

钨磷酸盐非晶铜离子导体的结构与电性能

崔万秋 周德保 沈志奇 练 联

武汉工业大学材料科学与工程系, 武汉, 430070

1989年6月27日收到

本文给出了当 CuI 含量为 30mol% 时 $\text{CuI-Cu}_2\text{O-WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系统的玻璃形成区. 测量了样品的交流电导率, 得出了电导率随 WO_3 含量变化规律. 采用红外光谱、阻抗谱、径向分布函数 (RDF) 和扫描电子显微镜 (SEM) 等测试手段研究了该系统材料的结构, 讨论了电学性能与结构的相互关系.

PACC: 6140D; 6630H; 7870

一、引 言

与离子导体相比, 铜离子导体具有价格低廉的优点, Cu^+ 离子具有与 Ag^+ 离子相似的外层电子结构, 且半径比 Ag^+ 离子小, 是一种很有应用前景的材料. 因此, 引起了国内外学者的重视. Bartholomev 等人研究了 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Cu}_2\text{O-CuX}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 系统非晶态快离子导体的电学性能, 发现该系统材料的室温电导率比 Ag^+ 离子导体低二个数量级^[1]. Angell 对 $\text{Cu}_2\text{O-CuI-P}_2\text{O}_5$ 系统和 CuI-CuCl-RbCl 系统非晶离子导体的研究认为^[2], 高温时 Cu^+ 离子导体具有比 Ag^+ 离子导体更高的电导率. 国内一些学者分别对 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CuCl-CuI}$ 系统^[3], $\text{P}_2\text{O}_5\text{-CuI-CuCl}$ 系统^[4]和 $\text{CuX-Cu}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 系统^[5]非晶离子导体的组成、电性能和结构等方面进行了研究, 得出了一系列很有价值的数据和结论. 另一种引起许多学者感兴趣的离子导体是钨磷酸盐非晶材料, Abhai Mansingh 等人^[6]研究了 $\text{WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 二元系统的玻璃的 DC 电导率, 认为其值随 WO_3 含量增大而增大, 并用小极化子理论描述了该系统的电传导机制. Geraci 和 Shelly 对钠磷钨玻璃的电性能进行了研究, 认为含碱金属和过渡金属离子的钨磷非晶材料为混合导体^[7].

基于钨磷酸盐非晶铜离子导体性能上的优点, 选择了 $\text{Cu}_2\text{O-CuI-WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 四元系统作为研究对象, 对其电性能和结构以及两者之间的内在联系作了一些探讨.

本文阐述了 $\text{Cu}_2\text{O-CuI-WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系统非晶离子导体的制备方法, 给出当 CuI 含量为 30mol% 时的玻璃形成区, 用红外光谱 SEM 和 RDF 等测试手段研究了其结构, 并测试了阻抗谱和交流电导率.

1) 康永华, 硕士论文, 武汉工业大学, (1988).

2) 周晶, 硕士论文, 武汉工业大学, (1987).

二、样品的制备与玻璃形成区

1. 样品制备

选用分析纯 CuI , Cu_2O , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 WO_3 为原料,按预定的摩尔配比称量,配成 10—15g 的混合料,在玛瑙研钵中混匀、研细,装入 25ml 的坩埚中放入高温炉,控制温度至 300—350°C 时,保温 30min 以便 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 充分分解,继续升温至 1260—1350°C,保温 60min 使之均匀化,在整个熔制过程中采用氮气保护以防止一价铜离子被氧化。最后将已均匀化的熔体迅速取出倒在抛光的紫铜板上,同时快速用另一紫铜板压制成型。所得样品经 X 射线衍射分析确认为非晶态。表 1 列出部分样品的组成和一些物理性质。

表 1 部分样品的组成与物理性质

类别 编号	组 成				颜色	稳定性	电导率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	密度 (g/cm^3)
	CuI	Cu_2O	WO_3	P_2O_5				
17	30	0	0	70	红褐色	较好	/	/
19	30	20	5	45	红褐色	较好	1.2×10^{-3}	3.11
25	30	20	10	40	兰黑色	较好	3.1×10^{-3}	3.23
27	30	20	15	35	兰黑色	一般	3.8×10^{-3}	3.44
10	30	20	20	30	黑 色	一般	1.9×10^{-3}	3.57
16	30	0	20	50	黑 色	较好	/	/
15	30	10	25	35	黑褐色	一般	/	/
22	30	27	17	26	兰黑色	较差	/	/
21	30	30	5	35	红褐色	较差	/	/

