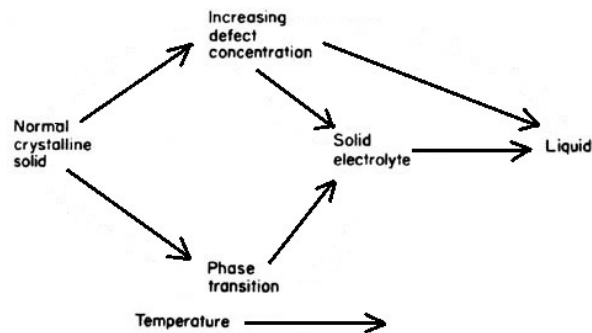


## Elettroliti solidi

La maggior parte dei materiali cristallini, come NaCl o MgO, presentano basse conduttività ioniche a temperatura ambiente. Una eccezione è costituita dal piccolo gruppo di materiali detti **elettroliti solidi (o conduttori ionici veloci o conduttori surperionici)**. In questi un componente della struttura, cationico o anionico, è essenzialmente libero di muoversi all'interno del cristallo.



Gli elettroliti solidi si possono, quindi, considerare come intermedi tra i normali solidi cristallini, con regolari strutture 3D e con atomi o ioni 'immobili', e gli elettroliti liquidi che non hanno strutture regolari ma contengono ioni mobili. Spesso gli elettroliti solidi *sono stabili solo ad alte temperature*. Per raffreddamento si possono trasformare in polimorfi con bassa conduttività ionica e con un tipo di struttura più comune (Figura). Per esempio,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  e AgI sono entrambi cattivi conduttori a 25 °C ma a 572 e 146 °C, rispettivamente, le loro strutture cambiano a dare polimorfi,  $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$  e  $\alpha\text{-AgI}$ , che presentano ioni  $\text{Li}^+$  e  $\text{Ag}^+$  mobili ( $\sigma$  ca.  $1 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Per riscaldamento quindi la conduttività aumenta in modo drammatico alla transizione di fase.

Altri elettroliti solidi si formano come conseguenza di un graduale aumento della concentrazione dei difetti con la temperatura. Per esempio, nella zirconia  $\text{ZrO}_2$  la concentrazione delle vacanze anioniche sopra 600 °C è sufficientemente grande da rendere il materiale un buon conduttore anionico ( $\text{O}^{2-}$ ) ad alte T. Spesso il confine tra un normale solido ionico ed un elettrolita solido è alquanto indefinito, specialmente per materiali come  $\text{ZrO}_2$  il cui comportamento varia gradualmente con l'aumento della temperatura.

E' ora evidente, sia dal punto di vista teorico che sperimentale, che valori di conduttività di  $0.1\text{-}10 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  sono il **limite massimo** che può essere ottenuto in un materiale solido.

Lo studio degli elettroliti solidi ha avuto un notevole sviluppo fin dalla metà degli anni sessanta in seguito alla scoperta della alta conduttività ionica **a temperatura ambiente** in materiali come la  $\beta$ -allumina e  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ .

La possibilità di avere alte conduttività ioniche nei solidi era tuttavia nota da molto tempo. Faraday nel 1839 descrisse tale comportamento ad alte temperature in  $\text{PbF}_2$  e  $\text{Ag}_2\text{S}$ , e, intorno al 1900, Nernst trovò interessanti applicazioni di tali proprietà in un sistema di ossidi misti  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ .

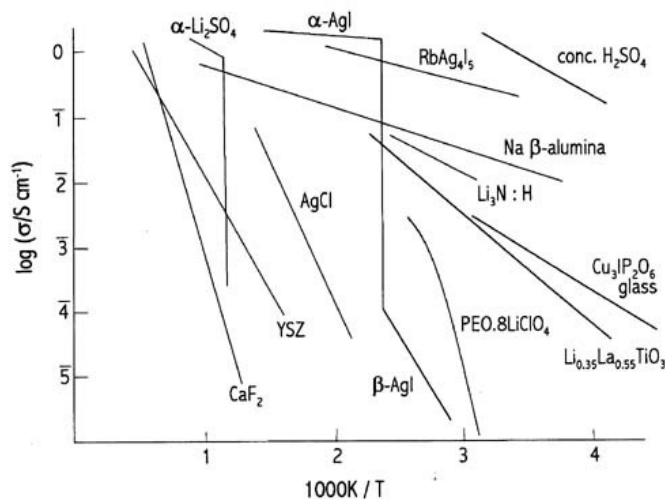
Nonostante ci siano molte teorie che spiegano il comportamento degli elettroliti d' solidi, è molto difficile prevedere il valore della conduttività in un particolare materiale di cui è nota la struttura. Possiamo, però, avere delle linee guida che ci mostrino i prerequisiti strutturali per una elevata conduttività ionica:

- a. un gran numero di ioni di una specie devono essere mobili (cioè ci vuole un valore alto di  $n$  nell'equazione  $\sigma = ne\mu$ ).

- b. ci deve essere un gran numero di siti vuoti disponibili per ricevere ioni mobili. Questo è essenzialmente un corollario di (a).
- c. I siti vuoti ed occupati devono avere energie potenziali simili, con una bassa barriera di energia di attivazione per il salto tra siti vicini. (E' inutile avere un gran numero di siti vuoti disponibili se lo ione mobile non ci può entrare).
- d. La struttura dovrebbe avere una architettura preferibilmente 3D, permeata da canali aperti attraverso i quali gli ioni possano migrare.
- e. L'architettura anionica dovrebbe essere molto polarizzabile.

La  $\beta$ -allumina risponde alle prime quattro condizioni, come pure la zirconia stabilizzata. I buoni conduttori a ioni  $\text{Ag}^+$  le soddisfano tutte e cinque. Le fasi poco conduttrici  $\beta$ - e  $\gamma$ -AgI seguono la condizione (e) ma non la (c).

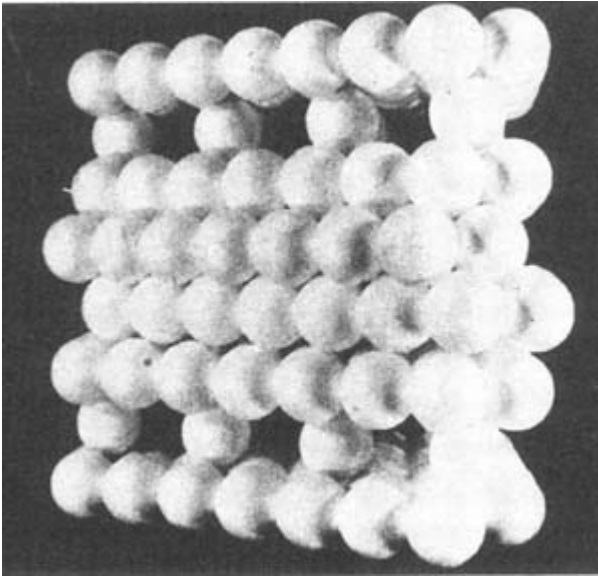
Le zeoliti con le loro ampie cavità sembrerebbero dei buoni candidati, ma presentano solo modeste conduttività ioniche, perché i cationi contenuti sono presenti in forma idrata e non mostrano mobilità elevate. Nelle zeoliti deidrate, d'altra parte, i canali troppo grandi spingono i cationi ad attaccarsi ai siti sulle pareti. I dati di conduttività (in forma di diagrammi di Arrhenius) per diversi elettroliti solidi sono riportati in Figura. Per confronto sono anche riportati i dati relativi ad  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato, un tipico elettrolita liquido. I materiali di maggiore interesse sono da ricercare nell'angolo superiore destro della Figura.



