



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΤΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΗΣ ΥΛΗΣ  
Ε.Ε.Ε.Τ.Σ.Υ.

---

**ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΗΜΕΡΙΔΑΣ**

**“ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΑΣΕΙΣ  
ΣΤΗΝ ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ  
ΤΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΗΣ ΥΛΗΣ”**

**Αθήνα, 1 Ιουνίου 1992**  
**Κεντρικό Κτίριο Πανεπιστημίου Αθηνών**

## ΥΠΕΡΙΟΝΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ, ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

**Ε.Ι. Καμίτσος**

Κέντρο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας

Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών

Βασ. Κωνσταντίνου 48, 11635 Αθήνα

*Η παρουσίαση αυτή αναφέρεται στις σύγχρονες εξελίξεις της επιστήμης και των τεχνολογικών εφαρμογών των υπερionτικών υλικών. Δίδονται παραδείγματα κρυσταλλικών, πολυμερών και άμορφων υπερionτικών υλικών και εξετάζεται η εξάρτηση της ionτικής τους αγωγιμότητας από τα χαρακτηριστικά της δομής τους. Γίνεται επίσης αναφορά σε χαρακτηριστικές εφαρμογές όπως συσσωρευτές, αισθητήρια αερίων και ηλεκτροχρωμικές διατάξεις.*

### 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ενώ τα περισσότερα στερεά είναι ionτικοί μονωτές, οι ερευνητικές προσπάθειες των τελευταίων τριάντα ετών οδήγησαν στην παρασκευή στερεών υλικών που χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά υψηλή ionτική αγωγιμότητα, και ελάχιστη έως μηδενική ηλεκτρονική αγωγιμότητα. Τέτοια στερεά ονομάζονται υπερionτικά, μπορούν δε να θεωρηθούν ως τα στερεά αντίστοιχα των υγρών ηλεκτρολυτών (τήγματα, ή διαλύματα αλάτων). Στη διεθνή βιβλιογραφία τα υπερionτικά υλικά απαντώνται με διάφορες ονομασίες όπως, solid electrolytes, fast ion conductors, και superionic conductors.

Παράλληλα με τα υπερionτικά υλικά, έχει αναπτυχθεί μία νέα κατηγορία υλικών τα οποία παρουσιάζουν μεικτή ionτική και ηλεκτρονική αγωγιμότητα, είναι δε γνωστά ως intercalation materials, ή mixed conductors.

Το πεδίο των υλικών υψηλής ionτικής αγωγιμότητας με ή χωρίς ηλεκτρονική αγωγιμότητα, γνωστό ως Solid State Ionics, έχει σήμερα ευρύτατα αναπτυχθεί και συγκεντρώνει το έντονο ενδιαφέρον επιστημόνων από τους χώρους της φυσικής, της χημείας και της επιστήμης των υλικών. Η ραγδαία ανάπτυξη των υλικών υψηλής ionτικής αγωγιμότητας οφείλεται στο γεγονός ότι παρουσιάζουν, εκτός από το καθαρά επιστημονικό ενδιαφέρον και φυσικοχημικές ιδιότητες κατάλληλες για ηλεκτροχημικές εφαρμογές. Ένας σημαντικός αριθμός βιβλίων και άρθρων ανασκόπησης, μερικά από τα οποία αναφέρονται εδώ (1-10), καλύπτει τις σημαντικότερες εξελίξεις στο πεδίο την τελευταία εικοσαετία.

Η ευρεία έκταση του πεδίου των υπερionτικών υλικών δεν επιτρέπει την επαρκή κάλυψη του στην σύντομη αυτή παρουσίαση. Για τον λόγο αυτό θα εξετασθούν επιλεκτικά ορισμένα παραδείγματα και βασικά χαρακτηριστικά των υπερionτικών υλικών, θα τονιστεί η εξάρτηση της ionτικής αγωγιμότητας από την δομή και θα παρουσιαστούν ορισμένες τεχνολογικές

εφαρμογές. Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά σε μία ιδιαίτερη κατηγορία υπερionτικών υλικών, των γυαλιών υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας.

## 2. ΤΥΠΟΙ ΥΠΕΡΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

Υψηλή ιοντική αγωγιμότητα είχε αρχικά παρατηρηθεί σε ορισμένα μονοκρυσταλλικά υλικά, τις τελευταίες όμως δύο δεκαετίες έχουν παρασκευασθεί κεραμικά (8), γυαλιά (9), όπως και μείγματα πολυμερών/αλάτων (2) και μονωτών/αλάτων (11) (Πίνακας 1) με εξαιρετικά υψηλή ιοντική αγωγιμότητα (Πίνακας 2). Αναφέρεται ενδεικτικά ότι το ισομοριακό μείγμα του μονωτού  $Al_2O_3$  και του ιοντικού αγωγού  $LiI$  παρουσιάζει αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου της τάξεως  $10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , η οποία είναι περίπου δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την αγωγιμότητα του καθαρού  $LiI$ . (11). Πιστεύεται ότι το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην ύπαρξη επιφανειακής αγωγιμότητας στην μεσεπιφάνεια των μικροκόκκων του  $LiI$  και  $Al_2O_3$ .

### ΠΙΝΑΚΑΣ 1. Τύποι Υπεριοντικών Υλικών και Φορείς Φορτίου

#### α) Υπεριοντικά Υλικά

Μονοκρύσταλλοι : 1,2,3 D κανάλια αγωγιμότητας

Κεραμικά

Γυαλιά

Μείγματα πολυμερών/αλάτων

Σύνθετα υλικά : μονωτές/άλατα

#### β) Συνήθεις Φορείς Φορτίου

Ιόντα αλκαλίων,  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $H^+$ ,

$O^{2-}$ ,  $F^-$

Σε ορισμένα μονοκρυσταλλικά υπερionτικά υλικά η αγωγιμότητα παρουσιάζει έντονη ανισοτροπία, όπως στο υλικό  $K_{1.54}Mg_{0.77}Ti_{7.23}O_{16}$  (ολλανδίτης) όπου η αγωγιμότητα είναι 1-D (15), και τις β-αλουμίνες (7) ή το  $Li_3N$  (16) όπου έχει παρατηρηθεί 2-D αγωγιμότητα. Στις περισσότερες περιπτώσεις κρυσταλλικών, όπως και στις υπόλοιπες κατηγορίες των υπερionτικών υλικών του Πίνακα 1, η ιοντική αγωγιμότητα είναι ισότροπη.

Στην Εικ.1 παρουσιάζεται η εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας από την θερμοκρασία για ορισμένα υπερionτικά υλικά (10). Γίνεται επίσης σύγκριση με ένα ισχυρό ηλεκτρολύτη (πυκνό  $H_2SO_4$ ), ένα τυπικό ηλεκτρολυτικό διάλυμα (0.1 M  $KCl$ ) και ένα γνωστό μονωτή σε θερμοκρασία δωματίου (κρυστ.  $NaCl$ ). Παρατηρείται ότι η αγωγιμότητα,  $\sigma$ , ακολουθεί μία τυπική Arrhenius εξάρτηση από την θερμοκρασία:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (1)$$

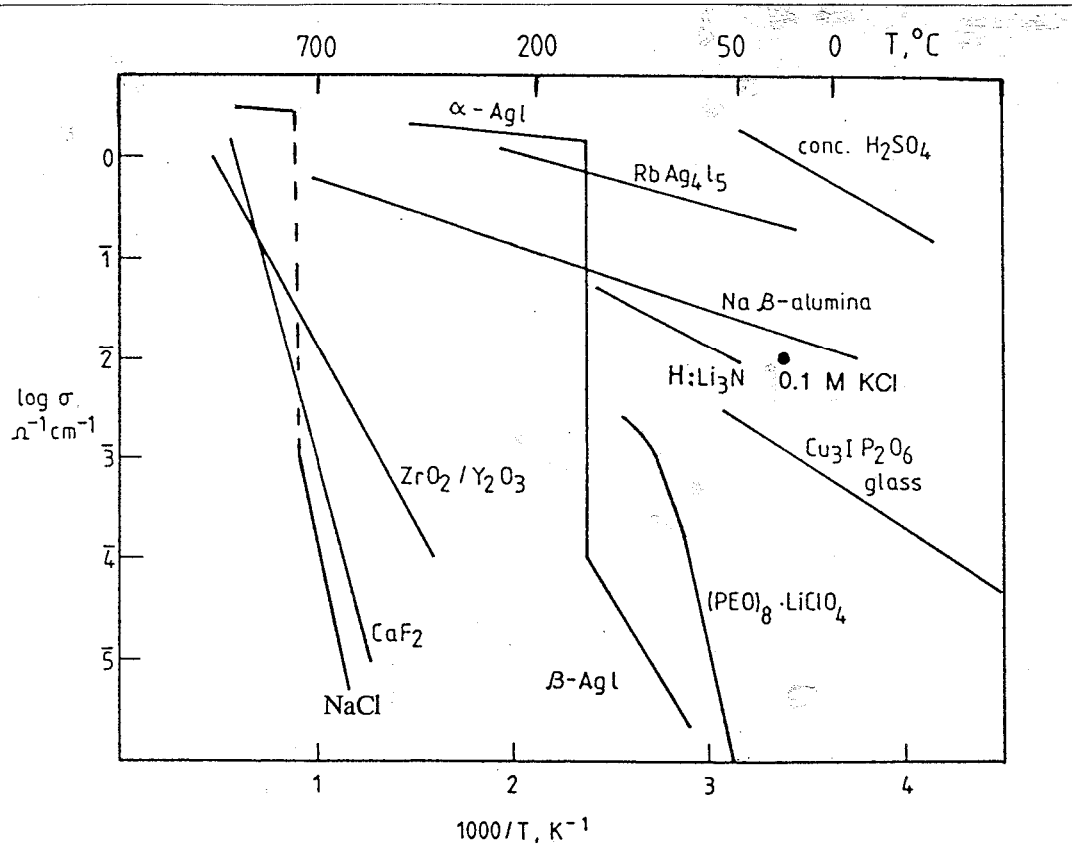
όπου  $E_a$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης και  $k, T$  έχουν την γνωστή έννοια. Ο προεκθετικός όρος,  $\sigma_0$ , όπως και η ενέργεια ενεργοποίησης, υπολογίζονται εύκολα από την γραμμική εξάρτηση του  $\log \sigma$  ως προς  $1/T$ . Τυπικές τιμές της  $E_a$  δίδονται στον Πίνακα 2 για κρυσταλλικούς, πολυμερείς και άμορφους υπερϊοντικούς αγωγούς.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 2. Ιοντική Αγωγιμότητα και Ενέργεια Ενεργοποίησης Ορισμένων Υπεριοντικών Υλικών**

