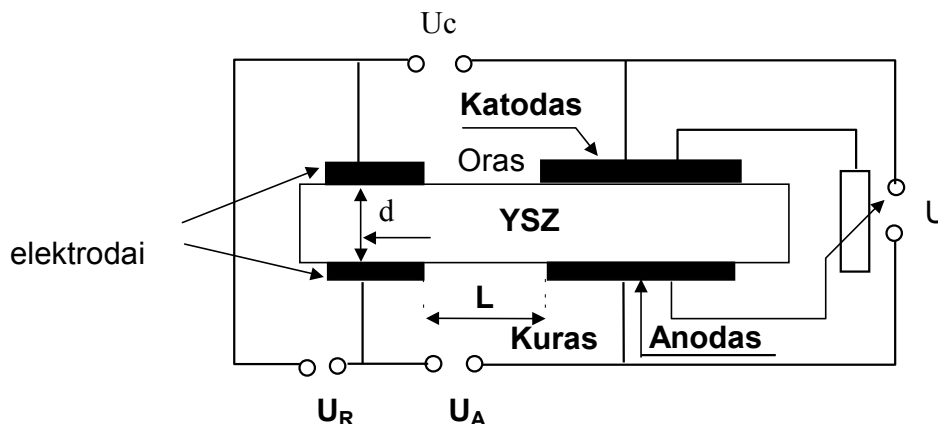


SUPERJONINIŲ JUNGINIŲ TAIKYMAS

Šiame skyriuje apžvelgiamos kai kurių superjoninių junginių taikymo įvairiose technikos srityse galimybės. Dėl elektrolitinių savybių superjonikai taikomi kietakūnių elektros akumuliatorių, kuro gardelių, termoelektros srovės generatorių, deguonies dujų siurblių, įvairių dujų dalinio slėgio jutiklių, jonistorių, injekcinių, elektriniu lauku valdomų elektros srovės perjungėjų, integratorių, elektroninių displejų, atminties elementų, elektrolizerių bei kitų kietojo kūno jonikos funkcinių elementų gamybai. Tokiems elementams gaminti naudojamos superjoninių junginių keramikos, stiklai bei monokristalai.

Kietojo elektrolito kuro gardelės (elektrocheminius generatorius)

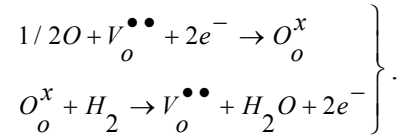
Kuro gardelės cheminės reakcijos energiją tiesiogiai verčia elektros energija. Beje, ši energija gali būti akumuluojama arba tiesiogiai vartojama. Kuro gardelėse dažniausiai naudojamas CaO arba Y_2O_3 stabilizuotas ZrO_2 junginys. CaO stabilizuotas ZrO_2 sutrumpintai žymimas CSZ (*Ca stabilized zirconia*), o Y_2O_3 stabilizuotas ZrO_2 sutrumpintai užrašomas YSZ (*Y stabilized zirconia*). Kadangi kuro gardelėse naudojami deguonies vakancijų laidininkai, tokios gardelės anglų kalboje vadinamos kietakūnių oksidų kuro gardelėmis (*Solid Oxide Fuel Cells*), arba sutrumpintai SOFC. SOFC yra priskiriami prie perspektyviausių alternatyviųjų elektros energijos šaltinių ir jų tyrimams įvairiose pasaulio šalyse skiriamos milžiniškos lėšos. Jų struktūrinė schema parodyta 1 pav.



1 pav. SOFC struktūrinė schema

Alternatyviųjų elektros energijos šaltinių SOFC aktyvieji elementai ($V_O^{\bullet\bullet}$ superjoniniai laidininkai) gaminami iš $ZrO_2 - (3; 8)\text{mol}\% Y_2O_3$ arba $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ keramikų. $V_O^{\bullet\bullet}$ laidžioji SOFC membrana atskiria dviejų rūšių dujas. SOFC katodo (C) sritis yra ore (dalinis ore esančio O_2 dujų slėgis $P_{O_2} = 0,21 \text{ Baro}$), o anodo (A) sritis yra dujose, kurių $P_{O_2}^x \ll P_{O_2}$. Anodo sritį dažniausiai gaubia 10 % $H_2 - Ar$ dujų mišinys, metanas, gamtinės dujos ir kt. SOFC darbo temperatūros apima 973 – 1173 K intervalą. Deguonies atomai arba molekulės yra adsorbuojamos ant C paviršiaus. Jeigu ant C paviršiaus yra adsorbuojamųjų deguonies molekulių, tai jos disocijuoja ir vėliau jonizuoti C-CSZ (YSZ) sandūroje deguonies atomai superjoniko elementariosios kristalinės gardelės deguonies vakancijomis migruoja A kryptimi. A-CSZ (YSZ) sandūroje vyksta deguonies ir H_2 cheminė reakcija, kurios metu susidaro H_2O bei išlaisvinami

elektronai, t.y. cheminės reakcijos energija virsta elektros energija. Cheminės reakcijos, vykstančios C-CSZ ir A-CSZ sandūrose, užrašomos tokiomis formulėmis:



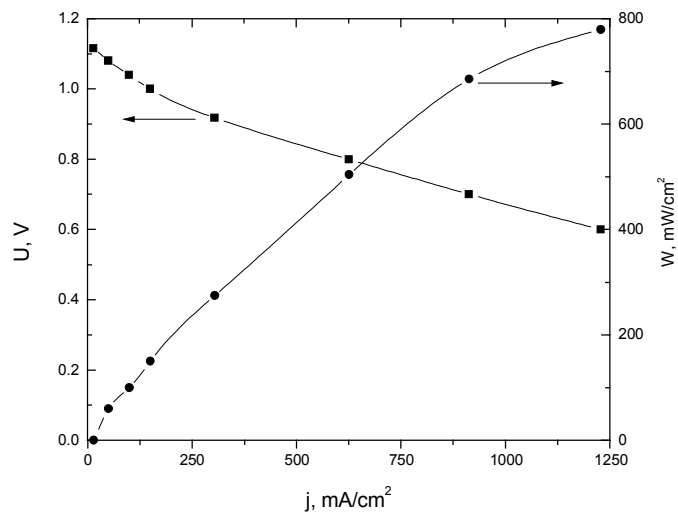
Vykstant šiems procesams, atsiranda elektrovaros jėga, kurios dydis išreiškiamas Nernsto sąryšiu:

$$\xi = \frac{RT}{4F} \ln \frac{Po_2}{Po_2^x};$$

čia : R – universalioji dujų būvio konstanta, F – Faradėjaus skaičius. Aukštoje temperatūroje H₂O spontaniškai virsta dujomis, kurios nuolatos šalinamos. Parodytoje

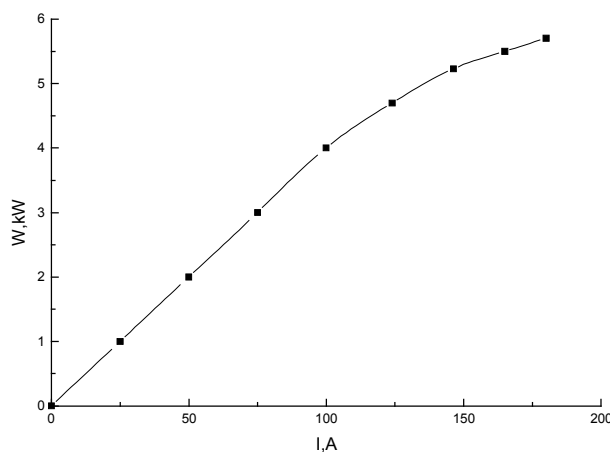
1 pav. gardelėje d = 2·10⁻⁴ m, L = 3·10⁻³ m, U_R = U+U_A+U_C. Kadangi SOFC darbo temperatūroje aktyviųjų elementų σ_j ≈ 5 ÷ 10 S·m⁻¹, įtampos juose kritimas, palyginus su U_A bei U_C, yra nežymus. Norint gauti kuo didesnius SOFC tekančių srovių tankius bei U, būtina mažinti U_A bei U_C dydžių vertes. Tokioje sistemoje vyksta elektroninės ir joninės srovių pernešimo procesai, todėl tiek C-SJ, tiek A-SJ sandūrų gamybos technologiją būtina paruošti taip, kad σ_j ir σ_e būtų maksimalios, o C bei A medžiagų plėtimosi koeficientai nesiskirtų nuo superjoninių keramikų plėtimosi koeficientų. Originalūs SOFC katodai gaminami iš La-Sr-Mn-O (LSM), La-Sr-Co-O (LSC), ZrO₂-(10-90)mol% InO_{1,5} junginių bei Pt, anodai iš Ni-cermet, Ni bei Pt. Minėtųjų katodų 1073 K temperatūroje σ_e ≈ 8,1·10³ – 5,4·10⁵ S·m⁻¹, σ_j ≈ 10 – 10³ S·m⁻¹, o jų linijinio plėtimosi koeficientai α ≈ (9 – 18)10⁻⁶ K⁻¹ (ZrO₂-8mol%Y₂O₃ α ≈ (11,5 · 10⁻⁶K⁻¹).

Gaminant elektrodus, minėtų medžiagų tirpalai purškiami arba praretintoje atmosferoje nusodinami ant aktyviojo elemento paviršiaus. Prieš tai paviršius valomas HF rūgštimi. Analogiška technologija taikoma ir palyginamųjų C-Ref bei A-Ref elektrodų gamybai. Vėliau mėginiai sintetinami 1473 K temperatūroje. Šioje temperatūroje šalinamos tirpiklių liekanos ir formuojamas elektrodų porėtumas. U_C, U_A galima mažinti ir kitokiu būdu, t.y. legiruojant SJ keramikas įvairių priemaišų elementais. Legiruojant ZrO₂-8mol%Y₂O₃ keramikas 5mol%(Pr, Mn, Fe, Co), didėja σ_e vertės, kinta jų aktyvacijos energijos (t.y. ΔE_e atitinkamai yra lygi 0,94; 0,7; 0,81; 0,62 eV). Keramikų σ_e, ΔE_e nustatomos tiesiogiai matuojant santykinį jonų pernešimo skaičių. Naudojant SOFC storasluoksnius aktyviuosius elementus, pagamintus iš V_O^{••} laidžiosios keramikos, jau dabar pavyksta 1023 K temperatūroje gauti elektros energijos tankius W = 700 – 800 mW·cm⁻². Apie 30 μm storio, 1cm² paviršiaus ploto V_O^{••} laidaus sluoksnio SOFC T = 1023 K temperatūroje U – j – W charakteristikos parodytos 2 pav.



2 pav. Storasluoksnio SOFC U – j – W charakteristikos

Tam tikru būdu sujungus 50 tokių SOFC, gaunama 5 kW galios baterija. Tokios baterijos T = 1203 K temperatūroje I – W charakteristika parodyta 3 pav.



