

$\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 混合离子导体改性的机理研究

王 玉 霞

(中国科学技术大学物理系)

1987 年 11 月 7 日收到

本文研究了 $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 混合离子导体的红外吸收光谱、近紫外、可见反射光谱,透射电子显微镜的显微形貌及成份分析,发现混合离子导体的微观结构与纯 $\text{AgI}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ 不同. 由透射电子显微镜的显微形貌得出不同于他人的介质模型. 提出电介质引起的变形极化,导致了微观精细结构改变的观点. 并对其物性改变的机理给予了讨论.

一、引 言

含分散第二相的混合离子导体的物性研究,近年来引起较多研究者的兴趣. 1973 年, Liang^[1] 把绝缘的 Al_2O_3 微粒掺入普通离子导体 LiI 中,发现室温下 LiI 的 Li^+ 离子电导率增加了两个数量级而电子电导并未增加. 之后相继在 $\text{CuCl}^{[2]}(\text{Al}_2\text{O}_3)$, $\text{LiCl}^{[3]}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)$, $\text{AgI}^{[4,5]}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{AgBr})$, $\text{AgI}^{[6,7]}(\text{Cr}_2\text{O}_3, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ 以及 $\text{AgCl}^{[8]}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)$, $\text{Li}_2\text{SO}_4^{[9]}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 等离子导体中也得到了类似的结果. 且还发现第二相的加入还会影响某一方面的相变温度^[3].

尽管在实验上发现绝缘第二相粒子的加入可以使较多的普通离子导体的物性有所改变,如电导率提高、某方向相变点的改变等. 但引起这些性质改变的本质问题尚不十分清楚. 本文的目的在于探索这一本质.

二、实 验

1. 样品制备

我们选择与 Al_2O_3 有相同结构的 Cr_2O_3 作绝缘第二相粒子. 将分析纯 AgI 和 Cr_2O_3 按摩尔比称量后,在玛瑙研钵中充分混合,放入氧化铝坩埚,置于马弗炉中,加热到 620°C 左右 (AgI 熔点 558°C 左右),保温 8—10h,然后随炉冷却到室温. 取出后,研磨成细粉. 经 X 射线物相分析表明,所制成的样品,仍是 AgI 和 Cr_2O_3 两相混合物,没有发现新相. 但粒度或晶格畸变随掺入组分的不同而不同.

2. 红外吸收光谱分析

用美国产 170 SX 型傅里叶变换红外光谱仪,在 $400\text{—}1600\text{ cm}^{-1}$ 范围,对粉料样品作了吸收光谱.

3. 紫外、可见反射光谱分析

用日本岛津产 UV-240 型紫外、可见分光光度计,碘钨灯及氙灯对样品进行了 190—900nm 光区的反射光谱测定。

4. 透射电子显微镜的显微观察及成分分析

用日本产 H-800 型透射电子显微镜对样品进行了形貌观察及成分分析。放大 15 万倍;用铜网和微栅。成分分析时取 5 万倍放大取点分析。

三、结果与讨论

1. $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 混合离子导体的红外吸收光谱

图 1 是烧结后的混合样品 $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 与纯 AgI 和 Cr_2O_3 的红外吸收光谱。图 2 是未经烧结,直接研磨混合的样品,组分与烧结样品相同。从图 1,图 2 的红外谱可以看出,混合样品中, Cr_2O_3 的固有振动的谱带没有变。只是精细结构由于第二相的掺入被掩蔽掉了。 Cr_2O_3 第一吸收带的位置中心在 570cm^{-1} 附近,宽度为 20cm^{-1} 左右。第二吸收带位置中心在 640cm^{-1} 附近,宽度为 60cm^{-1} 左右。再由图 1 可见,混合后的烧结样品,在 $882\text{—}889\text{cm}^{-1}$ 处,出现了新的吸收带。吸收带的强度随第二相组分的增加而增加。由此我们可以推知,混合离子导体的偶极矩可能发生了改变,使它由原来红外非活性的物质变为红外活性的物质。(或者是混合导体中产生了新的局域的键?)若以偶极矩的改变而论,由吸收强度可以看出,偶极矩改变的大小随第二相组分而变化,且也和电导率的提高相对应^[6]。红外吸收谱图及下面的电子谱图的详细解析,本文暂不涉及,只给出定性的结果。

