Přednáška Na přednáška

ŠTRUKTURÁLNE ASPEKTY TUHÝCH IÓNOVÝCH VODIČOV

HEINZ SCHULZ

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstr. 1, 7000 Stuttgart 80, B.R.D.*)

Došlo 15. 1. 1978

Zo spoločných charakteristík kryštálových štruktúr tuhých elektrolytov s čisto iónovou vodivosťou vyplývajú tieto štrukturálne aspekty:

 V kryštálových štruktúrach tuhých látok s čisto iónovou vodivostou je počet energeticky ekvivalentných alebo aspoň približne ekvivalentných atómových polôh pre pohyblivé ióny väčší, ako skutočný počet týchto iónov.

² 2. Ďifúzia iónov sa uskutočňuje preskokmi z jednoho koordinačného polyédra do susedného cez ich spoločnú stenu.

³. Na difúziu pohyblivých ionov má podstatný vplyv pohyb hranice medzi usporiadanými doménami týchto ionov.

ÚVOD

Iónová vodivosť v tuhých látkach bola síce pozorovaná už v minulom storočí, avšak systematický a cieľavedomý výskum tohoto javu sa rozvinul až niekoľko desatročí neskôr a to práve s rozvojom röntgenovej monokryštálovej štruktúrnej analýzy. Bola to štruktúrna analýza, ktorá poskytla zásadné poznatky a to nielen o spôsobe usporiadania atómov, ale aj o javoch neusporiadanosti a tieto poznatky priviedli potom aj k pochopeniu mechanizmu transportu iónov v tuhých látkach. V dôsledku toho sa aj dnes trieda tých iónových vodičov, ktoré sa často označujú ako iónové supravodiče, charakterizuje predovšetkým pomocou ich spoločných štrukturálnych charakteristík. Iónový vodič zaraďujeme do tejto triedy vtedy, ak jeho iónová vodivosť je väčšia než 5.10⁻² (Ω cm)⁻¹ a jeho elektrónová vodivosť je prinajmenšom o jeden rád nižšia. Hľadanie takýchto iónových vodičov sa v posledných rokoch značne zintenzívnilo, pretože sa s ich pomocou dosiahli významné pokroky v oblasti ióniky tuhých látok. Avšak aj keď odhliadneme od aplikačných možností takéhoto výskumu, nemožno nevidieť jeho zásadný prínos pre riešenie otázok transportu iónov v oblasti základného výskumu. A práve tu hrá zásadnú úlohu štrukturálny výskum pomocou difrakčných metód, ktorý umožnil detailne analyzovať možnosti pohybu iónov v kryštálových štruktúrach. V ďalšom sa zoznámime na niekoľkých príkladoch s tými štrukturálnymi aspektami, ktoré majú v tomto kontexte najväčší význam ako aj s ich interpretáciou tak ako vyplývajú z výsledkov röntgenoštruktúrnej analýzy.

^{*)} Prednesené Prof. Dr. H. Schulzom počas jeho návštevy na Ústave anorganickej chémie SAV, dňa 27. 9. 1977.

ASPEKTY ŠTRUKTURÁLNEJ NEUSPORIADANOSTI

Pod pojmom "štrukturálna neusporiadanosť" sa vo všeobecnosti rozumie akákoľvek odchýlka od idealizovaného — trojrozmerne periodického — modelu kryštálovej štruktúry. S ohľadom na predmet nášho záujmu budeme však takto označovať ten špeciálny prípad, keď je v danej kryštálovej štruktúre pre daný druh atómov k dispozícii viac pozícií, než je možné obsadiť. Pomocou röntgenovej štruktúrnej analýzy možno v takýchto prípadoch doslovne "vidieť", že pravdepodobnosť obsadzovania týchto pozícií je menšia než 1.

Príklad 1. a-AgJ

Význam štrukturálnej neusporiadanosti pre iónovú vodivosť možno veľmi názorne demonštrovať na príklade α -AgJ. V tomto klasickom modeli iónového vodiča tvoria iba ióny J⁻ tuhú kostru. Až donedávna sa predpokladalo, že pre dva ióny Ag⁺ je v štruktúre k dispozícii 42 polôh, v ktorých sú tieto obklopené 3, 4 alebo 6 iónmi J⁻ [1]. V takomto štrukturálnom modeli vykazujú ióny Ag⁺ vysoký stupeň polohovej neusporiadanosti. Avšak potom by boli celkom iste rozdelené do energeticky neekvivalentných polôh, pretože troj-, štvor- resp. šesťnásobné koordinácie iónov Ag⁺ sa zrejme vyznačujú rôznou



