

Přehledný referát

ŠPECIÁLNE SKLÁ S RÝCHLYM PRENOSOM IÓNOV

PETER ZNÁŠIK

Vysoká škola chemickotechnologická, katedra technológie silikátů, Suchbátarova 5, 166 28 Praha 6

ÚVOD

Schopnosť rýchleho prenosu iónov v tuhých látkach je v súčasnosti dobre známym javom, ktorý bol pozorovaný v rôznych skupinách materiálov. (Systémy s rýchlym prenosom iónov sa v anglickej literatúre označujú pojmom Fast Ionic Conductor (FIC). Pre amorfné (sklené) iónové vodiče je zaužívaný pojem Glass Electrolytes (sklené elektrolyty)). Takéto materiály majú významné technologické aplikácie. Zvyšujúci sa záujem o skladovanie energie a o netradičné zdroje energie bol impulzom k výskumu materiálov pre aplikácie v batériách a palivových článkoch. Požiadavky kladené na tieto materiály sú jednoduchá výroba, dobrá mechanická pevnosť, vysoká chemická odolnosť a schopnosť rýchleho prenosu iónov pri izbových teplotách [1].

Spočiatku sa výskum orientoval prevažne na oblasť keramických elektrolytov. Bolo identifikovaných viac ako 100 systémov s rýchlym prenosom iónov, ktorých hlavnými charakteristikami sú neobyčajne vysoké iónové vodivosti ($\sigma > 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) a nízke aktivačné energie. V posledných rokoch sa výskum upriamil hlavne na sklá vykazujúce rýchly prenos iónov. Tento trend možno dokumentovať na príklade narastajúceho počtu referátov o sklených a amorfných materiáloch uvedených na medzinárodných konferenciách o prenose iónov v tuhých látkach. Tab. I uvádza štatistiku posledných troch konferencií.

Tabuľka I

Referáty o sklách alebo amorfných materiáloch na posledných troch „International Meeting on Solid State Ionics“ [3]

	1981	1983	1985
Prednášky o skle	5	26	32
Celkový počet	161	296	206
%	3,1	9,1	16,0

Sklené elektrolyty majú určité výhody oproti kryštalickým tuhým elektrolytom. Iónová vodivosť skiel je izotropická a vylučuje problémy spojené s rozhraním zŕn v kryštalickej keramike. Ďalšou charakteristickou stránkou sklených elektrolytov je možnosť kontinuálnej zmeny zloženia. Významnou vlastnosťou je i možnosť zmeny štruktúry skla zmenou jeho tepelnej histórie, ktorá je závislá na rýchlosti chladenia skloviny. Nezanedbateľné sú aj výhody spočívajúce v spracovaní sklených elektrolytov:

— jednoduchosť vytvárania zložitých tvarov,

- možnosť spájania s inými materiálmi,
 - možnosť prípravy tenkostenných štruktúr (filmov, kapilár).
- Príspevok elektrónovej vodivosti k celkovej vodivosti sklených elektrolytov je o 5—6 rádov nižší ako iónová zložka, čo je dôsledkom aperiodických zmien potenciálu v neusporiadanej štruktúre skla. Táto vlastnosť je rozhodujúca pre väčšinu technologických aplikácií (batérie, palivové články, separátory iónov, ...).

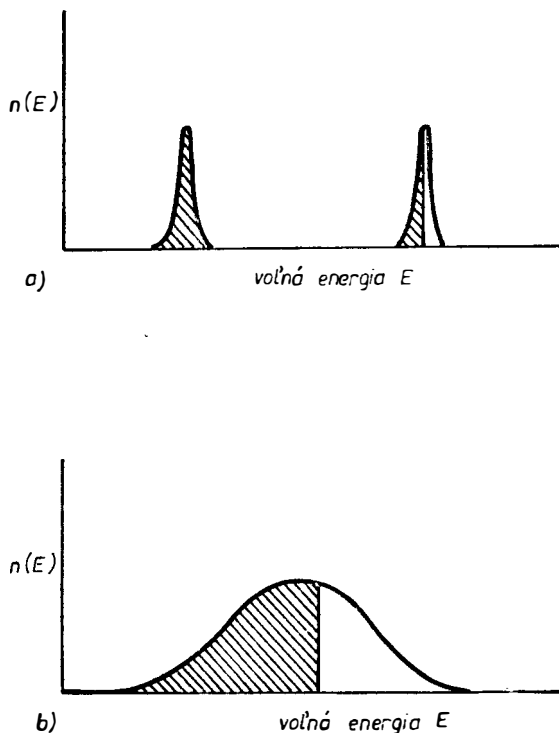
1. TEÓRIA VODIVOSTI SKIEL S RÝCHLYM PRENOSOM IÓNOV

Zvýšený záujem o rýchle iónové vodiče sa stal impulzom k diskusiám o pohyblivosti iónov v skle. Uspokojivá teória vodivosti sklených elektrolytov musí postihovať skupinu materiálov, ktorých vodivosti sa pohybujú nad $10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ v prípade Ag^+ iónových vodičov, ako i sklá s vodivosťou nižšou ako $10^{-15} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ v prípade vplyvu zmiešaných alkálií [3]. Avšak podrobnosti vodivosti v sklených elektrolytoch, obzvlášť koncentrácia nosičov nábojov a ich pohyblivosť nie sú zatiaľ dostatočne objasnené.

Iónová vodivosť tuhej látky sa môže jednoducho vyjadriť ako

$$\sigma = Nez\mu, \quad (1)$$

kde N je počet iónov s nábojom ez a pohyblivosťou μ . Z toho vyplýva, že zmena vodivosti σ so zmenou obsahu alkálií môže byť spôsobená buď zmenou počtu



Obr. 1. Distribúcia voľných energií v skle; a) model slabého elektrolytu, b) model náhodných polôh. Vyšrafované oblasti predstavujú polohy obsadené vodivými iónmi [4].

iónových nosičov N , alebo zmenou ich pohyblivosti μ . Vo všeobecnosti sa dá očakávať, že N aj μ sú závislé od zloženia skla alebo jeho štruktúry. V sklách existuje s najväčšou pravdepodobnosťou množstvo polôh vhodných pre vodivé ióny s distribúciou preskokov n_i , ktoré sa líšia aktivačnou energiou pohybu. Pre takýto systém je vodivosť súčtom všetkých týchto príspevkov

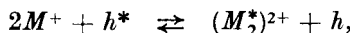
$$\sigma = \sum_i n_i \text{ ze } \mu_i. \quad (2)$$

Modely líšiac sa distribúciou n_i je vhodné uvažovať osobitne. Jedným z nich je model slabého elektrolytu (weak electrolyte model), ktorý predpokladá, že pri danej teplote sú vodivé ióny rozdelené medzi dva stavy: pohyblivé ióny a nepohyblivé ióny. Iný pohľad predstavuje model náhodných polôh (random site model), ktorý predpokladá kontinuálne rozdelenie iónov s rozličnou voľnou energiou [4]. Dva druhy distribúcie sú schematicky naznačené na obr. 1.

1.1. Model slabého elektrolytu

V tomto modeli N v rovnici (1) predstavuje koncentráciu neasociovaných alkalickejých iónov. Predpokladá sa, že neasociované ióny sa nachádzajú v intersticiálnych polohách, zatiaľ čo asociované ióny sú viazané na nemostikové kyslíky. To znamená, že len určitá časť z celkového počtu iónov daného typu prispieva k vodivosti, zvyšok ostáva asociovaný, čím sa stáva nepohyblivý. Pohyblivosť iónov je nezávislá na zložení skla. Zmena vodivosti so zložením je tak kontrolovaná zmenou koncentrácie nosičov náboja [5].

Ingram [6, 7] navrhol párový intersticiálny model vodivosti založený na teórii slabého elektrolytu. Ak predpokladáme, že niektoré normálne polohy katiónov v skle ostanú vakantné, potom tieto „stratené“ ióny môžu byť zachytené na inom mieste v štruktúre skla za tvorby intersticiálnych párov. Tento proces môže byť reprezentovaný zjednodušenou chemickou rovnicou:



kde M^+ a $(M_2^*)^{2+}$ sú normálne alkalické ióny a intersticiálne páry a h^* a h sú intersticiálne a normálne vakancie. Z hľadiska vodivosti je rozhodujúca koncentrácia intersticiálnych párov. Táto koncentrácia je malá (1 ión zo 100 je spárený), preto sa sklo považuje za slabý elektrolyt. Najjednoduchším vysvetlením je, že tvorba intersticiálnych párov je podporovaná zvýšením polarizačnej schopnosti kyslíkových atómov v skle, pričom polarizačná energia pomáha kompenzovať zvýšenie elektrostatickej energie spôsobenej lokálnym nadbytkom kladne nabitých iónov. Model slabého elektrolytu je aplikovateľný predovšetkým na dvojzložkové sústavy.

1.2. Model náhodných polôh

Model slabého elektrolytu je použiteľný vtedy, ak sú dané ióny rozdelené na pohyblivé a nepohyblivé, takže suma v rovnici (2) sa vzťahuje len na frakciu pohyblivých iónov. Ak však existuje široká kontinuálna distribúcia daných iónov v stavoch s rozličnou voľnou energiou, potom nie je možné presné rozlíšenie pohyblivých a nepohyblivých iónov. V tomto prípade sumácia v rovnici (2) musí

byť urobená cez celú distribúciu iónov. Napríklad, ak je distribúcia aktivačných energií E_{at} pre jednotlivé preskoky gaussovská, potom

$$n_i = \frac{N}{l\pi^{1/2}} \exp - \frac{(E_{at} - E_0)^2}{l^2}, \quad (3)$$

kde l je šírka distribúcie a N je celkový počet daných iónov. Zmenou sumácie v rovnici (2) na integráciu cez celú distribúciu dostaneme

$$\sigma = ze \int n_i \exp \left(\frac{-E_{at}}{kT} \right) dE_{at}. \quad (4)$$

Zavedením rovnice (3) a integráciou dostaneme

$$\sigma = ze \mu_0 \exp \left[-\frac{1}{kT} \left(E_0 - \frac{l^2}{4kT} \right) \right]. \quad (5)$$

Zdanlivá aktivačná energia sa mení podľa vzťahu

$$E_a = E_0 - \frac{l^2}{4kT}, \quad (6)$$

kde E_0 — konšt. pre daný systém.

Zmena vodivosti v závislosti od zloženia je tak kontrolovaná predovšetkým zmenou pohyblivosti iónov.

