

$\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系玻璃的形成及其稳定性研究*

谢贤宁 高海春 周 园

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 710043)

摘要 本要用惰性气体保护下的高温熔融反应及液氮淬冷技术制备了 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系玻璃。采用 XRD、ICP 及化学滴定法分别确定了产物的形态和化学组成。利用 DTA 量热法测定了玻璃的转变温度 T_g 、晶化温度 T_c 及晶化峰值温度 T_p , 并根据 T_g 、 $T_c - T_g$ 、 $T_p - T_g$ 、 $(T_p - T_g)/T_g$ 四种玻璃稳定性判据讨论了 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的相对稳定性。实验表明, $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系能在 Li_2S 的摩尔分数 $x \leq 0.45$ 的浓度范围形成玻璃, 且在 $x = 0.25$ 附近玻璃的稳定性最强。

关键词: $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃, 玻璃稳定性, DTA 量热法

$\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃由于其锂离子导电性能而具有作为锂快离子导体材料的潜在应用前景。从 80 年代初开始, 人们对 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃开展了大量的研究^[1-3]。结果表明, $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系的玻璃形成范围广, 稳定性好, 但其 Li^+ 离子导电性能尚不令人满意, 离实际应用还有一定距离。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 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 硫硼酸锂玻璃^[4-6]。对它的研究表明, 虽然该玻璃的电导率高, 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^[7]。

为了寻找既有优良的离子电导性能, 又有较好的稳定性的锂快离子导体, 高海春等人首次设计制备了半硫代硼酸盐 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 二元及多元体系玻璃^[8-9]。实验发现, $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的转变温度 T_g 远高于 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 玻璃, 该类玻璃初步显示出较好的热稳定性。同时, $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的离子导电性能又优于 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃, 具有作为锂离子固体电解质的可能。但是高海春等人以前的工作主要集中在测定 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的离子电导率以及阐述玻璃基团结构与电导性能之间的关系, 对 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系的成玻范围未加明确, 对玻璃的稳定性也只是根据转变温度 T_g 进行了初步的判断。因此, $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的稳定性有待于进一步采用稳定性数据及晶化动力学参数加以评价。这里, 我们首先报道 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的形成及其相对稳定性, 有关玻璃晶化动力学方面的内容将在以后陆续报道。

1. 实验

1.1 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的形成

* 国家自然科学基金支持项目

玻璃样品的制备方法基本与文献^[9]相同。在充满高纯氩气的手套箱中按一定的摩尔比称取适量的 Li_2S 和 B_2O_3 原料(均为分析纯试剂)。总共称取 12 个不同的配比,每个配比的总重均为 5g。在玛瑙研钵中把 Li_2S 和 B_2O_3 充分研磨混匀,压片密封于石墨坩埚中。将石墨坩埚放入石英管式加热炉内,抽真空后反复用高纯氩气冲洗数次,以赶尽管内的空气。然后按一定的流量通入氩气,在惰性气体保护下用自动控温装置升温。当温度升至 150℃时,恒温 30 分钟,以充分预热除去水份。升温至 950℃后再恒温半小时,待原料熔融反应完全后迅速将石墨坩埚淬冷于液氮中,得到透明与不透明的块状物。在手套箱中将这些块状物粉碎磨制成粉末,用石蜡密封于试剂瓶中备用。实验所用高纯氩气经过严格的脱氧除水处理。

1.2 产物的物相鉴定与化学分析

产物的物相鉴定采用 X-射线粉末衍射法,所用仪器为 Rigaku D/max-3B 型 X 射线衍射仪。光源电压为 40kV,扫描速度为 6°/min,射线为 Fe 靶的 $k\alpha$ 特征线。产物的化学组成采用 ICP 法,通过测定 Li 和 B 原子数之比来确定。所用仪器为 3520 型 TCP 等离子光谱仪。同时用甘露醇法^[10]滴定了产物的 B_2O_3 含量,将其与原始投料组成比较,以确定产物组成对原始组成的偏离程度。

