

晶态-非晶态复合锂离子导体的电学性质

南策文 王乐¹⁾

(武汉工业大学硅酸盐材料科学与工程系)

1987年6月29日收到

提 要

本文研究了晶态 LiCl-非晶态 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 复合锂离子导体的电学性质. 实验发现这种晶态-非晶态新型复合离子导体的电学性质变化具有新的现象, 即在宏观电导率 σ_m -组成曲线上出现了电导率增加的“双峰”效应. 相应地, 在表观活化能 E_m -组成曲线和介电常数 ϵ_m -组成曲线上出现了“双谷”. 本文还详细讨论了这些实验现象, 得到了与理论^[1]相符合的结果.

一、引 言

多相复合离子导体是一种新型离子导体材料^[2]. 近年来, 人们^[3]系统地研究了晶态 Li^+ , Ag^+ 导体加绝缘第二相物质(如 Al_2O_3 , SiO_2) 组成的二相复合导体导电特性. 实验发现, 在晶态基质离子导体中引入一定量绝缘第二相后, 由于二相间的相界面效应^[4], 使电导率“异常”增加. 这种现象已引起了人们的广泛注意.

目前, 人们研究的都是上述二相晶态复合离子导体, 同时, 也注意到当非晶态离子导体中出现分相或/和微晶化后, 同样也出现了电导率增加的现象^[5]. 对这些二相复合离子导体中出现的电导率增加现象, 最近, 作者之一^[1]给出了一个较完满的理论解释, 提出了一个改进的有效介质理论, 并用这个理论及渗流理论讨论了二相复合物显微特性对宏观离子电导率的影响规律. 其理论结果与实验结果符合得相当好. 约在相同时候, Roman 等人^[6]根据格子渗流理论, 用格子电阻模型也讨论了这类导电过程, 得到了与我们相类似的结果. 但我们未得出电导率最大值对应的临界含量值, 且未考虑显微结构因素的影响.

至今, 尚未见有晶态-非晶态复合离子导体的研究报告. 为此, 本工作将着重研究晶态-非晶态复合离子导体, 即 $\text{LiCl-Li}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ (以下简称 LB) 准二元系统的电学性能, 并结合我们提出的导电理论讨论这种新型复合离子导体电学性能变化规律. 旨在为进一步充实理论, 提供广泛的实验佐证, 并拓新领域.

二、实 验

1. 样品制备

本工作研究的晶态-非晶态二相复合锂离子导体中, 晶相是采用经 300°C , 2h 脱水处

1) 现在地址: 北京建筑材料科学研究院.

理的 LiCl (分析纯). 非晶相是采用 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃. 它是由一定比例混合的分析纯 Li_2CO_3 和 H_3BO_3 , 在刚玉坩锅中, 经 950°C 熔制 1h, 然后淬冷得到.

在干燥条件下, 用 WL-1 型微粒玛瑙球磨机把 LiCl 磨细; 用 XPM-73 型 $\phi 120 \times 3\text{mm}$ 三头玛瑙研磨机把 LB 磨细, 其平均粒度 $d_{\text{LB}} = 4\mu\text{m}$ (用英国产 Autosizer-IIc 激光粒度分析仪测得). 将两种微粉置于烘箱中, 在 200°C 烘干 4h 后, 按比例 $\text{LiCl} + \omega_2\text{LB} \times (\omega_2 = 0-100\text{wt}\%)$ 准确称重, 然后在玛瑙研钵中充分混合均匀. 在 $5\text{T}/\text{cm}^2$ 压强 (200T 压力试验机) 保压 1min 条件下, 把混合粉末强压成 $\phi 40 \times 4\text{mm}$ 的圆片, 置于干燥器中备用.

未经热处理和在 400°C 热处理 2h 的样品的 DTA 结果(图 1) 表明, LiCl-LB 准二元系统中, 无新相形成热效应峰出现. 热处理后样品的粉末 X 射线分析结果也表明, 复合体中只有主晶相 LiCl, 无新相衍射峰出现. 热处理后样品的显微形貌(图 2) 中, 白色部分是 LiCl, 黑色部分是 LB. 复合物是由黑白两部分无规则混合构成, 在此分辨率内未发现有新相存在.

