

流体静高压下的锂离子导电性

苏 昉 许 伟

(中国科学技术大学基础物理中心)

1988年2月28日收到; 1988年7月25日收到修改稿

本文改进实验方法,在0.0001—1.23GPa流体静高压下测量了整片非晶锂离子导体 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3$ ($x=0.05; 0.15$)及其粉末压片的离子电导率及激活体积。发现粉末压片电导率峰值是由非晶微粒间的接触电导及非晶微粒体电导两者叠加;对整片非晶电导率的压力效应应用离子迁移通道的物理图象给出初步的微观解释。此外,还观测到氧化铝组分减少使电导率的压力转变点明显降低;测量出不同温度热处理以及300℃等温热处理4—20h后离子电导率-压力曲线的变化规律,仍可归因于非晶态相分离及两种非晶相的先后晶化。

一、引 言

快离子导体在流体静压力下离子电导行为的研究已经不断开展。如 Scrosati^[1] 研究 $RbAg_4I_5$, Radzilowski 等人^[2] 研究 $\beta-Al_2O_3$ 单晶, Armstrong 等人^[3] 研究 $LiI \cdot H_2O$, 薛荣坚等人^[4] 研究铜离子电导率为 $0.34(Q \cdot cm)^{-1}$ 的 $Rb_4Cu_{14}I_7Cl_{13}$ “松散”样品和“致密”样品, 杨培芳等人^[5] 研究银离子电导率为 $10^{-2}(Q \cdot cm)^{-1}$ 的非晶 $(AgI)_{0.788}(Ag_2O \cdot B_2O_3)_{0.212}$ 。但对于非晶锂离子导体 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3$ 在流体静高压下的电特性,国内外尚未见报道。因为其室温锂离子电导率相当低,约 $5 \times 10^{-7}(Q \cdot cm)^{-1}$, 随压力变化已超出 CD-6 型导纳电桥的测量范围;而且不能再象铜、银离子导体那样忽略活塞电极之间的绝缘电阻及液体传压介质的电阻,要求它们均远大于锂离子导体的交流电阻,故增加了实验难度。

作者之一^[6]曾研究该非晶锂离子导体晶化过程,发现部分晶化时离子电导率又比完全非晶增高约四倍,并根据X射线升温衍射用微晶与非晶母相的两相界面效应作出初步的微观解释。为了进一步探索离子导电机理和提高离子电导率的新途径,本文改进实验方法,克服上述困难,对非晶锂离子 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3$ ($x=0.05; 0.15$) 在流体静高压下的离子导电性作了一系列研究。

二、实验方法

1. 样品制备

无色透明的大块非晶材料 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3$ 的制备详见文献[7]。将同一种材料做成两种样品:

(1) 传统做法——粉末压片 即用玛瑙研钵研磨成极细微的白色粉末,在压片机上

以 3.6 T/cm^2 压强保压 10min 压成直径 9.0mm, 厚 2.0mm 的光滑圆片, 再在 2×10^{-3} Torr 真空度下在圆片顶面与底面分别蒸镀一层金膜, 以改善接触。

(2) 我们的做法——整片非晶 即直接将大片非晶切割成 $9 \times 9 \text{ mm}^2$ 正方形, 用金相砂纸磨光顶面与底面, 并同样蒸镀金膜。

为了测量锂离子在固体中的真实运动, 必须防止液体传压介质渗入。曾采用两种方式密封:

(1) 特制夹具 制做与文献[4]相同的一批夹具。样片顶面及底面垫加铝箔电极, 再与夹具上下板紫铜面上的镀金膜接触, 上、下板的四角用螺丝紧固, 然后在上下板间样品四周用 HY-914 环氧型快速粘接剂密封。实验结果发现, 该种夹具受力不均, 高压下尤其是整片非晶易被粉碎; 而且密封层厚薄不匀, 先后在 640—4000atm 下被破坏, 液体渗入, 无法测得准确结果。

(2) 无夹具密封 在样品上、下底镀金膜上用导电银胶粘接导线, 再涂一层 HY-914 胶。受力均匀, 整片非晶不会碎。既能防止液体渗入, 又能较好传压。本实验所有样品均改用无夹具密封。

