

固体电解质

史美伦 编著

科学技术文献出版社重庆分社

固 体 电 解 质

史 美 伦	编 著
科学技术文献出版社重庆分社	出 版
重庆市市中区胜利路91号	
四川省新华书店重庆发行所	发 行
科学技术文献出版社重庆分社印刷厂	印 刷

开本：787×1092毫米1/32印张，12.5字数，27万

1982年7月第1版

1882年7月第1次印刷

科技新书目，27—202

印数，4500

书号：13176·109

定价：1.30元

序

固体电解质（又称快离子导体）是近年来发展很快的一门新兴的材料科学，由于它在各个领域里的广阔的应用前景，在国内外受到了广泛的重视。为了向读者较系统地介绍国内外有关固体电解质的各种研究方法和研究成果，编者收集整理了有关的文献资料，编写了这一本小书。在编写过程中，除各章所引文献外，主要还参考了下列专题论文集：

(1) S. Geller编 Solid Electrolytes, Springer-Verlag, Berlin(1977)

(2) P.Hagenmüller and W.Van Gool编, Solid Electrolytes Academic Press, New York (1978)

(3) M.B.Salamon编Physics of superionic Conductors Springer-Verlag Berlin (1979)

以及七十年代以来各种国际会议的论文集。由于编者水平和见识的限制，错误及遗漏在所难免，希望读者不吝指正。本书的插图是由金志泽同志绘制的。本书在编写过程中得到同济大学化学系领导和同志们的支持和关心，陈念贻教授在百忙中帮助审阅了书稿，特此表示感谢。

编者

一九八二年二月

前 言

固体电解质，或称快离子导体，是近年来受到广泛注意并获得迅速发展的一门材料科学的分支。它的基本特点是，在固态时具有熔盐或液体电解质的离子电导率。它的离子电导的机制与规律，以及与晶体结构和其它物理性质的关系，受到物理学界的广泛兴趣和重视；它的电化学性质及其在各种类型的化学电源和电化学器件上的应用，使它受到电化学界的关心和注意。

固体电解质的发展有着悠久的历史。早在一百多年前，法拉第发现了第一个固体电解质 PbF_2 ，在一定的温度范围内，它的电导率随温度连续地变化，这种现象，现在称为法拉第相变。在这以后，作为固体电解质的第一个实际应用，高温 ZrO_2 被应用在能斯脱白炽灯上。其原理是，当电流通过 ZrO_2 时，电阻降低，并发出光来。

最早系统地研究的固体电解质是以 ZrO_2 为代表的氧离子导体。研究结果表明， ZrO_2 经 CaO 、 Y_2O_3 及稀土金属氧化物掺杂后，结构得到稳定，电导率有所提高。直到今天， ZrO_2 类固体电解质仍被广泛应用于高温燃料电池及电化学气体传感器中。

在固体电解质发展的历史上，碘化银作为低温固体电解质的发现，是一个重要的里程碑。1934年，Strock发现 AgI 在 146°C 经历了固态相变以后，具有高的离子电导率。他详细地研究了 AgI 的晶体结构，并企图从晶格的结构特征来说明高离子电导的原因。在这以后的三十多年中，以 AgI 为基础的 Ag^+ 离子导体的研究有了重大的进展，发现了 RbAg_4I_5 。

其室温电导率达到了熔盐电导率的水平。银离子导体已经广泛地应用到微功率电池和各种电化学元件中去。

在固体电解质发展的历史上的第三个重大进展是1967年 Kummer和Yao所发现的 β -氧化铝。他们发现， β -氧化铝在300℃下有着很高的离子电导率。和银离子导体不同，氧化铝来源广，价格便宜，便于推广使用。 β -氧化铝为层状结构，传导离子在导电平面内可自由运动。 β -氧化铝的发现促进了结构对快离子电导的影响的研究，在这基础上，提出了许多新的快离子导体材料。在层状结构材料的研究过程中发现，除了快离子电导以外，有些材料的电子电导很大，离子电导在总电导中所占比例不大，但由于结构上的特点，离子的扩散系数很大。这样的性质称为快离子传输。现在研究的固体电解质或快离子导体，习惯上包括这些仅有快离子传输性质的材料。除此之外，由于 β -氧化铝具有离子交换的性质，所以，象沸石分子筛一类的具有选择性的快离子交换的材料也成了快离子导体这一总题目下的研究对象。现在， β -氧化铝的最主要应用是高能密度的钠硫电池。

