

doi 10.3969/j.issn.1007-855x.2010.03.023

LaF₃ 多晶粉体离子导电性能的研究

周 明¹, 田彦文², 王常珍²

(1 吉林师范大学 计算机学院, 吉林 四平 136000; 2 东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要: 固体电解质材料电导率高低决定了自身的应用价值. 实验由固体电解质超细粉体压片与铂片组成不可逆电池, 在常温下采用阻抗谱仪对电池进行阻抗测量, 并对电池进行合理的电路等效, 最后由阻抗谱图对 LaF₃ 超细粉压片的电导率进行计算. 结果发现商业粉体压片和微波法制备的超细粉体压片的离子电导率较高, 达到 $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 数量级, 在常温下能用作离子导体. 离子导体的电导率在常温下随温度的变化而变化.

关键词: 固体电解质; LaF₃; 阻抗谱; 离子电导率

中图分类号: TM 911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2010)03-0120-05

Study on Ionic Conductivity of LaF₃ Ultrafine Polycrystalline Powder

ZHOU Ming¹, TIAN Yan-wen², WANG Chang-zhen²

(1 College of Computer Science and Technology, Jilin Normal University, Siping, Jilin 136000, China)

(2 College of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract The application value of solid electrolytes is determined by their ionic conductivity. Electrolyte ultrafine powder tablets and platinum sheets are employed to compose non-reversible cells whose impedances are then measured by the impedance spectroscopy. By giving the equivalent circuits of the cells, the ionic conductivity of LaF₃ ultrafine tablet is calculated. It is found that the ionic conductivities of the commercial LaF₃ powder and the ultrafine tablet by the microwave method are higher, reaching $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ and being better ionic conductor under normal temperature. The ionic conductivities vary according to the temperature under normal temperature.

Key words solid electrolyte; LaF₃; impedance spectroscopy; ionic conductivity

0 引言

导体分为金属导体和电解质导体两大类, 金属导体依靠电子导电, 而固体电解质导电是依靠离子的迁移运动, 它的发现为该导体的应用开辟了新领域. 对固体电解质的应用主要是利用其离子导电的特性, 以固体电解质为基材料组成电池, 可以在特定温度范围内测量物质浓度, 也可将其作为燃料电池等^[1,2].

1 阻抗谱测量电导率原理

阻抗谱测量电导率方法是将现代的电子技术中的锁相技术和相关技术(如频率响应分析仪、锁相放大器等)用于交流阻抗测试, 再配合电子计算机在线测量, 可以快速准确地应用扫描信号实现频域阻抗谱测量, 频率范围已达 10^{-4} 至 20MHz 测量时, 一般的步骤是用一个已知的电压或电流施加于电池上给一个激发并观察其响应(产生的电流或电压).

正弦信号

$$v(t) = V_m \sin(\omega t)$$

收稿日期: 2009-05-18

作者简介: 周明(1968-), 男, 在读博士, 讲师. 主要研究方向: 传感器技术. E-mail: zhou_m@126.com

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

施加于电池, 得到稳态电流:

$$i(t) = I_m \sin(\omega t + \theta)$$

式中: θ 是电压和电流的相位差. 纯电阻的 θ 为零.

通常的阻抗则定义为:

$$Z(\omega) = v(t) / i(t)$$

幅值或模为

$$|Z(\omega)| = V_m / I_m(\omega)$$

相角为

$$\theta(\omega)$$

用复数表示为

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad j \equiv \sqrt{-1} \equiv \exp(j\pi/2)$$

其中:

$$\text{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cos(\theta), \quad \text{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \sin(\theta),$$

$$\theta = \tan^{-1} Z'' / Z', \quad |Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$$

如果被测量的体系是时间无关的, 则阻抗 Z 是时间无关的, 频率相关的. 阻抗谱的测量是把 Z 作为 ω 的函数并在较宽的频率范围内测量的. 正是 $Z(\omega)$ 随 ω 变化的情况不同才能导出整个电极 - 材料交流的电性质.