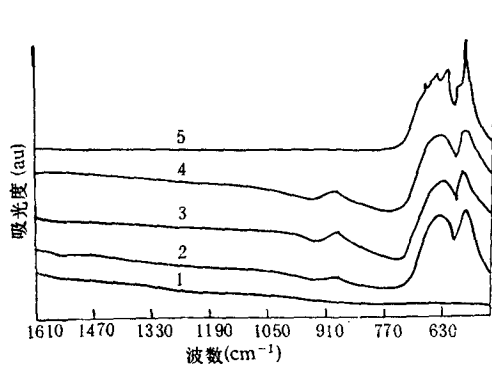


图 1

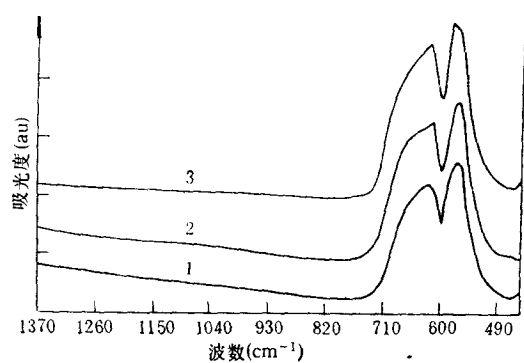


图 2 未经烧结的 $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 的红外吸收光谱

1 为 AgI , 2 为 $\text{AgI}(25\text{mol}\%\text{Cr}_2\text{O}_3)$; 3 为 $\text{AgI}(35\text{mol}\%\text{Cr}_2\text{O}_3)$; 4 为 $\text{AgI}(45\text{mol}\%\text{Cr}_2\text{O}_3)$; 5 为 Cr_2O_3 1 为 $\text{AgI}(25\text{mol}\%\text{Cr}_2\text{O}_3)$, 2 为 $\text{AgI}(35\text{mol}\%\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 3 为 $\text{AgI}(45\text{mol}\%\text{Cr}_2\text{O}_3)$

由图 2 看出,机械混合的样品,没有出现新峰,因此可知,没有引起偶极矩的变化。故

表 1 不同烧结样品的红外吸收带位置

样品名称	位置 (cm^{-1})				
1	无	无	无	无	无
2	576.981	630.682	640.010		889.367
3	597.144	620.870	630.197	645.047	882.497
4	575.319	618.161	625.081	644.056	885.643
5	569.023	587.611	618.270	639.806	670.514

可推知,混合样品偶极矩的改变,是由于 Cr_2O_3 力场的存在,当 AgI 由液态形成晶体时,对 AgI 的晶格产生了作用力,使它的微观结构有了改变。同时它们也有很好的接触界面。机械混合样品则不同,故无偶极矩改变。

2. $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 混合离子导体的紫外、可见区电子反射光谱

图 3 是烧结后的 $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 混合离子导体与纯 AgI , Cr_2O_3 的紫外、可见反射光谱。(因金属卤化物的电子吸收很强,故改用反射谱。两者关系为

$$1 - A = R = \frac{(n - 1)' + k'}{(n + 1)' + k'}$$

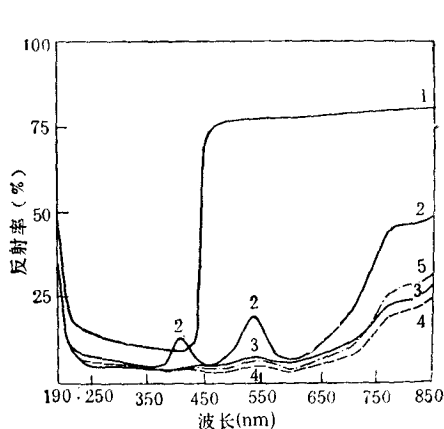
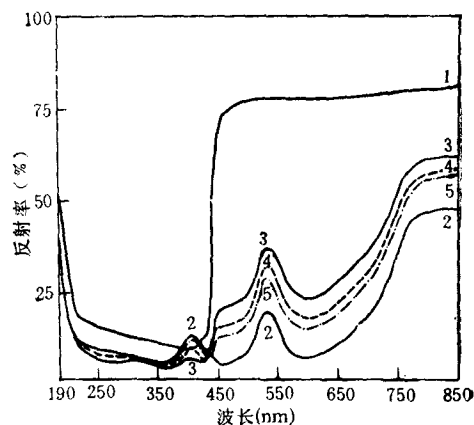