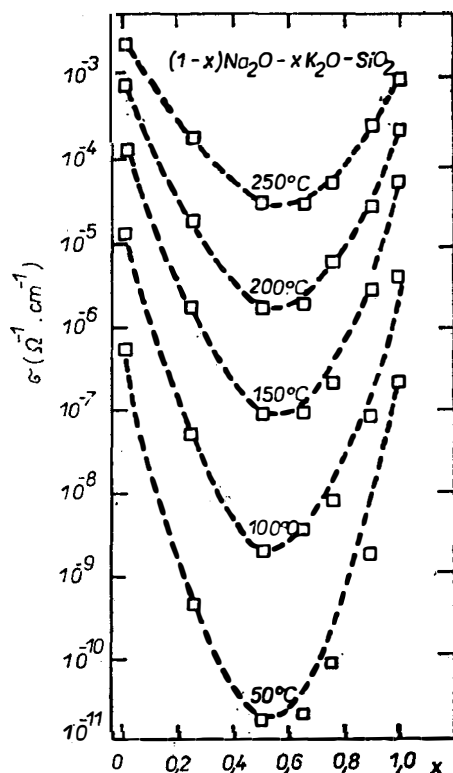
Obe uvedené teórie sú v literatúre často diskutované [5, 8—12, 20], avšak ani jedna neumožňuje uspokojivo vysvetliť všetky javy vplyvajúce na vodivosť sklenených elektrolytov.

1.3. Jav zmiešaných alkálií

Jedným z javov, ktoré nie sú dostatočne objasnené, je jav zmiešaných alkálií, často nazývaný polyalkalický efekt [6, 13—16, 21, 22]. Jav patrí k najväčším anomáliám v chovaní skla (predovšetkým kremičitého, boritého, boritokremičitého, germaničitého) obsahujúceho obvykle viac než 10 % dvoch alkalických oxidov. Anomália sa pozorovala u viacerých vlastností, ale najvýraznejšie sa prejavuje u elektrickej vodivosti. Podstata javu spočíva v tom, že ak sa postupne nahrádza jeden alkalický ión druhým, dochádza k značnému zníženiu elektrickej vodivosti; celkový obsah alkálií ostáva pritom rovnaký. Táto skutočnosť je dokumentovaná na obr. 2.

Predpokladá sa, že prídavok malého množstva cudzích katiónov vedie k tvorbe intersticiálnych párov (alkalický ión — cudzí alkalický ión), ktoré potláčajú koncentráciu pohyblivých iónov [17]. Ingram [6, 9, 13] rieši tento problém pomocou teórie intersticiálnych párov, ktorá je založená na dvoch predpokladoch: i), že v skle je prevaha zmiešaných alkalických párov, a ii), že tieto páry sú skutočne nepohyblivé (vplyvom iónovej polarizácie alebo inou interakciou). Kone [18] ukázal, že je možné získať dobrý súhlas s experimentálnymi údajmi prakticky v celej oblasti „zmiešaného“ zloženia skla použitím popisu pomocou teórie slabého elektrolytu za predpokladu nízkej pohyblivosti vytvorených komplexných párov (alkalický ión — cudzí alkalický ión). Yoshiyagawa [19] skúmal vplyv rýchleho chladenia skloviny na jav zmiešaných alkálií. Vodivosť sa rýchlym chladením

zvyšuje, čo je spôsobené tým, že vzniká otvorenejšia štruktúra priaznivá pre vodivostný mechanizmus. Ani jeden z autorov však uspokojivo nevysvetľuje príčiny a podstatu takéhoto chovania.



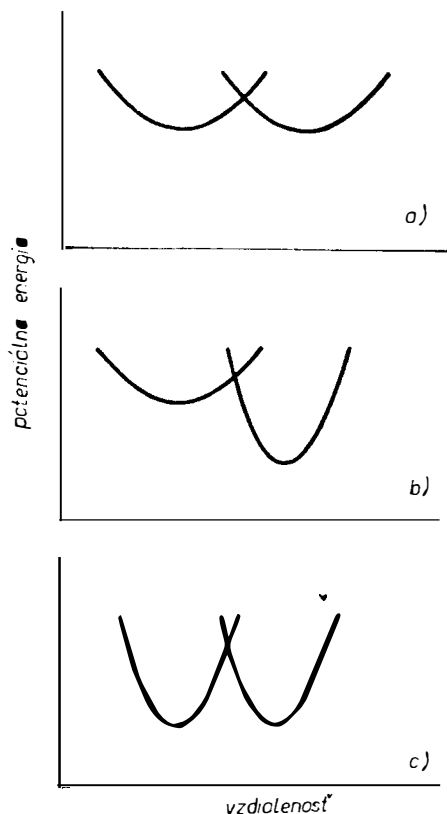
Obr. 2. Vodivostné izotermy dokumentujú jav zmiešaných alkálií v skle $(1-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [21].

Pravým opakom javu zmiešaných alkálií je jav zmiešaných aniónov. Zmiešané ióny (katióny v jave zmiešaných alkálií a anióny v jave zmiešaných aniónov) znižujú svoju pohyblivosť alebo difuzivitu, naproti tomu nezmiešané ióny (anióny v jave zmiešaných alkálií a katióny v jave zmiešaných aniónov) zvyšujú svoj transport. Merania vodivosti v skle odrážajú len vodivosť pohyblivejších iónov-katiónov, preto sa v prípade javu zmiešaných alkálií a aniónov pozorovali opačné javy. Prítomnosť dvoch rôznych aniónov zvyšuje transport katiónov, čím rastie hodnota celkovej vodivosti [5].

1.4. Model difúzných dráh

Vodivosť skiel obsahujúcich dva rôzne anióny sa pokúsil objasniť Minami [5] pomocou modelu difúzných dráh (diffusion path model). Príkladom môže byť sústava $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$.

Skutočnosť, že Ag^+ ióny prispievajú rôznou mierou k vodivosti a že pohyblivosť je závislá na zložení skla, možno pravdepodobne objasniť rozdielmi vo veľkosti potenciálnej energie rezultujúcej z koexistencie dvoch typov aniónov viazaných na Ag^+ (oxidového a jodidového). Schematický diagram potenciálnej energie je na obr. 3. Široký plytký potenciál je tvorený interakciou Ag^+ iónu s jodidovým aniónom, úzky hlboký potenciál je tvorený interakciou Ag^+ iónu s oxidovým aniónom. Na obr. 3 sú naznačené tri typy kombinácie. Ag^+ ióny spadajúce do hlbších potenciálových jám sú menej pohyblivé, ako ióny v plytkých potenciálových jamách.



Obr. 3. Diagramy potenciálnej energie vysvetľujúce vodivostný proces v sklách s rýchlym prenosom iónov (detaily sú uvedené v texte) [5].

Koncentrácia nosičov závisí na tom, ako sú ióny Ag^+ lokalizované v plytkých potenciálových jamách a pohyblivosť závisí na tom, ako dlho sú obe potenciálové jamy prepojené (ako na obr. 3a). Ak sú plytké jamy prepojené dlhší čas, tvoria dráhy priaznivé pre transport, hovoríme tak o „difúznej dráhe“. Predpokladá sa, že vysoké vodivosti sú spôsobené hlavne prítomnosťou „difúzných dráh“ v sklách obsahujúcich dva rozdielne anióny. Difúzne dráhy sa oveľa ľahšie tvoria v neusporiadanej matici ako v usporiadanej, pretože je tu oveľa väčšia konfiguračná voľnosť. Potenciálové jamy prepojené ako v prípade (b) musia byť prítomné v sklách s náhodnou štruktúrou; Ag^+ ióny v plytkej jame môžu preskočiť do sused-

ného stavu, ale ióny lokalizované v hlbšej potenciálovej jame preskakujú oveľa ťažšie.

Ak by existovali len dva typy potenciálových jám (a), (c), bol by rozdiel medzi pohyblivými a nepohyblivými iónmi jasný. Avšak prítomnosť potenciálových jám (b) môže zatemniť rozdiely medzi pohyblivými a nepohyblivými iónmi.

Ani jeden z uvedených modelov nevysvetľuje uspokojivo vodivostný mechanizmus všetkých iónovo vodivých skiel. Použiteľnosť jednotlivých modelov je nutne preskúmať v každom sklotvornom systéme osobitne. Len presné poznatky o štruktúre iónovo vodivých skiel sú kľúčom k vytvoreniu univerzálnej teórie vodivosti.

2. VZŤAH MEDZI CHEMICKÝM ZLOŽENÍM, ŠTRUKTÚROU A VODIVOSŤOU SKIEL S RÝCHLYM PRENOSOM IÓNOV

Najvyššie vodivosti sa dosiahli u sústav, ktoré obsahujú jednomocné ióny Ag^+ . Sklá s obsahom iónov Li^+ vyvolávajú zvýšenú pozornosť v súčasnosti. Je však veľmi málo publikácií pojednávajúcich o sklách s vysokou vodivosťou ostatných iónov.

Rozhodujúcu úlohu pri vodivosti sklenených elektrolytov hrajú dva faktory:

a) štruktúrne aspekty iónovo vodivých skiel,

b) vlastnosti samotných vodivých iónov.

Je pravdepodobné, že elektrónová konfigurácia vodivého iónu značne ovplyvňuje vodivosť skla. Li^+ a Na^+ ióny majú s^2 a p^6 konfiguráciu vo valenčných orbitáloch, zatiaľ čo Ag^+ ióny majú kompletnú d^{10} konfiguráciu. Cu^+ ióny majú podobnú d^{10} konfiguráciu a menší polomer; možno teda očakávať, že sklá obsahujúce Cu^+ ióny budú dosahovať vysoké vodivosti [5].

2.1. Ag^+ vodivé sklá

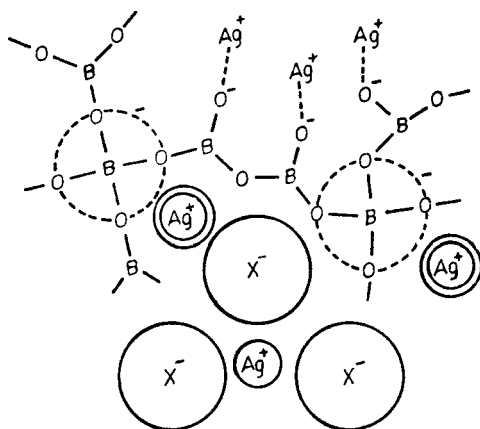
V poslednej dobe bolo pripravené veľké množstvo sklenených elektrolytov obsahujúcich halogenid striebra [23—29]. Možnosť širokého výberu sklotvorných systémov, zmena chemického zloženia v danom systéme umožňujú kontrolované

	III	IV	V	VI	VII
2	B_2O_3 ●				
3		SiO_2 ●	P_2O_5 ●	SO_3 x	
4		GeO_2 ●	V_2O_5 ● As_2O_5 ●	CrO_3 ● SeO_3 ●	Mn_2O_7 △
5			Sb_2O_3 x	MoO_3 ● TeO_3 △	
6		PbO_2 x	Bi_2O_3 x	WO_3 x	

Obr. 4. Sklotvorné oxidy M_xO_y v sklách obsahujúcich AgI , ktorých zloženie je vyjadrené ako systém $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{M}_x\text{O}_y$ [2].

