

非晶锂离子导体在高压下的电特性*

苏 昉 许 伟

(中国科学技术大学基础物理中心)

摘要 本文首次测量了非晶态锂离子导体 $B_2O_3 - 0.7Li_2O - 0.7LiCl - xAl_2O_3$ ($x=0.05$ 及 0.15) 在 $0.0001 - 0.80$ GPa 压力下的离子电导率及激活体积,发现激活体积在一定压力下由负变正,并用离子迁移通道的物理图象给出初步的微观解释。此外,还比较了整片非晶与粉末压片的异同,以及氧化铝组分不同对压力相变点的影响。观测到压力增强及卸压后电导率的弛豫现象——减至常压后离子电导比加压前提高10.4倍。

关键词 快离子导体 非晶态 离子迁移通道

1. 引言

快离子导体(又名“固体电解质”)已经广泛应用于微型固体电池、高能密度电池、热力学测量、快速定氧分析、固态电化学器件等许多方面。锂电池因其电动势及能量密度较高而成为近几年研究最为活跃、最有潜力的化学电源。但至今尚未找到具有高的离子电导率的锂离子导体,如何提高离子电导率成为关键问题之一。

1978年法国 A. Levasseur 等^[1]制备 $B_2O_3 - xLi_2O - yLiCl$ ($0 \leq x \leq 0.85$, $0 \leq y \leq 0.85$) 系列非晶锂离子导体,其离子电导率比同组分晶态增高2个数量级。1982年本文作者之一^[2]用升温—冻结—回温法测出该非晶锂离子导体晶化过程离子电导率的结构效应曲线,发现在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光升温衍射结构分析,用非晶母相与微晶的两相界面效应作了初步的微观解释。

为了进一步探索离子导电的机理和提高离子电导率的新途径,本文对非晶锂离子导体 $B_2O_3 - 0.7Li_2O - 0.7LiCl - xAl_2O_3$ ($x=0.05, 0.15$) 在高压下的离子导电性作了一些研究。

2. 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(3),我们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 0.35 GPa 压强保压10分钟压成直径 9.0 mm 厚 2.0 mm 的光滑圆片,再在 2.67×10^{-3} Pa 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我们的新做法——整片非晶。即直接将大片非晶切割成 9×9 mm² 正方形,用金相砂纸磨光顶面和底面,并同样蒸镀金膜。不仅省力,而且避免研磨过程中吸湿及烘干去湿,使测量更为准确。

* 本工作曾于1987年11月在第四届全国高压学术讨论会上报告过。

1987年12月15日收到原稿,1988年5月9日收到修改稿。

甲醇乙醇混合液有微弱的导电能力(电导约 $10^{-5}(\Omega\text{cm})^{-1}$),比银离子导体离子电导(约 $10^{-2}(\Omega\text{cm})^{-1}$)小三个量级。但与锂离子导体相比,离子电导率处于同一个量级,而且一旦锂离子在液体中流动可使电导剧增10倍以上。为了测得 Li^+ 在固体中的真实运动,必须防止液体传压介质渗入。我们对每种样品曾采用两种不同方式密封: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银箔电极,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,该种夹具受力不均匀,密封先后在0.064~0.40 GPa 高压下被破坏,甲醇乙醇液渗入,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胶粘接导线,再用HY-914胶全密封成直径10 mm左右的小球。

(2) 压力及测量

高压在双向加压的活塞-圆筒容器中产生,由3.9 MN(400吨)四柱双缸液压机加压,传压介质采用甲醇、乙醇混合液(体积比为4:1)。压力腔截面图与文献〔4〕相同。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CD7A型精密电容电导电桥上进行。测量频率为1000 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,故每次升压后保持压力6分钟才开始电测量。为避免压力弛豫,电导率-压力曲线均做升压测量。

3. 实验结果与讨论

(1) 消除甲醇乙醇混合液电导的影响

由于样品的电极引线焊在电极活塞的引线头上,引线头直接接触甲醇乙醇混合液,所以实际测到的是总电导 G ,它是样品的离子电导 G_1 与甲醇乙醇混合液在引线间形成的电导 G_2 之和因此必须消除甲醇乙醇混合液电导的影响。

我们测量非晶 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}-0.05\text{Al}_2\text{O}_3$ 的粉末压片,得到了总电导 G 随压力的变化,如图1中曲线(a)。接着剪断该样品引线,只留下长6 mm、间距6 mm的两个引线焊头,专门测量甲醇乙醇混合液在电极活塞上两引线焊头之间的电导 G_2 及其随压力的变化,如图1中曲线(b)。两者相减,得到锂离子导体样品电导 G_1 随压力的变化。

