

# 蒙脱石固体电解质的高价离子导电性\*

朱 斌 王大志 俞文海

(中国科学技术大学)

1987年10月12日收到

用多种化学的、物理的方法,尤其是电性能测量和电化学的方法研究了蒙脱石作为固体电解质的高价离子导电性,揭示了一个非常有希望和实用价值的高价离子导电的固体电解质材料,并对其高价离子在蒙脱石固体电解质中的迁移机理进行了探讨。

## 一、引 言

传统的一价离子导电的固体电解质材料如  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{F}^-$  等快离子导体已被广泛地研究了,并在应用领域获得可喜的成果,相应的固态离子学理论也已大大发展起来。然而,对高价离子传导的快离子导体(即固体电解质)却研究得很少。近年来,我们开展了对高价阳离子导电材料的研究,发现在镁卤化物混合固体电解质薄膜中二价  $\text{Mg}^{2+}$  离子的可迁移性<sup>[1]</sup>。我们又对具有开放结构的天然铝-硅酸盐矿如蒙脱石、沸石等从固体电解质的角度进行了较为系统的研究,发现天然的层状结构的蒙脱石矿物及其各种离子交换改型的蒙脱石样品具有高的  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  离子导电能力,利用这种高的离子导电性,组装了多种以蒙脱石为固体电解质的固态电池,获得很好的电池性能,可望获得实际应用的电源<sup>[2-4]</sup>。我们还利用蒙脱石固体电解质的高价阳离子导电性,开展了  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  离子对层状结构的  $\text{V}_2\text{O}_5$  阴极材料的电化学插入研究<sup>[5,6]</sup>。这表明,蒙脱石是一种很有希望的固体电解质材料,这不仅由于其天然的价格低廉,还在于其良好的离子导电性能,显示了巨大的应用前景。本文用多种分析研究方法,进一步研究了蒙脱石高价阳离子包括  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  的导电性,并对其导电机理进行了有意义的探索。

## 二、蒙脱石固体电解质的高价离子迁移实验和结果

### 1. 蒙脱石固体电解质样品的制备

天然蒙脱石物相和化学成份分析参见文献[7]。用离子交换方法将天然蒙脱石粉料进行化学改型处理,制备多种阳离子型的蒙脱石固体电解质样品。在 150mL, 1.0M 浓度的  $\text{MgCl}_2$  (分析纯,纯度大于 98.0%),  $\text{ZnCl}_2$  (分析纯,纯度大于 98.0%),  $\text{CuSO}_4$  (分析纯,纯度大于 99.0%) 和  $\text{Fe}/\text{Cl}_3$  (化学纯,纯度大于 98.0%) 的水溶液中分别放入 10g 天然蒙脱石原料,并加入适量的盐酸(分析纯, HCl 含量约为 38.0%)对  $\text{CuSO}_4$  溶液则用硫酸(优

\* 国家自然科学基金资助的课题。

级纯,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  含量约为 98.0%), 调节上述溶液的 pH 值一般为 2.0, 对  $\text{FeCl}_3$  溶液的 pH 值则小于 1.0, 将盛有蒙脱石的交换液放在烘箱中, 温度约  $100^\circ\text{C}$  下保温 90min 后, 取出倾去浮液, 再倒入 150mL 上述溶液, 同法处理 3—4 次, 然后用蒸馏水清洗 3—4 遍, 再经布氏漏斗抽滤两遍, 最后在  $80^\circ\text{C}$  下烘干, 磨细, 室温和环境湿度下保存备用。所有改型处理所得蒙脱石样品的 XRD 分析结果表明, 其蒙脱石的物相不变。