Z meraní vodivosti v systéme $\text{AgX—Ag}_2\text{O—B}_2\text{O}_3$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$; $\text{Ch} = \text{O}, \text{Se}$) vyplýva, že vodivosť sa významne mení s nahradením jodidových iónov bromidovými a chloridovými, naproti tomu zmeny vodivosti sú nepatrné pri nahradení kyslíka selénom. Tieto výsledky dokazujú, že Ag^+ ióny interagujúce s halogenidovými iónmi prispievajú k vodivosti, zatiaľ čo Ag^+ ióny interagujúce s chalkogenidovými iónmi k vodivosti neprispievajú. Na základe merania IČ spektier a meraní vodivosti bol navrhnutý štruktúrny model (obr. 5), ktorý vysvetľuje vodivosť týchto skiel. V štruktúre sú dva typy iónov Ag^+ . Ag^+ ióny viazané na nemostíkové kyslíky sú menej pohyblivé a nezúčastňujú sa významne na vodivostnom procese. Naopak ióny (Ag^+) obklopené jodidovými aniónmi prispievajú k vodivosti rozhodujúcou mierou.

Merania vodivosti v systéme $\text{AgX—Ag}_2\text{O—B}_2\text{O}_3$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) ukazujú na zmenu vodivosti pri zmene pomeru $\text{Ag}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$. Vodivosť sa zvyšuje so zvyšovaním celkovej koncentrácie Ag^+ v skle pri nízkych pomeroch $\text{Ag}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$, naopak vodivosť klesá pri vysokých pomeroch $\text{Ag}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$. Vo vodivosti skiel obsahujúcich rozličné typy AgX boli pozorované len malé rozdiely. Štruktúrny model je na obr. 6.



Obr. 6. Štruktúrny model skiel v systémoch $\text{AgX—Ag}_2\text{O—B}_2\text{O}_3$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) [30].

Sklá systému $\text{AgX—Ag}_2\text{O—B}_2\text{O}_3$ pozostávajú zo skupín $[\text{BO}_3]$ a $[\text{BO}_4]$, ale len $[\text{BO}_3]$ skupiny obsahujú nemostíkové kyslíky. Na obrázku sú tri typy iónov Ag^+ . Ag^+ ióny naviazané na nemostíkové kyslíky skupín $[\text{BO}_3]$ neprispievajú k vodivosti. Ióny (Ag^+) sú obklopené halogenidovými aniónmi a prispievajú k vodivostnému procesu. Tretí typ iónov (Ag^+) interaguje so skupinami $[\text{BO}_4]$. Prítomnosť týchto aniónov je priaznivá pre iónovú vodivosť. Ióny (Ag^+) prispievajú k vodivosti práve tak, ako ióny (Ag^+). Prítomnosť iónov (Ag^+) vysvetľuje, prečo zámena halogenidových aniónov mení vodivosť skiel obsahujúcich B_2O_3 len nepatrne [30]. Merania prevodových čísel ukázali, že tieto sklá sú čiste iónovými vodičmi.

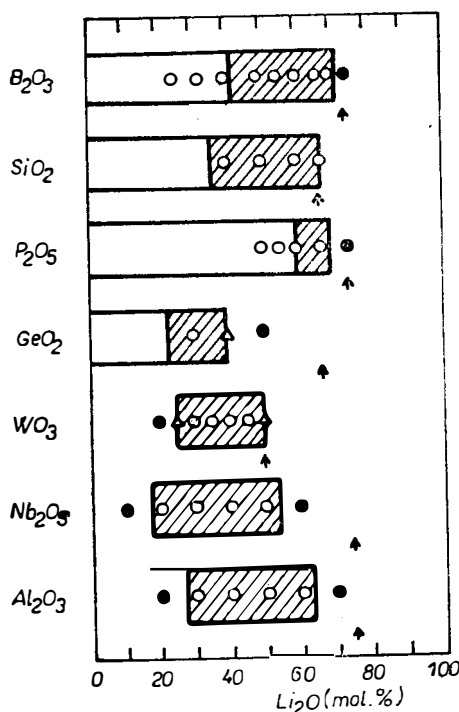
2.2. Li^+ vodivé sklá

Sklené elektrolyty s Li^+ iónovými nosičmi sú v poslednom čase predmetom intenzívneho výskumu [10, 31—37]. Rozsah skúmaných systémov je veľmi široký, avšak v princípe ich môžeme rozdeliť na dvojzložkové a trojzložkové.

2.2.1. Dvojzložkové systémy

Pohľad na štruktúru dvojzložkových Li^+ vodivých skiel podáva Minami [38]. Boli pripravené sklá s obsahom iónov Li^+ v sústavách s klasickými sklotvornými oxidmi bežnými chladiacimi metódami. Spektrum zložení bolo rozšírené aj na systémy s inými oxidmi využitím metód rýchleho chladenia. Obr. 7 ukazuje sklotvorné oblasti binárnych systémov obsahujúcich Li_2O ako jeden komponent. Ohraničené biele plochy značia oblasti zloženia tvorby skla bežným chladením, vyšrafované plochy označujú oblasti zloženia tvorby skiel rýchlym chladením. Li^+ vodivé sklá boli získané i v sústavách solí, napr. Li_3BO_3 , Li_4SiO_4 , Li_4GeO_4 , Li_2SO_4 a Li_2WO_4 .

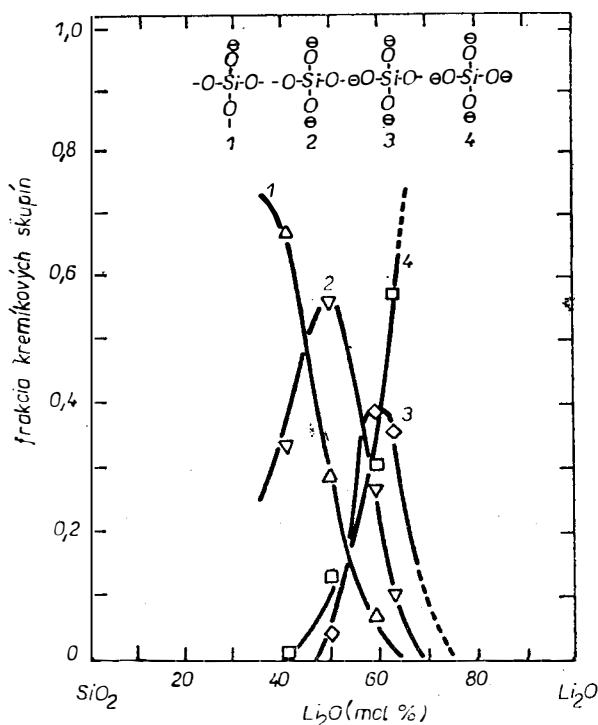
Informácie o štruktúre môžeme získať IČ, Ramanovou spektroskopiou, prípadne röntgen difrakčnou analýzou.



Obr. 7. Sklotvorné oblasti pre binárne sústavy pozostávajúce z Li_2O a viacerých oxidov (detaily sú uvedené v texte) [38].

Li₂O—SiO₂

Sklá pripravené technikou rýchleho chladenia majú zvláštnu štruktúru. V Ramanovom spektre sa vyskytujú v oblasti 800—1 200 cm⁻¹ štyri maximá. Maximá prislúchajú tetraédrickým skupinám [SiO₄] s rozdielnym počtom nemostíkových kyslíkov na atóm kremíka v tejto štruktúrnej jednotke. Maximá prislúchajú teda skupine [SiO₄] s jedným, dvoma, tromi a štyrmi nemostíkovými kyslíkmi. Na obr. 8 sú znázornené množstvá štyroch typov [SiO₄] skupín, ako funkcia obsahu Li₂O. V sklách obsahujúcich relatívne malé množstvo Li₂O sú hlavné štruktúrne jednotky 1 a 2. V sklách obsahujúcich vysoké množstvá Li₂O sú pozorované skupiny 3 a 4. Sklá s najvyšším obsahom Li₂O (63 mol % Li₂O) pozostávajú len z izolovaných skupín SiO₄⁴⁻ a Si₂O₇²⁻, ktoré indikujú, že sa jedná o iónové sklá [38].



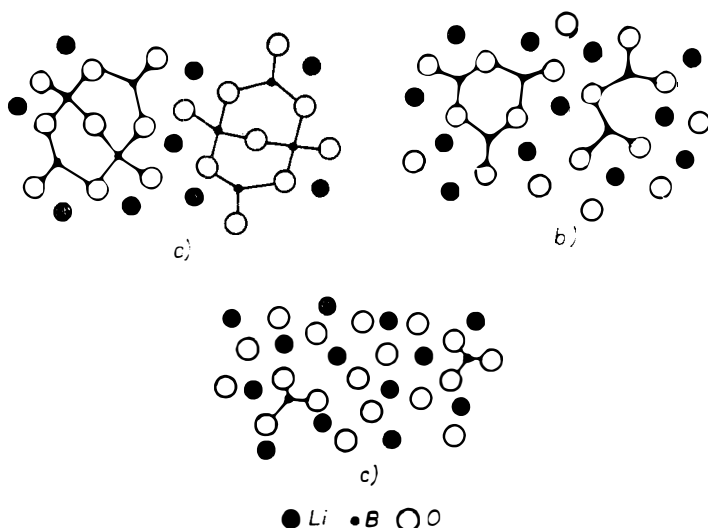
Obr. 8. Množstvá štruktúrnych jednotiek prítomných v rýchle chladených sklách Li₂O—SiO₂, ktoré sú určené z Ramanových spektier [38].

Li₂O—B₂O₃

Štruktúru tenkých filmov o zložení Li₂O—B₂O₃ študoval IČ a Ramanovou spektroskopiou Ito [39]. Li₂O—B₂O₃ tenké filmy obsahujú diborátové skupiny. Zvýšením obsahu Li⁺ sa počet skupín [BO₄] v skle postupne znižuje a štruktúra filmov zloženia 3 Li₂O—B₂O₃ je tvorená v prevažnej miere kruhovými meta-borátovými skupinami s malým počtom skupín obsahujúcich [BO₄]. Vo filmoch

zloženia $5 \text{ Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ sú pravdepodobne prítomné izolované planárne skupiny $[\text{BO}_3]$.

Zmeny štruktúry, ako i zmeny obsahu Li v sklách majú za následok zmeny vodivosti. Pri nízkom obsahu Li, napr. v skle $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, tvoria diborátové skupiny $[\text{B}_4\text{O}_9]$ nepravidelnú skeletovú štruktúru, ako je schematicky naznačené na obr. 9a,



Obr. 9. Schematické štruktúrne modely sklených fólií $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$; a) $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$; b) $3 \text{ Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$; c) $5 \text{ Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ [39].

kde väčšina Li^+ iónov vstupuje do intersticiálnych polôh. Tieto veľké skupiny zamedzujú pohyblivosť iónov Li^+ , čoho príčinou je zmenšenie priestoru, v ktorom sa ióny môžu pohybovať. Pri zvýšenom obsahu Li^+ sa štruktúrne skupiny zmenšujú, napr. $[\text{B}_3\text{O}_6]$, $[\text{BO}_3]$, počet skupín $[\text{BO}_4]$ sa však pritom znižuje. Štruktúry týchto skiel sú schematicky naznačené na obr. 9b a 9c. Menšie štruktúrne jednotky zvyšujú možnosti pohybu iónov Li^+ , čo vedie k zvýšeniu vodivosti. Pri ďalšom zvýšení obsahu Li^+ možno štruktúru charakterizovať $\text{Li}-\text{O}$ subštruktúrou tvorenou polyédrami $[\text{LiO}_4]$, $[\text{LiO}_5]$ alebo $[\text{LiO}_6]$ s izolovanými skupinami $[\text{BO}_3]$, ako je znázornené na obr. 9c. V tomto prípade sa znižuje počet polôh, v ktorých sa Li^+ ióny môžu pohybovať, čím dochádza k poklesu vodivosti napriek najvyššiemu podielu lítia v sklách.

