

材料科学丛书

快离子导体

(固体电解质)

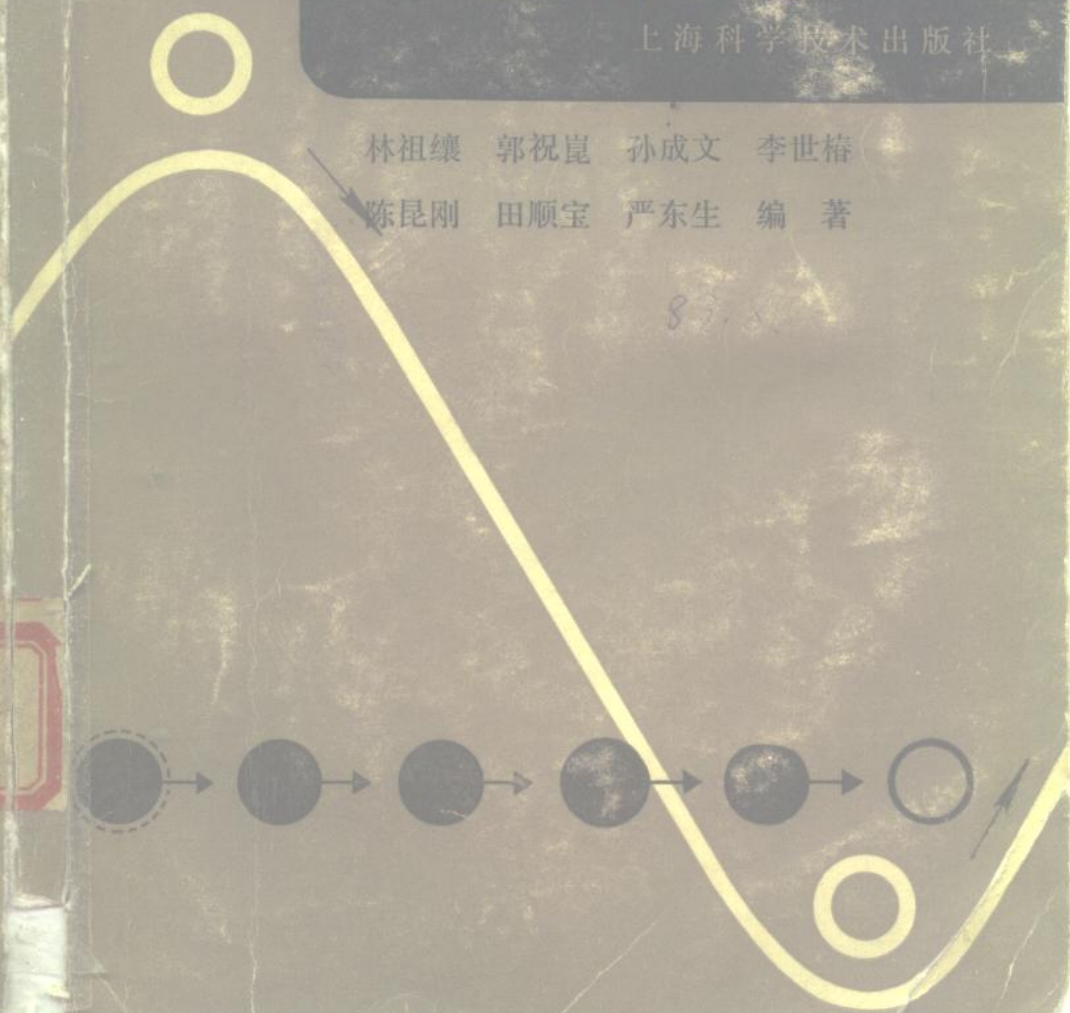
——基础、材料、应用——

上海科学技术出版社

林祖纘 郭祝崑 孙成文 李世椿

陈昆刚 田顺宝 严东生 编 著

82.1



53.819
335

材料科学丛书

快离子导体(固体电解质)

