

# 插层化合物钨青铜单晶的生长<sup>\* 1)</sup>

李 立 曼                      王   刚  
(北京钢铁学院)              (中国科学院物理研究所)

1988年6月29日收到

本工作对插层化合物钨青铜单晶生长过程中的一些现象进行了仔细的观察。对电流、温度、时间对单晶生长的影响进行了摸索,找到了单晶生长的最佳条件。利用熔盐电解法成功地生长出  $K_xWO_3$ ,  $Na_yWO_3$  和  $K_xNa_yWO_3$ 。

## 一、引 言

近年来,插层化合物的研究非常活跃,这一方面是由于它具有许多新的物理、化学特性,从而导致了一些有趣的物理、化学现象;另一方面是由于它具有一些有价值的应用,例如可用作高能二次电池的阴极材料等。

尽管利用熔盐电解法生长钨青铜单晶的方法早有报道,但未见其细节和研究结果。1972年,Shanks<sup>[1]</sup>首次详细报道了用熔盐电解法生长  $Na_yWO_3$  单晶的方法和一些研究结果。1977年 Дро́зашева 等人<sup>[2]</sup>报道了钠-钾钨青铜的研究结果。

已有的研究表明,插层化合物钨青铜  $M_xWO_3$  ( $M$  为碱金属离子)是具有隧道结构的碱金属插入化合物,例如  $K_xWO_3$ ,  $Na_yWO_3$  (其中  $0 < x \leq 1$ ), 是以顶角相连的八面体链构成骨架,碱金属离子处于一维通道中。由于八面体的连接方式不同,它又可以形成四方、六方或立方结构。四方结构  $Na_yWO_3$  作为可逆电极,成功地研究了  $Na-\beta$  氧化铝的电导率。在六方结构钨青铜中,由于  $K^+$ ,  $Rb^+$  等离子与扩散通道的孔径有较好的匹配,所以其扩散很快<sup>[3]</sup>。

但到目前为止,绝大多数的研究还仅局限于一种碱金属离子的插入,而且还存在一些尚未解决的问题。本文旨在探讨插层化合物的制备方法,深入研究钨青铜的结构和物理性质。

## 二、单 晶 生 长

单晶生长采用的是熔盐电解法,其装置如图1所示。

以化学纯  $WO_3$ ,  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  和  $K_2WO_4$  为原料,按一定的比例称量,研磨混匀,倒入铂坩埚 ( $\phi 45\text{mm}$ ,  $h 60\text{mm}$ ) 中,原料约占坩埚容积的三分之二。将铂坩埚置入高温

\* 第三世界科学院研究拨款资助的课题。

1) 四川大学 83 级研究生史明参加了部分工作。

炉内,将炉温调到电解温度(要略高于熔点),恒温数小时。铂丝用作电极,其电势差为 1.5V。电极与恒流源连通,在选定电流(8—15 mA)下进行电解。9 h 后停止电解,取出负极。待冷却后取下负极上的生成物,这就是所需要的单晶,然后在去离子水或稀草酸溶液中煮沸、清洗,以备使用。

反应物是按 8 种不同的比例配制的,得到了深浅不同的紫红色、黄色或黑色的晶体(见表 1)。其中最大的四方(I)结构的单晶重 2.1255 g。显微镜(甚至肉眼)下可见单晶具有明显的层状结构。对单晶进行了化学分析,确定了分子式。由 X 射线衍射分析确定了晶体的结构和参数。

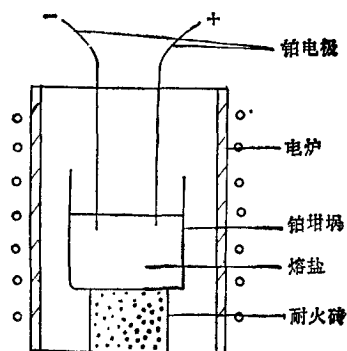


图 1 钨青铜单晶生长的装置

表 1 样品组分和晶体特征

| 样<br>编<br>号 | 熔 盐 成 分         |                                |                                                     | 温 度<br>(°C) | 电 流<br>(mA) | 青                                                    | 铜   | 晶 体 结 构 |
|-------------|-----------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------|-------------|------------------------------------------------------|-----|---------|
|             | WO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> | Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O |             |             | 分 子 式                                                | 颜 色 |         |
| 1           | 60              | 20                             | 20                                                  | 740         | 15          | K <sub>0.40</sub> Na <sub>0.09</sub> WO <sub>3</sub> | 黑   | TII     |
| 2           | 37              | 28                             | 35                                                  | 560         | 15          | K <sub>0.39</sub> Na <sub>0.27</sub> WO <sub>3</sub> | 紫   | TI      |
| 3           | 37              | 35                             | 28                                                  | 540         | 15          | K <sub>0.39</sub> Na <sub>0.25</sub> WO <sub>3</sub> | 紫   | TI      |
| 4           | 30              | 35                             | 35                                                  | 515         | 15          | K <sub>0.40</sub> Na <sub>0.25</sub> WO <sub>3</sub> | 紫   | TI      |
| 5           | 20              | 40                             | 40                                                  | 625         | 15          | K <sub>0.04</sub> Na <sub>1.01</sub> WO <sub>3</sub> | 黄   | 立方      |
| 6           | 47              | 40                             | 13                                                  | 650         | 15          | K <sub>0.40</sub> Na <sub>0.18</sub> WO <sub>3</sub> | 紫   | TI      |
| 7           | 45              | 55                             | 0                                                   | 690         | 15          | K <sub>0.44</sub> WO <sub>3</sub>                    | 紫   | TI      |
| 8           | 55              | 0                              | 45                                                  | 740         | 15          | Na <sub>0.49</sub> WO <sub>3</sub>                   | 黑   | TI      |

