

固体离子学

〔日〕工藤徹一・笛木和雄 著

董治长 译

北京工业大学出版社

内 容 提 要

固体离子学是研究固体中离子导电和离子、电子、空穴混合导电的科学，是涉及材料科学、物理学、化学等多学科的新的边缘科学。本书由基础、材料和应用三部分共13章组成。基础部分论述了离子晶体缺陷、扩散和电导；材料部分以大量实例论述了各种离子导体材料和混合导电材料；应用部分论述了全固态电池、传感器、电化学元器件、光器件、光刻技术等。这是一本全面系统、简明扼要、理论与实际应用并重的反映固体离子学这一前沿科学的专著，对该领域的研究人员，以及从事材料科学、化学、物理学、无线电元器件等学科实际应用的工程技术人员并高等院校有关专业师生，不失为一本有价值的参考书。

工藤 徹一・笛木和雄 著

固体アイオニクス

讲谈社サイエンティフィク，1986年5月20日

序 言

固体离子学是研究有关固体内离子传输现象，涉及物理学、化学和材料科学的新的边缘科学。

有关固体离子学的基础和应用正在引起人们的广泛关注。每两年召开一次的固体离子学国际会议，不仅有物理、化学等基础研究工作者参加，而且电池及敏感元件等固体离子学应用研究工作者也积极参加会议。

所谓“固体离子学”这一名称，由来自于日本名古屋大学高桥武彦教授。他在美国电化学学会1972年秋季年会上开始使用的“solid state ionics”后来在国际上被广泛采用。1980年同名称的国际性学术杂志创刊，于是solid state ionics被正式确定为国际性术语(高桥武彦教授在日语中使用的是“固体イオニクス”，本书考虑到上述术语已被确认，故采用“固体アイオニクス”定名)。

固体离子学在研究固体材料的同时，注重研究导致固体中电流产生的物质——特定的离子，并以固体电解质材料为主要研究对象，使固体离子学得到了发展。近年来，电子、空穴和离子一起导电的物体——混合导体正逐渐在固体离子学中占据重要位置，混合导体的混合传导现象为固体物理化学也提供了重要的研究对象。之所以这样说，一是从混合传导现象的基础理论研究考虑，再就是鉴于混合导体作为电池的活性物质、电极材料等在应用方面的重要性日益增强。固体电解质中电子及空穴在材料中的行为，使混合传导现象及

混合导体在固体离子学中占据应有的位置，这也是本书的特点之一。

本书由基础（1~5章）、材料（6~7章）和应用（8~12章）三大部分组成。有关固体电解质（纯离子导体）与混合导体的比重均已考虑反映研究开发的实际状况。而且，虽然固体离子学这一概念是一个新的概念，但作为导致这一概念产生的物质，即固体电解质和混合导体却已有较长的历史，所以本书对传统知识和最新研究成果均给予了充分的注意和系统归纳。

固体离子学是发展中的边缘科学，因此本书所介绍的研究成果尚不能认为已全部定论。本书与主题脱节及谬误之处在所难免，期待于读者的批评。

最后，向本书出版过程中给予大力支持的讲谈社诸君表示感谢。

1986年2月

译者的话

1987年我有幸在被誉为“固体离子学之父”的高桥武彦教授曾经工作过的日本名古屋大学工学部应用化学科访问、工作。那时，高桥武彦教授已经退休，我的导师杉山幸三教授和他的助手桑原胜美博士一致向我推荐此书。理由在于这是日本第一部简明、扼要、全面、系统的固体离子学专著。结合我当时所从事的科研工作，我认真阅读此书，从那时起便产生了把它介绍给我国读者的愿望。除部分内容是在日本期间译出外，大部分内容是在回国后利用业余时间进行的。全书翻译于1990年末完成。

与“固体电子学”交相辉映的“固体离子学”这一名称明确指出了本书以阐述固体中离子的行为为主要内容。本书以大量图表和丰富的文献展现了固体离子学的基础理论、材料和应用，既有成熟的理论概括，又有新鲜的研究成果。应用书中的知识可更好地理解固体材料的离子电导以及离子、电子、空穴混合电导的性能，材料化学组成与结构以及它们和应用之间的内在关系。对开发研究新型固体电池、离子传导型敏感元件等具有指导意义。

