

$\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系玻璃基团结构表征

谢贤宁 高海春 火焱 周园

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008)

摘要 本文利用高温熔融反应及液氮淬冷技术制 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系玻璃采用 IR、Raman 振动光谱方法对玻璃的基团结构进行了表征并讨论了基团结构随组成的变化对玻璃稳定性能的影响。实验发现, 随 Li_2S 含量增加, 玻璃结构经历了由平面网络转变为三维网络, 最终离解为孤立的小基团的变化过程。

关键词: 基团结构 IR 光谱 Raman 光谱 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃

在锂离子固体电解质的研究中, 硼酸锂玻璃是倍受人们关注的锂离子导体材料。在 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 体系的基础上, 高海春等人^[1] 设计制备了 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系玻璃。研究表明, $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 二元及多元玻璃具有较高的离子电导率和较强的热稳定性能。在 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃中, 硫部分地取代氧与硼配位, 形成 3 配位及 4 配位硼。B-S 键不同于 B-O 键这种基团结构的变化将对玻璃的性质产生一定影响。IR 与 Raman 谱学法是研究玻璃基团结构的有效手段, 本文根据 IR、Raman 光谱数据对 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系不同组成玻璃的基团结构进行了分析与讨论。

实 验

1. 玻璃的制备与鉴定: 采用惰性气体保护下的高温熔融反应及液氮淬冷技术制备玻璃样品。用 XRD 法进行物相鉴定, 用 ICP 及化学滴定法确定玻璃组成。具体步骤参考本期“ $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系玻璃的制备及其稳定性研究”一文, 以下简称“稳定性研究”。

2. IR、Raman 光谱分析: 用德国 SPECORD75IR 型红外光谱仪对试样进行 IR 分析。在手套箱中将试样与 KBr 粉末按 1:10 体积比混合压片, 以空气为参比物直接记录试样的红外吸收光谱。Raman 光谱用 SPEX1403 型激光 Raman 光谱仪记录, 使用 514.5nm、功率为 300mW 的 Ar^+ 离子激发线。样品封入 Pyrex 玻璃管中。虽然 Raman 光谱的去极化率对于谱带的归属非常有用, 可区分振动的对称性, 但测定粉末样品的去极化率较为困难, 故未测定 Raman 频率的去极化率。

结 果 与 讨 论

硼酸锂玻璃的 Raman 谱比较复杂, 目前还无法从理论上对全部振动峰给出令人信服的解释。实验发现, 这类物质玻璃态与晶态具有相同的基团结构, 它们的 Raman 振动谱非常相似。

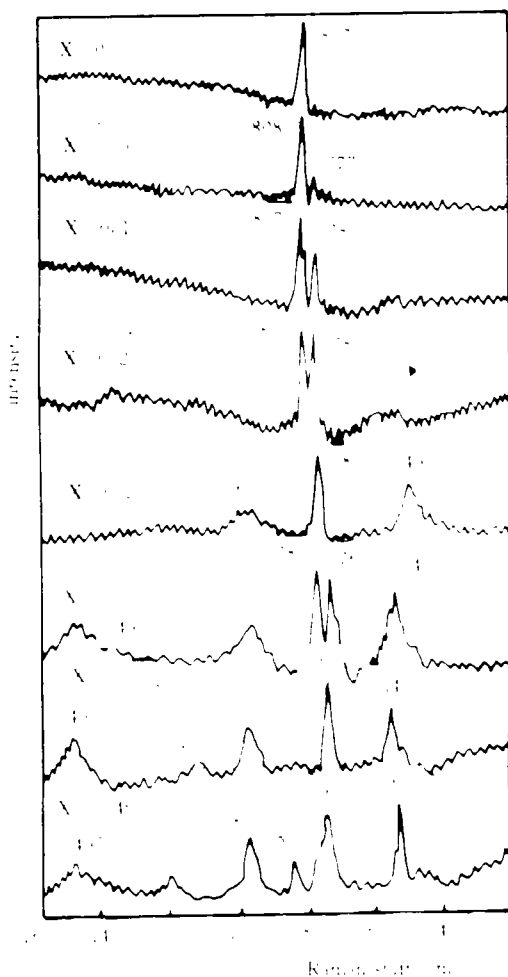


图1 $\text{XLi}_2\text{S} \cdot (1-\text{X})\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的 Raman 光谱

