

LiF-LiCl-B₂O₃ 系统非晶态 快离子导体结构的研究¹⁾

崔万秋 张 健 袁 萍 王国梅 恽怀顺

(武汉建筑材料工业学院)

1985 年 7 月 1 日收到

提 要

本文通过对¹¹B核磁共振(¹¹B-NMR)、红外光谱等实验方法,研究了 LiF-LiCl-B₂O₃ 三元系统玻璃的结构和离子导电性,着重于 F⁻离子在玻璃网络中所起的作用,以及 F⁻, Cl⁻ 和 Li⁺离子对导电率的影响.

LiF-LiCl-B₂O₃ 三元系统玻璃,随 LiF 含量的增加,B 由三角体向四面体变化,从而 F⁻离子进入网络,使玻璃结构由 [B₂O₃] 三角体层状结构向三维空间延展,形成了含有 [BO₃F] 基团的三维空间网络. Cl⁻离子以游离的离子存在于网络中,起着松散网络的作用,对提高电导率有利,而 Li⁺离子作为传导离子,对电导率的贡献是主要的. 本系统玻璃的电导率是随 LiF, LiCl 含量的增加而增大,在 300℃ 时测得电导率 $\sigma = 6.12 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

一、引 言

目前,对 Li₂O-LiCl-B₂O₃(Al₂O₃) 系统非晶态的结构和性能的研究已经取得一定的进展^[1-4]. 与之相比较,以 LiF 代替 Li₂O,可能是由于双卤离子的共同影响,使得 LiF-LiCl-B₂O₃ 系统玻璃在卤离子浓度较高的情况下有较好的化学稳定性,这为本系统的研究提供了可靠的前提. 在对氧化物硼酸盐系统玻璃结构了解的基础上,本文将探讨氟氯硼酸盐系统玻璃的结构和离子导电性.

Li⁺ 离子在非晶态玻璃中对电导率的贡献,人们已作了广泛的研究. 就 LiF-LiCl-B₂O₃ 系统而言,起传导作用的 Li⁺ 离子可以和三元 Li₂O-LiCl-B₂O₃ 系统的相比拟. 近年来的研究表明,在 Li₂O-B₂O₃ 系统中加入 LiCl,由于阴离子的引入,使网络空隙增大,导电活化能降低,电导率成数量级的增加. 我们知道, F⁻ 离子是具有极佳传导性能的阴离子. 那么,本系统中 F⁻ 离子是否作为传导离子,以及它对电导率的影响如何? 这正是本文讨论的问题.

解释电导率的变化,必须依赖于对结构因素的了解. A. E. Geiss-berger 报道了对氧化锂、卤化锂和三氧化二硼系统核磁共振的研究结果,认为玻璃的网络仅取决于 O/B 比,而卤离子不进入网络. 程继键等人^[5]对碱土金属氟硼酸盐进行了红外光谱的研究,其结

1) 本文在 1985 年 5 月“第四届全国非晶态材料和物理学术讨论会”上宣读过.

果表明: 氟化物的作用如同网络修饰体氧化物, 能使网络解离或卤离子进入网络, 因而存在 $[\text{BO}_3\text{F}]$ 和 $[\text{BO}_2\text{F}]$ 基团。本文试图通过对 $\text{LiF-LiCl-B}_2\text{O}_3$ 的 NMR、红外光谱等测试结果的分析来探讨 $\text{LiF-LiCl-B}_2\text{O}_3$ 玻璃的结构, 以期得到 F^- 离子作用的清晰图象。

二、制备与实验方法

1. 材料制备

用分析纯 LiF , LiCl 和 B_2O_3 按比例称量、磨碎、混匀、放入铂金坩埚内, 在 900°C 左右熔融恒温 5h, 室温下直接倾倒在紫铜板上快冷, 即可得到透明的玻璃块。经 X 射线衍射物相鉴定, 确属非晶态(见图 1)。

2. 性能实验

1) 密度测试用排液称重法测得不同组成的玻璃在室温下的密度, 结果如图 2 所示。

2) 电导率测试

电导率测定是用带信号发生器和电平仪 Schein-Widershands-Messbrucke R-217 型阻抗电桥进行的频率为 500kHz , 信号电压 77mV , 用 DWT-702 型数字万用表测温, 精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。样品是将玻璃磨成粉末, 在 $300\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力下成型为圆片 ($\phi 6 \times 1.2-1.4\text{mm}$)。测定时, 将样品置于金箔电极之间, 然后用弹簧压紧, 以保持良好接触。尽管如此, 接触电阻仍然是不可忽略的^[2]。