2. 压力及测量

高压在双向加压的活塞-圆筒容器中产生。由 400 t 四柱双缸液压机加压, 压力腔截面图与文献[5]相同。最通用的传压介质为 4:1 的甲醇乙醇混合溶液, 但考虑到它有微弱导电性, 与锂离子电导同数量级, 实际测到的是总电导随压力的变化, 它是样品离子电导与甲、乙醇混合液在引线间形成的电导之和, 故必须再减去后者带来修正的麻烦及不准确。为此, 本实验传压介质改用绝缘性极好的 52# 变压器油。

高压腔内流体静压力用锰铜丝压力计测量。

3. 交流电导率测量

交流电导率的测量都在国产 CD-7A 型精密电容电导电桥上进行。测量频率为 $1000 \text{ Hz} \pm 1\%$ 。测量准确度为 $\pm 0.06\%$ 。

考虑到每次升压后传压介质温度会升高几度, 随后把热量传给高压容器及大压机而恢复到室温, 故每次升压后保持压力 6min 才开始电测量。此时已排除电导率的温度效应, 测得室温电导率的压力效应。

三、实验结果与讨论

1. 非晶粉末压片交流电导率及激活体积的压力效应

根据电导率 σ 与激活体积 V^* 有以下关系^[4]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-V^*P/RT),$$

故 $\log \sigma$ 与压力 P 应该保持直线关系。从直线的斜率 $k = -(V^* \log e)/RT$ 即可算出激活体积 V^* 。

在室温下测量了非晶 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}-0.15\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末压片的 $\log \sigma-P$ 实验曲

线如图1(图1—3均采用半对数坐标)。曲线a为第一遍升压测量结果。发现如下规律:

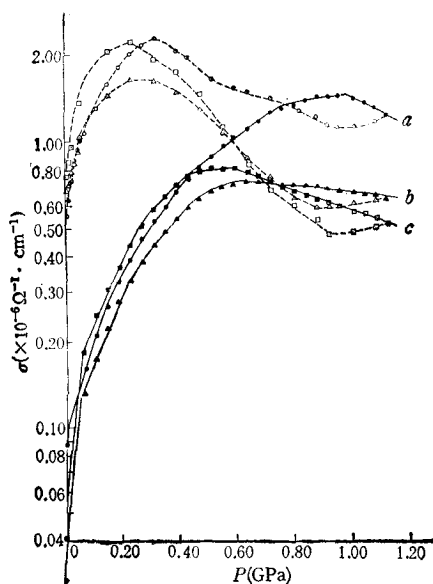


图1 非晶 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-0.15Al_2O_3$ 粉末压片电导率的升压与降压曲线

a 为第一遍升压(·)、降压(○); b 为第二遍升压(▲)、降压(△);
c 为第三遍升压(■)、降压(□)

1) 在 0.0001—0.15 GPa 流体静压力范围内, 离子电导率急剧增大, 激活体积 $V_i^* = -20.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。

2) 在 0.15—0.43 GPa 流体静压力范围内离子电导率仍较剧烈上升, 激活体积 $V_i^* = -9.34 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。

3) 在 0.43—0.76 GPa 流体静压力范围内离子电导率继续增加, 激活体积 $V_i^* = -5.78 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。

4) 在 0.76—0.98 GPa 范围内离子电导率缓慢增至极大值 $1.41 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 激活体积 $V_i^* = -1.26 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。

5) 在 0.98—1.12 GPa 范围内离子电导率开始不断减小, 激活体积就由负变正, $V_i^* = 2.55 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。

6) 当以每分钟约 0.028 GPa 匀速缓慢降压时, 离子电导率随压力的变化如图1虚线所示, 在 0.32 GPa 附近达最大值 $2.28 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 然后在大气压下最终降为初始值的三分之一。

为了证实该压力下的转变是否可逆, 我们又测量同一样品的第二遍、第三遍升压与降压曲线(每遍间隔 96h, 充分解除压力弛豫), 结果见图1实曲线 b, c。发现变化规律都与第一遍非常类似, 故各段激活体积都差不多, 详见表1。只是无论升压还是降压过程, 出现极大值的压力转变点第二遍比第一遍低 30%, 第三遍又比第二遍低 20%。它表明, 该压力下转变不完全可逆。