实际电池的等效电路常为各种电阻与电容的串并联组合^[3], 如图 1 所示, 复阻抗分别为:

$$Z = \frac{R_s + R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2} - \frac{j\omega C_p R_p^2}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2}$$

$$Z = \frac{R_s + R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2} - \left[\frac{\omega C_p R_p^2}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2} + \frac{1}{\omega C_s} \right]$$

实际的待测系统一般是比较复杂的, 其中许多物理或物理化学过程都会影响基本的电学特性. 待测固体电解质的阻抗主要来自体积阻抗、电极 - 电解质界面阻抗和测量电极引线阻抗等. 在高频测量时导线可以产生容抗或感抗, 但在低频时它们是很小的, 实验中应尽量将导线电阻减小.

为测定固体电解质超细粉体压片阻抗, 可将构成电池等效为阻容混联电路, 如图 2 所示^[4, 5].

图中: R_b 是晶粒电阻, R_p 和 C_p 是晶界电阻和电容 (晶粒间电容一般可以忽略), C_s 是电极界面双电层电容. 由阻抗谱图同样可以求出晶粒电阻、晶界电阻和晶界电容.

2 各种氟化镧超细粉体多晶的阻抗谱测量

2.1 实验设备、原料及处理

实验设备为包括 1286 电化学接口、1255 阻抗谱仪、红外干燥箱、压片模具、液压机等.

实验材料包括氟化镧粉体 (AR)、溶胶 - 凝胶法制备的氟化镧超细粉 (平均粒径小于 300 nm)、微波法制备的氟化镧超细粉 (平均粒径小于 200 nm) 和铂片等.

为去除粉体中可能吸收的水分, 将粉体在干燥箱中烘干 10 h. 将装入粉体的模具用油压机在 20 MPa 的压力下以缓慢而均匀的速度制作压片.

压片规格如下:

商业 LaF_3 (掺杂 CaF_2) 粉体压片: 厚度 H 为 1.80 mm, 直径 D 为 7.30 mm 的圆柱形;

溶胶 - 凝胶法制备的超细粉压片: 厚度 H 为 0.80 mm, 直径 D 为 7.30 mm 的 (1/4) 圆柱形;

微波法制备的超细粉压片: 厚度 H 为 0.80 mm, 直径 D 为 7.30 mm 的圆柱形.

2.2 三种粉体压片阻抗谱的测量

将三种压片分别用铂片和有机玻璃卡夹紧, 构成如下形式的可逆电极电池:

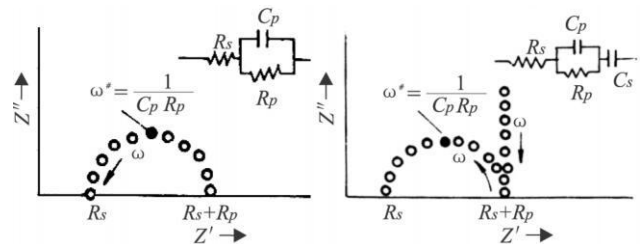


图1 电阻与电容串并联组合阻抗

Fig.1 Impedance plot of resistance and capacitance series-parallel connection of a cell

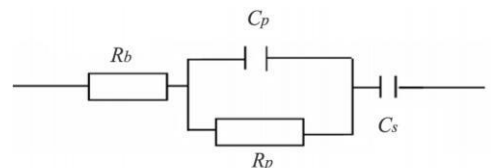


图2 多晶粉体固体电解质电池等效电路

Fig.2 Equivalent circuit of polycrystalline powder solid electrolyte cell

Pt片 | 两面涂有铂黑的 LaF_3 粉体多晶压片 | Pt片

然后用阻抗谱仪在不同温度下进行阻抗测量. 阻抗谱测量软件扫描电压设定为 1 000 mV.

2.3 结果与讨论

1) LaF_3 (掺杂 5% CaF_2) 压片的阻抗谱如图 3 所示.

