 262-266
19. Укше А.Е., Леонова Л.С. Релаксация электродвижущей силы при химическом воздействии // *Электрохимия*. – 1993. – Т. 29. – № 12. – С. 1469-1473.
20. Букун Н.Г., Укше А.Е., Укше Е.А. Частотный анализ импеданса и определение элементов эквивалентных схем в системах с твердыми электролитами // *Электрохимия*. – 1993. – Т. 29. – № 1. – С.110-116.

21. Укше А.Е. Природа релаксации постоянного сдвига фаз // Электрохимия. – 1993. – Т. 29. – № 1. – С. 125-129.
22. Ukshe E.A., Ukshe A.E., Bukun N.G. Intergranular impedance in solid electrolyte // Materials Science Forum. – 1991. – V. 76. – P. 213-220.
23. Укше Е.А., Букун Н.Г., Укше А.Е., Влияние геометрической ёмкости на высокочастотный импеданс электрохимических ячеек с твёрдым электролитом.// Электрохимия. – 1989. – Т. 25. – Вып. 7. – С. 1012-1014.
24. Укше Е.А., Букун Н.Г., Гофман В.Г., Укше А.Е., Импеданс золотого электрода в твёрдом электролите RbAg4I5 // Электрохимия. – 1989. – Т. 25. – Вып. 6. – С. 743-747.
25. Укше А.Е., Букун Н.Г. Зарядовая нелинейность границы металл/суперионный проводник // Электрохимия. – 1989. – Т. 25. – Вып. 2. – С. 174-177..
26. Укше А.Е., Букун Н.Г., Гофман В.Г. Постоянный фазовый сдвиг на гетеропереходе золото – суперионный проводник RbAg4I5 // Физика твёрдого тела. – 1988. – Т. 30. – № 10. – С. 3096.
27. Укше А.Е. Постоянство угла фазового сдвига в ион–проводящей системе системе электрод–суперионик–электрод // Физика твёрдого тела. – 1988. – Т. 30. – № 3.– С. 671-674.
28. Букун Н.Г., Укше А.Е., Вакуленко А.М., Атовмян Л.О. Комплексная проводимость распределённой структуры углерод – твёрдый электролит Ag4RbI5 // Электрохимия. 1981. – Т. 17. – Вып. 4. – С. 606-609.
29. Букун Н.Г., Вакуленко А.М., Укше А.Е. Комплексная проводимость гетерогенных структур серебро – твёрдый электролит RbAg4I5 // Электрохимия. – 1982. – Т. 18. – № 1. – С. 46-50.
30. Ukshe E.A., Ukshe A.E., Bukun N.G. Intergranular impedance in solid electrolyte // Materials Science Forum. – 1991. – V. 76. – P. 213–220.



## Тезисы докладов:

1. Ukshe A., Pisareva A., Shmyglyova L., Dobrovolsky Yu. Proton conductivity of materials with the distributed centers of generation of transmitters: percolation and logistic // 9th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport. – 2010. – Riga, Latvia. – P. 369.
2. Укше А.Е., Чикин А.И., Шмыглева Л.В. Кластерная модель макроскопической суперпротонной проводимости // 10–е Собрание "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела". – 2010. – Черноголовка, Россия. – С. 39.
3. Чжао Цзинь, Добровольский Ю.А., Укше А.Е., Фролова Л.А., Леонова Л.С. Проводимость и каталитические свойства нанокомпозитов углерода с солями гетерополикислот // 10–е Собрание "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела". – 2010. – Черноголовка, Россия. – С. 133.
4. Shmygleva L., Ukshe A., Astaf'ev E. Contribution of bulk component in full proton conductivity of some aromatic sulfonic acids // International conference ion transport in organic and inorganic membranes.– 2011. – Краснодар–Туапсе, Россия. – С. 194.
5. Шмыглева Л.В., Укше А.Е., Писарева А.В., Писарев Р.В. Перколяционный характер проводимости органических сульфокислот // Сборник материалов 3–й конференции с элементами научной школы для молодежи «Органические и гибридные наноматериалы». – 2011. – Иваново, Россия. – С. 156.
6. Dobrovolsky Yu., Shmygleva L., Pisareva A., Ukshe A. Proton conductivity of calyx–[4]–arene–para–sulfonic acids // 19th International Conference on Solid State Ionics. – 2013. – Kyoto, Japan. – P. 362.
7. Ukshe A.E. Percolation model of ion transport in the channel structure. 1st Euroconference on Solid State Ionics. – 1994. – Zakynthos, Greece. – P. 43.
8. Укше А.Е., Букун Н.Г., Леонова Л.С. Импеданс и релаксация на трёхфазных границах. VII Международный Фрумкинский симпозиум «Фундаментальная электрохимия и электрохимическая технология». – 2000. – Москва. – P. 82.

