

研究简报

稀土钨青铜 $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 的制备及其电性能

李 昕¹ 谢呈德^{*1} 刘 冰¹ 刘 朋¹ 郭元茹²

(¹ 哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

(² 东北林业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150080)

关键词: 稀土钨青铜; 气相渗; 导电性

中图分类号: O614.33; O614.33*5; O614.61+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)04-0664-05

Rare Earth Tungsten Bronze $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$: Preparation and Conductivity

LI Xin¹ XIE Cheng-De^{*1} LIU Bing¹ LIU Peng¹ GUO Yuan-Ru²

(¹ Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(² College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150080)

Abstract: Tetragonal tungsten bronze $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ was synthesized by rare earth co-permeation method using Keggin type POMs of $\alpha-K_{10}[SiCu_3(OH_2)W_9O_{37}] \cdot 6H_2O$ (abbreviated as SiW_9Cu_3) as precursor. XRD, XPS, XRF, TG-DTA were used to characterize the resulting material. The XPS results indicate that Nd has permeated and diffused into the body of the sample and exists in tungsten bronze in the form of $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$. The results of TG-DTA show that $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ begins to decompose at 320 °C. The consequence of DC four-probe shows that the conductivity of the sample permeated by rare earth is 10^3 times higher than that of the sample only permeated by methanol at room temperature. The conductivity of the sample only permeated by methanol is only $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ but the conductivity of the sample permeated by rare earth is $1.65 S \cdot cm^{-1}$.

Key words: rare earth tungsten bronze; gaseous permeation; conductivity

多金属氧酸盐因其独特的结构和优异的功能性质受到国内外学者的重视。1979年, Nakamura^[1]首次报道了12-钨磷酸具有较好的质子传导性, 因此, 多金属氧酸盐作为一种性能优良的高质子导体, 得到国内外学者的广泛关注^[2-4], 开辟了多金属氧酸盐作为功能材料研究的新领域。然而多金属氧酸盐本身极易失去结晶水, 导致导电率下降^[5], 限制了其进一步的应用。为此, 以多金属氧酸盐为前驱体, 研究和开发一类稳定性好、离子电导性优良的新型稀土钨青铜作为固体电解质, 在固体氧化物燃料电池领域将有重要意义^[6]。

本工作以过渡金属取代的三金属衍生物 $\alpha-K_{10}[SiCu_3(OH_2)W_9O_{37}] \cdot 6H_2O$ (简称为 SiW_9Cu_3) 为前驱体, 采用气相法, 通过固-气界面反应首次用 $NdCl_3$ 对三金属衍生物进行稀土气相扩渗, 制备了稀土钨青铜 $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$, 并对其进行了电性能研究。通过实验得到制备 $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 的理想条件为: 在 700 °C 下用浓度为 $20 g \cdot L^{-1}$ 的稀土 Nd 的甲醇渗剂对 SiW_9Cu_3 扩渗 3 h。用 X-射线衍射(XRD)、X 荧光光谱分析(XRF)、X 射线光电子能谱分析(XPS)和差热-热重分析(TG-DTA)对其进行了结构、元素含量、价态和热稳定性分析; 采用四电极法对稀土钨青铜

收稿日期: 2006-10-16。收修改稿日期: 2007-01-07。

*通讯联系人。E-mail: xiechengde1983@163.com

第一作者: 李 昕, 女, 42 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 稀土材料化学。

$K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 进行了导电性测试, 其导电性能发生了十分显著的变化, 与不含稀土的钾钨青铜相比其电阻率下降。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

物相分析采用日本理学产 D/MAX-3 型 XRD 射线衍射仪, 铜靶 $K\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$, 在管电压 40 kV, 管电流 20 mA 的条件下测定; 差热分析采用中国产 ZRY-2P 型综合热分析仪, 使用铂金坩埚, 以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参照物, 静态空气气氛; 元素分析采用 AXIO 公司生产的 PW4400 型荧光光谱仪进行分析; 导电性在 Keithley2400SourceMeter 测试系统上完成。实验所用试剂均为分析纯。

1.2 SiW_9Cu_3 的合成

$\alpha\text{-Na}_{10}SiW_9O_{34}\cdot 18H_2O$ 按文献^[7]合成, 取钨酸钠和硅酸钠溶于 200 mL 水中, 加入 $6\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸 130 mL, 搅拌下煮沸 1 h, 浓缩至 300 mL 过滤, 加入无水碳酸钠, 微温搅拌, 有白色沉淀生成, 即为 $\alpha\text{-Na}_{10}SiW_9O_{34}\cdot 18H_2O$ 。