## $\beta$ -Allumina

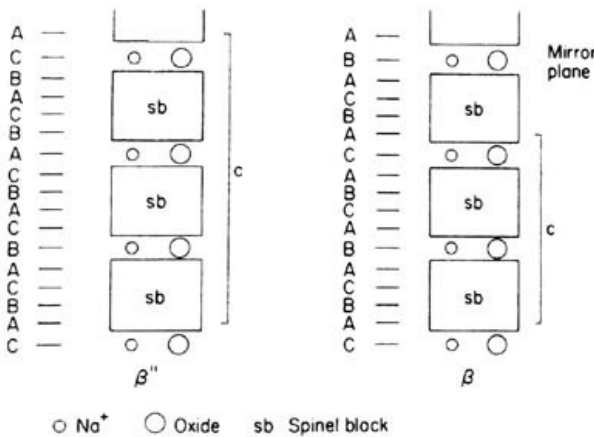
Con il nome  $\beta$ -allumina ci si riferisce ad una famiglia di fasi di formula  $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{X}_2\text{O}_3$ , dove  $n$  è nell'intervallo 5-11,  $\text{M}$  è un catione monovalente (alcalino,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ga}^+$ ,  $\text{In}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), e  $\text{X}$  è un catione trivalente ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ ). Il membro più importante della famiglia è la sodio  $\beta$ -allumina ( $\text{M} = \text{Na}^+$ ,  $\text{X} = \text{Al}^{3+}$ ), nota da molti anni come prodotto di scarto dell'industria della fabbricazione del vetro. Si forma nei rivestimenti refrattari delle fornaci per reazione della soda proveniente dal fuso con l'allumina nei mattoni refrattari. Il suo nome è inesatto perché, creduta originariamente un polimorfo di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , è ora noto che per la stabilità della struttura cristallina devono essere presenti ossidi aggiuntivi come  $\text{Na}_2\text{O}$ .

L'interesse per la  $\beta$ -allumina come elettrolita solido ebbe inizio col lavoro pionieristico svolto alla Ford Motor Co. nel 1966, che mise in evidenza la grande mobilità degli ioni  $\text{Na}^+$  sia a temperatura ambiente che a temperature maggiori.



### Strutture cristalline delle allumine $\beta$ e $\beta''$ .

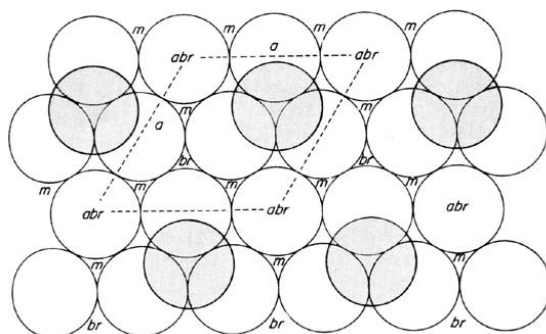
L'alta conduttività dei cationi monovalenti nella  $\beta$ -allumina è conseguenza della sua non comune struttura cristallina (Figura). Questa è costituita da piani  $cp$  di ioni ossido, sovrapposti a dare una struttura 3D, ma con ogni quinto strato privo dei  $\frac{3}{4}$  degli ossigeni. Gli ioni  $\text{Na}^+$  risiedono in questi strati deficienti di ossigeno e sono in grado di muoversi facilmente perché (a) vi sono più siti disponibili di quanti siano gli ioni  $\text{Na}^+$  e (b) il raggio di  $\text{Na}^+$  è più piccolo di quello dello ione  $\text{O}^{2-}$ .



La  $\beta$ -allumina esiste in due modificazioni strutturali,  $\beta$  e  $\beta''$ , che differiscono nella sequenza di sovrapposizione degli strati (Figura). La forma  $\beta''$  è più ricca di soda, con  $n$  nell'intervallo 5-7, mentre la forma  $\beta$  presenta  $n$  tra 8 e 11. Entrambe le strutture sono strettamente legate a quella dello spinello,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Gli ioni  $\text{Al}^{3+}$  occupano siti ottaedrici e tetraedrici tra strati ossido  $cp$  adiacenti. Sia la  $\beta$  che la  $\beta''$  allumine sono costituite da 'blocchi spinello' alti quattro strati di

ossidi, in cui gli strati mostrano la sequenza ABCA. I 'blocchi spinello' adiacenti sono separati dagli strati ossigeno-deficienti, detti 'piani di conduzione', in cui risiedono gli ioni  $\text{Na}^+$ . Le celle unitarie sono esagonali con  $a = b = 5.60 \text{ \AA}$  e  $c = 22.5 \text{ \AA}$  (nella  $\beta$ ),  $33.8 \text{ \AA}$  (nella  $\beta''$ ). Nella direzione  $c$ , perpendicolare agli strati di ossidi, vi sono due 'blocchi spinello' nella cella unitaria della forma  $\beta$ , ma tre nella forma  $\beta''$ .

