

Ионные проводники

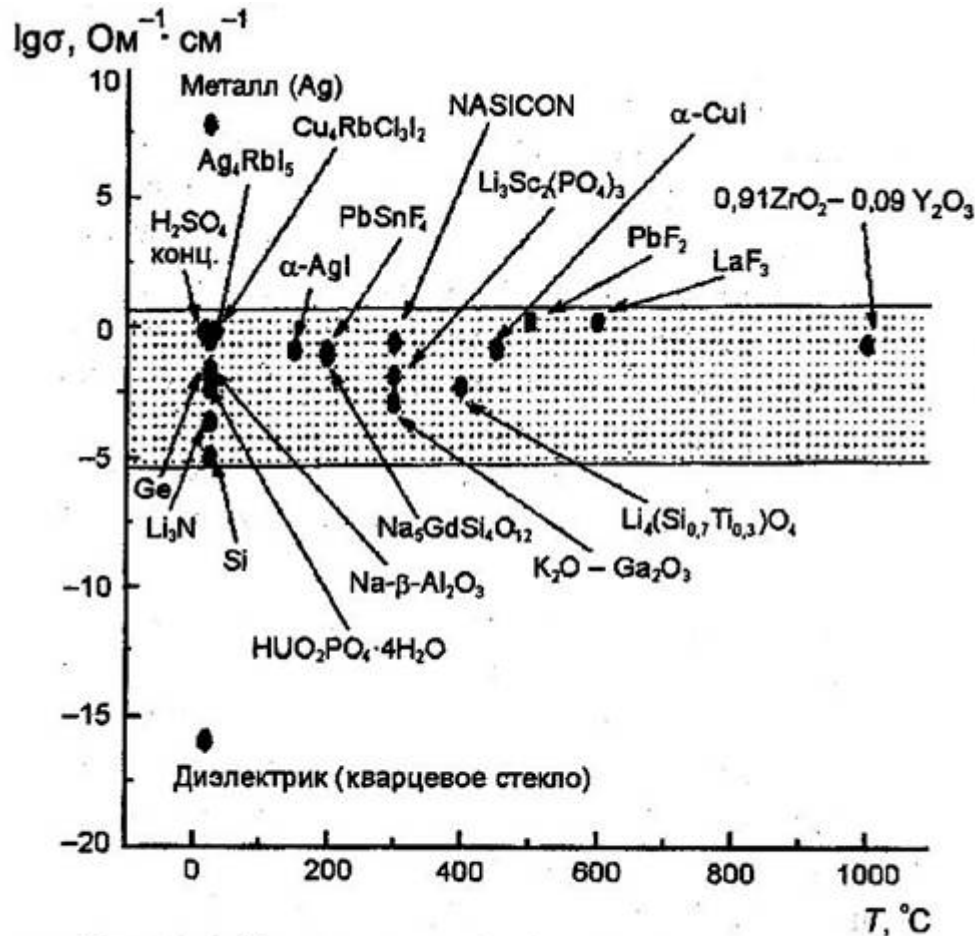
- Критерии возникновения суперионного состояния.
- Важнейшие типы проводников.
- Электронно-ионные проводники.
- Катодные материалы литиевых батарей.
- Электрохромные материалы.
- Протонные проводники.
- Применение твердых электролитов.

Определения

Твердые электролиты (*ионные проводники, суперионники*) – твердофазные (кристаллические, поликристаллические или аморфные - стеклообразные) материалы, в которых ионы одной из подрешеток обладают достаточно большой подвижностью, что обуславливает величины проводимости, сравнимые с характеристиками сильных жидких электролитов ($\sim 10^{-3} - 10 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1} = \text{См/см}$).

Особенности структуры: квазижидкая ионная подрешетка - часто из-за наличия слоев или туннелей в структуре со «слабосвязанными» ионами.

Уровни проводимости



$$\sigma = \sum n_i \cdot e_i \cdot \mu_i$$

(концентрация * заряд * подвижность)

$$\sigma = \sum \sigma_{\text{ионн}} + \sum \sigma_{\text{электр}}$$

Важнейшие величины:

- абсолютная величина проводимости,
- кажущаяся энергия активации,
- рабочий интервал.

Электронная проводимость, $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$

| | |
|------------------------|---------------------|
| Металлы: | 10^{-10} - 10^5 |
| Полупроводники: | 10^{-5} - 10 |
| Диэлектрики: | 10^{-12} |

Ионная проводимость, $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$

| | |
|------------------------------|------------------------|
| Растворы/электролиты: | 10^{-3} - 10 |
| Твердые электролиты: | 10^{-3} - 10 |
| Ионные кристаллы: | 10^{-18} - 10^{-4} |

Выделенный сектор представляет важную с практических позиций область значений проводимости.

Вклады



Частотная зависимость проводимости твердых электролитов обуславливается влиянием различных по природе факторов, связанных с перемещением ионов, электронов, явлениями поляризации и пр.

Исторические примеры

- Фарадей (1833 г.)
 - Ag_2S – проводимость сравнима с металлами,
 - PbF_2 – выше 450°C – скачок проводимости
- Нернст (1899 г.)
 - $\text{ZrO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3$ как источник света (С дуга, W)
- Тубанд, Лоренц (1914)
 - AgJ выше 147°C имеет проводимость $\sim 0.1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$
($\beta\text{-AgJ} \Rightarrow \Delta S = 14.5 \text{ кДж/мольК} (147^\circ\text{C}) \Rightarrow$
 $\alpha\text{-AgJ (гекс.)} \Rightarrow \Delta S = 11.3 \text{ кДж/мольК} (550^\circ\text{C}) \Rightarrow \text{L (Ag}^+ + \text{Cl}^-)$:
переход в проводящее состояние сравним с плавлением фазы – «плавление»
подрешетки серебра)
 - Уни- и биполярность (для протекания тока через расплав
необходимы серебряные электроды, один из которых
выступает в роли источника Ag^+)
 - Анионная и катионная проводимость
- Кристаллические, аморфные, полимерные проводники
- Дисперсоиды ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{LiJ}$)

Типичные твердые электролиты

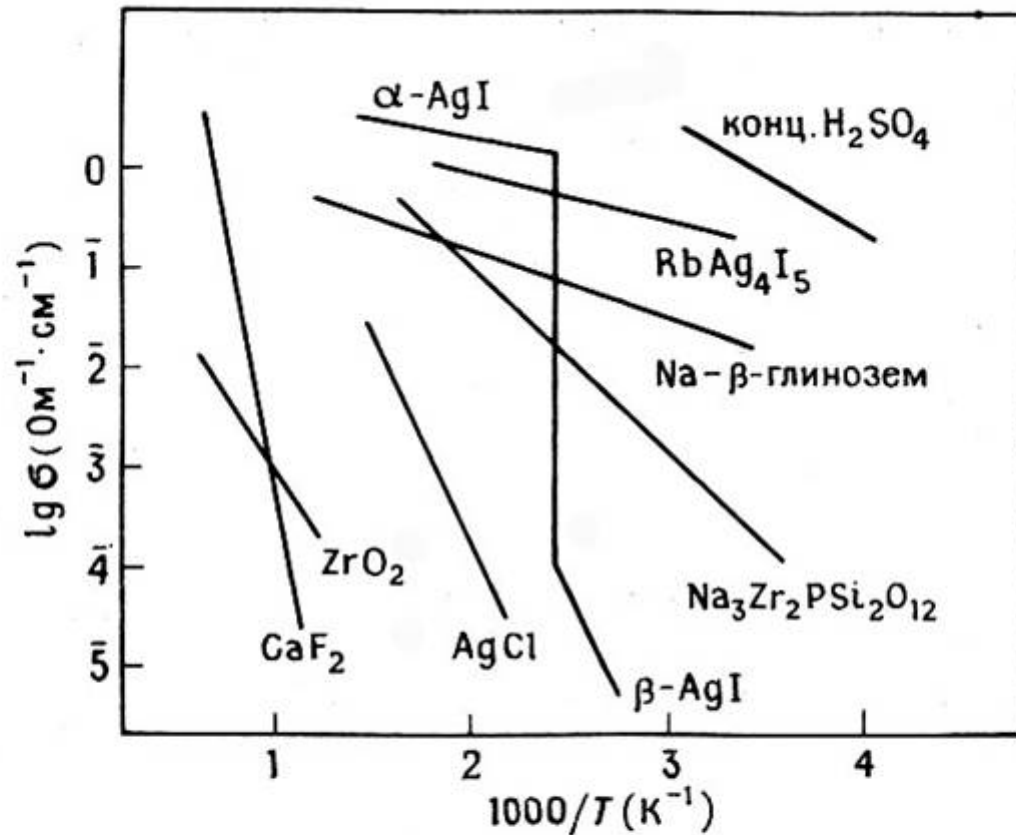


Рис. 13.10. Ионная проводимость некоторых твердых электролитов. Для сравнения показана также проводимость концентрированной серной кислоты. Поиски новых твердых электролитов направлены на получение материалов с высокой проводимостью при низкой температуре (т. е. располагающихся в правом верхнем углу рисунка).

Особенности твердых электролитов



$$\Delta S_{пл.}(\text{NaCl}) = 24 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \sim$$

$\beta \rightarrow \alpha \text{ AgJ}$ (14.5 Дж/моль*К)
(«плавление» подрешетки серебра)

+

$\alpha \text{ AgJ} \rightarrow \text{L}$ (11.3 Дж/моль*К)
(разупорядочение J)

Рис. 13.9. Положение твердых электролитов относительно обычных кристаллических веществ и жидкостей.

Отличие от жидких электролитов: твердые электролиты представляют собой вещества, промежуточные по структуре и свойствам между нормальными кристаллическими твердыми телами с регулярной трехмерной структурой, построенной из «неподвижных» атомов или ионов, и жидкими электролитами, не имеющими регулярной структуры, но обладающими подвижными ионами.

Измерение свойств (постоянный ток)

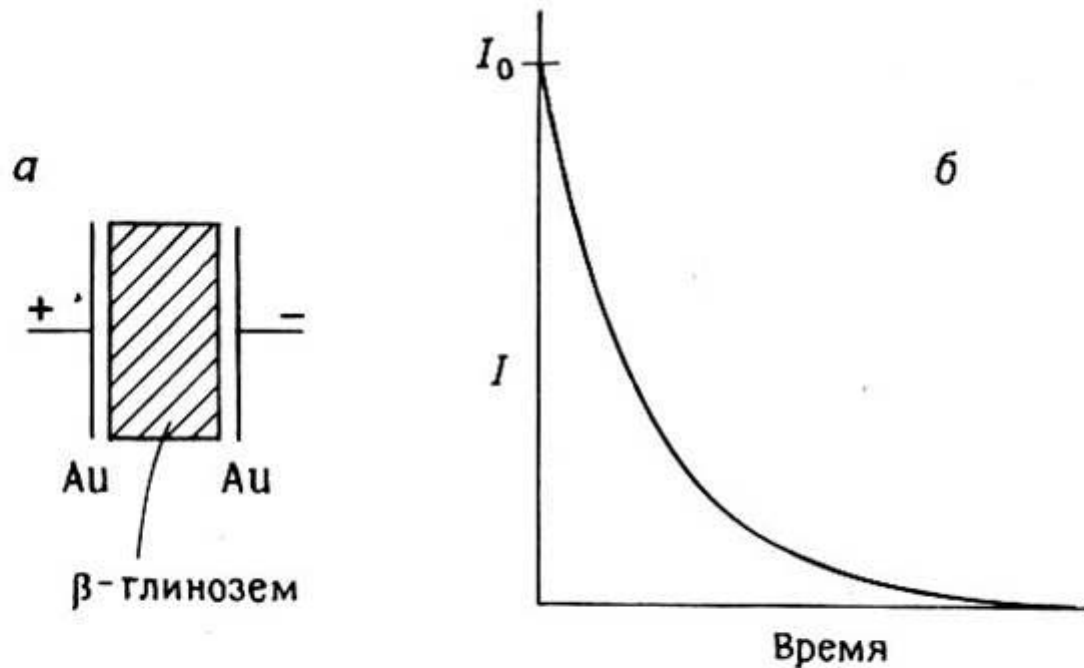


Рис. 13.20. Поляризация блокирующих электродов при измерениях на постоянном токе. а — схема ячейки; б — изменения тока по времени.

Необходим выбор совместимых с твердым электролитом электродов, не приводящих к его поляризации (жидкий натрий для бета-глинозема, вольфрамовые бронзы и пр.). Обратимые электроды – электрон-ионная проводимость (по тем же катионам, что и тв. электролит).

