

离子导体载流子输运与存储的界面调控^{*}

郭向欣^{1,†} 李 泓²

(1 中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

(2 中国科学院物理研究所 北京 100190)

摘 要 离子导电材料既可以是载流子主要为离子的纯离子导体,也可以是载流子同时包括离子和电子的混合离子导体.这两类材料是电化学能量转换与储存、化学传感以及选择性透过膜等器件的关键材料.在这些器件中,均存在电极与电解质、颗粒与颗粒、不同晶粒之间的二维或三维的异质结界面.因此,离子与电子在异质结中的输运性质对器件性能有重要的影响,但异质结的组成与结构如何影响载流子输运与存储的科学机理还远未得到澄清.与不规则的实际应用的粉体材料相比,二维离子导电异质结对于揭示界面作用机制具有显著的优势,这方面的研究刚刚起步.文章将着重介绍二维离子导电异质结的研究背景与研究进展、已经观察到的典型界面效应、载流子输运与存储特性,并对利用界面效应对材料的离子输运与存储的调控作简要评述.

关键词 离子输运和存储, 界面调控, 二维异质结

Interface manipulation of carrier transport and storage in ionic conductors

GUO Xiang-Xin^{1,†} LI Hong²

(1 *Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*)

(2 *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

Abstract Ionically conducting materials may be purely ionic conducting and may also be mixed conducting with both ions and electrons. They are crucial materials for electrochemical devices for energy conversion and storage, chemical sensors, selective permeable membranes, and so on. In these devices, there exist two-dimensional or three-dimensional hetero-interfaces between the electrode and electrolyte, and between the different particles or grains. Thus, the ionic and electronic transport properties of these hetero-interfaces have a significant influence on device performance. However, it is far from clear how the interfaces affect these properties. In this context, two-dimensional heterostructures are advantageous for clarifying the mechanism of interface effects due to our ability to control the interfacial spacing and crystalline orientation. Such research is still in its infancy. This article will first introduce the background and developments of this field, then present some typical examples of the interfacial effects on carrier transport and storage which have been observed experimentally. The prospects for ion transport and storage by interface manipulation will also be briefly reviewed.

Keywords ion transport and storage, interface manipulation, two dimensional heterostructures

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10979069;50730005)、中国科学院百人计划、上海市浦江人才计划(批准号:09PJ1410600)资助项目;中国科学院知识创新工程方向性项目(批准号:KJXC2-YW-W26)

2010-12-16 收到

[†] 通讯联系人. Email: xxguo@mail.sic.ac.cn

1 引言

离子导电材料是实现电能与化学能之间能量储存与转换的关键材料。目前,应用于便携式电子产品和电动汽车的锂离子电池、大容量电网储能的钠硫电池、高能量转换效率的固体氧化物燃料电池与高能量密度的质子交换膜燃料电池就是分别利用了锂离子、钠离子、氧离子和质子为载流子的离子导电材料^[1]。它们工作的共同特点是,在分隔正负极的电解质相中只允许离子导通。这些器件的能量密度、功率密度等性能与异质结中电子和离子的输运与储存特性密切相关^[1, 2]。

目前,在新能源材料及器件中使用的离子导电材料,无论是电极还是电解质材料,总是在某一或某几个材料特性方面具有优异的性能,而在其他方面则存在不足。也就是说,很难有一种材料可以在各个方面都充分满足器件的要求。因此,从材料设计的角度,通过组成与结构的调控而扬长避短,实现材料综合性能的提高一直是针对器件应用的材料研究的重点。其中,通过引入界面来控制材料的特性已成为公认的有效手段之一。以作为中低温固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)电解质基体的 CeO_2 为例,虽然它的高离子电导率可以降低电池的工作温度,但是它在还原气氛条件下不稳定,导致较大的电子电导,这可以通过引入更为惰性的YSZ(钇稳定氧化锆)形成复合物来克服^[3]。在锂离子电池研制中,面向高能量密度、高功率密度、循环稳定与长寿命的目标,并能同时满足动力学稳定性要求的表面包覆或界面复合技术被广泛采用^[4-8]。

近年来,纳米材料在上述器件中获得广泛研究。其中界面与表面原子数占总体积内原子数的比例相对于体相材料大大增加,器件中形成的各类异质结的特性对材料性能的影响显著增强,从而引起了广泛关注^[1, 2]。

