

含碳 $\text{Na}-\beta(\beta'')-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的导电性能

薛荣坚 陈立泉

(中国科学院物理研究所)

1984年8月10日收到

提 要

本文研究了含碳 (1—10)wt% 的 $\text{Na}-\beta(\beta'')-\text{Al}_2\text{O}_3$, 指出含碳 6wt% 以下仍是良好的快离子导体, 而且由于混入了碳, 离子电导率比纯的 $\text{Na}-\beta(\beta'')-\text{Al}_2\text{O}_3$ 提高一到两个数量级. 样品的体电阻, 晶界电阻, 双电层电容及其漏电阻等参量都随含碳量的不同而变化. 文中详细地讨论了碳的影响. 在 -40°C 到 80°C 温度范围测量了纯样品与含碳样品的电导温度特性, 指出含碳的 $\text{Na}-\beta(\beta'')-\text{Al}_2\text{O}_3$ 是做双电层电容器的良好材料.

虽然离子导体母相中掺入绝缘的第二相材料使离子电导数量级增加的报道很多^[1,2], 但掺入电子导电的第二相材料对母相离子电导的影响却研究得很少. 我们选用属于半金属的碳作为电子导电的第二相材料, 几乎是纯的离子导电的 $\text{Na}-\beta(\beta'')-\text{Al}_2\text{O}_3$ 作离子导体母相, 研究混合材料的电导性能及其与电极界面的特性.

一、实 验

采用的母相离子导体是我们实验室制备的¹⁾ $\text{Na}-\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Na}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的混合物, 简写作 $\text{Na}-\beta(\beta'')-\text{Al}_2\text{O}_3$. 第二相材料选用活性碳. 把母相与第二相材料按一定比例(重量比)混合研磨成均匀的细粉, 装入内径 15mm 的聚四氟乙烯套, 套两端用不锈钢垫块和压杆封口, 再放入与它的外径适配的钢模, 以 $7\text{t}/\text{cm}^2$ 的压力压成厚 0.6—1.6 mm 的圆片. 退出压杆和垫块后把碳或不锈钢电极压入套中, 再在电极片外边轻压入银或铜引出电极, 构成一个样品居中, 两边是闭锁电极, 外面是聚四氟乙烯套保护的测试样. 把试样装在带弹簧的测试盒或螺丝顶紧的测试架上进行测量. 室温和 -40°C 到 80°C 的阻抗谱测量是用 5204 锁相分析仪在频率为 0.9Hz 到 200kHz 的范围内完成的²⁾. 测试方法和仪器设备文献[3]已有报道. 测试的全部图谱也将另文报道. 室温下还用同一个带不锈钢电极的含碳样品(含碳 5wt%), 分别在特制的夹具里保持压力 ($400\text{kg}/\text{cm}^2$) 和释放压力 (1atm) 的条件下测量了阻抗谱. 为了扩展频率, 我们还用 1174 频率响应分析仪在 0.01Hz 到 1 MHz 的范围测量了含碳 2wt% 的样品的阻抗谱. 在室温和 40°C 用 3 V 恒压源对全部样品进行了极化测量, 以估计样品的电子电导. 实验表明含碳 1—6wt% 样品的电子电导比总电导小两个数量级, 这些样品仍属离子导电. 含碳 7—10wt% 的样品电子电导与总电

1) 肖超亮同志制备, 资料暂存档.

2) 天津大学物理系武珊同志参加了测试.

导数量级相当. 这些材料的导电性质须另外研究, 本文不予论述. 为了方便, 我们按不同含碳量的顺序编号的样品称为 C0, C1, C2, C3, C4, C5, C6, C5 为用不锈钢电极的样品.

二、结果和讨论

图 1 给出了扩展频率的阻抗谱. 它与锁相分析仪测量的阻抗谱的一部分重合, 因而可以用这个谱作为代表来分析含碳量低于 6wt% 的样品的阻抗特性. 图 1 所示阻抗谱形态可以用图 2 的等效线路来代表它. R_b 是体电阻, R_i 是晶界电阻, C_i 是晶界电容, C_d 是电极/电解质界面的双电层电容, R_l 是 C_d 的漏电阻. 由 C 5' 样品保持和释放压力的阻抗谱, 可以得到 R_i 的值在 $400\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力下比 1atm 下小一半, 可见加压能显著增加样品的电导. 我们采用聚四氟乙烯套保护样品, 压制样品时, 为了防止保护套变形, 不能施加太大的压力, 形成较大的晶界电阻, 这就是我们测量的电导值偏小的原因.