Измерение свойств (переменный ток)

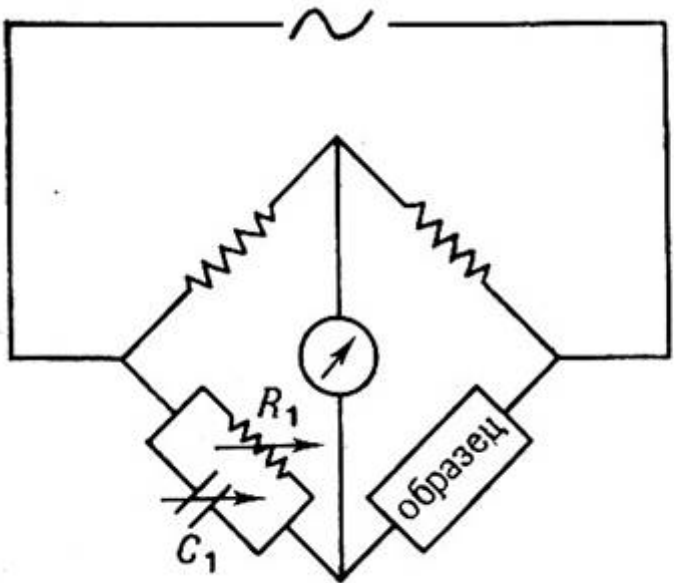


Рис. 13.21. Схема моста Уитстона для измерений R и C .

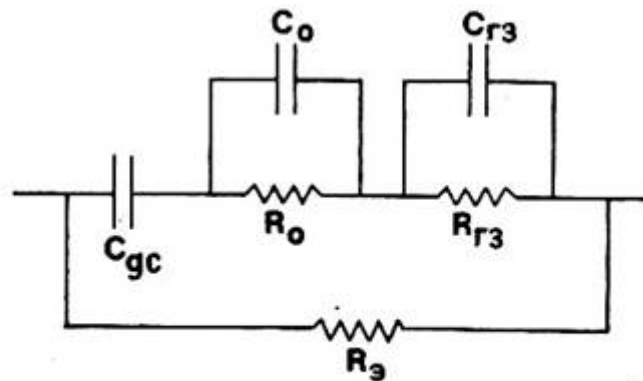


Рис. 13.22 Эквивалентная схема для поликристаллического твердого электролита. $R_{rз}$, $C_{rз}$ — сопротивление и емкость границ зерен; $R_{об}$, $C_{об}$ — объемные сопротивление и емкость; $R_э$ — электронное сопротивление; $C_{дс}$ — приэлектронная емкость двойного слоя.

Измерения на переменном токе в широком диапазоне частот позволяют оценить проводимость на постоянном токе, электродную емкость, емкости и сопротивления границ зерен и вклад электронной проводимости.

Кристаллохимические критерии (признаки)

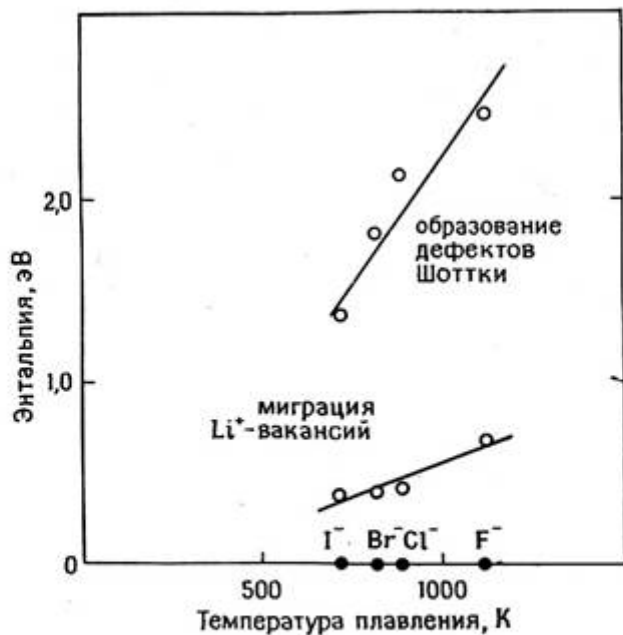
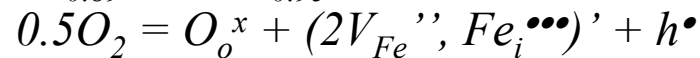
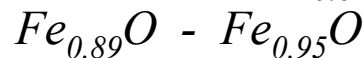
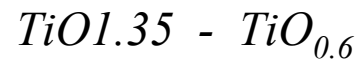


Рис. 13.8. Корреляция энтальпий образования дефектов Шоттки и энтальпий миграции катионных вакансий с температурами плавления галогенидов лития [1].



-собственное (NaCl), примесное (YF₃/CaF₂), структурное (Li₂SO₄, 572⁰C) **разупорядочение**

-нестехиометрия, рыхлость структуры (**вакансии**),

-наличие **слоев или туннелей**,

-**подвижность** ионной подрешетки,

-**низкая** энергия активации перескоков,

-**большое** число **носителей заряда**,

-**легкая поляризуемость** анионной подрешетки

Хлорид натрия

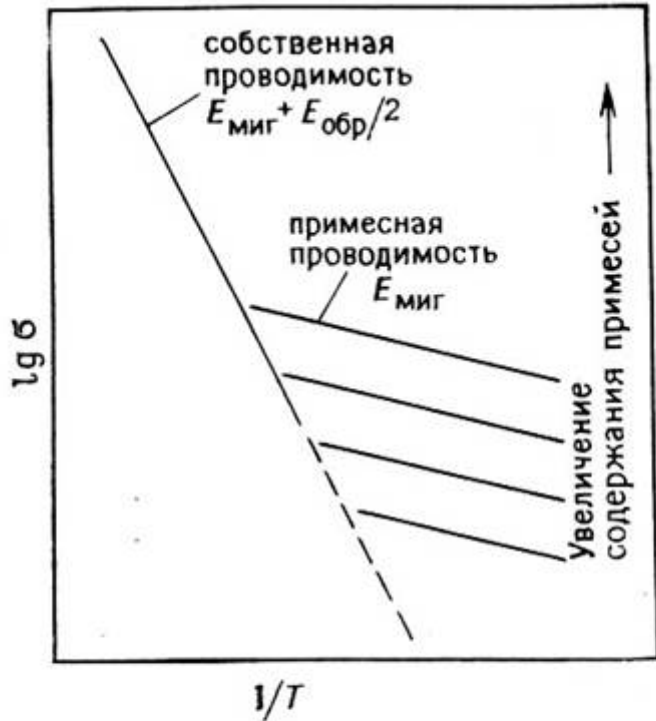
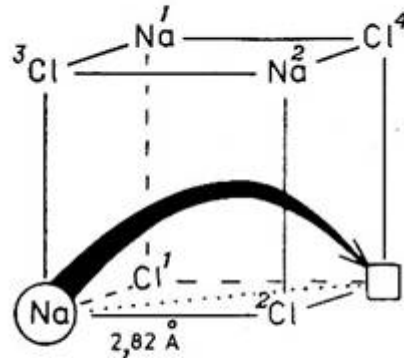


Рис. 13.2. Зависимость ионной проводимости NaCl от температуры (схема). Параллельные линии в примесной области соответствуют различной концентрации легирующих примесей.



13.3. Путь миграции иона Na^+ в NaCl.

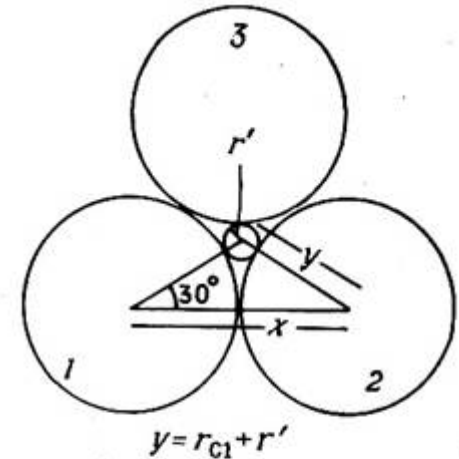


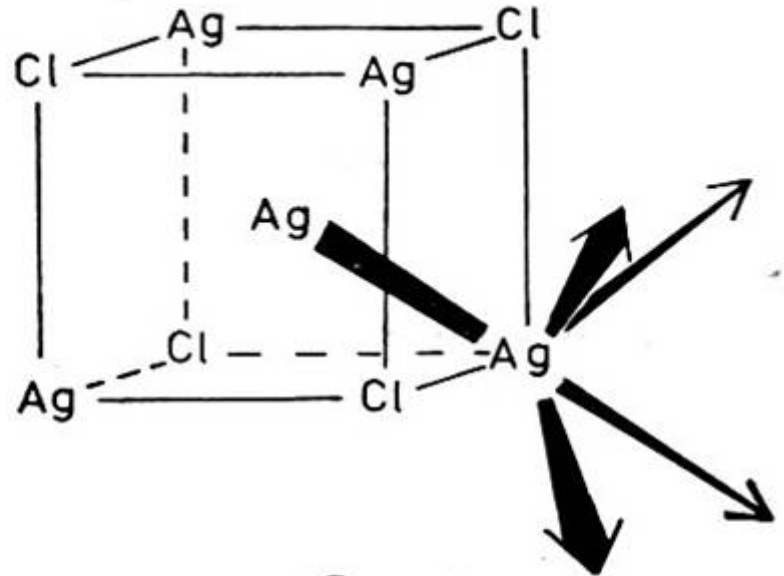
Рис. 13.4. Треугольное междуузлие, через которое должен проходить перемещающийся ион Na^+ в NaCl. r' — радиус вписанной окружности; окружности 1—3 изображают ионы Cl^- с радиусом $x/2$.

- проводимость обусловлена наличием катионных вакансий,
- гетеровалентное легирование (MnCl_2 и др.) увеличивает проводимость,
- $\sigma = A \exp(-E/RT)$ (A зависит от частоты колебаний потенциально подвижных ионов, E зависит от энергии активации миграции $\text{Na}^+ \sim 0.65-0.85$ эВ),
- отсутствие «каналов» или «плоскостей» затрудняет миграцию

AgCl (механизм проводимости)



a

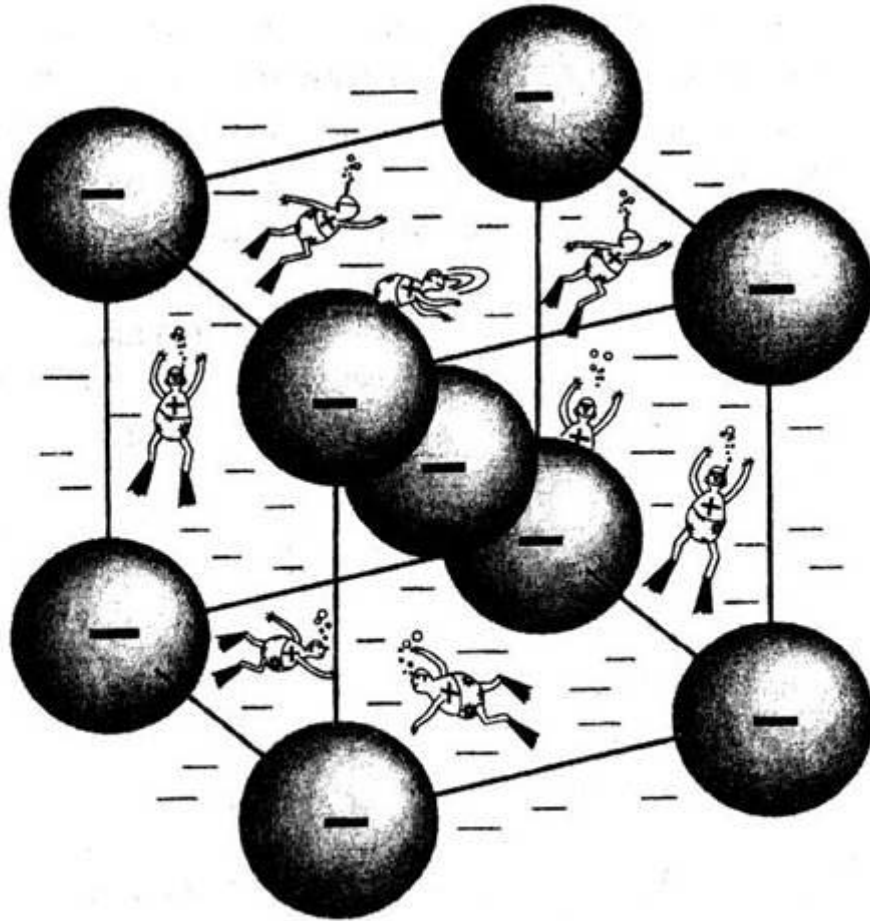


б

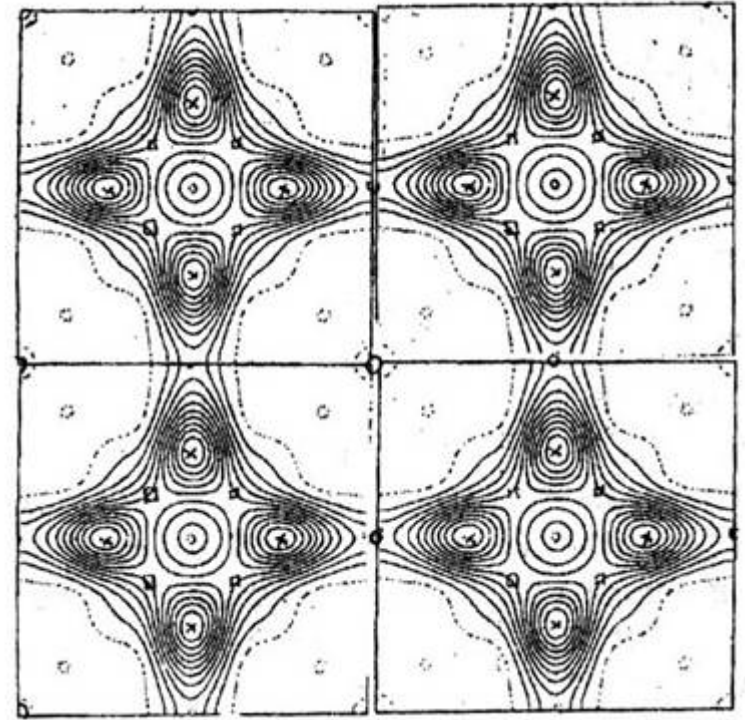
Рис. 13.6. Миграция междузельного иона Ag^+ : *a* — путем прямого перескока из одного междуузлия в другое (1) и с вытеснением регулярного иона в междуузлие (2); *б* — возможные направления междузельной миграции иона Ag^+ в AgCl .