虽然以往大量的实验表明,利用界面效应可以有效地改进材料的性能,但是对于机理的研究却非常欠缺。面向实际应用的电极的一般结构较为复杂,例如在锂离子电池的电极材料中,活性储锂粉末材料需要与粘接剂和导电添加剂混合,形成多孔粉末电极;对于燃料电池,阴极与阳极需要构筑复杂的三相界面;对于染料敏化太阳能电池,光阳极一般是纳米晶介孔材料。这使得获得界面输运的准确性质与

物理图像变得异常困难。随着薄膜技术的快速发展,尤其是采用物理气相沉积方法,可以构筑组成、结构、结晶度、结晶取向均可控的多层膜结构二维异质结,这对于界面效应的研究提供了方便。因而,近年来对于二维离子导电异质结的研究开始受到越来越多的关注。我们相信,这些深入的基础研究必将会加深对复杂电极与电解质体系的认识,并进而指导材料与电极结构的设计。本文正是根据这一学科的发展前沿,介绍二维离子导电异质结的制备与界面特性的表征,以及目前所发现的界面影响载流子输运和存储的物理化学机制。

2 二维离子导电异质结的构筑与界面性能表征

二维异质结,一般来说是多层膜异质结构,也可拓展为生长在基底上的单层膜结构。对于后者,可以通过选择合适的基底材料,利用电导率随膜厚的变化关系,得到界面影响载流子输运与浓度分布的信息。但是,多层膜异质结不仅拥有对称的两相界面,而且可以通过增加界面层数的方法来突出界面效应,因此对于研究两相界面机理具有更为明显的优势。在本文中,我们将着重介绍离子导电多层膜异质结方面的研究工作,单层膜异质结的研究工作可以参阅文献^[9]。

2.1 二维异质结的制备

虽然有多种方法可以制备多层膜,但是从成膜质量和膜厚的精确控制考虑,物理气相沉积是研究基础科学问题更为有效而又方便的制备方法,其中主要包括分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)、脉冲激光沉积(pulsed laser deposition, PLD)和射频溅射(radio-frequency sputtering, RF sputtering)技术。对于这些生长技术的原理,这里不作详细阐述,大家可以阅读相关的专业文献^[10-12]。由于离子导电材料中载流子输运和存储的界面调控与界面的生长密切相关,下面先对这些生长技术的特点及其所适用生长的材料作简要介绍。

MBE技术的优势最早体现在半导体异质结的制备与性能的界面调控方面,它可以严格控制原子或分子的沉积速率,实现精确控制膜厚和外延层晶体结构的目的。这要求外延层的生长环境是高度清洁的,即需要超高真空系统的保障。因此,MBE系统的一套生长腔体往往只适合制备某一类特定的材料

体系,不适合多种体系材料之间的复合,而且系统的建立和维护成本较高.但是在基础科学研究方面,这一技术具有不可替代的优势.因此,近年来采用MBE技术制备和研究离子导电异质结的研究组在不断增加^[13-15].

PLD技术是利用聚焦的紫外激光轰击陶瓷靶材,由此产生的等离子体沿靶材的法线方向运动.在运动的过程中,等离子体内部的原子、分子或团簇发生复合,最终在加热或冷却的基底上形成与靶材化学组分相同的薄膜.正是由于该技术的生长特点,使其适合于多元氧化物薄膜的制备.目前PLD已被广泛用于制备氧离子、锂离子导电的氧化物薄膜^[16-18].

射频溅射技术是将靶材作为溅射的阴极,首先利用被高压加速的电子轰击气态的Ar原子生成Ar⁺,然后阴极靶材再受到加速的Ar⁺的轰击,产生沿靶材法线方向运动的原子或分子团簇,最后在基底上完成薄膜的生长.溅射技术可以用于金属、合金和氧化物等多种材料薄膜的生长,其优点是可大面积成膜,因而可推广到工业应用,缺点是在制备含有多元成分材料的薄膜时易产生成分的偏析.

2.2 二维异质结界面特性的表征

界面对离子导体的性能调控主要体现在以下两个方面:一是影响载流子的输运特性;二是影响离子的存储.对于前者,最常用的研究手段是测量二维异质结的电输运特性,即电导率.具体的测试方法有两点交流测试法和四点直流测试法,其中两点交流测试法包括测量平行于界面的条形电极和测量垂直于界面的微电极方法.不同的方法可以得到不同的界面电输运的信息,下面将针对每一种方法逐一给予介绍.

