

文章编号: 1000-324X(2003)06-1245-05

# 高银离子浓度非晶质快离子导体的合成

彭会芬<sup>1</sup>, 谷南驹<sup>1</sup>, 町田信也<sup>2</sup>, 重松利彦<sup>2</sup>

(1. 河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130; 2. 甲南大学理工学部, 日本 神户 658-8501)

**摘 要:** 高能球磨技术是一种有效的合成非晶质材料、纳米材料的方法, 本研究利用高能球磨技术制备了  $\text{Ag}_2\text{S}$  含量为 80% 的非晶质快离子导电材料, 研究表明: 当研磨时间为 12~20h 可导致非晶质相的形成. 这种非晶质材料具有很高的电导率, 其中 20h 研磨样品的室温电导率最高, 为  $2.96 \times 10^0 \text{Sm}^{-1}$ . 进一步研磨致使部分  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  晶体相析出, 材料的电导率有所下降. 利用直流极化技术对这些样品电子电导率测定结果表明: 非晶质样品、(研磨时间长于 27h 的) 复相样品以及  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  晶体的银离子迁移率为 1.

**关 键 词:** 机械研磨; 非晶质材料; 银离子电导率;  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$

**中图分类号:** O 48 离 **文献标识码:** A

## 1 引言

快离子导电玻璃因具有比相应的晶体材料高得多的电导率, 而在全固体电池及相关的电化学器件中有着诱人的应用前景, 因此, 受到国内和国际同行的广泛关注. 大量研究表明: 增加传导离子的浓度会显著提高材料的导电性能, 因此, 为了提高玻璃的电导率就必须增加其中的传导离子含量. 尽管快速淬火技术是实现这一目标的有效方法, 然而, 所制备玻璃中改性剂的含量一般都  $<66.7\text{mol}\%$ <sup>[1]</sup>, 大大限制了玻璃导电性能的发挥. 从结构化学的角度考虑, 当玻璃改性剂含量  $>66.7\text{mol}\%$  时, 材料中的所有离子都是以孤立的形式存在, 它们很难形成连续网络, 从而也抑制了高离子浓度导电玻璃的形成.

Tatsumisago 等人<sup>[2]</sup>曾利用快速淬火技术制备了  $\text{Li}_2\text{O}$  含量为 70mol% 的锂离子含氧酸盐导电玻璃. 但是, 利用这一技术在  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$  体系中所制备玻璃的  $\text{Li}_2\text{S}$  最高含量为 60mol%<sup>[3]</sup>; 对  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SiS}_2$  体系, 玻璃中  $\text{Ag}_2\text{S}$  的最高含量仅为 50mol%<sup>[4]</sup>. 以上结果表明: 快离子导电玻璃的形成与传导离子的性质、玻璃的组分以及高温熔体的稳定性等诸多因素有关.

高能球磨技术是一种制备无定形相、中间相和介稳化合物的有效方法. 因为整个研磨过程基本上都是在室温下进行, 避免了材料从高温冷却的环节, 所以, 利用该技术制备高温非热稳定材料, 从工艺角度考虑是完全有可能的, 也是很有意义的.

本文在我们研究的  $\text{Ag}_2\text{S}$  含量为 0~60mol% 非晶质快离子导电材料的基础上<sup>[5]</sup>, 利用高能球磨技术进一步探讨了高  $\text{Ag}_2\text{S}$  含量的非晶质快离子导体制备的可能性. 以  $80\text{Ag}_2\text{S}-20\text{SiS}_2$

收稿日期: 2002-11-11, 收到修改稿日期: 2003-02-10

基金项目: 河北省新型功能材料重点实验室项目 (408001)

作者简介: 彭会芬 (1963-), 女, 博士, 教授. E-mail: peng@webmail.hebut.edu.cn

为研究对象,观察了球磨过程中试料的两相和银离子导电性能的变化,同时也测定了  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  晶体的导电性能.

