

$\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 系统非晶材料电学 性质与磁共振研究

崔万秋 阮立坚

(武汉工业大学)

1986年4月24日收到

提 要

本文对 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 系统非晶态中的几组试样进行了电导率、核磁共振及顺磁共振测试。实验分析表明非晶态的 $\log(\sigma T)-1/T$ 曲线都是由两个直线段构成。电导率在转变温度以后的“晶化前期”异常增大,这归因于该阶段非晶态结构有序化程度增加所致,利用 ESR 实验结果对非晶态进行钒离子价态分析表明,该系统非晶态中钒离子仅以 V^{4+} 和 V^{3+} 状态存在。固定 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_5$ 摩尔比,当 Li_2O 含量增加时,试样 $^7\text{Li-NMR}$ 线宽不断窄化, V^{4+} -ESR 线宽也不断变窄,这说明非晶材料离子电导不断增加而电子电导不断下降。总电导率开始随 Li_2O 含量增加而减小,但 Li_2O 含量增到 30mol% 以后电导率反而增大。文中从结构角度探讨了该非晶态材料的电导机理。

一、引 言

近几年来,随着能源的利用和新材料的开拓,非晶态导电材料日益受到人们的重视。目前,锂离子非晶态导电材料正得到广泛研究,例如对高电导率的锂硼酸盐非晶态快离子导体结构与性能进行了全面深入的研究。但是人们的研究很少涉及含过渡金属氧化物 V_2O_5 体系非晶态的离子电导性。

对于 $\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 系统非晶态材料,更早一些时候 Schmid^[1] 和 Linsley^[2] 等人进行了电子电导等方面研究。Bray^[3] 和 France^[4] 等人对磷钒酸盐非晶态进行了 $^{51}\text{V-NMR}$ 测试分析,认为钒是以 $[\text{VO}_5]$ 三角双锥配位形式与 $[\text{PO}_4]$ 配位体共同构成网络结构。Harper^[5] 和 Livade^[6] 等人对磷钒酸盐非晶材料进行了 ESR 研究,表明磷钒酸盐非晶材料中钒离子仅以 V^{4+} 及 V^{3+} 状态存在。但迄今为止,针对含有离子键氧化物 Li_2O 的磷钒酸盐非晶态,探讨其电导性与结构性能的变化关系,尚未见报道。

我们选择 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 三元系统非晶态材料,研究其电导率及其内部载流子迁移性质,这对寻求导电性能优异的非晶态材料如快离子导体、固体电池的阴极材料等,具有一定的理论和实际意义。关于该系统非晶态材料的密度和差热分析,以及 IR 和 Raman 光谱研究另文予以报道^[7]。本文着重研究 Li_2O 含量对非晶态电导率的影响,利用 ESR 和 NMR 实验结果分析非晶态结构中电子和离子迁移特性,探讨该非晶态材料的电子电导和离子电导相互关系及电导机理。

二、实 验

1. 试样制备

采用分析纯 Li_2CO_3 (99%), V_2O_5 (99%) 及 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (99.5%) 为原料. 将原料按摩尔比称量, 放入玛瑙研钵中研细混匀, 装入铂坩埚中, 然后放于硅碳棒电炉中熔融, 在 1015°C 保温一小时, 取出熔体倒在紫铜板上加铜块快速压制冷却, 便得到试样. 试样为黑色固体, 有显著的玻璃外貌. X 射线衍射分析表明所得材料是理想的非晶态(图 1). 文中选取如表 1 所示各组分试样进行一系列研究.

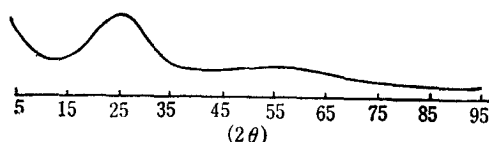


图 1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 非晶态材料的 X 射线衍射图

表 1 试样成分表

成分 \ 编号	A_0	A_1	A_2	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4	C_1	C_3	C_4
Li_2O (mol%)	0	10	20	0	10	20	30	40	20	30	40
P_2O_5 (mol%)	20	18	16	33.3	30	26.7	23.3	20	40	35	30
V_2O_5 (mol%)	80	72	64	66.7	60	53.3	46.7	40	40	35	30