——基础、材料、应用——

林祖纘、郭祝崑、孙成文、李世椿、
陈昆刚、田顺宝、严东生 编著

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书总结了材料科学、固体物理、固体化学、固体电化学、结晶化学等学科在快离子导体方面的研究成果，是一本介绍快离子导体系统知识的专业书籍。书中除介绍了快离子导体的基本知识外，也反映了它的发展现状。

全书共分基础、材料、应用三部份。系统地介绍了快离子导体的理论、材料、应用和测试方法。可供研究机构和大专院校的有关科研人员、工程技术人员、教师、研究生和高年级学生等参考。

材 料 科 学 丛 书 快离子导体(固体电解质)

——基础、材料、应用——

林祖饯、郭祝崑、孙成文、李世椿、 编著
陈昆刚、田顺宝、严东生

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 13 字数 341,000

1983 年 8 月第 1 版 1983 年 8 月第 1 次印刷

印数 1—3,000

书号: 15119·2256 定价: (科五) 1.75 元

《材料科学丛书》序

无论在发展农业、工业、国防和科学技术方面，还是在人民生活方面，材料都是不可缺少的物质基础。材料的品种、数量和质量无疑是国家现代化程度的标志之一。随着材料的广泛生产和研究工作的不断深入，以及与材料有关的基础学科的日益发展，对材料的内在规律有了进一步了解，对各类材料的共性初步得到了科学的抽象，从而诞生了“材料科学”这个新的学科领域。

材料科学主要研究材料的组分、结构与性能之间的相互关系和变化规律，它是介于基础科学与应用科学之间的一门应用基础科学，与物理、化学、化工、电子、冶金、陶瓷等学科相互交叉、彼此渗透。热力学、动力学、固体物理、固体化学、化学物理等基础学科为材料科学提供理论基础，而材料科学又为应用科学提供发展新材料、新工艺和新技术的途径。

从当前来看，材料科学的发展大致有下列几方面的趋势：

(1) 高分子材料原料丰富、性能优良，在结构材料中所占的位置日益重要。塑料、合成橡胶和合成纤维比其他传统材料将有更大的发展。

(2) 功能材料显示广阔的发展前景。半导体的广泛应用，集成电路的发展，红外、激光和超导材料的发现和应用，使功能材料犹如异军突起，建立奇功。

(3) 在新能源材料方面，随着太阳能的利用，磁流体发电等的进展，出现了各种换能和储能材料，并已普遍受到重视。

(4) 对结构材料和耐磨、耐蚀等材料提出更高的要求，包括严酷的使用条件、更长的使用寿命等。

(5) 复合材料、定向结晶材料、初化陶瓷、定向石墨以及各种类型的表面处理与涂层的利用，使材料的效能进一步得到发挥。

(6) 探索材料在极端条件下的性能,例如玻璃态金属、超低温下的金属及金属氢都具有优越的性能。

(7) 改进制备工艺,提高质量,改进设计,更有效地使用材料。

(8) 对材料科学的基础研究趋向于更加深入和细致。尤其在表面,非晶态,原子象,固态中的杂质与缺陷,一维与二维结构,非平衡态,相变的微观机制,变形、断裂和磨损等的宏观规律和微观过程以及点阵结构的稳定性等领域,探索性研究正日益活跃。

人们期望,对材料基本规律的掌握将有助于按预定性能设计材料的原子或分子组成以及结构形态等。

我国在1978~1985年科学技术发展规划中把材料科学列为重点之一。我们必须十分重视和大力发展材料科学。

为了及时传播材料科学的基础理论,总结研究成果并扩大其工程应用,以有助于更快、更广泛地提高我国材料科学技术的水平,我们成立了《材料科学丛书》编辑委员会,由上海科学技术出版社出版这套丛书。

本丛书分为金属材料、无机非金属材料和高分子材料三个方面,选题包括材料科学的基础理论,研究方法和测试技术,研究成果,以及实际应用等方面。热忱地期望我国广大科学工作者,共同策进本丛书的编辑、出版工作,努力为我国早日实现四个现代化贡献力量。

