

Ионные кристаллы

1. Химическое строение.
2. Классификация.
3. Шпинели. Феррит-шпинели. Ферриты.
4. Фазовые диаграммы феррит-образующих систем.
5. Соотношения: состав – структура – свойства феррит-шпинелей.
6. Термодинамический расчет равновесий в ферритобразующих системах.
7. Твердые электролиты. Фазовые диаграммы. Баро-ЭДС.
8. Высокотемпературные сверхпроводники

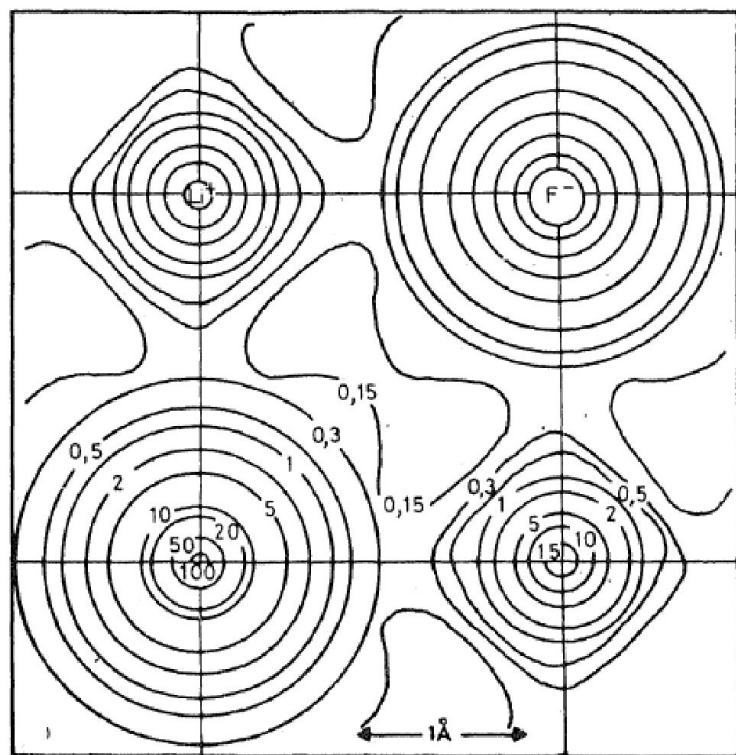
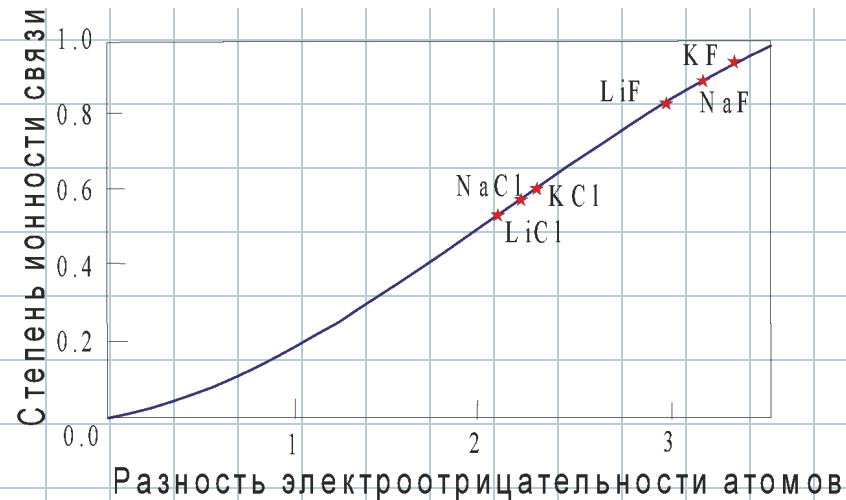
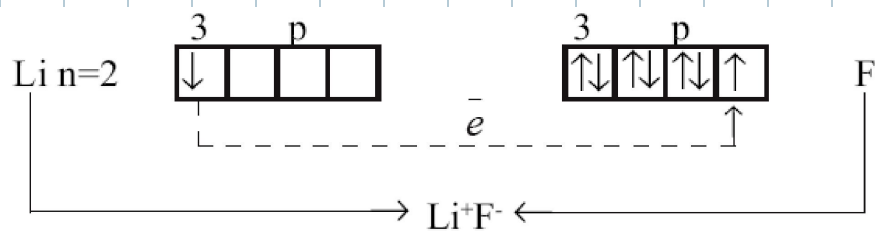
Особенности ионной связи

Хронология разработки методов неорганического синтеза, важных для развития физической химии твердого тела

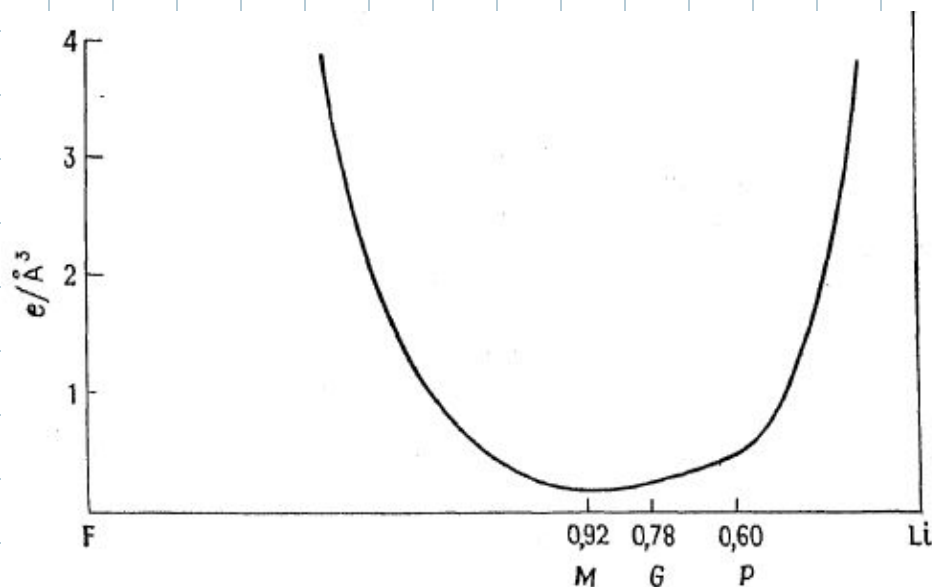
Твердое соединение (прототип)	Первое сообщение	Применение
InP	Thiel (1910)	Полупроводники A^3B^5
ZrO ₂ (CaO)	Ruff (1929)	Твердый электролит (кислородный сенсор)
Na-β-Al ₂ O ₃	Stillwell (1926)	Твердый электролит для химического источника тока Na-S
BaTiO ₃	Tammann (1925)	Сегнетоэлектрики
LiNbO ₃	Sue (1937)	Нелинейная оптика
BaFe ₁₂ O ₁₉	Adelsk?ld (1938)	Ферриты
a-Si:H	Konig (1944)	Солнечные батареи
ZnS/CdS	Kroger (1940)	Люминофоры

Новые материалы технологического назначения

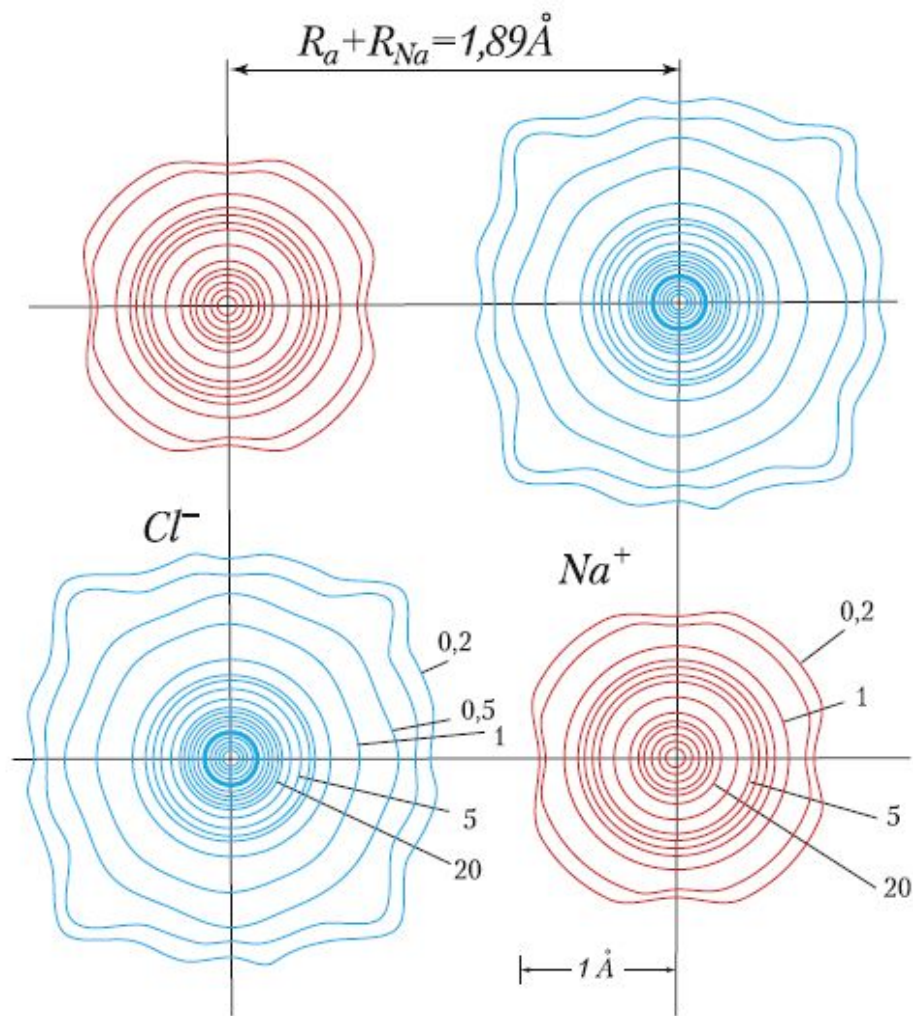
Материалы	Применение
Сиалон (Si,Al) ₃ (O,N) ₄	Высокотемпературная керамика
M _x Mo ₆ Se ₈ (фазы Шевреля)	Высокополевые сверхпроводники
Цеолиты (ZSM-5)	Катализ (синтез метанола и бензина)
Полиацетилен	Органические металлы и полупроводники
Жидкие кристаллы	Дисплейные устройства



Карта электронной плотности LiF



Изменение электронной плотности в LiF вдоль линии, соединяющей ядра Li и F . М — минимум экспериментальной электронной плотности; G, P — ионный радиус иона Li по Гольдшмиду и Полингу соответственно



Карта электронной плотности в NaCl

1. Форму ионов можно считать, в основном, сферической.

2. Ионы можно рассматривать как состоящие из двух частей:

- внутренней сферы, где сосредоточена основная электронная плотность,
- внешней оболочки с очень низкой электронной плотностью.

3. Точное определение ионных радиусов представляет собой проблему: если предположить, что ионы непосредственно контактируют друг с другом, то не вполне очевидно, где проходит граница между ионами

Ионы нельзя рассматривать как сферы с точно определенным радиусом. Ионы, по-видимому, достаточно эластичны (а не несжимаемы) благодаря тому, что внешняя сфера (в отличие от внутренней, сохраняющей неизменные форму и размеры) подвижна.

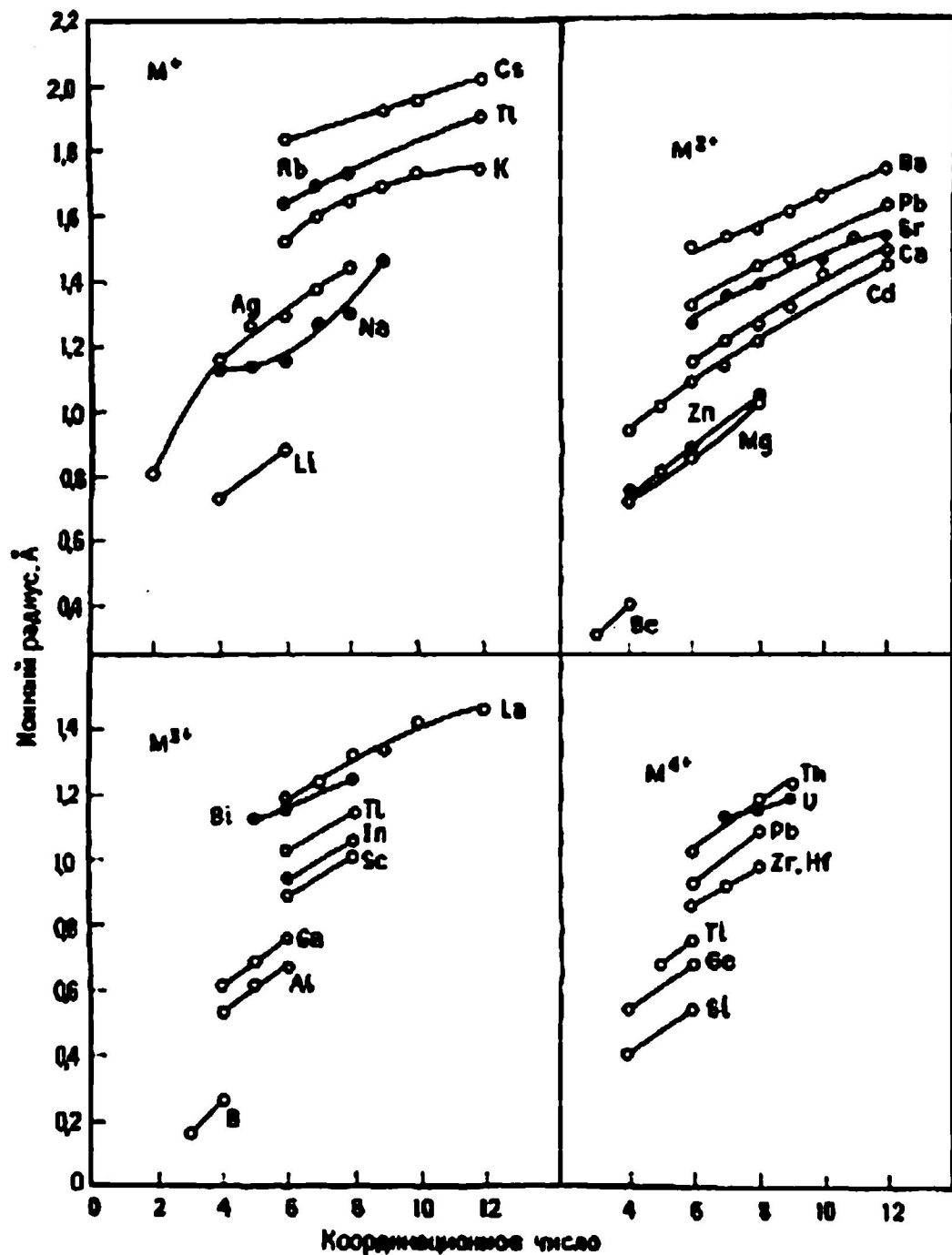
Системы Полинга, Гольдшмидта и т.д. основаны на значении $r_{O^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$.

Система Шеннона и Прюитта - в качестве базовой принята величина $r_{F^-} = 1,19 \text{ \AA}$ ($r_{O^{2-}} = 1,26 \text{ \AA}$)

Значения радиусов остальных ионов определены из карт электронной плотности, полученных с помощью рентгеноструктурного анализа.

Радиусы катионов определены для различных КЧ, но следует учитывать, что значения относятся только к оксидам и фторидам.

