

$\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 赧 二元系相图及离子导电性研究

车广灿 陈立泉

(中国科学院物理研究所)

1981年1月15日收到

提 要

本文用差热分析和X射线衍射方法对 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 两个赧二元系相图进行了研究. $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 是共晶体系, 共晶温度为 720°C , 共晶点在含 75mol% Li_2SO_4 处. 在 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系中只有一个包晶化合物 LiNH_4SO_4 , 它在 186°C 附近有一个固态相变.

研究了 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 晶态和非晶态及 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系中三种不同成分样品的离子导电性, 发现在 400°C 以下非晶态 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的电导率比晶态至少高两个数量级, 而且电导激活能大大降低. LiNH_4SO_4 高温相电导激活能为 0.12 eV, 而室温相为 0.70 eV. 含 Li_2SO_4 40mol% 的样品 (即 LiNH_4SO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 二相混合物) 在高温相的电导率比纯 LiNH_4SO_4 高约两个数量级, 这表明在一种离子晶体中加入适量的另一种离子晶体, 可以使前者的电导率大幅度提高.

一、引 言

Li_2SO_4 在 573°C 附近有一个相转变, 在高温相由 SO_4^{2-} 集团构成面心立方点阵, Li^+ 离子可以占据四面体和八面体位置^[1], 单胞中可供 Li^+ 离子占据的位置数远大于 Li^+ 离子数, 因而 Li^+ 离子可象在熔体中一样运动, 这就导致 Li_2SO_4 的高温相具有很高的锂离子电导率. 然而相变温度太高, 作为快离子导体应用的实用价值不大. 多年来很多研究者一直试图通过加入其他组元以降低相转变温度或把高温相稳定在常温^[2], 但至今并无显著进展, 研究工作仍在继续进行. 另一方面 Li_2SO_4 的相变潜热很大, 约为 23kJ/mol, 而且与其他硫酸盐的二元或三元混合物的相变潜热也很大, 因而硫酸盐混合物可能在 100—800°C 被用来贮存热能^[3].

探索新的 Ag^+ 离子导体的成功经验是用离子半径较大的阳离子或阳离子集团去部分取代 AgI 中的 Ag^+ 离子, 以把 AgI 的高温相稳定到室温. $(\text{NH}_4)^+$ 集团的离子半径较大, 因此我们选择了 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系. 同时 LiNH_4SO_4 又是人们感兴趣的铁电体.

非晶态快离子导体是当前引人入胜的研究课题. 硼酸盐往往很容易形成非晶态, 这是我们选择 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 赧二元系作为研究对象的原因.

本文用差热分析和X射线衍射法测定了这两个体系的相关系. 研究了几种成分的

$\text{Li}_2\text{SO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 样品和 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 晶态及非晶态的电学性能.

二、实验方法

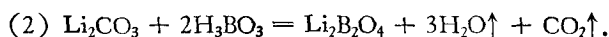
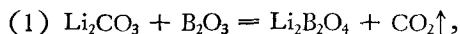
样品的室温和高温相分析分别采用 Guinier-de Wolff, Guinier-lenné 单色聚焦透射式相机. 差热分析使用国产 CR-G 型高温微差热分析仪, 升降温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

电导测量时, 将待测样品粉末在 $10000\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力下压制成直径为 12mm , 厚为 $2-3\text{mm}$ 的圆片, 蒸镀金电极或用金箔作电极. 交流和直流电导测试的样品安装方法同文献 [4]. 用西德 R277 型阻抗电桥, 固定频率 500kc , 测量不同温度下样品的总电导率. 用直流极化实验方法测量样品的电子电导率.

三、 $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 赝二元系

1. 相图

样品制备 用分析纯 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 400°C 焙烧 4 小时脱水制得 Li_2SO_4 . 制备 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的原料是分析纯的 Li_2CO_3 , B_2O_3 (或 H_3BO_3). 采用两种制备方法:



实验表明, 混合物在 600°C 烧结 20 小时, 与 900°C 烧结 5 天所得结果一样, 两种方法均制备出 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$.

$\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的差热分析升温曲线如图 1(a), 文献 [5] 把 824°C 的吸热峰归因于 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的相变, 由于相变点很靠近熔点, 我们亦未对此相变进行详细研究. 把 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 加热到 900°C , 然后在空气中急冷, 即得到非晶态 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$, 其粉末衍射照片上看不到衍射线条. 非晶态样品再升温时, 在 $500-580^\circ\text{C}$ 范围内出现一弥散的放热峰, 经鉴定, 这与样品的晶化有关. 晶化速率随热处理条件而变. 非晶态 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的差热分析升温曲线如图 1(b).