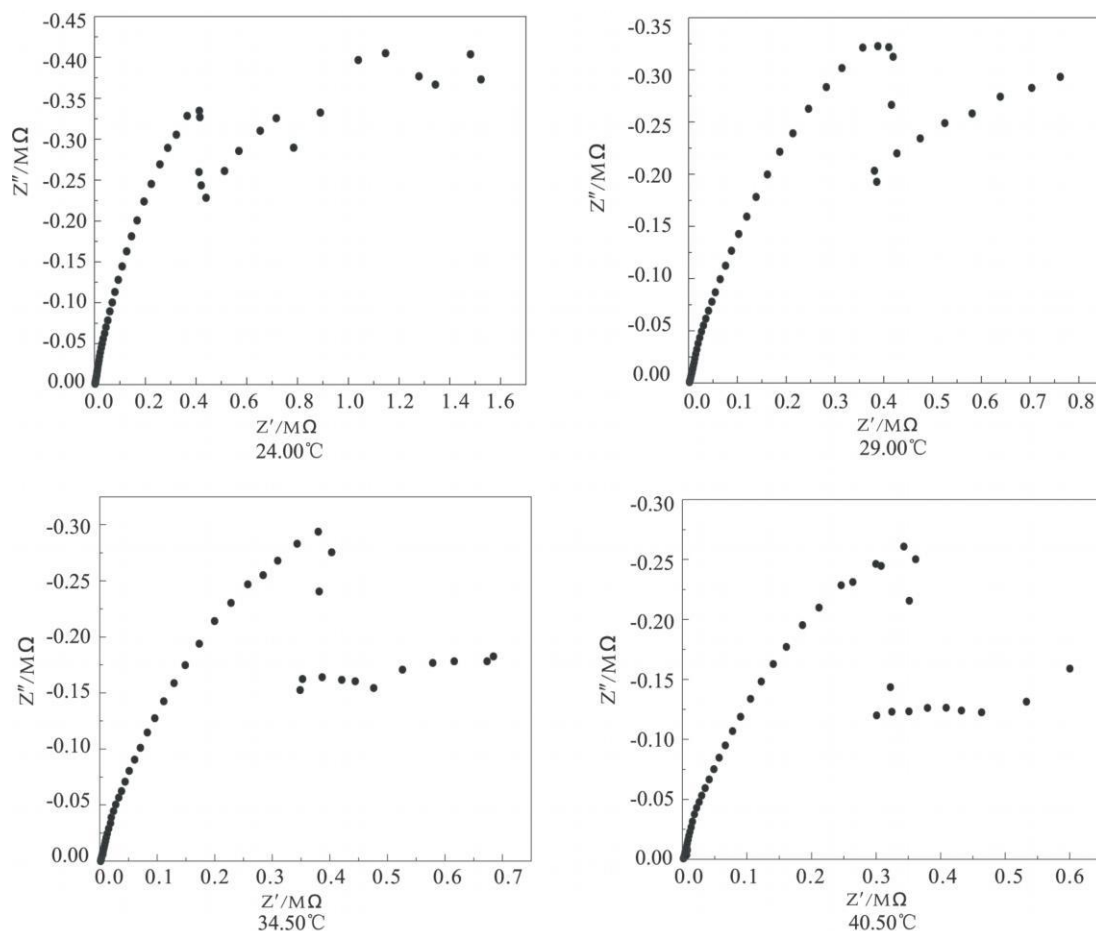
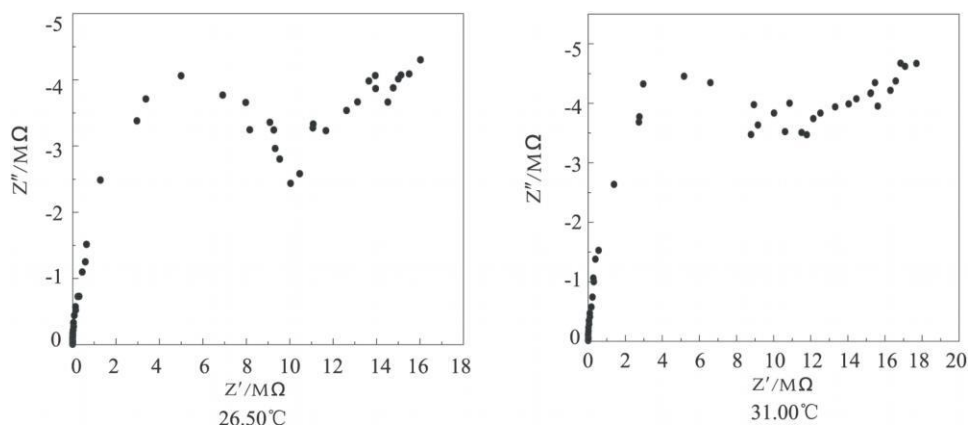


图3 LaF_3 (掺杂 CaF_2)压片阻抗谱

Fig.3 Impedance plot of LaF_3 (CaF_2) polycrystalline powder pressed-disc

2) 溶胶-凝胶法制备的多晶超细粉压片的阻抗谱如图 4 所示.

3) 微波法制备的多晶超细粉压片阻抗谱如图 5 所示.



