

Li_{2/3}H_{1/3}IO₃ 多晶的离子电导

薛荣坚

(中国科学院物理研究所)

1981年10月29日收到

文献[1]报道了在 LiIO₃-HIO₃ 体系中存在一个新的化合物 2LiIO₃·HIO₃(Li_{2/3}H_{1/3}IO₃)。它与 α-LiIO₃ 晶格常数的差异引起了晶格畸变。通过电导的研究,可以揭示离子传导对结构参数的敏感特性,并对这种材料作为固体电解质应用作出估价。本文还研究了文献[2-4]报道的 Li_{1-x}Mg_{x/2}IO₃, Li_{2/3}Rb_{1/3}IO₃ 和 Li_{1/3}Zn_{1/3}IO₃ 等碘酸复盐的离子导电性。

实 验

1. 样品制备

用文献[1-4]的作者提供的粉末试样和 LiIO₃ 晶体的粉末,以 500kg/cm² 的压力压制成

直径 12mm (或 10mm)、厚 1.5—2.5mm 的圆片,经 100℃ 烘烤后蒸镀 Au 或涂 Ag 电极。室温测得 Li_{2/3}H_{1/3}IO₃ 的致密度为理论值的 80.67%, 88℃ 热压后可达理论值的 89.70%。

2. 交流测试

用西德制的 R277 型交流阻抗电桥进行测试。多数测量采用的频率是 500kHz,在 200Hz—1.2MHz 的频率范围内,也进行了外推测量^[5],以资比较。室温以上,测量在空气中进行,18℃ 以下在真空 (~10⁻² 托) 中进行,并采用由液氮冷却的低温测试装置。测试过程由 DWK-702 控温代控温。图 1 和图 2 分别给

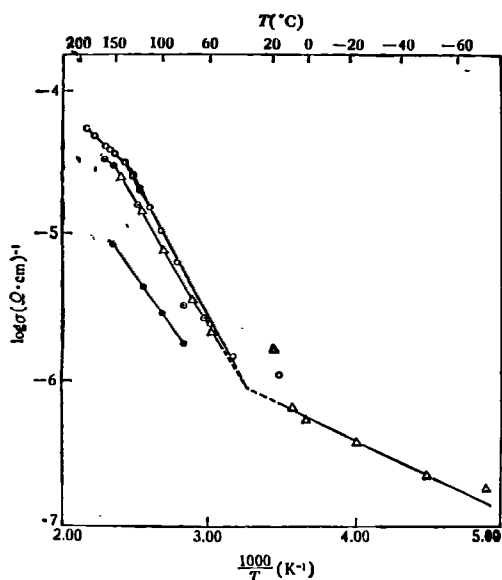


图 1 Li_{2/3}H_{1/3}IO₃ 的 log σ ~ 1/T 曲线

○——致密度达理论值的 89.70%; ●——致密度达理论值的 80.67%; ⊙——外推法测的值; △——固定频率测的值

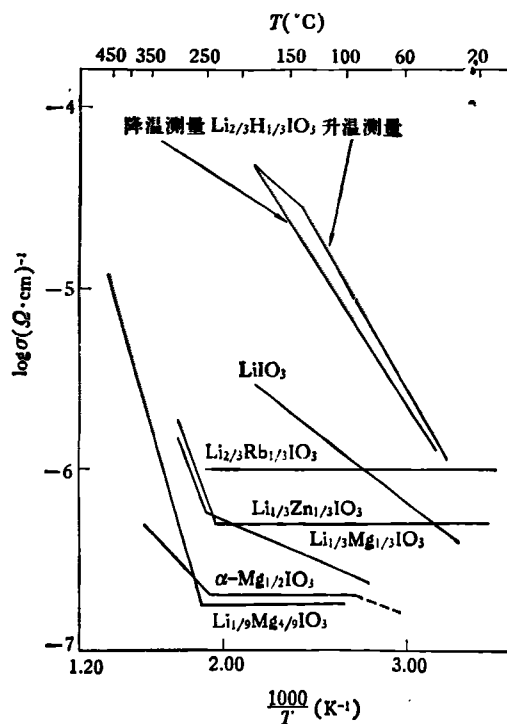


图 2 一些碘酸盐的 log σ ~ 1/T 曲线

表1 室温下一些碘酸复盐的电子电导率

材 料	$\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3$	$\alpha\text{-Mg}_{1/2}\text{IO}_3$	$\text{Li}_{1/3}\text{Mg}_{1/3}\text{IO}_3$	$\text{Li}_{1/9}\text{Mg}_{4/9}\text{IO}_3$	$\text{Li}_{1/3}\text{Zn}_{1/3}\text{IO}_3$
电导率 $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	3.6×10^{-10}	4.8×10^{-11}	4.0×10^{-10}	1.2×10^{-12}	1.1×10^{-10}