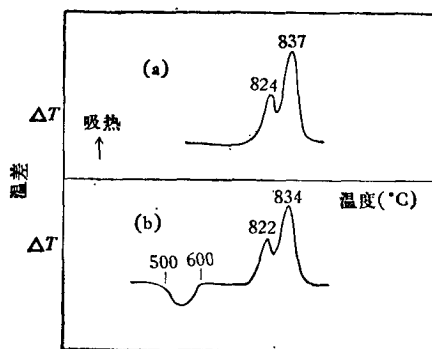


图 1

- (a) 晶态 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 差热分析升温曲线;
(b) 非晶态 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 差热分析升温曲线

$\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 赝二元系相图如图 2. 文献 [6] 指出, 在 Li_2SO_4 含量 $75\text{mol}\%$ 处存在

Li_2SO_4 在 573°C 有一可逆相变, 从差热分析可以看出其相变潜热比熔化时大得多. 室温 α 相属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/a$, $a = 8.2414 \text{ \AA}$, $b = 4.9533 \text{ \AA}$, $c = 8.474 \text{ \AA}$, $\beta = 107.5^\circ$, 573°C 以上为 β 相, 属立方晶系, $a = 7.07 \text{ \AA}$ [1].

相图测定 将不同配比的 Li_2SO_4 和 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 混合物研细、混匀、压饼后在 700°C 烧结 10 天, 样品都未熔化, 在 800°C 再烧结 100 小时, 大部分样品熔化了. 为了避免熔化样品在冷却过程中的偏析和部分形成非晶态, 将熔化的样品再研细后又在 600°C 热处理 4 天, 每步处理后的样品都经 X 射线物相鉴定, 均为两相混合物.

一个化合物 $3\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$, 而由我们的实验结果可以断定, 根本不存在此化合物。

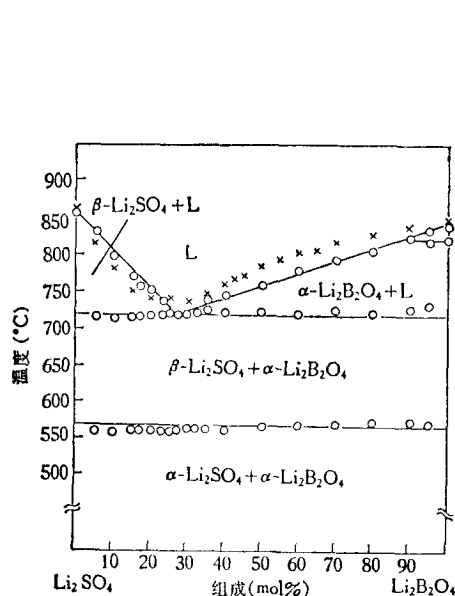


图2 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 赓二元系相图

○——本实验结果; ×——文献[6]的数据

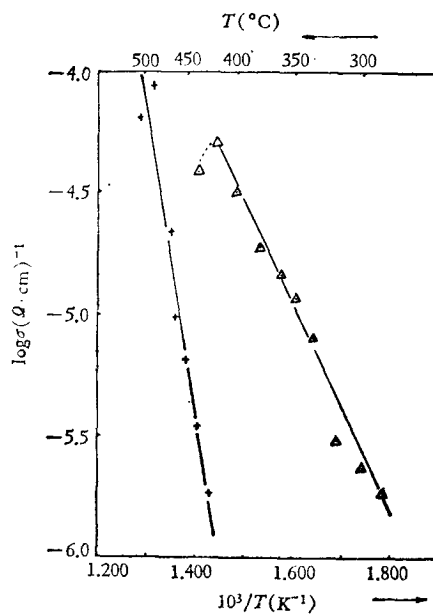


图3 晶态和非晶态 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的电导率与温度的关系

+——晶态; △——非晶态

2. $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 晶态和非晶态的电导率

由于 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 赓二元系不存在任何化合物, 我们只研究了 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 晶态和非晶态样品的电导率。非晶态样品的制备方法如前所述。交流电导率测量结果以 $\log \sigma$ 对 $1/T$ 作图 (图3)。直流极化实验表明, 样品电子电导率很小, 可以认为交流电导率就代表离子电导率。对于 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 运动离子只可能是 Li^+ 离子。非晶态样品离子电导率显著增高, 在 400°C 以下比晶态的高两个数量级以上, 而且温度越低差异越大。非晶态电导激活能为 0.90eV , 而晶态的为 2.50eV , 即前者仅为后者的三分之一。由于非晶态点阵中无序度增加, 为运动离子提供了更多可占据位置, 因而大大降低了离子运动激活能。

