

非晶态 Li^+ 导体分相和晶化过程中的相界效应*

俞文海 杨原

(中国科学技术大学物理系)

1986年1月14日收到

提 要

非晶态 Li^+ 导体 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}-0.1\text{Al}_2\text{O}_3$ 在等温处理过程中,其电导率先随时间升高,出现峰值后下降,随后出现两个平台.这是由于材料的分相和晶化所致.本文据相界效应观点,认为不同相之间界面附近有一高电导率层,它对电导率的贡献补偿和超过了由于分相和晶化的体效应所引起的电导率下降.由此,对这种材料的电导率随时间变化曲线给出了解释.

一、引 言

非晶态快离子导体是固体离子学领域中一大类非常重要的研究课题.由于非晶态是热力学上的亚稳态,它将在一定条件下向稳定态转变,因而引起物理性质的变化.前已报道^[1-3],非晶态 Li^+ 导体 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}-0.1\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 300°C 等温处理过程中,其电导率先是升高,出现峰值后下降,随后出现两个平台.与此配合的 XRD, DSC, SEM 和

EMP 研究指出: 这种材料在等温处理过程中,首先发生非晶态的分相,然后两种非晶相依次发生晶化;电导率曲线的峰值是由于非晶态分相,平台则对应于晶化;先后晶化的两种晶相是 $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ 和 LiBO_2 . 这一过程可具体地表示如图 1.

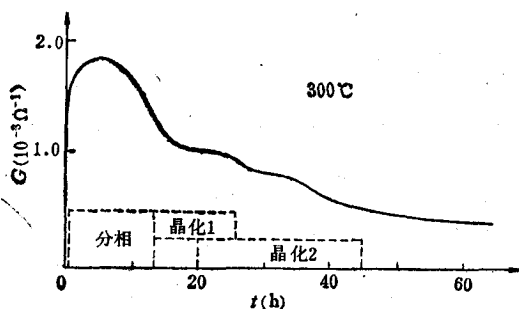


图 1

根据报道^[4,5],非晶态 $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ 和 LiBO_2 在 300°C 时的离子电导率都低于我们制备的非晶态 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}-0.1\text{Al}_2\text{O}_3$ 的离子电导率,即在分相过程中,分离出来的两种非晶态的离子电导率都低于母相的离子电导率.这表明,如果总电导率只决定于样品中各相的体电导,那么分相过程中总电导率应单调下降.因此,峰值的出现只可能归因于不同相之间相界的贡献,即由于相界效应.

* 中国科学院科学基金资助的课题.

实际上,相界效应早已有所发现. 1973年 Liang^[6]发现第二相微粒掺入离子导体可以使离子电导率提高两个数量级. 以后又有不少人做了进一步研究,都认为第二相微粒表面附近有一高电导率层. 这是晶相与晶相之间的相界效应. 1982年苏昉等人^[7]发现非晶态 Li^+ 导体 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}$ 在晶化过程中,离子电导率先是升高,出现峰值后单调下降. 之后,陈立泉等人^[8]发现非晶态 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 在晶化过程中也有相同情况. 他们也都认为是相界附近有一高电导率层所致. 这是非晶相和晶相之间的相界效应.

我们的工作^[1-3]进一步发现分相过程也有提高离子电导率的相界效应. 这是非晶相和非晶相之间的相界效应. 据此,我们认为,提高离子电导率的相界效应可能具有普遍意义.

二、相界效应

1. 分相

设有一单位体积的非晶态样品,在某一时刻 t ,其中两相界面的总面积为 S ,界面层厚度为 δ ,新相总体积为 V . 令单位体积界面层使电导率增大 $\Delta\sigma_s$,单位体积新相使电导率变化 $\pm\Delta\sigma_v$,则总的电导率变化为

$$\Delta\sigma = \delta S \Delta\sigma_s \pm V \Delta\sigma_v \quad (1)$$

关于分相的动力学过程, Uhlmann^[9]曾做过评述指出:在非晶态分相过程中,首先是从母相中析出高密度且均匀分布的球形小颗粒,其密度可达 $10^{12}-10^{14}\text{cm}^{-3}$. 而后,颗粒长大并发生聚集粗化. 分相过程也是一个生核长大的过程. 分相初期的生长由长程扩散控制,球形粒子的平均半径正比于 $t^{1/2}$. 分相后期,析出相发生聚集粗化,总自由能的降低驱使较大粒子扩展长大,较小粒子趋于溶解. 此时,单位体积中粒子数正比于 t^{-1} ,粒子的平均半径正比于 $t^{1/3}$,析出相体积不再发生变化.

