

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系统非晶态离子 导体的结构与电学性能

崔万秋 陈丹平 陈 岩 孙文华

(武汉工业大学)

1986 年 10 月 22 日收到;1988 年 2 月 8 日收到修改稿

本文采用红外吸收光谱法、X 射线散射法和 EXAFS 方法研究了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系统非晶态离子导体的结构,认为 Nb^{5+} 在非晶结构网络中主要是以 $[\text{NbO}_6]$ 形式存在. 非晶结构随 Nb_2O_5 含量的多少而变化. 低 Nb_2O_5 含量时, $[\text{NbO}_6]$ 相互间以边相连,并与 $[\text{SiO}_4]$ 组成多元环后,形成非晶网络结构. 高 Nb_2O_5 含量时,非晶网络结构主要是以角顶相连的 $[\text{NbO}_6]$ 所组成. 根据电导测试结果,讨论了结构与电学性能的关系,认为 Li_2O 含量在 0.45 左右, Nb_2O_5 含量在 0.3 左右组成的非晶材料有最高的电导率.

一、引 言

含 Nb_2O_5 非晶态材料具有优异的光学性能、电学性能和化学稳定性. 特别在 Nassau 等人发现室温下非晶态 LiNbO_3 的电导率比晶态 LiNbO_3 高 10^{20} 倍之后^[1], 很多学者研究了含 Nb_2O_5 非晶态材料的结构与电学性能.

Jazouli 研究了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 系统非晶材料的电学性能及 Raman 光谱,认为 $[\text{NbO}_6]$ 同磷酸根以顶角相连会降低结构中的非桥氧数,并且 $[\text{NbO}_6]$ 的几何尺寸大于 $[\text{PO}_4]$, 因而认为含 Nb_2O_5 和 Li_2O 都高的非晶材料有最佳的电导率^[2]. Tatsumisago 等人系统地研究了 $\text{Li}_2\text{O}-(\text{RO})-\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{R} = \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Ca}$) 非晶材料的结构与电学性能,认为以顶角相连的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体组成了 LiNbO_3 非晶的网络结构,掺入碱土金属后,非晶网络中就会出现部分以边相连的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体^[3]. Yasui 等人用径向分布函数研究了 $\text{Li}(\text{Nb}_{0.8}\text{P}_{0.2})\text{O}_3$ 非晶材料的结构,结果表明 $\text{Li}(\text{Nb}_{0.8}\text{P}_{0.2})\text{O}_3$ 非晶材料具有钛铁矿结构和烧绿石结构的混合网络,而烧绿石结构是开放式结构,有利于 Li^+ 离子传导^[4]. 由于含 Nb_2O_5 非晶材料近几年才受到人们重视,所以对 Nb_2O_5 在非晶结构中的作用,结构与电学性能间的关系,还有许多课题有待于进一步研究. 本文采用了红外光谱法、X 射线散射法和扩展 X 射线吸收谱精细结构 (EXAFS) 方法研究了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系统非晶态的结构,并结合电导率的数据,分析了结构与电学性能的关系.

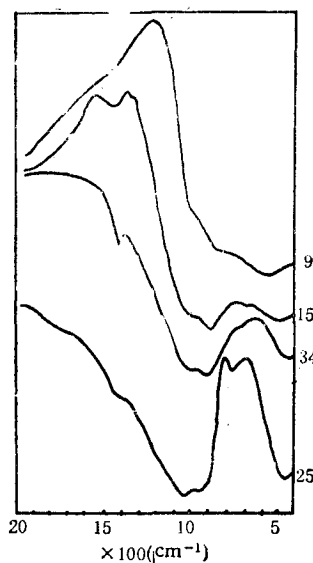
二、试样制备

用 99.5% 的 Nb_2O_5 与分析纯的 Li_2CO_3 和 SiO_2 按预定配方配成 15—20g 的混合

料,用玛瑙研钵研细混匀后装入铂金坩埚中,在高温炉内升温至 1400°C ,并保温 1h。最后将熔好的熔液从炉中迅速取出,倒在紫铜板上,同时用另一块铜板用力往下压,以加速冷却。这样可得到厚为 0.2—2mm,略带黄色的透明非晶样品块。其中 5 个试样的组成见表 1。

表 1 试样的组成 (mol%)

组 成 样 品	Li_2O	Nb_2O_5	SiO_2
9	40	40	20
15	40	20	40
34	40	10	50
51	45	25	30
25	40		60

图 1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系统非晶态试样的红外吸收光谱

三、红外光谱实验

把碾成细粉的非晶态样品同参比样本 KBr 按 $\text{KBr}:\text{样品} = 100:1$ 的配比混好后压成圆片,采用民主德国蔡氏公司产品 SPECORD75IR 谱仪进行测试。

图 1 为四个样品的红外吸收光谱。波数为 $900-820\text{cm}^{-1}$ 的谱带代表以边相连的 $[\text{NbO}_6]$ 反对称伸缩振动^[3,5]。随着 Nb_2O_5 含量的增加,这一吸收峰强先是增加然后减弱,并朝低波数方向移动。 $540-600\text{cm}^{-1}$ 的谱带代表以角相连的 $[\text{NbO}_6]$ 反对称弯曲振动^[3,5]。在低 Nb_2O_5 含量时,未出现此峰,随着 Nb_2O_5 含量增加,峰强增加,频率向高波数移动。以上说明,在本系统非晶态样品中, Nb^{5+} 离子是以 $[\text{NbO}_6]$ 八面体形式存在。在低 Nb_2O_5 含量时, $[\text{NbO}_6]$ 八面体相互间以边相连,而在高 Nb_2O_5 含量时, $[\text{NbO}_6]$ 八面体主要是以顶角相连。