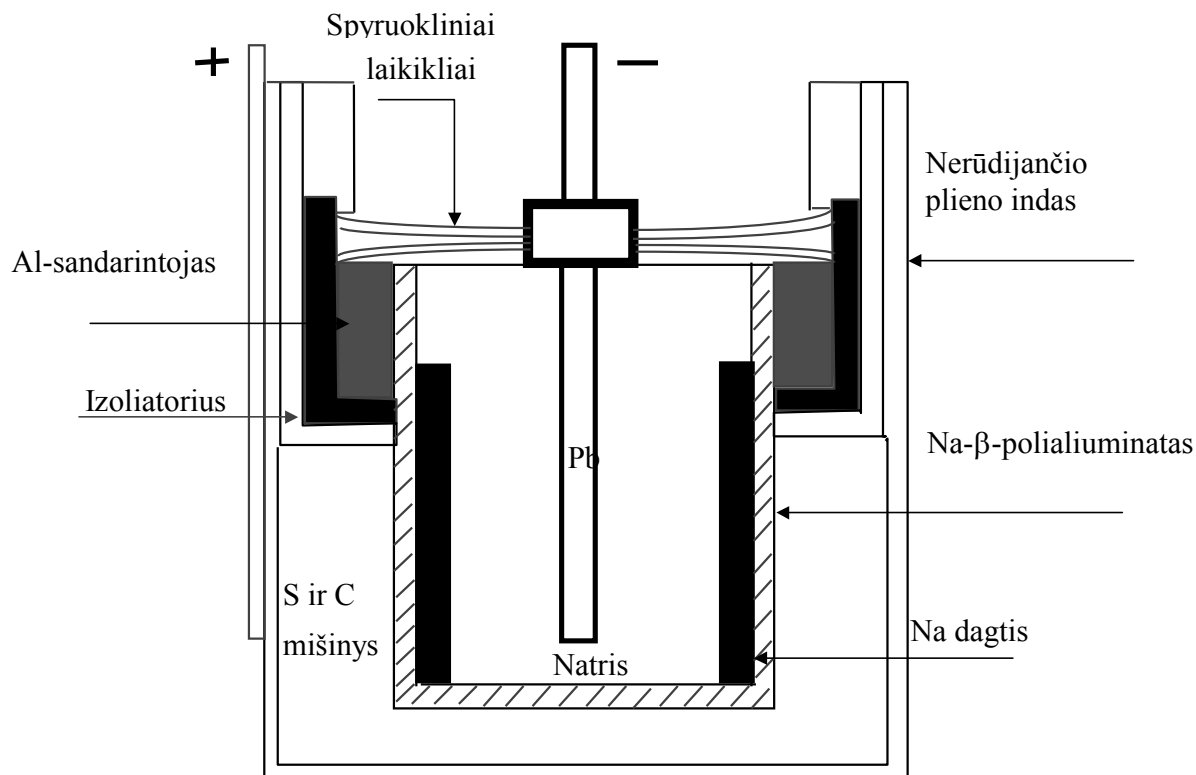
3 pav. SOFC I – W charakteristika 1203 K temperatūroje

Dabar pagal galią gaminama trijų tipų SOFC: mažos galios - 100mW-1kW, vidutinės galios-1-100kW, didelės galios- 100kW-10MW. Jau 2001 metais planuojama pagaminti apie 500 MW galios SOFC bateriją. SOFC naudingojo veikimo koeficientas siekia net 90 %. Paskaičiuota, kad tokios autonominės elektrinės 1kW instoliacinė kaina turėtų neviršyti 1200 JAV dolerių, beje instoliacinė kaina priklauso nuo naudingojo veikimo koeficiento. Šios krypties moksliniai ir praktiniai darbai plačiai dirbami Berklio Lavrenso laboratorijoje, Kalifornijos, Kylio Universitetuose, ETH, Juliche, Riso, Sulzar(Šveicarija), Siemens firmose Japonijos, Prancūzijos, Anglijos, Graikijos moksliniuose centruose ir kt. Šių problemų nagrinėjimui jau buvo surengtos tris pasaulinio masto mokslinės konferencijos: du kartus Lucernoje , vieną kartą Prancūzijoje bei

dvi regioninio masto konferencijos-Atėnuose ir Juliche. Jūsų pašnekovui kartu su ETH bendradarbiais irgi teko su moksliniais pranešimais SOFC tema dalyvauti Lucernos, Atėnų bei Julicho konferencijose. Susidarus palankiai finansinei situacijai ir įskaitant tai, kad uždarus Ignalinos atominę elektrinę Lietuvai reiks tenkinti elektros energijos stygių. Čia suminėtieji, labiausiai iš visų žinomų, ekologiškai švarūs, autonominiai elektros energijos šaltiniai gali būti taikomi tiek privačių namų elektros energijos ūkyje, tiek ir pramonėje. Beje, toks 10 kW galios elektrocheminis generatorius su dirbtiniu kuru, kuris yra tam skirtame metaliniame balione teužima 1m³ tūri.

Superjoniniai akumuliatoriai

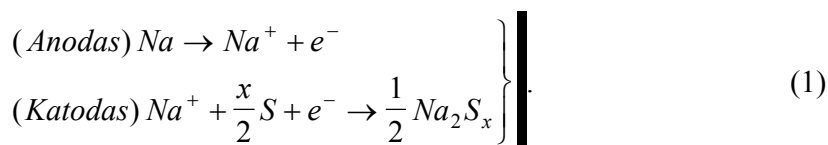
Superjoninių akumuliatorių tipą apibrėžia cheminėje reakcijoje dalyvaujantys elementai. Plačiausiai paplitę tokių tipų superjoniniai akumuliatoriai: Na-S, Ag-S, Ag-I, Ag-Cl, Ag-(CH₃)₄NI₉, Ag-(CH₃)₄NI₅, Li-S, Li-I, Li-Cl, Li-P2VPI₂, Li-PbI₂(+Pb), Li-TiS₂, Li-V₆O₁₃. Priklausomai nuo akumuliatorių taikymo sričių jų konstrukcijos yra įvairios. Pirmąjį Na-S akumuliatorių, kurio konstrukcijoje panaudotas Na₂O - β - 10Al₂O₃ kietasis elektrolitas (Na⁺ superjoninis laidininkas), 1967 metais aprašė N. Veberis (N. Weber) ir J. T. Kumeris (J. T. Kummer). Jis 1975 metais buvo patentuotas Anglijoje. Tokio akumuliatoriaus struktūrinė schema parodyta 1 pav.



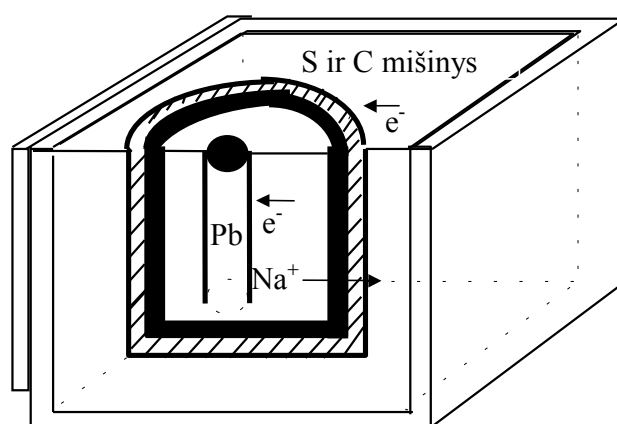
1 pav. Na-S akumuliatoriaus struktūrinė schema

Na-S akumuliatorių darbo temperatūrų intervalas siekia 573–623 K. Tokiose aukštosiose temperatūrose Na ir S tampa lydais. Beje, siekiant didinti S sąlyčio su Na-β-polialiuminatos keramine ampulės plotą, S maišoma su aktyvuotąja anglimi. Na-β-polialiuminatas yra Na⁺

superjonikas ir jo cheminė sudėtį atitinka $\text{Na}_2\text{O}\cdot\beta\text{-10Al}_2\text{O}_3$ formulė. Na-S akumulatoriuose vykstančios anodinė ir katodinė reakcijos užrašomos tokiomis cheminėmis formulėmis:



Katodinė reakcija yra apgražinama iki tol, kol nestechiometrijos faktorius $x \leq 3$. Dėl šių cheminių reakcijų joniniai ir elektroniniai krūvininkai medžiagose pasiskirsto taip, kaip parodyta 2 pav. Beje, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\beta\text{-10Al}_2\text{O}_3$ superjoniniai laidininkai yra joninių ir elektroninių krūvininkų separatoriai.

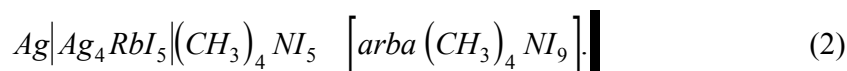


2 pav. Joninių ir elektroninių krūvininkų pasiskirstymas
 $\text{Na} | \text{Na}_2\text{O}\cdot\beta\text{-10Al}_2\text{O}_3 | \text{S}$ akumulatoriuose

Dėl tokio krūvininkų persiskirstymo tarp elektrodų atsiranda 2,1 V elektrovaros jėga. Pagrindinė fizikinė akumuliatorių charakteristika yra savitasis energijos tankis, kuris matuojamas $\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ arba $\text{W}\cdot\text{h}/\text{dm}^3$. Na-S akumuliatorių teorinis savitasis energijos tankis skaičiuojamas remiantis (1) lygtimi; čia nestechiometrijos faktorius $x = 3$. Apskaičiuota reakcijos energija dalijama iš reakcijoje dalyvaujančių aktyviųjų elementų masės arba tūrio. Taip gautas Na-S akumuliatorių savitasis energijos tankis siekia $790 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$, tačiau perskaičiuotas esamai akumulatoriaus masei jis siekia apie $430 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$. Tokių akumuliatorių savitasis energijos tankis daug kartų viršija įprastinių rūgštinių arba šarminių akumuliatorių savituosius energijų tankius. Na-S akumulatoriai gali išlikti įkrauti apie 10 metų. Jie yra stabilūs daugkartiniams įkrovimo-iškrovimo ciklams. Akumuliatorių trumpojo jungimo srovės tankis yra apie $0,3 - 0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Tam tikru būdu sujungus tokius akumuliatorius, galima gauti reikiamos talpos (akumuliatorių talpa matuojama $\text{mA}\cdot\text{h}$), nedidelių matmenų, mažo svorio, tinkančią elektromobiliui bateriją. Aukšta aprašytų Na-S akumuliatorių darbo temperatūra riboja jų platesnį taikymą.

Be minėtų $\text{Na}_2\text{O}\cdot\beta\text{-10Al}_2\text{O}_3$ keramikų, kietakūniuose akumulatoriuose naudojami AgI, AgCl, Ag_3SI , Ag_4RbI_5 polikristaliniai kietieji elektrolitai. Visos šios medžiagos yra žematemperatūriai Ag^+ superjonikai. Akumuliatorių su Ag^+ superjonikais darbinė temperatūra yra sąlygiškai žema ($T \approx 260 - 300 \text{ K}$), o jų įtampa siekia $0,61 - 0,69 \text{ V}$. Tokios žemos įtampos

vertės yra siejamos su žemomis Ag^+ superjonikų dekompozicijos potencialo vertėmis. Jau dabar gaminamos Ag-Cl superjoninių akumuliatorių baterijos, kurių elektrovaros jėga siekia 150 V. Tokių akumuliatorių trumpojo jungimo srovės tankis yra $200 A \cdot m^{-2}$, o jo tūris neviršija $16 mm^3$. Akumuliatoriai, kuriuose naudojami Ag^+ superjonikai, plačiausiai paplitę tokios struktūros:



Tam tikru būdu sujungus penkias (2) struktūras, galima gauti 3,3 V įtampos bateriją, kurios diametras būtų 1,27 cm, aukštis 1,9 cm, svoris 10 g, o jo talpa siektų 36 mA·h ir savitasis energijos tankis $40 W \cdot h/dm^3$.

