P．哈根穆勒　等著

固体电解质

一般原理、特征、材料和应用

科学出版社

54.19
1

固体电解质

一般原理、特征、材料和应用

P. 哈根穆勒 等 著

陈立泉 薛荣坚 王昌庆 译
王 刚 赵宗源

KG30/10
中国科学院文献情报中心
图书馆藏

科 学 出 版 社

1 9 8 4

内 容 简 介

固体电解质（又称快离子导体或超离子导体）是近年来引起广泛兴趣的一类新型功能材料。本书是第一部全面介绍固体电解质的专著。全书由三大部分组成：第一部分概述理论基础和主要研究方法；第二部分包括迄今为止已研究过的各类材料；第三部分介绍主要的技术应用。各章分别由活跃在各个领域的专家执笔。

本书内容十分丰富生动，并引用了大量参考文献，对从事固体电解质研究的科技工作者是一本很好的参考书。本书可供从事物理、化学和材料科学研究的广大科技人员和大专院校有关专业的教师、研究生和高年级学生参考。

Paul Hagenmuller
SOLID ELCTROLYTES
General Princips, Characterization, Materials, Applications
Academic Press, 1978

固 体 电 解 质
一般原理、特征、材料和应用
P. 哈根穆勒 等 著
陈立泉 薛荣坚 王昌庆 译
王 刚 赵宗源
责任编辑 荣毓敏
科学出版社出版
北京朝阳門内大街 137 号
中国科学院印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
*
1984年12月第 一 版 开本：850×1168 1/32
1984年12月第一次印刷 印张：16 5/8
印数：0001—5,500 字数：436,000
统一书号：13031·2737
本社书号：3770·13—3
定价：3.10元

译者前言

固体电解质是一类介于固体和液体之间的奇特固体材料，其主要特征是离子具有类似于液体的快速迁移特性。它在能源（包括产生、贮存和节能等几个环节）、冶金、环保、电化学器件等各个领域中有着广阔的应用前景，因而引起了物理学家、化学家和材料学家的广泛重视。为此，正在逐渐形成一门新的交叉学科——固体离子学。

近年来对固体电解质已出版了不少会议录和其他著作，但是作为全面介绍固体电解质的专著，本书还是第一部，全书共分三大部分：第一部分概述固体中快离子传导的物理现象和理论基础，介绍研究固体电解质的主要实验方法；第二部分详细地介绍到现在为止已发现的各类固体电解质材料，包括它们的制备方法和物化性能以及探索新材料的途径；第三部分对固体电解质的各种技术应用的原理、现状和发展方向作了全面分析。三部分内容互相呼应，融为一体。本书既适合于从事固体电解质研究的科学工作者阅读，也可供其他有关学科的人员参考。为此，我们把它译成中文推荐给广大读者。在翻译过程中，原书中有的印刷错误和笔误，只要我们发现并且确认的，都已改正，一般未加译注。

固体电解质又称快离子导体或超离子导体，我们倾向于采用“快离子导体”一词，但考虑到固体电解质的含义更广，而且这三个名词在国际上目前都在使用，所以翻译时没有统一。

本书翻译分工如下：第十一、十七、二十一，二十四至三十二章：薛荣坚；第一、七和八章：王刚；第十四至十六、十八章：赵宗源；第十章：王昌庆；第二至六、九、十二、十三、十九、二十、二十二、二十三章：陈立泉。全书最后由陈立泉负责校订。

由于时间紧迫，译校者水平有限，不妥甚致错误之处恐在所难免，望广大读者指正。

在翻译过程中得到原作者之一哈根穆勒教授的热情支持和鼓励，并且在百忙中为中译本写了序言。我们还得到中国科学院物理所固体离子学室肖超亮、毕建清、王超英、王连忠、刘长乐等同志的多方面帮助和支持，在此一并致谢。