图 3

图 4 未经烧结的 $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 与 AgI , Cr_2O_3 的紫外、

可见反射光谱 1 为 AgI ; 2 为 Cr_2O_3 ; 3 为 $\text{AgI}(25\text{mol}\%\text{Cr}_2\text{O}_3)$;
4 为 $\text{AgI}(35\text{mol}\%\text{Cr}_2\text{O}_3)$; 5 为 $\text{AgI}(45\text{mol}\%\text{Cr}_2\text{O}_3)$

可见反射光谱 1 为 AgI ; 2 为 Cr_2O_3 ; 3 为 AgI
($25\text{mol}\%\text{Cr}_2\text{O}_3$); 4 为 $\text{AgI}(35\text{mol}\%\text{Cr}_2\text{O}_3)$;
5 为 $\text{AgI}(45\text{mol}\%\text{Cr}_2\text{O}_3)$

A 为吸收率, R 为反射率, n 为折射率, k 为消光系数。图 4 是 $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 未经烧结、直接研磨混合样品的紫外、可见反射光谱。由图 4 可以看出,把两种物质直接机械混合后,它们的反射谱是取其两单相物质的加权平均。而由图 3 知,烧结后的混合样品,它们的反射谱不是取两相的加权平均,而是完全不同了。本来 Cr_2O_3 在可见区显绿色的由配位场效应而引起的 d-d 吸收跃迁的以 430nm, 600nm 为中心的谱带^[10](本实验中稍有偏移),现在 430nm 处的谱带基本消失。600nm 处的吸收带,也随加入 Cr_2O_3 量的增多而改变。当 Cr_2O_3 的浓度达到 45mol% 时,600nm 处的带也基本消失。代之以整个紫外、可见区范

围的更强的吸收. 本来 AgI 在 420nm 以后产生反射极大, 它代表 AgI 的感光特性. 但是在烧结后的混合样品中, 在 $190-850\text{nm}$ 范围, 都表现出较强的吸收. 由此可以推知, 混合样品中, AgI 和 Cr_2O_3 的电子结构(电子构型)都发生了明显的改变. 这从它们的颜色变化也可以得到证明. 烧结前的混合样品呈绿色. 烧结后的混合样品变为灰黑色. 证明它们的配位场分裂能 Δ 由大变小了. 而两单相烧结后, 颜色没有变化.

我们知道, 紫外、可见区的电子吸收, 是由键合电子的激发引起的. 所以紫外、可见吸收谱能直接反映键合情况的信息. 从我们的实验结果看, 电子吸收的改变, 证明电子的微观结构改变了, 较多的电子占据了易于激发的能级. 因而它们的键合情况改变.

由 1, 2 两点可以得出结论: 两相间不紧密的接触, 第二相存在的力场没有对形成 AgI 的晶体产生相互作用, 就不能改变混合离子导体的微观结构.

3. 混合离子导体 $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 的显微结构及成分分析

为了建立一个合理的物理模型, 以便研究它们的机理, 我们作了透射电子显微镜的显

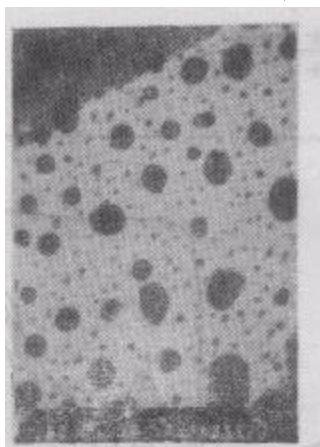


图 5 $\text{AgI}(45\text{mol}\%\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 烧结样品显微形貌
放大 15 万倍, 用微栅

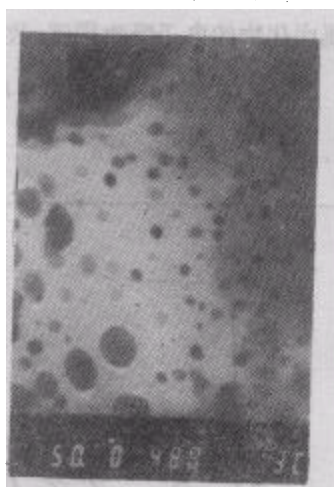


图 6 $\text{AgI}(40\text{mol}\%\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 烧结样品显微形貌
放大 15 万倍

