

MO₂, M₂O₅ 和 MO₃ 氧化物对锂硼酸盐 玻璃离子导电性的影响

黄 彭 年 黄 熙 怀

中国科学院上海硅酸盐研究所
1988 年 12 月 30 日收到

本工作测量了 45Li₂O·50B₂O₃·5M_mO_n (M = Al, Ti, Zr, P, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) 玻璃的总电导率和电子电导率, 以 Raman 光谱研究了玻璃结构, 依据作为锂离子定域体的阴离子团的性质讨论了 MO₂, M₂O₅ 和 MO₃ 氧化物对玻璃离子导电性的影响。

一、引 言

根据作者以前的研究^[1,2], 通过把强电解质溶入玻璃中和在玻璃网络中引入有利于离子离解的阴离子团可以得到高离子电导率的玻璃。然而, 电解质盐的溶解度很大程度上决定于玻璃网络的构成。

本工作是在研究了 Li₂O-B₂O₃-Al₂O₃ 玻璃的导电性的基础上^[3], 研究了 MO₂ (M = Ti, Zr), M₂O₅ (M = P, V, Nb, Ta) 和 MO₃ (M = Cr, Mo, W) 氧化物对玻璃离子导电性的影响, 旨在探讨玻璃网络的构成与离子电导率关系的更一般规律和寻找离子电导率更高的玻璃电解质材料。

二、实验方法

玻璃样品是以试剂级 Li₂CO₃, H₃BO₃, Al(OH)₃, Al₂PO₄ 和 MO₂ (M = Ti, Zr), M₂O₅ (M = V, Nb, Ta), MO₃ (M = Cr, Mo, W) 氧化物为原料用铂坩埚于电炉中在大气条件下熔制。玻璃的总电导率以 1kHz 的 CD-7A 型电容电导电桥测量。玻璃的电子电导率测量按 Wagner^[5] 极化方法在下面的极化电池上进行: (-) Li/玻璃/Cr(+), 电流以 AZ12-1 型静电计测量。Raman 光谱按文献[4]给出的方法测量。

三、实验结果与讨论

1. 玻璃的电导性质

所研究的含过渡金属元素的玻璃 50℃ 时的总电导率、电子电导率和离子迁移数列于表 1 中。这些玻璃的离子迁移数都等于或接近于 1, 说明它们的电导基本上是离子性的。尽管加入的这些高价金属元素属于过渡元素, 但由于它们的离子是处于碱性组成玻璃中,

因而它们基本上都处于稳定的高价态。事实上, 所熔玻璃除了含铬和钒的玻璃稍有着色外, 其余都是无色透明的。

2. 玻璃的结构

$45\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 基础玻璃以及上述高价金属氧化物置换后玻璃的 Raman 光谱示于图 1 和图 2 中。 $45\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 玻璃的 Raman 光谱主峰位于 765cm^{-1} , 揭示了玻璃中主要硼酸盐基团为带大量非桥氧的偏硼酸盐团^[4]。 Ti^{4+} , Zr^{4+} , Cr^{6+} , Mo^{6+} 和 W^{6+} 离子在玻璃中都有 4 和 6 两种配位, 在酸性区有利于高配位数, 而在碱性区有利于低配位并参与玻璃网络构成。基础玻璃处于高碱区, 当以 TiO_2 , CrO_3 , MoO_3 或 WO_3 全部或部分地(当加入量受到限制时)取代基础玻璃中的 Al_2O_3 时, Raman 光谱中分别在 806cm^{-1} , 865cm^{-1} , 920cm^{-1} 和 950cm^{-1} 处形成新的峰, 它们可分别归之于 TiO_4 四面体^[5]、 CrO_4 四面体^[6]、 MoO_4 四面体^[7] 和 WO_4 四面体^[8] 的振动。同时, 基础玻璃的 Raman 光谱中反映偏硼酸盐团振动的 765cm^{-1} 峰移向可归之于含较多硼氧四面体的二硼酸盐团的 772cm^{-1} ^[4]。 当以 MoO_3 部分地置换 Al_2O_3 时, 可以见到 765cm^{-1} 和 772cm^{-1} 两峰并存的情况。以 ZrO_2 取代玻璃组分中的 Al_2O_3 后, 玻璃的 Raman 光谱中没有出现反映出锆氧多面体的振动峰, 但从反映硼酸盐基团振动的峰从 765cm^{-1} 移向 772cm^{-1} 可间接地