Доминирующий тип дефектов – дефекты Френкеля (подвижные междузельные ионы Ag^+ , связанные с катионными вакансиями).

Иодид серебра (структура)



Схематическое изображение “расплавленной катионной подрешетки” серебра в модельном кристалле α -AgI (крупные шары — анионы иода).



Фурье-синтез плотности рассеяния нейтронов α -AgI (показано сечение $(x0z)$ по 4 граням куба).

Видна только плотность катионов серебра в тетраэдрических (12d) позициях (x). Октаэдрические положения 6b (o) являются локальными минимумами для плотности. Тригональные 24h-позиции (\square) проявляют свойства седловой точки.

Галогениды серебра (проводимость)

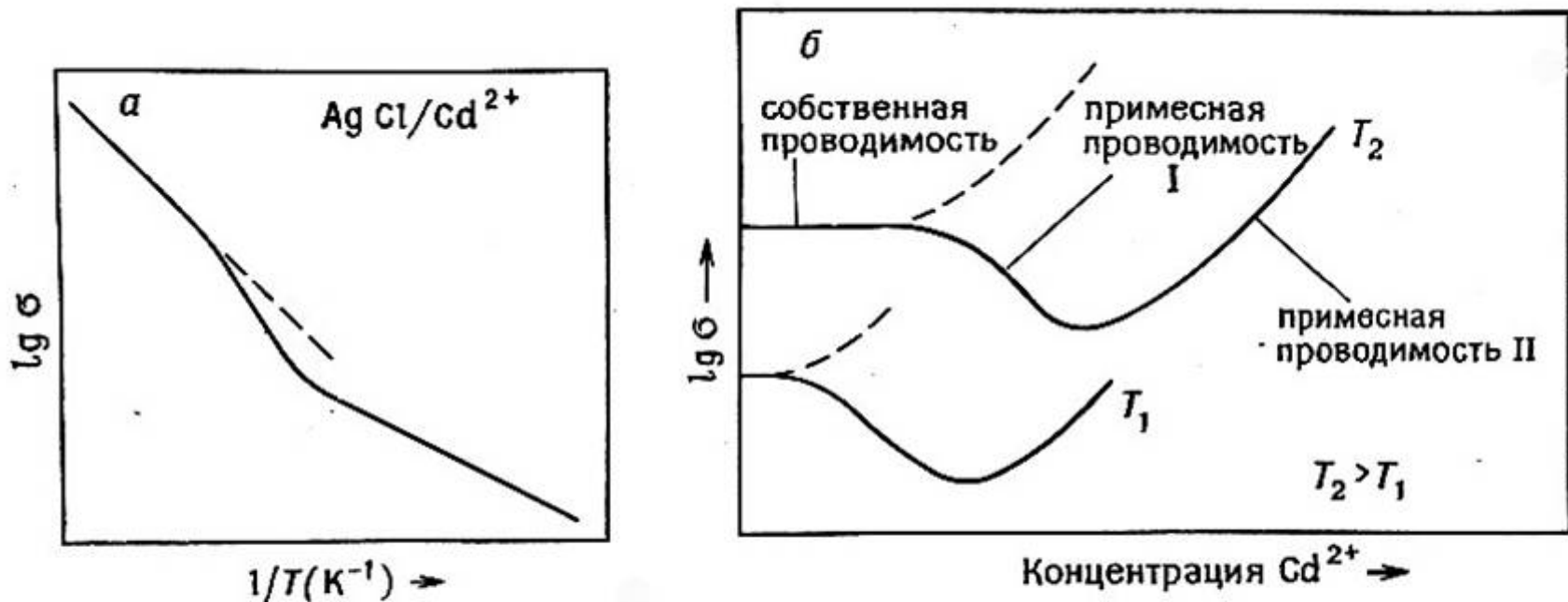


Рис. 13.7. Схематическая температурная зависимость проводимости AgCl, легированного CdCl₂ (а), и влияние концентрации Cd²⁺ на проводимость AgCl при постоянной температуре (б). Штриховые линии показывают влияние двухзарядных анионных примесей.

Влияние гетеровалентного легирования отлично от случая NaCl, так как при этом не только увеличивается концентрация катионных вакансий, но и уменьшается концентрация наиболее подвижных междоузельных Ag⁺.

Ag-проводящие электролиты

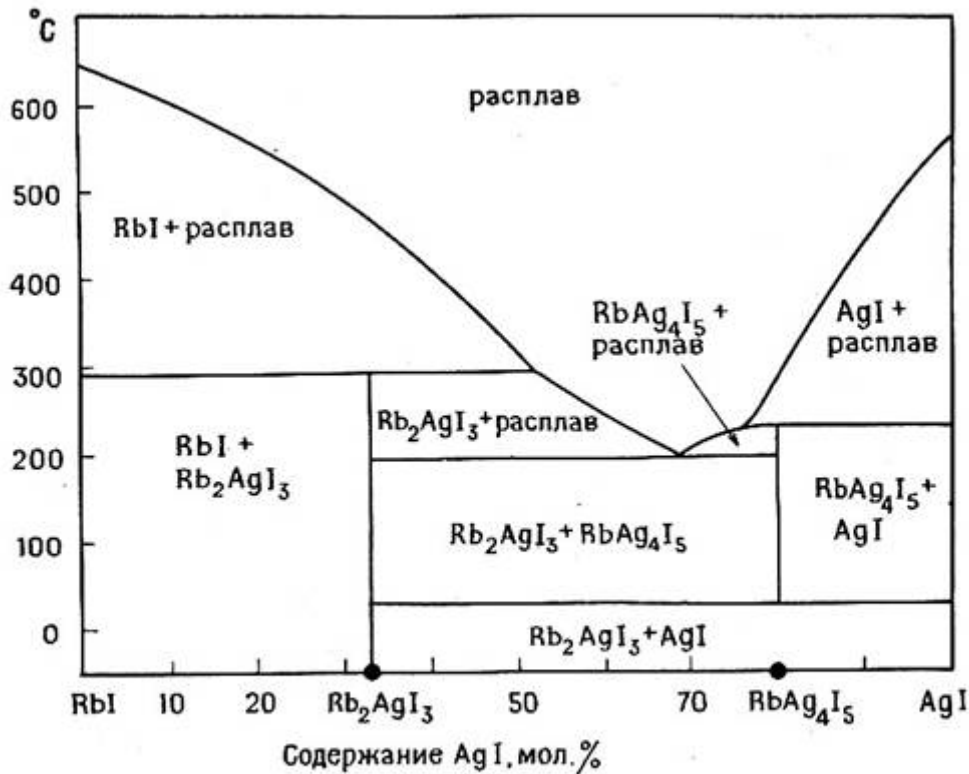


Рис. 13.17. Фазовая диаграмма системы AgI—RbI [11].

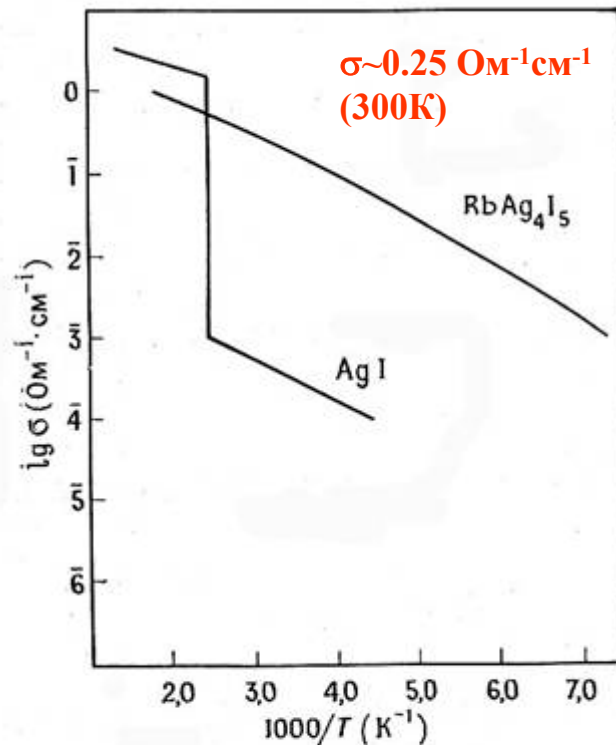


Рис. 13.16. Ag⁺-ионная проводимость в AgI и RbAg₄I₅.

α AgI – проводимость $\sim 1 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($>146^\circ\text{C}$), энергия активации проводимости: 0.05 эВ. Структура благоприятна для свободного движения Ag⁺ - J- образуют объемцентрированный куб, а Ag⁺ статистически располагаются в тетраэдрических позициях (36 позиций на ячейку), легко перемещаясь между ними.

Кислород-ионные проводники

- **Высокая концентрация анионных вакансий**
 - Прыжковый механизм перемещения кислорода
- **Высокая симметрия**
 - Обеспечивает равные потенциалы между занятыми и вакантными местами
- **Высокий удельный свободный объем**
 - Вакансии/пустоты облегчают диффузию ионов O^{2-}
- **Поляризуемые катионы**
 - Поляризуемость/”деформируемость” катионов уменьшает энергию активации ионов кислорода в процессе прыжков
- **Химическая стабильность, низкая стоимость, приемлемые коэффициенты термического расширения**
 - Коммерческое использование

Кислородные сенсоры

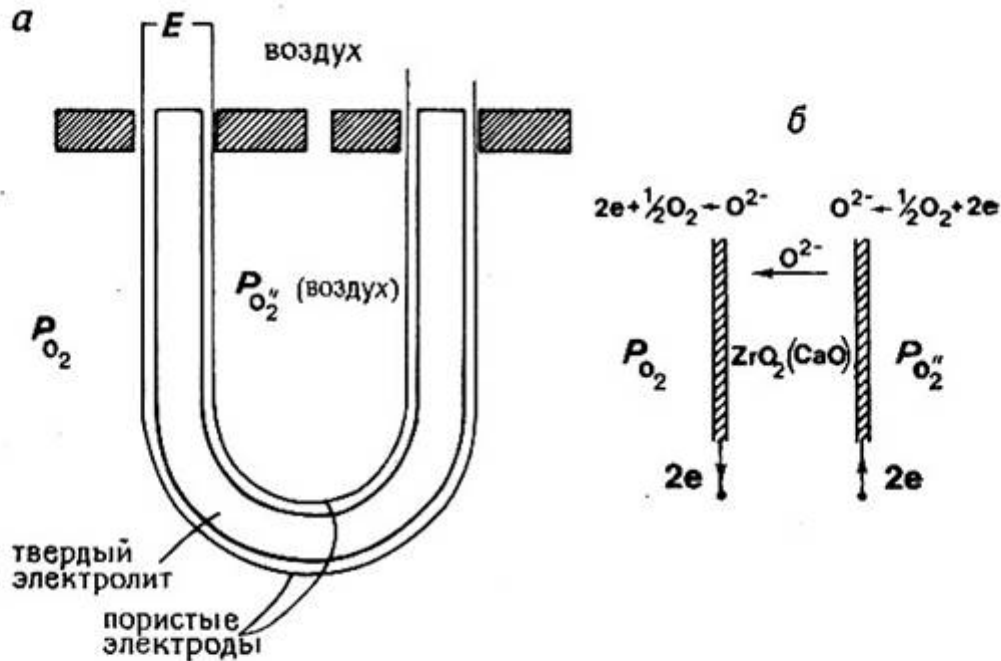


Рис. 13.32. Кислородная концентрационная ячейка с твердым электролитом из стабилизированного диоксида циркония.