微观察及成分分析. 图 5, 图 6 是透射电子显微镜的显微形貌图. 为了分析结果如图 8, 9, 10, 11 所示. 由分析结果得知纯黑色区为 AgI , 纯白色区为 Cr_2O_3 . 在电子束打到黑色圆球与白色区交叠的圆球中心时, AgI 与 Cr_2O_3 的成分都有, 可知 Cr_2O_3 半包着 AgI , 在电子束打到两相的边界时, Ag 与 Cr 的原子百分比为 49.242: 50.758. 电子束直径为 $100\text{\AA}$ 左右. 由此我们可以对图 5, 图 6 的形貌进行分析. 似乎与以前文献^[14]报道的物理模型不同. 不是 AgI 包着 Cr_2O_3 , 即 AgI 以 Cr_2O_3 为核长大成晶体, 倒象是 AgI 在熔融时形成的液滴, 被包在很细的面粉里, 也没有很好的渗透性, 在冷却时, AgI 自发形成晶核而长大. 又由于表面张力的作用, 使之形成圆球形颗粒(形成圆球状, 表面能最小). 在与 Cr_2O_3 交界处, 似乎有一个异常区. 对于大的颗粒, 从图 5 中数据计算, 约有 $30\text{\AA}$ 的厚度. 这样大大小小的分散颗粒的边界, 在达到一定浓度时, 可能会恰好沟通, 形成一个网络. Cr_2O_3 在这里的作用, 好象是一种溶剂. 由于离子氛^[15]的影响, 可能在两相的边