译者

1983 年 2 月

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

中译版序言

固体中快离子导电性已成为一个日益重要的领域。如果不采用具有高的碱离子迁移率的材料，就没有希望研制质量容量显著高于传统的铅、镍-镉或镍-铁电池的新的二次电池。

现在人们的注意力一方面集中在嵌入化合物，它们是混合导体，而且可作为有机溶液或电子绝缘固体电解质电池的阴极。这种材料是用化学或电化学方法制备的。它们多数是氧化物或硫化物，但是最近正在研究尖晶石结构的卤化物。阴极材料要求在很宽的成分范围内没有强烈的结构变化。

另一方面，起电解质作用的材料越来越重要，这是因为无机溶剂相对于碱金属(用作阳极)的化学不稳定性，而且由于阴极化合物具有一维或二维结构，所以有机分子有可能嵌入到阴极化合物中。现在的趋势是制造“全固态”电池，其电解质是离子迁移率高的电子绝缘体。如果假设内部电压损失是100mV，而且电解质层的最小实际厚度是5μm，则10mA/cm^{2}的电流密度必须要求室温电导率至少达到$10^{-8}\Omega^{-1}cm^{-1}$(在室温以上使用电池是非常值得怀疑的)。

这种要求使我们面临着这样一个困难：目前世界上正在研究的很多材料都不能用作固体电解质。其他材料因为化学不稳定性或者形成导致短路的枝蔓状晶体也被排除在外。本书专门讨论某些性能最好的材料，但是也讨论近几年正在广泛研究的其他材料。一些材料在目前条件下看来虽确实没有前途，但是，由它们可以获得关于导电性机制或参数的很好资料，因而把它们排除在本书之外的确是不合适的。对于电池来说，目前最好的材料似乎是如象锂玻璃或导电聚合物这样的材料，但是改善性能的条件是要更好地理解结构和化学键的要求。无论如何还必须考虑与贮能

无关的应用，例如传感性，它强调阴离子导体的重要性。在可再充电电池中不能用高性能的铜或银电解质，因为它们的分解电压低，但是从工业应用观点看，它们在正在发展的领域如象显示装置或电化学电容中，可能是有前途的。

本书用了很大篇幅来讨论材料的性能鉴定方法。当然包括与重要的表面问题有关的鉴定方法，因为固体电解质的应用通常是以涉及界面特性的体系作为基础的。事实上，物理方法如象中子衍射（可以观察扩散通道）、核磁共振或对于掺杂材料的电子顺磁共振（可得出在不同温度下很明确的关于扩散机制的信息），它们对于理解运动机制来说现在正在成为必不可少的工具。这种发展仅仅与改善共振谱可能性的解释有关，例如参见用来表征某些掺杂样品中离子迁移率的磁标记方法。在复合电解质中适当的多孔基质的存在可以增高离子电导率，但由于本书出版得较早，所以未能给予这种材料相应的篇幅。但是书中所叙述的鉴定方法也许可以帮助研究工作者去解释迄今尚未完全弄清楚的许多特征。

目前对于理解固体化学和实际应用中一类新材料的特性而言，更完善的方法显得日益重要，我很高兴在这个时刻本书被译为中文出版。和世界上经济正在发展中的任何国家一样，中国也面临着节能问题，因而更一般地讲需要掌握新材料的知识，这些材料在电化学应用中的地位将日益增高。

我要特别感谢我的朋友陈立泉教授，他是固体电解质方面的一位专家，他欣然接受了如此费时间的翻译工作。

我要对所有在固体电解质研究中正在开辟新途径的中国朋友致以个人的问候。

P.哈根穆勒

1983年1月

前　言

固体电解质（或超离子导体）研究领域正在迅速发展。近一个世纪以来，已发现了几种值得注意的材料。虽然它们是固体，但其离子电导率却和离子溶液差不多。科学总是留有一些余地来注意稀少现象的，人们对这些材料作过研究，有时还相当深入，但是，不能把它们简单归类为离子导电材料。