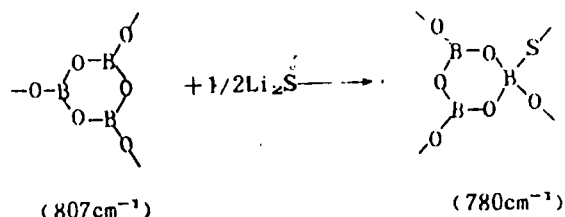
因此在研究玻璃的基团时,先用 XRD 等方法测出相应晶态物质的晶体结构,确定晶体中存在的各种基团,然后将玻璃态与晶态的 Raman 谱比较,进而推测玻璃的基团结构。这种类比的方法在实验中被广泛采用并被证明是十分有效的。从 60 年代开始,碱金属硼酸盐玻璃的 Raman 谱研究一直不断,对其 Raman 谱的归属取得了一致的公认的结果(表 1)。为便于讨论,我们将 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系中不同组成的玻璃样品表示为 $\text{XLi}_2\text{S} \cdot (1-\text{X})\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃,其中 X 为 Li_2S 的摩尔分数。图 1 示出了 $\text{XLi}_2\text{S} \cdot (1-\text{X})\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的 Raman 振动光谱。比较图 1 中各组成玻璃的 Raman 谱,可以看到, $\text{X}=0$ 时 B_2O_3 玻璃在 807cm^{-1} 有一个很强的振动峰,该峰是 B_3O_6 六员环的整体对称振动引起的。在 $0.05 \leq \text{X} \leq 0.25$ 范围,发现 780cm^{-1} 振动峰开始出现,且随 X 值增加, 780cm^{-1} 峰强度逐渐增强, 807cm^{-1} 峰强度逐渐减弱。直至 $\text{X}=0.25$ 时, 807cm^{-1} 峰完全消失, 780cm^{-1} 振动峰强度达到最大。同时, $\text{X} > 0.20$ 的玻璃还出现了 490cm^{-1} , 950cm^{-1} 附近的小振动峰。当 $\text{X} > 0.25$ 时, 780cm^{-1} 峰移向 760cm^{-1} , 并在 540cm^{-1} , 620cm^{-1} , 720cm^{-1} , 820cm^{-1} , 950cm^{-1} , $1200-1500\text{cm}^{-1}$ 产生不同强度的振动谱。参照表 1 的结果,我们对 $\text{XLi}_2\text{S} \cdot (1-\text{X})\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃

的 Raman 谱随 x 的变化而变化作如下的解析:

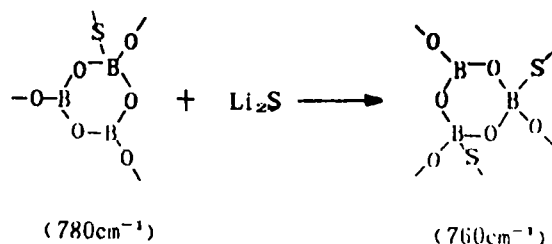
表 1 碱金属硼酸盐玻璃 Raman 谱归属

波数(cm^{-1})	归 属	参考文献
400—500	BO_4 基团对称伸缩振动	文献[2]
548	BO_3^{3-} 基团平面弯曲振动	文献[3]
630	环状 BO_3^{3-} 基团环振动	文献[3]
760	含两个 BO_4 基团的六员环对称振动	文献[4]
780	含一个 BO_4 基团的六员环对称振动	文献[4]
807	B_3O_6 六员环对称振动	文献[3]
820	$\text{B}_2\text{O}_3^{4-}$ 基团振动	文献[4]
855	$\text{B}_2\text{O}_3^{4-}$ 基团 B—O—B 桥对称伸缩振动	文献[4]
940	BO_3^{3-} 基团 B—O $^-$ 键振动	文献[1]
1110	$\text{B}_2\text{O}_3^{4-}$ 基团 B—O $^-$ 键振动	文献[4]
1220	$\text{B}_2\text{O}_3^{4-}$ 基团 B—O $^-$ 键对称伸缩振动	文献[3]
1400—1500	BO_2^- 基团对 B—O $^-$ 键对称伸缩振动	文献[4]

780cm⁻¹ 振动峰归属为只含有一个四配位硼的 B₃O₆ 六员环的振动, 当 Li₂S 加入到 B₂O₃ 玻璃中时, 部分硼原子由原来的 SP² 杂化轨道变为 SP³ 杂化轨道, 接受 S²⁻ 离子的两个电子并与之形成第四个键(B—S—键), 硼由三配位形式转变为四配位形式。该过程可用下列反应式表示:



随着 Li₂S 含量增加, 越来越多的 S²⁻ 离子进入 B₃O₆ 六员环, 生成含 1 个四配位的硼的环状基团。因此 807cm⁻¹ 峰强减弱, 780cm⁻¹ 峰强增高。从上面的反应式可见, 成桥硫原子除了与式中的 B₃O₆ 六员环相连外, 还会与别一个六员环中的 B 相连。也就是说 1 个硫原子与两个 B₃O₆ 六员环作用(此时硫与硼原子的摩尔比为 1:6), 使它们原先在 807cm⁻¹ 的振动峰向低波数方向转移至 780cm⁻¹。当 X=0.25 时, 玻璃中硫与硼的摩尔比为 1:6, 硫原子恰好将所有的 B₃O₆ 六员环全部转变为含 1 个 BO₃S 基团的六员环, 导致 806cm⁻¹ 振动峰彻底消失, 780cm⁻¹ 振动峰强度达到最大。在 X>0.25 范围, Raman 谱中 780cm⁻¹ 峰移至 760cm⁻¹, 基团结构又发生了变化。760cm⁻¹ 峰是由含有两个 BO₃S 基团的六员环的振动引起的。这意味着 Li₂S 含量大于 25% 时, 进入玻璃的硫原子与六员环中的其它三配位硼继续作用, 将其转变为 BO₃S 基团。这种转化过程表示为:



但是, 在 X>0.30 的 Ramna 谱中, 540cm⁻¹, 620cm⁻¹, 720cm⁻¹, 820cm⁻¹, 950cm⁻¹ 和 1200—1500cm⁻¹ 振动峰的出现以及 760cm⁻¹ 峰强相对这些峰强度的降低表明上述反应不会一直进行下去, 带有两个 BO₃S 基团的六员环同时又分解成其它基团。Raman 谱带中, 490cm⁻¹ 峰归属为 BO₃S 基团的对称伸缩振动, 620cm⁻¹ 峰归属为环状 BO₂²⁻ 基团的振动, 720cm⁻¹ 处的峰归属为链状 BO₂²⁻ 基团的振动。820cm⁻¹ 峰归为 B₂O₄S¹⁻ 基团的振动。950cm⁻¹ 峰归属为 BO₃³⁻ 和 BO₂S³⁻ 基团的振动, 1200—1500cm⁻¹ 谱带归属为含有 B—O⁻ 和 B—S⁻ 非桥键基团的振动。这些基团的存在, 说明 X>0.25 时, 玻璃的连续网络结构被打开, 六员环分解为一系列游离的小结构单元, 此时存在下列转化:

通过上述分析, 归纳出 XLi₂S · (1-X)B₂O₃ 玻璃结构随 Li₂S 含量的变化规律: 在 X≤0.25 时, 随 X 值增加, B₃O₆ 六员环中一个三配位硼被转变为四配位硼且其数目逐渐增加。X=0.25 时, 玻璃结构基本上由含有 1 个 BO₃S 基团的六员环单元三维连接而成。X>0.25 时, Li₂S 的加入导致非成桥氧和非成桥硫的形成, 六员环被打开, 离解成不同的孤立小单元, 破坏了玻璃网络结构。

与 Raman 相比, IR 谱能够探测所有 BO₄ 基团总的振动信息, 而不能区分这些 BO₄ 基团各

自处于什么样的环境,因此 IR 谱比 Raman 谱能更有效地比较 BO_3 与 BO_4 基团的相对含量。同 Raman 谱的研究方法一样,IR 谱的研究中也是通过比较已知结构的晶态化合物和相同组成的玻璃的 IR 振动谱,根据两者的相似性来推断玻璃的基团结构。由于碱金属硼酸盐结构的复杂性,目前尚无对其 IR 谱的详细解释。但经过几十年的研究,现在广泛接受的是: $1150-1500\text{cm}^{-1}$ 谱带归属于 BO_3 基团的 B—O 伸缩振动, $850-1100\text{cm}^{-1}$ 谱带归属于 BO_4 基团的 B—O 伸缩振动, 720cm^{-1} 峰归属于 B—O—B 桥键的弯曲振动。