Taip įkrautos baterijos fizikiniai parametrai ilgus metus išlieka stabilūs. Baterijų techninių charakteristikų kaita priklausomai nuo jų saugojimo laiko surašyta 1 lentelėje.

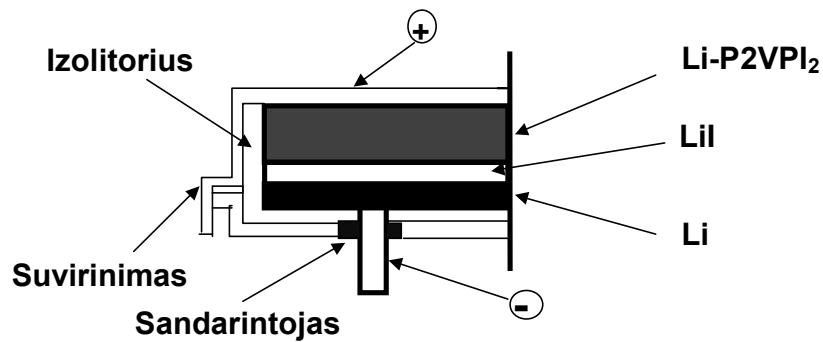
1 lentelė. Akumuliatorių baterijos techninių charakteristikų $T = 296 K$ temperatūroje prieklausa nuo saugojimo laiko

Akumuliatorių tipas	Baterijos įtampa, V		Vidinė varža, Ω		Talpa, mA·h	
	Pradinė vertė	Vertė po 10 metų	Pradinė vertė	Vertė po 10 metų	Pradinė vertė	Vertė po 10 metų
Ag-(CH_3) ₄ NI ₉	3,31	3,30	30	20	41	37
Ag-(CH_3) ₄ NI ₅	3,25	3,25	35	17	41	36

Atšaldžius šias baterijas iki $T = 258 K$ temperatūros, jų vidinė varža padidėja apie 30 kartų. Toks varžos kitimas sąlygojamas $2RbAg_4I_5 \rightarrow Rb_2AgI_3 + 7AgI$ virsmu. Pradinė vidinės varžos vertė atstatoma kaitinant baterijas 333 K temperatūroje 24 h. Brangiai kainuojančios, savo sudėtyje turinčios Ag superjoninės medžiagos dėl sudėtingos gamybos technologijos ribotai taikomos akumuliatorių gamybai.

Kitai skaitlingai superjoninių akumuliatorių grupei priklauso akumuliatoriai, kuriuose naudojami Li^+ superjonikai. Naudojant LiI superjonikus, pirmieji Li - I tipo akumuliatoriai, buvo sukurti 1972 metais ir nuo 1975 metų iki 1980 metų jų įvairiems vartotojams buvo parduota apie 300 000 vienetų. Kietakūnių akumuliatorių gamybai dažniausiai naudojami tokie Li^+ superjonikai: LiI, LiI+Al₂O₃, Li₃N-LiI(-LiOH), Li₄SiO₄-Li₃PO₄, PEO-LiCF₃SO₄, nors mokslinėje spaudoje galima rasti informacijos apie naujų, didelio joninio laidumo Li junginių sintezę ir jų taikymą akumuliatoriams.

Dabartiniuose akumuliatoriuose naudojamų Li^+ superjonikų joninis laidumas yra žemas. LiI joninis laidumas $T = 303 K$ temperatūroje siekia apie $10^{-5} S \cdot m^{-1}$, o LiI-Al₂O₃ $\sigma = 10^{-3} S \cdot m^{-1}$. Tokios žemos joninio laidumo vertės sąlygoja mažus akumuliatorių srovės tankius (tokių akumuliatorių $j \approx 10 \mu A \cdot cm^{-2}$). Li-P2VPI₂ (čia sutrumpinimas P2VPI₂ reiškia poli -2 -vinilpiridinio I₂ kompleksą) akumuliatoriaus struktūrinė schema parodyta 3 pav.



3 pav. Li-P2VPI₂ akumuliatoriaus struktūrinė schema

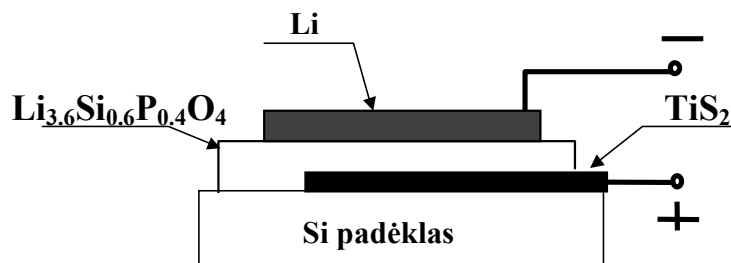
Kietakūnių akumuliatorių įtampa bei išgaunamos elektros srovės tankis priklauso nuo akumuliatorių tipo. Kai kurios techninės akumuliatorių, kuriuose naudojami Li⁺ superjonikai, charakteristikos surašytos 2 lentelėje.

2 lentelė. Kai kurios kietakūnių akumuliatorių su Li⁺ superjonikais techninės charakteristikos

Akumuliatorių tipas	Kietasis elektrolitas	Įtampa, V	Elektros srovės tankis, $\mu\text{A}/\text{cm}^{-2}$
Li/P2VPI ₂	LiI	3	10
Li//PbI ₂ (PbS)(+Pb)	LiI+Al ₂ O ₃	1,9	10
Li/TiS ₂ , S	LiI-Al ₂ O ₃	2,5	10
Li/TiS ₂	Li ₄ SiO ₄ -Li ₃ PO ₄	2,5	16

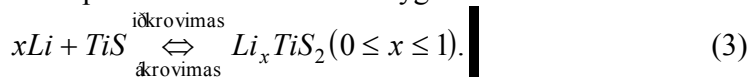
Akumuliatoriai, kuriuose naudojami Ag⁺ ir Li⁺ superjonikai, būdami įkrauti, ilgus metus išlieka stabilūs, išlaiko apie 10³ iškrovimo ir įkrovimo ciklą.

Išskirtinės konstrukcijos yra vadinamieji plonasluoksniai akumuliatoriai, kuriuose naudojami Li⁺ superjonikai. Plonasluoksnių akumuliatoriaus struktūrinė schema parodyta 4 pav.



4 pav. Plonasluoksnių Li-TiS₂ akumuliatoriaus struktūrinė schema

Plonasluoksnių akumuliatorių storis, neįskaitant Si padėklo storio, neviršija 40 μm. Tokio tipo akumuliatorių iškrovimas ir įkrovimas aprašomas tokia chemine lygtimi:



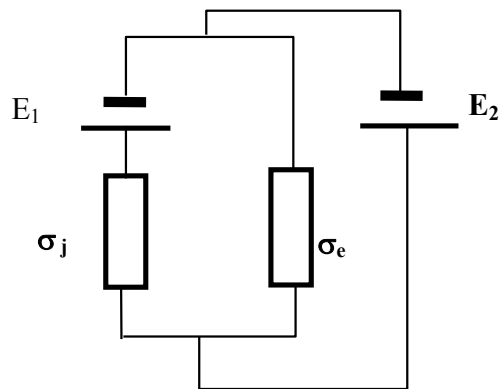
Pilnai įkrauto akumulatoriaus įtampa siekia 2,5 V, o pilnai iškrauto ji sumažėja iki 1,9 V. Pilnai iškrautojo akumulatoriaus stochiometrijos faktorius x (8.3) lygtyje tampa lygus 1. Plonasluoksnių akumuliatorių talpa priklauso nuo elektrodų storio ir jos reikšmė siekia apie 1 mA·h, o jų trumpojo jungimo srovės tankis yra apie 3 mA·cm⁻². Po 2·10³ iškrovimo ir įkrovimo ciklų tokių akumuliatorių talpa sumažėja tik 20 %. Plonasluoksnių akumuliatorių baterijos naudojamos mikroelektronikoje bei kardiostimuliatoriams maitinti. Superjoninių akumuliatorių taikymo sritys nuolatos plečiasi. Techninės kai kurių dažniausiai taikomų kietakūnių akumuliatorių charakteristikos surašytos 3 lentelėje.

3 lentelė. Labiausiai paplitusių superjoninių akumuliatorių techninės charakteristikos

Superjoninis junginys	Akumuliatorių tipas	Elektrovaros jėga, V	Savitoji elektros energijos talpa, W·h·kg ⁻¹	Trumpo jungimo srovės tankis, A·m ⁻²
AgI	Ag-C, S	0,2	20	1800
	Ag-I, C	0,67	18	200
AgCl	Ag-Cl	1	20	200
Ag ₃ SI	Ag-I, C	0,68	21	100
LiI	Li-S, C	2,25	1550	–
	Li-I, C	2,1	300	1200
LiCl	Li-Cl	3,5	2220	–
Na ₂ O·x·Al ₂ O ₃	Na-S, C	2,1	430	4000

Šiuo metu pateiktas projektas, kuriame siūloma superjoninių akumuliatorių pagrindu sukurti galingą akumuliacinę sistemą. Tokioje sistemoje gali būti sukaupta ir naudojama apie 1GW·h elektros energija. Tokios energijos patalpoms apšviesti 1 kWh kaina neviršytų dabartinių įkainių. 1980 metais nacionalinė JAV aeronautikos ir kosminių tyrimų valdyba (NASA) superjoninius energijos šaltinius taikė deguoniui kosminiuose laivuose gaminti iš anglies dioksido. Nustatyta, kad toks elektrolizeris, gamindamas deguonį keturiems žmonėms, gali veikti 180 parų, o viso įrenginio svoris yra apie 10 kg. Analogišku įrenginiu išskiriamas deguonis iš oro arba vandenilis iš vandens. 5 kW galingumo elektrolizeris iš oro per 1 h išskiria 1 m³ deguonies. Kaip matome, superjoniniai akumuliatoriai gali būti daug kur taikomi.

Nors superjoniniai akumuliatoriai turi daug privalumų, tačiau turi ir trūkumų. Visi superjonikai išsiskiria mišriu joniniu-elektroniniu laidumu. Joninio laidumo sandas kur kas didesnis negu elektroninio, tačiau pastarasis labai blogina akumulatoriaus charakteristikas. Panagrinėkime superjoninio akumulatoriaus ekvivalentinę schemą (5 pav.).