polohy iónov Ag⁺

Obr. 1. Kryštálová štruktúra a-modifikácie jodidu strieborného podľa najnovších štrukturálnych štúdií. Ióny J- obsadzujú usporiadaným spôsobom rohy a stredy kocky, ktorej hrany sú zakreslené tenkými čiarami. Dva ióny Ag⁺ pripadajúce na základnú bunku majú k dispozícii 12 pozícií, v ktorých sú iónmi J- tetraedricky koordinované. Preskokové dráhy iónov Ag⁺ sú zakreslené hrubými čiarami (na obrázku sú zakreslené iba dráhy medzi naznačenými polohami Ag⁺).

polohovou energiou. Najnovšie štrukturálne práce [2], [3] ukázali skutočne, že tieto názory treba korigovať. Ióny Ag⁺ obsadzujú iba tetraedrické pozície, z čoho vyplýva, že dva takéto ióny sa rozdelia na 12 ekvivalentných polôh (obr. 1). Ich difúzia prebieha potom iba po dráhach naznačených na obr. 1. Ľahko sa možno presvedčiť, že ión Ag⁺ preskakuje pritom z jednej tetraedrickej polohy do druhej cez plochu spoločnú obidvom tetraédrom. To značí, že ani pri difúzii nie je ión Ag⁺ ochotný zotrvávať v energeticky nevýhodnej intersticiálnej polohe. Na základe týchto poznatkov možno sformulovať dva štrukturálne aspekty iónových vodičov s čisto iónovou vodivosťou: 1. V kryštálových štruktúrach iónových vodičov s čisto iónovou vodivosťou sú vodivostné ióny štatisticky rozdelené do energeticky rovnocenných alebo aspoň približne rovnocenných polôh.

2. Vodivostný ión preskakuje z jednej polohy do susednej cez spoločnú plochu koordinačných polyédrov týchto dvoch polôh.

Štrukturálny výskum ďalších takýchto iónových vodičov obidva tieto aspekty potvrdil.

ASPEKT USPORIADANÝCH DOMÉN

V minulosti sa predpokladalo úplne štatistické rozdelenie vodivostných iónov. Aj tento názor bolo potrebné korigovať na základe výsledkov nedávnych štrukturálnych štúdií. Tak napr. v štruktúre β -Al₂O₃, ktorá je dvojrozmerným iónovým vodičom, sa našli usporiadané domény v rámci vodivostných vrstiev a dokonca sa podarilo určiť aj rozdelenie atómov v týchto doménach (konkrétne pre β -Al₂O₃ obsahujúceho Ag [4]).

Vplyv klesajúcej štrukturálnej usporiadanosti na iónovú vodivosť sa dá obzvlášť jednoducho vyšetrovať na jednorozmerných iónových vodičoch, pretože tu sú možné preskoky iónov (tam, alebo späť) iba v jednom smere.

Príklad 2. β-eukryptit.

Prvý reprezentant jednorozmerných iónových vodičov sa našiel v podobe β-eukryptitu (LiAlSiO₄). Štruktúra tohoto minerálu [5] sa podobá štruktúre kremeňa — rovnobežne s osou Z prebiehajú v nej hlavné kanály, v ktorých sú



Obr. 2. Schematické zobrazenie kryštálovej štruktúry β-eukryptitu (LiAlSiO4), v projekcii pozdĺž osi Z. Obrázok znázorňuje tvorbu hlavných štrukturálnych kanálov, ktoré sú zaplnené iónmi Li+.

umiestnené ióny Li⁺ (obr. 2). Vodivosť β -eukryptitu — v dosiaľ študovanom teplotnom intervale — je v smere osi Z o tri rády vyššia, než v smere kolmom k tejto osi (obr. 3) t.j. vodivostnými dráhami pre ióny Li⁺ sú práve hlavné kanály v štruktúre, ktoré sme spomínali vyššie [6, 7]. Vzrast vodivosti o niekoľko rádov so stúpajúcou teplotou súvisí s poklesom trojrozmernej usporiadanosti iónov Li⁺, o čom svedčí vymiznutie určitých skupín rtg. difrakcií pri vyšších teplotách. Intenzity týchto difrakcií klesajú so stúpajúcou teplotou a na bežných rtg. difrakčných snímkach zaniknú v pozadí pri ca 400 °C. V tomto prí-