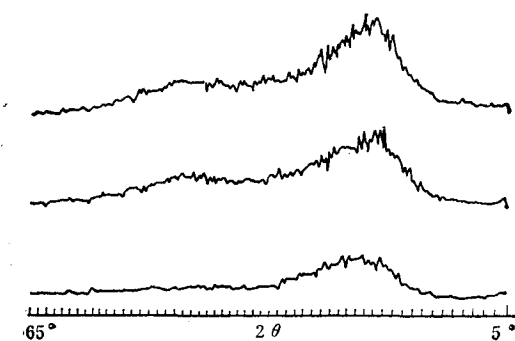


图 1 $\text{LiF-LiCl-B}_2\text{O}_3$ 的 X 射线衍射图

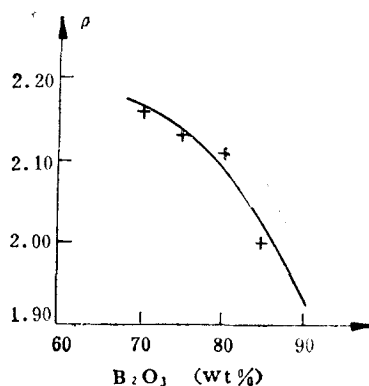


图 2 玻璃密度对 B_2O_3 含量变化曲线

表 1

编 号	300°C 时 $\sigma(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\Delta E(\text{eV})$
1	6.12×10^{-4}	0.50
2	9.50×10^{-5}	0.50
3	5.32×10^{-5}	0.60
4	3.76×10^{-5}	0.63

我们测试了四个不同成份的 LiF-LiCl-B₂O₃ 非晶态样品的电导率与温度 T 的关系(见图 3)。电导率和活化能的数值列于表 1。

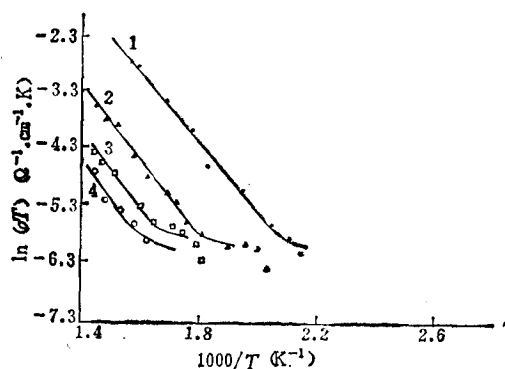
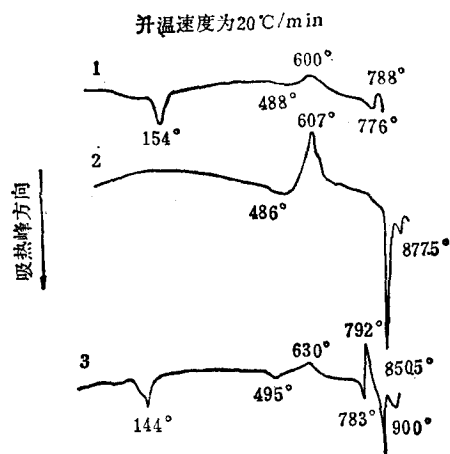


图 3

1 为 70wt% B₂O₃; 2 为 75wt% B₂O₃;
3 为 80wt% B₂O₃; 4 为 85wt% B₂O₃;

图 4 玻璃试样 1[#]—3[#] 的差热图谱

3) 差热分析

采用日本理学公司高温型综合热分析仪进行差热实验(见图 4)。图 4 中曲线表明, 含 80% B₂O₃ 的玻璃转变温度 T_g 为 495°C, 软化温度为 783°C, 其间于 630°C 有一放热峰, 在此温度下, 有部分氟硼酸盐析出。样品 1[#] 和 2[#] 中 154°C 和 144°C 吸热峰为样品研磨时带入的吸附水份蒸发产生的吸热峰。值得注意的是在氟硼酸盐玻璃中, T_g 和析晶温度的差值范围较大, 由图 4 中的试样 1[#]—3[#] 可以看出, 介于 112—135°C 之间, 这说明氟硼酸盐玻璃并不比硼酸盐玻璃易于析晶。但是, 从 2[#] 和 3[#] 玻璃样品的 DTA 曲线上看有分相现象产生。