2.2.2. Trojzložkové systémy

O niečo neskoršie sa začal výskum trojzložkových systémov, z ktorých sa najväčšia pozornosť venuje systému $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Pomocou NMR a Ramanovej spektroskopie boli získané ako pre dvojzložkové ($\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$), tak i pre trojzložkové sklá ($\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$) s rovnakým pomerom O/B identické spektrá. Je možné sa teda domnievať, že prídavok LiCl do sústavy $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ nevyvoláva podstatné zmeny modifikácie bór-kyslíkovej subštruktúry, a že ióny Cl^- sa zabudovávajú do štruktúry v intersticiálnych polohách spolu s alkalickými iónmi.

Je veľmi dôležité zistiť, akú úlohu hrá Cl^- pri modifikácii týchto skiel, pretože prídavok Cl^- má za následok výrazné zvýšenie vodivosti alkalických iónov [40].

O vysvetlenie štruktúry skiel ternárneho systému $\text{LiCl-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ sa pokúsil Button [41, 42]. Prídavok alkalického oxidu k B_2O_3 spočiatku vyvoláva premenu skupín $[\text{BO}_3]$ na $[\text{BO}_4]$ tetraédre. Táto transformácia pravdepodobne zvyšuje usporiadanie štruktúry skla. Pre sklá typu $x(\text{R}_2\text{O}) - 1-x(\text{B}_2\text{O}_3)$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) platí

$$N_{\text{BO}_4} = \frac{x}{1-x}$$

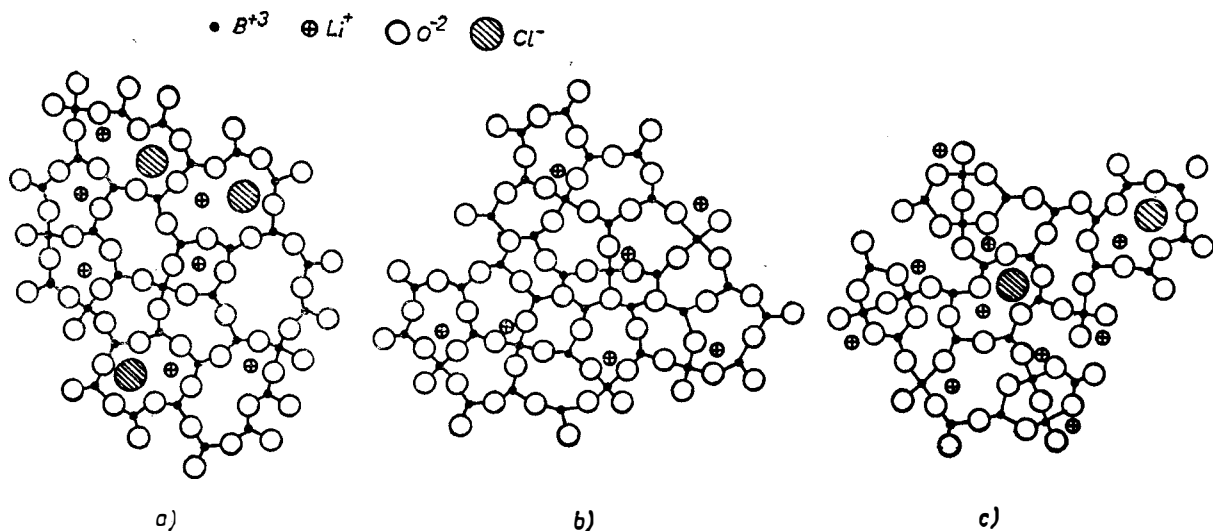
do hodnoty $x = 0,3$. Pri vyšších hodnotách x ďalší prídavok alkalického oxidu vyvoláva tvorbu nemostíkových kyslíkov, pričom podiel tetraédrov $[\text{BO}_4]$ (N_{BO_4}) sa postupne znižuje. Súčasné poznatky ukazujú, že relatívny počet skupín $[\text{BO}_3]$ a $[\text{BO}_4]$ pri určitom pomere O/B nie je reprezentatívny pre určenie celkovej štruktúry skla. Prídavkom LiCl pri danom pomere O/B sa znižuje transformačná teplota a hustota, štruktúra sa systematicky zoslabuje a „rozpína“. Pretože chloridové ióny, ktoré vstupujú do štruktúry intersticiálne, sú pomerne veľké ($r_{\text{Cl}} = 0,18 \text{ nm}$) a záporne nabité, je veľmi ťažké si predstaviť, ako sa štruktúra prispôbuje týmto iónom bez významnej reorganizácie.

Za prvé je nutné uvažovať vplyv veľkosti aniónu Cl^- . Prídavok intersticiálnych iónov do štruktúry musí mať za následok zvýšenie hustoty materiálu. Po počiatočnom zaplnení intersticiálnych polôh veľkými aniónmi Cl^- musí ďalší prídavok intersticiálnych iónov vyvolať prebudovanie celej štruktúry. Prebudovanie je indikované neočakávaným znížením hustoty pri ďalšom prídavku LiCl . Ďalej je potrebné uvažovať možné elektrostatické interakcie, ktoré tiež môžu zohrať významnú úlohu pri prebudovávaní štruktúry skla za prídavku LiCl . Z jednoduchých elektrostatických úvah je zrejme, že záporne nabité ióny Cl^- sa budú usadzovať ďaleko od záporne nabitých tetraédrov $[\text{BO}_4]$. Dá sa predpokladať, že táto tendencia bude ešte zosilnená vplyvom veľkosti aniónu Cl^- . Predpoklad o vzájomnej výlučnosti aniónov Cl^- a $[\text{BO}_4]$ v súlade s predpokladom nemennosti počtu $[\text{BO}_4]$ pri konštantnom pomere O/B umožnili navrhnúť štruktúrne modely, ktoré prinajmenšom kvalitatívne vysvetľujú pozorované zmeny transformačnej teploty a hustoty.

Na obr. 10a je schematicky znázornená štruktúra skla $\text{LiCl-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ s relatívne nízkym obsahom alkálií. Li^+ ióny zavedené vo forme Li_2O sa ukladajú do intersticiálnych polôh blízko tetraédrom $[\text{BO}_4]$ tak, aby sa zachovala neutralita. LiCl obsadzujú zvyšný počet intersticiálnych polôh, v blízkosti ktorých nie je prítomný žiaden tetraéder $[\text{BO}_4]$.

Schematické znázornenie štruktúry s vysokým obsahom LiCl je uvedené na obr. 10c. Je potrebné poznamenať, že zmena štruktúry nevyvoláva fázovú separáciu. Vytvárajú sa polyborátové jednotky so spojeným tetraédrom $[\text{BO}_4]$ (napr. diborátové skupiny).

Ukázalo sa, že transportné schopnosti iónov Li^+ sú silne závislé na obsahu LiCl . Elektrická vodivosť sa rádovo zvyšuje a aktivačná energia klesá so zvyšovaním obsahu LiCl pri konštantnom pomere O/B. Rozhodujúcim faktorom je pravdepodobne vysoký nárast počtu možných polôh pre Li^+ ióny, ktoré znižujú efektívne vzdialenosti preskokov i výšku aktivačnej bariéry [35]. Je však nutné poznamenať, že pri vysokých celkových obsahoch Li^- sa efekt LiCl znižuje [40]. Uvedené výsledky sú v rozpore s výsledkami IČ a Ramanovej spektroskopie, ktoré nezaznamenali významný rozdiel v štruktúre dvojzložkových a trojzložkových skiel.



Obr. 10. a) Dvojrozmerná schematická štruktúra skla systému $LiCl-Li_2O-B_2O_3$ pri relatívne malom obsahu alkálií. Ternárne sklá sa líšia od binárnych ďalšími intersticiálnymi polohami, ktoré nesusedia s tetraédrami $[BO_4]$ a sú obsadené iónmi Li^{+} a Cl^{-} ; b) schéma štruktúry skla v binárnom systéme s vysokým obsahom alkálií; c) sklo s vysokým obsahom $LiCl$. Tetraédre $[BO_4]$ sa zhlukujú do jednotiek typu diborátov, čím vytvárajú intersticiálne polohy bez priliehlych tetraédrov $[BO_4]$, ktoré sú vhodné na obsadzovanie iónmi Cl^{-} . [41].

Okrem sústavy $\text{LiCl—Li}_2\text{O—B}_2\text{O}_3$ sa skúmala vodivosť ďalších sústav s obsahom Li^+ vodivých iónov, napr.: $\text{Li}_2\text{O—CaO—B}_2\text{O}_3$ [34]; $\text{MF—M}_2\text{O—Al(PO}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K, Cs}$) [23, 43]; $\text{B}_2\text{O}_3\text{—Li}_2\text{O—Li}_2\text{SO}_4$ [34]; $\text{LiPO}_3\text{—LiX}$ ($\text{X} = \text{I, Br, Cl}$) [22]; $\text{B}_2\text{O}_3\text{—Li}_2\text{O—Li}_3\text{PO}_4$ [34]; $\text{MX—M}_2\text{O—B}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Li, Ag; X} = \text{Cl, I}$) [44]; $\text{Li}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$ [45].

2.3. Cu^+ , Na^+ , K^+ a aniónovo vodivé sklá

Najväčšia pozornosť sa doposiaľ venovala skleným elektrolytom s Li^+ a Ag^+ iónovou vodivosťou. V poslednom čase sa však začali intenzívnejšie skúmať aj sklené elektrolyty s Cu^+ iónovou vodivosťou, najmä ako náhrada za elektrolyty obsahujúce deficitný kov — striebro.