1030cm^{-1} 左右的谱带为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 反对称伸缩振动的特征峰^[5]。在各试样中,都存在这一谱带,说明各试样结构中, Si^{4+} 仍以四配位形式存在,由 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 连成多元环。样品中的 Li^+ 离子迁移到样品表面,吸附空气中的水和二氧化碳,形成 CO_3^{2-} 根,从而在光谱上出现 1425cm^{-1} 的谱带^[5]。这从另一侧面反映了 Li^+ 离子的活性。从图 1 中看出,当刚开始用 Nb_2O_5 代替 SiO_2 时,此谱带是加强的,以后又消失掉。这是因为 Nb^{5+}

的聚氧作用,减少了样品中的断桥氧,提高了 Li^+ 离子的活性,但 Nb_2O_5 含量过高时,降低了样品中 Li^+ 离子的摩尔分数,同时大量的以角相连的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体需要 Li^+ 离子作电荷补偿,导致 1425cm^{-1} 的谱带消失。

四、X 射线散射实验

把非晶样品磨成细粉,然后在试样架上压成 $16 \times 14 \times 2.8\text{mm}$ 的方块。以反对称法将试样架安装在日本理学 D/max-III A 型衍射仪上。采用 Cu 靶,管压 40kV,管流 50 mA。用石墨单色器对衍射束单色化。以定点计数法收集数据。在 $2\theta \leq 80^\circ$ 时,扫描步长为 0.5° ; $2\theta > 80^\circ$ 时,扫描步长为 1.0° 。每点累计强度大于 10^4 计数,扫描范围为 $2^\circ-150^\circ$,同时测定空气散射强度。

数据处理是按通常的方法^[6],首先扣除空气散射及其它寄生散射,然后进行偏振修正。把相对强度的数据换算成以电子单位表示的数据(标准化,见图 2),再计算干涉函数(见图 3)和约化径向分布函数 $G(r)$ 。最后计算出原子的双体相关函数 $g(r)$ (图 4)和径向分布函数 $RDF(r)$ (图 5)。由 $g(r)$ 图上可以得到原子间距,而从 $RDF(r)$ 图上可以得到 Nb^{5+} 离子的最近邻配位数。上述数据处理过程是采用自编程序,在 APPLE-II 型微机上完成的。

我们知道 $g(r)$ 是全双体相关函数,是若干偏双体相干函数 $g_{ij}(r)$ 叠加的结果。 $RDF(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ 是全径向分布函数,也是各偏径向分布函数 $4\pi r^2 \rho_{ij}(r)$ 叠加的结果^[6]。

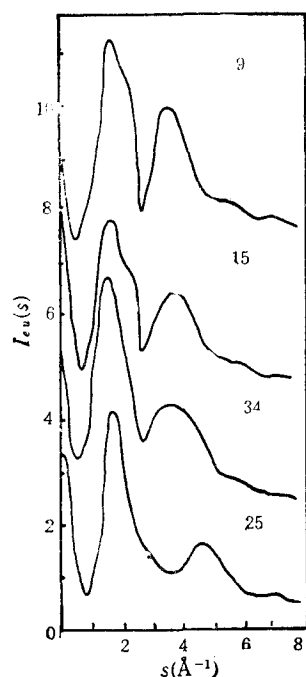


图 2 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 非晶态衍射强度曲线

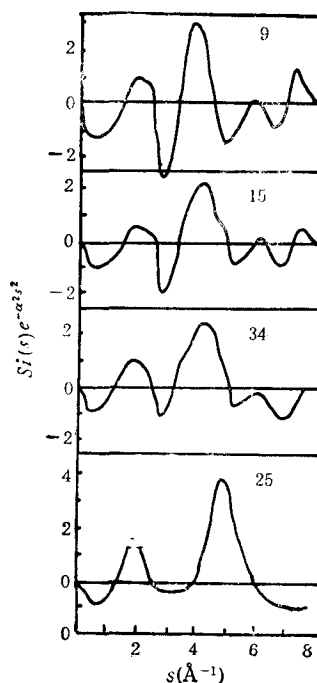


图 3 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 非晶态 $\text{Si}(s)$ 曲线 $\alpha = 0.01$

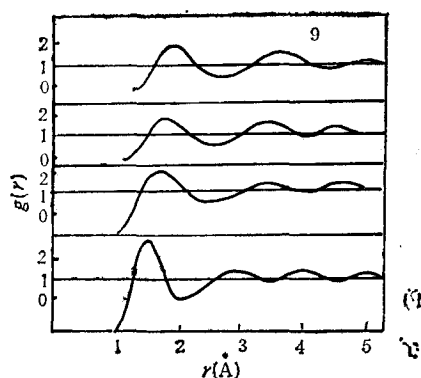


图4 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 非晶态 $g(r)$ 曲线

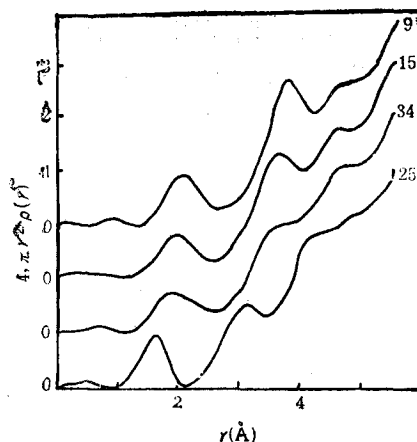


图5 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 非晶态 $\text{RDF}(r)$ 曲线

假定权重因子 w_{ij} 为常数^[6], 则有

$$g(r) = \sum_i \sum_j w_{ij} g_{ij}(r), \quad (1)$$

$$\text{RDF}(r) = \sum_i \sum_j \frac{w_{ij}}{c_i} 4\pi r^2 \rho_{ij}(r), \quad (2)$$