3. 结构测试

1) 红外光谱

采用民主德国蔡氏公司产品 SPECO-RD 751R 红外光谱仪对试件进行了测试。

从玻璃样品的红外图谱(见图 5)可以看出, 随着 LiF 的引入, 在 945 cm⁻¹ 处出现 [BO₄] 的伸缩振动吸收峰, 且峰值随 LiF 含量的增大向短波方向移动这可能是出现

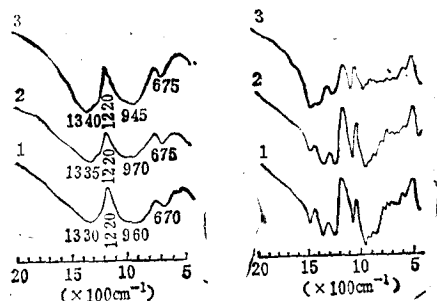


图 5

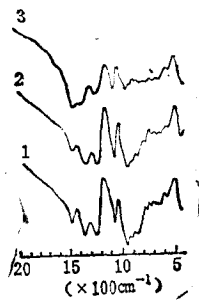


图 6

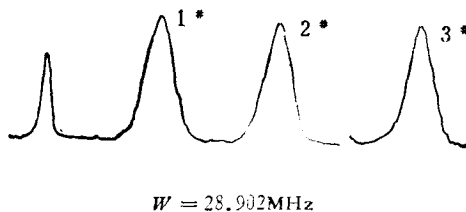


图 7 玻璃样品的核磁共振波谱图

表 2 红外吸收峰值比较

样 品	波 数 范 围 (cm^{-1})		注
	1340—1330	960—945	
1#	28.0	28.5	强度以峰谷深为度量取 2000cm^{-1} 处起始点所 在线为基准线
2#	25.8	25.0	
3#	37.0	34.0	

$[\text{BO}_3\text{F}]$ 基团的原因^[5]. 同时, 比较 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 的伸缩振动峰值, 随 LiF 含量的增大, 两者之间的峰值差相应减小(见表 2), 说明 B 由三角体向四面体变化. 图 6 是经晶化处理后的红外吸收图谱.

由文献 [6] 提供的数据和 Raman 光谱图可以看出在系统中存在着四硼酸盐和五硼酸盐基团, 这对讨论中提出的结构模型是一个很好的验证.

2) 核磁共振 (NMR)

为了进一步研究本系统中由于 F^- 离子的加入对 B 的配位数转化的影响, 我们对样品进行了 NMR 的研究, NMR 是指在电磁波的作用下, 原子核在外磁场中的磁能级之间发生共振跃迁现象. 早在 1958 年 Bray 对硼酸盐玻璃中 ^{11}B 的配位进行了系统的研究. 我们的 NMR 测试是在一台多核脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪(型号 SXP4-100)上于室温下进行. ^{11}B 的自由感应衰减信号经 50 次累加, 时间间隔为 10s. 所用标样 №18(s) 是由文献 [7] 作者之一肖绍展提供的. 测得的玻璃谱如图 7 所示. 如同文献 [8] 所讨论过的那样, 中心峰下的面积与一标准相比较, 即可得出处于四面体配位的 B 原子数量 N_a . 本研究中将 №18(s) 玻璃用作标准. 计算结果列于表 3. 值得注意的是, $\text{LiF-LiCl-B}_2\text{O}_3$ 系统玻璃样品所得的 NMR 波谱均比标样 №18(s) 的频带要宽, 这可能是由于本系统中 B 的含量有较大的差异引起的结果, 且使本系统中 B 的四面体发生了较大的畸变.

表 3 化学组成及试验值 N_a

样 品	mol% LiF	mol% LiCl	mol% B_2O_3	N_a	
LFB-75II	47.2		52.8	0.423	0.447(F/B)
LFB-80II	40.2		59.9	0.369	0.340(F/B)
1#	22.6	20.8	56.6	0.51	0.200(F/B) +0.184(Cl/B)
2#	19.5	17.9	62.6	0.45	0.156(F/B) +0.143(Cl/B)
3#	16.1	14.8	69.1	0.36	0.116(F/B) +0.107(Cl/B)