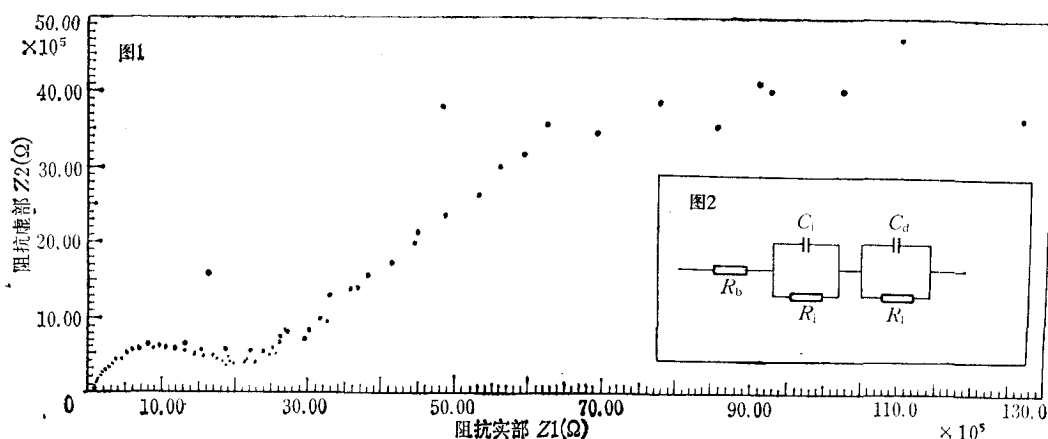


图 3 给出环境温度下 (16°C) 由阻抗谱获得的晶界电导 σ_i , 体电导 σ_b 随含碳量的变化. 为了说明图 3 的变化, 我们可以设想图 2 的 R_b 是母相的体电阻 R_{bm} 与第二相阻碍母相离子迁移通道的电阻 R_{bs} 串联的结果, 即 $R_b = R_{bm} + R_{bs}$. 图 2 的 R_i 是母相晶粒间界电阻 R_{im} 与母相和第二相晶粒间界电阻 R_{is} 并联的结果, 即 $R_i = R_{im}R_{is}/(R_{im} + R_{is})$. 由于第二相是被母相隔离均匀分散在样品中, 其自身的电阻在测量中毫无意义, 故不予考虑. 上面的并联关系式意味着引入第二相能使样品总的晶界电阻减小, 而且当 $R_{is} \ll R_{im}$ 时, 样品的 $R_i \simeq R_{is}$, 晶界电阻由二相与母相间的晶界电阻决定. 含碳量增加, 母相与二相的界面面积增加, 致使 R_{is} 减小, σ_i 增加. 最近 phipps 等人^[4]实际测定了 $\text{LiI}-\text{SiO}_2$ 两相界面的电导, 指出母相与二相界面有极好的传导性质, 它的电导率前因子比 LiI 母相的体电导的大两到三个数量级. 可见, 就增加母相与二相界面的电导而言, 半金属或绝缘体作为第二相并没有什么差别. 第二相材料也许可以扩展到金属, 半导体和另一种离子导体.

关于引入第二相对母相体电导的影响,至今尚未见报道. 我们的实验结果(图3)表

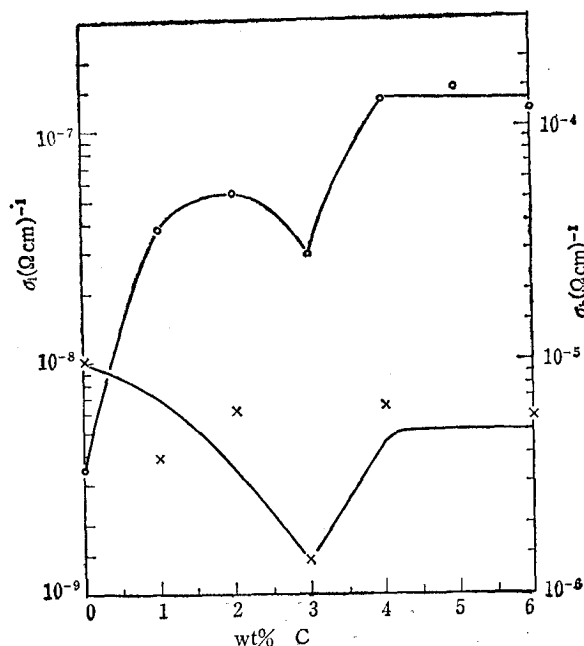


图 3

○为 σ_i ; ×为 σ_b .

明,由于碳的掺入,样品总的体电阻增加了,这和我们已经提到的 R_{bm} 与 R_{bs} 相串联的设想是吻合的. 与 R_{bm} 相比, R_b 只是倍数增加,而 R_i 却比 R_{im} 小几个数量级,所以只测量样品总电导无法觉察 R_{bs} 存在. 这也许是许多作者未涉及这个量的原因.