固体电解质有着广泛的实际应用。从目前的应用范围来看，基本上还集中在电化学的范围内。可以期待，随着研究的深入，应用范围必将日益扩大。

固体电解质的研究对于物理和化学的理论有着重大的意义。快离子导体是一种新的物相，它对凝聚态物理的研究提出了新的课题。按照目前物理化学界对固体电解质的认识，快离子相具有“亚晶格无序”或称为“单离子熔化”，这种对晶格骨架中一种离子运动规律的研究，有助于理解更复杂的情况——熔盐、液体及电解质浓溶液的结构和运动规律。因此，在这一意义上，固体电解质理论的研究可能为熔盐、液

体及电解质浓溶液的理论发展铺平道路。

本书将对固体电解质的物理研究、电化学研究、各种具体的固体电解质材料及固体电解质在各个领域中的应用进行讨论。

目 录

前 言	(I)
第一章 固体电解质物理	(1)
一、固体电解质的相变	(1)
二、固体电解质的物理模型	(17)
第二章 固体电解质的实验研究方法	(67)
一、X 射线衍射方法	(69)
二、广延X 射线吸收精细结构	(75)
三、相关函数	(79)
四、中子散射	(80)
五、高频复阻抗谱	(88)
六、光散射	(94)
七、电子自旋共振	(100)
八、核磁共振	(106)
第三章 固体电解质的电化学	(119)
一、混合导体的热力学	(120)
二、固体电解质的界面	(132)
三、固体电解质的电极过程	(148)
四、暂态技术	(155)
五、交流阻抗谱	(159)
六、固溶体电极	(173)
七、固体电解质的稳定性	(182)
第四章 各种固体电解质材料	(189)
一、银离子导体	(190)
二、铜离子导体	(204)

三、 β -氧化铝	(215)
四、多晶 β -氧化铝	(230)
五、氧离子导体	(239)
六、碱金属离子导体	(252)
七、氟离子导体	(275)
八、质子导体	(289)
九、非晶态快离子导体	(291)
十、结构电子-离子混合导体	(305)
十一、结构快离子导体	(317)
十二、沸石分子筛	(335)
十三、高聚物固体电解质	(343)
第五章 固体电解质的应用	(353)
一、在高温燃料电池和高温制氢制氧中的应用	(354)
二、高能密度电池	(357)
三、微功率化学电源	(365)
四、在电化学器件中的应用	(370)
五、在电化学传感器中的应用	(372)
六、电显色器件	(375)
七、在大容量电容器中的应用	(376)
八、在离子选择性电极上的应用	(377)
九、在热力学测量中的应用	(382)
十、在液态金属中氧的溶解度和扩散系数的测定中的应用	(386)
十一、在电催化中的应用	(386)
十二、在化工过程中的应用	(387)
十三、氧化气氛中高温加热元件	(389)

第一章 固体电解质物理

物理学界和化学界对固体电解质的兴趣不同。前者着重于研究为什么某些离子晶体在一定温度范围内会具有快离子传输的特性，后者对各种固体电解质的具体性质及其应用的可能性感兴趣。在研究固体电解质的快离子传输的机制的时候，首先观察到的现象是：某些离子晶体在达到一定温度以后，才表现出快离子导体的特性，因此，快离子导体是某些离子晶体的一个相——快离子相。从相变的一般理论出发，对从非快离子相到快离子相的相变的研究，是物理学界研究固体电解质时所遇到的第一个课题。

在研究快离子电导的机制时，曾经提出过许多可能的电导模型和理论。这些模型和理论可以分成两大类，一类是结构理论，一类是动力学理论。前者从固体电解质结构的类液性出发来进行研究，后者从传导离子运动的势阱和势垒的特点出发，利用统计力学进行唯象的讨论。在统计力学模型中，主要有晶格气体模型和连续随机模型。