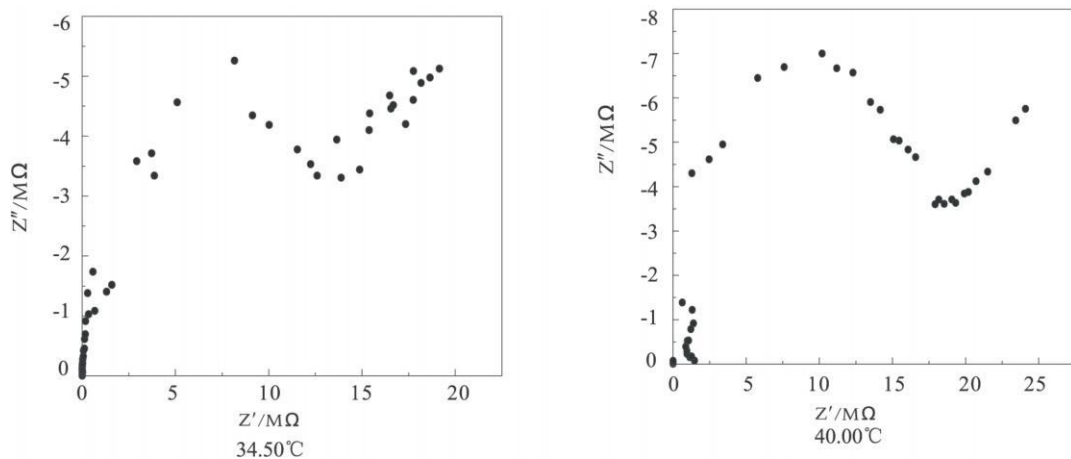


图4 溶胶—凝胶法制备的超细粉压片阻抗谱

Fig.4 Impedance plot of LaF_3 polycrystalline powder (sol-gel) pressed-disc

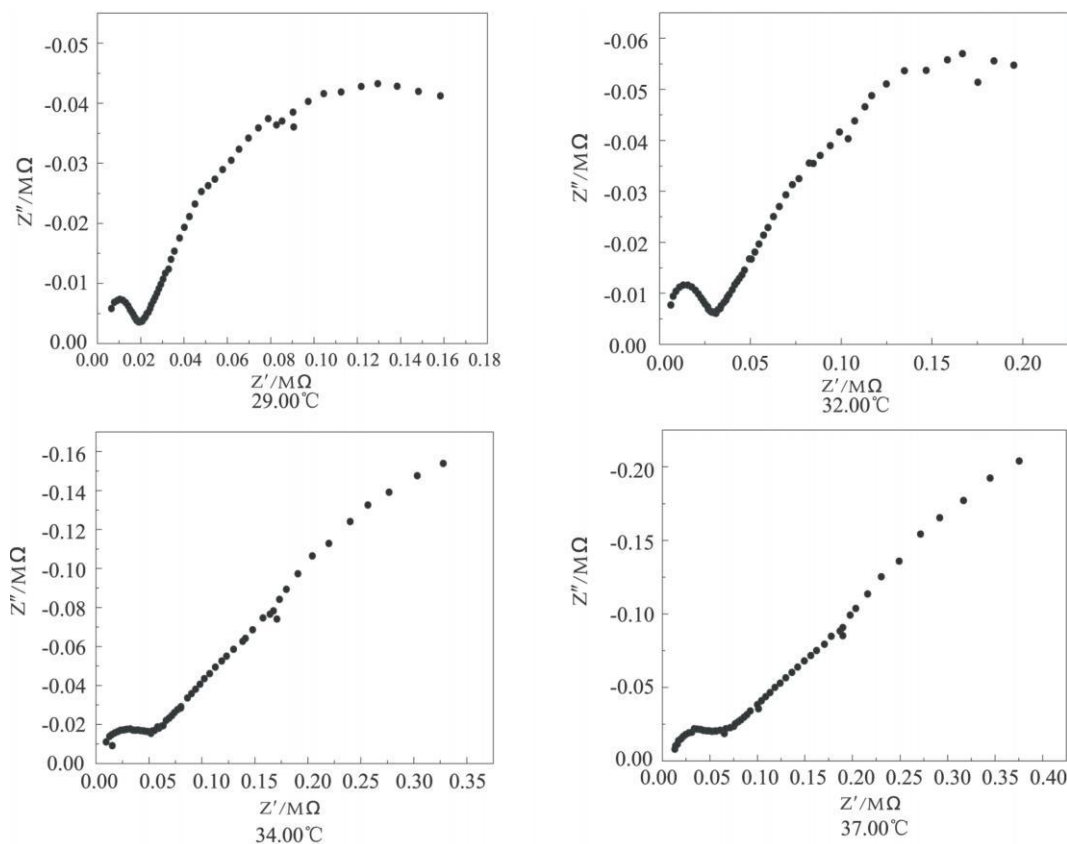


图5 微波法制备的超细粉压片阻抗谱图

Fig.5 Impedance plot of LaF_3 polycrystalline powder (microwave method) pressed-disc

4) 各种氟化镧多晶粉体导电性能的讨论

由阻抗谱测量软件可得到多晶粉体压片离子导体在各实验温度下的晶粒电阻 (R_b) 和晶界电阻 (R_p), 由离子电导率公式 $\sigma = L/RS$ ($R = R_b + R_p$) 求得三种多晶粉体压片在不同温度下的离子电导率, 如表 1 所示.

由图 3~ 5 与表 1 可见:

1) 三种粉体压片的晶粒电阻随温度的升高有逐渐减小的趋势. 溶胶—凝胶法制备的超细粉压片的晶

粒电阻最小,而微波法制备的超细粉压片的晶粒电阻最大.

表 1 各种氟化镧粉体离子电导率

Tab 1 Ion conductance of the LaF_3 ultrafine powders

粉体压片种类	温度 / $^{\circ}\text{C}$	晶粒电阻 R_b / Ω	晶界电阻 R_p / Ω	电导率 ($\sigma = L/RS$) / ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
氟化镧粉体 (AR 5% CaF_2)	24.00	2200	4.39×10^{-5}	9.8015×10^{-7}
	29.00	1995	3.8553×10^6	1.1160×10^{-6}
	32.00	1809	3.8000×10^6	1.1323×10^{-6}
	34.00	1644	3.4839×10^6	1.2350×10^{-6}
	37.50	1591	3.4656×10^6	1.2415×10^{-6}
	40.50	1519	3.009×10^6	1.4299×10^{-6}
溶胶-凝胶法制备的超细粉	24.00	77	6.5304×10^6	1.1714×10^{-7}
	26.50	69	1.0033×10^7	7.6242×10^{-8}
	31.00	49	1.0619×10^7	7.2036×10^{-8}