SiW_9Cu_3 按文献^[8]合成, 将 3 g $Cu(CH_3COO)_2$ 溶于 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸钠溶液中 (pH 值为 6.5, 150 mL), 在 70 $^{\circ}\text{C}$ 时, 加入 13.9 g $\alpha\text{-Na}_{10}SiW_9O_{34}\cdot 18H_2O$, 保持溶液 pH 值为 5~6, 加入完毕后, 溶液在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌反应 1 h, 冷却后, 将溶有 2 g KCl 的 12 mL 水溶液加入上述溶液中, 再加入 20 mL 乙醇, 有绿色油状物出现, 搅拌下形成绿色固体。用 30 mL 热水重结晶两次, 即得到绿色晶体 SiW_9Cu_3 。

1.3 稀土气相扩渗

将 SiW_9Cu_3 研磨成细粉并放置在蒸发皿中备用。称取 10 g Nd_2O_3 , 用 15 mL 浓 HCl 与其反应生成 $NdCl_3$, 并将 $NdCl_3$ 配制成 $20\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲醇溶液作为渗剂, 在自制的小型扩渗炉中用 $NdCl_3$ 渗剂对 SiW_9Cu_3 粉末进行扩渗, 以 XMT-101 型精密控温仪控制温度, 扩渗温度为 $700 \pm 0.5\ ^{\circ}\text{C}$, 扩渗时间为 3 h, 扩渗后产物即为稀土钨青铜 $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

前驱体 SiW_9Cu_3 的 XRD 结果见图 1, 前驱体 SiW_9Cu_3 在不同温度 and 不同扩渗时间下用含 Nd 渗剂扩渗得到的稀土钨青铜的 XRD 结果见图 2 和图 3。由图 1 可知, 前驱体 SiW_9Cu_3 在 $5^{\circ}\sim 10^{\circ}$, $15^{\circ}\sim 20^{\circ}$

和 $25^{\circ}\sim 35^{\circ}$ 处有明显的 Keggin 结构特征衍射峰, 与扩渗后得到的稀土钨青铜的 XRD 衍射峰存在明显差异, 稀土钨青铜在 $15^{\circ}\sim 18^{\circ}$, $20^{\circ}\sim 25^{\circ}$, $25^{\circ}\sim 27^{\circ}$, $29^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 和 $31^{\circ}\sim 33^{\circ}$ 处有很强的衍射峰, 说明 SiW_9Cu_3 经稀土气相扩渗后晶体结构发生了改变, 经与 XRD 标准卡片 (JCPDS 卡号: 05-0368) 对照, 其衍射图与四方结构的 $K_{0.57}WO_3$ 的 XRD 图吻合。因此, 可以推断经高温气相扩渗后 SiW_9Cu_3 分解并生成了非化学计量比的四方结构的 $K_xNd_yWO_3$ ($x>0.5$, $x+y<1$)。在 $K_xNd_yWO_3$ 中每个钨原子与 6 个氧原子保持八面体 WO_6 的配位形式, 不同的八面体之间通过角氧相连并形成三方、四方和五方的隧道, 钾离子填充在隧道中起稳定结构的作用, 稀土离子通过气相扩渗进入隧道中的空隙处, 从而形成四方结构的钾稀土钨青铜。

