

$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 功能材料体系研究概述

谢贤宁 高海春

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008)

摘 要 本文介绍了碱金属硼酸盐的一些基本知识, 主要回顾了其中 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系的研究历史, 讨论了该体系结构与性质的关系并总结了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 晶态及非晶态物质作为新型功能材料的研究进展。

关键词 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系 功能材料 碱金属硼酸盐 锂离子导体

1. 引 言

在各种硼酸盐化合物中, 碱金属硼酸盐因其结构性能的复杂多变而一直是人们研究的重点。一方面, 该类化合物结构及相关系复杂, 同一体系中存在多种不同组成的化合物, 化合物之间有许多相变反应; 另一方面, 这些化合物的熔体保留了晶体的基团结构, 具有较高的粘度, 冷却时容易形成玻璃, 玻璃体具有与相应组成晶态物质不同的物理化学性质。从 1909 年开始, 人们相继研究了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 及 $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 等碱金属硼酸盐体系。主要工作集中在发现其中存在的化合物, 确定它们的晶体结构, 测试其某些物化性质, 总结各体系的相图与相结构。到了 40 年代, 人们观察到碱金属硼酸盐玻璃中存在所谓的硼酸盐反常现象^[1], 即在 $\text{M}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ 等) 体系中, 熔体随 M_2O 含量的增加而粘度增大, 并在 M_2O 含量达到 15—20mol% 时粘度为极大。玻璃体的热膨胀系数随 M_2O 含量的增加而变小, 在 15—20mol% 处通过一极小值。其它性能也在此组合附近出现极值^[2]。这种反常现象引发了人们对碱金属硼酸盐玻璃的研究兴趣。50—60 年代期间, 有关硼酸盐玻璃基团结构的研究论文散见于各种相关杂志中^[8-11], 人们采用 X-射线衍射、NMR、IR、Raman 谱等方法从结构上对硼酸盐反常现象提出各种解释。其中被大家公认并经常引用的是 Krogh-Moe 提出的碱金属硼酸盐玻璃结构的模型^[12-26]。该模型为^[12]: 对于 $x\text{M}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃 (x 为 M_2O 的摩尔分数), 若四配位硼原子的百分数用 N_4 表示, 则 $x=0$ 时, 纯 B_2O_3 作为玻璃形成剂, 其中的硼全部采用 sp^2 杂化轨道, 与三个氧原子成键, 形成平面三角形的三配位硼, 玻璃结构是 B—O 六员环随机分布的无规则网络结构。当网络修饰剂 M_2O 加入后, 部分硼原子采用 sp^3 杂化轨道, 接受 O^{2-} 离子的两个负电荷与第四个氧成键, 形成四面体形的四配位硼。此时玻璃结构由平面网络向三维网络转变。在 $0 < x \leq 33.3\text{mol}\%$ 范围内, N_4 与 x 满足下列线性关系: $N_4 = x/(1-x)$ 。在 $x=33.3\%$ 时, N_4 有最大值, 50% 的硼原子都为四配位硼。 $x > 33.3\text{mol}\%$ 时, M_2O 的加入产生只与一个硼原子相连的非成桥氧, 破坏了玻璃的网络结构, N_4 值开始下降。在 $x=50\text{mol}\%$ 时, 硼全部为三配位硼, N_4 又变为零。Krogh-Moe 模型对硼酸盐反常现象的解释为: 当加入少量碱金属氧化物时, 一些硼原子变为四面体配位, 它们起着“捆扎”网络的作用, 从而增大了粘度。由于含有大量 BO_4 四面体的网络结构不具有相应硅酸盐网络结构的那种强度, 四面

体 B—O 键要比四面体 Si—O 键弱得多,因此, M_2O 加入到一定量时,产生非桥氧,粘度开始下降。

80 年代初期,由于发展各种高新技术的需要以及各学科的相互交叉渗透,以功能材料的研制开发为目的的材料科学应运而生。现代材料从使用性能上大致分为结构材料和功能材料两大类。功能材料利用物质的光、电、声、磁等物理性质而具有使能量或信息得以转化、运输、存储、发射、吸收、控制等功能作用,是当代高新技术的物质基础和先导。世界各国都非常重视功能材料的探索与研制,我国也将材料研究列入 863 计划,以追踪世界高新技术的发展动向,并力争在某些领域抢占制高点。由于在碱金属硼酸盐中发现了两种具有重大应用价值的功能材料晶体^[27-28],以及碱金属硼酸盐玻璃的某些组成具有较高的离子导电性能^[29-82],可作为功能材料中的快离子导体(固体电解质)而具有潜在的应用前景,碱金属硼酸盐又一次引起了人们极大的关注。从 80 年代到现在,对该类物质的研究热情一直持续不断,在理论及应用上都取得了重大进展。

