

离子学

王刚

读者对“电子学”已经很熟悉了,但对“离子学”却可能很陌生.事实上,离子学是近年来发展起来的一门极具生命力的多学科交叉的前沿学科,它是物理学、化学、材料科学、工程学、冶金学、生物学等多种学科交叉汇合而出现的新的学科增长点.

能够传导电流的物质称为导体.通常,人们习惯用电导

率(σ , $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$)来表征导体传导电流的本领,并可表示为

$$\sigma = 1/R \cdot l/s$$

式中 R 为导体的电阻(Ω), l 为导体长度(cm), s 为导体的横截面积(cm^2).粗略地讲,电导率愈大的导体,其导电能力愈强.

根据导电机理的不同,通常可将导体分为两类:电子导体和离子导体.

凡依靠电子(或正空穴)的运动来传导电流的导体称为电子导体.电子导体的导电特征是能够独立地完成导电任务,而本身并不发生化学变化.通常人们所熟悉的金属、半导体和绝缘体就属于这一类,它们是按电导率的大小来区分的.铜、铝等金属是电的良导体,玻璃和陶瓷等材料是电的绝缘体,电导率介于二者之间的称为半导体.电子学就是一门研究电子运动规律及其应用的学科.

离子是指带有电荷的原子或原子团.由原子、原子团或分子失去或得到电子而形成.得到电子后形成带负电荷的阴离子;失去电子后形成带正电荷的阳离子.凡依靠离子(阳离子或阴离子)的迁移来传导电流的导体称为离子

导体.离子导体不能独立地完成导电任务.要使离子导体导电,必须有电子导体与之相连接,形成由两类导体串联的导电电极,这样电流才能通过离子导体.所有的电解质溶液和熔融态电解质就属于这一类.后面将要重点讲到的快离子导体和混合导体也属于这一类.一般来说,离子导体的电导率要比电子导体的小得多,并随温度的升高而增大.

表1给出了离子导体材料和电子导体材料的典型电导率值.

表1 离子导体材料和电子导体材料的典型电导率值

导体类型	材 料	电导率($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
离子导体	离子晶体	$<10^{-18}$ — 10^{-4}
	固体电解质	10^{-3} — 10
	强(液体)电解质	10^{-3} — 10
	混合导体	10^{-6} — 10^{-1}
电子导体	金 属	10 — 10^5
	半导体	10^{-5} — 10^2
	绝缘体	$<10^{-12}$

离子导电和电子(或正空穴)导电,虽然同是导电,但有很大的不同.离子导体在导电的同时,除由于电阻的存在而有热效应(电子导体也具有此特性)外,还经常伴随着化学反应的发生,即伴随着物质的迁移.正是由于这种特性,才使离子导体(特别是快离子导体)具有比电子导体更为丰富多彩的用途.由于离子导体是靠离子的迁移来导电的,所以离子的数目、运动速度和带电数目等都将影响离子导体的导电能力.离子学就是一门研究离子(特别是快离子)运动规律及其应用的学科.它是一门涉及凝聚态物理、化学、材料科学、工程学、生物学等诸多领域的边缘学科.

普通离子导体的电导率很低,例如碘化锂在室温下的电导率约为 $10^{-7}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$,没有什么实用价值.但有些离子导体(如碘化银铷、氯碘化铜铷等)即使在室温下也具有很高的离子导电性.人们把这一类离子导体称为快离子导体(或超离子导体、固体电解质).它是一类介于固体和液体之间的奇特固体材料,其主要特征是离子具有类似于液体的快速迁移特性.

严格地讲,快离子导体是一类离子电导率大于 $10^{-2}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$,活化能 < 0.5 电子伏的固体。快离子导体并不限于几种特殊材料,而是一类固体材料。目前已发现的大部分成员是一价离子导体,尤以元素周期表中第一族离子居多,如锂、钠、银、铜等。在阴离子导体中,有氟离子导体。

那么,快离子导体为什么会具有这样高的离子电导率呢?这是因为它具有十分独特的晶体结构。形象地说,在快离子导体中,不运动的离子或离子团构成刚性骨架,从而为运动离子提供了许多能量近似的间隙位置,而且这些间隙位置又彼此连通,形成离子的运动通道。这样,运动离子就像在液体中那样,可以比较自由地运动,从而获得了很高的电导率。固体中离子的快速迁移现象,引起了人们的极大兴趣。这是因为从理论角度看,离子能在有序排列的刚性晶格中如此快速的迁移,是一种不平常的现象,用传统的观念无法解释这种液-固的奇特性能。为了说明这种现象,需要深入研究它和晶体结构之间的关系以及传导机理等。这就为基础研究提出了重要课题,所以吸引着凝聚态物理学家的极大关注。

在离子导体中还有一类重要材料,即电子(或正空穴)和离子对电导率的贡献相当的一类混合导体。插层化合物就是其典型代表。混合导体适于做电池和电化学器件的电极。不仅可以作为电池的阴极材料,而且也可以作为电池的阳极材料。近年来以插层化合物为基础而发展起来的锂离子二次电池就是最好的例子,其阴极材料为插层化合物(如 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 等),阳极材料也为插层化合物(如 LiC_6 , 碳纳米电极等)。

因此可以说,离子学的发展主要是上述的快离子导体和混合导体研制、发展的结果。

快离子导体和混合导体的研究已经形成了一门新学科——固态离子学。它是一门研究固态中快离子运动的现象和技术的学科。它包括从现象到原子尺度上对晶态、非晶态或无机、有机固态中快离子迁移过程的理解,研究这些固