Зависимость ионного радиуса M^+ , M^{2+} , M^{3+} и M^{4+} от КЧ.
Величины ионных радиусов основаны на $r_{F^-} = 1,19 \text{ \AA}$
($r_{O^{2-}} = 1,26 \text{ \AA}$)



Тенденции изменений ионных радиусов

1. Ионные радиусы s- и p-элементов по группам увеличиваются с ростом порядкового номера (например, радиусы ионов щелочных металлов в октаэдрическом окружении);
2. В ряду изоэлектронных катионов радиусы уменьшаются с ростом заряда катиона (например, для ряда $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Si}^{4+}$);
3. Радиусы катионов элементов, имеющих несколько степеней окисления, уменьшаются с ростом степени окисления (например, $\text{V}^+ > \text{V}^{3+} > \text{V}^{4+} > \text{V}^{5+}$);
4. Радиусы катионов, для которых характерно несколько координационных чисел, с ростом последних возрастают;
5. В ряду лантаноидов наблюдается «лантаноидное сжатие»:
 - при увеличении порядкового номера размер ионов одинакового заряда уменьшается из-за неполного экранирования заряда ядер электронами d- и особенно f-подуровней ($r_{\text{La}^{3+}} = 1,20 \text{ \AA}$, ..., $r_{\text{Eu}^{3+}} = 1,09 \text{ \AA}$, ..., $r_{\text{Lu}^{3+}} = 0,99 \text{ \AA}$);
 - подобные эффекты наблюдаются и в рядах ионов переходных элементов;
6. Радиусы ионов переходных элементов, входящих в побочные подгруппы, меньше, чем радиусы соответствующих ионов главных подгрупп (по тем же причинам, что и для лантаноидов); ср., например, $r_{\text{Rb}^+} = 1,63 \text{ \AA}$ и $r_{\text{Ag}^+} = 1,29 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,14 \text{ \AA}$ и $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0,89 \text{ \AA}$;
7. Некоторые пары элементов, расположенных в периодической таблице по диагонали друг относительно друга, имеют близкие ионные радиусы (и сходные химические свойства), например Li^+ (0,88 Å) и Mg^{2+} (0,86 Å); эта закономерность— результат одновременного проявления первых двух тенденций.

Общие закономерности ионных структур

1. Ионы следует рассматривать как заряженные, деформируемые и поляризуемые сферы;
2. Структуры ионных соединений возникают под действием электростатических сил, - каждый катион при этом окружен анионами, и наоборот;
3. Стремление к максимизации электростатического притяжения между ионами в структуре (т.е. увеличению энергии решетки) приводит к тому, что если все ближайшие соседи центрального иона имеют противоположные ему заряды, то всегда реализуется максимально возможное КЧ;
4. Ионы - соседи второго порядка - имеют заряд того же знака, что и центральный ион, и между ними действует отталкивание. В результате этого однотипные ионы располагаются в структуре так, чтобы быть друг от друга как можно дальше, что в свою очередь приводит к образованию высокосимметричных структур, обладающих максимально возможным объемом;
5. В структурах, как правило, соблюдается локальная электронейтральность, т. е. заряд каждого иона равен сумме электростатических зарядов, связанных с ним ионов противоположного знака.

Особенности ионных структур

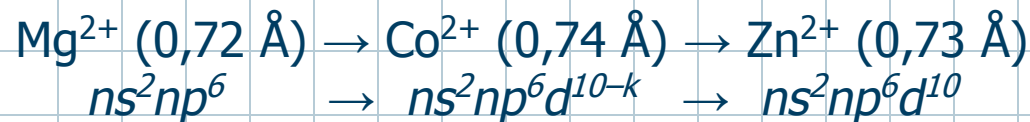
1. Ионы упорядочены и малоподвижны, чем обусловлена низкая электропроводность таких материалов при нормальных условиях, резко возрастающая при плавлении.

2. Межионное расстояние рассматривают как сумму радиусов катиона и аниона. Для оксидов - $r_k + r_a = r_M + r_O$

3. Поляризация внешним полем тем меньше, чем больше заряд и меньше радиус иона. В ряду с одинаковой конфигурацией внутренних электронных оболочек $1s^2 2s^2 2p^6$ поляризуемость убывает в ряду



Каждый ион является источником электрического поля. Напряженность поля однозарядных ионов составляет около 108 В/м. При сопоставимых значениях радиуса (r) и заряда (z) ионов их поляризующее действие на соседние ионы определяется строением электронных оболочек. Поляризация возрастает в ряду



Наличие d - и f -оболочек увеличивает поляризацию.

Валентное усилие связи χ катиона M^{m+} окруженного n анионами X^{x-} , с отдельным анионом:

$$\chi = m/n$$

Отрицательный заряд аниона должен быть уравновешен суммарным зарядом окружающих его катионов:

$$\Sigma m/n = x$$

Примеры:

1. В шпинели $MgAl_2O_4$ имеются октаэдрические ионы Al^{3+} и тетраэдрические ионы Mg^{2+} , каждый ион кислорода находится в тетраэдрическом окружении трех ионов Al^{3+} и одного иона Mg^{2+} .

для Mg^{2+} $\chi = 2/4 = 1/2$

для Al^{3+} $\chi = 3/6 = 1/2$

Тогда $\chi (3 Al^{3+} 1 Mg^{2+}) = 2$

2. В силикатных структурах три тетраэдра SiO_4 не могут соединяться в общей вершине. Для Si^{4+} $\chi = 4/4 = 1$; тогда для кислорода, соединяющего два тетраэдра SiO_4 , $\Sigma \chi = 2$, что соответствует правилу электростатических валентностей.

Три тетраэдра, имеющие общий кислородный ион, давали бы для него $\Sigma \chi = 3$

Валентное усилие связи катионов

Катион (с формаль- ным зарядом)	Координа- ционное число	Валентное усилие связи	Катион (с формаль- ным зарядом)	Координа- ционное число	Валентное усилие связи
Li ⁺	4,6	$\frac{1}{4}, \frac{1}{6}$	Al ³⁺	4,6	$\frac{3}{4}, \frac{1}{2}$
Na ⁺	6,8	$\frac{1}{6}, \frac{1}{8}$	Cr ³⁺	6	$\frac{1}{2}$
Be ²⁺	3,4	$\frac{2}{3}, \frac{1}{2}$	Si ⁴⁺	4	1
Mg ²⁺	4,6	$\frac{1}{2}, \frac{1}{3}$	Ge ⁴⁺	4,6	1, $\frac{2}{3}$
Ca ²⁺	8	$\frac{1}{4}$	Ti ⁴⁺	6	$\frac{2}{3}$
Zn ²⁺	4	$\frac{1}{2}$	Th ⁴⁺	8	$\frac{1}{2}$

Разрешенные и запрещенные варианты соединения кислородных полиэдров в общей вершине

Разрешенные варианты	Пример	Запрещенные варианты
2 SiO ₄ (тетр.)	Кремнезем	> 2 SiO ₄ (тетр.)
1 MgO ₄ (тетр.) + 3 AlO ₆ (окт.)	Шпинель	3 AlO ₄ (тетр.)
1 SiO ₄ (тетр.) + 3 MgO ₆ (окт.)		1 SiO ₄ (тетр.)
		+ 2 AlO ₄ (тетр.)
8 LiO ₄ (тетр.)	Оливин	4 TiO ₆ (окт.)
2 TiO ₆ (окт.) + 4 CaO ₁₂ (додек.)	Перовскит	
3 TiO ₆ (окт.)	Рутил	

Пять правил Полинга

1. Координационный многогранник (полиэдр), образованный анионами вокруг каждого катиона (и наоборот), стабилен только в случае контакта катиона со всеми ближайшими соседями.

Два важных следствия:

- а) межионное расстояние равно сумме ионных радиусов;
- б) кристаллическая структура может быть представлена в виде связанных между собой полиэдров (так называемое полиэдрическое представление структуры Полинга—Белова).

Критерий Магнуса—Гольдшмидта: координационное число катиона определяется таким значением отношения его радиуса к радиусу аниона (r_+/r_-), при котором катион соприкасается со всеми анионами полиэдра

Соотношения ионных радиусов для различных полиэдров

КЧ	Тип полиэдра	r_+/r_-
12	кубооктаэдр	1,000
8	куб	0,732
6	октаэдр	0,414
4	тетраэдр	0,215

2. (Правило электростатической валентности). Сумма валентных усилий, сходящихся на анионе, равна абсолютной величине его заряда (валентности).

Валентным усилием s называют отношение заряда катиона к его КЧ; так, в кристалле $A^{a+}B^{b-}$ с катионом, имеющим КЧ = n , правило электростатической валентности выражается соотношением

$$\sum_i s = \sum_i \frac{a}{n} = b,$$

в CaTiO_3 со структурой перовскита

$\text{КЧ}(\text{Ca}^{2+}) = 12$; $s(\text{Ca}^{2+}) = 1/6$;

$\text{КЧ}(\text{Ti}^{4+}) = 6$ и $s(\text{Ti}^{4+}) = 2/3$;

в окружении каждого аниона O^{2-} находится 4 Ca^{2+} и 2 Ti^{4+} , следовательно, $\sum s = 4 \cdot (1/6) + 2 \cdot (2/3) = 2$, т.е. валентности O^{2-} .

3. Устойчивость ионных кристаллов уменьшается в следующей последовательности типов соединения полиэдров в структуре:

общая вершина > общее ребро > общая грань.

4. В сложном кристалле (не менее двух различных катионов) катион с большим зарядом и меньшим КЧ стремится соединить свой полиэдр с другими через вершины.

5. (Правило экономичности, или парсимонии). Каждый химический элемент стремится занять в структуре единственный тип полиэдра.

Зная КЧ ионов в $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (структура граната, $\text{КЧ}(\text{Ca}^{2+}) = 8$, $\text{КЧ}(\text{Al}^{3+}) = 6$, $\text{КЧ}(\text{Si}^{4+}) = 4$) и полагая, согласно правилу 5, единственный вариант схождения валентных усилий катионов на кислороде (тогда в ближайшем окружении кислорода находится два Ca, один Al и один Si, т.е. $2 = 1/4 + 1/4 + 1/2 + 1$), можно «предсказать» структуру граната как набор из имеющих общую вершину пары додекаэдров, октаэдра и тетраэдра.

Правила Фаянса:

- поляризующее действие катиона тем больше, чем больше его эффективный заряд и меньше радиус;
- поляризуемость аниона тем больше, чем больше его заряд и радиус;
- незавершенная валентная оболочка усиливает поляризующее действие.

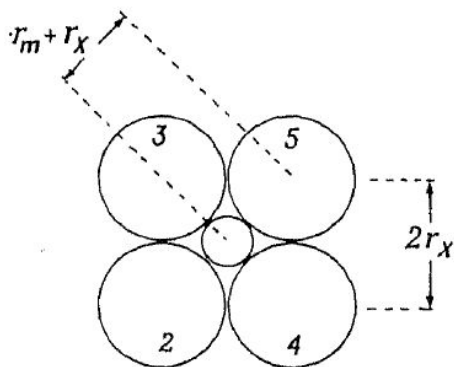
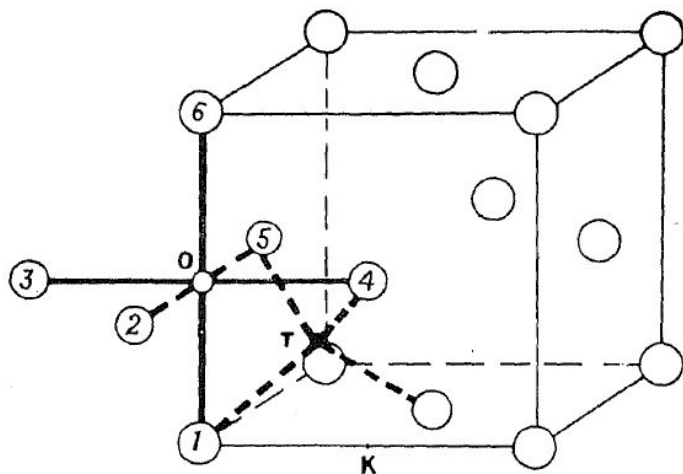
Например, усиление поляризации ионов в ряду соединений $\text{CaF}_2\text{—HgI}_2\text{—SiS}_2$ (поляризующее действие $\text{Si}^{4+} \gg \text{Hg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$, поляризуемость $\text{S}^{2-} > \text{I}^- \gg \text{F}^-$) приводит к изменению геометрии соединения полиэдров от их трехмерного связывания в CaF_2 , через двумерные сетки в иодиде ртути, к линейным цепочкам в сульфиде кремния (т.е. фактически ковалентному соединению, подчиняющемуся правилу Музера—Пирсона).

Правила о соотношениях радиусов

В структурах ионных кристаллов КЧ ионов определяются электростатической природой взаимодействий. Электростатическое притяжение между соседними ионами с противоположными зарядами обеспечивает максимальную энергию решетки кристалла.

Возможные сочетания ионов, образующих то или иное соединение, и принимаемая последним структура зависят от относительных размеров ионов.

1. Катион должен непосредственно касаться соседей-анионов, что ограничивает нижний предел радиуса катиона, способного занять позицию.
2. Превышение допустимого размера катиона может нарушить контакт соседних анионов.



Октаэдрическая и
тетраэдрическая позиции
ГЦК решетки (КПУ)

Рассмотрим ГЦК решетку (NaCl), где при условии касания анионов минимальный размер октаэдрических междоузлий r_m определяется соотношением:

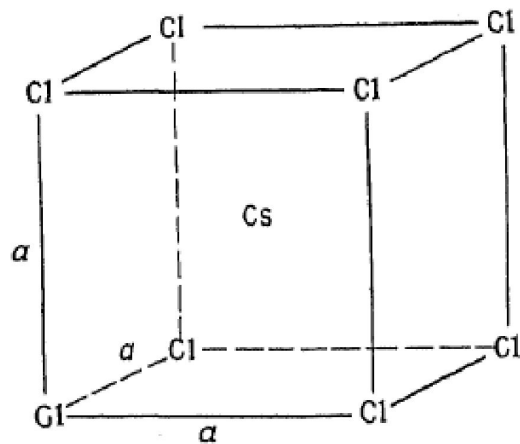
$$(2r_x)^2 + (2r_x)^2 = [2(r_m + r_x)]^2$$

$$r_m / r_x = \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

В тетраэдрическом окружении расстояние от иона 5 до точки К совпадает с объемной диагональю малого куба (т.е. 1/8 элементарной ячейки ГЦК структуры) и равно $2(r_m + r_x)$

$$(2r_x)^2 + \left(\sqrt{2}r_x\right)^2 = [2(r_m + r_x)]^2$$

$$r_m / r_x = 1/2(\sqrt{6} - 2) = 0,22$$



Cl: 0, 0, 0
Cs: 1/2, 1/2, 1/2

Примитивная кубическая элементарная ячейка CsCl

$$[2(r_m + r_x)]^2 = 3(2r_x)^2$$

$$r_m / r_x = \sqrt{3} - 1 = 0,732$$

Влияние отношения r_k/r_a на структуру ионных кристаллов

r_k/r_a	Параметры структуры	
	КЧ	Геометрия
$< 0,155$	2	Линейная
$0,155...0,255$	3	Тригональная
$0,255...0,414$	4	Тетраэдрическая
$0,414...0,732$	6	Октаэдрическая
$0,732...1,000$	8	Кубическая
$> 1,000$	12	Гексагональная