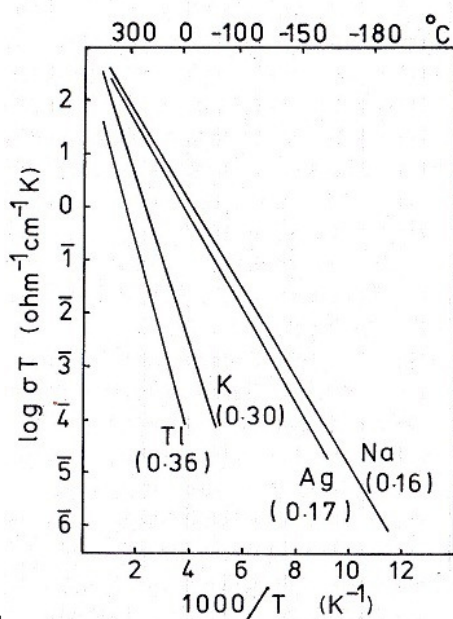
**Piani di conduzione e meccanismo.** In Figura è mostrato un piano  $cp$  di ioni  $\text{O}^{2-}$  che forma il 'pavimento' del piano di conduzione, e sono mostrati gli ioni  $\text{O}^{2-}$  del piano medesimo che fanno da 'colonne' a sostegno del piano compatto immediatamente superiore, il 'soffitto'. È evidente che nel piano di conduzione solo  $\frac{1}{4}$  dei siti ossido è occupato. Nella forma  $\beta$ , un piano  $m$  di simmetria passa proprio parallelamente al piano di conduzione (e contiene gli ossigeni colonne). Nella modificazione  $\beta''$ , non c'è questo piano di simmetria e i due piani compatti che formano le pareti (superiore e inferiore) sono sfalsati. Nella modificazione  $\beta$  vi sono tre possibili siti per  $\text{Na}^+$  (Figura): (a) posizioni tra gli ossigeni,  $m$ , (b) siti di 'Beever-Ross',  $br$ , e (c) siti 'anti-Beever-Ross',  $abr$ .



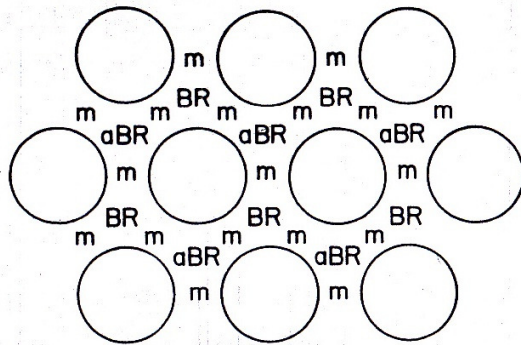
I dati cristallografici indicano che gli ioni  $\text{Na}^+$  passano la maggior parte del tempo nei siti *br* e *m*, ma per migrare devono passare dai siti *abr*. Sia i siti *br* che *m* sono grandi: ad esempio,  $\text{Na}^+$  in un sito *br* è coordinato a tre ossigeni nel piano inferiore, tre nel piano superiore e tre nel piano di conduzione, con distanze Na-O lunghe, ca. 2.8 Å, se confrontate con i più comuni valori di ca. 2.4 Å. Il sito *abr* è molto più piccolo perché vi sono due ossigeni molto vicini (uno direttamente sopra e l'altro direttamente sotto), con distanze Na-O corte, di 2.3 Å. Anche la maggior parte degli altri cationi monovalenti preferisce i siti *br* ed *m*, con l'eccezione di  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Tl}^+$ , che preferiscono i siti *abr*. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che questi metalli tendono a formare legami covalenti e ad avere bassi numeri di coordinazione.

Le  $\beta$ -allumine sono conduttori bidimensionali (2D). Gli ioni alcalini possono muoversi liberamente nei piani di conduzione ma non possono penetrare i blocchi spinello. La conduttività è maggiore per gli ioni piccoli, come  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ag}^+$ , che sembrano avere le dimensioni ottimali rispetto a cationi più grandi ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ) o più piccoli come  $\text{Li}^+$  (Figura). In quest'ultimo caso, gli ioni  $\text{Li}^+$  sembrano bloccati nei siti sulle pareti del piano di conduzione (alta energia di attivazione, catione piccolo e altamente polarizzante).

