

非晶态离子导体 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 晶化 前期的离子导电性

陈立泉 王连忠 车广灿 王 刚

(中国科学院物理研究所)

1982年8月16日收到

提 要

本文研究了非晶态离子导体 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的离子电导率与温度的关系, 特别着重于晶化前期的离子迁移特性。当温度低于 T_k ($\approx 310^\circ\text{C}$) 时, 离子电导率遵从 Arrhenius 关系。当高于晶化温度 ($\approx 411^\circ\text{C}$) 时, 以晶态中的离子迁移为主。在 $T_k < T < T_c$ 时, 电导率偏离热激活机制呈反常增高。我们把这一过程称为晶化前期过程。可以用自由体积模型进行描述。晶化前期又可分为两部分: 当温度低于 T_p ($\approx 380^\circ\text{C}$) 时, 由于自由体积的重新分布, 导致了电导率的增高; 当 $T > T_p$ 时, 出现了少量微晶, 但晶化量小于 5%, 由于非晶母体与微晶之间的界面效应使得离子导电性显著增强。可以通过室温淬火, 把晶化前期非晶态的状态保持到室温, 从而有可能制备出离子电导率高于纯非晶态的材料。

一、引 言

通常, 非晶态快离子导体的离子电导率比同成分的晶态高很多, 而且与晶态材料相反, 在非晶态中, 离子半径小的锂离子电导率往往较高。这就是最近对非晶态锂离子导体产生浓厚兴趣的原因之一。多数作者都着重于研究“纯”非晶态材料或晶化过程中的电导率, 而对晶化前期的离子导电性却很少注意。

文献 [1] 研究了非晶态 LiAlSiO_4 的晶化量与离子电导率的关系, 所研究的最低晶化量为 6%, 其结论是随着晶化量的增加, 离子电导率显著下降。文献 [2] 采用淬火的方法研究了非晶态离子导体 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{LiCl}-0.7\text{Li}_2\text{O}$ 晶化过程中电导率的变化, 即把非晶态样品在某一温度热处理后, 迅速淬入液氮中, 然后再在 308°C 测量电导率, 并比较此恒温电导率与热处理温度的关系。结果发现, 热处理温度从 360°C 变到 400°C 时, 恒温电导率增高, 到 400°C 达到极大。作者认为这是非晶态样品部分晶化的影响, 但并未指出晶化量的大小。高于 400°C 时, 电导率又随热处理温度的升高而降低, 此时样品已大量晶化。此外, 据我们所知, 该文作者所用的非晶态材料含有少量的 Al_2O_3 (文中未交待), 因而上述现象也可能与 Al_2O_3 的偏析有关。

我们以前研究过非晶态离子导体 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的导电性能^[3]。为了进一步搞清楚非晶态快离子导体在很宽温度范围内离子导电性随温度的变化, 我们对非晶态离子导体 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 作了比较系统的研究。

二、实 验

1. 非晶态 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的制备

$\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的合成方法同文献 [3]。将合成好的晶态 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 置于白金坩埚中并加热到 900°C ，使其充分熔化，然后将坩埚迅速淬入冷水中，但水不得溢入坩埚内。X 射线粉末衍射分析表明，这样得到的无色透明材料是非晶态材料。为了确定非晶态与晶态材料的成分是否相同，又将非晶态材料晶化，再次进行差热分析和 X 射线物相鉴定，结果表明它与刚合成的晶态材料 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 没有差别。

2. 电导率测试

将上述方法制备的非晶态 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 研细后，在 $10\text{t}/\text{cm}^2$ 压强下制成直径 6mm，厚 2—3mm 的圆片。用金箔作电极，用弹簧压紧以保持良好的电接触。

用带信号发生器和电平仪的 Scheinwiderstands-Messbrücke R277 型阻抗电桥，在 100kHz 频率下，在大气气氛中测量交流电导率，信号电压为 77mV。