### 三、结果与讨论

熔盐电解法生长单晶比较简单,组分变化范围大,且易于长出所需要的单晶。但是,单晶的品质却与很多因素(例如电解温度、电流、时间等)有关。下面将分别加以讨论。

#### 1. 电解温度对单晶生长的影响

表 2 给出相同组分的反应物在不同温度下(电解电流固定为 15 mA)的生长率。这里的生长率是指四方晶体每分钟的生成面积与长度之比(mm/min)。从表 2 中可见,电解温度愈低,生成的单晶体就愈粗。

#### 2. 电解电流对单晶生长的影响

表 2 晶体生长率

| K <sub>0.39</sub> Na <sub>0.25</sub> WO <sub>3</sub> |  | 电 流 15 mA               |  |
|------------------------------------------------------|--|-------------------------|--|
| 温 度 (°C)                                             |  | 生 长 率<br>A/l (mm/min)   |  |
| 585                                                  |  | 1.15 × 10 <sup>-3</sup> |  |
| 600                                                  |  | 6.00 × 10 <sup>-4</sup> |  |
| 650                                                  |  | 2.33 × 10 <sup>-4</sup> |  |

在一定的温度下,电解电流愈大,则单晶生长的速度就愈快。但是,当电解电流过大时,却易于生成多枝的细长的四方(I)结构晶体,而且晶体酥松,成分不纯,裹夹反应物现象严重。即使在较低的电解温度下,也不易得到理想的单晶体。实验表明,电解电流为15 mA 时为最佳条件。

### 3. 电解时间对单晶生长的影响

实验中发现,电解数分钟后就可观察到负极上有晶体长出。随着电解时间的增长,熔盐由清亮透彻的浅黄色逐渐变为混浊的深黑色。停止电解若干小时后熔盐恢复到最初颜色。电解时间过长,则已长好的晶体易于脱离负极坠入电解槽而破碎。引起晶体脱落的主要原因,可能是其自身过重,晶体与负极附着不够牢固所致。在本实验条件下,电解时间以不超过9h为宜。当然,电解时间也随熔盐组分的变化而变化。

熔盐电解法的优点是可提供最大可能的研究组分与生成钨青铜的关系,且得到的单晶很纯和易于长出各种不同大小的单晶。但是,要长出品质好的单晶,还必须注意下列两点:

1) 铂电极插入熔盐中的深度不能太大,否则沿插入熔盐中的铂电极会长出许多小孪生晶体。实验表明,铂电极插入熔盐中的深度以铂电极刚刚浸入熔盐为宜。

2) 为防止电极极化和单晶生长过程中未反应物的裹夹,每隔一分钟须通一、二秒钟的等量反向电流。某些组分的电极极化现象严重,若不这样做,则很难长出任何可用的单晶。

有关插层化合物钨青铜的物理性能的研究将另文发表。

黄玉珍同志参加了本课题前一阶段的部分工作,作者对她表示衷心的感谢,并感谢中国科学院物理研究所化分组对单晶所做的化学成分分析。

[1] Howard R. Shanks, *J. Cryst. Growth*, **13/14**(1972),433.

[2] Т. И. Дро́зца, В. П. Зуева, В. И. Спицын, *Журнал неорганической химии*, **XXII** (1977), 1836.

[3] M. S. Whittingham, in "Solid Electrolytes" eds. by P. Hagenmuller and W. van Gool, Academic Press, (1978), p. 369.

## GROWTH OF TUNGSTEN BRONZE CRYSTALS

LI LI-MAN

(Beijing University of Iron and Steel Technology)

WANG GANG

(Institute of Physics, Academia Sinica)

### ABSTRACT

Some phenomena of tungsten bronze crystals growth were observed carefully. The effects of electrolytic temperature, current and time on the growth of crystals were studied and the optimum conditions for crystal growth were found.  $K_xWO_3$ ,  $Na_xWO_3$  and  $K_xNa_yWO_3$  crystals were produced successfully by fused salt electrolysis.