Υλικό	Αγωγιμότητα ( $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Ενέργεια Ενεργοποίησης (ev)	Αναφορά
<b>Κρυσταλλικά</b>			
<i>Naβ-alumina</i>	$1.4 \times 10^2$ (25° C)	0.16	12
<i>Agβ-alumina</i>	$6.4 \times 10^3$ (25° C)	0.17	12
<i>α-AgI</i>	1.6 (200° C)	0.02	13
<i>Rb Ag<sub>4</sub>I<sub>5</sub></i>	0.3 (30° C)	0.07	13
<i>α- CuI</i>	0.09 (450° C)	0.19	14
<i>CaF<sub>2</sub></i>	$4.0 \times 10^2$ (700° C)	-	14
<i>ZrO<sub>2</sub> + 8mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	$8.8 \times 10^2$ (1000° C)	0.75	14
<i>Li<sub>4</sub>B<sub>7</sub>O<sub>12</sub>Cl</i>	$1 \times 10^3$ (200° C)	0.49	6
<i>LiAlSiO<sub>4</sub></i>	$1 \times 10^3$ (260° C)	0.84	6
<b>Πολυμερή</b>			
<i>PEO.NaBF<sub>4</sub></i>	$10^7$ (25° C)	-	7
<b>Γυαλιά</b>			
<i>0.85AgI-0.25Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></i>	$1.8 \times 10^2$ (25° C)	0.23	6
<i>0.75AgI-0.25Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub></i>	$1 \times 10^2$ (25° C)	0.22	6

Εφαρμογή της στατιστικής Boltzmann στη διάχυση ιόντων μέσω κρυσταλλικών πλεγμάτων, όπου επικρατεί ο μηχανισμός αλμάτων μεταξύ γειτονικών πλεγματικών θέσεων, οδηγεί στην παρακάτω εξάρτηση του  $\sigma_0$  από τα διάφορα μικροσκοπικά χαρακτηριστικά του ιοντικού αγωγού (6,11):

$$\sigma_0 = \frac{n(Ze)^2 a l^2 v_0}{kT} \exp(S/k) \quad (2)$$



**Εικ. 1.** Εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας υπεριοντικών υλικών από την θερμοκρασία (11). Γίνεται σύγκριση με ένα ισχυρό ηλεκτρολύτη ( $H_2SO_4$ ), ένα τυπικό ηλεκτρολυτικό διάλυμα (0.1 M KCl) και ένα μονωτή σε θερμοκρασία δωματίου (NaCl).

όπου  $n$  είναι η συγκέντρωση των φορέων με φορτίο  $Ze$ , και χαρακτηριστική συχνότητα δόνησης στη θέση ισορροπίας  $\nu_0$ . Η απόσταση μεταξύ γειτονικών πλεγματικών θέσεων που μπορούν να υποδεχθούν τα ιόντα είναι  $l$ , ενώ ο γεωμετρικός παράγοντας  $a$  σχετίζεται με την πιθανότητα ότι άλματα του ιόντος προς διάφορες κατευθύνσεις είναι επιτυχή. Η διαδικασία άλματος του ιόντος ανάμεσα σε γειτονικές πλεγματικές θέσεις χαρακτηρίζεται και από την εντροπία ενεργοποίησης,  $S$ , παράλληλα με την ενέργεια ενεργοποίησης.

Απόκλιση της ιοντικής αγωγιμότητας από την συμπεριφορά Arrhenius (Εξ.(1)) έχει παρατηρηθεί σε άμορφους (17) και πολυμερείς (18) ιοντικούς αγωγούς σε υψηλές σχετικά θερμοκρασίες, όπως παρατηρείται στην Εικ. 1 για το  $PEO \cdot LiClO_4$  ( $PEO = polyethylene\ oxide$ ) για  $T > 70^\circ C$ . Στις περιπτώσεις αυτές η σχέση Vogel-Tamman-Fulcher (VTF):

$$\sigma = \frac{A}{T^{1/2}} \exp\left(\frac{-E_a}{k(T-T_0)}\right) \quad (3)$$

περιγράφει ικανοποιητικά την θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας. Θεωρείται ότι η μετακίνηση των ιόντων (φορέων φορτίου) σε τέτοιες περιπτώσεις γίνεται μέσω ενός μηχανισμού συνδυασμένης μετατόπισης των γειτονικών ατόμων, που οδηγεί στην δημιουργία "ελεύθερου όγκου".

Οι πιο συχνά απαντώμενοι φορείς φορτίου είναι κατιόντα, συνήθως τα ιόντα αλκαλίων, και τα  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  και  $\text{H}^+$ . Σε σπάνιες περιπτώσεις οι φορείς φορτίου είναι δισθενή κατιόντα, όπως τα  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  και  $\text{Ba}^{2+}$  στις β"-αλουμίτες (19). Όλα τα υλικά που βρίσκονται στο δεξιό μέρος της Εικ.1 είναι κατιοντικοί αγωγοί, ενώ τα  $\text{CaF}_2$  και  $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  είναι τυπικοί ανιοντικοί αγωγοί σε υψηλές θερμοκρασίες, με φορείς φορτίου τα ανιόντα  $\text{F}^-$  και  $\text{O}^{2-}$ , αντίστοιχα. Πρόσφατα έχουν παρασκευαστεί άμορφοι ανιοντικοί αγωγοί στο δυαδικό σύστημα γυαλιών:  $\text{PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ , όπου η αγωγιμότητα οφείλεται στα ιόντα  $\text{F}^-$  και παρουσιάζει εξαιρετικά υψηλές τιμές σε θερμοκρασία δωματίου ( $\sim 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  για την σύσταση:  $0.6\text{PbF}_2\text{-}0.4\text{B}_2\text{O}_3$ ) (20).

### 3. Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΣΤΑ ΥΠΕΡΙΟΝΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Είναι αξιοσημείωτο ότι τα υλικά που παρουσιάζονται στην Εικ.1 ενώ είναι τόσο διαφορετικά μεταξύ τους, ως προς την χημική σύσταση και φυσική τους κατάσταση (πολυμερή-γυαλιά-κρυσταλλικά), όλα χαρακτηρίζονται από υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Το κοινό γνώρισμα των υπεριοντικών υλικών είναι η ύπαρξη κατάλληλων καναλιών στη δομή τους, τα οποία επιτρέπουν σχετικά εύκολα την διέλευση των ιόντων συντελώντας έτσι στην υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Σε ορισμένα άμορφα υλικά τα κανάλια διέλευσης ιόντων υπάρχουν σαν αποτέλεσμα της αταξίας (amorphicity) που χαρακτηρίζει την φύση τους, χωρίς βέβαια αυτό να συνεπάγεται ότι κάθε άμορφο ιοντικό υλικό είναι καλός ιοντικός αγωγός. Στην πραγματικότητα, ο μηχανισμός ιοντικής αγωγιμότητας στα άμορφα υλικά δεν έχει γίνει επαρκώς κατανοητός έως σήμερα και αποτελεί αντικείμενο έρευνας (9).

Κατάλληλα κανάλια αγωγιμότητας σε κρυσταλλικά υλικά μπορούν να δημιουργηθούν ως αποτέλεσμα μιας μετατροπής φάσεως, η οποία οδηγεί σε μερική αταξία. Κλασσικό παράδειγμα αποτελεί ο ιωδιούχος άργυρος ( $\text{AgI}$ ), ο οποίος σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των  $146^\circ\text{C}$  ευρίσκεται στην σταθερή β- $\text{AgI}$  φάση. Η φάση αυτή χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη ιόντων  $\text{I}^-$  και  $\text{Ag}^+$  σε καλά καθορισμένες τετραεδρικές θέσεις, και από σχετικά χαμηλή ιοντική αγωγιμότητα. Αύξηση της θερμοκρασίας υπεράνω των  $146^\circ\text{C}$  οδηγεί σε αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας κατά 4 περίπου τάξεις μεγέθους (Εικ.1). Μελέτες της δομής με ακτίνες Χ έδειξαν ότι η νέα φάση (α- $\text{AgI}$ ) χαρακτηρίζεται από μερική αταξία ως προς τα ιόντα  $\text{Ag}^+$  (10). Ενώ δηλαδή τα ιόντα  $\text{I}^-$  εξακολουθούν να καταλαμβάνουν τετραεδρικές θέσεις, τα ιόντα  $\text{Ag}^+$  μπορούν να καταλαμβάνουν εναλλασσόμενες τετραεδρικές και τριγωνικές θέσεις, με αριθμό θέσεων μεγαλύτερο από τον αριθμό ιόντων  $\text{Ag}^+$ . Τούτο οδηγεί στην εύκολη διέλευση των ιόντων  $\text{Ag}^+$  από τετραεδρικές σε τριγωνικές θέσεις, ενώ τα  $\text{I}^-$  παραμένουν ουσιαστικά στις τετραεδρικές τους θέσεις, χωρίς να παρεμποδίζουν την μετακίνηση των ιόντων  $\text{Ag}^+$ . Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι, ενώ η μετατροπή φάσεως β→α οδηγεί σε αύξηση της αγωγιμότητας λόγω μερικής αταξίας των ιόντων  $\text{Ag}^+$ , η τήξη του κρυστάλλου στους  $555^\circ\text{C}$  οδηγεί σε ελάττωση της

αγωγιμότητας. Τούτο οφείλεται στο γεγονός ότι η τήξη επιφέρει αποδιοργάνωση και των ιόντων Γ, τα οποία τώρα παρεμποδίζουν λόγω της θερμικής τους κίνησης την διέλευση των ιόντων  $\text{Ag}^+$ .

