Ионные кристаллы

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

Особенности ионной связи

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

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

Новые материалы технологического назначения

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





Карта электронной плотности в NaCl

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

2. Ионы можно рассматривать как состоящие из двух частей:

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

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

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

Системы Полинга, Гольдшмидта и т.д. основаны на значении r_o2- = 1,40 А.

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

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

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

Зависимость ионного радиуса M^+, M^{2+}, M^{3+} и M^{4+} от КЧ. Величины ионных радиусов основаны на $r_F^{-=} 1,19$ А $(r_0^{2-} = 1,26$ А)



Тенденции изменений ионных радиусов

1. Ионные радиусы s- и p-элементов по группам увеличиваются с ростом порядкового номера (например, радиусы ионов щелочных металлов в октаэдрическом окружении);

2. В ряду изоэлектронных катионов радиусы уменьшаются с ростом заряда катиона (например, для ряда $Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+} > Si^{4+}$);

3. Радиусы катионов элементов, имеющих несколько степеней окисления, уменьшаются с ростом степени окисления (например, V⁺ > V³⁺ > V⁴⁺ > V⁵⁺);

4. Радиусы катионов, для которых характерно несколько координационных чисел, с ростом последних возрастают;

5. В ряду лантаноидов наблюдается «лантаноидное сжатие»:

 при увеличении порядкового номера размер ионов одинакового заряда уменьшается из-за неполного экранирования заряда ядер электронами d- и особенно f-подуровней (r_{La}3+ = 1,20 A, ..., r_{Eu}3+ = 1,09 A, ..., r_{Lu}3+ = 0,99 A);

- подобные эффекты наблюдаются и в рядах ионов переходных элементов;

6. Радиусы ионов переходных элементов, входящих в побочные подгруппы, меньше, чем радиусы соответствующих ионов главных подгрупп (по тем же причинам, что и для лантаноидов); ср., например, $r_{Rb}^{+} = 1,63$ А и $r_{Aq}^{+} = 1,29$ А, $r_{Ca}^{2+} = 1,14$ А и $r_{Zn}^{2+} = 0,89$ А;

7. Некоторые пары элементов, расположенных в периодической таблице по диагонали друг относительно друга, имеют близкие ионные радиусы (и сходные химические свойства), например Li⁺ (0,88 A) и Mg²⁺ (0,86 A); эта закономерность— результат одновременного проявления первых двух тенденций.

Общие закономерности ионных структур

1. Ионы следует рассматривать как заряженные, деформируемые и поляризуемые сферы;

- 2. Структуры ионных соединений возникают под действием электростатических сил, каждый катион при этом окружен анионами, и наоборот;
- 3. Стремление к максимизации электростатического притяжения между ионами в структуре (т.е. увеличению энергии решетки) приводит к тому, что если все ближайшие соседи центрального иона имеют противоположные ему заряды, то всегда реализуется максимально возможное КЧ;

4. Ионы - соседи второго порядка - имеют заряд того же знака, что и центральный ион, и между ними действует отталкивание. В результате этого однотипные ионы располагаются в структуре так, чтобы быть друг от друга как можно дальше, что в свою очередь приводит к образованию высокосимметричных структур, обладающих максимально возможным объемом;

5. В структурах, как правило, соблюдается локальная электронейтральность, т. е. заряд каждого иона равен сумме электростатических зарядов, связанных с ним ионов противоположного знака.

Особенности ионных структур

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

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

3. Поляризация внешним полем тем меньше, чем больше заряд и меньше радиус иона. В ряду с одинаковой конфигурацией внутренних электронных оболочек 1s²2s²2p⁶ поляризуемость убывает в ряду

$$O^{2-} > F^{-} > Na^{+} > Mg^{2+} > Al^{3+} > Si^{4+}$$

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

$$\begin{array}{cccc} Mg^{2+} (0,72 \text{ Å}) \to Co^{2+} (0,74 \text{ Å}) \to Zn^{2+} (0,73 \text{ Å}) \\ ns^2 np^6 & \to ns^2 np^6 d^{10-k} \to ns^2 np^6 d^{10} \end{array}$$

Наличие d- и f-оболочек увеличивает поляризацию.

