

快离子导体材料特性的正确测定

董治长

桑原胜美*

(北京工业大学研究生部)

(名古屋大学工学部)

【摘要】快离子导体的导电离子种类、导电率、离子输率、分解电压值的正确测定，是综合判定快离子导体性质及其应用前景的重要前提条件。本文在扼要叙述快离子导体特性的测定原理及测定方法的同时，提出实际测定中应注意的若干关键问题。

关键词：快离子导体，导电率，离子输率，分解电压。

应用快离子导电性固体时，除需知其作为固体的一般性质（如机械强度，熔点，化学稳定性，是多晶体还是玻璃体，材料色泽等）外，还必须掌握快离子导体所特有的各种性质，如：参与导电的离子是哪种离子；由导电离子导致何种程度的电传导（导电率）；是否混入电子传导；离子传导所占的比例（离子输率或称离子迁移率）；耐电压程度（分解电压）等。为得知快离子导体特有的性质，本文在扼要叙述测定原理、方法的同时，提出实际测定中所应注意的若干关键问题。

1 快离子导体的特征

离子导电性固体与电解质水溶液及熔盐等离子导电性液体相比较，具有如下特征。

- 1) 导电离子通常为固体中所含多种离子中的一种；
- 2) 常伴有电子传导的混入；
- 3) 导电离子浓度无变化；
- 4) 存在导电的方向性；
- 5) 发生相变将导致导电率值发生非线性变化；
- 6) 电极接触电阻一般较大；
- 7) 电流导致电极界面发生化学变化；
- 8) 导电离子的种类较多，如 Ag^+ ， Cu^+ ， Li^+ ， H^+ ， O^{2-} ， F^- 等；
- 9) 电极种类不同，电极界面阻抗也不同；

在评价快离子导体特性时，应根据这些特征决定其测定方法。

2 快离子导体及其电极

离子导电性固体的电极类型有3种，如图1所示

本文于1990年1月6日收到。

* 桑原胜美系名古屋大学工学部应用化学学科工学博士，第一作者的合作者

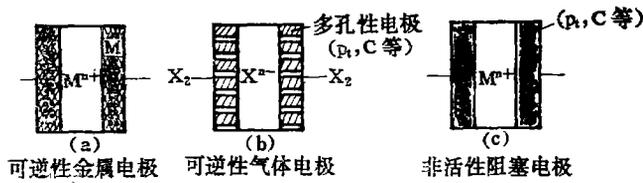


图1 基本电极

图1 a 是采用与导电离子 M^+ 相同种类的金属 M 作电极. 在直流电作用下, 阳极金属离子化, 而在阴极离子放电、金属析出时, 即成为可逆电极.

导电离子为阴离子时, 可采用与阴离子 X^- 同种的气体 X_2 作气体电极, 并使用多孔性白金、炭素作为电极材料. 如图1 b 所示. 这是一种可进行气体电极反应的可逆电极.

图1 c 是一种非活性电极, 即离子阻塞电极, 是用与导电离子种类不同的金属材料密着于快离子导体表面而成. 通直流电后, 在未达到快离子导体分解电压之前, 将无电流流通.

显然, 在快离子导体研制过程中, 为确认是否有离子传导以及传导离子的种类, 正确选用电极材料是十分必要的.

除以上3种基本电极外, 还有如图2所示的各种可逆电极.

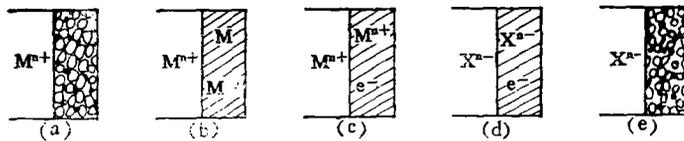


图2 各种可逆电极

为了减少接触电阻, 应尽可能增大电极材料与快离子导体的接触面积, 可以把快离子导体粉末和金属电极材料 M 的粉末混合物作为电极 (图2 a); 当 M 单独使用不稳定时, 可使用 $M-M'$ 合金电极 (图2 b); 或把 M^{n+} (或 M^{n-}) 和电子混合性传导物作为电极 (图2 c、图2 d); 也可利用高温下金属 M' 及其化合物 $M'_n X_m$ 热平衡的 X_2 气体分压作电极 (图2 e) 等.

即使是可逆电极, 由于电极和快离子导体接触不良, 也会使电极反应迟缓, 而且, 随输入直流电流增大将产生电极界面电阻.

