

$\text{AlF}_3\text{-K}_2\text{NbOF}_5$ 系统非晶态材料离子 导体的结构与电性能

崔 华 袁启华 崔 万 秋
(武汉大学化学系) (武汉建筑材料工业学院)

1986 年 11 月 13 日收到

提 要

本文研究了 $\text{AlF}_3\text{-K}_2\text{NbOF}_5$ 系列玻璃导电性。通过对 $\text{AlF}_3\text{-K}_2\text{NbOF}_5$ 系列玻璃的 Raman 光谱研究,初步确认了玻璃的结构。根据结构随组成的变化情况,进一步讨论了玻璃的电导率。

$\text{AlF}_3\text{-K}_2\text{NbOF}_5$ 二元系玻璃,当 AlF_3 的含量在 21—29 mol% 范围内时, Al^{3+} , Nb^{5+} 以八面体的结构形式存在,玻璃电导率随 AlF_3 含量的增加,出现极大值。当 AlF_3 的含量增大到 29 mol% 时,玻璃中除有 Al^{3+} , Nb^{5+} 的八面体结构外,还有 Al^{3+} 四面体结构存在,此时玻璃的电导率降低。我们认为 Al^{3+} 四面体结构的出现有可能堵塞了玻璃中可动离子的迁移通道,致使玻璃的电导率降低。本系列玻璃的电导率在 194℃ 时, $\sigma = 1.045 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

一、引 言

目前世界各国都面临着两大问题,一是环境污染问题,二是能源问题。优良的快离子导体用作电池的固体电解质可获得高性能的电池,可望用于电力车辆牵引或电网平衡方面。而长寿命、低能量的电池,由于在计算器、电子表和心脏起搏器中的应用也受到广泛的重视。

在快离子导体中,以含 Nb_2O_5 氧化物系列玻璃的离子导电材料研究得较多。自 Glass 等人^[1]首次用强冷技术制备了 LiNbO_3 玻璃,并发现 LiNbO_3 玻璃的电导率比相应晶体高 10^{20} 倍之后,对含铌氧化物玻璃的碱离子导电行为引起了人们足够的重视。Yasui^[2], Tatsumisago^[3-6], Prasad^[7] 等人相继研究了铌氧化物玻璃的导电性,Prasad 等人在 LiNbO_3 中掺入 SiO_2 ,研究了 $0.65\text{LiNbO}_3 \cdot 0.35\text{SiO}_2$ 玻璃的电性能,在 200℃ 时,电导率达 $1 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。然而,在含铌玻璃材料电性能的大量研究中,到目前为止还只局限于铌的氧化物玻璃系列,考虑到氧化物玻璃不耐辐射,同时 $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系统玻璃的玻璃转变温度较高,使得玻璃在较高的温度下才有较高的电导率。为了寻找低温下高电导率的新材料,进一步探索含铌玻璃的导电机理,我们研制出含铌的氟化物玻璃材料,在 194℃ 时,电导率 $\sigma = 1.045 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

二、实验部份

1. 玻璃的制备

将 K_2NbOF_6 与 $(NH_4)_3AlF_6$ 按摩尔百分比称量研磨混匀后放入铂坩埚内, 在高温炉内升至 750°C 保温 60 min, 倒在铜板上压延, 得到透明的玻璃块。

2. 玻璃的性能测定

1) 玻璃的特征温度 (T_g , T_c , T_m) 玻璃的特征温度是用差热分析仪测定的。将玻璃样品研成粉末, 用 Al_2O_3 作参比, 在岛津 30B 系列差热分析仪上测定, 样品的升温速度为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 测定过程中氮气保护。

2) 玻璃的电导率 玻璃的电导率测定是用带信号发生器和电平仪 Sehein-Wider-Shanels-Messbracke R-217 型阻抗电桥进行的, 频率为 200 kHz, 样品是将玻璃磨成粉末, 在 $300\text{ kg}/\text{cm}^2$ 压力下成型为圆片进行测试。