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

 $\chi = m/n$

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

 $\Sigma m/n = x$

Примеры:

1. В шпинели MgAl₂O₄ имеются октаэдрические ионы Al³⁺ и тетраэдрические ионы Mg²⁺, каждый ион кислорода находится в тетраэдрическом окружении трех ионов Al³⁺ и одного иона Mg²⁺.

```
для Mg^{2+} \chi = 2/4 = 1/2
для Al^{3+} \chi = 3/6 = 1/2
Тогда \chi (3 Al^{3+} 1 Mg^{2+}) = 2
```

2. В силикатных структурах три тетраэдра SiO₄ не могут соединяться в общей вершине. Для Si⁴⁺ $\chi = 4/4 = 1$; тогда для кислорода, соединяющего два тетраэдра SiO₄, $\Sigma \chi = 2$, что соответствует правилу электростатических валентностей.

Три тетраэдра, имеющие общий кислородный ион, давали бы для него Σχ = 3

Валентное	усилие	СВЯЗИ	катис	HOB
-----------	--------	-------	-------	-----

.

Катион (с формаль- ным зарядом)	Координа- ционное число	Валентное усилие связи	Катион (с формаль ным зарядо	Координа- - ционное м) число	Валентное усилие связи	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		1/4, $1/61/6$, $1/82/3$, $1/21/2$, $1/31/41/2$	$ \begin{array}{c} Al^{3+} \\ Cr^{3+} \\ Si^{4+} \\ Ge^{4+} \\ Ti^{4+} \\ Th^{4+} \end{array} $	4,6 6 4,6 6 8	${}^{3/_{4}, 1/_{2}}_{1/_{2}}_{1}_{1/_{3}}_{1, 2/_{3}}_{2/_{3}}_{1/_{2}}$	
Разрешенн	ые и запре пол	щенные ва иэдров в	арианты сс общей вер	рединения ки шине	слородных	
Paspeu	ценные вариан.	гы	Пример	Запрещенные варнанты		
2 SiO ₄ (тетр. 1 MgO ₄ (тетр. 1 SiO ₄ (тетр.) p.)+3 AlO ₆ ()+3 MgO ₆ (К окт.) Ц окт.)	ремнезем Іпинель	>2 SiO ₄ (тетр. 3 AlO ₄ (тетр. 1 SiO ₄ (тетр.	}	
8 LiO ₄ (тетр. 2 TiO ₆ (окт.) 3 TiO ₆ (окт.)	3 LiO ₄ (тетр.) 3 LiO ₄ (тетр.) 2 TiO ₆ (окт.) + 4 CaO ₁₂ (додек.) 3 TiO ₆ (окт.)		ливин еровскит утил	+2АЮ ₄ (тетр.) 4 ТіО ₆ (окт.)	,	

Пять правил Полинга

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

Два важных следствия:

а) межионное расстояние равно сумме ионных радиусов;

б) кристаллическая структура может быть представлена в виде связанных между собой полиэдров (так называемое полиэдрическое представление структуры Полинга—Белова).

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

Соотношения ионных радиусов для различных полиэдров

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

2. (Правило электростатической валентности). Сумма валентных усилий, сходящихся на анионе, равна абсолютной величине его заряда (валентности). Валентным усилием с называют отношение заряда катиона к его КЧ; так, в кристалле A^{a+}B^{b-} с катионом, имеющим КЧ = n, правило электростатической валентности выражается соотношением

$$\sum_{i} s = \sum_{i} \frac{a}{n} = b,$$

в CaTiO₃ со структурой перовскита КЧ(Ca²⁺) = 12; s(Ca²⁺) = 1/6; КЧ(Ti⁴⁺) = 6 и s(Ti4+) = 2/3; в окружении каждого аниона O²⁻ находится 4 Ca²⁺ и 2 Ti⁴⁺, следовательно, Σ s = 4 · (1/6) + 2 · (2/3) = 2, т.е. валентности O²⁻.

 Устойчивость ионных кристаллов уменьшается в следующей последовательности типов соединения полиэдров в структуре: общая вершина > общее ребро > общая грань.

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

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

Зная КЧ ионов в Ca₃Al₂Si₃O₁₂ (структура граната, КЧ(Ca²⁺) = 8, КЧ(Al³⁺) = 6, K4(Si⁴⁺) = 4) и полагая, согласно правилу 5, единственный вариант схождения валентных усилий катионов на кислороде (тогда в ближайшем окружении кислорода находится два Ca, один Al и один Si, т.е. 2 = 1/4 + 1/4 + 1/2 + 1), можно «предсказать» структуру граната как набор из имеющих общую вершину пары додекаэдров, октаэдра и тетраэдра.