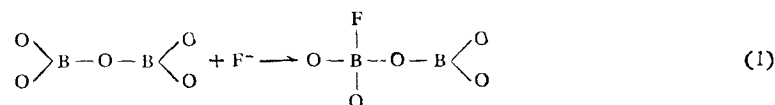
三、讨 论

1. F^- 离子对玻璃结构的影响

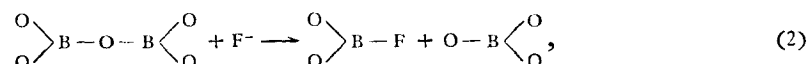
由表 3 可以看出, 本系统中四配位的 B 的含量较高, 同时, 由于未向系统中引入游离

氧,网络结构不能用 O/B 比来判断。考虑到 F⁻ 和 O²⁻ 离子具有相类似的结晶化学性质,且氟具有比氧更大的电负性。因此,我们认为 F⁻ 离子进入了网络形成 [BO₃F] 基团。

对表 3 中三个试样的红外光谱的研究很好地验证了 NMR 的分析结果。在 1330—1340 cm⁻¹ 之间出现了 [BO₃] 的伸缩振动吸收峰,在 670—675 cm⁻¹ 之间出现了 [BO₃] 的弯曲吸收峰,在 945—970 cm⁻¹ 之间出现了 [BO₄] 的伸缩振动吸收峰。从吸收峰的相对强度上观察得到的 [BO₃] 与 [BO₄] 之间的比例关系,同 NMR 实验结果是相符合的。不同于一般 Li₂O-B₂O₃ 系统红外吸收峰的是: 本系统在 1220 cm⁻¹ 处的 B—O—B 的伸缩振动^[9],随 B₂O₃ 含量的增加无明显的变化,由此可以断定,我们讨论的系统中氧总是以桥氧的形式存在,不随其成分的增加而变化。由于红外图谱与文献 [5] 的图谱具有相似性,因此,本系统中 F⁻ 离子进入网络的过程为



对照表中 N_a 定量分析的结果,若过程为



则发生的可能性很小,因为 F⁻ 离子以这种形式与网络作用,不会对四面体数量作出任何贡献。再者,非桥氧的出现与我们所测的密度试验结果是相抵触的。

F 的电负性比 O 大,离子半径相似。以 F 取代 O 形成 [BO₃F] 四面体,“B—F”键比“B—O”键要强。因此, [BO₃F] 的红外吸收峰具有向短波方向移动的可能性。红外图

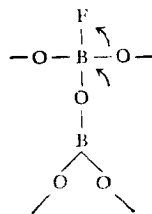


图 8

谱很好地验证了这一事实,且随 LiF 含量的增大,这种偏移越来越大。对三角体 B,则出现了完全相反的变化,从图 8 中极性键的电子偏移可以看出, [BO₃F] 四面体内中心的 B 离子使配位体 O 产生电极化,从而邻近的 B—O 键变弱,这就圆满地解释了实验现象。

2. LiCl 对玻璃结构的影响

为了考察 Cl⁻ 对玻璃结构的影响,我们对另外四个样品进行了 NMR 测试。样品的化学组成及试验值 N_a 列于表 4。

在保持 LiF 和 B₂O₃ 具有相同摩尔比的情况下,于样品 75III 和 80III 中加入少量 LiCl (见表 4)。如果 Cl⁻ 不与 [BO₃] 形成四面体,则样品 75II 与 75III 及样品 80II 与 80III 应具有相近的 N_a 值。实验结果否定了这一点。事实上,含 LiCl 的样品,其 N_a 值明显地增大。因此,可以认为玻璃结构中同样存在 [BO₃Cl] 基团。但这并不意味着 F⁻ 和 Cl⁻

对玻璃结构具有完全相同的作用。同时,由表 3 可以看出, Cl^- 离子对 B 的配位也有贡献,一个 Cl^- 离子周围可能有一个或几个硼氧三角体,起到松弛网络的作用。另外, Cl^- 离子也可存在于 B—O 网络较大的空隙中,以游离的方式存在。

从晶化处理后的红外图谱中,可以找到相应与 1345, 720 和 590 cm^{-1} 处 LiCl 晶体的红外吸收峰,且晶化样品有较强烈的吸湿性,这也可以说明有 LiCl 微晶区域存在,对 LiCl 以被解离状态存在也是一种验证。

表 4

样 品	mol%LiF	mol% LiCl	mol% B_2O_3	N_a	
75II	47.2		52.8	0.423	
75III	44.5	5.7	49.8	0.459	-0.447(F/B) +0.060(Cl/B)
80II	40.2		59.8	0.369	
80III	35.3	12.0	52.7	0.458	0.340(F/B) +0.114(Cl/B)

