

非晶态锂离子导体 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3-0.1V_2O_5$ 的电学性质和 电子自旋共振研究*

苏 昉

中国科学技术大学基础物理中心, 合肥, 230026

苏 骏

中国科学技术大学物理系, 合肥, 230026

金 嗣 炤

中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥, 230026

1991年3月4日收到

对两种非晶态 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3-0.1V_2O_5$ ($x = 0.05$ 和 0.15), 用差热分析、电导率测量、X射线衍射和电子自旋共振进行研究. 发现: 1) V_2O_5 不仅作非晶网络形成剂, 而且改变了晶化过程; 2) 对 $B_2O_3-Li_2O-LiCl-Al_2O_3-V_2O_5$ 玻璃, 与 $P_2O_5-Li_2O-LiCl-Al_2O_5$ 玻璃类似, 粉末压片的离子电导率比 60 目粉末大 26 倍, 而整片非晶的离子电导率又比粉末压片大近二个数量级, 而且激活能明显减小, 更适合离子传输; 3) 添加少于 3.9mol% 的 V_2O_5 , 对非晶态锂离子导体 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_5$, 未引起电子电导率显著增大, 又可应用电子自旋共振 (ESR) 技术研究其微观结构和电子运动状态.

PACC: 6140D; 6630; 7630

一、引言

近几年在固态离子学中, 非晶态快离子导体的材料特性及其物理机制不断得到广泛研究. 对于非晶态锂离子导体 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$), 我们曾先后用电学测量和X射线衍射法^[1,2]、正电子湮没寿命谱和扫描电子显微镜^[3]、正电子湮没一维角关联辐射^[4]、核磁共振^[5]、流体静高压下电测量^[6]等多种近代物理实验手段作过较深入的研究. 关于这类材料的 ESR 研究迄今尚未见报道. 其困难在于该非晶态锂离子导体是逆磁性的, 在 ESR 谱仪上得不到任何信息. 只有把它作为宿主晶格, 引入外来的具有不成对电子的顺磁中心, 才可能用灵敏度比X射线衍射高得多的 ESR 谱研究其微观结构和运动特性.

* 中国科学技术大学结构分析开放研究实验室基金资助的课题.

文献[7]试用 ESR 研究了 $Li_2O-P_2O_5-V_2O_5$ 三元系非晶态材料, 但 V_2O_5 含量过多 (占 80—30mol%), 使材料变成离子-电子混合导体。另外, 文献[8]系统研究 $Li_2O-B_2O_3-V_2O_5$ 三元系非晶态材料亦发现: 当比例系数 $N = [B + V]/[M]$ 固定时, (此处 $B = B_2O_3$, $V = V_2O_5$, $M = Li_2O$) $Y = [B]/[B + V] = 0.9$ 表现出电导率最大值, 比二元系 $Li_2O-B_2O_3$ 提高了一个数量级, 而 $Y \leq 0.8$ 时电导率反倒下降。可见, V_2O_5 含量过多确有不利用。从 ESR 来看, 顺磁性报告基团本身应对体系的扰动甚微, 而其 ESR 谱变化对环境的物理、化学性质极为敏感。

为了尽量减小对所研究材料的扰动, 本文特地大大减少 V_2O_5 的含量, 限制在 3.92—3.77mol%, 制备出非晶态 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3-0.1V_2O_5$ ($x = 0.05$ 和 0.15), 并用差热分析、电导率测量、X 射线衍射、ESR 谱研究 V_2O_5 对玻璃的非晶态结构、电学性质和晶化过程的影响, 得到一些有用的新结果。

二、实验方法

1. 样品制备

将高纯试剂 B_2O_3 , 分析纯 Li_2CO_3 (98%), $LiCl \cdot H_2O$ 和 V_2O_5 (99%), 层析用中性 Al_2O_3 , 按克分子比称量, 放入玛瑙研钵中充分研细混匀, 装进白金坩埚, 然后在硅碳棒电炉中熔融, 升温至 1000℃ 保温 4h, 取出熔体倒在石墨模具上压制成黄色透明的玻璃薄片。X 射线衍射分析表明, 所得材料为理想的非晶态。

为了观测不同制备方式产生的差异, 将同一材料做成三种样品:

1) 整片非晶 切成规则的几何形状。用砂纸磨光上下底面, 量其厚度为 1.40mm。用 DM-200 型高真空镀膜机在上下底面上喷镀金膜, 大为减小测量时的接触电阻。