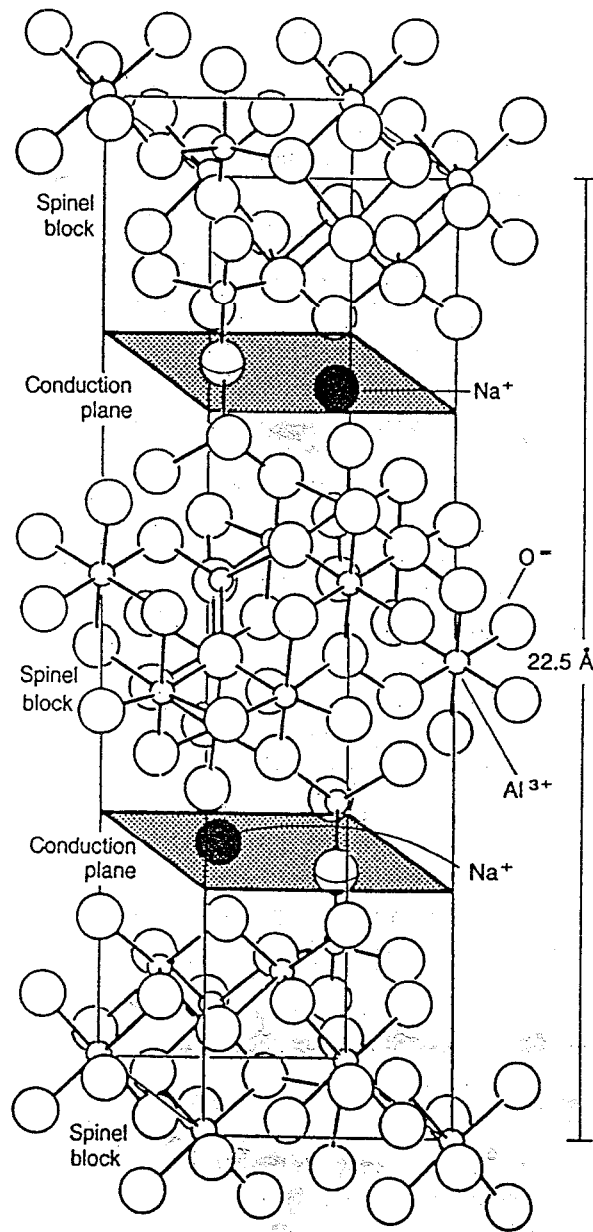
Προκειμένου να σταθεροποιηθεί η αγώγιμη  $\alpha\text{-AgI}$  φάση σε θερμοκρασία δωματίου, έγιναν πολλές συνθετικές προσπάθειες. Η πλέον επιτυχής ήταν αυτή της μερικής αντικατάστασης των ιόντων  $\text{Ag}^+$  από  $\text{Rb}^+$ , η οποία οδήγησε στην σύσταση  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Το υλικό αυτό παρουσιάζει την υψηλότερη έως σήμερα γνωστή ιοντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου ( $0.25 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) με εξαιρετικά χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης ( $0.07 \text{ eV}$ ) (10). Η δομή του  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  χαρακτηρίζεται επίσης από αταξία όσον αφορά τις θέσεις των ιόντων  $\text{Ag}^+$ , τα οποία και αποτελούν τους φορείς φορτίου. Τα ιόντα  $\text{Rb}^+$  περιβάλλονται από ιόντα Γ σε καλά καθορισμένες οκταεδρικές θέσεις.

Σε άλλα κρυσταλλικά υλικά, τα κανάλια αγωγιμότητας δημιουργούνται ως αποτέλεσμα της ιδιαίτερης διεύθεσης των ατόμων στον κρύσταλλο του υλικού. Κλασσικό παράδειγμα αποτελούν τα υλικά γνωστά ως β-αλουμίνας. Η Na-β-αλουμίνα ήταν γνωστή πριν πολλά χρόνια ως παραπροϊόν της βιομηχανίας παρασκευής γυαλιών. Το κύριο όμως ενδιαφέρον αρχίζει το 1965 με την πρωτοποριακή έρευνα της βιομηχανίας Ford προς ανάπτυξη νέων συστημάτων αποθήκευσης και μετατροπής ενέργειας. Τότε ευρέθη ότι τα ιόντα  $\text{Na}^+$  στην Na-β-αλουμίνα είναι εξαιρετικά ευκίνητα σε θερμοκρασία δωματίου, και μπορούν να αντικατασταθούν εύκολα από δισθενή ή και τρισθενή ιόντα.

Η υψηλή ευκινησία των μονοσθενών ιόντων στις β-αλουμίνας ( $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $n=8-11$ ) είναι αποτέλεσμα της ασυνήθιστης δομής τους όπως φαίνεται στην Εικ.2, για την σύσταση  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ . Η στοιχειώδης αυτή κυψελίδα περιλαμβάνει τα λεγόμενα spinel blocks (2 ανά κυψελίδα), κάθε ένα από τα οποία αποτελείται από 4 στοιβάδες τετραέδρων ( $\text{AlO}_4$ ) και οκταέδρων ( $\text{AlO}_6$ ) αλουμινίου. Τα spinel blocks διαχωρίζονται από επίπεδα, γνωστά ως επίπεδα αγωγιμότητας (conduction planes), τα οποία περιέχουν τα ιόντα  $\text{Na}^+$  και χαρακτηρίζονται από έλλειψη ατόμων οξυγόνου. Για την συγκεκριμένη σύσταση υπάρχει ένα ιόν  $\text{Na}^+$  ανά επίπεδο αγωγιμότητας, ενώ τα 3/4 των θέσεων οξυγόνου είναι κενές. Αυτό έχει ως συνέπεια να υπάρχουν περισσότερες κενές θέσεις απ' ότι υπάρχουν ιόντα  $\text{Na}^+$ , με αποτέλεσμα την εύκολη μετακίνηση των ιόντων νατρίου στα επίπεδα αγωγιμότητας και τον 2-D χαρακτήρα της ιοντικής αγωγιμότητας στις β-αλουμίνας.

Λεπτομερείς μελέτες της δομής των επιπέδων αγωγιμότητας στις β-αλουμίνας έδειξε την ύπαρξη τριών ειδών θέσεων για τα μεταλλοϊόντα  $\text{M}^+$  (7). Οι θέσεις αυτές είναι γνωστές ως Beavers-Ross (Br), mid oxygen (m) και anti-Beavers-Ross (aBr), διαφέρουν δε ως προς τον αριθμό ατόμων οξυγόνου που τις σχηματίζουν. Για την στοιχειομετρία  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{ Al}_2\text{O}_3$ , μόνον οι Br θέσεις είναι κατειλημμένες, ενώ οι m και aBr θέσεις είναι κενές.

Αύξηση του περιεχομένου σε οξείδιο του μετάλλου ( $\text{M}_2\text{O}$ ) οδηγεί σε νέες συστάσεις, γνωστές ως β"-αλουμίνας  $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$  με  $n=5-7$ . Οι β"-αλουμίνας χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη τριών spinel blocks ανα στοιχειώδη κυψελίδα και από μεγαλύτερο αριθμό ιόντων  $\text{M}^+$  ανά επίπεδο αγωγιμότητας. Αυτό έχει ως συνέπεια το γεγονός ότι η ιοντική αγωγιμότητα που παρουσιάζουν οι β"-αλουμίνας είναι μεγαλύτερη κατά δύο ή τρεις φορές της ιοντικής αγωγιμότητας των β-αλουμινών.



**Εικ. 2.** Μοναδιαία κυψελίδα της β-αλουμίνας  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  (7).

Τέλος, σε ορισμένα υλικά τα κανάλια αγωγιμότητας οφείλονται στην ύπαρξη πλεγματικών κενών (vacancies). Για παράδειγμα, κενά  $\text{Li}^+$  δημιουργούνται με υδρογόνωση του  $\text{Li}_3\text{N}$ , η οποία οδηγεί στις αγώγιμες συστάσεις  $\text{H}_x\text{Li}_{3-x}\text{N}$ . Οι φορείς φορτίου είναι τα ιόντα  $\text{Li}^+$ , ενώ τα  $\text{H}^+$  ακινητοποιούνται μέσω της δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών με τα άτομα αζώτου ( $\text{NH}_2$ ). Στις σταθεροποιημένες ζirkονίες, YSZ, η αγωγιμότητα στις υψηλές θερμοκρασίες οφείλεται στα κενά  $\text{O}^{2-}$ , τα οποία δημιουργούνται με αντικατάσταση του  $\text{ZrO}_2$  από π.χ.  $\text{CaO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Στις ζirkονίες με σύσταση  $\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.2$ ) κάθε ιόν  $\text{Ca}^{2+}$  δημιουργεί και ένα



κενό  $O^{2-}$ . Ο ανιοντικός αγωγός  $CaF_2$  οφείλει επίσης την υψηλή του αγωγιμότητα στα κενά  $F^-$  που δημιουργούνται σε υψηλές θερμοκρασίες.