从表 1 中可以看出:含有 WO_3 的样品的颜色为蓝黑色或黑色,且随着 WO_3 含量的增加,颜色愈加深。

2. 玻璃形成区

根据上述制备方法熔制了不同摩尔配比的样品,得出当 CuI 含量为 30mol% 时该系

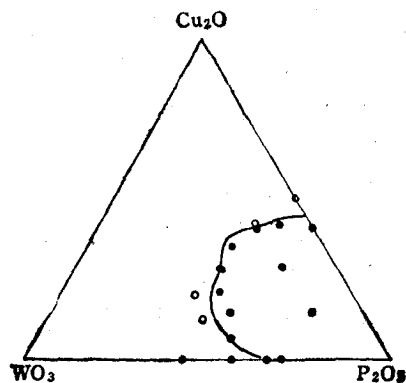


图 1 CuI 含量为 30mol% 的玻璃形成区 ● 表示易成玻璃; ◐ 表示难成玻璃; ○ 表示不能成玻璃

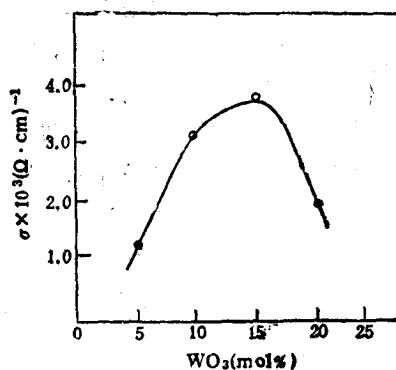


图 2 350°C 下 $0.3\text{CuI} \cdot 0.2\text{Cu}_2\text{O} \cdot x\text{WO}_3 \cdot (0.5 - x)\text{P}_2\text{O}_5$ 系统样品电导率 σ 值变化曲线

统的玻璃形成区,如图 1 所示. 根据该玻璃形成区可以看出: 当 CuI 含量为 30mol% 时, 玻璃形成范围为 Cu_2O : 0—33mol%; WO_3 : 0—28mol%; P_2O_5 : 26—100mol%.

三、电学性能测试

1. 电导率测量

电导率的测量是采用交流电桥法,在 CD6 型交流电桥导纳电桥上完成的,检测频率固定为 200kHz. 改变样品的温度,可以测得样品在不同温度下的电导率. 图 2 为 350℃ 下样品的电导率随 WO_3 含量变化情况. 相应的数据列于表 1.

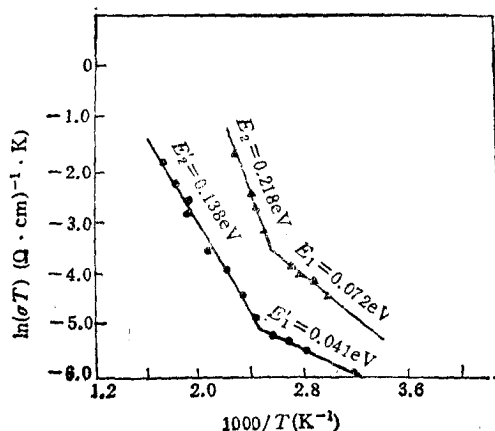


图 3 $\ln(\sigma T) - 10^3/T$ 曲线

- ▲ 为 30CuI · 20Cu₂O · 10WO₃ · 40P₂O₅;
- 为 20CuI · 20Cu₂O · 10WO₃ · 50P₂O₅;

由图 2 可以看出,当 WO_3 含量小于 15mol% 时, $\sigma_{350^\circ\text{C}}$ 随 WO_3 含量的增加而增大,当 WO_3 含量为 15mol% 左右时,电导率达到最大值,约为 $3.8 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm}^{-1})$, WO_3 含量继续增加,其电导率反而下降.