1.3 产物的 DTA 热分析

热分析在北京光学仪器厂生产的 PCT-2 型 DTA-TG 分析仪上进行。以 Al_2O_3 陶瓷坩埚为容器, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末为参比物,用 Pt-PtRh 热电偶测温、控温和示差。试样颗粒度在 0.18~0.10mm 之间,用量为 20-25mg,DTA 仪的升温速率一般为 10℃/min。仪器测温系统经 Zn(419.58℃)、Ag(961.93℃)的熔点校正,测试准确度为±3℃。实验在氩气气氛保护下进行,取 DTA 升温曲线的始偏温度。

表 1 $\text{XLi}_2\text{S} \cdot (1-X)\text{B}_2\text{O}_3$ 体系产物的化学组成、形态及外观

样品编号	原始投料组成	ICP 结果	化学滴定结果	产物形态	产物外观
	$X_2(1-X)$	$X_2(1-X)$	$X_2(1-X)$		
1	0.05:0.95	0.04:0.96		非晶态	白色透明固体
2	0.10:0.90	0.11:0.89	0.09:0.91	非晶态	白色透明固体
3	0.15:0.85	0.15:0.85		非晶态	淡黄色透明固体
4	0.20:0.80	0.19:0.81	0.20:0.80	非晶态	淡黄色透明固体
5	0.25:0.75	0.25:0.75	0.24:0.76	非晶态	黄色透明固体
6	0.28:0.72	0.27:0.73	0.29:0.71	非晶态	黄色透明固体
7	0.30:0.70	0.31:0.69		非晶态	棕黄色透明固体
8	0.33:0.67	0.33:0.67	0.34:0.66	非晶态	棕黄色透明固体
9	0.35:0.65	0.36:0.64		非晶态	棕红色透明固体
10	0.40:0.60	0.41:0.59	0.40:0.60	非晶态	棕红色透明固体
11	0.45:0.55	0.44:0.56		非晶态	棕红色透明固体
12	0.50:0.50	0.50:0.50	0.49:0.51	非晶态+晶态	棕红色半透明固体

2 结果与讨论

2.1 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的形成

用淬冷法制得的 12 个不同组成的样品,从外观上看,按照 Li_2S 含量增加的顺序,由白色透明固体逐渐变为棕红色透明固体,最后为棕红色半透明或不透明固体块状物。将这些产物的粉末试剂编号为 1-12 号,用 x 表示 Li_2S 的摩尔分数,则不同组成的玻璃样品可写为 $\text{XLi}_2\text{S} \cdot$

(1-X)B₂O₃,用X-射线粉末衍射法对其进行物相鉴定。1-11号样品的XRD谱均为弥散的连续包络,观察不到明显的衍射线,这些样品呈玻璃态。12号样品的谱图则表现为散漫的大包络上有一些尖锐的衍射线,这说明产物中既有非晶成份,又有晶态成份,样品在液氮淬冷条件下未能完全形成琉璃。图1示出了1号(X=0.05)和12号(X=0.50)样品的XRD谱,2-11号各组成样品的XRD谱均与1号样品极其相似,是典型的玻璃态XRD谱图。Li₂S-B₂O₃玻璃的制备中,最关键的问题是严格操作程序,防止S²⁻离子被氧化或高价态。由于以前曾用XPS、NMR法^[6]对该体系玻璃中硫的价态及成键方式进行过研究,结果证实按照本文的操作过程制得的样品确实为Li₂S-B₂O₃玻璃。因此,在确定产物的化学组成时,本文直接采用ICP法测定Li和B的摩尔数之比。因与原始投料相比,产物没有失重,Li和B的摩尔数之比就是