碱金属硼酸盐中, $Li_2O-B_2O_3$ 体系是研究得最早最多的。尤其是功能材料的领域中, $Li_2O-B_2O_3$ 体系更是人们关注的焦点。作为晶态材料, $Li_2O-B_2O_3$ 的相图最复杂;体系中存在的不同结构的化合物最多,而功能材料都是结构敏感的,其光、电、声、磁等物理性质都会因结构的细微差异而截然不同,这就为功能材料提供了丰富的可供选择的结构条件。已发现的三种硼酸盐功能材料晶体中,就有两种在 $Li_2O-B_2O_3$ 体系。作为非晶态材料, $Li_2O-B_2O_3$ 体系易形成玻璃,锂是碱金属中离子半径最小的元素,易于在网络结构中迁移, $Li_2O-B_2O_3$ 玻璃可用作锂快离子导体材料。可见,无论是晶态还是非晶态, $Li_2O-B_2O_3$ 体系都具有重要的研究应用价值,下面简述 $Li_2O-B_2O_3$ 体系的基本知识及其作为功能材料的研究进展。

2、 $Li_2O-B_2O_3$ 体系晶态物质

对 $Li_2O-B_2O_3$ 体系相图的研究已有近百年的历史。早在 1909 年, Ribaud^[33] 采用“冷却曲线法”研究了 $Li_2O-B_2O_3$ 体系的相图。他发现了两种同成份熔化的化合物 $Li_2O \cdot B_2O_3$ 和 $Li_2O \cdot 2B_2O_3$ 。由于在高 B_2O_3 浓度区玻璃极难晶化,未能在这个区间发现化合物。Mazzetti 和 De Carli^[34] 给出的相图上有五种同成份熔融合合物,它们分别是 $Li_2O \cdot B_2O_3$, $Li_2O \cdot 2B_2O_3$, $Li_2O \cdot 3B_2O_3$, $Li_2O \cdot 4B_2O_3$, $Li_2O \cdot 5B_2O_3$ 。Rollet 和 Bouaziz^[35] 通过升温曲线获得了更为精确的数据,对 Mazzetti 和 De Carli 的相图进行了相当程度的修正。他们发现了下列化合物的存在: $3Li_2O \cdot B_2O_3$ (非同成份熔化), $3Li_2O \cdot 2B_2O_3$ (同成份熔化), $Li_2O \cdot B_2O_3$ (同成份熔化), $Li_2O \cdot 2B_2O_3$ (同成份熔化)和 $Li_2O \cdot 3B_2O_3$ (非同成份熔化)存在的可能性。但是 Rollet 和 Bouaziz 的工作并不完善,没说清 $3Li_2O \cdot 2B_2O_3$ 晶体稳定存在的条件, $3Li_2O \cdot B_2O_3-Li_2O \cdot B_2O_3$ 区间的相关系以及 74—92mol% B_2O_3 浓度范围内 730—790℃ 间的相关系。1958 年 Sastry 和 Himmell^[36] 采用静态平衡法重新研究了 $Li_2O-B_2O_3$ 体系相图。他们的相图最为完整,共发现 8 个化合物: $3Li_2O \cdot B_2O_3$, $2Li_2O \cdot B_2O_3$, $3Li_2O \cdot 2B_2O_3$, $Li_2O \cdot B_2O_3$, $Li_2O \cdot 2B_2O_3$, $2Li_2O \cdot 5B_2O_3$, $Li_2O \cdot 3B_2O_3$ 和 $Li_2O \cdot 4B_2O_3$, 他们还首次提供了化合物的 x—射线粉末衍射数据、热膨胀系数及折光率等参数。1992 年柴璋、梁敬魁等人^[37] 进一步对 $Li_2O-B_2O_3$ 中各化合物进行玻璃晶化和相变研究,探讨了晶化机制和相变规律,对其中一些化合物发现了新的物相,修正完善了前人工作的 $Li_2O-B_2O_3$ 体系相图。在 $Li_2O-B_2O_3$ 体系化合物中,已经发现的两种新型功能材料是 $Li_2O \cdot 2B_2O_3$ 和 $Li_2O \cdot 3B_2O_3$ 晶体。 $Li_2O \cdot 2B_2O_3$ 晶体为一同成份熔融的化合物,密度为 $\rho = 2.44g/cm^3$ ^[38]。它属于四方晶系, 4mm 点群, $I4_1cd$ 空间群,晶胞常数 $a = 0.94nm$, $c = 1.026nm$ 。