2. 电导测试

将所制得样品磨成极细的粉末, 在 $3\text{t}/\text{cm}^2$ 的压力下制成直径 12mm 厚 2mm 圆片形试样. 用真空镀膜法在试样表面喷镀金膜以尽量减小测量时的接触误差. 试样放在专用测量夹具上置于管式铂丝电炉中, 用 DA-091 型电子温度控制仪进行温度控制. 电导测量采用交流电桥法. 用 UD9 型选频电平表作电桥的平衡指示器, 使用 XFD-7A 型信号发生器提供 200kHz 的固定检测频率, 利用 CD6 型交流导纳电桥测量试样的总电导率.

3. ESR 测试

将粉末试样装入石英玻璃管以便在微波共振腔形成线样品. 使用 E-109 型 x 波段 ESR 波谱仪进行测试. 扫描范围为 4kG, 时间常数为 0.128s, 场位置为 3240G, 调制频率为 100kHz. 并在给定温度下测量试样的 ESR 参数与 ESR 波谱.

4. NMR 测试

将待测粉末试样放入专用玻璃管中, 封口, 使用 Sxp4-100 型脉冲核磁共振仪进行

^7Li -NMR 测试,测试条件为: ^7Li 共振频率为 $35.05\mu\text{Hz}$, 场强为 21.14kG , 触发为 500ns , 射频脉冲为 $4\mu\text{s}$, 谱宽为 $2\mu\text{s}$ (250kHz), 累加次数为 400 次. 试样在 $294\text{--}410\text{K}$ 范围内进行了 NMR 线宽的测定.

三、实验结果分析

1. 锂磷钒氧化物非晶材料的总电导率

为了研究 Li_2O 含量对非晶态材料电导率的影响关系,我们选取前面所列的 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_5$ 摩尔比一定的几组试样,分别进行了电导率测量. 实验为消除表面接触电阻引起的误差,利用文献 [8] 中的外延法对所测数值进行修正,可得出试样的真实电导率. 我们修正后的磷钒氧化物二元系统试样电导率与文献 [9] 报道的基本一致. 在该锂磷钒氧化物三元系统非晶材料中,离子导电性材料 (Li_2O 含量达到 $40\text{mol}\%$) 的电导率为 $\sigma_{200^\circ\text{C}} = 2.14 \times 10^{-3}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\sigma_{300^\circ\text{C}} = 1.72 \times 10^{-3}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\sigma_{345^\circ\text{C}} = 2.04 \times 10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; 当非晶态同时具有离子、电子传导时,其中试样电导率最高达到 $\sigma_{200^\circ\text{C}} = 1.03 \times 10^{-3}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\sigma_{300^\circ\text{C}} = 1.17 \times 10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\sigma_{345^\circ\text{C}} = 3 \times 10^{-1}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

试样电导率 σ 与温度 T 的关系符合阿累尼乌斯公式

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right).$$

其中 σ 为样品的总电导率, σ_0 为幂前因子, T 为绝对温度, E 为电导激活能, k 为玻耳兹曼因子. 以 $\log(\sigma T)$ 对 $10^3/T$ 作图. 所得曲线示于图 2 和图 3 中. 试样 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_5$ 摩尔比为定值时,电导率随 Li_2O 含量及温度的变化关系如图 4 和图 5 所示.

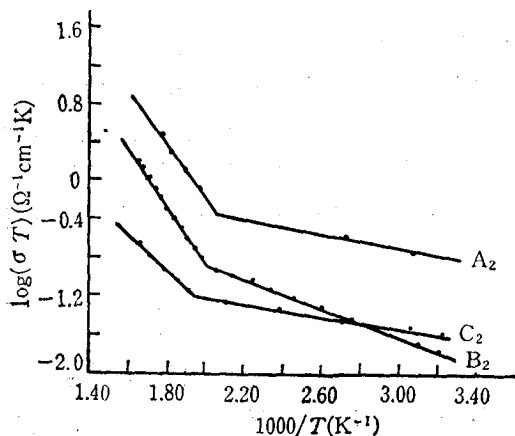


图 2 电导率 σ 与温度 T 的关系
 $20\text{Li}_2\text{O}(80-x)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{V}_2\text{O}_5$ 试样