3 导电离子种类的判定

在具体判定导电离子种类之前, 应首先测定所研制的固体材料是否具有离子传导. 在室温下最简单的测定方法是使用万用电表. 先用4B铅笔在试样片两面涂抹上铅笔末作为电极, 然后用万用电表探针分别触及两个电极面, 观察表针摆动情况 (一般为 $k\Omega$) 当万用电表的探针一触及电极, 指针立刻指到一定值且原封不动时, 被测试样可初步判定为电子电导. 万用电表测定的电子电导试片的电阻值和普通交流电桥 ($1kHz$) 所测阻值大体一致. 若万用电表指针摆动到某值后回返至一定值, 则可初步判定存在离子传导. 对于这种试样, 若再用普通交流电桥测定所得阻值与万用表显示值有较大差异. 如上, 用石墨等无离子传导性的电极材料成为阻塞电极, 易于判定导电物质是电子还是离子.

为避免试样因吸湿而出现导电性假象, 用万用表测定前, 应将试样置于干燥器中保存.

为测定快离子导体的电导率, 试样的电阻值应在 $10\ \Omega \sim 10\ \text{k}\ \Omega$; 为测定离子输率和分解电压, 试样的电阻值应在 $100\ \Omega$ 以下为好。

快离子导体中的导电离子, 是构成材料本身的离子中的一种, 因此当固体材料是由 M^+ 离子和 X^- 离子组成时, 判定导电离子究竟是 M^+ 还是 X^- 时, 可用金属 M 作电极材料, 通过测定 MX 材料使用 M 电极以后电压和电流的关系等即可做出判定。

图 3 给出了判定导电离子 (和电子) 的原理和方法。

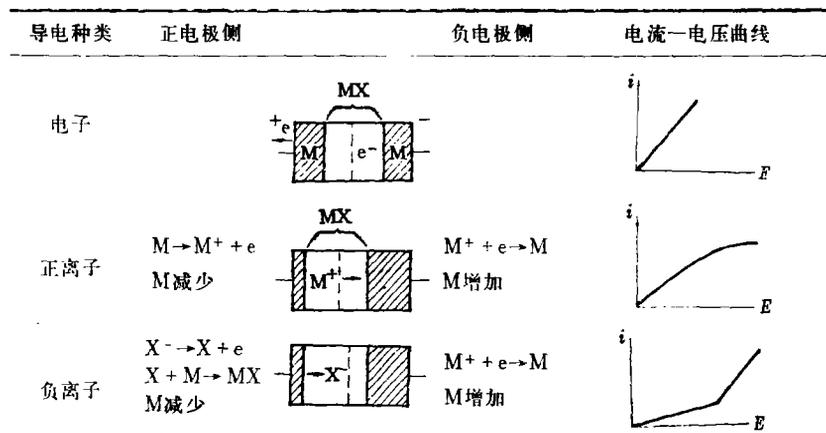


图 3 导电物质种类的判定

图中, 在固体材料的中央是一条虚线, 两侧密接金属 M 电极。两极间通直流电时的电极和固体传导材料的变化、通电电流和两极间电压的关系, 分别由于导电物质种类的不同而显示出差异。

实际上, 由于试样内部结构的不均匀性、试样表面与电极材料的密接不良、测试环境与气氛之间的平衡不可能是十分理想等原因, 造成 J 、 E 之间的关系将与图 3 所示有一定的差异。但通过观察电极界面的变化或 X 射线衍射分析等, 也可判断导电物质的种类^[1]。

4 导电率的测定

导电率的测定方法有对试样通电后通过电流值和电压值求导电率的方法和电桥法, 无论使用哪一种方法均须防止出现由于电极界面电阻、粒界电阻 (多晶体材料时)、及试样表面传导等所导致的错误测定值。其中电极界面电阻的产生是由于快离子导体试样表面和电极材料密接不良, 使电极反应未能顺利进行。

为了得到正确的测定值, 应采用如图 1 a、图 2 a、c、d 所示的可逆电极, 并选用长的、截面积小的柱状试样, 以利于减小电极界面电阻的影响。在此基础上用一定周波数的交流电桥可测定出正确的导电率。

当由于试样的性质而不得不采用阻塞电极时, 最好将电极材料 (白金、石墨、银、铜、金、铝等) 通过气相沉积法附着于试样表面, 或将电极材料的浆料涂于试样表面, 可避免或将电极界面影响降低到最小程度。