## 2 实验方法

以试剂级的  $\text{Ag}_2\text{S}$ (Wako, 99%) 和  $\text{SiS}_2$ (Furuuchi, 99.9%) 作为试样制备的原材料,有关试样制备的详细内容请参阅文献 [5].  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  晶体相对应的化学成分为  $80\text{Ag}_2\text{S}\cdot 20\text{SiS}_2(\text{mol}\%)$ , 通过对 90h 研磨样品进行充分回火制备了  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  晶体,其制备过程如下:首先将球磨后的试样压成片状,并将该压片密封在耐热玻璃管中,在 773~1053K 的温度范围内加热 3 天.将以上经过热处理的试片研磨成粉末状,再次压片并进行热处理.上述过程需要重复几次才能获得纯的  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  晶体.

利用理学 RINT2000 型 X 射线仪对研磨过程中样品的组织和相变化进行表征,  $\text{Cu-K}\alpha$  为辐射源,管电压 40kV,管电流 40mA.将制备的样品压成直径为 10mm、厚为 2mm 的试片,在试片两端敷上银膜作为电极.利用惠普 HP4282A 型精密 LCR 测定仪在干燥的氩气氮下测定试片的复合阻抗,测定频率为 20Hz~1MHz,测定温度为 200~300 K,然后,利用复合导纳分析求出试样的电导率.

采用直流极化技术在干燥氩气氮下测定试样的电子电导率.测定电池是由试片以及两端敷上的银膜构成的,测定温度为 230~300 K.利用恒电位计在 20~100 mV 的范围内对上述电池施加一恒定的直流电势,求出电流与施加电势的关系曲线,从而可推导出材料的电子电导率.

## 3 结果和讨论

图 1 是  $80\text{Ag}_2\text{S}\cdot 20\text{SiS}_2$  样品在不同研磨时间下的 X 射线衍射 (XRD) 图谱,其中包括原料  $\text{Ag}_2\text{S}$  晶体的 XRD 图谱.研磨时间用“MM”表示,而“MM0h”则表示原料混合物只在研钵内研磨 10min 的样品,以“○”和“●”标示的衍射峰分别属于  $\text{Ag}_2\text{S}$  和  $\text{SiS}_2$  晶体的特征峰.仅 1h 的研磨使  $\text{SiS}_2$  的衍射峰消失,说明原材料之间的化学反应已开始;当研磨时间不超过 10h 时,随着时间的延长,  $\text{Ag}_2\text{S}$  的衍射峰逐渐变宽,而且强度不断降低.研磨时间为 12~20 h 样品的 XRD 图谱上几乎没有任何衍射峰,表明样品处于非晶质状态.再继续研磨导致新的衍射峰出现,而且,随着时间的延长这些新峰的强度不断加强.上述结果表明:利用快速淬火法很难制备的高  $\text{Ag}_2\text{S}$  含量快离子导电玻璃,利用高能球磨技术,在研磨 12~20h 的情况下,可获得非晶质样品.与我们以前制备的  $\text{Ag}_2\text{S}\leq 60\text{mol}\%$  非晶质样品不同,这些高  $\text{Ag}_2\text{S}$  含量的非晶质相不太稳定,很容易析出晶体相.

分析锂离子、银离子导电玻璃结构研究的结果<sup>[4,6,7]</sup>可知,当  $\text{Ag}_2\text{S}>66.7\text{mol}\%$  时,所有硫原子都是非桥硫,也即构成材料的 Si-S 四面体都以孤立的单体形式存在,它们无法形成网络结构.当外界继续给研究体系提供能量时,这些 Si-S 四面体单体极易与周围的  $\text{Ag}^+$  和  $\text{S}^{2-}$  离子结合形成热力学稳定的晶体相,从而降低体系的能量、增加体系的稳定性.