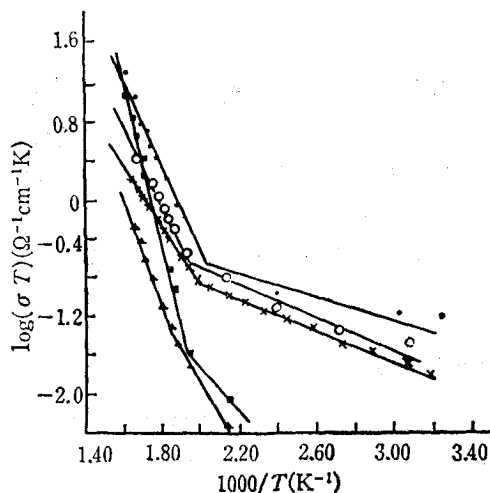


图 3 B 系列试样电导率 σ 与温度 T 的关系
● 为试样 B_0 ; ○ 为试样 B_1 ; × 为试样 B_2 ;
▲ 为试样 B_3 ; ■ 为试样 B_4

根据图 3 可计算出 B 系列试样低温直线段和高温直线段的电导表观激活能 E_1 与

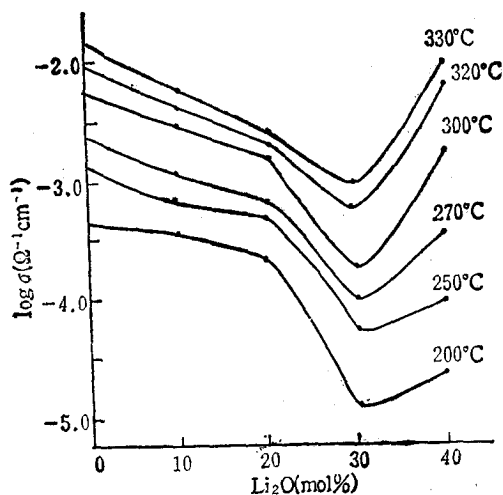


图4 B系列试样电导率 σ 与 Li_2O 含量和温度的关系

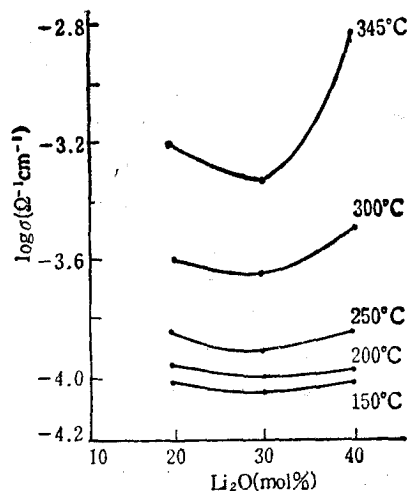


图5 C系列试样电导率 σ 与 Li_2O 含量和温度的关系

E_1 , 分别列于表2中.

表2 由 $\log(\sigma T) - 10^3/T$ 曲线得出的B系列试样的表观电导激活能

试 样	低温直线段 $E_1(\text{eV})$	高温直线段 $E_2(\text{eV})$
B_0	0.12	0.91
B_1	0.18	0.76
B_2	0.15	0.62
B_3	0.66	0.98
B_4	0.43	1.77

2. ESR 实验结果分析

锂磷钒氧化物非晶态的 ESR 谱线形状非常对称, 线型均为 Lorentz 型. g 因子为 1.960 ± 0.002 , 且不随组分和温度变化. 所有试样的 ESR 波谱线均无精细结构出现, 为一宽线峰. 这与人研究 $\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 二元系统玻璃时得到的谱线形状类似^[3]. 另外, ESR 谱线的形状非常对称也证明该非晶态中钒仅存在 V^{4+} 与 V^{5+} 两种离子状态^[5].

