

Лекция 4

Расплавы электролитов. Твердые электролиты

Классификация

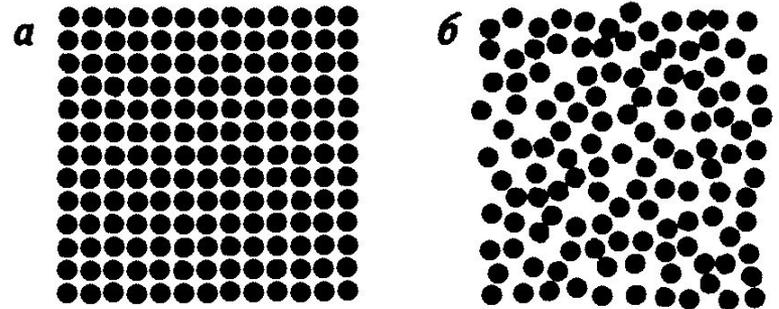
- низкотемпературные расплавы органических солей
 - $T_{\text{пл}} < 500 \text{ K}$
- среднетемпературные расплавы неорганических солей
 - $500 \text{ K} < T_{\text{пл}} < 1300 \text{ K}$
- высокотемпературные расплавы оксидов
 - $1300 \text{ K} < T_{\text{пл}} < 2300 \text{ K}$

Низкотемпературные расплавы

- ионные жидкости
 - Пример: смеси хлорида алюминия с органическими хлоридами
 - $\text{AlCl}_3 + \text{RCl}$, 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**



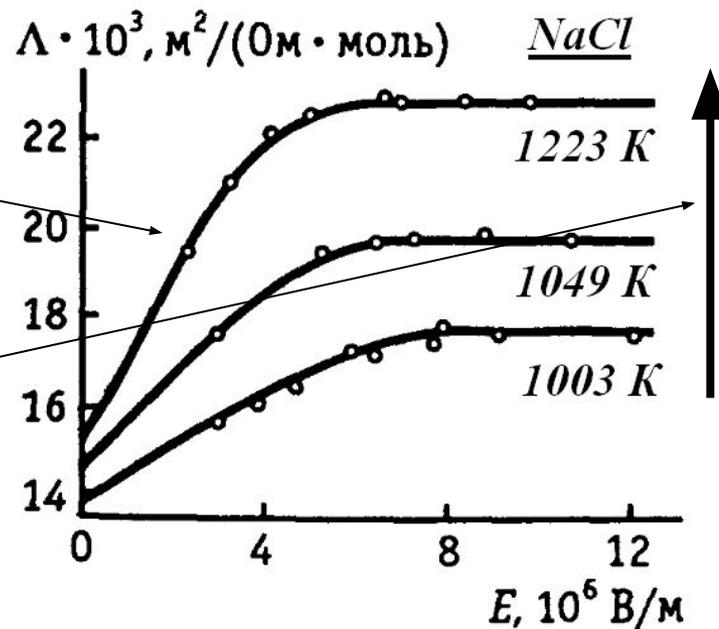
Решетка идеального кристалла (а) и структура соответствующей жидкости (б)

