

等温热处理过程中一种非晶态 Li^+ 导体电导行为的研究*

杨 原 俞 文 海

(中国科学技术大学物理系)

1984 年 6 月 11 日收到

提 要

本文在玻璃转变温度以下,采用交流伏安法连续自动观测了非晶态 Li^+ 导体 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}-0.1\text{Al}_2\text{O}_3$ 在等温热处理条件下的电导行为。结果表明:材料的电导率先随时间升高,出现峰值后单调下降,并含有两个平台部分。与此相配合的 DSC 与 XRD 研究证实:形成电导率峰值的基本原因是由于发生了非晶态相分离,而电导率曲线下降部分的平台则是由于非晶态的晶化。最后,从相界效应对这些结果作了初步分析。

一、引 言

非晶态快离子导体 (FIC) 材料通常具有比晶态材料优越的电导性质和相对简易的制备工艺,具有更多种组分与形态,有更实际的应用前景,因而引起日益广泛和深入的研究^[1-3]。

非晶态材料是热力学上的亚稳态,在结构上呈现长程无序,因而在一定条件下将发生不同程度的相分离与晶化而趋于稳定和有序。此种结构上的变化,必将引起物理性质的变化。关于非晶态 Li^+ 导体在晶化过程中电导行为,曾经有所报道^[4,5]。对这些现象及其本质的深入研究,将有助于了解非晶态 FIC 的结构及其中离子的输运特性,有助于探索性能更好的新型材料。

文献 [4] 对非晶态 Li^+ 导体 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}$ 采用淬火法研究了晶化过程中电导率的变化,发现随热处理温度的升高,电导率有一个极大值。作者认为这一极大是由于晶化过程中析出的少量微晶与非晶母相之间的相界作用引起的。

文献 [5] 对非晶态 Li^+ 导体 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 采用与文献 [4] 类似方法,也发现电导率有极大值,并由加内标的 XRD 分析确定了与此极大值对应的晶化量为 5%。

然而,非晶态的研究已经发现,亚稳态的非晶材料在不同程度上存在着分相的趋势,特别是引入卤族离子的多元非晶态硼酸盐或硅酸盐系统存在着强烈的分相趋势^[6]。并且,大量实验事实表明;分相对于非晶态材料的物理性质和晶化过程都有很大的影响,而分相本身则又取决于非晶态材料的热历史。因此,进一步研究分相及其对电导特性的影响

* 中国科学院科学基金资助的课题。

是很有必要的。但是,迄今为止,在非晶态 FIC 的研究领域内尚未见到这方面的报道。

为了探讨非晶态 FIC 分相和晶化过程对电导的影响,我们采用等温热处理的方法连续观测了非晶态 Li^+ 导体 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}-0.1\text{Al}_2\text{O}_3$ 的电导行为。此方法的特点是:在实验全过程中电导率只随时间变化,它直接地、动态地反映着分相及晶化对材料电导率的影响,有效地避免了由于样品升温引起的结构弛豫和结构变化,也避免了淬火法存在的热积累效应和内应力,以及由于复杂而不易重复的热历史引起的各种复杂因素。与此配合,我们还采用了差示扫描量热分析(DSC)与X射线衍射分析(XRD)等技术,比较详细地研究了等温热处理时间不同的样品分相与晶化的性态,并测定了晶化激活能。

二、实 验

1. 样品制备 以分析纯的 B_2O_3 , Li_2CO_3 , $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 Al_2O_3 为原料,按配比称重后在研钵内充分均匀混合,装入铂坩埚在箱式电阻炉内升温熔化,并在 850°C 保温 5h,以使熔料均匀。然后将熔料直接倒入由液氮冷却的铝制容器内淬火,形成玻璃状材料。再将此材料粉碎、研细,经 200 目筛筛选后,用压片机在 4.8 t/cm^2 压力下制成直径为 13mm 的圆片(实验表明此压力已足够大,在热处理全过程中此种样品的厚度不再变化)。最后,在圆片的两个端面上真空蒸镀金膜作为测量电极,制成电导测试样品。

2. 等温热处理过程中电导率的测定 文献[7]曾指出非晶态 Li^+ 导体 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}$ 的电导率频谱特性容许在合适的频率下采用交流伏安法测定样品总导纳的模值 $|\dot{Y}|$ 作为体电导值 G_b 。本文所用材料与上述材料的组分极相近,制备方法一致,因此我们选用 10 kHz 的频率以交流伏安法进行电导测定,并在测量技术上实现了连续观测和自动记录。