当温度高于 420°C 时, 非晶态样品电导率随温度升高而降低, 这是由于样品晶化所致, 这比热学研究所测出的晶化温度 $500\text{--}580^\circ\text{C}$ 为低。热学分析时升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 而电导测量时的升温速率约为 $10^\circ\text{C}/\text{hr}$, 由于热处理条件不同, 必然要导致晶化温度的差异。

四、 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$ 赓二元系

1. 相图

为了研究 LiNH_4SO_4 晶体在水溶液中生长的原料配比条件, 我们采用水溶液法和固态粉末烧结法制备样品。对于前一种方法, 将不同配比重 2g 的原料溶于 100ml 去离子水中, 在 60°C 恒温慢蒸发三周至干, 而后鉴定其物相。对固态粉末烧结法, 将不同配比的原料

料研细、混匀、压饼后在 230℃ 烧结 15 天,物相鉴定后,又烧结 10 天,直到烧结物不随时间变化为止.两种方法所得结果如图 4. 文献[7]用 30℃ 慢蒸发,在 Li_2SO_4 , $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ 当量配比的水溶液中生长 LiNH_4SO_4 单晶体,我们的实验结果表明,在 60℃ 慢蒸发生长 LiNH_4SO_4 也是可行的. 两种制备方法所得 LiNH_4SO_4 相区的差异,这是由于 Li_2SO_4 - $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ - H_2O 三元水盐体系 60℃ 时的相关系与 Li_2SO_4 - $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ 不同所致.

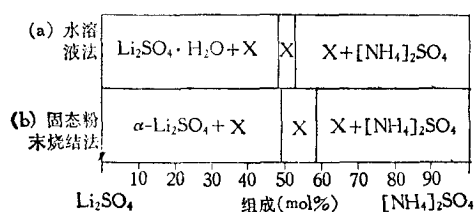


图 4 Li_2SO_4 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系的相关系
X— LiNH_4SO_4 相

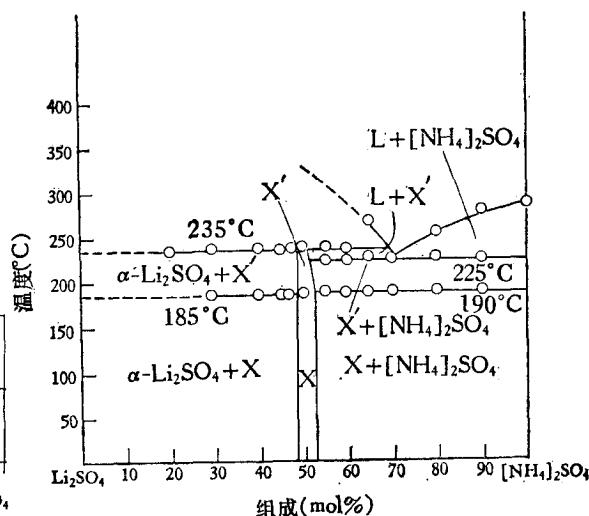


图 5 Li_2SO_4 - $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ 赝二元系相图
X'— LiNH_4SO_4 在 186℃ 以上的高温相

相图测定所用样品用固态粉末烧结法制备. 相图如图 5 所示. 相界用相消失法确定,误差约 2mol%. 由相图可见,此体系只存在一个化合物 LiNH_4SO_4 , 它是一个铁电体,具有两个相变点,分别在 10℃ 和 186.5℃^[7,8]. 室温相属正交晶系, $a=5.280 \text{ \AA}$, $b=9.140 \text{ \AA}$, $c=8.786 \text{ \AA}$, 空间群为 $C_{2v}^2-P2_1cn$. LiNH_4SO_4 是一个包晶化合物,包晶线温度为 235℃, LiNH_4SO_4 与 $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ 形成共晶,共晶线温度为 225℃. $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ 约在 285℃ 开始熔化,320℃ 部分分解,经过 $[\text{NH}_4]_2\text{S}_2\text{O}_3$, $[\text{NH}_4]_2\text{S}_2\text{O}_6$, $[\text{NH}_4]_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等一系列中间化合物,约到 425℃ 全部分解. 由于 $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ 的分解,温度高于 320℃ 时,不再是 Li_2SO_4 - $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ 二元系,因此相图中大于 320℃ 的部分没有画出.