就我所知，目前国内有系统的从事固体离子学工作的学者尚少，译者在这方面的知识水平也有限，译文中不妥及错误之处在所难免。但由于这一边缘学科在推动新兴科技发展方面有着不可忽视的作用，而且本书还可作为物理学、化学、材料科学、半导体元器件等学科的高年级大学生和研究生的

教材或参考书，所以仍着意译出，诚恳希望读者提出宝贵意见。

董治长 1990年12月31日

目 录

第一部分 基 础

第1章	固体离子学	(1)
第2章	能带理论和金属、半导体的电子传导	(8)
2.1	金属.....	(8)
2.2	半导体.....	(10)
第3章	离子晶体的点缺陷	(16)
3.1	原子空穴及晶格间填隙原子.....	(16)
3.2	弗伦克尔(Frenkel)缺陷和肖特基(Schottky)缺陷.....	(17)
3.3	不同种离子的添加与点缺陷.....	(19)
3.4	离子晶体的电子电导和电子空穴.....	(21)
3.5	非化学计量离子晶体.....	(22)
3.6	不同种离子添加对非化学计量离子晶体的影响.....	(25)
第4章	离子晶体中的扩散	(27)
4.1	扩散理论.....	(27)
4.1.1	扩散方程式.....	(27)
4.1.2	扩散方程式的解.....	(28)
4.1.3	扩散系数.....	(32)
4.1.4	非稳定扩散和稳定扩散.....	(32)
4.2	扩散的原子理论.....	(33)

4.2.1	马尔科夫 (Markov) 过程	(33)
4.2.2	扩散机制	(34)
4.2.3	扩散系数的微观意义	(34)
4.3	各种扩散系数	(36)
4.3.1	自扩散系数和同位素扩散系数	(36)
4.3.2	缺陷扩散系数	(37)
4.3.3	化学扩散系数	(37)
4.3.4	扩散系数的测定方法	(39)
第5章	混合传导体的电传导	(41)
5.1	导电率和输率的定义	(41)
5.1.1	导电率	(41)
5.1.2	输率	(42)
5.2	荷电粒子的流动公式	(42)
5.2.1	改进的费克 (Fick) 第一法则	(42)
5.2.2	施加电场的荷电粒子流公式	(43)
5.2.3	电势	(44)
5.2.4	离子电流、电子电流公式	(44)
5.3	导电率的测定	(45)
5.3.1	全导电率的测定	(45)
5.3.2	电子导电率的测定	(46)
5.3.3	离子导电率的测定	(51)
5.4	输率(迁移率)的测定方法	(53)
5.4.1	图班特 (Tubandt) 法	(53)
5.4.2	标示器法	(54)
5.4.3	电动势法	(55)
5.5	扩散系数、易动度、离子导电率的相互关系	(55)

第二部分 材 料

第6章 固体电解质	(57)
6.1 氧化物离子导体.....	(57)
6.1.1 萤石型氧化物固溶体.....	(57)
6.1.2 Bi_2O_3 基固体电解质.....	(66)
6.2 氟化物离子导体.....	(68)
6.2.1 萤石型氟化物.....	(68)
6.2.2 稀土类氟化物.....	(70)
6.3 Ag^+ 及 Cu^+ 传导体.....	(70)
6.3.1 卤化物 (AgX 及 CuX)	(70)
6.3.2 含 AgX 及 CuX 的无机复盐.....	(77)
6.3.3 玻璃.....	(80)
6.3.4 其它.....	(81)
6.4 Li^+ 传导体.....	(81)
6.4.1 LiX 及 $\text{LiI}-\text{Al}_2\text{O}_3$	(81)
6.4.2 Li_3N 及其电介质	(85)
6.4.3 含氧盐.....	(87)
6.4.4 高分子络合物.....	(89)
6.5 Na^+ 传导体.....	(92)
6.5.1 β -氧化铝.....	(92)
6.5.2 β -氧化铝中的高价阳离子置换体.....	(97)
6.5.3 NASICON (Na^+ 超离子导体)系含氧 酸盐.....	(99)
6.6 H^+ 传导体.....	(101)
6.6.1 离子交换膜.....	(101)
6.6.2 酸的水合物结晶.....	(102)