1) 测试装置 样品电导测试装置的示意图如图 1 所示。记录仪是用 XWC-300 型记录仪改装的,以使其满足 FH 14 交直流电压转换器输出电压为 2 V,输出阻抗为 1 M Ω 的要求。实验过程中,每分钟先后对取样电阻 R_0 的端电压 V_{R_0} 以及样品 R_x 和取样电阻 R_0 串联的总端电压 V ,各测量、显示及打点记录两次。变换开关 K 是记录仪内部原有的。 R_0 采用多档电阻箱,以金属膜电阻制成。各档 R_0 值由 CD 6 导纳电桥在 10 kHz 下标定,各 $R_0 < 6\text{ k}\Omega$,分布电容小于 20 pF,其影响完全可忽略。

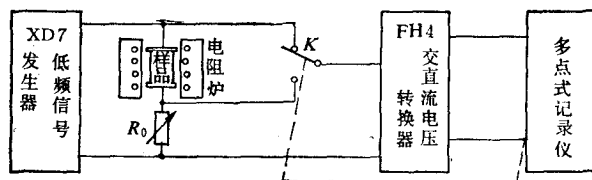


图 1 交流伏安法电导自动测试装置示意图

2) 电导率的测定 经 DSC 分析(升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$),非晶态 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}-0.1\text{Al}_2\text{O}_3$ 的玻璃转变温度 T_g 为 383°C 。为使材料既处于转变温度以下使结构弛豫过程极为缓慢,而又能以中等速度发生分相、晶化和因此产生的电导率变化在实验上

便于观测,我们通过几次预测试之后,选定 300°C 作为等温热处理温度。

使用 DWK-702 型精密温度控制仪先将管式电阻炉预升温稳定在 350°C 。样品置于能始终保持电极有良好接触的测试夹具上,送入炉内,并同时在炉内的等温区中放置若干准备做 DSC 和 XRD 分析用的样品。由于样品及夹具的吸热作用,10 min 内炉温下降到 300°C 基本平稳之后,用控温仪自动控温,精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。再稳定约 5 min,然后调信号源取 $f = 10 \text{ kHz}$, $V_i = 180 \text{ mV}$,开始测量、记录。一次测试过程需持续 150 h 左右,最后测得一条自动记录的曲线。

由此方法可求得样品的电导 G 和电导率 σ 分别为

$$G = \frac{V_{R_0}}{V_i - V_{R_0}} \cdot \frac{1}{R_0}, \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{L}{S} \frac{V_{R_0}}{V_i - V_{R_0}} \cdot \frac{1}{R_0}. \quad (2)$$

这里 L 和 S 分别为样品的厚度和横截面积。在测试过程中,注意选择适当的 R_0 值,使 V_{R_0} 在 120—150 mV 之间,亦即使样品两端电压 $V = V_i - V_{R_0}$ 在 30—60 mV 之间,以保持样品的小信号测量条件和较小的测量误差。同时,根据体电导的变化情况,在不同的热处理时间,先后取出备用样品,在室温下迅速冷却,冰箱保存,留着 DSC 和 XRD 分析之用。

3. 差示扫描量热分析 (DSC) 我们使用了 CDR-1 型差示扫描量热仪对材料进行 DSC 分析。将未经热处理以及热处理时间不同的各个试样分别研磨过 200 目筛后,用分析天平称重 $19.55 \pm 0.05 \text{ mg}$, 装入 $\phi 5 \text{ mm}$ 的铂坩埚,并在橡皮板上轻击 100 次。如此,可使各次填装的试样粉末在坩埚内的填充密度以及同坩埚的接触状况等条件尽可能一致。

4. X 射线衍射分析 (XRD) 我们使用了 D/Max- γA 型转靶衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 辐射,石墨单色器,在管压为 40 kV,管流为 50 mA 或 100 mA 条件下测得了各个 200 目粉末试样的 XRD 曲线。

三、结果与讨论

1. 电导行为 图 2 给出了样品体电导 G_b 随时间 t 的变化曲线 (80 h 以后均为平缓曲线,从略)。从图 2 可以看出: 在开始阶段, G_b 随 t 的增加而明显升高; 在 $t = t_m \approx 4 \text{ h}$ 时达到峰值; 以后随 t 的增加而下降, 先快后缓, 并且出现两次平台; 至 $t \approx 150 \text{ h}$, G_b 比初

