

УДК. 544

DOI: 10.12345/22266070\_2021\_2\_47

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЁРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА  $RbAg_4I_5$** 

Гоффман В.Г. – доктор химических наук, профессор, СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов  
Лаврентьева С.А. – м.н.с., СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

Работа посвящена синтезу твёрдого электролита  $RbAg_4I_5$  и изучению его электрохимических и электрофизических свойств. В обзоре рассматривается проводимость, устойчивость суперинного проводника и его термодинамическая устойчивость. Проведены исследования зависимости электропроводности от напряжённости электрического поля (НЭП) по осциллограммам ВИР для  $\alpha$ - $RbAg_4I_5$  при температурах 165 °С, 210 °С и расплава при 355 °С. Следует отметить, что электропроводность твёрдого электролита и его расплава возрастает с увеличением НЭП и стремится к предельным значениям, но при этом её предельные значения в области, исследованной НЭП, не достигнуты.

Ключевые слова: твёрдый электролит,  $RbAg_4I_5$ , суперионный проводник, термодинамическая стабильность.

**ELECTROCHEMICAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF SOLID ELECTROLYTE  $RbAg_4I_5$** 

Goffman V.G. – Doctor of chemical Sciences, Professor of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov

Lavrenteva S.A. – junior researcher of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov

The paper presents to the synthesis of solid electrolyte  $RbAg_4I_5$  and the study of its electrochemical and electrophysical properties. The review considers the conductivity and stability of a super-thin conductor. The dependence of electrical conductivity on the electric field strength (NEP) was studied using VIR oscillograms for  $\alpha$ - $RbAg_4I_5$  at temperatures of 165 °C, 210 °C, and the melt at 355 °C. It should be noted that the electrical conductivity of the solid electrolyte and its melt increases with an increase in the NEP and tends to the limit values, but its limit values in the region studied by the NEP are not reached.

Key words: solid electrolyte,  $RbAg_4I_5$ , superionic conductor, thermodynamic stability.

 **$RbAg_4I_5$  ҚАТТЫ ЭЛЕКТРОЛИТТИҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ**

Гоффман В.Г. – химия ғылымдарының докторы, профессор, Гагарин Ю.А. атындағы СМТУ, Саратов қ.

Лаврентьева С. А. – кіші ғылыми қызметкер, СГТУ Гагарин Ю.А., г. Саратов

Жұмыс  $RbAg_4I_5$  қатты электролитін синтездеуге және оның электрохимиялық және электрофизикалық қасиеттерін зерттеуге арналған. Шолу суперион өткізгіштің өткізгіштігін, тұрақтылығын және оның термодинамикалық тұрақтылығын қарастырады. 165 °С, 210 °С және 355 °С температурада балқыманың  $ost$ - $RbAg_4I_5$  үшін электр өткізгіштіктің электр өрісінің кернеуіне (ҰЭП) тәуелділігі туралы зерттеулер жүргізілді, айта кету керек, қатты электролит пен оның балқымасының электр өткізгіштігі ҰЭП ұлғаюымен жоғарылайды және шекті мәндерге ұмтылады, бірақ сонымен бірге ҰЭП зерттеген аймақта оның шекті мәндеріне қол жеткізілмеді.

Түйінді сөздер: қатты электролит,  $RbAg_4I_5$ , суперион өткізгіш, термодинамикалық тұрақтылық.

Твёрдые электролиты (ТЭЛ), особенно суперионные проводники (СИП), являются перспективными функциональными материалами для электрохимических устройств с высокой удельной ёмкостью, плотностью энергии (суперконденсаторы и др.) и находят широкое применение в технике и технологии.

Одним из основных отличий ТЭЛ от обычных ионных кристаллов является их высокая ионная проводимость, по этой причине исследование свойств твёрдых электролитов является приоритетным направлением в связи с их уникальной аномально высокой ионной проводимостью.

В конце 1960-х годов началось бурное развитие исследований в области СИП. Толчком к этому послужил синтез соединения  $RbAg_4I_5$  [1,2] и его последующее использование в качестве ТЭЛ в батареях, предназначенных для работы в космических условиях. Преимущества – миниатюрность,

механическая прочность, надёжность. Соединение  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , обладает высокой проводимостью по ионам серебра, которая достигает при комнатной температуре значения  $\sim 0,3 (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ , и сейчас является одним из «рекордсменов» среди суперионных проводников [3].

СИП, представителем которого является исследуемое в настоящей работе соединение  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  имеет широкое применение в технике, благодаря высокой ионной проводимости при температурах существенно ниже температур плавления. Он используется в качестве твёрдых электролитов в различных электрохимических устройствах – твердотельных источниках тока, ионисторах и т.д. Интенсивные исследования СИП в последнее время стимулируются их широким применением в новейших технологиях.