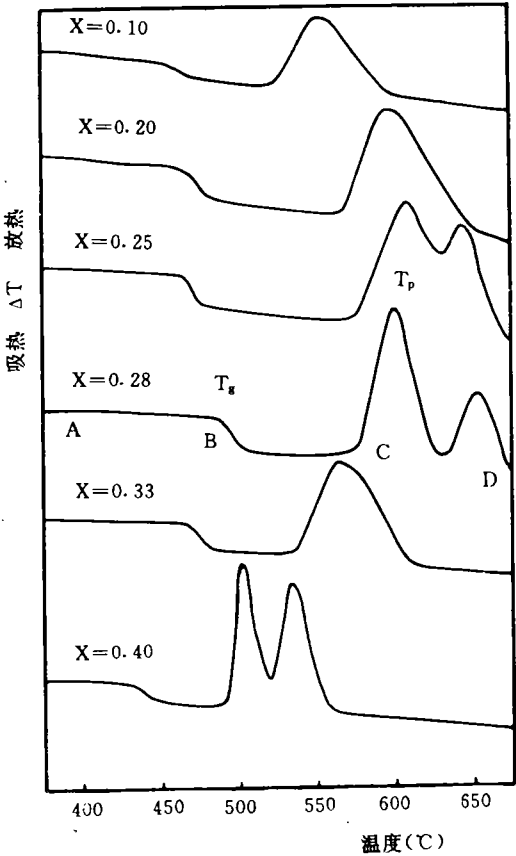


图2 $\text{XLi}_2\text{S} \cdot (1-\text{X})\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃样品的 DTA 升温曲线

的变化。因为在 $0 \leq X \leq 0.25$ 时,四配位硼的数目是随 X 的增加而增加,玻璃结构由平面网络转变为更为牢固的三维网络,因而玻璃的粘度也随 X 值增加而增大,所以晶化过程中玻璃网络结构键合的断裂及原子在粘稠液体中的迁移与重排比较困难。这清楚地表现在 $T_g, T_c - T_g, T_p - T_g, (T_p - T_g)/T_g$ 值随 X 的增加而增高并在 $X=0.25$ 附近达到最大。当 $X > 0.25$ 时, Li_2S 的加入导致非桥氧和非桥硫的形成。同时以六员环为单元的网络结构离解成不同的小单元碎片,使玻璃结构变得松散,粘度降低,流动性增强。因此,玻璃的稳定性减弱, $T_g, T_c - T_g, T_p - T_g, (T_p - T_g)/T_g$ 值大幅度下降。

根据 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 硫化物和氧化物玻璃 IR、Raman 谱图的相似性,可以断定它们的基团结构随组成的变化趋势基本上是相同的。随硫、金属硫化物或氧化物的加入,两种玻璃体系都经历了硼从三配位形式转变为四配位形式, B_2O_6 六员环从不含四配位硼到含 1 个乃至 2 个四

图 2 是 $\text{XLi}_2\text{S} \cdot (1-\text{X})\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃中 $X=0, 0.05, 0.15, 0.25, 0.35$ 五种组成的 IR 谱。可见, B_2O_3 玻璃振动谱中,在 $1200-1600\text{cm}^{-1}$ 间有一个较宽的吸收带,它对应于 BO_3 基团中 B—O 键的伸缩振动, 720cm^{-1} 附近比较尖锐的吸收峰可归属为 B—O 网络中 B—O—B 桥氧键的弯曲振动。随 Li_2S 的加入,在 $800-1200\text{cm}^{-1}$ 间出现一个新的吸收带,该吸收带代表 BO_3S 基团中 B—O—键或 B—S—键的伸缩性振动。随 X 值增加, $800-1200\text{cm}^{-1}$ 吸收带强度增加, $1200-1600\text{cm}^{-1}$ 吸收带的强度减弱。这说明在 $0 \leq X \leq 0.35$ 的范围内,四配位硼的数目一直是增加的,而 BO_3 基团的数目在逐渐减少。不同于 Raman 谱,IR 谱中各种不同位置的 BO_3S 基团的吸收峰都集中在 $800-1200\text{cm}^{-1}$, 形成一个连续的吸收带,所有 BO_3 基团振动吸收峰均叠加为 $1200-1600\text{cm}^{-1}$ 间的吸收带。因此,各组成玻璃的 IR 谱图比较简单,从中可清楚地比较 BO_3 与 BO_3S 基团的相对强度。事实上,已有不少文献利用 FTIR 谱定量计算三配位硼与四配位硼的强度比。

从 $\text{XLi}_2\text{S} \cdot (1-\text{X})\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的 Raman 结果可以较好地解释“稳定性研究”一文中 $T_g, T_c - T_g, T_p - T_g, (T_p - T_g)/T_g$ 稳定性判据随 X 值