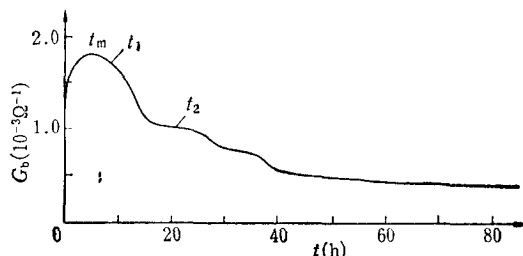


图 2 非晶态 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7 \text{ Li}_2\text{O}-0.7 \text{ LiCl}-0.1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ 在 300°C 等温热处理过程中样品体电导 G_b 随时间 t 的变化曲线

始值降低一个数量级。

值得指出的是：当电导测试样品开始晶化后，由于产生了晶界与晶粒间界电容，使样品总导纳虚部增大，导纳模值大于体电导 G_b ，从而在伏安法测量中引入非线性误差。不过，根据我们的计算以及同电桥法测量结果所做的比较，即使在 $t \approx 30$ h 时，这一附加的测量误差仍小于 5%。此时，我们最感兴趣的部分已经结束，此种误差并不影响我们的主要结果。这说明文献[7]的结论对本文所研究的材料同样适用，交流伏安法测量电导的精度是可信的。

2. 分相

1) 分相的判定 未经热处理的原始试样，其 XRD 曲线如图 3(a) 所示，表明其为非晶态材料。此种原始试样在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度下所作的 DSC 曲线如图 4(a) 所示，从曲线上可以明显看出试样进入转变区由于软化而出现的一个吸热峰，以及随后结晶时由于内能降低放出结晶潜热而出现的一个放热峰。用最大斜率法由此曲线测得此种非晶态材料的玻璃转变温度 $T_g = 383^\circ\text{C}$ ，晶化温度 $T_c = 460^\circ\text{C}$ ，精度为 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。

经过热处理的试样，直到电导率出现峰值以后，即热处理时间 $t_1 > t_m$ 时，XRD 曲线表明它并没有发生可测出的晶化，如图 3(b) 所示，即它仍然是非晶态。但是，这些试样在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度下作出的 DSC 曲线，即使热处理时间只有 40 min 的样品，也已出现了两个结晶放热峰，对于热处理时间较长的样品，甚至能发现第二个软化吸热峰，如图 4(b) 所示。为了进一步考察这一实验结果的可靠性，我们又以 5, 40, $80^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度分别对同种样品作 DSC 曲线，所得结果相同。可见，这一结果确实是由于材料本身的分相结晶所致。由此可以判定，在等温热处理过程中的开始阶段，非晶态材料首先发生了显著的分相。

这一事实，在扫描电子显微镜观察与电子探针显微分析中同样得到了证实，结果将另文发表。

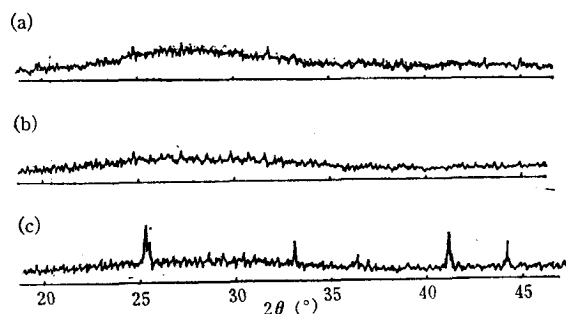


图3 非晶态 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.7\text{Li}_2\text{O-}0.7\text{LiCl-}0.1\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 曲线

(a) 未经热处理的试样；(b) 热处理时间 $t_1 > t_m$ 的试样；
(c) 热处理时间 $t_2 > t_1$ 的试样

2) 分相后相组分的确定 由于发生了分相，不同的两个非晶相之间的界面能比发生晶化时非晶母相与析出晶相之间的界面能低，因此，非晶态的分相总是先于晶化而发生，往往是晶化的孕育期，而分相后的相组分同随后的结晶相组分基本上一致^[8,9]。为了查明分相后的相组分，我们将已经发生分相的非晶态试样在 DSC 分析仪中做升温处理，分别

在第一个放热峰完毕和第二个放热峰完毕时将试样在室温下迅速冷却, 然后通过 XRD 分析确定其中的结晶相. XRD 曲线如图 5 所示, 由此知结晶的两相依次为 $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ 和 LiBO_2 . 因此, 可以认为非晶态材料分相后形成含 Cl 的 Li-B 非晶相和不含 Cl 的 Li-B 非晶相, 其中可能含有少量 Al.