Правила Фаянса:

- поляризующее действие катиона тем больше, чем больше его эффективный заряд и меньше радиус;

- поляризуемость аниона тем больше, чем больше его заряд и радиус;

- незавершенная валентная оболочка усиливает поляризующее действие.

Например, усиление поляризации ионов в ряду соединений CaF₂—Hgl₂—SiS₂ (поляризующее действие Si⁴⁺>> Hg²⁺> Ca²⁺, поляризуемость S²⁻ > I⁻ >> F⁻) приводит к изменению геометрии соединения полиэдров от их трехмерного связывания в CaF₂, через двухмерные сетки в иодиде ртути, к линейным цепочкам в сульфиде кремния (т.е. фактически ковалентному соединению, подчиняющемуся правилу Музера—Пирсона).

Правила о соотношениях радиусов

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

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

1. Катион должен непосредственно касаться соседей-анионов, что ограничивает нижний предел радиуса катиона, способного занять позицию.

2. Превышение допустимого размера катиона может нарушить контакт соседних анионов.

Октаэдрическая и тетраэдрическая позиции ГЦК решетки (КПУ)





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

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

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

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

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

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



Примитивная кубическая элементарная ячейка CsCl

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

$$r_x)^2 - r_m / r_x = \sqrt{3} - 1 = 0,732$$

C1: 0, 0, 0 Cs: ½, ½, ½

Влияние отношения r_к/r_а на структуру ионных кристаллов

	Парамет	гры структуры
1 k/ l a	КЧ	Геометрия
< 0,155	2	Линейная
0,1550,255	3	Тригональная
0,2550,414	4	Тетраэдрическая
0,4140,732	6	Октаэдрическая
0,7321,000	8	Кубическая
> 1,000	12	Гексагональная

Энергия связи в ионном кристалле



Полная энергия решетки ионного кристалла



Уточнения для энергии кристалла:

1. Более точно борновское отталкивание выражается зависимостью

$$V = B \exp(-r/\rho)$$
 $\rho = 0.35\pm0.05 \text{ A}$

Ур-ние Борна-Майера для энергии решетки ионного кристалла

$$U = \frac{AZ_1Z_2e^2N_A}{4\pi\varepsilon_0 r} \left(1 - \frac{\rho}{r}\right)$$

Минимальный уровень энергии кристалла составляет
 Взаимодействие наведенных диполей приводит к ван-дер-ваальсову притяжению между ионами

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

Вклады уточнений (кДж/моль)

	$NAe^{2}Z_{+}Z_{-}r^{-1}$	NBe-r/p	NCr ⁻⁶	$2,25 Nhv_{0_{max}}$	U –
NaCl		98,6	-12,1	7,1	-765,8
MgO	-4631	698	6,3	18,4	

Ур-ние Капустинского для энергии решетки ионного кристалла

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

ρ = 0,345 A=1,745 V – число ионов в одной формульной единице

Te	epr	10X	ИМ	ИЧ	eci	кие	e pa	ади	1YC	Ы (слс	Ж	łЫ)	k a	ни	OHC)B

$BF_4 - SO_4^2 - ClO_4 - PO_4^3 - OH - NO_2^2 - NO_2^2 - OH - NO_2^2 - OH - NO_2^2 - OH - O$	2,28 2,30 2,36 2,38 1,40 1,55	CrO_4^{2-} MnO_4^{-} BeF_4^{-} AsO_4^{3-} O_2^{2-} CN^{-}	2,40 2,40 2,45 2,45 1,80 1,82	IO_4^- $M_0O_4^{2-}$ SbO_4^{3-} BiO_4^{3-} CO_3^{2-} NO_3^-	2,49 2,54 2,60 2,68 1,85 1,85	

Цикл Борна-Габера



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

Na	F	NaC	1	Na	NaBr		I
КП	ЦБГ	KII	ЦБГ	KΠ	ЦБГ	KII	ЦБГ
1004	920	770	767	728	741	669	695

Энергии кристаллических решеток некоторых ионных кристаллов

Кри	стал	л	U	выч	, кД	ж/	мој	њ	ь U _{эксп} , кДж/моль							•
	LiCl		821						834							
	NaF	922						901								
	KCI		696				696									
KBr			662						666							
(CsCl			62	629				650							