《材料科学丛书》编辑委员会

一九七九年十二月

《材料科学丛书》编辑委员会

金属材料方面

主任委员 周志宏

无机非金属材料方面

主任委员 严东生

高分子材料方面

主任委员 钱宝钧

委 员(以姓氏笔划为序) 委 员(以姓氏笔划为序) 委 员(以姓氏笔划为序)

马龙翔 王之玺
王启东 田庚锡
师昌绪 孙珍宝
孙德和 许顺生
李 薰 李恒德
汪 显 沈华生
吴自良 杨尚灼
陈新民 杜鹤桂
张文奇 张沛霖
邹元炳 邵象华
周行健 周宗祥
周惠久 郁国城
林栋梁 柯 俊
胡为柏 钱临照
徐采栋 徐祖耀
郭可信 顾翼东
黄培云 傅元庆
蒋导江 童光照
葛庭燧 谭庆麟
魏寿昆

丁子上
千福熹
江作昭
苏 锵
吴中伟
张绶庆
袁润章
盛绪敏
黄蕴元
程继健

于 翹
王孟钟
方柏容
孙书棋
吴人洁
吴祥龙
李世璠
范 棠
张承琦
姚锡福
徐 僖
钱人元
郭钟福
姜书城

前 言

快离子导体(或称固体电解质)是材料科学的一个新分支,近十多年来得到了迅速的发展。国际上已召开了多次学术会议,并出版了不少论文集和专著。国内这方面的研究也日益增多,但至今尚无一本系统的中文参考书籍。由于快离子导体的研究涉及到材料科学,固体物理,固体化学,固体电化学,结晶化学等多种学科,研究结果也分散发表在学科范围完全不同的各种杂志上,因此系统地整理这些材料,以供从事快离子导体研究的工作者参考,已经成了迫切的需要。

本书共分基础,材料,应用三部份,力求能反映出快离子导体这门分支学科的全貌和最新成就。由于涉及的范围较广,作者们的水平有限,错误不妥之处在所难免,希读者指正。

最后有几点说明如下:

(1) 此类材料现在通用的名称有三种:快离子导体,固体电解质,超离子导体。为了避免和超导材料相混淆,本文不采用“超离子导体”的名称。在各章中,根据习惯叫法,使用“快离子导体”或“固体电解质”两种名称,二者的含义相同。

(2) 本书的着重点在于使读者对快离子导体有较系统的了解,因此对各个方面力求齐全,而在具体内容方面则难以尽列。基础部份包括研究离子导体的各种测试方法;材料部份一般不涉及材料制备的工艺过程;应用部份除特别说明的以外,皆为可能的应用。