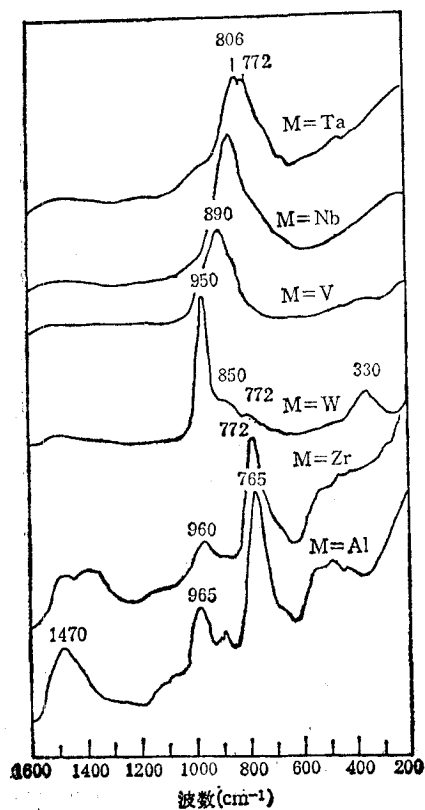


图 1 $45\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{M}_m\text{O}$ 玻璃的 Raman 光谱

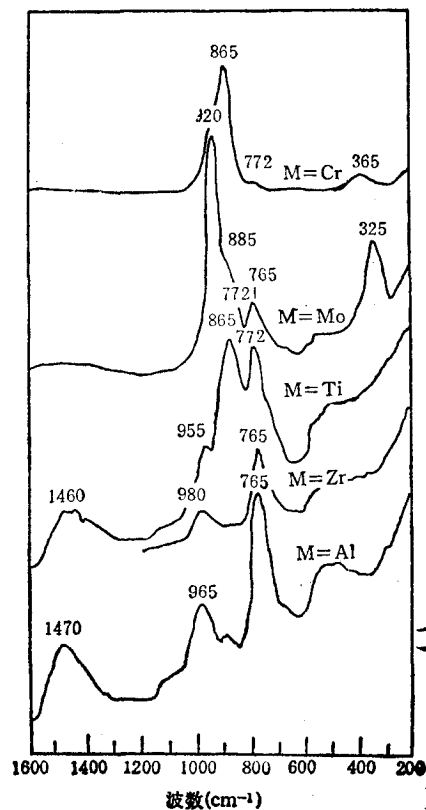


图 2 $45\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 2.5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2.5\text{M}_m\text{O}$ 玻璃的 Raman 光谱

知道 Zr^{4+} 离子可能夺取了部分非桥氧而从六配位转向四配位, 即以 ZrO_4 四面体结构型式存在。

表 1 $45Li_2O \cdot 50B_2O_3 \cdot 5M_mO_n$ 玻璃 $50^\circ C$ 时的总电导率(σ)、电子电导率(σ_e)和锂离子迁移数(t_L)

玻 璃 组 成	σ ($s\text{cm}^{-1}$)	σ_e ($s\text{cm}^{-1}$)	t_L
$45Li_2O \cdot 50B_2O_3 \cdot 2.5Al_2O_3 \cdot 2.5TiO_2$	$1.21 \cdot 10^{-7}$	$1.04 \cdot 10^{-12}$	1.0000
$45Li_2O \cdot 50B_2O_3 \cdot 2.5Al_2O_3 \cdot 2.5CrO_3$	$1.73 \cdot 10^{-7}$	$1.71 \cdot 10^{-12}$	1.0000
$45Li_2O \cdot 50B_2O_3 \cdot 2.5Al_2O_3 \cdot 2.5MoO_3$	$1.49 \cdot 10^{-7}$	$5.11 \cdot 10^{-11}$	0.9997
$45Li_2O \cdot 50B_2O_3 \cdot 5V_2O_5$	$3.87 \cdot 10^{-7}$	$3.47 \cdot 10^{-10}$	0.9991
$45Li_2O \cdot 50B_2O_3 \cdot 5Nb_2O_5$	$2.79 \cdot 10^{-7}$	$2.30 \cdot 10^{-11}$	0.9999
$45Li_2O \cdot 50B_2O_3 \cdot 5Ta_2O_5$	$2.42 \cdot 10^{-7}$	$3.53 \cdot 10^{-11}$	0.9998
$45Li_2O \cdot 50B_2O_3 \cdot 5WO_3$	$3.486 \cdot 10^{-7}$	$2.97 \cdot 10^{-11}$	0.9999