(2) 交流电导率和激活体积的压力效应

根据电阻的关系式 $R=\rho l/S$,其中 ρ 是电阻率, l 是电阻的长度, S 是电阻的横截面积,可以推算出电导率 $\sigma=G_1 \cdot l/S(\Omega\text{cm})^{-1}$ 。

根据电导率 σ 与激活体积 V^* 有^[5]: $\sigma=\sigma_0 \exp(-V^*p/RT)$,在一定压力范围内 V^* 是恒量时, $\lg\sigma$ 与压力 p 应该保持直线关系,从直线的斜率 $k=-(V^* \lg e)/RT$ 即可算出 V^* 。

我们测得非晶 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}-0.05\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末压片的 $\lg\sigma-p$ 关系的实验结果,如图2所示。在不同压力范围, V^* 是不同的常数。如图2曲线(a)所示(图2采用半对数坐标纸,纵轴表示 $\lg\sigma$)。对此结果,可用离子迁移通道的物理图象讨论如下:

①在0.0001-0.064 GPa 压力范围内,离子电导急剧增大。这是因为锂离子半径较小(0.60×10^{-11} nm),非晶网络中的离子迁移通道通常比锂离子半径大得多,所以锂离子运

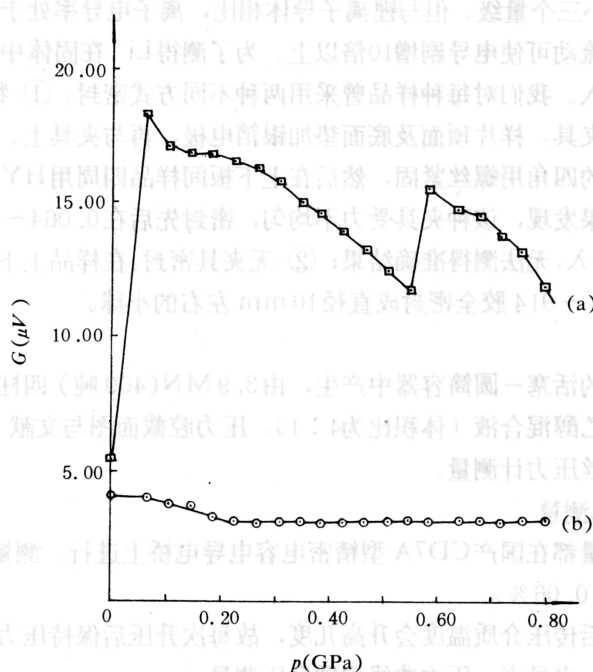


图 1 总电导和甲醇乙醇液电导随压力的变化

Fig. 1 Variations of total conductance and conductance of liquid
($\text{CH}_3\text{OH}; \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=4:1$) with hydrostatic pressure

动较困难，离子电导很低。非晶材料受到一定压力后体积缩小，离子迁移通道变窄。当通道仍稍大于离子体积时，离子迁移最容易，故此时离子电导急剧增大。

② 在 0.064—0.27 GPa 压力范围内，离子电导开始非常缓慢地减小，激活体积是 $0.78 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。当离子迁移通道变得与离子体积大小相当时，离子的迁移增加了阻力，运动速度减慢，使电导微微下降，激活体积就由负变正。

③ 在 0.27—0.55 GPa 压力范围内，离子电导较为快速地减小，激活体积是 $2.89 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。这是因为进一步再压缩，原非晶相有可能变成另一种非晶相，更多的离子迁移通道变小了；有的甚至小于离子体积，使锂离子难以通过。 Li^+ 的迁移遇到更大的困难，电导就以更大的斜率—激活体积下降。

④ 在 0.58 GPa 附近，离子电导突然增加。象电导率的温度效应一样，电导率突变意味着发生了新的相变。

⑤ 在 0.58—0.80 GPa 压力范围内，离子电导又开始下降，其激活体积为 $1.65 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。估计是新相产生了类似 ②、③ 的压力效应，新相是压力的稳定相。

我们以上实验结果和讨论，与美国 Radzilowski 等^[6]对 β 氧化铝单晶的高压实验结果是一致的。 β 氧化铝单晶是具有理想的化学式 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{ Al}_2\text{O}_3$) 的层状结构化合物，它允许离子在层间作二维扩散运动。锂离子半径最小，它比 β 氧化铝单晶中离子迁移通道小得多，故他们测得 0.0001—0.40 GPa 压力范围内 Li 替代的 β 氧化铝电阻减小，即电导增大，有