一、固体电解质的相变

固体电解质（快离子导体）是在固态情况下具有与熔盐或强电解质水溶液同样数量级的离子电导率的物质。一般，离子晶体（或共价晶体）的离子电导率是很低的，对于某些离子晶体（或共价晶体）在一定温度以上，其离子电导率激增，达到熔盐或强电解质水溶液的电导率的水平。离子电导

率达此数量级时，称为快离子电导。与离子电导率激增的同时，晶格结构发生变化，其它物理性质也发生不连续变化，也就是说，发生了固态的相变。具有快离子电导的物相称为快离子相。凡在熔点以下能形成快离子相的物质称为固体电解质或快离子导体。一般，我们是在固体电解质处在快离子相的条件下研究其物理化学性质的，因为在非快离子相，它与寻常的离子晶体（或共价晶体）没有区别。

固体电解质从一般离子晶体转变为快离子相时，其固态的相变熵 ΔS 与离子晶体熔化时的熔化熵在数量级上相同。Strock^[1]首先认为，从一般离子晶体到快离子相的转变是一种离子亚晶格的熔融。快离子相的分阶段熔化，在某些方面与液晶相似。在液晶中，晶体通过一系列相变熔化成一个各向同性的液体，每一个相变标志晶体中分子的一种自由度熔化。就快离子导体而言，存在几种离子，在每一相变时，处在一组或几组等效位置上的一种或几种离子出现无序并变成是可运动的。

按照Lindemann^[2]，晶体熔融是由于晶体中原子振幅大于原子间距引起的。由于离子晶体中阴阳离子有效质量的差异和互相极化的影响，它们在各自的亚晶格中振动的振幅随温度变化的规律不同。因此，虽然阴阳离子之间的库仑相互作用很强，但是对于某些离子晶体来说，在一定温度下，存在单离子熔化的状态。这种达到单离子熔化状态的温度称为该离子在该化合物中的熔点。所以，离子晶体转化为快离子导体的相变温度可以认为就是该化合物中的单离子熔点。在这种单离子熔化状态下，一种有效质量较低的熔融离子在其它离子组成的亚晶格中自由运动，可以把这种状态称为晶半液态。当然，对于同一品种的离子来说，在不同的离子化合物

中，由于其化学环境不同，有的可以形成单离子熔化的状态，有的不能出现单离子熔化的状态。在两种有共同可熔离子的化合物中，因其化学环境不同，其单离子熔点也不相同。

如果把AB型离子化合物当作一个二元体系来进行热力学处理，它不同于寻常二元体系之处在于，在应用吉布斯相律时，必须考虑电中性原则作为约束，因而要减少一个自由度。因此，只有非化学计量的二元离子化合物用相图表示才有意义。如果在不同的化学计量比时都形成单离子熔融相（快离子相），可以在相图中找到一个单离子熔点为最低的组成，相当于一般二元相图中的低共熔点。对于三元体系亦可作同样处理，例如AgI-RbI体系可作二元体系处理， $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{GeO}_2$ 体系则可由三元相图来表示出其最佳离子电导率的组成来。

O'Keefe^[3-4]按相变特征，把离子晶体分成三类：第一类为正常熔化的盐类如碱金属卤化物， PbCl_2 ， MgCl_2 ， CaBr_2 ， YCl_3 等，其离子电导率在熔点表现出明显的不连续性，在固相时具有很低的电导率和很大的激活能（ $\sim \text{lev}$ ）。第二类为一级固体电解质相变的晶体。在这一类中分成两个亚类：

