

Szilárd ionvezetők

Hagyományos ismereteink alapján az anyagokat három csoportba szokás sorolni. Szilárd, cseppfolyós és légnemű halmazállapotú anyagokat különböztettünk meg. Ez az osztályozás a klasszikus fizika modellképéhez igazodik. Ha ennek korlátait túllépjük, akkor ez a három halmazállapot sok tekintetben kiszélesíthető, olyan „halmazállapotokkal” mint a plazma, folyadékkristály, amorf, stb állapotok. Ezekben az anyagokban a gáz és a folyadék, vagy a folyadékok és a szilárd kristályos anyagok tulajdonságai egyszerre fedezhetők fel. Ez a kettősség különböző módon jelentkezik a folyadékkristályokban és az amorf anyagokban. Hasonló értelemben lehet a fenti besorolásba iktatni a kevésbé ismert szuperionos vezetőket is. A szuperionos vezető elnevezés egészen újkeletű. Először csak egyes anyagok gyors ionszállítási képességéről beszéltek, ami néhány üvegben és kerámiában is megfigyelhető. Később elterjedt a szilárd elektrolit elnevezés, mivel ezeket az anyagokat elsősorban galván- elemek és akkumulátorok elektrolitjaiként próbálták hasznosítani. A szuperionos vezető elnevezés a General Electric munkatársaitól származik.

A szuperionos vezetőkben teljesen egyedülálló módon valósul meg a folyadék és a kristályos állapot együttlétézése. Az anyagot alkotó ionok egy része a kristályokra jellemzően szabályos rendben helyezkedik el. Ugyanakkor az atomok másik része folyadékszerűen rendezetlen állapotban van a kristályrács belsejében. Folyadék és kristály együtt, pontosabban folyadék a kristályban. Ugyanúgy, mint a fémhidridekben, ahol a kristályrácsot alkotó fématomok (pl. palládium) között a kisméretű hidrogénatom számára a rácsközi térben elegendő hely van a translációs mozgásra, diffúzióra.

A szuperionos vezetőkben a folyadékszerűen viselkedő komponens ionokból áll. Ezek a mozgékony ionok a külső elektromos tér hatására szabadon elmozdulhatnak, így egy anyagtranszporttal együttjáró elektromos áram jöhet létre. A szuperionos vezetőkben ugyanúgy ionok vezetik az elektromos áramot, mint a hagyományos folyadék halmazállapotú elektrolitokban. A fajlagos vezetőképességük is összemérhető. Ez egyben azt is jelenti, hogy a gyakorlati életben sok területen helyettesíthetjük a folyadék halmazállapotú elektrolitokat szuperionos vezetővel. Az alkalmazás előnye azonban nem abból származik, hogy egyszerűen kicseréljük az elektrolitokat szuperionos vezetőkre. A szuperionos vezetők

egyedülálló tulajdonságai teljesen új lehetőségeket kínálnak a technikai feladatok megoldására. Az alkalmazás szempontjából nagyon fontos tulajdonság az ionos vezető mechanikai szilárdsága, hasonlóan fontos szerep juthat annak a ténynek, hogy a szuperionos vezetőkben csak egyféle ion vezeti az elektromos áramot.

Okkal hihetjük, hogy a szuperionos vezetés csak nagyon szigorú feltételek teljesítése mellett jöhet létre. Ez részben így is van, bár a szuperionos vezetők nagy száma látszólag ez ellen szól. Ma még nem ismerjük a választ arra a kérdésre, hogy milyen fizikai paraméterek mellett alakulhat ki egy ionos kristályban a szuperionos fázis. Nem tudjuk, hogy az ionok sugara, töltése, polarizálhatósága stb. pontosan hogyan befolyásolja a szuperionos vezetők létezését, egyszerűbb kérdésekre azonban a kísérleti eredmények birtokában kielégítő választ adhatunk.