## 2. 蒙脱石固体电解质的交、直流电导测量<sup>[7]</sup>

用交、直流电导测量方法研究蒙脱石固体电解质的高价离子导电性能, 交流测量仪器为 UX16A 型交流信号振荡器, UD 20A 型选频电平表和 CD-6 型交流导纳电桥, 测试频率为 100kHz, 测量信号小于 100mV。直流测量用伏安法, 测试线路如图 1。其中 A 为 YJ 56 型双路直流稳压电源, B 为可调电阻, C 为测试样品, D 为美国生产 FLUKE 数字繁用表(测电压灵敏度为  $10^{-6}\text{V}$ ), E 为 M3800 型数字万用表(测电流灵敏度为  $10^{-7}\text{A}$ )。交、直流电导测量电池采用对改型所得蒙脱石固体电解质为可逆的金属电极, 即测量电池结构为: M/M 蒙脱石固体电解质/M(M = Mg, Zn, Fe, Cu 的金属电极)。直流测量电压小于 1.0V。测试蒙脱石样品在  $3.5\text{T}/\text{cm}^2$  压力下成型为  $\phi 13 \times 2\text{--}3\text{mm}$  的圆片, 在环境相对湿度 ( $p/p_0 = 0.7$ ) 和室温( $25^\circ\text{C}$ )下, 测得各种蒙脱石固体电解质的交、直流电导率见表 1, 表 1 中的直流电导率数据来源于图 2 的直流电导极化曲线上无极化平台对应的直流电导率值。图 2 是几种蒙脱石固体电解质样品的直流电导率(在恒定外压下)随时间的变化关系, 即直流极化曲线。

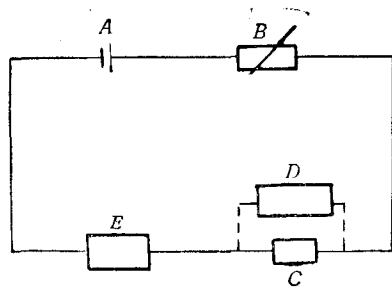


图 1 直流电导测量线路

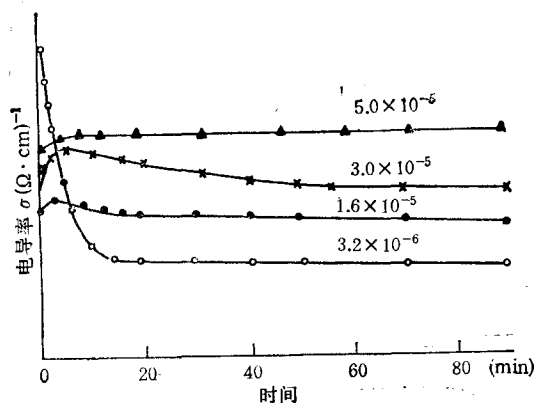


图 2 蒙脱石固体电解质的直流极化曲线

▲为 Zn 蒙脱石; ×为 Mg 蒙脱石; ●为 Fe 蒙脱石; ○为 Cu 蒙脱石

表 1 蒙脱石固体电解质的交、直流电导率

| 样 品                                               | 原 料               | Mg 蒙脱石               | Zn 蒙脱石               | Fe 蒙脱石               | Cu 蒙脱石               |
|---------------------------------------------------|-------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $\sigma_{\text{交流}}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ | $\approx 10^{-4}$ | $2.0 \times 10^{-4}$ | $3.0 \times 10^{-4}$ | $8.0 \times 10^{-5}$ | $\sim 10^{-4}$       |
| $\sigma_{\text{直流}}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ |                   | $3.0 \times 10^{-5}$ | $1.0 \times 10^{-4}$ | $1.6 \times 10^{-5}$ | $3.2 \times 10^{-6}$ |

表 2 蒙脱石固体电解质的激活能

| 样 品                    | 原 料  | Mg 蒙脱石 | Zn 蒙脱石 |      | Fe 蒙脱石 | Cu 蒙脱石 |
|------------------------|------|--------|--------|------|--------|--------|
| $\varepsilon_a$ 交流(eV) | 0.26 | 0.25   | 0.15   | 0.38 | 0.42   | 0.20   |
| $\varepsilon_a$ 直流(eV) |      | 0.29   | 0.26   | 0.50 | 0.44   | 0.37   |