$\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  是对应  $\text{Ag}_2\text{S}\text{-SiS}_2$  二元相图中  $80\text{Ag}_2\text{S}\cdot 20\text{SiS}_2$  成分的中间相<sup>[8]</sup>.对 90h 研磨样品进行充分回火,制备出  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  晶体,其 XRD 图谱如图 1(i) 所示,特征峰用“▼”表示.在研磨时间超过 27 h 样品中所形成新相的衍射峰与  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  晶体的完全一致,因此,可以判定

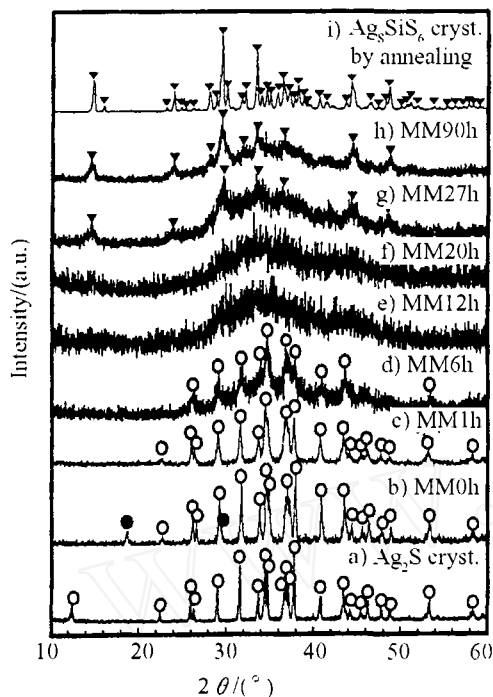


图 1 80Ag<sub>2</sub>S·20SiS<sub>2</sub> 样品在不同研磨时间条件下的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the 80Ag<sub>2</sub>S·20SiS<sub>2</sub> (mol%) samples ball-milled for various times

○: Ag<sub>2</sub>S; ●: SiS<sub>2</sub>; ▼: Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub> crystals

图 3 是 80Ag<sub>2</sub>S·20SiS<sub>2</sub> 样品在各种研磨时间条件下的电导率与温度的关系曲线, 仅在研钵内研磨的原料混合物的电导率用“■”表示, 而符号“◆”、“×”、“+”、“△”、“●”和“□”分别表示样品研磨 1、6、12、20、27 和 90h 样品的电导率, Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub> 晶体的电导率则用“◇”表示. 上述结果表明: 每个样品的电导率  $\sigma$  符合 Arrhenius 公式,

$$\sigma T = A \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

其中,  $T$  代表绝对温度,  $A$  表示幂前因子,  $E_a$  表示离子传导激活能,  $R$  为气体常数.

未经机械研磨的样品 (MM0h) 呈现出很低的电导率, 然而, 仅 1h 的球磨却使样品的电导率增加了一个以上数量级 (MM1h 样品  $\sigma_{298} = 2.1 \times 10^{-1} \text{Sm}^{-1}$ ). 随着球磨时间的延长, 样品的电导率迅速增加. 非晶质样品表现出很高的电导率, 其中 20h 研磨样品的电导率最高,  $\sigma_{298} = 2.96 \times 10^0 \text{Sm}^{-1}$ . 这一电导率是已发表的二元硫化物银离子导电玻璃中电导率最高的数值<sup>[5,9~11]</sup>. 研磨过程中 Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub> 相的析出使电导率有所下降, 但 90h 研磨样品的电导率 ( $\sigma_{298} = 9.6 \times 10^{-1} \text{Sm}^{-1}$ ) 仍比 Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub> 晶体的电导率 ( $\sigma_{298} = 4.8 \times 10^{-2} \text{Sm}^{-1}$ ) 高一个数量级.

为了确定研磨样品中 Ag<sup>+</sup> 的离子传导系数, 测定了这些样品的电子电导率, 并推导出 298K 条件下的数值 (以“△”表示), 结果如图 4 所示, 相应样品的总电导率 (用“▲”表示) 也列于此图以作比较. 原料混合物的电子电导率和总电导率分别用“○”和“●”表示;

这种新相为 Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub> 晶体相, 即这些样品是由非晶质相和 Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub> 晶体相构成的复相样品.

作为交流电导率测量的一个实例, 经 20h 研磨的非晶质样品在各个温度下的复合导纳曲线如图 2 所示, 样品的导纳是由每个温度下观察到的半圆决定的, 而样品的电导则定义为半圆与横轴的交点.