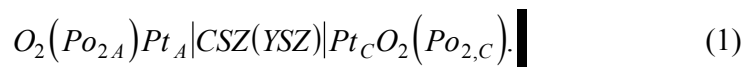


5 pav. Superjoninio akumulatoriaus ekvivalentinė schema

Dydžiai σ_j , σ_e yra atitinkamai joninis ir elektroninis superjoniko laidumai, E_1 , E_2 – atitinkamai joninio elemento ir akumulatoriaus elektrovaros jėga. Jeigu $\sigma_j \gg \sigma_e$, tai srovė tekės σ_j elementu ir $E_1 = E_2$, tačiau, kai $\sigma_j \leq \sigma_e$, elementas E_1 bus trumpinamas ir E_2 bus mažesnė už E_1 . Antra vertus, įkraunant ir iškraunant akumulatorius, pernešami kietajame elektrolite jonai iš dalies ardo kristalinę gardelę. Toks procesas didina σ_e ir mažina E_2 dydį. Elektroninis laidumo sandas lemia akumulatoriaus nuotekio srovės dydį ir kartu krūvininkų akumuliacijos laiką bei dydį. Šiam reiškiniui apibūdinti pavartota akumulatoriaus degradacijos sąvoka. Šiuo metu akumulatoriaus degradacijos problemos dar nėra išspręstos, nėra visiškai aiškios degradacijos priežastys, tačiau šie klausimai intensyviai nagrinėjami ir manoma, kad artimiausiu laiku pavyks tuos neigiamus veiksnius bent iš dalies panaikinti.

Superjoninis deguonies siurblys

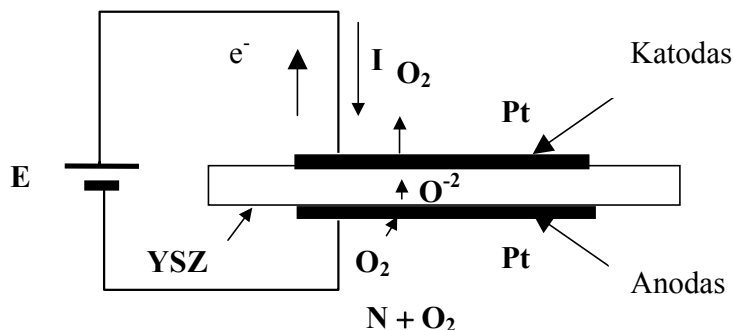
Superjoninių deguonies siurblių gamybai naudojami $V_O^{\bullet\bullet}$ superjonikai. Priklausomai nuo deguonies siurblių taikymo sričių naudojamos įvairios $V_O^{\bullet\bullet}$ superjoninės keramikos, tačiau iš jų labiausiai paplitusios yra aukštatemperatūrės, patvarios mechaniniams, cheminiams poveikiams bei išsiskiriančios elektrinių charakteristikų stabilumu CSZ($ZrO_2 - x \text{ mol\%CaO}$) ir YSZ ($ZrO_2 - x \text{ mol\%Y}_2O_3$) keramikos. Deguonies siurblys charakterizuojamas (1) gardele:



Pagal Nernštą, gardelės elektrovaros jėga $\xi = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_{2C}}}{P_{O_{2A}}}$; čia: $R=8,3143 \cdot 10^3 \text{ J/kmol} \cdot \text{K}$ (dujų pastovioji), $F=9,648 \cdot 10^7 \text{ C/kg-ekv}$ (Faradėjaus skaičius). Esant temperatūrai $T = \text{const}$, ξ priklauso tik nuo dalinių deguonies slėgių $P_{O_{2A}}$ anodo bei $P_{O_{2C}}$ katodo pusėse. Paprastai $P_{O_{2C}} > P_{O_{2A}}$. Prijungus prie (1) gardelės platininių (Pt) elektrodų išorinį nuolatinės elektros srovės šaltinį, kaip tai parodyta paveiksle ir esant sąlygai $E > \xi$ sužadinama deguonies anijonų migracija nuo anodo link katodo. Anodo aplinkoje vyksta tokia reakcija: $1/2 O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2e^- \rightarrow O_o^x$, o katodo aplinkoje vyksta atvirkštinė reakcija: $O_o^x \rightarrow 1/2 O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2e^-$. Katodo ir superjoniko sandūroje O^{2-} neutralizuojami ir deguonies atomai nuo katodo adsorbuojami į aplinką, kur vėliau jungiasi į O_2 molekules. Tokio proceso metu $N_2 + O_2$ dujų mišinyje dalinis deguonies slėgis

mažėja. Galima sakyti, kad tokio proceso metu anodą skalaujančių dujų mišinys yra valomas nuo O_2 molekulių.

Superjoninio deguonies siurblio deguonies siurbimo greitis nusakomas $I/4F$ santykiu.



1 pav. Superjoninio deguonies siurblio struktūrinė schema

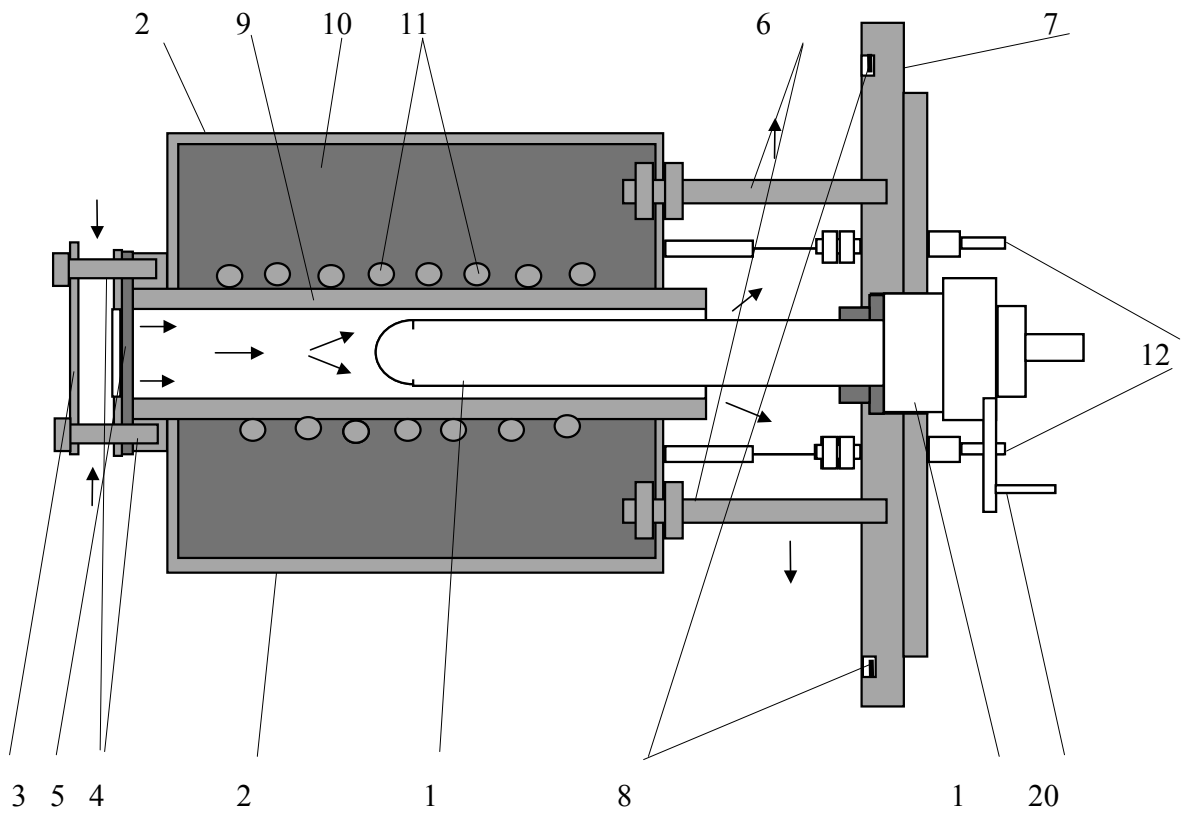
Normaliomis sąlygomis (esant $T = 298$ K temperatūrai, $P = 1$ atm. slėgiui), gardelėje tekant 1 A srovei, deguonies siurblio siurbimo greitis siekia 3 ml/min. Naudojantis (1) gardele, jos anodą gaubiančiose dujose deguonies dalinį slėgį galima sumažinti iki $P_{O_2A} \approx 10^{-38}$ atm. Galimas ir atvirkščias procesas, kai deguonis siurbiamas iš oro, supančio gardelės katodą.

DUJŲ JUTIKLIAI

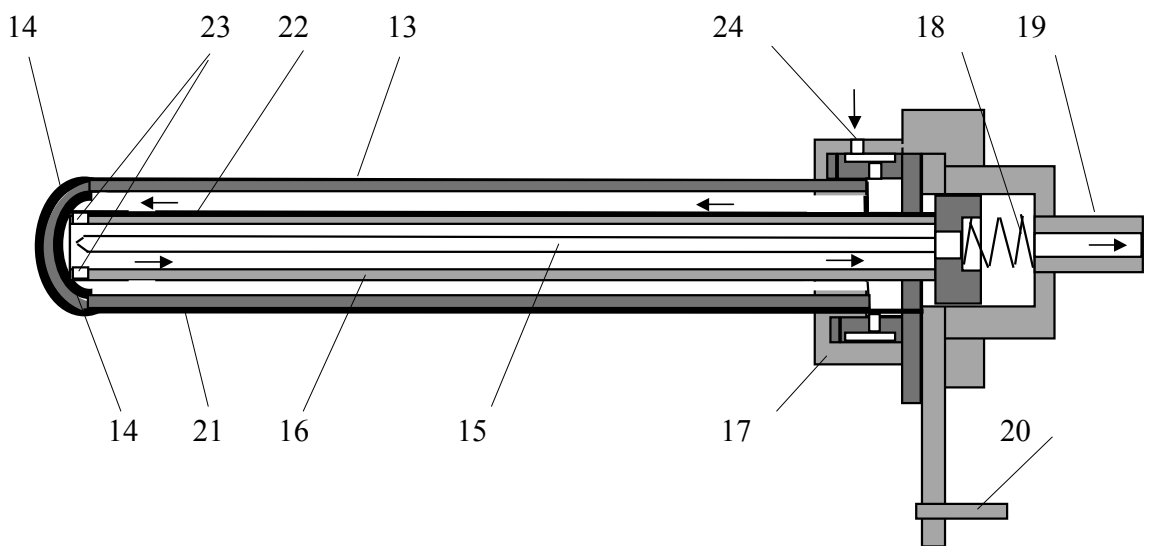
Deguonies dujų jutikliai

Deguonies dujų jutikliai priskiriami cheminių jutiklių grupei. Jų aktyvūs elementai gaminami iš YSZ, CSZ bei $ZrO_2-(MgO)_{0,09}$ keramikų. Visos čia suminėtos medžiagos yra $V_O^{\bullet\bullet}$ superjonikai. Šiame skyrelyje nagrinėsime dviejų tipų deguonies jutiklius. Šių jutiklių veikimo principai yra skirtingi. Pagal veikimo principą vieni iš jų pavadinti elektrovaros jėgos, kiti sočiosios srovės deguonies dujų jutikliais. Elektrovaros jėgos jutikliai dedami į dvi skirtingų cheminių potencialų dujines aplinkas. Šių cheminių potencialų skirtumas jutiklių aktyviuosiuose elementuose kuria Nernsto elektrovaros jėgą. Prijungus sočiosios srovės deguonies jutiklio aktyviojo elemento išorinį nuolatinės srovės šaltinį leidžiama juo tekėti elektros srovei. Matuodami jutiklio aktyviuoju elementu tekančio elektros srovės stiprio priklausą nuo šaltinio įtampos, aptinkamas įtampų intervalas, kuriame reiškiasi elektros srovės sotis. Beje, jutiklio aktyviuoju elementu tekančios sočiosios srovės stipris priklauso nuo jutiklio aplinkoje esančių O_2 dujų koncentracijos.