Συνοψίζοντας τα βασικά χαρακτηριστικά των υπεριοντικών υλικών και τον ρόλο της δομής τους στην ιοντική αγωγιμότητα, αναφέρουμε ότι τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από:

- ύπαρξη μεγάλου αριθμού φορέων φορτίου (ιόντων)
- ύπαρξη μεγάλου αριθμού κενών θέσεων καταλλήλων να υποδεχθούν τους φορείς φορτίου
- ανοιχτή και πολώσιμη δομή του πλέγματος, η οποία επιτρέπει την επικοινωνία των κενών θέσεων και την δημιουργία καναλιών διέλευσης ιόντων.
- μικρή ενέργεια ενεργοποίησης για την μετάβαση των ιόντων σε γειτονικές κενές πλεγματικές θέσεις.

#### 4. ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΤΩΝ ΥΠΕΡΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Ο βασικός λόγος χρηματοδότησης της έρευνας των υπεριοντικών υλικών βρίσκεται στις δυνατότητες που προσφέρουν για ποικίλες ηλεκτροχημικές εφαρμογές, ορισμένες από τις οποίες αναφέρονται στον Πίνακα 3 (5,7,8,10,13,18). Υλικά κατάλληλα για τις εφαρμογές της πρώτης ενότητας του πίνακα πρέπει να συνδυάζουν υψηλή ιοντική με μηδενική ηλεκτρονική αγωγιμότητα, όπως επίσης χημική, θερμική και μηχανική σταθερότητα και δυνατότητα παρασκευής τους σε ποικίλες μορφές με χαμηλό σχετικά κόστος. Οι εφαρμογές της δεύτερης ενότητας του Πίνακα 3 απαιτούν την χρήση μεικτών αγωγών, ή τον συνδυασμό ιοντικών και μεικτών αγωγών.

##### *Πίνακας 3. Παραδείγματα Εφαρμογών*

###### *α) Υπεριοντικά Υλικά*

*Συσσωρευτές: Na/S, Li/I<sub>2</sub>, Li/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>*

*Κυψελίδες καυσίμων (Fuel Cells)*

*Αισθητήρια αερίων: YSZ/PO<sub>2</sub>*

*Υπερπυκνωτές: Ag, C/RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>/Ag, C*

*Παρασκευή νέων υλικών με την μέθοδο της ανταλλαγής ιόντων: Nd β"-Alumina Lasers*

###### *β) Μεικτοί Ιοντικοί/Ηλεκτρονικοί Αγωγοί*

*Ηλεκτρόδια: V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, TiS<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>*

*Ηλεκτροχρωμικά: MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>*

Το κύριο ενδιαφέρον για τα υπερionτικά υλικά άρχισε περί τα μέσα της δεκαετίας του 1960 σε μιά προσπάθεια εξεύρεσης νέων ηλεκτρολυτών κατάλληλων για την ανάπτυξη συσσωρευτών υψηλής πυκνότητας ενέργειας, προς αντιμετώπιση ενεργειακών προβλημάτων. Αποτέλεσμα των προσπαθειών αυτών απέτελεσε η ανάπτυξη του συσσωρευτού νατρίου-θείου (Na/S), από την Ford (USA), και στη συνέχεια από άλλες εταιρείες, όπως η Brown Boveri (Germany), και η Yuasa/NGK (Japan). Ο συνήθης ηλεκτολύτης στους συσσωρευτές Na/S είναι η  $\beta$ - $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  αλουμίνα, ενώ στο αντίστοιχο στοιχείο της Dow Chemical Co. χρησιμοποιείται το ιοντικό γυαλί με σύσταση:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.16 \text{NaCl} \cdot 0.2 \text{SiO}_2 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  (21).

Ενώ οι συσσωρευτές χρησιμοποιούνται για αποθήκευση και μετατροπή της ενέργειας (χημική  $\rightarrow$  ηλεκτρική), τα στοιχεία καυσίμων (fuel cells) χρησιμοποιούνται για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω της οξείδωσης (καύσης) κατάλληλου καυσίμου ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) (22). Η "καρδιά" του στοιχείου καυσίμων είναι ο στερεός ηλεκτρολύτης υψηλής αγωγιμότητας σε  $\text{O}^{2-}$ , συνήθως οι σταθεροποιημένες ζirkονίες (YSZ). Η χρήση των στοιχείων καυσίμων παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους παραγωγής ενέργειας, όπως η υψηλή απόδοση (50-60%), η μικρή μόλυνση του περιβάλλοντος, και η απ' ευθείας χρήση του φυσικού αερίου ως καυσίμου (10).

Η εξαιρετικά υψηλή ιοντική αγωγιμότητα του  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  οδήγησε στην δημιουργία πυκνωτών μεγάλης χωρητικότητας (1-10F), ενώ η ευκολία ανταλλαγής ιόντων στις  $\beta$ -αλουμίνες βρίσκει εφαρμογή στην σύνθεση νέων υλικών, όπως η Nd- $\beta$ -αλουμίνα. Το υλικό αυτό παρουσιάζει κατάλληλες οπτικές ιδιότητες για την ανάπτυξη lasers στερεών (23).

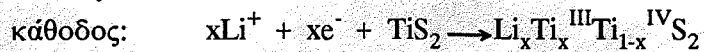
Στη συνέχεια γίνεται αναφορά σε τρεις χαρακτηριστικές εφαρμογές, δεδομένου ότι η λεπτομερής εξέταση όλων των εφαρμογών των υπερionτικών υλικών στην περιορισμένη αυτή παρουσίαση δεν είναι δυνατή.

#### 4.1. Συσσωρευτές Στερεών

Η ανάπτυξη συσσωρευτών των οποίων και τα τρία μέρη (άνοδος/ηλεκτρολύτης/κάθοδος) αποτελούνται από στερεά υλικά έχει συγκεντρώσει έντονο ενδιαφέρον, λόγω των πολλαπλών πλεονεκτημάτων τους έναντι των συμβατικών συσσωρευτών, στους οποίους χρησιμοποιούνται υγροί ηλεκτρολύτες (24).

Η άνοδος των συσσωρευτών στερεών (solid state batteries) αποτελείται συνήθως από λίθιο, νάτριο ή άργυρο, ενώ ο στερεός ηλεκτρολύτης πρέπει να επιτρέπει την εύκολη διέλευση των αντιστοιχών ιόντων προς την κάθοδο. Υλικά κατάλληλα για να λειτουργήσουν ως κάθοδοι πρέπει να συνδυάζουν καλή ιοντική αγωγιμότητα με καλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα, ώστε να δέχονται κατιόντα από την άνοδο/ηλεκτρολύτη και ηλεκτρόνια μέσω του εξωτερικού κυκλώματος. Φυλλόμορφα υλικά (intercalation materials), όπως και άμορφοι μεικτοί αγωγοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καθοδικά υλικά.

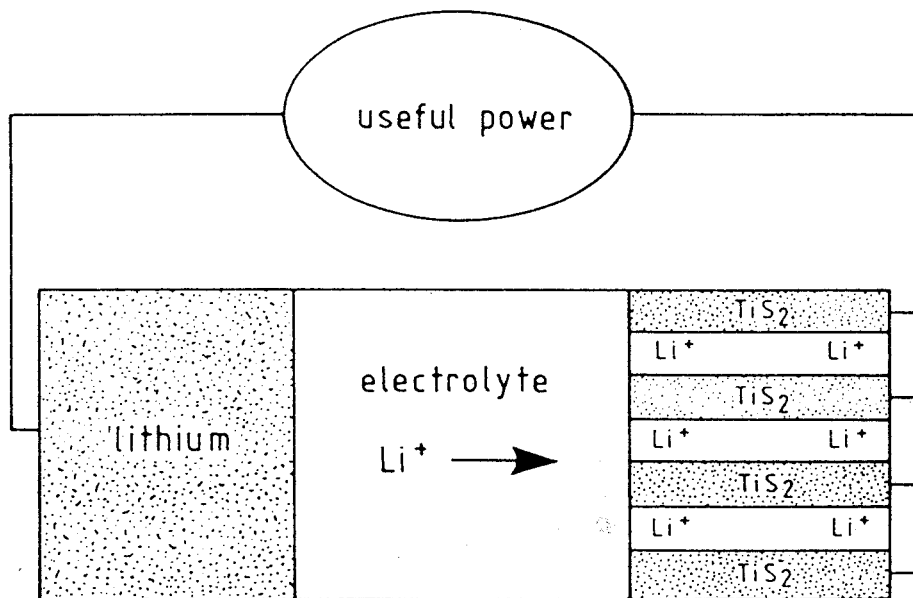
Μιά τυπική διάταξη συσσωρευτού στερεών παρουσιάζεται στην Εικ.3 (25). Η εκφόρτιση του συγκεκριμένου συσσωρευτού μπορεί να περιγραφεί με τις παρακάτω αντιδράσεις:



συνολική



Στην άνοδο γίνεται οξείδωση του λιθίου, ενώ τα παραγόμενα ιόντα  $\text{Li}^+$  περνούν μέσω του ηλεκτρολύτη προς την κάθοδο. Τα ηλεκτρόνια που παράγονται στην άνοδο περνούν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος (παράγοντας χρήσιμο έργο) προς την κάθοδο, όπου προκαλούν μερική αναγωγή του  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  σε  $\text{Ti}^{\text{III}}$ .



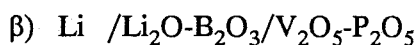
Εικ. 3. Παράδειγμα συσσωρευτού στερεών (Solid State Battery) (25).