6.6.3	β -氧化铝置换体	(103)
6.6.4	钙钛矿型氧化物	(103)
第7章	混合导体	(111)
7.1	氧化物离子混合导体	(111)
7.1.1	CeO_2 基固溶体	(111)
7.1.2	钙钛矿型氧化物	(114)
7.2	Cu^+ 及 Ag^+ 的混合导体	(118)
7.2.1	卤化物 (CuI)	(118)
7.2.2	硫族化合物	(119)
7.2.3	复合硫族化合物	(122)
7.3	碱金属离子混合导体	(123)
7.3.1	金属化合物 (合金)	(123)
7.3.2	氧化物 (WO_3 青铜矿结构)	(125)
7.3.3	硫族层间化合物	(127)
7.3.4	石墨系化合物以及聚乙炔类络合物	(130)
7.4	H^+ 混合导体	(131)
7.4.1	金属氢化物	(131)
7.4.2	ReO_3 、 WO_3 等氧化物	(132)

第三部分 应 用

第8章	应用于固体电池物理化学(性能)的测定	(138)
8.1	固体电池的电动势公式	(138)
8.1.1	流动方式求出法	(138)
8.1.2	等价回路求出法	(140)
8.2	电动势测定在热力学中的应用	(141)
8.2.1	简单化合物生成自由能的测定	(141)
8.2.2	复合氧化物生成自由能的测定	(145)

8.2.3	氧分压的测定	(145)
8.2.4	合金成分活度的测定	(146)
8.2.5	库仑滴定	(146)
8.3	在固相反应动力学测定中的应用	(148)
8.3.1	气-固相界面反应速度的测定	(148)
8.3.2	扩散测定	(149)
第9章	电池	(153)
9.1	以往电池的使用例	(153)
9.2	Na/S 电池	(155)
9.3	固体电池——Cu、Ag 系	(157)
9.4	固体电池——Li系	(160)
9.5	薄膜电池	(164)
9.6	燃料电池及电极催化剂	(168)
9.6.1	燃料电池	(168)
9.6.2	电极催化剂	(175)
第10章	传感器	(182)
10.1	氧敏感元件	(182)
10.1.1	气氛中氧含量测定用氧敏感元件	(183)
10.1.2	炼铁、炼钢用氧敏感元件	(184)
10.1.3	汽车用氧敏感元件(λ -敏感元件)	(185)
10.2	可燃气及酒精敏感元件	(187)
10.2.1	CO敏感元件	(188)
10.2.2	酒精敏感元件	(190)
10.2.3	氢敏感元件	(191)
10.3	湿敏元件	(192)
10.4	离子敏感元件	(192)
10.5	其它敏感元件	(195)

第11章	电化学元器件	(197)
11.1	电色表示 (ECD)元件.....	(197)
11.2	双电层电容器和电位记忆元件.....	(200)
11.3	氧泵.....	(203)
11.4	气体电解和制氢.....	(204)
11.5	温差发电.....	(206)
第12章	光器件和光刻技术	(209)
12.1	光致分解再生型二次电池.....	(209)
12.2	光致离子侵入型化合物的应用.....	(211)
12.3	离子导体在微刻技术中的应用.....	(214)
第13章	固体离子学的发展——迈向新型元器件之路	(218)

第一部分 基础

第1章 固体离子学

电传导是在电场作用下电荷移动而出现的现象。所有的金属都显示出良好的导电性，这种导电性是基于电子的流动。另一种情况，像食盐水及稀硫酸等电解溶液也常可导致电流，但这种电流是基于电解质在溶液中解离生成的离子的流动。金属以外的固体（例如玻璃、陶瓷器等）通常几乎是不导电的绝缘体。可是，有的固体也和电解质溶液一样，其中有离子导体电流出现，这样的固体可称为固体电解质。由于离子导电（离子传导）和电流同时产生物质流这一情况与所谓电子电导有不同的特征，所以，使用离子导体可将电现象或作用和化学变化相结合，实现如图1.1所示的各种元器件。