Класс структур типа МХ



















Основные типы ионных кристаллов состава **1:1** а - кристаллическая структура NaCl; б - тип CsCl; в - тип CuCl; г - тип ZnO; д -тип NiAs; е и ж - элемент решетки и его проекция для структур типа CuCl и ZnO соответственно

Структуры типа МХ



Класс структур типа МХ,









Основные типы ионных кристаллов состава **1 : 2** а — тип CaF₂, б — тип TiO₂; в — тип CdCl₂; г — тип CdI₂

0 Cl

٩Cd

Структуры типа МХ2

CaF ₂	TiO ₂ *	CdI ₂	CdCl ₂
Кубическая	Гексагональная (рутил)	Гексагональная	Ромбоэдрическая
(флюорит)	или тетраэдрическая	(халькогениды,	(хлориды)
$r_{k}/r_{a} > 0,7$	(анатаз)	иодиды)	КЧ 6:3
КЧ 8:4	$0,7 > r_k/r_a > 0,4$	КЧ 6:3	1/2 ОП слоями
ТП	КЧ 6:3	1/2 ОП слоями	
	ΟΠ		

* TiO₂ – типичный ионный кристалл, но его же можно рассматривать как неорганический полимер, поскольку известны гомологические ряды общей формулы Ti_nO_{2n}.

Структуры и отношения радиусов в оксидах

 Окенд	Рассчитанное отношению раднусов ^а	Наблюдаемый структурный тип		
 CO ₂	0,1 (KH 2)	Молекулярное соединение	(KH 2)	
 SiO ₂	0,32 (KH 4)	Кремнезем	(KY 4) -	
	(0,43 (KH 4)	»	(KH 4)	
GeO ₂	10,54 (KH 6)	Рутил	(KH 6)	
 TiO ₂	0.59 (KH 6)	»	(KH 6) -	
SnO ₂	0.66 (KH 6)	»	(KH 6)	
PbO ₂	0.73 (KH 6)	»	(KH 6)	
 1110	(0.68 (KY 6)		(KH 8)	
HIO ₂	10.77 (KH 8)	Флюорит	(KY 8)	
	(0.75 (KH 6)	»	(ŘÝ 8)	
 CeO ₂	10.88 (KH 8)	70 Už		
 ThOa	0.95 (KH 8)	*	(KH 8)	

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

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

 Относи- тельный состав	Тип структуры	Название минерала	Координаци- онное число	Основная структура	Положение катиона (аниона)	
 1:1	NaCl	каменная соль	6:6	анион, плотнейшая кубическая упаковка	BCE O	
	CuCl	цинковая обманка	4:4	то же	1/2 т	
	ZnO	вюртцит	4:4	анион, плотнейшая гексагональная упаковка	1/2 т	
	NiAs		6:6	то же	все о	
 1:2 или	CaF ₂	флюорит	8:4	катион, плотнейшая кубическая упаковка	все т	
 2:1	TiO ₂	рутил	6:3	катион, модифицированная объемноцентрированная	o	
	CdI_2		6:3	анион, плотнейшая кубическая упаковка	1/2 о слоями	
	CdCl ₂		6:3	анион, плотнейшая гексагональная упаковка	1/2 о слоями	
 2:3	Al ₂ O ₃	α -оксид алюминия	6:4	то же	2/3 o	_
 1:2:3 1:1:3	MgAl ₂ O ₄	шпинель		анион, плотнейшая кубическая упаковка	1/8 т 1/2 о	
	FeTiCO ₃	ильменит		анион, плотная гексагональная упаковка	2/3 0	
	CaTiO₃	перовскит		плотнейшая кубическая упаковка О и Са	1/4 o(Ti)	