Η έρευνα κατά την τελευταία δεκαετία έχει αποδώσει πολλές διατάξεις συσσωρευτών στερεών, μερικές από τις οποίες δίδονται παρακάτω με ορισμένα τεχνικά χαρακτηριστικά τους (26-29):



(γυαλί)

$E=2.5\text{V}$ ,  $150 \text{ Wh/Kg}$ ,  $0.1 \text{ mA/cm}^2$



(γυαλί) (γυαλί)

$E=3.6\text{V}$ ,  $300 \text{ Wh/Kg}$

γ) Li /LiI/I<sub>2</sub>C (βηματοδότης)

E=2.8V, 100-200 Wh/Kg, 10 μA/cm<sup>2</sup> (37°C), διάρκεια ζωής: 10 χρόνια

δ) Ag /AgI-Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/I<sub>2</sub>C

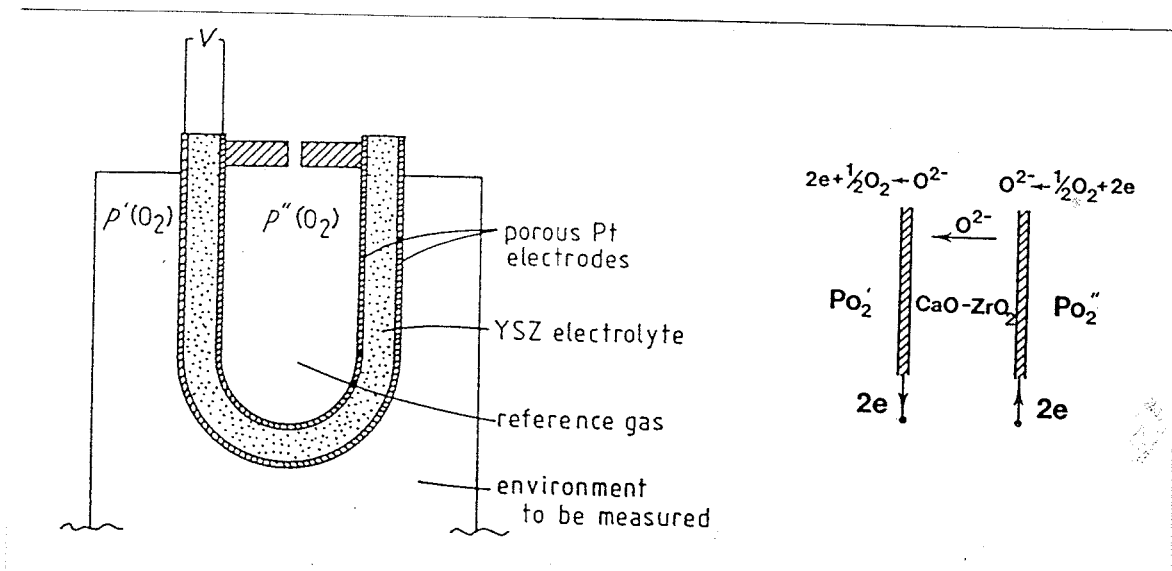
(γυαλί)

E=0.69 V

Οι συνήθεις συσσωρευτές στερεών έχουν ενεργειακή πυκνότητα της τάξεως: 150-300 Wh/Kg, η οποία είναι περίπου οκταπλάσια αυτής των καλύτερων συσσωρευτών μολύβδου. Οι χρήσεις των συσσωρευτών στερεών είναι ποικίλες, όπως: σε ιατρικές εφαρμογές, υπολογιστές, κάμερες και ωρολόγια, στην μικροηλεκτρονική (όπου απαιτείται συνεχής παροχή ενέργειας) και σε διαστημικές εφαρμογές.

#### 4.2. Αισθητήρια Αερίων

Τα αισθητήρια αερίων (gas sensors) χρησιμοποιούνται για την μέτρηση της συγκέντρωσης αερίων σε αέρια και σε υγρά περιβάλλοντα. Μία τυπική διάταξη για την μέτρηση της πίεσης οξυγόνου φαίνεται στην Εικ. 4 (10), όπου ως στερεός ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται η σταθεροποιημένη ζιρκονία.



Εικ. 4. Αισθητήριο οξυγόνου βασισμένο στην σταθεροποιημένη ζιρκονία (YSZ) (10).

Η πίεση του οξυγόνου στο εσωτερικό του σωλήνα ( $P''(O_2)$ ) είναι γνωστή. Εάν η πίεση του οξυγόνου στο περιβάλλον ( $P'(O_2)$ ) είναι διαφορετική από αυτήν στο εσωτερικό, τότε επέρχεται ροή οξυγόνου μέσω του ηλεκτρολύτη, προς εξισορρόπηση των πιέσεων, και ηλεκτρονίων μέσω του εξωτερικού κυκλώματος. Κατ' αυτόν τον τρόπο αναπτύσσεται το δυναμικό  $V$  ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια. Εάν  $P'(O_2) < P''(O_2)$  τότε οι ημιαντιδράσεις που

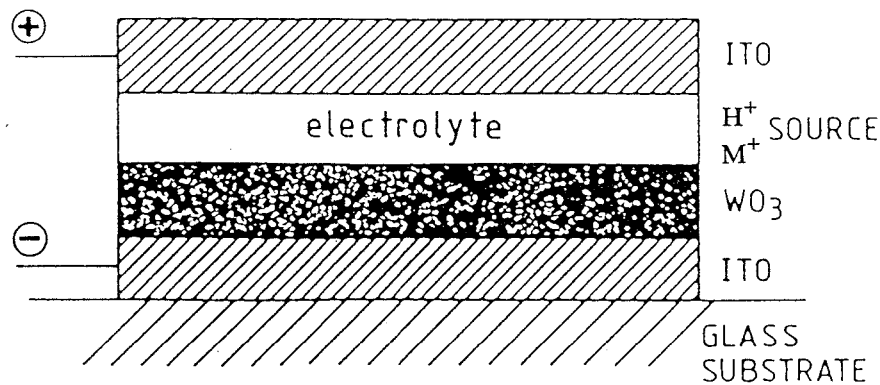
δίδονται στην Εικ. 4 λαμβάνουν χώρα, ενώ το δυναμικό  $V$  υπολογίζεται εύκολα από την εφαρμογή των εξισώσεων Nernst:

$$V = \frac{RT}{4F} \ln [P''(\text{O}_2)/P'(\text{O}_2)] \quad (4)$$

Οι θερμοκρασίες λειτουργίας των αισθητηρίων οξυγόνου ευρίσκονται στην περιοχή 500-1000°C, ενώ οι μερικές πιέσεις οξυγόνου που μπορεί να μετρηθούν είναι  $P > 10^{-16}$  atm. Τα αισθητήρια οξυγόνου βρίσκουν ποικίλες εφαρμογές όπως, στη βιομηχανία χάλυβος και στον έλεγχο της διαδικασίας καύσεως στα αυτοκίνητα, δηλ. τον καθορισμό του κατάλληλου λόγου: καύσιμο/αέρα και την μέτρηση των καυσαερίων.

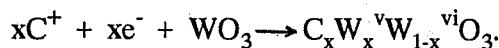
### 4.3. Ηλεκτροχρωμικές Διατάξεις

Την τελευταία δεκαετία έχουν αναπτυχθεί διατάξεις ικανές να παρουσιάζουν αντιστρεπτές αλλαγές χρώματος με την εφαρμογή δυναμικού. Οι διατάξεις αυτές συνδυάζουν την χρήση ενός ιοντικού αγωγού (στερεός ηλεκτρολύτης) με ένα μεικτό αγωγό (ηλεκτροχρωμικό υλικό) (30,31). Μία απλουστευμένη ηλεκτροχρωμική διάταξη φαίνεται στην Εικ. 5. Τα δύο ηλεκτρόδια ITO ( $\text{Sn}:\text{In}_2\text{O}_3$ ) είναι διαπερατά από το φως, όπως και ο στερεός ηλεκτρολύτης ( $\text{H}^+$ ,  $\text{M}^+:\text{Li}^+,\text{Na}^+$ ). Όταν δεν εφαρμόζεται δυναμικό το ηλεκτροχρωμικό υλικό βρίσκεται στην κατάσταση  $\text{WO}_3$ , και είναι επίσης διαπερατό από το φως.



Εικ. 5. Απλουστευμένη ηλεκτροχρωμική διάταξη σε μορφή λεπτού φιλμ (10)

Κατά την εφαρμογή δυναμικού, τα κατιόντα ( $\text{C}^+ = \text{H}^+$ , ή  $\text{M}^+$ ) περνούν από τον ηλεκτρολύτη στο  $\text{WO}_3$  ενώ τα ηλεκτρόνια προκαλούν μερική αναγωγή του  $\text{W}^{\text{VI}}$  σε  $\text{W}^{\text{V}}$ . Συνολικά, η παρακάτω αντίδραση λαμβάνει χώρα:



Η νέα κατάσταση του ηλεκτροχρωμικού υλικού,  $C_xW_x^vW_{1-x}^{vi}O_3$ , είναι χρωματισμένη (μπλέ) λόγω της απορρόφησης φωτός από τα 5d ηλεκτρόνια του  $W^v$ . Επομένως, η διαπερατότητα και η ανακλαστικότητα της ηλεκτροχρωμικής διάταξης αλλάζει με την εφαρμογή του δυναμικού. Η διαδικασία χρωματισμού είναι πλήρως αντιστρεπτή, οι δε απαιτούμενοι χρόνοι είναι σχετικά μικροί (δευτερόλεπτα).

Κατάλληλες ηλεκτροχρωμικές διατάξεις (περισσότερο πολύπλοκες από αυτές της Εικ. 5) έχουν βρεί εφαρμογές σε οθόνες και στη βιομηχανία αυτοκινήτου (παράθυρα και καθρέπτες, Schotts (32)). Σήμερα γίνονται προσπάθειες ανάπτυξης ηλεκτροχρωμικών διατάξεων σε μεγάλες επιφάνειες, με στόχο κυρίως την δυνατότητα ρύθμισης του φωτισμού και της θέρμανσης κτιρίων ("έξυπνα παράθυρα") προς εξοικονόμηση ενέργειας. Για τον σκοπό αυτό εφαρμόζονται νέες τεχνικές ανάπτυξης των υλικών, όπως η τεχνική sol-gel (33).