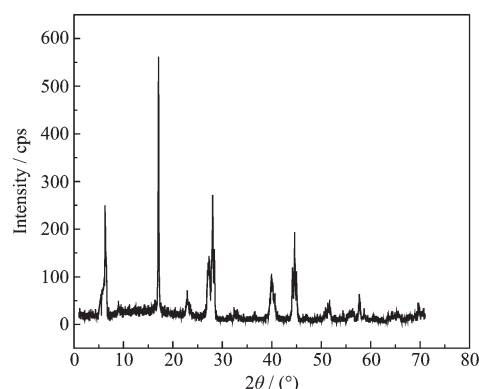


图 1 SiW_9Cu_3 的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of SiW_9Cu_3

图 2 中的 a、b 和 c 与图 3 中的 e 和 f 都是用浓度为 $20\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀土 Nd 渗剂对 2 g 前驱体 SiW_9Cu_3 扩渗后得到的产物的 XRD 图。其中图 2 中的 a、b 和 c 分别是在 720、600 和 700 $^{\circ}\text{C}$ 下扩渗 3 h 得到的稀土钨青铜的 XRD 图; 图 3 中的 e 和 f 分别是在 700 $^{\circ}\text{C}$ 下扩渗 2 h 和 4 h 得到的稀土钨青铜的 XRD 图。通过比较各 XRD 图发现, 图 2 中的 c 的 XRD 图与标准卡片的 $K_{0.57}WO_3$ 的 XRD 图最吻合, 说明在这个条件下扩渗得到的稀土钨青铜纯度最高。因此用前驱体 SiW_9Cu_3 制备稀土钨青铜 $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 的理想条件是: 在 700 $^{\circ}\text{C}$ 下扩渗 3 h。图 2 中 d 是用不含稀土的甲醇渗剂在 700 $^{\circ}\text{C}$ 下对 2 g 前驱体 SiW_9Cu_3 扩渗 3 h 得到的钨青铜的 XRD 图。比较图 2 中的 c 和 d 发现两者的 XRD 图基本一致, 这说明有无稀土存在经气相扩渗后 SiW_9Cu_3 均发生分解反应, 生成的新化合物的晶体结构是相同的。原因在于钾离子半

径大于三价稀土离子半径,因此稀土离子也可以进入到 W_3O_{12} 链所形成的三方、四方和五方的隧道中并取代钾离子,从而生成了稀土钨青铜 $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 。因为稀土离子是以取代钾离子形式存在的,所以稀土的渗入没有改变化合物的晶体结构。

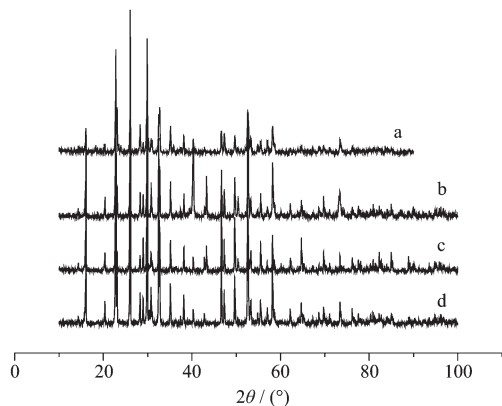


图 2 SiW_9Cu_3 在不同条件下扩渗后产物的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the sample permeated at different conditions on SiW_9Cu_3

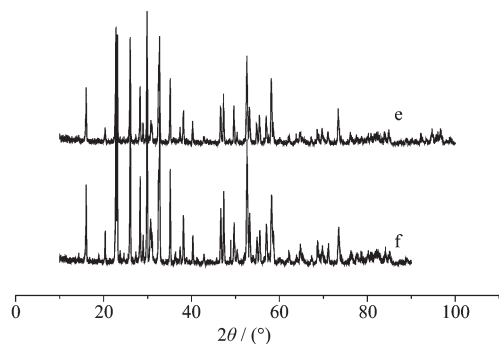


图 3 $NdCl_3$ 对 SiW_9Cu_3 在 700 °C 扩渗不同时间后产物的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the sample permeated at 700 °C by $NdCl_3$ on SiW_9Cu_3 for different times

2.2 TG-DTA 分析

扩渗前后产物的 TG-DTA 曲线见图 4 和图 5。由图 4 可知,前驱体 SiW_9Cu_3 有两步失重,分别对应差热曲线上的 2 个吸收峰。在 125 °C 以前,失重率为 3.63% 即失去 6 个水分子,该水分子为结晶水;在 126~256 °C 之间,失重率为 0.61% 即失去 1 个水分子,该水分子为结合水;由曲线 DTA 可知化合物于 256 °C 恒重;而 350~425 °C 之间出现 1 个小吸收峰,说明化合物在此温度下分解。在 700 °C 下扩渗 3 h 后得到的 $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 的 TG-DTA 曲线如图 5。由图 5 中的热重曲线可知 $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 在 320 °C 之前热重曲线为平滑的直线,这是由于在高温固相反应中,原化合物中的水分子均已失去,因此,低温部分的热