注: Zn 蒙脱石激活能为其  $\sigma \sim 1/T$  曲线上两段明显不同斜率直线对应的激活能值。

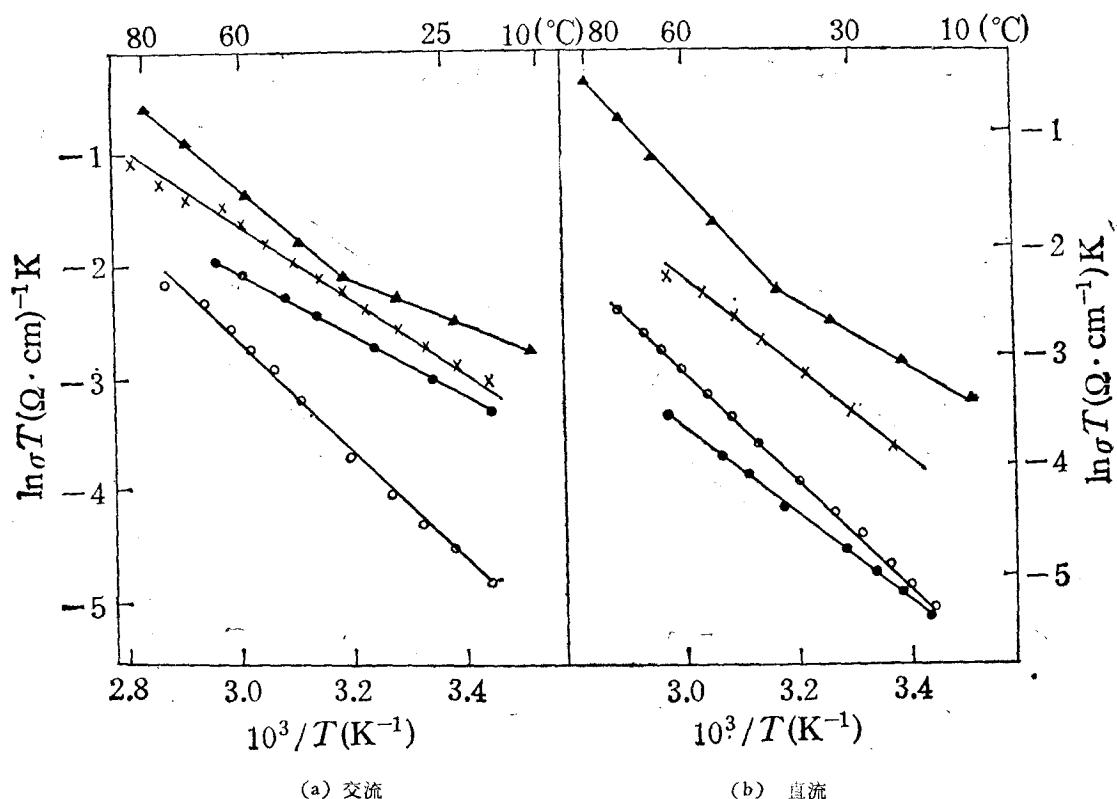


图 3 蒙脱石电导率与温度的关系

▲为 Zn 蒙脱石; ×为 Mg 蒙脱石; ○为 Fe 蒙脱石; ●为 Cu 蒙脱石

### 3. 蒙脱石固体电解质的电导率和温度的关系——导电激活能<sup>[7]</sup>

将具有上述电导测量电池结构的蒙脱石样品密封在专用夹具里, 测量不同温度下样品的交、直流电导率随温度的关系, 测量电导仪器同上, 样品放在管式电炉中升温, 702 型精密温度控温仪控温, 实测结果如图 3, 其中图 3(a) 为交流, 图 3(b) 为直流的测量结果。用最小二乘法拟合可计算得各种蒙脱石固体电解质的交、直流导电激活能数据列于表 2。此外, 根据蒙脱石脱水相变的 XRD 及其电性能测量结果<sup>[7,8]</sup>, 得到天然蒙脱石样品含有不同水量时的交流导电激活能数据 (见表 3)。

### 4. 电化学实验与结果

表 3 天然蒙脱石样品的导电激活能与水含量关系

| 样品水含量 (Wt%)           | 16.8 | 5.8  | 2.5     | 0    |
|-----------------------|------|------|---------|------|
| 层间水层数                 | 2    | 1    | < 1 或 0 | 0    |
| 激活能 $\epsilon_a$ (eV) | 0.26 | 0.31 | 0.23    | 0.69 |
| d(001)(nm)            | 1.55 | 1.21 | 消失      | 0.96 |

用蒙脱石为固体电解质, 组装的 Mg/蒙脱石/ $I_2$  固态电池, 其开路电压值为 1.8~1.9V<sup>[9]</sup>, 接近于理论计算值, 一系列以钒氧化物为阴极材料的二次固态电池具有良好的充、放电循环特性. 如对 Mg/蒙脱石/ $V_2O_5$ , Zn/蒙脱石/ $V_2O_5$  固态电池的充、放电循环在 50 $\mu$ A 电流和 20% 的充、放电循环深度(对 Mg/ $V_2O_5$  电池), 10% 的充、放电深度(对 Zn/ $V_2O_5$  电池)分别可达 15 和 25 个周期的循环<sup>[3,10]</sup>. 尤其是 Zn/蒙脱石/ $V_2O_5$  固态电