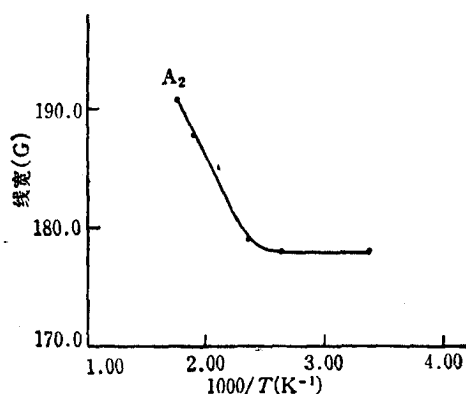
ESR 波谱线宽取决于 V^{4+} 的寿命. 未配对 $3d^1$ 电子并非总处于单一的 ^{51}V 核上, 而是从一个核到另一个核运动. $3d^1$ 电子固定于一个 ^{51}V 核的时间, 即 V^{4+} 离子寿命愈短, 电子的跃迁频率愈大, ESR 效应将给出一个较宽的谱线. 由表3可知, 随 Li_2O 含量增加, A, B 系列试样 ESR 线宽均下降, 而且对 B 系列试样, 当 Li_2O 含量为 30—40 mol% 时, 线宽显著减小, 且趋向于稳定值. 这说明 Li_2O 的引入, 导致非晶态网络结构畸变松散, 锂离子与电子相互作用逐渐增大, 电子跃迁频率下降, 电子电导率下降. 当 Li_2O 增加到一定值后 (39—40 mol%), 这时非晶态电子迁移较难, 电子电导已经降到了一定程度.

表 3 A, B 系列试样 ESR 参数 ($T = 423\text{K}$)

试样 参数	A ₀	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄
线型	Lorentz	Lorentz	Lorentz	Lorentz	Lorentz	Lorentz	Lorentz
g	1.958	1.962	1.959	1.958	1.959	1.961	1.960
线宽 (G)	275.7	212.7	178.6	225.0	190.6	150.4	149.6
n_4/n_3	0.062	0.057	0.047	0.126	0.124	0.072	0.064

$$* n_4/n_3 = [V^{4+}]/[V^{3+}]$$

图 6 表示试样 A₂ ESR 线宽与温度的关系。由图 6 可看出,在室温至 150℃ 范围内线宽几乎保持不变,但当温度升到 200—290℃ 时,ESR 线宽增加迅速,由文献[7]的差热分析知线宽即在非晶态转变温度附近迅速增加。这是由于非晶态在转变温度附近有序化程度开始增加,来自 V⁴⁺ 到 V³⁺ 离子的未配对 3d¹ 电子的跃迁频率增加。

图 6 试样 A₂ ESR 线宽与温度的关系

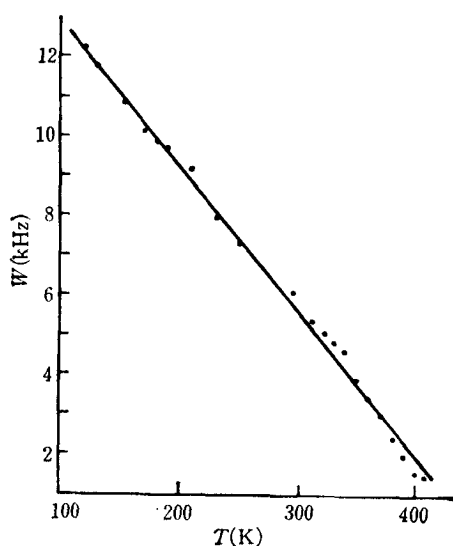
3. 非晶态 ⁷Li-NMR 实验结果分析

为了探讨该系统非晶态中锂离子的迁移行为及其对非晶态离子电导的影响。对试样 A₂ 在 294—410K 范围内进行了 ⁷Li-NMR 线宽的测定。根据 Hendrickson 和 Bray^[10] 的运动变窄唯象方程的简式

$$\ln\left(\frac{1}{W} - \frac{1}{A}\right) = \frac{-\Delta}{kT} - \ln\left(\frac{1}{B} - \frac{1}{A}\right).$$

其中 A 是刚性晶格线宽, B 是激活离子对线宽的贡献, W 是绝对温度 T 处测量的线宽, Δ 是激活能, k 是玻耳兹曼常数。

我们将测得的数据进行处理,以 $W(\text{kHz})$ 对 $T(\text{K})$ 作图,如图 7 所示。由图 7 可知,试样 A₂ 的 ⁷Li-NMR 线宽随温度的升高不断窄化,这是因为温度升高,锂离子扩散运动增强,使离子的核间的偶极-偶极相互作用减弱,因此 NMR 线宽窄化。这说明锂离子在非晶态中是可运动的,它参与了非晶态的电导。此外从图中还可看出,线宽随温度变化曲线上未出现迅速窄化区,室温 (294K) 线宽仍为 6.04kHz,据文献[11]报道的快

