

插层化合物钨青铜单晶的物理研究^{* 1)}

李 立 曼

(北 京 钢 铁 学 院)

王 刚

(中国科学院物理研究所)

1988 年 6 月 29 日收到

本工作利用 X 射线衍射分析、电导测量、红外、喇曼散射等手段,对用熔盐电解法生长的 K_xWO_3 , Na_yWO_3 和 $K_xNa_yWO_3$ 单晶进行了深入的研究,得出 $K_xNa_yWO_3$ 是钠离子插入到 K_xWO_3 的结论,提出了 $K_xNa_yWO_3$ 中离子扩散的机理。

一、引 言

固体中的离子导电常常伴随有电子导电,只有当其中的离子导电占主导地位时,即离子迁移数接近于 1 时,才能把这样的材料称为快离子导体。如果离子迁移数偏离 1 较大,即离子导电与电子导电同时在固体中存在,则把这种材料称为混合导体。许多混合导体,例如具有层状结构的过渡金属化合物,可以和某些金属(例如碱金属)离子发生拓扑化学反应,其产物就是插层化合物。

过渡金属氧化物青铜是具有一维隧道结构、高的电子电导率和快离子传输性质的化合物。它的特点是非化学计量性。过渡金属氧化物青铜的典型代表为 Na_yWO_3 。尽管对钨青铜的研究已有很长的历史,但仍存在一些尚未解决的问题,需要做新的工作,其中就包含不是一种而是两种碱金属的二元钨青铜(或称为混合钨青铜) $M_xM_yWO_3$ (这里的 M 为 Li, Na, K, Rb, Cs) 的制备及其离子导电性的研究。本文旨在研究碱金属钨青铜,特别是二元钨青铜中离子扩散的机理。

二、实 验

1. 单晶生长

实验所用单晶都是利用熔盐电解法生长的^[1]。

2. X 射线衍射分析

将四方单晶样品(编号为 2,3,4,6,8) 分别研细后,利用 X 射线衍射仪(北京大学仪器

* 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。

厂产 BD-84 型粉末X射线衍射仪)测定X射线衍射图。

3 化学成分分析

利用火焰原子吸收法,所使用的仪器为 WFD-Y₂ 型原子吸收分光光度计。

4. 电导测量

利用 4192 LF impedance analyzer (5Hz—13MHz) 进行电导测量,其温度范围为室温到 423 K。选取 K_xWO_3 和 $K_xNa_yWO_3$ 的整齐单晶,将其垂直于 c 轴的截面用银箔连接作为电极。电导测量是在频率固定在 200 KHz 下进行的。

5. 喇曼散射实验

利用 Sep 1403 双光栅喇曼谱仪进行实验。样品为 7, 8 号 K_xWO_3 , Na_yWO_3 和 2, 6 号 $K_xNa_yWO_3$ 。

6. 红外实验

所使用的仪器为 983 G 型红外谱仪。

三、结果与讨论

为了便于研究单晶与 WO_3 的关系以及单晶的物理性能,我们制备了含不同组分 (20, 30, 37, 45, 47, 55, 60mol/O WO_3) 的单晶,并进行了如上所述的多手段的物理研究。

Shanks^[2] 的研究结果表明,用熔盐电解法生长 Na_yWO_3 时,反应物中 WO_3 的摩尔百分比 (mol/O) 在 0—50 之间得到了立方型单晶。本实验用与 Shanks 同样的方法生长 K_xWO_3 , 反应物中 WO_3 的 mol/O 为 45 时得到了四方 (I) 型单晶。当要得到四方 (I) 型 $K_xNa_yWO_3$ 时,反应物中 WO_3 的 mol/O 应保持在 30—50 之间。实验中发现, mol/O WO_3 太大时生成了四方 (II) 型单晶;太小则生成了立方单晶。这说明组分对四方 (I) 型单晶生成的影响不是很明显。对于四方 (I) 型 $K_xNa_yWO_3$, 其 X 值约为 0.40, Y 值约为 X 值的 0.7—0.5 倍。这表明尽管反应物的组分可以在很大的范围内变化,但 K 在四方 (I) 型 $K_xNa_yWO_3$ 单晶中的含量却较稳定。

表 1 给出经过计算的本实验 (2, 4 号样品) 与 $K_{0.57}WO_3$, $Na_{0.28}WO_3$ 的 ASTM 卡片的 X 射线衍射数据的比较。 $Na_{0.28}WO_3$ 的晶胞参数 $a_0 = 12.094 \text{ \AA}$, $c_0 = 3.748 \text{ \AA}$, 它比 $K_{0.57}WO_3$ 的 $a_0 = 12.317 \text{ \AA}$, $c_0 = 3.841 \text{ \AA}$ 要小。考虑到 Na^+ 的离子半径为 $0.98 \text{ \AA}$, 它比 K^+ 的离子半径 $1.33 \text{ \AA}$ 要小得多。所以在适当的条件下, Na^+ 插入到四方 (I) 型 K_xWO_3 中是比较容易的。

综合上面两点,可以认为 $K_xNa_yWO_3$ 是 Na^+ 离子插入到四方 (I) 型 K_xWO_3 的结果。

从外观上看, $K_xNa_yWO_3$ 和 K_xWO_3 都是紫红色的层状单晶。四方 (I) 型 $K_xNa_yWO_3$ 的结构与四方 (I) 型 K_xWO_3 的相似,它们的晶胞参数 a_0 等于 $12.223 \text{ \AA}$, c_0 等于 $3.882 \text{ \AA}$ 。因此可以期望, $K_xNa_yWO_3$ 的一些性能应与同晶型的 K_xWO_3 的相

