

# Лекция 4

Расплавы электролитов. Твердые электролиты

# Классификация

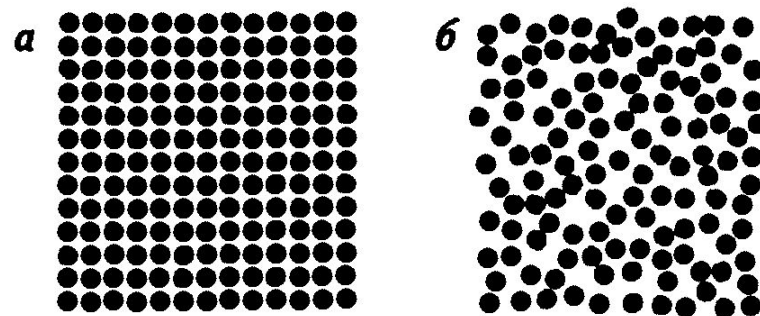
- низкотемпературные расплавы органических солей
  - $T_{\text{пл}} < 500 \text{ K}$
- среднетемпературные расплавы неорганических солей
  - $500 \text{ K} < T_{\text{пл}} < 1300 \text{ K}$
- высокотемпературные расплавы оксидов
  - $1300 \text{ K} < T_{\text{пл}} < 2300 \text{ K}$

# Низкотемпературные расплавы

- ионные жидкости
  - Пример: смеси хлорида алюминия с органическими хлоридами
  - $\text{AlCl}_3 + \text{RCl}$ ,  $\text{R}^+$  - органический катион
    - $\text{AlCl}_3 + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{AlCl}_4^-$
    - $\text{RCl} \leftrightarrow \text{R}^+ + \text{Cl}^-$
  - *ВОПРОС: Укажите компоненты расплава, являющиеся кислотой и основанием по теории Льюиса*

# Среднетемпературные расплавы

- ? при плавлении неорганических солей наблюдается заметное увеличение объема, хотя межионные расстояния в образующихся расплавах меньше, чем в твердых солях
- ! модель «швейцарского сыра»
  - **в структуре ионного расплава имеются пустоты, в которых перемещаются ионы**



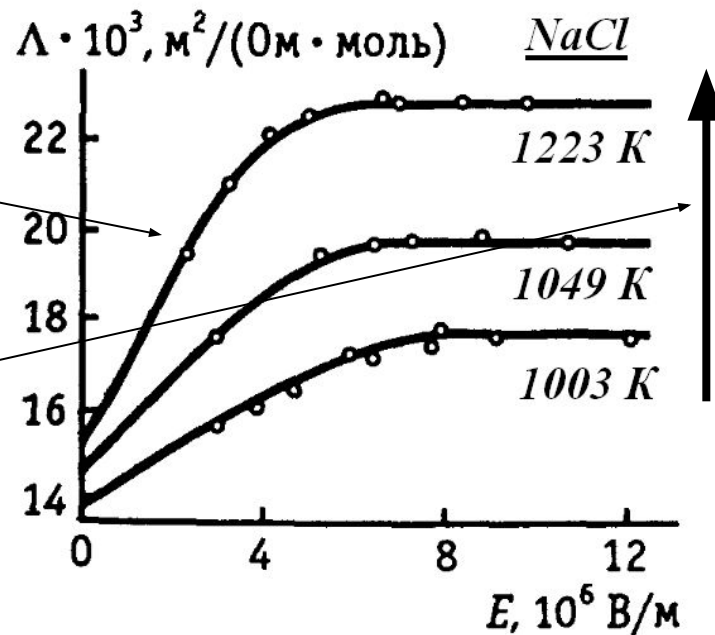
Решетка идеального кристалла (а) и структура соответствующей жидкости (б)

# Среднетемпературные расплавы

- электропроводность расплава и тип ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ
  - соли с ионной связью
    - высокая электропроводность
      - пример: хлориды щелочных и щелочно-земельных металлов
  - вещества с ковалентной связью
    - очень низкая электропроводность
      - пример: хлориды *неметаллов*