式中 $w_{ij} = \frac{c_i c_j f_i f_j}{\langle f \rangle^2}$; c_i 为 i 原子的摩尔分数; f_i 为 i 原子的原子散射因子;

$$\langle f \rangle^2 = \left(\sum_{i=1}^n c_i f_i \right)^2.$$

在 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系统非晶态试样中, Li^+ 离子轻, 可忽略它对 X 射线散射的贡献. 所以对 $g(r)$ 第一峰有贡献的只有 $\text{Si}-\text{O}$, $\text{Nb}-\text{O}$.

$$g_1(r) = 2 \frac{c_{\text{Si}} c_{\text{O}} f_{\text{Si}} f_{\text{O}}}{\langle f \rangle^2} g_{\text{Si-O}}(r) + 2 \frac{c_{\text{Nb}} c_{\text{O}} f_{\text{Nb}} f_{\text{O}}}{\langle f \rangle^2} g_{\text{Nb-O}}(r). \quad (3)$$

此系统非晶试样的红外、喇曼光谱中没有 $\text{Si}-\text{O}-\text{Nb}$ 特征峰^[5], 这是因为结构中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Nb}$ 没有固定键长, 结构中 $\text{O}-\text{O}$ 也无固定键长. 所以, 对 $g(r)$ 第二峰 $g_2(r)$ 有贡献的只有 $\text{Si}-\text{Si}$, $\text{Nb}-\text{Nb}$.

$$g_2(r) = \frac{c_{\text{Si}}^2 \cdot f_{\text{Si}}^2}{\langle f \rangle^2} g_{\text{Si-Si}}(r) + \frac{c_{\text{Nb}}^2 \cdot f_{\text{Nb}}^2}{\langle f \rangle^2} g_{\text{Nb-Nb}}(r). \quad (4)$$

25 号试样属于 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统. 同理可得

$$g'_1(r) = 2 \frac{c'_{\text{Si}} c'_{\text{O}} f_{\text{Si}} f_{\text{O}}}{\langle f' \rangle^2} g'_{\text{Si-O}}(r), \quad (5)$$

$$g'_2(r) = \frac{c_{\text{Si}}'^2 \cdot f_{\text{Si}}^2}{\langle f' \rangle^2} g'_{\text{Si-Si}}(r). \quad (6)$$

由红外光谱可知, 随着 Nb_2O_5 代替 SiO_2 , Si^{4+} 离子的近邻结构变化不大, 可以认为 $g_{\text{Si-O}}(r) \approx g'_{\text{Si-O}}(r)$, $g_{\text{Si-Si}}(r) \approx g'_{\text{Si-Si}}(r)$.

$$g''_1(r) = g_1(r) - a x g'_1(r) = 2 \frac{c_{\text{Nb}} c_{\text{O}} f_{\text{Nb}} f_{\text{O}}}{\langle f \rangle^2} g_{\text{Nb-O}}(r), \quad (7)$$

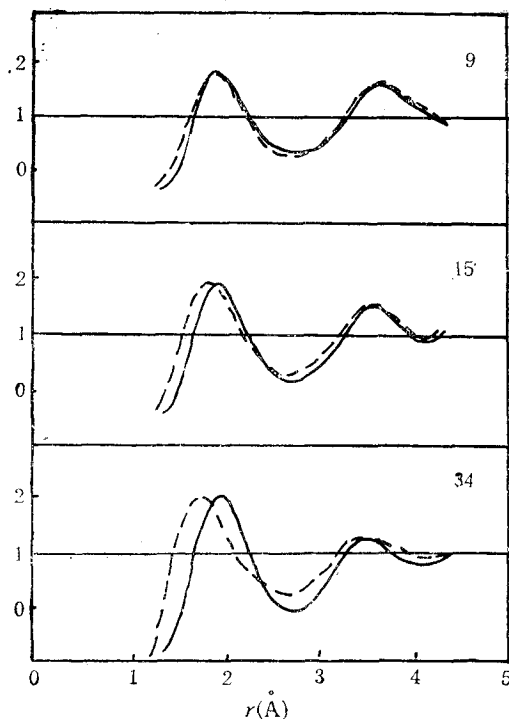
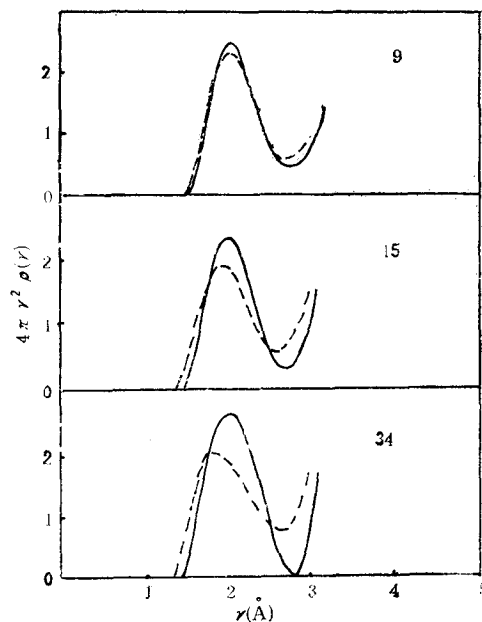
$$g_2''(r) = g_2(r) - bxg_1'(r) = \frac{c_{\text{Nb}}^2 f_{\text{Nb}}^2}{\langle f \rangle^2} g_{\text{Nb-Nb}}(r), \quad (8)$$