Obr. 5. Li₃N. Mapy zvyškovej elektrónovej hustoty;

a) v rovine Li₂N na úrovni z = 0 pro 100 °C, b) v rovine Li₂N na úrovni z = 0 pri 400 °C, c) rovnobežne s osou Z a so spojnicou N—N. Plné čiary uprostred obrázku naznačujú pravdepodobné preskokové dráhy iónov Li⁺ z jednej roviny Li₂N do susednej. Spojile (čiarkovane) vytiahnuté vrstevnice znázorňujú kladné (záporné) hodnoty elektrónovej hustoty. Vrstevnice po 0.05 e/(10⁻¹⁰ m)³. hexagonálnej dipyramídy (obr. 4). Štruktúru si možno predstaviť aj ako vrstevnatú štruktúru, v ktorej sa striedajú atómové roviny zloženia Li₂N s atómovými rovinami Li, pričom tieto roviny sú orientované kolmo na os Z. V rámci každej roviny Li₂N sa každý atóm N podieľa na šiestich a každý atóm Li na troch Li—N väzbách. Jednotlivé vrstvy sú navzájom viazané vždy iba jedinou (rozumie sa na základnú bunku, pozn. prekl.) väzbou N—Li— —N. Táto väzba určuje súčasne periódu identity c, je však kratšia a teda aj silnejšia, než analogické väzby v rámci roviny Li₂N.

Skutočnosť, že Li₃N je iónový vodič bola však v protiklade s názormi o povahe väzieb v tejto látke [12], ktoré boli popisované ako kovalentné, zatiaľ čo by sa u iónového kryštálu očakávali iónové väzby. Pomocou röntgenovej štruktúrnej analýzy v teplotnom intervale od -120 °C až po laboratórnu teplotu sa podarilo dokázať, že správny valenčný vzorec treba písať v tvare Li⁺N³⁻ [13]. Po prvý raz sme u tejto zlúčeniny dokázali ión dusíka s tromi zápornými nábojmi. Súčasne sa ukázalo, že atómové pozície v čistých Li-rovinách sú úplne obsadené iónmi Li⁺, zatiaľ čo Li-pozície v Li₂N-rovinách majú pravdepodobnosť obsadzovania iba 99 %, z čoho plynie, že iba ióny Li(2) sa podieľajú na vodivosti a že spomínaný 1% deficit musí existovať už pri nízkych teplotách. Ďalšie štrukturálne štúdie až do 400 °C potvrdili tieto predpoklady: iba pre Li(2)-pozície klesá so stúpajúcou teplotou pravdepodobnosť obsadzovania, i keď iba o ca 2 %. To ale súčasne znamená, že iónová vodivosť je možná už aj vtedy, ak sa koncentrácia vakancií pohybuje medzi 1-3 %. Táto skutočnosť spolu s odhadnutou hodnotou koeficientu samodifúzie naznačuje možnosť kooperatívneho pohybu iónov Li+.

A tak nám napokon vyvstala otázka: po akých cestách difundujú ióny Li⁺ cez štruktúru Li₃N? Odpoveď na túto otázku vyplýva jasne z obr. 5a a 5b, ktoré ukazujú zvyškovú elektrónovú hustotu v rovinách Li₂N pri laboratórnej teplote a pri ca 400 °C. Ióny Li⁺ difundujú v tejto rovine od jednej pozície k druhej a nie v rovine obsadenej iba iónmi Li(1), ako sa na základe svojich NMR meraní domnievali Bishop a spol. [14], i keď by sa táto rovina zdala na prvý pohľad veľmi vhodná — totiž pre svoju nízku hustotu obsadenia iónmi. Tento výsledok opäť veľmi názorne ilustruje, že ióny difundujú iba medzi energeticky ekvivalentnými, alebo aspoň približne ekvivalentnými pozíciami. Táto podmienka je splnená iba pre Li(2) pozície v rámci Li₂N roviny — pri preskoku z roviny Li₂N do roviny Li(1) by sa totiž okolie iónov Li⁺ drasticky menilo. Mapa zvyškovej elektrónovej hustoty okrem toho ukazuje, že žiaden ión Li⁺ sa nezdržuje v niektorej do úvahy prichádzajúcej intersticiálnej polohe.