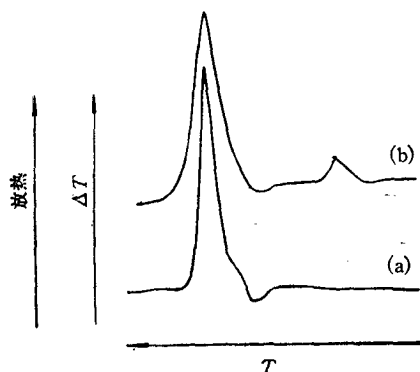


图 4 非晶态 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}-0.1\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 DSC 曲线 (a) 未经热处理的试样; (b) 经过热处理的试样

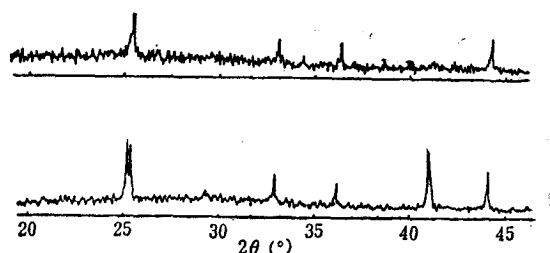


图 5 为确定相组分所作的 XRD 曲线 (a) 第一个结晶放热峰之后的试样; (b) 第二个结晶放热峰之后的试样

3. 晶化

1) 对于热处理时间 $t_2 = 20\text{ h}$ 的试样, XRD 分析的结果如图 3(c) 所示. 可以看出, 样品已经发生明显的晶化. 经鉴定, 结晶的两相为 $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ 和 LiBO_2 , 同在 DSC 分析仪中作升温处理过程中取出试样进行 XRD 分析的结果相同. 进一步考察图 3(c) 曲线上二相衍射强度的相对变化, 可以发现这两种结晶相在热处理过程中不同阶段的生长速度是不同的.

2) 晶化激活能标志着非晶态材料成核的本领, 这也是非晶态材料热稳定性的反映. 一般相变过程中放热速率最大时的温度 (即放热峰对应的温度) T_m , 加热速率 ϕ 和激活能 E 之间的关系为^[10]

$$\phi = AT_m^2 \exp\{-E/RT_m\}. \quad (3)$$

这里 A 为常数, T_m 为绝对温度, R 为气体常数. 将上式改写为

$$\ln(\phi/T_m^2) = \ln A - E/RT_m. \quad (4)$$

于是以 $\ln(\phi/T_m^2)$ 对 $1/T_m$ 作图, 即可由直线的斜率求得激活能 E . 我们对已经发生分

表 1 ϕ 和 T_m 的实验数据

升温速率 $\phi(\text{K/min})$	晶化放热峰对应温度 $T_m(\text{K})$	
	第一峰	第二峰
5	676	727
10	693	731
40	708	748
80	716	755

相的试样分别以不同升温速率 ϕ 加热, 由其 DSC 曲线上晶化放热峰定出对应的温度 T_m , 如表 1 所列. 由此, 用最小二乘法求得 $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ 和 LiBO_2 的晶化激活能分别为 86.9 和 94.7 kCal/mol, 相关系数为 0.999.

4. 相界效应 关于 FIC 电导行为的研究, 早已发现不同相之间的界面具有提高离子电导率的效应. 1973 年, Liang^[11] 首先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. 之后, 不少人对此做了进一步的研究, 并提出若干模型试图解释此种现象. 这些研究, 都归结为是由于不同结晶相之间的界面效应, 认为两相界面是一个高电导层. 1982 年苏昉等人^[4] 发现非晶态离子导体 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{LiCl}-0.7\text{Li}_2\text{O}$ 在晶化前期过程中, 离子电导率先是增大, 达到峰值后单调下降. 陈立泉等人^[5] 对非晶态 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的研究, 再次发现晶化前期离子电导率增大现象, 并指出晶化量小于 5%. 我们也从界面效应给出了定性解释, 不过这里是非晶相和晶相之间的界面.

本文的工作进一步发现非晶态 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}-0.1\text{Al}_2\text{O}_3$ 在晶化前期还有一个非晶态分相过程, 而在分相过程中离子电导率也是先增大, 达到峰值后单调下降. 根据已有报道^[5], 非晶态 LiBO_2 和 $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ 在 300℃ 时的离子电导率都分别低于本文所研究的母相的离子电导率. 这表明, 峰值的出现只可能是由于两种非晶相之间的界面. 相界效应可能具有普遍意义.