过去十年中，这种情况已明显改变。发现了更多的材料；搞清楚了固体中出现高的离子电导率需要满足一定的结构和能量的条件。于是人们开始利用结构条件（而不再用尝试法）来进行寻找新材料的研究。固体电解质研究已成为材料研究中一个具有独特理论和实验方法的专门领域。更多的研究单位开展了寻找这种新的和有前途的材料的研究工作，对固体电解质兴趣的增长，其部分原因是由于更加强调了能源问题。

目前，不同领域的科学家都在研究固体电解质。尽管最初研究的课题主要是在固态化学方面，但当采用高度专门化的物理方法以后，研究工作就成为多学科的了。但是对结果的解释和评价却跟不上数据增长的速度。

在这种情况下，就需要有一本内容广泛的入门书，以供学生和研究人员使用。这种入门书应当大致介绍研究和利用固体电解质时所涉及到的理论、方法、技术和问题。因为必须包括许多学科，所以我们邀请了不同领域的专家来写稿。我们对收到文章的质量和丰富内容深感满意。

我们认为，当前对固体电解质的兴趣，将会在几年之内使人们对它有更多的了解。我们希望本书将有助于把实验结果和目前的理论统一起来，以便在不久将来能对固体电解质作出更有效的描述。

目　录

译者前言……iii
中译版序言……v
前言……vii
第一章　引言……1

第一部分　理论和实验方法

第二章　固体电解质理论介绍……6
第三章　晶体结构和快离子传导……22
第四章　超离子导体的衍射研究……37
第五章　迁移机制和点阵缺陷……49
第六章　高频测量和解释……66
第七章　研究离子扩散的核磁共振技术……82
第八章　应用于固体电解质的电子自旋共振……97
第九章　晶体结构和微结构对多晶β-氧化铝某些性质的影响……110
第十章　固体电解质的低频测量及其解释……131
第十一章　界面现象……158

第二部分　材　料

第十二章　固体电解质材料问题……173
第十三章　有机离子导体……182
第十四章　无机银离子导体……195
第十五章　无机铜离子导体……212
第十六章　β-氧化铝……224
第十七章　离子导电玻璃……245

第十八章　氧离子导体 ……257
第十九章　氟离子导体 ……278
第二十章　A_nBX_m 固体电解质 ……297
第二十一章　一维和二维混合导体 ……326
第二十二章　具有隧道和席状结构的电子绝缘体 ……339
第二十三章　骨架结构 ……349
第二十四章　沸石 ……371

第三部分　应　　用

第二十五章　高温燃料电池 ……383
第二十六章　固体电解质在原电池中的应用
　　一　低能量密度电池 ……402
第二十七章　固体电解质在原电池中的应用
　　二　高能量密度电池 ……412
第二十八章　用固体电解质作热力学测量 ……430
第二十九章　气体固态电势测量计 ……440
第三十章　氧化气氛中的高温加热元件 ……460
第三十一章　利用晶态固体电解质作离子选择电极的隔膜 …468
第三十二章　固体电解质的应用前景 ……475
参考文献 ……483

第一章 引 言

W.范·古尔（Gool）

自十九世纪以来，固体电解质，或更通俗地称为超离子导体，就已经为人们所知晓。有关这些材料的知识是以相当任意的方式积累起来的，主要侧重于不同的材料和不同的方面。仅仅在过去十年中，固体电解质的理论和应用才开始会聚为一个统一的领域。随这一发展，研究固体电解质的方法也迅速地多样化了。

本书的目的是评述一下当前的理论、已知的材料和应用以及存在的问题。鉴于迅速变化的形势及有关问题的多样性，我们决定向很多专家约稿，而不是依赖于一个作者可能带有偏见的论述。因此，读者有时会发现各作者之间的见解有所不同。然而，这正是目前状况的特点，编者真诚地希望本书的出版会有助于将来形成一种普遍承认的观点。在本引言中，我们首先对固体电解质的历史作一简短的回顾。然后，我们详述本书的内容编排。