Hogyan is jön létre a szuperionos vezetés? Mint már említettük a szuperionos vezetők stabil kristályszerkezettel rendelkező vezetők. Az anyagot alkotó atomok vagy ionok egy része szilárd kristályrácsot alkot. Ebben a kristályrácsban ugrálnak az egyik rácsközi helyről a másikra a mozgékony ionok. Ezek a mozgékony ionok rendezetlenül helyezkednek el a kristály üregeiben és ez az elrendeződés az ugrálások miatt pillanatonként változik. A szuperionos vezetők kristályszerkezetében a megfelelő üregek száma minden esetben a szabadon mozgó ionok számának többszöröse. Ez a tény teszi lehetővé az ionok rendezetlen elhelyezkedését, és ezzel együtt az ugrálást is. A mozgékony ionok véletlenszerű ugrálásából származó elmozdulás időfüggése, nagyságban és jellegében megegyezik egy folyadék bármely részecskéjének elmozdulásával. Eltekintve attól, hogy ezek az ionok állandóan kerülgetik a kristályrácsot alkotó ionokat, viselkedésük teljesen folyadékszerű.

A külső elektromos tér hatására a könnyen elmozduló ionok a térrel megegyező irányban nagyobb valószínűséggel ugrálnak. Ennek eredményeképpen az ionok átlagos sebessége már nem nulla, így egy makroszkopikusan megfigyelhető folyadékszerű áramlás jön létre. A töltéshordozó részecskék áramlása eredményezi az elektromos áramot. Mivel a töltéshordozó részecskék ionok, ezért mint minden ionos vezetőben az elektromos árammal szükségszerűen együtt jár a megfelelő kémiai elem transzportja.

A szuperionos vezetőket több kritérium szerint is osztályozhatjuk. Ez történhet aszerint, hogy anion vagy kation vezető-e az illető szuperionos vezető. A kationvezetőkben leggyakrabban vezető ionok; alkáli fémionok (Li, Na, K, Rb, stb.), Ag, Cu, H, de rendkívüli esetekben előfordulhat: Mn(2+), sőt Mn(3+) is. Az anionvezetőkben elmozduló ionok az O(2-), F(1-).

Az osztályozás történhet aszerint is, hogy a vezetési ösvények (kanálisok) hány dimenziósok. Így a vezetési kanális lehet egy dimenziós

mint a hollanditban, azokban az anyagokban, melyeket a következő átlagképlettel írhatunk le $K_{2x}Mg_xTi_{8-x}O_{16}$ ($0,75 < x < 1$), egy ponthiba sokkal jobban gátolja a vezetést mint a magasabb dimenziójú kanálisokban, mivel nincs mód a szennyezés kikerülésére. Mivel mindig van szennyezés a kristályban, ezért ezekben az anyagokban az egyenáramú vezetés gyakorlatilag zéró. Más egydimenziós vezetők a $LiAlSiO_4$ (β -eukriptit), $Ag_2Tl_6I_{10}$ és a $Li_2Ti_3O_7$ titanin. A kétdimenziós kanálisokat úgynevezett vezetési síkokat tartalmazó anyagok klasszikus példája a β -alumina. A β -aluminák szűkebb értelemben az alumínium-oxid és a nátrium-oxid sajátos kristályszerkezettel rendelkező vegyületei. Az anyag kémiai összetétele a $Na_2O \cdot 5Al_2O_3$ és a $Na_2O \cdot 2Al_2O_3$ között változik. Ez az anyagcsalád többféle kristályos módosulatot alkothat. A β -aluminák kristályszerkezetében a nátrium teljes egészében helyettesíthető más egyvegyértékű fémmel, például Li, K, Rb, Ag. Tágabb értelemben ezek az anyagok is a β -aluminák családjába tartoznak. A β -aluminák iránti fokozott érdeklődés 1967-ben kezdődött el. Ekkor fedezte fel Yao és Kummer a Na- β -aluminában a Na ion kiemelkedően magas mozgékonyosságát. Ez a felfedezés teremtette meg a nagy energia sűrűségű nátrium-kén akumulátorok kifejlesztésének lehetőségét.

Yao és Kummer kétvegyértékű fémionok bevitelével is foglalkoztak. Részleges kicserélődését figyelték meg a Na ionoknak Sr(2+), Pb(2+), Fe(2+), Ba(2+), Sn(2+), Mn(2+), és Ca(2+) ionokra. A nagy fémionok beépülése természetesen erősen deformálja a kristályt, ami sok esetben az egykristályok eltörését eredményezte. A gyakorlati felhasználás szempontjából nagyon fontos tudni, hogy H^+ és H_3^+O -ionok is beépülhetnek a β -aluminákba. Ez a folyamat növeli a β -aluminák elektromos ellenállását. Hasonló fontossággal bír a gallium-oxid (β - Ga_2O_3) alapú szuperionos vezetők osztálya.