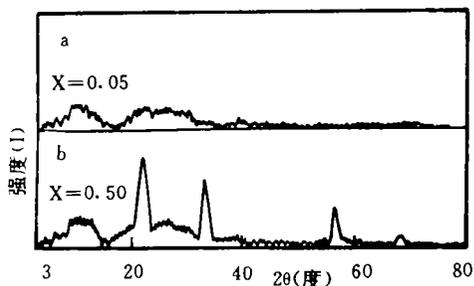


图1 XLi₂O · (1-X)B₂O₃体系的XRD谱
a为X=0.05样品;b为X=0.50样品

Li₂S与B₂O₃的摩尔比。另外,还用甘露醇法滴定了部分样品中的B₂O₃含量,以便比较两种分析方法的结果(表1)。由表1数据可知,ICP法和化学滴定法的分析结果与原始配比基本相同,制备过程中Li₂S和B₂O₃的损失比较小,产物组成对原始配比的偏离不超过2%。在下面的讨论中,试样的组成均以原始投料的组成为准。1-11号样品为非晶玻璃,12号样品为玻璃与晶态的混合物。因此,采用高温熔融及液氮淬冷技术,XLi₂S · (1-X)B₂O₃体系的成玻范围为X≤0.45。

2.2 XLi₂S · (1-X)B₂O₃玻璃的相对稳定性

为比较各组成玻璃的稳定性,对X=0.05至X=0.45间11个玻璃粉末样品进行DTA升温实验。图2是样品在α=10 C/min的升温速率下的DTA热谱。图中所有曲线具有相同的特点,都是先出现一个平缓的吸热峰,如X=0.28样品的BC段,接着出现一个或两个放热峰(CD段)。吸热峰是非晶固体开始转变为过冷液体时比热的变化造成的,放热峰是玻璃晶化时释放的热量引起的。图中T_g为玻璃转变温度,T_c为晶化的起始温度,T_p为晶化放热峰峰值温度。从各组成的DTA曲线上读取T_g、T_c、T_p特征温度值,作为判断玻璃相对稳定性的依据。注意到X=0.25,0.28,0.30,0.40,0.45的组成,其DTA热谱中连续出现两个晶化放热峰,它们的晶化是分两步进行的。为方便讨论,在比较稳定性时,均以第一晶化放热峰的T_c、T_p值

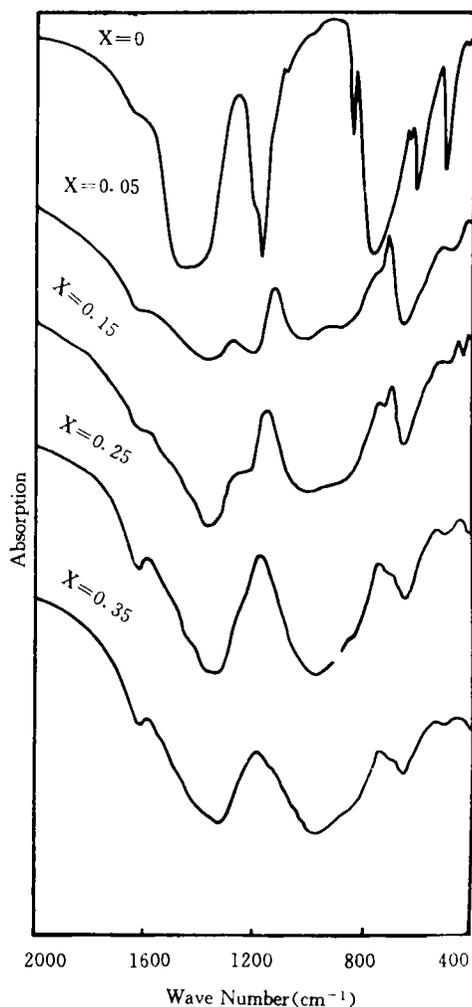


图2 XLi₂O · (1-X)B₂O₃玻璃的DTA升温曲线

为计算标准。

一般采用 T_g 、 $T_c - T_g$ 、 $T_p - T_g$ 、 $(T_p - T_g)/T_g$ 等判据衡量玻璃的稳定程度。在玻璃转变温度时,玻璃网络结构的键合开始断裂,玻璃由固体向过冷液体转变, T_g 越高,玻璃的网络结构越牢固。玻璃的晶化包括成核与晶体生长两个过程,成核主要发生在 T_g 与 T_c 之间的温区, $T_c - T_g$ 值的大小反映了玻璃转变为过冷液体后孕育成核的难易程度。 $T_c - T_g$ 值越大,成核的孕育期越长,玻璃就越稳定。DTA 曲线的放热峰主要代表晶体生长时的热效应,峰的形状与晶体生长的速度有关。利用 DTA 量热法研究玻璃晶化过程,通常假设