2) 60 目粉末 研磨成细粉, 将通过 60 目 (孔径 0.280mm) 的标准检验筛、但未通过 200 目 (孔径 0.075mm) 的标准检验筛, 即颗粒度在两者之间的粉末, 装入绝缘性极好又耐高温的叶蜡石样品架 (详见文献[9]图 1), 塞满直径为 14.0mm 厚度为 5.0mm 的圆孔并压实, 两端用表面镀金的不锈钢电极板挤紧。

3) 粉末压片 在红外灯烘烤下将通过 200 目标准检验筛的粉末继续研磨 3h 成极细微, 用 $\phi 9$ 模具在 4.65t/cm² 压力下形成传统的粉末压片样品, 厚度为 2.08mm, 上下圆底面同样分别镀金膜。

2. 差热分析 (DTA)

在 Rikaku 差热及差示扫描量热分析仪上进行。热重和差热分析使用白金坩埚和氮气保护。升温速率都采用 10℃/min。温度量程为 1000℃ (FS)。走纸速度 5mm/min。DTA 灵敏度 25μV。样品重量为 19.16mg ($x = 0.15$), 14.15mg ($x = 0.05$)。

3. 电导率测量

测量交流电导率的各仪器及方法详见文献[9]。

4. X 射线衍射 (XRD)

XRD 是在本校结构分析开放研究实验室的 Rikaku D/Max- γ A 型旋转阳极 X 射线衍射仪上进行。工作条件为 Cu 靶, K_{α} 辐射(波长为 $1.5418 \text{ \AA}$), 管压为 40kV, 管流为 100mA, 在室温下测量, 范围 $2\theta = 15^{\circ} - 65^{\circ}$ 。

5. ESR

用本校结构分析开放研究实验室的 BRUKER 公司 ER-2000-SRC 电子自旋共振波谱仪, 测量 X 波段的一级微商 ESR 谱, 工作条件为: 微波频率为 9.49GHz, 微波功率为 10dB20mW, 调制频率为 100kHz, 场调制强度 $1.6G_{p-p}$, 增益为 2.5×10^4 , 时间常数为 200ms, 相位 66.1° 。

三、结果与讨论

1. V_2O_5 对非晶态结构的影响

为了弄清引入少量 V_2O_5 对非晶态结构有多大影响, 对两种非晶态 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3-0.1V_2O_5$ 作热重与差热分析, 所得结果见图 1。其中 TG 曲线都保持不

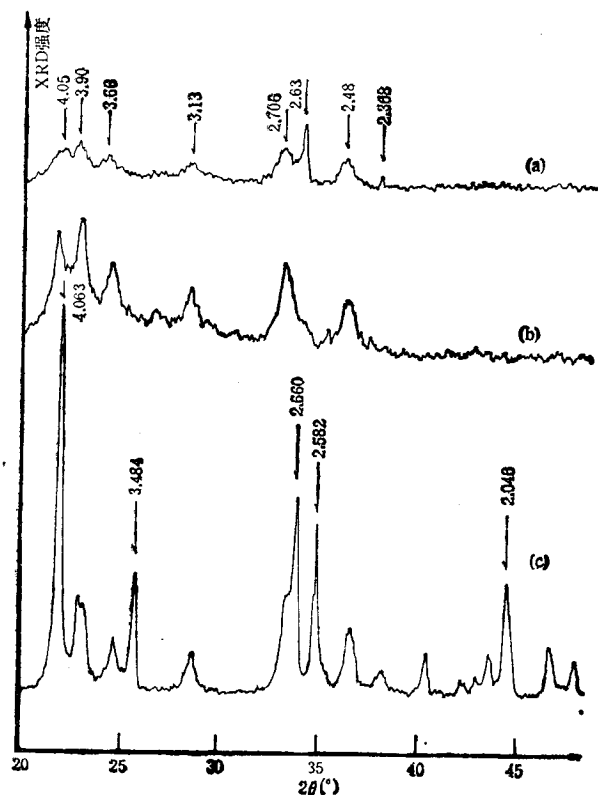


图 1 非晶态 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3-0.1V_2O_5$ 的热重与 DTA 曲线
DTA 曲线 a 为 $x=0.05$; DTA 曲线 b 为 $x=0.15$

变。DTA 曲线均出现两个放热峰, 它们标志着先后发生两次晶化。从图 1 测出各样品的玻璃软化温度 T_g , 晶化温度 T_c 列于表 1。

表 1 非晶态 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3-0.1V_2O_5$ 的玻璃软化温度与二次晶化温度