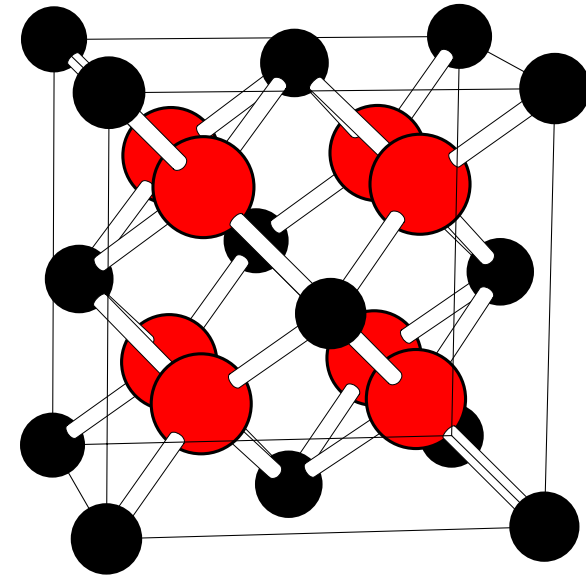
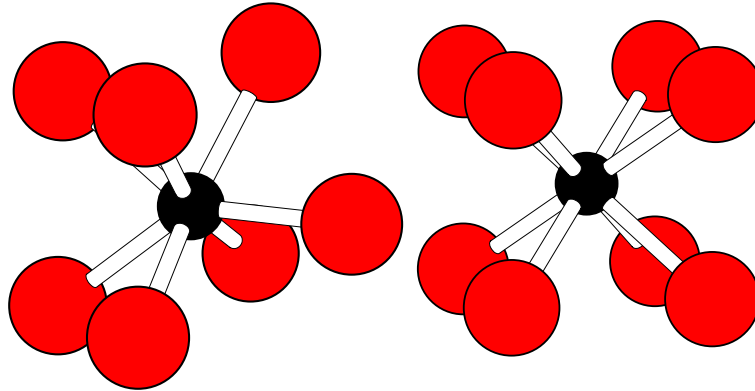
$$V = (RT/4F) \ln\left[\frac{P_{O_2}(\text{эталон})}{P_{O_2}(\text{образец})}\right]$$

p_{O_2} в анализируемой газовой атмосфере может быть определено из измеряемой э.д.с. по уравнению Нернста. Из-за низкой величины ионной проводимости диапазон рабочих температур может быть выше 650 °С.

Фазовые переходы ZrO_2

Низкотемпературная моноклинная
модификация ($P2_1/c$), $KЧ(Zr) = 7$,
 $4 + 3$ – для O^{2-}

Высокотемпературная кубическая
модификация ($Fm\bar{3}m$), $KЧ(Zr)=8$,
тетраэдры - для O^{2-}

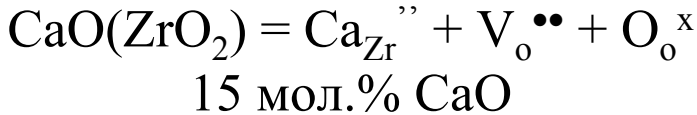


Температурные диапазоны

Легирование ZrO_2 ($Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$, $Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x}$):

- Рост концентрации анионных вакансий (низковалентный катион)
- Стабилизация кубической модификации (крупные катионы)

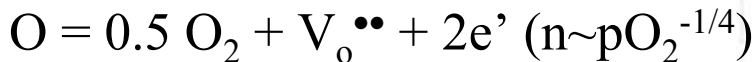
Возможно также замещение Zr на катион с большим ионным радиусом (Se^{4+}) для стабилизации кубической структуры, или более низковалентным катионом (Bi^{3+}) для увеличения концентрации вакансий.



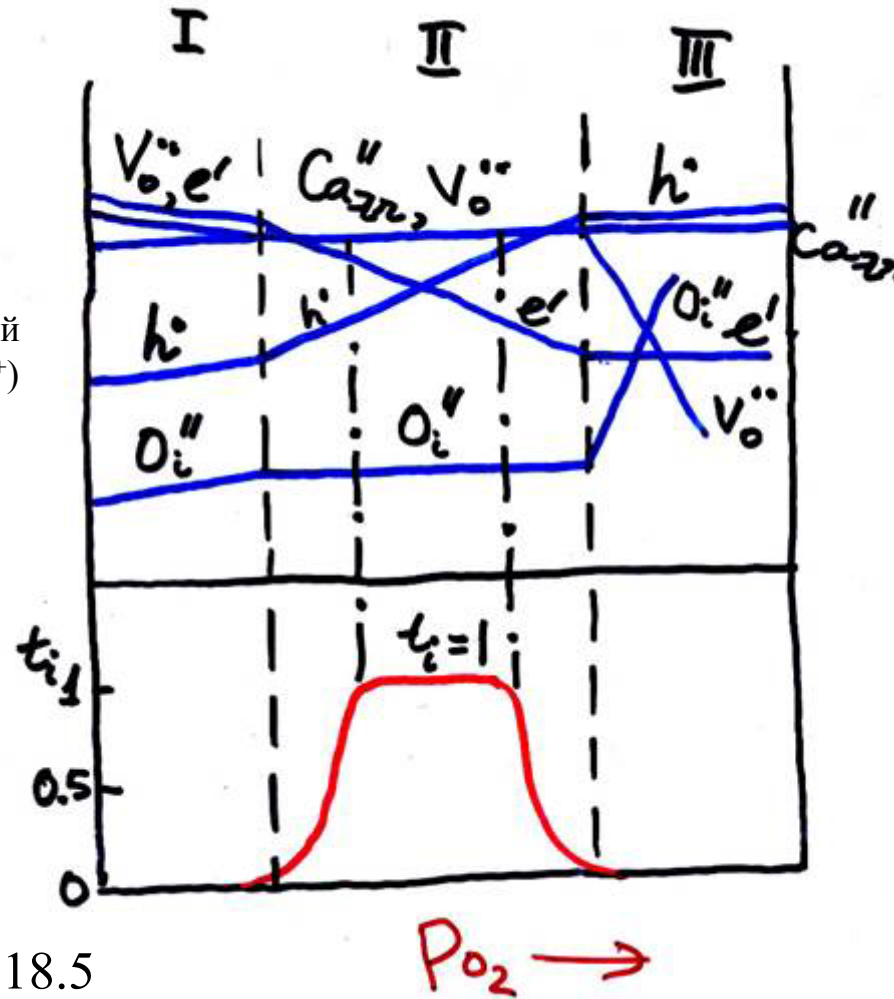
$$t_i = \sigma_i / (\sigma_i + \sigma_e + \sigma_h)$$

$$O = e' + h^* (n \sim pO_2^{1/4})$$

При низких pO_2



$$t_i > 0.99, \text{ если } \lg(pO_2(\text{Па})) > -60500/T + 18.5$$



Топливные элементы

Топливные элементы производят электрический ток и тепло путем «электрохимического» взаимодействия газообразного топлива (водород, метан, синтез-газ и пр.) и газа-окислителя через твердый электролит при повышенных температурах ~ 800-1000 °С.

Типичные реакции -



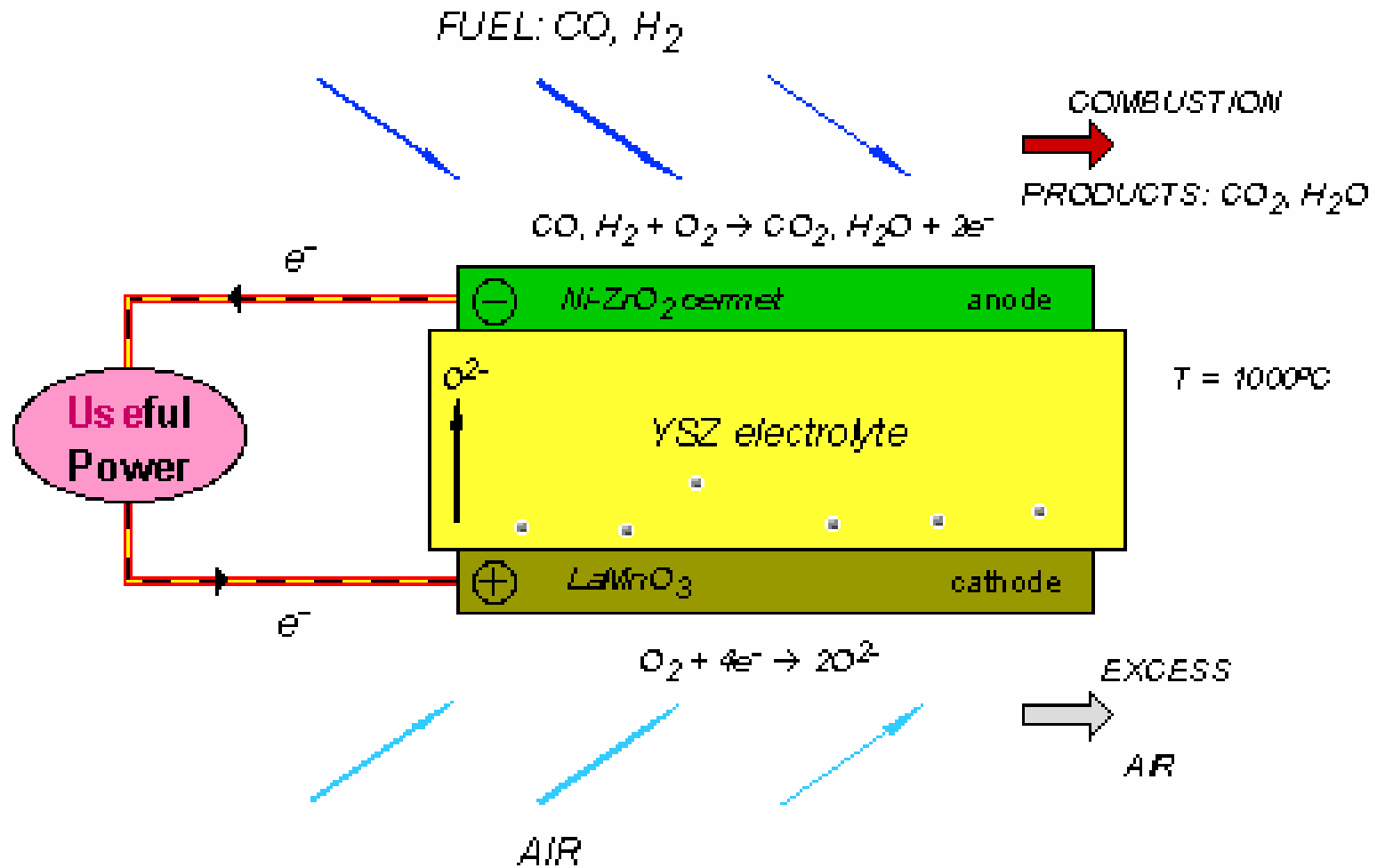
Преимущества -

-высокий КПД

-оптимизированное выделение CO_2

-прямое производство электрической энергии

Схема топливной ячейки



www.spice.or.jp/~fisher/sofc.html

Требования к топливным ячейкам

- **Катод (воздушный электрод) и анод (H_2/CO -электрод)**
 - Высокая электропроводность
 - Химическая и механическая стабильность (при 600-900 °С в окислительных условиях для катода и в восстановительных условиях для анода)
 - Близость КТР электродов к КТР твердого электролита
 - Достаточная пористость для обеспечения доступа кислорода из газовой фазы к твердому электролиту
- **Электролит (около катода)**
 - Беспористый, плотный
 - Высокая кислородная проводимость
 - Низкая электропроводность
- **Промежуточный слой (между катодом и анодом)**
 - Беспористый, плотный
 - Высокая электронная и низкая ионная проводимость
 - Стабильность в окислительной и восстановительной атмосферах
 - Химическая и термическая совместимость с отсальными компонентами ячейки

Материалы топливных ячеек

- **Катоды**

- $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ (перовскит)
 - $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ (перовскит)
 - $(\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_3$ (перовскит)
 - $(\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$ (перовскит)

- **Анод**

- **Композиты $\text{Ni}/\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$**

- **Электролит**

- $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$ (флюорит)
 - $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_2$, R = PЗЭ (флюорит)
 - $\text{Bi}_{2-x}\text{R}_x\text{O}_3$, R = PЗЭ (дефектный флюорит)
 - $\text{Gd}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.95}$ (пирохлор)
 - $(\text{La,Nd})_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ (перовскит)

- **Промежуточный слой**

- $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ (перовскит)

