

$\text{Li}_2\text{O}-(\text{LiCl})_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统玻璃的 声学性质

黄彭年 黄熙怀

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1983年9月5日收到

提 要

本工作测量了 $\text{Li}_2\text{O}-(\text{LiCl})_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统玻璃的密度、超声速, 计算了玻璃的绝热压缩系数, 从声学性质分析了玻璃骨架结构随组成的变化, 为研究玻璃的离子导电性提供了方法和分析的依据。

一、引 言

玻璃快离子导体由于其广阔的应用前景而受到各国的重视。我们研究了 $\text{Li}_2\text{O}-(\text{LiCl})_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统玻璃的离子导电性^[1,2], 并用 Raman 光谱法分析了玻璃中结构基团的变化规律¹⁾, 在这系统中得到了锂含量和离子电导率都相当高的玻璃, 有希望成为一种有实用价值的固体电解质材料。本工作测量了 $\text{Li}_2\text{O}-(\text{LiCl})_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统中几组玻璃的密度和超声速, 由此计算了绝热压缩系数, 希望从另一角度揭示玻璃的结构, 以解释玻璃的离子导电性。

二、实验方法

1. 样品制备

本系统玻璃的形成范围和熔制方法见文献[2]。

2. 密度

玻璃的密度测量采用以苯为浸液的流体静力学方法, 试样在空气中和苯中的称重用感量为 0.1mg 的分析天平。

3. 超声速与绝热压缩系数

玻璃的超声速用复合振子法测量, 线路方框图如图 1。压电石英为 x 切割, 电极加在

1) 黄彭年等, 第二届全国快离子导体学术讨论会论文集。

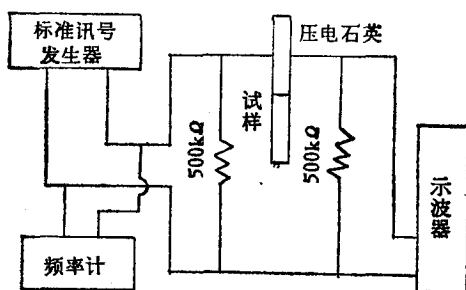


图 1

与 x 轴垂直的一对平面上, 振子长的方向与 y 轴(力轴)平行. 测量时, 调节标准信号发生器输出讯号的频率, 当此频率与石英晶体串联共振频率一致时, 阴极示波器上即出现最大振幅的波形, 然后用频率计测得精确的石英晶体共振频率值.

将端面同样大小的玻璃样品粘结在压电石英上, 按上述步骤测得复合振子的频率. 调节试样长度, 使复合振子的固有频率与石英振子的固有频率符合到 0.5% 以内, 这时试样的固有频率可表示为

$$f_2 = f_n + \frac{m_1}{m_2} (f_n - f_1). \quad (1)$$

式中 f_1 , f_2 , f_n 分别为石英晶体、试样和复合振子的固有频率, m_1 和 m_2 分别为石英晶体和试样的重量.

在我们的测试条件下, 试样的长度等于 $\lambda/2$, λ 为声波波长, 超声速可表示为

$$w = 2lf_2. \quad (2)$$

l 为试样长度. 玻璃的绝热压缩系数可根据下式计算:

$$\beta_s = 1/w^2d. \quad (3)$$

d 为玻璃的密度.

三、实验结果

几组玻璃的密度、超声速和绝热压缩系数列于表 1 中. 对于 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元组分玻璃, 经分析, 玻璃各组分的偏差在 1mol% 以内. 对于 $\text{Li}_2\text{O}-(\text{LiCl})_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 四元组分玻璃, 虽然 LiCl 有较大的挥发, 但玻璃的各项性质仍然随计算成分呈现规律性的变化.

四、讨 论

声学方法可用来研究玻璃的结构^[3], 近年来广泛用于晶体和玻璃态快离子导体的结构和导电机理的研究^[4,5]. 我们所用的声波波长较长, 因此玻璃可视为各向同性的连续介质. 实验所测得的密度、超声速和压缩系数等是玻璃微观性质的统计平均值, 也因为微观性质的统计平均值, 所以能反映玻璃的微观结构. 玻璃的超声速 w 与密度 d 和弹性模