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 晶体中阴离子两套三维连接的网络相互套构形成沿 Z 轴层状分布的结构,垂直于 Z 轴的同一层间以共价键相连,沿 Z 方向层与层间靠阴阳离子键的结合。这种结构使得沿 Z 轴的声传播速度低于沿 X 轴传播的速度。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 晶体中沿 $[100]$ 方向传播的纵波与横波波速分别为 $V_{xx}=7440\text{m/s}$ 和 $V_{xy}=V_{xz}=5000\text{m/s}$,沿 $[100]$ 方向的波速为 $V_{zz}=5310\text{m/s}$ 和 $V_{zx}=4880\text{m/s}$ 。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 晶体是 80 年代发展起来的一种新型非铁电压电材料,目前国外已实现对 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 晶体的声表面波(SAW)器件的产业化。

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 是随 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO)晶体之后,又发现的一种非线性光学晶体^[39]。 $\text{LiO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 属正交晶系,空间群为 $P2_1cn$,晶胞参数 $a=5.141(6)\text{\AA}$, $b=7.378(4)\text{\AA}$, $c=8.446(3)\text{\AA}$, $Z=4$,密度为 2.48g/cm^3 ,Moh's 硬度约为 6。作为非线性光学材料,它具有以下特点:(1)透过波段宽($160-3500\text{nm}$);(2)损伤阈值极高(26GW/cm^2 , $1.064\mu\text{m}$, 0.1ns);(3)角度半宽度大(15mrad , $\theta \neq 90^\circ$; 57mrad , $\theta = 90^\circ$);(4)离散角极小(I 类二倍频 $\varphi=0.43^\circ$; II 类二倍频 $\varphi=0.21^\circ$);(5)有效倍频系适中(2—3 倍于 KDP);(6)机械和化学性能好(硬度中等,不潮解);(7)易于生长出高质量的晶体。在已发现的无机非线性晶体中,诸如 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 、 LiNbO_3 、 LiIO_3 (KDP)、 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 等, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 的损伤阈值最高,离散角最小。该晶体在激光二倍频和三倍频的初步实验中显示出很高的转换效率,二倍频转换效率为 59%,三倍频转换效率达 67%。因此,它在近红外、可见光和紫外波段高功率脉冲激光的倍频、和频、参量振荡和放大器件以及腔内信频信件等应用中有广阔的前景。

如前所述,1926 年 Mazzetti 等首先发现 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 相的存在,但认为它是同成份熔融的化合物。直到 1955 年 Rollet 等才真正指出它为非同成份熔融的化合物。Sastry 和 Hummel 于 1958 年首次发表了 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 晶体的 X 射线粉末数据,1992 年柴璋、梁敬魁等进一步对 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 相图进行研究,发现 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 晶相在低温仍然是稳定的,为制备 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 材料提供了实验依据。1978 年 Koning^[40]等利用固相反应法首次获得 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 小单晶,并测定了晶体结构。继后 Ihara 等^[41]采用 LiF 和 B_2O_3 的蒸汽反应法生长出 $1 \times 1 \times 4\text{mm}$ 柱状单晶。他们所采用的方法都难以生长出大尺寸晶体。自 1984 年开始,我国采用熔盐籽晶法生长 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 单晶,道先得到大尺寸的块状单晶。现在,我国的无机非线性光学晶体研制已走出仿制阶段,能根据自己发展的晶体理论^[42],独立进行设计、研究、生长与开发。先后发现的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 、 LiIO_3 等晶体被公认为是“中国牌”的性能优良的非线性光学材料。上述晶体材料或由这些材料制成的器件,作为高技术产品出口美国、日本、德国等工业国家,标志着我国在新型无机非线性光学晶体的研制中处于国际领先地位。

