

# 多晶 $\beta$ 氧化铝固体电解质的电导及激活能的测定\*

李香庭 余柏钦  
(中国科学院上海硅酸盐研究所)

$\beta$  氧化铝<sup>1)</sup>( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 9-11\text{Al}_2\text{O}_3$ )是近十年来发展起来的一种快离子导体<sup>2)</sup>材料, 300°C 的电导率达到  $0.1-0.3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 钠离子迁移数接近于 1, 电子电导可以忽略, 可用作钠硫电池、钠卤素电池或电解制钠的固体电解质隔膜。从 1966 年美国福特公司 Kummer<sup>[1-2]</sup> 等人报道这种材料以来, 许多国家都相继进行了研究。对多晶  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  的导电模型和测试方法已进行了许多研究<sup>[3-7]</sup>。

近几年来, 我们对  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  多晶材料的电导测试方法进行了一些探讨, 并测定了若干片状和管状试样的电导和电导激活能, 本文将报道我们的实验方法和所得的部分实验结果。

## 一、测量方法

文献中关于  $\beta$  氧化铝单晶和多晶材料电导测试, 曾经有过较多的报道, 对电极选择、测量技术、频率的依赖关系和等效电路的讨论等都进行过研究和评价, 但由于  $\beta$  氧化铝电导率的测定结果与测试方法和测试条件有直接关系, 因此文献上所报道的测量结果不完全一致。所以我们首先对测试方法和条件进行了认真的分析和选择。

对片状样品和管状样品, 我们均采用了伏安法进行测试 (测量装置及测量线路见图 1, 2), 对管状样品也采用交流电桥进行测量, 但在我们的测量条件下, 电桥法和伏安法所获得的结果一致, 故本文主要叙述伏安法的实验装置

物理

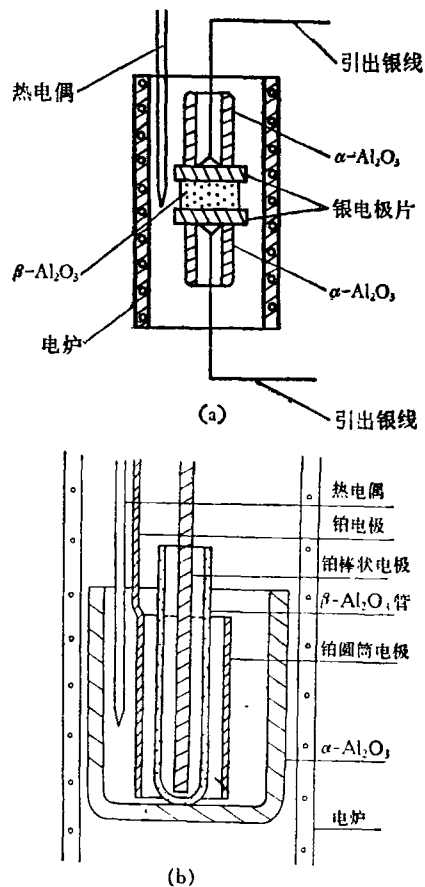


图 1 片状(a)及管状(b)样品电阻率测量装置

和测试结果。

对于片状样品选用了银电极或有钠离子源

\* 1979 年 5 月 21 日收到。

1) 本文专指  $\beta$  氧化铝。

2) 快离子导体 (Fast Ionic Conductor) 也称为超离子导体 (Superionic Conductor), 是一类固体电解质。

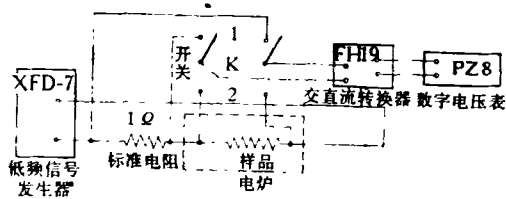


图2 电阻率测量线路图

的熔融盐电极。用银电极进行测量时,由于电极与样品界面的浓差极化效应,所测得的电阻值与频率有如下关系:

$$R = R_{\beta} + Kf^{-\frac{1}{2}}$$

式中  $R_{\beta}$  为样品电阻,  $K$  为常数,  $Kf^{-\frac{1}{2}}$  为极化电阻。测量中还发现,随着测量温度的增加,

$R - \frac{1}{\sqrt{f}}$  作图的直线的斜率也随之减小。在低

温时,测量电阻显著依赖于测量频率  $f$ ,如图3所示。为了克服上述界面极化的影响,将不同

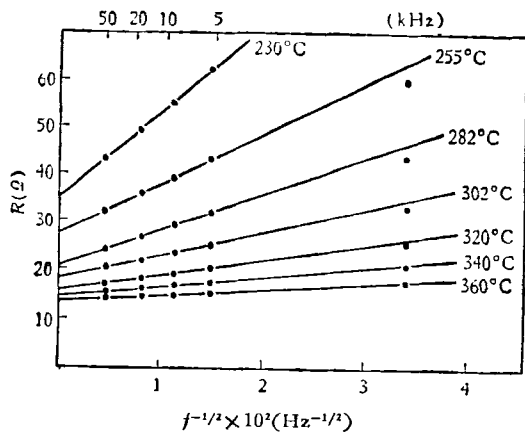
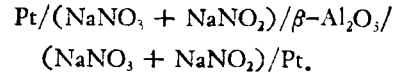


图3 多晶  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  电阻与温度及频率的关系

频率下测得的电阻值用  $R - f^{-\frac{1}{2}}$  作图,外推到频率  $f \rightarrow \infty$  时的  $R$  值,即为样品电阻值  $R_{\beta}$ 。在测量中还必须考虑测量电流的大小,因为它对界面极化有明显的影响。我们在测量  $\text{Na}/\beta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Na}$  系统时选择的标准测量电流  $I_{\text{标}} = 100\text{mA}$ 。对  $\text{Ag}/\beta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$  系统进行测量时,选取  $I_{\text{标}} = 10\text{mA}$ 。

对于管状  $\beta$  氧化铝样品,选用含有钠离子的熔融盐电极,如  $\text{NaNO}_3$  (熔点为  $308^\circ\text{C}$ ),或克分子比为 1:1 的  $(\text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2)$  (熔点为  $226^\circ\text{C}$ ) 电极。测量电池可表示为



从钠盐引出的测量电极用铂作成,外电极为筒状,内电极为棒状。为增加引出电极的有效表面积以克服极化,铂电极表面镀上一层铂黑。这种形状的铂电极之间电场分布均匀,电力线呈径向对称,测量电导时套于中心棒状电极的整个  $\beta$  氧化铝管均处在均匀电场中,于是减小测量误差。

电导激活能  $E$  是表征快离子导体特性的一个重要物理量,其表示式为  $\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$

或  $\lg(\sigma T) = \lg\sigma_0 - \frac{E}{2.303RT}$ ,可从  $\lg(\sigma T) -$

$\frac{1}{T}$  作图的斜率直接求出  $E$ 。式中  $\sigma$  为电导率,

$\sigma_0$  为常数,  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度。

测量时首先由交流信号发生器产生一个标准电流(例如,  $I_{\text{标}} = 100\text{mA}$ ),该电流是通过图2开关  $K$  掷向 1,测量标准交流电阻(如  $1\Omega$ )两端电压得出。为了提高测量精度,将标准电阻两端交流电压经过 FH19 转换成直流电压,再用高精度直流数字电压表测量,标准电流调好后,将开关  $K$  掷向 2 测量样品两端电压  $V$  而计算出试样电阻率(或电导率)。

用上述方法对片状样品和管状样品分别在  $20\text{--}500^\circ\text{C}$  和  $260\text{--}450^\circ\text{C}$  进行了测量,测量频率  $2\text{--}10\text{kHz}$  范围。由于管状样品在大于  $260^\circ\text{C}$  时的电阻约为  $10^{-1}\text{--}10^{-2}\Omega$ ,因此必须考虑消除接触电阻和外界信号干扰。我们采用了两次测量消除法,即首先测量系统总电阻值  $R_T$ ,

$$R_T = R_{\beta} + R_C + R_S - R' \quad (1)$$

然后,将样品从中心铂电极取下,放入铂电极外的钠盐内(这样可以保持钠盐高度不变),进行第二次测量得

$$R = R_S + R_C \quad (2)$$

式中  $R_T$  为某一温度下的总电阻,  $R_{\beta}$  为  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  电阻,  $R_C$  为接触电阻,  $R_S$  为铂电极之间的钠盐电阻,  $R'$  为  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  管壁厚所排开钠盐的电阻,称为修正电阻,  $R' = \frac{R_S}{8.6} l$ ,  $8.6$  为铂电极之

间的距离,  $l$  为  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  壁厚. (1) - (2) 得

$$R_\beta = R_T - R_0 + R'. \quad (3)$$

这种方法可以消除铂电极和熔盐间的接触电阻和系统的固有误差. 为了消除或减小熔盐与试样间的接触电阻, 要在系统达到给定温度下保温半小时以上再进行测量, 这样可以使样品与熔盐间有较好的润湿.