Основные преимущества твердотельных приборов на основе СИП перед их жидкостными аналогами: широкий рабочий диапазон температур, большой срок сохранности, возможность эксплуатации в глубоком вакууме и при больших механических перегрузках и т.д. Перспективное и эффективное использование суперионных материалов в технике вызывает интерес к изучению их физико-химических свойств и характеристик. В связи с этим очевидна актуальность выбранной темы.

Высокая проводимость ТЭЛ обусловлена специфической структурой кристаллической решетки. Она заключается в расположении ионов одного типа в пределах кристаллографических каналов, образующих одно-, двух- или трёхмерные сетки. Эти ионы имеют высокую подвижность и могут легко перемещаться по таким каналам. [4].

Первые упоминания о высокой проводимости ионных кристаллов относятся к 1833 г., Фарадей [5] зафиксировал аномально высокую электропроводность сульфида серебра, сравнимую со значениями  $\sigma$  для металлов. Год спустя при исследовании фторида свинца, он обнаружил резкое изменение электропроводности кристалла при  $450^\circ\text{C}$  [6]; в настоящее время этот эффект известен как фарадеев (размытый) фазовый переход (ФП) в кристаллах со структурой флюорита.

В 1967 Брэдли и Грин [7] (и независимо от них) Оуэнс и Агью [8] синтезировали новый серебропроводящий электролит  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , проводимость которого при комнатной температуре долгое время была рекордно высокой ( $0,35 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

Альфа-фаза твёрдого электролита тетра-пентаиодида серебра рубидия ( $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ ), возникающая при критической температуре  $T_c = 209 \text{ K}$  (фазовый переход второго порядка), представляет собой исключительно высокую ионную проводимость – примерно  $0,21 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при комнатной температуре. Троичная система, открытая Брэдли и Грином и независимо друг от друга Оуэнс и Агью, претерпевает фазовый переход первого порядка при  $T_t = 120 \text{ K}$ . Его кристаллическая структура была первоначально исследована Геллером [9] и Брэдли с Грином, которые показали, что указанная структура образована  $\Gamma$  и  $\text{Rb}^+$  неподвижными ионами подрешётки и ионами  $\text{Ag}^+$ , которые обладают высокой подвижностью и не занимают особых участков в кристаллической решётке.

Твёрдый электролит  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , получается двумя способами:

1. Кристаллизацией из растворов [10,11].
2. Твердофазным синтезом или плавлением смеси  $\text{RbI-AgI}$  с последующим проведением твердофазного синтеза.

При твердофазном синтезе получаемый продукт может содержать непрореагировавшие исходные вещества. Это связано с трудно осуществимым наблюдением за стехиометрией при проведении синтеза. При синтезе из растворов легче достичь стехиометрию продукта.

Оуэнс и Агью в 1966 г. представили способ получения  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  из ацетонового раствора. В процессе упаривания до постоянной массы раствора  $\text{RbI}$  и  $\text{AgI}$ , получившийся осадок представляет собой сольват  $\text{RbAg}_3\text{I}_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ . Проводимость при  $25^\circ\text{C}$  не превышала  $0,18 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Состав материала отвечает стехиометрической формуле  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  на основании рентгенофазового анализа (РФА).

Впервые методом Чохральского получил  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  в виде монокристаллов Фуллмер [12]. Тем не менее конечный продукт был низкого качества.

Монокристаллы  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  высокого качества, получены при температуре  $57\text{-}58^\circ\text{C}$  из раствора  $\text{RbI}$  и  $\text{AgI}$  в ацетоне, Гоффманом, Мищенко и др.[13,14,15]. Данные монокристаллы обладали проводимостью  $0,29\text{-}0,32 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при температуре  $25^\circ\text{C}$ .

Показано, что  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  может существовать в трёх основных фазах [16,17]; причём, в  $\gamma$ -фазе при температуре  $210 \text{ K}$ . В высокотемпературной  $\alpha$ -фазе элементарная кристаллическая ячейка с постоянной решётки  $1,124 \text{ нм}$  содержит 4 катиона  $\text{Rb}^+$ , 16 катионов  $\text{Ag}^+$  и 20 анионов  $\Gamma$ . В каждой из таких ячеек имеется 56 свободных мест, образующих каналы или так называемые «щели проводимости», по которым катионы серебра могут перемещаться внутри ячейки, и из ячейки в ячейку [18]. Фрагмент элементарной ячейки  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  приведён на рисунке 1.

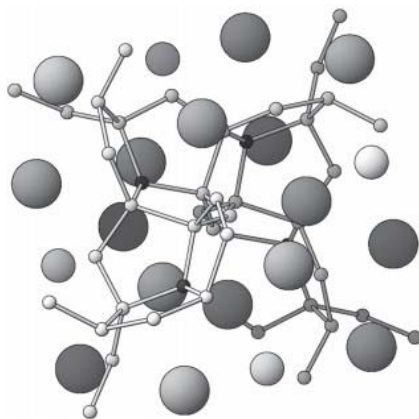


Рисунок 1 – Фрагмент элементарной ячейки твёрдого электролита  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Большие шары показывают положение анионов  $\text{I}^-$ , средние – катионов  $\text{Rb}^+$ , шары малого диаметра – возможные позиции подвижных катионов  $\text{Ag}^+$  [18]

Суперионный проводник  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  выделяется из многих ТЭЛ из-за высокой проводимости в двух фазах  $\alpha$  и  $\beta$  ( $\sim 0,2 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) и низкой электронной проводимости ( $\sim 2,5 \times 10^{-9} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) [19, 20,21] и поэтому с момента его идентификации привлёк к себе большое внимание.