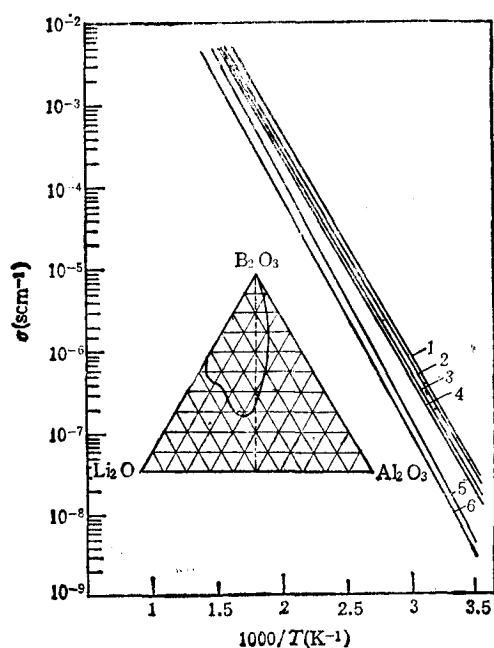


图 3 $45Li_2O \cdot 50B_2O_3 \cdot 5M_mO_n$ 玻璃电导率与温度的关系 插图为 $Li_2O-B_2O_3-Al_2O_3$ 系玻璃的形成区

1 为 $M=W$; 2 为 $M=V$; 3 为 $M=Nb$;
4 为 $M=Ta$; 5 为 $M=Al$; 6 为 $M=Zr$

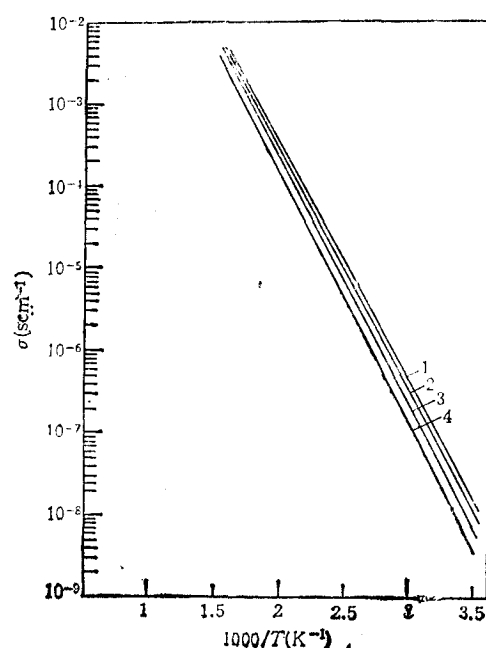


图 4 $45Li_2O \cdot 50B_2O_3 \cdot 2.5Al_2O_3 \cdot 2.5M_mO_n$ 玻璃的电导率与温度的关系

1 为 $M=Cr$; 2 为 $M=Mo$;
3 为 $M=Ti$; 4 为 $M=Al$

以 V_2O_5 , Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 分别置换 Al_2O_3 时, Raman 光谱中分别在 890cm^{-1} , 840cm^{-1} 和 810cm^{-1} 处形成新的峰, 可分别归之于 VO_4 四面体^[9]、 NbO_6 ^[10] 和 TaO_8 ^[11] 八面体的振动, 而硼酸盐基团的特征振动带几乎都淹没在这些强峰之中而难以分辨。

由上可见, 这些高价金属离子在玻璃中都有着夺取 Li_2O 所提供的氧形成自身配位多面体的强烈倾向。在高碱含量时, 这一过程将首先导致带非桥氧的 BO_3 三角体的减少以致消失; 而在低碱含量时, 这一倾向将导致 BO_4 四面体的减少^[12]。

3. MO_2 , M_2O 和 MO 氧化物对玻璃离子电导的影响

这些氧化物对玻璃离子电导的影响示于图 3 和图 4 中, 阳离子的性质及对应组成玻璃在 300°C 时的电导率列于表 2 中. 当以 TiO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , CrO_3 , MoO_3 或 WO_3 取代 $45\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 玻璃中的全部或部分 Al_2O_3 组分时, 玻璃的电导率显著增大, 并有以下的规律性:

$$\sigma_{\text{M}=\text{Ti}} \sim \sigma_{\text{M}=\text{Zr}},$$

$$\sigma_{\text{M}=\text{P}} > \sigma_{\text{M}=\text{V}} > \sigma_{\text{M}=\text{Nb, Ta}},$$

$$\sigma_{\text{M}=\text{Cr}} > \sigma_{\text{M}=\text{Mo}} > \sigma_{\text{M}=\text{W}}.$$