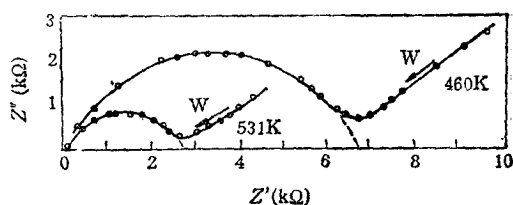


图 4 30CuI · 20Cu₂O · 10WO₃ · 40P₂O₅ 样品的阻抗谱

根据电导率与温度相关性的 Arrhenius 公式

$$\sigma = (\sigma_0/T) \cdot \exp(-E/kT),$$

式中 σ 为电导率; σ_0 为幂前因子; T 为绝对温度; E 为电导活化能; k 为玻耳兹曼常数. 以 $\ln(\sigma T)$ 对 $10^3/T$ 作图,由此图即可求出样品的电导活化能(见图 3). 结果表明,该系统样品的 $\ln(\sigma T) - 10^3/T$ 图呈一折线,即存在两个电导活化能,转折点出现在 135℃ 左右,高温时的电导活化能大于低温时的电导活化能. 出现这一转折点的原因主要是因为传导离子 Cu^+ 以两种不同的状态存在于结构中,这将在后面作详细讨论.

图 3 还表明,相同温度下, CuI 含量为 30mol% 的样品电导率高于 CuI 含量为 20mol% 的样品电导率,事实上, CuI 含量越高,则参与传导的离子越多,因此,电导率越高;但过多的引入 CuI,会使样品的稳定性变差. 实验表明,当 CuI 含量超过 30mol% 时,样品的稳定性急剧变差,综合考虑电导率和稳定性两方面的因素,可以认为 CuI 含量为 30mol% 时最佳.

2. 交流阻抗谱

交流阻抗谱的测试是在 HP 型交流阻抗分析仪上完成的,频率范围为 5Hz—13MHz.

图4 为所测试的 $30\text{CuI} \cdot 20\text{Cu}_2\text{O} \cdot 10\text{WO}_3 \cdot 40\text{P}_2\text{O}_5$ 样品的阻抗谱图。

四、结构测试

1. 红外光谱测试

红外光谱的测试采用 KBr 压片法,样品与 KBr 的比例为 1:100, 测试仪器为美国 Nicolet 公司出品的 60SXB 红外光谱仪,测试结果如图 5, 图 6 所示。

图 5 为不含 WO_3 的样品红外光谱, $484, 780, 920, 1085$ 和 1263cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于 δOPO , $\nu_1\text{POP}$, $\nu_2\text{POP}$, $\nu_1\text{PO}_3$ 和 $\nu_2\text{OPO}$ 振动。图 6 为 $0.3\text{CuI} \cdot 0.2\text{Cu}_2\text{O} \cdot x\text{WO}_3 \cdot (0.5-x)\text{P}_2\text{O}_5$ 系统样品的红外光谱。图 6 表明,随着 WO_3 含量的增加, $1250-1260\text{cm}^{-1}$ ($\nu_2\text{OPO}$ 振动)吸收峰减弱直至消失, 1085cm^{-1} 吸收峰 ($\nu_1\text{PO}_3$ 振动)减弱且向高波数方向漂移。在此峰的高波数一侧还出现了一个新的吸收峰,此新峰位于 $1144-1260\text{cm}^{-1}$ 处,随 WO_3 含量增加,新峰开始增强然后减弱; 780cm^{-1} 吸收峰 ($\nu_1\text{POP}$ 振动)则明显减弱,且向低波数方向漂移。

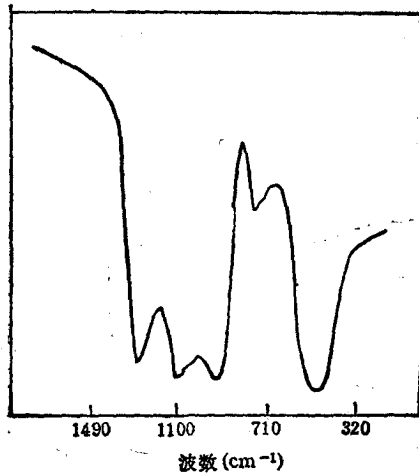


图5 $0.3\text{CuI} \cdot 0.2\text{Cu}_2\text{O} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5$ 样品的红外光谱