Deguonies dujų jutikliai dažniausiai naudojami kuro degimo kontrolei šilumos tinklų katilinėse, mus supančios atmosferos monitoringui, metalurgijoje, kuro degimo automobiliuose kontrolei ir kt. Jau 1982 metais Japonijoje įvairiems vartotojams buvo parduota apie 2 milijonus O_2 dujų jutiklių, iš jų apie 300 000 vienetų metalurgijos pramonei. Elektrovaros jėgos tipo O_2 dujų jutiklio struktūrinė schema pagal [8.10] parodyta 1 pav.



1 pav. Deguonmatis



2 pav. O_2 dujų jutiklio aktyvusis elementas

2 pav. parodyta deguonies dujų jutiklio aktyviojo elemento struktūrinė schema. Šių deguonies dujų jutiklių sandaros elementai yra tokie: 1 – kietojo elektrolito ampulė, 2 – kaitintuvas, 3 – kaitintuvo elektrinių kontaktų išvadai, 4 – kaitintuvo išorinis metalinis cilindras, 5 – kaitintuvo vidinis dielektrinis cilindras, 6 – kaitintuvo termoizoliacinė medžiaga, 7 – kaitintuvo tvirtinimo strypeliai, 8 – priekinė metalinė sienelė, 9 – tiesioginį dūmų srautą sulaikanti metalinė užuolaida, 10 – dujoms laidus filtras, 11 – metalinės užuolaidos prie kaitintuvo tvirtinimo strypai, 12 – sandarintojas, 13 – termoporos išvadas, 14 – mėgintuvėlio laikiklis, 15 – išorinis Pt sluoksnis, 16 – vidinis Pt sluoksnis, 17 – termopora, 18 – išorinio Pt sluoksnio Pt jungiamasis laidas, 19 – anga orui, 20 – dielektrinis sandarintojas, 21 – spyruoklė termoporos dielektriniam vamzdeliui prispausti, 22 – oro išsiurbimo anga, 23 – dielektrinis vamzdelis, 24 – vidinio Pt sluoksnio Pt jungiamasis laidas.

Tokios konstrukcijos O₂ dujų jutikliai naudojami daugelyje Lietuvos šiluminių elektrinių bei šilumos tinklų katilinių. Deguonies dujų jutikliuose naudojamos YSZ keramikinės ampulės.

Ampulių išorė supa iš pakuros į katilinės dūmtraukį einantys dūmai, o į mėgintuvėlio vidų laidžiamas oras, kuriame dalinis O₂ dujų slėgis $P''_{O_2} = 0,21$ Baro. Šis dalinis O₂ dujų slėgis yra etalonas, tuo tarpu dūmuose dalinis O₂ dujų slėgis P'_{O_2} nežinomas. Jutiklių kalibravimui naudojamos tam tikrose temperatūrose kaitinamų metalo oksidų arba metalas–metalo oksidas (pvz., Cr – Cr₂O₃) susidarę daliniai O₂ dujų slėgiai.

Elektrovaros jėgą, dujų cheminius potencialus, dalinius O₂ dujų slėgius bei dujų temperatūrą sieja Nernsto sąryšis:

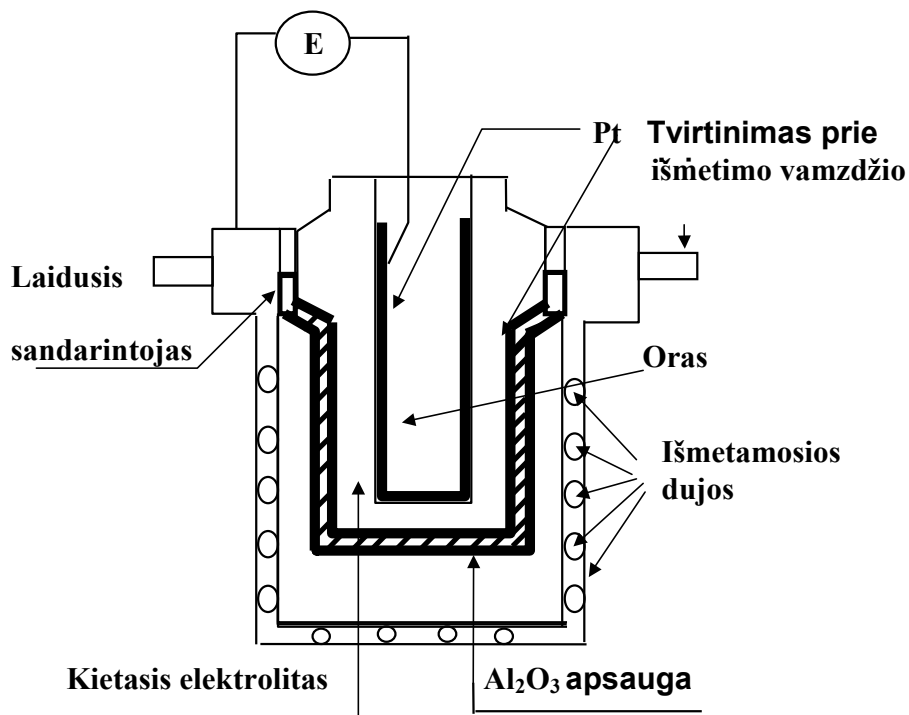
$$\xi = \frac{1}{4F} (\mu''_{O_2} - \mu'_{O_2}) = \frac{RT}{4F} \ln(P_{O_2}'' / P_{O_2}');$$

čia: μ''_{O_2} ir μ'_{O_2} – etaloninių ir nežinomų dujų cheminiai potencialai. Jutiklių aktyviojo elemento temperatūra matuojama Cr-Al termopora. Jutiklio darbo temperatūros intervalas $\Delta T = 923-973$ K. Ši temperatūra palaikoma kaitintuvu. Elektrodai formuojami tiek mėgintuvėlio išorėje, tiek ir jo viduje. Elektrodams naudojama Pt pasta.

V_O^{••} superjoninės ampulės elektrodai Pt viela pajungiami prie O₂ dujų koncentracijos matuoklio. Žinant O₂ dujų koncentraciją dūmuose, galima optimizuoti kuro degimą, mažinant nesudegusių produktų išmetimą į aplinką.

Deguonies koncentracijos matuokliai plačiai taikomi metalurgijoje. Deguonies koncentracija geležies lydale matuojama matuokliais, kurių aktyvusis ampulės formos elementas gaminamas iš superjoninės ZrO₂-(MgO)_{0,09} keramikos. Vidinė ampulės pusė padengiama Cr-Cr₂O₃ elektrodu, tuo tarpu kitas elektrodas yra geležies lydalas. Deguonies dujų geležies lydale koncentracijai skaičiuoti naudojama elektrovaros jėga. Ji matuojama tarp lydalo ir Cr-Cr₂O₃ elektrodo. Geležies lydalo temperatūra matuojama termopora. Beje, ZrO₂-(MgO)_{0,09} keramika mechaniškai išlieka stabili esant net labai staigiems temperatūros pokyčiams (matuojant O₂ dujų koncentraciją geležies lydale, jutiklis dedamas į lydalą, kurio temperatūra $T \approx 1873$ K).

Deguonies dujų jutikliai taikomi kuro degimui automobiliuose optimizuoti. Tokios rūšies jutikliai vadinami λ (lambda) jutikliais [8.11]. Pirmieji λ jutikliai jau 1976 metais buvo montuojami Vokietijoje bei JAV gaminamuose elektroninio kuro įpurškimo sistemų automobilių varikliuose. Kitados λ jutikliai buvo vadinami oro (A) ir kuro (F) santykio matuokliais.



3 pav. λ jutiklio struktūrinė schema

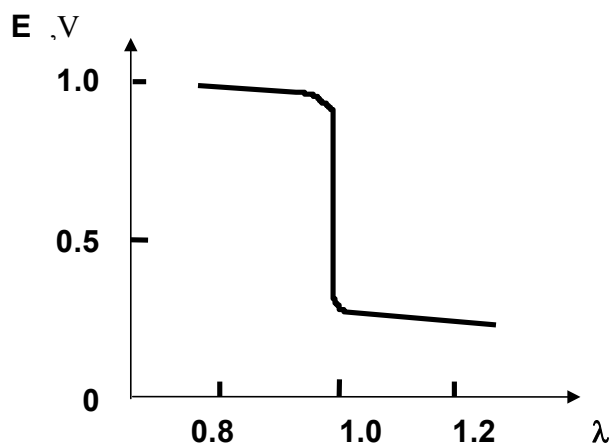
Benzininiuose varikliuose optimaliausias šis santykis turėtų būti toks: $\lambda_o = (A/F)_o = 13,7 \text{ l/g}$. Matuojamas λ dydis išreiškiamas tokiu santykiu:

$$\lambda = (A/F) / \lambda_o \quad (8.8)$$

Jeigu $\lambda > 1$ sakoma, kad automobilinis kuras yra liesas, jeigu $\lambda < 1$ – riebus. Aktyvūs jutiklių elementai gaminami iš YSZ keramikų. Struktūrinė λ jutiklio schema parodyta 3 pav.

Jutikliai montuojami automobilių dujų išmetimo vamzdžiuose. Jutiklių elektrodai yra platininiai. Automobilinių A/F santykio matuoklių darbo temperatūrų intervalas $\Delta T = 573 - 1173 \text{ K}$.

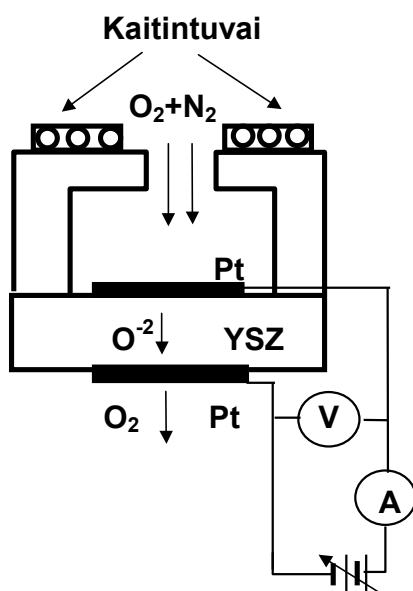
Tokio jutiklio elektrovaros jėgos prieklausa nuo λ parodyta 4 pav.