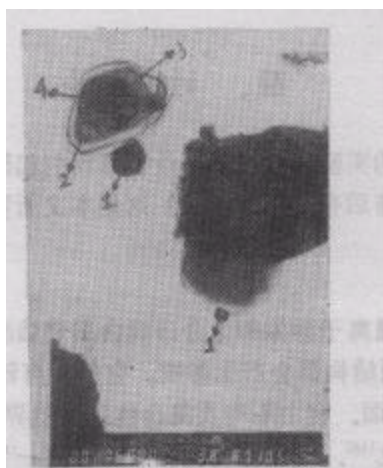


图7 AgI (45mol% Cr_2O_3) 的透射电子显微形貌 放大5万倍,用铜网

- 1 为纯黑圆球对应图8的分析谱线
- 2 为白色区域对应图9的分析谱线
- 3 为两相交叠对应图10的分析谱线
- 4 为两相边界对应图11的分析谱线

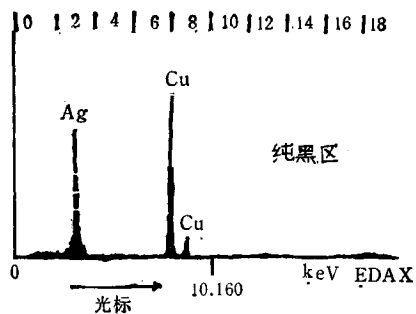


图8 $\text{Ag}:\text{AgI}$, $\text{Cr}:\text{Cr}_2\text{O}_3$, Cu 为铜网成分

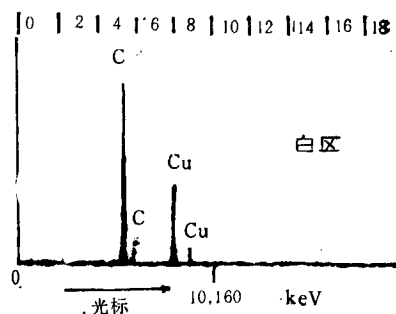


图9 $\text{Ag}:\text{AgI}$, $\text{Cr}:\text{Cr}_2\text{O}_3$, Cu 为铜网成分

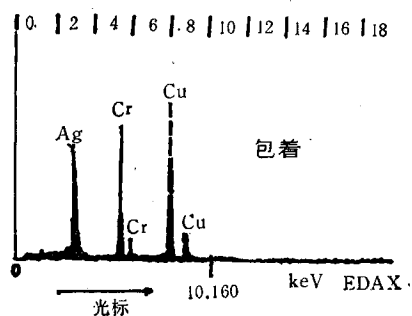


图10 $\text{Ag}:\text{AgI}$, $\text{Cr}:\text{Cr}_2\text{O}_3$, Cu 为铜网成分

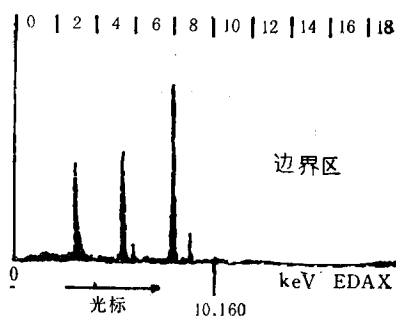


图11 $\text{Ag}:\text{AgI}$, $\text{Cr}:\text{Cr}_2\text{O}_3$, Cu 为铜网成分

界上, Ag^+ 离子的浓度比体内的多些。从成分分析的结果看,(此数据仅作参考,因电子束的直径有 $100 \text{ \AA}$, 而边界的厚度仅有约 $30 \text{ \AA}$) 边界上的银离子浓度是相对多些。若不相对增多,边界上 Ag 与 Cr 的原子百分比应是 $0.55:0.9$, 而现在是:

$$\text{Ag}:\text{Cr} = 0.492:0.509.$$

四、讨 论

以上三点给出了我们的实验结果。那么什么原因引起微观结构的改变呢？它与电导率的提高及 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的滞后有什么关系呢？这是本文所要讨论的。

1. 离子电导率提高的机理

混合离子导体是由普通离子导体和电介质混合后烧结而成。电介质的静电场存在，对 AgI 晶体的形成及界面结构都会产生影响，它们会有较好的接触界面。电介质与离子导体，一般都有荷电的表面。在由不均质集合体组成的界面上，往往发生界面极化，也叫空间电荷极化或粒界极化^[10]。这种极化是四种极化之一^[10]。在由电介质形成的静电场中，必然还要引起电子极化和离子极化、取向极化。由于我们研究的两种物质都有对称心，所以取向极化不予考虑。空间电荷极化可以改变界面处的电子云形状，从而对界面处的离子能带结构有影响。对于由介质的静电场引起的电子极化和离子极化，可能不仅仅局限于界面。对于体内也会给予影响。因 AgI 是在一个静电场中逐步结晶的。即开始时的近程相互作用也会影响到更深的层次，产生体效应。电子极化和离子极化统称为变形极化。具体到 Cr_2O_3 对 AgI 的极化来说，就是 Cr_2O_3 的氧的阴离子表面^[13]产生的电场，使 AgI 发生变形极化。用平均诱导偶极矩 $\bar{m}$ 来表示变形极化的程度，在电场强度不很大时，设 $\bar{m} = \alpha_D E$ ^[11]， α_D 称为分子的变形极化率。等于单位场强下的诱导偶极矩。因为变形极化由两种因素产生：分子中电子相对于原子核的移动和两原子核间的微小移动。所以 α_D 可分为两项： $\alpha_D = \alpha_e + \alpha_A$ ， α_e 称为电子极化率（这里似乎应该包括空间电荷的电子极化成分）， α_A 称为原子（离子）极化率。为简化计，这里仅设

$$E = -4\pi\sigma + \frac{4\pi}{3}P.$$

在此，暂把 Cr_2O_3 当作连续介质，AgI 当作球状粒子处理。 $-4\pi\sigma$ 为 Cr_2O_3 产生的场强， $\frac{4\pi}{3}P$ 为 AgI 产生的诱导场强，方向与 Cr_2O_3 的相反， σ 为 Cr_2O_3 粒子的表面电荷密度， P 为 AgI 的体积极化强度。对于单位体积的极化强度 P ，等于单位体积偶极矩的矢量和，在数值上为 $P = 1 \times \sigma'$ ， σ' 为 AgI 的感应电荷面密度。所以平均诱导偶极矩

$$\begin{aligned}\bar{m} &= \alpha_D E = (\alpha_e + \alpha_A) \left(-4\pi\sigma + \frac{4\pi}{3}P \right) \\ &= \underbrace{\alpha_e \left(\frac{4\pi}{3}\sigma' - 4\pi\sigma \right)}_{\text{电子偶极矩}} + \underbrace{\alpha_A \left(\frac{4\pi}{3}\sigma' - 4\pi\sigma \right)}_{\text{离子偶极矩}}.\end{aligned}$$