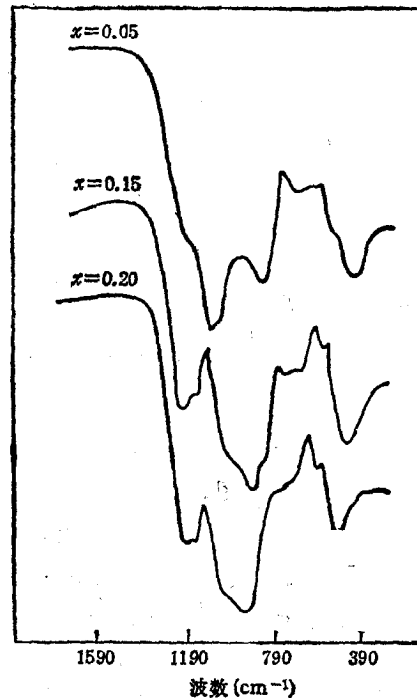


图6 $0.3\text{CuI} \cdot 0.2\text{Cu}_2\text{O} \cdot x\text{WO}_3 \cdot (0.5-x)\text{P}_2\text{O}_5$ 系统样品的红外光谱

2. X 射线散射实验

把 $10^\#$ 样品磨成细粉,在试样架上压成 $16 \times 14 \times 2.8\text{mm}$ 的方块,以反对称法将试样架安装在日本产转靶 X 射线衍射仪上,采用 Cu 靶,管压为 40kV ,管流为 100mA ,用石

墨单色器对衍射束单色化,以定点计数法收集数据,扫描范围为 $3-140^\circ$,步长为 0.4° ,每 $20s$ 计一次数,每点累计强度大于 10^4 计数,同时测定空气散射强度。

数据处理是按通常的方法,首先扣除空气散射及其它寄生散射,然后进行偏振修正。把相对强度的数据换算成以电子单位表示的数据(标准化,见图7),再计算干涉函数(见图8)和约化径向分布函数 $G(r)$ (见图9),最后计算出原子的双体相关函数 $g(r)$ (见图10)和 RDF(r) (见图11)。由 $g(r)$ 图可以得到原子间距,而从 RDF(r) 图上可以得到钨离子的最近邻配位数。上述数据处理是采用自编程序在 APPLE-II 型微机上完成的。

$g(r)$ 是全双体相关函数,是若干偏双体相关函数 $g_{ij}(r)$ 叠加的结果。RDF(r) = $4\pi r^2 \rho(r)$ 是全径向分布函数,也是各偏径向分布函数 $4\pi r^2 \rho_{ij}(r)$ 加权叠加的结果,并假定权重因子 ω_{ij} 为常数。

在 $CuI-Cu_2O-WO_3-P_2O_5$ 系统中对 $g(r)$ 第一峰有贡献的只有 P—O 和 W—O,此系统非晶样品的红外光谱中没有 P—O—W 的特征峰,这是因为结构中它们没有固定的键长,结构中 O—O 也无固定的键长,所以对 $g(r)$ 第二峰有贡献的只有 P—P 和 W—W。由红外光谱可知,随 WO_3 代替 P_2O_5 , P^{3+} 离子的近邻结构变化不大,经数据处理结果得到