Последнее время наблюдается большой интерес к природе фазовых переходов (ФП) рассматриваемого ТЭЛ, которые происходят при 122 К и 208 К соответственно [22]. При ФП 122 К в низкотемпературную  $\beta$ -фазу проводимость скачком снижается на два порядка [23].

Абсолютные значения ионной проводимости при 298 К весьма неоднозначны и варьируются в диапазоне  $0,09\text{--}0,29 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  [24]. Такой разброс результатов, по-видимому, можно объяснить как различиями в методике определения ионной проводимости, так и разным химическим и фазовым составом исследованных образцов. Подавляющая часть измерений относится к поликристаллическим образцам, приготовленным в виде таблеток.

Электропроводность суперионного проводника  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  и его расплава возрастает с увеличением напряженности электрического поля с достижением предельных электропроводностей. Предельное высоковольтное значение  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  превосходит низковольтную электропроводность на 35 %. Эффект поля в его расплаве составляет более 25 %. В твёрдом и расплавленном электролитах наблюдается явление активации – эффект «памяти» [25].

Суперионные твёрдые электролиты обладают электропроводностью, сравнимой с проводимостью концентрированных растворов электролитов и даже расплавленных солей ( $10^{-3}\text{--}10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ). Среди них наибольшей проводимостью обладает  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  ( $\sim 0,3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , 300 К) [26]. Сочетание таких ценных свойств, как высокая проводимость и механическая жёсткость, делают суперионные проводники незаменимыми при создании современных устройств эффективной энергии и мощности, таких, как суперконденсаторы с высокой удельной мощностью, и других устройств электрохимической энергетики [27].

Исследованы зависимости электропроводности от напряжённости электрического поля (НЭП) по осциллограммам ВИР для  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  при температурах 165 °С, 210 °С и расплава при 355 °С. Эта зависимость для удельной электропроводности электролитов приведена на рисунке 2.

Как видно из графика, электропроводность твёрдого электролита и его расплава возрастает с увеличением НЭП и стремится к предельным значениям, но при этом её предельные значения в области, исследованной НЭП, не достигнуты.

Достигнутая высоковольтная электропроводность  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  при 165 °С и 210 °С превышает исходные значения на 35,2 и 23 %, а электропроводность расплава – на 28 %. В теории растворов электролитов отношение электропроводности при данной концентрации  $\chi(0)$  к электропроводности раствора при бесконечном разбавлении (равной в эффекте Вина предельной высоковольтной электропроводности,  $\chi^0$ ), используется для оценки кажущейся степени диссоциации. Оцениваемая здесь степень диссоциации  $\alpha = \chi(0)/\chi^0$  для  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  равна 0,74 и 0,81 при 165 и 210 °С, соответственно, и 0,78 – для расплава при 355 °С.

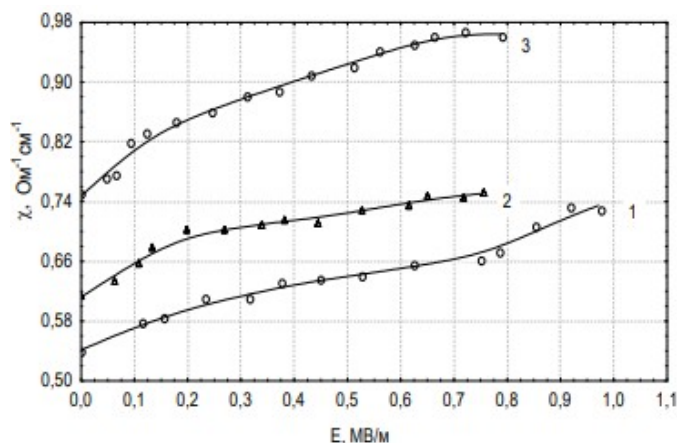


Рисунок 2 – Зависимость удельной электропроводности  $\alpha$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> при 165 °C (1), 210 °C (2) и расплава (3) при 355 °C от НЭП [25]

В суперионном твёрдом проводнике  $\alpha$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> и его расплаве установлено возрастание их электропроводности с увеличением напряжённости электрического поля (эффект Вина) и обнаружено явление их активации под действием завершённых высоковольтных импульсов с переходом электролитов в неравновесное состояние с их возросшей электропроводностью (эффект «памяти») и длительной (10<sup>3</sup> с) релаксацией. Явление активации суперионных проводников может быть использовано для интенсификации технологий твердотельных устройств электрохимической энергетики.