故变形极化的结果，产生了电子偶极矩和离子偶极矩。从而改变了原来 AgI 共价键的电子云形状和离子间的距离，改变了键合的强度，也即改变了能带结构。从而提高了离子电导率。电子结构和离子间偶极矩的变化，都可从前面的电子反射光谱及红外吸收光谱的变化中找到证据。

又由电磁学知识得 $\sigma \propto 1/R^{(12)}$, $E \propto \sigma$, σ 为电介质的表面电荷密度, R 为电介质的半径, E 为介质产生的电场强度. 在这里介质为 Cr₂O₃. R 愈小, 面电荷密度愈大, 亦即电场强度愈大. 电场强度愈大, 相互作用愈强, 引起的变形极化愈大, 键能的降低愈多, 离子电导率提高愈多. 由此导出, 第二相粒子的半径愈小, 使电导率提高愈多.

反之, AgI 作为一种介质, 对 Cr₂O₃ 也将产生变形极化的影响, 使 Cr₂O₃ 的微观结构改变, 进而使它的性质改变. Cr₂O₃ 本来是反强磁性物质, 从电子谱看, 它的电子构型已经变化, 可能会对它的磁性有影响. 陈立泉等人的研究^[7]表明, AgI 对 α -Fe₂O₃ 的性质确有影响. 由此可以得出, 它们的极化作用是相互的. 两种介质的物理相互作用, 引起了微观结构的改变, 进而使它们的物性有所改变.

2. $\alpha \rightarrow \beta$ 相转变温度滞后的机理

第二相引起 AgI 的 α 相向 β 相的转变温度降低, 陈立泉等人的文章^[4]中已经报道. 我们的实验结果如图 12 所示.

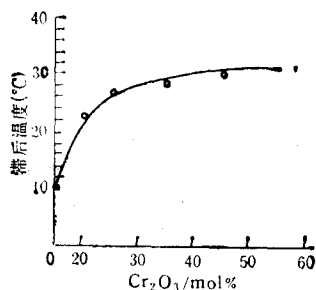


图 12 AgI(Cr₂O₃) 的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相转变温度滞后与 Cr₂O₃ 组分的关系

对于这一现象, 我们给出如下定性解释.

由热力学知, 相变时, $\Delta G = 0$, $\Delta H - T\Delta S = 0$, 所以相变温度为 $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$.

现设纯 AgI β 相的热焓为 H_1 , 熵为 S_1 , α 相的热焓为 H_2 , 熵为 S_2 , 则纯 AgI 的相变温度为

$$T_{\text{AgI}} \xrightarrow{\beta \rightarrow \alpha} \frac{H_2 - H_1}{S_2 - S_1} \text{ 或 } T_{\text{AgI}} \xrightarrow{\alpha \rightarrow \beta} \frac{H_1 - H_2}{S_1 - S_2}.$$

在掺入第二相后, 增加了新的相互作用力, 根据微观结构的改变得知, 对称性降低. 所以 β 相的热焓将增加, 熵也增加. 设焓增加量为 r , 熵增加量为 η , 则 β 相的热焓为 $H_1 + r$, 熵为 $S_1 + \eta$. 转变成 α 相后, 相互作用力仍存在, 起着增加内能的作用. 从另一个角度说, 使无序的 Ag⁺ 离子增加碰撞的几率, 所以热焓和熵亦增加, 设为 $H_2 + r$, $S_2 + \eta$. 对于掺入第二相后, $\beta \rightarrow \alpha$ 相的转变温度设为 T' ,

$$T' \xrightarrow{\beta \rightarrow \alpha} \frac{H_2 + r - (H_1 + r)}{S_2 + \eta - (S_1 + \eta)} = \frac{H_2 - H_1}{S_2 - S_1},$$

