

KAg₄I₅-AgI 复合体系的电导率研究*高韶华 王玉霞[†] 王宏伟 袁 帅

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

(2010年7月28日收到; 2011年2月14日收到修改稿)

采用固相反应法将市购的 AgI 和 KI 按 4.1:1 的摩尔组分配比, 在避光干燥的条件下混合加热, 制备出了 KAg₄I₅ (10% AgI) 复合体系. 用 X 射线衍射谱、扫描电子显微镜、复阻抗谱、差示扫描量热等分析手段, 对复合体系的结构、形貌、离子导电特性及相变温度进行了研究. 结果发现, 两相均为快离子导体的材料复合后, 其复合体系的离子电导率比各自为纯相时都高, 并且升降温-电导率曲线为迟滞回线, AgI 的升降温相变温度分别滞后 5 和 10 °C. 用界面间相互作用、空间电荷模型及 Gouy-Chapman 模型、界面应力相等对此复合体系电导率提高及相变温度改变机理给予了解析.

关键词: 离子电导率, 电化学势, 空间电荷区, 相变温度

PACS: 66.30.Dn, 66.30.J-, 64.70.Kp, 64.70.Nd

1. 引言

固体电解质(SE), 也称快离子导体或超离子导体, 是近几十年来受到广泛关注并得到迅速发展的材料科学中的一个分支. 许多快离子导体通过与第二相的混合, 电导率可以提高若干个数量级. 通常第二相都是绝缘材料, 例如 Al₂O₃^[1,2] 和 SiO₂^[3] 等, 它们与主体材料不能固溶. 两相均为快离子导体的复合体系的电导率研究也有报道, 例如 AgBr 和 AgI^[4,5], CaF₂ 和 BaF₂^[6] 等. 这些高电导率的材料非常适合做一些固体器件, 如电池、传感器、燃料电池等. 关于 AgI 复合体系电导率的研究, 第二相大多为绝缘体, AgI 与快离子导体相的复合体系研究报道很少. KAg₄I₅ 是目前室温下电导率最高的快离子导体之一, 本文主要研究 AgI 与 KAg₄I₅ 的复合体系的电导率及其提高机理.

2. 实验

将市购的分析纯 AgI 和 KI 分别以 4:1 和 4.1:1 的摩尔组分配比进行配比, 在避光干燥的条件下混合并充分研磨之后, 将混合物置于氧化铝坩埚中, 在马弗炉中加热至 250 °C 并恒温 24 h, 将得到的烧结产物再充分研磨成粉末. 重复上述过程 4 次, 将得到

的样品充分研磨后, 得到粉末样品 A 和样品 B. 对其进行 X 射线衍射 (XRD) 分析 (CuKα), 确定为纯 KAg₄I₅ 和 KAg₄I₅/AgI 复合材料. 再用 Q5000 型差示扫描量热 (DSC) 仪, JSM-6700F 型扫描电子显微镜 (SEM) 对样品进行分析表征. 将粉末样品按图 1 结构压成直径为 13 mm 的圆片 (压力为 10 MPa, 密度约为 4.9 g/cm³), 组成的电池中混合电极的 Ag 与 SE 的质量比为 3:1. 用 CHI600C 型复阻抗谱仪测量该电池的交流阻抗谱.

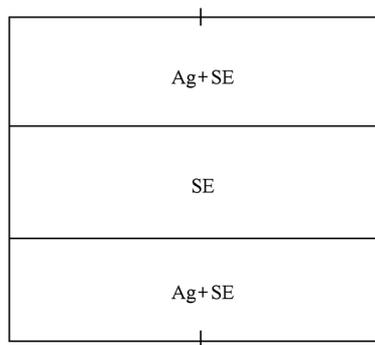


图1 电池结构示意图

3. 结果及讨论

图2为 AgI 和 KI 以固相反应合成的粉末样品 A 和样品 B 的 XRD 谱.