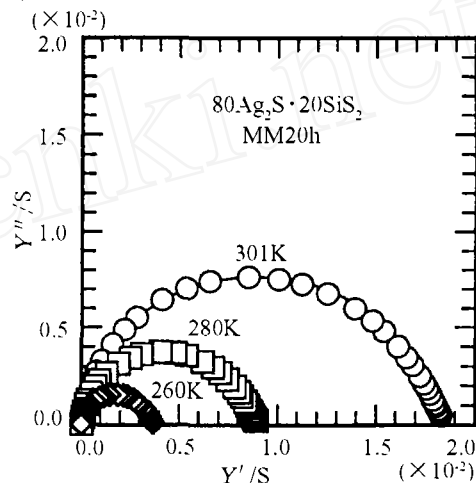


图 2 20h 研磨的 80Ag<sub>2</sub>S·20SiS<sub>2</sub> 样品在不同温度下的复合导纳曲线

Fig. 2 Complex admittance plots of the 20h-ball-milled 80Ag<sub>2</sub>S·20SiS<sub>2</sub> sample at various temperatures

$\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  晶体的电子和总电导率分别用“□”和“■”表示. 图 4 的结果表明: 随着机械研磨时间的延长, 样品的电子电导在 6h 呈现极大值, 随后电子电导迅速下降, 而且随着研磨时间的延长电子电导率与总电导率的差值逐渐变大, 说明样品中离子传导的比例在逐渐增加. 根据公式

$$t_i = (\sigma_t - \sigma_e) / \sigma_t \quad (2)$$

其中,  $t_i$  为离子传导系数,  $\sigma_t$  为总电导率,  $\sigma_e$  为电子电导率. 可计算出非晶质样品、研磨时间长于 27h 的复相样品以及  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  晶体的离子传导系数均为 1, 因此它们属于快离子导电材料.

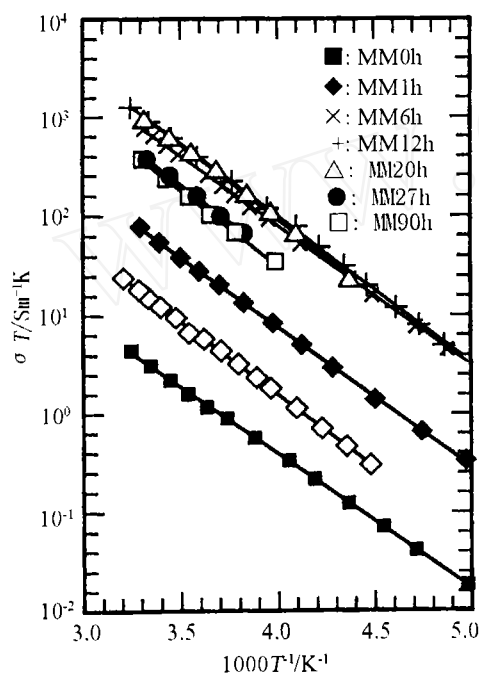


图 3  $80\text{Ag}_2\text{S} \cdot 20\text{SiS}_2$  样品在各种研磨条件下的电导率与温度的关系曲线

Fig. 3 Temperature dependence of conductivities for the  $80\text{Ag}_2\text{S} \cdot 20\text{SiS}_2$  samples ball-milled for various times

Conductivities of the raw-material mixture and the  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  crystal were also plotted in the figure

所制备非晶质相具有很高的离子电导率, 而以 20h 研磨样品的室温电导率最高, 为  $2.96 \times 10^0 \text{ Sm}^{-1}$ .  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  晶体的析出使电导率有所下降, 但是 90h 研磨的样品仍有很高的室温电导率,  $9.6 \times 10^{-1} \text{ Sm}^{-1}$ , 这项指标比  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  晶体的电导率 ( $4.8 \times 10^{-2} \text{ Sm}^{-1}$ ) 高一个多数量级.

利用直流极化技术对不同样品电子电导率测定结果表明: 非晶质样品、研磨时间大于 27h 的复相样品以及  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  晶体的离子迁移数均为 1, 因此, 以上样品的主要载流子为银

## 4 结论

利用高能球磨技术可以制备出成分为  $80\text{Ag}_2\text{S} \cdot 20\text{SiS}_2$  的非晶质快离子导体, 研磨 12~20h 可使样品变成非晶质相. 然而, 这种非晶质相不稳定, 进一步研磨导致部分  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  晶体相的析出, 因此, 研磨时间 >27h 的样品是由非晶质相和  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  晶体相构成的复相材料.