4 pav. λ jutiklio elektrovaros jėgos prieklausa nuo λ , išmatuota $T = 873 \text{ K}$ temperatūroje

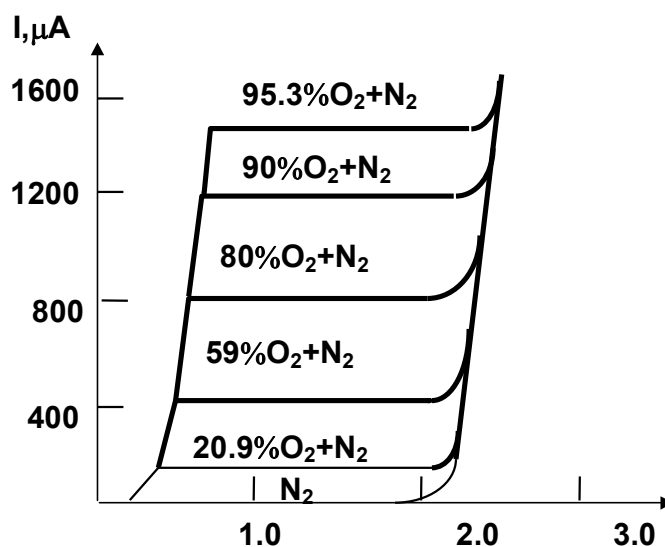
Taške $\lambda = 1$ kuras sudega idealiai. Šiame taške išmetimo dujose yra mažiausia CO, CH bei NO dujų koncentracija.

Sočiausios srovės, kaip ir daugelyje kitų elektrovaros jėgos O₂ dujų jutikliuose, naudojama YSZ keramika. Tokio jutiklio struktūrinė schema pagal [8.12] parodyta 5 pav.



5 pav. Sočiausios srovės O₂ dujų jutiklio struktūrinė schema

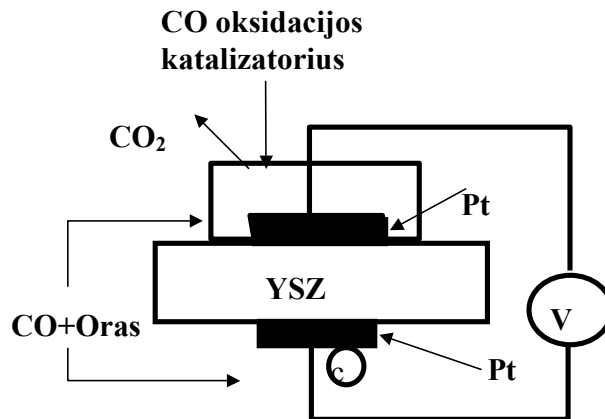
Šiam jutikliui nereikia etaloninių dujų ir jo darbo temperatūra mažesnė negu 673 K. Jutiklio elektrodai formuojami iš Pt pastos. Jutiklio voltamperinės charakteristikos, išmatuotos esant įvairiai O₂ dujų koncentracijai O₂ – N₂ dujų mišinyje ir T = 773 K temperatūrai, parodytos 6 pav.



6 pav. Sočiausios srovės jutiklio voltamperinės charakteristikos, esant skirtingai O₂ dujų koncentracijai O₂-N₂ dujų mišinyje

Anglies monoksido dujų jutikliai

Kuro degimo kontrolei reikia turėti informacijos ne tik apie O_2 sudegusio kuro dujose kiekį, tačiau ir CO dujų kiekį. Anglies monoksido dujų kiekiui matuoti naudojami CO dujų jutikliai. Tokių jutiklių konstrukcijoms naudojami YSZ kietieji elektrolitai. CO jutiklio struktūrinė schema pagal [8.13] parodyta 7 pav.

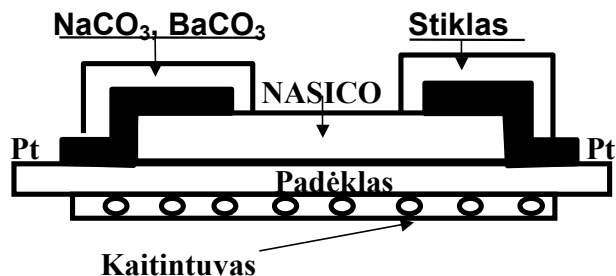


7 pav. CO dujų jutiklio struktūrinė schema

Kietojo elektrolito diskelis iš abiejų pusių vakuume padengiamas Pt elektrodais. Viršutinis Pt elektrodas padengiamas $Pt/\gamma - Al_2O_3$ katalizatoriumi. Toks katalizatorius spartina CO oksidacijos reakciją. Tokio jutiklio Nernsto elektrovaros jėga tiesiškai priklauso nuo CO koncentracijos, kai pastaroji neviršija 100 ppm. Jutiklio jautris siekia 0,3 mV/ppm CO.

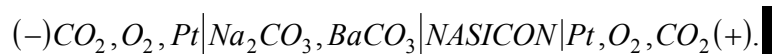
Anglies dioksido dujų jutikliai

Anglies dioksido jutiklių konstrukcija (plonasluoksniai, storasluoksniai, cilindriniai ir kt.) priklauso nuo jų naudojimo ypatumų. Šių dujų jutiklių aktyvieji elementai dažniausiai gaminami iš Na^+ superjoninių keramikų. Tokių jutiklių konstrukcijose paprastai naudojami $Na_2O-\beta-xAl_2O_3$ bei $Na_{1+x}Zr_2SiP_3O_{12}$ kietieji elektrolitai. Planarinio CO_2 dujų jutiklio struktūrinė schema pagal [8.14] parodyta 8 pav.

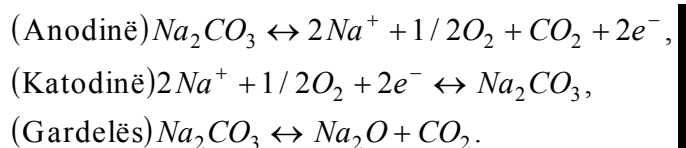


8. pav. CO₂ dujų jutiklio struktūrinė schema

Elementariausia CO₂ dujų jutiklio gardelė simboliškai užrašoma taip:



Šioje gardelėje vyksta anodinė, katodinė ir gardelės reakcijos:



Tarp Pt elektrodų jungiamas elektrovaros jėgos matuoklis. Jutiklio elektrovaros jėga priklauso nuo dalinio CO₂ dujų slėgio P_{CO₂} ir užrašoma taip:

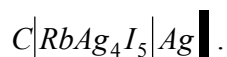
$$\xi = \xi_0 + \frac{RT}{2F} \ln P_{CO_2} + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2};$$

čia: ξ_0 – elektrovaros jėgos vertė, kai dalinis CO₂ dujų slėgis P_{CO₂} = 0; R, T, F charakteristikos yra tos pačios, kaip ir Nernsto-Einšteino lygtyje. 8 pav. parodytas jutiklis dirba 720 – 900 K temperatūrų intervale, o jo CO₂ dujų koncentracijos matavimo diapazonas apima nuo 10 ppm iki 10 % dujų tūrio. Aprašomo CO₂ dujų jutiklio geometriniai matmenys sudaro 10 x 7 x 1 mm³, o jo rimties laikas (po kurio galima atlikti kitą matavimą) T = 900 K temperatūroje yra lygus 1 s. Beje, jutiklių temperatūrinis darbo intervalas bei rimties laikas priklauso nuo superjonikų stochiometrijos parametro x bei superjonikas–elektrodas sandūrų elektrocheminių savybių. Jeigu (8.9) gardelės Na₂CO₃ junginį pakeisime Na₂SO₄ arba Na₂NO₃, tai ji taps jautri atitinkamai SO_x arba NO_x dujų poveikiams.

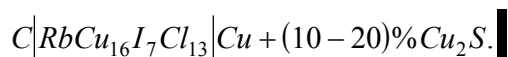
Be minėtų dujų jutiklių, gaminami H₂ dujų jutikliai, kuriuose naudojami H⁺ superjoniniai HUP junginiai.

Jonistoriai

Didelės elektrinės talpos kondensatoriai, kurių konstrukcijose yra kietųjų elektrolitų, vadinami jonistoriais. Pirmieji komerciniai jonistoriai pasirodė 1970 metais. Jie vadinami ESD (*Energy Storage Devices – Energijos saugojimo įtaisai*). Šių pirmųjų jonistorių gardelė simboliškai užrašoma taip:

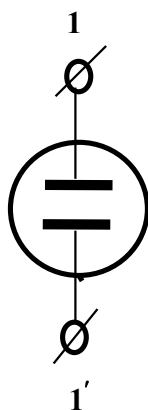


Šioje gardelėje $RbAg_4I_5$ junginys yra Ag^+ superjonikas. Aktyvintos anglies elektrodas C blokuoja Ag^+ katijonus. Normaliomis sąlygomis tarp šio elektrodo bei superjoniko nevyksta cheminė reakcija. Tekant jonistoriumi elektros srovei, Ag katijonai sidabro elektrodo aplinkoje neutralizuojami elektronais. Šį procesą galima aprašyti tokia chemine lygtimi: $Ag^+ + e^- = Ag^0$. Dėl šios priežasties C $|RbAg_4I_5$ sandūroje sumažėja Ag^+ jonų. Tai sąlygoja įelektrinto dvigubo sluoksnio formavimąsi. Šį sluoksnį sudaro Ag^+ jonų vakansijos bei teigiamas C elektrodas. Beje, jonistorių įelektrinimo įtampa neturi viršyti 0,67 V. Didesnė įtampa spartina Ag^+ superjonikų irimą. Tokios rūšies jonistoriai turi apie 7 F talpą, tenkančią 1 gramui jo masės, o jų nuotekio srovė neviršija 6 μA . Čia pažymėtina, kad Ag^+ superjonikai yra brangūs, todėl įprasta jonistorių gamybai naudoti $RbCu_{16}I_7Cl_{13}$ kietuosius elektrolitus. Pastarieji yra Cu^+ superjonikai. Tokių jonistorių gardelė simboliais užrašoma taip:



Šio jonistoriaus įelektrinimo įtampa neturi viršyti 1,6 V. Beje, tokio 100 mm³ geometrinės talpos jonistoriaus elektrinė talpa siekia 1 F.

Jonistorių žymėjimaselektarinėse schemose parodytas pav.

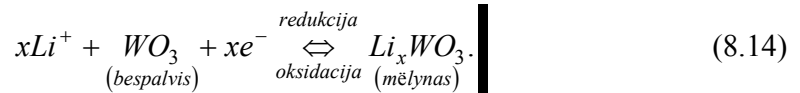


Pav. Jonistorių žymėjimas elektrinėse schemose

Pastaruoju metu jonistorių tyrimai bei gamyba sparčiai plečiama. Jau dabar kai kurių komercinių jonistorių talpa siekia apie 200 F, tuo tarpu jų įelektrinimo įtampa viršija 20 V ribą.