$$\text{式中 } a = \frac{c_{\text{Si}} \cdot c_{\text{O}}}{c_{\text{Si}}' \cdot c_{\text{O}}'} \cdot \frac{\langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2}; \quad b = \frac{c_{\text{Si}}^2}{c_{\text{Si}}'} \cdot \frac{\langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2}.$$

由 $g_1''(r)$, $g_2''(r)$ 的峰位可以得到 Nb—O, Nb—Nb 键长 $r_{\text{Nb-O}}$, $r_{\text{Nb-Nb}}$. 图 6 中的实线为三个样品的 $g_1''(r)$, $g_2''(r)$ 曲线, 虚线为 $g_1(r)$, $g_2(r)$ 曲线. 计算 a , b 值时, f_{Si} , f_{Nb} , f_{O} , f_{Li} 我们采用的是平均值. 表 2 列出了各个试样的 a , b 值.

表 2 各试样的 a , b , c , d 值

样 品	a	b	c	d
9	0.074	0.014	1.07	0.06
15	0.25	0.121	1.29	0.23
34	0.465	0.326	1.72	0.45

图 6 非晶态试样 $g_1''(r)$, $g_2''(r)$ (实线), $g_1(r)$, $g_2(r)$ (虚线) 曲线图 7 非晶态试样 $\text{RDF}_1'(r)$ (实线), $\text{RDF}_1(r)$ (虚线) 曲线

对于(2)式, 只考虑对第一峰有贡献的第一近邻配位层. 对于 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系统, 忽略 Li^+ 离子的影响,

$$\text{RDF}_1(r) = 4\pi r^2 \left[2 \frac{c_{\text{Si}} f_{\text{Si}} f_{\text{O}}}{\langle f \rangle^2} \rho_{\text{Si-O}}(r) + 2 \frac{c_{\text{Nb}} f_{\text{Nb}} f_{\text{O}}}{\langle f \rangle^2} \rho_{\text{Nb-O}}(r) \right]. \quad (9)$$

对于属于 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统的 25 号样品

$$\text{RDF}_1'(r) = 8\pi r^2 \frac{c_{\text{Si}}' f_{\text{Si}}' f_{\text{O}}}{\langle f \rangle^2} \rho_{\text{Si-O}}'(r). \quad (10)$$

表3 r_1, r_2, N_1 和 $r_{\text{Nb-O}}, r_{\text{Nb-Nb}}, N_{\text{Nb}}$

样 品	r_1	r_2	N_1	$r_{\text{Nb-O}}$	$r_{\text{Nb-Nb}}$	N_{Nb}
9	1.98	3.72	5.6	2.00	3.72	5.7
15	1.87	3.58	5.2	1.97	3.58	5.6
34	1.78	3.52	4.6	2.00	3.54	6.1
51				1.97		
25	1.60	3.08	3.9			

根据红外光谱的结果,做同前面一样的假定: $\rho_{\text{Si-O}}(r) \approx \rho'_{\text{Si-O}}(r)$.

$$RDF'_i(r) = c[RDF_i(r) - d \cdot RDF'_i(r)] = c \cdot 8\pi r^2 \frac{c_{\text{Nb}}/c_{\text{Nb/O}}}{\langle f \rangle^2} \rho_{\text{Nb-O}}(r), \quad (11)$$

式中 $c = \left(1 + \frac{c_{\text{Si}}/f_{\text{Si}}}{c_{\text{Nb}}/f_{\text{Nb}}}\right)$, $d = \frac{c_{\text{Si}}}{c'_{\text{Si}}} \cdot \frac{\langle f' \rangle^2}{\langle f \rangle^2}$. c, d 值也列入表 2 中. 由 $RDF'_i(r)$ 曲线下的面积,得到 Nb^{5+} 离子的最近邻配位数 N_{Nb} . 图 7 中实线为三个样品的 $RDF'_i(r)$ 曲线,虚线为 $RDF_i(r)$.

表 3 列出了双体相关函数 $g(r)$ 第一峰、第二峰的位置 r_1, r_2 , 全径向分布函数第一峰下的面积 N_1 以及 Nb—O 键长 $r_{\text{Nb-O}}$, Nb—Nb 键长 $r_{\text{Nb-Nb}}$, Nb^{5+} 离子的最近邻配位数 N_{Nb} .

五、EXAFS 实验

实验采用了 9 号和 51 号非晶态试样,其组成见表 1. 将 9 号和 51 号试样磨成 350 目以下的细粉后,涂在 Scotch 胶带上. 考虑到信噪比和强度二者的要求,将数层样品膜重叠,使 Nb 吸收限 (18986.9eV) 高能侧的样品吸收系数 $\mu_x = 2.0$ 左右. 用 RU-1000 型转靶 X 射线机, Ag 靶, Ge(442) 单色器. 狭缝组为 $1/6^\circ, 0.15\text{mm}, 0.015\text{mm}$. X 射线管管压 50kV, 管流 600mA. 以 $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$ 的步距,在 $2\theta = 33.5-31.9^\circ$ 区间内扫描,每点计数时间为 80s,每点累计计数达 10^6 以上.