非晶态样品组分	玻璃软化温度 $T_g(^{\circ}C)$	第一次晶化温度 $T_{c1}(^{\circ}C)$	第二次晶化温度 $T_{c2}(^{\circ}C)$
$B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-0.05Al_2O_3-0.1V_2O_5$	388	450	560
$B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-0.15Al_2O_3-0.1V_2O_5$	390	465	590

表 1 样品与不含 V_2O_5 而其他组分完全相同的非晶态锂离子导体相比较^[2], $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-0.05Al_2O_3$ 却只有一个放热峰, 晶化温度为 $T_c = 457^{\circ}C$, 另有吸热峰表明 $558^{\circ}C$ 有固态相变。可见添加 V_2O_5 后的非晶晶化过程已大不相同, V_2O_5 不仅象 B_2O_3 , Al_2O_3 一样作为非晶网络形成剂, 而且参与了新的析晶过程。另外, 表 1 还表明: Al_2O_3 组分越多, 则 T_g 与 T_c 越高, 说明其非晶网络结构越坚固、越难改变。

2. V_2O_5 对交流电导率和导电激活能的影响

根据离子电导率 σ_i 与离子导电激活能 E_i 、绝对温度 T 符合 Arrhenius 关系式,

$$\sigma_i = (\sigma_0/T) \exp(-E_i/kT),$$

$$\log(\sigma_i T) = \log \sigma_0 - \frac{E_i \log e}{k \times 10^3} \cdot \left(\frac{1000}{T} \right),$$

则 $\log(\sigma T)$ 与 $(1000/T)$ 应该保持直线关系, 从斜率可求出 E_i 。例如非晶态锂离子导体 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$), 其 $\log(\sigma T)$ 与 $(1000/T)$ 就呈现很好的线性关系^[2]。

添加 V_2O_5 后的非晶态, 由于未配对 $3d^1$ 电子从 V^{4+} 离子到 V^{5+} 离子的跃迁, 所引起的电子电导率究竟有多大? 为避免电导率随升温过程变化不稳定, 在每个测量温度恒温 30min, 待充分热平衡后测得 60 目非晶粉末 (Δ)、非晶粉末压片 ($\circ$) 和整片非晶 ($\blacktriangle$) 的交流电导率 σ , 画出 $\log(\sigma T)$ 随温度 ($1000/T$) 变化的实验曲线, 如图 2 所示。由图 2

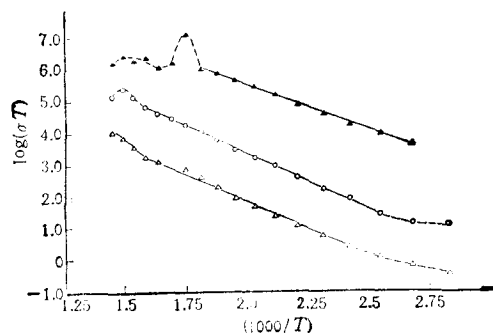


图 2 非晶态 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-0.05Al_2O_3-0.1V_2O_5$ 的电导率与温度的关系

发现: 60 目非晶粉末在 $140-360^{\circ}C$ 范围, 非晶粉末压片在 $120-360^{\circ}C$ 范围, 整片非晶在 $100-280^{\circ}C$ 范围, $\log(\sigma T)$ 与 $(1000/T)$ 仍然都保持良好的线性关系。这些直线表

明: 在该温度范围内, 离子导电仍是最主要的导电机理, 总电导率中离子电导率 σ_i 的贡献占绝对优势. 因为如果电子电导率 σ_e 大小可与 σ_i 相比, 则总电导率

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e = \frac{\sigma_{i0}}{T} \exp(-E_i/kT) + \frac{\sigma_{e0}}{T} \exp(-E_e/kT),$$

$$\log(\sigma T) = \log[\sigma_{i0} \exp(-E_i/kT) + \sigma_{e0} \exp(-E_e/kT)],$$

即 $\log(\sigma T)$ 与 $(1000/T)$ 不再有 Arrhenius 公式给出的直线关系. 例如 $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_6$ 多晶在 300°C 以上变为离子电子混合导体, 其 $\log(\sigma T)$ 与 $(1000/T)$ 成曲线关系^[10]. 还因为本非晶态粉末压片在 300°C 的电导率为 $3.13 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 它略低于不含 V_2O_5 的非晶态 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}-0.05\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末压片的离子电导率 ($5.69 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$)^[2], 亦表明多一些钒离子构成的 $[\text{VO}_4]^-$ 四面体, 既未增加离子电导率, 也没使电子电导率明显增大.