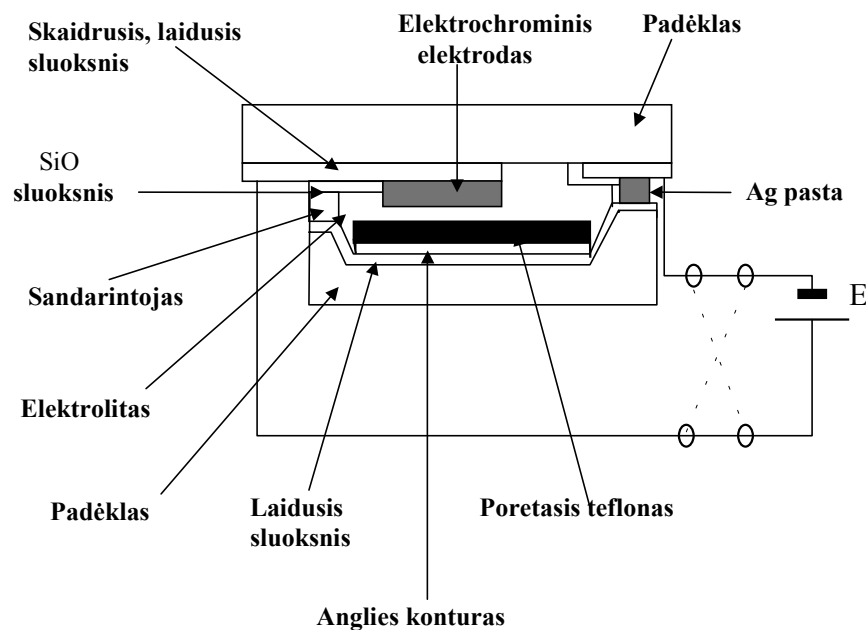
Elektrochrominiai displėjai

Elektrochrominių displėjų (ECD) (*Electrochromic Display*) spalvų kaitą sąlygoja elektrocheminės redukcijos ir oksidacijos procesai. Šie procesai tiesiogiai susiję su medžiagų elektrochromizmu. Kai kuriuose mišraus elektroninio ir joninio laidumo laidininkuose gali vykti apgražiamieji redukcijos bei oksidacijos procesai. Spalvų kaitos elektrocheminė reakcija, naudojant bespalvę WO_3 mišraus elektroninio ir joninio laidumo medžiagą, užrašoma taip:



Struktūrinė ECD schema pagal [8.15] parodyta pav. ECD keliami tokie pagrindiniai reikalavimai:

- spalvų kaitos ciklų skaičius ne mažesnis negu 10^7 kartų,
- spalvų kaitos laikas ne didesnis negu 0,5 s,
- optinio tankio pokytis, tenkantis xe^- krūviui, turi būti ne mažesnis negu 5 mC/cm^2 .



Pav. ECD struktūrinė schema

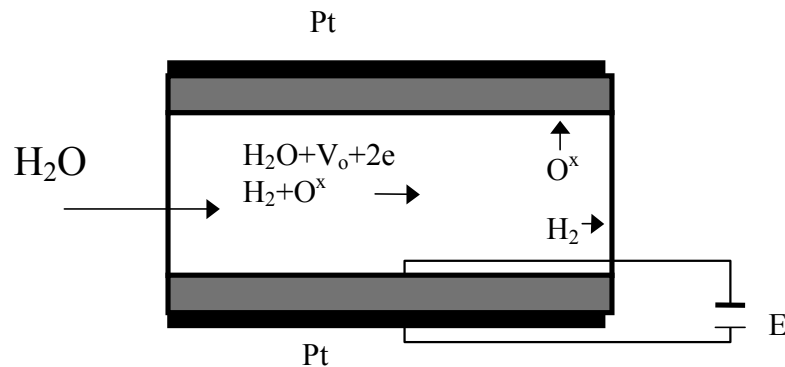
Ciklų skaičius bei spalvų kaitos laikas sąlygojamas Li^+ difuzijos amorfiniame WO_3 koeficiento dydžiu. WO_3 sluoksnių gamybos technologija yra gana įvairi. Šie sluoksniai gaunami vakuuminio garinimo, purškimo ir kitais būdais. Parenkamos tokios WO_3 sluoksnių gamybos technologinės sąlygos, kad gauti sluoksniai pagal savo storį būtų vienalyčiai ir turėtų nedaug kristalinių salelių, kadangi didžiausias Li^+ jonų difuzijos koeficientas yra amorfiniame WO_3 .

ECD yra plokšti ir jų apžvalgos kampas kur kas platesnis negu įprastiniuose plokščiuose skystųjų kristalų displėjuose. Tokiais ECD galima valdyti nuo 85 % iki 10 % praeinančios

matomos šviesos. Šimto kvadratinų centimetrų ploto ECD naudoja apie 0,5 mWh elektros energijos.

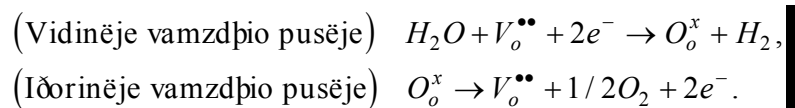
Elektrolizeriai

Elektrolizeriai – tai įrenginiai, kuriais atliekama skysčių arba dujų elektrolizė. Vandens elektrolizerio struktūrinė schema parodyta pav.



Pav. Vandens elektrolizerio struktūrinė schema

Tokio elektrolizerio konstrukcijai naudojamas YSZ keraminis vamzdis, kurio vidinis ir išorinis paviršiai padengiami porėtai platinos elektrodais. Prie platinos elektrodų prijungiamas pastoviosios elektros srovės šaltinis. Į vamzdį pučiami apie 1200 K temperatūros vandens garai. Sudarius tokias sąlygas, vyksta H_2O molekulių elektrolizė, apibūdinama tokiomis formulėmis:



Kaip ir deguonies siurblio atveju, deguonis per YSZ sienelę patenka į išorę, kur tam tikrais būdais surenkamas, o vandenilis į rezervuarą surenkamas tiesiogiai vamzdžio išėjime. Šie H_2O elektrolizeriai pasirodė 1970 metais ir iki dabar yra taikomi chemiškai švarių H_2 bei O_2 dujų gamybai.

Tokiu būdu skaidyti vandenį į H_2 ir O_2 dujas yra daug ekonomiškiau negu konvenciniu būdu. Beje, naudojantis tokiais elektrolizeriais, išvengiama vandens pusrų, kurių negalima išvengti naudojantis įprastiniu H_2O skaidymo metodu.

Funkciniai kietojo kūno jonikos elementai

Elektrofizikinių superjoninių junginių savybių ypatumai sudaro sąlygas juos taikyti šiuolaikinėje radioelektronikoje. Dar 1972 metais JAV fizikas P. Grynys pateikė superjonikų naudojimo radiotechnikoje pavyzdžių.

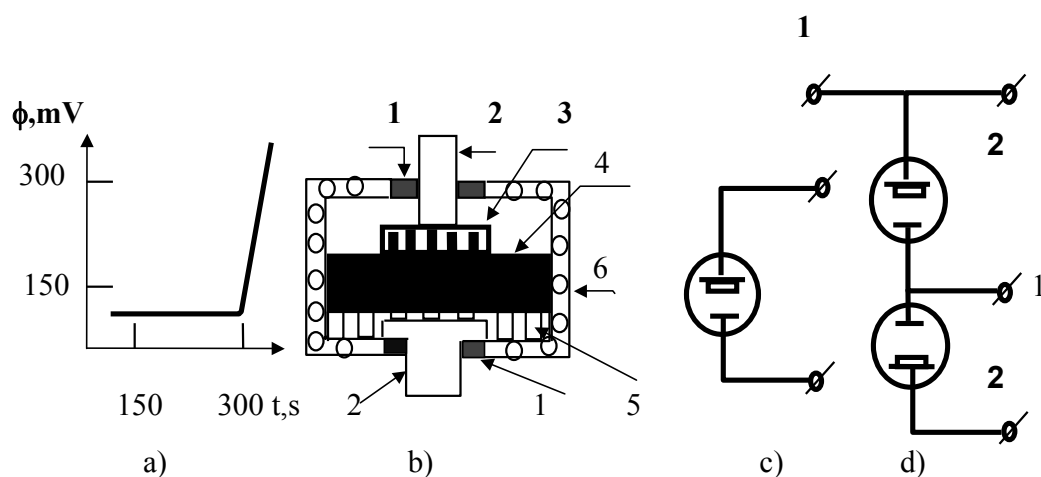
Radiotechniniai bei elektrocheminiai mazgai, kuriuose naudojami superjoniniai junginiai, dažniausiai vadinami funkciniais kietojo kūno jonikos elementais. Šiuo metu jie sąlygiškai skirstomi į dvi grupes. Pirmajai priskiriami tie, kurių veikimo principas grindžiamas krūvininkų pernešimo heterosandūroje superjonikas – metalas reiškiniiais. Dažniausiai šiuo atveju taikomas Faradėjaus procesas. Pirmos grupės elementai paprastai turi dvi heterosandūras.

Antrai grupei priskiriami injekciniai elementai, kurių veikimo principas remiasi jonų ir elektronų injekcija į puslaidininkį. Dėl injekcijos kinta elektrinės bei optinės puslaidininkio savybės. Šių elementų veikimą lemia elektroniniai-joniniai procesai heterosandūrose superjonikas-puslaidininkis ir metalas-puslaidininkis. Yra daug darbų, kuriuose nagrinėjama kaip struktūros superjonikas-puslaidininkis-metalas naudojamos kuriant diskrečiuosius integratorius, kulonometrus, laiko matuoklius.

Integratoriams gaminti naudojami superjonikai, kurių didelį joninį laidumą sąlygoja didelis judrių sidabro jonų tankis (Ag_3SI , AgS , Ag_4RbI_5 kietieji elektrolitai). Toks integratorius veikia dviem ciklais: įelektrinimo (įrašymo) ir išelektrinimo (skaitymo). Įelektrinant tokią sistemą, sidabro elektrodas tirpsta kietajame elektrolite (Ag_4RbI_5) ir sidabro jonai, veikiami elektrinio lauko, migruoja link platinos elektrodo. Ciklo metu prie sidabro elektrodo prijungiamas teigiamas elektros srovės šaltinio poliūs, o prie platinos – neigiamas. Veikiant elektriniam laukui, ant platinos formuojasi sidabro plėvelė. Sidabras gali kauptis tol, kol visiškai ištirpsta sidabro elektrodas.

Išelektrinant elementą, keičiamas srovės šaltinio poliarumas ir sidabras, sukauptas ant platinos elektrodo, vėl tirpsta superjonike ir nusėda ant sidabro elektrodo. Tuo metu kai platinos elektrodas apšvalo nuo sidabro, jo potencialas staigiai padidėja (žr. 1 a pav.).

Rašant arba skaitant platinos elektrodo potencialas neturi viršyti 0,5 V. Kai jis didesnis, pernešant srovę dalyvauja kvazilaisvieji superjoninio junginio katijonai, nusėdantys ant vieno iš elektrodų. Dėl to kinta aktyvaus elemento stochiometrija ir elektrinis laidumas. Struktūrinė integratorių schema, jų žymuo principinėse schemose bei jungimo būdai pavaizduoti 1 b, c, d pav.