数据处理是按通常的步骤进行的^[7]. 先将实验测到的强度变成线吸收系数乘以样品

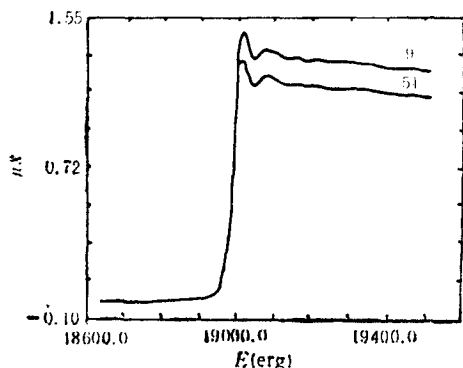


图 8 9 号和 51 号非晶态试样的吸收曲线

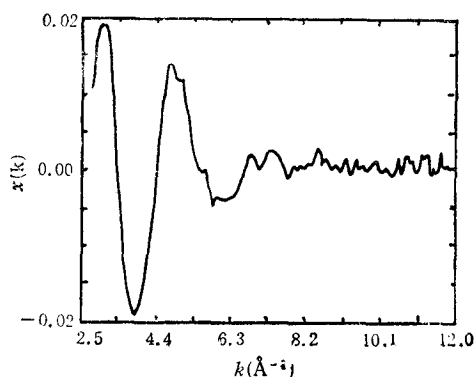


图 9 9 号试样的 EXAFS

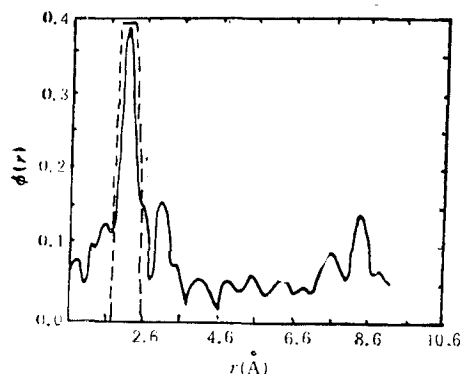


图 10 9 号试样的径向结构函数(实线),虚线为 Hanning 窗函数

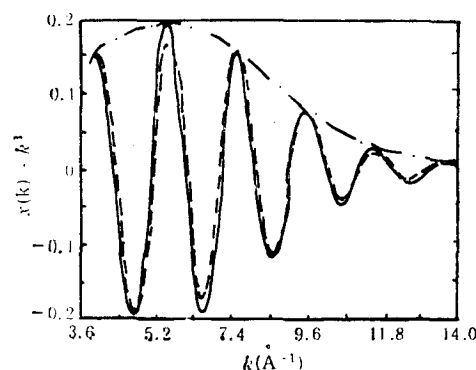


图 11 9 号试样的 $x(k)$ 函数实部(实线)、模(点画线)、拟合曲线(虚线)

厚度(见图 8),然后扣除本底和单原子吸收,得到 EXAFS 函数 $x(k)$ (见图 9)。将 $x(k)$ 曲线经傅里叶变换后得到径向结构函数(图 10 中的实线)。再用 Hanning 窗函数(图 10 中的虚线)将 $\phi(r)$ 的主峰 $\phi_1(r)$ 与其它部分分离开来,经傅里叶滤波,得到 Nb^{5+} 的最近邻配位壳层的 EXAFS 函数 $x_1(k)$ 的实部和模,图 11 中实线代表实部,点画线代表模。

我们采用曲线拟合法确定 Nb^{5+} 离子的最近邻结构参数。对 9 号和 51 号试样的 $x_1(k)$ 曲线进行拟合。图 11 中的虚线就是拟合曲线。由此得到 9 号试样的 Nb—O 键长 $r_{\text{Nb-O}} = 1.99 \text{ Å}$, 51 号试样的 Nb—O 键长 $r_{\text{Nb-O}} = 1.97 \text{ Å}$ 。X 射线散射实验结果与 EXAFS 实验结果基本一致。

六、结构的讨论

25 号试样的结果与日本学者长谷川洋所得结果基本一致^[8],这里不再讨论。

含铌氧化物晶体矿物中, Nb^{5+} 多是以变形的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体存在于结构之中。晶体 LiNbO_3 具有钛铁矿型结构,结构中的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体稍有些变形,相互间以顶角相连;有两种 Nb—O 键长,分别为 1.89 Å 和 2.11 Å , 平均键长 2.0 Å ; Nb—Nb 键长为 3.77 Å ^[9]。H-NbO₃ 结构中,变形的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体相互间有以顶角相连的,也有以边相连的。以顶角相连的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体有两种 Nb—O 键长,分别为 1.92 Å 和 1.97 Å 。而以边相连的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体中, Nb—O 键长分散在 $1.72-2.26 \text{ Å}$ 范围以内,平均键长为 1.99 Å ^[10]。通常由以顶角相连的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体组成的结构中 Nb—Nb 键长较长,而以边相连的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体组成的结构中, Nb—Nb 键长较短。