4.1 四端子法

四端子法是在试样两端装上电极, 通直流电, 测试样延长方向的电位变化。由图 4 a 可见, 在试样两极间呈直线, 其斜率相当于电阻值。在电极近旁, 由于电极界面电阻的影响而

呈曲线状。设两极间试样长度为 l 、试样横截面积为 S ，流经试样电流为 j ，则导电率

$$\sigma = \frac{l}{S} \frac{j}{\Delta E} \quad (1)$$

ΔE 为电位差

电位测定用电极是在试样两端卷上白金丝或银丝，或将导电浆料在试样两端涂成环状，浆料应使用和试样中导电离子同种类的金属制备。

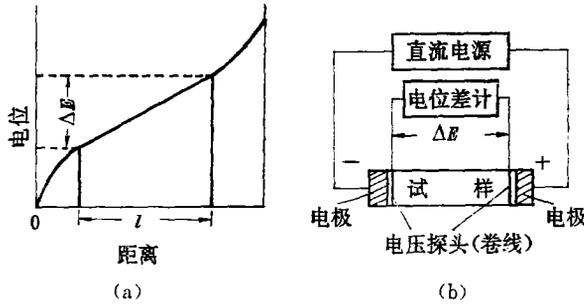


图4 直流四端子法

4.2 改变试样长度法

把柱状试样(试棒)的长度作各种改变，用交流电桥分别测定其电阻值(见图5)。以试样长度和所对应的电阻值作图(见图5b)。长度为零时的电阻值，即电极界面电阻。用实测电阻值减去电极界面电阻值，便可求出试样的电导率。

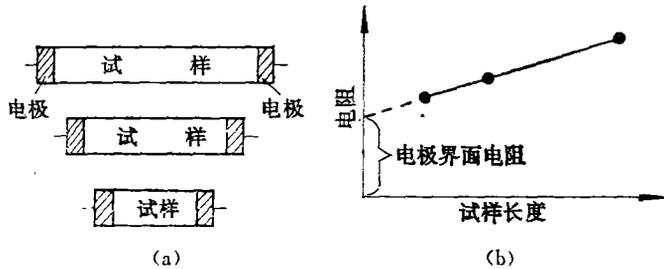


图5 试样长度和电阻

4.3 作图法

用电桥或同步放大器在各周波数下测定阻抗(通常为阻抗绝对值 $|Z|$ 和相位角 θ_z^0)，把其实数部分 Z' 和虚数部分 Z'' 在复平面上作图，可得知电极界面阻抗。

在多晶体结构的试样中不仅有晶体内电阻 R_b 及电极界面电阻 R_t 和容量 C_t ，同时必须考虑晶体粒界电阻 R_g 和容量 C_g 。由这几项所组成的等价回路可用图6a表示^[2]该回路的阻抗为 Z 。

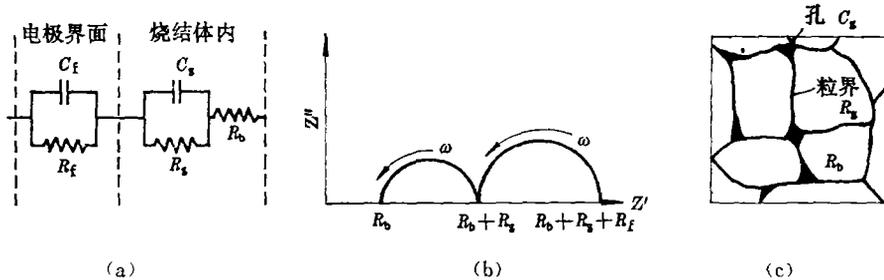


图6 烧结体试样的等价回路及作图

$$Z = \frac{R_t - j\omega R_t C_t}{1 + \omega^2 R_t^2 C_t^2} + \frac{R_g - j\omega R_g^2 C_g}{1 + \omega^2 R_g^2 C_g^2} + R_b = Z' - jZ'' \quad (2)$$

由于受电极界面电阻的影响，当 C_g 远大于 C_t 时，图形如图6b的圆弧，最高周波数所对应的横轴上的切点 R_b ，相当于晶体内电阻，最低周波数所对应的横轴上的切点 $R_b + R_g + R_t$ ，相当于直流两端子法所测定的电阻。中间点 $R_b + R_g$ ，则相当于直流四端子法的电阻测定值。由于畸变，有时只出现一个圆弧且圆弧中心在横轴以下的情况。造成这种情况的原因不仅仅是因为电极界面电阻，分析起来也十分困难。