3、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系非晶物质

作为非晶态材料, $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃是具有潜在应用前景的锂快离子导体材料。快离子导体(固体电解质)是指一类电导率可以和液体电解质或熔盐相比拟的固体离子导体。其离子电导率大于 10^{-2}Scm^{-1} ,活化能小于 0.5eV 。它的出现打破了水溶液和有机溶液的界限,给能源领域中高能蓄电池的研究带来了生机。钠离子导体在快离子导体中占有重要地位,其中 β 氧化铝更具有重大的理论和实践意义。而且除 β 氧化铝外,对其它钠离子导体也进行了很多探索,并在骨架结构的钠离子导体方面取得了显著进展。锂离子导体则是近年来在研究广度上与钠离子导体相当的一种快离子导体。随着快离子导体应用研究的发展,特别是高能电池研究的进展,由于(1)锂比钠更轻;(2)锂的电极电势更负,若用锂或锂合金作为阳极,对于同样的阴极材料,锂电池可以比钠电池有更高的电池电动势,从而具有更高的能量密度和功率密度;(3)锂离

子导体作为隔膜材料的室温全固态锂电池寿命长,装配方便,可以小型化,因此锂离子导体引起了人们很大的兴趣。目前研究的重点还在于探索具有高离子电导率和化学稳定性的锂离子导体,但尚未发现十分满意的晶态锂离子导体。

玻璃态离子导体与晶体相比,其优点在于:(1)电导率为各向同性,可避免由于晶体的择优取向或多晶材料内晶界所引起的电导率不均匀分布。(2)玻璃的成分和组元容许有较大的变动,易于引入一些特定离子,尤其是近年来采用了强冷技术,更使玻璃的形成范围大为扩大,有助于发展新品种离子导电玻璃。(3)在玻璃的结构网络内,有较强的共价性,使氧离子部分极化变形,从而减小对迁移阳离子的吸引能力,有利于离子传导。(4)在晶态离子导体中,晶格缺陷或无序性对增大电导率有重要意义,而玻璃物质本身却有相当大的无序度,因而可以促进离子传导过程。此外,由于玻璃的缺陷结构对电子具有散射作用,并有低的电子迁移率,因此玻璃的电子电导率甚低。(5)玻璃的成型和加工较容易,可以制成薄膜或空心纤维管,使材料的体电阻大大减小,而电极接触面积大大增加。考虑到玻璃的这些优点,人们将寻找高电导的锂快离子导体的范围从晶态物质扩展到非晶态物质。而 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系容易形成玻璃,硼是缺电子元素,能够以三配位和四配位成键,玻璃网络结构中的离子通道口径可以有较大的变化,且锂是碱金属中离子半径最小的元素,易于在网络结构中迁移。因此 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系玻璃成为锂快离子导体材料研究热点。到目前为至,已进行的工作^[43-59],在内容上主要包括研究玻璃的稳定性,离子电导率与组成的关系以及玻璃的晶化特性与相变规律。在范围上,从二元系玻璃扩展到三元系甚至多元系玻璃,从硼酸盐玻璃发展到硫硼酸盐玻璃。在研究手段上,广泛地采用结构测定和谱学方法。现在,在 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系锂离子导体的离子传导理论及应用开发方面均取得一定的进展。