I A类为离子电导率明显不连续变化，运动离子和不运动离子亚晶格对称也发生变化，例如AgI的 α 相到 β 相的变化。I B类为不运动离子亚晶格基本不变的离子晶体。第三类是在宽的温度范围内离子电导率由低到高，不运动离子亚晶格无变化。这一类相变也称为法拉第相变。属于这一类的阳离子导体有 Na_2S 和 Li_4SiO_4 等，阴离子导体有 CaF_2 ， SrF_2 ， SrCl_2 ， PbF_2 ， LaF_3 及 CeF_3 等。从结构的角度上看，按第三类相变的化合物属萤石型结构，阳离子形成面心立方晶格，阴离子

在阳离子晶格的四面体位置，温度上升，阴离子激发到立方位置上，在四面体位置上产生空位。

Pardee和Mahan^[6]试图按相变的级数来对固体电解质进行分类，因此O'Keeffe的ⅠA类和ⅠB类因都属一级相变，故在Pardee和Mahan的分类中属同一类，以离子电导率平滑变化但具有不连续温度导数和比热 λ 反常为特征的为二级相变，第三类相变为三级相变。

朗道^[6,7]以在相变时发生的对称变化为基础，建立了对相变进行分类的一般法则。其第一法则为：晶体低温相的空间群G是高温相空间群G₀的子群。第二、第三法则确定相变是一级的还是二级的。O'Keeffe分类的ⅠA类和ⅠB类的区别，按朗道的分类法则，在于ⅠB类相变满足朗道第一法则而ⅠA类则不满足。因此，可以把它们分别称为朗道相变和非朗道相变。第三类相变不存在对称的破坏，其情况颇类似于外场中的铁磁体，其中相变时的自发对称破坏由外场来除去。

现代相变理论概要^[8,9]

描述单位体积均匀物质的宏观性质的物理量称为力学变量，描述物质所处的环境的物理量称为外场。在大多数情况下，当外场确定时，力学变量的值亦惟一地确定。但有时，在一定的外场条件下，力学变量可作几种选择，此种现象称为临界现象。在临界情况下不能确定的力学变量称为序参量，序参量在临界情况下出现奇点。

各种截然不同的体系在其各自的临界状态下有着几乎共同的规律，对这些共同规律的统一处理，是现代连续相变理

论的主要内容。由于铁磁相变研究得最多，所以在有关现代相变理论的文献中，一般往往采用铁磁相变的具体术语来描述相变的一般规律。

临界现象可以分成两部分：静态的和动态的。静态临界现象包括平衡性质如磁化率、比热、自旋位形的几率分布等；动态临界现象指与时间有关的现象，如弛豫时间，热扩散及自旋波传播等等。

序参量和静态性质与在临界点的外场的某一方次成正比，该方次称为临界指数。由于各指数之间存在一定的热力学关系，因此可以把它们的数量减到最少，这就是所谓标度律。按照标度律，涨落相关的平均距离称为相关长度，可以用来描述临界点附近的发散性质。在临界点附近，序参量的涨落很厉害，在实验上一般可用散射（尤其是中子散射见下章）来研究。散射截面积及其福里埃分量也服从一定的临界指数定律。

为了从理论上理解临界现象的普适性，最简单的理论是不考虑涨落的平均场近似。平均场近似只能用来定性地理理解相变现象。考虑涨落，借用量子场论中的重整化群方法，可以得到较好的结果。

平均场近似

目前通行的描述相变的方法，都是从 Гинзбург-朗道自由能泛函或哈密顿函数出发的。为了得到自由能，首先要确定配分函数 Z 。对给定的模型哈密顿量 H ，有 $Z = \text{Tr} e^{-\beta H}$ ，其中 $\beta = \frac{1}{k_B T}$ 。显然，计算 Z 需要对体系所有的自由度（包括那些与相变无关和显示临界行为的自由度）进行积分。因此，在计算中首先要将 Z 的临界部分和非临界部分区分开来。这

样就有 $Z = Z_0 Z'$ ，其中 Z_0 是非临界部分， Z' 是临界部分。据此就可以对临界行为进行讨论。朗道引入了一个自由能泛函 $F_L[p, T, \rho(x)]$ ，其中 p 是压力， $\rho(x)$ 表示局部粒子密度，或者表示别的局部密度，例如磁化强度。这个密度函数可以归纳成几个分量或矢量密度。