表 1

玻璃组成 (mol%)				密度 d (g/cm^3)	超声速 w (m/s)	绝热压缩系数 $\beta_s (\times 10^{12} \text{cm}^2/\text{dyn})$
Li_2O	$(\text{LiCl})_2$	B_2O_3	Al_2O_3			
10		80	10	2.110	4839	2.023
15		75	10	2.130	4965	1.904
20		70	10	2.166	5159	1.714
25		65	10	2.211	5455	1.520
30		60	10	2.262	5768	1.328
35		55	10	2.299	5978	1.217
40		50	10	2.305	6051	1.184
45		45	10	2.305	6079	1.174
30		65	5	2.257	5906	1.270
30		55	15	2.276	5719	1.343
30		50	20	2.288	5676	1.357
30		45	25	2.301	5650	1.361
30		40	30	2.320	5616	1.364
30		38	32	2.325	5636	1.357
35		60	5	2.294	6088	1.177
35		50	15	2.303	5909	1.244
35		45	20	2.309	5804	1.285
35		40	25	2.315	5768	1.298
35		35	30	2.323	5770	1.293
35		33	32	2.332	5769	1.289
40		55	5	2.303	6138	1.153
40		45	15	2.309	5975	1.213
40		40	20	2.312	5889	1.247
40		35	25	2.315	5838	1.267
40		30	30	2.321	5778	1.290
37.5	2.5	55	5	2.258	5943	1.254
35	5	55	5	2.244	5911	1.276
32.5	7.5	55	5	2.222	5788	1.343
30	10	55	5	2.200	5682	1.408
27.5	12.5	55	5	2.173	5535	1.502
25	15	55	5	2.151	5416	1.585
22.5	17.5	55	5	2.149	5417	1.586

量 E 的关系可表示为

$$w = \sqrt{\frac{E}{d}}. \quad (4)$$

绝热压缩系数与密度和超声速的关系见(3)式,并与化学键力常数有关,故从密度与超声速的变化可得弹性模量及压缩性的变化,从而可反映玻璃中原子堆积及结合力情况。

1. 以 Li_2O 置换 B_2O_3

对于 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (90 - x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ 玻璃,增加 Li_2O 含量,密度和超声速增加,压

缩系数下降,并在形成范围的边界分别达到最大与最小值。

玻璃密度随 Li_2O 含量增加而增大,是由于 Li_2O 是结构改良体,越来越多的 Li^+ 离子进入网络空隙而使结构趋向于密堆积。在密度增加的情况下,玻璃的超声速依然增大,只能归之于弹性模量的增大,弹性模量的增大和压缩系数的减小都反映了玻璃骨架三维结合程度的增强。根据 Raman 光谱的分析,随着 Li_2O 的增加, B^{3+} 离子由三配位向四配位转变。由于 BO_3 三角体为平面结构, BO_3 三角体减少和 BO_4 四面体增加的过程,玻璃结构由二维向三维转变并使玻璃骨架三维结合程度增强而更具有刚性,即弹性模量增大,并导致玻璃超声速增大和压缩系数降低。这一变化规律与碱硅酸盐玻璃正好相反^[3],在碱硅酸盐玻璃的情况下,随碱含量的增加,出现超声速减小和压缩系数增大的相反趋向,这是由于碱含量增加引起玻璃三维结构局部解聚。

从上述声学性质的分析与 Raman 光谱的结果是互相一致和相互补充的。Raman 光谱反映了骨架阳离子配位数和玻璃结构基团的变化,而声学性质则反映了由此而造成的玻璃骨架三维结合状况。从玻璃的离子电导率随 Li_2O 含量增加大幅度上升^[1]可以认为,玻璃三维骨架结构增强,有利于削弱 Li^+ 离子与骨架的相互作用从而增进玻璃的离子导电性。

2. 以 Al_2O_3 置换 B_2O_3

对于所研究的几组玻璃,在 Li_2O 含量不变的条件下,以 Al_2O_3 置换 B_2O_3 ,玻璃的密度增加,超声速下降,压缩系数增大。

根据 Raman 光谱的分析,以 Al_2O_3 置换 B_2O_3 ,由于 Al^{3+} 比 B^{3+} 离子优先夺得 Li_2O 所提供的氧,结构上是 AlO_4 四面体取代部分 BO_4 四面体。这样取代的结果,由于 Al^{3+} 离子比 B^{3+} 离子重,玻璃的密度是预期的。但是密度增加的量是很小的,因此超声速的较大幅度的降低主要应归之于弹性模量的显著减小。由于 AlO_4 四面体取代 BO_4 四面体,玻璃的结构可认为是等同的,因此弹性模量的减小和压缩系数的增大都反映了 AlO_4 四面体中的 $\text{Al}-\text{O}$ 键的力常数小于 BO_4 四面体中的 $\text{B}-\text{O}$ 键的力常数,由此而引起骨架三维结合强度的减小。由于 AlO_4 四面体中的 $\text{Al}-\text{O}$ 键弱于 BO_4 四面体中的 $\text{B}-\text{O}$ 键,导致 Li^+ 离子与 AlO_4^- 团的相互作用强于与 BO_4^- 团的相互作用,活动 Li^+ 离子减少,在碱含量相同的情况下,以 Al_2O_3 置换 B_2O_3 ,玻璃的离子电导率下降^[1]。