表 1 非晶 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3$ 粉末压片电导率升(降)压曲线的比较

Al_2O_3 含量 $x(\text{mol})$	升压遍数	激活体积 (cm^3/mol)					升压过程 压力相变点 (GPa)	降压过程 压力相变点 (GPa)
		V_1^*	V_2^*	V_3^*	V_4^*	V_5^*		
0.15	2	-58.4	-13.7	-7.32	-2.47	0.81	0.68	0.23
0.15	3	-57.7	-10.6	-5.39	-1.54	2.17	0.54	0.20
0.05	1	-28.4	-8.77	-4.40	-1.13	3.21	0.55	

2. 整片非晶交流电导率及激活体积的压力效应

在室温下测量了整片非晶 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-0.15Al_2O_3$ 的 3# 样品 (横截面积 $S = 101\text{mm}^2$, 厚度 $h = 1.60\text{mm}^2$) 和 4# 样品 ($S = 99\text{mm}^2, h = 1.56\text{mm}^2$), 都得相同的 $\log \sigma - P$ 实验曲线如图 2 曲线 a, 呈现与粉末压片不同的规律:

- 1) 在 $0.0001-0.064\text{GPa}$ 离子电导几乎不变, $V_1^* = 0.008\text{cm}^3/\text{mol}$.
- 2) 在 $0.064-0.164\text{GPa}$ 离子电导迅速减小, $V_2^* = 2.29\text{cm}^3/\text{mol}$.
- 3) 在 $0.146-0.58\text{GPa}$ 离子电导缓慢减小, $V_3^* = 0.97\text{cm}^3/\text{mol}$.
- 4) 在 $0.58-1.12\text{GPa}$ 离子电导更微弱减小, $V_4^* = 0.64\text{cm}^3/\text{mol}$.
- 5) 降压过程如虚线所示, 无电导率最大值出现。

比较整片非晶与粉末压片, 组分都相同, 经 X 射线衍射分析都属非晶态, 但离子电导

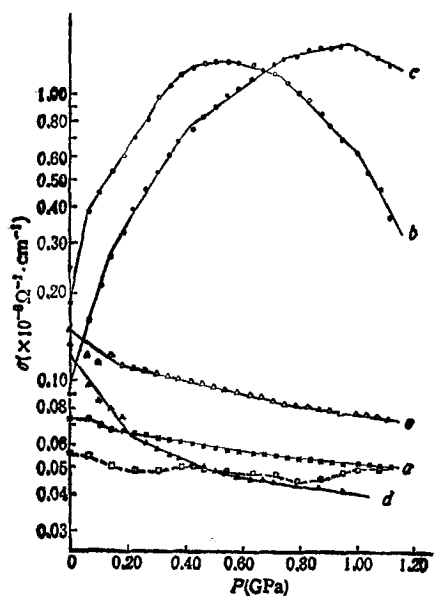


图 2 不同组分及不同温度热处理后整片非晶 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3$ 电导率与压力的关系

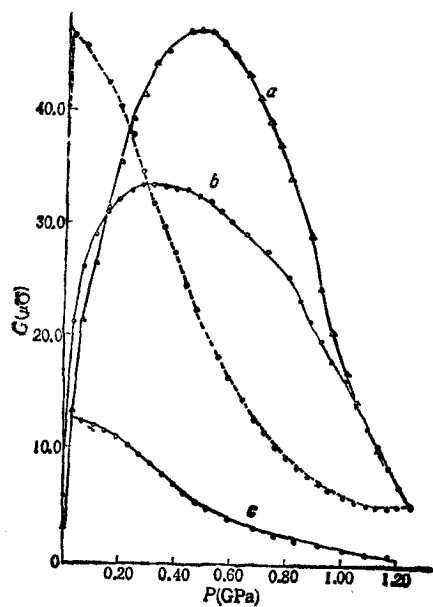


图 3 非晶 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-0.15Al_2O_3$ 粉末样品离子电导与压力的关系

率及其压力效应相差甚大,看来与样品制备有关。研磨成极细的粉末再压片这一传统方式,会在样品中增加大量的微裂缝及空隙,使结构疏松,并增添许多界面层。正如 LiI 添加 Al_2O_3 后两种结晶相之间的界面效应能使离子电导率提高两个数量级一样,同一相的这些界面层可能也有助于离子迁移,造成粉末压片电导率比整片非晶高。同时结构疏松可能使接触电阻更容易变化,产生了不同于整片非晶的压力效应。