* 国家自然科学基金 (批准号: 50672095) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wyxm@ustc.edu.cn

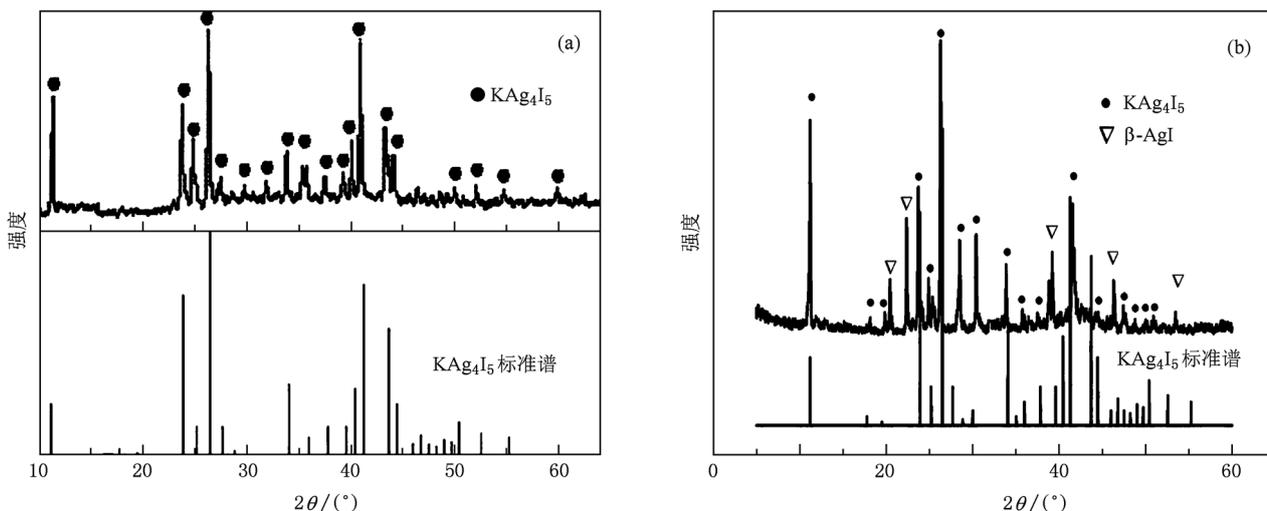


图2 样品A和样品B的XRD谱与KAg₄I₅ XRD标准谱的比较 (a)样品A, (b)样品B

表1为XRD所测实验样品B的各晶面间距 d 值(已进行零点校正)与相同条件下制备的样品A(纯 KAg₄I₅)的面间距 d 值以及它们之间的差值 Δd . 从表1可知,两相中 KAg₄I₅ 相的各晶面间距比纯 KAg₄I₅ 要大,平均增大约 0.8%. 这说明在 KAg₄I₅ (10% AgI)复合体系中 KAg₄I₅ 相的晶格存在一定程度的畸变. 图3为 AgI, KAg₄I₅ 和 KAg₄I₅ (10% AgI)复合体系电导率 σ 随温度 T 的变化曲线. 因 KAg₄I₅ 在室温下易吸潮,故测量程序为先升温至 250 °C 测降温曲线,降至室温后马上测升温曲线. 从图3可以看出,在室温下 KAg₄I₅ (10% AgI)复合体系的电导率约是 AgI 和 KAg₄I₅ 的电导率按摩尔组分比的加权值. 在 147 °C 温度下 AgI 发生由 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变以后, KAg₄I₅ (10% AgI)复合体系的电导率高于纯 AgI 和 KAg₄I₅ 的电导率,并且升降温曲线为迟滞回线. 这可能是在 AgI 和 KAg₄I₅ 的界面处产生界面效应的结果. 详细机理将在下面讨论.