此外, 这些直线还说明该范围内离子电导率只随温度变化, 没有结构变化. 在更低温度下偏离直线, 很可能是因为表面吸附的水汽未蒸发. 整片非晶表面积小, 故受影响范围比粉末样品更小. 在更高温度下偏离直线呈现峰值, 它表明此温区离子电导率不仅有温度效应, 而且有结构效应, 很可能由于几种非晶相的相分离和其中一种非晶相的首先晶化所致.

由图 2 直线段可计算出三种样品的导电激活能, 连同其电导率与室温下的密度列于表 2. 由图 2 和表 2 可发现如下规律:

表 2 非晶态 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}-0.05\text{Al}_2\text{O}_3-0.1\text{V}_2\text{O}_5$ 的导电激活能等

样品制备方式	60目非晶粉末	非晶粉末压片	整片非晶
导电激活能 $E(\text{eV})$	0.65	0.69	0.55
280°C 的电导率 $\sigma_{280^\circ\text{C}} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	0.73×10^{-6}	1.89×10^{-5}	1.61×10^{-3}
300°C 的电导率 $\sigma_{300^\circ\text{C}} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	1.29×10^{-6}	3.13×10^{-5}	1.90×10^{-2}
20°C 的样品密度 $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	0.68	1.67	2.19

a) 同一非晶态 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}-0.05\text{Al}_2\text{O}_3-0.1\text{V}_2\text{O}_5$ 粉末压片的电导率比 60 目粉末大 26 倍, 而导电激活能差不多. 这有两方面原因: 一是压片粉末比 60 目粉末细得多. 非晶粉末越细, 界面层越多, 而实验表明: 同一非晶相的界面层效应亦有助于离子导电^[9]. 一是粉末压片密度比 60 目粉末高二倍多, 也会引起电导率增大.

b) 整片非晶 $\text{B}_2\text{O}_3-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{LiCl}-0.05\text{Al}_2\text{O}_3-0.1\text{V}_2\text{O}_5$ 的电导率又比其粉末压片约大二个数量级, 而且导电激活能也明显降低. 原因之一是整片非晶样品密度比粉末压片大 31%, 显然密度是次要因素, 它不可能引起电导率剧增二个数量级. 更重要的原因可能是, 整片非晶的无规网络结构比非晶微粒和界面层密集的粉末压片更适合于离子输运. 因为对于非晶态锂离子导体 $\text{P}_2\text{O}_5-0.7\text{Li}_2\text{O}-0.4\text{LiCl}-0.1\text{Al}_2\text{O}_3$ 也测到非常类似的结果^[9]——整片非晶的离子电导率比非晶粉末压片还大二个多数量级, 而且离子导电激活能也明显

降低。可能与硼酸盐还是磷酸盐玻璃无关,与是否含 V_2O_5 也无关,可以认为:两者反映出整片非晶共有的物理规律,具有更普遍的意义,有待深入探讨。

3. 晶化过程的电导率与结构

非晶态的晶化过程,不仅取决于升温的高低,越接近晶化温度就越快;而且依赖于恒温时间,恒温时间越长也越容易晶化。为避免变化太快、以致来不及仔细测量和比较,我们选择等温热处理来研究晶化过程。鉴于先后在 380°C 、 400°C 恒温各观测 2h, 电导未见显著变化;又考虑到 DTA 结果,第一次晶化温度为 450°C ,第二次晶化温度为 560°C ,均较高,故改在 420°C 做等温热处理。

将 60 目非晶粉末(Δ)、非晶粉末压片($\circ$)和整片非晶($\blacktriangle$)三种样品都在 420°C 恒温并连续观测 39h, 得到它们在晶化过程中电导率的各自不同的变化,如图 3 所示。60 目粉末样品用左侧纵轴表示,非晶粉末压片用右侧纵轴的左边刻度表示,整片非晶用右侧纵轴的右边刻度表示。由图 3 可见:60 目非晶粉末电导在起初 2h,非晶粉末压片与整片非晶电导在起初 1h 内都不断下降,它们可能与高于 360°C 发生的第一次晶化有关。随后电导又开始增大,在恒温 4h 左右达第二峰值,然后再次不断下降,到恒温 20h 后很少变化。此第二峰值很可能来源于第二次晶化。到恒温 39h,60 目粉末电导为 400°C 电导值的 13%;粉末压片电导为 400°C 电导值的 0.67%,估计已完全晶化;而整片非晶电导亦为其 400°C 电导值的 0.75%。