固体电解质最早的应用是用氧化锆制成的能斯脱（Nernst）发光体。当电流通过该发光体时，它的电阻减少，而且发光。在后来的应用中，多半采用掺杂质的材料，即氧化锆（ZrO_2）掺以氧化钙（CaO）、氧化钇（Y_2O_2）或者稀土氧化物。半个世纪前人们就已认识到，电导是由氧离子的迁移产生的。很久以前已认识到，它们具有许多重要的潜在应用。掺杂氧化锆至今仍是重要的材料。它的一个特性是：在高温时（比方说 600—1000℃）才呈现出可观的电导性。相当早就发现了有好几种化合物具有高的离子电导率。例如，早在 1921 年，已经报导了硫酸锂具有高的离子电导率。

1935 年前后取得了重要进展。Strock 观察到碘化银（AgI）在 146℃相变后进入离子导电固态，并一直保持到熔点（550℃）。

1105673

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

Ketelar 对碘化银汞（$HgAg_2I_4$）也得到了类似结果。它在 46℃就已经发生相变。由 X 射线分析得出的两个概念，在现阶段的理论中仍是很重要的。第一，必须假定 Ag^+ 离子仅充填了存在于体心立方结构中的一部分对称位置。换句话说，仅当对称位置被部分占据时，才会得出 X 射线图的观测强度与计算强度相一致的结果。第二，相变的熵很大，以致可以认为材料已经熔化。然而，它具有固体的性质，因此可以假定 Ag^+ 离子像液体一样通过 I^- 离子的固定基体而运动，从而导致了部分熔融化合物的概念。这两个概念都是目前讨论的主题。

在 1950 年以后的一段时间内取得了一些重要进展。对于在燃料电池中使用掺杂的氧化锆作为电解质的可能性，已经作了长时间研究。随着人造地球卫星的发射，由于空间研究的大大发展，燃料电池已变得非常重要，因而加强了对掺杂氧化锆的研究。虽未导致用掺杂氧化锆作为电解质的燃料电池在空间飞行中的大量应用，但是却获得了广泛的资料。另一个里程碑是Reuter 和 Hardel 在 1961 年合成了硫碘化银（Ag_3SI）。这是第一次做到使固体在常温下具有与液体电解质溶液相当的离子电导率。随后在六十年代初期，发现了碘化银铷（$RbAg_4I_5$）和其它一些含有大量碘化银（AgI）的络合物。这样，在常温下应用固体电解质的原理就被确证了。

到此为止，成果还局限于高温材料（掺杂氧化锆，碱金属硫酸盐）和低温银化合物。在材料科学中把固体电解质看成是特殊的例外，而不是相互联系的一类材料，因而图象是不完全的。

在这个阶段，Kummer 和 Yao 于 1967 年发现β-氧化铝（$\beta-Al_2O_3$）是一种好的固体电解质，这个发现是很重要的。它的可用温度适中（200—300℃），并且是由廉价的和可大量获得的材料作成的。β-氧化铝结构容许 Na^+ 离子迁移，这揭示了可以用来理解好的离子导电性的结构条件。在钠硫电池中β-氧化铝已用作固体电解质，这些电池的研制开辟了电力牵引的新可能性。鉴于能源的形势，在过去十年中加强了电力交通工具的研

究。许多国家的运输系统极大地依赖于进口石油。要是运输系统有部分以电力为基础，那么就能减少这种依赖性。这就意味着用煤、天然气或铀当作初始燃料。大规模地使用电力交通工具的经济条件，要求改进电池的能量密度和功率密度。近来电池的研究和发展正在得到更多的支持，固体电解质的改进是其中的一个重要方面。把电池应用于能量系统还有其它可能性。例如，用于电力生产中的负载均衡，可能要比电力交通工具更早些。