通过表密度的高温极限附近展开 $F_L[p, T, \rho(x)]$ ，可以很方便地把 Z 的临界部分和非临界部分分开。考虑无序相中远离临界点的密度函数 $\rho_0(x)$ 。它在转动和平移群 G_0 中是不变量， G_0 就是晶体在高温相的空间群。 $\rho(x)$ 对高温值的偏离是不一致的，并且它们可以用函数 $\phi_i(x)$ 来表示， $\phi_i(x)$ 按照 G_0 的某些 n 维的不可约表示进行自身变换。朗道假定仅有一个这样的表示对临界行为产生影响。函数 ϕ_i 一般取作 n 维矢量 $\vec{\phi}_i(x)$ 的分量，它就是相变的序变量。

由于配分函数对空间群 G_0 的转动和平移是不变量，从而 $F_L[p, T, \rho(x)]$ 亦应如此。因此，如果以偏差 $\phi_i(x)$ 的幂在 $\rho_0(x)$ 附近展开 $F_L(p, T, \rho)$ ，则仅有那些在 G_0 中是不变量的 $\phi_i(x)$ 的组合才可出现。如果要求低温相与高温相具有不同对称的话，就必须要求 $\phi_i(x)$ 不是自身不变量，即它们必须按除恒等表示以外的 G_0 的某些表示变换。这样，就可写出

$$F_L[p, T, \rho(x)] = F_L[p, T, \rho_0(x)] + \frac{1}{2} r \sum_i \phi_i^2 + \sum_p V_p \sum_{i,j,k} \alpha_{ijk}^p \phi_i \phi_j \phi_k + \dots \quad (1.1)$$

式中 \sum 对 G_0 中的所有各组三阶不变量求和，并且，按照惯例，以 r, V 和 u 分别标记第二、三和四阶系数。展开式亦可包括 $\partial \phi_i / \partial x_k$ 的不变幂及其与 ϕ_i 的组合。(1.1) 式包含序参量的分量部分组成 Гинзбург 朗道的哈密顿函数，用 $\delta F_L[p, T, \phi(x)]$ 来表示。

配分函数可以写成对 ϕ 的泛函积分

$$Z = Z_0 \int \prod_{i=1}^n d\phi_i \exp\{-\beta \int \delta F_L[P, T, \phi(\mathbf{x})] d^d \mathbf{x}\} \quad (1.2)$$

$\vec{\phi}(\mathbf{x})$ 的分量是定义在晶体的 d 维物理空间上。此种类型的配分函数被称为 d 维的 n 矢模型， n 是序参量的自由度数。 Z_0 是对那些与序参量无联系的所有自由度的积分值。

相变统计力学的中心问题是积分(1.2)的计算。非高斯项在临近 T_c (r 变为零的温度)时具有重要意义，它在 T_c 附近的奇点正反映了临界行为的特征。在朗道的平均场理论中，此积分简单地由其鞍点值所代替，也就是泛函 $\delta F_L[P, T, \phi(\mathbf{x})]$ 相对于 $\vec{\phi}(\mathbf{x})$ 分量的极小值处的值。在平均场近似中，在 $r=0$ 处发生相变。用统一的序参量来表征这一相变，该序参量在 T_c 以上为零，而在 T_c 以下则按 $r^{3/2}$ 增加， $r = T_c - T$ 。 $T - T_c$ 的方次描述序参量的特征，称为临界指数 β 。除此以外，还有其它的临界指数。虽然朗道理论得出的这些指数值和临界温度值与实验不符，这反映了计算的近似性，但在适当选择自由能函数 F_L 和序参量 $\vec{\phi}(\mathbf{x})$ ，在定性上还是可以反映相变的特点的。

相变的朗道判据

对于相变，朗道提出三条判据：

(i)，有序相的空间群 G 必须是无序相空间群 G_0 的子群，并且，序参量 $\phi_i(\mathbf{x})$ 的一些组合在 G 中为不变量。

(ii)，在(1.1)式中不能出现三阶项。

(iii)，在(1.1)式中不能出现形式为 $\phi_i \partial \phi_j / \partial x_k$ 的项。

对于朗道相变来说，(i)是必需的，(ii)(iii)两条则保证发生的是二级相变。因此，朗道型的相变无论是一级的还是二级的，在相变中形成特殊的一类，它不同于那些两相间不