含碳量为 3wt% 时,图3的电导率出现异常. 类似的现象在我们用直流方法^[6]测试的另一组 Na- $\beta(\beta'')$ - Al_2O_3 样品中也出现过^[9]. 这组样品所用的第二相材料和电极材料以及各个含碳量都与前面提到的一致,不同的是样品和电极整体加压密封,估计实际施加给样品的压力小于前面的样品. 把这组样品作为电容器来测试,其等效串联电阻代表样品的总电阻. 由于界面电阻

远大于体电阻,故总电阻也就近似代表界面电阻,界面电导在含碳量为 2wt% 处出现和图3相同的异常. 另外,这组样品的双电层电容和漏电阻也在 2wt% 的含碳量处有异常,其变化规律和图4相同. 这个现象后面将讨论.

用两种不同的方法研究同一类样品得到相同的变化规律,使我们可对此提出进一步的设想. 均匀分散在离子导体母相中的第二相颗粒一部分恰好阻塞离子迁移通道口,使离子不易逸出通道. 另一部分则与母相形成单纯的二相界面,离子容易通过这样的异相界面. 引入第二相后的体电导小于纯样品的体电导这一实验结果(图3),证明了阻塞效应的存在. 阻塞的程度应该和母相离子的通道尺寸、第二相颗粒的尺寸和样品的致密度以及第二相均匀分散的程度有关. 当这些因素确定之后,可能存在一个最佳阻塞的含碳量. 任意改变其中的一个因素都会使这个最佳值发生变化. 上面提到的两批样品,尽管材料相同,但由于制备工艺的不同,最佳阻塞含碳量也就有差别. 在最佳阻塞含碳量的样品中,起阻塞作用的碳粒必然居多,形成异相界面的碳粒就相对减少,因而异相界面也相对减少,这样就出现了图3的 σ_b 和 σ_i 在含碳量为 3wt% 时下跌的现象. 同理用直流法测试的另一组样品在含碳量为 2wt% 时电导率有下跌现象. 这就是说由于条件不同出现这种异常现象的含碳量也就不同,但异常现象的存在应该是个规律. 引进最佳阻塞的概念可以说明我们的实验结果,但对于阻塞的微观过程和依赖的条件仍有待于今后进一步研

1) 信赢,天津大学物理系毕业论文,(1983).

究和证实。

图 3 表明,含碳量增加到 4wt% 以上,阻塞离子迁移通道的含碳量不再增加,净增的碳全部用来形成异相界面,使 σ_i 猛增到一个新的水平。

如前所述,用碳作为第二相材料和用绝缘体作为第二相材料有许多类似之处,但是它们在电极/电解质界面处的性质却大不相同。这是因为碳是电子导体而且比表面积大(活性碳)。分散在 $\beta(\beta'')\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的碳与碳电极接触相当于碳电极以不规则的曲面和电解质接触,大大增加了电极/电解质界面的有效面积使 C_d 显著增大。Martynov 等人^[5]指出,电极中的自由电子会以波的形式通过界面往电解质中渗透。我们可以设想,分散在母相中的碳粒能够接受这种渗透电子波,这样在界面处就有电子泄漏电流,可用漏电阻 R_l 来表示这种性质。一般来说,含碳量增加, R_l 应减小。