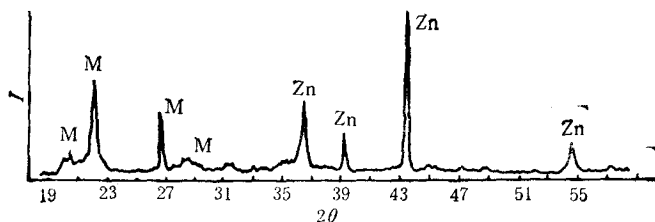
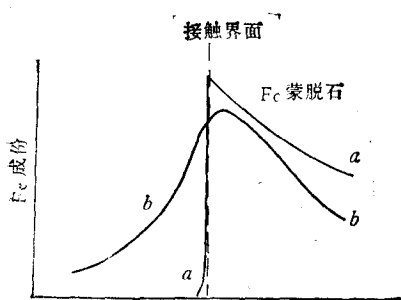
图 4 Zn/ $V_2O_5$  电池放电沉积物的 XRD 图

图 5 Fe/Fe 蒙脱石/ $V_2O_5$  放电前后的 SEM 成份观察结果 曲线 a 为放电前; 曲线 b 为放电后

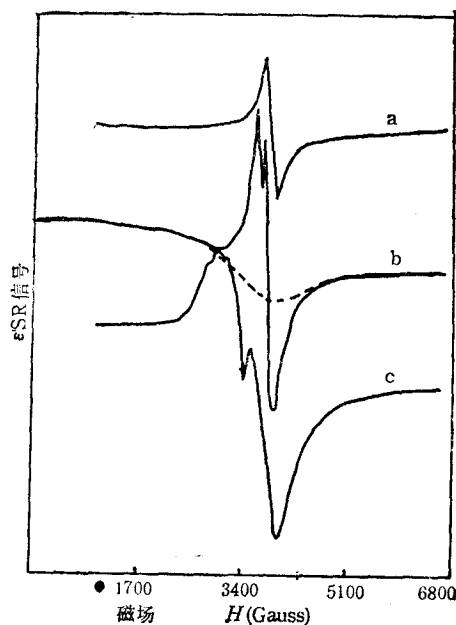


图 6  $V_2O_5$  阴极放电产物的 ESR 结果 曲线 a 为纯  $V_2O_5$ (信号为  $V^{4+}$ , 中非化学剂量的  $V^{4+}$  信号), 增益  $8.0 \times 10^4$ ; 曲线 b 为 Fe/ $V_2O_5$  电池放电阴极产物, 增益  $6.0 \times 10^3$ ; 曲线 c 为 Cu/ $V_2O_5$  电池放电阴极产物, 增益  $4.0 \times 10^3$

池,在同样充、放电循环条件下可进行100次周期的循环;电池依然具有良好的性能<sup>[4]</sup>。我们还采用了 Zn/Zn 蒙脱石/ $V_2O_5$  电池结构,在外加电源强行放电条件下(放电电流100 $\mu$ A,放电时间10h),在蒙脱石和  $V_2O_5$  阴极的接触界面的 Zn 蒙脱石一侧,附着了一层灰黑色的金属沉积物,该沉积物层的 XRD 分析结果见图4。图4中标M的为蒙脱石衬底 XRD 峰,标 Zn 为沉积物的 XRD 峰。

### 5. 其它实验与结果

我们曾用扫描电子显微镜(SEM)方法对  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  二价离子对  $V_2O_5$  的插入进行了研究,证实了在M/M蒙脱石/ $V_2O_5$ (M = Mg, Zn) 电池放电后,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  离子经蒙脱石迁移插入进  $V_2O_5$  阴极<sup>[2]</sup>,我们又用该方法对 Fe/Fe 蒙脱石/ $V_2O_5$  电池放电前后的  $V_2O_5$  阴极进行了研究(实验仪器及方法与文献[5]相同),发现放电后的  $V_2O_5$  阴极中 Fe 成份的存在,其结果示于图5中。为了弄清迁移离子的价态,我们进一步对 Fe/Fe 蒙脱石/ $V_2O_5$  和 Cu/Cu 蒙脱石/ $V_2O_5$  电池放电后的  $V_2O_5$  阴极产物进行了 ESR (电子自旋共振)研究,ESR 实验在 BRUKER ER200D-SRC-10/12 电子自旋共振仪上进行,X波段。实验结果见图6。

