



ЭЛЕКТРОЛИТЫ ТВЁРДЫЕ

Авторы: А. К. Иванов-Шиц

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ТВЁРДЫЕ, твёрдые вещества с высокой ионной проводимостью ($\sigma_i > 10^{-2} - 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$), обусловленной движением ионов одного знака. Э. т. имеют низкие энергии активации проводимости ($E_a < 0,5 \text{ эВ}$), электронная составляющая общей проводимости Э. т. на неск. порядков меньше σ_i , коэффициенты диффузии подвижных ионов $10^{-9} - 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Макс. ионная проводимость Э. т. достигает величин порядка $10 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ (т. н. суперионные проводники, суперионики) в разных диапазонах темп-р (в т. ч. при невысоких и даже комнатных темп-рах – $20 - 22 \text{ }^\circ\text{C}$) и обеспечивается переносом одно- и двухзарядных катионов [напр., Ag^+ в RbAg_4I_5 , Li^+ в $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, Na^+ в $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, Pb^{2+} в $\text{Pb-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$] или анионов [F^- в PbSnF_4 , Cl^- в CsSnCl_3 , O^{2-} в $0,85\text{ZrO}_2 - 0,15\text{Y}_2\text{O}_3$, S^{2-} в BaNd_2S_4] либо комплексных анионов [WO_4^{2-} в $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$].

Выделяют неск. типов Э. т. К первому относятся ионные кристаллы с собств. структурным разупорядочением, причём в разупорядоченной кристаллич. подрешётке число энергетически эквивалентных (или близких) кристаллографич. позиций в элементарной ячейке превышает число потенциально подвижных ионов. При условии малых значений энергий разупорядочения ионов по позициям и низких потенциальных барьеров между соседними позициями происходит статистич. распределение мобильных ионов по «разрешённым» решёточным позициям (квазирасплавленная подрешётка). При наличии каналов (напр., в $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), слоёв ($\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$) или трёхмерной связной сетки каналов [$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$] для движения ионов проводимость будет иметь соответственно одно-, двух- или трёхмерный характер. Другой тип Э. т. – с примесной разупорядоченностью – представляют вещества,

высокая ионная проводимость которых обусловлена большой концентрацией гетеровалентных примесных ионов, приводящих к разупорядочению структуры. Возникающий при этом дефицит (или избыток) заряда компенсируется образованием дефектов противоположного знака. Примерами кислород-ионных примесных Э. т. могут служить твёрдые растворы вида $\text{MO}_2\text{-M}'\text{O}_{1,5}$ (где $\text{M} - \text{Zr, Ce}$; $\text{M}' - \text{Y, Sc}$). Среди натрий-проводящих материалов укажем твёрдые растворы $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ (т. н. NASICON – от Na^+ -superionic conductor), а проводимость по фтору наблюдается в сильно нестехиометрич. фазах $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M} - \text{Ca, Pb}$; $\text{R} - \text{La, Y}$). Помимо кристаллич. Э. т., существуют аморфные материалы (напр., стёкла), обладающие заметной ионной проводимостью благодаря наличию электроактивных примесей. К полимерным Э. т. относятся полимеры, в состав молекул которых входят функциональные группы, способные к диссоциации с образованием катионов или анионов, направленное движение которых внутри структуры полимера обуславливает его ионную проводимость. В отд. группу выделяют протон-проводящие Э. т., в которых транспорт H^+ может быть связан с наличием динамически разупорядоченной сетки водородных связей кристалла (как в CsHSO_4) или сетки водородных связей молекул H_2O (напр., в $\text{H}_3\text{OUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). В высокотемпературных протонных проводниках водородные дефекты образуются в результате взаимодействия оксидов с водородсодержащей атмосферой [напр., цераты стронция состава $\text{SrCe}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{3-y}$ ($\text{R} - \text{Y, Gd}$)]. Наиболее известным протонным полимерным Э. т. является нафион – сульфатированная перфторированная ионообменная мембрана.

Э. т. получают в виде монокристаллов, порошков, плотных керамик, толстых и тонких плёнок. Э. т. находят применение в топливных элементах, электролизёрах, суперконденсаторах, источниках тока, химич. сенсорах, интеграторах, электрохромных устройствах, в качестве ионоселективных мембран, при термодинамич. исследованиях и пр.

Литература

Лит.: Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В. Ионика твердого тела. СПб., 2000–2010. Т. 1–2; Solid state electrochemistry / Ed. V. V. Kharton. Weinheim, 2009. Vol. 1: Fundamentals,

methodologies, applications.