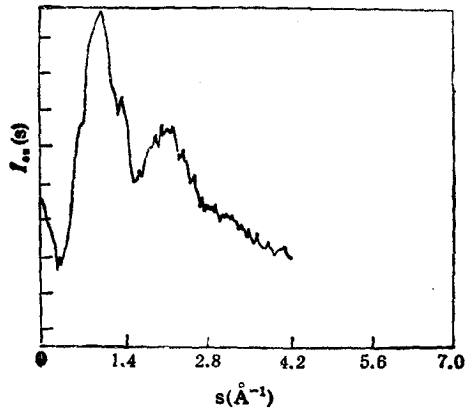


图7 $I(s)-s$ 曲线

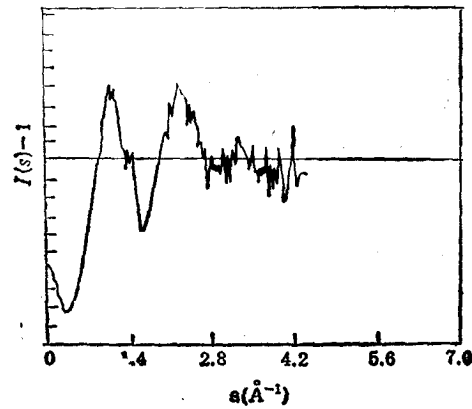


图8 $(I(s) - 1)-s$ 曲线

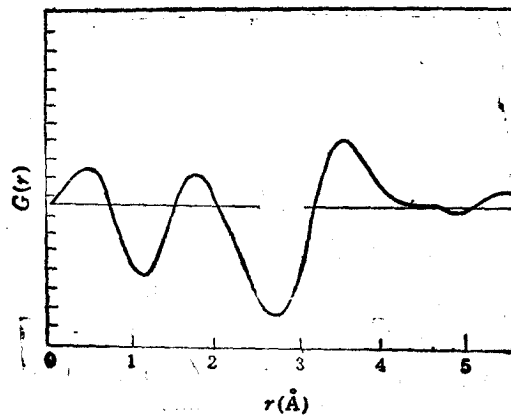
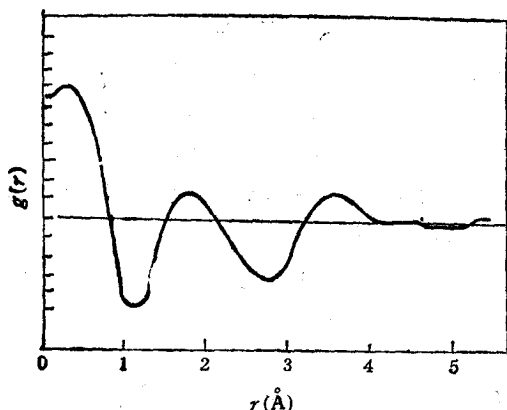
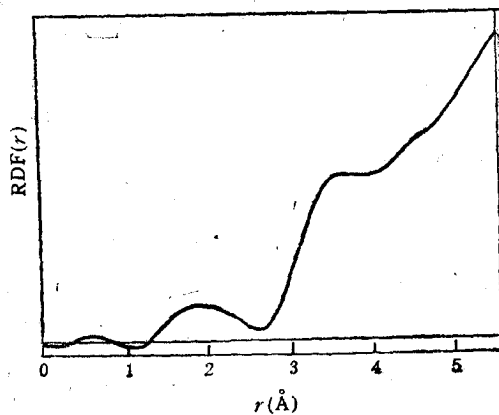


图9 $G(r)-r$ 曲线

图 10 $g(r)$ - r 曲线图 11 $RDF(r)$ - r 曲线

W—O 和 W—W 的键长分别为 $r_{W-O} = 1.72 \text{ \AA}$, $r_{W-W} = 3.50 \text{ \AA}$.

对于本系统只考虑对第一峰有贡献的第一近邻配位层.

$$RDF_1(r) = 4\pi r^2 [2(c_P f_P f_O / \langle f \rangle^2) \rho_{P-O}(r) + 2(c_W f_W f_O / \langle f \rangle^2) \rho_{W-O}(r)],$$

式中 c_i 为 i 原子的摩尔分数; f_i 为 i 原子的散射因子; $\langle f \rangle^2 = \left(\sum_{i=1}^n c_i f_i \right)^2$.

对于 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系统样品

$$RDF_1(r) = 8\pi r^2 (c_P f_P f_O / \langle f \rangle^2) \rho'_{P-O}(r).$$

根据红外光谱的结果和前面的假设 $\rho_{P-O}(r) \approx \rho'_{P-O}(r)$,

$$RDF(r) = c(RDF_1(r) - dRDF_1'(r)) = c \cdot 8\pi r^2 (c_W f_W f_O / \langle f \rangle^2) \rho_{W-O}(r),$$

式中 $c = (1 + c_P f_P / (c_W f_W))$; $d = (c_P / c_W) (\langle f' \rangle^2 / \langle f \rangle^2)$.

图 11 中 $RDF(r)$ 曲线第一峰下的面积即为钨离子的最近邻配位数 N_W , 计算结果 $N_W = 4$.

3. 扫描电子显微镜测试

将样品表面用百分比浓度为 5% 的氢氟酸处理后, 采用 SEM-JSM-U3 型扫描电子显微镜进行观察, 得到放大倍数为 $5.0k\times$ 和 $15.0k\times$ 的照片如图 12 所示(见图版 I). 图 13 表明, 在样品中存在着由球状微粒聚集而成的微观不均匀区, 这是因为分相作用引起的某些组分富集而造成的.