某一温度时放热峰相对于基线的温差 ΔT 正比于此时的晶化速率、峰值温度 T_p 所对应的晶化速率是最大的。 $T_p - T_g$ 数据反映了玻璃成核与晶体生长的总体倾向。 $T_p - T_g$ 值越大,玻璃就越不易晶化。 $(T_p - T_g)/T_g$ 判据又称为权重稳定参数判据,将 $T_p - T_g$ 判据乘以权重因子 $1/T_g$,避免了某些玻璃因 T_g 值高、 $T_p - T_g$ 值低而在稳定性判断上造成的混乱。表 2 列出了各组成玻璃的 T_g 、 T_c 、 T_p 及 $T_c - T_g$ 、 $T_p - T_g$ 、 $(T_p - T_g)/T_g$ 值。为直观地比较四种稳定性判据随玻璃组成的变化,以表 2 中的数据作图得到了 $T_g \sim X$ 、 $(T_c - T_g) \sim X$ 、 $(T_p - T_g) \sim X$ 及 $(T_p - T_g)/T_g \sim X$ 关系曲线(图 3-4)。从图 3、图 4 中容易看出, $XLi_2S \cdot (1-X)B_2O_3$

玻璃的四种稳定性判据随 x 的变化趋势大致相同。随着 Li_2S 含量增多, T_g 、 $T_c - T_g$ 、 $T_p - T_g$ 、 $(T_p - T_g)/T_g$ 值都是先增加,然后下降,曲线在 $X = 0.25$ 附近有最大值。可见,四种判据给出了相同的结果,即 $XLi_2S \cdot (1-X)B_2O_3$ 体系中 $X = 0.25$ 附近的玻璃最稳定。另外,从图 3 还可看出, $(T_p - T_g) \sim X$ 和 $(T_c - T_g) \sim X$ 曲线温度随 x 值的变化比 $T_g \sim X$ 曲线更加敏锐,说明采用 $(T_p - T_g) \sim X$ 和 $(T_c - T_g) \sim X$ 曲线判断玻璃相对稳定性更为灵敏可靠。

$Li_2S - B_2O_3$ 玻璃是根据 $Li_2O - B_2O_3$ 和 $Li_2S - B_2S_3$ 玻璃的特点而设计出来的一个新体系。 $Li_2O - B_2O_3$ 玻璃形成范围广,稳定性好,但其锂离子导电性能不够理想。 $Li_2S - B_2S_3$ 玻璃的离子导电率比 $Li_2O - B_2O_3$ 玻璃高几个数量级,但它极易吸潮,化学稳定性差。期望 $Li_2S - B_2O_3$ 体

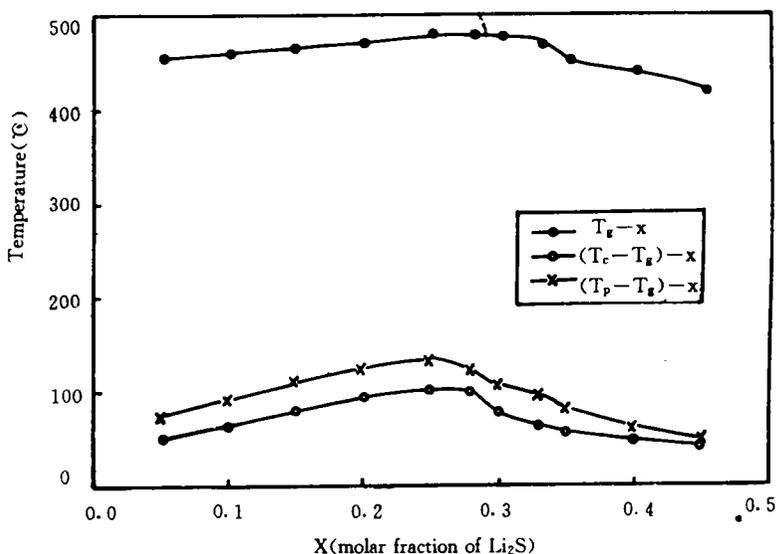


图 3 $XLi_2S \cdot (1-X)B_2O_3$ 玻璃样品的 $T_g \sim X$ 、 $(T_c - T_g) \sim X$ 及 $(T_p - T_g) \sim X$ 曲线