3. 松散的非晶粉末样品交流电导率的压力效应

为了弄清楚接触电阻的影响有多大,我们特制了两个松散的非晶粉末样品,即把非晶 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.7\text{Li}_2\text{O-}0.7\text{LiCl-}0.15\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末填充入内径为 7.8mm 的塑料软管,两侧接触银片电极引出,再用 914 胶密封塑料软管的两端,以防水汽和液体传压介质渗入。测得其交流电导率随流体静压力的变化曲线如图 3 曲线 *a* 和 *b*。由图 3 可见:

1) 曲线 *a* 和 *b* 的变化趋势完全一致。松散样品的总电阻 R 等于各非晶粉末微粒间的接触电阻 R_1 加非晶粉末微粒的体电阻 R_2 。故

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{\sigma_2}.$$

电导率峰值是由两大因素造成。第一、随着四周流体静压力增大,松散粉末越压越紧,故接触电阻 R_1 迅速减小,其对应的接触电导率 σ_1 迅速上升,当压力大于 0.47GPa 后趋于一定值。第二,随着流体静压力不断增大,非晶微粒内离子迁移越来越困难,故非晶微粒的体电阻 R_2 不断增加,对应的体电导率 σ_2 不断下降。在 0.0001—0.47GPa 低压区, σ_1 变化比 σ_2 大,故总电导率表现为上升。在 0.47—1.23GPa 高压区, σ_1 趋于定值,变化主要由 σ_2 引起,故总电导率表现为下降。

2) 起初,曲线 *b* 电导比曲线 *a* 电导随压力增加上升更快,达极大值的压力点略低些,这可能是因填充的致密程度不同造成。

3) 在压力高于 1.08GPa 后两条曲线重合。根据文献[8],室温下经过 1.0—1.1GPa 流体静压力处理后,样品致密度可以达到理论密度的 94%,故可以认为我们的松散粉末样品(曲线 *b*)经过 1.23GPa 流体静压力后已经变成了致密样品。

4) 样品(曲线 *b*)在降压过程中,在 0.02GPa 出现最大值 $46.4\mu\text{v}$,比升压极大值增加 26%,如图 3 虚线所示。估计此时 σ_1 仍保持定值,而 σ_2 随压力减小而增大,故总电导率 σ 达最大值,比升压极大值还大。值得注意的是,1)与4)的规律竟与非晶粉末压片非常相似。

紧接着测量了上述非晶粉末致密样品交流电导率的压力效应。发现以下规律:

1) 在 0.064—0.18GPa 流体静压力范围内,离子电导微微下降。

2) 在 0.18—0.47GPa 范围,离子电导迅速下降。

3) 在 0.47—0.72GPa 范围,离子电导缓慢下降。

4) 在 0.72—1.20GPa 范围,离子电导更微弱下降。显而易见,致密样品却与整片非晶非常类似。这表明,接触电阻的影响在这两种样品中都可以不考虑。

根据以上结果,我们认为,对于非晶粉末压片,接触电阻仍不可忽略,电导率峰值也是由接触电导率 σ_1 和体电导率 σ_2 两方面的变化合成。由此不难理解图1为什么总电导率极

大值对应的压力转变点每压一遍都比前一遍低些。这是因为每压一遍后接触电导率 σ_1 都比前一遍更容易(即在更低压力下)达到定值。而对于整片非晶, 电导率的压力效应则主要反映出体电导率随流体静压力的变化。

根据 Radzilowski 等人对 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶的实验结果^[2], 他们测得在 0.0001—0.40 GPa 流体静压力范围内, $\text{Li}^+\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的电阻减小, $\text{Na}^+\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的电阻保持不变, 而 $\text{K}^+\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的电阻增大, 分别可归因于其中的流动离子比离子迁移通道偏小、适中和偏大。从离子迁移通道的物理图象来看, 我们的非晶 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.7\text{Li}_2\text{O-}0.7\text{LiCl-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ 中离子迁移通道的尺度已经小于最佳数值。因此

1) 在 0.0001—0.18 GPa 较低压力范围, 可能离子迁移通道有一定刚度, 很少被压缩, 故离子电导仅微弱下降。

2) 在 0.18—0.47 GPa 较高压力下, 离子迁移通道开始显著被压缩。有些通道变得与锂离子大小相当, 必然给锂离子迁移增加阻力, 导致锂离子运动速度减慢, 离子电导下降。还有些通道可能变得小于锂离子, 使锂离子难以通过, 也会造成离子电导有较大下降。