五、讨 论

1. $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系统非晶材料的结构

将 WO_3 引入该系统后, 钨主要是以 W^{5+} 离子形式存在的^[6].

红外光谱测试结果表明, 随着 WO_3 含量增加, 1250cm^{-1} 吸收峰减弱并向低波数方向漂移, 而新增加的位于 1144cm^{-1} 处的吸收峰逐渐向高波数方向漂移, 当 WO_3 含量为 15mol% 时, 此二峰重合, 这就导致 1250cm^{-1} 吸收峰的最后消失和新增吸收峰的先增加后减弱现象. 另外, 1085cm^{-1} 和 780cm^{-1} 吸收峰也随 WO_3 的增加而减弱, 这些吸收

峰的减弱是因为 WO_3 的引入,破坏了材料原有结构,使非晶网络的部分 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 结构键断裂,形成了以 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$, $\text{P}-\text{O}-\text{W}$ 和 $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ 结构键为主体的新的非晶网络。

位于 $1144-1260\text{cm}^{-1}$ 处的新增吸收峰是含 CuI 所特有的,在图 5 中,它被 1085cm^{-1} 吸收峰所掩盖,随着 WO_3 含量增加,两峰逐渐分离。这个新增的吸收峰是因为结构中存在 $\nu_{\text{as}}\text{PO}_2\text{I}$ 振动模式的结果。说明部分 I^- 离子参与了网络结构的构成,并起扩充网络的作用。

X 射线散射实验结果表明,钨离子的配位数为 4,这说明 W^{6+} 是以 $[\text{WO}_4]$ 四面体的形式进入网络结构的。

综上所述,该系统玻璃的网络骨架主要是由 $[\text{PO}_4]$ 四面体和 $[\text{WO}_4]$ 四面体连接而成;另外,较少部分的 I^- 离子和极少部分 Cu^{2+} 离子也参与了网络构成; Cu^+ 离子或被吸附于断桥氧周围或游离于网络间隙中,是主要的载流子;部分 I^- 离子游离于网络间隙中也参与迁移导电作用。

2. 阻抗谱分析

根据扫描电子显微镜测试可知,样品中存在有分相,加之杂质在微区富集引起样品中存在亚微观不均匀区。考虑到这种不均匀区,对于非晶态样品的测量盒系统的等效电路如图 13 所示^[7]。图 13 中 R_c 和 C_c 为亚微观不均匀引起的电阻和电容, Z_i^* 为界面阻抗, R_b , C_b 分别为样品的体电阻和体电容。

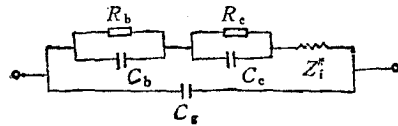


图 13 样品测量盒系统的等效电路

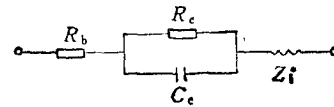


图 14 简化后的等效电路

在本实验的频率范围内, C_b 可以忽略不计,而 C_c 产生附加的相位变化。另外, C_g 一般比 C_c 小一个数量级,可以忽略不计,则上述等效电路可以简化为图 14 所示。用此等效电路可以较好地解释图 4 中的阻抗谱。由图 4 可以看出,在温度较低时,高频部分出现半圆,低频部分出现直线。综合图 4 与图 14 可知,半圆高频端与实轴的交点为均匀的体电阻 R_b ,半圆低频端与实轴的交点为亚微观不均匀样品的体电阻 ($R_b + R_c$)。阻抗谱中的半圆是由亚微观不均匀性引起的,而直线则是由界面阻抗引起的。当温度升高时,离子迁移加快,极化作用减弱,从而使亚微观不均匀性引起的 R_c 和 C_c 逐渐减小,导致半圆半径减小。