## 5. ΑΜΟΡΦΑ ΥΠΕΡΙΟΝΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ (ΓΥΑΛΙΑ)

Ιοντική αγωγιμότητα σε γυαλιά οξειδίων είχε παρατηρηθεί ήδη από το 1884, όταν ο Warburg (34) έδειξε πειραματικά την διάχυση ιόντων νατρίου διαμέσου μιάς μεμβράνης γυαλιού, στα άκρα της οποίας εφήρμοσε dc δυναμικό. Στη συνέχεια οι Haber και Moser (35) έδειξαν την δυνατότητα χρήσης γυαλιών (Thuringer glass) για μέτρηση της μερικής πίεσης οξυγόνου σε μείγμα  $CO/CO_2$ , ενώ ο Cremer (36) ανέπτυξε το 1906 το πρώτο ηλεκτρόδιο υάλου για την μέτρηση του pH. Οι πρώτες αυτές εφαρμογές οδήγησαν μετέπειτα στην παρασκευή πολλών συστάσεων αγωγίμων γυαλιών.

Η υψηλότερη γνωστή ιοντική αγωγιμότητα σε γυαλιά ήταν της τάξεως των  $10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , έως και την τελευταία περίπου εικοσαετία. Το γεγονός αυτό περιόριζε την χρήση των ιοντικών γυαλιών σε ορισμένες εξειδικευμένες ηλεκτροχημικές εφαρμογές. Εκτοτε όμως έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στον τομέα των υπεριοντικών γυαλιών, έχει δε επιτευχθεί η σύνθεση νέων γυαλιών με ιοντική αγωγιμότητα έως και  $10^{-2}-10^{-1} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (9,37-39).

Οι εξελίξεις αυτές είχαν ως συνέπεια να παρουσιάζει τα τελευταία χρόνια το πεδίο των υπεριοντικών υλικών μία βαθμιαία μετατόπιση ενδιαφέροντος προς τα άμορφα υπεριοντικά υλικά. Η τάση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι τα γυαλιά παρουσιάζουν ορισμένα χρήσιμα χαρακτηριστικά (Πίνακας 4), πολλά από τα οποία αποτελούν πλεονεκτήματα έναντι των αντιστοιχών υπεριοντικών κρυσταλλικών υλικών. Για παράδειγμα, η δυνατότητα παρασκευής ιοντικών γυαλιών σε μορφή λεπτών φιλμ οδηγεί στην ελαχιστοποίηση των διαστάσεων των ηλεκτροχημικών διατάξεων (microionics). Επίσης, η ύπαρξη ανοιχτών δομών στα γυαλιά, λόγω της αταξίας που τα χαρακτηρίζει, έχει ως συνέπεια να παρουσιάζουν συνήθως μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα από τα αντίστοιχα κρυσταλλικά υλικά (38). Ένα εξ' ίσου σημαντικό χαρακτηριστικό που διακρίνει τα γυαλιά από τους κρυστάλλους, είναι η δυνατότητα παρασκευής γυαλιών σε μιά ευρεία και συνεχή περιοχή συστάσεων. Ως παράδειγμα αναφέρεται το δυαδικό σύστημα  $xLi_2O \cdot (1-x)B_2O_3$  στο οποίο έχουν παρασκευαστεί συστάσεις γυαλιών με τιμές του x μεταβαλλόμενες συνεχώς στην περιοχή:  $0 \leq x \leq 0.75$ , ενώ αντίστοιχοι κρύσταλλοι έχουν παρασκευαστεί για πέντε μόνο τιμές του x: 0.25, 0.33, 0.50, 0.67, 0.75 (40,41).

## ΠΙΝΑΚΑΣ 4. Χαρακτηριστικά Γυαλιών

### 1. Παρασκευή

*Ευκολία παρασκευής πολύπλοκων σχημάτων*  
*Δυνατότητα παρασκευής ινών και λεπτών φιλμς*  
*Δυνατότητα επικόλλησης σε άλλα υλικά*  
*Χαμηλό κόστος παρασκευής*

### 2. Δομή

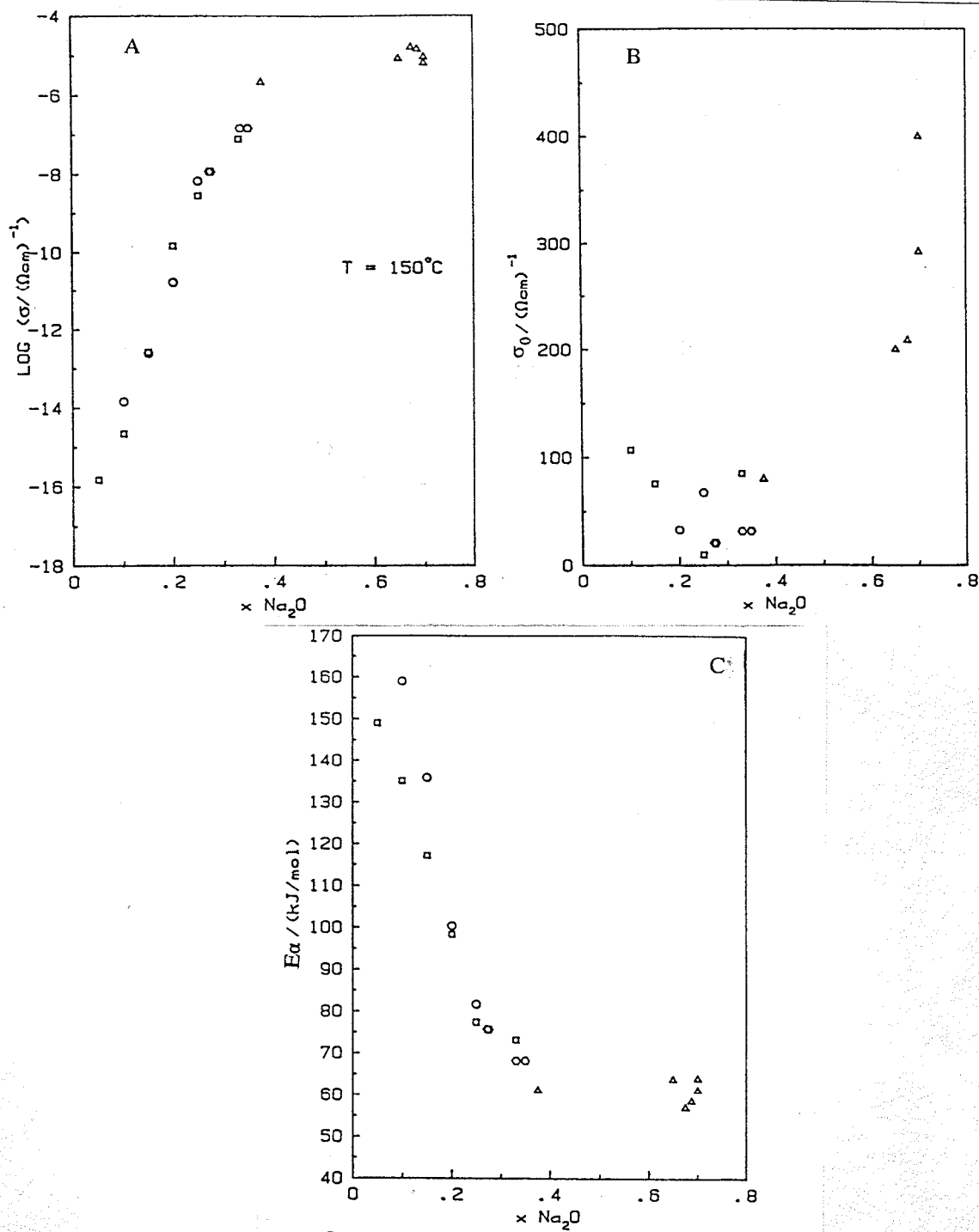
*Ισοτροπία*  
*Απουσία φαινομένων κοκκώδους (grain boundary effects)*  
*Ανοιχτές δομές/κανάλια ιόντων*

### 3. Χημική Σύσταση

*Δυνατότητα συνεχούς μεταβολής της χημικής σύστασης σε ευρεία περιοχή συστάσεων*  
*Δυνατότητα παρασκευής πολύπλοκων χημικών συστάσεων*  
*Χημική και μηχανική σταθερότητα*

Η συνεχής μεταβολή της χημικής σύστασης στο ίδιο σύστημα γυαλιών έχει ως άμεση συνέπεια την δυνατότητα συνεχούς μεταβολής των φυσικών ιδιοτήτων. Δεδομένου ότι η ιδιότητα που ενδιαφέρει εν προκειμένω είναι η ιοντική αγωγιμότητα, η Εικ. 6 παρουσιάζει ως παράδειγμα την μεταβολή των χαρακτηριστικών αγωγιμότητας στο σύστημα  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  σαν συνάρτηση του  $x$  (42). Στο δυαδικό αυτό σύστημα έχουν παρασκευαστεί γυαλιά για τιμές του  $x$  από  $x=0$  έως  $x=0.7$ , με εξαίρεση την περιοχή γύρω από  $x \sim 0.5$ . Παρατηρείται στην Εικ. 6(α) ότι η ιοντική αγωγιμότητα μεταβάλλεται κατά δέκα περίπου τάξεις μεγέθους με μιά απλή μεταβολή του περιεχομένου σε  $\text{Na}_2\text{O}$  από  $x=0$  έως  $x=0.4$ . Αυτό αποτελεί αξιοσημείωτο φαινόμενο, δεδομένου ότι παρόμοιες μεταβολές της ιοντικής αγωγιμότητας σε κρυσταλλικά υλικά θα απαιτούσαν την παρασκευή τεράστιου αριθμού διαφορετικών υλικών.