3) 在 0.47—1.23 GPa 更高压力下, 大多数离子迁移通道已难以进一步被压缩, 故离子电导下降得较缓慢了。

4. 氧化铝组分不同对电导率压力效应的影响

我们还在室温下测量了非晶 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.7\text{Li}_2\text{O-}0.7\text{LiCl-}0.05\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末压片的 $\log \sigma\text{-}P$ 曲线, 如图 2 曲线 *b*。与非晶 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.7\text{Li}_2\text{O-}0.7\text{LiCl-}0.15\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末压片的 $\log \sigma\text{-}P$ 第一遍升压曲线(图 2 曲线 *c*)相比, 前五段都有类似的变化规律, 计算出的激活体积仍列于表 1。不同的是 Al_2O_3 含量少的非晶对应的压力转变点变低, 而且 1) 在 0.74—1.00 GPa 压力范围内离子电导减小加快, 激活体积 $V_6^* = 5.88\text{cm}^3/\text{mol}$ 。

2) 在 1.00—1.12 GPa 压力范围内离子电导率下降更陡, 激活体积 $V_7^* = 8.13\text{cm}^3/\text{mol}$ 。

根据我们以前的实验结果^[7], 添加 Al_2O_3 , 则无须借助液氮骤冷, 直接在室温下很容易形成非晶态, 而且晶化温度有显著增高, 即非晶网络结构更牢固、更不易转变。但 Al_2O_3 含量越多, 离子电导率越降低、激活能越增高, 即导电性变差。因此可以设想, 本实验中, Al_2O_3 含量较少的非晶 ($x = 0.05$) 体电导率 σ_2 在常压下比 $x = 0.15$ 的高, 但随压力增加而下降得更快。虽然都是粉末压片, 接触电导率 σ_1 有相同的变化, 但合成的总电导率却在更低的压力 (0.55 GPa) 出现升压过程极大值 $1.30 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。它再次证明, Al_2O_3 组分减少, 减弱了非晶网络结构的牢固程度。这与以前的实验结果完全一致。

5. 不同温度热处理

为了进一步探讨晶化初期的离子电导率, 我们采用了两种不同的方式热处理。第一种是不同温度下热处理。把非晶 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.7\text{Li}_2\text{O-}0.7\text{LiCl-}0.15\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末压片分别加热到 300 和 360 °C, 保温 30 min, 然后在室温下测其 $\log \sigma\text{-}P$ 实验曲线如图 2 曲线 *d* 和 *e*。计算出的激活体积详见表 2。

表 2 不同温度热处理后非晶 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-0.15Al_2O_3$ 粉末压片的激活体积

热处理温度 ($^{\circ}C$)	压力范围 (GPa)	V_1^* (cm^3/mol)	压力范围 (GPa)	V_2^* (cm^3/mol)	压力范围 (GPa)	V_3^* (cm^3/mol)
300	0.0001—0.27	6.51	0.27—0.58	2.29	0.58—1.12	0.081
360	0.0001—0.11	3.70	0.11—0.76	1.36	0.76—1.12	0.83

根据以前的扫描电子显微镜实验结果^[9], 整片非晶 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-0.15Al_2O_3$ 在 $300^{\circ}C$ 未出现晶化, 而在 $360^{\circ}C$ 表面析出许许多多、大小差不多的微粒, 对非晶粉末压片样品, 宏观上看由大量极细粉末压成, 微观上看每颗粉末都有较大表面积, 都能从其表面析出许多微粒, 故表面析出的总效果不容忽略。由于大量微晶析出, 与非晶母相的两相界面效应导致曲线 e 离子电导率均比曲线 d 高。

6. 等温热处理

非晶态晶化过程快慢, 不仅取决于热处理温度的高低, 而且与在该温度停留时间的长短有关。考虑到改变前者晶化太快, 我们又采用第二种方式, 保持热处理温度不变, 而延长该温度下停留的时间, 以期观测比晶化更早发生的非晶态相分离。分别测量以下三组样品。