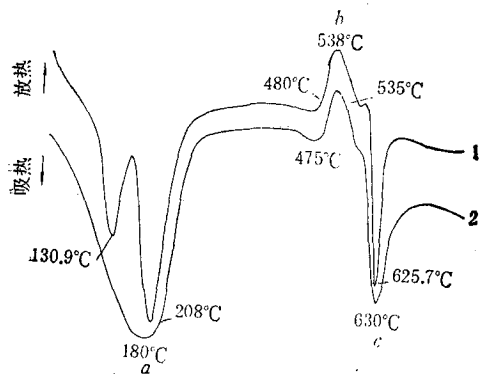


图 1 未处理(1)和经热处理(2)样品的 DTA 结果峰 a, b 和 c 分别对应于脱水、LB 晶化和复合物熔化热效应

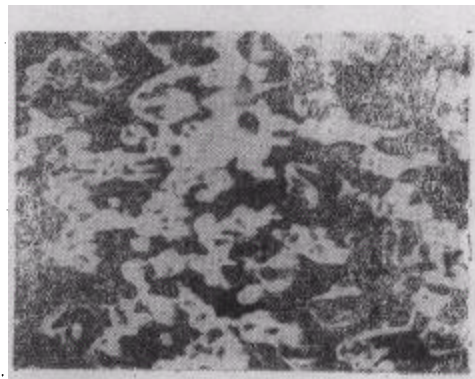


图 2 LiCl-LB 准二元系统的典型显微形貌 ($\times 200$)

2. 电导测量

在样品两端面对称地采用铝箔作为电极 ($\phi 25\text{mm}$), 置于测试盒中, 用 CGZ-17B 型高阻仪直接测量样品室温电导率(直流瞬时测量). 对高温处理过的样品, 采用涂银作电极, 用 CR1A 型数字欧姆表测量样品电导率(直流法), 温度范围为 $50-250^\circ\text{C}$, 测量是从高温向低温进行.

3. 介电常数测量

对热处理后的样品, 采用铝箔作电极, 用 Q 表测量各样品室温下的介电常数, 测试频率固定为 10^3kHz .