(3) 书中的各种单位一律使用英文,没有统一翻译的人名,采用原文。

(4) 部份专业名词的英文对照列于附录中。

编者 林祖纘

1981年6月

目 录

《材料科学丛书》编辑委员会

《材料科学丛书》序

前言

第一章 引言(严东生).....1

基 础 部 分

第二章 快离子导体中的离子传导过程(郭祝崑).....4

2-1 紊乱跃迁机理及其发展4

2-2 畴壁迁移机理11

2-3 几率途径学说12

2-3-1 平衡状态15

2-3-2 扩散作用16

2-3-3 离子电导18

2-4 亚晶格液态模型20

2-5 自由态离子模型23

2-6 传导离子动力学25

2-6-1 X射线散射26

2-6-2 中子散射27

2-6-3 电磁波谱29

2-6-4 核磁共振谱(NMR)33

2-7 小结35

第三章 固体电化学(一)(孙成文)40

3-1 固体电解质的电导和极化40

3-1-1 电导和极化40

3-1-2 阻抗测量方法41

3-1-3 阻抗谱48

3-2 固体电解质的电子电导和电子、离子迁移数54

3-2-1 电荷载体的热力学54

3-2-2	固体电解质中的电子电导	60
3-2-3	电子电导和电子迁移数的测量	61
3-3	固体电解质的分解电压	74
3-3-1	分解电压的热力学计算	74
3-3-2	分解电压的测量	75
第四章	固体电化学(二)(孙成文)	81
4-1	电极过程	81
4-1-1	参考电极和工作电极	81
4-1-2	界面现象	83
4-1-3	研究电极过程的电分析方法	86
4-2	热力学研究	93
4-2-1	Gibbs 自由能	94
4-2-2	活度和活度系数	95
4-2-3	相变点	97
4-2-4	相界	98
4-3	动力学研究	100
4-3-1	扩散系数	100
4-3-2	界面反应速率	101
4-3-3	气体蒸发速率	102

材 料 部 分

第五章	银、铜离子导体(陈昆刚)	108
5-1	离子置换	109
5-1-1	α -AgI 的离子置换	109
5-1-2	卤化亚铜的离子置换	115
5-2	晶体结构	117
5-2-1	立方晶体结构	117
5-2-2	六方晶体结构	123
5-3	导电性质	125
5-3-1	卤化物	127
5-3-2	硫属化合物	128
5-3-3	复合物	129
第六章	钠离子导体(田顺宝)	141

6-1 β 氧化铝族化合物	141
6-1-1 晶体结构	142
6-1-2 稳定性	147
6-1-3 离子交换性	150
6-1-4 离子扩散	153
6-1-5 离子电导	155
6-1-6 单晶与陶瓷的制备	162
6-2 骨架结构的钠离子导体	163
6-2-1 NASICON 系统	164
6-2-2 $\text{Na}_5\text{MSi}_4\text{O}_{12}$ 系统	167
6-2-3 立方 $Im\bar{3}$ 相	168
6-2-4 缺陷烧绿石结构	169
6-2-5 三斜霞石	170
第七章 锂离子导体(李世椿)	173
7-1 一维传导的锂离子导体	173
7-1-1 β 锂霞石	173
7-1-2 $\text{Li}_x\text{Nb}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$	176
7-2 二维传导的锂离子导体	178
7-2-1 $\text{Li}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	178
7-2-2 Li_3N	179
7-2-3 锂的其它含氧酸盐	185
7-3 三维传导的锂离子导体	188
7-3-1 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO})_4(\text{LISICON})$	188
7-3-2 反萤石型结构的化合物	192
7-3-3 含 MO_4 四面体骨架结构的化合物	195
7-4 多相混合物	199
第八章 氢离子导体(林祖纘)	211
8-1 质子在固体中的传导	211
8-2 无机氢离子导体	213
8-2-1 杂多酸	213
8-2-2 粘土系统	218
8-2-3 质子 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	219
8-3 有机氢离子导体	224
第九章 氧离子导体(李世椿)	228
9-1 萤石型结构的氧离子导体	229
9-1-1 ZrO_2 基固溶体	229

9-1-2	ThO ₂ 基固溶体	235
9-1-3	HfO ₂ 基固溶体	236
9-1-4	CeO ₂ 基固溶体	237
9-1-5	Bi ₂ O ₃ 基固溶体	246
9-2	钙钛矿型结构的氧离子导体	260
第十章	氟离子导体(林祖纘)	266
10-1	萤石结构的氟离子导体	266
10-1-1	CaF ₂ 基固溶体	267
10-1-2	PbF ₂ 基固溶体	270
10-1-3	MM'F ₄ 型化合物	274
10-2	氟铈矿结构的氟离子导体	277
10-3	小结	279
第十一章	混合导体(林祖纘)	283
11-1	混合导体与电化学储能	283
11-2	过渡金属硫属化合物	284
11-2-1	晶体结构	284
11-2-2	插入化合物的合成	287
11-2-3	碱金属插入化合物	288
11-2-4	银、铜插入化合物	294
11-2-5	客体离子的扩散	294
11-2-6	插入反应的热力学	296
11-2-7	插入化合物阴极	297
11-3	过渡金属氧化物	299
11-3-1	氧化物青铜	299
11-3-2	金红石型过渡金属氧化物	304
11-4	小结	306
第十二章	玻璃态快离子导体(郭祝崑)	311
12-1	玻璃结构网络内的离子传导过程	311
12-2	玻璃系统离子载流子的种类和浓度	317
12-3	离子导体玻璃	319
12-3-1	碱离子导体	319
12-3-2	银离子导体	321
12-3-3	氟离子导体	323
12-3-4	硫化物玻璃	323
12-3-5	强冷玻璃	326
12-4	小结	328