Značný problém predstavuje príprava skla, pri ktorej sa Cu^+ veľmi ľahko oxiduje na dvojmocnú meď, dokonca často dochádza k spontánnemu rozkladu na Cu^0 a Cu^{2+} . Prítomnosť medi v dvoch oxidačných stavoch spôsobuje, že prevládajúcou zložkou vodivosti je elektrónový príspevok [46]. Je dokázané, že vysoký obsah P_2O_5 má silnú tendenciu udržať ióny Cu^+ v jednomocnej forme. Z toho vyplýva, že fosfátové sklá sú vhodnou bázou pre Cu^+ vodivé sklá. Tieto sklené elektrolyty majú vodivosť o dva rády nižšiu ako ich Ag^+ analógy. Najlepšie je preskúmaný systém $\text{Cu}_2\text{O—P}_2\text{O}_5\text{—CuI}$ [47]. Je pozoruhodné, že pre určité chemické zloženia sú pri nižších teplotách lepšími vodičmi Ag^+ iónové elektrolyty, zatiaľ čo pri vyšších teplotách sú lepšími vodičmi Cu^+ iónové elektrolyty. $0,5\text{CuI—0,5(Cu}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5)$ sklo je dokonca najlepším fosfátovým sklom s rýchlym prenosom iónov. Stručný prehľad trojzložkových systémov obsahujúcich Cu_2O a rôzne halogenidy uviedol vo svojom patente Bartholomew [48]. Je zrejmé, že Cu^+ vodivé sklené elektrolyty sa javia ako veľmi progresívne materiály hlavne pri zvýšených teplotách, kde prevyšujú i systémy s Ag^+ iónovou vodivosťou.

Správanie borosilikátových medných skiel pri ožiarení γ lúčmi skúmal Tawansi [49]. Zistil, že vodivosť neožiarených skiel je iónová, zatiaľ čo po ožiarení dochádza k prelínaniu iónovej a elektrónovej zložky vodivosti.

Ďalšou rozsiahlou skupinou sú Na^+ a K^+ iónovo vodivé sklá. V poslednom čase sa im však nevenuje taká pozornosť, lebo vodivosti sú o niekoľko rádov nižšie ako u Ag^+ i Li^+ vodivých skiel. Skúmali sa sústavy: $\text{K}_2\text{O—B}_2\text{O}_3$ [34]; $\text{NaCl—Na}_2\text{O—B}_2\text{O}_3$ [42]; $\text{B}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O—Na}_2\text{SO}_4$ [50]; $\text{Na}_2\text{O—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ [51].

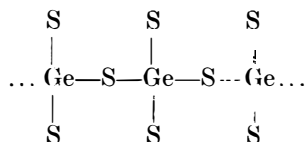
Je potrebné sa zmieniť i o skupine aniónových vodičov. Informácie o aniónovej vodivosti v sklách sa ohraničujú na transport iónov F^- vo fluorozirkóniových sklách. Študovali sa napríklad sústavy $\text{ZrF}_4\text{—BaF}_2\text{—ThF}_4$, $\text{ZrF}_4\text{—BaF}_2\text{—NaF}$, pričom bolo stanovené, že prevodové číslo fluóru je približne jedna. Vodivostné maximum je $7,1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (pri 200°C) pre sklo z prvej sústavy [23].

2.4. Sklené elektrolyty na báze sulfidov

V poslednom čase bola pripravená celá rada iónovo vodivých skiel na báze sulfidov.

Najčastejšie študovanou je dvojzložková sústava $\text{M}_2\text{S—GeS}_2$ ($\text{M} = \text{Li, Na, Ag}$) [52—54]. Štruktúra týchto skiel sa študovala Ramanovou spektroskopiou. Porovnanie spektra skla so spektrom kryštalickej látky toho istého zloženia dokazuje, že obe štruktúry sú tvorené rovnakými štruktúrnymi jednotkami.

Štruktúru tvorí sieť tetraédrov $[\text{GeS}_4]$. Refazec pre sústavu zloženia $\text{Li}_2\text{S—GeS}_2$ vyzerať takto



Obdobné spektrá a štruktúru vykazujú i sklá zloženia $\text{Na}_2\text{S—GeS}_2$ a $\text{Ag}_2\text{S—GeS}_2$. Vodivosť najlepších skiel tohoto zloženia dosahuje hodnotu $1,35 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pre sklo zloženia 0,45 GeS_2 —0,55 Ag_2S [54]. Žabrev [55] študoval sklá v systéme $\text{As}_2\text{S}_3\text{—Ag}_2\text{S}$. Arzén so sírou tvorí tetraédre, ktoré atómy striebra „zväzujú“ do dvojrvtiev. Vo vnútri vrstiev sú väzby iónovo-kovalentného charakteru, medzi vrstvami sú väzby Van der Waalsovho typu. Pozornosť sa venovala aj ďalším sústavám, napr. $\text{Na}_2\text{S—SiS}_2$, $\text{Na}_2\text{S—GeS}_2$, $\text{Na}_2\text{S—P}_2\text{S}_5$ [56]. Vodivosť týchto skiel je však o 3—5 rádov nižšia ako u skiel $\text{Ag}_2\text{S—GeS}_2$.

Z trojzložkových sústav pútajú najväčšiu pozornosť systémy odvodené od dvojzložkových zavedením halogenidu kovu (najčastejšie AgI a LiI). Z meraní elektrickej vodivosti rôznych skiel vyplýva, že prídavok halogenidu spôsobuje podstatné zvýšenie vodivosti; úmerne k tomu sa znižuje aktivačná energia vodivostného procesu. Vodivosť sa zvyšuje s polarizovateľnosťou halogenidového aniónu v rade $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ [57]. Ramanove spektrá sústavy $\text{GeS}_2\text{—Li}_2\text{S—LiI}$ ukazujú, že halogenidová soľ nemá ani pri vysokých koncentráciách vplyv na štruktúru sulfidovej makromolekulovej siete [52]. Porovnaním Ramanových spektier sústav $\text{Li}_2\text{S—P}_2\text{S}_5$ a $\text{LiI—Li}_2\text{S—P}_2\text{S}_5$ sa zistilo, že prídavok LiI nevyvoláva žiadnu podstatnú zmenu modifikácie sklenej štruktúry. Tento predpoklad podporujú aj údaje získané pri meraní T_g . Štruktúra je tvorená bipyramídami $\text{P}_2\text{S}_5^{4-}$ [58].

Sulfidové sklá vykazujú podstatne vyššie vodivosti ako korešpondujúce oxidové sklá, v najlepšom prípade až o tri rády.

Štruktúrne modely uvedené v tomto prehľade sú zatiaľ len dohadmi, pretože podrobné poznatky týkajúce sa štruktúr na väčšie vzdialenosti nie sú zatiaľ dostupné. Poznatky o štruktúre sú však nevyhnutné pre úplné pochopenie vodivostného mechanizmu v skle. Štúdiu štruktúry sklenených elektrolytov je preto potrebné venovať v budúcnosti zvýšenú pozornosť.

3. PRÍPRAVA SKIEL S RÝCHLYM PRENOSOM IÓNOV

Najstabilnejšou formou pevného stavu sú kryštály. Preto je základným problémom prípravy a praktického použitia tuhých sklenených elektrolytov ich obmedzená stabilita, ktorá sa prejavuje obtiažnou tvorbou, rizikom odsakelnenia alebo kryštalizáciou skla [59]. Sklo má vyššiu voľnú energiu ako kryštalická forma, preto je zrejma snaha taveniny prejsť do stabilnejšieho kryštalického stavu. Stručný pohľad na sklotvornosť podáva vo svojich prácach Uhlmann [60, 61]. Predmetom jeho skúmania nie je skutočnosť, či daný materiál tvorí sklo, ale skôr ako rýchlo musíme danú sklovinu ochladzovať, aby sa nevyskytla zistiteľná kryštalizácia. Pre použité experimentálne podmienky prípravy skiel nebudú teda určujúcimi hranice zloženia, v ktorých sklo vzniká (oblasť sklotvornosti), ale rýchlosť chladenia, ktorá umožní pre danú sústavu zabrániť kryštalizácii.

Z tohoto pohľadu sa treba pozerať aj na pracovné postupy používané pri príprave sklenených elektrolytov. Proces prípravy skiel môžeme rozdeliť na tri na seba nadväzujúce etapy:

— proces homogenizácie a tavenia daného východiskového zloženia, ktorý so sebou prináša i problémy spojené s tepelnou históriou skloviny,

— mechanický transport taveniny medzi miestom tavenia a miestom riadeného ochladzovania,

— vlastný proces chladenia (vrátane určenia istej dolnej teploty, pod ktorou už difúzne procesy prebiehajú zanedbateľnou rýchlosťou a nemôžu tak ohroziť „stálosť“ nekryštalickej fázy).

Je zrejmé, že pre úspešné zvládnutie prípravy nekryštalických látok, obzvlášť u neklasických systémov, je rozhodujúce dosiahnutie optimálnej (a často maximálnej) rýchlosti prechodu cez určitú kritickú teplotnú oblasť, kde má sklovina najväčšiu snahu kryštalizovať. Nemenej dôležitá je však i predchádzajúca etapa, t. j. získanie homogénnej skloviny dostatočnej tekutosti [62]. Homogenitu možno zvýšiť miernym prehriatím alebo miešaním skloviny.

Vyparovanie niektorých zložiek skloviny spôsobuje zmenu jej chemického zloženia, čo môže mať za následok zmenu štruktúry a tým aj vlastností konečných produktov. Straty je možné minimalizovať skrátením doby tavenia alebo prikrytím kelímku, čím sa udržiava rovnováha medzi sklovinou a jej parami. Značné prehriatie môže spôsobiť výrazné ochudobnenie skloviny o najprchavejšiu zložku a tým i výraznú zmenu chemického zloženia.

3.1. Klasické metódy prípravy

Klasické metódy chladenia skloviny sa uplatňujú predovšetkým u systémov, u ktorých nie je nutná extrémna rýchlosť chladenia. Metódy umožňujú získanie masívnych vzoriek, ktoré možno ďalej opracovávať. Rýchlosť chladenia sa pohybuje v rozmedzí 10^{-2} — 10^2 Ks $^{-1}$. Možno sem zaradiť tieto postupy:

a) odlievanie do foriem,

b) odlievanie na rovnú plochu,

c) liatie skloviny medzi rovnobežné dosky.

Metódy a), b) umožňujú jednostranné chladenie taveniny, čo má za následok tvorbu nerovnakých povrchov a vznik gradientov vo vzorke. Tieto nedostatky čiastočne odstraňuje metóda c). Odliate vzorky sa spracúvajú tepelne v chladiacej peci, pričom sa odstraňujú nežiadúce napätia [63].

3.2. Metódy rýchleho chladenia

Tvorba skleného stavu daného materiálu je podmienená dosiahnutím kritickej rýchlosti ochladzovania skloviny, pri ktorej nedochádza k pozorovateľnej tvorbe kryštalickej fázy. Kritické rýchlosti chladenia nie sú experimentálne prístupné a sú odhadované prostredníctvom vzťahov pre rýchlosť homogénnej nukleácie a pre rast kryštalických zárodkov [60, 61]. Vzťahy však obsahujú rad zjednodušení, naviac nie všetky veličiny, ktoré v nich vystupujú, sú vzhľadom k zložitej experimentálnej prístupnosti dostatočne spoľahlivé.