两点交流测试法是研究二维异质结平行和垂直于界面的电输运特性的强有力手段.图1是平行电导率测试的装置示意图,图2是内部样品条形电极的示意图.在实际测量中,表面上蒸镀好条形金属电极的样品安装于密闭的或通入一定气体的石英管中,通过引出的金属电极与阻抗谱相连,得到样品的交流阻抗谱,并由此得到样品的平行于界面的电阻值 R^{\parallel} .由公式 $\sigma_m^{\parallel} = \Delta z / R^{\parallel} \Delta y L$ 可计算得到平行电导率,其中 $\Delta z, \Delta y$ 和 L 分别是两条形电极的间距、横向尺寸和所测量样品的厚度,如图2所示.在实验中,可以改变气体分压和样品温度,得到样品电阻随特定气体分压和环境温度的变化关系.

两点交流测试法适合研究平行于界面的电输运

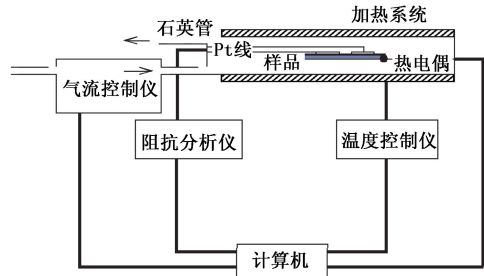


图1 二维异质结平行电导率测试系统示意图

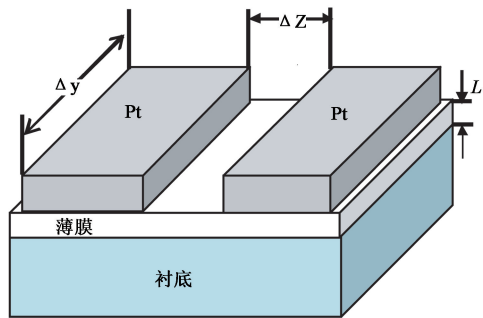


图2 用于两点法交流阻抗谱测试的二维异质结表面条形电极示意图(在实际实验中,电极的横向尺寸 Δy 和两条形电极的间距 Δz 要远大于异质结样品的厚度 L)

特性,这时需要注意的是基底的导电性要远远小于于样品,以保证得到样品自身的电输运信息.

在很多情况下,由于载流子分布的不均匀,平行于界面和垂直于界面的电输运特性往往存在很大差异.如果能够测量得到垂直于界面的电输运特性,则无疑会对全面理解界面对载流子迁移和浓度分布的影响有很大帮助.图3是垂直电导率测量的实验装置示意图,图4是样品表面电极分布的示意图.

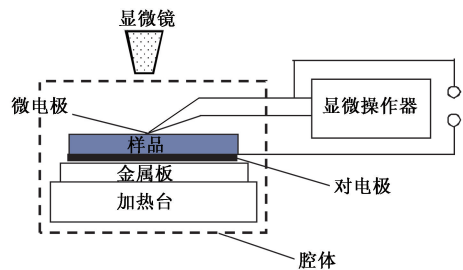


图3 二维异质结垂直电导率的实验装置示意图

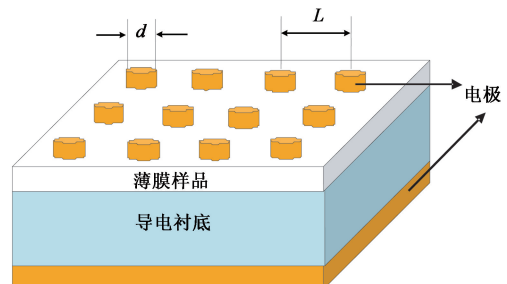


图4 垂直电导率测试中样品表面电极的分布示意图,这里是以Ru/Au电极为例

在垂直电导率的测量中,往往采用微型电极(圆形电极的直径 d 大约是几到几十微米,间距 L 大于几百微米,如图 4 所示).做好电极的样品安装在密闭的腔体内,通过显微镜将作为电极的探针与微型金属电极相接触,最终利用交流阻抗仪进行测量,得到样品垂直方向的电阻与电导率.

采用直流的方法同样可以得到样品的平行和垂直于界面的电输运特性.对于平行电导率的测试,还可利用四点电极的方法.结合直流和交流测试,能够将电子电导和离子电导区分开来,得到界面分别对于电子和离子影响的重要信息^[19].

以上主要介绍了界面电输运特性的测量.对于界面存储离子的研究,目前还没有专门的实验研究.已经报道的实验一般是将能够通过界面储存锂离子的电极组装成电池,恒电流测量其储存的电量.这种测量由于受到其他表面副反应的干扰而不易准确测定^[20].发展专门的实验技术是今后需要考虑的.