Фтор-проводящие электролиты

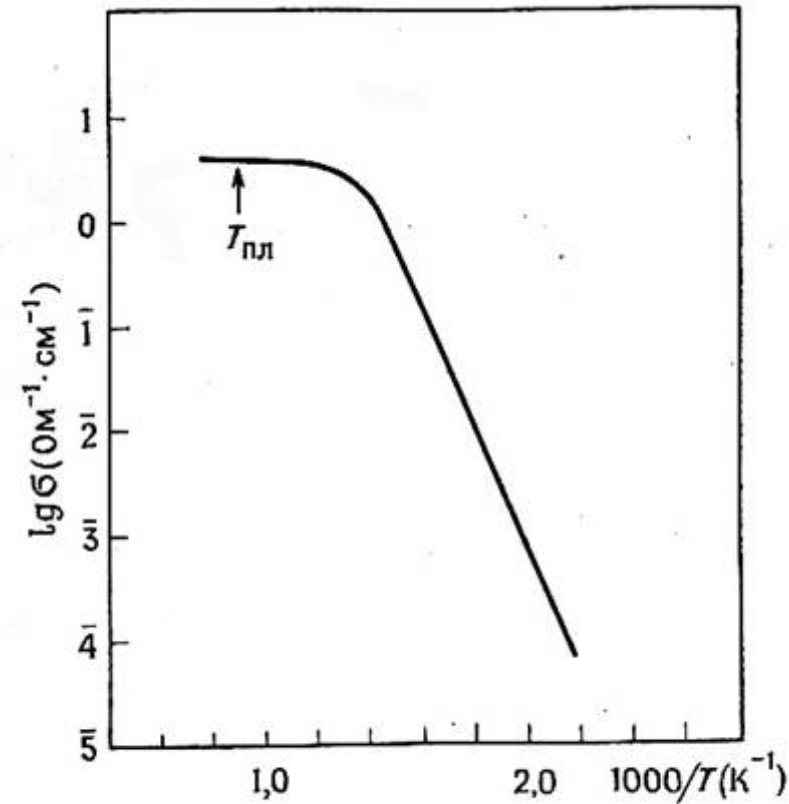
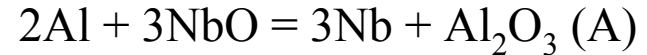


Рис. 13.18. Проводимость PbF_2 [2].

При невозможности использования кислород-проводящих электролитов (для исследования т/ф реакций и пр.) возможно применение фтор-проводящих электролитов и композитных электролитов:

(реакция)



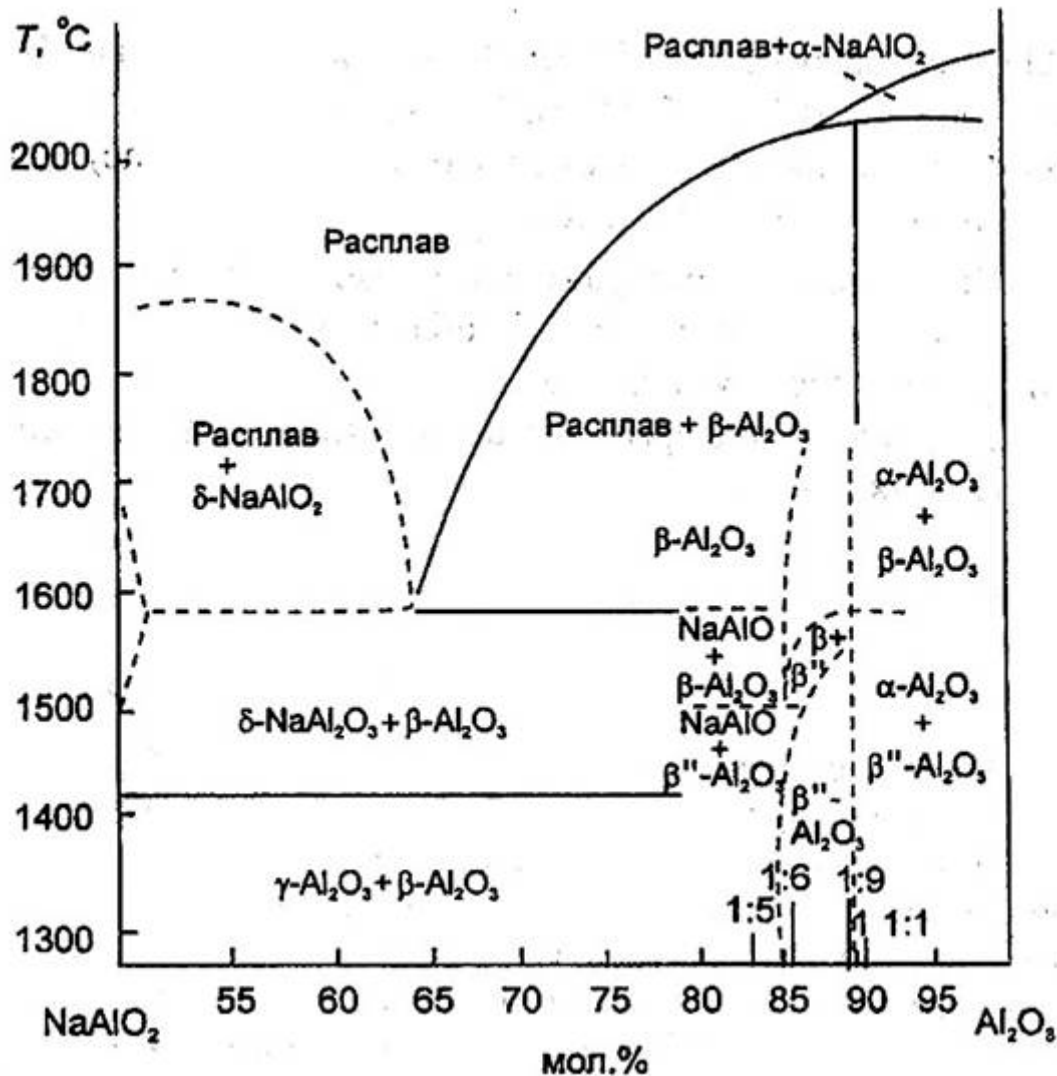
(ячейка)

$\text{Al}, \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{AlF}_3) / \text{SrO}-\text{SrF}_2-\text{LnF}_3 / (\text{NbF}_x) \text{Nb}, \text{NbO}$
(SrO – низкая проводимость)

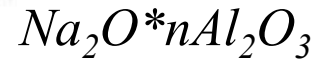
(суммарно)

$$\Delta G_{\text{A}}^0 = -2\text{EF}$$

β - глинозем (диаграмма)



β - глинозем



$$8 < n < 11,$$

β'' - глинозем

$$5 < n < 7$$

Технология:

криохимия, легирование

Ионный обмен:

**Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag ,
 Tl^+ , NH_4^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} ,
 Fe^{2+}**

β - ГЛИНОЗЕМ (структура)

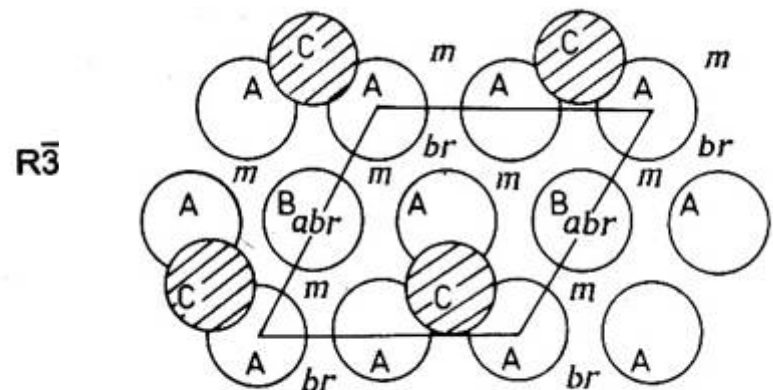
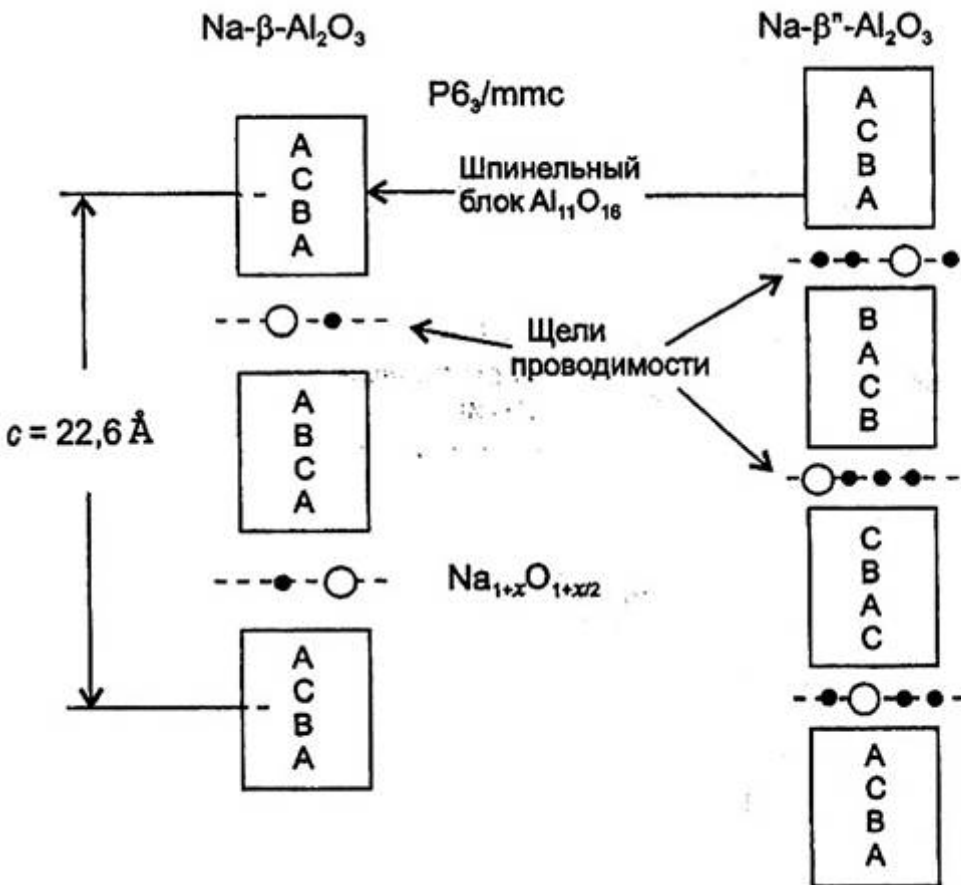


Рис. 13.13. Плоскость проводимости в β -глиноземе.

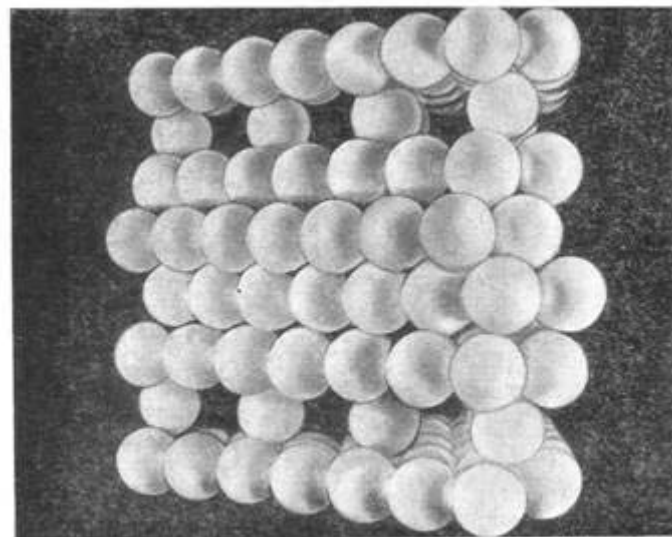


Рис. 13.11. Кислородные слои в β -глиноземе.

Исследование т/ф реакций

Высокая проводимость по Na^+ уже при 300°C.