Mapa zvyškovej elektrónovej hustoty (obr 5c) vysvetľuje napokon aj to, ako u Li₃N dochádza aj v smere osi Z k vodivosti, ktorá je síce nižšia (asi o dva rády pri laboratórnej teplote a asi o 1/2 rádu pri 300 °C), ale jednoznačne dokázateľná. Ióny Li⁺ preskakujú od jednej roviny Li₂N ku druhej, pričom rovina Li(1) predstavuje potenciálovú bariéru, ktorú prekoná pri nižšej teplote menej iónov, než pri vyššej. A pretože preskoková doba je vzhľadom k dobe, počas ktorej sa ión Li⁺ zdržiava v samotnej rovine Li₂N veľmi krátka, nedajú sa preskakujúce ióny na mape zvyškovej elektrónovej hustoty dokázať.

ZÁVER

Vo svojej prednáške som sa pokúsil na troch charakteristických príkladoch demonštrovať tri základné štrukturálne aspekty iónových vodičov s čisto

H. Schulz:

iónovou vodivosťou. Tieto príklady ukazujú, že na základe výsledkov vhodne volených difrakčných experimentov možno robiť bezprostredné závery o atómovom dianí v tuhých elektrolytoch. Osobitne užitočnou sa v tomto kontexte ukázala analýza rozdelenia zvyškovej elektrónovej hustoty metódou diferenčných Fourierových syntéz, ktorých presnosť a spoľahlivosť sa v poslednom čase značne zvýšila, vďaka modernej meracej technike. Analýza rozdelenia zvyškovej elektrónovej hustoty sa teší stále rastúcej pozornosti aj v iných odvetviach kryštalografického výskumu a naše príklady ukazujú, že i v prípade pomerne jednoduchých štruktúr vedie k zaujímavým a užitočným výsledkom, ktoré poskytujú kryštalografovi za vynaloženú námahu plnú satis-fakciu.

Preklad a redakčná úprava Ing. S. Ďurovič, CSc. hierona a faith and this and the strength of the result of the left of the left of the left of the left of the strength and the strength of th

Literatúra

- Strock L. W.: Z. Phys. Chem. B25, 441 (1934), tiež 31, 132 (1936).
 Cava R. J., Riedinger F., Wuensch B. J.: Solid State Com. 24, 411 (1977).
 Boyce J. B., Hayes T. M., Stutius W., Mikkelsen J. C. Jr.: Phys. Rev. Lett. 38, 1262 (1977).
- 1362 (1977).
 [4] Boilet J. P., Collin G., Comés R., Théry J., Collongues R., Guinier A. v knihe: Superionic Conductors (ed. Mahan a Roth), str. 243. Plenum Press, New York— London 1976.
- [5] Schulz H.: J. Am. Ceram. Soc. 57, 313 (1974).
- [6] Alpen U. v., Schönherr E., Schulz H., Talat G. H.: Electrochim Acta 22, 805 (1977).
- [7] Alpen U. v., Schulz H., Talat G. H.: Solid State Com. 23, 911 (1977).
- [8] Gool W. van v knihe: Superionic Conductors (ed. Mahan a Roth), str. 143. Plenum Press, New York-London 1976.
- [9] Zintl E., Brauer G.: Z. Elektrochemie 41, 102 (1935).
- [10] Alpen U. v., Rabenau A., Talat G. H.: Appl. Phys. Lett. 30, 621 (1977).
 [11] Rabenau A., Schulz H.: J. Less Common Metals 50, 155 (1976).
 [12] Suchet J., P.: Acta Cryst. 14, 651 (1961).

- [13] Schulz H., Schwarz K.: bude publikované v Acta Cryst. A.
- [14] Bishop S. G., Ring P. J., Bray P. J.: J. Chem. Phys. 45, 1525 (1966).
- teron all finantin soil of surranti putosia indov tare debaloy ono."

СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ТВЕРДЫХ ИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ Гейнз Шульц Институт твердого те́ла им. Макса Планка, Штуттгарт, ФРГ

Из общих характеристик кристаллических структур твердых электролитов с исключительно понной проводимостью вытекают следующие структурные аспекты:

4. В структурах кристаллов твердых веществ с исключительно ионной проводимостью количество энергетически эквивалентных или по крайней мере ночти эквивалентных атомных положений для движущихся понов больше по сравнению с действительным количеством упомянутых ионов.

2. Диффузия понов проводится переходом из координационного полиздра в соседний через их общую грань.