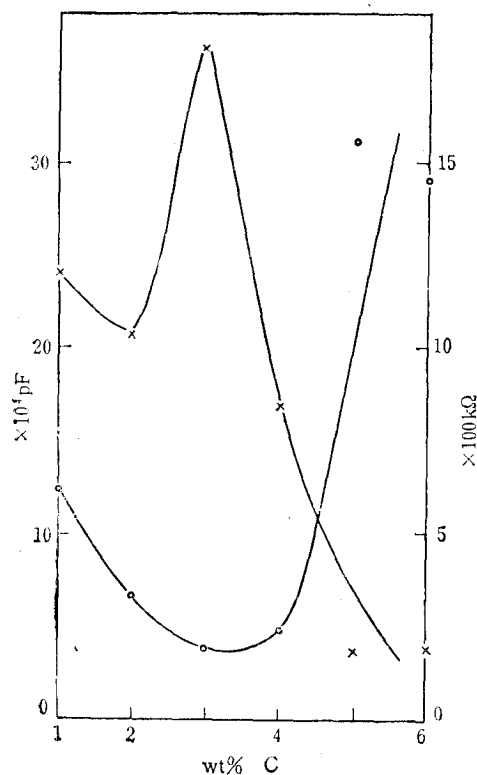


图 4

×为 R_l ; o为 C_d

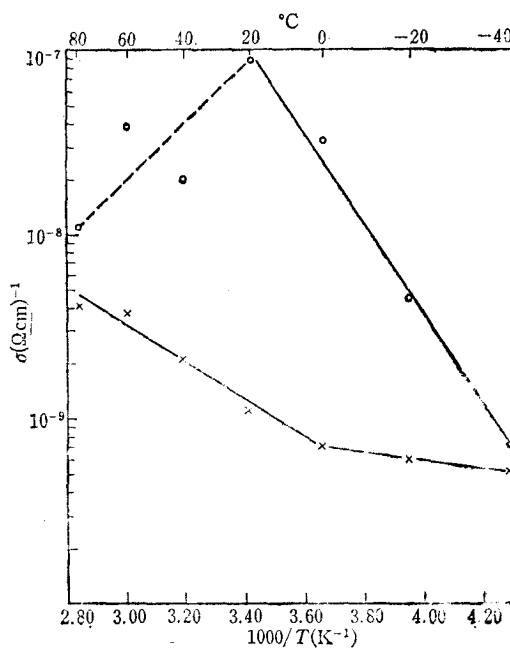


图 5

o为 C_4 ; ×为 C_0

图 4 是在频率为 0.9Hz 由阻抗谱计算得到的 C_d 和 R_l 的值随含碳量的变化。其变化规律和前面提到的另一组样品的双电层电容,漏电阻随含碳量的变化类似。当含碳量为 3wt% 时, C_d 和 R_l 的变化异常也可以用 σ_i 和 σ_o 在这个含碳量的异常变化来说明。当阻塞离子迁移通道的含碳量增加时,形成异相界面的含碳量相对减少,能与电极接触的碳粒和分散在母相中接近电极处的碳粒自然也相应减少,这就导致了 C_d 的极小值和 R_l 的极大值。因为实测的 C_d 值应该是电极/电解质界面双层电容和电解质内许多晶界和异相界面电容复杂串联并联的结果,所以可用串并联来说明图 4 的变化。当串联占优势时, C_d 值

减小, R_1 值增大. 随着含碳量增加, 分散的碳粒接触的机会增多, 并联逐渐占优势, C_d 值增大, R_1 值变小.

图 5 是样品 C9 和 C4 在氮气氛中的电导对数随温度倒数的变化. 测量是先把样品冷却, 然后升温到预定的平衡温度进行的, 因此 0°C 和 20°C 出现的转折很可能和样品吸附水份或气体在升温过程中释放有关.

我们的研究表明, 含有适当碳量的 $\text{Na-}\beta(\beta'')\text{-Al}_2\text{O}_3$ 像其他含有绝缘体的离子导体一样, 离子电导比纯的母相有数量级的提高. 这为二相材料的研究又开拓了视野. 另一方面碳作为第二相能有效地改变界面状况, 使界面双电层电容显著增加, 有可能成为制作双电层电容器的良好材料. 全固态的双电层电容器有容量大和便于集成化的优点, 可作为固态微电源^[7]或组成其他固态离子器件.

联邦德国马克斯-普朗克 (MAX-PLANCK) 协会固体研究所的 W. Wepper 博士访问我们实验室时曾对这项工作提过建议, 特此致谢.

参 考 文 献

- [1] C. C. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, **120**(1973), 1289.
- [2] 陈立泉等, 科学通报, **26**(1981), 79.
- [3] 赵世富, 物理, 待发表.
- [4] J. B. Phipps and D. H. Whitmore, *Solid State Ionics*, **9** and **10** (1983), 123.
- [5] G. A. Martynov and R. R. Sdem, *Electrical Double Layer at a Metal-Dilute Electrolyte Solution Interface*. p. 130—131 (Lecture Notes in Chemistry, Springer-Verlag, 1983).
- [6] 薛荣坚、信毓, 物理, **13**(1984), 169.
- [7] S. Sekido, *Solid state ionics* **9** and **10** (1983), 777.

CONDUCTION CHARACTERISTICS OF $\text{Na-}\beta(\beta'')\text{-Al}_2\text{O}_3$ CONTAINING FINE CARBON PARTICLES

XUE RONG-JIAN CHEN LI-QUAN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The conduction characteristics of $\text{Na-}\beta(\beta'')\text{-Al}_2\text{O}_3$ containing (1—10 wt%) fine carbon particles have been investigated. The study shows that the samples containing less than 6 wt% of carbon are still fast ionic conductors and their conductivity is one to two orders of magnitude higher than that of pure $\text{Na-}\beta(\beta'')\text{-Al}_2\text{O}_3$. The electrical parameters of the samples, such as the bulk resistance, grain boundary resistance, double layer capacitance and leakage current resistance vary with content of carbon. These influences of carbon have been discussed here in some detail. The measurement of conductivity in temperature range from -40°C to 80°C shows that $\text{Na-}\beta(\beta'')\text{-Al}_2\text{O}_3$ containing less than 6 wt% of carbon are good materials for making double layer capacitor.