应用部分

第十三章 固体电解质电池(孙成文).....	334
13-1 低能量电池.....	335
13-1-1 银离子固体电解质电池.....	335
13-1-2 碱离子固体电解质电池.....	338
13-1-3 铜离子固体电解质电池.....	342
13-1-4 氟离子固体电解质电池.....	343
13-1-5 二次电池.....	344
13-2 高能量电池.....	344
13-2-1 钠硫电池.....	346
13-2-2 <u>高温燃料电池</u>	354
13-2-3 热电池.....	362
13-2-4 热电转换.....	364
第十四章 固体离子器件(孙成文).....	369
14-1 离子选择电极.....	369
14-1-1 <u>氧离子选择电极</u> ✓.....	369
14-1-2 钠离子选择电极.....	373
14-1-3 银离子选择电极.....	375
14-1-4 卤素离子选择电极.....	377
14-2 物质的提纯和制备.....	378
14-2-1 物质的提纯.....	378
14-2-2 物质的制备.....	381
14-3 电化学器件.....	385
14-3-1 库仑计.....	385
14-3-2 可变电阻器和电化学开关.....	387
14-3-3 压敏元件.....	388
14-3-4 气敏传感器.....	388
14-3-5 电积分器和记忆元件.....	389
14-3-6 湿度计.....	390
14-3-7 双电层电容器.....	391
14-3-8 电色显示器.....	392
14-3-9 标准电池.....	394
14-3-10 <u>氧泵</u> ✓.....	396
附录 中英名词对照表.....	400

第一章 引言

离子运动引起的固体导电现象已在上世纪末被人们发现, 并获得应用, 即用掺杂氧化锆所做的宽带光源, 通常被称为 Nernst 光源。三十年代中期, Strock 又发现 AgI 的高温相有异乎寻常的离子导电现象。到六十年代中期, 有两类化合物的发现特别引起人们的重视, 即以银离子为载流子的复合碘银化合物及以钠离子为载流子的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (其他碱金属离子也可以), 它们都可在较低温度下具有特别高的离子电导率。电导率值可以达到 $10^{-1}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, 相当于熔体的导电水平。

这些发现之所以被人们重视, 是由于这些离子导体可以在许多研究领域中发挥作用; 且它们还可能在许多实际应用领域中发展成为有用的材料或器件。具有这样高的离子导电性(一般认为, 电导率大于 $10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, 活化能小于 0.5eV) 的物质被称为快离子导体或固体电解质。近年来, 许多国家的科学家都在注视着与能源有关的问题, 而 $\text{Na}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在福特公司研究发展部被发现之后, 很快就被考虑作为钠-硫电池* 的固体电解质隔膜。这类 β 电池是一类比能量比铅酸电池高得多的二次电池。目前, 全世界有七、八家大公司与大学和研究单位合作, 积极进行钠离子导体和 β 电池的基础研究和发展工作, 不少已进入中间试验的规模, 预计到八十年代末可望用于电力车辆牵引或电网平衡。除了这类高能量电池将有利于对能源的更有效利用从而吸引了人们的很大注意外; 另一类新的长寿命低能量电池, 又由于它们在计算器、电子表、心脏起搏器等新产品中的重要作用, 也广泛地受到重视。在这方