共晶点附近的样品,在升温差热分析曲线上,在 150℃ 附近有一个小的吸热峰,用差热分析仪的高灵敏度的档才能检测出. 在相图上没有标出,高温 X 射线粉末衍射研究表明,这不是相变所致,而是由于在共晶点附近 $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ 的分解温度降低,少量 $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ 分解的中间产物引起的.

2. 电学性能

我们测量了 Li_2SO_4 - $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ 体系中含 Li_2SO_4 分别为 40、50 和 55mol% 的三种样品的电导率,其结果如图 6. 电导率转变点与相图符合得很好.

LiNH_4SO_4 是 Li_2SO_4 - $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ 赝二元系中唯一的化合物,其电子电导率小于总电导率的 1%,因而是离子电导为主. 文献[9]给出了 LiNH_4SO_4 的室温相晶体结构. $(\text{NH}_4)^+$ 集团中的 H 和 N 原子靠共价键结合, H 原子很难运动. Li^+ 离子是四配位,处于四个氧原子构成的四面体中心, Li^+ 是可运动的离子. 但是这些 $\text{Li}-\text{O}$ 四面体被 $\text{S}-\text{O}$

四面体隔开,既不共面,也不共棱和顶角,只是沿 a 方向相距较近,这样的结构对 Li^+ 离子运动是很不利的,因而 LiNH_4SO_4 的室温相不可能具有高的 Li^+ 离子电导率,实验结果正是如此, 150°C 时的电导率才 $\sim 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 而且电导激活能达 0.70 eV . 但高温相的电导激活能很低,只有 0.12 eV . 由于缺乏高温相的晶体结构资料,无法讨论激活能降低的原因.

为了获得 LiNH_4SO_4 电导率的准确数据,必须缓慢升温,而且在每一个温度下应平衡一小时以上. 当升温速度较快时,电导率与温度的关系具有类似于 Li_2SO_4 (40mol%) 样品的特征,在图 6 中以“ $\blacktriangle$ ”表示这些数据. 在 150°C 附近有一个转折点,此后电导率随温度以更大的速度上升. 如果恒定在某一温度(如图 6 中的 160°C),其电导率随时间而降低,最后缓慢达到平衡,即有一个“弛豫”过程,对于交流电导测量不会出现由于载流子运动弛豫所引起的电导率弛豫. 根据热学分析结果,也没有相变或中间亚稳相的迹象. 我们认为这种弛豫现象是由于样品中,特别是晶粒间界附近物相不均匀性造成的,缓慢升温有助于形成均匀的单相.

对于含 Li_2SO_4 为 40mol% 的样品,电导率在 150°C 附近有一个转折点,由 DTA 分析也发现有小的吸热峰,如前所述这是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 少量分解的中间产物引起的. 值得注意的是,这种样品高温相的电导率比 LiNH_4SO_4 高温相的电导率高了近两个数量级,而相应的电子电导率并无突变,因此电导率的增高是由于离子电导率的贡献. 这样样品实际上是 LiNH_4SO_4 和 $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ 的二相混合物,因而电导率的增加可能是分散的第二相粒子 $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ 或者是前面所述的少量 $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ 分解的中间产物的影响. 不管怎样,说明这些第二相可以使 LiNH_4SO_4 高温相的电导率显著增加. 文献 [10—12] 报道了 LiI , CuCl 和 LiCl 等卤化物离子晶体中加入 Al_2O_3 和 SiO_2 等绝缘体后离子电导率显著增加的现象,我们的这个实验现象可能是一个新的迹象,表明在其他类型的离子晶体中加入第二相也可以使离子电导率增高,而且第二相粒子也可以是某种离子晶体.

中国科学技术大学学生郑自强(现在福建物质结构研究所)参加了 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 赝二元系相图的部分工作.