Από την ανάλυση της θερμοκρασιακής εξάρτησης της ιοντικής αγωγιμότητας (Εξ.1) προέκυψε ο προεκθετικός όρος  $\sigma_0$  και η ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$ , που δίδονται στις Εικ.6(b) και 6(c), αντίστοιχα (42). Είναι φανερό ότι το  $\sigma_0$  παρουσιάζει ασθενή εξάρτηση από το  $x$ , πλην της μικρής του αύξησης για  $0.6 \leq x \leq 0.7$ . Δεδομένου ότι η κλίμακα στην Εικ. 6(b) είναι γραμμική, σε αντίθεση με αυτή της Εικ. 6(α), προκύπτει ότι ο προεκθετικός όρος  $\sigma_0$  δεν είναι υπεύθυνος για την έντονη εξάρτηση της αγωγιμότητας,  $\sigma$ , από το περιεχόμενο σε  $\text{Na}_2\text{O}$ . Είναι προφανές ότι το φαινόμενο αυτό οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά στην ταχεία ελάττωση της  $E_a$



**Εικ. 6.** Εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας, του προεκθετικού όρου, και της ενέργειας ενεργοποίησης από το περιεχόμενο σε Na<sub>2</sub>O στο σύστημα γυαλιών  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  (42).

με αύξηση του  $x$  ( $0 < x < 0.4$ ) όπως δείχνει η Εικ. 6(c), και η εκθετική εξάρτηση της  $\sigma$  από το  $E_a$  (Εξ.1). Μερική αντικατάσταση του B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> από Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~10 mol%) οδήγησε στην παρασκευή γυαλιών και στην περιοχή συστάσεων  $x \sim 0.5$ . Η ανάλυση των δεδομένων αγωγιμότητας έδειξε ότι η ενέργεια ενεργοποίησης διέρχεται από ελάχιστο για συστάσεις  $x \sim 0.5$  (42), πράγμα που

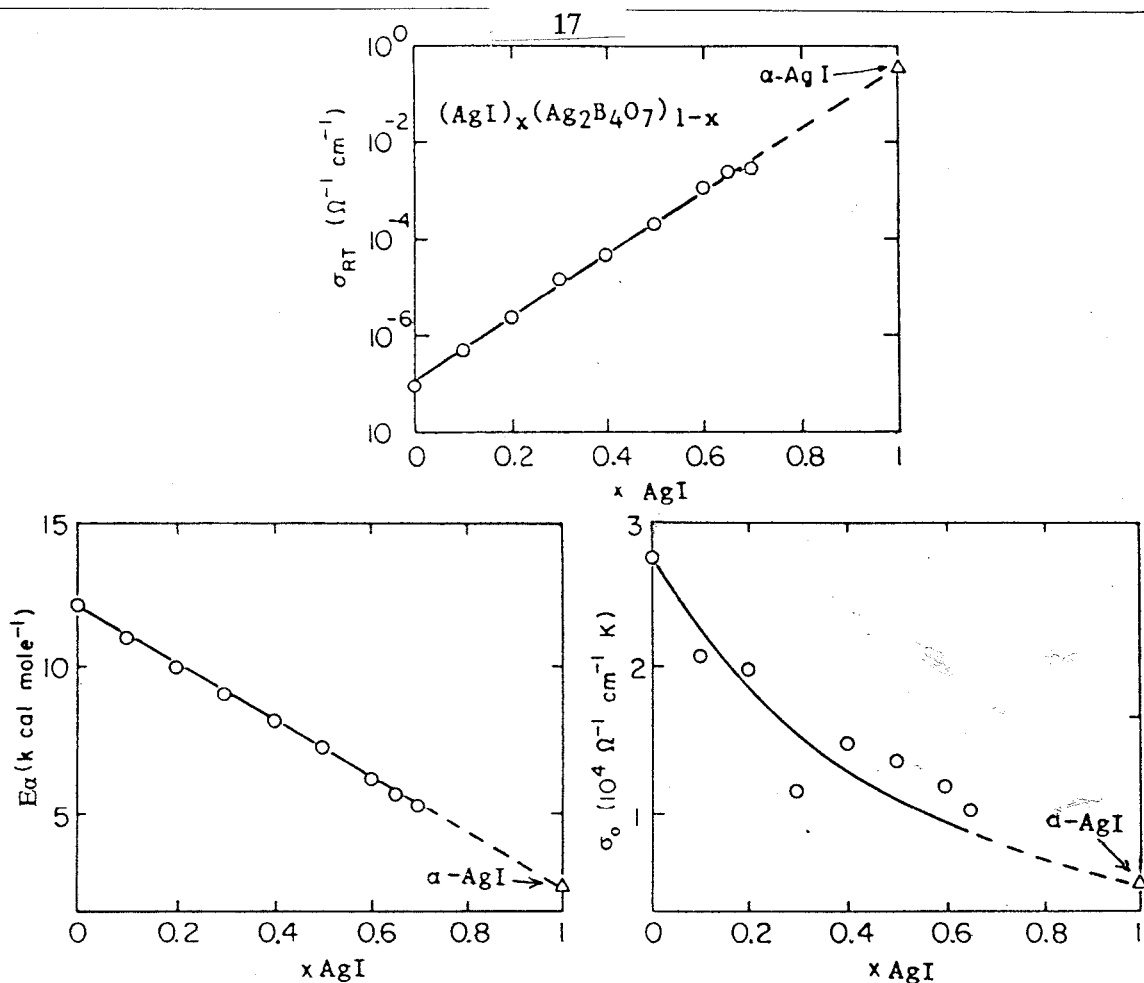


εξηγεί τις σχεδόν σταθερές τιμές της αγωγιμότητας για μεγάλα περιεχόμενα  $\text{Na}_2\text{O}$  (0.6-0.7). Σημειώνεται ότι παρόμοια συμπεριφορά αγωγιμότητας έχει παρατηρηθεί σε βορικά, πυριτικά και φωσφορικά γυαλιά λιθίου (43).

Η έντονη εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης από το περιεχόμενο σε οξείδιο του μετάλλου (φορείς φορτίου), αποτελεί ιδιαιτερότητα των γυαλιών. Σε κρυσταλλικά υλικά, π.χ.  $\text{NaCl}$  με προσμίξεις  $\text{ZnCl}_2$ , έχει παρατηρηθεί ότι αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων φορτίου προκαλεί αύξηση της αγωγιμότητας λόγω της αποκλειστικής αύξησης του  $\sigma_0$  (Εξ. 2). Αντίθετα, η ενέργεια ενεργοποίησης παραμένει σταθερή (11). Η κατανόηση της ιδιαίτερης συμπεριφοράς των γυαλιών απαιτεί την λεπτομερή γνώση της δομής τους, πράγμα όχι ιδιαίτερα εύκολο, δεδομένης της αταξίας που τα χαρακτηρίζει. Το σύστημα  $x\text{Na}_2\text{O} (1-x) \text{B}_2\text{O}_3$  έχει πρόσφατα μελετηθεί με φασματοσκοπία Raman (44), λεπτομερής όμως παρουσίαση των αποτελεσμάτων εκφεύγει του σκοπού αυτής της παρουσίασης. Περιληπτικά, η δονητική μελέτη έδειξε ότι η δομή του βορικού πλέγματος υφίσταται συνεχή μεταβολή καθώς αυξάνει το περιεχόμενο σε νάτριο, με αποτέλεσμα να τροποποιείται συνεχώς η φύση και ο αριθμός των πλεγματικών θέσεων που μπορούν να δεχθούν ιόντα  $\text{Na}^+$ . Στην περιοχή συστάσεων:  $x < 0.4$ , αύξηση του  $x$  επιφέρει καλύτερη επικοινωνία μεταξύ των θέσεων υποδοχής ιόντων  $\text{Na}^+$ , με αποτέλεσμα την συστηματική ελάττωση της ενέργειας ενεργοποίησης. Σε υψηλά περιεχόμενα νατρίου ( $x > 0.5$ ), το βορικό πλέγμα υφίσταται σχεδόν πλήρη αποπολυμερισμό στις μικρές και ισχυρά φορτισμένες βορικές μονάδες:  $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$  και  $\text{BO}_3^{3-}$ . Οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις Coulomb που αναπτύσσονται μεταξύ τέτοιων αρνητικά φορτισμένων μονάδων και των ιόντων  $\text{Na}^+$  συντελούν στην ουσιαστική παγίδευση των φορέων φορτίου στις πλεγματικές τους θέσεις. Αμεση συνέπεια είναι η αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης για  $x > 0.5$ , όπως έχει και πειραματικά παρατηρηθεί (Εικ. 6(c)).

Η αύξηση του περιεχομένου σε οξείδιο του μετάλλου δεν αποτελεί τον μοναδικό τρόπο για να επιτευχθεί υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα στα γυαλιά. Η δυνατότητα παρασκευής πολυπλοκότερων χημικών συστάσεων (Πίνακας 4) παρέχει και άλλους τρόπους αύξησης της ιοντικής αγωγιμότητας. Στα συστήματα γυαλιών:  $(30-x)\text{M}_2\text{O} \cdot x(\text{MY})_2 \cdot 70\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) έχει δειχθεί ότι αντικατάσταση του οξειδίου του μετάλλου,  $\text{M}_2\text{O}$ , από το αλογονούχο άλας,  $\text{MY}$ , επιφέρει αύξηση της αγωγιμότητας εφ' όσον  $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$  και ελάττωσή της όταν  $\text{Y} = \text{F}$  (45). Σημειώνεται ότι στις συστάσεις αυτές το συνολικό περιεχόμενο των φορέων φορτίου,  $\text{M}^+$ , διατηρείται σταθερό. Η διαφορετική συμπεριφορά των γυαλιών φθορίου, έχει εξηγηθεί βάσει του διαφορετικού ρόλου του F, από αυτόν του Cl και Br, στην δομή του πλέγματος (46, 47). Επίσης έχει πρόσφατα δειχθεί ότι η αγωγιμότητα των πυριτικών γυαλιών λιθίου αυξάνει κατά 2-3 τάξεις μεγέθους όταν το οξυγόνο αντικαθίσταται από S, ή Se (39). Η αύξηση της αγωγιμότητας έχει ευρεθεί ότι οφείλεται στην μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης.