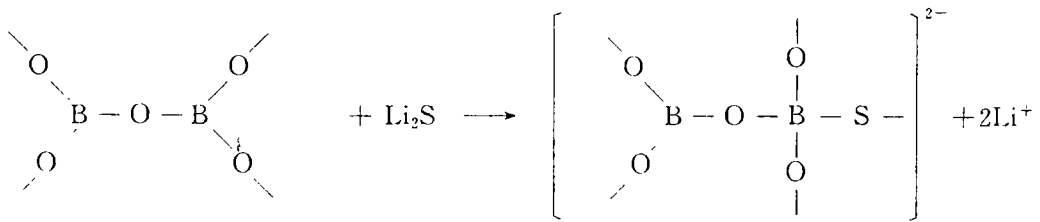
$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系的玻璃形成范围是碱金属硼酸盐中最大的,能够在 0—65mol% Li_2O 的连续区域内形成玻璃。且其成璃能力很强,熔体自然冷却就可成玻,无需采用淬冷技术。而相似 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系则在一定组成需要加入 Al_2O_3 来连接不连续的玻璃形成区^[45,46,60,61]。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的结构可用前面提及的 Krogh—Moe 模型很好地描述。 Li^+ 离子半径很小,在低 Li_2O 浓度时, Li^+ 离子全部位于玻璃网络的空隙中,不参与网络结构的形成。随 Li_2O 含量的增加,形成玻璃网络的各种硼酸盐基团,诸如 B_3O_3^- , $\text{B}_3\text{O}_{13}^{2-}$, B_3O_5^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, BO_3^3- 等,经历了从逐步形成到被破坏的过程^[26]。当 Li_2O 含量很高时, Li^+ 离子与结构相互作用,参与玻璃网络的形成。对玻璃中离子导电性能的研究结果表明^[62], Li^+ 离子在玻璃中的传导机制主要为跃迁机制。通常电导率随着 Li^+ 离子浓度的增加而增高,离子电导率主要依赖于传导 Li^+ 离子的总数,但玻璃结构对离子电导率也有影响。当硼原子以 BO_4 基团形式存在,以及多余的负电被阳离子补偿,则离子电导率高。对三元系 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{LiX}$ ($x=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 玻璃电导率测量结果说明电导率的提高主要是 LiX 的贡献。在玻璃晶化行为研究中发现^[48,52],碱金属硼酸盐玻璃以表现晶化机制为主,非晶样品的宏观状态,热历史及组成均对晶化反应及晶相形成的顺序有明显影响。晶化产物的基团结构类似于玻璃的基团结构^[37],在一定条件下可以形成亚稳缺陷相。玻璃晶化动力学方面,在热分析法的基础上,建立了等温与非等温晶化动力学方程,利用 DTA 及 DSC 技术计算了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的晶化活化能 E , 瓜级数 n , 以及晶化热 ΔH 等动力学参数,对玻璃的晶化方式与快慢程度有了定量的描述^[49,63]。

总结近二十年来的实验工作,对 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 二元及多元玻璃作为锂快离子导体材料的评价是:玻璃形成范围广,化学稳定性好,但其 Li^+ 离子导电性能尚不令人满意,离实际应用还有一段距离。因此,玻璃态硼酸盐锂快离子导体所面临的一个迫切问题就是如何改善其离子导电

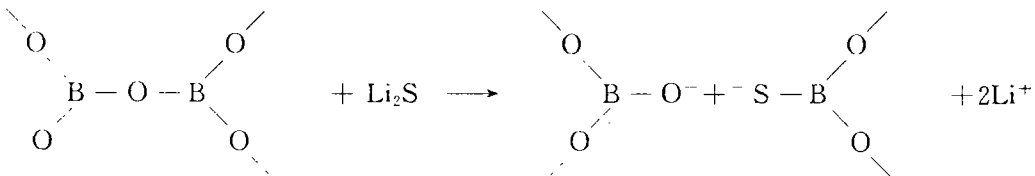
性能。

最近,考虑到硫的电负性低于氧,体积大,易极化,可以弱化传导阳离子与非桥阴离子之间的化学键和提高阳离子迁移率,从而改善导电性能,人们以硫代替 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃结构中的氧而合成了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 硫硼酸锂玻璃^[53-58]。对其电导行为的研究表明,硫硼酸锂玻璃的离子电导率比相应的硼酸锂玻璃高,最佳情况可以大三个数量级,活化能低约 0.2eV。将研究扩展到 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{LiI}$ 等三元体系,发现该类物质在 25℃ 的电导率为 10^{-3}Scm^{-1} ,它们是目前所知的最好的锂快离子导体^[57,58]。结构研究证实^[84]在硫硼酸锂玻璃中并不是简单的硫取代氧,而是玻璃网络微观结构发生了变化。已发现在组成相对应的硼酸盐和硫硼酸盐玻璃中,带负电的四配位基团与带非桥阴离子的三配基团数量比是不同的,这些结构变化导致了电导率的提高,而且其影响并不亚于硫与氧的电负性差异对电导率的影响。虽然硫硼酸锂玻璃的电导率高,但它的缺点是热稳定性差,玻璃转变温度低,易被氧化,吸湿性强,因而它的应用受到了限制。