表 1 钨青铜的 X 射线衍射分析

标准 ASTM 数据				测 量 数 据			
5-0389		5-0368		4		2	
$\text{Na}_{0.28}\text{WO}_3$		$\text{K}_{0.57}\text{WO}_3$		$\text{K}_{0.40}\text{Na}_{0.25}\text{WO}_3$		$\text{K}_{0.39}\text{Na}_{0.27}\text{WO}_3$	
$d(\text{\AA})$	I/I_1	$d(\text{\AA})$	I/I_1	$d(\text{\AA})$	I/I_1	$d(\text{\AA})$	I/I_1
6.04	10			6.14	2	6.15	1
5.41	65	5.50	45	5.49	40	5.50	21
						4.35	13
3.82	100	3.89	80	3.89	68	3.89	65
3.74	90	3.84	100	3.83	24	3.84	98
3.35	80	3.41	80	3.41	100	3.41	90
		3.25	10				
		3.15	80	3.15	7	3.15	13
3.08	60	3.08	15	3.07	12	3.07	5
3.02	15						
2.93	80	2.98	80	2.98	59	2.98	100
		2.90	20	2.90	25	2.90	15
2.82	20	2.88	30			2.88	4
		2.75	60	2.75	27	2.75	30
		2.73	95	2.73	11	2.73	21
2.67	90						
2.50	70	2.55	80	2.55	9	2.55	14
2.42	5	2.40	20			2.40	4
2.35	20	2.36	55	2.36	5	2.36	6
$a = 12.094$		$a = 12.317$		$a = 12.206$		$a = 12.240$	
$c = 3.748$		$c = 3.841$		$c = 3.882$		$c = 3.883$	

似,而与 Na_xWO_3 的相差较大。

喇曼散射实验已证实这一点。 K_xWO_3 的喇曼谱与 Na_xWO_3 的相差甚大, Na_xWO_3 的喇曼特征峰在 K_xWO_3 的喇曼谱中没有出现。 K_xWO_3 的喇曼谱很平滑、简单。 $\text{K}_x\text{Na}_y\text{WO}_3$ 的喇曼谱与 K_xWO_3 的相似。

对于红外吸收谱, $\text{K}_x\text{Na}_y\text{WO}_3$ 的谱中没有出现 Na_xWO_3 和 K_xWO_3 的谱中在 958 cm^{-1} 波数处的吸收峰。

图 1 给出 $\text{K}_{0.39}\text{Na}_{0.27}\text{WO}_3$ 和 $\text{K}_{0.44}\text{WO}_3$ 的总电导率与温度的关系。 从图 1 中可见, $\text{K}_x\text{Na}_y\text{WO}_3$ 的总电导率比 K_xWO_3 的要小。 但激活能相差不大, $\text{K}_x\text{Na}_y\text{WO}_3$ 为 0.09 eV , K_xWO_3 为 0.08 eV 。

钨青铜型插层化合物的立方和四方 (I) 型结构都是以具有一维通道为特征的。 对于 $\text{K}_x\text{Na}_y\text{WO}_3$ 而言, 在其一维通道中包含有两种不同的离子。 这样原有的一维通道中被单一离子占有时的对称性受到了破坏, 其结果是喇曼谱显得简单、无结构, 红外吸收谱也显得简单、无特征。

综合上述的实验结果, 可以提出 $\text{K}_x\text{Na}_y\text{WO}_3$ 中离子扩散的机理。 四方 (I) 型 $\text{K}_x\text{Na}_y\text{WO}_3$ 是由 WO_3 八面体相连的骨架结构组成的^[3]。 这些八面体排列起来使得有供

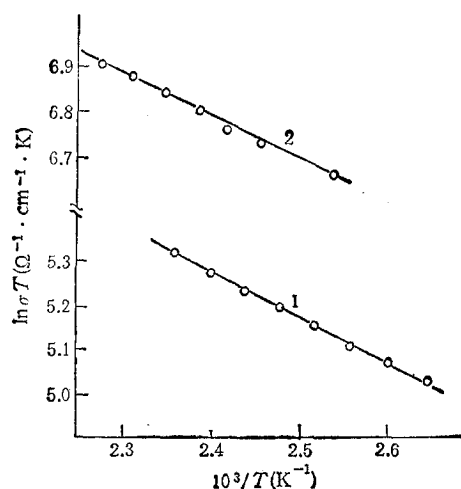


图1 $\text{K}_{0.39}\text{Na}_{0.27}\text{WO}_3$ (1) 和 $\text{K}_{0.44}\text{WO}_3$ (2) 的总电导率与温度的关系

阳离子填充的通道。由于 K^+ , Na^+ 两种离子同时存在于通道中,导致了骨架结构的拓扑变形,使得原来通道孔径与运动离子之间的较佳匹配受到了某种程度的破坏,因而离子扩散变慢。这也与 $\text{K}_x\text{Na}_y\text{WO}_3$ 中碱金属离子的含量比 K_xWO_3 或 Na_yWO_3 的要高和外来离子进入骨架结构有关。

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 402 研究组王昌庆、王连忠、王超英、陈景然等同志的帮助。

[1] 李立曼、王刚、黄玉珍,本刊本期。

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

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

PHYSICAL INVESTIGATION ON TUNGSTEN BRONZE CRYSTALS

LI LI-MAN

(Beijing University of Iron and Steel Technology)

WANG GANG

(Institute of Physics, Academia sinica)

ABSTRACT

K_xWO_3 , Na_yWO_3 and $\text{K}_x\text{Na}_y\text{WO}_3$ crystals were prepared by fused salt electrolysis. The X-ray diffraction, Raman, Infra-red we may conclude and conductivity measurements were made. From our results that $\text{K}_x\text{Na}_y\text{WO}_3$ is formed by intercalating Na^+ ions into the tetragonal K_xWO_3 crystal lattice. A mechanism of ionic conduction is suggested.