所有这三组玻璃,当组成中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$ 接近于 1 时,密度都趋于相等,而超声速和压缩系数都开始向相反方向变化。这种转折在电导率和电导激活能^[1]及转变温度的变化中也存在,并且不同性质的转折都出现于相同的组成。这是由于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$ 接近于 1 时, Li_2O 提供的氧不足以使全部 Al^{3+} 离子进入四配位,部分 Al^{3+} 离子开始从四配位向六配位转变。

3. 以 $(\text{LiCl})_2$ 置换 Li_2O

对于 $(40-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot x(\text{LiCl})_2 \cdot 55\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 玻璃,以 $(\text{LiCl})_2$ 置换 Li_2O ,玻璃的密度和超声速下降,压缩系数上升,直到 $(\text{LiCl})_2$ 饱和。

LiCl 的密度略大于 Li_2O ,以 $(\text{LiCl})_2$ 置换 Li_2O 玻璃密度却反常减小,说明 $(\text{LiCl})_2$

置换 Li_2O 后玻璃结构变得疏松。密度减小的同时,超声速反常降低,只能说明玻璃的弹性模量随 $(\text{LiCl})_2$ 的加入而减小。弹性模量的减小和压绝系数的增大则反映了玻璃三维结合程度的减弱。

由于以 $(\text{LiCl})_2$ 置换 Li_2O , 实际上相当于以 2Cl^- 置换 O^{2-} 离子, 这样置换的结果使玻璃骨架三维结合程度减弱, 说明引入的 Cl^- 离子没有结合到玻璃骨架, 而是以“独立”离子存在, 并引起玻璃网络的局部解聚。可以设想 LiCl 在玻璃中处于被骨架离解的状态, 因而玻璃的离子电导率随 $(\text{LiCl})_2$ 引入量的增加而呈指数型上升, 直到饱和。

此结果亦与 Raman 光谱及红外光谱^[6]的分析结果一致。

五、结 论

1. 在 Al_2O_3 含量不变时, 随 Li_2O 含量增加, 玻璃中 BO_3 三角体减少 BO_4 四面体增加的同时, 玻璃骨架的三维结合程度增强, 因而超声速增大, 压缩系数降低。

2. 以 Al_2O_3 置换 B_2O_3 , 玻璃的超声速降低, 压缩系数增大, 是由于 AlO_4 四面体取代了部分 BO_4 四面体, 而 AlO_4 四面体中的 $\text{Al}-\text{O}$ 键弱于 BO_4 四面体中的 $\text{B}-\text{O}$ 键所致。

3. 以 $(\text{LiCl})_2$ 置换 Li_2O , 玻璃密度反常减小, 超声速降低和压缩系数增大, 反映了 Cl^- 离子没有结合到玻璃骨架, 以“独立”离子存在并引起骨架结构局部解聚。 LiCl 在玻璃中处于被骨架离解的状态。

4. 与 Raman 和红外光谱一样, 声学方法可用以研究玻璃的结构。 Raman 和红外光谱可反映出玻璃中阳离子配位数和主要结构基团的变化, 而声学测试结果则反映由此造成的玻璃骨架的堆积状态和结合程度的变化, 可相互补充。

参 考 文 献

- [1] Huang Xihuai and Huang Pengnian, *J. Physique, Colloque C9, Supplément au n° 12*, **43** (1982), 415.
- [2] 黄彭年、黄熙怀, 科学通报, **18**(1983), 1148.
- [3] B. B. 塔拉索夫著、黄熙怀译, 玻璃物理新问题, 中国工业出版社 (1965), 187页.
- [4] D. P. Almond, H. Callica and A. R. West, *Mat. Res. Bull.*, **16** (1981), 117.
- [5] M. Devaud, J. Y. Prieur, *J. Physique, Colloque C9, Supplément au n° 12*, **43** (1982), 497.
- [6] 黄彭年、黄熙怀, 硅酸盐学报, **11**(1983), 45.

ACOUSTIC PROPERTIES OF GLASSES IN $\text{Li}_2\text{O}-(\text{LiCl})_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ SYSTEM

HUANG PENG-NIAN HUANG XI-HUAI

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The densities and supersonic velocities were measured and the adiabatic compressibilities were calculated for several series of glasses in $\text{Li}_2\text{O}-(\text{LiCl})_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system. The changes of structures of glass networks with compositions were analyzed according to their acoustic properties. These provided a method and basis of analysis for our study of the ionic conduction of glasses.