Определение термодинамической устойчивости твёрдых электролитов имеет теоретическое и большое практическое значение. Вопрос о термодинамической стабильности ТЭЛ RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> обсуждается уже давно. Впервые обратились к этому вопросу Топол и Оуэнс в 1968 г. [28].

Михайлова и Копчекчи [29] предприняли экспериментальную проверку выводов Топола и Оуэнса. В результате проведения эксперимента обнаружено, что при выдержке ячейки в течение недели при температуре 293 К происходит не разложение, а, наоборот, синтез RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> из исходных компонент Rb<sub>2</sub>AgI<sub>3</sub> и AgI.

В работе [30] приведены результаты экспериментальных исследований термодинамических свойств монокристаллов.

На рисунке 3 представлена температурная зависимость C<sub>p</sub>(T) в интервале температур 100-250 К. Видны два узких максимума при температурах T<sub>1</sub>=120,55 К и T<sub>2</sub> = 208,26 К, соответствующих  $\gamma$ - $\beta$ - и  $\beta$ - $\alpha$ -переходам. При температуре T<sub>1</sub>=120,55 ( $\gamma$ - $\beta$ -переход) теплоёмкость достигает значений ~ 2510 Дж/(моль·К), затем резко падает до величины 258 Дж/(моль·К), превышая значение C<sub>p</sub>(T) до перехода на 13 Дж/(моль·К). В интервале температур 122-180 К значение теплоёмкости растет линейно с температурой по закону C<sub>p</sub>(T)=258+0.565(T - T<sub>1</sub>) Дж/(моль·К).

Выше температуры 180 К начинается нелинейный рост C<sub>p</sub>(T), и при T<sub>2</sub> = 208,26 К теплоёмкость достигает максимального значения ~ 2510 Дж/(моль·К), а затем в диапазоне T<sub>2</sub>+0,74 К падает до постоянного значения 292 Дж/(моль·К), сохраняя его на уровне 305 К.

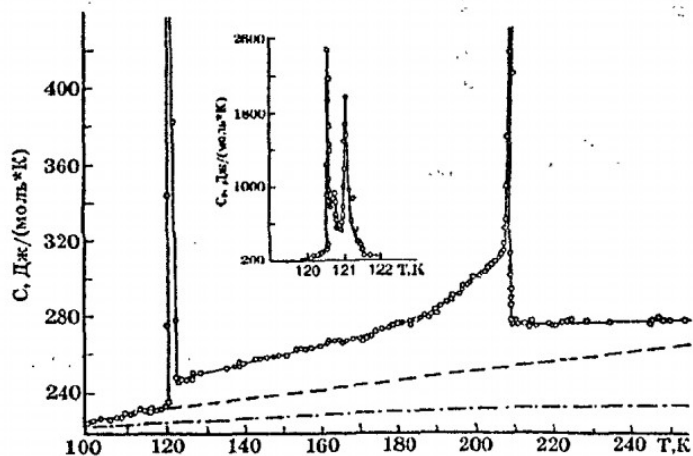


Рисунок 3 – Зависимость теплоёмкости от температуры в интервале 100...300 К для монокристалла RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>. На вставке – поведение теплоёмкости при фазовом переходе  $\gamma$ - $\beta$  (120 К). Наблюдается тонкая структура перехода [30]

Термодинамическая устойчивость  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  определена методом термохимического растворения. Показано, что при температуре 308 К потенциал Гиббса равен нулю. Ниже данной температуры  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  неустойчив. Однако, как показали технологические испытания,  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  находится в метастабильном состоянии и может храниться сколь угодно долго.

