

固态离子学是一门研究固态中离子运动的现象和技术的新学科。它包括从现象和原子尺度上对晶态、非晶态、有机和无机固体中离子迁移过程的理解,这些材料(称为固态离子学的材料)的特性与其它材料的特性之间的关系,对其一般和专门过程的描述,以及日益增长的许多实际应用。近年来在能量的储存和转换、环境保护领域中的许多实际应用大大加速了这一学科的研究和发展。

### 一、固态离子学的材料

固态离子学所研究的材料包括两类:一是固态离子导体,其中具有高离子电导率的固体,或形象地说,室温下的离子电导率可与液态电解质相比(例如 $0.01(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ )的离子导体被称为快离子导体(或称为超离子导体,超离子固体,固体电解质);二是电子和离子的混合导体,其原子扩散系数与液态或气态的是同一数量级,插层化合物就是其典型的代表。固态离子学的发展就是上述两类材料研制发展的结果,是材料科学的重要进展。固态离子学是材料科学和技术的一个新领域,它和材料科学与工程、固体物理、固体化学、冶金学、催化、生物学、地质学等多门学科紧密相关。

近20年来,人们致力于对插层化合物和快离子导体的研究,现已在能量的储存和转换领域取得了明显的进展。它是基于插层化合物制备所取得的进展而取得的。可以认为电子交换应发生在体内,而不仅仅是过去认为的如同老一代电容器和电池中那样的表面反应。通过计算可知,当摩尔体积为 $30\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ 时,其电荷密度为 $3 \times 10^3\text{C}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,这样可得到的能量密度为 $10^7\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$ ,它将比现在普通使用的常规电容器或电池高几个数量级。当然它要受到穿透深度或扩散深度的限制,而这又取决于化学扩散系数。

固态离子学的另一个进展是在快离子导体方面。现今已有的材料,如硫代磷酸盐玻璃,其离子电导率可高达 $10^{-1}(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ 。需要特别提到的是,在过去的10年中,离子导电聚合物的研制工作进展很快,取得了可喜的结果。本文作者在意大利国家研究中心进行合作研究期间就已成功地制备出室温电导率高于 $3 \times 10^{-3}(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ 的离子导电聚合物,这是迄今室温锂离子电导率最高的一种离子导电聚合物,有很好的应用前景。

能量的产生、储存和分布是现代工业和社会所关注的主要问题。固态离子学的进展表明建立新型的电站和储能系统是有希望的,它将革新目前的许多工业



领域。这种电站和储能系统也是航天站和卫星所需要的,最终将达到发射电源的程度。另一种能源(太阳能、风能等)的应用则要求具有低成本、高效率的能量储存系统,固态电池正是这样的系统。

自备(或独立)电源在许多领域(例如袖珍式计算器、生物医学器件、照相机和钟表等)的需要量日益增大。用于驱动微型电子装置的微型电池将为新的计算机网络设计和体系结构提供一种可能性。当然,微型电池在互补金属氧化物半导体存储器 and 随机存取存储器上的应用已经是很先进的了。对于现代社会,使用固态电池的新型存储器、新的计算机体系结构和新的能量储存系统的建立,同使用固体电解质的微型传感器的生物医学器件的研制和大气污染的控制是同样重要和紧密相关的。

### 二、固态离子学的器件

固态离子器件大体可以分为三类:

(一)固态电池,(二)固态离子传感器,(三)光学器件。对于固态电池,所感兴趣的材料是作为固体电解质的晶态、玻璃或聚合物材料,以及混合导体电极材料,如晶态、非晶态的插层化合物(作为阴极材料)。在固态离子传感器中,所使用的电解质材料是稳定氧化物。在显象领域中,常常使用的是氧化物玻璃(例如氧化钙)。

#### (一) 固态电池

固态电池是一个电能转换器,它由离子源、隔膜和交换器三部分组成。

离子源是一金属,作为阳极,它供作金属离子 $M^+$ 的储备之用。隔膜是一种快离子导体,它的作用是维持离子从离子源到交换器的传输。交换器是离子和电子的混合导体,在其中由于离子的插入而在导带中产生了自由电子,也就产生了电动势。由上述三部分构成的器件是一个发电机,其开路电压为1.5—4.5伏,其大小取决于金属离子源——交换器这一对电极。这种固态离子器件在很多方面都不同于电化学电池,其优点是:避免了由于液态电解质中阴离子和阳离子具有相同迁移率而带来的二个不便,其一是电极的腐蚀,其二是电解时溶剂的消耗。此外,这二个过程都产生气体,从而不可能进行全密封系统的设计。当然来自离子源的单一金属离子通过隔膜进入到交换器的固态电池没有电化学电池的不便和困难。

在过去10年中,由于自备(或独立)电源在很多领域(如生物医学器件;便携式器件,如袖珍式计算器、照

## 物理学丰富了我的人生

山东师大 梁尚志

我在大学读书时，对爱因斯坦理论发生了兴趣。长期从事理论物理教学工作，对宇宙物理学、重力、电磁、惰性的统一，时空的结构，进行了追求，感到认识得以广扩，人生得以丰富。物理学引导出技术的发展，对人生有现实显著的利益。物理学本身，从长远以及更广扩的观点来看，其重要性有大于此者。