Класс структур типа $M_{2}X_{3}$ и MM' X_{3}







● Ti ○ O ● Ca CaTiO₃



Кристаллические структуры типа сложных оксидов: а) тип FeTiO₃; б) тип Al₂O₃; в) тип CaTiO₃; г) тип MgAl₂O₄; д) тип CaC₂ $M_2X_3 - a$ -Al₂O₃ (корунд), Sc₂O₃, La₂O₃, слоистые кристаллы типа Sb₂S₃, кубические и гексагональные кристаллы типа Ga₂S₃. М - в ОП решетки O²⁻ (ГПУ) В MM^{*}X₃ слои между O²⁻ поочередно заняты катионами М и М^{*}. Сумма зарядов М и М^{*} обычно равна шести, необходимое условие образования структуры - близость ионных радиусов г_м ≈ r_м^{*}. Искажение кристаллической решетки, приводящее к смене структурного типа соединения MM^{*}X₃ характеризуют фактором толерантности Гольдшмидта

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

Структурные типы соединений ММ'О₃ и значения их факторов толерантности

Соединение	to	t₀ Структурный тип, КЧ(М): КЧ(М')	
FeTiO ₃	0,78	ильменит	
MnTiO ₃	0,80	6:6	
CaTiO ₃	0,85	перовскит	
BaTiO ₃	0,97	12:6	
MgCO ₃	1,20	кальцит	
CaCO ₃	1,35	6:3	
SrCO ₃	1,47	арагонит	
BaCO ₃	1,56	9:3	
RbNO ₃	1,65	RbNO ₃	
CsNO ₃	1,75	12:3	

Фактор толерантности и кристаллическая сингония соединений структурного типа СаТіО₃

Отношение заряда	Соединение	to	Сингония
2:4	CaTiO ₃	0,85	моноклинная
-	SrTiO ₃	0,89	кубическая
-	BaTiO ₃	0,97	тетрагональная
-	PbZrO ₃	0,86	моноклинная
-	PbTiO ₃	0,91	тетрагональная
3:3	YAIO ₃	0,84	орторомбическая
	LaFeO ₃	0,85	моноклинная
	LaA1O ₃	0,90	орторомбическая
1:5	KNbO ₃	0,96	моноклинная
	KTaO ₃	0,96	кубическая
-	KIO ₃	0,97	моноклинная
_	NaNbO ₃	0,84	»
-	NaTaO ₃	0,84	»

Класс структур типа ММ'₂Х₄ (шпинели)

Катионы и анионы, образующие ионные структуры типа шпинели

Тип	Ион (заряд)	Μ	M'	X	
Α	$M^{\mathrm{II}} \; M'^{\mathrm{III}}$	Mg, Ca, Zn, Cd, Hg, Sn, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu	Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh	O, S, Se, Te	
В	M [∨] M' ^{II}	Ge, Sn, Pb, Ti, V, Mo	Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu	0, S	
С	M ^{∨I} M' ^I	Mo, W	Li, Na, Ag	0	

В нормальных шпинелях (ММ[']₂Х₄) при КПУ в элементарной ячейке образуются 64 тетраэдрические и 32 октаэдрические пустоты (узлы) В них размещаются 8 М²⁺ (1/8 всех ТП, обозначают *8а*) и 16 М³⁺ (1/2 всех ОП, обозначают *16d*)

- Величина у определяется совместным действием всех факторов.
- энергией стабилизации кристаллического поля.
- степень ковалентности связи,
- размер ионов,
- На величину ү влияют:
- находящихся в октаэдрических позициях
- Катионное распределение рассчитывается с помощью параметра у (степень обращения), который соответствует доле катионов М,
- Смешанная шпинель M^{2+} Fe³⁺ [M^{2+} Fe³⁺ [M^{2+} Fe³⁺ (1-x) Fe³⁺ (1+x)]O₄ твердый р-р нормальных и обращенных шпинелей.
- распределение катионов по позициям (смешанные шпинели).
- Соединения типа М'[ММ']Х_а Помимо нормальных и обращенных шпинелей возможно промежуточное
- обращенными шпинелями. Распределение катионов определяется симметрией химических связей. Zn^{2+} и Cd²⁺ всегда занимают TП, Ni²⁺ или Cr³⁺ располагаются в ОП.
- Шпинели М'[ММ'] X_4 , где половина катионов М' занимает 1/8 всех ТП, а другая половина катионов М' и все катионы М — 1/2 всех ОП, называют



Степень обращения ряда шпинелей

нормальная шпинель - $M_T[M'_2]_O X_4$ $\gamma = 0$ обращенная шпинель - $M'_T[M,M']_O X_4$ $\gamma = 1$ смешанная шпинель - $[M_{0,33}M'_{0,67}]_T[M_{0,67}M'_{1,33}]_O O_4$ $\gamma = 0,67$

Сверхобменное взаимодействие и антиферромагнетизм

Шпинели, содержащие Feⁿ⁺ (и др. ионы, обладающие высоким магнитным моментом μ), называют феррит-шпинелями (ФШ). Ферриты - MFe₂O₄, где M – Fe²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺.