3) 玻璃的 Raman 光谱 将玻璃制成约 1mm 厚的小块样品, 在 Jobin-Yvonu-1000 型 Raman 光谱仪上测定了玻璃的 Raman 光谱, 激发光源是波长为 514.5 nm、功率为 400 mW 的氩离子激光器, 狭缝为 $300\text{ }\mu\text{m}$, 一次性扫描, 时间, 0.5/pT, 每一个波数给出一个数据点, 所有样品测试都在室温下完成。

三、结果和讨论

1. 玻璃的形成

图 1 为 AlF_3 - K_2NbOF_6 玻璃的 X 射线衍射图, 它证明了所得透明材料为非晶态物质。以下将 AlF_3 - K_2NbOF_6 系列玻璃简写为 NBAL。

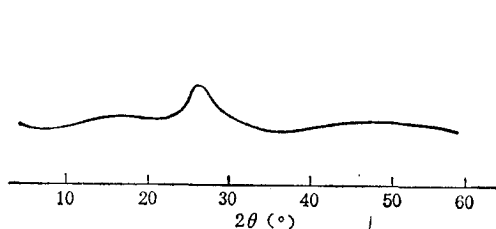


图 1

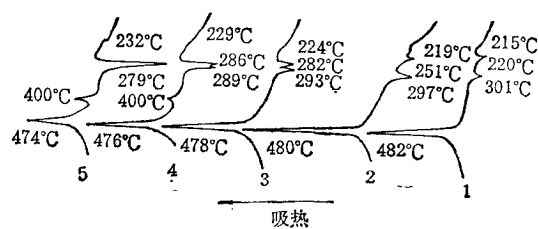


图 2 NBAL 玻璃的差热图谱

2. 玻璃的特征温度 (T_g , T_c , T_m)

由差热分析法测得了一些玻璃组份的 T_g , T_c 和 T_m (见图 2), 表 1 为相应玻璃组份的特征温度。

将表 1 玻璃的特征温度 ΔT 与玻璃的组份作图 (见图 3), 发现当玻璃的组份为 26:74 (AlF_3 : K_2NbOF_6) 附近时, 玻璃的 ΔT 值最大, 玻璃较易形成。

表 1 NBAL 玻璃系列的 T_g , T_c , T_m

玻璃系列	编号	组份 (mol%) $\text{AlF}_3\text{:K}_2\text{NbOF}_5$	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_{c1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{c2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta T = (T_{c1} - T_g)$
NBAL	1	21:79	215	220	301	482	5
NBAL	2	23:77	219	251	297	480	32
NBAL	3	26:74	224	282	293	478	58
NBAL	4	29:71	229	284	289	476(400)*	55
NBAL	5	31:69	232	279	279	474(400)	47

* 括号内的数值表示玻璃的第一熔化温度。

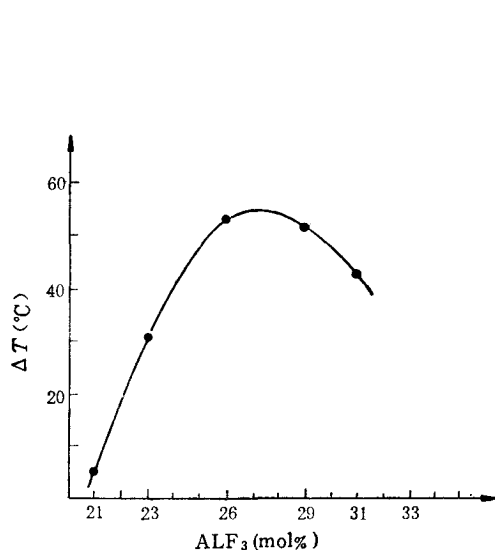
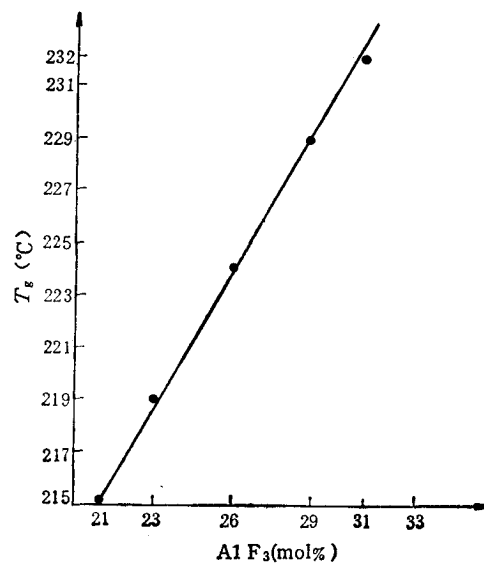
图 3 NBAL 玻璃的 ΔT 与玻璃组份变化关系