使用以上作图法时要防止试样以外的电容值 C 介入。为此引线要尽可能的短，且两条

引线都采用屏蔽单线为好。

4.4 万用电桥测定法

通过改变交流电桥的周波数测定快离子导体相对的电阻值, 是一种简便的方法。测定时, 在某一确定的周波数上所显示的一个大体确定的电阻值, 即是试样自身的阻值。

万用电桥电阻值的读数, 相当于阻抗的绝对值 $|Z|$ 。把图6b改成周波数和 $|Z|$ 的关系作图则如图7所示。图7中平坦部分A、B分别对应于 $R_b + R_g$ 、 R_b 。

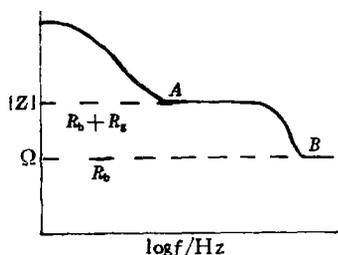


图7 周波数和阻抗的依存性

5 离子输率的测定

快离子导体中的导电离子一般只有一种, 但往往混入电子电导。这时就需要知道全传导率(离子传导率 σ_i + 电子传导率 σ_e)中离子传导率所占的比例, 即离子输率 t_i 。可采用直接测定离子输率的方法以及分别测定 σ_i 及 σ_e 的方法求得。

表1 分别给出这些测定方法及适用的测定条件。

表1 离子输率测定法

方 法	测 定 量	适 用 条 件	备 注
电 池 法 (气体浓差电池)	电 动 势 $\rightarrow \sigma_i / \sigma_i + \sigma_e$	$\sigma_i \gg \sigma_e$	由于电极界面电阻, 所测值误差大
电 解 法 可逆电极 不可逆电极	电 解 生 成 物 重 $\rightarrow \sigma_i / \sigma_i + \sigma_e$	$\sigma_i \approx \sigma_e$	—
离子阻塞法	电子电流形成的电位差 $\rightarrow \sigma_e$	$\sigma_i \gg \sigma_e$	可判明 p 型或 n 型电子电导
电子阻塞法	由于离子电流形成的电位差 $\rightarrow \sigma_i$	$\sigma_i \ll \sigma_e$	—
晶格缺陷之平衡研究	导电率和气体分压的依存性 $\rightarrow \sigma_i / \sigma_i + \sigma_e$	$\sigma_i \approx \sigma_e$	可判明 p 型或 n 型电子电导

5.1 电池法

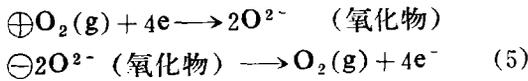
电池法是以固体试样为电解质组成 Galvani 电池, 测定其电动势。当固体试样中有电子流流通时, 所得电动势 E 当比电池反应理论电动势 E_0 要小。在电极界面电阻小、电池反应顺利进行的情况下, 离子输率^[3]

$$t_i = E/E_0 \quad (4)$$

但是, 在室温范围电极界面电阻一般较大, 所以此法在离子输率不近似等于 1 时往往不能给出正确值。但利用该法可得知被测试样是否为纯离子导体。

电池法适用于高温下氧化物导体的离子输率的测定。如图8所示的氧浓差电池, 在圆片状氧化物导体试样的两面, 装上多孔白金或银电极, 从一侧向电极导入高氧分压(PO_2 1)气

体, 从另一侧对电极导入低氧分压 (PO_2) 气体, 于是形成了按(5)式反应的氧浓差电池.



该电池的理论电动势

$$E_0 = \frac{RT}{4F} \ln \frac{PO_2(1)}{PO_2(2)} \quad (6)$$

当试样中存在电子传导时, 实测电动势 E 将小于 E_0 . 此时离子输率可用(4)式求出.

从氧浓差电池中若能取出稳定电流, 则被测试样为氧离子导体, 原因是试样中氧离子的传导使(5)式反应稳定进行. 但假若出现一点电流, 电位就下降的话, 则试样许为阴离子导体.