当把上述玻璃的电导率变化规律与对应玻璃中的 M^{n+} 离子的性质变化规律进行对比时, 可以发现, 电导率的变化与这些阳离子的电负性和极化有着相同的变化规律性, 即离子的电负性和极化越大, 对应玻璃的电导率越高. 事实上, 本文所研究的 Zr^{4+} 以外的高价离子的电负性和极化都高于 Al^{3+} 离子的值, 这些离子的加入导致了玻璃离子电导率的升高. 在我们以前的研究中^[1,2], 当以 Al_2O_3 置换 B_2O_3 时玻璃的离子电导率降低, 可能也与 Al^{3+} 离子的电负性和极化比 B^{3+} 离子的值小有关.

以 ZrO_2 部分地置换玻璃组分中的 Al_2O_3 时, 电导率有较大提高, 而 ZrO_2 置换全部 Al_2O_3 时, 玻璃电导率复又下降到与基础玻璃相当的水平(图 5). 后者可能是因为 Zr^{4+} 离子与 Al^{3+} 离子的电负性和极化极其接近, 而前者可以从复合阴离子效应得到解释, 如在 $\text{Li}_2\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{BO}_3$ 系玻璃中所观察到的那样^[12].

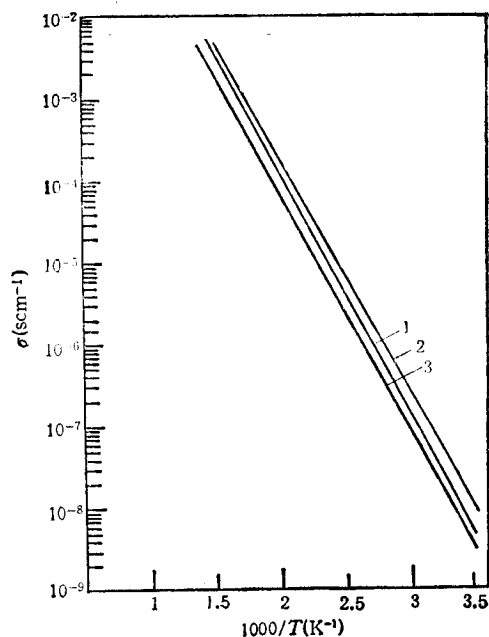


图 5 $45\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot (5-x)\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{ZrO}_2$ 玻璃的电导率与温度的关系
1 为 $x=0$; 2 为 $x=2.5$; 3 为 $x=5$

4. 阴离子定域体的性质与玻璃离子电导率的关系

为保持电中性, 玻璃中的锂离子分布于阴离子或阴离子团的周围, 这种阴离子或阴离子团可称作锂离子的定域体. 这样, 玻璃中离子电导过程实质上是离子在电场下从一个定域体跃迁到另一个定域体的过程. 因而, 可以设想玻璃的离子电导率很大程度上取决于阴离子性定域体的性质和数量, 前者可能影响锂离子所处势阱的深度, 后者决定于 Li_2O 含量, 同时也决定了锂离子的浓度和跃迁距离.

本工作及作者以前所研究过^[1,2]的玻璃中存在着三类阴离子性定域体:

(1) 非桥氧: $-\text{O}^-$;

表2 M^{z+}离子的性质和 45Li₂O·50B₂O₃·2.5Al₂O₃·2.5M_mO_n 玻璃的电导率

	M ^{z+} 离子	r(Å)	配位数	场强*	电负性	极化($\frac{z^2}{r}$)	$\sigma_{300^\circ\text{C}}$ (10 ⁻³ scm ⁻¹)
IIIA	B ³⁺	0.23	3,4	62.38	2.0	39.13	0.8887
	Al ³⁺	0.51	4,6	12.23	1.5	17.65	
IVB	Ti ⁴⁺	0.68	4,6	8.65	1.6	23.53	1.32
	Zr ⁴⁺	0.79	4,6	6.41	1.5	20.25	1.31
VB	V ⁵⁺	0.59	4	14.36	1.9	42.37	1.31
	Nb ⁵⁺	0.69	6	10.50	1.7	36.23	1.08
	Ta ⁵⁺	0.68	6	10.63	1.7	36.76	1.20
VA	P ⁵⁺	0.35	4	42.49	2.1	71.43	1.44
VIB	Cr ⁶⁺	0.52	4	22.19	2.4	69.23	1.54
	Mo ⁶⁺	0.62	4,6	15.61	2.1	58.06	1.53
	W ⁶⁺	0.62	4,6	17.79	2.0	58.06	1.46