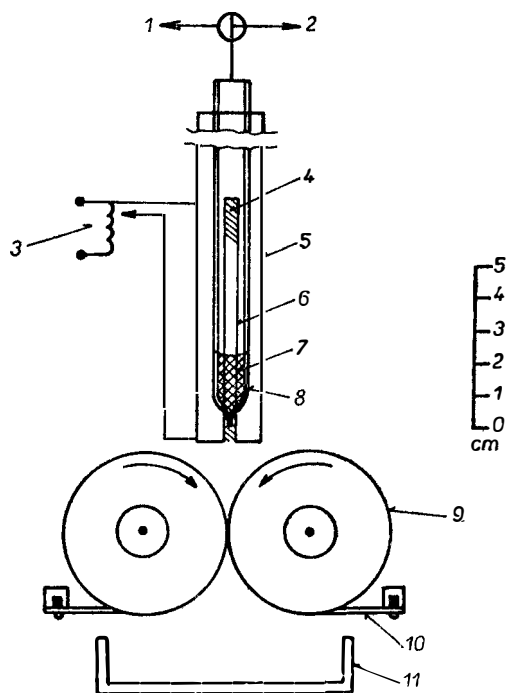
Odhady celého radu autorov sa zhodujú v tom, že pri použití diskontinuálnych metód rýchleho chladenia je možné dosiahnuť maximálne rýchlosti chladenia až 10^{10} Ks $^{-1}$ a pri kontinuálnom chladení až 10^7 Ks $^{-1}$.

Najúčinnejším sa ukázal taký spôsob ochladzovania, kde sklovina odovzdáva svoje teplo vedením priamym stykom s pevnou podložkou. Podložka musí byť dobrý vodič tepla (nejlepšie meď), povrchový súčiniteľ prestupu tepla medzi 2 až 20×10^5 W m $^{-2}$ K $^{-1}$ umožňuje dobrý tepelný kontakt s taveninou. Zoxidovaný povrch je možným zdrojom heterogénnej nukleácie [62].

Metódy môžeme rozdeliť podľa rôznych hľadísk, hlavnými sú však delenia

na kontinuálne či diskontinuálne a na jednostranné či obojstranné metódy chladenia. Je zrejmé, že napr. u jednostranného chladenia dochádza k tvorbe nerovnakých povrchov s výraznými gradientami naprieč hrúbkou vzorky, ale je po konštrukčnej stránke so zretefom na kontinuálnu produkciu pások jednoduchšie.

Často používanou sa stala metóda vystreľovania vzorky vodorovne proti zvislej doske. Rýchlosť chladenia sa pohybuje od 10^6 do 10^{10} K s⁻¹. Nevýhodou metódy je zlá kvalita vzorky. Kvalitnejšiu vzorku o nastaviteľnej hrúbke je možné pripraviť metódou piestu a nákovy. Rýchlosť chladenia je o niečo nižšia než u predchádzajúcej metodiky (10^5 až 10^9 K s⁻¹). Z kontinuálnych metód je obľúbená metóda chladenia na rotujúcom valci. V súčasnej praxi je najpoužívanejším spôsobom ochladzovania skloviny metóda chladenia medzi dvoma rotujúcimi valcami, rýchlosť chladenia sa pohybuje okolo 10^7 K s⁻¹ [4]. Pri kontinuálnej produkcii pások je dôležitá synchronizácia otáčok oboch valcov. V poslednom čase bolo navrhnutých viacero experimentálnych usporiadaní s chladením systémom dvoch valcov [31, 65, 66—68]. Na obr. 11 je usporiadanie navrhnuté Nassauom [65].



Obr. 11. Zariadenie na rýchle chladenie skloviny [65]; 1 — tlakové potrubie, 2 — vytváranie podtlaku, 3 — striedavý zdroj prúdu odporový ohrev, 4 — vyznačená časť odporového ohrevu, 5 — trubica pece, 6 — priezorové okienko, 7 — tavenina, 8 — kremenná trubica, 9 — oceľové valce, 10 — stierač, 11 — zberná nádoba.

Okrem elektrického ohrevu ampule sa často používa vysokofrekvenčný spôsob ohrevu. Doba tavenia sa tým skráti na minimum. Dôležitou otázkou je zabezpečenie taveniny pred predčasným výtokom. Vedľa klasického usporiadania diery v dne kelímku vybaveného odnímateľnou zátkou sú najčastejšie spôsoby založené na kapilárnej sile (čo obmedzuje veľkosť priemeru trubičky na výtok), alebo je

výtoková trubička dostatočne dlhá, čo umožní vychladnutie prechádzajúcej skloviny a jej zatuhnutie, dodatočným zahriatím trubičky sa zatuhnutá tavenina odstráni. Vzhľadom na skutočnosť, že metóda poskytuje účinné chladenie len v mieste priamkového dotyku valcov, je hrúbka vrstvy obmedzená na desiatky μm (10–50 μm). Šírka fólií sa pohybuje okolo 20 mm. Prítomnosť kryštalickej fázy v pripravených filmoch je možné overiť rtg difrakčnou analýzou.

Metódy rýchleho chladenia umožňujú prípravu skiel, ktoré sa vyznačujú vysokými kryštalizačnými rýchlosťami. Metódy tiež rozširujú spektrum potenciálnych chemických zložení skiel i za hranice bežnej sklotvornosti príslušných systémov.

3.3. Metóda sól—gél

Metóda sól—gél využívaná pri príprave skiel vyvolala v poslednej dobe zvýšený záujem. Metóda sa často používa pri príprave sklených prípravkov bez tavenia. Technika nebola aplikovaná len na prípravu skiel s jednoduchým zložením (napr. SiO_2), ale neskôr aj na prípravu multikomponentných oxidových skiel [69]. Výhodou chemickej stránky procesu je, že požadované multikomponentné sklá môžu byť pripravené s definovanými, vopred zvolenými vlastnosťami a zvoleným chemickým zložením. Druhý významný aspekt sa týka štruktúrnych zmien. V literatúre [70] je ukázané, že tvorba skiel polykondenzáciou umožňuje zavedenie štruktúrnych zmien bez zmeny zloženia. Tu je podstatná výhoda oproti tvorbe skla tavením, kde nie je možné dosiahnuť kontrolovanú zmenu štruktúrnych parametrov. Možnosť získania extrémne čistého produktu je tretia výhoda. Východiskové materiály pre sól—gél sú totiž alkoxidy alebo ich produkty, ktoré môžu byť podrobené vysokočistiacim operáciám, napr. destilácii, kryštalizácii alebo elektrolyze. So skutočnosťou, že teplota prípravy skiel z gélov je nižšia ako transformačná teplota príslušného produktu, úzko súvisia ďalšie výhody [71]:

- minimalizácia strát vyparovaním,
- vylúčenie separácie fáz,
- vylúčenie kryštalizácie.

Posledné dve výhody spolu s možnosťou prípravy skiel mimo oblasť bežnej sklotvornosti sú rozhodujúcimi faktormi pri príprave sklených elektrolytov.

3.4. Metódy prípravy založené na depozícii

Štandardnú naparovaciu metódu použil Ito [39] na depozíciu filmov Li_2O — B_2O_3 . Práškové materiály (Li_2O a LiBO_2 v príslušných mólových pomeroch) boli dokonale zhomogenizované. Filmy boli vytvorené naparovaním malých množstiev zmesi ($\sim 2\text{ g}$) vo volfrámovej lodičke na sklené substráty pri izbovej teplote. Depozičná rýchlosť bola 3–8 $\mu\text{m s}^{-1}$ vo vákuu $5 \times 10^{-4}\text{ Pa}$. Príbuzné techniky (tepelné naparovanie, okamžité naparovanie a vysokofrekvenčné rozprašovanie) použil Minami na prípravu Ag^+ sklených elektrolytov [72]. Spomedzi týchto sa ukázala najvýhodnejšou metóda okamžitého naparovania (tzv. metóda „flash“).

Efektívna rýchlosť „chladenia“ pri postupnom ukladaní atómov z plynnej fázy sa odhaduje na 10^{13} až 10^{15} K s^{-1} [64].

3.5. Príprava sulfidových skiel

Na prípravu sulfidových sklených elektrolytov boli vypracované špeciálne postupy, ktoré zaručujú špecifické podmienky nevyhnutné pre ich prípravu. Najdôležitejšou a nevyhnutnou podmienkou prípravy je zabezpečenie neoxidačnej atmosféry.

Východiskovými materiálmi pri syntéze môžu byť:

- a) elementárne prvky [73–75],

b) sulfidy [53, 76],

c) zmes sulfidov a elementárnych prvkov [57].

Východiskové materiály sa v príslušnom pomere zmiešajú a dokonale zhomogenizujú. Potrebné množstvo zmesi sa naplní do kelímku z amorfneho uhlíka, ktorý sa vloží do kremennej trubice. Je výhodné robiť tieto operácie v suchom boxe, aby sa zamedzilo nežiadúcim vplyvom atmosferickej vlhkosti a kyslíku [77]. Neoxidačná atmosféra sa dá v systéme zabezpečiť v podstate dvoma spôsobmi:

a) vytvorením vákuu v trubici [52, 56],

b) vytvorením inertnej atmosféry [77].

Spočiatku je výhodné zabezpečiť dynamické vákuum alebo zvýšený prietok inertu, aby sa zo zmesi odstránili zvyšky naadsorbovaných plynov. Trubica sa vloží do vertikálnej pece a vzorka sa spracúva zvoleným teplotným režimom. Teplota a čas spracovania sú závislé na chemickom zložení surovinovej zmesi. Utavené sklá sa chladia buď postupne na vzduchu, alebo ponorením trubice do chladiaceho média (spravidla voda alebo vodný roztok soli). Sklá sa potom temperujú pri teplote 20—30 °C pod transformačnou teplotou, aby sa odstránili napätia vzniknuté pri chladení. Mnohé sulfidové sklá sú hygroskopické (najmä obsahujúce Li^+ ióny), preto je potrebné uchovávať ich v suchom prostredí. Sklá je možné ďalej mechanicky opracovávať (rezať, brúsiť, leštiť) a pripravovať tak na ďalšie použitie.

4. VYUŽITIE SKIEL S RÝCHLYM PRENOSOM IÓNOV

Výskum v oblasti sklených elektrolytov sa v súčasnosti orientuje na získanie skiel s vysokou iónovou vodivosťou. Vývoj palivových článkov v 70-tych rokoch podnietil záujem o konštrukciu primárnych a sekundárnych zdrojov energie. Premena a skladovanie energie elektrochemickým spôsobom dosahuje účinnosť okolo 90 %, v porovnaní s 20—30 %-nou účinnosťou Carnotovho cyklu. Výhodou týchto zariadení je tiež čistota a nehučnosť prevádzky [78].