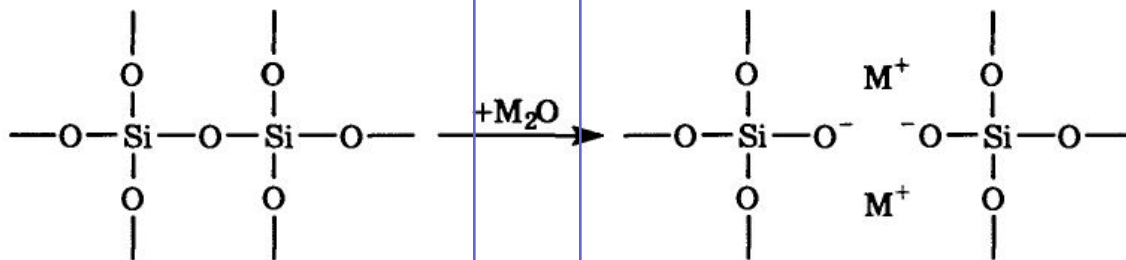
# Среднетемпературные расплавы

- влияние электрического поля на электропроводность расплава
  - повышение электропроводности с ростом напряженности поля вызвано разрушением ионных пар
  - с ростом температуры электропроводность растет, так как снижается вязкость расплава
- **ЗАДАНИЕ:** Сформулируйте правило Вальдена-Писаржевского



# Высокотемпературные расплавы

- наиболее распространены – силикатные системы
  - $M_x O_y \cdot Si_p O_q$
- гипотеза о дискретной полианионной структуре (О. А. Есин, Дж. Бокрис)



прочная трехмерная структура =>  
очень низкая электропроводность;  
высокая вязкость

трехмерная структура разрушена;  
образуются силикатные полианионы  
 $Si_a O_b^{z-}$  => высокая  
электропроводность; униполярная  
проводимость

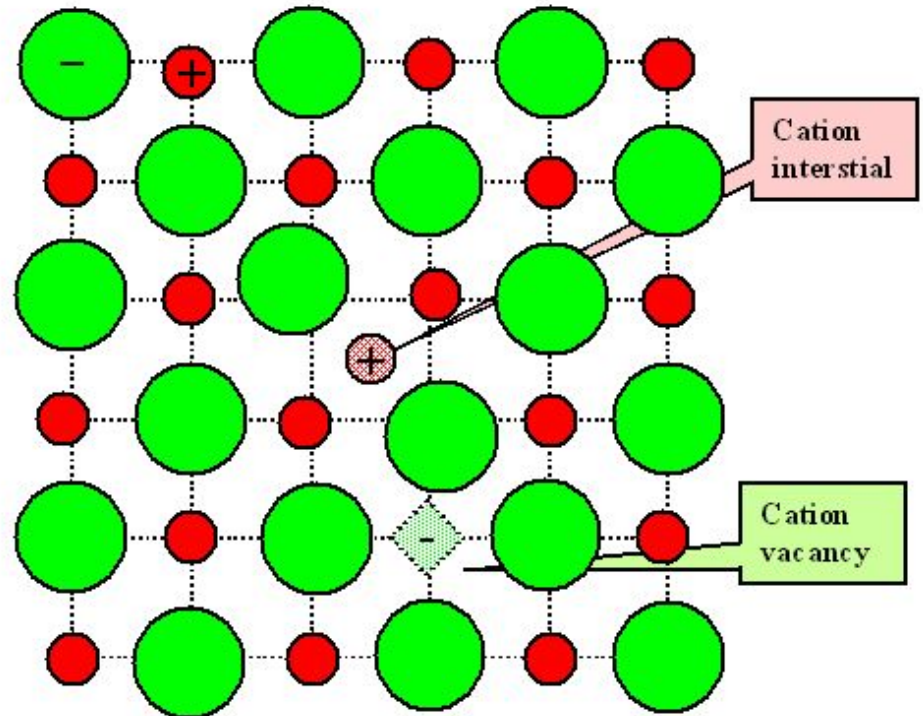
# Твердые электролиты

- ионные кристаллы
  - эффект: при повышении температуры электропроводность твердых кристаллических тел с ионной и ковалентной связью резко увеличивается
  - причина: рост дефектности кристалла