3. 非晶态 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 晶化量的测定

采用 Philips 衍射仪， $\text{CuK}\alpha$ 辐射，以 Si 作内标，含不同比例的晶态与非晶态 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 试样和 40wt% 的 Si 粉相混合，研细后 320 目过筛。在衍射仪上分别收集 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的 $d = 3.264 \text{ \AA}$ 与 Si 的 $d = 3.1354 \text{ \AA}$ 的衍射线强度 $I_{\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4}$ 和 I_{Si} ，以 $I_{\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4}/I_{\text{Si}}$ 对晶态含量作图，就可制出标准曲线。用同样方法测定经过不同温度处理的“非晶态” $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的衍射强度与 Si 的衍射强度之比 $I_{\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4}/I_{\text{Si}}$ ，然后从标准曲线上就可求出经此温度处理后的“非晶态” $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的晶化量。

三、结果和讨论

1. 电导率随温度变化的复杂行为

图 1 给出了两个非晶态 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 样品的电导率对数与绝对温度倒数的关系。曲线 1 是快升温测量的，即温度到达后立即测量。曲线 2 是温度平衡约五分钟后测量的。两条曲线的共同特点是：在较低温度下， $\log \sigma$ 相对于 $1/T$ 是直线关系；而从某一温度 T_K （对曲线 1， $T_K \approx 310^\circ\text{C}$ ；对曲线 2， $T_K \approx 273^\circ\text{C}$ ）开始，电导率偏离 Arrhenius 关系呈反常增高，而且随着温度的继续升高越来越显著，到某一温度 T_c （对曲线 1， $T_c \approx 411^\circ\text{C}$ ；对曲线 2， $T_c \approx 402^\circ\text{C}$ ）达到极大；然后电导率随着温度的升高而迅速降低。X 射线衍射和差热分析表明， T_c 对应于样品的大量晶化，即 T_c 近似地等于晶化温度。

当温度大于 T_K 但小于 T_c 时，由于电导率呈反常增高，所以应有新的离子迁移机制在起作用。我们把这一温度范围内发生的过程称为晶化前期过程。无论是快升温还是慢升温，样品都要经历这一过程，但图 1 中两条曲线的 T_K 和 T_c 温度不一样，因而晶化前期过程的起始和终止温度与样品的热处理规范有关。

2. 晶化前期过程对电导率的净贡献

为了更明显地看出晶化前期过程对非晶态 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 电导率的净贡献, 我们仿照文献 [2] 的办法, 将非晶态样品在不同温度下热处理后进行淬火, 以期保持此温度下“非晶态”的状态, 然后都在 183.5°C 下进行电导率测量, 因而电导率与热处理温度的关系就直接反映了“非晶态”状态的变化。结果示于图 2 中, 曲线 1 的样品是在液氮中淬火, 曲线 2 的样品是在室温空气中淬火, 但两条曲线的变化趋势是一样的。在热处理温度低于 $\sim 260^\circ\text{C}$ 时, 电导率基本上不变化。当高于此温度时, 电导率随热处理温度的升高而增高, 并在 $340\text{--}360^\circ\text{C}$ 达到极大。此后电导率随热处理温度的升高而降低。这个结果和前面的结果定性相符。但由于这两条曲线是分别用两个样品连续热处理后得到的, 因而有热处理的累积效应, 这就是电导率增高的温度 T_K 与极大值温度 T_c 都偏低的原因。

由于曲线 1 和 2 的趋势基本相同, 所以淬火速度的影响不大, 即使在室温空气中淬火也能把非晶态在晶化前期的状态保持到室温。

3. 晶化前期热处理温度对离子导电性的影响

既然在晶化前期非晶态 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的电导率会偏离 Arrhenius 关系而呈反常增高, 那么