Система: (1) А, АО / β -глинозем / В, ВО (2) (E^*)

Реакция: $B + AO = A + BO$ (3)

$$2\mu_{\text{Na}}(1) + \mu_{\text{O}}(1) = 2\mu_{\text{Na}}(2) + \mu_{\text{O}}(2) = \mu_{\text{Na}_2\text{O}} = \text{const}$$
$$\Rightarrow 2\Delta\mu_{\text{Na}} = -\Delta\mu_{\text{O}}$$

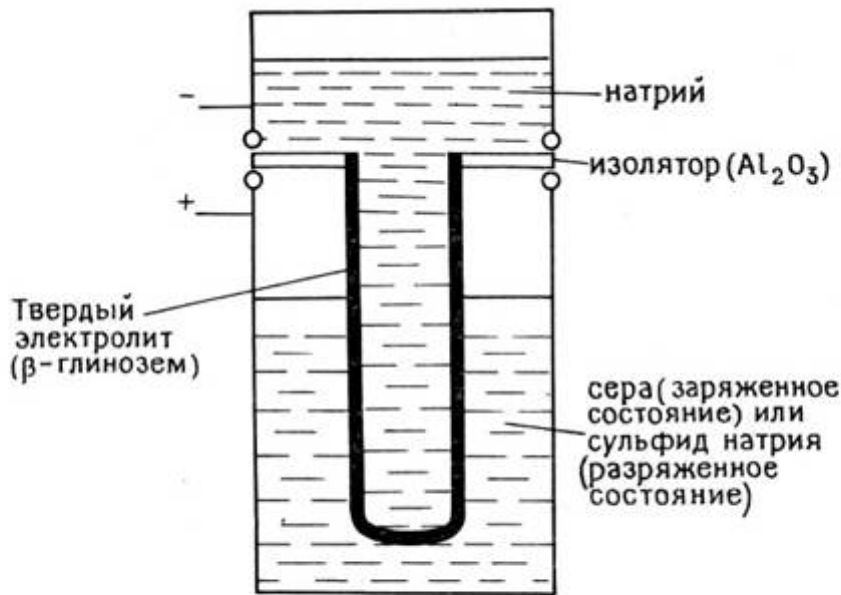
$$\Delta\mu_{\text{Na}} + E^*F = 0 \text{ (фунд. ур-е)} \Rightarrow \Delta\mu_{\text{O}} = 2E^*F$$

$$\mu_{\text{O}}(1) = \mu_{\text{AO}}(1) - \mu_{\text{A}}(1)$$

$$\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{BO}}(2) - \mu_{\text{B}}(2) \Rightarrow$$

$$\Delta\mu_{\text{O}} = \Delta G^0_3 = 2E^*F$$

β - ГЛИНОЗЕМ (применение)



Суммарная реакция ячейки: $2Na + 5S \rightleftharpoons Na_2S_5$ 2,08В

Рис. 13.30. Серно-натриевая ячейка с твердым электролитом

- термодинамика т/ф реакций,
- натрий-серные батареи,
- э/х детекторы и регуляторы содержания натрия в амальгамах,
- гальванические ячейки для очистки сплавов (от натрия и др.)

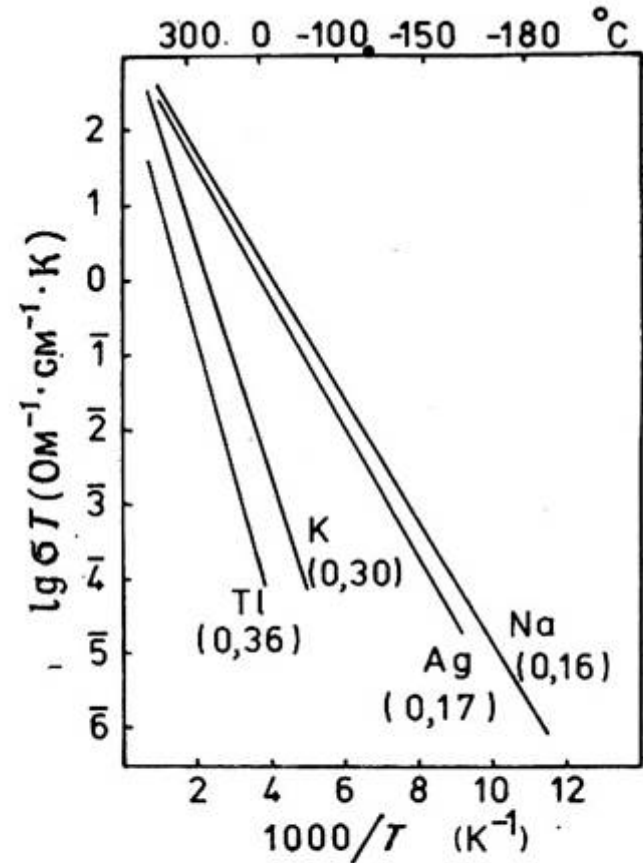


Рис. 13.14. Проводимость монокристаллов некоторых замещенных форм β-глинозема. В скобках указаны соответствующие значения энергий активации в электронвольтах [12].

Литий-проводящие электролиты

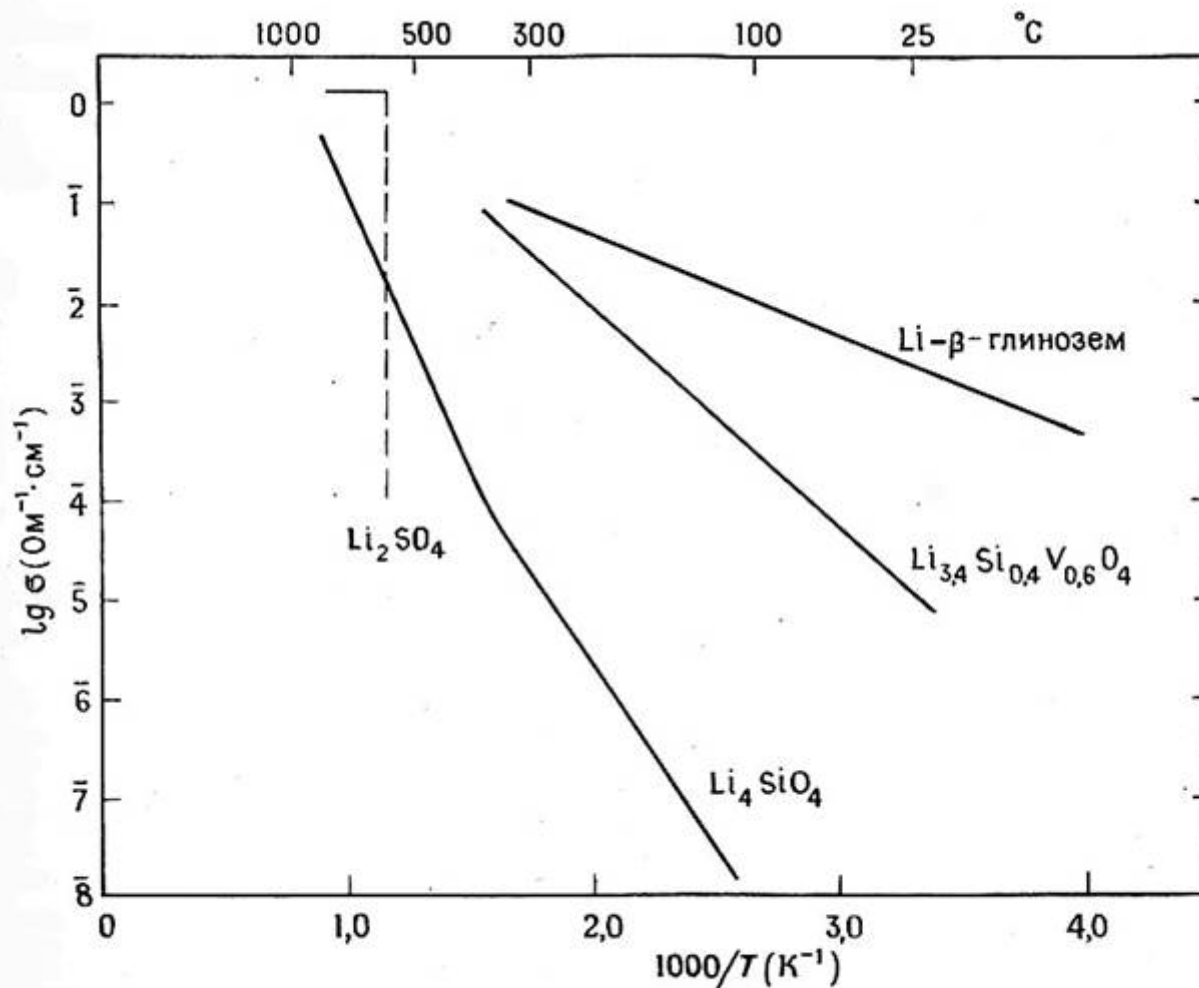
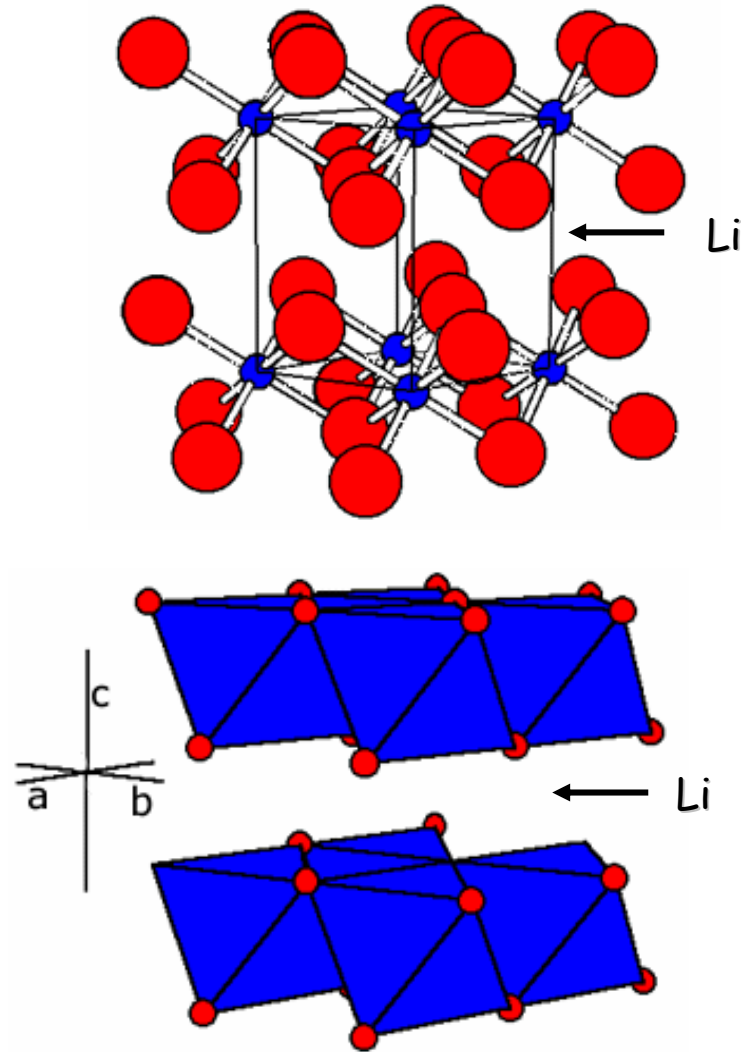
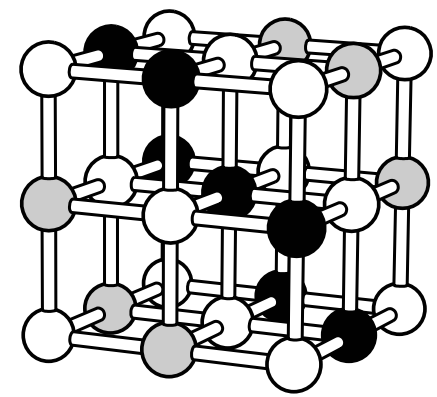


Рис. 13.19. Проводимость некоторых Li^+ -проводников.

Li_xTiS_2

- Структурный тип CdI_2 , hcp – упаковка анионов, октаэдрическое окружение Ti
- Li интеркалируется между «слоями J-», $1 \geq x \geq 0$
- Чистый TiS_2 - полуметалл, проводимость увеличивается при интеркаляции лития (высокая электропроводность)
- 10% расширение при $\text{TiS}_2 \rightarrow \text{LiTiS}_2$
- Емкость ~ 250 А-ч/кг
- Напряжение ~ 1.9 В
- Плотность энергии ~ 480 Вт-ч/кг

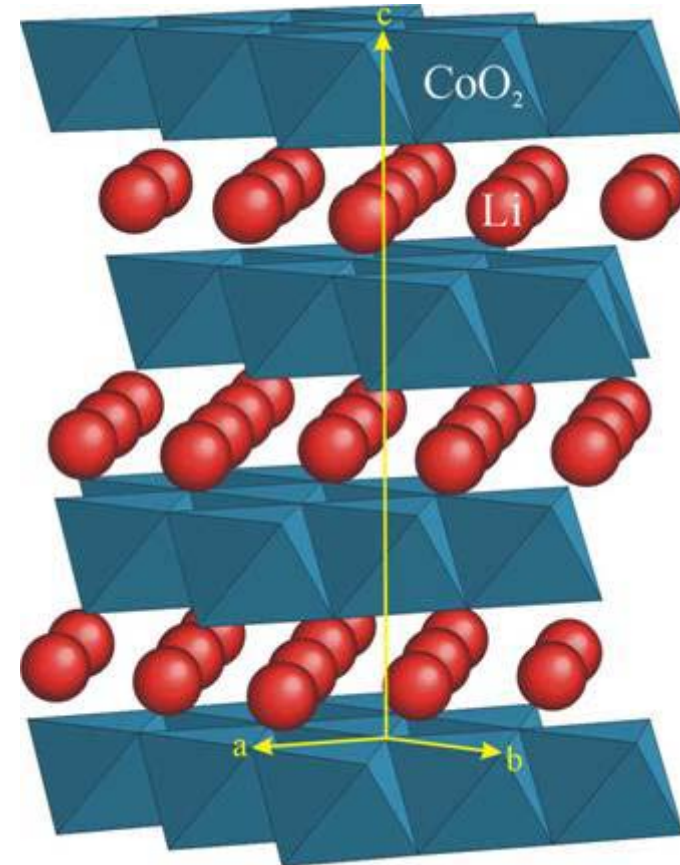




- Структуры типа LiMO_2 – упорядоченные вдоль чередующихся в направлении (111) слоев производные от структуры каменной соли.