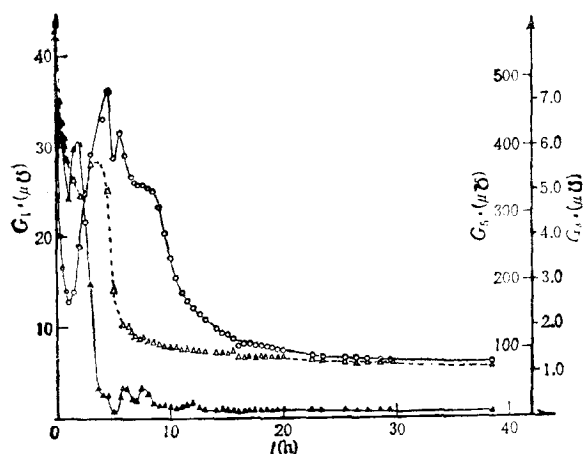


图 3 非晶态 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-0.05Al_2O_3-0.1V_2O_5$ 晶化过程的电导

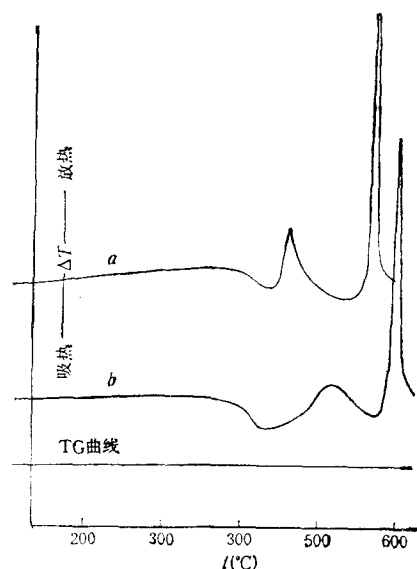


图 4 非晶 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-0.05Al_2O_3-0.1V_2O_5$ 的 X 射线衍射图

为了证实电导变化的真实原因,将在 420°C 恒温 39h 后的三种非晶态 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-0.05Al_2O_3-0.1V_2O_5$ 样品作 X 射线衍射物相分析,所得结果如图 4 所示。

图 4(a) 为整片非晶样品。在非晶背底上已呈现一些明显的晶化峰。其中 $d = 4.05, 3.90, 3.13, 2.706, 2.63, 2.48, 2.368, 1.55$ 的各峰属于 $\beta\text{-LiAlO}_2$, 而 $d = 5.28, 3.66$ 的峰属

于 $\text{LiV}_{10}\text{O}_{24}$, 含量较少. 看来这两种结晶首先析出.

图 4(b) 为 60 目非晶粉末样品. 图 4(a) 所见的各峰继续长大, 表明 $\beta\text{-LiAlO}_2$ 与 $\text{LiV}_{10}\text{O}_{24}$ 结晶数量增多, 图 4(b) 晶化程度比图 4(a) 强.

图 4(c) 为非晶粉末压片样品. 测量三遍, 无论压片还是重新磨成粉, 结果都相同, 确认无织构现象. 其中强度最大的五个峰, d 值分别为 4.063, 3.484, 2.660, 2.582 和 2.046, 确认属于 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. 剩余强度较弱的峰中, d 值分别为 4.05, 3.87, 3.12, 2.704, 2.64, 2.459, 2.362, 1.81, 1.73, 1.578, 恰好属于 $\beta\text{-LiAlO}_2$; 而 d 值分别为 5.51, 3.60, 3.45, 2.18, 1.95, 1.81, 1.49 的诸峰属于 $\text{LiV}_{10}\text{O}_{24}$. 从 XRD 曲线看, 图 4(c) 已经完全晶化, 共有三种结晶相.