В ходе анализа работ можно сделать вывод, что длительное хранение твёрдого электролита не приводит к значительным структурным и транспортным изменениям. Можно также сделать заключение, что представление о нестабильности  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  при комнатной и более низких температурах требует дальнейших исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Гуревич Ю. Я. Особенности термодинамики суперионных проводников / Гуревич Ю. Я., Иванов-Шиц А. К. // Успехи физических наук. – Москва, 1982. – Т. 136, N. 4. – С. 693-728.
2. Укше Е.А. Твёрдые электролиты / Укше Е.А., Букин Н.Г. - М.: – Наука, 1977. – 175 с.
3. Famprikis T. **Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries** / Famprikis T., Canepa P., Dawson J. A., Islam M. S., Masquelier C. // Nature Materials. – 2019. – Т. 18, N. 12. – С. 1278-1291.
4. Karamov F.A. **Superionic conductors** / Karamov F.A.–Cambridge: Cambridge International Science Publishing, – 2008. – 211 с.
5. Иванов-Шиц А.К. **Ионика твёрдого тела: в 2 т. Т. 2** / Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. – Санкт-Петербург: Издательство СПбГУ, 2010. – 1000 с.
6. Burbano J. C. **A new position in alpha-RbAg4I5 at room temperature by molecular dynamics simulations**/ Burbano J. C., Correa H., Lara D. P // Molecular Simulation. – 2020. – Т. 46, N. 5. – С. 375-379.
7. Bradley I. **Solids with high ionic conductivity in group 1 halide system** / Bradley I., Greene P. //Trans. Faraday Soc., 1967.– v.63. N. 2.– P.424-430.
8. Owens, B.B. **High-conductivity solid electrolyte: MAg4I5** / B.B. Owens, G.R. Argue//Science. – 1967. – N.157. – P. 308-309.
9. Geller S. **Crystal structure of the solid electrolyte, RbAg4J5/Geller S** // Science, 1967.– v.157. – P. 310-312.
10. Кузнецов В. П. **Синтез твёрдого электролита RbAg4I5 в жидком аммиаке** / Кузнецов В. П., Вольфсон В., Громов О.Г. // Журнал прикладной химии, 1976. – Т. 49. № 5. – С. 1137-1138.
11. Scrosati B. **A new method of RbAg4I5 solid electrolyte** /Scrosati B. A.// I. Electrochem. Soc., 1971. – v. 118. N. 6. – P. 204C.
12. Fullmer L.D. **Crystal growth of the solid electrolyte RbAg4J5** / Fullmer L.D., Hiller M.A.// J.Cryst.Growth, 1969. – v.5. – P.395-397.
13. Мищенко А.В. **Выращивание и свойства монокристаллов твёрдого электролита RbAg4J5.I** / Мищенко А.В., Иванов-Шиц А.К., Гоффман В.Г., Боровков В.С. // Электрохимия, 1975. – Т. 11. № 2. – С. 333-335.
14. Мищенко А.В. **Выращивание и свойства монокристаллов твёрдого электролита RbAg4J5.II** / Мищенко А.В., Гоффман В.Г., Иванов-Шиц А.К., Боровков В.С. // Электрохимия, 1977 – Т. 13. № 12. – С. 1858-1859.
15. Иванов-Шиц А.К. **Электропроводность и фазовые переходы в твёрдом электролите RbAg4J5** / Иванов-Шиц А.К., Боровков В.С., Мищенко А.В., Гоффман В.Г. // Докл. АН СССР, 1976 – Т. 228. № 6. – С. 1376-1379
16. Иванов-Шиц А.К. **Ионика твёрдого тела: в 2 т. Т. 1** / Иванов-Шиц А.К., Мурин И. В. – Санкт-Петербург: Издательство СПбГУ, 2010. – 1000 с.
17. Burbano J. C. **Diffusion Study for alpha-RbAg4I5 System by Molecular Dynamics** / Burbano J. C., Lara D. P., Correa H. // Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics. – 2020. – Т. 257, N. 6. – С. 4.
18. Tolstoguzov A. B. **Ion-Beam Sources Based on Solid Electrolytes for Aerospace Applications and Ion-Beam Technologies (Review)** /Tolstoguzov A. B., Belykh S. F., Gololobov G. P., Gurov V. S., Gusev S. I., Suvorov D. V., Taganov A. I., Fud D. J., Ai Z., Liu C. S. // Instruments and Experimental Techniques. – 2018. – Т. 61, N. 2. – С. 159-172.
19. Boris A. V. **INTERFACE CHARGE TRANSPORT AND THE ELECTRONIC CONDUCTIVITY OF  $\alpha$ -RbAg4I5 SOLID ELECTROLYTES** / Boris A. V., Bredikhin S. I. // Solid State Ionics. – 1990. – Т. 40-1. – С. 269-271.
20. Lv B. C. **Growth mechanism and photoelectric properties of a silver nanowire network prepared by solid state ionics method** / Lv B. C., Hu Q. Q., Wang P. F., Zhu J. L., Ma W. Y., Dong Z. M., Cao Y., Sun J. L. // Nanotechnology. – 2020. – Т. 31, N. 45. – С. 8.
21. Acharyya P. **Broadband Colossal Dielectric Constant in the Superionic Halide RbAg4I5: Role of Intercluster Ag+ Diffusion** / Acharyya P., Ghosh T., Matteppanavar S., Biswas R. K., Yanda P.,

Varanasi S. R., Sanyal D., Sundaresan A., Pati S. K., Biswas K. // Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – Т. 124, N. 18. – С. 9802-9809.

22. **Vargas R. A. FIRST-ORDER BEHAVIOR OF THE 209 K PHASE-TRANSITION OF RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>** / Vargas R. A., Coronel G. W. // Solid State Ionics. – 1995. – Т. 81, N. 1-2. – С. 69-72. DOI: 10.1016/0167-2738(95)00173-4

23. **Genossar J. Anomalous thermal expansion at phase transitions of Ag<sub>4</sub>RbJ<sub>5</sub>** / Genossar J., Gordon A., Steinitz M.O., Weil R. // Solid State Commun., 1981.- v.40. N 3.- P.253-254. DOI: 10.1016/0038-1098(81)90752-3

24. **Громов О.Г. Влияние некоторых катионных и анионных примесей на электрохимические свойства Ag<sub>4</sub>RbJ<sub>5</sub>** / Громов О.Г., Кузьмин А.П. // Всесоюзная конференция по электрохимии: Тез. докл., часть 3. – М., 1982. – С. 193

25. **Шабанов О. М. Интенсификация проводимости суперионного проводника  $\alpha$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> и его расплава** / Шабанов О. М., Качаев Р. Т. // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки. – 2012. – N. 1.