3 二维离子导电异质结输运性质的研究进展

尽管基于电子导电的半导体二维异质结的研究已经有很长的历史,并取得了诸多(如量子阱、p-n 结等)具有重要学术和应用价值的成果,但离子导电材料的二维异质结研究只能说尚处于起步阶段.离子导电多层膜二维异质结的研究较早开始于德国斯图加特马普固态研究所 Maier 教授领导的研究组^[13],他们采用 MBE 技术制备了 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 多层膜异质结,系统地研究了界面对氟离子浓度分布及电输运特性的影响.随后,采用二维异质结研究界面电输运特性的工作越来越多地受人关注,尤其是对于氧离子为载流子的导电材料.下面我们将根据不同的材料体系对二维离子导电异质结的最新研究进展展开论述.

3.1 氟离子导电多层膜

2000 年, Maier 研究组在 *Nature* 上报道了采用 MBE 制备的 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 多层膜异质结平行电导的界面调控^[13].在电导率的研究中,保持样品的总厚度相同,使两相材料 CaF_2 和 BaF_2 具有相同的厚度,通过不断减小单相薄层的厚度,可以达到减小界面间距或增加界面密度的目的.实验研究发现,当界面间距从 200nm 减小到 8.1nm 时,平行电导率的增大幅度可达到两个数量级(如图 5 所示).

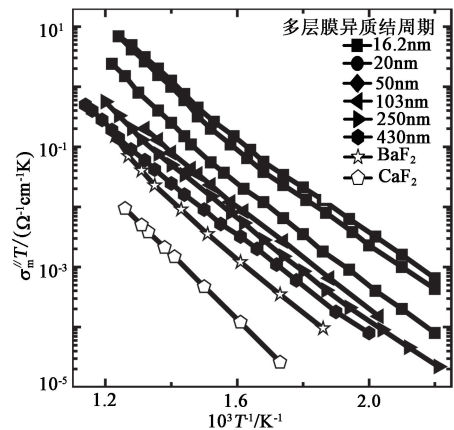


图 5 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 多层膜异质结的平行于界面的电导率随界面间距或界面密度的变化曲线.多层膜异质结的周期是指一层 CaF_2 和一层 BaF_2 的厚度之和.由于所制备的多层膜异质结的总厚度相同,而且单相薄层的厚度相同,所以周期数值的减小意味着界面间距的减小或界面密度的增加

如果将图 5 中的数据以一种更适合于理论分析的形式来表达,即转换为平行电导率与界面间距倒数的关系,则可以得到如图 6 所示的曲线.可以发现,当界面间距大于 50nm 时,平行电导率随界面间距的减小而线性增加.最初的理论分析是利用空间电荷层理论的 Gouy-Chapman 缺陷化学模型对线性变化行为给予了合理的解释,但是却不适用于界面间距小于 30nm 时的非线性变化行为^[21].进一步的分析发现,这种非线性变化只能由空间电荷层的 Mott-Schottky 模型才能解释^[21].两种模型的区别在于, Gouy-Chapman 模型忽略了材料中杂质离子对界面载流子浓度分布的影响(如图 7(a)所示),不能给出界面间距小于 30nm (即界面间距倒数 $> 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) 情况下得到的如图 6 所示的电导显著增加的弯折行为.而 Mott-Schottky 模型中杂质

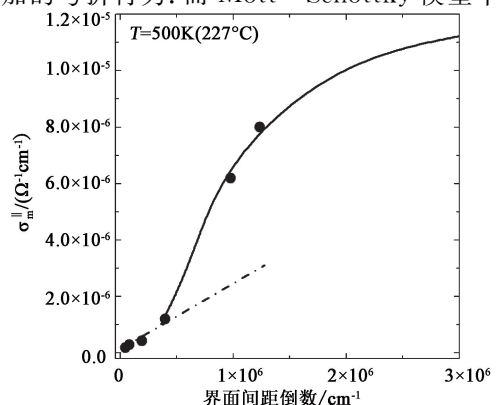


图 6 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 多层膜异质结的平行电导率随界面间距倒数变化的关系曲线.图中可以清楚地看到对应于大界面间距 ($> 50\text{nm}$) 范围的线性变化区域和对应于小界面间距 ($< 30\text{nm}$) 范围的非线性变化区域

离子对界面载流子浓度的分布则具有重要影响,如图7(b)所示. 实验中通过对 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 多层膜样品成分的分析,确实发现了浓度为 10^{18} cm^{-3} 的 B. 作为杂质离子,它极有可能来自于制备过程中所使用的化学组分为 CNB 的坩埚. 正是这种杂质的存在,导致了载流子在界面的分布遵循 Mott-Schottky 模型. 对此更为详细的理论分析,有兴趣的读者可参阅文献[21].