图 4

NBAL 玻璃的转化温度 T_g 随其组份的改变成线性关系变化(见图 4)。

3. 玻璃的 Raman 光谱测试结果

玻璃样品的组份见表 2。

表 2 样品编号及组份

编号	组份	$\text{AlF}_3\text{:K}_2\text{NbOF}_5$ (mol%)
1	NBAL	21:79
2	NBAL	23:77
3	NBAL	26:74
4	NBAL	29:71

NBAL 玻璃的 Raman 光谱见图 5。

铌氟化物玻璃未见报道,它的分子振动光谱未有文献可查,根据玻璃的近程有序,远程无序的结构,玻璃态物质的分子光谱峰包基本上与同种晶态物质光谱特征峰相对应,我们用相互比较的方法对它们的结构进行分析。

1) 晶体 $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 Na_3AlF_6 的 Raman 光谱

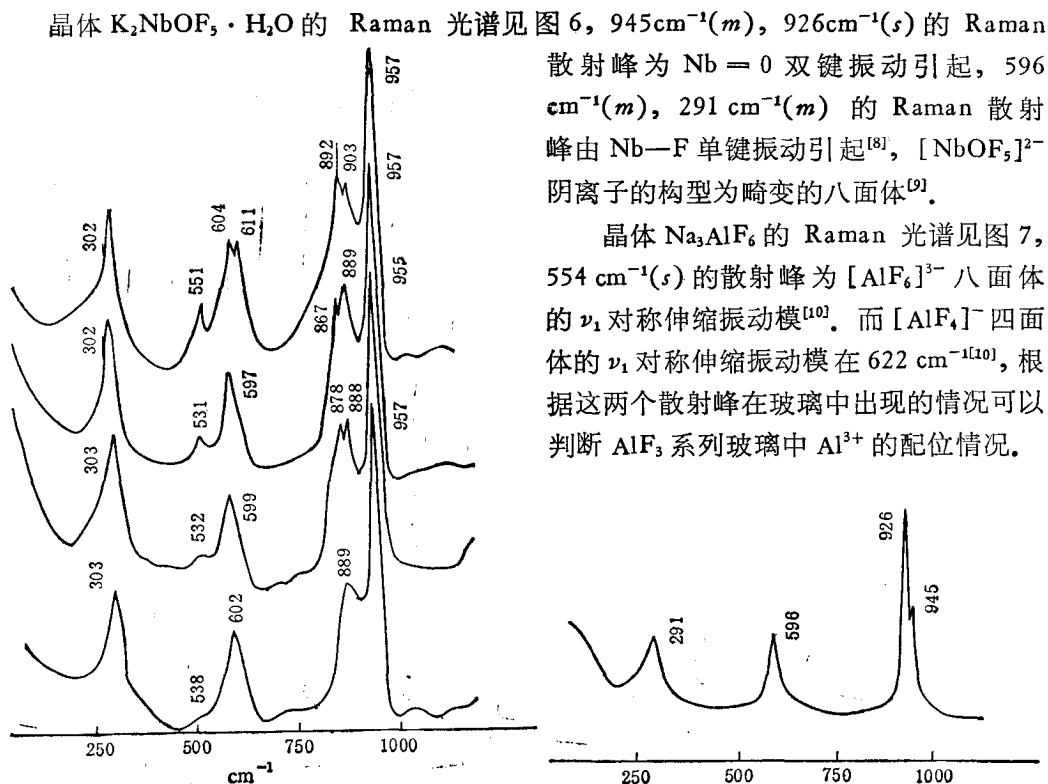


图 5

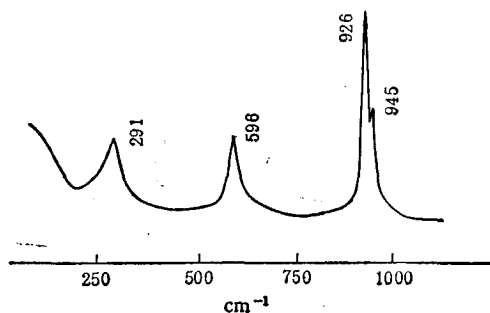


图 6

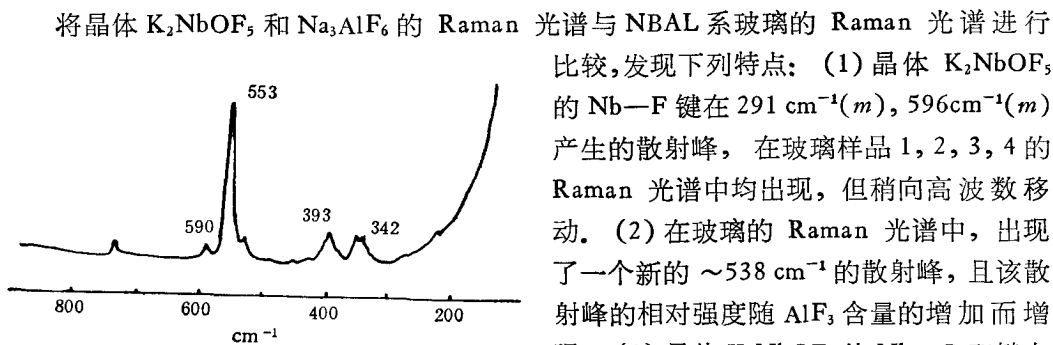


图 7

将晶体 K_2NbOF_5 和 Na_3AlF_6 的 Raman 光谱与 NBAL 系玻璃的 Raman 光谱进行比较,发现下列特点: (1) 晶体 K_2NbOF_5 的 Nb—F 键在 $291\text{ cm}^{-1}(m)$, $596\text{ cm}^{-1}(m)$ 产生的散射峰, 在玻璃样品 1, 2, 3, 4 的 Raman 光谱中均出现, 但稍向高波数移动。 (2) 在玻璃的 Raman 光谱中, 出现了一个新的 $\sim 538\text{ cm}^{-1}$ 的散射峰, 且该散射峰的相对强度随 AlF_3 含量的增加而增强。 (3) 晶体 K_2NbOF_5 的 Nb=O 双键在 $926\text{ cm}^{-1}(s)$, $945\text{ cm}^{-1}(m)$ 处产生的散射峰, 在玻璃的 Raman 峰中有较大的变化, 而代之以 $957\text{ cm}^{-1}(s)$, $889\text{ cm}^{-1}(m)$ 的散射峰出现, 且随 AlF_3 含量的增加, $957\text{ cm}^{-1}(s)$, $889\text{ cm}^{-1}(m)$ 附近出现一个新的散射峰, 在玻璃样品 1, 2, 3 的 Raman 光谱中, 889 cm^{-1} 处的散射峰相对强度随 AlF_3 含量的增加而增强, 而在玻璃样品 4 的 Raman 光谱中, 889 cm^{-1} 处的散射峰相对强度变弱, 且出现了一个在 611 cm^{-1} 处的新散射峰, 说明玻璃样品 4 的结构与玻璃样品 1, 2, 3 相比发生了较大的变化。

根据晶体 K_2NbOF_5 和 Na_3AlF_6 的结构和光谱以及玻璃的 Raman 光谱的变化情况,

晶体 $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ 的 Raman 光谱见图 6, $945\text{ cm}^{-1}(m)$, $926\text{ cm}^{-1}(s)$ 的 Raman 散射峰为 Nb=O 双键振动引起, $596\text{ cm}^{-1}(m)$, $291\text{ cm}^{-1}(m)$ 的 Raman 散射峰由 Nb—F 单键振动引起^[8], $[NbOF_5]^{2-}$ 阴离子的构型为畸变的八面体^[9]。