Энергия связи в ионном кристалле

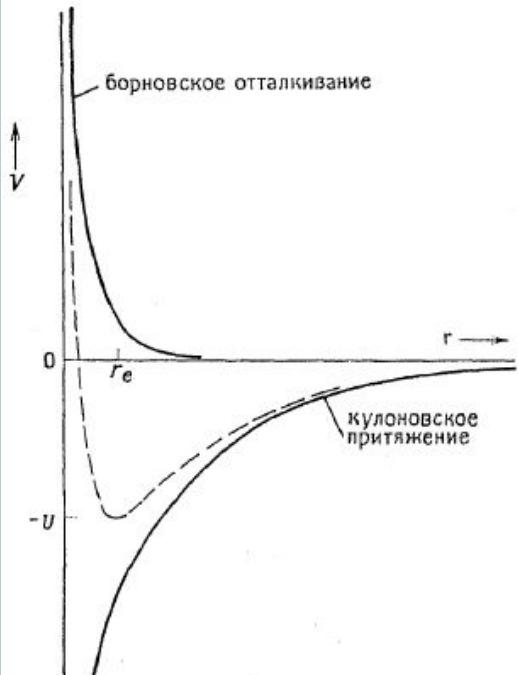
Энергия взаимодействия пары ионов (Z_1, Z_2)

$$E_{1-2} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{a_{1-2}} + \frac{b}{a_{1-2}^n}$$

b – постоянная сил отталкивания

n – показатель Борна

Электронная конфигурация ионов в ионном соединении XY	Примеры ионов	n
[He][He]	H^-, Li^+	5
[Ne][Ne]	$F^-, O^{2-}, Na^+, Mg^{2+}$	7
[Ar][Ar] или $[3d^{10}][Ar]$	$Cl^-, S^{2-}, K^+, Ca^{2+}, Cu^+$	9
[Kr][Kr] или $[4d^{10}][Kr]$	$Br^-, Rb^+, Ba^{2+}, Ag^+$	10
[Xe][Xe] или $[5d^{10}][Xe]$	I^-, Cs^+, Au^+	12



$$n = \frac{n_A + n_B}{2}$$

$$b = \frac{Z_1 Z_2 e^2 a^{n-1}}{n}$$

$$a_{1-2} = a_0 \quad F_{1-2} = \frac{dE_{1-2}}{da} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{a^2} - \frac{nb}{a^{n-1}} = 0$$

$$E_{1-2} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{a_{1-2}} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Полная энергия решетки ионного кристалла

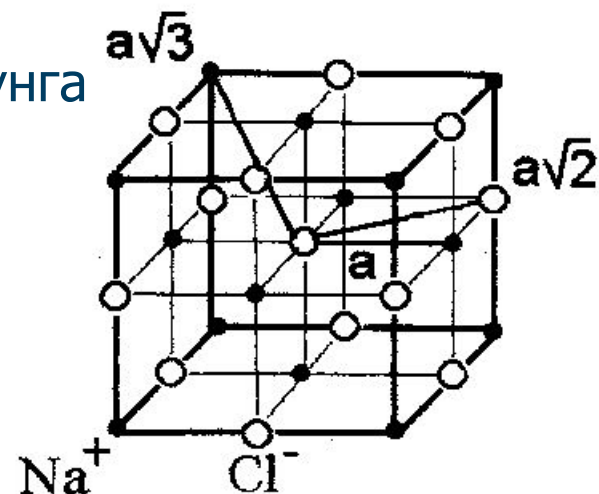
$$E_{i-j} = -\frac{AZ_1Z_2e^2}{a} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad A - \text{постоянная Маделунга}$$

$$a = R_A + R_B$$

$$a_{i-j} = a\delta_{i-j}$$

$$A = \sum_{i \neq j} \left(\pm \frac{1}{\delta_{i-j}} \right) = \frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} + \dots$$

$$E = -\frac{AN_AZ_1Z_2e^2}{4\pi\epsilon_0a} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$



Тип структуры	Пример соединения	КЧ	A
Хлорид натрия	NaCl, AgCl, CdO, PbS	6	1,7476
Хлорид цезия	CsCl, TlCl, RbF	8	1,7627
Вюрцит	ZnS, BeO, ZnO, CdS	4	1,6407
Сфалерит (цинковая обманка)	ZnS, CuCl, AgI, HgS	4	1,6381
	NiAs	6	1,6656
	PtS	4 (квадрат)	1,6049
Флюорит	CaF ₂ , PbF ₂ , UO ₂ , Na ₂ S	8 (4)	5,039
Рутил	TiO ₂ , MgF ₂ , MnO ₂ , NiF ₂	6 (3)	4,816
Куприт	Cu ₂ O	4 (2)	4,332

Уточнения для энергии кристалла:

1. Более точно борновское отталкивание выражается зависимостью

$$V = B \exp(-r/\rho) \quad \rho = 0,35 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

Ур-ние Борна-Майера для энергии решетки ионного кристалла

$$U = \frac{AZ_1Z_2e^2N_A}{4\pi\epsilon_0r} \left(1 - \frac{\rho}{r}\right)$$

2. Минимальный уровень энергии кристалла составляет $2,25 h\nu_{0\max}$

3. Взаимодействие наведенных диполей приводит к ван-дер-ваальсову притяжению между ионами

$$U = (-Ae^2 Z_+ Z_- N/r) + BNe^{-r/\rho} - CNr^{-6} + 2,25Nh\nu_{0\max}$$

Вклады уточнений (кДж/моль)

	$NAe^2 Z_+ Z_- r^{-1}$	$NBe^{-r/\rho}$	NCr^{-6}	$2,25Nh\nu_{0\max}$	U
NaCl	—859,4	98,6	—12,1	7,1	—765,8
MgO	—4631	698	—6,3	18,4	—3921

Уравнение Капустинского для энергии решетки ионного кристалла

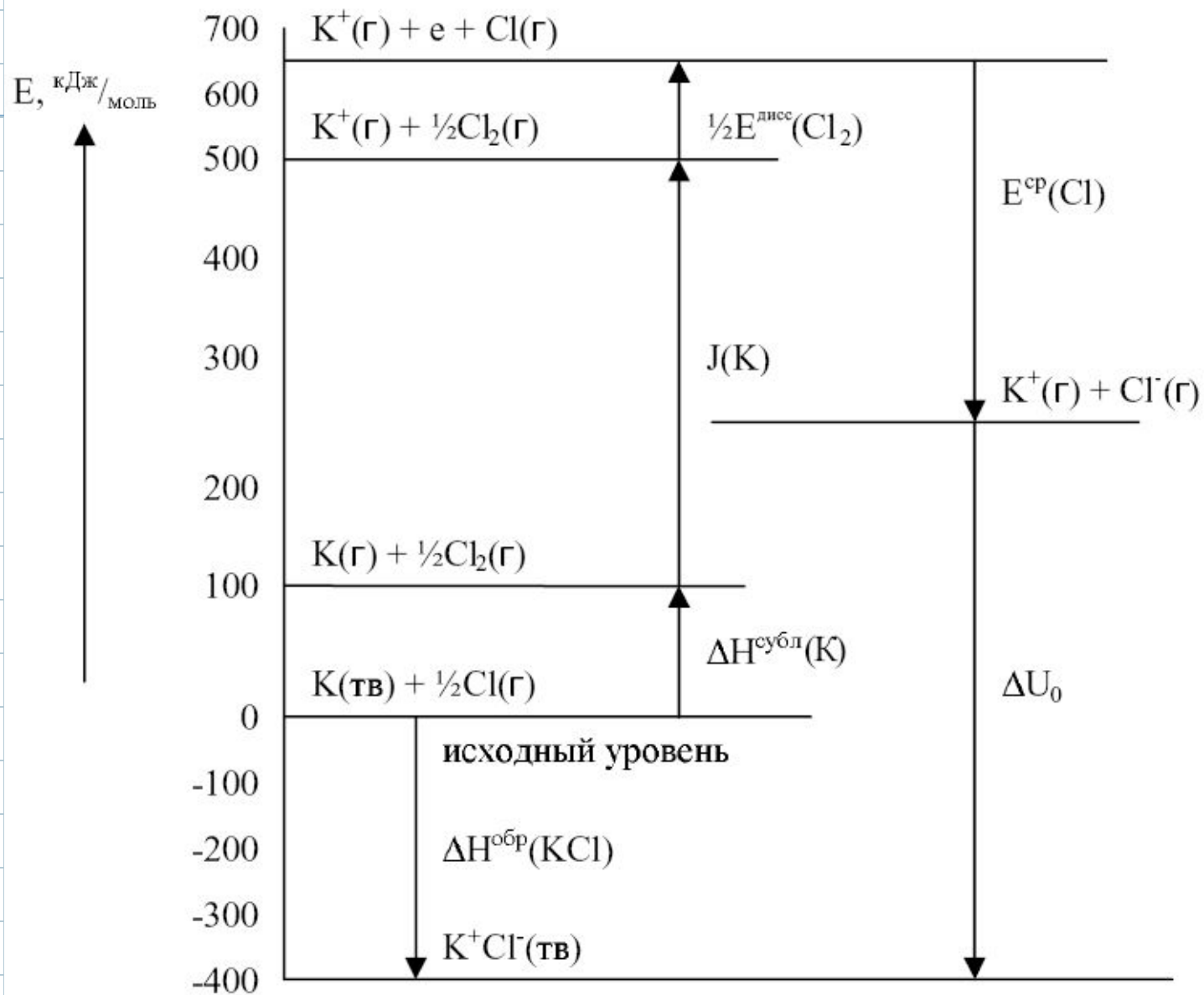
$$U = \frac{1200,5 V Z_+ Z_-}{r_k + r_a} \left(1 - \frac{0,345}{r_k + r_a} \right)$$

$\rho = 0,345$ $A=1,745$ V – число ионов в одной формульной единице

Термохимические радиусы сложных анионов

BF_4^-	2,28	CrO_4^{2-}	2,40	IO_4^-	2,49
SO_4^{2-}	2,30	MnO_4^-	2,40	MoO_4^{2-}	2,54
ClO_4^-	2,36	BeF_4^-	2,45	SbO_4^{3-}	2,60
PO_4^{3-}	2,38	AsO_4^{3-}	2,48	BiO_4^{3-}	2,68
OH^-	1,40	O_2^{2-}	1,80	CO_3^{2-}	1,85
NO_2^-	1,55	CN^-	1,82	NO_3^-	1,89

Цикл Борна-Габера



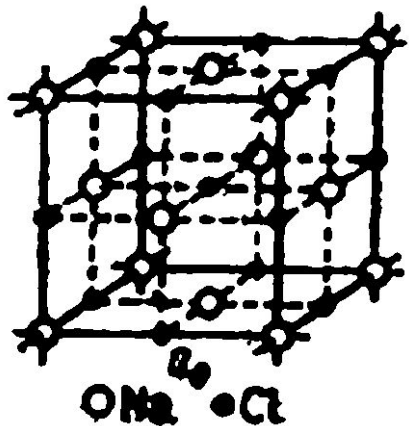
Энергия кристаллической решетки, кДж/моль
 КП – кулоновское приближение, ЦБГ – цикл Борна-Габера

NaF		NaCl		NaBr		NaI	
КП	ЦБГ	КП	ЦБГ	КП	ЦБГ	КП	ЦБГ
1004	920	770	767	728	741	669	695

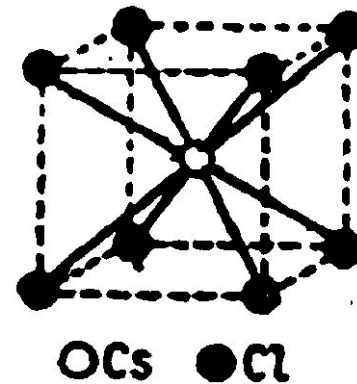
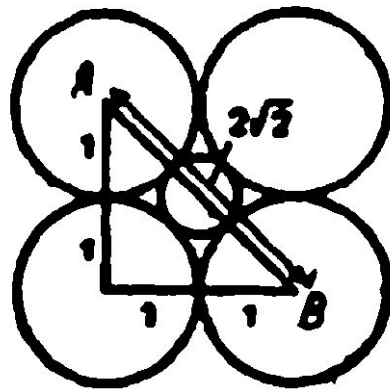
Энергии кристаллических решеток некоторых ионных кристаллов

Кристалл	$U_{\text{выч}}$, кДж/моль	$U_{\text{эксп}}$, кДж/моль
LiCl	821	834
NaF	922	901
KCl	696	696
KBr	662	666
CsCl	629	650

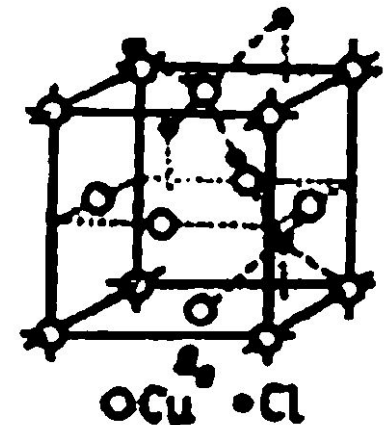
Класс структур типа MX



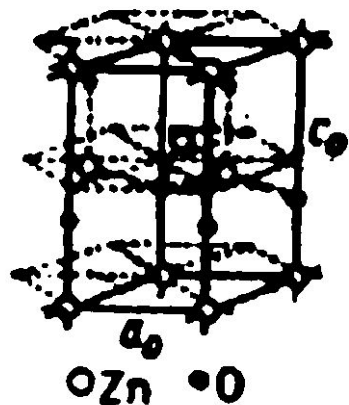
а



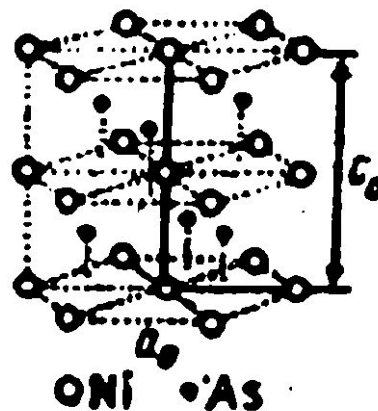
б



в



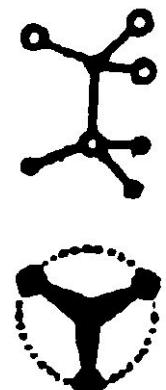
г



д



е



ж

Основные типы ионных кристаллов состава **1:1**

а - кристаллическая структура NaCl; б - тип CsCl; в - тип CuCl; г - тип ZnO; д - тип NiAs; е и ж - элемент решетки и его проекция для структур типа CuCl и ZnO соответственно

Структуры типа MX

NaCl	CsCl	CuCl и ZnO	NiAs
Простейшая кубическая (каменная соль) $0,41 < r_k/r_a < 0,7$ КЧ 6:6 ОП	Кубическая $r_k/r_a > 0,73$ КЧ 8:8 ОП	Кубическая (сфалерит) Гексагональная (вюртцит) К и А образуют тетраэдры, отличающиеся положением в пространстве КЧ 4:4 ТП	Гексагональная (интерметаллиды переходных элементов) КЧ 6:6 ОП