26. **Hull S. Crystal Structures and Ionic Conductivities of Ternary Derivatives of the Silver and Copper Monohalides – I. Superionic Phases of Stoichiometry MAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>: RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>, KAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>, and KCu<sub>4</sub>I<sub>5</sub>** / Hull S., Keen D.A., Sivia D.S., Berastegui P. // J. Solid State Chemistry. – 2002. – V. 165. – P. 363-371. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.05.004

27. **Kamaya N. A lithium superionic conductor** / Kamaya N., Homma K., Yamakawa Y., Hirayama M., Kanno R., Yonemura M., Kamiyama T., Kato Y., Hama S., Kawamoto K., Mitsui A. // Nature Materials. – 2011. – Т. 10, N. 9. – С. 682-686. DOI: 10.1038/nmat3066

28. **Topol L.E. Thermodynamic studies in the high-conducting solid systems RbJ-AgJ, KJ-AgJ, and NH<sub>4</sub>J-AgJ** / Topol L.E., Owens B.B. // J. Phys. Chem.- 1968.- Vol.72. N. 6.- P.2106-2111. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c02118

29. **Михайлова А.М. К вопросу о стабильности твердого ионного проводника RbAg<sub>4</sub>J<sub>5</sub>** / Михайлова А.М., Копчекчи Л.Г. // Электрохимия, 1976. – Т. 12. № 1. – С.156-157.

30. **Гоффман В.Г. Транспортные процессы и гетеропереходы в твердофазных электрохимических системах с быстрым ионным переносом : автореферат дис. доктора химических наук : 02.00.05** / Гоффман, Владимир Георгиевич. – Саратов, 2000. – 37 с.

#### REFERENCES:

1. **Gurevich YU. YA. Osobennosti termodinamiki superionnyh provodnikov** / Gurevich YU. YA., Ivanov-SHChic A. K. // Uspekhi fizicheskikh nauk. – Moskva, 1982. – Т.136, N. 4. – С.693-728.

2. **Ukshe E.A. Tverdye elektrolity** / Ukshe E.A., Bukun N.G. – М.:– Nauka, 1977. – 175 s.

3. **Famprikis T. Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries** / Famprikis T., Canepa P., Dawson J. A., Islam M. S., Masquelier C. // Nature Materials. – 2019. – Т. 18, N. 12. – С. 1278-1291.

4. **Karamov F.A. Superionic conductors** / Karamov F.A. – Cambridge: Cambridge International Science Publishing, – 2008. – 211 s.

5. **Ivanov-SHic A.K. Ionika tverdogo tela: v 2 t. T. 2** / Ivanov-SHic A.K., Murin I.V. – Sankt-Peterburg: Izdatel'stvo SPbGU, 2010. – 1000 s.

6. **Burbano J. C. A new position in  $\alpha$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> at room temperature by molecular dynamics simulations** / Burbano J. C., Correa H., Lara D. P // Molecular Simulation. – 2020. – Т. 46, N. 5. – С. 375-379.

7. **Bradley I. Solids with high ionic conductivity in group 1 halide system** / Bradley I., Greene P. // Trans. Faraday Soc., 1967. – v.63. N. 2.– R.424-430.

8. **Owens, B.B. High-conductivity solid electrolyte: MAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>** / B.B. Owens, G.R. Argue//Science. – 1967. – N.157. – P. 308-309.

9. **Geller S. Crystal structure of the solid electrolyte, RbAg<sub>4</sub>J<sub>5</sub>/Geller S** // Science, 1967.– v.157. – R. 310-312.

10. **Kuznecov V. P. Sintez tverdogo elektrolita  $\alpha$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> v zhidkom ammiake** / Kuznecov V. P., Volfson V., Gromov O.G. // Zhurnal prikladnoj himii, 1976. – Т. 49. № 5. – С. 1137-1138.

11. **Scrosati B. A new method of RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> solid electrolyte** / Scrosati B. A.// I. Electrochem. Soc., 1971. – v. 118. N. 6. – P. 204C.

12. **Fullmer L.D. Crystal growth of the solid electrolyte RbAg<sub>4</sub>J<sub>5</sub>** / Fullmer L.D., Hiller M.A.// J.Cryst.Growth, 1969. – v.5. – R.395-397.

13. **Mishchenko A.V. Vyrashchivanie i svoystva monokristallov tverdogo elektrolita RbAg<sub>4</sub>J<sub>5</sub>.I** / Mishchenko A.V., Ivanov-SHic A.K., Goffman V.G., Borovkov V.S. // Elektrokhimiya, 1975. – Т. 11. № 2. – С. 333-335.