3. 主体网络结构

综合 1,2 两点的讨论,我们认为,尽管 Cl^- 可形成 $[\text{BO}_3\text{Cl}]$ 基团,但它以较弱的结合方式存在于网络中。因此,我们可以就 LiF- B_2O_3 进行探讨。

F^- 和 O^{2-} 离子具有相似的性质,但我们认为两者对网络作用有很大的区别。对 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系统,其 O/B 比决定了 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 之间的比例关系。实测标样的 $[\text{BO}_4]$ 最大值为 45%,再引入游离氧,将使 $[\text{BO}_4]$ 含量下降^[10]。对本系统,NMR 测试所得的 N_a 与 $\text{LiO}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系统存在明显不同。在本系统中, N_a 值随 LiF 含量的增加而增加,且比氧化物硼酸盐系统(具有相同的 B_2O_3 含量)的 N_a 值大得多。要使 N_a 数目协调, F^- 只能以前面(1)式的形式进入网络,而不应形成断桥氧。这样,本系统网络结构可想象为:在纯 B_2O_3 玻璃二维网络的基础上, F^- 离子在网络空隙中。值得注意的是:由于原料中带进的结晶水,可使少量的游离氧进入网络内。因此,网络基团可认为是少量的 $[\text{BO}_4]$ 四面体通过桥氧连接的,将由层状结构向三维空间伸展。因此,存在少量的 $[\text{BO}_4]$ 基团,而更多的是 $[\text{BO}_3\text{F}]$ 四面体基团。

以上讨论也可解释为: $[\text{BO}_3]$ 中加入 F^- 后, B 原子轨道由 sp^2 杂化, B 与 O 并不在

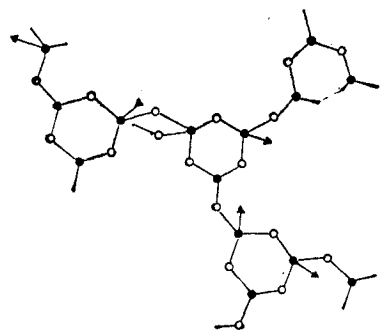


图 9

▲ 为 F^- ; ● 为 B^{3+} ; ○ 为 O^{2-}

同一平面内, B 与 O 的键角亦不同于 $[\text{BO}_4]$ 中的 B—O 键角. 所以, 网络将在上述讨论的结构上产生严重变形和更加混乱化. 不同于 $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系统. 本系统的 $[\text{BO}_3\text{F}]$ 四面体之间可以通过桥氧相互对接, 这是因为在 $N_a > 50\%$ 时, 这种结构是必然出现的.

综上所述, 我们可以得到氟氯硼盐酸玻璃结构网络示意图(见图 9). 为清晰起见, 图中未绘出 Cl^- 和 Li^+ .

4. 玻璃密度

图 1 表示玻璃密度随成分的变化曲线. 对纯硼玻璃, 理论密度为 1.34g/cm^3 . 在 B_2O_3 含量为 90% 时, 曲线起始点为 1.91g/cm^3 , 大于纯硼玻璃密度. 随 LiF 和 LiCl 含量的增加, 曲线有规律地上升. 这说明 LiF 和 LiCl 加入使结构的致密度升高, 这和我们结构的讨论具有一致性.

5. 电导率讨论

本系统的电导率 σ 为 $6.12 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (温度为 300°C). 在保持 B_2O_3 摩尔比相近的情形下, 比文献 [1] 中 $\text{Li}_2\text{O-LiCl-B}_2\text{O}_3-(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 系统的电导率小一个数量级. 这里, 有活化能的影响, 也有 Li^+ 离子浓度的影响. 在 $\text{Li}_2\text{O-LiCl-B}_2\text{O}_3$ 系统中, 随 Li_2O 含量的增加, 活化能急剧下降. 而在本系统中, 随 LiF 含量的增加, 活化能的减小不太明显. 结合我们所设想的结构模型, 这个现象可以解释为: 由于 F^- 离子进入网络, 玻璃的主体结构基团由硼氧三角体 $[\text{BO}_3]$ 向含有断桥氟的四面体基团转变. 结构上的这种变化, 使玻璃中的势场分布发生了较大的变化, 断桥氟处的势场将不同于各桥氧处的势场, 这种势场的畸变使得大量存在于 $[\text{BO}_3\text{F}]$ 基团周围的 Li^+ 离子所受的束缚力增大. 因此, 要使周围传导相的 Li^+ 离子发生迁移, 必须提供较大的能量. 另一方面, F^- 离子的引入相对于 $[\text{BO}_4]$ 来说, 它使网络结构松散, 但相对于 $[\text{BO}_3]$ 来说, 它使结构紧密. 因此, 当 F^- 离子进入网络时, 它对提高电导率的贡献是不明显的. 但随 LiF 含量的增加, Li^+ 离子浓度增大, 这对提高电导率有较大的贡献.