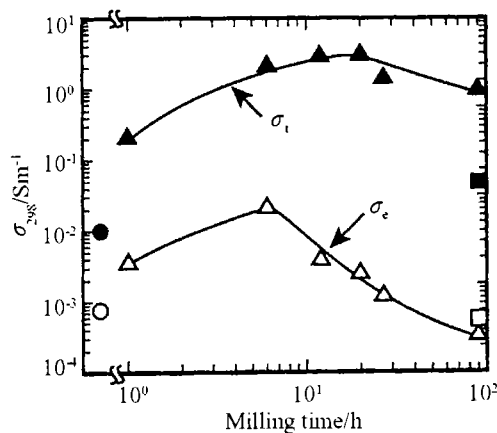


图 4  $80\text{Ag}_2\text{S} \cdot 20\text{SiS}_2$  样品的室温电子电导率与研磨时间的关系曲线

Fig. 4 Electronic conductivities at 298K of  $80\text{Ag}_2\text{S} \cdot 20\text{SiS}_2$  ball-milled samples as a function of milling time

离子.

### 参考文献

- [1] PRADEL A, HENN F, SOUQUET J L, *et al.* *Philosophical magazine B*, 1989, **60**: 741-751.
- [2] TATSUMISAGO M, YONEDA K, MACHIDA N, *et al.* *J. Non-Cryst. Solids*, 1987, **95&96**: 857-864.
- [3] KENNEDY J H, ZHANG Z, ECKERT H. *J. Non-Cryst. Solids*, 1990, **123**: 328-338.
- [4] PRADEL A, TAILLADES G, RIBES M, *et al.* *J. Non-Cryst Solids*, 1995, **188**: 75.
- [5] PENG H, MACHIDA N, SHIGEMETSU T. *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**: 1094.
- [6] UMESAKI N, IWAMOTO N, TATSUMISAGO M, *et al.* *J. Non-Cryst Solids*, 1995, **106**: 77.
- [7] TATSUMISAGO M, KOWADA Y, MINAMI T. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **150**: 207-211.
- [8] GOROCHOV O. *Bull. Soc. Chim., France*, 1968, **6**: 2263-2275.
- [9] KAWAMOTO Y, NISHIDA M. *J. Non-Cryst. Solids*, 1976, **20**: 393-404.
- [10] BOBINAL E, CARETTE B, RIBES M. *J. Non-Cryst. Solids*, 1983, **57**: 49-58.
- [11] SUN H W, TANGUY B, RÉAU J, *et al.* *Mater. Res. Bull.*, 1987, **22**: 923-933.

## Preparation of Superionic Conducting Amorphous Materials with High Concentration of Silver Ions

PENG Hui-Fen<sup>1</sup>, GU Nan-Ju<sup>1</sup>, MACHIDA Nobuya<sup>2</sup>, SHIGEMATSU Toshihiko<sup>2</sup>

(1. Institute of Material Science & Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;  
2. Department of Chemistry, Konan University, Kobe 658-8501, Japan)

**Abstract:** High-energy ball-milling process is a powerful method for the preparation of amorphous phases, nanocrystalline materials, and so on. In this paper, we applied the high-energy ball-milling process to the synthesis of superionic conducting amorphous materials with  $\text{Ag}_2\text{S}$  content of 80 mol%. Ball milling of 12h to 20h led to the formation of amorphous phases in the composition. The amorphous samples showed very high ionic conductivities, among which the 20h-ball-milled sample presented the maximum conductivity of  $2.96 \times 10^0 \text{ Sm}^{-1}$  at 298 K. Further ball milling resulted in partial precipitation of  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  crystalline phase, therefore, a decrease in ionic conductivity was observed for the samples ball-milled for longer than 27h. DC polarization measurements suggested that the ion transport number of the amorphous samples and the ball-milled samples containing some  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  crystalline phase, together with that of the  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  crystal, was practically unity.

**Key words** mechanical milling; amorphous material; silver ion conductivity;  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$