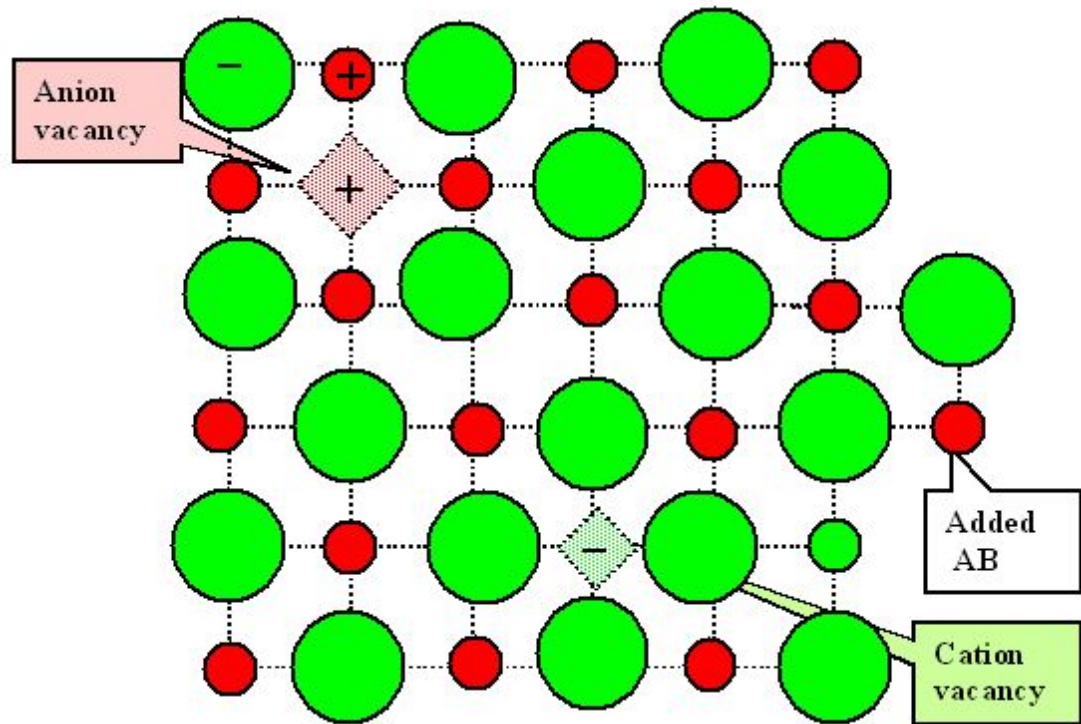
# Дефектность ионных кристаллов

- Дефект по Френкелю
  - катионная вакансия
  - +
  - катион в междоузлии



# Дефектность ионных кристаллов

- Дефект по Шоттки
  - катионная вакансия + анионная вакансия



# Униполярная проводимость ионных кристаллов

Числа переноса в твердых электролитах

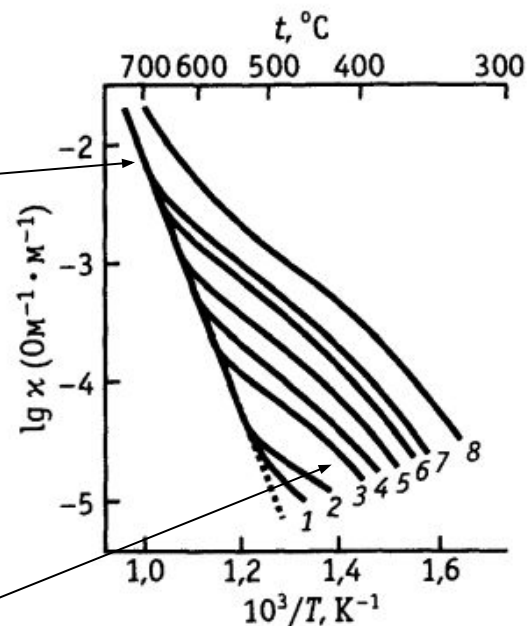
Соединение	$t, ^\circ\text{C}$	Число переноса		
		катиона	аниона	электрона
NaCl	400	1,00	0,00	—
	600	0,95	0,05	—
AgCl	20–350	1,00	—	—
$\alpha$ -AgI	150–400	1,00	—	—
BaCl <sub>2</sub>	400–700	—	1,00	—
PbCl <sub>2</sub>	200–450	—	1,00	—
CuCl	18	0,00	—	1,00
	110	0,03	—	0,97
	232	0,50	—	0,50
	300	0,98	—	0,02
	366	1,00	—	0,00

# Униполярная проводимость ионных кристаллов

- Число переноса катиона (или аниона) равно единице
  - $\text{AgCl}$  ( $t_+ = 1$ )
    - Хлорид серебра – соединение с дефектами по Френкелю
    - В междоузельные положения легче переходят ионы меньшего размера –  $\text{Ag}^+$
  - $\text{NaCl}$  ( $t_+ = 1$ )
    - Хлорид натрия – соединение с дефектами по Шоттки
    - Подвижность анионной вакансии намного меньше, чем катионной