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

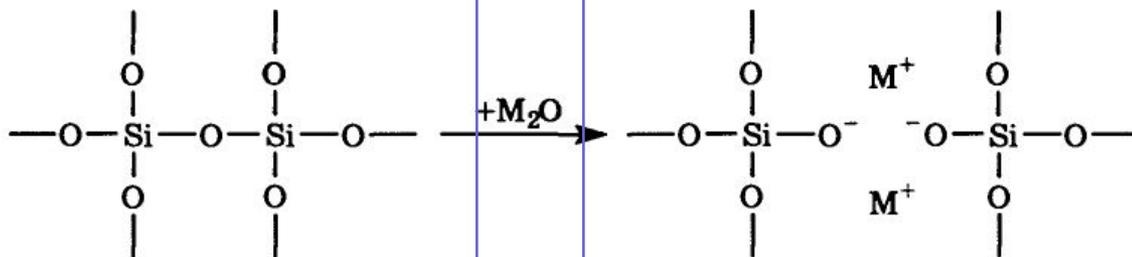
Среднетемпературные расплавы

- 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

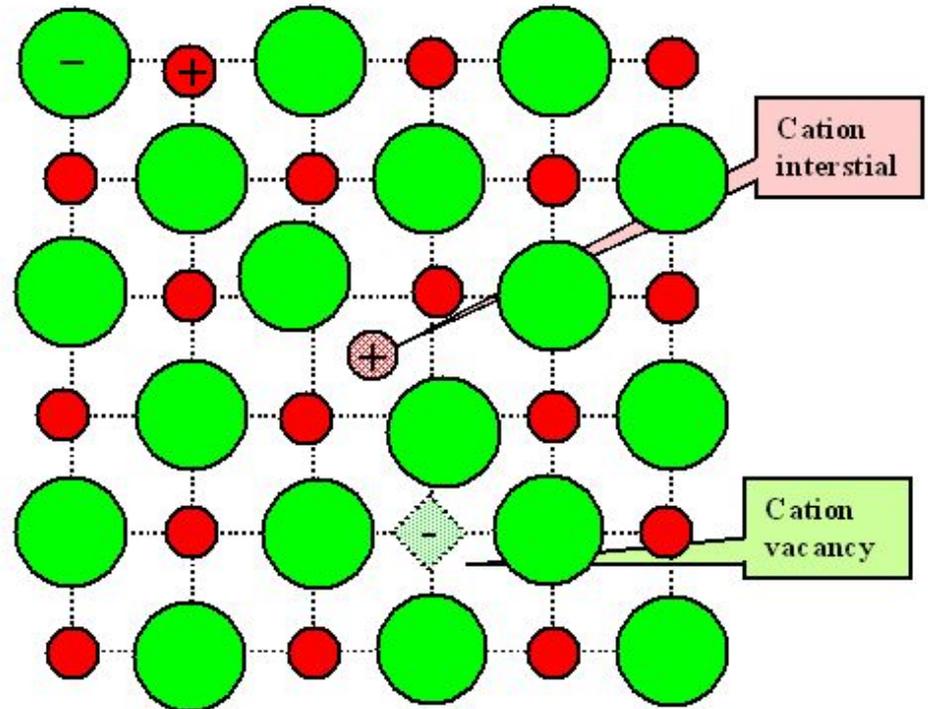
трехмерная структура разрушена;
образуются силикатные полианионы
 $Si_a O_b^{z-}$ => высокая
электропроводность; униполярная
проводимость