晶体 Na_3AlF_6 的 Raman 光谱见图 7, $554\text{ cm}^{-1}(s)$ 的散射峰为 $[AlF_6]^{3-}$ 八面体的 ν_1 对称伸缩振动模^[10]。而 $[AlF_4]^-$ 四面体的 ν_1 对称伸缩振动模在 622 cm^{-1} ^[10], 根据这两个散射峰在玻璃中出现的情况可以判断 AlF_3 系列玻璃中 Al^{3+} 的配位情况。

我们可对 NBAL 玻璃的结构作如下分析:

当 K_2NbOF_6 和 AlF_3 混合形成玻璃时, 高温下熔体中 $[\text{NbOF}_6]^{2-}$ 阴离子基团是以孤立的八面体结构形式存在。快速淬冷时, $[\text{NbOF}_6]^{2-}$ 阴离子基团不能互相连接起来形成网络结构, 而 AlF_3 的加入正好起到了将各 $[\text{NbOF}_6]^{2-}$ 阴离子基团连接的作用。反映在 Raman 光谱上, 玻璃与晶体 K_2NbOF_6 的 Raman 光谱相比在 $\sim 538\text{ cm}^{-1}$ 处玻璃产生新的散射峰, 且随 AlF_3 含量的增加, 此散射峰的相对强度增强。前面我们曾指出晶体 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 的 ν_1 对称伸缩振动模在 $\sim 538\text{ cm}^{-1}$ 处, $[\text{AlF}_4]^-$ 的 ν_1 对称伸缩在 622 cm^{-1} 处, 八面体的 ν_1 振动模可能是由于八面体的强烈变形, 使 ν_1 振动模向低波数移动。而要满足 Al^{3+} 的六配位情况, AlF_3 必须与 $[\text{NbOF}_6]^{2-}$ 阴离子基团连接, 在 Raman 光谱上的进一步反映, 即是铌氧键产生的散射峰在形成玻璃前后有较大的变化, 连接作用与铌氧键变化有关。在玻璃样品 4 的 Raman 光谱中在 611 cm^{-1} 处新出现了一个散射峰, 该散射峰是 $[\text{AlF}_4]^-$ 的 ν_1 对称伸缩振动模, 说明玻璃样品 4 中除有 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 八面体结构外, 还有 $[\text{AlF}_4]^-$ 四面体的结构存在。

4. 玻璃的电导率测试结果

NBAL 玻璃的电导率测试结果见表 3。电导率 σ 与温度 T 的关系见图 8 和图 9。各组份玻璃的电导率最大值及活化能见表 4。从表 4 可见, NBAL 玻璃的电导率随着玻璃组份比的不同而不同。Glass 等人^[10]在介绍淬冷玻璃离子导体时就指出: 最佳的快离子导体是具有大量的可动离子的填隙位置的材料, 同时要求填隙位置有较低的活化能。可动离子与结构网络只有很弱的结合能。并且结构网络有足够大的连通可动离子的迁移通道。

表 3 NBAL 玻璃的电导率 σ 及温度 T

$\frac{1}{T} \times 10^3 (\text{K}^{-1})$		1.65	1.70	1.75	1.80	1.85	1.95	2.0	2.05	2.10	2.12	2.13
		2.14	2.17	2.20	2.23	2.25	2.27	2.3	2.35	2.40	2.50	2.60
$m(\sigma T) (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K})$	21:79	-2.8	-3.55	-4.15	-4.4	-4.05	-2.75	-2.65	-3.	-3.4	-3.6	-3.7
		-3.9	-4.1	-4.2	-4.65	-4.7	-5.05	-5.5	-5.9	-6.25	-7.2	-8.15
	23:77	-3.7	-3.76	-3.7	-4	-4.15	-4.5	-4.45	-4.2	-3.5	-3.15	-3.
		-2.6	-2.4	-2.	-1.7	-1.8	-2.	-2.35	-3.0	-4.1	-5.65	-7.3
	26:74	-3.01	-3.2	-3.25	-3.35	-3.4	-3.37	-3.35	-3.2	-3.1	-2.2	1.0
		1.58	0.7	-0.4	-1.3	-2.	-2.65	-2.85	-3.3	-3.7	-4.6	-5.5
	29:71	-2.8	-3.05	-3.3	-3.5	-3.35	-2.7	-3.2	-4.05	-4.9	-5.2	-5.35
		-5.5	-6.	-6.5	-7.	-7.3	-7.6	-8.05	-8.85			
	31:69	-2.7	-2.95	-3.2	-3.45	-3.4	-2.8	-2.85	-3.35	-3.8	-4.	-4.1
		-4.2	-4.5	-4.8	-5.05	-5.1	-5.5	-5.75	-6.1	-6.7	-7.8	-8.6