态离子学材料的特性与其他材料特性之间的关系,对其一般过程和专门过程的描述,以及日益增长的许多实际应用。

目前,离子学正在成为一种关键技术,这种技术将对我们的生活、环境和经济的诸多方面产生极大的影响,其深度和广度将不亚于电子学的贡献(参看图1)。而且由于许多新的快离子导体和混合导体的出现,更使得这一领域得以飞速发展。

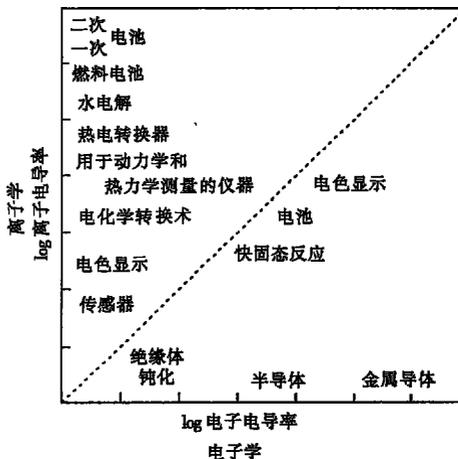


图1 离子学的应用与电子学的应用

近年来在能量的储存和转换、环境保护等领域的许多实际应用,大大加速了离子学或固态离子学的发展。在诸多应用中,如高比能电池,燃料电池,气敏传感器,双电层电容器,电色显示器等(参考图2),电池和传感器是比较重要的两类。

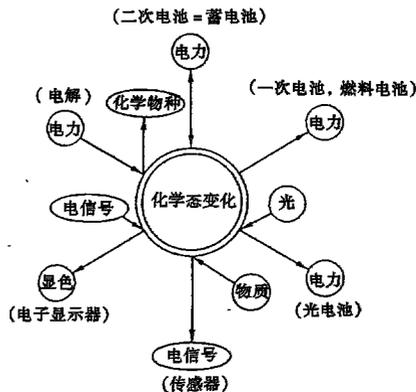


图2 电化学器件

电池是一种将化学能直接转换成电能的储能或转换装置。主要由正、负电极和电解质构成。用快离子导体作电解质的电池系统称为固体电解质电池。它包括一大类有着各种不同用途的电池,小者如心脏起搏器、手表、计算器等的扣式一次电池,大者如电站储能用的大型蓄电池组。固体电解质电池与液体电解质电池相比,除了具有较高的比能量外,还避免了酸碱等液体电解质对容器的腐蚀,并且具有无泄漏、贮存寿命长、易于小型化等优点。

氧离子导体和氢离子导体用作燃料电池的电解质隔膜,可使氢及其他燃料与氧不经燃烧而直接发电,所以能量转换效率高。如果把燃料电池反方向操作,又可以利用其他方式产生的多余电能来电解水制氢。

核能,风能和太阳能等新能源的开发,都需要考虑相应的储能系统。固体电解质二次电池是有效的储能方式。用这种电池代替汽车上的汽油发动机(称这种汽车为电动汽车或电池动力车辆),不排放任何气体,没有噪声,可以大大减少对环境的污染。这种车用电池已商品化,当然性能还有待进一步提高。

传感器是利用固体电解质的离子电导随气氛而变化的原理制成的。这种气敏传感器是

离子导体中运动离子和所要探测的物质之间反应的化学能直接转换成电压或电流。这样,其浓度与电信号有关,可进一步处理并用作显示、警报和生产过程控制。如用掺杂的氧化锆做的氧探测器,可以控制燃料燃烧的完全程度,既可节约燃料,又减轻了污染,现已广泛用于汽车发动机和锅炉烟道中,也可用于手套箱、食品包装等的情性气氛中氧含量的控制等。

快离子导体在科学研究中也大有用武之地。它可以用于提纯物质、制造各种离子器件和电化学器件。利用它的特性测定各种物理化学参数,既简单,又精确。

固态离子学很有可能对未来生物(或仿生)计算机的研制起到推动作用。

目前,离子学或固态离子学除了研制新的快离子导体和混合导体外,固态离子学材料的薄膜制造将是这一领域未来发展的关键技术。由于在能源(包括产生、储存和节能等环节)、冶金、环保、电化学器件等各个领域都有着广泛的应用前景。因此可以说,离子学与我们的生活息息相关,将会在许多高科技领域发挥重要作用,从而推动科学的发展和人类的进步。可以预料,离子学将成为 21 世纪科学研究和产业的关键科学和技术领域。

科苑快讯

地核温度可能高达 5500 摄氏度

据《科技日报》报道:英国伦敦大学学院科学家最新的测算表明,被称为地核的地球最内层的温度可能达到 5500 摄氏度,这一结果大大高出早先的一些估计。

地球内部是一种层状结构,由表及里分别划分为地壳、地幔和地核。主要由铁元素组成的地核,又细分为液态外核和固态内核,其中外核距地球表面约为 2900 千米。地核距地表如此之深,直接测量其温度几乎不可能。为此科

学家们提出,如果能估算出地核主要成分铁元素的熔点,特别是固态内核和液态外核交界处铁的熔融温度,那么就间接得出地核温度的高低。

地核中的铁元素处于极高压力环境中,其熔点比其位于地表时的 1800 多摄氏度要高出许多。伦敦大学学院的研究人员在研究中采用了新的方法,来估算在巨大压力下铁熔点的变化情况。研究人员最终估算认为,地核的实际温度可能在 5500 摄氏度左右。

(卜吉 秦宝编)