从表 3 的结果来看,9 号,15 号和 34 号试样 Nb^{5+} 的平均配位数分别为 5.7, 5.6, 6.1。结合红外光谱结果,我们可以确定 Nb^{5+} 是以 $[\text{NbO}_6]$ 八面体存在于非晶结构之中。这还可以由表 3 Nb—O 键长的数据加以证实。离子间的距离与其配位数密切相关。表 4 就列出了 Nb^{5+} , Si^{4+} , O^{2-} 等离子在不同配位数时的离子半径^[11]。与表 3 中各 $r_{\text{Nb-O}}$ 比较,显然 Nb^{5+} 应是 6 配位与 6 个氧离子相接合。9 号试样的 $r_{\text{Nb-O}} = 2.00 \text{ Å}$, $r_{\text{Nb-Nb}} = 3.72 \text{ Å}$,与晶体 LiNbO_3 的 Nb—O, Nb—Nb 键长很接近,因此可以认为 9 号试样结构在近程范围与 LiNbO_3 晶体结构十分相似, $[\text{NbO}_6]$ 相互间主要以顶角相连接

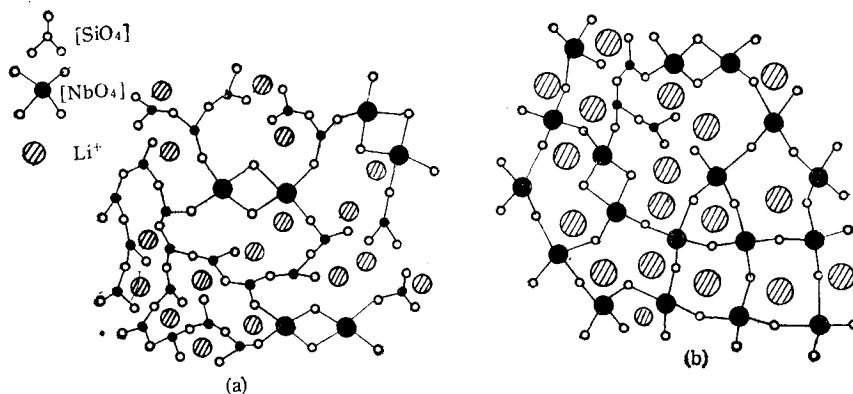
表 4 不同配位数的离子半径

配位数 \ 离子	Nb^{5+}	Si^{4+}	O^{2-}
6	0.62	0.4	1.40
4	0.32	0.26	1.38

成非晶网络结构。

15 号, 34 号试样的 Nb—Nb 键长分别为 3.58 Å, 3.54 Å, 比较短。如前所述以边相连的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体组成的结构中 Nb—Nb 键长较短。所以, 我们认为 15 号, 34 号试样的结构中存在大量以边相连的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体。以上与红外光谱结果相一致, 即在低 Nb_2O_5 含量时, 非晶结构中的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体主要以边相连, 高 Nb_2O_5 含量时, 非晶结构中的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体主要以顶角相连。

综上所述, 结合红外光谱, 喇曼光谱的结果^[5], 我们认为 Nb_2O_5 含量的多少改变了 Li_2O — Nb_2O_5 — SiO_2 系统非晶态的网络结构。低 Nb_2O_5 含量时, 以边相连的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体同 $[\text{SiO}_4]$ 四面体一起组成多元环后, 再连接成三维非晶网络结构(见图 12(a)), 随着 Nb_2O_5 含量增加, $[\text{NbO}_6]$ 八面体逐渐转变成以角相连。由 $[\text{NbO}_6]$ 和 $[\text{SiO}_4]$ 组成的多元环也逐步分化成由 $[\text{NbO}_6]$, $[\text{SiO}_4]$ 各自组成多元环, 这些多元环再连在一起就形成三维非晶网络结构。高 Nb_2O_5 含量, 并且 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5 = 1$ 时, 非晶结构网络基本上是由以顶角相连的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体所组成, 近程结构与 LiNbO_3 晶体结构相似, 其结构模型见图 12(b)。从图 12 可以看到, Li^+ 离子在低 Nb_2O_5 含量结构中, 大量地被吸附在断桥氧周围, 而在高 Nb_2O_5 含量的非晶结构中, 主要是对 $[\text{NbO}_6]$ 八面体进行电荷补偿, 以保持电中性。



(a) 低 Nb_2O_5 含量 (b) 高 Nb_2O_5 含量

图 12 非晶态结构示意图

图中断桥氧所吸附的 Li^+ 离子为难迁移离子, $[\text{NbO}_6]$ 周围的 Li^+ 离子为易迁移离子

七、电导测试实验

将非晶试样磨成细粉后,在压力机上,用 $500\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力压成 $\phi 13 \times 2\text{mm}$ 的圆片,再在圆片两面镀金后制成电导测试样品。电导测试采用交流电桥法,固定频率为 200kHz ,图 13 和图 14 为在 350°C ,并且保温 90min 后所得的电导值。

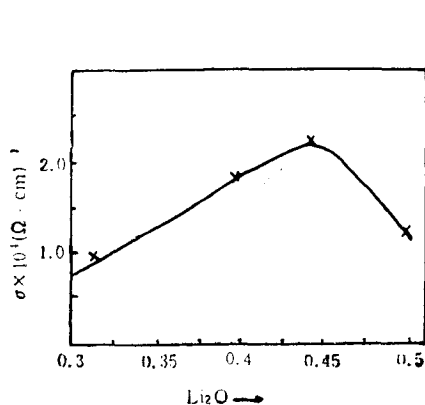


图 13 $y\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-y)\text{Nb}_2\text{SiO}_7$ 系统非晶试样电导率与组成关系