图7 A_2 试样 ^7Li -NMR 线宽与温度的关系

离子导体材料筛选依据可知, 该试样 A_2 在294—410K 范围内并非快离子导体。

据 $\ln\left(\frac{1}{W} - \frac{1}{A}\right)$ 对 $1/T$ 作图 (330—410 K) 可得到试样 A_2 锂离子电导激活能 $\Delta = 0.259\text{eV}$, 而由 $\log \sigma T - 10^3/T$ 曲线得到同温度范围试样 A_2 的总电导激活能为 $E_{\Sigma} = 0.084\text{eV}$ 。由此可知, 试样 A_2 离子运动电导激活能比同温度范围的非晶态电导总激活能约大三倍。所以该试样是离子、电子混合导体。

为了解不同浓度锂离子在非晶态中的运动规律, 现分析 Li_2O 含量对 ^7Li -NMR 线宽的影响。如表4所示, 列出了同一温度 (293K) 下, A、B 系列样品的线宽。由表4可知, 随 Li_2O 含量增加, A、B 系列试样线宽不断窄化。这说明, 非晶态中锂离子运动不断加快, 离子电导随 Li_2O 的加入不断增加。

表4 A、B 系列试样 ^7Li -NMR 线宽 (293K)

试 样	A_1	A_2	B_1	B_2	B_3	B_4
线宽 (kHz)	6.17	6.04	7.83	7.08	6.25	6.21

四、讨 论

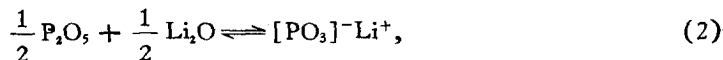
1. 非晶态中钒离子价态分析

根据 ESR 分析结果(如表3)可知, 在锂磷钒氧化物非晶态中, 随着 Li_2O 含量的增加, n_i/n_v 值不断下降, 即非晶态中 V^{4+} 离子浓度下降。 V^{4+} 离子是试样熔制过程中由 V^{5+} 离子还原而来的, 这种还原关系受到 Li_2O 含量的影响。根据玻璃中氧化还原平衡与玻璃碱度的关系, 可以解释这种规律性。

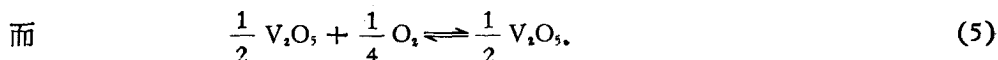
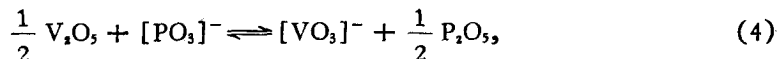
对于该三元系统非晶态熔制过程, 可写出如下电离方程式:



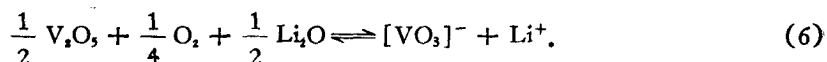
此方程式说明, 非晶态中离子是由两个四面体之间桥氧的断裂而形成的。如果将碱金属氧化物 Li_2O 加入到 P_2O_5 中去, 将产生如下反应:



将 V_2O_5 溶解在熔融的锂磷氧化物非晶态中



综合 (2)–(5) 式, 最后可得到如下平衡:



由 (6) 式知, 随 Li_2O 含量增加, 反应平衡向右移动, 将有更多的 $[\text{VO}_3]^-$ 形成, 即将有更多的 V^{3+} 形成。因此 $n_4/n_5 = [\text{V}^{4+}]/[\text{V}^{3+}]$ 值随 Li_2O 含量的增加而减小。