据此,在分相初期,析出相界面总面积 $S = pt$,总体积 $V = qt^{3/2}$,此处 p, q 为与 t 无关的参量. 由于析出相的电导率比母相低,所以分相初期电导率的变化为

$$(\Delta\sigma)_{\text{分相}} = \delta \cdot pt \cdot (\Delta\sigma_s)_{\text{分相}} - qt^{3/2}(\Delta\sigma_v)_{\text{分相}} = Pt - Qt^{3/2}, \quad (2)$$

式中 P, Q 仍为与 t 无关的参量. 由 $\frac{\partial}{\partial t}(\Delta\sigma)_{\text{分相}} = 0$, 立即得电导率变化的极大值及其对应的时间为

$$[(\Delta\sigma)_{\text{分相}}]_{\text{max}} = (4/27)P^2/Q^2, \quad (3)$$

$$(t_m)_{\text{分相}} = (4/9)P^2/Q^2. \quad (4)$$

在分相后期,令分相前后期的临界时刻为 t_1 ,则析出相总体积为 $V_1 = qt_1^{3/2}$,并保持不变,而相界总面积正比于 $t^{-1} \cdot t^{2/3} = t^{-1/3}$,即 $S_1 = kt^{-1/3}$,此处 k 为与 t 无关的参量. 于是,当 $t \geq t_1$ 时,电导率的变化为

$$(\Delta\sigma)_{\text{分相}} = \delta \cdot kt^{-1/3} \cdot (\Delta\sigma_s)_{\text{分相}} - qt_1^{3/2} \cdot (\Delta\sigma_v)_{\text{分相}} = Kt^{-1/3} - Qt_1^{3/2}, \quad (5)$$

式中 K 仍为与 t 无关的参量. 上式第二项与 t 无关,所以 $(\Delta\sigma)_{\text{分相}}$ 随 t 单调下降并渐趋平直.

综合(2)和(5)式得分相全过程电导率的变化为

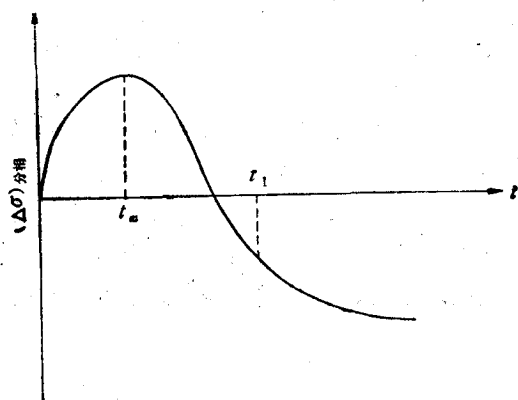


图 2

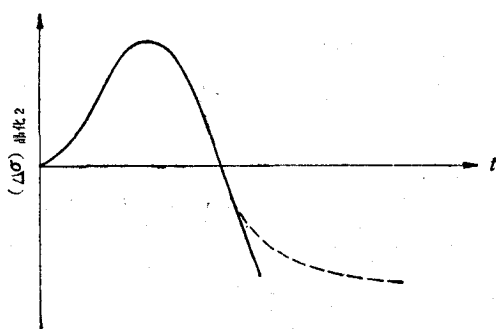


图 3

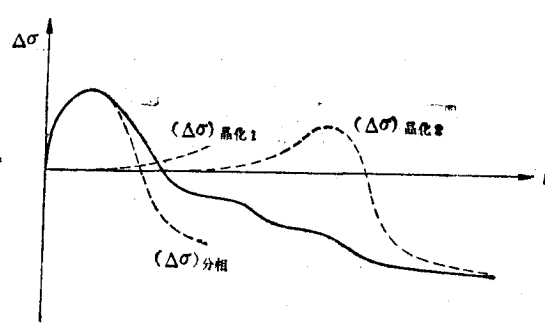


图 4

$$(\Delta\sigma)_{\text{分相}} = \begin{cases} Pt - Qt^{3/2} & \text{当 } 0 < t < t_1, \\ Kt^{-1/3} - Qt_1^{3/2} & \text{当 } t \geq t_1. \end{cases} \quad (6)$$