表2 一些碘酸复盐 ^7Li 的 NMR 线宽

温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	材 料				
	$\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3$	$\text{Li}_{1/3}\text{Mg}_{1/3}\text{IO}_3$	$\text{Li}_{1/9}\text{Mg}_{4/9}\text{IO}_3$	$\text{Li}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{IO}_3$	$\text{Li}_{2/3}\text{Rb}_{1/3}\text{IO}_3$
-100	10.7	11.0	13.0	13.0	10.0
30	7.6	8.0	7.0	9.0	8.0

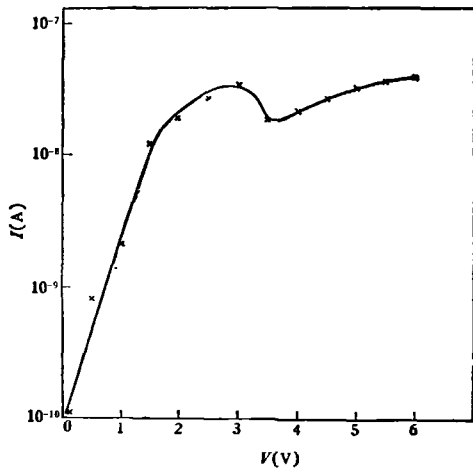


图3 $\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3$ 的室温极化曲线

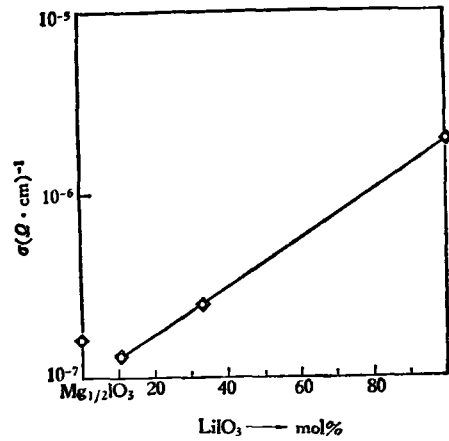


图4 $\text{Mg}_{1/2}\text{IO}_3\text{-LiIO}_3$ 赝二元系中电导率随组分的变化

出 $\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3$ 及其他碘酸复盐的电导率对数与绝对温度倒数的关系。在这些碘酸盐中， $\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3$ 的电导率最高。

3. 极化实验

加到样品上的极化电压 0—6V，连续可调。极化电流由 FJ-2700 型静电计测出。取极化开始后 5 小时的电流值作为稳态电流。由于采用了对样品不可逆的闭锁电极，极化一定时间后离子不再运动，这时测量的稳态电流就代表样品的电子电流。

在 120°C 时测量了 $\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3$ 热压样品的稳态电流和极化电压的关系，在 0.2—0.7V 的极化电压下呈现良好的直线关系，由直线斜率乘以样品的几何因子求得电子电导率为 $5.8 \times 10^{-10}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。对该样品在室温下极化，当

电压加到 1.5V 以上时极化电势与稳态电流不再呈直线关系，表现出电流饱和特性，如图 3 所示。电压加至 6V 仍未发现样品有电流剧增的分解现象。

在室温和 0.1V 极化电势下，测量的电子电导率值列在表 1 中。

4. 核磁共振 (NMR) 线宽测量

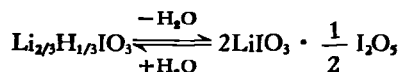
采用 SXP-100 型脉冲 NMR 谱仪，在 (-100°C) 和 30°C 两个特定温度下，测量了粉末样品 ^7Li 的偶极线宽，结果列于表 2。

讨 论

1. $\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3$ 的相转变特征

图 1 表明 $\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3$ 的电导率从 (-68°C)

-200°C 有两个转折温度, 第一个在室温附近, 第二个在 150°C 左右. 文献 [1] 在关于 $\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3$ 的物相研究中未指出第一个转折点, 但指出在 162°C 有下列分解相变:



考虑到测温误差和所用样品致密度的差异. 本文指出的第二个转折点正是相分解温度. $\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3$ 失水后变成 LiIO_3 和 I_2O_5 两相混合物, 其离子的电导激活能 (E_a) 从 0.38eV 降到 0.17eV. 这表明两相混合物更有利于离子传输. 图 2 表明 $\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3$ 在降温测量时未出现相转折点, 这就是说把高温时的两相保持到室温. 一周后测量该样品, 其电导率比 $\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3$ 高 3—4 倍, 但四个月后再次进行测试其电导值就与 $\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3$ 原始测的值一致. 这些实验说明, 虽然该样品的分解转变在空气中是可逆的, 但室温下 $2\text{LiIO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{I}_2\text{O}_5$ 吸附空气中的水分完全转变成 $\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3$ 却需要相当的时间. 未发生相分解的 $\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3$ 在空气中放置是稳定的, 电导测量可多次重复.