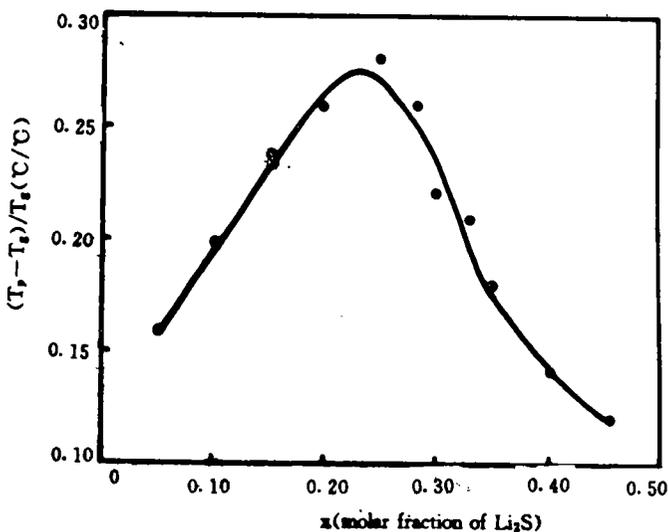


图 4 $XLi_2O \cdot (1-X)B_2O_3$ 玻璃 $(T_p - T_g)/T_g$ 曲线

系玻璃具有上述两种玻璃有利性质的组合。如前所述,高海春等人^[9]的研究表明 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的离子导电性能要比 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 好。这里根据文献收集到的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 玻璃部分组成的 T_g 、 T_p 值(表 3),对三种玻璃的稳定性进行粗略的讨论。从表 3 数据可见, $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃相应组成的 T_g 、 T_p 值非常接近,相差最多不超过 30 C,说明它们的稳定性也比较接近。采用传统的淬冷技术, $\text{XLi}_2\text{O} \cdot (1-X)\text{B}_2\text{O}_3$ 体系玻璃形成范围为 $X \leq 0.65$, 本文 $\text{XLi}_2\text{S} \cdot (1-X)\text{B}_2\text{O}_3$ 体系成玻范围为 $X \leq 0.45$, 而 $\text{XLi}_2\text{S} \cdot (1-X)\text{B}_2\text{S}_3$ 体系应在 $0.5 < X \leq 0.75$ 的高 Li_2S 含量范围也能形成琉璃。从理论上讲, Li_2S 含量越高,体系越不易成玻。B-S-键弱于 B-O-键, B-S 网络应比 B-O 网络易于断开, $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 的成玻范围似乎应该比 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 小。这一反常现象有待于进一步从结构上弄清楚。

3 结论

1. 采用高温熔融及液氮淬冷技术, $\text{XLi}_2\text{S} \cdot (1-X)\text{B}_2\text{O}_3$ 体系能在 $X \leq 0.45$ 的范围内形成玻璃。

2. 从 T_g 、 T_c-T_g 、 T_p-T_g 、 $(T_p-T_g)/T_g$ 稳定性判据可知, $\text{XLi}_2\text{S} \cdot (1-X)\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃在 $x = 0.25$ 处最为稳定。

3. 与 $\text{XLi}_2\text{O} \cdot (1-X)\text{B}_2\text{O}_3$ 及 $\text{XLi}_2\text{S} \cdot (1-X)\text{B}_2\text{S}_3$ 相比, $\text{XLi}_2\text{S} \cdot (1-X)\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃表现出较好的热稳定性,具有进一步实用化研究的价值。