为了消除外界杂散信号干扰, 要尽量减短连结线路和使用屏蔽线, 保证输入到交直流转换器的信号为正弦波, 以及在测量时需切断电炉和恒温控制器电源, 以减小干扰. 采取以上措施后, 测量值有满意的重复性, 最大误差可以控制在  $\Delta\rho < \pm 0.5\Omega \cdot \text{cm}$ .

## 二、测量结果

### 1. 片状样品的测量

在一定温度下, 由  $R-f^{-1}$  作图外推到  $f \rightarrow \infty$  求得样品电阻值后, 按照  $\rho = R \frac{S}{l}$  计算该温度

下的电阻率  $\rho$ .  $S$  为片状样品表面积,  $l$  为厚度. 图 4 给出  $\text{EL}_3(4)$  ( $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 + \beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 样品在 20—500°C 温度范围内的电阻率及高温 ( $> 250^\circ\text{C}$ ) 激活能  $E$  的测量结果 (用银电极测量). 高于 250°C 的电导激活能  $E = 0.17\text{eV}$ . 从图 4 中可以看出约 250°C 处有一个转折点.

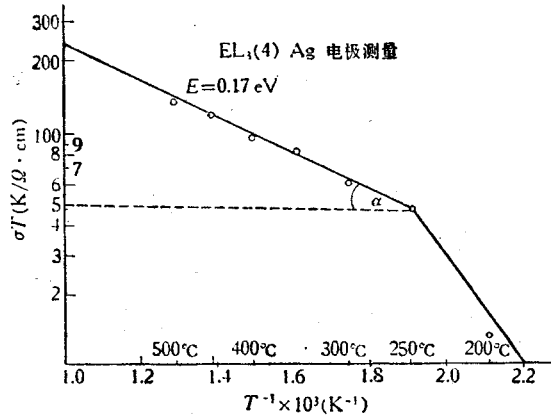


图 4  $\text{EL}_3(4)$  样品  $\lg(\sigma T) - \frac{1}{T}$  作图 ( $E = 0.17\text{eV}$ )

### 2. 管状样品的电阻率测量

管状样品电阻率的计算公式推导如下:

设  $D_1$  和  $D_2$  分别为  $\beta$  氧化铝管的内、外径,  $H$  为样品浸入钠盐电极中的高度, 管底视为厚度  $L$  的平底. 显然, 管底与管壁在电阻测量时相当于一个并联电路, 总电阻

$$R = \frac{R_b R_w}{R_b + R_w}, \quad (4)$$

式中  $R_b$  和  $R_w$  分别为管底与管壁电阻.

$$R_b = 4\rho L / \pi D_1^2, \quad (5)$$

$$R_w = \int_{D_1/2}^{D_2/2} \rho \frac{dx}{2\pi x H} = \frac{\rho}{2\pi H} \ln \frac{D_2}{D_1}. \quad (6)$$

将(5)和(6)式代入(4)式整理得

表 1 各种来源样品的电阻率(350°C)与电导激活能

样品名称	相组成	添加剂(%)	电阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	激活能 (eV)	备注
装车用 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.5MgO	7—10	0.25	6 千瓦钠硫电池试验车所用 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管抽测数据
纯 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	无	20—21	0.26	
$D_{1-1-1}$	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.7Li <sub>2</sub> O	~5	0.17	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 也是一种多铝酸盐, 组成为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{--}7\text{Al}_2\text{O}_3$
75909-3	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.8MgO	—	0.29	
750730-3	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.8MgO	34.9	—	经电池充放电 3020 安时后测量
广州纯 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	无	40.6	—	非代表性样品
广州 3 <sup>#</sup> -14	—	—	11.9	—	
醴陵 79-83-253	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	9.8	—	
郑州 51-A-3	—	—	18.6	—	
$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	—	—	4	0.22	一种新型快离子导体材料

$$\rho = \pi R \left( \frac{D_1^2}{4L} + 2H/\ln \frac{D_2}{D_1} \right) \quad (7)$$