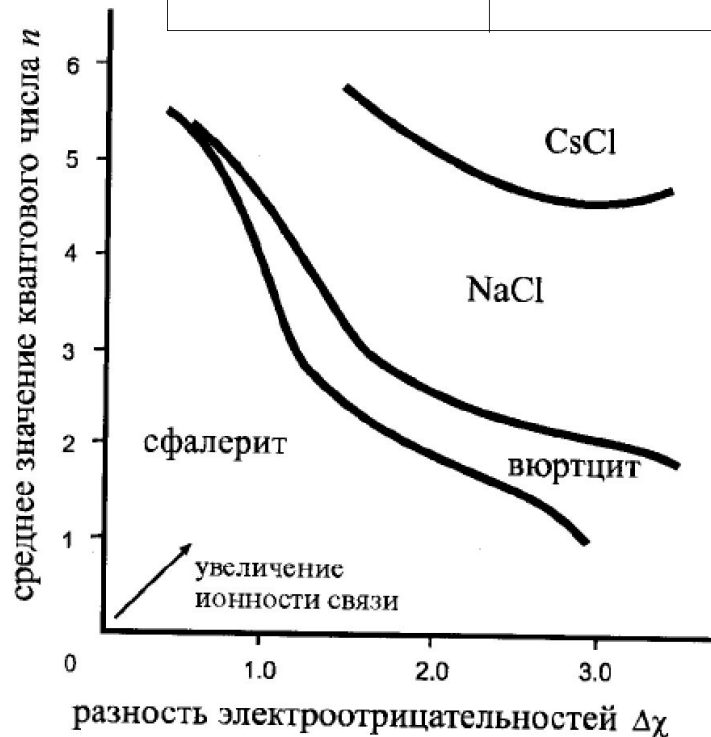
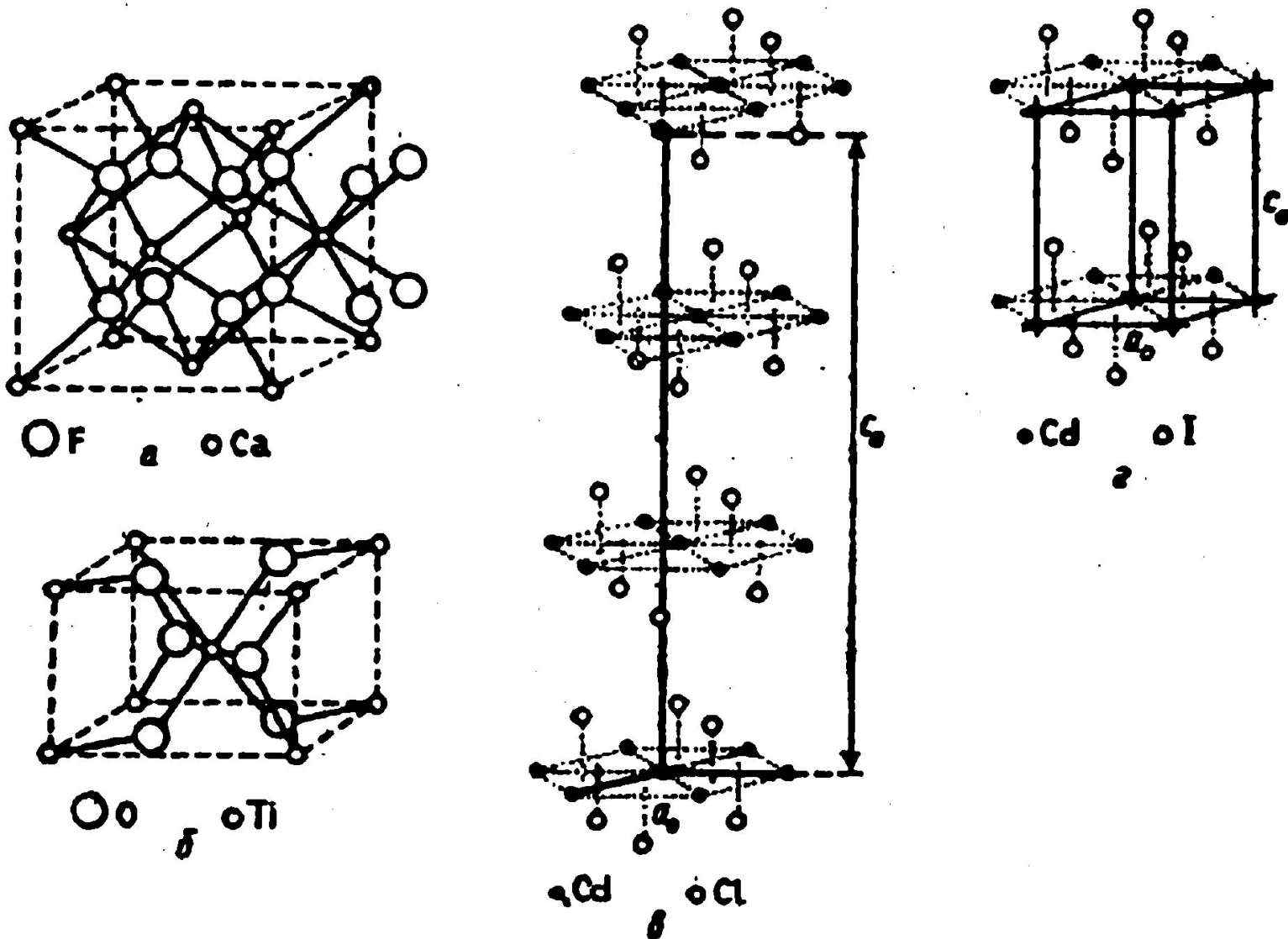


Диаграмма Музера—Пирсона для соединений MX

Класс структур типа MX_2



Основные типы ионных кристаллов состава **1 : 2**
 а — тип CaF_2 , б — тип TiO_2 ; в — тип CdCl_2 ; г — тип CdI_2

Структуры типа MX_2

CaF_2	TiO_2^*	CdI_2	CdCl_2
Кубическая (флюорит) $r_k/r_a > 0,7$ КЧ 8:4 ТП	Гексагональная (рутил) или тетраэдрическая (анатаз) $0,7 > r_k/r_a > 0,4$ КЧ 6:3 ОП	Гексагональная (халькогениды, иодиды) КЧ 6:3 1/2 ОП слоями	Ромбоэдрическая (хлориды) КЧ 6:3 1/2 ОП слоями

* TiO_2 – типичный ионный кристалл, но его же можно рассматривать как неорганический полимер, поскольку известны гомологические ряды общей формулы Ti_nO_{2n} .

Структуры и отношения радиусов в оксидах

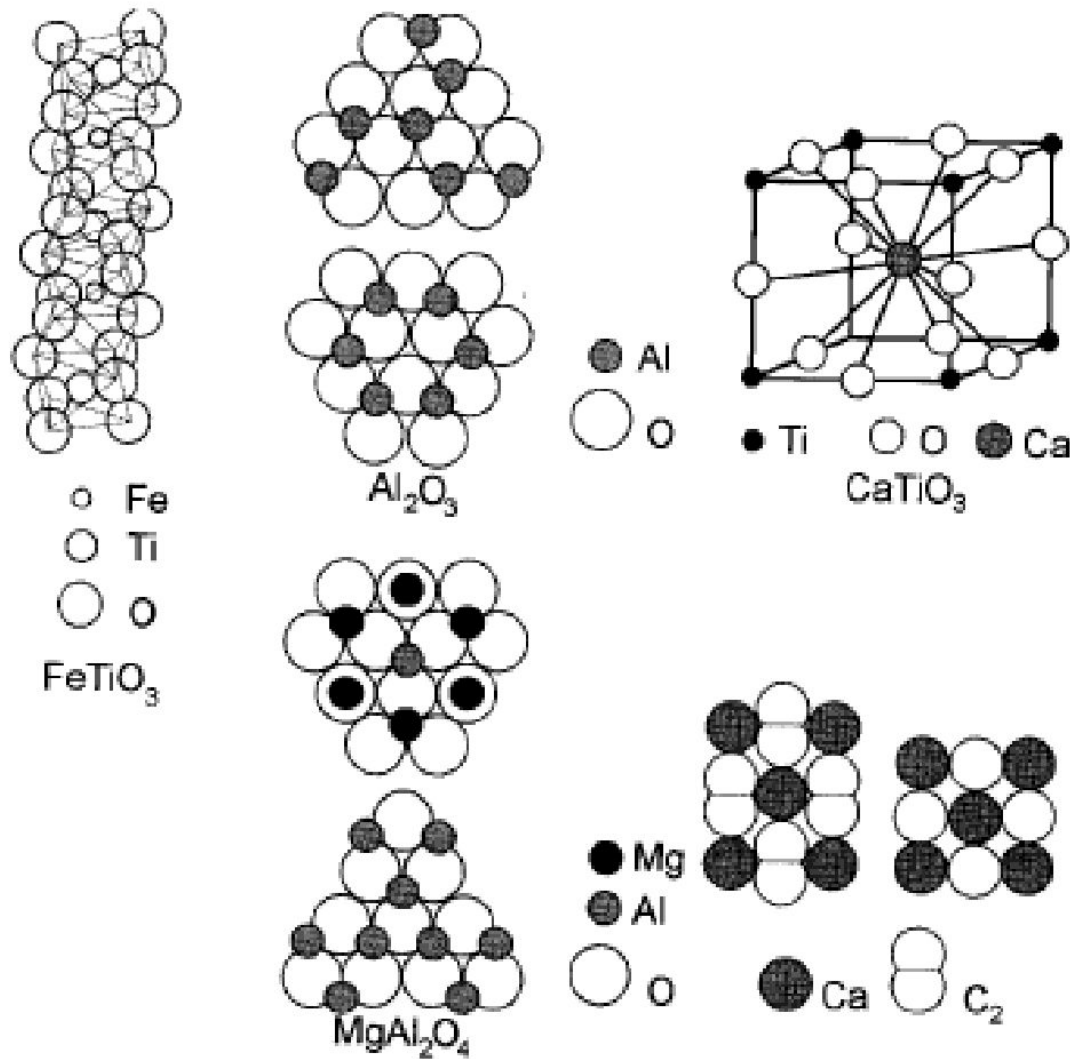
Оксид	Рассчитанное отношение радиусов ^a		Наблюдаемый структурный тип	
CO ₂	0,1	(КЧ 2)	Молекулярное соединение	(КЧ 2)
SiO ₂	0,32	(КЧ 4)	Кремнезем	(КЧ 4)
GeO ₂	0,43	(КЧ 4)	»	(КЧ 4)
	0,54	(КЧ 6)	Рутил	(КЧ 6)
TiO ₂	0,59	(КЧ 6)	»	(КЧ 6)
SnO ₂	0,66	(КЧ 6)	»	(КЧ 6)
PbO ₂	0,73	(КЧ 6)	»	(КЧ 6)
HfO ₂	0,68	(КЧ 6)	Флюорит	(КЧ 8)
	0,77	(КЧ 8)		(КЧ 8)
CeO ₂	0,75	(КЧ 6)	»	(КЧ 8)
	0,88	(КЧ 8)		
ThO ₂	0,95	(КЧ 8)	»	(КЧ 8)

Отношение радиусов O и Ge в тетраэдрической координации лежит на границе, предсказываемой для КЧ = 4 и КЧ = 6, что коррелирует с фактом полиморфизма GeO₂, который может иметь структуру как SiO₂, так и рутила.

Зависимость между основными типами структур ионных кристаллов и структур с плотнейшей упаковкой

Относительный состав	Тип структуры	Название минерала	Координационное число	Основная структура	Положение катиона (аниона)
1:1	NaCl	каменная соль	6:6	анион, плотнейшая кубическая упаковка	все о
	CuCl	цинковая обманка	4:4	то же	1/2 т
	ZnO	вюртцит	4:4	анион, плотнейшая гексагональная упаковка	1/2 т
	NiAs		6:6	то же	все о
1:2 или 2:1	CaF ₂	флюорит	8:4	катион, плотнейшая кубическая упаковка	все т
	TiO ₂	рутил	6:3	катион, модифицированная объемноцентрированная упаковка	о
	CdI ₂		6:3	анион, плотнейшая кубическая упаковка	1/2 о слоями
	CdCl ₂		6:3	анион, плотнейшая гексагональная упаковка	1/2 о слоями
2:3	Al ₂ O ₃	α-оксид алюминия	6:4	то же	2/3 о
1:2:3 1:1:3	MgAl ₂ O ₄	шпинель		анион, плотнейшая кубическая упаковка	1/8 т
	FeTiCO ₃	ильменит		анион, плотная гексагональная упаковка	1/2 о
	CaTiO ₃	перовскит		плотнейшая кубическая упаковка О и Са	2/3 о
					1/4 о(Ti)

Класс структур типа M_2X_3 и $MM'X_3$



Кристаллические структуры типа сложных оксидов:

а) тип $FeTiO_3$; б) тип Al_2O_3 ; в) тип $CaTiO_3$; г) тип $MgAl_2O_4$; д) тип CaC_2

M_2X_3 - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), Sc_2O_3 , La_2O_3 , слоистые кристаллы типа Sb_2S_3 , кубические и гексагональные кристаллы типа Ga_2S_3 . М - в ОП решетки O^{2-} (ГПУ)

В $\text{MM}'X_3$ слои между O^{2-} поочередно заняты катионами М и М'.

Сумма зарядов М и М' обычно равна шести, необходимое условие образования структуры - близость ионных радиусов $r_M \approx r_{M'}$.

Искажение кристаллической решетки, приводящее к смене структурного типа соединения $\text{MM}'X_3$ характеризуют **фактором толерантности Гольдшмидта**

$$t_0 = (R_m + R_0) / \sqrt{2(R_{m'} + R_0)}$$

Структурные типы соединений $\text{MM}'\text{O}_3$ и значения их факторов толерантности

Соединение	t_0	Структурный тип, КЧ(М): КЧ(М')
FeTiO_3	0,78	ильменит
MnTiO_3	0,80	6:6
CaTiO_3	0,85	перовскит
BaTiO_3	0,97	12:6
MgCO_3	1,20	кальцит
CaCO_3	1,35	6:3
SrCO_3	1,47	арагонит
BaCO_3	1,56	9:3
RbNO_3	1,65	RbNO_3
CsNO_3	1,75	12:3

Фактор толерантности и кристаллическая сингония соединений структурного типа CaTiO_3

Отношение заряда	Соединение	t_o	Сингония
2:4	CaTiO_3	0,85	моноклинная
	SrTiO_3	0,89	кубическая
	BaTiO_3	0,97	тетрагональная
	PbZrO_3	0,86	моноклинная
	PbTiO_3	0,91	тетрагональная
3:3	YAlO_3	0,84	орторомбическая
	LaFeO_3	0,85	моноклинная
	LaAlO_3	0,90	орторомбическая
1:5	KNbO_3	0,96	моноклинная
	KTaO_3	0,96	кубическая
	KIO_3	0,97	моноклинная
	NaNbO_3	0,84	»
	NaTaO_3	0,84	»

Класс структур типа MM'_2X_4 (шпинели)

Катионы и анионы, образующие ионные структуры типа шпинели

Тип	Ион (заряд)	M	M'	X
A	$M^{II} M'^{III}$	Mg, Ca, Zn, Cd, Hg, Sn, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu	Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh	O, S, Se, Te
B	$M^V M'^{II}$	Ge, Sn, Pb, Ti, V, Mo	Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu	O, S
C	$M^{VI} M'^I$	Mo, W	Li, Na, Ag	O

В **нормальных шпинелях** (MM'_2X_4) при КПУ в элементарной ячейке образуются 64 тетраэдрические и 32 октаэдрические пустоты (узлы). В них размещаются 8 M^{2+} (1/8 всех ТП, обозначают *8a*) и 16 M^{3+} (1/2 всех ОП, обозначают *16d*).

Шпинели $M'[MM']X_4$, где половина катионов M' занимает $1/8$ всех ТП, а другая половина катионов M' и все катионы M — $1/2$ всех ОП, называют **обращенными шпинелями**.

Распределение катионов определяется симметрией химических связей. Zn^{2+} и Cd^{2+} всегда занимают ТП, Ni^{2+} или Cr^{3+} располагаются в ОП.

Соединения типа $M'[MM']X_4$

Помимо нормальных и обращенных шпинелей возможно промежуточное распределение катионов по позициям (**смешанные шпинели**).

Смешанная шпинель - $M_x^{2+}Fe_{(1-x)}^{3+}[M_{(1-x)}^{2+}Fe_{(1+x)}^{3+}]O_4$ - твердый р-р нормальных и обращенных шпинелей.

Катионное распределение рассчитывается с помощью параметра γ (**степень обращения**), который соответствует доле катионов M , находящихся в октаэдрических позициях

На величину γ влияют:

- размер ионов,
- степень ковалентности связи,
- энергией стабилизации кристаллического поля.

Величина γ определяется совместным действием всех факторов.

нормальная шпинель - $M_T[M'_2]_O X_4$ $\gamma = 0$
 обращенная шпинель - $M'_T[M, M']_O X_4$ $\gamma = 1$
 смешанная шпинель - $[M_{0,33}M'_{0,67}]_T[M_{0,67}M'_{1,33}]_O X_4$ $\gamma = 0,67$

Степень обращения ряда шпинелей

M³⁺ M²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
Al ³⁺	0	0,3	0	0	0,75	0,4	0
Cr ³⁺	0	0	0	0	0	0	0
Fe ³⁺	0,9	0,2	1	1	1	1	0
Mn ³⁺	0	0	0,67	0	1	0	0
Co ³⁺	—	—	—	0	—	—	0

Сверхобменное взаимодействие и антиферромагнетизм

Шпинели, содержащие Fe^{n+} (и др. ионы, обладающие высоким магнитным моментом μ), называют **феррит-шпинелями** (ФС).

Ферриты - MFe_2O_4 , где M – Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} .