此外, 同组分试样的 n_4/n_5 值也随温度而变化。图 8 示出了 A 系列试样 n_4/n_5 与温度的关系。可看出试样 A_2 在转变温度附近 n_4/n_5 值不出现突变。这是因为在同一组分试样中, V^{4+} 离子减小, V^{3+} 离子增加与非晶态内部结构变化无关, 只与温度变化有关。温度升高, V^{4+} 离子中 $3d^1$ 电子受热激活, 跃迁脱离 V^{4+} 离子的束缚, 使统计上 V^{4+} 离子浓度相对减小, V^{3+} 离子浓度相对增大, 同时激活跃迁电子增多, 电子电导也随温度上升而增强。

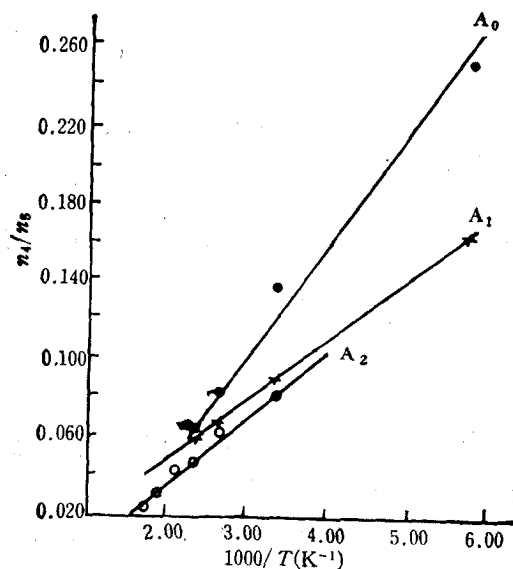


图 8 A 系列试样 n_4/n_5 与温度的关系

2. “晶化前期”电导率异常增大的机理探讨

为了弄清图 2 和图 3 中 $\log(\sigma T)-10^3/T$ 曲线在非晶态转变温度 T_g ^[7] 前后出现转折的原因,我们选取试样 A_2 进行了该温度范围的高温 X 射线衍射分析和电子显微镜观察。

由试样 A_2 的差热分析^[7]可知,其 $T_g = 240^\circ\text{C}$, 第一析晶放热峰 $T_{c_1} = 335^\circ\text{C}$, 而 $\log(\sigma T)-10^3/T$ 曲线上转折点温度约为 220°C 。所以我们选取 200°C , 220°C , 240°C , 300°C , 345°C 等温度点进行 X 射线衍射分析。分析表明在 T_g 附近至 T_{c_1} 之间无晶相析出,而在 T_{c_1} 后出现几个很弱的析晶峰,主要峰 d 值为 3.295, 3.047, 2.945, 检索知为 V_6O_{11} 晶体,这说明刚刚析出微小晶体。

扫描电子显微镜观察表明,试样 A_2 在各温度处理后均不出现分相,而在 T_{c_1} 以上热处理可观察到析出的微小晶体。综合高温 X 射线及扫描电子显微镜观察可知,该系统非晶态在 $T_g-T_{c_1}$ 之间不出现析晶和分相现象,但超过 T_{c_1} 温度后析出微小晶体。

上述实验结果表明,在 T_g 与 T_{c_1} 之间,即在非晶态开始析晶之前,非晶态内部不断进行着质点间排列构型上的调整,逐步形成在化学组成及几何构型上接近 V_6O_{11} 初晶相的微区,内部结构有序化程度增高,从而为 V_6O_{11} 析晶准备了组成和结构条件。所以,当温度高于 T_{c_1} 时, V_6O_{11} 晶相就开始析出了。陈立泉等人^[12]在研究锂离子快离子导体时曾提出的“晶化前期”的概念,我们认为对解释该锂磷钒氧化物非晶态混合导体的电导有参考价值。我们也把此 $T_g-T_{c_1}$ 之间的温度范围称为“晶化前期”。由于这时期内部结构有序化增高,所以结构对电子跃迁的散射作用减小,这样,来自 V^{4+} 到 V^{5+} 的未配对 3d 电子的跃迁频率增加,有效电子迁移增加,这可以从 T_g 附近 ESR 谱线线宽迅速增加来证实(如图 6)。所以,电子运动迅速加快,电子电导呈反常增加。由图 8 可知, T_g 附近 n_i/n_s 值并无突变,所以 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 量不影响此转折现象中的电子电导。对离子电导而言,随有序化程度增加,网络中一部分非桥氧由于趋向于 V_6O_{11} 初晶相的聚集而减弱了对可运动锂离子的束缚,同时,网络中近程有序化程度的增加,有序部分体积收缩,结构也趋向松散,锂离子在行程上所受散射作用减小,这样离子运动更快更易,离子电导也呈反常增加。 $\log(\sigma T)-10^3/T$ 曲线的低温直线段求得的 E_1 是载流子电导的表观激活能,而转折点以上高温直线段求得的 E_2 , 可以认为是载流子电导的表观激活能与非晶材料内部结构有序化所需的表观激活能之和构成的。因此有 $E_2 > E_1$ (见表 2)。所以在“晶化前期”范围内总电导率呈反常增高。