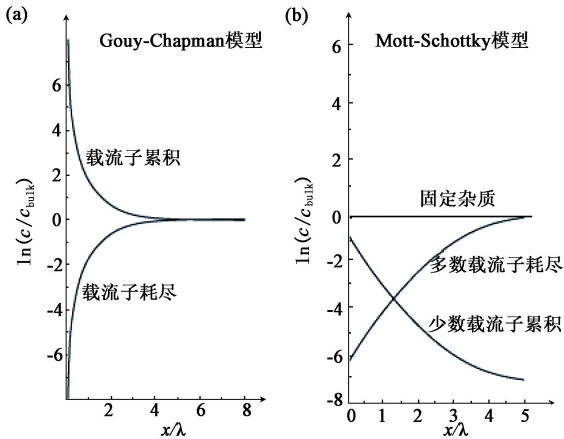


图7 空间电荷层效应的(a)Gouy-Chapman模型和(b)Mott-Schottky模型. 前者忽略了杂质对载流子浓度在界面区域分布的影响,后者则是杂质对载流子在界面区域分布产生了重要的影响(横坐标表示与界面的距离,纵坐标表示载流子浓度)

在实验中,通过选择合适的导电基底和采用垂直电导率的测试方法,得到了垂直电导率随界面间距的变化关系^[22],如图8所示.可以看出,垂直于界面的电导率同样随界面间距的减小而增加.最终通过理论和实验的深入分析,得到了 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 多层膜异质结中界面对氟离子运输调控的全面解释.如图9所示,氟离子是体系中确定电导率的主要载流子,它在 CaF_2 与 BaF_2 中具有不同的化学势.当两者形成两相界面时,由于化学势平衡的要求,氟离子将发生从 BaF_2 到 CaF_2 的转移.由此在 BaF_2 的边界形成了氟离子空位浓度的增加,在 CaF_2 的边界形成了氟离子间隙浓度的增加.因为 BaF_2 中氟离子空位的迁移率要大于 CaF_2 中氟离子间隙的迁移率,所以平行电导率的增加体现了 BaF_2 边界处氟离子空位浓度的增大,垂直电导率随界面间距减小而增加则体现了 CaF_2 中边界处氟离子间隙浓度的增加.当界面间距逐渐减小但远远大于空间电荷层厚度时,电导率随之线性增大,体现了界面与体相比率增加的线性关系.当每层薄层的厚度与空间电荷区的作用范围可以相比拟时,出现了电导率随界面间距倒数的弯折行为,体现了由空间电荷效应引起的介观尺寸效应.更多的细节可以参考以往的文献报道^[23].

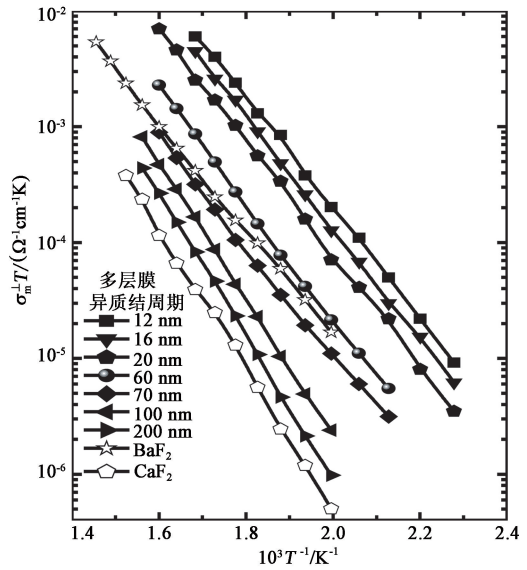


图8 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 多层膜异质结的垂直于界面的电导率随界面间距的变化曲线

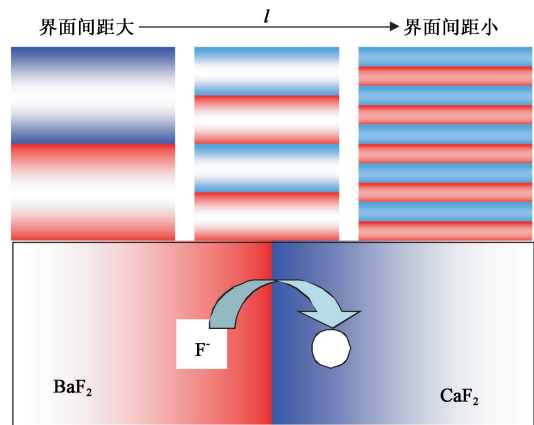


图9 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 多层膜异质结的氟离子在空间电荷层效应的作用下随界面间距减小的变化而引起的浓度分布的变化.当单相薄膜的厚度与空间电荷层作用的范围可以相比拟时,出现了界面对电导率影响的介观尺寸效应

