

极化测量在固体离子学中的应用

薛 荣 坚

(中国科学院物理研究所)

研究快离子导体和混合导体的电学性能是固体离子学的重要任务之一。目前通常采用的方法是交流阻抗谱法、电子电导测量法和运用离子可逆电极的离子电导测量法。完成一次电性能测试，或必须用两种方法进行两次测量，或需要选择可逆的电极系统。本文探讨把极化测量应用于固体离子学。目的在于利用简单的仪器设备和电极系统，通过一次测量能够得到混合导体以及快离子导体的基本电学参数。

一、原 理

把一个样品看成是混合导体，样品两端备上离子闭锁电极，其等效电路如图 1 所示。 R_i 是离子电阻， R_e

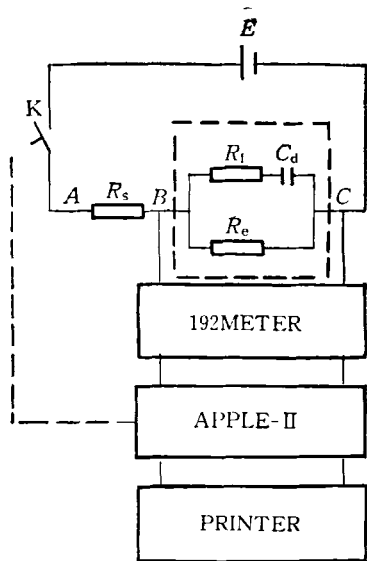


图 1

是电子电阻， C_d 是两电极界面双电层电容的串联值。 R_i 是接入测试线路的标准电阻。 E 为极化电源的电压。合上 K 后在样品两端加电压 U_{BC} 。由于采用了离子闭锁电极，样品中的离子在电场作用下对 C_d 充电，充电电流为

$$i_c = (U_{BC}/R_i)\exp(-t/R_i C_d).$$

漏过 R_e 回到电源的电子电流为 $i_e = U_{BC}/R_e$ ；回路的总电流为 $i_a = U_{AB}/R_s = (E - U_{BC})/R_s$ 。于是有 $i_c =$

$i_a - i_e$ ，亦即

$$\begin{aligned} & (U_{BC}/R_i)\exp(-t/R_i C_d) \\ & = (E - U_{BC})/R_s - U_{BC}/R_e. \end{aligned} \quad (1)$$

当 $t = 0$ 时，就有

$$U_{BC}/R_i = (E - U_{BC})/R_s - U_{BC}/R_e. \quad (2)$$

对于纯离子导体 ($R_e \rightarrow \infty$)，可由 (2) 式直接得到

$$R_i = U_{BC}(0)R_s/[E - U_{BC}(0)]. \quad (3)$$

从 0 到 T 积分 (1) 式，可得到 T 时刻 C_d 贮存的电量：

$$Q_c = ET/R_s - I_1(1/R_s + 1/R_e),$$

其中

$$I_1 = \int_0^T U_{BC} dt.$$

T 时刻打开 K ， C_d 则通过 R_e 与 R_i 的串联电路放电，放电电流 $i_d = V_{BC}/R_e$ (V_{BC} 是放电时样品两端的电压)。

t' 时刻 C_d 放掉的电量为

$$Q_d = I_2/R_e,$$

其中

$$I_2 = \int_T^\infty V_{BC} dt.$$

当 $t' \rightarrow \infty$ 时， T 时刻贮存在 C_d 上的电量应全部放出，于是有 $Q_c(T) = Q_d(\infty)$ ，从而可得到

$$R_e = [I_1(T) + I_2(\infty)]R_s/[ET - I_1(T)]. \quad (4)$$

由实验测得 I_1 和 I_2 后， R_e 即可求得。再将 R_e 代入 (2) 式，就能确定 R_i 。在充电的某个时刻 (例如 T 时刻)，把 (1) 式取对数便可解得 C_d 的表达式，从而求得 C_d 值。

二、实验和结果

实验上不可能有 $t' \rightarrow \infty$ 的情况，因此实验结果只是理论的近似。下面我们将会看到，取不长的 t' 时间，就可使近似结果满足一般要求。图 1 给出了测试仪器的连接框图。用 192 数字电压表取 U_{BC} 和 V_{BC} ，APPLE-II 微处理机完成积分，计算机控制开关 K 的功能。给定程序后，测试自动完成，打印输出计算值和充放电曲线。 K 是与电流放大器连接的干簧继电器的一个触点。取 $R_e = 23.403k\Omega$ (标记 22k)； $R_i = 20.734k\Omega$ (标记 20k)； $C_d = 68 \mu F$ (标称值) 组成等效线路，模拟混合导体。充电 38s，放电 58s，总共经 1.6min 完成测量，得到 $R_e = 23.357k\Omega$ ； $R_i = 21.719k\Omega$ 。与给定值相比，相对误差前者小于 0.2%，后者小于 5%。