	34.50	38	1.3876×10^7	5.5127×10^{-8}
	40.00	24	1.9065×10^7	4.0123×10^{-8}
微波法制备的超细粉	29.00	6468	19816	9.6510×10^{-6}
	32.00	6319	30305	6.3104×10^{-6}
	34.00	6297	53143	3.5986×10^{-6}
	37.00	6200	60913	3.1395×10^{-6}
	40.00	6145	72457	2.6393×10^{-6}

2) 三种粉体压片的晶界电阻随温度变化不一致. 氟化镧粉体 (AR, 5% CaF_2) 压片的晶界电阻随温度升高而减小, 但另两种多晶粉体压片的晶界电阻随温度升高而变大; 溶胶-凝胶法制备的超细粉压片的晶界电阻最大, 而微波法制备的超细粉压片的晶界电阻最小.

3) 微波法制备的超细粉压片的离子电导率最大, 在常温下是很好的离子导体; 而溶胶-凝胶法制备的超细粉压片的电导率最小, 在常温下不适于作为离子导体; 氟化镧粉体压片 (AR, 5% CaF_2) 多晶可以作为离子导体.

多晶粉体离子导体电导率的测量为常温下选用固体电解质材料提供了可靠依据.

参考文献:

- [1] 马桂林, 仇立干, 陶为华, 等. $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ 固体电解质的离子导电性 [J]. 中国稀土学报, 2003, 21(2): 236-339.
- [2] Iwaha H, Shimura T, Matsumoto H. Protonic conduction in oxides at elevated temperatures and their possible applications [J]. Electrochemistry, 2000, 68(3): 154.
- [3] 王常珍. 固体电解质和化学传感器 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000 33-43
- [4] 王常珍. 冶金物理化学研究方法 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002 342-343
- [5] 林祖緜, 郭祝琨, 孙成文, 等. 快离子导体 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1983 49-55.