3. 非晶态电导机理探讨

(1) 电子电导 根据 Mott-CFO 非晶态半导体电子定域态模型^[13,14], 我们可分析得知,磷钒氧化物非晶态网络结构的无序性构成了非晶态半导体电子的定域态,价带和导带的电子由钒离子的 3d 电子构成,并定域在其周围,在热激活和电场作用下产生半导体效应。

在钒氧配位体紧密相邻连接的情况下,电子从一个定域态跃迁到另一个定域态所越过的势垒较小,即定域态能带的带隙比较窄,电子的跳跃几率比较大,从而有较大的电子

电导率。当锂磷钒氧化物非晶态的 P_2O_5/V_2O_5 摩尔比一定时, $[PO_4]$ 基团对电子电导阻碍作用可认为基本不变, 因此, 非晶态的电子电导主要受 Li_2O 含量的影响。随 Li_2O 的引入, 改变了磷钒配位体网络的近程性质, 据密度测定分析可知^[7], P_2O_5/V_2O_5 摩尔比一定的几组非晶态, 随 Li_2O 含量的增加, V-V 平均间距随之增加, 从而使定域态之间的距离 R 增大; Li_2O 对非晶态网络的断裂松散作用, 锂离子与电子的库仑偶合作用, 又会使定域态之间的带隙增大。因此, 随 Li_2O 含量增加, 电子跃迁几率减小。其次, Li_2O 量增大, 对网络破坏加剧, 电子运动的散射作用增大, 有效电子跃迁减少。所以非晶态 ESR 谱线线宽随 Li_2O 量增加而减小(见表 3), 因此在 P_2O_5/V_2O_5 摩尔比一定时, 试样的电子电导随 Li_2O 含量增加而减小。

(2) 离子电导 在非晶态中存在许多网络空洞, 它们是由非桥氧以及网络形成体的双键氧围成的, 而网络修饰体锂离子可以被热激活为间隙离子, 并可再次被激发在间隙位置之间跃迁, 从而产生离子电导作用。

在锂磷钒氧化物非晶态中, 当 Li_2O 含量较低时, 锂离子由于半径小而主要处于网络空隙, 这样在断桥氧的吸引作用和较紧密网络的束缚作用下, 激活成活动的锂离子浓度低, 同时较紧密网络阻碍锂离子迁移, 因此, 锂离子电导很弱, 对非晶态电导率贡献较小。当 Li_2O 含量不断增加时, 激活而成的活动锂离子浓度增大, 此时, 由于锂离子增多, 其断网作用加剧, 锂离子不但填充网络空隙, 而且使网络空隙扩大而使结构趋向松散。这种含 $P=O$ 和 $V=O$ 双键氧较多且比较松散的网络空隙, 对锂离子迁移的阻碍作用减小, 因此随 Li_2O 含量增加, 非晶态 7Li -NMR 线宽逐渐减小(见表 4), 锂离子运动加快。它对非晶态总电导率的贡献不断增大。