 $Fe_{3}O_{4}$ имеет структуру $Fe^{3+}_{T}[Fe^{2+}, Fe^{3+}]_{O}O_{4}$

Модель Нееля представляет структуру шпинели в виде двух антипараллельных магнитных подрешеток *8а* и *16d*. Основную роль в определении магнитных свойств играет антиферромагнитное взаимодействие *8а*→O²⁺ ← *16d*. Взаимодействие спинов, приводящее к антиферромагнетизму, называется обменным.



Намагниченность насыщения феррит-шпинелей

Шпицель	Ионы в узлах		Намагниченность насыщения $\mu_{\scriptscriptstyle B}$			
	8 <i>a</i>	16 <i>d</i>	8 <i>a</i>	16 <i>d</i>	Расчет	Эксперимент
MnFe ₂ O ₄	Fe ³⁺ _{0,2} ,Mn ²⁺ _{0,8}	Mn ²⁺ , Fe ³⁺	5	10	5	4,6
FeFe ₂ O ₄	Fe ³⁺	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	5	9	4	4,1
CoFe ₂ O ₄	Fe ³⁺	Co ²⁺ , Fe ³⁺	5	8	3	3,7
Li _{0,5} Fe _{2,5} O ₄	Fe ³⁺	Li ⁺ , Fe ³⁺	5	7,5	2,5	2,6
CuFe ₂ O ₄	Fe ³⁺	Cu ²⁺ , Fe ³⁺	5	6	1	1,3
NiFe ₂ O ₄	Fe ³⁺	Ni ²⁺ , Fe ³⁺	5	7	2	2,3
MgFe ₂ O ₄	Mg ²⁺ , Fe ³⁺	Mg ²⁺ , Fe ³⁺	4,5	5,5	1	1,1

Все ферромагнетики – металлы, все антиферромагнетики – диэлектрики. Легирование антиферромагнитных диэлектриков электроноизбыточными анионами (например, EuSe + I) можно сделать их проводниками. На основе легированных антиферромагнетиков получены высокотемпературные сверхпроводники.



Структура сверхкристалла, образующегося при введении электронов в антиферромагнетик

Электроны способны изменить магнитное упорядочение в антиферромагнетике могут создавать в них ферромагнитные области в виде отдельных включений · капель. При этом возникает сверхкристалл из проводящих ферромагнитных капель в антиферромагнитном диэлектрике. С увеличением количества вводимых электронов объем капель растет, они сливаются, после чего проводящая фаза становится основной и возникает сверхкристалл из изолирующих антиферромагнитных капель в ферромагнитном кристалле-проводнике. При нагревании такого соединения сначала плавится сверхкристалл. Аналогичным образом может действовать магнитное поле. Слабое поле может изменить тип сверхкристалла, а более сильное – даже привести к его плавлению. Под воздействием магнитного поля проводимость ферромагнитного кристалла изменится незначительно, а антиферромагнитного - изменится на 10 порядков. В LaMnO₄, сверхкристаллы существуют при комнатной температуре В YBa₂Cu₃O₇ образуются сверхпроводящие капли.

Ферриты

Классификация ферритов

1. Феррит-шпинели.

Наиболее широко применяемые ферриты – NiO-ZnO-Fe₂O₃, MnO-ZnO-Fe₂O₃, Ni-Co-ферриты.

2. Феррогранаты. Гранат - $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$, феррит-гранат - $M_3Fe_2(FeO_4)_3$.

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

- 3. Магнетоплюмбит гексагональные ферриты состава ВаFe₁₂O₁₉, в общем виде – *п*BaO·2MO·*m*Fe₂O₂.
- Отличаются большими внутренними магнитными полями (полями анизотропии) Имеют значения магнитной энергии, близкой к лучшим металлическим магнитам (на основе сплавов Sm-Co имеют магнитную энергию 200–250 кДж/м³).
- Ортоферриты с орторомбической структурой типа перовскита CaTiO₃-MFeO₃.
 M Y, Gd, Eu, Er, Sm, Nd, La, Ce и др.