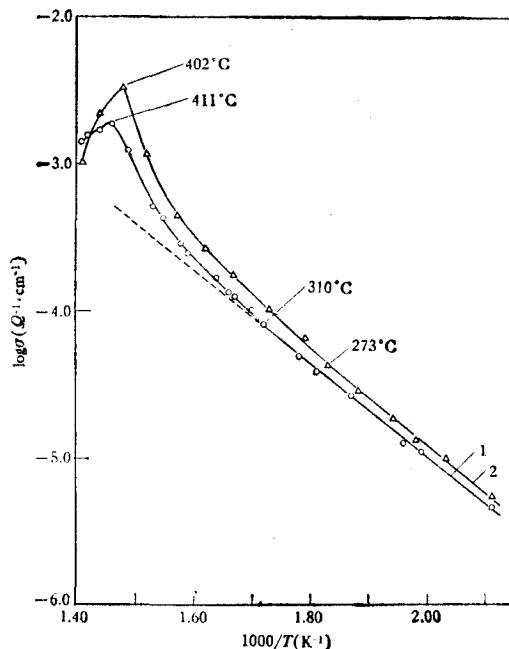


图 1 非晶态 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 电导率与温度的关系

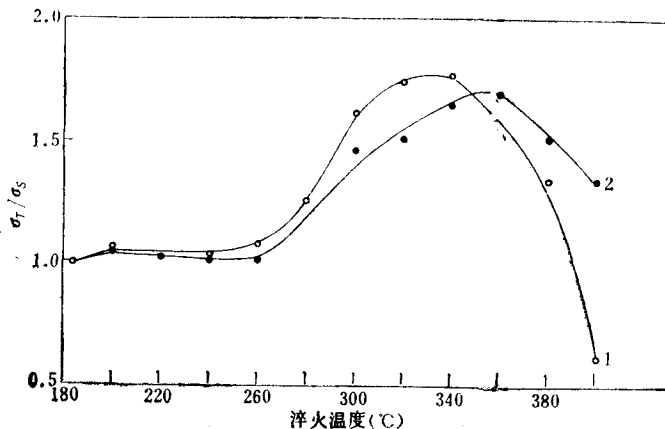


图 2 非晶态 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 相对电导率与热处理温度的关系

○——液氮中淬火; ●——室温空气中淬火

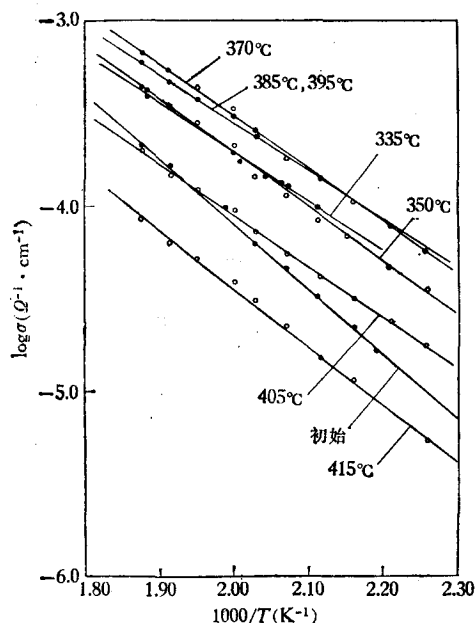


图3 不同温度热处理的非晶态 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 电导率与温度的关系

经不同温度热处理的非晶态样品的离子导电性就会有很大差异,反映这种差异的电导激活能和幂前因子也会不一样.我们用同一样品进行了实验,依次把样品加热到晶化前期的不同温度,然后在室温空气中淬火.为了尽量减少累积效应,电导率测量是在室温到 260°C 进行的.图3给出了不同热处理温度的样品的电导率与温度的关系.表1给出了由这些曲线计算出的电导激活能和幂前因子.

可以看出总的趋势是:在晶化前期,随着热处理温度的升高,电导率增高,电导激活能降低.例如在 170°C 时经 370°C 热处理的非晶态 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的电导率是“纯”非晶态的5—7倍.然而电导率最高和电导激活能最小的温度比图1中的 T_c 要低,这是因为实验中使用的是同一样品,而热处理的影响是累积的.

上述实验结果表明,晶化前期非晶态离子导体 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的离子电导率高于纯非晶态,而且晶化前期的状态可以通过在室温空气中淬火保持到室温.这样有可能制备出离子电导率比“纯”非晶态高得多的快离子导体材料.