三、实验结果

1. 宏观电导率 σ_m 同组成和温度的关系

图 3 显示了 LiCl-LB 准二元系统(机械混合)的室温电导率 σ_m 同组成的关系. 为

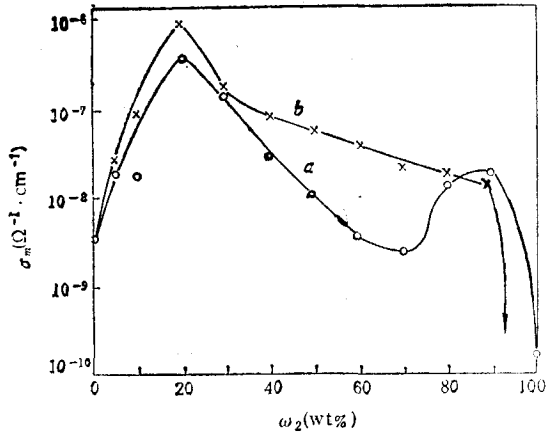


图3 LiCl-LB(a), LiCl-Al₂O₃ (b)系统室温电导率 σ_m 同组成 ω_2 的关系

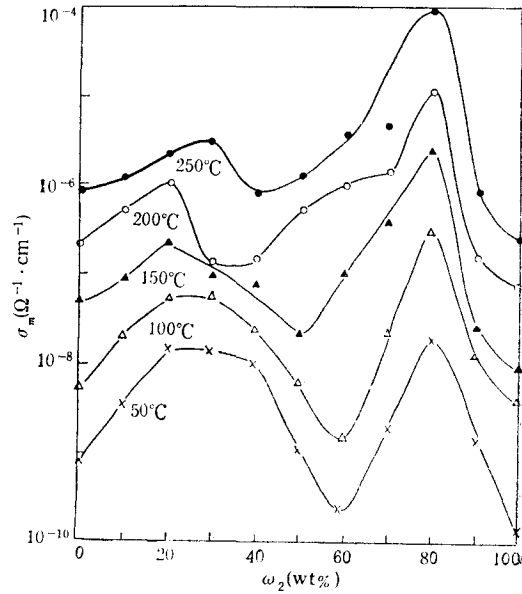


图4 LiCl-LB 系统在 50—250°C 范围电导率 σ_m 同组成 ω_2 的关系

了便于比较,图3中也列出了LiCl-Al₂O₃二元系统¹⁾的测试结果。由图3看出,在LiCl-LB系统中,在 $\omega_2^* = 0.2$ 和 $\omega_2^{**} = 0.8-0.9$ 处, $\sigma_m(\omega_2)$ 曲线上出现了两个电导率增加的峰值。而在LiCl-Al₂O₃系统中,象通常情况^[3], σ_m 曲线上只出现一个电导率增加的峰值,该临界含量 $\omega_2^* = 0.2$ 。

图4显示了LiCl-LB准二元系统在几个不同温度下 σ_m 同组成的关系。这些曲线

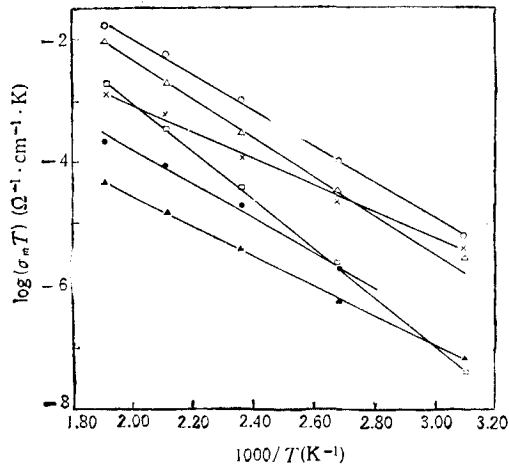


图5 LiCl-LB系统 $\ln(\sigma_m T) - 1/T$ 关系
●, ×, △, ▲, ○, □ 分别对应于 $\omega_2 = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$

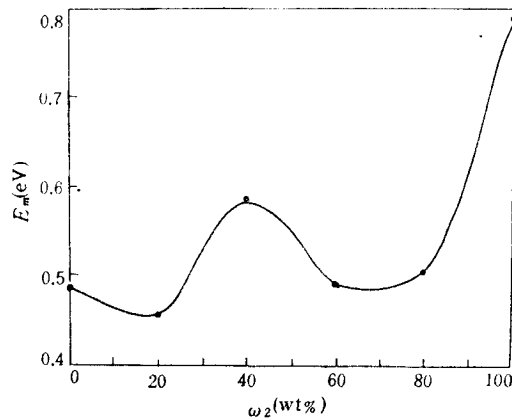


图6 LiCl-LB系统表观活化能 E_m 同组成 ω_2 的关系

1) LiCl-Al₂O₃ 系统制样过程同前所述, Al₂O₃ 粉末粒度用 Autosizer-IIc 激光粒度分析仪测得为 2.6 μm。

具有类似图 3 曲线 σ 所示的变化规律。随着温度升高,电导率普遍增加。

2. 表观活化能 E_m 同组成的关系

用 $\ln(\sigma_m T) - 1/T$ 作图(图 5)可见,它是成直线关系。由直线的斜率可求得表观活化能 E_m 。如图 6 所示,在 LiCl-LB 准二元系统中,在相应于 σ_m 曲线上出现峰值处, E_m 曲线上出现了谷值。