Η εξαιρετικά υψηλή ιοντική αγωγιμότητα της  $\alpha\text{-AgI}$  φάσης του ιωδιούχου αργύρου οδήγησε σε πολλές συνθετικές προσπάθειες ενσωμάτωσης της εν λόγω φάσης σε άμορφα υλικά, με σκοπό την επίτευξη υψηλής αγωγιμότητας σε θερμοκρασία δωματίου. Πράγματι, την τελευταία δεκαετία έχει παρασκευασθεί μεγάλος αριθμός γυαλιών που περιέχουν  $\text{AgI}$  και



**Εικ. 7.** Ιοντική αγωγιμότητα, ενέργεια ενεργοποίησης και προεκθετικός όρος ως προς το περιεχόμενο σε AgI στο σύστημα γαλιών:  $x\text{AgI} \cdot (1-x) \text{Ag}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (48).

παρουσιάζουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα (6, 9, 37). Στην Εικ. 7 παρουσιάζεται η ιοντική συμπεριφορά γαλιών αργύρου που ανήκουν στην οικογένεια:  $x\text{AgI} \cdot (1-x) \text{Ag}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (48).

Όπως φαίνεται, αύξηση του περιεχομένου σε AgI επιφέρει γραμμική αύξηση της αγωγιμότητας ( $\log \sigma$ ), παρά του ότι ο αριθμός φορέων  $\text{Ag}^+$  ελαττώνεται. Η παρατηρούμενη εξάρτηση της  $\sigma_{RT}$  από το  $x\text{AgI}$ , οφείλεται προφανώς στην γραμμική ελάττωση της ενέργειας ενεργοποίησης, ενώ ο προεκθετικός όρος παρουσιάζει ελάττωση με αύξηση του  $x$ . (Εικ. 7). Το γεγονός ότι η αγωγιμότητα, η ενέργεια ενεργοποίησης και ο προεκθετικός όρος τείνουν προς τις αντίστοιχες τιμές της  $\alpha\text{-AgI}$  φάσης όταν  $x \rightarrow 1$ , οδήγησε πολλούς ερευνητές του πεδίου να προτείνουν ότι η  $\alpha\text{-AgI}$  φάση σταθεροποιείται στα γαλιά αυτά (38-49). Παράλληλα όμως έχει εκφραστεί και η άποψη, στηριγμένη κυρίως σε πειραματικά δεδομένα NMR, ότι ο ιδιούχος αργύρος ευρίσκεται σε πλήρη διασπορά στο βορικό πλέγμα (50).

Η μελέτη των ιοντικών γαλιών αργύρου, καθώς και σχετικών υπεριοντικών γαλιών, αποτελεί σύγχρονο αντικείμενο έντονης ερευνητικής προσπάθειας που αποσκοπεί στην κατανόηση του μηχανισμού αγωγιμότητας στα υλικά αυτά. Τότε μόνο θα είναι δυνατή η σχεδίαση άμορφων αγωγών με τις επιθυμητές ιδιότητες. Τονίζεται επίσης ότι οι μελλοντικές

συνθετικές προσπάθειες θα πρέπει να στοχεύουν όχι μόνο σε αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας, αλλά επίσης στην βελτίωση της χημικής και μηχανικής σταθερότητας των υλικών. Οι ιδιότητες αυτές είναι εξ' ίσου σημαντικές όταν τα υλικά πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε τεχνολογικές εφαρμογές.

*Ευχαριστίες:* Τα μέλη της οργανωτικής επιτροπής της ημερίδας: "Σύγχρονες Τάσεις στην Έρευνα και Τεχνολογία της Συμπυκνωμένης Ύλης" (Αθήνα, 1 Ιουνίου 1992) ευχαριστούνται θερμά για την πρόσκληση τους στον συγγραφέα για την συγκεκριμένη παρουσίαση.

#### BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. P. Vashishta, J.N. Mundy and G.K. Shenoy (Eds.) Proc. Int. Conf. on Fast Ion Transport in Solids, Electrodes and Electrolytes, North-Holland 1979
2. J.R. McCallum and C.A. Vincent, "Polymer Electrolyte Reviews", Elsevier 1987
3. W. Weppner and H. Schultz (Eds.), Proc.6th Int. Conf. Solid State Ionics, North-Holland 1988
4. T. Takahashi (Ed.) "High Conductivity Solid Ionic Conductors, Recent Trends and Applications", World Scientific, Singapore 1989
5. M. Balkanski, T. Takahashi, H.L. Tuller (Eds.), Proc. Int. Conf. Advanced Materials-Solid State Ionics, North-Holland 1992
6. H.L. Tuller, D.P. Button and D.R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids*, **40**, 93 (1980)
7. J.B. Bates, V-Chao Wang and, N.J. Dudney, *Physics Today/July* 1982, pp.46-53
8. H.L. Tuller, in *Ceramic Materials for Electronics*, R.C. Buchanan (Ed.), Marcel Dekker 1986, pp.425-473
9. M.D. Ingram, *Phys. Chem. Glass*, **28**, 215 (1987)
10. A.R. West, *J. Mater. Chem.* **1**, 157 (1991)
11. A.R. West, *Solid State Chemistry*, J.Wiley 1985, ch.13
12. J.H. Kennedy, in *Solid State Electrolytes*, S. Geller (Ed.) Springer-Verlag 1977
13. T.S. Kasper, in *Electrolytes, Characterization, Materials, Applications*, P. Haegenmuller, W.van Gool (Eds.) Academic Press 1978
14. S. Chandra, *Superionic Solids, Principles and Applications*, North-Holland 1981
15. J. Bernasconi, H.V. Beyeler and S. Strassler, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 819 (1979)
16. A. Rabenau, *Solid State Ionics*, **6**, 277 (1982)
17. J.H. Souquet and W.G. Perera, *Solid State Ionics*, **40/41**, 595 (1990)
18. H.L. Tuller and P.K. Moon, *Mater. Sci. Engineering B1*, 171 (1988)
19. A.R. West, Ber. Bunsenges, *Phys. Chem.* **93**, 1235 (1989)
20. C.A. Gressler and J.E. Shelby, *J. Appl. Phys.* **64**, 4450 (1988)
21. H.L. Tuller and M.W. Barsoum, *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 331 (1985)
22. Proc. Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells, Nagoya, Japan, 1989, Science House, Tokyo
23. G.C. Farrington, B. Duan and T.O. Thomas, *Appl. Phys. A* **32**, 159 (1983); *Opt. Lett.* **9**, 119 (1984)
24. H.V. Venkatesetty, *Lithium Battery Technology*, J. Wiley 1984

25. K. West, in ref. 4, p. 447
26. T. Minami et al, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1308 (1980)
27. J. Akridge and H. Vourlis, *Solid State Ionics*, **18-19**, 2082 (1986)
28. M. Balkanski, *Mater. Sci. Engineering*, **B3**, 1 (1989)
29. M.D. Ingram, *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 247 (1985)
30. R.D. Rauh and S.F. Cogan, *Solid State Ionics*, **28-30**, 1707 (1988)
31. R.B. Goldner et al, *Solid State Ionics*, **28-30**, 1715 (1988)
32. F.G. Baucke and J.A. Duffy, *Chem. Br.*, 643 (1985)
33. P. Judeinstein, J. Livage, A. Zarudiansky and K. Roses, *Solid State Ionics*, **28-30**, 1712 (1988)
34. G. Warburg, *Ann. Phys.* **21**, 622 (1984)
35. F. Haber and A. Moser, *Z. Electrochem.*, **11**, 593 (1905)
36. M. Cremer, *Z. Biol.* **47**, 562 (1906)
37. T. Minami, *J. Non-Cryst. Solids*, **95-96**, 107 (1987)
38. T. Minami and N. Machida, in Ref. 5, p. 91
39. A. Pradel and M. Ribes, *J. Solid State Chem.* **96**, 247 (1992)
40. E.I. Kamitsos, M.A. Karakassides and G.D. Chrissikos, *Phys. Chem. Glasses*, **28**, 203 (1987)
41. E.I. Kamitsos, A.P. Patsis, M.A. Karakassides and G.D. Chryssikos, *J. Non-Cryst. Solids*, **126**, 52 (1990)
42. S. Martin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 438 (1988)
43. A. Pradel, F. Henn, J.L. Souquet and M. Ribes, *Philosophical Magazine*, **B60**, 741 (1989)
44. E.I. Kamitsos and M.A. Karakassides, *Phys. Chem. Glasses*, **30**, 19 (1989)
45. Y. Wong, A. Osaka, Y. Miura and T. Takahashi, *J. Mater. Res.* **2**, 606 (1987)
46. E.I. Kamitsos and M.A. Karakassides, *Solid State Ionics*, **28-30**, 783 (1988)
47. G.D. Chryssikos, E.I. Kamitsos and M.A. Karakassides *Phys. Chem. Glasses*, **36**, 243 (1989)
48. G. Ghiodeli et al, *Mater. Res. Bull.* **17**, 1 (1982)
49. R. Mercier, M. Tachez, J.P. Malugani and C. Rouselot, *Mater. Chem. Phys.* **23**, 13 (1989)
50. S.H. Chung, K.R. Jeffrey, T.R. Stevens and L. Borjesson, *Phys. Rev.* **B41** 6154 (1990) and references therein.