为了寻找既有优良的离子电导性能,又有较好的化学稳定性的锂快离子导体材料,高海春等人^[65-70]系统地探索了半硫代硼酸锂 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃作为固体电解质的可能性,结果发现这类玻璃具有 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 玻璃有利性质的宝贵组合。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的化学稳定性接近 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃,而其离子电导率要优于硼酸锂玻璃。DSC 分析结果表明, $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的转变温度 T_g 比 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 玻璃高得多,且随 Li_2S 含量的增加可逐渐升高。在约 30mol % Li_2S 浓度处达到最大,后又降低,其变化规律与硼酸锂或硫硼酸锂玻璃相似。选择 30 $\text{Li}_2\text{S}-70\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃为基体,掺入 LiBr 以提高电导率,所得玻璃 T_g 稍有降低,且随 LiBr 含量而变化,但仍比相应组成的硫硼酸锂玻璃 T_g 高出 100℃ 以上。在电导率测量中,发现 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 基体玻璃中,随 Li_2S 含量增加电导率上升。 LiBr 的掺入使玻璃电导率提高 1-2 个数量级,且 LiBr 含量增加,电导率提高,活化能降低。这不仅是可迁移 Li^+ 离子浓度增加所致,也与阴离子 Br^- 掺入引起玻璃网络畸变有关。在玻璃结构基团表征方面,用 ^{11}B NMR 谱分辨出三配位硼与四配位硼基团并进行了定量计算,实验测得的四配位硼基团分数 N_4 与样品组成 R ($R=\text{Li}_2\text{S}/\text{B}_2\text{O}_3$ 摩尔比)间的关系,与碱金属硼酸盐玻璃中 N_4 随 R ($R=\text{M}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$) 的变化关系相似,并且也可满足半经验公式: $N_4=R$ ($0\leq R\leq 0.4$) 和 $N_4=1/3+R/6$ ($0.4<R<0.7$)。 N_4 随 R 变化规律表明,在 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{LiBr}$ 玻璃中, Li_2S 作为网络修剂参与了玻璃结构的形成。可以认为硫原子进入了配位并形成以氧和硫为共同配位原子的四配位硼基团,如 $[\text{BO}_3\text{S}]^-$:



且随 Li_2S 含量增加,四配位硼基团比值 N_4 增加。但当 Li_2S 含量提高到 $R>0.4$ 时,带非桥硫的三配位硼也产生了:



这一变化规律与玻璃转变温度 T_g 变化相对应。实验中还发现, N_1 值仅与 R 有关而不受所加 LiBr 的影响。这说明 LiBr 并未参与玻璃网络形成, 而是作为离解离子进入网络空隙。但由于半径较大的阴离子 Br^- 的加入, 网络结构将发生变形或联结变弱, 因而导致 T_g 下降或有利于 Li^+ 离子的迁移。XPS 电子能谱分析结果表明, 在所有的半硫代硼酸锂玻璃样品中, 硫以 S^{2-} 价态形式存在于玻璃中, 并未被氧化为高价态。但随 Li_2S 含量增加, S_{2p} 结合能先是无明显改变, 当 $R > 0.4$ 以后, 则显著变小。可认为在 Li_2S 变形剂加入较少时, 玻璃中无非桥离子存在, 硫离子处于成桥状态, 结合能不变。当 $R > 0.4$ 时, 玻璃中出现非桥硫, 受 Li^+ 离子影响, 硫外电荷密度变大, S_{2p} 结合能减小, 且随 Li_2S 增加越来越小, 直至 Li_2S 状态下的 S_{2p} 结合能。高海春等人对 $Li_2S-B_2O_3$ 玻璃深入细致的研究工作, 扩展了玻璃态锂快离子导体的探索领域, 丰富了碱金属硼酸盐物质的研究内容, 对进一步设计适用的锂快离子导体玻璃体系有启发意义。