表1 由XRD谱求得的样品A和样品B的 KAg₄I₅ 的 d 值及其差值 Δd

样品A的 d 值/nm	样品B的 d 值/nm	Δd /nm
0.7890	0.7905	0.0015
0.3371	0.3389	0.0018
0.3538	0.3573	0.0035
0.2787	0.2796	0.0009
0.2628	0.2643	0.0015
0.2510	0.2493	-0.0017
0.2376	0.2399	0.0023
0.2277	0.2320	0.0043

由图3知,在 147 °C 以上 AgI 的电导率略高于 KAg₄I₅ 的电导率,由 147 °C 以上复合体系曲线计算出激活能为 0.065 eV, 纯 AgI 的激活能为 0.05 eV, Ag⁺ 在复合体系 AgI 中的激活能小于在 KAg₄I₅ 中的激活能,这样在复合体系界面处将引起 Ag⁺ 从 α -AgI 向 KAg₄I₅ 扩散(图4). 这导致在 AgI 一侧 Ag⁺ 浓度下降而 Ag⁺ 空位浓度增加,在 KAg₄I₅ 一侧 Ag⁺ 浓度增加而 Ag⁺ 空位浓度下降. 反应方程为

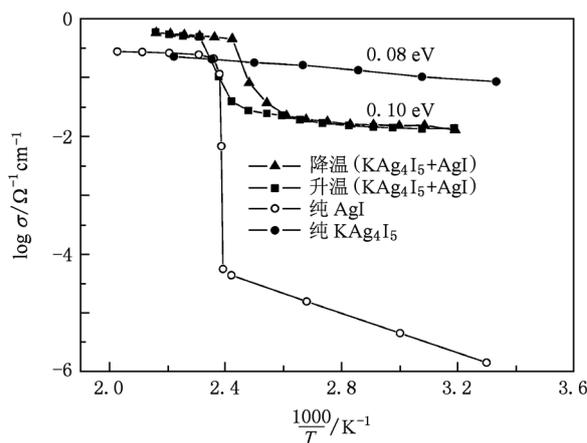
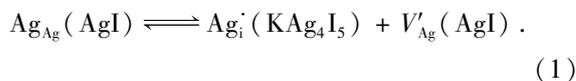


图3 AgI, KAg₄I₅ 和 KAg₄I₅ (10% AgI)复合体系的电导率-温度曲线

定义 λ 为空间电荷区的德拜长度^[7] (λ 等于空间电荷区厚度的 1/2), 即

$$\lambda = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 RT}{2z^2 e^2 c_\infty} \right)^{1/2},$$

式中 T 为绝对温度, z 为缺陷的电荷数, e 为电子的

电荷, c_∞ 为缺陷在电中性区域的体浓度, ε 为物相的介电常数, ε_0 为真空介电常数. 由表 1 可知, KAg_4I_5 相中晶格有一定程度的畸变, d 值增大说明在 KAg_4I_5 相中有大量间隙 Ag^+ . 平衡时 AgI 和 KAg_4I_5 的界面如图 5^[7] 所示, 其中 T^* 为相互作用层的厚度, λ_1 和 λ_2 分别为 AgI 和 KAg_4I_5 空间电荷区的德拜长度, 空心方块表示 Ag^+ 空位, 叉号表示填隙 Ag^+ .

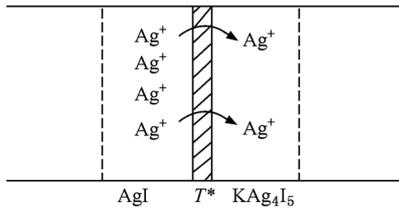


图 4 Ag^+ 在 $\text{KAg}_4\text{I}_5/\text{AgI}$ 界面处的扩散过程示意图

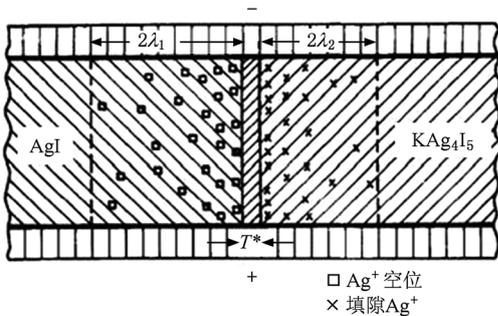


图 5 相互作用平衡后的界面几何形貌示意图^[7]