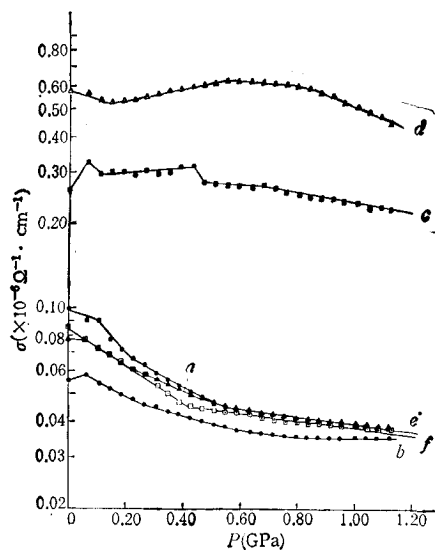


图 4 等温热处理后各种非晶 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3$ 电导率与压力的关系

第 1 组 非晶 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-0.15Al_2O_3$ 粉末压片在 $300^{\circ}C$ 分别热处理 4h (▲) 和 20h (●) 后测得 $\log \sigma-P$ 实验曲线, 如图 4 中曲线 a 和 b 。

第 2 组 非晶 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-0.05Al_2O_3$ 粉末压片在 $300^{\circ}C$ 分别热处理 4h (■) 和 20h (△) 后测得 $\log \sigma-P$ 实验曲线, 如图 4 中曲线 c 和 d 。

第 3 组 整片非晶 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-0.15Al_2O_3$ 在 $300^{\circ}C$ 分别热处理 4h (○) 和

表 3 等温热处理后各种非晶 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3$ 的激活体积

x (mol)		300℃ 下热处理 时间 (h)	压力范围 (GPa)	V_1^* (cm^3/mol)	压力范围 (GPa)	V_2^* (cm^3/mol)	压力范围 (GPa)	V_3^* (cm^3/mol)	压力范围 (GPa)	V_4^* (cm^3/mol)
粉末	0.15	4	0.0001—0.064	-0.32	0.064—0.23	3.62	0.23—0.55	2.38	0.55—1.12	0.72
	0.15	20	0.0001—0.064	-1.73	0.064—0.25	2.95	0.25—0.58	1.63	0.58—0.83	0.54
压片	0.05	4	0.0001—0.064	-8.60	0.105—0.43	-0.69	0.47—0.72	0.059	0.72—1.12	1.02
	0.05	20	0.0001—0.15	1.91	0.15—0.55	-1.00	0.55—0.81	0.40	0.81—1.12	2.22
整片非晶	0.15	4	0.0001—0.105	2.43	0.105—0.23	6.31	0.23—0.55	2.95	0.55—1.12	0.72
	0.15	20	0.0001—0.43	3.70	0.43—1.12	0.71				

20h (□)后测得 $\log \sigma-P$ 实验曲线,如图 4 中曲线 e 和 f 。

由图 4 计算出的激活体积详见表 3。

从以上结果,可看到一些规律:

1) 在 300℃ 热处理 4h 的非晶粉末压片,无论曲线 $a(x=0.15)$, 还是曲线 $c(x=0.05)$, 与图 2 中同组分未经热处理的相比,大气压下的电导率分别都非常接近,但高压下电行为却差别很大。未热处理的非晶电导率在较大压力范围不断增加;热处理 4h 的仅在很小压力范围内微增,然后以不同激活体积分段下降,而且 Al_2O_3 组分 x 较少的非晶电导率上升的压力范围大于 x 较多的。

2) 在 300℃ 热处理 20h 的非晶粉末压片,无论曲线 $b(x=0.15)$, 还是曲线 $d(x=0.05)$, 与同组分热处理 4h 的相比,电导率随压力变化趋势大致相似,但数值上仍有差别。尤其是 Al_2O_3 组分 x 较少的非晶电导率,热处理 20h 后反而比 4h 的升高,而且增加的差值大于 x 较多的。

3) 整片非晶 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-0.15Al_2O_3$ 在 300℃ 热处理 4 和 20h 后电导率-压力曲线改变很小。

