

非晶态 Cu^+ 导体分相和晶化行为的 XRD 和 SEM 研究*

杨原 侯建国 俞文海

中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥, 230026

1989年6月8日收到

对非晶态 Cu^+ 快离子导体 $0.4\text{CuI}-0.3\text{Cu}_2\text{O}-0.3\text{P}_2\text{O}_5$, 在等温热处理条件下测量离子电导率的同时, 进行了X射线衍射(XRD)与扫描电子显微术(SEM)研究. 结果表明: 初始的非晶态材料是分相的; 随着等温热处理, 分离的非晶第二相逐渐消失, 并发生非晶态晶化; 晶态的 $\gamma\text{-CuI}$ 与 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_5$, 先后析出, 逐渐长大. 此材料的分相和晶化行为同电导率反常性的对应, 再一次证实了非晶态快离子导体中的相界效应及其普遍意义.

PACC: 6630H; 6140D; 8140R

一、引言

在固态离子学领域中, 对非晶态快离子导体进行了大量的研究. 这主要是由于它们的离子电导率一般比对应的晶态材料高得多, 并具有众多的独特优点^[1-3]. 进一步的研究又发现, 非晶态分相^[4,5]和晶化^[6,7]及它们产生的相界效应^[8,9]使离子电导率反常升高, 这促进了近年来对非晶态快离子导体的深入研究.

已报道的结果主要是在非晶态 Li^+ 离子导体中观测到的. 我们对非晶态 Cu^+ 快离子导体的研究^[10]同样也发现了非晶态分相和晶化对材料离子电导率的影响, 从而证实了相界效应及其普遍性. 我们已发现, 非晶态 Cu^+ 快离子导体 $0.4\text{CuI}-0.3\text{Cu}_2\text{O}-0.3\text{P}_2\text{O}_5$, 在 130°C 等温过程中, 离子电导率随时间的变化具有反常性: 电导率首先下降, 16h 后明显反常升高, 在 50h 时出现最大值后再缓慢下降, 120h 后降至低于初始值, 见图 1.

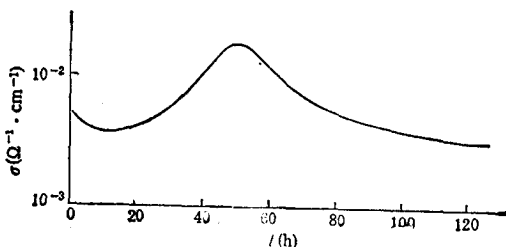


图1 非晶态 Cu^+ 导体 $0.4\text{CuI}-0.3\text{Cu}_2\text{O}-0.3\text{P}_2\text{O}_5$ 在 130°C 下离子电导率 σ 随时间 t 变化曲线

本文报道对此非晶态 Cu^+ 快离子导体在测定电导率的同时, 对材料的非晶态分相和

* 国家自然科学基金资助的课题.

晶化行为进行 XRD 和 SEM 研究,表明材料的相结构变化过程导致了上述电导率的反常特性。

二、实 验

非晶态 $0.4\text{CuI}-0.3\text{Cu}_2\text{O}-0.3\text{P}_2\text{O}_5$ 材料的制备如文献[10]所述。

在一带有测量电极的样品盒中,在 130°C 下进行连续电导测试的粉末压片试样旁,放置了若干备用块状样品,根据试样电导率的变化情况,在不同的等温热处理时间 t 取出,放入冰箱急冷,保存,供 XRD 与 SEM 研究用。

200 目粉末样品的 XRD 曲线的测定使用 Rigaku D/Max- γA 型旋转阳极 X 射线衍射仪, CuK_α 辐射,石墨单色器,管压为 40kV,管流为 50mA。

对块状样品的新鲜断面在 Hitachi X-650 型扫描电子显微镜上进行 SEM 观察,电子加速电压为 15—25kV,并用所附的电子微探针 (EMP) 线扫描的 IK_αX 射线辐射进行了微区成份分析。

三、结果与讨论

对非晶态 Cu^+ 快离子导体 $0.4\text{CuI}-0.3\text{Cu}_2\text{O}-0.3\text{P}_2\text{O}_5$, 在 130°C 下经不同时间的热处理,所测得样品的 XRD 曲线示于图 2。