图 6 为 KAg_4I_5 (10% AgI) 复合体系粉末样品的 SEM 的背散射电子像, 图中黑色小颗粒为 AgI . 从图 6 可以看出, 复合体系中 KAg_4I_5 占大部分, 少量的 AgI 颗粒分散在其中.

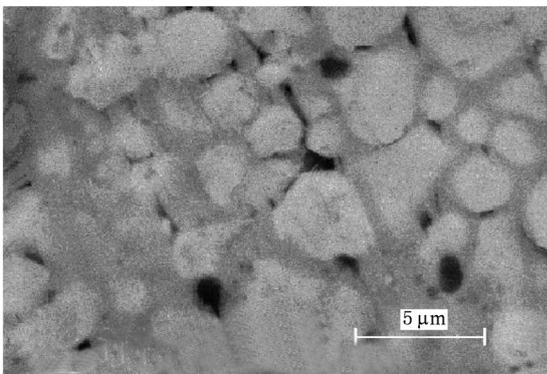


图 6 KAg_4I_5 (10% AgI) 复合体系的 SEM 的背散射电子像

图 7 为 AgI 相和 KAg_4I_5 复合体系两相边界的

形貌示意图^[7]. 由图 7 可以看出, 在 AgI 相和 KAg_4I_5 相界面处形成了宽度为 $2\lambda_1 + T^* + 2\lambda_2$ 的界面层.

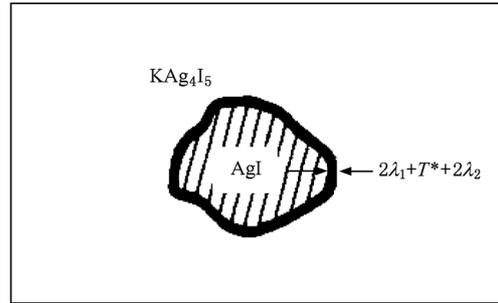


图 7 KAg_4I_5 (10% AgI) 复合体系界面形貌示意图^[7]

缺陷在物相中的能量(电化学势)^[8,9]表达式为

$$\tilde{\mu}_j = \mu_j^0 + z_j F \phi + \mu_j^{0,\text{ex}} + RT \ln c_j + \mu_j^{c,\text{ex}}, \quad (2)$$

$$\mu_j^0(\bar{r}) = \mu_j^0(\bar{r} = \infty) + 2 \frac{\bar{\gamma}(\bar{r})}{\bar{r}} v_j. \quad (3)$$

这里 $\tilde{\mu}_j$ 为缺陷 j 总的电化学势; $RT \ln c_j$ 为缺陷浓度对电化学势的贡献; $\mu_j^{0,\text{ex}}$ 为缺陷浓度达到一定程度时缺陷之间相互作用产生的额外能量, 大小为^[10] $Jc_j^{1/3}$, 其中 J 为比例系数; $\mu_j^{c,\text{ex}}$ 为缺陷浓度达到一定程度时对位形熵的贡献; μ_j^0 为缺陷 j 在物相中的化学势, 它与物相的曲率半径 \bar{r} 的关系由(3)式表示, 在物相体内部正负缺陷的数量是一样的, 但在界面处它的数量将不一样, 这将产生额外的电场, 使缺陷具有一定的电势能, 它对缺陷总的电化学势贡献为 $z_j F \phi$; z_j 为缺陷 j 的电荷数; ϕ 为电势; F 为法拉第常数; v_j 为物相摩尔体积; $\bar{\gamma}$ 为物相的表面张力. 由(3)式知, 缺陷在物相中的化学势和物相颗粒的曲率半径有关, 曲率半径越小, 缺陷的化学势越大, 从而电化学势也越大. 由于 AgI 物相的曲率半径较小, 有助于增加 AgI 物相中 Ag^+ 的电化学势, 从而有助于 AgI 物相中 Ag^+ 向 KAg_4I_5 相中扩散(图 8)^[9], 因而提高了空间电荷区内缺陷的浓度, 这将有助于电导率的提高.