根据杨原对非晶 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-0.10Al_2O_3$ 粉末压片的实验结果^[10], 在 300℃ 热处理 4h 后,虽然 X 射线衍射分析 (XRD) 为非晶态,但差示扫描量热分析 (DSC) 发现两个结晶放热峰,不同于未热处理的非晶。断定非晶材料首先发生了显著的分相,形成含 Cl 的 Li-B 非晶相和不含 Cl 的 Li-B 非晶相,此时的电导率峰值可能来自两种非晶相之间的界面效应。在 300℃ 热处理 20h 后, XRD 发现已明显晶化,此时的电导率位于第一平台,归因于含 Cl 的 Li-B 非晶相首先晶化。在 300℃ 热处理 35h 后电导率处于第二平台,归因于不含 Cl 的 Li-B 非晶相随后晶化。本实验所用非晶粉末压片,组分除 Al_2O_3 略多或略少外,其他与他们的完全相同,故等温热处理中很可能发生了相同物理过程。相分离对氧化物玻璃几乎所有性能都可发生影响,尤其对具有迁移特性的电阻,可使它改变两个数量级以上,而且相的形貌从液滴状逐渐过渡为连接相时影响也很显著^[11]。规

律 1) 很可能也是由于热处理 4h 后非晶已发生相分离, 与两种非晶相的界面效应有关. 规律 2) 很可能也是由于热处理 20h 后含 Cl 的 Li-B 非晶相首先晶化, 同时存在非晶相界效应以及微晶与非晶母相的界面效应, 其中关系十分复杂, 有待进一步研究.

根据黄彭年对 $\text{Li}_2\text{O}-(\text{LiCl})_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统玻璃的实验结果^[12], 添加 Al_2O_3 , 结构上是 AlO_4 四面体取代部分的 BO_4 四面体. 由于 AlO_4 四面体中的 Al—O 键弱于 BO_4 四面体中的 B—O 键, 导致锂离子与 AlO_4^- 团的相互作用强于与 BO_4^- 团的相互作用, 活动锂离子减少, 玻璃的离子电导率下降. 本实验结果支持这一看法. Al_2O_3 组分 x 较少的非晶粉末压片, 300°C 等温热处理 4—20h 前后, 无论常压还是高压下, 离子电导率均比 x 较多的明显升高. 但值得注意的是, Al_2O_3 组分较少的非晶, 300°C 热处理 20h 后电导率反而比热处理 4h 的增高. 由此推测, 部分 Al 可能参与含 Cl 的 Li-B 非晶相的微晶析出, 导致非晶网络中 AlO_4^- 团普遍减少. 对于原来 x 就少的非晶, 析晶后非晶网络中 AlO_4^- 团所剩无几, 引起锂离子电导率显著增高. 对于 x 较多的非晶, 析晶后 AlO_4^- 所剩尚多, 故对锂离子电导率变化影响不明显.

- [1] B. Scrosati, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **21** (1971), 223.
- [2] R. H. Radzilowski and J. T. Kummer, *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971), 714.
- [3] R. D. Armstrong *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, **11** (1981), 247.
- [4] 薛荣坚、姚玉书、赵宗源、陈立泉, 物理学报, **31**(1982), 810.
- [5] 杨端芳、王明忠、俞文海, 中国科学技术大学学报, **14**(1984), 488.
- [6] SU Fang, *Solid State Ionics*, **7** (1982), 37.
- [7] 苏昉、陈立泉, 物理学报, **32**(1983), 1376.
- [8] S. Geller *et al.*, *Phys. Rev.*, **19** (1979), 5393.
- [9] 苏昉、郁伟中等, 物理学报, **34**(1985), 622.
- [10] 杨原、俞文海, 物理学报, **34**(1985), 925.
- [11] 李家治、黄熙怀等, 非晶态物理学, 科学出版社, (1984), 84 页.
- [12] 黄彭年、黄熙怀, 物理学报, **33**(1984), 1213.

LITHIUM IONIC CONDUCTIVITY AT HIGH HYDROSTATIC PRESSURE

SU FANG XU WEI

(Center of Fundamental Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

Ionic conductivity and activation volume of bulk sample and compressed powder disc of amorphous lithium ionic conductor $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}-x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0.05, 0.15$) in the hydrostatic pressure range of 0.0001—1.23 GPa were investigated. We found that the peak of conductivity of compressed powder disc consisted of contact conductivity and bulk conductivity. For hydrostatic pressure dependence of ionic conductivity of the bulk sample, a preliminary microscopic explanation was obtained by considering the physical picture of ionic transport passages. In addition, we observed that decrease of the content of alumina lowers the pressure of conductivity maximum. Variation of ionic conductivity with pressure was measured after heating samples at different temperature or at 300°C for 4—20 hours. The behaviors were due to the amorphous phase separation and successive crystallization process of the two amorphous phases.