9. A.E.Ukshe, Features of charge transfer at solid state interface. Teodor Grottgus Electrochemistry Conferevce. – 2005. – Vilnius, Lithuania. – P. 77.
10. A.E. Ukshe, A.V. Pisareva, R.V. Pisarev, Yu.A. Dobrovolsky, Cluster Approach to Macroscopic Superprotonic Conductivity // 9th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport. – 2010. – Riga, Latvia. – P. 38.
11. А.Е. Укше, А.В. Писарева, Р.В. Писарев, Л.В. Шмыглева, Ю.А. Добровольский,

---

Зависимость протонной проводимости каликс[*n*]арен–*п*–сульфокислот (*n* = 4, 8) от влажности // 11–е Совещание "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела". – 2012. – Черногловка, Россия. – С. 247.

12. Писарева А.В., Писарев Р.В., Укше А.Е., Добровольский Ю.А. Протонная проводимость тригидрата 2–сльфобензойной кислоты // 11–е Совещание "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела". – 2012. – Черногловка, Россия. – С. 185.

13. Укше А.Е., Фролова Л.А. Влияние соотношения электронной и ионной проводимости каталических материалов на эффективность работы каталических электродов // 5 российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики». – 2009. – Санкт–Петербург. – С. 86–87.

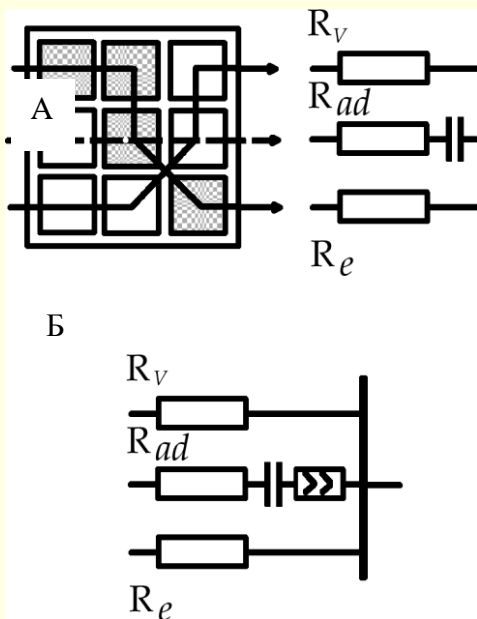
14. Astafyev E.A., Leonova L.S., Dobrovolsky Yu.A., Tarasov B.P., Arkhangelsky I.V., Ukshe A.E. Electrode materials based on structured carbon for low–temperature fuel cells application // Teodor Grottgus Electrochemistry Conferevce. – 2005. – Vilnius, Lithuania. – P. 132.

15. Ukshe A.E., Bukun N.G. Non–linear and fractal dynamic processes in superionics // 7th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (Eurodim 94). – 1994. – Lyon, France. – P. 37.

16. Ukshe A., Leonova L. Relaxation of the potential of superionic systems sensible to hydrogen concentration // 10th International Conference on Solid State Ionics (SSI–10) Singapore. – 1995. – P. 533.

17. Леонова Л.С., Добровольский Ю.А., Домашнев Д.И, Укше А.Е. Особенности электрохимического поведения композитной системы CsHSO4–SnO2 // 6–е Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела». – 2002. –Москва. – С. 348.

Три канала проводимости среды  $C - Ag_4RbI_5$  на переменном токе (А) и подключение электрода (Б).  
 Эффективная проводимость



$$\frac{1}{\text{Re}(Y)} = \frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_{ad}}$$

. Здесь  $R_v$  – эффективное сопротивление для всех путей проводимости по ионной компоненте,  $R_e$  – для электронной компоненты, а  $R_{ad}$  – пути, пересекающие границу зёрен разных фаз.