前面我们已经指出: 在 NBAL 系玻璃中, Al^{3+} , Nb^{5+} 为玻璃的形成体, 导电的可动离子是 K^+ 离子和少量游离于网络外的 F^- 离子, 由玻璃 Raman 光谱中可知, 有 Nb-F

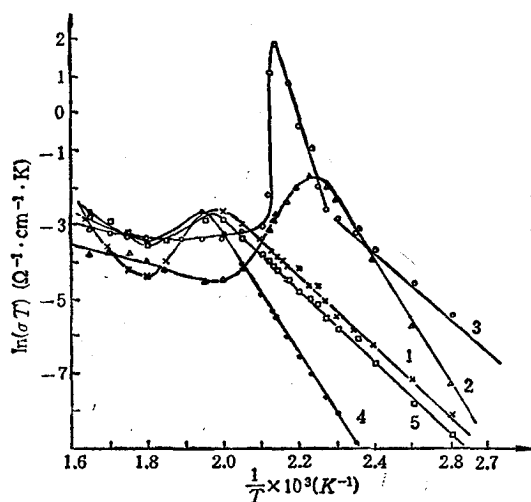
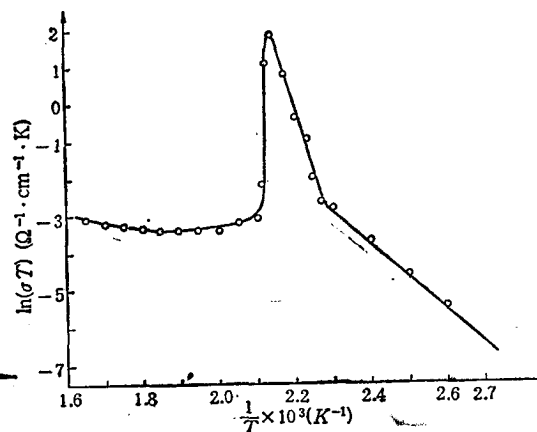
图8 电导率 σ 与 T 的关系图9 NBAL($\text{AlF}_3:\text{K}_2\text{NbOF}_6$ 为 26:74 mol%) 的 σ 与 T 关系

表4 各组份玻璃的电导率值及活化能

$\text{AlF}_3:\text{K}_2\text{NbOF}_6$	$T(^{\circ}\text{C})$	$\sigma(\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$	$\Delta E(\text{eV})$
21:79	232	1.47×10^{-4}	0.82
23:77	175	4.08×10^{-4}	1.41
26:74	194	1.045×10^{-2}	0.78
29:71	239	1.31×10^{-4}	1.36
31:69	232	1.33×10^{-4}	0.82

单键特征峰的存在,说明部分 F^- 离子进入网络,为网络阴离子形成体,这部份 F^- 离子为固定不动离子,游离于网络外的 F^- 离子为可动离子。因此,本系统玻璃为以 K^+ 离子为主,少量游离 F^- 离子为辅的混合离子导体。表4所反映的导电行为当 NBAL 玻璃的组份比为 26:74 ($\text{AlF}_3:\text{K}_2\text{NbOF}_6$) 时,电导率 σ 比其它组份的玻璃高两个数量级,对于这一现象,我们认为主要是由于玻璃的结构变化所引起。当 AlF_3 的含量在 21—29 mol% 范围内时, Al^{3+} , Nb^{5+} 以八面体的结构形式存在,我们可以认为在由 Al^{3+} , Nb^{5+} 的八面体结构网络形式玻璃中, AlF_3 的摩尔百分含量增加, Al^{3+} 的八面体结构形式所占比例大, NBAL 玻璃可动离子迁移的敞开通道大,有利于导电。当 AlF_3 的摩尔百分含量继续增大到 29% 时,此时 NBAL 玻璃中除有 Al^{3+} , Nb^{5+} 的八面体结构外,还有 Al^{3+} 的四面体结构存在, Al^{3+} 的四面体结构出现有可能堵塞了可动离子迁移的敞开通道,使电导率降低。从 NBAL 玻璃的特征温度 ΔT 随组份的变化情况看(见图3),当玻璃组成由 21:79 变到 26:74 时, ΔT 值逐渐变大,意味着随组份比由 21:79 变到 26:74 的过程是有利于玻璃的形成。当玻璃组份为 29:71, 31:69 时, ΔT 值降低,意味着对玻璃的形成不利。在这里可能是由于 Al^{3+} 四面体结构出现引起。玻璃的电导率值比相应晶体高是由于玻璃的可动离子有较大幅度的敞开通道。我们认为对于同一体系玻璃而言, ΔT 值大的玻璃其玻璃结构导电敞开通道比 ΔT 值小的玻璃导电敞开通道大, ΔT 值大的玻璃有可能电导率 σ 大,当然