5.2 电解法^[4]

电解法是用实验后测定出的电极重量变化 ΔW 和用法拉第法则计算出的电极重量变化 ΔW_0 之比, 求出离子输率 t_1 (见图3).

$$\text{即} \quad t_1 = \frac{\Delta W}{\Delta W_0} \quad (7)$$

当两电极选用与导电离子相同的金属时, 所施电压应在试样分解电压以下. 当两电极选用非活性阻塞电极时, 所施电压达试样分解电压以后, 仍可通过测定两极的重量变化求出离子输率.

5.3 瓦格纳 (Wagner) 分极法

用与传导金属离子 M^+ 同种的金属 M 作为阴极, 用离子阻塞电极石墨作为阳极的电池, 可以简示为 $\ominus M/M^+/C\oplus$. 对该电池施加分解电压以下的电压, 在电池反应稳定进行的情况下, 正极不可能提供 M^+ 离子, 只能有电子电流流通. 这时, 依 Wegner 理论^[5] 的电子导电率 σ_n 、全导电率 σ_p 、电压 E 及电流密度之间存在(8)式的关系:

$$i = \frac{RT}{LE} \left\{ \sigma_n \left[1 - \exp\left(-\frac{EF}{RT}\right) \right] + \sigma_p \left[\exp\left(\frac{EF}{RT}\right) - 1 \right] \right\} \quad (8)$$

式中 L 为被测试样的厚度.

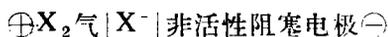
当电子导电率远小于离子导电率时, Wegner 法仍然有效. 如多数银离子导体的电子导电率就用这一方法被测定.

将(8)式中给以 $U = RT/EF$ 的变形, 则成为(9)式.

$$\frac{FLi}{RT \{ 1 - \exp(-U) \}} = \sigma_n + \sigma_p \exp U \quad (9)$$

以公式(9)左边项为纵轴、以公式(9)右边项中的 $\exp U$ 为横轴作图得图9. 从图中所得直线的倾角和截距, 可同时求得 σ_p 和 σ_n ^[6].

当导电离子为阴离子时, 可构成如下电池



采用和(9)式相同的公式作图时, 截距为 σ_p , 斜率为 σ_n .

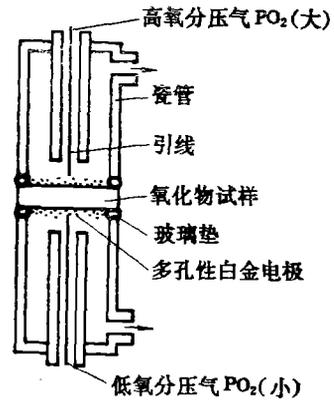


图8 氧浓差电池

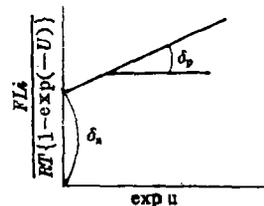
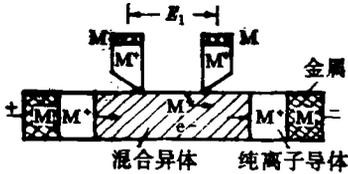


图9 用瓦格纳法求电子导电率

5.4 电子阻塞法

电子阻塞法是测定具有高离子传导性，同时具有更高电子传导率的物质（混合导体）的离子传导率的方法。这一方法的主要特点是用纯离子导体（离子输率 $t_1=1$ ）阻塞试样中的电子流^[7]。

如图10所示，在被测柱状混合导体的两端，令和混合导体中导电离子相同的纯离子导体接触，并且用纯离子导体作成电压探针在两端触及被测混合导体的表面。当两端的纯离子导体流通电流 i 时，用电压探针测定电位差 E_1 ，从而可求出离子电导率：



$$\sigma_i = \frac{Li}{SE_1} \quad (11)$$

式中 S 为试样的截面积， L 为两电压探针间的距离。

用这一方法可测定硫化银及硒化银中的银离子电导率。

5.5 利用电导率和气体分压依存性的方法

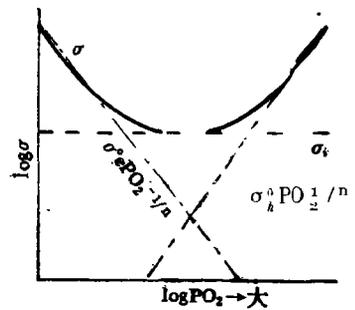
作为氧化物快离子导体，在高温下的电子电导率一般随周围氧分压 PO_2 而变化，但其离子电导率 σ_i 多与 PO_2 无关。在这种情况下，设全电导率为 σ ^[8]，则

$$\sigma(PO_2) = \sigma_i + \sigma_e^0 PO_2^{-1/n} + \sigma_h^0 PO_2^{1/2n} \quad (12)$$