另取 $R_0 = 599.020k\Omega$ (标记 620 k), $R_1 = 10.749k\Omega$ (标记 11 k), $C_d = 68\mu F$ 组成等效线路, 模拟“准”离子导体。准字表明 R_0 仅比 R_1 大一个多数量级。分别以 38 s 充电, 58 s 和 98 s 放电测量该线路, 结果表明: 放电时间短, R_0 与 R_1 的误差分别为 25% 和 11%; 放电时间长, 则它们的误差分别为 11% 和 9%。可见随着放电时间的延长, 测量精度提高。这与 $t' \rightarrow \infty$ 时 (4) 式准确成立的条件相吻合。

我们还测量了不同 C_d 值组成的等效线路。结果表明, 当 C_d 值为 2.2 μF 和 0.47 μF 时, 得不到 C_d 的充放电曲线, 因而也就不满足本方法的前提, 测量结果是不可信的。这说明 C_d 值在几微法以下时不适合用本方法测量。但是, 因为固体电解质与闭锁电极界面形成的双电层电容的值都较大, 通常认为是 50—1000 $\mu F/cm^2$ [11], 所以只要选取适当的界面面积, 就能保证测量顺利进行。

我们测量了烧结的 $\beta-Al_2O_3$ 陶瓷片, 通常认为这是一种纯的快离子导体。利用公式 (3) 可得到 $R_1 = 42.521k\Omega$ 。在同样温度下 (16°C), 用 9505 锁相分析仪在 1Hz 到 200 kHz 的频率范围内测量了该样品的阻抗谱, 得到总电阻为 50k Ω 。若以这个值作为样品总的离子电阻的真值, 那么我们测得的 R_1 的误差为 14%。但是, 阻抗谱测量的值与取样电阻值的选取有关, 一般

样品的电阻值与取样电阻越接近测量精度越高, 而我们的实验是在固定取样电阻 (11680 Ω) 的条件下进行的, 实测值必然有一定误差。考虑到这个影响, 将本方法测量的 R_1 值与阻抗谱得到的结果相比, 其真正的误差应小于 14%。该样品采用镀金闭锁电极, 实测的 C_d 值为 278 μF 。用等效线路网络获得的 C_d 值比标称值约大一个数量级, 这是由于电容器厂出厂的标定是在一定的频率下完成的, 而本方法是零频测量。

E 和 R_0 的选择对测量结果也有影响。首先应保证 E 小于样品的分解电压, 本实验选用 E 为 2V。在恒定 E 值的前提下, R_0 越接近 R_1 和 R_0 的并联值, 测量精度就越高。本实验选用的 R_0 为 10k Ω 。对于未知样品, 应选取能获得满意的充、放电曲线 (连续渐变) 的 R_0 。

综上所述, 该方法适用于混合导体的测量, 极限情况下也可用于快离子导体总的离子电导的测量。它的优点是备电极容易, 测试仪器简单、测量迅速。它的缺点是不能区分晶界、本体和界面的性质, 而且样品与电极的界面面积不能太小。

参 考 文 献

[1] W. I. Archer and R. D. Armstrong, in *Electrochemistry*, Vol. 7, Printed in London, (1980), p. 157.

(上接第 278 页)

参 考 文 献

[1] A. Kaldor and R. L. Woodin, *Proc. IEEE*, 70-6 (1982), 565.
 [2] R. H. Hall, *Laser Focus*, Sep. (1982), 57.
 [3] S. Kimel and Speiser, *Chem. Rev.* 77-4 (1977), 437.
 [4] A. Ben-Shaul, Y. Haas, K. L. Kompa, R. D. Levine, *Laser and Chemical Change*, Springer Series in Chem. Phys., (1981), 10.
 [5] *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, Vol. I-V, ed. by C. B. Moore, Academic Press.
 [6] В. Н. Панфилов, Ю. Н. Молин, *Успехи Химии*, 47-6(1978), 967.
 [7] Ф. В. Бункин, *УФН*, 138-1 (1982), 45.

[8] 徐积仁, *物理*, 8-2(1979), 97
 [9] 大山俊之, 荒井重义, *ル-ザ-研究*, 10-2(1982), 173.
 [10] H. L. Chen and C. Borzileri, *IEEE J. Quant. Electr.*, QE-16 (1980), 1229.
 [11] В. Н. Балыкин, Г. И. Беклов, В. С. Летохов, В. И. Мишин, *УФН*, 132-2 (1980), 293.
 [12] W. Demtroder, *Laser Spectroscopy*, Springer-Verlag, (1981).
 [13] *Chemical Applications of Nonlinear Raman Spectroscopy*, ed. by A. B. Harvey, Academic Press, (1981).
 [14] M. G. Cohen, R. A. Kaplan and E. G. Arthurs, *Proc. IEEE*, 70-6 (1982), 545.
 [15] San Diego, *Electr. Opt. Syst. Des.*, 14-12 (1982), 9.

中国光学学会将召开“85年会”

为了总结交流近年来我国光学学科领域研究与应用的进展, 促进协作及学科间的相互渗透, 中国光学学会将于今年 11 月在上海召开包括光学学科各领域的学术会议。这次会议以学术交流为主, 并附设展览会, 会后将出版会议文集。会议征稿截止日期为 6 月底。85 会议的正式通知及详情将发给各单位, 或请与“85 年会”筹备组 (上海 8211 信箱沃新能) 联系。

(徐积仁)