14. **Mishchenko A.V. Vyrashchivanie i svoystva monokristallov tverdogo elektrolita RbAg<sub>4</sub>J<sub>5</sub>** // Mishchenko A.V., Goffman V.G., Ivanov-SHic A.K., Borovkov V.S. // *Elektrokhimiya*, 1977 – T. 13. № 12. – S. 1858-1859.
15. **Ivanov-SHic A.K. Elektroprovodnost' i fazovye perekhody v tverdom elektrolite RbAg<sub>4</sub>J<sub>5</sub>** / Ivanov-SHic A.K., Borovkov V.S., Mishchenko A.V., Goffman V.G. // *Dokl. AN SSSR*, 1976 – T. 228. № 6. – S. 1376-1379.
16. **Burbano J. C. Diffusion Study for alpha- $\rightarrow$ RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> System by Molecular Dynamics** / Burbano J. C., Lara D. P., Correa H. // *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*. – 2020. – T. 257, N. 6. – C. 4.
17. **Tolstoguzov A. B. Ion-Beam Sources Based on Solid Electrolytes for Aerospace Applications and Ion-Beam Technologies (Review)** / Tolstoguzov A. B., Belykh S. F., Gololobov G. P., Gurov V. S., Gusev S. I., Suvorov D. V., Taganov A. I., Fud D. J., Ai Z., Liu C. S. // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2018. – T. 61, N. 2. – C. 159-172.
18. **Boris A. V. INTERFACE CHARGE TRANSPORT AND THE ELECTRONIC CONDUCTIVITY OF  $\rightarrow$ RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> SOLID ELECTROLYTES** / Boris A. V., Bredikhin S. I. // *Solid State Ionics*. – 1990. – T. 40-1. – C. 269-271.
19. **Lv B. C. Growth mechanism and photoelectric properties of a silver nanowire network prepared by solid state ionics method** / Lv B. C., Hu Q. Q., Wang P. F., Zhu J. L., Ma W. Y., Dong Z. M., Cao Y., Sun J. L. // *Nanotechnology*. – 2020. – T. 31, N. 45. – C. 8.
20. **Acharyya P. Broadband Colossal Dielectric Constant in the Superionic Halide RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>: Role of Intercluster Ag<sup>+</sup> Diffusion** / Acharyya P., Ghosh T., Matteppanavar S., Biswas R. K., Yanda P., Varanasi S. R., Sanyal D., Sundaresan A., Pati S. K., Biswas K. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – T. 124, N. 18. – C. 9802-9809.
21. **Acharyya P. Broadband Colossal Dielectric Constant in the Superionic Halide RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>: Role of Intercluster Ag<sup>+</sup> Diffusion** / Acharyya P., Ghosh T., Matteppanavar S., Biswas R. K., Yanda P., Varanasi S. R., Sanyal D., Sundaresan A., Pati S. K., Biswas K. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – T. 124, N. 18. – C. 9802-9809.
22. **Vargas R. A. FIRST-ORDER BEHAVIOR OF THE 209 K PHASE-TRANSITION OF RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>** / Vargas R. A., Coronel G. W. // *Solid State Ionics*. – 1995. – T. 81, N. 1-2. – C. 69-72. DOI: 10.1016/0167-2738(95)00173-4
23. **Genossar J. Anomalous thermal expansion at phase transitions of Ag<sub>4</sub>RbJ<sub>5</sub>** / Genossar J., Gordon A., Steinitz M.O., Weil R. // *Solid State Commun.*, 1981. – v.40. N 3. – R.253-254. DOI: 10.1016/0038-1098(81)90752-3
24. **Gromov O.G. Vliyanie nekotorykh kationnykh i anionnykh primesej na elektrohimicheskie svoystva Ag<sub>4</sub>RbJ<sub>5</sub>** / Gromov O.G., Kuz'min A.P. // *Vsesoyuznaya konferenciya po elektrohimii: Tez. dokl., chast' 3*. – M., 1982. – S. 193.
25. **SHabanov O. M. Intensifikaciya provodimosti superionnogo provodnika RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> i ego rasplava** / SHabanov O. M., Kachaev R. T. // *Vestnik Dagestanskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 1: Estestvennye nauki*. – 2012. – N 1.
26. **Hull S. Crystal Structures and Ionic Conductivities of Ternary Derivatives of the Silver and Copper Monohalides – I. Superionic Phases of Stoichiometry MAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>: RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>, KAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>, and KCu<sub>4</sub>I<sub>5</sub>** / Hull S., Keen D.A., Sivia D.S., Berastegui P. // *J. Solid State Chemistry*. – 2002. – V. 165. – P. 363-371. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.05.004
27. **Kamaya N. A lithium superionic conductor** / Kamaya N., Homma K., Yamakawa Y., Hirayama M., Kanno R., Yonemura M., Kamiyama T., Kato Y., Hama S., Kawamoto K., Mitsui A. // *Nature Materials*. – 2011. – T. 10, N. 9. – C. 682-686. DOI: 10.1038/nmat3066
28. **Topol L.E. Thermodynamic studies in the high-conducting solid systems RbJ-AgJ, KJ-AgJ, and NH<sub>4</sub>J-AgJ** / Topol L.E., Owens B.B. // *J. Phys. Chem.*- 1968.- Vol.72. N. 6.- P.2106-2111. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c02118
29. **Mihajlova A.M. K voprosu o stabil'nosti tverdogo ionnogo provodnika RbAg<sub>4</sub>J<sub>5</sub>** / Mihajlova A.M., Kopchekchi L.G. // *Elektrokhimiya*, 1976. – T. 12. № 1. – S.156-157.
30. **Goffman V.G. Transportnye processy i geteroperekhody v tverdogo faznykh elektrohimicheskikh sistemah s bystrym ionnym perenosom : avtoreferat dis. doktora himicheskikh nauk : 02.00.05** / Goffman, Vladimir Georgievich. – Saratov, 2000. – 37 s.