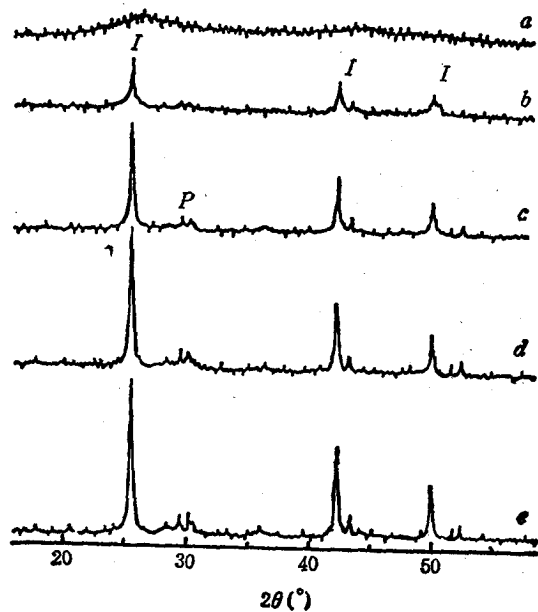


图 2 不同热处理时间 t 时样品的 XRD 曲线
曲线 a 为 $t=0$; 曲线 b 为 $t=3\text{h}$; 曲线 c 为 $t=16\text{h}$; 曲线 d 为 $t=50\text{h}$; 曲线 e 为 $t=70\text{h}$. I 为 $\gamma\text{-CuI}$ 的衍射峰; P 为 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的衍射峰

对不同热处理时间的样品进行 SEM 观察所得形貌图和若干微区成份分析如图 3 至

图 8 (见图版 I 和 II) 所示。

结果显示,非晶态 Cu^+ 导体 $0.4\text{CuI}-0.3\text{Cu}_2\text{O}-0.3\text{P}_2\text{O}_5$ 的初始样品是无定形的(见图 2 曲线 a),但用 SEM 观察到在非晶基相中存在 $1-2\mu\text{m}$ 大小的滴状区域(见图 3),这是液-液相分离的结果。EMP 所作的微区成份分析确定该区域贫碘,而非晶基相是富碘的。

按 Warren 和 Pincus^[11] 的观点,在非晶固态中,玻璃网络改性体的金属阳离子所具有的场强越高,它们对阴离子的结合力越强;当这些阳离子的场强达到某值时,就能同网络形成体中的阳离子相争,最终可将一部份阴离子吸引到自己周围,形成与非晶基相所不尽相同的结构,在亚微观尺寸上形成液滴状第二相的分离。在我们所研究的非晶态材料中,具有 +1 价的 Cu^+ 离子半径较小 (Pauli 半径 $\sim 0.96 \text{ \AA}$),能同网络形成体中 P—O 键中的 O^{2-} 离子形成较强的共价耦合,使一部份 Cu^+ 与 O^{2-} 形成以 Cu—O 为基础的基团,它不同于一般改性体在网络中所形成的离子键结合。而当这种基团超过在非晶基相中相溶的浓度时,以此基团为主的滴状非晶第二相就被析出,形成相分离。

当热处理时间 t 达 3h,非晶分离相已消失并开始晶化(见图 2 曲线 b 和图 4(a))。EMP 微区成份分析显示雪花状晶粒富碘(见图 4(b)),可以认为这就是 XRD 曲线中衍射峰所对应的 $\gamma\text{-CuI}$ 结晶相。当 t 增至 16h,晶粒增多,发育趋于完好(见图 5),对应的 XRD 曲线(图 2 曲线 c)上的 $\gamma\text{-CuI}$ 衍射峰增高,且变得尖锐。与此同时,又出现了对应于 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 晶相的面间距 d 值分别为 2.95 \AA 和 3.14 \AA 的两个衍射峰。可以推断,这一新晶相是由贫碘的分离非晶第二相所析出的。

非晶固态的分相与晶化的关系是非晶态物理中一个重要而复杂的研究课题。根据不同体系的实验观测及由各种热力学和动力学研究得出的众多不同结果^[12,13],我们认为,在非晶态 $0.4\text{CuI}-0.3\text{Cu}_2\text{O}-0.3\text{P}_2\text{O}_5$ 体系中,分相所产生的界面使非均匀成核的 $\gamma\text{-CuI}$ 晶相成核势垒降低,原子迁移率增高。这种对非均匀成核率的影响超过了分离的滴状区域内 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 均匀成核率的增加,所以结晶初相是在非晶基相中析出的 $\gamma\text{-CuI}$,而结晶第二相是由分离的贫碘区转变析出的 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