由于增加了对固体电解质的研究，目前业已发现了几十个化合物，它们能够在固态下具有高的离子电导率。我们定性了解了出现好的离子导电性的结构条件，在这种意义上说理论已取得了进展。尽管已知的固体电解质的化学成分有多大的差异，但是在对它们的描述和理解上，现在正呈现出一定的相关性。

那么，此刻还有什么要作呢？固体电解质的重要性来源于在器件中的应用。这就意味着固体电解质在各种不同条件下要和其它材料相互配合。从已知材料中进行选择不能充分满足上述条件。因此，材料科学家的一个任务就是寻找更多的离子（例如 H^+，Li^+，Na^+，Cu^+，F^-，Cl^- 和 O^{2-} 等离子）电导率高的材料。基于我们目前的认识，能够有把握地认为，确实存在许多更好的固体电解质。

另一个问题是，许多已知的固体电解质仅在远高于常温时才具有高的电导率。一些银化合物是个例外，但是对于许多应用来说，使用银是价格高昂的。因此，问题是如何改进那些好的可采用材料的组分，以使得在常温或略高于常温时就出现高的电导率。

至此我们是集中在纯固体电解质上。纯就意味着电子或空穴对电导率的贡献比离子的贡献要低许多数量级。由于在电池中用固体作电极，所以必须发展混合导体。混合导体是指电子（空穴）对电导率的贡献和离子的贡献相当的材料。目前我们对这些混合导电电解质的了解是颇为有限的。增进对混合导体的了解是一个迫切的任务。

另一个任务是研究动力学的细节。前面已经指出，我们有了一些关于好的离子导电性的结构条件的知识。但是，我们对离子单个阶跃和它们的振动与周围离子的振动怎样相互作用以及一个离子的位移和同种邻近离子的运动是否相关等问题仅有不完全的概念。对动力学机制细节的深入了解，似乎可能有助于挑选新材料。

由此可见，对固体电解质的研究需要综合应用物理和化学知识及其手段，例如结构的稳定性，热力学，无序现象和动力学。这就要求材料科学家应用各门学科的知识来有效地构造材料，并把它们改变成所要求的结构。

本书包括许多论文，它们详述了引言中所提出的课题。这些论文分成三部分。

第一部分包括固体电解质理论和性能鉴定的论文。前七章涉及到体性质为主的材料的性质和理论。并尽可能采用单晶。固体电解质在实际应用中，常常做成烧结薄片。在陶瓷的控制制备及其性能鉴定以及在对晶粒间性质的描述方面都引进了新的原理。后三章则专门叙述多晶材料。

第二部分涉及到各类材料。大体上是按照化学成分分类的。关于这种编排，有两点要说明。第一点可能认为第一部分仅应包括理论，而第二部分则仅应包括材料。当然这是不正确的。例如，在方法和理论的发展中，α-碘化银和β-氧化铝常常都是很典型的材料。“超离子导电性的衍射研究”一文就包含了β-Al_2O_3结构方面的重要信息。因为它与以后的许多论文都是有关的，所以把它编排在第一部分的最前面。

第二点涉及到（正如早先所强调的）固体电解质的通性与对各类材料论述之间的明显矛盾。然而这样做有实际原因。这就是不仅在不同种类的材料中总的信息量很大，而且研究它们的实验手段也会是很不相同的。举例来说，银的络合物常常具有低温不稳定性，这就要求在常温附近进行广泛的相图测定，而β-氧化铝则需要高温（例如1600℃）陶瓷制备技术和相应的高温相图。

因此我们认为，对不同种类材料的讨论可便于那些想在固体电解质领域工作的读者估计困难和必须的实验手段。

最后，本书的第三部分涉及到固体电解质的应用。这些应用主要是在电化学器件方面，例如电池，燃料电池和电化学测量系统。这样，另外一组现象就变得有关了。举例来说，可再充电电池的寿命和周次寿命是重要的。所以固体电解质和器件的其它部件的相容性，几乎总是基本的条件。

和固体电解质的实际应用有关的问题常常导致新的基础研究。因此，使基础研究同应用发展保持联系可能是重要的，反之亦然。而且，编者希望本书将阐明在固体电解质领域内的广泛理论、技术和问题。