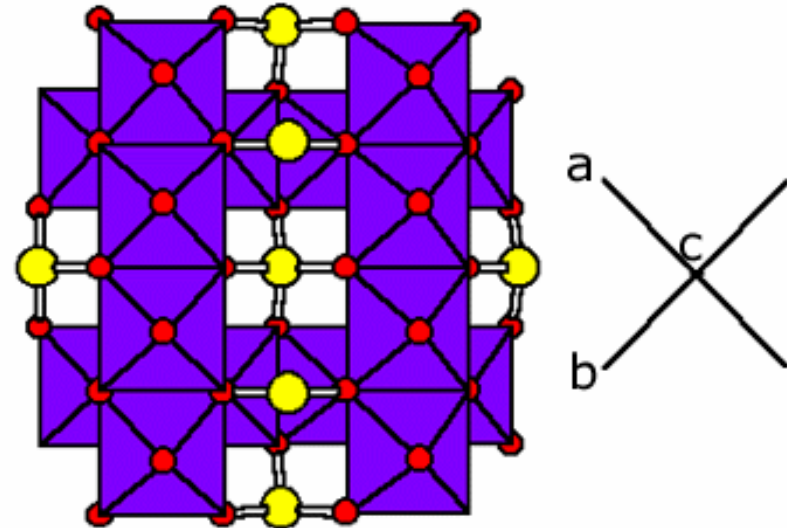
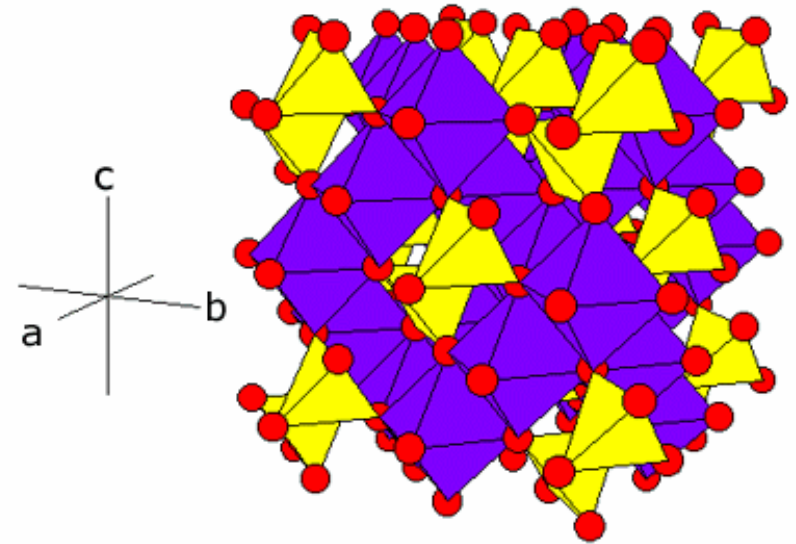
Кобальтит лития в гексагональных координатах имеет ячейку $a \sim 2.81 \text{ \AA}$, $c \sim 14.1 \text{ \AA}$. Октаэдры CoO_6 связаны попарно ребрами и образуют отрицательно заряженные слои CoO_2 , которые стабилизированы и экранированы слоями октаэдрически координированных ионов лития, которые могут свободно перемещаться в плоскости слоя, обратимо интеркалироваться и деинтеркалироваться в структуру ($0 \geq x \geq 0.5$) с одновременным изменением формальной степени окисления кобальта $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{4+}$.

- Хороший электронный проводник
- Емкость $\sim 45 \text{ А-ч/кг}$
- Напряжение $\sim 3.7 \text{ В}$
- Плотность энергии $\sim 165 \text{ Вт-ч/кг}$
- Кобальт относительно дорог (по сравнению с Ti, Ni и Mn).



$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$

- Структура дефектной шпинели
- Mn занимает октаэдрические позиции, Li^+ - тетраэдрические.
- Плохая электропроводность
- Деинтеграция лития – в пределах $0 \geq x \geq 1$
- Присутствие Mn^{3+} вызывает Ян-Теллеровские искажения, что уменьшает возможности циклирования. Высокое содержание Li стабилизирует слоистую структуру.
- Емкость ~ 36 А-ч/кг
- Напряжение ~ 3.8 В
- Плотность энергии ~ 137 Вт-ч/кг
- Mn дешев и нетоксичен



Катодные материалы

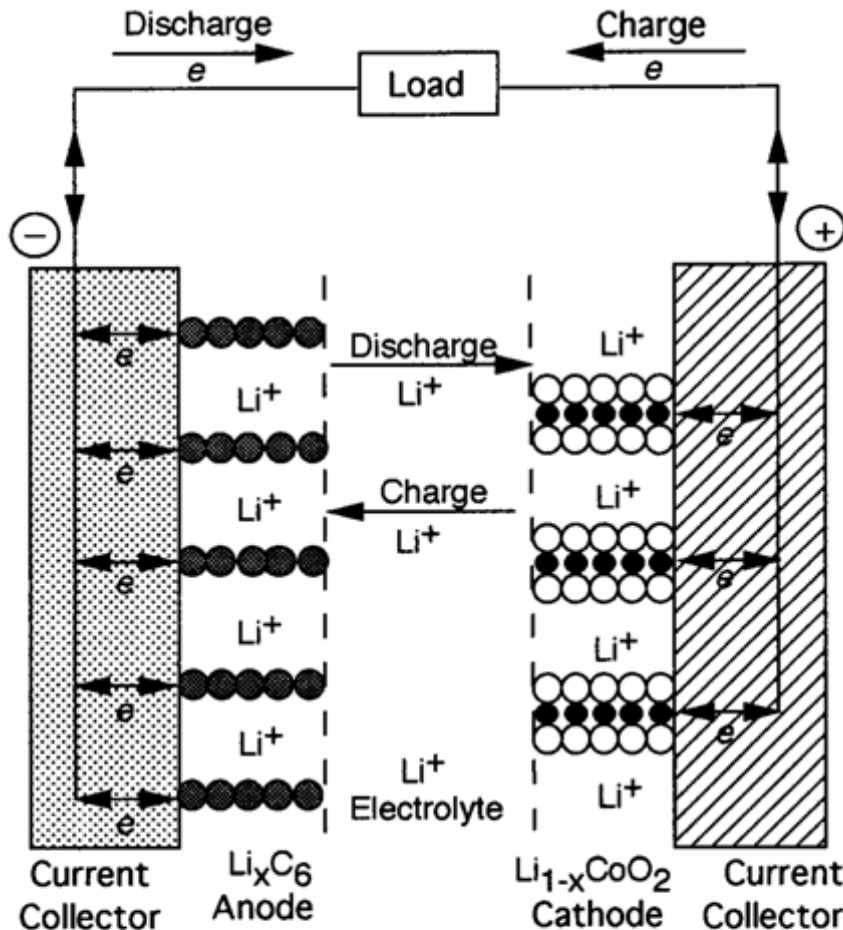
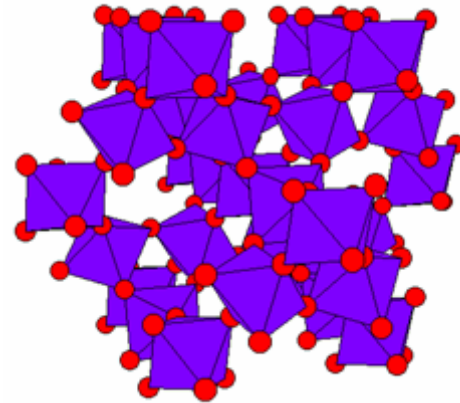
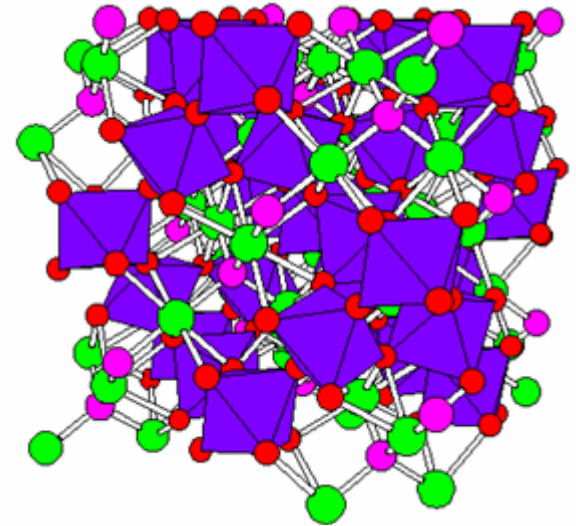


Figure 6. Schematic illustration of the discharge and charge processes in a rechargeable lithium ion battery. In the Li_x-CoO₂ cathode, the solid and open circles refer, respectively, to Co and O atoms (adapted from ref 14).

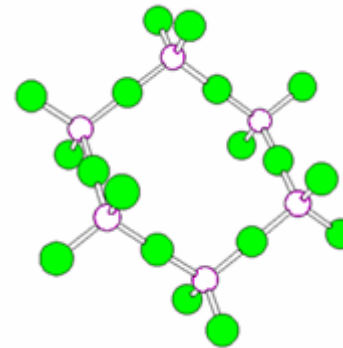
1. Ион переходного металла должен иметь высокий окислительный потенциал для увеличения максимального напряжения ячейки.
2. Катодный материал должен позволять интеркаляцию/экстракцию большого количества лития для увеличения емкости ячейки.
3. Процесс интеркаляции лития должен быть обратим и не должен вызывать существенных структурных и микроструктурных изменений.
4. Катодный материал должен иметь высокую проводимость по электронам и Li⁺.
5. Катодный материал должен быть электрохимически стабилен во всем диапазоне напряжений и не должен химически или физически взаимодействовать с электролитом.
6. Катодный материал должен быть дешев, экологически надежен и легкий.

Пирохлор $Gd_2Ti_2O_7$

- Структура пирохлора является производной от структуры флюорита, в которой удалена $1/8$ часть кислорода, упорядочены катионы и кислородные вакансии.
- Кислородные вакансии в сетке A_2O создаются замещением части Gd^{3+} на Ca^{2+} , что существенно увеличивает ионную проводимость (при $1000\text{ }^\circ\text{C}$):
- $Gd_2Ti_2O_7$
 $\sigma = 1 \times 10^{-4}\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $E_A = 0.94\text{ эВ}$
- $Gd_{1.8}Ca_{0.2}Ti_2O_{6.95}$
• $\sigma = 5 \times 10^{-2}\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $E_A = 0.63\text{ эВ}$
- Существует возможность добиться смешанной электрон-ионной проводимости



Каркас M_2O_6



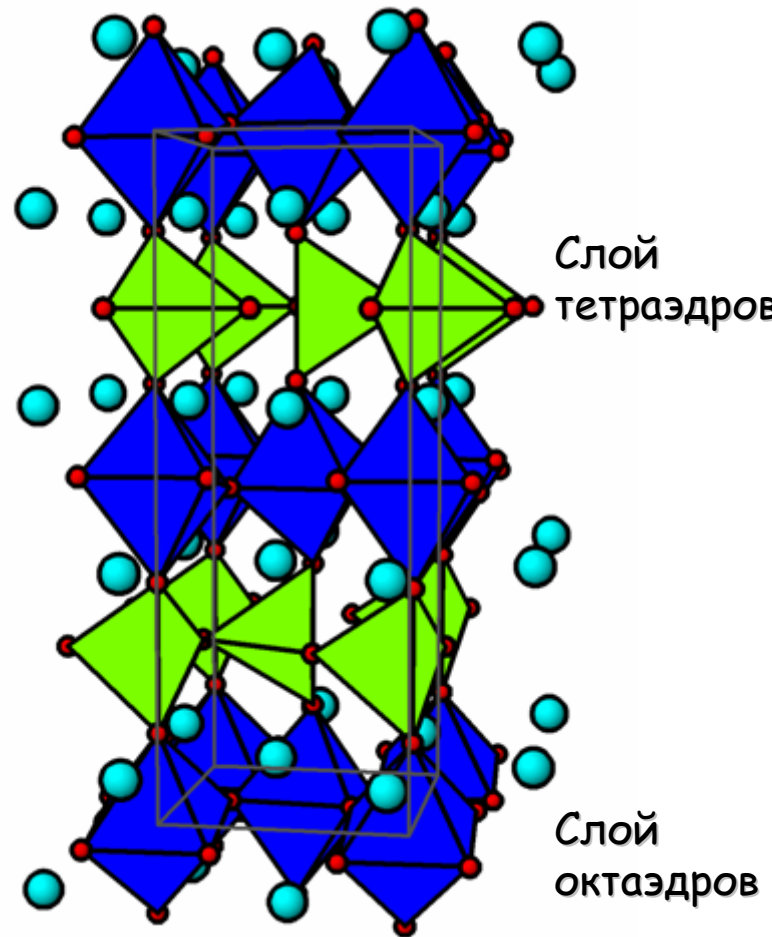
3D сеть A_2O

Браунмиллерит $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

• Структура браунмиллерита является производной от структуры перовскита, в которой удалена $1/6$ часть кислорода и упорядочены вакансии, так что 50% катионов с меньшим ионным радиусом имеют искаженное тетраэдрическое окружение.