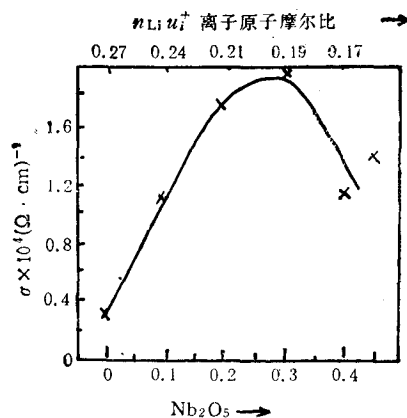


图 14 $0.4\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot (0.6-y)\text{SiO}_2$ 系统非晶试样电导率与组成关系

图 13 为在 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2 = 1$ 的情况下,随着 Li_2O 含量的增加,电导率变化情况。图 14 为在 Li_2O 含量保持在 0.4 (摩尔分数,以下均同) 时, $0.4\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot (0.6-y)\text{SiO}_2$ 系统非晶态试样的电导率随组成变化图。图 14 的上方代表 Li^+ 离子的摩尔分数。由图 13 可知,在 Li_2O 含量低于 0.45 时,电导率随 Li_2O 含量增加明显地上升,但 Li_2O 含量超过 0.45 时,继续增加 Li_2O ,电导率反而下降。我们知道在此系统非晶试样中,非晶结构是由 Nb^{5+} , Si^{4+} 和 O^{2-} 连成的网络骨架所组成。 Li^+ 离子不参与形成非晶态网络,在结构中是被吸附在带负电的断桥氧周围或对 $[\text{NbO}_6]$ 八面体进行电荷补偿。所以,只有 Li^+ 离子为可动离子,是电荷载体。因此,在 Li_2O 含量不高时,增加 Li_2O 实际上就是增加可迁移的 Li^+ 离子数,因而电导率上升。但 Li_2O 含量过大时,会在非晶态网络中产生大量的断桥氧(见图 12),阻碍 Li^+ 离子的迁移,降低了试样的电导率。

图 11 为在 Li_2O 含量不变的情况下,用 Nb_2O_5 逐渐代替 SiO_2 时,电导率变化情况。在 Nb_2O_5 含量较低时,电导率随 Nb_2O_5 含量的增加明显地上升,但 Nb_2O_5 含量超过 0.3 以后,增加 Nb_2O_5 量,电导率反而下降。 Nb^{5+} 是以 $[\text{NbO}_6]$ 八面体进入网络,不参与传导电荷,所以电导率的变化是因为 Nb_2O_5 含量的变化改变了玻璃的结构。在高 Li^+ 离子的硅酸盐非晶态材料中,存在大量的带负电荷的断桥氧吸附着 Li^+ 离子,使 Li^+ 离子难以迁移运动,影响电导率的提高。 Nb^{5+} 离子有着高聚氧作用,所以,在 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统中加入 Nb_2O_5 后,可大量地减少非晶结构中的断桥氧数,使结构中部分 Li^+ 离子易于迁移,提高了材料的电导率。但在 Li_2O 含量保持不变的情况下,增加 Nb_2O_5 含量会降低 Li^+ 离子的原子摩尔分数(见图 14 上方横坐标),这是 Nb_2O_5 含量超过 0.3 之后电导

率下降的原因之一。

Li^+ 离子的迁移需要通道。非晶态网络结构中,通道的大小对电导率影响很大。前面在分析非晶态网络结构时指出:低 Nb_2O_5 含量时,非晶态网络是由以边相连的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体同 $[\text{SiO}_4]$ 四面体共同组成多元环后再连接而成的。以边相连的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体变形大,并易于同 $[\text{SiO}_4]$ 四面体一同形成较大的多元环,空间利用率低,结构松弛^[3],有利于形成 Li^+ 离子迁移的通道。而在高 Nb_2O_5 含量时,结构中 $[\text{NbO}_6]$ 八面体相互间以顶角相连,而且难以同 $[\text{SiO}_4]$ 四面体形成较大的多元环,这种结构形成的 Li^+ 离子通道小,不利于 Li^+ 离子迁移。

在结构中, $[\text{NbO}_6]$ 八面体由于电价不平衡,需要 Li^+ 离子进行电荷补偿。图 15 中以顶角相连的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体(图 15(a))和以边相连的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体(图 15(b)),其 O/Nb 都为 3,而以图 15(c)的形式边相连的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体, $\text{O}/\text{Nb} < 3$ ^[3]。所以象图 15(c) 那样的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体对 Li^+ 离子的吸引力就要小一些,在其周围的 Li^+ 离子易于迁移。只有在 Nb_2O_5 含量不高时,才会有较多的象图 15(c) 那样的以边相连的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体。所以在图 14 中, Nb_2O_5 含量较大时,再加入 Nb_2O_5 就会引起非晶态网络结构中的以边相连的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体大量地转变成以顶角相连,不利于 Li^+ 离子的迁移运动,降低电导率。前面红外光谱也表明,低 Nb_2O_5 含量时加入 Nb_2O_5 可增加 Li^+ 离子的活性。 Nb_2O_5 含量过高时反而会降低 Li^+ 离子的活性,与电导率的结果基本相符。分子振动光谱还表明^[3]: 在 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2 = 1$ 的情况下,大量的引入 Li_2O 也会导致非晶态