## 三、讨 论

### 1. 蒙脱石固体电解质的高价阳离子迁移

由于蒙脱石层间水的高度离解性<sup>[11]</sup>,无论何种阳离子型蒙脱石都不可避免地伴有  $H^+$  电导,且一般情况下,  $H^+$  的迁移电导率远大于层间金属阳离子的电导<sup>[11]</sup>。我们对多种蒙脱石电解质样品的交、直流电导测量表明,一般直流电导比相应的交流电导低了一个数量级以上,这种交、直流电导的差别可随样品改型处理的条件而变化。即使在相同改型条件下,不同离子交换特性和化学特性的不同,也产生不同离子交换的样品电导率大的差别。蒙脱石交、直流电导的差别,一方面可能来源于直流测量中测量电极非完全可逆造成的极化损失;另一方面,我们认为这种差别主要是反映了蒙脱石中不同离子的迁移结果,即交流电导主要反映蒙脱石中  $H^+$  的迁移,而直流测量则只反映了与测量电极提供的阳离子相对应的迁移电导率。因为在交流测量时,所测电导为蒙脱石中所有可迁移离子的贡献,在本文样品的制备条件下,这些离子主要为  $H^+$  和被交换进蒙脱石中的高价阳离子(如  $Mg^{2+}$ , 对 Mg 蒙脱石和  $Zn^{2+}$  对 Zn 蒙脱石等)。由于  $H^+$  对电导率贡献远大于高价阳离子的贡献,所以交流电导率主要表征了  $H^+$  的贡献。在直流测量时,由于采用对改型蒙脱石为可逆的测量电极,测量中只能提供与之相对应的离子源(如用 Mg 电极则只能提供  $Mg^{2+}$  离子,其它类推),经一定测量时间达平衡状态时(这对应于图2极化曲线的平台),由于蒙脱石中  $H^+$  没有测量的离子源,此时在蒙脱石中按外场方向形成一定的离子浓差分布并不参与迁移,所以该直流电导率反映了与测量电极相应阳离子的迁移能力。因为图2的极化曲线不存在电极极化区<sup>[12]</sup>,它造成的电导损失可以忽略,所以交、直流电导率的差别就反映了蒙脱石中两种不同离子即  $H^+$  和高价阳离子迁移电导的差别。从表2的蒙脱石交、直流导电激活能可见,直流激活能明显大于交流激活能,这种差别与电导率差别的含义一样,它反映了蒙脱石中不同离子的导电激活能。交流激活能主要反映  $H^+$  的,直流激