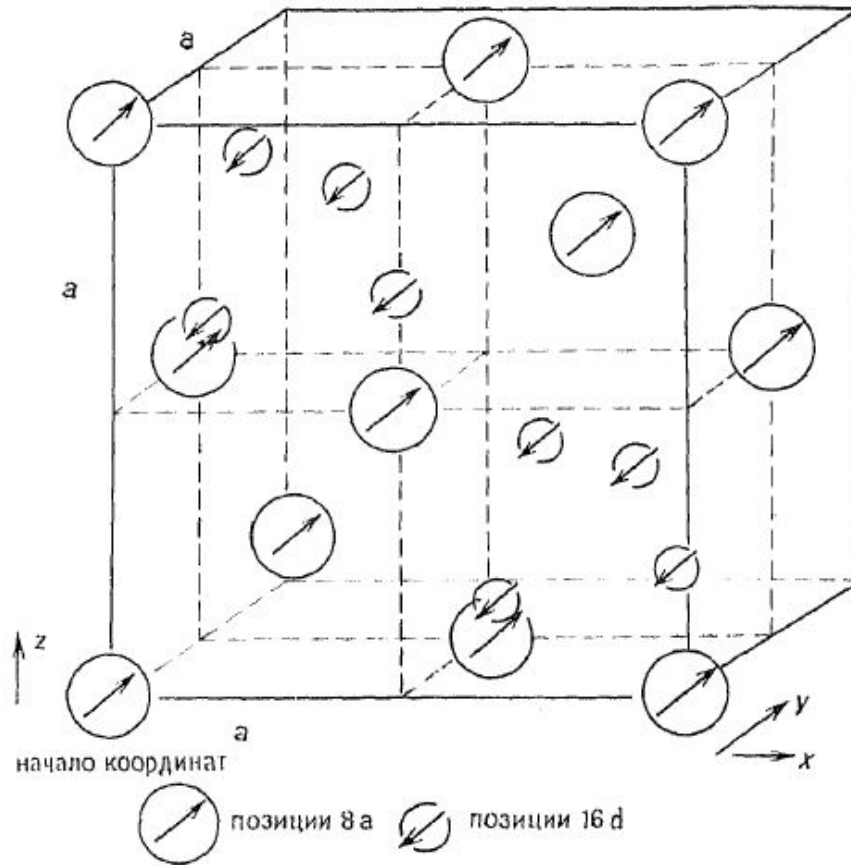
Fe_3O_4 имеет структуру $\text{Fe}^{3+}_{\text{T}}[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]_{\text{O}}\text{O}_4$

Модель Нееля представляет структуру шпинели в виде двух антипараллельных магнитных подрешеток $8a$ и $16d$.

Основную роль в определении магнитных свойств играет антиферромагнитное взаимодействие $8a \rightarrow \text{O}^{2-} \leftarrow 16d$. Взаимодействие спинов, приводящее к антиферромагнетизму, называется **обменным**.

Магнитная структура антиферромагнитной и ферримагнитной шпинели

Суммарный магнитный момент
подрешеток $\mu = M_{16d} - M_{8a}$.



При образовании непрерывных твердых растворов нормальных и
обращенных шпинелей типа $Zn^{2+}_x Fe^{3+}_{(1-x)} [M^{2+}_{(1-x)} Fe^{3+}_{(1+x)}]O_4$ Zn^{2+} всегда
находится в узлах $8a$ (ТП).

Магнитный момент:

$\mu = M_{16d} - M_{8a} = 5(1+x) + m(1-x) - 5(1-x) = 10x + m(1-x).$
(m – магнитный момент ионов M^{2+} ; ионы Zn^{2+} собственного магнитного момента не
имеют; $\mu_{Fe^{3+}} = 5\mu_B$).

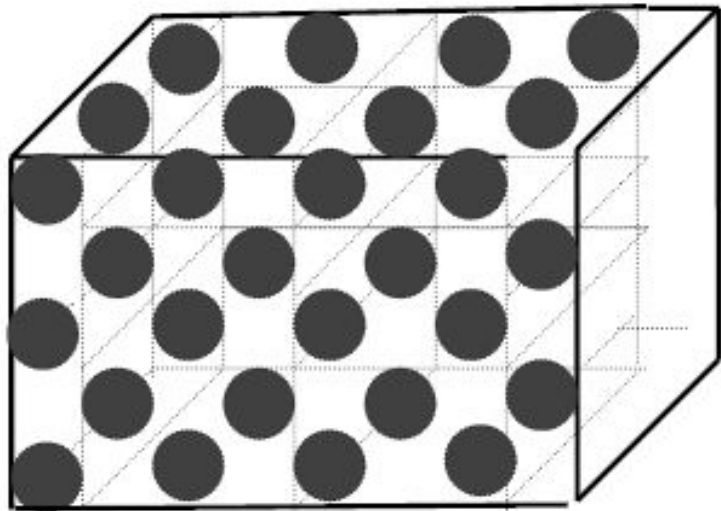
Намагниченность насыщения феррит-шпинелей

Шпинель	Ионы в узлах		Намагниченность насыщения μ_B			
	8a	16d	8a	16d	Расчет	Эксперимент
MnFe_2O_4	$\text{Fe}^{3+}_{0,2}, \text{Mn}^{2+}_{0,8}$	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	5	10	5	4,6
FeFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	5	9	4	4,1
CoFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	5	8	3	3,7
$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$	Fe^{3+}	$\text{Li}^+, \text{Fe}^{3+}$	5	7,5	2,5	2,6
CuFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	5	6	1	1,3
NiFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	5	7	2	2,3
MgFe_2O_4	$\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	$\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	4,5	5,5	1	1,1

Все ферромагнетики – металлы, все антиферромагнетики – диэлектрики.

Легирование антиферромагнитных диэлектриков электроноизбыточными анионами (например, $\text{EuSe} + \text{I}$) можно сделать их проводниками.

На основе легированных антиферромагнетиков получены высокотемпературные сверхпроводники.



Структура сверхкристалла, образующегося при введении электронов в антиферромагнетик

Электроны способны изменить магнитное упорядочение в антиферромагнетике - могут создавать в них ферромагнитные области в виде отдельных включений - капель. При этом возникает **сверхкристалл** из проводящих ферромагнитных капель в антиферромагнитном диэлектрике. С увеличением количества вводимых электронов объем капель растет, они сливаются, после чего проводящая фаза становится основной и возникает сверхкристалл из изолирующих антиферромагнитных капель в ферромагнитном кристалле-проводнике. При нагревании такого соединения сначала плавится сверхкристалл. Аналогичным образом может действовать магнитное поле. Слабое поле может изменить тип сверхкристалла, а более сильное - даже привести к его плавлению. Под воздействием магнитного поля проводимость ферромагнитного кристалла изменится незначительно, а антиферромагнитного - изменится на 10 порядков. В LaMnO_4 сверхкристаллы существуют при комнатной температуре. В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ образуются сверхпроводящие капли.

Ферриты

Классификация ферритов

1. Феррит-шпинели.

Наиболее широко применяемые ферриты – $\text{NiO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MnO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$, Ni-Co-ферриты .

2. Феррогранаты. Гранат - $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, феррит-гранат - $\text{M}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$.

M – катионы Y или лантаноидов. Феррит-гранаты имеют кубическую ОЦК и отличаются высоким электрическим сопротивлением, низкими магнитными потерями, широким интервалом намагниченности насыщения. Используются их в устройствах СВЧ техники.

3. Магнетоплюмбит – гексагональные ферриты состава $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, в общем виде – $n\text{BaO} \cdot 2\text{MO} \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Отличаются большими внутренними магнитными полями (полями анизотропии) Имеют значения магнитной энергии, близкой к лучшим металлическим магнитам (на основе сплавов Sm-Co имеют магнитную энергию 200–250 кДж/м³).

4. Ортоферриты с орторомбической структурой типа перовскита $\text{CaTiO}_3\text{-MFeO}_3$.

M – Y, Gd, Eu, Er, Sm, Nd, La, Ce и др.

Ферриты всех типов синтезируются

- по керамической технологии (из оксидов) термическим разложением растворов солей,
- соосаждением гидроксидов, получением твердых растворов изоморфных солей.
- возможен низкотемпературный синтез с использованием процессов типа молекулярного наслаивания

Ферритобразующие системы

Система NiO-ZnO-Fe₂O₃ (ферриты на основе твердых р-ров NiFe₂O₄ и ZnFe₂O₄)

$T_{\text{пл}}$ NiFe₂O₄ на воздухе – 1640°C в атмосфере кислорода – 1740°C.

При 1300 °C $p_{\text{O}_2} = 1$ атм.

$T_{\text{пл}}$ ZnFe₂O₄ невозможно определить, поскольку Zn испаряется по реакции

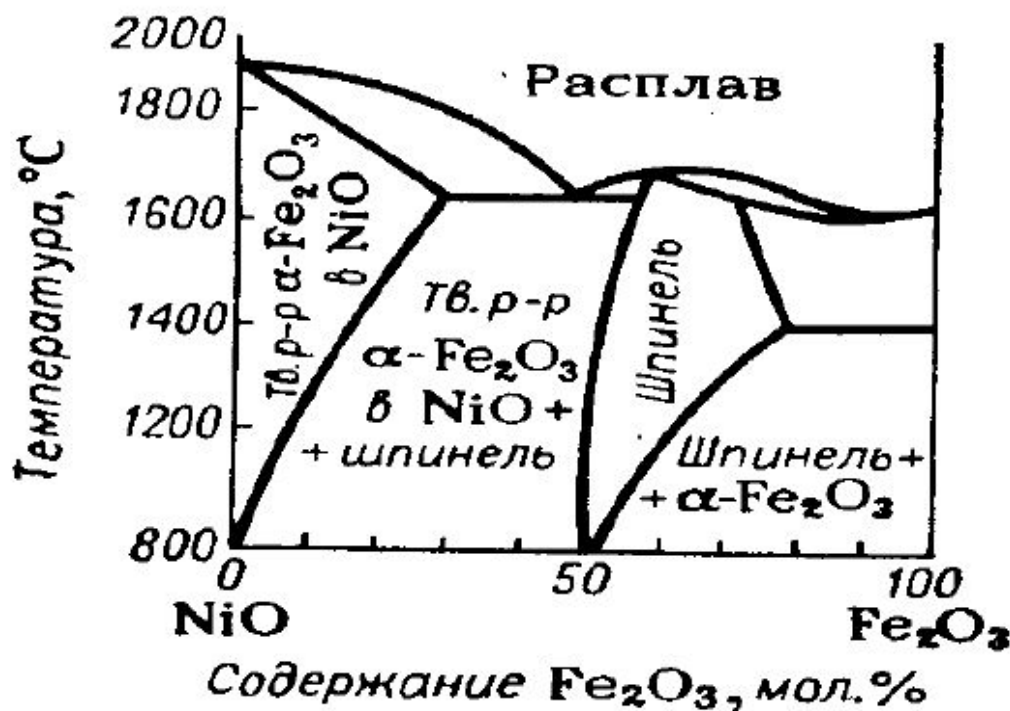


Диаграмма состояния системы NiO-Fe₂O₃

Система $\text{ZnO-MnO-Fe}_2\text{O}_3$

При $T < 1000^\circ\text{C}$ фаза шпинели отсутствует. Шпинель может быть получена только закалкой от более высоких температур, причем режим охлаждения будет определять фазовый состав, структуру и магнитную проницаемость феррита

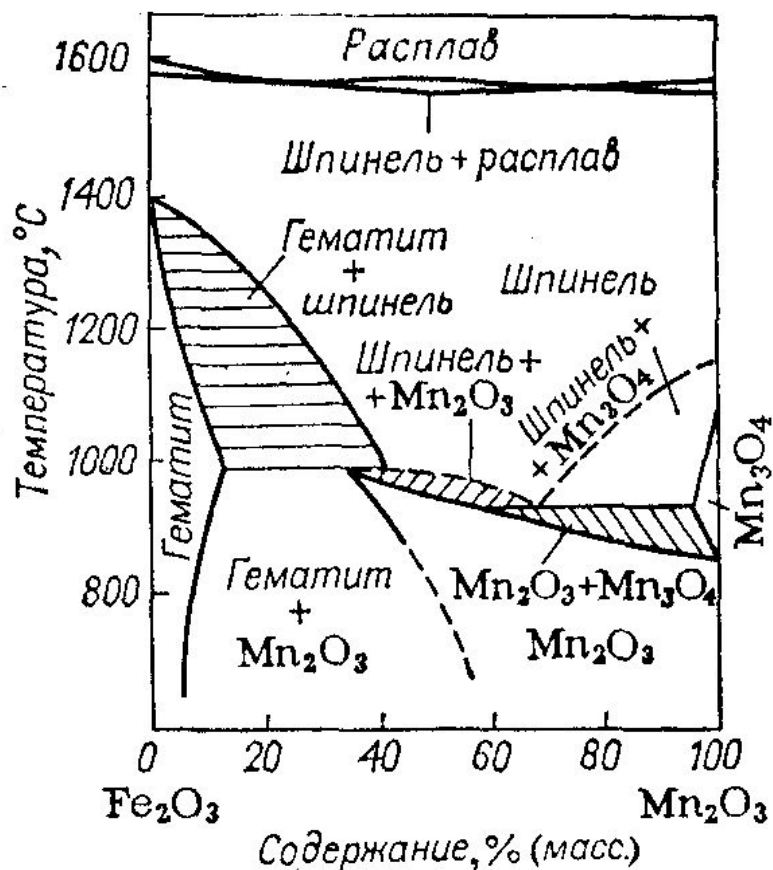
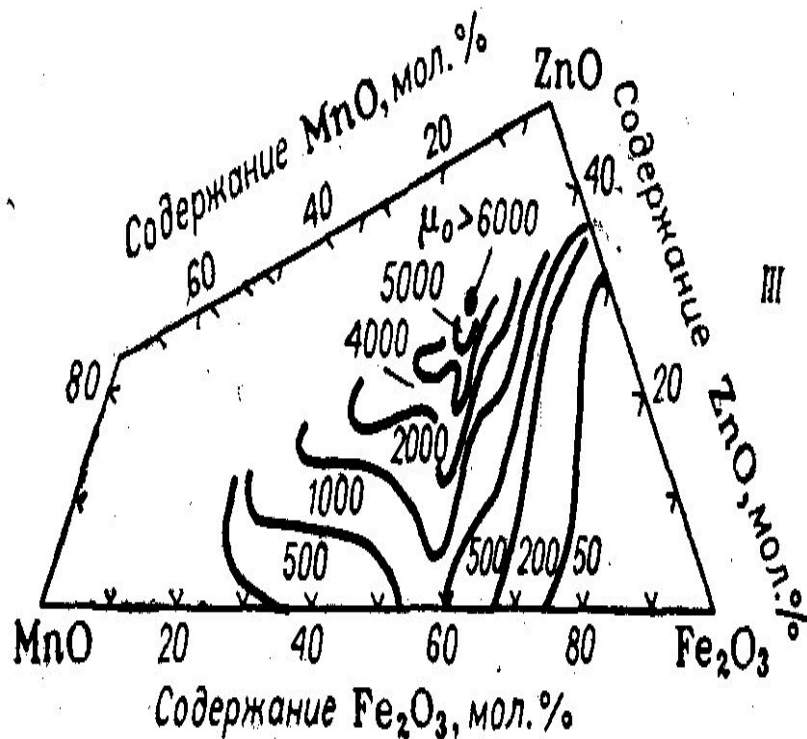
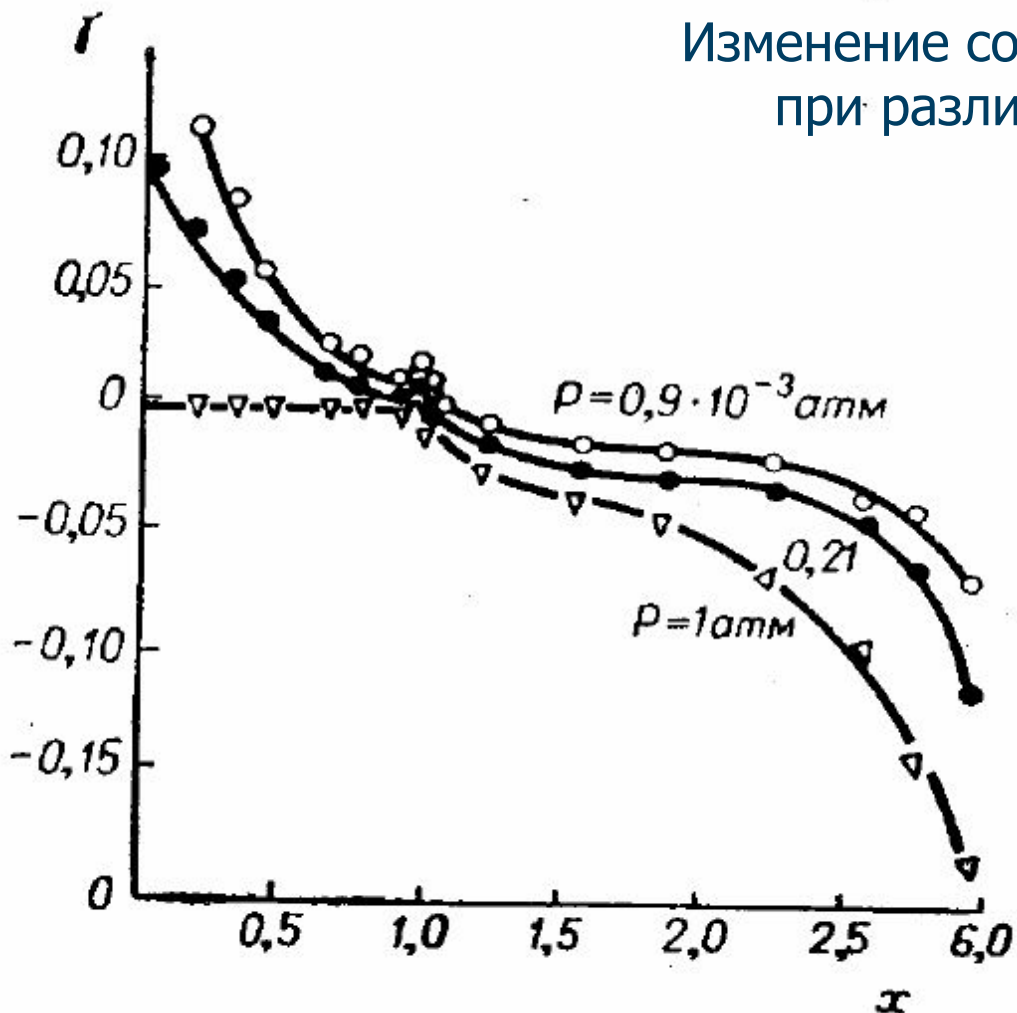