$\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 多层膜异质结显示了两相异质界面间的空间电荷层效应对离子电导的调控.最近在 AgI 纳米片中也观察到了异质结界面效应.在几十个纳米厚的 AgI 片状晶体结构中,形成了 $\beta\text{-AgI}$ 和 $\gamma\text{-AgI}$ 两相交替排列的多层膜异质结结构.由于每个薄层只有几个原子层的厚度,空间电荷效应的作用区域互相重叠,形成类似于 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 多层膜中的介观尺寸效应,从而使离子电导率无论是平行方向还是垂直方向都比体相材料提高4个数量级^[24].

3.2 氧离子导电多层膜

前面所讨论的 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 多层膜体系中,界面的晶体结构是高度有序的,载流子在体相中的浓度比较低,这样界面对载流子浓度的调控可以清楚地展现出来.但是,如果是在界面存在很多结构缺陷,

并且载流子的浓度已经比较大的情况下,界面对载流子迁移率的改变则成为改变电导率的主要因素。

Azad 等采用 MBE 技术在 Al_2O_3 单晶基底上制备了 Gd 掺杂的 CeO_2 与 Gd 掺杂的 ZrO_2 多层膜^[14]。结构测量表明,界面的晶格失配导致了包括位错在内的很多微结构缺陷。平行于界面电导率的测量表明,类似于前面讨论的氟离子导电多层膜,随着界面间距的减小,氧离子电导率增加。多层膜可达到的最大电导率比单相体材料或薄膜提高一个数量级,这被归因于界面微结构缺陷诱导的氧空位迁移率的增大^[14]。

对于界面晶格失配对电导率的影响,Korte 等开展了更为深入的研究^[25]。他们采用 PLD 技术制备了具有不同晶格失配的异质界面 $\text{YSZ}/\text{R}_2\text{O}_3$ (YSZ 为钇稳定氧化锆, $R=\text{Y},\text{Lu},\text{Sc}$)。发现在平行于界面的情况下,氧离子电导率在压应力的作用下减小,在拉伸应力的作用下增加。这说明体系中由界面引起的压应力减小了氧空位的迁移率,而拉伸应力则增大了氧空位的迁移率。

2008 年,Garcia-Barriocanal 等报道了采用射频溅射技术生长的 $\text{SrTiO}_3/\text{YSZ}/\text{SrTiO}_3$ 三层膜异质结构^[26]。高分辨透射电镜的研究证实界面是由具有单一外延关系的两相材料构成。平行于界面电导率的测量发现,当 SrTiO_3 厚度保持在 10nm 而 YSZ 的厚度从 62nm 减小到 1nm 时,电导率比 YSZ 块体材料提高 2 个数量级到 8 个数量级。我们将这一电导率的增加归因于界面对氧离子输运特性的调制。这一结论立刻在固态离子学界产生了剧烈反响,引起了很多争议^[27]。其中最关键的一点是,如此巨大的电导率的增加很有可能来自于 SrTiO_3 的电子电导率的改变。因为 SrTiO_3 在纳米尺度的界面区域可以表现出很高的电子电导率^[28]。而且无论是考虑界面处影响氧离子浓度分布的空间电荷层效应、影响氧离子迁移率的微结构效应,还是两者的共同作用,都很难使离子电导率提高 8 个数量级。因此,对文章中所测离子电导率显著增强的正确性需要今后更多的研究工作来澄清。

4 锂离子在异质结结构中的输运与存储研究

早在 1973 年,Liang 等发现将 Al_2O_3 与 LiI 复合后,离子电导率可以增加 3 个数量级^[29]。正是对

这一现象的深入研究,促进了空间电荷层影响离子电导的相关理论的发展^[30]。引入第二相来调控锂离子电导率,已成为被广泛采用的材料设计策略^[31]。迄今为止的实验主要是集中在复合粉体材料及其烧结体(包括与聚合物复合的材料体系)方面,获得了大量的关于电导改变以及宏观输运规律的具体信息。但对基于锂离子输运的二维导电多层膜异质结的研究还未见报道。在一定程度上,这与多层膜材料的制备存在一些困难有关。