黄彭年等人对锂硼酸盐的 Raman 谱研究表明^[11]: 玻璃的主要组分 B_2O_3 和 Li_2O 作为网络形成剂, 构成大量硼氧四面体 $[\text{BO}_4]^-$. 少量添加剂 Al_2O_3 和 V_2O_5 也会构成铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]^-$ 和钒氧四面体 $[\text{VO}_4]^-$. 这些阴离子团连成无规网络, 形成近程有序、远程无序的非晶态. 而玻璃的另一主要组份 LiCl 作为网络变性剂, 较容易分解, 形成大量的 Li^+ 和 Cl^- . 大部分 Li^+ 跃迁、流动于无规网络中, 使非晶离子导电性大为提高. 而其它 Li^+ 与 Cl^- 一起填充非晶网络, Cl^- 体积较大, 导致网络疏松, 也使离子电导进一步增强. 用 XRD 物相分析所得结论是: 同样的 420°C 等温热处理, 整片非晶较难以晶化, 故处于晶化初期, 仅有部分 Li^+ 形成 $\beta\text{-LiAlO}_2$ 和 $\text{LiV}_{10}\text{O}_{24}$ 结晶首先析出. 60 目非晶粉末较易晶化, 故其中 $\beta\text{-LiAlO}_2$ 和 $\text{LiV}_{10}\text{O}_{24}$ 的结晶数量增多. 而非晶粉末压片最容易晶化, XRD 物相分析表明已到晶化晚期, 除前二种结晶相外, 主要的玻璃网络形成剂 B_2O_3 与 Li_2O 已最终生成大量的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. 同一种非晶态锂硼酸盐材料, 由于制备样品方式不同, 造成晶化程度的巨大差异. 颗粒度愈小, 晶化愈容易. 与作者以前对非晶态锂硼酸盐 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-}0.7\text{Li}_2\text{O-}0.4\text{LiCl-}0.1\text{Al}_2\text{O}_3$ 的研究很类似^[9]. 这系微晶首先从玻璃表面析出所致^[3]. 颗粒度越小, 表面层面积越多, 析晶越容易.

根据 XRD 物相分析所得结论, 可如下解释电导率的变化: 三种非晶态样品在 360°C 以上出现的峰值, $\beta\text{-LiAlO}_2$ 或 $\text{LiV}_{10}\text{O}_{24}$ 首先结晶所致. 正如文献[1]所述, 峰值由二种因素竞争造成: 一是微晶粒的体电导率低于非晶体, 微晶越多越长大, 则使总电导率不断降低; 二是微晶与非晶母相的界面效应, 能使离子电导率升高. 当大批微晶刚产生时, 两相界面效应占主导地位, 则总电导率表现为增高. 当各晶粒长大而相连时, 两相界面越来越少, 体电导率占压倒优势, 则总电导率表现为减小. 而 420°C 等温热处理中, 三种非晶态样品电导呈现第二峰值, 则是由于 $\beta\text{-LiAlO}_2$ 与 $\text{LiV}_{10}\text{O}_{24}$ 中的一种随后结晶. 非晶粉末压片电导还呈现出第三峰值及平台, 可能系由于大量 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的晶化所致. 整片非晶最难晶化, 故其电导在 300°C 提前出现的峰值, 很可能是由于非晶相的分相, 类似文献[11]发现的分相.

4. 晶化过程的 ESR 研究

对两种整片非晶态 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.7\text{Li}_2\text{O-}0.7\text{LiCl-}x\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.1\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 0.05$ 及 0.15), 在同一电阻炉内作两种不同的热处理, 第一种是升温至 300°C 等温热处理, 保温时间分别为 0.2, 2, 4, 20, 30h. 第二种是继续升温热处理, 从室温, 300°C (保温 2h) 升温至 $400, 510, 620^\circ\text{C}$

各保温 0.5h 后取出。然后用电子天平称量样品质量均为 0.0867g, 再在室温测量其 ESR 信号的相对变化, 见图 5 ($x = 0.05$) 和图 6 ($x = 0.15$)。

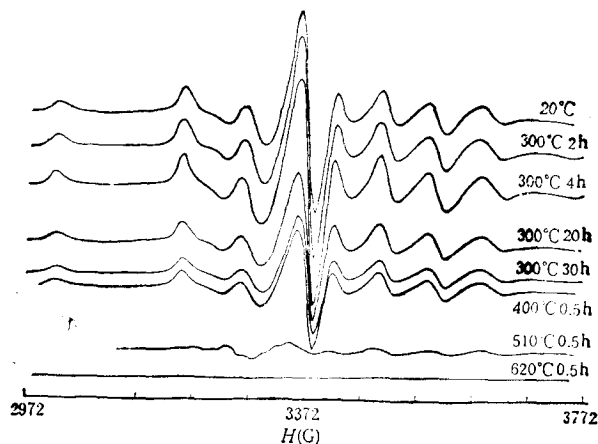


图 5 非晶态 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-0.05Al_2O_3-0.1V_2O_5$ 升温过程的 ESR 谱