I dati di conduttività per la  $\beta$ -allumina fittano molto bene l'equazione di Arrhenius in un ampio intervallo di temperatura, in contrasto con i dati per NaCl. Questo comportamento semplice è caratteristico degli elettroliti solidi in generale. È un fatto notevole che strutture semplici come NaCl abbiano un comportamento complesso della conduttività mentre strutture complesse come la  $\beta$ -allumina mostrano comportamenti semplici. Un altro aspetto importante della conduttività di elettroliti solidi è che, differenza di NaCl, i valori di  $\sigma$  sono ben riproducibili tra campioni diversi e laboratori diversi e sembrano insensibili alla presenza di impurità. La conduttività della  $\beta$ -allumina è stata misurata su diversi campioni in diversi laboratori e i dati sono in accordo molto bene con una energia di attivazione di  $0.16 \pm 0.01$  eV.



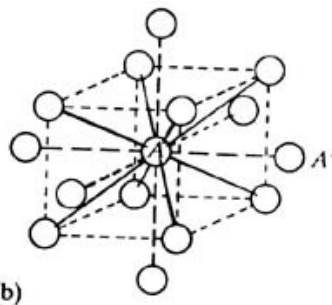
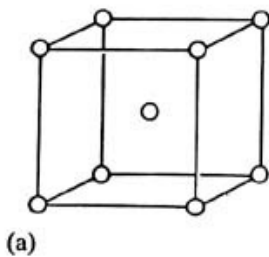
Il numero di ioni mobili è talmente grande che essi vanno considerati come un aspetto normale della struttura piuttosto che dei difetti. Il cammino che percorrono gli ioni sodio nel piano di conduzione è probabilmente  $-br-m-abr-m-br-m$ . Dati sperimentali e calcoli teorici indicano che il meccanismo di conduzione nella  $\beta$ -allumina è di tipo interstiziale (knock-on) con un processo cooperativo di spostamento degli ioni  $\text{Na}^+$ .



Un interessante fenomeno osservato (e poco compreso) nella  $\beta$ -allumina che contiene due diversi cationi alcalini è il cosiddetto *effetto ioni alcalini misti*. La

mobilità di entrambi gli ioni alcalini (e.g.  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ) è inferiore a quella che hanno gli ioni puri.

### Agl ed altri elettroliti solidi contenenti ioni $\text{Ag}^+$

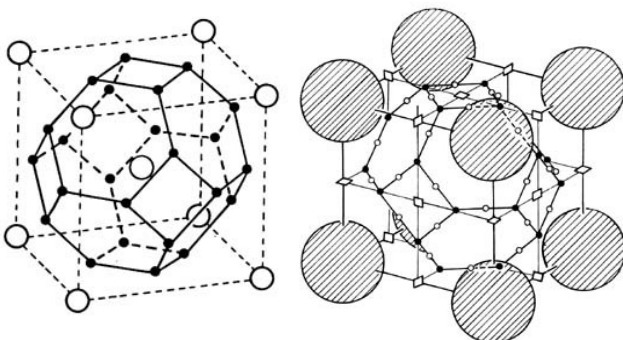


Uno dei primi *conduttori ionici veloci* ad essere scoperti, nel 1913 da Tubandt e Lorenz, fu una fase dello ioduro d'argento ad alta temperatura.

A  $146\text{ }^\circ\text{C}$  lo ioduro d'argento  $\text{AgI}$  subisce una transizione di fase e si trasforma in  $\alpha\text{-AgI}$ . Tale forma  $\alpha$  ha una conduttività