可以发现,随着热处理时间的继续增加, $\gamma\text{-CuI}$ 和 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的晶粒继续形成与长大,但前者的速率更高(见图 2 曲线 d,e 和图 6 至图 8)。在 SEM 视场中可以看出, $\gamma\text{-CuI}$ 的晶粒明显长大;同时,在雪花状晶体中有少数结晶形态与 $\gamma\text{-CuI}$ 不同的晶粒,看来这就是 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的晶粒。

当 $t = 50\text{h}$ 时,可以看出晶粒已连成几十微米的区域,但它们同非晶基相间仍有明显的分界(见图 7)。而当 $t = 70\text{h}$ 时,随着两种结晶相的不断形成与长大,可以看出结晶第二相 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的晶粒已有较规则的外形(见图 8)。

四、结 论

以非晶态 Cu^+ 快离子导体 $0.4\text{CuI}-0.3\text{Cu}_2\text{O}-0.3\text{P}_2\text{O}_5$ 的 XRD 与 SEM 研究,同电导率的测量结果加以比较,可以认为在其分相和晶化过程中所产生的不同相之间的界面附近,也存在着高电导率层,因而^[8]:

1. 在热处理开始阶段,分相的初始材料中的非晶相-非晶相界面随着分相区域的逐渐消失而消失,这对应着材料电导率的下降。

2. 热处理一定时间后,结晶初相 γ -CuI 在非晶基相中成核、逐渐长大,以及第二晶相 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 析出,这些新晶粒在非晶基相中对材料电导率产生的界面效应同晶粒本身的体效应相比占主导地位,导致了电导率的上升。

3. 随着热处理时间的增加,两种晶粒不断长大,相界减少,体效应转而占主导地位,导致了电导率达极大值后下降。

这一对非晶态 Cu^+ 快离子导体的研究结果,再一次证实了非晶态快离子导体中的相界效应及其普遍意义。

- [1] J.L. Souquet, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **11**(1981), 211.
 [2] P. Hagenmuller, *Solid Electrolytes*, Academic Press, New York, (1978).
 [3] 俞文海, *物理*, **10**(1981), 520.
 [4] 杨原、俞文海, *物理学报*, **34**(1985), 925.
 [5] 俞文海、杨原, *无机材料学报*, **1**(1986), 189.
 [6] 苏昉、俞文海, *自然杂志*, **5**(1982), 234.
 [7] 陈立泉、王连忠、车广灿、王刚、李子荣, *物理学报*, **32**(1983), 1177.
 [8] 俞文海、杨原, *物理学报*, **35**(1986), 1238.
 [9] CHEN Liquan, in *Materials for Solid State Batteries*, Ed. B.V.R. Chowdari and S.Radhakrishna, World Scientific Pub. Co., Singapore, (1986), p.69.
 [10] YANG Yuan, HOU Jianguo and YU Wenhai, *Solid State Ionics*, to be published.
 [11] B.E. Warren and A.G.Pincs, *J. Am. Ceram. Soc.*, **23**(1940), 301.
 [12] D.R.Uhlman and A.G.Kolbeck, *Phys. and Chem. of Glasses*, **17**(1976), 146.
 [13] 胡关钦、单瑛、李家治, *硅酸盐学报*, **11**(1983), 262.

XRD AND SEM STUDY ON THE PHASE SEPARATION AND CRYSTALLIZATION BEHAVIOR FOR AN AMORPHOUS Cu^+ CONDUCTOR

YANG YUAN HOU JIANGUO YU WENHAI

*Department of Materials Science and Engineering, University of Science
and Technology of China, Hefei, 230026*

(Received 8 June 1989)

ABSTRACT

The X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) study was carried out for an amorphous Cu^+ conductor $0.4\text{CuI}-0.3\text{Cu}_2\text{O}-0.3\text{P}_2\text{O}_5$ with the simultaneous conductivity measurement in the isothermal heat treatment process. The results indicated that the initial amorphous material was phase-separated. In the course of time, the separated amorphous phase disappeared, the crystalline γ -CuI and $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ formed in sequence and grew up gradually. The correlation of the phase separation and crystallization behavior with the conductivity anomaly confirmed again the interface effect between different phases in amorphous fast ionic conductors and its universality.

PACC: 6630H; 6140D; 8140R