Диаграмма состояния
системы $\text{MnO-Fe}_2\text{O}_3$



Зависимость начальной магнитной
проницаемости в системе
 $\text{MnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ от состава.
Охлаждение в вакууме 5 мин

Изменение состава шпинели $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_{4+y}$
при различных давлениях кислорода



Для получения ферритов высокого качества (с высокой магнитной проницаемостью, намагниченностью насыщения и низкой электропроводностью) необходима стабилизация давления кислорода

Термодинамическое описание синтеза феррит-шпинелей

Форма и ориентирование кристаллической структуры продуктов гетерогенных реакций зависит от структуры исходных фаз. Это вызвано тем, что форма и ориентировка зародышей при кристаллизации в анизотропной среде соответствуют минимуму свободной энергии. Последний обеспечивается максимальным сходством в расположении атомов на соприкасающихся поверхностях реагентов и продуктов реакции.

Ориентированная кристаллизация возможна в случае: разность энергии образования двумерного зародыша ΔG^{2M} и энергии адгезии ΔG^{ad} меньше или равна энергии образования трехмерного зародыша ΔG^{3M} при неориентированной кристаллизации

$$\Delta G^{2M} - \Delta G^{ad} \leq \Delta G^{3M}$$

Ориентированная кристаллизация возможна при предельной разности параметров сопрягающихся решеток $< 18\%$.

Выделяют 3 группы твердофазных реакций:

- структура продукта отличается от структуры реагентов, состав переменный (шпинели на основе NiAl_2O_4);
- структура продукта является модифицированной структурой одного из реагентов ($\text{W}_3\text{Nb}_{14}\text{O}_{44}$, $\text{W}_7\text{Nb}_{18}\text{O}_{66}$ имеют моноклочную структуру сдвига, производную от структуры Nb_2O_5);
- образуются твердые растворы с различными отклонениями от идеальности (магнезиовюстит, смешанные феррит-шпинели).

Для определения типа образующихся продуктов, необходимо измерить химический потенциал хотя бы одного из реагентов.

Используют обратимые электрохимические цепи (для систем типа Ni-Pt, Ni-Pd измеряют ЭДС (E) цепи с твердым электролитом (ТЭ)



При избытке Pt K и E зависят только от активности Ni.

$$-RT \ln K = -RT \ln a_{\text{Ni}} = \mu_{\text{Ni}} = -2EF \text{ и } a_{\text{Ni}} = \exp(-EF/RT).$$

Где F - постоянная Фарадея

В зависимости от мольной доли никеля N_{Ni} можно найти

a_{Ni} в соединении NiPt_y и по уравнению Гиббса–Дюгема

$$\left(\sum \mu_i dn_i = 0 \right) \text{ определить } a_{\text{Pt}} \text{ в } \text{NiPt}_y$$

$$K = \frac{a_{\text{NiPt}_y}}{a_{\text{Ni}} a_{\text{Pt}}^y}$$

Рассмотрим шпинель стехиометрического состава - $Mn_xFe_{3-x}O_4$ (ШФ),
на ошлифованной поверхности которой электролизом получен
вюститный твердый р-р (вюститная фаза – ВФ) в кол-ве 0,1–0,2%

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{FeO}_{1,13} + 0,305\text{O}_2$$


$$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = a_{\text{FeO}(1,13)} (p_{\text{O}_2} / p_{\text{O}_2}^0)^{0,305}$$

$$a_{\text{Mn}_3\text{O}_4} = a_{\text{MnO}} (p_{\text{O}_2} / \bar{p}_{\text{O}_2}^0)^{0,5}$$

Где $p_{\text{O}_2}^0$ и $\bar{p}_{\text{O}_2}^0$ давления диссоциации чистого магнетита Fe_3O_4 и гаусманита Mn_3O_4

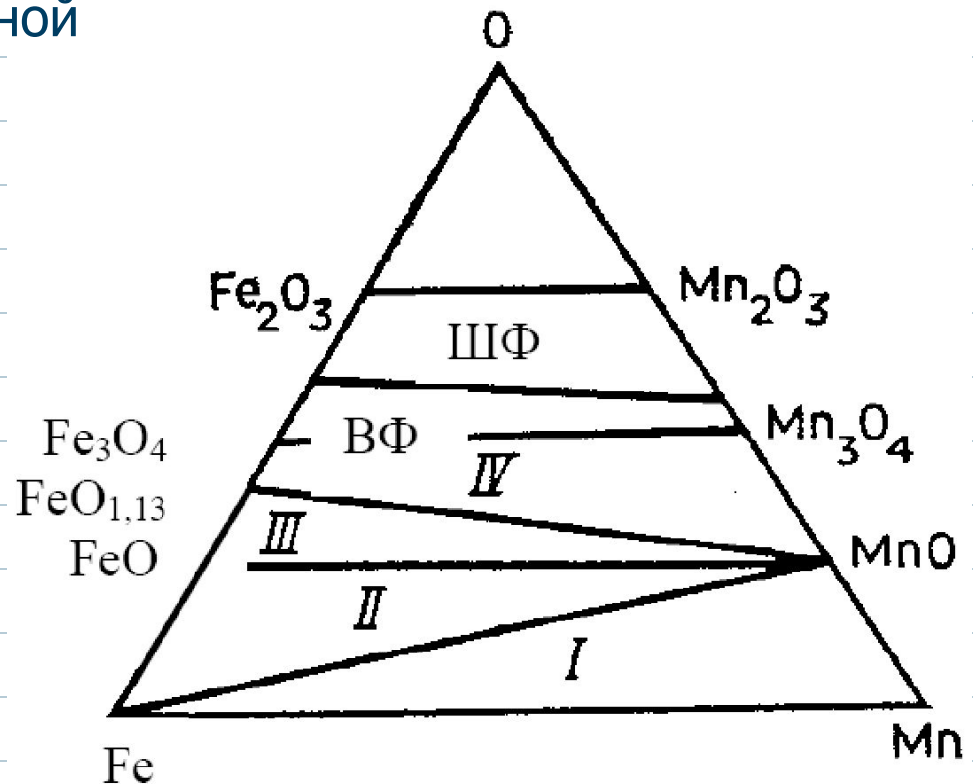


Диаграмма состояния системы Fe-Mn-O

Для определения активности нужно определить P_{O_2} над равновесными шпинельной и вюститной фазами. Используют электрохимическую ячейку с твердым электролитом:



Для электрохимической реакции



$$\frac{EnF}{RT} = \ln K = \ln \frac{a_{FeO}^6 p_{O_2}}{a_{Fe_3O_4}^2 p_{O_2}^*} = \ln \frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^*} \quad p_{O_2} = p_{O_2}^* \exp(EnF/RT)$$

где $p_{O_2}^*$ – давление кислорода над механической смесью порошка Fe и FeO_y (электрод сравнения твердофазной ячейки).

Свободная энергия образования шпинели в зависимости от состава:

$$\Delta G^{(Fe, Mn)_3O_4} = RT(N_{Fe_3O_4} \ln a_{Fe_3O_4} + N_{Mn_3O_4} \ln a_{Mn_3O_4})$$

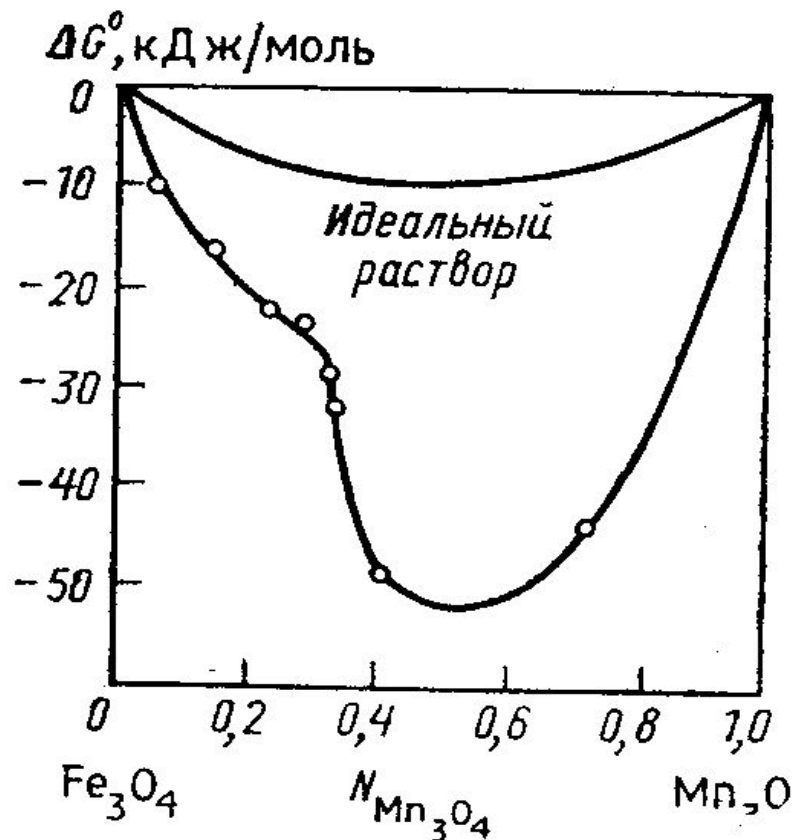
где N – мольная доля оксида.

Отклонения от идеального твердого раствора вызваны протеканием реакции

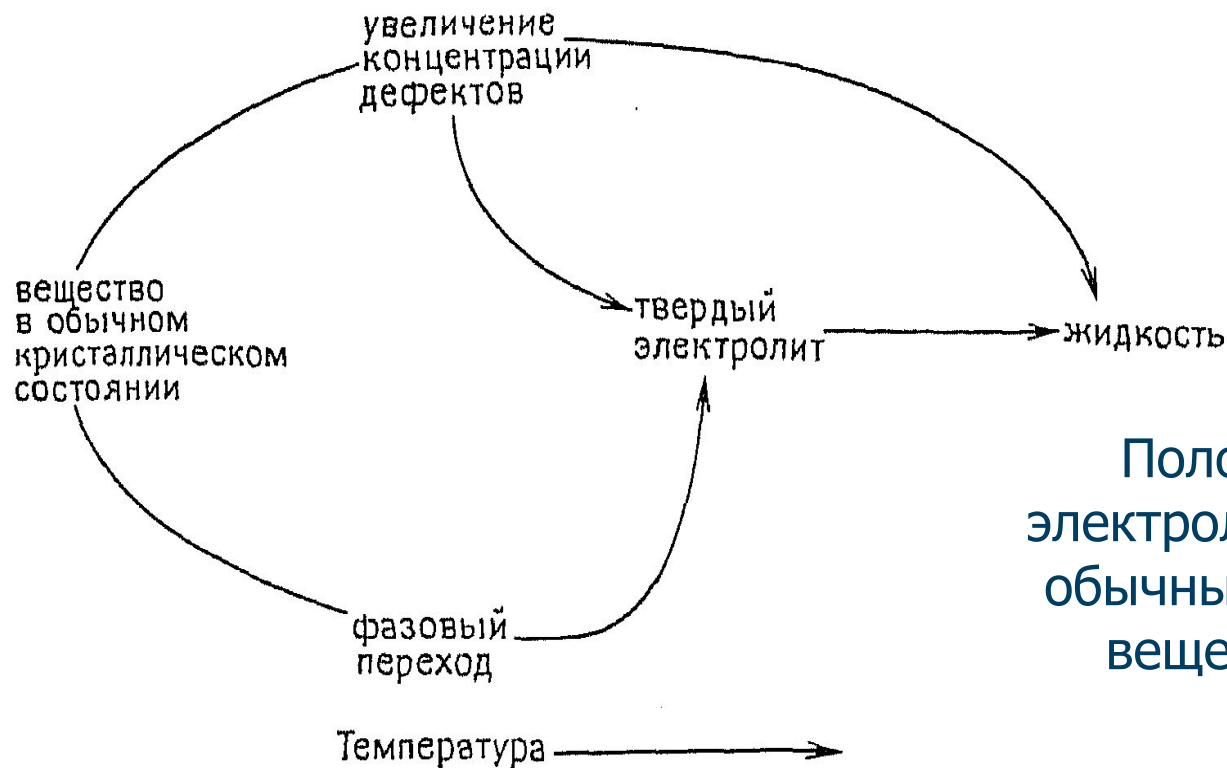


Это затрудняет получение стехиометрической шпинели в данной системе, но позволяет оценить влияние технологии синтеза феррит-шпинелей на их характеристики.