活能则为相应测量电极阳离子的激活能。这与蒙脱石层间高价阳离子与层骨架具有强的库仑相互作用势,迁移时必须克服大的跃迁势垒,导致大的导电激活能这一事实相一致。

蒙脱石固体电解质的高价阳离子迁移进一步被许多实验事实所证实。电化学研究的结果表明,以蒙脱石为固体电解质组装的固态电池,可以获得与理论计算值很接近的开路电压数据,这充分证明相应阳极阳离子迁移的事实。一大类以蒙脱石为固体电解质的二次固态电池良好的充、放电性能也是与相应电池阳极离子(如  $\text{Mg}^{2+}$  等)在蒙脱石中良好的迁移特性分不开的,它反映了高价阳离子在蒙脱石中的迁移和对阴极材料的可逆插入特性。图 4 的 XRD 结果证实了在  $\text{Zn}/\text{Zn}$  蒙脱石/ $\text{V}_2\text{O}_5$  电池放电后的阴极接触界面沉积物为金属锌,这显然是电池阳极  $\text{Zn}^{2+}$  离子从  $\text{Zn}$  蒙脱石中迁移到  $\text{V}_2\text{O}_5$  界面上沉积的结果,这强有力地直接证明了  $\text{Zn}^{2+}$  离子在蒙脱石中的迁移。SEM 的分析结果为蒙脱石中高价阳离子的迁移提供了直接依据, $\text{V}_2\text{O}_5$  阴极中阳极金属成份的存在是电池阳极离子迁移过蒙脱石固体电解质插入进  $\text{V}_2\text{O}_5$  阴极的结果。尤其是 ESR 实验,从谱的峰形和位置进一步弄清了在蒙脱石中迁移离子的价态。图 6 的 ESR 结果表明,在  $\text{Cu}/\text{V}_2\text{O}_5$  电池的阴极放电产物中明显出现了  $\text{Cu}^{2+}$  离子的四组份分裂的超精细结构谱,( $\text{Cu}^+$  离子为抗磁离子,无 ESR 信号)这反映了在  $\text{Cu}$  蒙脱石中  $\text{Cu}^{2+}$  离子的迁移。图 6 曲线  $\text{bFe}/\text{V}_2\text{O}_5$  电池的阴极放电产物 ESR 谱中,在  $9 \sim 2.0$  附近出现了一展宽的信号(如图中虚线所示),由于  $\text{Fe}^{2+}$  离子的自旋-晶格弛豫时间极短,室温下观察不到它的 ESR 信号,因此,可以认为该信号反映了  $\text{Fe}^{3+}$  离子的 ESR 信号,这也是  $\text{Fe}^{3+}$  离子通过  $\text{Fe}$  蒙脱石迁移进入  $\text{V}_2\text{O}_5$  阴极的结果。上述各种实验和分析结果都得出一致的结论,在蒙脱石固体电解质中高价阳离子是可以迁移的,其迁移电导率也是相当可观的(最高的可达  $10^{-4}(\Omega\text{cm})^{-1}$ )。

## 2. 蒙脱石结构与高价阳离子迁移

蒙脱石层间高价阳离子的可迁移性主要决定于蒙脱石开放的层状结构和层间水的屏蔽性。通常情况下,蒙脱石层间水分子构成的类液态介质对层骨架势垒有很大的削弱,起到了良好的屏蔽作用,有利于层间阳离子的迁移。从实验所测得的蒙脱石离子导电激活能(见表 3)与层间水分子层数的关系,可以画出在外电场作用下,蒙脱石层间势场分布势垒高度的示意图。图 7 曲线 *a* 表示没有层间水时,层间阳离子与骨架紧密结合造成的迁移势垒高度,以此时导电激活能数据  $\epsilon_a = 0.69\text{eV}$  表示。层间一层水的屏蔽作用(虚线 *a'* 表示),使势垒削弱一半以上,如曲线 *b* 所示,两层水的屏蔽(虚线 *b'* 所示)层间势垒进一步削弱(见图 7 曲线 *c*),层间的阳离子随着水屏蔽层的增厚,迁移所需克服的势垒随之减小。这种良好的屏蔽作用,造成层间弱勢场的环境,使层间高价阳离子能够迁移。

另一方面,蒙脱石开放的层状结构其空旷的层间空间约为  $6\text{\AA}$ ,使得层间水化态的阳离子都可以在层间迁移,这种结构特点决定的离子迁移不具有选择性,但由于层间不同阳离子与层间水的结合能及水化能力的差别,造成对层间水的含量和离解性不同的影响,导致了不同层间阳离子可观察到的迁移电导率的差别,蒙脱石层间高价阳离子一般处于稳定的位点上,在具有最低能量的势陷中,由于它高的电价和骨架负电荷具有强的库仑相互作用而难于迁移。但是,下述原因使得它们能易于迁移。第一,层间水分子( $\text{H}^+$ )的强烈运动,造成对层间势场不停地扰动,使得层间阳离子并不总在稳定的能陷位点上而变得易