(7) 式为管状样品电阻率计算公式。表 1 为应用上面公式求出的各种来源样品的电阻率和电导激活能。测量条件如下：

频率：5kHz；

温度：350±1℃；

电极：克分子比为 1:1 的 (NaNO<sub>3</sub> + NaNO<sub>2</sub>)，引出铂电极(镀铂黑)。

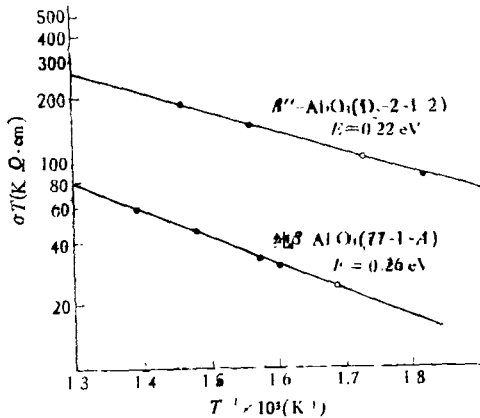


图 5 纯  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及  $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的  $\lg(\sigma T) - \frac{1}{T}$  作图

图 5 为两种不同类型样品电导率与温度的关系,求得纯  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与  $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的激活能分别为 0.26eV 和 0.22eV。

### 三、讨 论

为了分析系统的可靠性,测定了  $\beta$  氧化铝

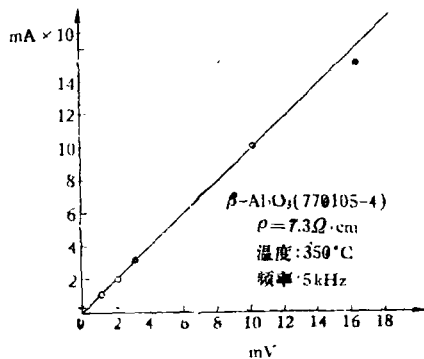


图 6  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的伏-安特性

(770105-4)管在上述测试条件下的伏-安曲线,如图 6 所示.在  $I_{\text{测}}$  为 10—150mA 时,伏安曲线是一条通过原点的直线,即在本文所述测试条件下  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电阻与钠盐电阻之和 ( $R_{\beta} + R_s$ ) 与电压的关系符合欧姆定律,可以认为整个测量系统已克服了极化和外界杂散信号的干扰.我们用克分子比为 1:1 的 (NaNO<sub>3</sub> + NaNO<sub>2</sub>) 融盐为电极,用镀铂黑引出电极,测量频率 2—10kHz, 测量温度 260—450℃ 时,测得的  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和融盐电阻有很好的再现性.用  $R-f^{-1/2}$  作图时为一平行于频率轴的直线(见图 7 和 8),进一步说明了测量系统克服了极化的影响。

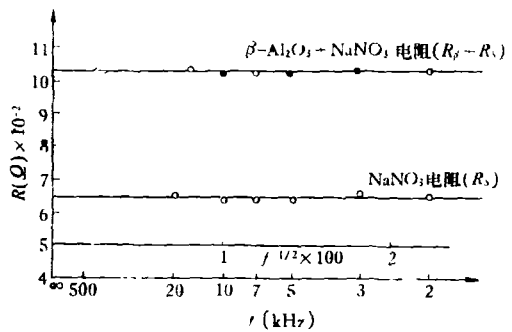


图 7  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及钠盐电阻随频率的变化关系

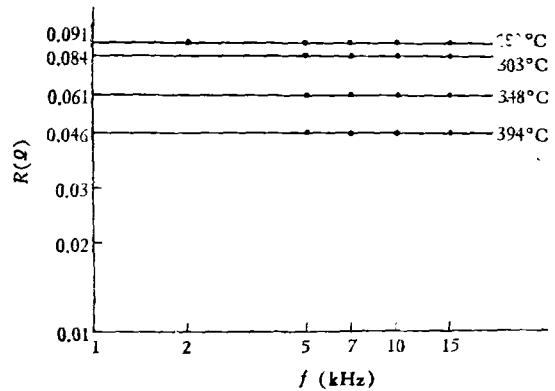


图 8  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在不同温度下的电阻与频率关系

$\beta$  氧化铝多晶体内, Na<sup>+</sup> 不但在晶粒内传导,而且还会沿着晶界或横穿晶界传导. Powers 等人曾经提出的多晶  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 Na<sup>+</sup> 传导模型的等效线路,并根据这个等效线路计算了晶粒内和晶界电阻以及多晶体阻抗与频率的依赖关系(图 9). 在我们的测量条件下,测得  $\lg R - \lg f$  (或  $R-f$ ) 为一一直线关系(见图 8),相当于