2. $\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3$ 的离子传导机制

$\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3$ 和 LiIO_3 属于同晶型结构, 而且 $\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3$ 的晶格常数 a 值比 LiIO_3 大 1.5%; c 值比 LiIO_3 小 4.3%^[1]. 这样 $\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3$ 的晶胞就沿 X - Y 面扩展, 使得 c 方向的阳离子通道更加敞开, 有利于阳离子传输. 实验表明(图 2), $\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3$ 的电导率比 α - LiIO_3 约高一个数量级, 这可能正是 c 向离子通道扩大的结果.

3. $\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3$ 和其他碘酸复盐的离子导电性和载流子种类

极化实验表明(见图 3 和表 1), 本文所研

(上接第 113 页)

导体样品分析, 尤其适于外延生长的单晶片, 因为它是采用反射衍射谱, 对于结构复杂的样品也适用, 只是寻峰过程较繁琐. 若用计算机对 ϕ , ω 和 χ 扫描进行控制, 则可大大提高效率.

参 考 文 献

究的碘酸复盐的电子电导率比相应温度下测量的总电导率小三个数量级以上, 可以认为这些碘酸复盐在室温附近都是离子导体. 由结构化学可知, 庞大的碘酸根 (IO_3^-) 阴离子应该是不运动的骨架, 只有阳离子才能参与导电.

表 2 给出这些碘酸复盐 ^7Li 的 NMR 线宽升温窄化的数据. 30°C 比 (-100°C) 窄 834Hz 以上. 根据线宽运动变窄的理论, 这种偶极窄化表明锂离子是可运动的. 对于 $\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3$ 而言, 通过测量 $\text{Li}|\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3|\text{PbI}_2, \text{PbS}, \text{Pb}$ 电池的开路电压进一步证实了 Li^+ 离子参与导电.

对于 $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_{x/2}\text{IO}_3$ ($x = 2/3; 8/9$), 图 5 给出 150°C 时 LiIO_3 - $\text{Mg}_{1/2}\text{IO}_3$ 体系电导率随组分的变化. 随着 LiIO_3 含量的增加电导率线性增加反映了 Li^+ 离子浓度与电导成正比, 这也证实 Li^+ 离子参与导电, 与 NMR 的结果一致. 另一方面二价 Mg^{++} 离子取代一价 Li^+ 离子后空位增加, 但电导率却降低. 这表明这些固溶体中 Li^+ 离子不是通过空位迁移的.

对于别的碘酸复盐, 我们只能根据 NMR 的结果暂且假定它们是 Li^+ 离子导体.

$\text{Li}_{2/3}\text{H}_{1/3}\text{IO}_3$ 的室温电导率与目前心脏起搏器电池里应用的 LiI 固体电解质相当. 但它的分解电压高, 空气中稳定, 有潜在的应用前景.

承文献 [1—4] 的作者提供粉末试样, 陈立泉帮助分析电学测量数据, 李子荣协助完成 NMR 线宽测量, 姚玉书帮助在静水压下热压样品, 罗田同志蒸镀电极, 特表感谢.

参 考 文 献

- [1] 梁敬魁、俞育德, 物理学报, 29(1980), 1293.
 - [2] 梁敬魁等, 物理学报, 29(1980), 1023.
 - [3] 唐棣生、李文秀等, 物理, 9(1980), 395.
 - [4] 唐棣生、傅正民等, 物理学报, 30(1981), 234.
 - [5] 陈立泉等, 物理学报, 29(1980), 661.
-
- [1] M. M. Woolfson, An Introduction to X-Ray Crystallography, Cambridge Press. (1970).
 - [2] U. W. Arndt, Single Crystal Diffractometry, Cambridge Press, (1966).
 - [3] W. L. Bond, Acta Cryst., 13 (1960), 814.
 - [4] F. A. Mauer et al., Adv. in X-Ray Ana., 18 (1974), 437.
 - [5] E. L. Hill et al., J. Electron Mater., 5 (1976), 37.