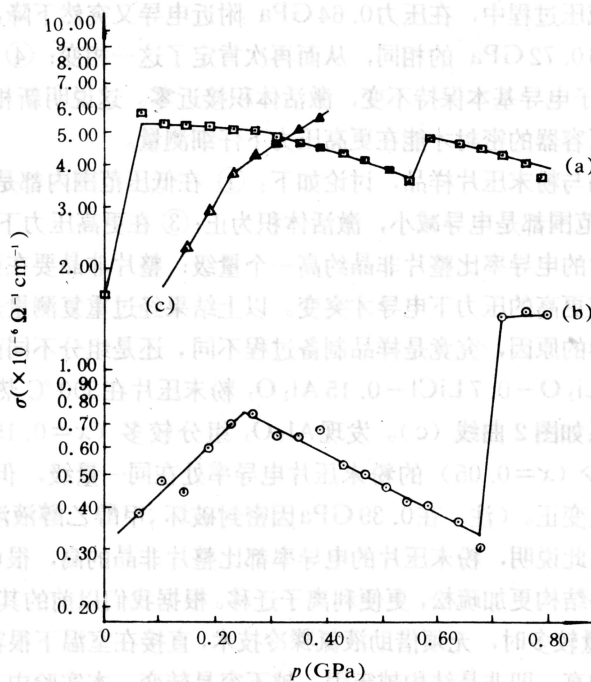


图2 粉末压片和整片非晶电导随压力的变化

- (a) 非晶粉末压片 $B_2O_3 - 0.7Li_2O - 0.7LiCl - 0.05Al_2O_3$
- (b) 整片非晶 $B_2O_3 - 0.7Li_2O - 0.7LiCl - 0.15Al_2O_3$
- (c) 非晶粉末压片, 成分同(b), 300 °C 热处理30分钟

Fig.2 Dependences of ionic conductivity of the tablet of powder and the whole large piece on the hydrostatic pressure

- (a) The tablet of powder of amorphous $B_2O_3 - 0.7Li_2Cl - 0.7LiCl - 0.05Al_2O_3$
- (b) The whole large piece of amorphous $B_2O_3 - 0.7Li_2O - 0.7LiCl - 0.15Al_2O_3$
- (c) The tablet of powder, the same content as (b), 300 °C annealing 30 min

负的激活体积。而钠离子半径为 $0.95 \times 10^{-1} \text{ nm}$, 钠离子体积比 Li^+ 大四倍, 它恰好比 β 氧化铝单晶中离子迁移通道略小一些, 故测得从大气压增加到 0.40 GPa $Na - \beta$ 氧化铝的电导基本保持不变。钾离子半径为 $1.33 \times 10^{-1} \text{ nm}$, 钾离子体积比 Li^+ 大11倍, 当 β 氧化铝单晶受同样压力、离子迁移通道同样地减小时, K^+ 迁移更困难, 故测得在 $0.0001 - 0.40 \text{ GPa}$ 压力范围内, $K - \beta$ 氧化铝的电导增大, 即电导率减小, 有正的激活体积。我们测量的非晶锂离子导体各向同性, 允许 Li^+ 作三维扩散运动, 虽与 β 氧化铝材料有所不同, 但也存在类似的压力效应。

(3) 整片非晶与粉末压片的比较

我们还测量了整片非晶 $B_2O_3 - 0.7Li_2O - 0.7LiCl - 0.15Al_2O_3$ 的 $\lg \sigma - p$ 关系, 如图2曲线 (b)。由图可见: ① 在 $0.0001 - 0.26 \text{ GPa}$ 压力范围内, 电导较迅速上升, 激活体积是 $-0.89 \text{ cm}^3 / \text{mol}$; ② 在 $0.26 - 0.68 \text{ GPa}$ 压力范围内, 电导以较大斜率下降, 激

活体积是 $4.5 \text{ cm}^3 / \text{mol}$; ③ 在 0.72 GPa 压力附近, 离子电导突然剧增, 明显地发生了相变。而且在缓慢连续减压过程中, 在压力 0.64 GPa 附近电导又突然下降, 估计由于压力弛豫, 此时的非晶结构与 0.72 GPa 的相同, 从而再次肯定了这一相变; ④ 在 $0.72 - 0.80 \text{ GPa}$ 压力范围内, 离子电导基本保持不变, 激活体积接近零。这说明新相可能具有新的压力特性, 需要改进高压容器的密封才能在更高压力下仔细测量。

比较整片非晶样品与粉末压片样品, 讨论如下: ① 在低压范围内都是电导增大, 激活体积为负; ② 在较高压范围都是电导减小, 激活体积为正; ③ 在更高压力下都有同类相变, 其不同之处为: 粉末压片的电导率比整片非晶约高一个量级; 整片非晶要在更高压力下激活体积才由负变正, 也要在更高的压力下电导才突变。以上结果经过重复测量是一致的。