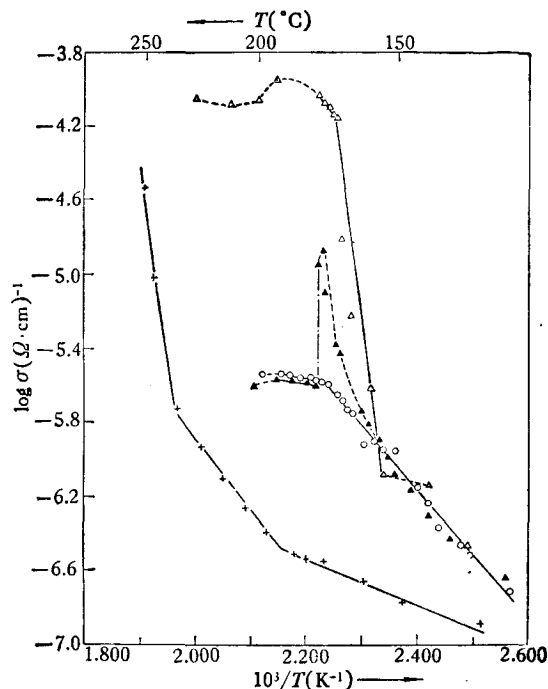


图 6 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系中三种样品电导率与温度的关系

Δ —— Li_2SO_4 (40mol%); $\circ$ —— Li_2SO_4 (50mol%) 慢升温; $\blacktriangle$ —— Li_2SO_4 (50mol%) 快升温; $+$ —— Li_2SO_4 (55mol%)

参 考 文 献

- [1] T. Førlund and J. Krogh-more, *Acta Chem. Scand*, **11**(1957), 565.
- [2] A. Lunden, In "Fast Ion Transport in Solids", Ed. W. Van Gool, North-Holland/American elsevier press, (1973), p. 141.
- [3] R. Aronsson *et al.*, In "Program and Abstracts of International Conference on Fast Ion Transport in Solids", (1979), PA-10.
- [4] 陈立泉等, 物理学报, **29**(1980), 661.
- [5] В. И. Посунайко, *Ж. Неорг. хим.*, **1**(1956), 814.
- [6] А. Т. Бергман, А. П. Кислова, *Ж. обций химии*, **10**(1955), 1890.
- [7] Toshiharu, *J. Phys. Soc. (Japan)*, **39**(3) (1975), 845.
- [8] Terutaro, *J. Appl. Phys. (Japan)*, **18**(3) (1979), 711.
- [9] W. A. Dollase, *Acta Cryst. B*, **25**(1969), 2298.
- [10] C. C. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, **120**(1973), 1289.
- [11] T. Jow and J. Bruce Wagner, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **126**(1979), 1963.
- [12] 陈立泉等, 科学通报, **26**(1981), 79.

THE PHASE DIAGRAMS OF THE PSEUDO-BINARY SYSTEMS Li₂SO₄-Li₂B₂O₄ Li₂SO₄-(NH₄)₂SO₄ AND IONIC CONDUCTION INVESTIGATION

CHE GUANG-CAN CHEN LI-QUAN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The pseudo-binary systems Li₂SO₄-Li₂B₂O₄, Li₂SO₄-(NH₄)₂SO₄ have been studied by means of DTA and X-ray diffraction techniques. Li₂SO₄-Li₂B₂O₄ is a eutectic system. The eutectic reaction occurs at 720°C and 75 mol% Li₂SO₄. In Li₂SO₄-(NH₄)₂SO₄ system there exists only one compound NH₄LiSO₄ which has a solid-solid phase transition at 186°C.

The ionic conduction in both crystalline, amorphous Li₂B₂O₄ and some samples with different compositions in Li₂SO₄-(NH₄)₂SO₄ system have been investigated. It was found that below 400°C the conductivity of amorphous Li₂B₂O₄ is at least more than two orders of magnitude higher than that of crystalline sample and the activation energy of conduction is much smaller. The activation energy of LiNH₄SO₄ high temperature phase is only 0.12 eV while its room temperature phase has a value of 0.70 eV. The ionic conductivity of the sample containing Li₂SO₄ 40 mol% (LiNH₄SO₄ + [NH₄]₂SO₄ two phase mixture) of the high temperature phase is about two orders of magnitude higher than that of pure LiNH₄SO₄. This suggests that when one kind of ionic crystal is added as a second phase into another ionic crystal, the ionic conductivity of the later could be increased remarkably.