复合体系的电导率可由下式表示^[7]:

$$\sigma_m = \sum_{\alpha} \beta_{\alpha} \varphi_{\alpha} \sigma_{\alpha},$$

其中 σ_m 为总的电导率; σ_{α} 为特定区域的电导率, 当 α 是 KAg_4I_5 时 σ_{α} 为 KAg_4I_5 的电导率, 当 α 是 AgI 时 σ_{α} 为 AgI 的电导率, σ_{α} 也包括空间电荷区和相互作用产生的界面相对电导率的贡献^[11,12]; φ_{α} 为各

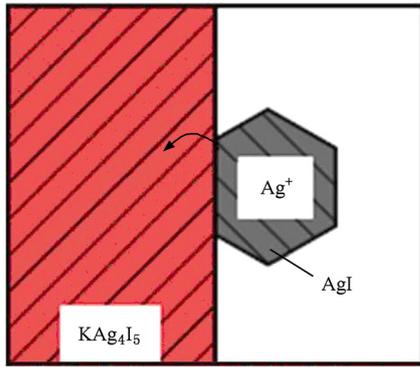


图8 尺寸效应使界面处 Ag⁺ 扩散增强^[9]

区域的体积分数; β_α 为各区域的比例系数. 一个物相中的电导率可以分解为平行于界面的电导率和垂直于界面的电导率, 垂直于界面的电导率与平行于界面的电导率相比可以不予考虑^[13]. 考虑到所有载流子的贡献, 物相 α 平行于界面的电导率可由下式表示^[14]:

$$\sigma_m^{//(\alpha)} = \sum_j \sigma_{j,\infty}^{//(\alpha)} \frac{1}{\ell_\alpha} \int_0^{\ell_\alpha} \frac{c_j^\alpha(x)}{c_{j,\infty}^\alpha} dx, \quad (4)$$

式中 $\sigma_{j,\infty}^{//(\alpha)}$ 为 j 的体电导率, ℓ_α 为物相 α 的宽度, $\sigma_m^{//(\alpha)}$ 为平行于界面传导的电导率. 由于 KAg_4I_5 和 AgI 都是快离子相, 所以无论是间隙离子还是空位缺陷, 在平衡的情况下都可以自由移动. 在这种情况下可以用下列 Gouy-Chapman 模型方程^[14]描述:

$$\sigma_\pm^{//} = \sigma_{\pm,\infty} + \frac{2}{\ell} \mu_\pm \sqrt{2\varepsilon\varepsilon_0 k_B T c_{\pm 0}}, \quad (5)$$

式中 μ_\pm 为载流子的迁移率, $c_{\pm 0}$ 为界面处载流子浓度. 由方程(5)即可得到 KAg_4I_5 (10% AgI) 复合体系的电导率方程^[15]

$$\begin{aligned} \sigma_m^{//(\ell)} \cong & \frac{2}{\ell} \mu_{V_{Ag}, AgI} \sqrt{2\varepsilon^{AgI} \varepsilon_0 k_B T c_0^{AgI}} \\ & + \frac{2}{\ell} \mu_{Ag_i^+, KAg_4I_5} \sqrt{2\varepsilon^{KAg_4I_5} \varepsilon_0 k_B T c_0^{KAg_4I_5}}, \end{aligned} \quad (6)$$