* 近来有人推荐用“ β 电池”这个名词代表钠硫电池。我们认为这是一个好的建议。

面, Ag^+ , Li^+ , Na^+ 等离子导体都可能作为固体电解质而发挥作用。

近十年来, 国际上对快离子导体开展了极为广泛的研究。一方面, 对已发现的若干重要的快离子导体物质进行着深入的工作; 另一方面, 从晶体结构, 离子传导机理以及传导动力学等角度也进行了广泛研究, 以求对快离子传导理论获得一个统一的、具有一定概括性的认识。当前在该领域中的任务是: 尽快形成统一的快离子传导理论, 寻找更好的快离子导体; 对已发现的性能好的快离子导体做大量的研究、发展工作, 以期获得有成效的应用。

现在已经发表的有关快离子导体的一些基本理论尚不完整, 有不少方面还相互矛盾。譬如, 从晶体结构来说, 能够快速迁移的离子所处的亚晶格必然有相当大的无序度。相对于这些迁移离子, 在亚晶格中必然存在着一倍半、两倍或更多的相同或不不同的晶格位置, 以比较接近的势能来容纳这些离子。而且在它们之间必然有着相连接的结晶学通道, 使离子迁移的活化能极低。在快离子导体中的离子扩散, 已不象一般的离子晶体那样可以用点缺陷的跃迁扩散来描述。前者迁移离子在点阵位置上的驻留时间要短得多, 而迁移时间则要长得多。如在 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中, Na^+ 离子在 Na-O 层状亚晶格的二维通道中迁移。人们希望能够合成具有三维通道的、更好结构的化合物, 使 Na^+ 离子能够实现各向同性的迁移。

可以这样说, 为了寻找或设计更好的快离子导体化合物, 必须在基础研究上取得更大的进步; 同样, 对于已知的、有着良好应用前景的快离子导体, 也还需要做大量的材料科学和材料工程学的工作。例如, 为了做好多晶陶瓷隔膜, 必须深入研究和严格了解材料制备工艺、显微结构与性能之间的关系, 以保证材料的重复性和可靠性, 并获得最佳性能的材料。此外, 材料与部件的无损检测与评价, 也同样是关键的。

近十年来, 国内有不少单位、有着一支不小的队伍, 进行着快离子导体的研究与发展工作, 并且取得了一定的成绩。本书希望

能对快离子导体作一个较全面的介绍,供读者参考。

本书共分为基础、各种不同离子类型的快离子导体材料与应用等三部分。在基础部分(第二~四章),首先介绍了在快离子导体中解释离子传导机理的几种理论,以及研究离子传导动力学过程的几种实验方法。可见,离子传导的更完善理论尚有待形成。在固体电化学的两章中,分别介绍了各项电学性能测试与电子和离子载流子的热力学,以及电极过程与快离子导体在热力学、动力学参数测量和研究中的作用。

从第五~十二章为第二部分。分别介绍了 Ag^+ 、 Cu^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 H^+ 等阳离子固体电解质; O^{2-} 、 F^- 等阴离子固体电解质;混合导体和非晶态快离子导体。在以材料为对象的八个章节中,除讨论了结构与电性的关系外,还介绍了若干材料的制备和其它相应的问题。

最后两章介绍了固体电解质的应用。第十三章专门讨论了各种类型的低能量电池、高能量电池和高温燃料电池。有些已接近于实际应用,但大多数还处于发展阶段。叙述了它们的工作原理、电池结构、工作特性、优缺点和研究现状等。第十四章介绍了固体离子器件,包括离子选择电极、物质的提纯及若干可能的电化学器件。

本书由中国科学院上海硅酸盐研究所从事快离子导体研究的同志们所编写,既有当今文献的总结,也包括若干他们自己的工作。由于涉及的面较广,重要遗漏或阐述得不确切的地方总是存在的,欢迎读者指正。希望通过这一综述,使读者能对这一涉及到若干学科的新研究领域得到较全面的了解,并对国内今后的工作能有所帮助。