#### Сведения об авторах

*Гоффман Владимир Георгиевич – доктор химических наук, профессор, СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов, тел. +7 964-849-0925, e-mail: vggoff@mail.ru*

*Лаврентьева Светлана Александровна – м.н.с., СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов, e-mail: svetlanalavrusha@yandex.ru*

Гоффман Владимир Георгиевич – химия ғылымдарының докторы, Ю. А. Гагарин атындағы СМТУ профессоры, Саратов қ., Тел. +7 964-849-0925, e-mail: vggoff@mail.ru

Лаврентьева Светлана Александровна – м. ғ. с., Гагарин атындағы СГТУ Ю. А., Саратов қ., e-mail: svetlanalavrusha@yandex.ru

Goffman Vladimir Georgievich – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Gagarin State Technical University, Saratov, tel. +7 964-849-0925, e-mail: vggoff@mail.ru

Lavrentieva Svetlana Aleksandrovna – M. Sc., Gagarin State Technical University, Saratov, e-mail: svetlanalavrusha@yandex.ru

UDC:517.957

DOI: 10.12345/22266070\_2021\_2\_54

### PLANE WAVES ON SHALLOW POLLUTED WATERS

Urazboev G.U. – doctor of physical and mathematical sciences, Urgench State University, Republic of Uzbekistan

Baymankulov A.T. – doctor of physical and mathematical sciences Kostanay regional university, Kazakhstan

Reyimberganov A.A. – candidate of physical and mathematical sciences, Urgench State University, Republic of Uzbekistan

In this work, using inverse scattering techniques, the evolution of the single-soliton solution of the Korteweg-de Vries equation in the presence of perturbations is analyzed. The evolution of the scattering data is found for the Sturm-Liouville operator, the potential of which is a solution to the perturbed Korteweg-de Vries equation. The results obtained are illustrated with an example. The results can be applied to studying the process of wave propagation on shallow polluted waters.

Key words: shallow polluted waters, perturbed Korteweg-de Vries equation, inverse scattering method, single-soliton solution.

### ПЛОСКИЕ ВОЛНЫ НА МЕЛКИХ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОДАХ

Уразбоев Г.У. – доктор физико-математических наук, Ургенчский государственный университет, Республика Узбекистан

Байманкулов А.Т. – Костанайский региональный университет, Казахстан

Рейимберганов А.А. – кандидат физико-математических наук, Ургенчский государственный университет, Республика Узбекистан

В данной работе с помощью метода обратной задачи рассеяния проанализирована эволюция односолитонного решения уравнения Кортевега-де Фриза при наличии возмущений. Найдена эволюция данных рассеяния для оператора Штурма-Лиувилля, потенциал которого является решением возмущенного уравнения Кортевега-де Фриза. Полученные результаты проиллюстрированы примерами. Полученные результаты могут быть применены для исследования процесса распространения волны на мелких загрязненных водах.

Ключевые слова: мелкие загрязненные воды, возмущенное уравнение Кортевега-де Фриза, метод обратной задачи, односолитонное решение.

### ҰСАҚ ЛАСТАНҒАН СУЛАРДАҒЫ ЖАЗЫҚ ТОЛҚЫНДАР

Уразбоев Г.У. – физика-математика ғылымдарының докторы, Ургенч мемлекеттік университеті, Өзбекстан Республикасы

Байманқұлов А.Т. – Қостанай Өңірлік университеті, Қазақстан

Рейимберганов А.А. – физика-математика ғылымдарының кандидаты, Ургенч мемлекеттік университеті, Өзбекстан Республикасы

Бұл жұмыста кері шашырау есебінің әдісін қолдана отырып, бұзылулар болған кезде Кортевег-де-Фриз теңдеуінің бірсолитті шешімінің эволюциясы талданды. Штурм-Лиувилл операторы үшін шашырау деректерінің эволюциясы табылды, оның потенциалы кортевег-де-Фриздің бұзылған теңдеуінің шешімі болып табылады. Алынған нәтижелер мысалдармен