3. 介电常数 ϵ_m 同组成的关系

对 LiCl-LB 和 LiCl-Al₂O₃ 两个系统的介电常数作了同样的测试。如图 7 所示,在相应于 σ_m 曲线上出现峰值处, ϵ_m 曲线上出现了谷值。

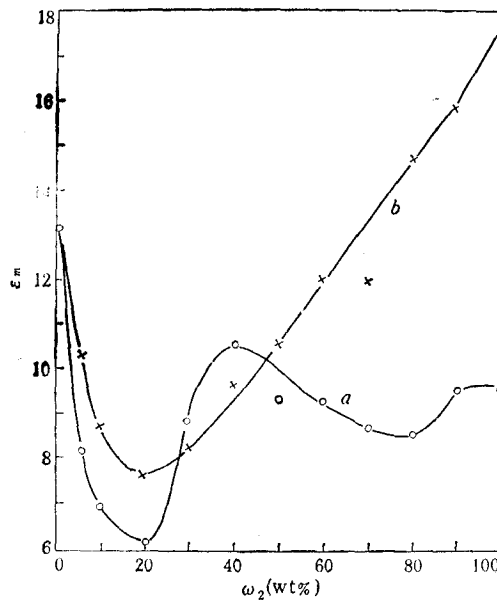


图 7 LiCl-LB(a), LiCl-Al₂O₃(b) 系统介电常数 ϵ_m 同组成 ω_2 的关系

四、讨 论

1. 宏观电导率 σ_m 同组成的关系

LiCl 在室温下是一种低电导率的 Li⁺ 导体, LB 玻璃中 Li⁺ 电导率也较低, Al₂O₃ 则是绝缘体。在 LiCl-LB 或 LiCl-Al₂O₃ 二相混合系统中,由于二相性质差异,在二相界面处存在有界面过渡层,即导体颗粒表面的空间电荷层、无序相界面和/或吸附水层,这种二相界面层是 Li⁺ 迁移的快速通道^[4]。正是由于这种二相间高迁移率界面层存在而使得复合体电导率增加。

根据文献 [1] 中提出的导电理论,结合复合体的显微分析,不难理解组成同电学性质的关系。在小于临界含量 v_2^* (第二相的临界体积分数,对应于 ω_2^*) 区,可用改进的有效介

质理论^[1]来描述. 随着第二相 (LB 非晶相或 Al_2O_3) 含量增加, 二相间高迁移率界面层的比例逐步增加, 因而, 样品的宏观电导率增加. 当第二相的含量 ω_2 达到临界值 $\omega_2^* = 0.2$ 时, 涂有高迁移率界面层的第二相颗粒正好相接触, 形成了一个连续渗流状集团, 这时界面层构成一个连续的通道, 因而电导率达到极大值 (如图 3 和图 4 所示). 这时的临界值 v_2^* 和电导率极大值可表示如下^[1]:

$$v_2^* = 1/(1 + 2t/d)^3, \quad (1)$$

$$(\sigma_m/\sigma_{\text{LiCl}})_{\text{max}} = (\sigma_1/\sigma_{\text{LiCl}})(2 - 2v_2^*)/(2 + v_2^*), \quad (2)$$

其中 t/d 为界面层厚度/第二相颗粒直径, σ_1 为界面层的电导率 ($\sigma_1 > \sigma_{\text{LiCl}}$). 取 $\rho_{\text{LiCl}} = 2.07$, $\rho_{\text{LB}} = 2.0$ 和 $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3.90 \text{ g/cm}^3$, 由 ω_2^* 可得相应的 v_2^* 为 $v_{2\text{LB}}^* = 0.20$, $v_{2\text{Al}_2\text{O}_3}^* = 0.12$, 因此有

$$(t/d)_{\text{LiCl-LB}} = 0.35, \quad (t/d)_{\text{LiCl-Al}_2\text{O}_3} = 0.52. \quad (3)$$

由实验结果可进一步得到

$$t_{\text{LiCl-LB}} \cong t_{\text{LiCl-Al}_2\text{O}_3}, \quad (4)$$

$$(\sigma_1/\sigma_{\text{LiCl}})_{\text{LiCl-Al}_2\text{O}_3} > (\sigma_1/\sigma_{\text{LiCl}})_{\text{LiCl-LB}}. \quad (5)$$

这可能是由于 Al_2O_3 与 LiCl 的组成的性质差异大于 LiCl 与 LB 间的差异所致. 这两个结果似乎也说明了界面层厚度 t 对第二相种类不甚敏感, 它主要取决于基体相, 但界面层中离子迁移性质与第二相种类有关. 赵宗源等人^[6]的实验结果似乎也得到了类似的结论.

在 $v_2 \geq v_2^*$ 时, 随着第二相含量再增加, 第二相颗粒间就会直接相碰, 使界面层比例下降, 通道变小, 根据渗流理论^[1], 电导率将随着 v_2 增加, 近似以线性关系下降. 实验 (图 3) 也观察到了如此近似的结果.