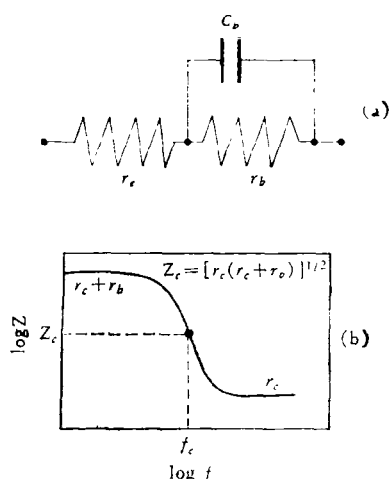


图9 Powers 等的等效线路(a)及其阻抗随频率的变化(b)

图9中的第一个平台(低频阻抗),即  $R = r_c + r_b$ ,  $r_c$  和  $r_b$  分别为晶粒和晶界电阻。Powers 等人测量  $(5P_{1-1})\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  在  $52^\circ\text{C}$  时与图9曲线拐点相应的分隔频率为  $f_c > 10^4\text{Hz}$ , 而  $(6F_{10-2})\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  在  $98.7\text{--}353^\circ\text{C}$  测量温度范围内  $f_c > 10^5\text{Hz}$ , 均大于我们使用的测量频率 ( $2\text{--}10\text{kHz}$ )。另外,由于我们的测量温度较高 ( $260\text{--}400^\circ\text{C}$ ), Powers 等的分隔频率关系式

$$f_c = \frac{1}{2\pi C_b} \left( \frac{1 + \frac{r_c}{r_b}}{r_b r_c} \right)^{\frac{1}{2}}$$

中的  $r_b$ ,  $r_c$  均随温度升高而减小,  $C_b$  一般变化很小, 所以  $f_c$  随温度升高向高频方向移动, 使  $f_c$  大于  $10\text{kHz}$ , 这说明在我们选用的测试

条件下, 测得的电阻为  $\beta$  氧化铝晶粒和晶界电阻之和:  $R_\beta = r_c + r_b$ , 晶界并联电容  $C_b$  相当于开路 ( $\frac{1}{2\pi f C_b} \gg r_b$ ), Powers 等的等效电路简化为图10形式。我们曾经用测得的  $\beta$  氧

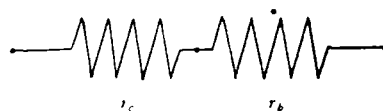


图10 多晶  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  在较低频率 ( $< f_c$ ) 下  $\text{Na}^+$  迁移的等效线路

化铝的电导数据对一个典型的钠硫电池的内阻进行分析, 计算结果与电池放电时的表观内阻符合。

孙成文同志曾参加过本工作。

### 参 考 文 献

- [1] N. Weber, J. T. Kummer, Proc. 21st Ann. Power Sources Conf., 21(1967), 42.
- [2] N. Weber and J. T. Kummer, Soc. Automotive Engineers Paper, No. 670179 (1967).
- [3] A. Imai and M. Harata, Abstract No. 277, Electrochemical Society Extended Abstracts Spring Meeting, Los Angeles California, (1970), 673.
- [4] 西川友三·西田俊彦·勝山 融·宇野哲夫·上井勲, 窯業協會誌, 82-4(1974), 209.
- [5] R. W. Powers and S. P. Mittoff, J. Electrochem. Soc., 122-2 (1975), 226.
- [6] G. C. Farrington, J. Electrochem. Soc., 121-10 (1974), 1314.
- [7] J. N. Kennedy and A. F. Sammells, J. Electrochem. Soc., 119-12 (1972), 1609.

## 电子称重直径自控生长的 $\text{LiNbO}_3$ 单晶体中功率条纹的研究\*

洪静芬 孙政民 杨永顺 闵乃本

(南京大学固体物理研究所)

近年来, 直拉法生长单晶体普遍地采用了电子称重直径自控技术<sup>[1,2]</sup>。然而, 在直径控制良好的晶体中仍然存在一种因功率起伏而产生

的生长条纹(即功率条纹)<sup>[3]</sup>, 这种条纹影响了

\* 1979年3月30日收到。