

纳米微粒无机固体电解质薄膜离子导电机理

Ionic conductivity mechanism of nanostructured inorganic solid electrolyte films

项目批准号: 59782006

中国科学院上海硅酸盐研究所 胡行方

Smart Window 智能采光系统在现代建筑物具有广泛的应用前景, 将为传统的建筑物采光系统带来革命性的变革。在国家自然科学基金与攀登计划(纳米材料科学)的支持下, 通过材料纳米结构的控制, 制备了电变色性能优良的氧化镍电变色薄膜和非晶纳米微粒 $\text{Li}_{2.57}\text{TaO}_y$ 离子导电薄膜, 并研究了薄膜的组分、纳米结构及离子导电特性和电变色性能之间的关系。

研究结果

成功地制备了具有灰色特性、性能优良的氧化镍纳米微粒电变色薄膜。高分辨率透射电镜分析结果表明: 在高气压和低功率密度下制备的薄膜平均颗粒尺寸为 $5\sim 10\text{nm}$, 单个晶粒的晶格象比较清晰, 且界面具有高的无序度, 平均宽度约为 0.3nm , 见图1(a)。在低的气压和高的功率密度下沉积的薄膜, 是一种电变色效应较差、局部镶嵌有纳米微粒的无定型薄膜, 见图1(b)。而对于电变色性能优良的 NiO 薄膜在 400°C 温度下进行1小时热处理, 得到的薄膜是一种晶粒较大($15\sim 20\text{nm}$)、晶格较完整和界面有序度较高的纳米颗粒膜, 而电变色性能完全消失, 见图1(c)。

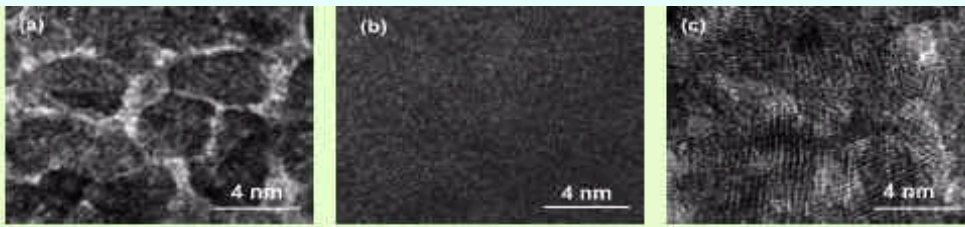


图1. 三种不同结构的氧化镍薄膜在高分辨率电镜下的结构形态。

(a)界面高度无序的 NiO 纳米颗粒膜 (b)无定型 NiO 薄膜 (c)晶界有序度较高的 NiO 颗粒膜

在Plassys MP450 磁控溅射仪上制备出具有高离子电导率的 Li_xTaO_y 薄膜。通过微观结构等的分析, 发现该薄膜是一种无定型纳米颗粒膜(图2), 其平均粒径为 10nm 。薄膜中 Li 与 Ta 的原子比为 $2.57:1$ 。采用交流阻抗谱技术测得薄膜在室温下锂离子电导率为 $8 \times 10^{-8}\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。通过对薄膜的离子电导率对温度的依赖关系的研究, 根据Arrhenius方程计算出薄膜的离子电导活化能为 $0.25 \pm 0.01\text{eV}$ (图3), 从而建立了纳米非晶微粒钽酸锂薄膜离子迁移假说。

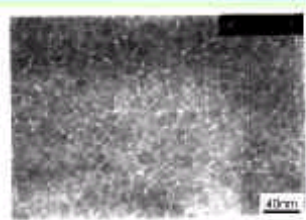


图2. 纳米非晶微粒 $\text{Li}_{2.57}\text{TaO}_y$ 薄膜形态

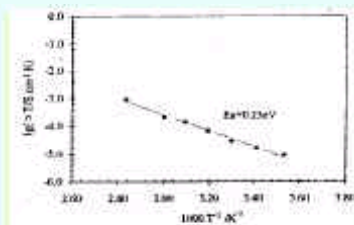


图3. 薄膜离子电导率与 $1/T$ 之间关系

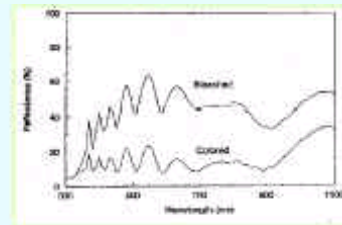


图4. 全固态电变色器件的光开关特性

基于纳米微粒薄膜材料的全固态电变色器件: 在基础材料研究的基础上, 我们成功地发展出一种光谱反射率调制的全固体(无机)电变色器件, 其结构为: ITO 玻璃/ WO_3 /纳米微粒 $\text{Li}_{2.75}\text{TaO}_y$ 薄膜电解质/纳米微粒 NiO 薄膜/金属铝薄膜。图4是该器件的着色态和漂白态下的光谱反射率。这种器件目前世界上只有少数几个实验室才能制造, 它的成功标志我们这方面的材料研究已达到当前的国际水平。

该成果的科学意义

- 氧化镍薄膜电变色机理的建立对发展氧化镍薄膜全固态Smart Window 器件和电解质材料与对电极材料的设计具有重要的科学指导意义。
- 材料纳米结构与离子迁移特性的研究揭示了无序纳米微粒界面对离子迁移的重要贡献, 丰富了纳米材料的科学内容, 并对电变色基础材料的发展具有重要的指导意义。
- 基于纳米结构设计所发展的全固态电变色原型器件的成功, 为该项成果提供了有力的实验证据, 同时也标志着我国这方面的材料和基础研究已进入国际先进行列, 这对促进我国Smart Window 的发展和应用具有重要的科学意义。