# Повышение проводимости ионных кристаллов

- увеличение температуры
  - увеличивается число вакансий
    - растет **собственная** проводимость кристалла
- введение гетеровалентных примесей
  - возникают вакансии, компенсирующие заряд примесных ионов
    - возникает и растет с температурой **примесная** + **собственная** проводимость кристалла



Зависимость удельной электропроводности твердого хлорида калия от температуры:

1 — перекристаллизованный KCl; 2 — KCl марки ч.д.а.; 3–8 — KCl +  $x \cdot 10^{-5}$  мол. долей  $\text{SrCl}_2$  ( $x$  равно: 3 — 1,2; 4 — 2,0; 5 — 3,5; 6 — 6,0; 7 — 9,0; 8 — 19,0)

# Примесные твердые электролиты

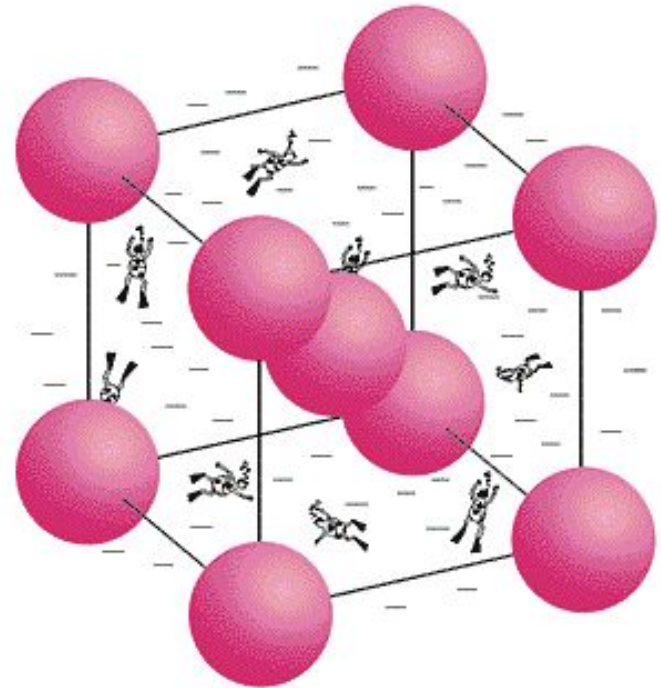
- СОЛЕВЫЕ
- Пример:  $\text{NaCl} + \text{MnCl}_2$
- Часть однозарядных ионов  $\text{Na}^+$  в узлах решетки замещается двухзарядными ионами  $\text{Mn}^{2+}$
- Кристалл электронейтрален => возникает дополнительное число **катионных** вакансий, компенсирующее избыточный положительный заряд
- ОКСИДНЫЕ
- Пример:  $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$
- Часть четырехзарядных ионов  $\text{Zr}^{4+}$  в узлах решетки замещается двухзарядными ионами  $\text{Ca}^{2+}$
- Кристалл электронейтрален => возникает дополнительное число **анионных** вакансий, компенсирующее избыточный отрицательный заряд

# Суперионные проводники

- Твердые электролиты, обладающие высокой проводимостью при слегка повышенных и даже комнатных температурах
  - Вещества, промежуточные по структуре и свойствам между нормальными кристаллическими твердыми телами и жидкими электролитами
  - Один из структурных элементов (катион или анион) не привязан к строго определенным узлам решетки и может в значительной степени свободно передвигаться по кристаллу

# Суперионные проводники

- Причина высокой электрической проводимости – в особой кристаллической структуре
- Пример: AgI ( $\alpha$ -фаза)
  - В пустотах объемноцентрированного куба из ионов иода свободно передвигаются ионы серебра (рис.)
  - Катионная подрешетка серебра разрушена и находится в квазижидком состоянии!





# Суперионные проводники

- Часто плавление катионной подрешетки сопровождается фазовым переходом
  - Пример:  
 $\beta\text{-AgI} \leftrightarrow \alpha\text{-AgI}$  ( $146^\circ\text{C}$ )
  - *ВОПРОС: Почему для суперионной  $\alpha$ -модификации электропроводность не столь сильно возрастает с повышением температуры (рис.), как для классического ионного кристалла  $\beta$ -модификации?*