$(\Delta\sigma)_{\text{分相}}$ 与 t 的关系曲线如图 2 所示。

2. 晶化

考虑简单的均匀成核与生长情况。令 I, u 分别为晶化成核率和生长速率, 则 t 时刻的晶核数为 It , 晶粒的平均半径为 ut 。于是 t 时刻的相界总面积 $S \propto It \cdot u^2 t^2 = at^3$, 晶相总体积 $V \propto It \cdot u^3 t^3 = bt^4$, 此处 a, b 为与 t 无关的参量。于是

$$(\Delta\sigma)_{\text{晶化}} = \delta \cdot at^3 (\Delta\sigma_v)_{\text{晶化}} \pm bt^4 (\Delta\sigma_v)_{\text{晶化}} = At^3 \pm Bt^4. \quad (7)$$

式中 A, B 仍为与 t 无关的参量。

在我们的工作中, 首先晶化的是 $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$, 其电导率比其非晶对应物和非晶母相两者的电导率都高^[4]。这表明它的体效应也使电导率增加, 所以 (7) 式中应取正号, 得

$$(\Delta\sigma)_{\text{晶化1}} = At^3 + Bt^4. \quad (8)$$

显然, 电导率随时间单调上升。但是, 由于晶化在分散的非晶颗粒中进行。晶化过程很快结束, 上式只在较短的一段时间内起作用。

随后的结晶相是 LiBO_2 , 其电导率比其非晶对应物和非晶母相低^[5]。这表明它的体

效应使电导率下降, 所以 (7) 式中应取负号, 得

$$(\Delta\sigma)_{\text{晶化2}} = A_2 t^3 - B_2 t^4. \quad (9)$$

由

$$\frac{\partial}{\partial t} [(\Delta\sigma)_{\text{晶化2}}] = 0,$$

可得电导率变化极大值及其对应的时间为

$$[(\Delta\sigma)_{\text{晶化2}}]_{\text{max}} = (27/256) A_2^4 / B_2^3, \quad (10)$$

$$t_{m2} = (3/4) A_2 / B_2. \quad (11)$$

$(\Delta\sigma)_{\text{晶化2}}$ 随 t 的变化如图 3 所示。考虑到晶化后期晶粒相干, $(\Delta\sigma)_{\text{晶化2}}$ 曲线当 t 大时也将趋于平直, 如图 3 中虚线所示。

综上所述, 在等温过程中总电导率的变化应是以上三部分的迭加, 如图 4 所示。于是, Li^+ 导体 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}-0.1\text{Al}_2\text{O}_3$ 在等温过程中的电导行为得到了满意的解释。

三、结 论

非晶态 Li^+ 导体 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}-0.1\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 300°C 等温处理过程中, 首先发生分相, 随后是两相依次晶化, 由此导致的电导率极大和随后的两个平台, 由相界效应给出了解释。具体的分析表明, 非晶态分相过程中同样有提高离子电导率的相界效应。

参 考 文 献

- [1] 杨原、俞文海, 物理学报, **34**(1985), 925.
- [2] Yu Wen-hai and Yang Yuan, Proc. of Int. Conf. on SSI (Lake Tahoe, USA, 1985).
- [3] 杨原, 俞文海, 无机材料学报, 待发表.
- [4] A. Levasseur, B. Cales, J. M. Reau and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **13**(1978), 205.
- [5] 黄彭年、黄照怀, 硅酸盐学报, **11**(1983), 40.
- [6] C. C. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, **120**(1973), 1289.
- [7] 苏昉、俞文海, 自然杂志, **5**(1982), 234.
- [8] 陈立泉、王连忠、牟广灿、王刚, 物理学报, **32**(1983), 1177.
- [9] D. R. Uhlmann, *Phys. Chem. Glasses*, **17**(1976), 146.

INTERFACE EFFECT BETWEEN DIFFERENT PHASES IN THE PROCESS OF PHASE SEPARATION AND CRYSTALLIZATION OF AN AMORPHOUS Li^+ CONDUCTOR

Yu Wen-hai Yang Yuan

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

ABSTRACT

We found that, in the isothermal treatment process of the amorphous Li^+ conductor $\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.7\text{ Li}_2\text{O-}0.7\text{ LiCl-}0.1\text{ Al}_2\text{O}_3$, the plot of the conductivity versus time rises at first, then, after passing a maximum falls monotonically, and followed by two flat sections. It has been established that these phenomena are due to the phase separation and crystallization of this amorphous material. In this work, we develop a view point of interface effect between different phases, i.e. we consider that there is a high conductivity layer at the interface between different phases and its contribution compensates or exceeds the decrease of conductivity caused by the bulk effect, of the crystallization. On the basis of this interface effect, an explanation about the above-mentioned experimental plot is given.