式中 $\mu_{Ag_i^+}$ 为间隙银离子迁移率, $\mu_{V_{Ag}}$ 为银离子空位迁移率, c_0^{AgI} 为界面处银离子空位浓度, $c_0^{KAg_4I_5}$ 为界面处间隙银离子浓度. 由于在 KAg_4I_5 (10% AgI) 复合体系界面处 Ag^+ 的强烈扩散, 导致 KAg_4I_5 一侧 Ag^+ 浓度增加, 又由于 KAg_4I_5 为快离子相, μ_{Ag^+} 的迁移率很高, 所以在 KAg_4I_5 一侧电导率将会增加; 在 AgI 一侧由于 $\mu_{V_{Ag}}$ 迁移率较大 (通常空位迁移率大于正常离子的迁移率, 所以由于和第二相相互作用, 使体内产生大量空位会使该相电导率增

强^[7,16,17]), 而且由于强烈的扩散使 AgI 一侧空位浓度很高, 所以在 AgI 一侧的电导率也有所增加. 由于在界面处间隙银离子和银离子空位共同迁移的结果, 所以使 KAg_4I_5 (10% AgI) 复合体系在相变点以后的电导率比它们各自纯相的电导率都要高.

图9为 KAg_4I_5 (10% AgI) 复合体系的局部 XRD 谱. 从图9可以看出, 在 $2\theta \approx 24^\circ$ 附近 AgI 的衍射峰有明显的宽化现象, 衍射峰的半高宽为 0.14° , 由谢乐公式求得晶粒度约为 $56\text{--}62\text{ nm}$ 左右. 这一方面说明 AgI 中有纳米量级的小晶粒, 和 KAg_4I_5 复合后会比大晶粒产生更多的界面. 另一方面在界面处两相相互作用很强, 可使 AgI 产生应变及层错缺陷, 会产生很强的界面应力, 从而形成一部分无定形的应力相^[12,18-20], 这种应力相对电导率提高也会有贡献.

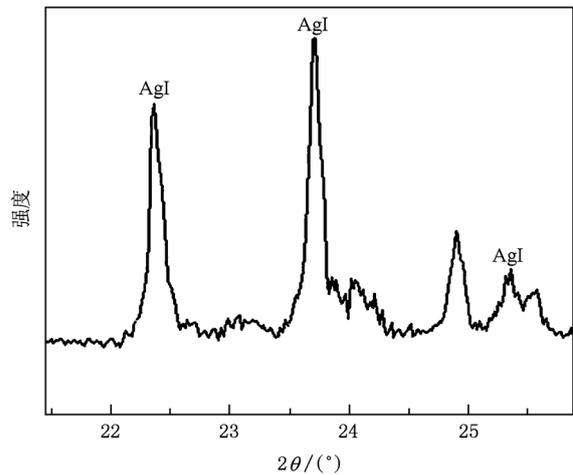


图9 KAg_4I_5 (10% AgI) 复合体系的局部 XRD 谱

由图3可知, 在室温下 AgI 为 β 相时, KAg_4I_5 (10% AgI) 复合体系的电导率约是 KAg_4I_5 和 β - AgI 电导率按组分的加权值. 其机理可能是由于 β - AgI 不是快离子导体相, 在界面处可移动的 Ag^+ 比较少, 尽管在界面处有相互作用, 但不能像 α - AgI 那样形成高浓度的 Ag_i^+ 和 V_{Ag} 界面层 (或界面相、空间电荷区), 所以室温下复合体系在 β - AgI 相变前的电导率约为 KAg_4I_5 和 β - AgI 电导率按组分的加权值.