Ферриты всех типов синтезируются

- по керамической технологии (из оксидов) термическим разложением растворов солей,

 соосаждением гидроксидов, получением твердых растворов изоморфных солей.
 возможен низкотемпературный синтез с использованием процессов типа молекулярного наслаивания

Ферритобразующие системы

Система NiO-ZnO-Fe₂O₃ (ферриты на основе твердых p-pob NiFe₂O₄ и ZnFe₂O₄)

Т NiFe₂O₄ на воздухе – 1640°С в атмосфере кислорода – 1740°С. При 1300 °С p_{O2} = 1 атм. Т_{пл} ZnFe₂O₄ невозможно определить, поскольку Zn испаряется по реакции



Система ZnO-MnO-Fe₂O₃

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





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

Термодинамическое описание синтеза феррит-шпинелей

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

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

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

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

Выделяют 3 группы твердофазных реакций:

- структура продукта отличается от структуры реагентов, состав переменный (шпинели на основе NiAl₂O₄);
- структура продукта является модифицированной структурой одного из реагентов ($W_3Nb_{14}O_{44}$, $W_7Nb_{18}O_{66}$ имеют моноблочную структуру сдвига, производную от структуры Nb_2O_5);
- образуются твердые растворы с различными отклонениями от идеальности (магнезиовюстит, смешанные феррит-шпинели).
- Для определения типа образующихся продуктов, необходимо измерить химический потенциал хотя бы одного из реагентов. Используют обратимые электрохимические цепи (для систем типа Ni-Pt, Ni-Pd измеряют ЭДС (Е) цепи с твердым электролитом (ТЭ)

– Pt | NiO,Ni | ZrO₂(CaO) | NiPt_v, NiO | Pt +

Ni + yPt \rightarrow NiPt_y При избытке Pt K и E зависят только от активности Ni. $-RTlnK = -RTlna_{Ni} = \mu_{Ni} = -2EF \ u \ a_{Ni} = exp(-EF/RT).$ Где F - постоянная Фарадея B зависимости от мольной доли никеля N_{Ni}, можно найти $a_{Ni}a_{Pt}^{y}$ B зависимости от мольной доли никеля N_{Ni}, можно найти $a_{Ni}a_{Pt}^{y}$ B зоединении NiPt_y и по уравнению Гиббса–Дюгема ($\sum \mu_i dn_i = 0$) определить a_{Pt} в NiPt_y Можно определить свойства шпинельных систем, используя термодинамические расчеты, основанные на определении фазового состава и активности компонентов. Рассмотрим шпинель стехиометрического состава - Mn_xFe_{3-x}O₄ (ШФ), на ошлифованной поверхности которой электролизом получен вюститный твердый р-р (вюститная фаза – ВФ) в кол-ве 0,1–0,2%



где N – мольная доля оксида.

$$\Delta G^{(\text{Fe, Mn})_{3}O_{4}} = RT(N_{\text{Fe}_{3}O_{4}} \ln a_{\text{Fe}_{3}O_{4}} + N_{\text{Mn}_{3}O_{4}} \ln a_{\text{Mn}_{3}O_{4}})$$

Свободная энергия образования шпинели в зависимости от состава:

где – P_{O_2} давление кислорода над механической смесью порошка Fe и FeO_V (электрод сравнения твердофазной ячейки).

3 4 2

$$\frac{EnF}{RT} = \ln K = \ln \frac{a_{\text{FeO}}^6 p_{\text{O}_2}}{a_{\text{Fe}O}^2 p_{\text{O}_2}^*} = \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^*} \qquad p_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}^* \exp(EnF/RT)$$

 $2Fe_3O_4 + ne \rightarrow 6FeO + O_3$

 $-Pt|Fe,FeO_{v}|ZrO_{2}(CaO)|UD\Phi,B\Phi|Pt+$

Для электрохимической реакции

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

Отклонения от идеального твердого раствора вызваны протеканием реакции

$$Mn^{3+} + Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+}$$

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



Изменение свободной энергии смешения железомарганцевой шпинели

Твердые электролиты (суперионики)





Изменение энтропии при плавлении PbF₂ - 16,4 Дж/(моль · К) При нагревании PbF₂ свыше 500°С происходит разупорядочение ионов F⁻. Изменение энтропии плавления соответствует разупорядочению только Pb²⁺.