第二章 快离子导体中的 离子传导过程

正常固体*中的离子扩散或导电过程,可以由间隙离子或离子空位的紊乱跃迁理论给予满意的解释,关于这个学说,在若干专著^[1]中已有较详细叙述,可资参阅。在六十年代中期,几乎同时发现了以碘化银为基的三元化合物^[2~4]和 β 氧化铝族化合物^[5~7],在室温或不太高的温度下它们的电导率相当高,甚至可以与熔盐相比拟,达到 $10^0 \sim 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 数量级,而电导活化能一般较低,在 0.5eV 以下。这些化合物以及后来相继发现的一系列导电性质相类似的新化合物**称为快离子导体,或超离子导体,或固体电解质。它们的导电类型属于离子导电,载流子可以是阳离子、阴离子或离子空位,电子电导率则甚低,电子迁移率常在 10^{-3} 以下,离子电导率随温度上升而增加。一般说来,在快离子导体内含有大量缺陷,因此简单的紊乱跃迁理论显然已不能适用于这类化合物中的离子传递过程,因而提出了一些新的学说。这些新的离子传导学说将在本章的第一到五节中分别介绍;本章第六节叙述在离子动力学方面的一些进展,但并不力求综述已发表的大量文献,只援引对于某些典型化合物的研究成果作为举例说明;第七节为简短的小结和有待研究的问题。

2-1 紊乱跃迁机理及其发展

在紊乱跃迁理论中,离子的扩散过程是借助于缺陷(例如离子

* 指一般离子晶体,例如碱金属的卤化物,在较低温度下,电导率低,电导活化能较高,而在接近熔点时电导率接近 $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 数量级。为了与快离子导体相区别,故名。

** 本章中所述及的快离子导体化合物,请参阅本书有关章节。

空位或间隙离子)跃迁而实现的,其无序扩散系数写作

$$D_r = \langle R_n^2 \rangle / (6t_n) = 1/6(f\nu a^2 c) \quad (2-1)$$

式中, R_n 为 n 次跃迁后的净位移; $\langle \rangle$ 表示所有过程的平均值; t 为时间; a 为跃迁间距或自由行程; c 为可供跃迁的缺陷浓度; ν 为每秒内的平均跃迁次数, 即平均跃迁频率; f 为相关因子, 或称 Bardeen-Herring 相关因子,

$$f = 1 + 2 \left\langle \sum_{j=1}^{\infty} \cos \theta_{1,1+j} \right\rangle$$

表示接续跃迁的方向之间的关系。在随机过程中, 任意方向上出现的跃迁机会均等, 则 $\cos \theta$ 项的平均值为零, $f=1$ 。对于其他传质机理(例如空位或间隙性传质等), $\langle \cos \theta \rangle$ 项不为零, $f \neq 1$ 。几种晶格的空位扩散相关因子的计算值^[8,9]示于表 2-1。

表 2-1 空位扩散的相关因子

两 维 晶 格		三 维 晶 格	
蜂窝状	0.3333	金刚石型	0.5000
四 方	0.4669	简单立方	0.6531
六 方	0.5601	体心立方	0.7272
		面心立方	0.7815

相关因子 f , 通常也可以从由示踪原子法测量的扩散系数(D_t)和由同种离子电导率计算的扩散系数(D_o)之比求得, 称为 Haven 比值(H_R), 即

$$f = D_t / D_o = H_R$$

设离子的振动服从于热活化过程, 则跃迁频率可写作

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (2-2)$$

式中, ν_0 为晶格离子振动频率; ΔG 、 ΔS 和 ΔH 各为离子从正常状态转移到活化状态时的自由能、熵和热焓的变化; R 为理想气体常数; T 为绝对温度。

将 (2-2) 式代入 (2-1) 式得

$$D_r = \frac{1}{6} f a^2 c \nu_0 \exp(\Delta S/R) \exp(-\Delta H/RT) \quad (2-3)$$