图10为 KAg_4I_5 (10% AgI) 复合体系的 DSC 谱, 升降温速率均为 10 K/min . 在升温曲线中, AgI 的 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变温度为 $152\text{ }^\circ\text{C}$, 比 AgI 相变的温度 $147\text{ }^\circ\text{C}$ 要滞后约 $5\text{ }^\circ\text{C}$. 这是因为靠近界面无序度较高、激活能较小的 AgI 晶粒先行开始相变, 而随着温度慢

慢升高,体内其他 AgI 粒子逐渐发生相变. 这些在 AgI 和 KAg_4I_5 界面上先期相变形成的同质的 α -AgI 晶核延迟了相变温度^[21], Martinie 等^[22]把所有 AgI 精细颗粒(直径约为 20 nm)相变温度的滞后归因于同质晶核间的表面张力. 所以 AgI 的 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变温度滞后了约 5 °C. 降温过程中 AgI 的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变温度是 137 °C, 滞后约 10 °C. 降温过程相变温度滞后

的主要原因是 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变过程中产生的弹性剪切应力^[23]. 由于 α -AgI 是体心立方结构, 而 β -AgI 则是六方密堆积结构, 相变时 α -AgI (100) 面向 β -AgI 密堆积面转变时产生剪切变形, 故产生剪切应力, 应力释放是相变动力学的重要因素, 从而引起相变滞后^[23]. 加热过程比冷却过程相变温度滞后小是由于在温度高时应力释放比较快所致^[23].

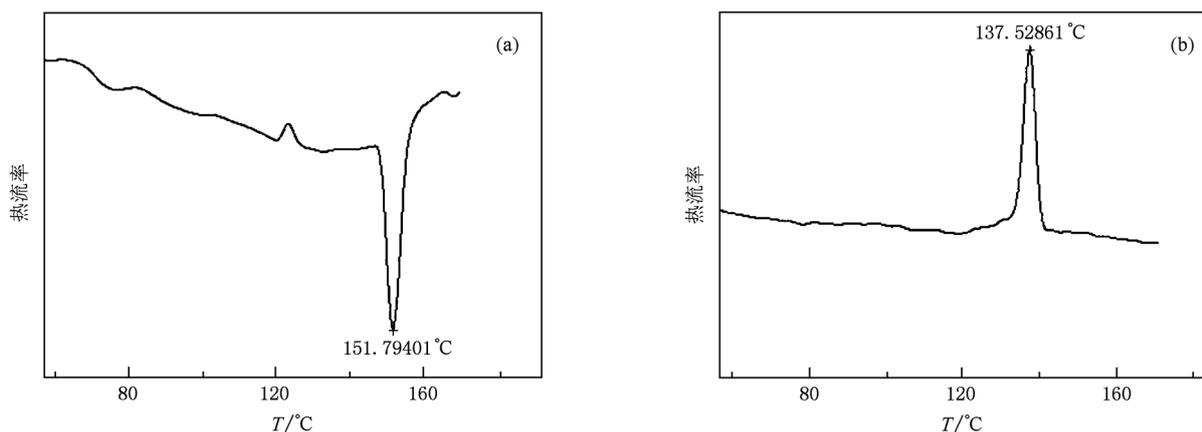


图 10 KAg_4I_5 (10% AgI) 复合体系的 DSC 曲线 (a) 升温曲线, (b) 降温曲线

4. 结 论

本文以市购的分析纯 AgI 和 KI 按摩尔比 4:1:1 混合, 采用固相反应法于 250 °C 恒温 24 h, 制备出 KAg_4I_5 (10% AgI) 复合材料, 用 XRD, SEM, DSC 和交流复阻抗谱等分析方法研究了复合体系的结构、形貌、相变温度及离子电导特性. 结果发现, 均为快离子

导体的两相复合后, 其复合体系的离子电导率比各自为纯相时都高. 而在 AgI 为非快离子导体相时, 复合体系的电导率是它们按组分的加权值. 复合体系的电导率-温度曲线为迟滞回线. DSC 研究发现, AgI 的升降温相变温度分别滞后约 5 和 10 °C. 我们用界面相互作用、空间电荷区模型、Gouy-Chapman 模型及界面应力相等对两相均为快离子导体时复合体系离子电导率提高机理及相变滞后的原因给予了解析.