在实际的锂电池或锂离子电池中,一般使用微米级厚度的均相液体电解质或固体电解质。电极材料多为微米级多晶颗粒状物质,颗粒材料的电子电导一般显著高于离子电导,因此晶界对电极与电解质材料中的输运性质影响可能不突出。一般认为,锂离子的动力学速率是受其在晶粒内部的扩散控制的,而不是离子在晶界或穿越固液界面的扩散。因此,界面对输运性质的影响较少引起关注。但从目前锂离子电池以及未来锂电池的发展来看,出于对安全性的考虑,固体电解质有可能在某些应用中取代液体电解质。而且,随着近年来纳米技术的发展,纳米或纳米复合电极材料逐渐引起关注,所以锂离子在电池中普遍存在的异质结结构中的输运与存储问题将是值得重视的基础科学问题。而这方面积累的知识还相对较少。在纳米复合物储锂中发现的界面效应是目前已知的较为重要的例子。

在 2000 年,法国的 P. Poizot 以及 J. M. Tarascon 等研究发现过渡金属氧化物可以与锂金属发生可逆的相转变反应: $\text{Li} + \text{TMO} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{TM}$ ($\text{TM}=\text{Co},\text{Fe},\text{Ni},\text{Cu}$)。生成的产物为小于 5nm 的 Li_2O ,并与同样小于 5nm 的过渡金属元素高度分散^[32]。后来更广泛的研究发现,其他氟化物、氮化物、硫化物及磷化物也能发生类似的可逆反应。而一般认为 LiF 或 Li_2O 由于具有较强的化学键,而且为绝缘体,因而不能成为电化学活性材料。室温下这一相转变反应之所以可逆,目前的解释是反应产物具有增大的反应面积以及极小的扩散路径,这一微结构特性创造了有力的动力学特性,使得体材料为惰性和绝缘性的 LiF 或 Li_2O 转变为在室温条件下具有电化学活性的材料,参与可逆相转变反应,从而实现了锂离子在纳米复合物中的可逆存储。除了这一尺寸效应,人们还注意到,在相转变反应之后有更多的锂离子可以在电化学反应原位形成的 LiX ($X=\text{O},\text{F}$ 等)/ TM 纳米复合物中可逆存储。这一现象首先是在研究 TiF_3 以及 VF_3 储锂时发现的^[33]。

由于 LiF 和 Ti 或 V 都不是可存储锂的活性物质, Jamanik 与 J. Maier 等首先给出了电荷分离存储在晶界的界面储锂的物理图像^[34], 如图 10 所示. 进一步对 Ti/Li₂O 体系进行的第一性原理的计算, 证明了这种界面储锂机制从热力学上考虑是合理的^[35].

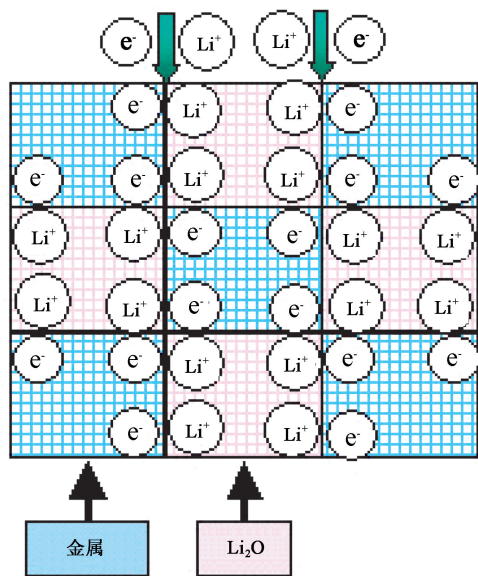


图 10 界面储锂机制(在由两种都不可储锂材料所构成的界面处, 离子和电子分开存储^[2])

由于界面储锂过程发生在晶界处, 反应的电化学势接近金属锂析出电位, 一般发生在 0 到 1.2V 的低电压区域. 这不容易与同一电位区域发生的固态电解质膜 (SEI) 的形成或表面沉积锂的反应区分. 而且在粉体材料中, 很难控制和调制 LiX/TM 复合物的界面形貌和密度. 禹习谦与孙劲鹏等最近给出了界面储锂的较为直接的实验证据^[20]. 他们采用 PLD 技术生长具有同样厚度的 LiF, Ti 和 LiF/Ti 的膜, 通过电池充放电的测试发现, LiF 和 Ti 膜几乎没有储锂容量, 而 LiF/Ti 的复合膜则具有显著的储锂容量, 并且发现这一容量随着复合膜厚度的增大而增加. 由于 LiF 与 Ti 不能储锂, 这一结果证明, 一定存在与界面相关的储锂机制. 进一步研究发现, 界面储锂可以在较高的速率下进行. 而已知在室温下, LiF 与 Ti 都不是锂离子的导体, 为何这一异质结构能够快速充放电, 是否与空间电荷层有关, 这是值得深入研究的问题.