4、结 束 语

综上所述, 对 $Li_2O-B_2O_3$ 体系的研究已有近百年的历史, 这期间可大致分为两个阶段。80 年代以前, 由于 $Li_2O-B_2O_3$ 体系化合物多, 相关系复杂以及玻璃的硼酸盐反常现象, 人们对该体系进行了很多研究, 内容大都是积累一些基本的结构性质数据。80 年代以后, $Li_2O-B_2O_3$ 体系因其在功能材料领域中巨大的研究应用价值再一次引起人们极大的兴趣。工作主要集中在揭示材料功能性质与结构的关系, 发现、设计、研制和开发新型功能材料。 $Li_2O \cdot 2B_2O_3$ 和 $Li_2O \cdot 3B_2O_3$ 晶体是具有重大实际意义的功能晶体, $Li_2O-B_2O_3$ 非晶是有前途的锂快离子导体材料。目前正在设计研究以 $Li_2O-B_2O_3$ 为基的新玻璃体系, 以期获得良好的化学稳定性和高离子电导率。相信在材料工作者不懈的努力下, 不久将会研制出现实的玻璃体系, 推动全固态锂电池的发展。

参 考 文 献

- [1] S. Blook and G. J. Piermarini, Phys. Chem. Glasses, 1964, 5:138
- [2] F. E. Eversteijn, J. M. Stevel et al, Phys. Chem. Glasses, 1980, 1:123
- [3] B. E. Warren, J. Amer. Ceram. Soc, 1941, 24:256
- [4] J. Krogh-Moe, Ark, Kemi, 1959, 14:31
- [5] J. Krogh-Moe, Ark, Kemi, 1959, 14:439
- [6] J. Krogh Moe, Acta Cryst, 1960, 13:889
- [7] J. Krogh-Moe, Thesis, Chalmers Technical University, 1959, Goteborg
- [8] J. Krogh-Moe, Phys. Chem. Glasses, 1960, 1:26
- [9] J. Krogh-Moe, Fifth International Glaskongress, 1959, 6:18
- [10] J. Krogh Moe, Phys. Chem. Glasses, 1962, 3:1
- [11] S. E. Svanson E. Forslind, J. Krogh-Moe, J. Phys. Chem. ,
- [12] J. Krogh-Moe, Phys. Chem. Glasses, 1962, 3:101
- [13] L. A. Kristiansen and J. Krogh-Moe, Phys, Chem, Glasses, 1968, 9:96
- [14] J. Krogh Moe, J. Non Cryst. Solids, 1969, 1:268
- [15] R. L. Mozzi and B. E. Warren, J. Appl. Cryst. , 1970, 3:251
- [16] W. L. Konijnendijk, Philips Res. Rep. Suppl. no. 1, 1975