所谓固体离子学是令固体中离子移动（流动）的物理学，是以离子易于流动的固体作为对象，涉及化学或材料科学的新的边缘科学分支。显然，这应包括其基础和应用两方面的内容。电子和空穴的流动问题应属电子学研究的范畴^①，在电子学中作为主要对象的材料是硅、锗或砷化镓等共价键

^① 所谓“固体离子学”这一措词，由日本名古屋大学名誉教授高桥武彦于1960年时开始使用。

晶体。而在固体离子学中，不仅不限于离子键性的无机物，有机高分子也是其研究对象。从形态上看，当然包括单晶，也包括烧结体、复合材料、薄膜。材料的多样性是固体离子学的特征之一。

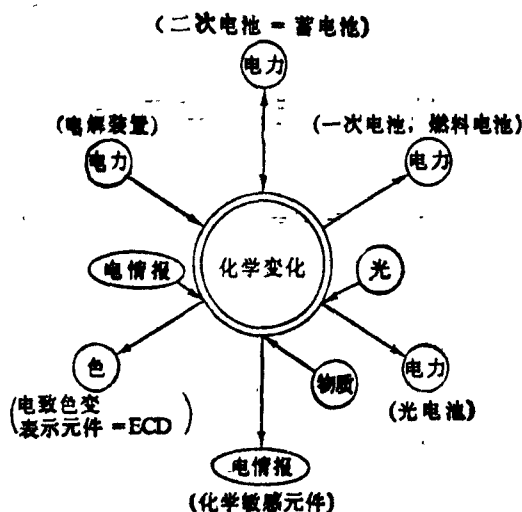


图1.1 电-化学转换元件例

有关固体中离子传导的研究历史，意外地久远。早在上个世纪末，就已确立了关于固体导电体的电流和物质变化的法拉第法则¹⁾。即使在现代仍使用的氧敏感元件中最重要的固体电解质之一——稳定化氧化锆，作为电阻加热式发光体 (Nernst glower) 亦出现于 1897 年。发明者中有名的 Nernst²⁾ 指出，氧化锆中的电流可能是由 O^{2-} 所导致，但对其导电机构的完全理解经历了约半个世纪，直到 1943 年的 C. Wagner 的论文³⁾ 才阐明其导电机构。

这期间，在以金属卤化物为主的离子传导现象相继发现

的基础上,对离子传导理论的理解也有了很大进展。其中, Tubandt等人⁴⁾⁵⁾对AgI的研究非常重要。他们发现, AgI在149°C从 β 相向 α 相相变的同时,显示出几乎和液相相同程度大小的 Ag^+ 的传导性。因而 α -AgI在最近正在确定的用语中,仍称之为“超离子导体”(superionic conductor)。AgI以其特异的离子传导特性,被从多方面进行了种种研究。1935年Stroock⁶⁾从X射线结晶学角度判明了其机构,按Stroock的结论, α -AgI的阴离子(I^-)组成稳定的立方体心格子,每单位晶胞存在两个阳离子(Ag^+),在阴离子组成的格子空隙中,平均分布着42个所谓结晶学等价位置。这种状况使阳离子(格子)处于所谓溶解或半溶解状态,从而说明了 Ag^+ 的高传导特性。对这一模型最近有各种评论(参照6.3节),但和 α -AgI相类似的新的超离子导体也在相继出现。在 α -AgI发现以后不久的1923年,固体离子学中格子缺陷或者所谓格子间离子这一重要概念被Joffe⁷⁾提出,这一继Frenkel⁸⁾、Schottky⁹⁾及Wagner之后,立足于热力学的离子传导理论,于本世纪40年代完成。