5 结论与展望

异质结构是研究界面影响离子输运和存储效应的重要手段. 二维形式的多层膜结构由于可以精确

地控制界面结构和密度, 对于研究界面效应更是具有显著的优势. 本文简要介绍了几种典型的氟离子、氧离子和锂离子导电的异质结体系中的界面效应问题. 实际上这方面的研究刚刚起步, 但是近年来越来越受到人们的关注. 另外, 研究离子导电异质结中载流子输运与存储界面调控的重要意义还将体现在复合技术的实际应用中, 利用复合物的界面效应可以显著提高材料的载流子迁移率和存储容量, 这无论是对于电解质还是电极材料的性能优化都具有重要的意义. 特别有意义的是在纳米尺度异质材料中, 怎样利用界面的设计实现材料性能的提高, 甚至是否可以利用界面效应制备出具有完全不同于宏观尺度材料并具有优异性能的人工材料. 从基础科学考虑, 离子在穿过异质结以及在异质结中的输运与存储的原子尺度上的微观物理图像与机制还没有建立起来. 因此, 离子导电材料异质界面的研究具有重要的科学价值和应用潜力, 相信今后这方面的研究将会更加活跃, 并出现更多的报道.

参考文献

- [1] Aricò A S *et al.* Nature Mater. ,2005,4:366
- [2] Maier J. Nature Mater. ,2005,4:805
- [3] Mishima Y, Mitsuyasu H, Ohtaki M *et al.* J. Electrochem. Soc. ,1998,145:1004
- [4] Li H, Wang Z X, Chen L Q *et al.* Adv. Mater. ,2009,21:4593
- [5] Guo Y G, Hu J S, Wan L J. Adv. Mater. ,2008,20:4384
- [6] Ellis B L, Lee K T, Nazer L F. Chem. Mater. ,2010,22:691
- [7] Kasavajula U, Wang C, Appleby A J. J. Power Sour. ,2007, 163:1003
- [8] Guo Y G, Hu Y S *et al.* Adv. Mater. ,2007,19:2087
- [9] Guo X X, Maier J. Adv. Mater. ,2009,21:2619
- [10] Habermeier H U. Mater. Today,2007,34:34
- [11] Arthur J R. J. Appl. Phys. ,1968,39:4032
- [12] Esaki L, Tsu R. Appl. Phys. Lett. ,1973,22:562
- [13] Sata N, Eberl K, Eberman K *et al.* Nature,2000,408:946
- [14] Azad S, Marina O A *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2005,86:1906
- [15] Tsuchiya M, Bojarczuk N A, Ramanathan S. Appl. Phys. Lett. ,2007,91:223101
- [16] Huang H, Guer T M *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2006,89:143107
- [17] Bates J B, Dudney N J *et al.* Solid State Ionics,2000,135:33
- [18] Fu Z W, Huang F *et al.* J. Electrochem. Soc. ,2003,150:A776
- [19] Guo X X, Sata N, Maier J. Electrochim. Acta,2004,49:1091
- [20] Yu X Q, Sun J P *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys. ,2009,11: 9497
- [21] Guo X X, Matei I *et al.* Phys. Rev. B,2007,76:125429
- [22] Guo X X, Matei I *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2007,91:103102
- [23] Guo X X, Maier J. Adv. Funct. Mater. ,2009,19:96
- [24] Guo Y G, Lee J S, Maier J. Adv. Mater. ,2005,17:2815

- [25] Korte C, Schichtel N *et al.* *Monatsh. Chem.*, 2009, 140:1069
- [26] Gacia-Barriocanal J, Rivera-Calzada *et al.* *Science*, 2008, 321: 676
- [27] Guo X. *Science*, 2009, 324:465a
- [28] Christian Ohly, Susanne Hoffmann-Eifert *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, 89(9):2845
- [29] Liang C C. *J. Electrochem. Soc.*, 1973, 120:1289
- [30] Maier J. *Prog. Solid State Chem.*, 1995, 23:171
- [31] Agrawal R C, Gupta R K. *J. Mater. Sci.*, 1999, 34:1131
- [32] Poizot P, Laruelle S *et al.* *Nature*, 2000, 407:496
- [33] Li H, Richter G, Maier J. *Adv. Mater.*, 2003, 15:736
- [34] Jannik J, Maier J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 5:5215
- [35] Zhukovskii Y F, Balaya P, Kotomin E A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96:058302