为了弄清以上差异的原因, 究竟是样品制备过程不同, 还是组分不同而引起? 我们又测量了非晶 $\text{B}_2\text{O}_3 - 0.7\text{Li}_2\text{O} - 0.7\text{LiCl} - 0.15\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末压片在 300°C 热处理 30 分钟的样品, 得到 $\lg \sigma - p$ 关系如图 2 曲线 (c)。发现 Al_2O_3 组分较多 ($x=0.15$) 的粉末压片电导率与 Al_2O_3 组分较少 ($x=0.05$) 的粉末压片电导率处在同一量级, 但前者也需在更高压力下激活体积才由负变正。(注: 在 0.39 GPa 因密封破坏, 甲醇乙醇液渗入, 电导剧增 15 倍, 不再继续测量) 由此说明, 粉末压片的电导率都比整片非晶的高, 很可能是由于较长的研磨过程造成非晶材料结构更加疏松, 更便利离子迁移。根据我们以前的其他实验结果^[3,7,8], 网络形成剂 Al_2O_3 含量较多时, 无须借助液氮骤冷技术, 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, 即非晶结构越牢固, 越不容易转变。本实验中 Al_2O_3 组分较多的样品都需更高压力下才有激活体积由负变正, 电导突变等现象发生, 与此完全符合。

(4) 观测压力弛豫

我们还发现非晶锂离子导体 $\text{B}_2\text{O}_3 - 0.7\text{Li}_2\text{O} - 0.7\text{LiCl} - 0.05\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末压片减至常压后离子电导却颇有提高, 是加压前的 10.4 倍。对此压力弛豫现象进行长达 166 小时的观测, 得结果如图 3。(图 3 中黑点是加压前的电导值, 圆圈是加压后的电导值)。

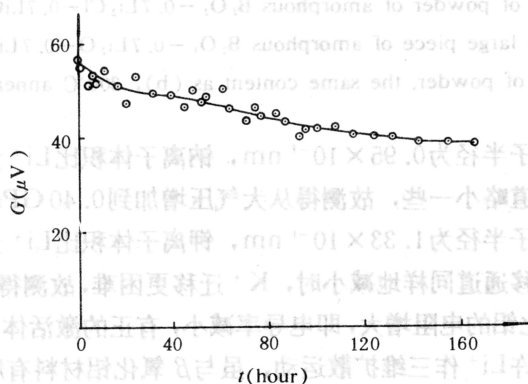


图 3 非晶 $\text{B}_2\text{O}_3 - 0.7\text{Li}_2\text{O} - 0.7\text{LiCl} - 0.05\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末压片的压力弛豫

Fig. 3 Pressure relaxation of tablet of powder of amorphous $\text{B}_2\text{O}_3 - 0.7\text{Li}_2\text{O} - 0.7\text{LiCl} - 0.05\text{Al}_2\text{O}_3$

由图 3 可见, 经过 155 小时后离子电导仅比最高值下降 30%, 仍是加压前离子电导值的

7.2倍。通过加压可以提高该非晶材料的锂离子电导率，这有重要的实际意义，有待于今后继续深入研究。

参 考 文 献

- [1] Levasseur, A., Cales, B. et al., *Mat. Res. Bull.*, **13** (1978), 205.
- [2] Su Fang, *Solid State Ionics*, **7** (1982), 37.
- [3] 苏 昉, 陈立泉, *物理学报*, **32** (1983), 1376.
- [4] 杨碚芳, 王明忠等, *中国科学技术大学学报*, **14** (1984), 488.
- [5] 薛荣坚, 姚玉书等, *物理学报*, **31** (1982), 810.
- [6] Radzilowski, R. H., Kummer, J. T., *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971), 714.
- [7] 苏 昉, 郁伟中等, *物理学报*, **34** (1985), 622.
- [8] 苏 昉, 蒋惠林, *物理学报*, **35** (1986), 1306.

THE PRESSURE DEPENDENCE OF IONIC CONDUCTIVITY OF AMORPHOUS LITHIUM IONIC CONDUCTOR

Su Fang , Xu Wei

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

ABSTRACT The ionic conductivity and the activation volume of amorphous lithium ionic conductors $B_2O_3 - 0.7Li_2O - 0.7LiCl - xAl_2O_3$ ($x=0.05$ and 0.15) under pressure from the atmosphere to 0.80 GPa were investigated for the first time. It is found that their activation volumes have changed from negative to positive under a certain pressure. The first microscopic explanation is given by the physics picture of the ionic transport passages. Moreover, the two kinds of specimen i. e., the whole large piece and the tablet of powder are compared, the effect of alumina content on the phase transformation pressure is discussed. The pressure relaxation has been observed, the ionic conductivity when unloading to the atmosphere increases by 10.4 times compared to the original one.

KEY WORDS fast ionic conductor (superionic conductor), amorphous state, ionic transport passage.