图 4 和图 5 显示了 Li_2O 含量及温度对非晶态总电导率的影响。 Li_2O 含量小于 30 mol% 的试样, 随 Li_2O 含量增加, 总电导率逐渐减小, 当温度由 200℃ 逐渐升到 330℃ 时, 各试样的电导率都逐渐增大, 但增加幅度较小且趋势相似。而 Li_2O 含量为 30—40 mol% 的试样, 随 Li_2O 含量增加电导率反而增大, 并且当温度由 200℃ 逐渐升高到 330℃, 其电导率相对 Li_2O 含量少的试样显著增大。综上所述, 我们认为, 在 P_2O_5/V_2O_5 摩尔比一定的锂磷钒氧化物非晶态中, 当 Li_2O 含量较少时, 非晶态总电导率以电子电导贡献为主, 离子电导贡献较小, 电子电导率随 Li_2O 含量增加而减小, 使非晶态总电导率也逐渐减小。当 Li_2O 含量达到 30—40mol% 时, 非晶态内部结构变化使电子电导减小到一定限度, 总电导率以离子电导贡献为主, 随 Li_2O 含量增加, 离子电导率增大, 非晶态总电导率也随之增大。因此, 非晶态总电导率开始时随 Li_2O 量增加而减小, 而 Li_2O 含量达到 30—40mol% 时, 电导率反而增大。

当温度升高时, 非晶态网络结构膨胀扩大, 并在“晶化前期”趋向有序化。温度升高, 一方面使电子迁移能量增大, 但另一方面会使定域态之间的距离 R 增大, 电子跃迁势垒也增大, 因此, P_2O_5/V_2O_5 摩尔比一定的非晶态在 Li_2O 含量较少时, 总电导率随温度增加较少。此外, 温度升高, 锂离子迁移能量增大, “晶化前期”非晶态网络结构有利于锂离子迁移。所以在高温阶段锂离子电导随温度上升迅速增强, 从而 Li_2O 含量为 30—40mol% 的非晶态的总电导率随温度升高而显著增大。

参 考 文 献

- [1] A. P. Schmid, *J. Appl. Phys.*, **39**(1968), 3140.
- [2] G. S. Linsley, A. E. Owen and F. M. Hayote, *J. Non-Crys. Solids*, **4**(1970), 208.
- [3] P. J. Bray and F. R. Lonsberger, *J. Chem. Phys.*, **53**(1970), 2757.
- [4] P. W. France and H. O. Hooper, *J. Phys. Chem. Solids*, **31**(1970), 1307.
- [5] H. Harper and P. W. McNillan, *Phys. Chem. Glasses*, **15**(1974), 148.
- [6] J. Livade, Nghakhi C. R'kha, D. Ballutavd, M. Michavd, *J. Non-Crys. Solids*, **46**(1981), 247.
- [7] 崔万秋、阮立坚, $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 系统非晶态的形成及结构研究, 待发表.
- [8] 苏昉、陈立泉, 物理学报, **32**(1983), 1376.
- [9] G. N. Grveaves, *J. Non-Crys. Solids*, **11**(1973), 427.
- [10] J. B. Herdrickson and P. J. Bray, *J. Chem. Phys.*, **61**(1974), 2754.
- [11] 王刚、李子荣, 物理, **10**(1981), 461.
- [12] 陈立泉、王连忠、车广灿、王刚, 物理学报, **32**(1983), 1177.
- [13] N. F. Mott, *Adv. in Physics*, **16**(1967), 49.
- [14] M. H. Cohen, H. Fritzsche and S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.*, **22**(1969), 1065.

STUDY ON THE ELECTRICAL PROPERTIES AND MAGNETIC RESONANCE OF NONCRYSTALLINE MATERIALS IN THE $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ SYSTEM

CHUI WAN-QIU RUAN LI-JIAN

(Wuhan University of Technology)

ABSTRACT

The conductivity, NMR and ESR spectra of the specimens in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ system are measured. Conductivity measurements on these materials reveal a sharp break in the slope of the curve of log conductivity vs reciprocal temperature in the vicinity of transformation temperature. And the conductivity shows abnormal increase during pre-crystallization process above the break point, this is caused by the increase of degree of ordering during that process. Valency state analysis of vanadium ions by ESR show that only V^{4+} and V^{5+} ions exist in these materials. When $\text{P}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_5$ mole ratio is fixed, the ^7Li -NMR and V^{4+} -ESR line width narrow down continuously with increasing lithia content, this indicates that ionic conductivity increases and electronic conductivity decreases continuously in these materials. At first, conductivity decreases with the increase of lithia content, but it increases when lithia content exceeds 30 mol%. The conduction mechanism of these materials was also discussed.