由于决定玻璃电导率大小的因素较多,我们还不能一概根据 ΔT 值大小来判断玻璃的电导率大小。

NBAL 玻璃 (26:74) 的电导性还有一个突出的特点,即是在温度为 169°C 左右电导率突然增大(见图 9),这可能是由于在玻璃的 T_g 附近结构发生变化引起。

四、结 语

研制出新型铌氟化物玻璃,该玻璃有着优良的导电性能,在 194°C 时电导率 σ 达

$$1.045 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1},$$

与相应的氧化物强冷玻璃 K_2NbO_3 的电导率 $2.5 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (227°C) 比较高 3 个数量级。新型氟化物离子导电材料在较低的温度下有较高的电导率,可望该类材料用作低温电导率的候选材料应用于低温燃料电池方面。

参 考 文 献

- [1] A. M. Glass, M. E. Lines, K. Nassau and J. W. Shiever, *Appl. Phys. Lett.*, **31**(1977), 249.
- [2] I. Yasui *et al.*, *J. Non-cryst. Solids*, **52**(1982), 283.
- [3] M. Tatsumisago, A. Hamada *et al.*, *J. Non-cryst. Solids*, **56**(1983), 423.
- [4] M. Tatsumisago, A. Hamada *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(1982), 575.
- [5] *ibid.*, **66**(1983), 117.
- [6] *ibid.*, **66**(1983), 890.
- [7] E. Prasael, M. Sayer *et al.*, *J. Non-cryst. Solids*, **40**(1980), 119.
- [8] Г. В. Линскер крист плотграфия, **5**(11) (1966), 741.
- [9] C. L. Keller, *Inorganic Chemistry*, (1963), p. 783.
- [10] A. M. Glass, K. Nassau and D. H. Glson, «Fast Ionic Transport in Solids» eds., North-Holland Amsterdam, (1979), p. 707.

A STUDY ON STRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTY OF AMORPHOUS MATERIALS IN SYSTEM $\text{AlF}_3\text{-K}_2\text{NbOF}_5$

CUI HUA YUAN QI-HUA

(Department of Chemistry, Wuhan University)

CUI WAN-QIU

(Wuhan Institute of Building Materials)

ABSTRACT

In this paper, the ionic conduction in the glass system $\text{AlF}_3\text{-K}_2\text{NbOF}_5$ have been studied. The structure of glasses is also primarily established by Raman spectroscopy. The ionic conductivity of glasses is further discussed, based on the change of composition and structure.

For glasses in system $\text{AlF}_3\text{-K}_2\text{NbOF}_5$, when AlF_3 content ranges from 21—26 mol%, Al^{3+} and Nb^{5+} ions are in octahedral coordination, and the ionic conductivity increases with increasing AlF_3 content. When AlF_3 content reaches 29 mol%, Al^{3+} ions are partly in tetrahedral coordination, and the ionic conductivity decreases. The effect is supposed to be caused by AlF_4^- ion tetrahedron. Because of the appearance of AlF_4^- ion tetrahedron, the mobile ion channels are possibly blocked. The ionic conductivity of glasses in this system is $1.045 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, at 194°C .