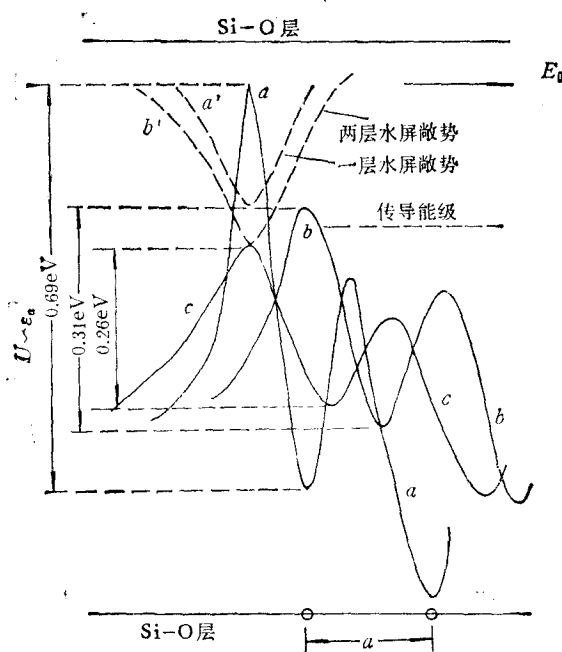


图7 层间水对蒙脱石固体电解质层间势场屏蔽作用示意图

曲线 *a* 为无层间水, 曲线 *b* 为一层水, 曲线 *c* 为两层水时势场的分布

动或处于易动的亚稳态位置; 第二, 层间高价阳离子在层间分布的高度无序性(这种无序性来源于蒙脱石同晶置换的无规性, 因而造成吸附层间阳离子的层骨架负电荷空位的无序性), 这种无序分布使得层间一个无规势场的产生, 阳离子有更多的处于易动的亚稳态位置的几率, 造成浅势垒迁移通道网络。实验所测的蒙脱石  $d(001)$  衍射线消失相(此时反映了蒙脱石层间和层骨架的特性, 而在  $d(001) = 0.96\text{nm}$  相时, 层骨架已发生局部破坏)的离子导电激活能为  $0.23\text{eV}$ (见表3)比所有情况下的激活能都低, 这很好地说明了蒙脱石层间阳离子分布的无规特性在层间水基本除去后, 通过和层骨架的相互作用而显现出来, 造就了一个低势垒的离子迁移通道。

- 1 YU Wen-hai, ZHU Bin, and ZHENG Qing, in "Materials for Solid State Batteries", ed. by B. V. Chowdari and R. Radhakishna, World Scientific Publishing Singapore, (1986), p. 481.
- 2 WANG Da-zhi, YU Wen-hai, YUAN Wang-zhi and ZHU Bin, *ibid.*, p. 461.
- 3 朱 斌, 薛立新, 王大志, 俞文海, 无机材料学报, **2**(1987), 176.
- 4 ZHU Bin, YU Wen-hai and WANG Da-zhi, "Zn-Mont. Solid Electrolyte and Secondary Batteries of Zn/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> O<sub>13</sub>" had been reported in "6th International Meeting on Solid State Ionics", Sep. 6-11, (1987), Garmisch Partenkirchen, Germany.
- 5 YU Wen-hai, WANG Da-zhi, ZU Bin, WANG Shen-jun and XUE Li-xing, *Solid State Comm.*, **61**(1987), 271.
- 6 YU Wen-hai, WANG Da-zhi, ZU Bin and ZHOU GUI-en, *Solid State Comm.*, **63**(1987), 1041.
- 7 王大志, 朱 斌, 周贵恩, 俞文海, "蒙脱石的结构和电导性能", 硅酸盐学报待发表.
- 8 王大志, 朱 斌, 周贵恩, 俞文海, 物理学报, **36**(1987), 1004.
- 9 朱 斌, 王大志, 袁望治, 贾新德, 俞文海, 中国科学技术大学学报, **17**(1987), 261.
- 10 LIN Feng-liang, XUE Li-xing, ZHU Bin, WANG Da-zhi, YU Wen-hai, "Rechargeable Solid State Zn/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Batteries" as ref. 4.

- 11 J. J. Fripiat *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 69(1965), 2185.  
12 P. 哈根穆勒等著, 固体电解质, 陈立泉等译, 科学出版社, (1984), 248 页.

## CONDUCTANCE OF HIGH-VALENCE IONS IN MONTMORILLONITE SOLID ELECTROLYTES

ZHU BIN    WANG DA-ZHI    YU WEN-HAI  
(*University of Science and Technology of China, Hefei*)

### ABSTRACT

Conductance of high-valence ions in montmorillonite solid electrolyte was investigated with various chemical and physical ways, in particular, by the methods of electrical property measurment and electrochemistry. The results show that montmorillonite is a practical and promising solid electrolyte material. Some mechanisms on migration for high-valence ions in montmorillonite are discussed.