3. 电导率与结构的关系

该系统材料的载流子主要是 Cu^+ 离子, Cu^+ 离子以两种形式存在:一部分 Cu^+ 离子游离于网络间隙中,这部分 Cu^+ 离子容易迁移;另一部分 Cu^+ 离子被吸附在断桥氧周围,起平衡电价,稳定结构的作用,这部分 Cu^+ 离子不易迁移。因此,低温时主要由前一种 Cu^+ 离子导电。温度升高时,前种 Cu^+ 离子吸收能量增加迁移速度,而后一种 Cu^+ 离子

中的一部分可因热激发使它们有足以克服相对说来较大的活化能而显示传导效果,这种内部微观结构状态的差异,使 Cu^+ 离子的迁移活化能在不同的温度范围有不同的数值,反映在 $\ln \sigma T - 10^3/T$ 曲线上便是曲线呈现为一折线,在 135°C 左右出现转折点,宏观上表现出二级相变的特征。

当 WO_3 逐渐引入,电导率逐渐增大,当 WO_3 含量超过 $15\text{mol}\%$ 时,电导率又逐渐下降。这是由于 WO_3 的引入增加了非桥氧的数目。非桥氧数目的增多对电导率有两方面的影响:一方面使非晶网络变得松散,离子迁移通道拓宽,从而有利于离子迁移,使电导率升高;另一方面非桥氧带负电荷,如果增多,势必静电吸附更多的 Cu^+ 离子,同时,使离子迁移通道过大拓宽。过于宽松的离子迁移通道会对迁移离子产生附壁效应,这种静电吸附和附壁效应都不利于 Cu^+ 离子的迁移。当 WO_3 含量较低时,前一种作用占优势,使电导率随 WO_3 含量的增加而增大;当 WO_3 含量超过 $15\text{mol}\%$ 时,后一种作用开始占优势,使电导率随 WO_3 含量的增加而下降。另外,过多地引入 WO_3 ,样品中会产生严重的微观不均匀区域,这种微观不均匀区域也不利于离子迁移。

增加 CuI 含量,电导率升高。这是因为,一方面,增加 CuI 含量实际上增加了主要载流子 Cu^+ 离子的数目;另一方面, I^- 离子数目也增加,前面分析指出:部分 I^- 离子进入网络起扩充网络的作用,这种作用对离子迁移有利。但当 CuI 含量超过 $30\text{mol}\%$ 时,材料的稳定性急剧变差。因此,综合考虑电导率和稳定性两方面的因素, CuI 含量为 $30\text{mol}\%$ 时最佳。

六、结 论

根据实验和分析可得出如下结论:

1. 红外光谱和X射线散射实验证明, W^{6+} 以 $[\text{WO}_4]$ 四面体形式进入了玻璃网络结构。
2. WO_3 含量小于 $15\text{mol}\%$ 时,电导率随 WO_3 含量增加而增大; WO_3 含量大于 $15\text{mol}\%$ 时,电导率随 WO_3 含量增加而下降。
3. 增加 CuI 含量电导率增大,但稳定性下降,当 CuI 含量为 $30\text{mol}\%$ 时为最佳。
4. 测量了样品的阻抗谱,得出了测量盒系统的等效电路。

[1] R. F. Bartholomev *et al.*, U. S. Patent No. 4 226.628, october, 7(1980).

[2] Changler Liu and C. A. Angell, *Solid State Ionics*, 13(1984), 105.

[3] 李光远等,华东化工学院学报,12(3)(1986),367.

[4] Abhai Mansingh *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, 27 (1978), 309.

[5] D. J. Geraci and J. E. Shelly, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 67(10) (1984), 654.

[6] 千福熹主编,玻璃科学技术前沿,1984年北京国际玻璃学术讨论会论文集,中国建筑工业出版社,(1986),160—163页。

[7] 崔万秋等,物理学报37(1988),538.

STUDY ON THE STRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF THE COPPER-TUNGSTEN-PHOSPHATIC NON-CRYSTALLINE IONIC CONDUCTORS

CUI WAN-QIU ZHOU DE-BAO SHEN ZHI-QI LIAN CONG

Department of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, 430070

(Received 27 June 1989)

ABSTRACT

The glass forming-region of the $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ system with CuI content being 30 mol% is given. The ac conductivity of the specimens is measured. The relation between conductivity and WO_3 content is determined. The structure of this system is studied by IR spectra, complex impedance diagrams, RDF and SEM. The relation between the electrical properties and the structure is discussed.

PACC: 6140D; 6630H; 7870