故

$$T' = T.$$

即掺入第二相后的 $\text{Ag I } \beta \rightarrow \alpha$ 相变温度不变. 但从 $\alpha \rightarrow \beta$ 相的转变中, Ag^+ 离子是从无序向有序的转变, 第二相的作用力, 将起着阻碍 Ag 离子向有序的转变. 即起着阻碍 $\alpha\text{-Ag I}$ 内能降低的作用. 亦即 r 与 H_2 反号, η 仍与 S_2 同号. 这时热焓为 $H_1 - r$, 熵为: $S_2 + \eta$. 这样, 掺入第二相后, $\alpha \rightarrow \beta$ 相转变的温度设为 T''

$$T'' \xrightarrow{\alpha \rightarrow \beta} \frac{H_1 + r - (H_2 - r)}{S_1 + \eta - (S_2 + \eta)} = \frac{H_1 - H_2 + 2r}{S_1 - S_2}.$$

$$\text{由于 } \begin{cases} H_1 - H_2 < 0 \\ S_1 - S_2 < 0 \end{cases} \quad r > 0, \text{ 故 } \begin{cases} |H_1 - H_2 + 2r| < |H_1 - H_2| = |H_2 - H_1|; \\ |S_1 - S_2| = |S_2 - S_1|. \end{cases}$$

$$\text{所以 } T'' \xrightarrow{\alpha \rightarrow \beta} \frac{H_1 - H_2 + 2r}{S_1 - S_2} < \frac{H_1 - H_2}{S_1 - S_2} = T' = T.$$

而 r 是随加入第二相的浓度而变化的, 即在一定限度内, 加入第二相的浓度愈多, 相互作用势愈多, r 增加愈多. (r 可以理解为第二相粒子引起的变性焓.) 所以 $\alpha \rightarrow \beta$ 相的相变点降低愈多.

本文的分析工作都是在本校结构分析中心完成的. 在此向周贵恩、宋子台、胡克良、李前荣、范成高、张庶元等同志致谢.

- [1] C.C. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, **120** (1973), 1298.
- [2] T. Jow and J. B. Wagner, Jr., *J. Electrochem. Soc.* **126**, (1976), 1963.
- [3] 陈立泉, 赵宗源, 王刚, 李子荣, 科学通报 **26**(1981), 79; *Kexue Tongbao* (in English), **26** (1981), 308.
- [4] Z. Y. Zhao, C. Y. Dai and L. Q. Chen, *Solid State Ionics*, **3**(1983), 1175.
- [5] K. Shaihi and J. B. Wagner, Jr., *J. Solid State Chemistry*, **42** (1982), 107.
- [6] 王玉霞, 俞文海, 中国科技大学学报 **15**, (1985), 37.
- [7] 赵宗源, 陈立泉, 物理学报, **35**(1986), 1158.
- [8] A. Khandkar and J. B. Wagner, Jr., Extended Abstracts, San Francisco Meeting of the Electrochem. Soc., (1983), No. 83.
- [9] 陈立泉, 赵宗源, 王超英, 李子荣, 物理学报, **34**(1985), 1027.
- [10] 桐山良一, 固体构造化学, 第十二章, 第十三章, 共立出版社, 株式会社, 1978 年 2 月.
- [11] 何福城, 朱正和, 结构化学, 人民教育出版社, (1979), 第四章, 286 页.
- [12] 哈里德等著, 李仲卿等译, 物理学, 第二卷, 第一册, 高等教育出版社, (1965), 94 页.
- [13] 饶东生, 硅酸盐物理化学, 冶金工业出版社, (1980), 第七章, 186 页.
- [14] A. D. Brailsford, *J. Solid state Ionics* **21** (1986), 159.
- [15] 黄子卿, 物理化学, 人民教育出版社, (1962), 第六章.

THE MECHANISM OF THE PROPERTY CHANGE OF THE MIXED $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ IONIC CONDUCTOR

WANG YU-XIA

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

We study the infrared absorption spectrum, the ultraviolet and visible reflection spectrum of the $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ mixed ionic conductor, as well as its micro shape and result of composition analysis obtained with TEM. It is found that there exists some difference between $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ mixed ionic conductor and the pure AgI , Cr_2O_3 with microcosmic meticulous structure.

A new model of the electrical medium is developed. According to the micro shape, we expect that the reason of the change in the microcosmic meticulous is the deformation electrical polarization has been deformed. The mechanism of the property change of the $\text{AgI}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ mixed ionic conductor is discussed.