- [17] V. A. Maroni & E. J. Cairns, *J. Chem. Phys.*, 1970, 52:4915
- [18] P. J. Bray and J. G. O. Keefe, *Phys. Chem. Glasses*, 1963, 4:37
- [19] C. Rhee and P. J. Bray, *Phys. Chem. Glasses*, 1971, 12:165
- [20] C. Rhee, *J. Korean Phys. Soc.*, 1971, 4:51
- [21] J. H. Haanstra & A. T. Vink, *J. Raman Spectrosc.*, 1973, 1:109
- [22] H. V. d. Boom & J. H. Haanstra, *J. Raman Spectrosc.*, 1974, 2:265
- [23] S. R. Nagel & c. G. Bergcron, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1974, 57:129
- [24] W. L. Konijenclijk & J. M. Stevels, *J. Non—cryst. Solids*, 1975, 18:307
- [25] G. E. Jellison & P. J. Bray, *J. Non—Cryst. Solids*, 1978, 29:187
- [26] E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides et al, *Phys. Chem. Glasses*, 1987, 28:203
- [27] A. S. Bhalla et al, *J. Appl. Phys.*, 1985, 24:727
- [28] C. T. Chen, *Proc. Intern. Conf. On Lasers, Siamen, China*, 1987
- [29] 俞文海, *物理*, 1981, 10:520
- [30] A. Levasseur et al, *Mater. Res. Bull.*, 1979, 14:921
- [31] H. L. Tuller, D. P. Button et al, *J. Non—Cryst. Solids*, 1980, 40:93
- [32] M. D. Ingram, *Phys. Chem. Glasses*, 1987, 28:215
- [33] Ribaud, *Fusion Curves of Lithium Borates*, Paris, 1909
- [34] C. Mazzetti and F. De Carli, *Gazz. Chim. ital.*, 1926, 56:23
- [35] A. P. Rollet and Roget Bouaziz, *Compt. rend.*, 1955, 240:2417
- [36] B. S. R. Sastry and Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1958, 4:17
- [37] 柴璋, 赵书清, 梁敬魁, *无机材料学报*, 1992, 7:275
- [38] 徐一斌, 奚同庚等, *材料研究学报*, 1994, 8:445
- [39] 江爱栋, 陈天彬等, *《硅酸盐学报》*, 1989, 17:189
- [40] H. Koning and R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1978, 439:77
- [41] M. Ihara and M. Yuge et al, *Yogyo Koyokaishi*, 1980, 88:179
- [42] C. T. Chen, *Chinese Phys. Lett.*, 1985, 2:389
- [43] Y. Ito and K. Miyauchi et al, *J. Non—Cryst. Solids*, 1983, 57:389
- [44] D. P. Button and P. K. Moon et al, *Glastech BeR.*, 1983, 56K:856
- [45] M. Taturmisago and K. Yoneda et al, *J. Non Cryst. Solids*, 1987, 95/96:857
- [46] J. Shelby, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1982, 66:225
- [47] Idem, *J. Phys. Chem.*, 1986, 9:4528
- [48] M. Makyta and A. Levasseur et al, *Mat. Res. Bull.*, 1984, 19:1361
- [49] 梁敬魁, 柴璋, 赵书清, *中国科学*, 1990, A:105
- [50] 赵书清, 梁敬魁, 柴璋, *科学通报*, 1990, 35:262
- [51] M. Menetrier and A. Levasseur et al, *Solid State Ionics*, 1984, 14:257
- [52] A. Aydin Goktas and G. F. Neilson et al, *J. Mater. Sci.*, 1992, 27:24
- [53] B. Kreds, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, 1983, 22:113
- [54] A. Levasseur and M. Menetrier, *Mat. Chem. Phys.*, 1989, 23:1
- [55] A. Levasseur and R. Olazcuaga et al, *C. R. Acad. Sci.*, 1981, 293:563
- [56] S. Susman and L. Boehm et al, *Solid State Ionics*, 1981, 5:667
- [57] H. Wada and M. Menetrier et al, *Mat. Res. Bull.*, 1983, 18:189
- [58] W. Burckhardt and M. Makyta et al, *Mat. Res. Bull.*, 1984, 19:1083
- [59] M. Menetrier and A. Hojjaji et al, *Solid State Ionics*, 1991, 48:325
- [60] S. Sakka and K. Kaaniya et al, *J. Non—Cryst. Solids*, 1978, 27:289

- [61] S. W. Martin and C. A. Angell, *J. Non Cryst. Solids.* ,1984,66:429
- [62] Jin Yifen and Chen Xiangsheng et al, *J. Non—Cryst. Solids*,1989,112:147
- [63] M. Ohmori and T. Ohgaku et al, *J. Mat. Sci. Lett.* ,1988,7:731
- [64] D. E. Hintenlang and P. J. Bray, *J. Non Cryst Solids*,1985,69:243
- [65] C. Fang, H. Gao et al, *Solid State Ionics*,1991,48:289
- [66] Hai Chun Gao and Chang Min Sun et al, *Chinese Chemical Lett* ,1994,5:701
- [67] Gao Haichun and Huonan et al, *Slid State Ionics*,1994,73:99
- [68] Gao Haichun, Huo Yan et al *J. Non—Cryst Solids*, to be Published
- [69] 高海春, 火焱等, *硅酸盐学报*, 1995, 23: 314
- [70] 高海春, 孙长敏等, *应用化学*, 1995, 12: 102

Study on $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ System Functional Materials

Xie Xianning Gao Haichun

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Scinica xining 810008*)

Abstract

In this paper, some gneral information about alkali borates is introduced. In particular, the research history of $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ system is reviewed, relationship between structures and properties of this system is discussed, and prograss in the investigation of $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ crystalline and non—crystalline solids as new functional materials is summarized.

Keywords $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ System, Functional materials, Alkali borates, Lithium ionio conductors.