作为光学上有用的镧系离子的基质，所以它在光学、激光器中具有潜在的应用。1984年就报导了基于  $Nd^{3+}$   $\beta''-Al_2O_3$  的固态激光器的研制。由于镧系离子是靠扩散引入的，所以易于控制它们的氧化状态和产生几种多价离子的混合成分，也容易生长出所要求的镧系离子分布的晶体。

### 三、结论与展望

近年来，在固态离子学领域中的研究工作主要集中在快离子导体、插层化合物以及可否将这二种材料做成薄膜上。

以制备微型器件为目的的薄膜技术已经得到了很大的发展。现在，固态微型电池完全可以利用分子束沉积技术来制备，这样就避免了在微型发电机单元中界面上任何可能出现的污染，从而可利用集成电路技术来制造这类器件，并可直接成一体。也可使用射频磁控管溅射和更常规的化学汽相沉积及热蒸发技术。现在固态微型电池已成为现实，也已成功地制造出微型传感器，薄膜形式的光学器件也已制造并被研究了。因此可以说，一个新的领域—固态微离子学正在形成，在这一新的领域中，所有的器件都是微型化的，并且参与了微电子学的变革。

下一步将是把微型离子器件同集成电路结合起来，微型电池可作为集成电路体系结构所要求的电源，以便形成自供电的体系。至少在目前的研制阶段，微型电池可以在很多记忆装置应用中作为保持电压。利用现有的可集成的微型电池，可以展望很多记忆装置和系统保护体系结构的设计和制造。也可以展望自供电的单一器件。在传感器应用的广泛范围内，特别是必须探测单一孤立事例的那些应用中，几乎具有无限贮藏寿命的微型电池同传感器结合起来将构成很有前用作太途的系统。用作储能器件的薄膜固态电池，特别是与太阳能转换的薄膜光电池结合起来应该是很具有意义的。如果薄膜电池可以象具有交叉梳状结构的超晶格和适当串联或并联结构那样制造的话，也可以展望它在高储能领域中的应用。

现在，微离子学正在进入一个微型器件和超大规模集成的研制阶段，我们期望在不远的将来能亲眼看到许多新的重要应用和发展问世。

像机和钟表；航天应用；用于微电子学的可积分电源；用于电磁推动的高能密度电源）中引起不断增长的兴趣，固态电池受到了特别关注，因而近年来在上述方面都取得了重要的和鼓舞人心的进展。

目前，固体电解质电池的电动势为 1.5—3.5 伏。阳极是很轻的碱金属（锂、钠等），阴极材料是具有很高理论密度的插层化合物，所以阴极又称为插入阴极。一些固态电池所具有的实际能量密度（包括铸件和电线接头的质量）为  $200-300Whkg^{-1}$ ，此值约为最好的铅蓄电池的能量密度的八倍。固态原电池（或称一次电池）在小电流下可以长期工作，此种应用的一个例子是用于心脏起搏器的锂阳极固态电池。固体电解质电池也已在储能应用（如全电动车）中试验了。

固态器件不循环时，它们象一次电池那样工作；但当它们循环（即可逆）时就是二次电池了。

如果固态微型电池可用薄膜技术制备的话，它们就可用于集成电路中，例如可作为随机存取存储器的电源。制备微型电池的理想条件是利用超高真空，这样可避免离子源、隔膜和交换器之间界面的任何污染。目前，微型电池是利用分子束沉积技术制备的，当然也可应用制备薄膜的其它技术（如射频磁控管溅射、化学汽相沉积和热蒸发）来制备微型电池。

### （二）固态离子传感器

作为隔膜的固体电解质的主要作用是提供离子从一个电极迁移到另一个电极的通道。通过电解质的离子流由流经外电路的电子来平衡，因此，电解质必须是一个好的离子导体（即快离子导体），外电路的电子流提供一个可测量的电势，此电势与所探测的电子浓度有关。

稳定氧化锆 ( $ZrO_2$ ) 在温度范围  $500-1000^\circ C$  之间是非常好的氧离子导体，其电导率约为  $10^{-2}(Q.cm)^{-1}$  的量级，因而它被广泛用于汽车中燃烧过程控制的传感器中。此种传感器是设计提高一加仑汽油所行驶的里程和控制污染的汽化器控制系统中的关键部件。另一个应用是作为炼钢中的氧传感器（或称氧分析器）。所使用的技术类似于微电子学中所使用的那样，制造化学成分的分析器使自动调节发动机和燃烧器中的空气-燃烧比成为可能。分析器中的有源部件是固体电解质  $O^{2-}$  离子导体，例如稳定氧化锆或氧化钇。气体中氢的定性和定量探测在电化学处理、金属的氢化中也是必要的。基于使用质子导体的浓差电池原理，业已制造和试验了质子微型传感器。

### （三）光学器件

少量离子插入到适当的晶格中，可以显著改变它的光学性质。反射系数对离子扩散的变化导致了在显示器件领域中的应用。氧化钨就是一种很有前途的材料。 $\beta''-Al_2O_3$  具有支撑周期表中大部分阳离子快速扩散的显著性质。由于掺三价离子的  $\beta''-Al_2O_3$ ，可以