是通过无序相空间群的对称破坏而形成的相变。O'Keefe正是依据这种区别把第二类固体电解质相变分成两个子类。

用朗道理论来定量地预示临界点的行为是失败的，这是因为没有考虑涨落。虽然可以作某些改进，例如在(1.1)式中引进 $(\partial\phi/\partial x_k)^2$ 项，又如软模理论，但平均场的概念的缺点是带有根本性的。

相变问题理论研究的根本性突破，是Wilson^[10]的重整化群(RNG)理论。从重整化群理论出发来分析相变问题，可以说明朗道理论的适用范围。在晶格维数 d 的某一临界值以下，涨落起着主要的作用，此时朗道理论失效，对于维数大于临界值 d_c （此处研究的体系 $d_c = 4$ ）的情况，涨落可以忽略，此时朗道理论适用。

重整化群

简单地说，所谓重整化群方法，就是把序参量从其所定义的空间上的积分值变换成包含其富里埃分量的值。在其变换形式中，积分可以被分成两部分，一部分是比序参量的相关长度短很多的涨落，另一部分是比相关长度长一些的尺度上的涨落。在临近 T_c 处，前一个涨落较小，在积分时可以忽略掉。当临近 $d = d_c$ 处时，对问题进行重新标度，使其与原来的相等，但其 r, u 与 ϕ 的值经过了重整化。重复此过程直到 $r, u \dots$ 等不变。这些不变的 $r, u \dots$ 等值，标作 r^*, u^*, \dots 等，称为“不动点”。不动点的性质决定相变的行为。对于稳定的不动点，Mukamel和Krisinsky^[11]提出二级相变存在条件，并用来补充朗道判据：

自由能泛函(1.1)必须存在稳定的不动点。

这一判据可以说明，为什么有些满足朗道三判据的相变是一级的而不是二级的。

一般来说，由于序参量的分量的数目 n 很大，寻找稳定不动点是困难的。但此点对于快离子导体来说无关重要。

Γ и Σ бур Γ -Landau-Wilson 方法的重要性在于它能预言 n 和 d 之间的关系以及临界指数的值。对于具有相同的 n 和 d 值并具相同形式的 Γ и Σ бур Γ 朗道自由能泛函具有相同的不动点和临界指数。这就是所谓“普适性”。根据“普适性”，不管微观机制如何，体系的对称性决定了它的临界性质。因此可以从临界指数的性质来回过来决定序参量的性质。此点对快离子导体来说尤其重要，因为在快离子导体里，序参量是什么往往是不明确的，实际上这常常是研究快离子导体相变的中心问题。表1.1中列出各种 d 维 n 矢体系和 RbAg_4I_5 的临界指数的比较。

表1.1 d 维 n 矢模型和 RbAg_4I_5 的临界指数重整化群

临界指数	朗道理论值	重整化群(n, d)			RbAg_4I_5
		(1,3)	(2,3)	(3,3)	
β	1/2	0.34	0.36	0.376	0.35 ± 0.02
γ	1	1.24	1.30	1.35	1.25 ± 0.1
α	0	0.08	~ 0.02	-0.10	0.14 ± 0.02

快离子导体临界状态的处理

目前有关快离子导体中的相变的讨论主要集中在体系的哈密顿函数和 Γ и Σ бур Γ -朗道自由能泛函的数学表达式上，在这一基础上，再用朗道理论或随机相位近似来处理它们。由于这些相变的序参量的本质是不明确的，所以要找到正确的朗道泛函已非易事。一般取分数占有率作为出发点，并根据平均占有率或粒子数算符来产生自由能泛函或相互作用哈密顿量。

在准化学模型中^[12]，可取占有率变量为 C ，并令序参量 $W = 2C - 1$ ，则可得到自由能泛函：