表 2 $\text{XLi}_2 \cdot (1-X)\text{B}_2\text{O}_3$ 体系玻璃的特征温度

X	T_g (C)	T_c (C)	T_p (C)	T_c-T_g (C)	T_p-T_g (C)	$(T_p-T_g)/T_g$ (C)
0.05	456	505	531	49	75	0.16
0.10	460	523	552	63	92	0.02
0.15	466	544	578	78	112	0.24
0.20	470	564	595	94	125	0.26
0.25	476	576	610	100	134	0.28
0.30	475	553	582	78	107	0.22
0.35	451	506	533	55	82	0.18
0.40	440	487	502	47	62	0.14
0.45	420	460	470	40	50	0.12

表 3 三种玻璃体系的 T_g 、 T_p 值的比较

玻璃	T_g (C)	T_p (C)	文献
0.20 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.80\text{B}_2\text{O}_3$		588	文献 11
0.25 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.75\text{B}_2\text{O}_3$		494	文献 11
0.33 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.67\text{B}_2\text{O}_3$		572	文献 11
0.38 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.62\text{B}_2\text{O}_3$	469	525	文献 12
0.20 $\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.80\text{B}_2\text{O}_3$	470	595	本文
0.25 $\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.75\text{B}_2\text{O}_3$	476	610	本文
0.33 $\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.67\text{B}_2\text{O}_3$	468	565	本文
0.40 $\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.60\text{B}_2\text{O}_3$	440	502	本文
0.64 $\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.37\text{B}_2\text{O}_3$	232		文献 7
0.67 $\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.33\text{B}_2\text{O}_3$	220	280	文献 7
0.69 $\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.31\text{B}_2\text{O}_3$	205		文献 7

参 考 文 献

- [1] 俞文海,物理,1981,10:520
- [2] E. I. Kamitsos et al,phys. Chem. Glasses,1987,20:203
- [3] Jin Yifen et al,J. Non—Cryst. Solids,1989,112:147
- [4] H. Wada and M. Menetrier et al,Mat. Res. Bull. ,1984. 18:189
- [5] W. Burckhardt and M. Makyta et al,Mat. Res. Bull. ,1984,19:1083
- [6] A. Levasseur and M. Menetrier,Mat. Chem. phys. ,1989,23:1
- [7] M. Mentrier and A. Hojjaji et al,Solid State Ionics,1991,48:325
- [8] 高海春、火焱等,硅酸盐学报,1995,23:314
- [9] Gao Haichun and Huo Yan et al,Solid State Ionics,1994,73:99
- [10] 中国科学院盐湖所分析室编著,卤水和盐的分析方法,科学出版社,1988,55
- [11] 柴璋、赵书清、梁敬魁,无机材料学报,1992,7:275
- [12] G. L. Smith and G. F Neilson et al,phys. Chem. Glasses,1987,28:257

The Formation and Stability of $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ System Glasses

Xie Xianning Gao Haichun Zhou Yuan

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008)

Abstract

The $\text{XLi}_2\text{S} \cdot (1-\text{X})\text{B}_2\text{O}_3$ system glasses have been made under inert atmosphere by high-temperature melting reaction and liquid-nitrogen fast cooling technique. XRD, ICP and Chemical titration were employed to determine the phase structure and chemical composition of the products, respectively. Glass transition temperature T_g , Crystallization temperature T_c and peak temperature T_p at which the height of crystallization exotherm reaches a maximum were measured using DTA method, and the glass stability parameters such as $T_c - T_g$, $T_p - T_g$, $(T_p - T_g)/T_c$ were calculated for the discussing of the relative stability of $\text{XLi}_2\text{S} \cdot (1-\text{X})\text{B}_2\text{O}_3$ glasses. It is found that the $\text{XLi}_2\text{O} \cdot (1-\text{X})\text{B}_2\text{O}_3$ system glasses can be formed within the composition range of $\text{X} \leq 0.45$, and that with X values of approximate 0.25, the glasses have the greatest stability against heat treatment.

Keywords: $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ glass, Glass stability, DTA calorimetry