Изменение свободной энергии
смешения железомарганцевой
шпинели



Твердые электролиты (суперионики)



Положение твердых электролитов относительно обычных кристаллических веществ и жидкостей

При 25°C Li_2SO_4 и AgI — плохие проводники,
Фазовые переходы: $\text{Li}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$ но при 572°C
 $\text{AgI} \longrightarrow \alpha\text{-AgI}$ при 146°C

В полиморфных модификациях Li^+ и Ag^+ подвижны ($\sigma \sim 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).
 $\sigma_{\text{макс}} \sim 0,1\text{—}10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

Изменение энтропии при плавлении (обычно 25...35 Дж/моль·К):

NaCl - $\Delta S = 24$ Дж/моль·К

MgF₂ - $\Delta S = 35$ Дж/моль·К

Фазовый переход AgI $\longrightarrow$ α -AgI - $\Delta S = 14,5$ Дж/(моль·К)

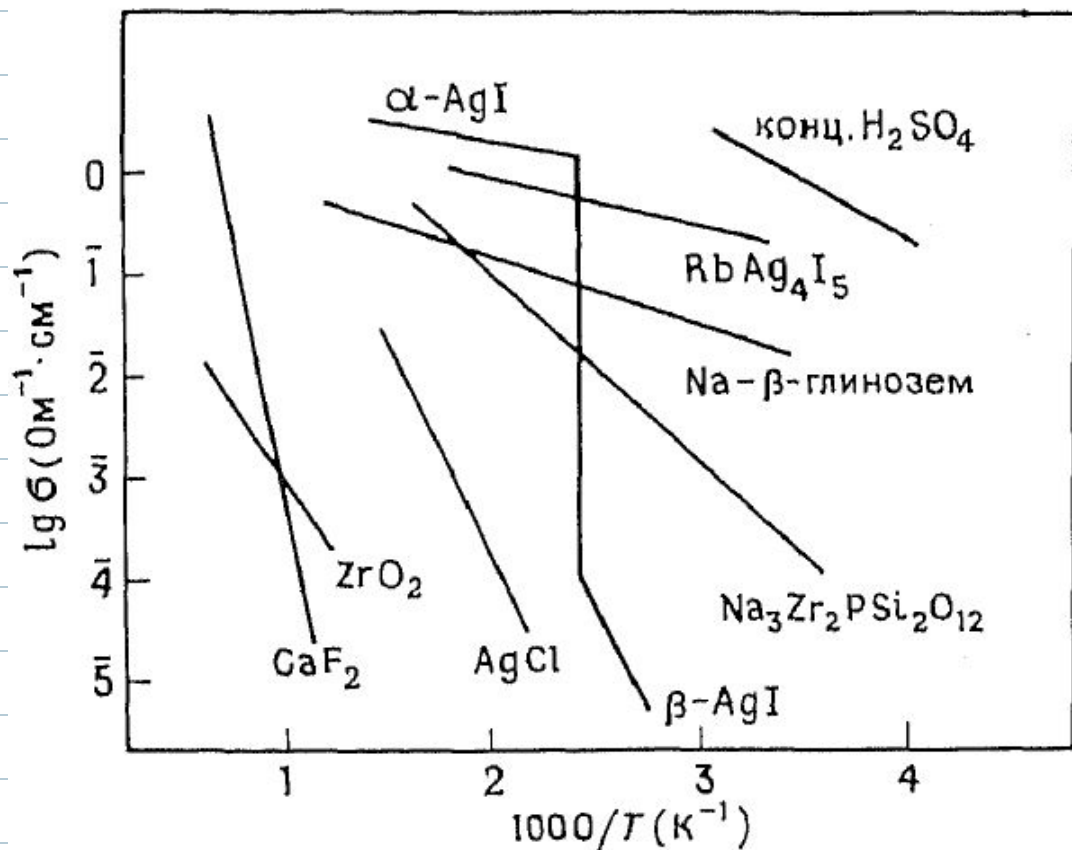
Изменение энтропии при плавлении AgI - 11,3 Дж/(моль·К)

$\Sigma \Delta S = 14,5 + 11,3 = 25,8$ Дж/моль·К

Изменение энтропии при плавлении PbF₂ - 16,4 Дж/(моль·К)

При нагревании PbF₂ свыше 500°C происходит разупорядочение ионов F⁻.

Изменение энтропии плавления соответствует разупорядочению только Pb²⁺.



Ионная проводимость
некоторых твердых
электролитов

Классификация ионных кристаллов по типу разупорядоченности структуры

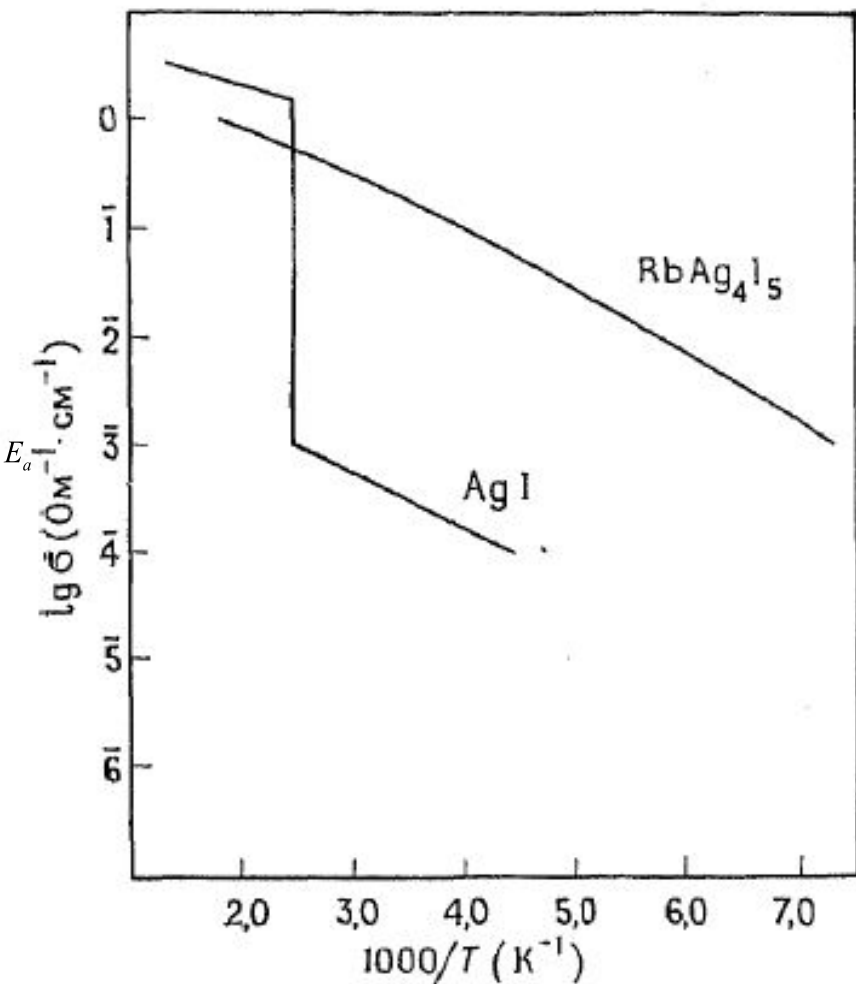
1. Ионные кристаллы с **собственной разупорядоченностью** (тепловыми дефектами Френкеля и Шоттки), например AgCl , Al_2O_3 .
2. Ионные кристаллы с **примесной разупорядоченностью** – SrCl_2 (температура перехода в проводящее состояние – 700°C), CaF_2 (1418°C), $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$, Y_2O_3 , Sc_2O_3 и др.
Примеси катионов с меньшим зарядом в ZrO_2 приводят к образованию кислородных вакансий и обуславливают возникновение проводимости по механизму "эстафетного" переноса под воздействием внешнего поля, по напряженности превышающего энергию активации электропроводности
3. Ионные кристаллы со **структурной разупорядоченностью**. Переход в состояние ТЭ связан с разупорядочением одной из подрешеток.

Проводимость ТЭ со структурной разупорядоченностью

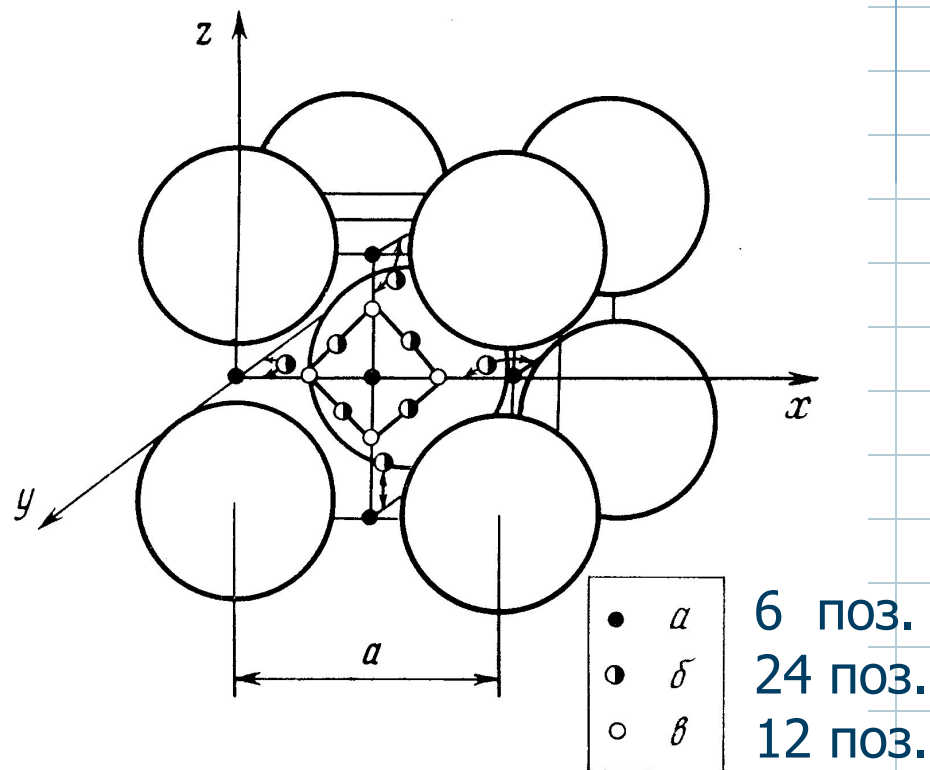
Соединение	Проводимость, σ , См·м ⁻¹	Подвижный ион	Энергия активации, E_{σ} , кДж/моль
AgI	1,3	Ag ⁺	4,4...6,5
Ag ₃ SI	1	Ag ⁺	—
RbAg ₄ I ₅	28	Ag ⁺	—
RbAg ₄ I ₄ CN	18	Ag ⁺	—
RbCu ₄ Cl ₃ I ₂	47	Cu ⁺	—
H ₃ O-β-Al ₂ O ₃	0,5	H ⁺	—
Na-β-Al ₂ O ₃	1,4	Na ⁺	15,1
(C ₂ H ₅ NH)Ag ₅ I ₆	7,7	Ag ⁺	34,8

Ag⁺-проводящие ТЭ. Иодид серебра AgI

$E_{\text{акт}}$ проводимости AgI 0,05 эВ



Ag⁺-ионная проводимость
в AgI и RbAg_4I_5



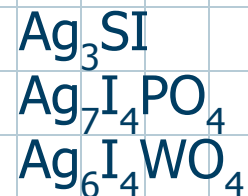
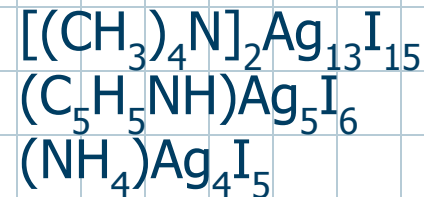
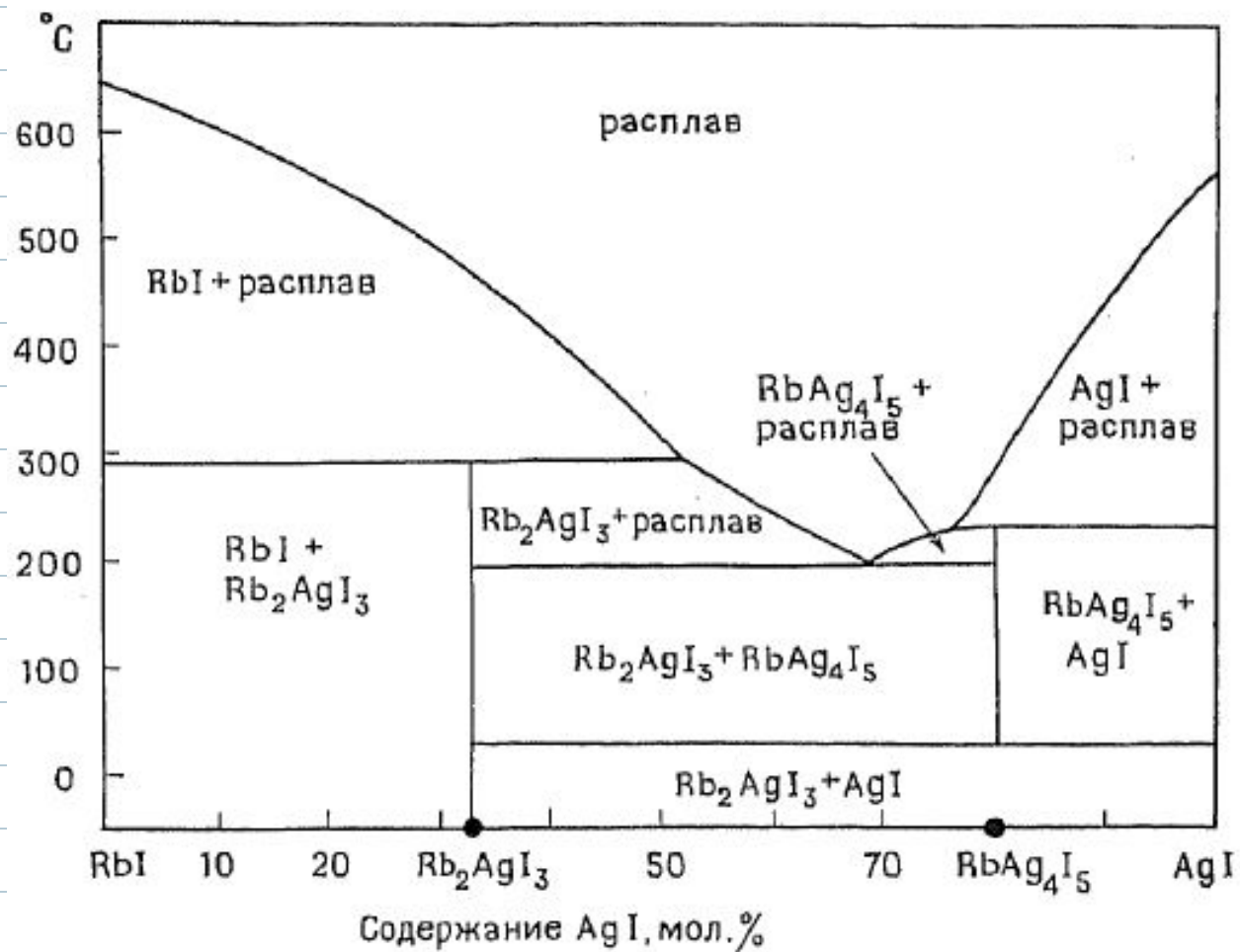
Структура $\alpha\text{-AgI}$.