在 v_2 较大范围, 两个系统表现出较大的差别. $\text{LiCl-Al}_2\text{O}_3$ 系统与文献 [1] 中讨论的情况相同. 在 $v_2^* - 2/3$ 之间, 电导率下降较快; 在 $2/3 - 0.85$ 之间, 电导率下降较为平缓. 在阈值 $v_2^{**} = 0.85$ 处, Al_2O_3 相变成基体相, LiCl 变为分散相, 电导率取决于绝缘 Al_2O_3 相, 因而电导率急剧下降. 阈值 v_2^{**} 对应的重要分数为 $\omega_2^{**} = 0.91$, 这与 $\text{LiCl-Al}_2\text{O}_3$ 系统的实验结果 (图 3 中 b) 是一致的.

LiCl-LB 系统中, 第二相 LB 主要表现为 Li^+ 导电, 与 LiCl 类似. 所以, 可认为在复合体中, LiCl 和 LB 的作用是对称的, 相仿的. 即在非晶相含量较高范围, 基体相为非晶相 LB , “第二相”为 LiCl . 此时在 LB 中引入 LiCl 产生的作用类同低含量时, 在基质相 LiCl 中引入非晶第二相所产生的作用. 当 LiCl 含量 ω_1 逐步增加, 高迁移率相界面层比例增加, 因而电导率 σ_m (相对 σ_{LB} 而言) 增加. 类似地, 当 LiCl 含量达到某一临界值 ω_1^* 时, 电导率主要取决于界面层的电导率, 因而 σ_m 出现了又一个峰值, 其 ω_1^* 和相应的 $(\sigma_m/\sigma_{\text{LB}})_{\text{max}}$ 仍可用 (1) 和 (2) 式来描述. 显然, 由于现在的情况正好与前面的相反: 基体变为“第二相”, 第二相变成“基体”, 根据前面讨论的结果, 此时的 ω_1^* 和 σ_m 峰值与前面的 ω_2^* 和峰值是不同的.

同样地, 在 $\omega_1 \geq \omega_1^*$ 时, 随着 ω_1 增加, LiCl 颗粒直接相碰, 因此 σ_m 近似以线性关系^[1] 随 ω_1 增加而下降. 结合前面的讨论可知, 在 ω_2^* 处的第一个峰值和 ω_1^* ($\omega_2^{**} = 1 - \omega_1^*$) 处的第二个峰值之间, 在约 $\omega_2 = 0.4 - 0.6$ 处形成了一个低谷, 如图 3 中 a 和图 4 所示.

因此,根据复合导体的形成和导电理论就较好地解释了两个不同系统的电导率 σ_m 随组成的变化规律.

2. 温度对电导率的影响

界面层是高电导率部分,它的活化能 E_1 比二相 LiCl 和 LB 的活化能 E_{LiCl} 和 E_{LB} 都低. 因此,结合上面的讨论不难理解,样品的表观活化能 E_m 随组成的变化规律(图 6)与 $\sigma_m(\omega_2)$ 的变化规律相反.

较高温度下,样品的宏观电导率 $\sigma_m(\omega_2)$ 变化类似室温的 $\sigma_m(\omega_2)$ 变化规律. 显然,温度升高, σ_m 普遍升高,但电导率峰值和临界含量值有不同变化.

随着温度升高,吸附水的影响逐步消失. 同时,温度升高对提高两相的相容性有利. 因此,高迁移率界面层厚度也应随着温度升高有所减少,即 (t/d) 下降,由(1)式可知, ω_2^* 增加. 如图 4 所示,随着温度升高, ω_2^* 和 ω_1^* 都略有增加,即两个 σ_m 峰值位置间距有所缩短.