配位硼,三维网络离解为孤立小碎片等结构变化过程。但是,当比较 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃^[5]的 $T_g \sim X$ 曲线时(图3),发现两条曲线的特点能反映玻璃结构上的差异。图3中两条曲线虽然变化规律相似, T_g 都有一个极大值,但 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃在 $0.05 \leq X \leq 0.25$ 间 T_g 的增长非常缓慢,从 $X=0.05$ 至 $X=0.25$, T_g 的增高只有约 30°C 。 $X > 0.25$ 后, T_g 则以较大的幅度下降。与此相反, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃在相同的浓度区间 T_g 的增长却是很快的,从 $X=0.05$ 到 $X=0.25$,其 T_g 值的增加高达 170°C 。我们认为,两种玻璃 T_g 值增加幅度的明显差距,除了来源于 Li^+ 离子和 Na^+ 离子对玻璃结构的不同作用外,还归因于 $\text{B}-\text{O}$ 键与 $\text{B}-\text{S}$ 键键能的不同。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃中,硼由三配位向四配位转变时,与硫(而不是氧)形成第四个键,使平面网络转变为三维网络。由于硫与氧在离子半径及电负性方面的差异, $\text{B}-\text{S}$ 键合要弱于 $\text{B}-\text{O}$ 键,由 $\text{B}-\text{S}$ 键联接的三维网络要比 $\text{B}-\text{O}$ 键联接的三维网络易于断裂。也就是说 $\text{B}-\text{S}$ 键的形成对增强网络牢固程度的贡献要小于 $\text{B}-\text{O}$ 键的形成,它对玻璃稳定性的增强效果没有 $\text{B}-\text{O}$ 键明显,因而 T_g 随 X 值增加而提高的幅度小于 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系。当 $X > 0.25$ 时,虽然从 IR 谱上观察到四配位硼的数目仍在增加,但此时有部分四配位硼可能位于一些孤立的单元中,整个玻璃网络已开始断裂。Raman 谱中一些小基团振动峰的出现充分说明了这一点。因此, T_g 值随 Li_2S 含量增加而快速降低。

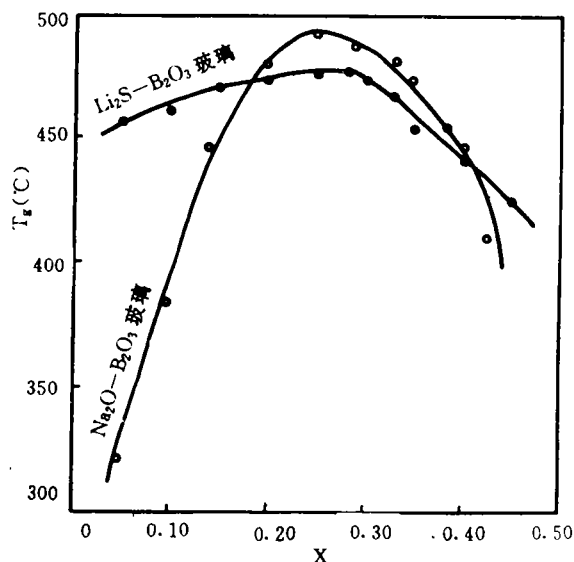


图3 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的 $T_g \sim X$ 曲线

结 论

IR、Raman 光谱研究表明,随 Li_2S 含量增加, $X\text{Li}_2 \cdot (1-X)\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃发生如下结构变化: $0 < X < 0.25$ 时,玻璃的三配位硼转变为四配位硼,生成 BO_3S 基团。 BO_3S 基团数目随 X 增加而增多并在 $X=0.25$ 处达到最大。 $X > 0.25$ 时, Li_2S 的继续加入导致非桥氧和非桥硫键的形成,六员环网络离解为孤立的小单元,玻璃网络结构遭到破坏。

参 考 文 献

- [1] Gao Haichun and Huo Yan et al, Solid State Ionics, 1994, 73: 99
- [2] I. Iliescu, S. Simon et al, J. Molecular Structure, 1993, 294: 201
- [3] E. I. Kamitsos et al, J. Phys. Chem. , 1986, 90: 4258
- [4] W. L. Konijendijk and J. M. Stevel, J. Non—Cryst. Solids, 1975, 18: 307
- [5] 梁敬魁, 房长明等, 物理学报, 1990, 39: 129

Characterization of Glass Unit Structure in $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ System

Xie Xianning Gao Haichun Huo Yan Zhou Yuan

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

Abstract

$\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ system glass samples were obtained by high— temperature melting reaction and fast cooling technigue with liquid nitrogen. The unit structure of the glass samples was characterized with IR and Raman spectra, and the relationship between unit structure variation and glass stability was discussed. The experimental results indicate that the glss structure would change from plainner network to trimentional network, and ultimately break into isolated units as the increasing of Li_2S content.

Keywords: Unit structure, IR spectroscope, Raman spectroscope, $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ glass.