Большие сферы – ионы I^- .
Два иона Ag^+ находятся среди 42
возможных мест с координацией
2 (a), 3 (b) и 4 (c)

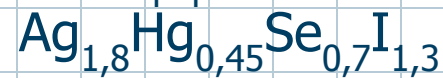
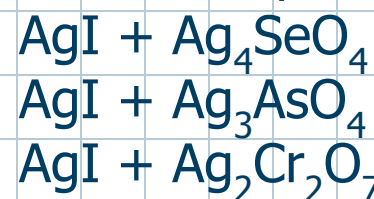
$E_{\text{акт}}$ проводимости RbAg_4I_5 0,07 эВ

Ниже 27°C распад RbAg_4I_5 на AgI и Rb_2AgI_3 заторможен

Катализаторы: H_2O , пары I_2

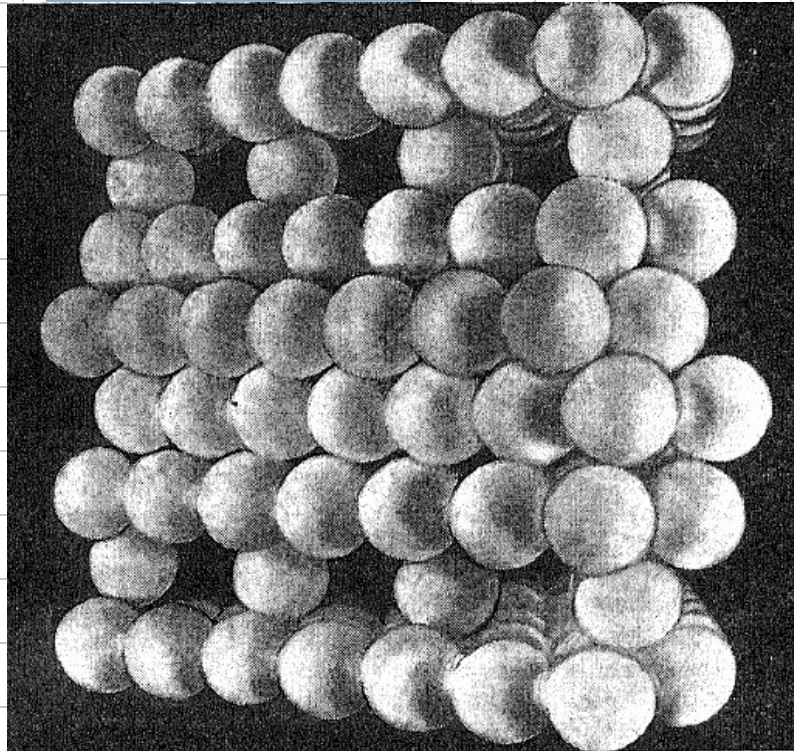


Стекла из расплавов



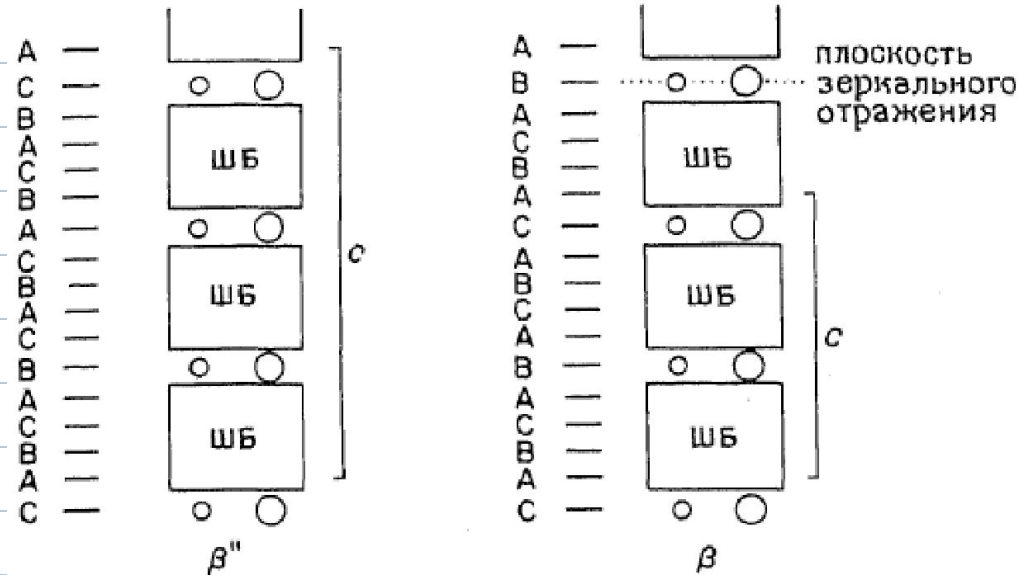
Фазовая диаграмма системы AgI — RbI

β-Глинозем



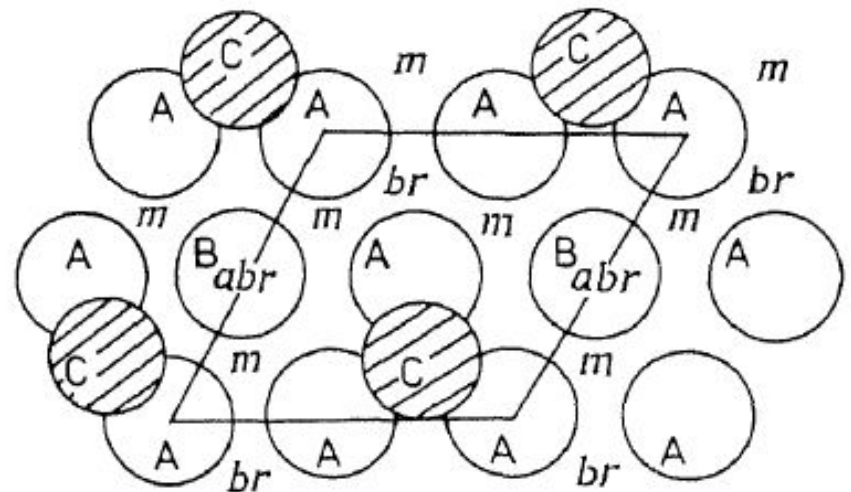
Кислородные слои в β-глиноземе

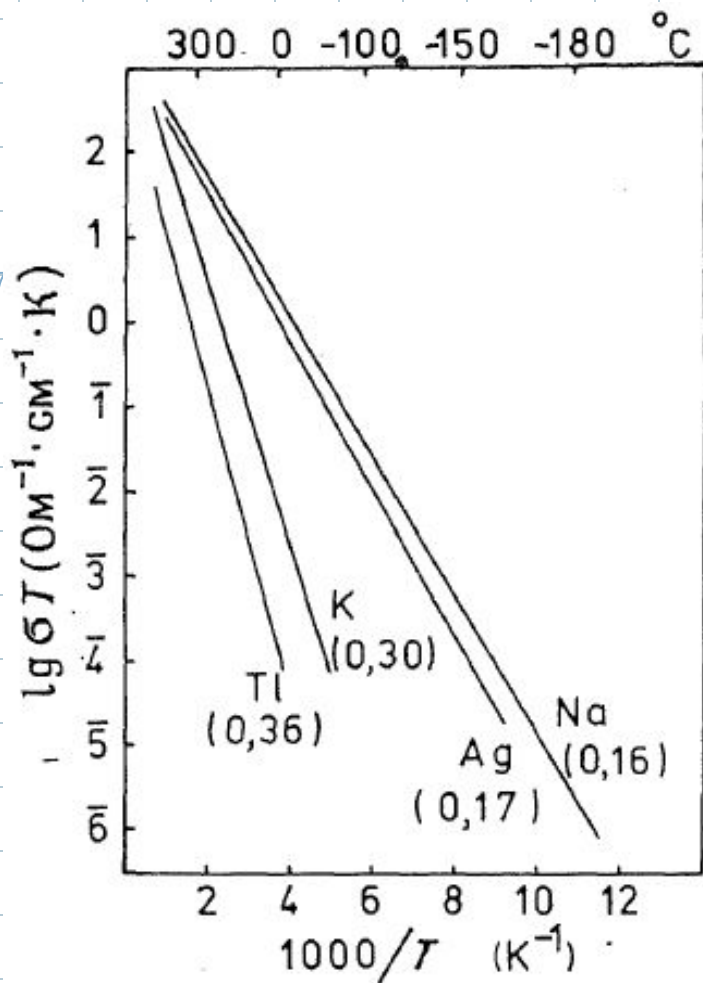
Плоскость проводимости в β-глиноземе
Позиции Na^+ - межкислородные (m),
Бивера-Росса (br), анти-Бивера-Росса (abr)



○ Na^+ ○ кислород ШБ шпинельный блок

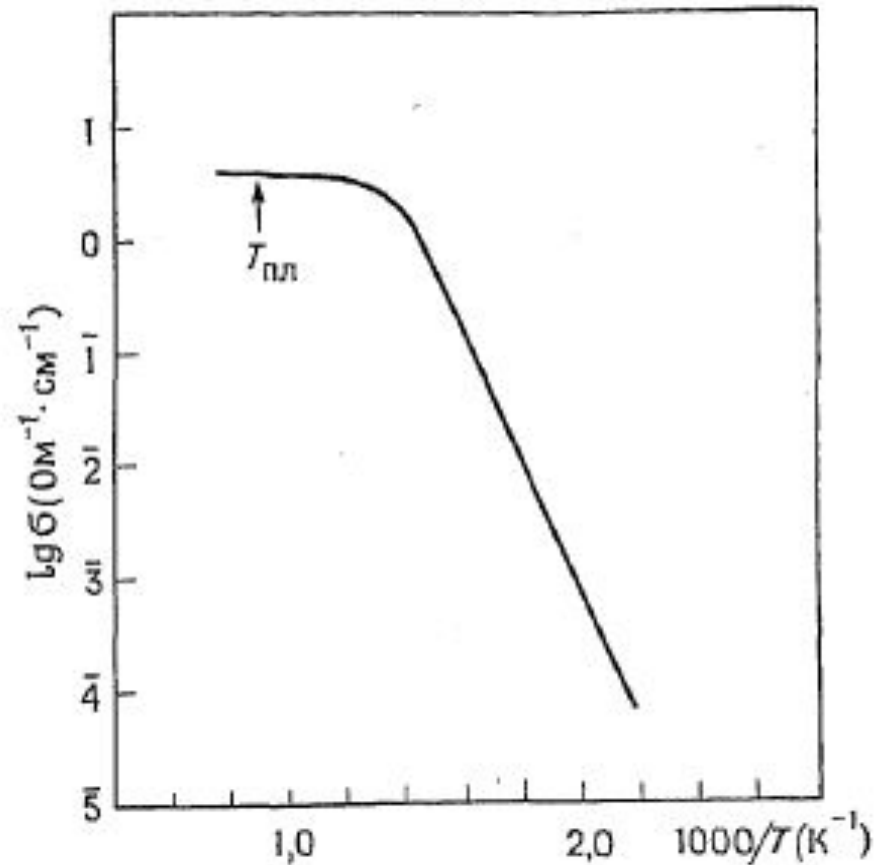
Последовательности упаковки кислородных слоев в структурах β- и β''-глиноземов





Проводимость некоторых
замещенных форм $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Проводимость обеспечивается
переходами -br-m-abr-m-br-m-
Э_{акт} проводимости Na- $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 0,16 эВ



Проводимость PbF_2

SrCl_2 выше $\sim 700^\circ\text{C}$
 CaF_2 при $\sim 1418^\circ\text{C}$

Твердые p-ры ZrO_2 , ThO_2 , HfO_2
с CaO , Y_2O_3

Поиски новых твердых электролитов

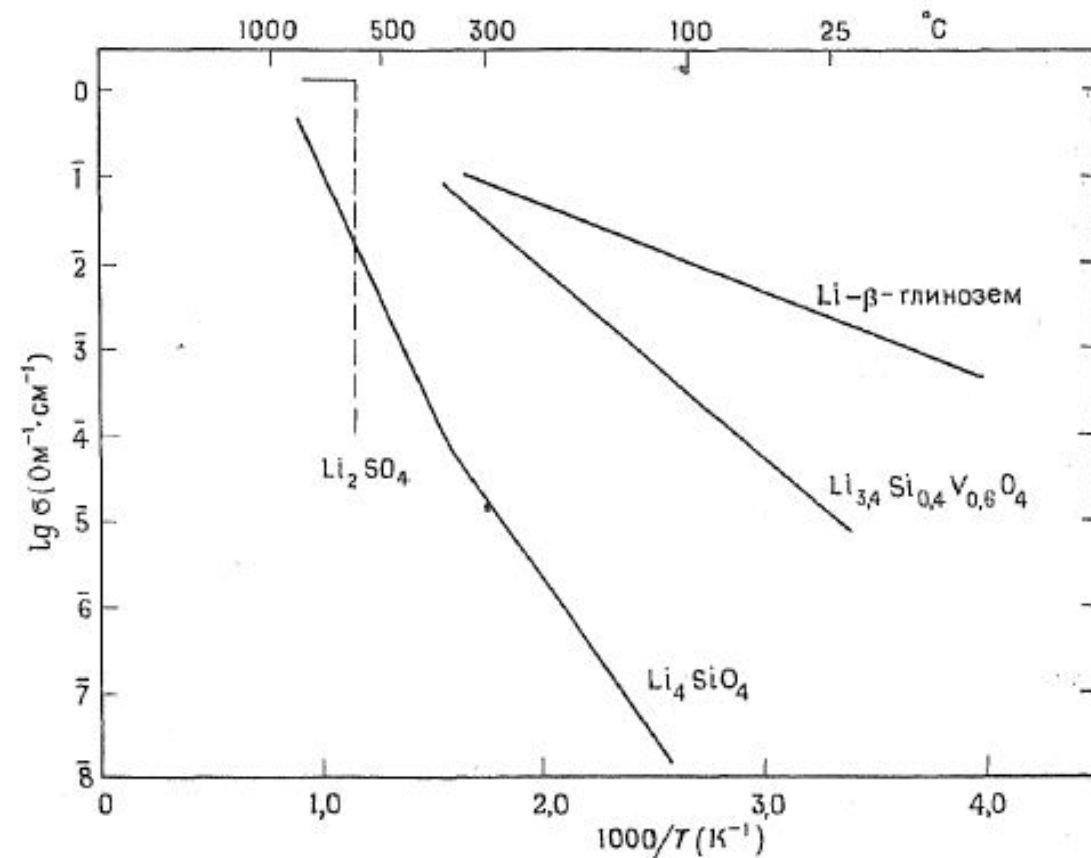
Предпосылки проявления веществом высокой ионной проводимости:

1. Наличие большого числа подвижных ионов одного сорта (т.е. n в уравнении $\sigma = ne\mu$ должно быть большим);
2. Наличие большого числа незанятых позиций, доступных для подвижных ионов;
3. Малое различие в энергиях незанятых и занятых позиций и малая величина активационного барьера при перескоке иона из одной позиции в соседнюю;
4. Наличие открытых каналов для миграции подвижных ионов в структуре (предпочтительно построенной по типу трехмерного каркаса);
5. Анионная подрешетка (каркасного типа) должна быть легко поляризуема

$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ - NASICON (от англ. Na^+ -superionic conductor).

Структурный каркас NASICON образован сочленением вершин октаэдров ZrO_6 и тетраэдров $(\text{P},\text{Si})\text{O}_4$; при этом образуется трехмерная сеть каналов, в которых располагаются ионы Na^+ .

Натриевая проводимость NASICON сравнима по уровню с проводимостью β -глинозема.



Проводимость некоторых Li^+ -проводников

Li_4SiO_4 и Li_4GeO_4 имеют проводимость по $\text{Li}^+ \sim 10^{-4}$

$\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 300-400°C

Их структуры (соединения построены из изолированных тетраэдров SiO_4 и GeO_4 , образующих сетки полиэдрических пустот с общими гранями, внутри которых размещаются ионы Li^+) - удобная матрица для легирования

$\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ (LISICON) –
 $\sigma = 10^{-1} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 300°C,

$\text{Li}_{3,5}\text{V}_{0,5}\text{GeO}_{0,5}\text{O}_4$ –
 $\sigma = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 25 °C

БароЭДС

Низкая электронная проводимость ТЭ позволяет наблюдать явление **бароЭДС** - возникновение электрического потенциала под действием давления. Используют симметричную электрохимическую ячейку, состоящую из двух серебряных электродов, разделенных ТЭ.

$$E_i = E_{i(2,3)} + E_{i(3,4)} + E_{i(4,5)} = \Delta\mu_{\text{Ag}(2,5)} / q_i = \left(\frac{d\mu_{\text{Ag}(0)}}{dP} - \frac{d\mu_{e(0)}}{dP} \right) \frac{\Delta P}{q_i}$$

где $\mu_{\text{Ag}(0)}$ и $\mu_{e(0)}$ – химические потенциалы ионов Ag^+ и e при нулевом давлении

$$E_e = E_{1,2} = - \left(\frac{d\mu_{e(0)}}{dP} \right)_T \frac{dP}{q_e} \quad E = E_i + E_e = \left(\frac{d\mu_{\text{Ag}(0)}}{dP} \right)_T \frac{V_0}{q_i} \Delta P$$

$V_0/q_i = \alpha$ имеет размерность $[\alpha] = \text{В/Па}$.

$$V_0 = \frac{M}{DN_A} = \frac{108}{10,5 \cdot 10^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{26}} = 17 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$$

$$\alpha_i = V_0/q_i = 1,06 \cdot 10^{-10} \text{ В/Па.}$$

$$\alpha_e = - 2,4 \cdot 10^{-11} \text{ В/Па}$$