由前面讨论可知, Cl^- 离子存在方式: 一是在 $[\text{BO}_3\text{Cl}]$ 基团; 二是游离方式. 在本系统中, Li^+ 与 Cl^- 的相互作用弱于 Li^+ 与 F^- 的相互作用, 也弱于晶态 LiCl 中正负离子的相互作用. Cl^- 作为阴离子引入, 由于它具有较大的离子半径, 使玻璃网络松散. 因此, 随 LiCl 含量的增加, 离子电导率增大.

四、结 语

与 $\text{Li}_2\text{O-LiCl-B}_2\text{O}_3$ 系统相似, 本系统中, 随着 LiF 含量的增加, B 由三角体向四面体变化. 而且, F^- 离子进入网络, 使 $[\text{BO}_3]$ 三角体层状结构向三维空间延展, 形成含有 $[\text{BO}_3\text{F}]$ 基团的三维空间网络结构. F^- 离子以断桥氟形式伸向硼氧网络空隙中. 随 LiF 含量的增加, $[\text{BO}_3\text{F}]$ 基团增加. 这种结构可能对 Li^+ 离子的迁移起着一定的抑制作用, 另外, 就本文所讨论的样品来说, 随 LiF 和 LiCl 含量的同时增加, Cl^- 离子对降低 Li^+ 离子迁移活化能的作用也同时存在. 因此, 我们认为本系统中 Li^+ 和 Cl^- 离子对电导率的

贡献是主要的。

参 考 文 献

- [1] 黄熙怀、黄彭年, 硅酸盐学报, **11** (1983), 40.
- [2] 陈立泉, 物理学报, **32** (1983), 1376.
- [3] A. Levasseur, J. C. Brethous, J. M. Reau and P. Hagenmull, *Mat. Res. Bull.*, **14** (1979), 921.
- [4] P. J. Bray, *J. Non-cryst. Solids*, **49** (1982), 117.
- [5] 陈继健、徐劫劫等, 硅酸盐学报, **11** (1983), 55.
- [6] 黄彭年、金宜芬、黄熙怀, 物理学报, **33** (1984), 523.
- [7] 肖绍展、郭全中, 硅酸盐学报, **10** (1982), 177.
- [8] P. J. Bray and J. G. Okeefe, *Phys. Chem. Glasses*, **4** (1963), 37.
- [9] 友泽实、R. H. 多尔马斯, 玻璃与电磁波相互作用原理, 中国建工出版社, 北京, (1981), 73 页.
- [10] P. 贝尔塔、E. 贝尔塔, 玻璃物理化学导论, 中国建工出版社, 北京, (1983), 137—161 页.

A STUDY ON STRUCTURE OF AMORPHOUS FAST IONIC CONDUCTOR IN SYSTEM LiF-LiCl-B₂O₃

CUI WAN-QIU ZHANG JIAN YUAN PING

WANG GUO-MEI YUN HUI-SHUN

(Wuhan Institute of Building Materials)

ABSTRACT

The structure and ionic conduction of glasses in system LiF-LiCl-B₂O₃, especially the role of F⁻ ion in network of glasses and the influence of F⁻, Cl⁻, Li⁺ ions on conductivity have been studied by B-NMR and infrared spectra.

For glasses in system LiF-LiCl-B₂O₃, the boron changes from triangular [BO₃] to tetrahedron [BO₃F] configuration with increasing LiF content, and F⁻ ion participates in network formation. Therefore the network of glasses expands layer into space, and the glasses form three-dimensional network structure containing [BO₃F] unit. The Cl⁻ ion exists in network in a state separated from network and plays the role of loosening network, so that it is effective for conductivity. The Li⁺ ion is the conductive phase, it gives the major contribution to conductivity. The ionic conductivity of glasses in this system increases with increasing LiF and LiCl content, and is $6.12 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 300°C.