3. На диффузию движущихся нонов существению влияет движение границы между упорядоченными доменами этих понов:

Рис. 1. Кристаллическая структура х-модификации иодида серебра согласно новейшему исследованию структуры. Ионы 1⁻ занимают упорядоченным способом вершины и центры куба, грани которого на рисунке изображены тонкими линиями. Два иона Ag+, относящиеся к одной ячейке, обладают 12 позициями, в которых

их ионы I⁻ тетраэдрически координируют. Линии перехода ионов Ag⁺ изображаются полными линиями (на рисунке изображаются только траектории между обозначенными положениями Ag⁺).

- Puc. 2. Схематическое изображение кристаллической структуры β-зекриптита (LiAlSiO₄) є проекции вдоль оси Z. На рисунке изображается образование основных структурных каналов, заполненных ионами Li+.
- Рис. 3. Ионнопроводимость β-звкриптита в параллельном и перпендикулярном направлениях к оси Z, а именно также в параллельном и перпендикулярном направлениях к литиевым каналам, в зависимости от температуры. Пустые или заполненные фигуры соотносятся с измерениями в параллельном или перпендикулярном направлениях к оси Z; ∧ ▲ — проводимость на переменном токе (1000 гц) с блокирующими Мо-электродами, ○ ④ — проводимость на переменном токе (1000 гц) с обратимыми Li-электродами.
- Рис. 1. Кристаллическая структура Li₃N: а) модель структуры в косой проекции, b) проекция структуры вдоль оси Z.
- Рис. 5. Li₃N. Карты разностного синтеза; а) в плоскости Li₂N на уровне z = 0 при 100°С, б) в плоскости Li₂N на уровне z = 0 при 400°С, в) параллельные с осью Z и с соединяющей прямой N—N. Силотные линии в середине рисунка представляют вероятные траектори перехода ионов Li⁺ из одной плоскости Li₂N в соседнюю плоскость. Силотные (штриховые) изолиниии изображают положительные (отрицательные) величины плотности электронов. Изолинии по 0,05 э) (10⁻¹⁰ м)³.

STRUCTURAL ASPECTS OF SOLID IONIC CONDUCTORS

Heinz Schulz

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, GFR

The following structural aspects may be derived from the common characteristics of crystal structures of solid electrolytes exhibiting a purely ionic conductivity:

1. In crystal structures of solids with purely ionic conductivity the number of energetically equivalent or at least approximately equivalent atomic positions for the mobile ions is higher than the actual number of these ions.

 The diffusion of ions takes place by jumps from one coordination polyhedron into the neighbouring one through their common face.
 The diffusion of mobile ions is substantially affected by the movement of the

3. The diffusion of mobile ions is substantially affected by the movement of the boundary between the ordered domains of these ions.

- Fig. 1. Crystal structure of α -modification of silver iodide according the most recent structural studies. The I⁻ ions occupy in an ordered manner the corners and centers of a cube the edges of which are drawn in thin lines. The two Ag+ ions belonging to the unit cell have 12 available positions in which they are coordinated tetrahedrally by the I⁻ ions. The transition paths of Ag⁺ ions are drawn in thick lines (only paths between the shown Ag⁺ positions are drawn in the schematic diagram).
- Fig. 2. Schematic diagram of the crystal structure of β -eucryptite (LiAlSiO₄) projected along the Z axis. The diagram demonstrates formation of the main structural channels filled with Li⁺ ions.
- Fig. 3. Ionic conductivity of β -eucryptite in the direction parallel with the Z axis, i.e. also in the direction parallel with, and perpendicular to the lithium channels, in terms of temperature. The hollow and full points respectively represent measurements parallel with, and perpendicular to the Z axis.
- $\triangle \land AC$ conductivity (1000 Hz) with blocking Mo electrodes.

 $\circ \circ AC$ conductivity (1000 Hz) with reversible Li electrodes.

Fig. 4. Crystal structure of Li₃N; a) model of the structure in oblique projection b) projection of the structure along the Z axis.

b) projection of the structure along the Z axis.
Fig. 5. Li₃N. Maps of residual electron density;
a) in plane Li₂N at level z = 0 at 100 °C, b) in plane Li₂N at level z = 0 at 400 °C,
c) parallel with axis Z and with N—N connection line.
The full lines at the centre represent probable transition paths of Li⁺ ions from one Li₂N plane into the neighbouring one. The continuous (dashed) contour lines show

the positive (negative) electron density values. The contour lines by $0.05 e/(10^{-10} m)^3$.