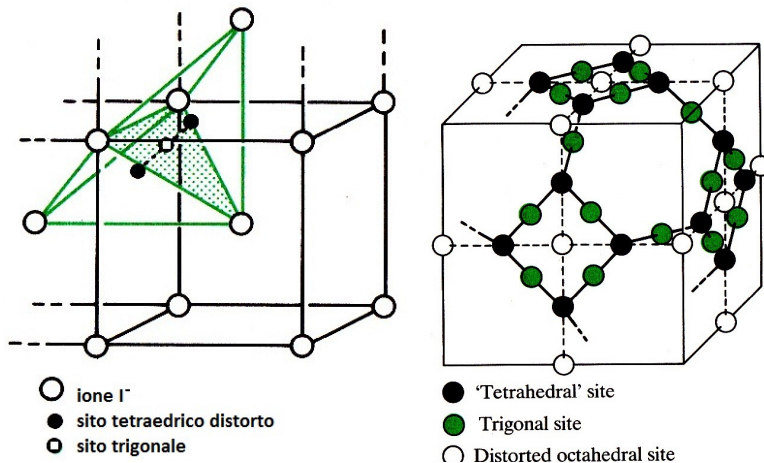
eccezionalmente alta, ca.  $1\text{ S cm}^{-1}$ , che è quattro ordini di grandezza maggiore di quella delle forme  $\beta\text{-AgI}$  (struttura tipo wurtzite) e  $\gamma\text{-AgI}$  (struttura tipo sfalerite) stabili a temperatura inferiore a  $146\text{ }^\circ\text{C}$ . L'energia di attivazione per  $\alpha\text{-AgI}$  è molto bassa ( $0.05\text{ eV}$ ) e la sua struttura è così adatta per favorire un facile movimento degli ioni  $\text{Ag}^+$  che la conduttività ionica addirittura *diminuisce* leggermente alla fusione ( $555\text{ }^\circ\text{C}$ ). La struttura di  $\alpha\text{-AgI}$  è *bcc*, nel senso che gli ioni  $\text{I}^-$  formano un reticolo cubico a corpo centrato (Figura), e gli ioni  $\text{Ag}^+$  sono distribuiti statisticamente su numerosi siti di tipo diverso.

E' conveniente descrivere la struttura *bcc* degli anioni in termini del poliedro space-filling, l'**ottaedro troncato** (Figura sotto a sinistra), con 6 facce quadrate e 8 facce esagonali, detto **dominio** di un atomo (la cella unitaria di Wigner-Seitz). Su questo poliedro possiamo rappresentare le posizioni interstiziali presenti nell'impacchettamento degli ioni ioduro.

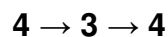


In ogni cella *bcc* vi sono due ioni  $\text{I}^-$  e due ioni  $\text{Ag}^+$  che possono occupare (Figura

sopra a destra): 6 siti ottaedrici distorti (rappresentati da quadrati), 12 siti tetraedrici distorti (piccole sfere piene) o 24 siti trigonali (piccole sfere vuote). In totale 42 possibili siti a disposizione degli ioni  $\text{Ag}^+$ . Le caratterizzazioni strutturali indicano che gli ioni  $\text{Ag}^+$  sono statisticamente distribuiti sui 12 siti tetraedrici distorti. Ogni ione  $\text{Ag}^+$  ha a disposizione 6 di tali siti (quindi 5 sono vuoti). La figura a sinistra descrive in particolare i siti tetraedrici distorti e trigonali, a destra è visualizzato il possibile percorso degli ioni  $\text{Ag}^+$  attraverso i siti tetraedrici distorti e i siti trigonali.



Possiamo visualizzare il movimento cationico con un trasferimento da sito tetraedrico a sito tetraedrico attraverso un sito vacante trigonale,



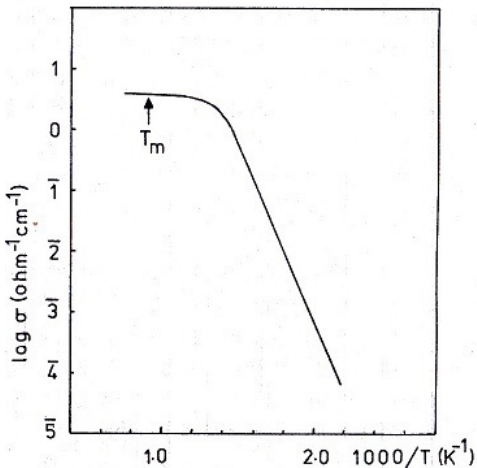
creando e distruggendo continuamente difetti di Frenkel. Questo facile movimento ha portato a descrivere gli ioni argento come un *sottoreticolo fuso*. L'alta conduttività di  $\alpha\text{-AgI}$  deriva da molti fattori favorevoli:

1. La carica sugli ioni è bassa.
2. Anche la coordinazione è bassa; così quando gli ioni si muovono le coordinazioni variano poco, con conseguenti basse energie di attivazione per il movimento.
3. L'anione è piuttosto polarizzabile; quindi la nuvola elettronica che lo circonda può essere facilmente distorta, agevolando il passaggio dei cationi.
4. Vi sono molti siti vacanti disponibili per il movimento dei cationi.