1950年以后,立足此基础上的新材料(或者说应用这个基础的元器件)开发成了这一分支的中心课题。所谓材料开发,一方面是不同的程度的意识到应用,另一方面则是依据基础理论来设计、合成所希望得到的物质。由于 RbAg_4I_5 即使在室温下也显示出和电解质溶液一样的离子导电率,所以在1966~1967年由Bradley¹⁰⁾等或Owens¹¹⁾等合成出来。AgI在149°C以上稳定的 α 相是高导电相,但在室温下则比149°C以上的导电率小5~6个数量级。考虑到应用于电池的不便,要使 α -AgI的结晶学状态在室温下稳定,则需进行人工合成。 α -AgI和 RbAg_4I_5 在结晶构造上还不能说是等价

的,但却是材料开发好的例子之一。再一个例子就是作为 Na^+ 超离子传导体的、有名的NASICON ($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_3-x\text{Si}_x\text{O}_{12}$; $x \approx 2$), 1967年由Goodenough¹²⁾等人开发的这一物质,运用了至那时为止的各种知识和见解,设计出 Na^+ 易于发生传导的具有三维通道的结晶构造,可以说是合成了“tailored”固体电解质。像这样基于材料设计、新材料开发的成功,成了刺激因素,使新的电解质相继开发出来。

1950年以后的再一个重要发现,是由Kummer¹³⁾等人发现的、在 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (典型组成为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) 中的 Na^+ 的高传导现象。该化合物形成一种层状构造, Na^+ 在层间易于传导。 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是世界上正在迅速开发的构成钠-硫电池的固体电解质,在应用方面的重要性是不言而喻的,且这种层间高离子传导现象已成为离子导体开发上不可忽视的重要指导原理。

表1.1中按年代序汇集了和固体离子学发展过程相关的事件。

RbAg_4I_5 和 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 通常是纯离子导体,可以无视电子及空穴在电导方面的贡献,可是电子和空穴同离子一起导电的物质却称为混合导体。实际上,与其这样说,不如说所有的固体都是混合导体。其中,有在全电导率中离子电导率的比率(称离子输率)近于1的固体电解质;有电子空穴电导率的比率(称电子输率)近于1的像金属那样的电子导体;而介于两者之间的称之为混合导体也许是合适的。但是,包括电子输率近于1、离子导电率(或离子扩散系数)绝对值大的物体,一般多可归属于混合导体。

如上所述,从综合固体的离子传导和电子传导出发,由Wagner¹⁴⁾、Hebb¹⁵⁾亦或横田¹⁶⁾等确立了混合传导体的

表1.1 有关固体离子学的年表

年代	固体离子学	电 子 学	科学技术与社会
1833	法拉第法则		
1844		麦克斯韦电磁方程式	
1897	氧化锆电阻发光体		
1905		真空二极管	特殊相对论
1914		高真空管	第一次世界大战
1920	α -AgI 高离子传导		
1929	固体界面整流作用		
1933	晶体缺陷扩散理论		
1934	α -AgI 的离子传导机构		中子理论 (1935)
1939			第二次世界大战
1943	氧化锆离子传导理论 (Wagner)	Mark 计算机 (1944) 晶体三极管	
1950			DNA 构造 ^①
1957	氧化锆的应用 (Wagner)	隧道二极管	
1962	氧化锆高温燃料电池	半导体激光	
1967	β -Al ₂ O ₃ 和 RbAg ₄ I ₃ 超离子导体被发现	LSI 出现 (1966)	
1969	WO ₃ 的电致色变	4b 微处理机 (1971)	人类登上月球
1972	固体电解质 锂电池、电位记忆元件	个人计算机 (1975)	石油危机 (1973)
1976	NASICON 汽车尾气氧化锆制敏感元件 TiS ₂ 层间化合物 二次电池	64kb 存储 (1978)	汽车排气 规章 强化 (1973)
1979	Cu ⁺ (离子) 传导固体电解质, 有机聚合物超离子导体	文字处理机 (1980)	第二次石油危机
1981	聚乙炔塑料电池		宇宙飞船
1983	ECD 实用化		

① DNA, desoxyribonucleic acid, 脱氧核糖核酸。——译注