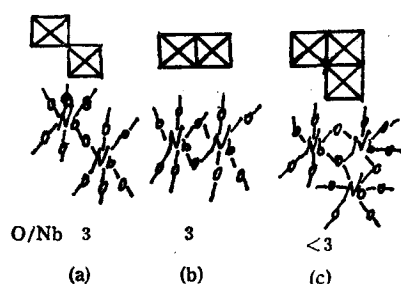


图 15 $[\text{NbO}_6]$ 的连接方式与 O/Nb 关系

网络结构中,以边相连的 $[\text{NbO}_6]$ 转变成以顶角相连。所以图 13 中 Li_2O 含量过大时电导率反而下降的又一原因就是这种结构变化所致。

在 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系统非晶态材料中, Li_2O , Nb_2O_5 含量的增加,有增加电导率的一面,也有使电导率下降的一面。所以,在此系统非晶态材料中,选择最佳组成的离子导体就要综合考虑上述因素。从图 13 和图 14 可以看出, Li_2O 含量在 0.45 左右, Nb_2O_5 含量在 0.3 左右,可获得较高电导率的非晶态离子导体材料。在几十个样品的电导测试中,我们发现组成为 $0.45\text{Li}_2\text{O}$, $0.25\text{Nb}_2\text{O}_5$, 0.3SiO_2 的非晶态试样电导率最高, $\sigma_{350^\circ\text{C}} = 5.0 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$,与上述推论相符。

八、结 论

用红外光谱法和 X 射线散射法及 EXAFS 方法分析了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系统非晶态材料的结构,认为 Nb^{5+} 是以 $[\text{NbO}_6]$ 形式存在于非晶态网络结构之中。低 Nb_2O_5 含量时,非晶态网络结构是由以边相连的 $[\text{NbO}_6]$ 八面体和 $[\text{SiO}_4]$ 四面体共同组成多元环后形成的。 Nb_2O_5 含量不断增加,促使相互间以边相连的 $[\text{NbO}_6]$ 转变成以顶角相连。由 $[\text{NbO}_6]$ 同 $[\text{SiO}_4]$ 共同组成的多元环也逐步分化成 $[\text{NbO}_6]$, $[\text{SiO}_4]$ 各自组成多元环。这种多元环连在一起就形成了三维非晶态网络结构。 Li^+ 离子在此系统非晶

态结构中,一部分被断桥氧所吸附,这类 Li^+ 离子难以迁移,另一部分在 $[\text{NbO}_6]$ 周围,对 $[\text{NbO}_6]$ 起电荷补偿作用,这类 Li^+ 离子易于迁移。

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系统非晶态离子导体中, Li_2O 和 Nb_2O_5 含量的增加,有提高电导率的一面,也有降低电导率的一面。 Li_2O 的增加,提高了结构中 Li^+ 离子的浓度,使电导率上升; Li_2O 含量过多后,会在非晶态网络结构中产生大量断桥氧,阻碍 Li^+ 离子的迁移运动。 Nb^{5+} 离子具有高聚氧作用,所以 Nb_2O_5 的加入,可大量减少非晶态网络结构中的断桥氧,提高 Li^+ 离子的活性,并形成利于 Li^+ 离子迁移的通道。但 Nb_2O_5 过量会使非晶态材料中 Li^+ 离子的浓度降低,同时改变非晶态网络结构,形成不利于 Li^+ 离子迁移运动的结构和通道,降低电导率。理论和实验证明:在本系统非晶态材料中, Li_2O 含量在 0.45 左右, Nb_2O_5 含量在 0.3 左右的材料有最高的离子电导率。

- [1] A. M. Glass, M. E. Lines, K. Nassau and J. W. Shiever, *Appl. Phys. Lett.*, **3** (1977), 249; A. M. Glass, K. Nassau, I. J. Negrán, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 4808.
- [2] A. EL. Jazouli, R. Brochu, J. C. Viala, *Ann. Chim. Fr.*, **7**(1982), 285.
- [3] M. Tatsumisago, A. Hamada, T. Minami and M. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **56**(1983), 423.
- [4] I. Yasui, E. Ohta, H. Hasegawa and M. Imaoka, *J. Non-Cryst. Solids*, **52**(1982), 283.
- [5] 崔万秋、陈丹平,待发表。
- [6] 许顺生, X 射线衍射学进展,科学出版社,北京(1986),101—142 页。
- [7] 陆坤权,物理学展, **5**(1)(1985),125.
- [8] 長谷川洋,安達邦顔,安井至,今岡稔,空業協会誌, **88**(5)(1980),271.
- [9] S. C. Aarshams, J. M. Reddy, J. L. Bernstein, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**(1966), 977.
- [10] B. M. Catehouse, *Acta. Cryst.*, **17**(1964), 1545.
- [11] W. D. 金格瑞等,陶瓷导论,中国建筑工业出版社,北京(1982),55 页。

INVESTIGATION ON THE STRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF THE NON-CRYSTALLINE IONIC CONDUCTORS IN THE $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ SYSTEM

CUI WAN-QIU CHENG DAN-PING CHENG YE SUN WEN-HUA
(Wuhan University of Technology)

ABSTRACT

IR, WAXS and EXAFS are used to study the structure of the non-crystalline ionic conductors in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ system. From the analysis, it is known that Nb^{5+} ions exist mainly as (NbO_6) in the non-crystalline network. The non-crystalline structure varies with Nb_2O_5 content, it consists of polycyclics formed by shared side (NbO_6) and (SiO_4) when Nb_2O_5 content is low, and shared of apex (NbO_6) when Nb_2O_5 content is higher. The results of conductivity measurement are used to study the relations of the structure and electrical properties. The non-crystalline material with about Li_2O 0.45 and Nb_2O_5 0.3 has the highest conductivity.