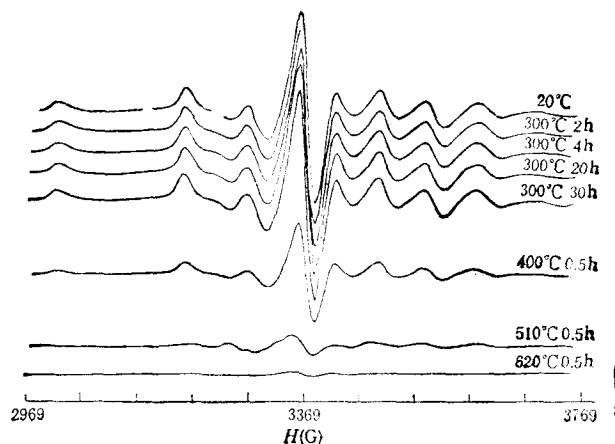


图 6 非晶态 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-0.15Al_2O_3-0.1V_2O_5$ 升温过程的 ESR 谱

对电子自旋共振吸收谱一级微商曲线计算后确定: ESR 线型为高斯型。无论线型, g 因子, 还是谱线的超精细结构, 均与文献[7]的结果不同, 将另文详细讨论^[12]。本文着重观测晶化过程。通常, 相对强度 $I \propto Y'_m(\Delta H_{pp})^{2[13]}$, 其中 $2Y'_m$ 是双峰间微商幅度, ΔH_{pp} 是双峰间宽度。因为从图 5, 图 6 发现: 本实验中各 ESR 吸收谱一级微商曲线的 ΔH_{pp} 均不变, 故 $I \propto Y'_m$, 即 $(2Y'_m)$ 的变化直接反映出 ESR 信号强度的相对变化。根据图 5, 图 6, 可得两种非晶的 ESR 强度随 300°C 热处理时间的变化示于图 7。另将两种非晶 ESR 强度随热处理温度的变化画于图 8。

从图 7 看出: 300°C 等温热处理中, 两种非晶 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3-0.1V_2O_5$ 的表现不同:

- 1) 含 Al_2O_3 组份较少 ($x = 0.05$) 的非晶 ESR 强度在前 10h 略有增加, 随后 20h

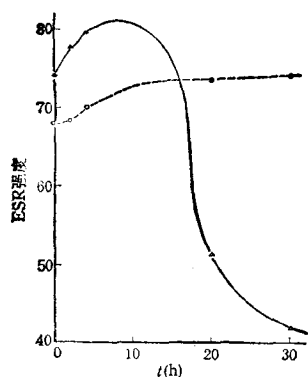


图7 300℃等温热处理时间(t)对 ESR 强度的影响

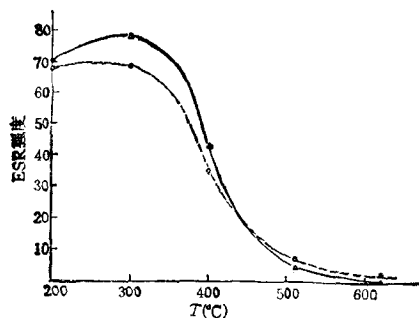


图8 热处理温度(T)对 ESR强度的影响

大幅度下降。ESR 信号的强度与顺磁样品中不成对电子的浓度成正比,还与温度、磁场强度 H ,微波辐射源的频率 ν 和功率 W ,以及波谱仪本身的灵敏度 S 等因素有关。本实验在室温和 H, ν, W, S 等都保持不变的条件下,则 ESR 信号强度的相对变化就直接表明样品中不成对电子的浓度变化。它反映出晶化过程初期由于原子团重新组合、析出 $\text{LiV}_{10}\text{O}_{24}$ 微晶,而使较多 V^{4+} 离子变成 V^{5+} 离子,未配对电子大为减少,导致 ESR 强度随之剧烈下降。与此同时,未配对 3d 电子从 V^{4+} 到 V^{5+} 的跃迁频率亦减少,意味着电子电导也在减小。

2) 含 Al_2O_3 组份较多 ($x = 0.15$) 的非晶 ESR 强度在前 20h 略有增加,后 10h 基本不变。它反映出:由于网络形成剂 Al_2O_3 增多,使非晶网络牢固程度加强,晶化更加困难, $\text{LiV}_{10}\text{O}_{24}$ 结晶尚未形成,此时不成对电子的浓度变化很小,故 ESR 强度变化很小,还意味着电子电导变化也很小。