* 离子的场强从 $\frac{z-s}{r^2}$ 计算,这里 z 是离子的价态, s 是屏蔽常数, $z-s$ 是有效核电荷。

(2) 阴离子团: [BO₄]⁻, [AlO₄]⁻, [-WO₄]⁻ 等;

(3) 强电解质阴离子: F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ 等。

第三类强电解质阴离子在玻璃中最有利于离子电导,但它们只能处于网络间隙,溶解度受到限制。第一、第二类定域体都参与网络构成,但第二类定域体即阴离子团比第一类非桥氧有利于离子电导。本工作中所研究的高价金属阳离子在玻璃中都倾向于形成阴离子团作为锂离子的定域体。与偏硼酸盐团中的非桥氧离子及 [AlO₄]⁻ 四面体相比,这些高价金属离子与氧构成的配位阴离子团有着更大的半径,亦即更低的电荷密度,同时它们作为中心阳离子有着较高的电负性和极化,使得它们与配位氧离子形成大大偏向于中心阳离子的极性键,这两方面都削弱了锂离子与其定域体之间的相互作用力,使锂离子处于较浅的势阱中,从而提高了玻璃的离子电导率。

四、结 论

以 MO₂(M = Ti, Zr), M₂O₅(M = P, V, Nb, Ta) 和 MO₃(M = Cr, Mo, W) 氧化物置换锂铝硼酸盐玻璃组分中的 Al₂O₃, 可显著地提高玻璃的离子电导率,并且其阳离子的电负性和极化越大,对应玻璃的电导率越高。这是由于这些高价离子在玻璃中倾向于与氧形成配位多面体参与玻璃网络构成并作为锂离子的阴离子定域体,一方面这些阴离子团定域体比非桥氧离子和 [AlO₄]⁻ 有着更大的半径,即更低的电荷密度,另一方面其中心阳离子有着高的电负性和极化,使得它们与配位氧离子易于形成大大偏向于中心阳离子的极性键,这两方面都削弱了锂离子与其阴离子性定域体之间的相互作用力。

[1] X. H. Huang and P. N. Huang, *J. Physique supplement*, 43(1982), C9-415.

[2] 黄彭年、黄熙怀, 科学通报, 28(1983), 1378.

[3] J. B. Wagner and C. Wagner, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957), 1597.

- [4] 黄彭年、金宜芬、黄熙怀, 物理学报, **33**(1984), 523; *Chinese Phys.*, **5**(1985), 331.
[5] A. Bertoluzza, A. Marinangeli, M. A. Morelli and R. Simoni, *J. Non-Cryst. Sol.*, **45**(1981), 149.
[6] G. Michel and R. Cahay, *J. Raman Spectroscopy*, **17**(1986), 79.
[7] E. Payen, S. Kasztelan, J. Grimblot and J. P. Bonnelle, *J. Raman Spectroscopy*, **17**(1986), 233.
[8] F. Knee and R. A. Condrate, Sr., *J. Phys. Chem. Sol.*, **40**(1979), 1145.
[9] Y. S. Park and H. F. Shurvell, *J. Raman Spectroscopy*, **18**(1987), 247.
[10] 陈海燕、干福熹, 硅酸盐学报, **12**(1984), 385.
[11] M. B. Volf, *Chemical Approach to Glass*, Elsevier, N. Y. (1984), p. 124.
[12] M. Tatsumisago, T. Minami and M. Tanaka, *Glastech. Ber.* **54K** (1983), 945.

THE INFLUENCE OF MO_2 , M_2O_3 , AND MO_3 OXIDES ON THE CONDUCTIVITY OF LITHIUM BORATE GLASSES

HUANG PENG-NIAN HUANG XI-HUAI

Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica

(Received 30 December 1988)

ABSTRACT

The total conductivity and the electronic conductivity of $45\text{Li}_2\text{O} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{M}_m\text{O}_n$ ($\text{M} = \text{Al, Ti, Zr, P, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W}$) glasses are measured. The Raman spectra of the glasses are studied. The influence of MO_2 , M_2O_3 and MO_3 oxides is discussed based on the properties of the negatively charged groups acting as the localization sites for Li^+ ions.