• В $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ при $800\text{ }^\circ\text{C}$ кислородные вакансии разупорядочены в слое тетраэдров, поэтому ионная проводимость возрастает с $10^{-3}\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ до $10^{-1}\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

• Твердые растворы $\text{BaZrO}_3\text{-Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ поглощают воду для того, чтобы заполнить кислородные вакансии, после чего становятся протонными проводниками в температурном диапазоне $300\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$.

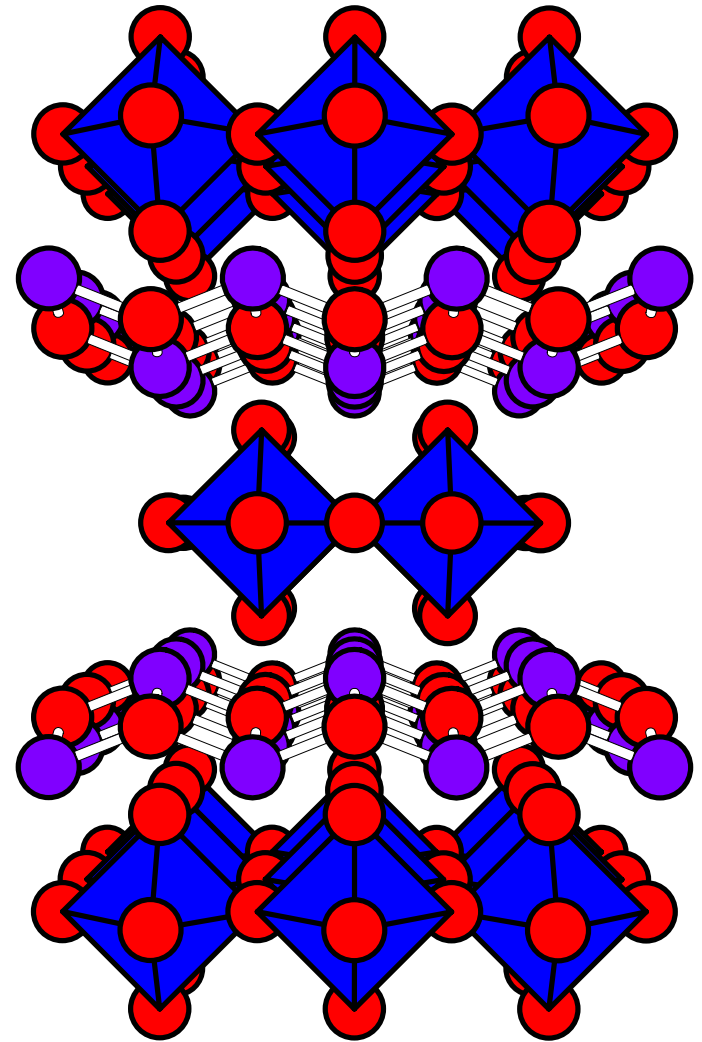


Фазы Ауривиллиуса и BiMeVO_x

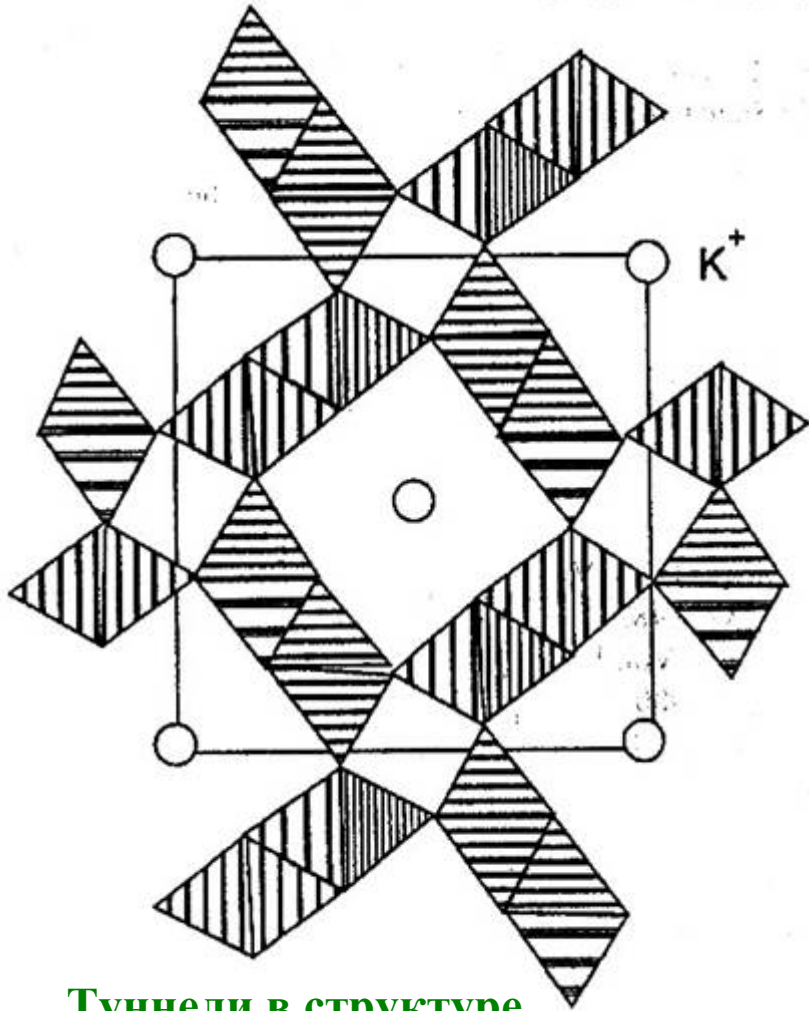
- Фазы Ауривиллиуса (например, Bi_2WO_6) содержат двумерные перовскитоподобные слои из соединяющихся по вершинам октаэдров, зажатых слоями типа $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$.

- $(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{VO}_{3.5}$ – представитель дефектных фаз Ауривиллиуса, в которых $1/8$ часть кислорода в перовскитном слое вакантна. Мобильны только ионы кислорода в перовскитных слоях.

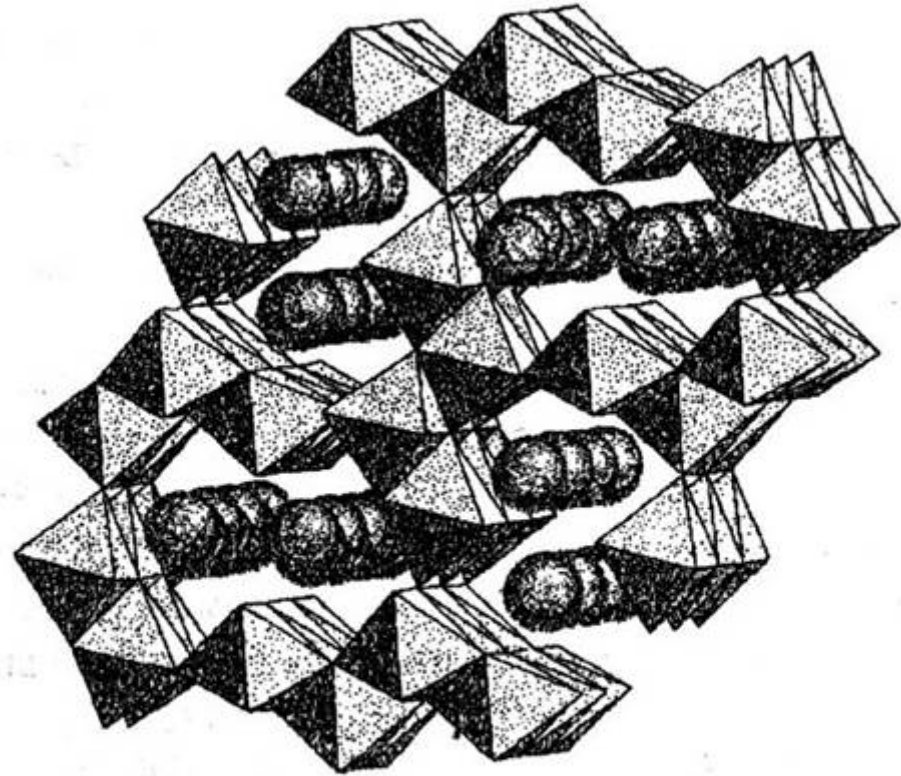
- Легирование V – позиций стабилизирует высокотемпературную модификацию с высокой проводимостью (BiMeVO_x). $(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ имеет проводимость порядка $0.01 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ уже при $350 \text{ }^\circ\text{C}$.



Туннельные структуры



Туннели в структуре
голландита
 $M_xMn_8O_{16}$ ($M=K, Ba, \dots$)



Полиэдрическое представление кристаллической структуры $Na_xTi_2O_4$.

Шарики — катионы натрия в каналах проводимости, образованных октаэдрами TiO_6 .

Применение

- Исследование т/ф реакций
- Газовые сенсоры
- Катодные материалы
- Селективная проводимость по катионам и анионам
- Кислород-проводящие материалы для конверсии природного газа
- Топливные элементы

Контрольные вопросы

1. Что такое «композитные электролиты» и в каких случаях их обычно используют (примеры)?
2. Назовите типичные примеры протонных проводников.
3. Опишите (словесно) структуру бетта-глинозема. Почему этот твердый электролит имеет высокую катионную проводимость? В чем заключаются различия в механизмах проводимости NaCl, AgCl и AgJ?
4. Почему кобальтит лития обладает и ионной и электронной проводимостью?
5. Оцените размеры туннелей в структуре голландита. Какие катионы могут размещаться в таких тунелях?
6. Приведите примеры рекордсменов среди твердых электролитов по ионной проводимости (при возможно более низких температурах) по (1) O^{2-} , (2) F^- , (3) Ag^+ , (4) Na^+ , (5) Li^+ .
7. В чем заключается отличие твердых электролитов от жидких электролитов и ионных кристаллов?
8. Почему энтропия плавления AgJ аномально мала?
9. Каковы возможные кристаллохимические критерии поиска новых суперионных проводников?
10. Почему необходимо использование «стабилизации» ZrO_2 за его счет легирования?

Литература

1. А.К.Иванов-Шиц, И.В.Мурин, Ионика твердого тела, т.1, изд-во СПб. Унив., 2000, 615 с.
2. А.Вест, Химия твердого тела, т.2, М.:Мир, 1988, 334 с.
3. V.A.Durov, Dielectric materials, in: Chemical Thermodynamics, ed. T.M.Letcher, Blackwell Science, pp.327-334
4. Ю.Д.Третьяков, Ю.Г.Метлин, Соединения переменного состава, метод. разработ., М.:МГУ, 1974, 68 с.
5. Дж.Блейкмор. Физика тв.тела. Мир, Москва, 1988, С.325
6. Ю.И.Сиротин, М.П.Шаскольская, Основы кристаллофизики, М.:Наука, глав. ред. ф.-м. лит., 1979, 639 с.

Дополнительная литература

- **A. Manthiram & J. Kim** – “Low Temperature Synthesis of Insertion Oxides for Lithium Batteries”, *Chem. Mater.* **10**, 2895-2909 (1998).
- **J.C. Boivin & G. Mairesse** – “Recent Material Developments in Fast Oxide Ion Conductors”, *Chem. Mater.* **10**, 2870-2888 (1998).
- **J.C. Boivin** – “Structural and Electrochemical Features of Fast Oxide Ion Conductors”, *Int. J. Inorg. Mater.* **3**, 1261-1266 (2001).
- **S.C. Singhal** – “Science and Technology of Solid-Oxide Fuel Cells”, *MRS Bulletin*, 16-21 (March, 2000).
- **M.M. Thackeray, J.O. Thomas & M.S. Whittingham** – “Science and Applications of Mixed Conductors for Lithium Batteries”, *MRS Bulletin*, 39-46 (March, 2000).