4.1. Elektrochemické zdroje elektrickej energie

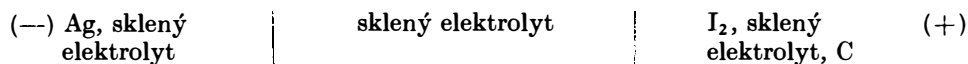
Požiadavky kladené na batérie možno zhrnúť v nasledujúcom krátkom prehľade:

1. Vysoká špecifická energia
 - vysoké napätie článku
 - nízka ekvivalentná hmotnosť
 - nízky vnútorný odpor
 - rýchle reakcie
2. Dlhá životnosť
 - nízke korózne rýchlosti
 - reverzibilné reakcie
 - zanedbateľné rýchlosti vedľajších reakcií
3. Nízka cena
 - nenáročné materiály
 - jednoduchý spôsob výroby
 - vysoká účinnosť
 - nenáročná údržba

Z prehľadu vyplývajú vysoké nároky na všetky konštrukčné časti batérie; na elektrolyt i elektródy. Elektróda je miestom v refazci elektrickej vodivosti, kde vodivosť mení svoju podstatu z iónovej na elektrónovú. Táto zmena sa môže odohrávať ako diskontinuita na hranici fáz alebo ako postupná zmena v jednofázovom materiáli. V prvom prípade sa jedná o lokalizovanú elektródu, v druhom prípade hovoríme o delokalizovanej elektróde. Pochopenie procesov prebiehajúcich na elektró-

dach je veľmi dôležité pre výber vhodného elektrolytu a elektród a tým úspešnú funkciu batérie [79].

V posledných rokoch bolo navrhnutých viacero typov primárnych článkov s využitím sklenených elektrolytov. Minami [2] navrhol článok typu

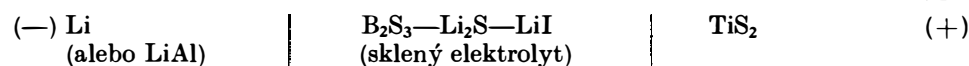


Anóda (strieborný prášok) a vrstva elektrolytu boli zlisované do formy tablety o priemere 13 mm. Katódová zmes jódu a uhlíkových sadzí (hmotnostný pomer 4 : 1) boli oddelene lisované do tablet. Článok bol zatavený epoxidovou živicom potom, čo boli tablety tesne spojené skrutkovým svorníkom. Hodnota napätia v článku dosiahla 687 mV a zostala konštantná aj po 30 dňoch. Článok so skleným elektrolytom 75 AgI—25 AgMoO₄ pracoval pri 25 °C pri konštantnom prúde 0,2 mA 2 300 minút a pri 0,5 mA 840 minút.

Ďalší primárny článok bol navrhnutý v Dow Chemical Company [80]. Sklený elektrolyt zloženia Na₂O—B₂O₃—0,16 NaCl—0,2 SiO₂ je tu v podobe dutých vlákien s vnútorným priemerom 50 μm a vonkajším priemerom 80 μm. Tavený sodík vložený dovnútra vlákien slúži ako anóda, zatiaľ čo tavenina S—Na₂S pôsobí ako katóda. Hliníková fólia slúži ako katódový konektor. Článok, ktorého napätie dosahuje 2,08 V, obsahuje niekoľko tisíc takýchto vlákien (okolo 2 000 pre článok 6 Ah a okolo 13 000 pre článok 40 Ah). Odpor použitého skla je pomerne vysoký (10⁴ Ω cm), ale tenké steny kapilár poskytujú potrebnú úroveň vodivosti.

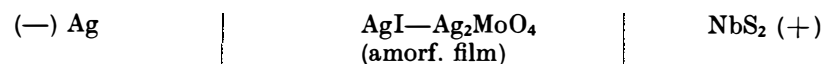
Dôležitou otázkou je schopnosť elektrolytu odolávať korozívnemu vplyvu reaktantov. Mnoho sklenených elektrolytov vykazuje požadovanú úroveň vodivosti, avšak táto rýchlo klesá pri expozícii v reaktívnom prostredí, čím vlastne nie je splnené kritérium stability [81]. Stabilite elektrolytov v korozívnom prostredí elektród (hlavne Li, Na, S) venovali pozornosť vo svojich prácach Barsoum [82] a Ingram [83, 84].

S úspechom bolo skonštruovaných niekoľko sekundárnych článkov s tuhým elektrolytom. Spočiatku bol ich vývoj ohraničený buď nízkou iónovou vodivosťou elektrolytu, alebo čiastočne elektrónovou vodivosťou. Posledné výskumy ukázali, že sklený elektrolyt B₂S₃—Li₂S—LiI s Li⁺ iónovou vodivosťou má pri 25 °C vodivosť 2 × 10⁻³ Ω⁻¹ cm⁻¹. Okrem toho sa vyznačuje vysokou elektrochemickou stabilitou (4,5 V) a veľmi nízkou elektrónovou vodivosťou (menej ako 10⁻⁹ Ω⁻¹ cm⁻¹). Podobné charakteristiky majú aj elektrolyty zloženia P₂S₅—Li₂S—LiI a GeS₂—Li₂S—LiI [85]. Menetrier [85] skonštruoval článok typu



Použil rôzne typy kladných elektród (TiS₂ v spojení so sklom alebo kvapalným elektrolytom; LiAl, Li a Li v spojení s TiS₂ použil ako záporné elektródy). Najvýhodnejšou kladnou elektródou sa ukázala elektróda TiS₂ + kvapalný elektrolyt (napr. 1M LiClO₄ v propyléne), ktorá umožňuje migráciu lítia vo všetkých smeroch.

Minami [86] skonštruoval sekundárny článok



ktorého napätie sa pohybovalo od 350 do 390 mV. Zopakoval viacero cyklov nabitie—vybitie, pričom sa nepozorovala žiadna degradácia článku. Sklený elektrolyt zloženia 60 AgI—40 Ag₂MoO₄ pripravený okamžitým naparovaním mal vodivosť 2 × 10⁻² Ω⁻¹ cm⁻¹.

4.2. Iné aplikácie

Väčšina skiel s rýchlym prenosom iónov bola identifikovaná v posledných desiatich rokoch. Mnohé vykazujú charakteristiky, ktoré markantne rozširujú potenciálne aplikácie týchto materiálov. Možnosti ich širšieho použitia úzko súvisia s bližším pochopením ich chemických, elektrochemických, tepelných a mechanických vlastností. Spektrum aplikácií sa ďalej rozšíri ak vezmeme do úvahy možnosť tvorby tenkých fólií a vlákien.

V súčasnosti sa sklené elektrolyty hojne využívajú ako konštrukčné prvky v paliiových článkoch. Skutočnosť, že prevodové čísla iónov sa väčšinou blížia k jednotke sa často využíva pri separácii iónov (selektívne iónové membrány) a na meranie aktivít daných iónov v zložitejších sústavách. Široké je i použitie slaboprúdových prvkov na báze sklenených elektrolytov, ako napr. coulometre, časové spínače, kondenzátory, atď.

Budúce aplikácie budú prevažne využívať jednu alebo obe hlavné charakteristiky tuhých elektrolytov:

- a) schopnosť elektrochemického prenosu hmoty (Faradayov zákon),
- b) schopnosť elektrochemického sledovania aktivít (Nernstov zákon) [78].

Tieto sklá budú používané pri skúmaní základných kinetických a termodynamických vlastností materiálových systémov. Do popredia tiež vystupuje vývoj nových

Tabuľka II

Prehľad vodivosti a aktivačných energií niektorých iónovo vodivých skiel (Aktivačné energie sú určené zo vzťahu $\sigma = A \exp(-E_a/RT)$)

Zloženie skla	Vodivosť $\sigma_{25^\circ\text{C}} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	Aktivačná energia E_a (eV)	Poznámka
AgI—Ag ₂ SeO ₄	3×10^{-2}	0,20	Sklá s najvyššími hodnotami Ag ⁺ iónovej vodivosti
AgI—Ag ₄ P ₂ O ₇	$1,8 \times 10^{-2}$	0,23	
AgI—Ag ₂ CrO ₄	$1,5 \times 10^{-2}$	0,15	
AgI—Ag ₃ AsO ₄	$1,4 \times 10^{-2}$	0,20	
AgI—Ag ₂ MoO ₄	1×10^{-2}	0,22	
AgI—Ag ₂ O—B ₂ O ₃	$8,5 \times 10^{-3}$	0,28	Zámena halogenidového aniónu významne ovplyvňuje vodivosť
AgBr—Ag ₂ O—B ₂ O ₃	$2,6 \times 10^{-3}$	0,30	
AgCl—Ag ₂ O—B ₂ O ₃	$6,4 \times 10^{-4}$	0,31	
AgI—AgPO ₃	$1,5 \times 10^{-2}$	0,25	Cu ⁺ vodivé sklá sa najviac približujú Ag ⁺ vodivým sklám
CuI—CuPO ₃	5×10^{-3}	0,28	
Li ₂ O—Ta ₂ O ₅	5×10^{-6}	0,39	Sklá s najvyššími hodnotami Li ⁺ iónovej vodivosti
Li ₂ O—Li ₂ Cl ₂ —Li ₂ SO ₄ —SiO ₂ — —B ₂ O ₃	$3,3 \times 10^{-6}$	0,53	
Li ₂ O—LiCl—B ₂ O ₃	$3,2 \times 10^{-6}$	0,50	
B ₂ S ₃ —Li ₂ S—LiI	$1,7 \times 10^{-3}$	0,30	Najvodivejšie sklá na báze sulfidov
P ₂ S ₅ —Li ₂ S—LiI	$1,5 \times 10^{-3}$	0,31	
Na ₂ O—SiO ₂	2×10^{-7}	0,64	Sulfidové sklá sú vodivejšie ako korešpondujúce oxidové sklá
Na ₂ S—SiS ₂	$1,1 \times 10^{-5}$	0,43	
Ag ₂ O—P ₂ O ₅	$4,5 \times 10^{-7}$	0,52	
Ag ₂ S—P ₂ S ₅	8×10^{-6}	0,41	
ZrF ₄ —BaF ₂ —ThF ₄	$1,3 \times 10^{-10}$	0,79	Príklad aniónovo vodivých skiel
ZrF ₄ —BaF ₂ —YF ₄	$1,1 \times 10^{-9}$	0,65	

bateriových systémov pracujúcich pri teplote okolia s menšími rozmermi a vyššou energiou (súvisí to hlavne s možnosťou prípravy fólií a kapilár). Oblasťou s trochu nižšími nárokmi sú senzory, nevyžaduje sa taká vysoká hodnota vodivosti ako u batérií. Displeje, ktoré využívajú schopnosti sklenených elektrolytov prenášať ióny z jednej roviny do druhej, menia svoj kontrast alebo farbu.

Je pravdepodobné, že sklené elektrolyty si získajú ešte väčšiu popularitu, len čo sa ich vlastnosti stanú známejšími v širokom okruhu výskumných pracovníkov.

ZÁVER

Sklené elektrolyty môžeme vo všeobecnosti zaradiť medzi nové progresívne materiály. V súčasnosti dominuje snaha o prípravu skleneného elektrolytu s vysokou hodnotou vodivosti pri súčasných dobrých mechanických, tepelných a elektrochemických vlastnostiach. Nezodpovedanými otázkami stále zostávajú štruktúry sklenených elektrolytov na väčšie vzdialenosti a mechanizmus iónovej vodivosti. Detailné poznanie štruktúrnych parametrov by umožnilo vysvetliť vodivostný mechanizmus a iné javy ovplyvňujúce výslednú vodivosť. Výsledkom výskumu týchto problémov by mala byť možnosť prípravy skleneného elektrolytu požadovaných vlastností — výberom vhodného chemického zloženia a technologického spracovania.