A háromdimenziós vezetési kanálisokat tartalmazó kristályok alap képviselője az AgI. Az ezüst-jodid szuperionos vezetését Tubandt és Lorentz fedezték fel 1913-ban, miközben az ezüsthalogenidek elektromos vezetését tanulmányozták a hőmérséklet függvényében. Mérési eredményeik azt mutatták, hogy a szilárd ezüst-jodidban az olvadáspont alatt egy széles hőmérsékleti tartományban az ionos vezetés értéke meghaladja az olvadék vezetését.

Az ezüst-jodidban a szuperionos fázis kialakulása szemmel is megfigyelhető. Az anyag lassú melegítése során a szobahőmérsékletre jellemző világos citromsárga szín a $T=147$ C fok hőmérsékleten narancssárgára változik.

Az ezüst-jodidhoz hasonló vezetést mutat nagyon sok szilárdelektrolit, amelyek közül megemlíthetjük a Ag_2S , Ag_2Se , Ag_2Te , CuI , $CuBr$, Cu_2Se , Ag_3SI , $RbAg_4I_5$, KAg_4I_5 , $NH_4Ag_4I_5$ stb. Az utóbbi vegyületek mint például a $RbAg_4I_5$ már szobahőmérsékleten szuperionos vezetők.

A vezetési kanálisok nyitottak, és ahhoz, hogy egy anyag jó ionvezető legyen "megfelelő" mérettel kell rendelkezzenek a kanálisok. Így például az RbAg_4I_5 esetében a kanálisok mérete akkora, hogy az Ag-ion mozoghat benne. Ennél nagyobb ion nem fér be, vagy ha be is jut szétrepeszti a kristályt, kisebb ion pedig adszorbeálódik a kanálisok oldalára. A megfelelő kanális méret az AgI esetében melegítés hatására alakul ki.

Az eddig említett szuperionos vezetők mind kationvezetők voltak. Az anionvezetők lehetnek oxigénionvezetők, ilyenek a ZrO_2 , HfO_2 , UO_2 , ThO_2 , de ide tartozik a $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ is. A fluorionvezetők közül megemlíthetjük a CaF_2 , PbF_2 , BaF_2 , SrF_2 , LuF_3 stb.

Ezekon kívül léteznek még polimér és üvegszerkezetű szilárd ionvezetők is. Ilyen például a polietilénben, vagy polipropilénben oldott LiClO_4 vagy LiCF_3SO_3 . Az üveg szuperionos vezetők közül a legjobb ionvezető képességgel rendelkeznek az (ezüst-, réz)-halogenid-(ezüst, réz)-oxid-sók pl. a $\text{CuI-Cu}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$.

Milyen előnyök származnak abból, hogy a hagyományos akkumulátorokban kicserélhetjük a sav vagy lúg elektrolítot szuperionos vezetőre? A legfontosabb előny nyilvánvalóan az, hogy az akkumulátorban kémiaiilag aktív anyag, az elektród már nem szükségszerűen szilárd halmazállapotú. A szilárd elektrolít elválasztja egymástól a folyadék vagy akár a gáz halmazállapotú elektródokat is. Ezáltal az energiatermelő kémiai reakció nem szorul ki az elektród felületére. A folyékony elektrolít teljes egészében részt vehet az energia tárolásában, így többszörösére növekszik az akkumulátorok energia sűrűsége.

Mechanikai behatásra sokkal ellenállóbbak ezek az elektrolitok, ami lehetővé tenné pl. az autókban való használatukat az ólom akkumulátorok helyett, amelyek köztudomásúan érzékenyek a külső behatásokra. Nagyon hosszú raktározási idő mellett is megőrzik károsulási tulajdonságait, működésük során pedig hosszú ideig a szolgáltatott áramerősségállandó. Ez tette lehetővé a szilárd elektrolites lítiumos áramforrások emberi szervezetbe való beépítését, szívritmus szabályozó szerkezetekbe.

Hátrányuk, hogy elég kicsi áramsűrűséget szolgáltatnak, és a jó ionvezető tulajdonság megvalósításához szükséges magas hőmérséklet. Ezen hátrányok kiküszöbölése még a jövő feladata.

Székely Ildikó