在以后各章里都引用了许多参考文献。在这里，对那些想要得到更详尽动向的读者，我们仅列出了一些最近的会议录。

第一部分　理论和实验方法

第二章　固体电解质理论介绍

W.范·古尔（Gool）

Ⅰ．引　言

有解释超离子电导的理论吗？回答是：现正在系统地提出这种理论．虽有初步的工作，但很多细节仍不清楚．

对理论的主要贡献是很多年以前作出的．有人提出一种化合物（如 AgI）的一个亚点阵是液态，然而另一个亚点阵保持固定的形状，因而材料宏观的特性能象固体一样，而可运动离子的运动就像在液体中一样，这样就可以预期其性质就与离子液体如熔盐差不多．固体电解质的若干性质支持这种处理方法．

这个“理论”的威力在于它的简单性，但也是它弱点，正如在液体中一样，很难把模型发展到可用来定量解释观察到的性质和预言新材料的性质的程度，尤其是对动态特性更是如此．“液体”流过固定的基质骨架就象水通过滤纸一样吗？亦或是更象在蜂窝中的蜂蜜？能否把基质点阵的离子看作是固定在指定的位置上，但必须考虑其振动，从而阻碍或帮助在电场的影响下想要通过的离子？

正如象对液体一样，模型的形成来自两方面的考虑．因为固体电解质属于固体，显然起初是用固体概念，如缺陷固体的扩散理论来建立模型．最近开始从另一方面用液体理论来解释动态性质．

本文想简要地评述这些发展的主要方面．首先给出支持熔态亚点阵概念的宏观证据（第Ⅱ节），然后概括基于固态概念的某些微观模型（第Ⅲ节）．只是在最近才应用液态模型，因而要说

明这种方法的背景（第Ⅳ节）。

当然，我们研究以高的离子电导率、低的激活能为特征的固体电解质。高和低是相对于“正常”缺陷固体的离子电导率而言的。粗略的指标是：在材料的“真正”熔点以下，直流电导率达$10\Omega^{-1}cm^{-1}$，而且激活能低于0.5 eV/离子（～50 kJ/克原子）。

应当记住某些相当一般的性质，很多固体电解质经过一个相变以后才达到高电导率态，很多材料在这些电导率态是相当有延伸性的。X光数据的解释常常导致异常大的热振动椭球。好的电导材料具有大不相同的结构（比较α-AgI和β-Al_2O_3），因而一个普遍化的理论是否对所有材料都适用事先是不清楚的。而且当某些固体电解质从好的导电相冷却到差的导电低温相时，他们显示出明显的回线。所有这些方面都是定性的。不是在所有的固体电解质中都发生这些现象，但经常发现这些现象就足以假定他们与超离子电导之间有某种关系。

Ⅰ．液态性质的宏观证据

与离子电导率不高的固体相比，液态亚点阵出现的宏观证据总是与固体电解质无序度的增加有关。当试图选择新的离子导电材料时，反过来研究是重要的：高度无序的宏观证据意味着好的离子传导性吗？当然这不总是正确的。非离子团开始转动也导致相应的现象。通常一个化合物已有的化学和物理知识以及晶体结构，可以避免得出错误的结论。O′Keeffe研究了固体电解质中无序度增加的宏观证据，因而我们广泛地引用他的文章（O′Keeffe，1973，1976）。

显著的事实是材料进入好的导电相的相转变使熵大大地增加，固-固相变熵的变化可以达到液相所必须的总熵增加的相当大部分。表Ⅰ中报道了某些例子，在固相它们都具有一个（或多个）一级相变。O′Keeffe（1976）指出对于所研究的每克原子的离子得出的相变熵的总和是2—3单位（卡·度$^{-1}$·克原子$^{-1}$），这是无固-固相变盐类熔化的典型数值，业已建议用相变熵来选

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com