根据(2)式,有

$$(\sigma_m/\sigma_{\text{LiCl}})_{\text{max}} \propto \exp\left(\frac{E_{\text{LiCl}} - E_1}{kT}\right). \quad (6)$$

由于 $E_{\text{LiCl}} > E_1$, 所以随着温度升高, $(\sigma_m/\sigma_{\text{LiCl}})_{\text{max}}$ 下降, 如图 4 所示. 第二个峰值 $(\sigma_m/\sigma_{\text{LB}})_{\text{max}}$ 下降很小, 这可能是由于“基体相”LB 结构网络空隙中含有大量 Li^+ , 使得“游离” Li^+ 浓度增加, 界面层中的 Li^+ 电导率增大的缘故. 图 3 和图 4 中, $(\sigma_m/\sigma_{\text{LiCl}})_{\text{max}}$ 相差较大, 这是由它们的测量条件不同, 吸附水的影响所造成.

3. 介电常数 ϵ_m 同组成的关系

介电常数 ϵ 和电导率 σ 的定义式具有相似性, 描述 σ 和 ϵ 的理论关系是一致的^[7]. 因此, 可用类似上面对 σ 的讨论来解释 $\epsilon_m(\omega_2)$ 的变化规律.

高迁移率界面层的电导率 σ_1 比二相的电导率高, 它的介电常数 ϵ_1 比二相的介电常数低. 类似地, 随着第二相含量逐步增加, 由于 $\epsilon_1/\epsilon_{\text{LiCl}} < 1$, 所以, 样品的介电常数 ϵ_m 下降, 并在出现 σ_m 峰值对应的临界含量 ω_2^* 处出现谷值.

随着第二相含量 ($\omega_2 > \omega_2^*$) 再增加, 在 LiCl- Al_2O_3 系统中, 低介电常数 ϵ_1 的界面层部分减小, 因而宏观介电常数 ϵ_m 又复而回升. 在高含量, 介电常数变化主要由 Al_2O_3 相所决定, 如图 7 曲线 *b* 所示.

在 LiCl-LB 系统中, 随着第二相含量 ($\omega_2 > \omega_2^*$) 递增, 样品中的显微形貌发生了前面所描述的那种相反转变化. 因而, 相应地, 在电导率 σ_m 出现谷值组成范围(约 0.4—0.6), $\epsilon_m(\omega_2)$ 曲线上出现了峰值, 而在电导率 σ_m 出现第二个峰值的高含量处 (ω_2^{**}), $\epsilon_m(\omega_2)$ 曲线上则出现了第二个谷值, 如图 7 *a* 所示.

故此, 晶态-非晶态复合 Li^+ 导体的电学性能变化同晶态-晶态(绝缘相)复合导体的电学性能变化相比, 出现了新的现象, 特别是在 $\sigma_m(\omega_2)$ 曲线上出现了显著的“双峰”效应. 所有这些现象, 都可较好地用导电理论得到解释.

武汉工业大学科学基金资助的课题。感谢北京建筑材料科学研究院玻璃研究所关淑霞同志在性能测试方面所提供的有益帮助。

参 考 文 献

- [1] 南策文, 物理学报, **36**(1987), 197.
- [2] C. C. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, **120**(1973), 1289.
- [3] Chen Liquan, in "Materials For Solid State Batteries", by B. V. R. Chowdari & S. Radhakrishna, World Scientific Pub. Co., Singapore, (1986), p.69 及其引文.
- [4] 王刚、李子荣、陈立泉、赵宗源, 物理学报, **30**(1981), 1569.
- [5] H. E. Roman *et al.*, *Phys. Rev.*, **B34**(1986), 3439.
- [6] 赵宗源、王超英、陈立泉, 物理学报, **33**(1984), 1205.
- [7] 南策文, 武汉工业大学学报, **9**(1987), 347.

ELECTRICAL PROPERTIES OF CRYSTALLINE-NONCRYSTALLINE COMPOSITE Li IONIC CONDUCTOR

NAN CE-WEN WANG LE

(Department of Silicate Materials Science & Engineering, Wuhan University of Technology)

ABSTRACT

In the paper, the electrical properties of crystalline LiCl-noncrystalline $\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ composite Li ionic conductor are studied. Some new phenomena of changes in electrical properties of this composite ionic conductor have been found, i.e. a "two-peak" effect of conductivity enhancement appears on macroscopic conductivity σ_m versus composition curve. Correspondingly, "two-valley" appears on apparent activation energy E_m versus composition and dielectric constant ϵ_m versus composition curve. These experimental phenomena have been discussed in detail, and the results are consistent with conduction theory^[1].