Literatúra

- [1] McGeehin P., Hooper A.: *J. Mat. Science* 12, 1 (1977).
- [2] Minami T.: *Materials for Solid State Batteries*, Proceedings of the International Workshop (Edited by Chowdari and Radhakrishna), Singapore 2—6 June 1986, 169.
- [3] Ingram M. D., Moynihan C. T., Lesikar A. V.: *J. Non-Cryst. Solids* 38/39, 371 (1980).
- [4] Glass A. M., Nassau K.: *J. Appl. Phys.* 51, 3756 (1980).
- [5] Minami T.: *J. Non-Cryst. Solids* 73, 273 (1985).
- [6] Ingram M. D.: *J. Am. Ceram. Soc.* 63, 248 (1980).
- [7] Ingram M. D.: *J. Non-Cryst. Solids* 73, 247 (1985).
- [8] Kelly III J. F., Tomozawa M.: *J. Non-Cryst. Solids* 51, 345 (1982).
- [9] Bruce J. A., Ingram M. D., MacKenzie M. A.: *Solid State Ionics* 18/19, 410 (1986).
- [10] Button D. P., Tandon R. P., Tuller H. L., Uhlmann D. R.: *J. Non-Cryst. Solids* 42, 297 (1980).
- [11] Ravaine D.: *J. Non-Cryst. Solids* 73, 287 (1985).
- [12] Ravaine D.: *J. Non-Cryst. Solids* 49, 507 (1982).
- [13] Ingram M. D., Moynihan C. T.: *Phys. Chem. Glasses* 26, 132 (1985).
- [14] *Stekloobraznoje sostojanie — Električeskie svojsva i strojenie stekla*, Trudy III. Vsesojuznogo simpoziuma 16—18 mája 1972, Jerevan
- [15] Jain H., Downing H. L., Lee N.: *J. Non-Cryst. Solids* 64, 335 (1984).
- [16] Hyde J. M., Tomozawa M.: *Phys. Chem. Glasses* 27, 147 (1986).
- [17] Moynihan C. T., Lesikar A. V.: *J. Am. Ceram. Soc.* 64, 40 (1981).
- [18] Kone A., Reggiani J. C., Souquet J. L.: *Solid State Ionics* 9/10, 709 (1983).
- [19] Yoshiyagawa M., Tomozawa M.: *Solid State Ionics* 23, 271 (1987).
- [20] Mazzoldi P., Miotello A.: *J. Non-Cryst. Solids* 94, 175 (1987).
- [21] Miotello A., Mazzoldi P.: *J. Non-Cryst. Solids* 94, 181 (1987).
- [22] Mazzoldi P., Miotello A.: *J. Non-Cryst. Solids* 95/96, 897 (1987).
- [23] Tuller H. L., Button D. P., Uhlmann D. R.: *J. Non-Cryst. Solids* 40, 93 (1980).
- [24] Chiodelli G., Magistris A., Villa M.: *Mat. Res. Bull.* 17, 1 (1982).
- [25] Grant R. J., Ingram M. D., Turner L. D. S., Vincent C. A.: *J. Phys. Chem.* 82, 2838 (1978).
- [26] Minami T., Ikeda Y., Tanaka M.: *J. Non-Cryst. Solids* 52, 159 (1982).
- [27] Minami T., Shimizu T., Tanaka M.: *Solid State Ionics* 9/10, 577 (1983).
- [28] Minami T., Yamane A.: *Chemistry Express* 1, 567 (1986).
- [29] Hariharan K., Kaushik R.: *J. Mat. Science* 22, 3335 (1987).
- [30] Minami T.: *J. Non-Cryst. Solids* 56, 15 (1983).
- [31] Kulkarni A. R., Maiti H. S., Paul A.: *Mater. Lett.* 2, 534 (1984).
- [32] Levasseur A., Calés B., Réau J.—M., Hagenmuller P.: *Mat. Res. Bull.* 13, 205 (1978).
- [33] Button D. P., Mason L. S., Tuller H. L., Uhlmann D. R.: *Solid State Ionics* 9/10, 585 (1983).

- [34] Fusco A. F., Tuller H. L., Uhlmann D. R.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 60, 251 (1986).
- [35] Button D. P., Tandon R. P., Tuller H. L., Uhlmann D. R.: *Solid State Ionics* 5, 655 (1981).
- [36] Levasseur A., Brethous J.—C., Kbalá M., Hagenmuller P.: *Solid State Ionics* 5, 651 (1981).
- [37] Reau J. M., Levasseur A., Fouassier C., Cales B., Hagenmuller P.: *Demande de Brevet d'Invention N° 77 11376: Conducteurs Cationiques Amorphes du Litium (Patent Fra.)*.
- [38] Tatsumisago M., Minami T.: *Mat. Chem. Phys.* 18, 1 (1987).
- [39] Ito Y., Miyauchi K., Oi T.: *J. Non-Cryst. Solids* 57, 389 (1983).
- [40] Button D. P., Tuller H. L.: *Proc. of Int. Conf. on Transport-Structure Relations in Fast Ion and Mixed Conductors*, Risø National Lab., Denmark, Sept. 1985, 119.
- [41] Button D. P., Tandon R., King C., Veléz M. H., Tuller H. L., Uhlmann D. R.: *J. Non-Cryst. Solids* 49, 129 (1982).
- [42] Button D. P., Moon P. K., Tuller H. L., Uhlmann D. R.: *Glastechn. Berichte* 56K Bd. 2, 856 (1983).
- [43] Kulkarni A. R., Maiti H. S., Paul A.: *J. Mat. Science* 20, 1815 (1985).
- [44] Soagliotti M., Villa M., Chiodelli G.: *J. Non-Cryst. Solids* 93, 350 (1987).
- [45] Tatsumisago M., Hamada A., Minami T.: *J. Am. Ceram. Soc.* 66, 890 (1983).
- [46] Khawaja E. E., Khan M. A., Khan M. N., Li A. S. W., Hwang J. S.: *J. Mater. Sci. Lett.* 3, 593 (1984).
- [47] Liu Ch., Angell C. A.: *Solid State Ionics* 14, 257 (1984).
- [48] Bartholomew R. F., Dorfield W. G., Murphy J. A., Pierson J. E., Stooky S. D., Tick P. A.: *US Patent* 4, 226, 628 (Oct. 7, 1980).
- [49] Tawansi A., Dowediar H., Morsi M. M., Khairy S. A.: *J. Phys. Chem. Solids* 44, 961 (1983).
- [50] Zahir M., Olazcuaga R., Hagenmuller P., Cruége F., Couzi M.: *Mat. Res. Bull.* 17, 217 (1982).
- [51] Cathings R. M.: *J. Appl. Phys.* 52, 1116 (1981).
- [52] Carrette B., Robinel E., Ribes M.: *Glass Technol.* 24, 157 (1983).
- [53] Souquet J. L., Robinel E., Barrau B., Ribes M.: *Solid State Ionics* 3/4, 317 (1982).
- [54] Robinel E., Carrette B., Ribes M.: *J. Non-Cryst. Solids* 57, 49 (1983).
- [55] Žabrev B. A., Kazakova E. A.: *Fiz. Chim. Stekla* 8, 51 (1982).
- [56] Ribes M., Barrau B., Souquet J. L.: *J. Non-Cryst. Solids* 38/39, 271 (1980).
- [57] Wada H., Menetrier M., Levasseur A., Hagenmuller P.: *Mat. Res. Bull.* 18, 189 (1983).
- [58] Mercier R., Malugani J. P., Fahys B., Robert G.: *Solid State Ionics* 5, 663 (1981).
- [59] Flemr V., Hájek B.: *Chemické listy* 81, 696 (1987).
- [60] Uhlmann D. R.: *J. Non-Cryst. Solids* 7, 337 (1972).
- [61] Uhlmann D. R.: *J. Am. Ceram. Soc.* 66, 95 (1983).
- [62] Šesták J.: *Sklář a keramik* 28, 321 (1978).
- [63] Znášik P.: *Špeciálne sklá s rýchlym prenosom iónov (Práca ku kandidátskemu minimu), VŠCHT Praha* (1987).
- [64] Flemr V., Hájek B.: *Chemické listy* 81, 225 (1987).
- [65] Nassau K., Glass A. M., Grasso M., Olson D. H.: *J. Non-Cryst. Solids* 46, 45 (1981).
- [66] Nassau K., Wang Ch., Grasso M.: *J. Am. Ceram. Soc.* 62, 74 (1979).
- [67] Nassau K.: *J. Non-Cryst. Solids* 42, 423 (1980).
- [68] Yoshiyagawa M., Tomozawa M.: *J. Phys. (Paris) C9*, 411 (1982).
- [69] Brinker C. J., Scherer G. W.: *Ultrastructure Processing of Ceramic, Glasses, and Composites* (edited by L. L. Hench and D. R. Ulrich) 43—59, Wiley and Sons, New York 1984.
- [70] Yoldas B. E.: *J. Non-Cryst. Solids* 51, 105 (1982).
- [71] MacKenzie J. D.: *Non-Cryst. Solids* 48, 1 (1982).
- [72] Minami T., Kaneko H.: *Solid State Ionics* 17, 57 (1985).
- [73] Kawamoto Y., Nischida M.: *J. Non-Cryst. Solids* 20, 393 (1976).
- [74] Kawamoto Y., Nagura M., Tsuchihashi S.: *J. Am. Ceram. Soc.* 56, 289 (1973).
- [75] Vlasov Yu., Bychkov E. A.: *Solid State Ionics* 14, 329 (1984).
- [76] Carrette B., Maurin M., Ribes M., Duclot M.: *Solid State Ionics* 9/10, 655 (1983).
- [77] Sahami S., Shea S. W., Kennedy J. H.: *J. Electrochem. Soc.* 132, 985 (1985).
- [78] Tuller H. L., Barsoum M. W.: *J. Non-Cryst. Solids* 73, 331 (1985).
- [79] Kleitz M.: *Solid State Ionics* 3/4, 513 (1981).
- [80] Levine C. A.: *Applications of Solid Electrolytes*, JEC Press, New York 1980.
- [81] Veléz M. H., Tuller H. L., Uhlmann D. R.: *J. Non-Cryst. Solids* 49, 351 (1982).
- [82] Barsoum M. W., Tuller H. L.: *Solid State Ionics* 18/19, 388 (1986).
- [83] Ingram M. D., Keighren K.: *Solid State Ionics* 24, 111 (1987).
- [84] Hunter C. C., Ingram M. D.: *Phys. Chem. Glasses* 27, 51 (1986).
- [85] Menetrier M., Levasseur A., Delmas C., Audebert J. F., Hagenmuller P.: *Solid State Ionics* 14, 257 (1984).
- [86] Minami T.: *Materials for Solid State Batteries*, Proceedings of the International Workshop (Edited by Chowdari and Radhakrishna), Singapore 2—6 June 1986, 181.