式中 σ_e^0 及 σ_h^0 分别为与过剩电子及电子空穴电导率有关的常数， n 为基于晶格缺陷种类的正整数。以 (12) 式作图得图11。

通过变化氧分压测定电导率，并用氧分压及其所对应的电导率作图，所得平坦部分为 σ_i ，则可求出任意 PO_2 下的离子输率：

$$t_1 = \frac{\sigma_i}{\sigma(PO_2)} \quad (13)$$



该方法也适用于对氧化物和碘化物的测定。

图11 电导率和氧分压的依存性

6 分解电压的测定

测定快离子导体的分解电压是非常重要的。具有简单化学组成的快离子导体的分解电压，可从其生成自由能进行计算。但是计算值与实测值出现较大偏离的情况也时有发生。例如氮化锂的分解电压计算值为 0.44V，而有时达到数伏后， Li_3N 仍不分解^[9]。

欲确切得知快离子导体的分解电压值是困难的，其测定方法也还尚未最后确立。一般是采取对试样加直流电压、测定电压和电流的关系，并把电流开始急剧增大时的电压值，看作材料的分解电压。但快离子导体往往不出现水溶液那种明显的分解电压值，而且多数分解电流值也比较小。这是由于电解生成物造成电极（材料）从与快离子导体接触处剥落、电极材料受侵蚀、电极界面电阻增大。为此，测定分解电压时，应选择不易产生如上现象的电极材料。

电极材料多选用白金、石墨等非化学活性物质，并用定电压装置电解。但这时容易出现阴极作为气相电极动作而造成的错误的分解电压值。例如当用石墨作为 CeF_3 系氟离子导体电极时，300℃时在空气中一通电，就显示一个 2.0V 的分解电压值。但是该值不是 $CeF_3 \rightarrow$

$Ce + 3/2F_2$ 的分解电压, 而是相当于 $CeF_3 + O_2 \rightarrow CeO_2 + 3/2F_2$ 的“分解电压”值. 化合物被分解生成铈的分解电压, 即使是在氩气气氛中也不明显^[10].

7 结束语

用电化学方法测定快子离导体特性的具体方法较多. 但由于快子离导体与电解质水溶液有不同的特点, 所以在利用测定电解质水溶液性能的设备测定快离子导体的有关性能时, 必须在十分了解测定原理的基础上判断设备的适用性. 文献[1]介绍了电化学的一般设备原理和使用方法. 有关固体电解质性能测定的全面详细的资料可参阅文献[4]、[11]和[12].

参 考 文 献

- 1 高桥武彦等. 电气化学. 1970, (38): 852
- 2 Bauerle J E. J Phys Chem. Solids, 1969, (30): 2657
- 3 Kiukkola K, Wagner C. J Electrochem Soc 1957, (104): 308
- 4 高桥武彦, 山本 治. 电气化学. 1971, (39): 600
- 5 Wagner J B, Wagner C. J Phys Chem. 1957, (26): 1597
- 6 Hartung R. Z Phys Chem. 1973, (254): 393
- 7 Dudley G J, Steele B C H. J Solid State Chem 1980, 31: 233
- 8 Schmalzried H. Z Phys Chem. Neue Folge, 1963, (38): 87
- 9 Raistrick I D, Haggins R A. Mat Res Bull 1976, 11: 953
- 10 Takahashi T, Iwahara H, Ishikawa T. J Electrochem Soc 1977, 124: 280
- 11 高桥胜绪等. 电气化学. 1986, (48): 2
- 12 高桥武彦等. 电气化学. 1981, (39): 665

Accurate Determination of the Character of Super Ionic Conductor

Dong Zhichang

(Beijing Polytechnic University, Graduate School)

Katsumi Kuwabara

(Nagoya University, Faculty of Engineering)

[Abstract] The important Prerequisite of judging the character of super ionic conductor synthetically and its application prospect is to determine correctly the type of electric conducting ion, the electric conductivity, ionic conducting rate and decomposition voltage of any super ionic conductor. The principle, methods as well as some notable key points in determining the character of super ionic conductor

Key Words: super ionic conductor, electric conductivity, ionic conducting rate, decomposition voltage