1 pav. a) skaitymo kreivė; b) struktūrinė schema: 1 – izoliatorius, 2 – srovės kontaktas, 3 – indikatorinis platinos elektrodas, 4 – superjonikas, 5 – sidabro elektrodas, 6 – korpusas; c) integratoriaus žymuo principinėse schemose; d) dviejų integratorių atminties elementas: 1 - išvadai, 2 - įvadai

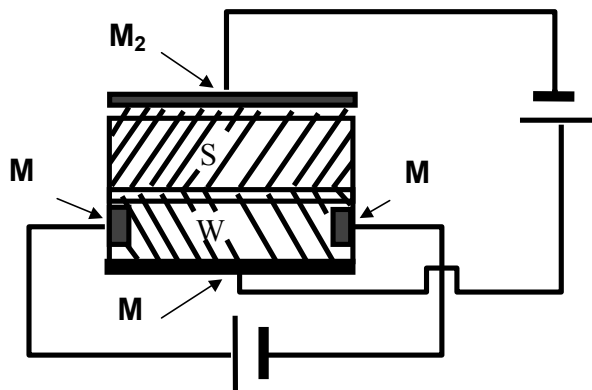
Pirmuosius tokio tipo integratorius pradėjo gaminti JAV firma “Gould Ionics” (komercinis integratorių pavadinimas “Coulistor”). Prietaisai gali veikti esant aplinkos temperatūrai nuo -50 iki 70 $^{\circ}\text{C}$, o jų skaitymo tikslumas yra $97 - 98$ proc., krūvininkų kaupimo tankis siekia $20 \cdot 10^4$ $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$. Dabar integratoriai plačiai taikomi ESM darbo laikui apskaičiuoti, elektrinių signalų vėlinimo schemoms (vėlinimo trukmė nuo 1 sav. iki 1 mėn.). Tam tikru būdu sujungus du integratorius, gaunamas atminties elementas. Juo skaitoma informacija neištrinama, o perduodama į kitą integratorių. Integratoriai turi dvi būsenas, todėl naudojami atminties sistemoms, turinčioms dvi pusiausvirąsias būsenas, kurių viena atitinka 0, o kita 1.

Vis dažniau įvairiose technikos srityse taikomi funkciniai antrosios grupės elementai. Superjoniniai laidininkai metalas-superjonikas-puslaidininkis-metalas arba puslaidininkis-superjonikas-puslaidininkis-metalas struktūrose, veikiami elektrinių laukų, moduluoja elektrines puslaidininkinių savybes. Kuriant šios struktūros elementus, svarbiausia suderinti superjoninius ir puslaidininkinius junginius. Pirmiausia, puslaidininkis turi turėti joninį ir elektroninį laidumus, o joninio superjoniko laidumą turi suformuoti tos pačios rūšies jonai kaip ir puslaidininkio. Analoginius integratorius su metalas-superjonikas-puslaidininkis-metalas elementais masiškai gamina Japonijos firma “Sonyo” (komercinis pavadinimas “couliode”). Ji pradėjo gaminti atminties elementus, kuriuos pavadino “memoriode”. Atminties elemento struktūra yra metalas-superjonikas-puslaidininkis-superjonikas-metalas. Tokia modifikuota struktūra turi savų privalumų. Elemento veikimas pagrįstas sidabro jonų injekcija į puslaidininkinį indikatorinį elektrodą. Vykstant sidabro jonų injekcijai į puslaidininkį, gali būti injektuojami ir elektronai iš metalinio (dešiniojo) elektrodo. Superjonikas, būdamas žemo elektroninio laidumo laidininkas, apsaugo mišraus (elektroninio-joninio) laidumo puslaidininkį nuo injekcijos iš sidabro elektrodo. Kairysis superjoniko sluoksnis yra sidabro rezervuaras, iš kurio katijonai injektuojami į puslaidininkio sluoksnį. Indikatorinio elektrodo potencialas priklauso nuo injektuotų į jį sidabro jonų koncentracijos. Injekcinis tokio tipo integratorius skiriasi nuo diskretinio tuo, kad informacija perskirstoma labai greitai ir po to ji neištrinama, o gana ilgai lieka atmintyje. Skaitymo operaciją galima kiek norima kartoti. Tereikia išmatuoti potencialų skirtumą tarp kairiojo ir indikatorinio elektronų. Informacija ištrinama, prijungus priešingo, negu buvo įrašant informaciją, poliarumo išorinį įtampos šaltinį.

Apie 1980 metais JAV firma “Bell Telephone Laboratories”, naudodama metalas-superjonikas-puslaidininkis-metalas struktūros elementus, pradėjo gaminti injekcinius elektrinių laukų valdomus srovės perjungiklius. Jie susideda iš valdymo bei apkrovos grandinių (žr. 2 pav.).

Elektroninis polikristalinio volframo oksido laidumas kambario temperatūroje yra ne didesnis negu 10^{-6} $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ todėl pradiniu momentu srovė apkrovos grandine praktiškai neteka. Įjungus srovės šaltinį į valdymo grandinę, iš superjoniko į volframo oksidą injektuojami natrio, ličio arba vandenilio jonai. Vyksta cheminė reakcija, kurios produktai yra Na_xWO_3 , H_xWO_3 arba Li_xWO_3 bronzos, turinčios didelį joninį bei elektroninį laidumus. Apkrovos grandine pradeda tekėti srovė [8.16].

Analogiškas keturpolis gali būti naudojamas kaip atminties elementas, kuriame apkrovos grandinė būtų skaitymo grandinė.



2 pav. Struktūrinė injekcinio perjungiklio schema: S – superjonikas, WO_3 , M, M_1 , M_2 – skirtingi metaliniai elektrodai

“Sony” firma gamina injekcinius šiek tiek kitokios struktūros perjungiklius. Jais komutuojamos apkrovos grandinės, kuriose srovė daug kartų stipresnė už tekančią valdymo grandine srovę. Be to, jais galima atlikti daugiau komutacijų.

1980 metais fizikai R. Hetrikas ir V. Veselas aprašė, kaip metalas-superjonikas-puslaidininkis-metalas elementų struktūros naudojamas tranzistoriams kurti. Tokie tranzistoriai gali turėti autonominius maitinimo šaltinius, sudarytus iš metalas-superjonikas-metalas struktūros elementų.

1979 – 1980 metais Japonijoje ir JAV buvo užpatentuota daug išradimų bei paskelbta techninio pobūdžio mokslinių darbų apie metalas-superjonikas-puslaidininkis-metalas struktūros elementų taikymą optojoniniams prietaisams konstruoti. Jais elektrinius signalus galima paversti optiniais. Tokių prietaisų veikimas remiasi elektroluminescencijos arba elektrochrominiu efektu. Pirmiems kietojo kūno elektrochrominiams elementams buvo naudojamas superjoninis laidininkas Ag_4RbI_5 , vėlesniems – NASICON ($Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$) kristalai bei įvairūs protoniniai laidininkai. Visų šių elementų greitaveika yra $(50 - 500) \cdot 10^{-3}$ s, o videoimpulsų amplitudė – 1 – 5 V, spalvinimo-trynimo ciklų skaičius – apie 10^7 . Dabar pradėti gaminti įvairūs indikatoriai, kuriuose vaizdo kontrastas nepriklauso nuo regėjimo kampo.

Optojoniniai elementai, išsiskiriantys elektroluminescencija, turi gana sudėtingą daugiasluoksnę struktūrą. Dažniausiai juose yra naudojami superjoniniai Na- β -polialiuminato junginiai ir kadmio fluorido puslaidininkiai su 0,1 proc. europio priemaiša. Veikiant tokį elementą stačiakampiu $50 \cdot 10^{-3}$ s trukmės ir 100 V amplitudės impulsu, puslaidininkinis sluoksnis ima švytėti. Jo intensyvumas valdomas keičiant impulso amplitudę.

Taigi metalas-superjonikas-metalas bei metalas-superjonikas-puslaidininkis-metalas struktūros elementai jau šiuo metu gana plačiai naudojami. Daug dėmesio skiriama įvairiapusiam šių medžiagų tyrimui bei naujų technologinių metodų, leidžiančių sintetinti kuo didesnio joninio ir mažo elektroninio laidumo superjonikus, paieškai. Dabar žinomų superjonikų joninis laidumas yra $10^{-3} - 10^2$ S·m⁻¹, o elektroninis laidumas – $10^{-7} - 10^2$ S·m⁻¹. Tačiau turimi superjoniniai junginiai gana greitai sensta. Pradėti gaminti amorfiniai superjonikai.

Kietojo kūno jonikos darbų plėtrai daug lėšų skiria įvairios užsienio firmos. Be jau minėtų, daug dirbama “North American”, “Rockwell”, “Exon”, “Xerox”, “Palo Alto” (visos JAV) bei “Matsushita” (Japonija) firmų moksliniuose centruose, aukštųjų mokyklų mokslinėse laboratorijose. Analogiški darbai atliekami ir Lietuvos mokslinėse įstaigose.

Superjoninių junginių tyrimas turi savo problemų ir tikslų. Klaidinga būtų manyti, kad šios medžiagos technikoje gali pakeisti gerai žinomus puslaidininkinius prietaisus. Tačiau derinant superjoninės ir puslaidininkinės struktūros elementus, galima sukurti prietaisus, skatinančių naujų efektyvių įrenginių gamybą.

Jau dabar superjonikai taikomi elektros energijos generatorių, kuro elementų, vandens garų elektrolizerių, jonistorių bei dujų koncentracijos jutiklių gamybai. Svarbu pažymėti tai, kad eksploatuojant minėtus įrenginius neteršiama atmosfera.

Literatūra

- 8.1. Weber N., Kummer J. T., *Proc. Ann. Power Sources Conf.*, 1967. V. 21. 37 p.
- 8.2. Schneider A.A., Greatbach W., Mead R., *Power Sources*, (ed. D.H.Collins) 1975. V. 5. 651 p.
- 8.3. Liang C. C., Barnette H., *J.Electrochem. Soc.*, 1976. V. 123. 453 p.
- 8.4. Rea J. R. et al., *Lithium Batteries*, 1980. 245 p.
- 8.5. Kanehori K. et al., *Solid State Ionics*, 1983. V. 9/10. 1443 p.
- 8.6. Bohac P., Orliukas A., Gauckler L., *Proceedings of First European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, 3-7 October, Lucerne (Ed. By U.Bossel), 1994.V. 2. 651 p.
- 8.7. Badwal S.P.S., Foger K., *Proceedings of 3rd European Solid Fuel Cell Forum*, 2-5 June, Nantes (Ed. By P.Stevens), 1998. 437 p.
- 8.8. Weber N., *Energy Conversion*, 1974. V. 14. 1 p.
- 8.9. Cole T., *Science*, 1983.V. 221. 915 p.
- 8.10. Kežionis A., Patent LT4315B aprašymas, 1998 03 25.
- 8.11. Вечер А.А., Вечер Д.В., Твердые электролиты, 1988, Минск, 107 с.
- 8.12. Usui T. and Asada A., *Proc. 13th Solid State Ionics Conference (Japan)*, 1986. 37 p.
- 8.13. Okomoto H., Obayashi H., Kudo T., *Solid State Ionics*, 1980.V. 1. 319 p.
- 8.14. Guth U., Reserach and development activities in solid state sensors, Institute of Physical Chemistry (archives) Soldtmannstrasse 23, D-17489 Greifswald, Germany.
- 8.15. Kudo T., Fueki K., *Solid State Ionics*. Kadansha, 1990. 214 p.
- 8.16. Гуревич Ю.Я., Твердые электролиты, М., "Наука", 171 с.