从图 8 可发现:1) 从室温到 400℃ 范围内, $x = 0.05$ 的非晶 ESR 信号强度均比 $x = 0.15$ 的非晶略高。因为前者 V_2O_5 相对占有比例大些。2) 继续升温热处理时,两种非晶的 ESR 强度又趋接近并一致地减小。这表明 400℃ 以上温度促使 $x = 0.15$ 的非晶也象 $x = 0.05$ 的非晶一样晶化。在 420℃ ESR 强度已减弱三分之二,表明未配对电子浓度也已减小三分之二,不配对 3d 电子从 V^{4+} 到 V^{5+} 的跃迁频率自然也低多了,电子电导率将更降低。因此,420℃ 等温热处理中总电导的变化主要反映出离子电导的改变,电子电导影响极微,可以忽略。

四、结 论

1. 差热分析和 X 射线衍射结果都表明: V_2O_5 不仅作为非晶网络形成剂,而且参加新的成核和晶核长大,造成二次晶化,改变了晶化过程。

2. 对 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-LiCl-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 玻璃,也与 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-LiCl-Al}_2\text{O}_3$ 玻璃类似,同一非晶的粉末压片离子电导率比 60 目非晶粉末大 26 倍;而整片非晶离子电导率又比粉末压片大近二个数量级,并且离子导电激活能亦明显降低,更适合于离子输运。

3. 添加少于 3.9mol% 的 V_2O_5 , 对非晶态锂离子导体 $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl-xAl_2O_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 的交流电导率和导电激活能影响极小, 即未引起电子电导率显著增大, 同时又可运用 ESR 技术研究物质微观结构和电子运动状态, 得出更多的信息。

本工作样品制备中承蒙中国科学院物理研究所陈立泉同志借用白金坩埚等设备, 在此表示衷心感谢。

- [1] Su Fang, *Solid State Ionics*, **7** (1982), 37.
- [2] 苏昉、陈立泉, 物理学报, **32**(1983), 1376.
- [3] 苏昉、郁伟中、戴道扬、赵宗源, 物理学报, **34**(1985), 622.
- [4] 苏昉、蒋惠林, 物理学报, **35**(1986), 1306.
- [5] 苏昉, 物理学报, **37**(1988), 529.
- [6] 苏昉、许伟, 物理学报, **38**(1989), 193.
- [7] 崔万秋、阮立坚, 物理学报, **36**(1987), 322.
- [8] K. Singh and J.S. Ratnam, *Solid State Ionics*, **31** (1988), 221.
- [9] 苏昉、许伟、苏骏, 物理学报, **40**(1991), 596.
- [10] 崔万秋、沈志奇、周德保, 物理学报, **39**(1990), 947.
- [11] 杨原、俞文海, 物理学报, **34**(1985), 925.
- [12] 苏昉、侯碧辉、金嗣炤, 波谱学杂志, (1992), (待发表).
- [13] 陈贤谔, 电子自旋共振实验技术, 科学出版社, 北京, (1986), 第 30 页.

INVESTIGATION ON ELECTRICAL PROPERTIES AND ESR OF AMORPHOUS Li^+ CONDUCTOR $\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.7\text{Li}_2\text{O-}$ $0.7\text{LiCl-xAl}_2\text{O}_3\text{-}0.1\text{V}_2\text{O}_5$

SU FANG

*Center of Fundamental Physics, University of Science and Technology
of China, Hefei, 230026*

SU JUN

Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026.

JIN SI-ZHAO

*Laboratory of Structure Analysis, University of Science and
Technology of China, Hefei, 230026*

(Received 4 March 1991)

ABSTRACT

Two kinds of amorphous Li^+ conductor, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.7\text{Li}_2\text{O-}0.7\text{LiCl-xAl}_2\text{O}_3\text{-}0.1\text{V}_2\text{O}_5$ ($x=0.05$ and 0.15), were studied with differential thermal analysis, conductivity measurement, X-ray diffraction and ESR spectroscopy. We find that: (1) V_2O_5 not only is amorphous network former, but also changes the process of crystallization; (2) For both the $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-LiCl-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ glasses and the $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-LiCl-Al}_2\text{O}_5$ glasses, ionic conductivity of the tablet sample is 26 times higher than that of 60 mesh powder sample of the same material; the whole piece of glass has an obviously lower activation energy and a conductivity that is two orders higher than that of the tablet sample, so it is more suitable for ion transport; (3) Adding V_2O_5 less than 3.9mol% to amorphous Li^+ conductor $\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.7\text{Li}_2\text{O-}0.7\text{LiCl-xAl}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) does not cause electron-conductivity to increase rapidly. Further more, this makes it possible to apply the technique of ESR to study the micro structure of and electron movement in the material.

PACC: 6140D; 6630; 7630