分相也同晶化一样, 是一个时间过程. 这里, 可能有两种因素在起着相互消长的作用: 一方面, 相界效应使离子电导率增大; 另一方面, 分相产生的新非晶相具有较低的离子电导率. 开始阶段, 相界效应的贡献是主要的, 经过一定时间以后, 新相的体效应变成主要的. 这一过程可定性讨论如下: 假定新相是球形的, 半径为 r , 新相与母相之间界面层厚度为 δ . 令单位体积相界层使电导率增大 $\Delta\sigma_s$, 单位体积新相使电导率降低 $\Delta\sigma_v$, 则总电导率变化为

$$\Delta\sigma = 4\pi r^2 \delta \Delta\sigma_s - \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta\sigma_v, \quad (5)$$

式中 r 为时间 t 的函数. 假定新相长大的线速度 v 为常数, 则在新相粒子彼此不相干的条件下有 $r = vt$. 于是

$$\Delta\sigma = 4\pi \delta \Delta\sigma_s v^2 t^2 - \frac{4\pi}{3} \Delta\sigma_v v^3 t^3. \quad (6)$$

容易证明, 上式具有图 6 形式的曲线, 电导率极大值所对应的时间为

$$t_m = \frac{2\delta \Delta\sigma_s}{v \Delta\sigma_v}. \quad (7)$$

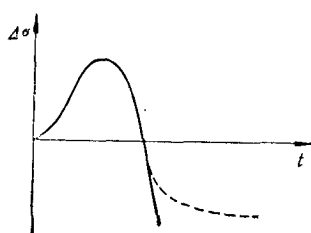


图 6 $\Delta\sigma-t$ 曲线

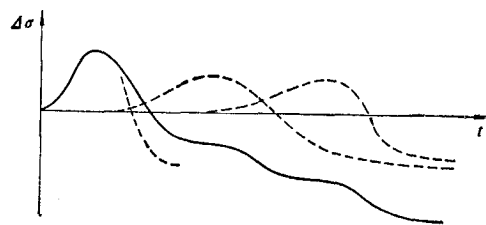


图 7 三条 $\Delta\sigma-t$ 曲线的迭加

图 6 的虚线部分是考虑到新相粒子相干后的情况, 它将使曲线趋于平缓。

在我们的实验中, 分相过程和继之而来的晶化过程相接, 而每一个新相的晶化过程也具有图 6 形式的 $\Delta\sigma-t$ 曲线, 并且两种新相开始晶化的时间不同, 于是整个过程就将是三条曲线的综合, 如图 7 所示。由此, 我们对图 2 的实验结果给出了定性解释。至于两种非晶相之间界面的微观结构以及它提高离子电导率的微观机理, 也象另外两种相界效应(不同晶相之间、非晶相和晶相之间)一样, 有待进一步研究。

我系 1983 届毕业生吴滢参加了部分实验工作。XRD 与 DSC 实验是在我校周贵恩与赵叔晞同志协助下进行的。工作中得到我系杨碚芳、王立志等同志的支持与帮助, 同郑兆勃同志进行了有益的讨论。在此一并深表感谢。

参 考 文 献

- [1] J. L. Souquet, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **11** (1981), 211.
- [2] 俞文海, 物理, **10** (1981), 520.
- [3] 林祖纘、郭祝崑、孙成文、李世椿、陈昆刚、田顺宝、严东生编著, 快离子导体(固体电解质)——基础、材料、应用——, 上海科学技术出版社, (1983), 第十二章.
- [4] 苏昉、俞文海, 自然杂志, **5** (1982), 234.
- [5] 陈立泉、王连忠、车广灿、王刚, 物理学报, **32** (1983), 1177.
- [6] W. Vogel, *J. Non-Cryst. Solids*, **25** (1977), 172.
- [7] 杨原、杨碚芳、俞文海, 物理学报, **33** (1984), 943.
- [8] J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.*, **42** (1965), 93.
- [9] M. Tashiro, 8th Intern. Congr. on Glass, London, (1969), p. 113.
- [10] H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29** (1957), 1702.
- [11] C. C. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, **120** (1973), 1289.

STUDY OF THE CONDUCTING BEHAVIOR OF AN AMORPHOUS Li^+ CONDUCTOR IN THE ISO- THERMAL TREATMENT PROCESS

YANG YUAN YU WEN-HAI

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

ABSTRACT

The conducting behavior of an amorphous Li^+ conductor $\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.7\text{Li}_2\text{O-}0.7\text{LiCl-}0.1\text{Al}_2\text{O}_3$ has been measured continuously and automatically by using the a.c. Volt-Ampere method in the isothermal treatment process at a certain temperature below its transition temperature. It was found that the conductivities of specimens increased at the initial stage and decreased monotonically after passing a maximum, and then two flat steps appeared. Comparing these results with that obtained by DSC and XRD analysis, we confirmed that the presence of the maximum of the conductivities is principally due to the amorphous phase separation, and the flat steps on the diagram of the conductivities are due to the amorphous crystallization. These results were discussed preliminarily in the view of the interface effects between different phases.