Nel tentativo di stabilizzare la fase conduttrice  $\alpha\text{-AgI}$  a temperature inferiori, furono tentate diverse sostituzioni anioniche o cationiche. La più fortunata implica la parziale sostituzione di Ag con Rb, a dare la specie  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  (B.B. Owens e G.R. Argue, *Science*, **1967**, 157, 308), che presenta la massima conduttività ionica a temperatura ambiente di ogni altra specie cristallina nota,  $0.25 \text{ S cm}^{-1}$ . L'energia di attivazione per la conduzione è  $0.07 \text{ eV}$ . La struttura cristallina è diversa da quella di  $\alpha\text{-AgI}$ , ma contiene anch'essa ioni  $\text{Ag}^+$  distribuiti in un network di siti tetraedrici distorti che condividono facce e ci sono molti più siti disponibili vuoti che ione argento.

## Conduttori anionici

Gli anioni che possono muoversi significativamente sono presenti essenzialmente in fluoruri e ossidi. Molti fluoruri e ossidi che sono buoni conduttori anionici hanno la struttura della fluorite ( $\text{CaF}_2$ ).



Un buon esempio è  $\text{PbF}_2$ , che presenta bassa conduttività ionica a temperatura ambiente (Figura). Questa però cresce progressivamente con  $T$ , fino al valore limite, a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , di ca.  $5\text{ S cm}^{-1}$ . Sopra i  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , cresce pochissimo fino al punto di fusione a  $822\text{ }^\circ\text{C}$ . E' notevole che  $\text{PbF}_2$  arrivi progressivamente alla sua massima conduzione, senza alcuna transizione di fase.

**Zirconia stabilizzata.** Il polimorfo cubico ad alta  $T$  della zirconia,  $\text{ZrO}_2$ , ha la struttura della fluorite, e può essere stabilizzato a temperatura ambiente mediante formazione di soluzioni solide con  $\text{CaO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , etc. Tali 'zirconie stabilizzate' sono buoni conduttori ionici  $\text{O}^{2-}$  ad alte  $T$ , specialmente perché il meccanismo di formazione delle soluzioni solide porta alla formazione di siti  $\text{O}^{2-}$  vacanti per preservare l'elettroneutralità.

La zirconia è potenzialmente un materiale ceramico molto utile, con un alto punto di fusione di ca.  $2700\text{ }^\circ\text{C}$ , ma, raffreddandosi subisce una serie di transizioni di fase:

cubica (fluorite)  $-2400\text{ }^\circ\text{C}$   $\rightarrow$  tetragonale  $-1050\text{ }^\circ\text{C}$   $\rightarrow$  monoclina

La transizione tetragonale  $\rightarrow$  monoclina è associata con un aumento di volume di ca. il 9% e di conseguenza gli oggetti ceramici fabbricati ad alte temperature si frantumano per raffreddamento. Fortunatamente tali transizioni possono essere evitate per sostituzione parziale di  $\text{Zr}$  con cationi aliovalenti ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Y}$ ). Tipici valori di conduttività nelle zirconie stabilizzate (e.g. 85 mol %  $\text{ZrO}_2$ , 15%  $\text{CaO}$ ) sono  $5 \times 10^{-2}\text{ S cm}^{-1}$  a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , con energia di attivazione di 1.3 eV. La loro utilità consiste nel fatto che sono materiali refrattari e possono essere usati ad alte temperature (ad es.  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ). La forma cubica può essere stabilizzata a temperatura ambiente per addizione di  $\text{CaO}$  seguita da riscaldamento a  $T > 1600\text{ }^\circ\text{C}$  fino a formare  $\text{CaZrO}_3$ . Il  $\text{Ca}^{2+}$  sostituisca  $\text{Zr}^{4+}$  creando vacanze di  $\text{O}^{2-}$ : per ogni  $\text{Ca}^{2+}$  inserito si crea una vacanza anionica  $\text{O}^{2-}$ . Dato che nella composizione del materiale c'è una grande percentuale di  $\text{Ca}^{2+}$ , vuol dire che ci sono molte vacanze anioniche e quindi il materiale diventa conduttore anionico a ioni  $\text{O}^{2-}$ .