Твердые электролиты

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

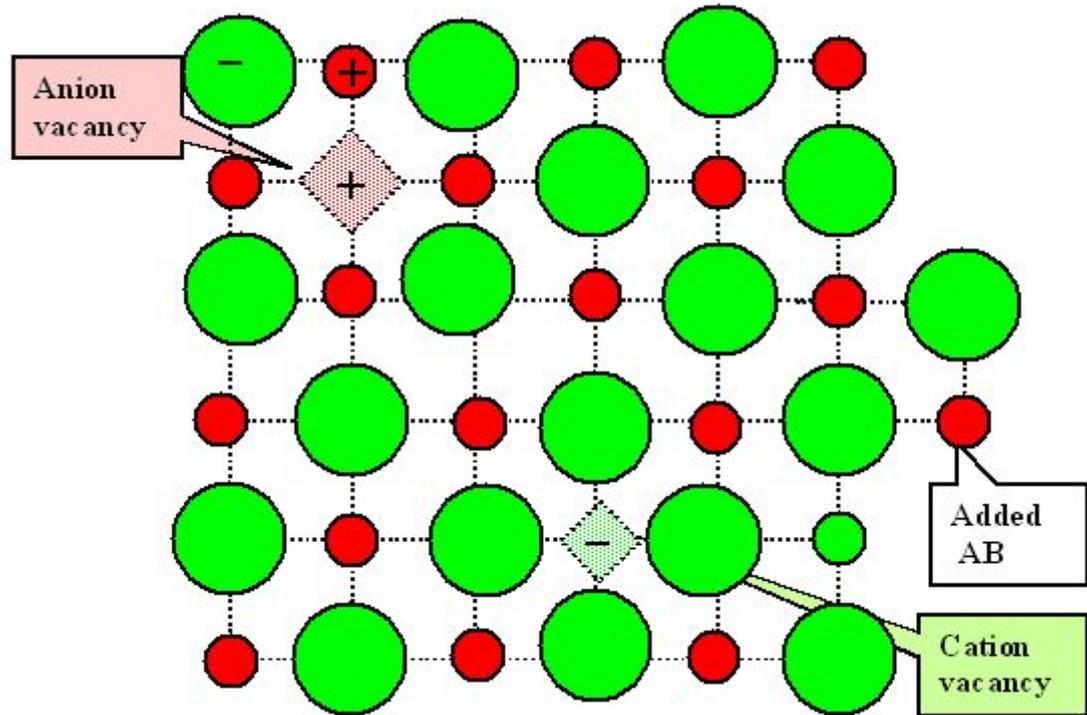
Дефектность ионных кристаллов

- 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

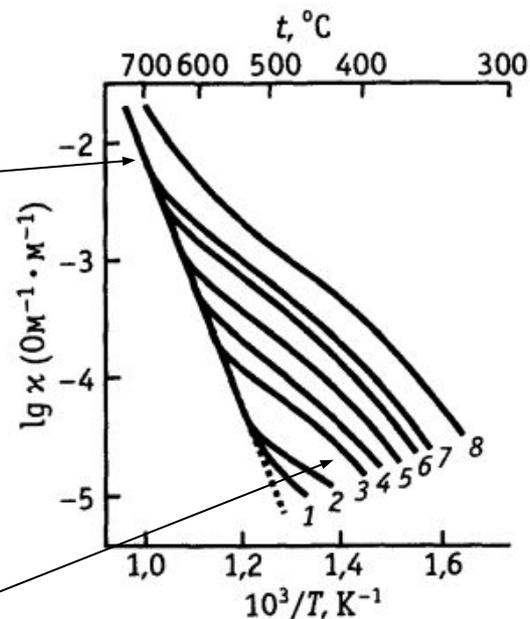
Соединение	$t, ^\circ\text{C}$	Число переноса		
		катиона	аниона	электрона
NaCl	400	1,00	0,00	—
	600	0,95	0,05	—
AgCl	20–350	1,00	—	—
α -AgI	150–400	1,00	—	—
BaCl ₂	400–700	—	1,00	—
PbCl ₂	200–450	—	1,00	—
CuCl	18	0,00	—	1,00
	110	0,03	—	0,97
	232	0,50	—	0,50
	300	0,98	—	0,02
	366	1,00	—	0,00

Униполярная проводимость ионных кристаллов

- Число переноса катиона (или аниона) равно единице
 - AgCl ($t_+ = 1$)
 - Хлорид серебра – соединение с дефектами по Френкелю
 - В междоузельные положения легче переходят ионы меньшего размера – Ag^+
 - 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 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

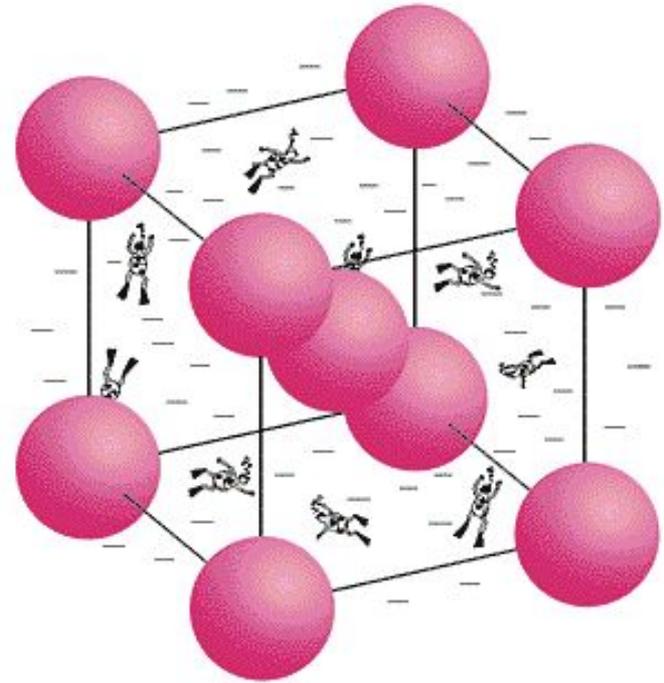
- СОЛЕВЫЕ
- Пример: $\text{NaCl} + \text{MnCl}_2$
- Часть однозарядных ионов Na^+ в узлах решетки замещается двухзарядными ионами Mn^{2+}
- Кристалл электронейтрален => возникает дополнительное число **КАТИОННЫХ** вакансий, компенсирующее избыточный положительный заряд
- ОКСИДНЫЕ
- Пример: $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$
- Часть четырехзарядных ионов Zr^{4+} в узлах решетки замещается двухзарядными ионами 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 (α -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°C)
 - *ВОПРОС: Почему для суперионной α -модификации электропроводность не столь сильно возрастает с повышением температуры (рис.), как для классического ионного кристалла β -модификации?*