表1 经不同温度热处理的非晶态 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的电导激活能和幂前因子

热 处 理 温 度 ($^\circ\text{C}$)	幂 前 因 子 $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	电 导 激 活 能 (eV)
纯 非 晶 态	1222.5	0.71
335	49.4	0.54
350	117.3	0.58
370	147.8	0.56
385	61.1	0.53
395	60.8	0.53
405	32.4	0.55
415	64.8	0.62

4. 离子迁移机制

现在就上述结果对非晶态离子导体 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 中的离子迁移机制作一讨论.

当 $T < T_K$ 时,可以把样品视为“纯”非晶态.在氧化物非晶态离子导体中有很多网络空洞,它们是由非桥式氧所围成的锂离子捕获位置,这些锂离子可以被热激活为“间隙”离子,并且还可再次被热激活在间隙位置之间跃迁,从而对离子电导作出贡献.这与晶态固体中离子迁移的热激活过程类似,遵从 Arrhenius 关系 $\sigma = \sigma_0 \exp^{-E_a/kT}$, 因而电导率对数相对于绝对温度的倒数是直线关系.

当温度大于 T_K 但小于 T_c 时,即在晶化前期,应当有新的离子迁移过程在起作用.非

晶态是过冷熔体,随着温度的升高,玻璃的体积会发生膨胀,超过某一极限,附加的体积(即自由体积)可以重新分布而不消耗能量。按照自由体积理论,电导率应遵从如下关系:

$$\sigma = \sigma_0 \sqrt{T} \exp \left[-\frac{E_a}{K(T-T_0)} \right],$$

式中 T_0 为过冷熔体性质终止的温度,一般应小于我们作电导率测量的温度 T ,因此,如果在上式中忽略 T_0 ,则 $\log \sigma / \sqrt{T}$ 相对于 $1/T$ 作图应是直线,其结果示于图 4 中。

图 4 中曲线 1 和 2 与图 1 中的两条曲线相对应。可以看出,这两条曲线都是由两个直线段构成的,在某一温度 T_p 出现转折,对应曲线 1, $T_p \approx 380^\circ\text{C}$; 对应曲线 2, $T_p \approx 360^\circ\text{C}$ 。因而晶化前期又可细分为两个过程。

当 $T_K < T < T_p$ 时,自由体积重新分布,在非晶态结构中形成各种尺寸的空洞,但仅大于临界尺寸的空洞才对分子或离子集团的迁移有贡献。扩散是通过空洞进行的,这样就出现了附加的粒子流,从而电导率就高于一般意义上的热激活的数值。

当 $T_p < T < T_c$ 时,除了上述的过程继续存在外,又出现了新的离子迁移机制。我们对

不同温度热处理的样品作了 X 射线粉末衍射分析,结果发现在 380°C 处理的样品出现了 $d = 3.264 \text{ \AA}$ 的晶态衍射峰,而热处理温度低于 380°C 的样品都仍然是非晶态的弥散背底。这个转折温度正好与图 4 中曲线 1 的 $T_p \approx 380^\circ\text{C}$ 相一致。这说明从 T_p 开始,非晶态样品中已出现少量微晶,但晶化量很低,小于 5%。当晶化量大于 5% 时,电导率就随晶化量的增加而迅速降低。文献 [1] 的作者在研究非晶态 LiAlSiO_4 的晶化量对离子电导率的影响时,只研究了晶化量大于 6% 的情况,也就是说,他们只研究了晶化后期的情况,这也许是他们未发现电导率反常增高的原因。