Фазовый переход AgI — \rightarrow a-AgI - Δ S = 14,5 Дж/(моль K) Изменение энтропии при плавлении AgI - 11,3 Дж/(моль K) $\Sigma \Delta$ S = 14,5 + 11,3 = 25,8 Дж/моль K

Изменение энтропии при плавлении (обычно 25...35 Дж/моль·К): NaCl - Δ S = 24 Дж/моль·К MgF₂ - Δ S = 35 Дж/моль·К Классификация ионных кристаллов по типу разупорядоченности структуры

1. Ионные кристаллы с собственной разупорядоченностью (тепловыми дефектами Френкеля и Шоттки), например AgCl, Al₂O₃.

2. Ионные кристаллы с примесной разупорядоченностью – SrCl₂ (температура перехода в проводящее состояние – 700°C), CaF₂ (1418°C), ZrO₂-CaO, Y₂O₃, Sc₂O₃ и др. Примеси катионов с меньшим зарядом в ZrO₂ приводят к образованию кислородных вакансий и обусловливают возникновение проводимости по механизму "эстафетного" переноса под воздействием внешнего поля, по напряженности превышающего энергию активации электропроводности

3. Ионные кристаллы со структурной разупорядоченностью. Переход в состояние ТЭ связан с разупорядочением одной из подрешеток.

Проводимость ТЭ со структурной разупорядоченностью

Проводимость, σ, См⋅м ^{−1}	Подвижный ион	Энергия активации, <i>Е</i> ₀, кДж/моль
1,3	Ag ⁺	4,46,5
1	Ag ⁺	
28	Ag+	
18	Ag+	
47	Cu ⁺	
0,5		
1,4	Na ⁺	15,1
7,7	Ag ⁺	34,8
	Проводимость, о, См-м ⁻¹ 1,3 1,3 1 28 28 47 47 0,5 1,4 1,4 1,4 1,4 1,4 1,5 1,4 1,5	Проводимость, с, См·м ⁻¹ Подвижный ион 1,3 Аg ⁺ 1 Аg ⁺ 28 Аg ⁺ 28 Аg ⁺ 18 Аg ⁺ 0,5 H ⁺ 1,4 Na ⁺

Аg⁺-проводящие ТЭ. Иодид серебра AgI

Е_{акт} проводимости AgI 0,05 эВ





β-Глинозем





ACBA

Кислородные слои в β-глиноземе

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



о Na⁺ О кислород ШБ шпинельный блок Последовательности упаковки кислородных слоев в структурах β- и β"-глиноземов





Поиски новых твердых электролитов

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

Na₃Zr₂PSi₂O₁₂ NASICON (*от англ. Na* ⁺- *superionic conductor*). Структурный каркас NASICON образован сочленением вершин октаэдров ZrO₆ и тетраэдров (P,Si)O₄; при этом образуется трехмерная сеть каналов, в которых располагаются ионы Na⁺. Натриевая проводимость NASICON сравнима по уровню с проводимостью β-глинозема.



Проводимость некоторых Ці+-проводников

Li₄SiO₄ и Li₄GeO₄ имеют проводимость по Li⁺ $\sim 10^{-4}$ Ом^{-1.} см⁻¹ при 300-400°С Их структуры (соединения построены из изолированных тетраэдров SiO₄ и GeO₄, образующих сетки полиэдрических пустот с общими гранями, внутри которых размещаются ионы Li⁺) - удобная матрица для легирования

Li₁₄ZnGe₄O₁₆ (LISICON) – $\sigma = 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300°C, Li_{3,5}V_{0,5}GeO_{0,5}O₄ – $\sigma = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25 °C

БароЭДС

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

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

где m_{Аg(0)} и m_{e(0)} – химические потенциалы ионов Ag⁺ и *е* при нулевом давлении

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

 $V_0/q_i = a$ имеет размерность $[\alpha] = B/Па.$

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

 $a_i = V_0/q_i = 1,06 \cdot 10^{-10}$ B/Па. $a_e = -2,4 \cdot 10^{-11}$ B/Па