- [1] Liu L F, Lee S W, Li J B, Alexe M, Rao G H, Zhou W Y, Lee J J, Lee W, Gösele U 2008 *Nanotechnology* **19** 495706
- [2] Lee J S, Adams S, Maier J 2000 *Solid State Ion.* **136**—**137** 1261
- [3] Albert S, Frolet N, Yot P, Pradel A, Ribes M 2006 *Solid State Ion.* **177** 3009
- [4] Shahi K, Wagner J B 1980 *Appl. Phys. Lett.* **37** 15
- [5] Yamada H, Bhattacharyya A J, Maier J 2006 *Adv. Funct. Mater.* **16** 525
- [6] Sata N, Eberman K, Eberl K, Maier J 2000 *Nature* **408** 21
- [7] Maier J 1995 *Prog. Solid State Chem.* **23** 171
- [8] Maier J 2005 *Nature Mater.* **4** 805
- [9] Maier J 2004 *Solid State Ion.* **175** 7
- [10] Zimmer F, Ballone P, Maier J, Parrinello M 2000 *J. Phys. Chem.* **112** 14
- [11] Jammik J, Maier J, Pejovnik S 1995 *Solid State Ion.* **75** 51
- [12] Uvarov N F 2007 *Russ. Chem. Rev.* **76**(5) 415
- [13] Maier J 1995 *Solid State Ion.* **75** 139
- [14] Guo X X, Matei I, Jammik J, Lee J S, Maier J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 125429
- [15] Guo X X, Maier J 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 96
- [16] Saito Y, Maier J 1996 *Solid State Ion.* **86**—**88** 581
- [17] Song Q G, Jiang E Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **57** 1827 (in Chinese) [宋庆功, 姜恩永 2007 物理学报 **57** 1827]
- [18] Uvarov N F, Vaněk P, Savinov M, Petzelt J 2000 *Solid State Ion.* **127** 253

- [19] Uvarov N F, Vaněk P, Savinov M, Petzelt J 2000 *J. Mater. Synth. Proc.* **8** 5
- [20] Maier J 2001 *Chem. Eur. J.* **7** 22
- [21] Liang C H, Kazuya T, Hasegawa T, Aono M, Iyi N 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 124308
- [22] Martinie B, Troccaz M, Claudy P, Letoffe J 1987 *J. Phys. Chem. Solids* **48** 943
- [23] Lajzerowicz J 1981 *Ferroelectrics* **35** 219

Research on the conductivity of KAg_4I_5 -AgI composite *

Gao Shao-Hua Wang Yu-Xia[†] Wang Hong-Wei Yuan Shuai

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

(Received 28 July 2010; revised manuscript received 14 February 2011)

Abstract

KAg_4I_5 (10% AgI) composite is prepared by the solid-state reaction method in the dark and dry conditions, and its structure, morphology, ion conductivity properties, and phase transition temperature are studied by X-ray diffraction, scanning electron microscope, impedance spectroscopy, differential scanning calorimetry and other analytical tools. The results show that when the two phases (AgI and KAg_4I_5 phases) in the composite are both fast ionic conductor phases, ionic conductivity of composite is higher than that of the single phase, and the heating and cooling of the conductivity curves form a hysteresis loop. During heating and cooling, AgI phase transition temperature lags 5 and 10 °C respectively. We use the interaction interface, the interface stress phase and Gouy-Chapman model to analyze the mechanism for the improved conductivity of this composite and phase transition temperature change when the two phases are both the fast ionic conductive.

Keywords: ionic conductivity, electrochemical potential, space charge region, phase transition temperature

PACS: 66.30. Dn, 66.30. J – , 64.70. Kp, 64.70. Nd

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50672095).

[†] Corresponding author. E-mail: wyxm@ustc.edu.cn