应该注意到,晶化前期的这两个过程是有联系的。自由体积的重新分布导致了分子或离子集团的运动,但超过一定的限度就在非晶母体中形成晶核了。

我们在文献 [3] 中已经指出,晶态 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的离子电导率比非晶态的约低两个数量级。那么含有少量微晶的非晶态 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的电导率为什么不是降低而是增高呢? 这要从微晶颗粒与非晶母体的相互作用来考虑。核磁共振研究发现,对于晶化前期含有少量微晶的“非晶态” $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 样品, ^7Li 核磁共振谱线上出现了附加的小峰。我们在研究 $\text{LiCl}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 体系时已经发现^[4],在离子导体 LiCl 中加入分散的第二相绝缘体 Al_2O_3 微粒后,离子电导率显著增高,同时 ^7Li 核磁共振谱线上出现了附加的小峰。这与晶化前期含有少量微晶的“非晶态” $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的情况十分类似。这里的主体材料是非晶态 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$,第二相粒子是同成分的 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 微晶。因此, $\text{LiCl}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的电导率增高的机制在这里也是适用的,即电导率增高的原因可能起源于非晶母体与微晶的界面效应。由于非晶态

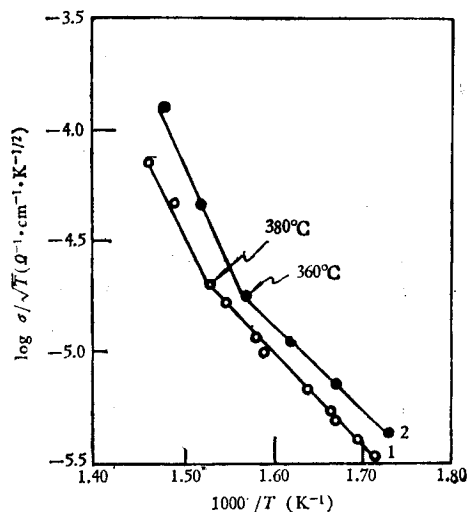


图 4 晶化前期离子电导率与温度的关系

母体中析出少量的微晶, 则构成可运动锂离子陷阱的部分非桥式氧参与形成了不动的晶态骨架, 从而削弱了对可运动锂离子的束缚; 同时, 微晶的形成产生体积收缩, 因而界面处的结构更趋松散. 定性地看, 这两个因素都使得锂离子更加容易迁移, 从而导致电导率的增高. 当温度高于 T_c 时, 开始大量晶化, 晶态中的离子迁移对电导率起主导作用, 因而电导率明显降低.

作者之一曾与李荫远先生和郑兆勃老师作过有益的讨论, 并得到王超英同志的帮助, 在此一并致谢.

参 考 文 献

- [1] R. M. Biefeld, G. E. Pike and R. T. Johnson, *Phys. Rev. B*, **15**(1977), 5912.
- [2] 苏昉、俞文海, 自然杂志, **3**(1982), 234.
- [3] 车广灿、陈立泉, 物理学报, **30**(1981), 1219.
- [4] 陈立泉、赵宗源、王 刚、李子荣, 科学通报, **26**(1981), 79.

IONIC CONDUCTION DURING PRE-CRYSTALLIZATION PROCESS IN AMORPHOUS IONIC CONDUCTOR $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$

CHEN LI-QUAN WANG LIAN-ZHONG CHE GUANG-CAN WANG GANG

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The temperature dependence of ionic conductivity, especially the ion transport property during pre-crystallization process in amorphous ionic conductor $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ has been studied. When the temperature is lower than T_k ($\approx 310^\circ\text{C}$), the ionic conduction obeys Arrhenius relation. Above the crystallization temperature T_c ($\approx 411^\circ\text{C}$), the ion transport behaviour is dominated by the process in crystalline state. In the range $T_k < T < T_c$, the ionic conductivity deviates from thermal excitation mechanism and is enhanced anomalously. This process is now called pre-crystallization process. It is found that the free volume model could be used to describe the ion transport properties. In pre-crystallization process there are two distinguishable steps. Below T_p ($\approx 380^\circ\text{C}$) the ionic conductivity increase is due to the redistribution of free volume. While above T_p , considerable enhancement of the ionic conductivity is caused by the interfacial effect between the crystallites and amorphous matrix because small amount of crystallites (less than 5%) were emerged. The pre-crystallization status of the amorphous could be remained at ambient condition by quenching the specimen to room temperature. Therefore it is possible to prepare material with higher ionic conductivity than that of pure amorphous.