重曲线无失重现象,当温度进一步升高,热重曲线出现增重现象,这是由于在高温下, $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 被氧化的缘故;差热曲线有一个很大的放热峰是化合物氧化分解放热的结果。由热重曲线可以看出化合物氧化温度较高,稀土钨青铜在 320 °C 以下热稳定性良好。

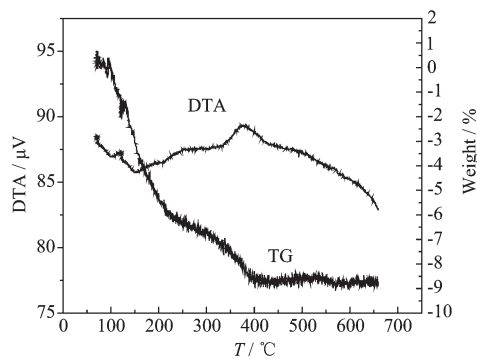


图 4 SiW_9Cu_3 的 TG-DTA 曲线

Fig.4 TG-DTA curves of SiW_9Cu_3

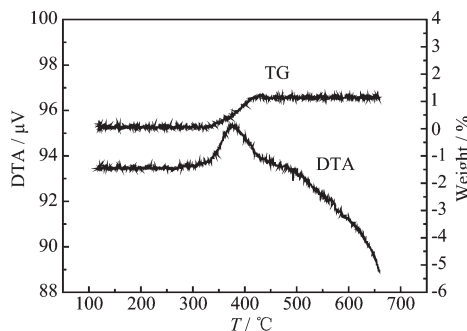


图 5 $NdCl_3$ 对 SiW_9Cu_3 在 700 °C 扩渗 3 h 后产物的 TG-DTA 曲线

Fig.5 TG-DTA curves of the sample permeated at 700 °C by $NdCl_3$ on SiW_9Cu_3 for 3 h

2.3 XRF 元素分析

在 700 °C 下,对 SiW_9Cu_3 进行稀土气相扩渗 3 h 后生成紫色固体。把固体研磨成细粉末后,分别用 50 °C 的热水和浓 HNO_3 洗涤后再用热水洗涤 3 次,烘干,对固体进行 XRF 元素分析。XRF 元素分析结果为:O、K、W 和 Nd 四元素的质量百分含量分别为 18.210%、10.517%、69.741% 和 1.532%。数据表明稀土元素确已渗入到钨青铜中并生成了非化学计量比化合物 $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$,结合 XRD 数据得到晶胞参数为 $a=b=12.302$ nm, $c=3.835$ 5 nm。

2.4 XPS 谱

为了确定通过固-气界面反应,各元素在扩渗后存在的价态,测定了样品在扩渗前后的 XPS 谱如图 6 所示。其中 a 是前驱体 SiW_9Cu_3 中 W4f 的 XPS 谱,

$W4f$ 的电子结合能为 35.2 eV; b 是 $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 中 $W4f$ 的 XPS 谱, $W4f$ 在 35.1 eV 和 37.2 eV 处出现了两组峰, 说明扩渗后 $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 中的 W 以两种价态存在。第一组峰为扩渗后 $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 中钨离子的结合能, 该结合能向高值方向发生位移, 这是由于在高温下, SiW_9Cu_3 中部分 W-O-Cu 键断裂, 导致 W 外层电子云密度降低, 从而使 W 的内层电子结合能增大造成的; 第二组峰说明通过气相扩渗, 部分六价钨离子被还原成五价, 由于标准 WO_3 中 $W4f$ 的电子结合能为 36.5 eV, 与扩渗后产物中 $W4f$ 的电子结合能相近, 因此化合物中 W 的价态是 +6 和 +5。由

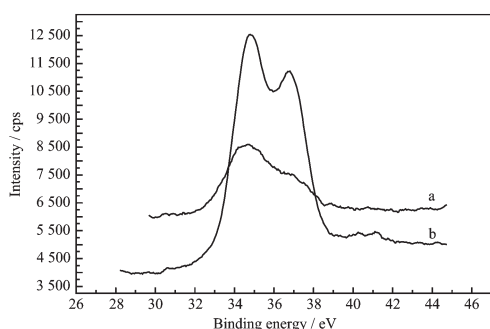


图6 SiW_9Cu_3 与 $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 中 $W4f$ 的 XPS 谱

Fig.6 XPS spectra of $W4f$ in SiW_9Cu_3 and $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$

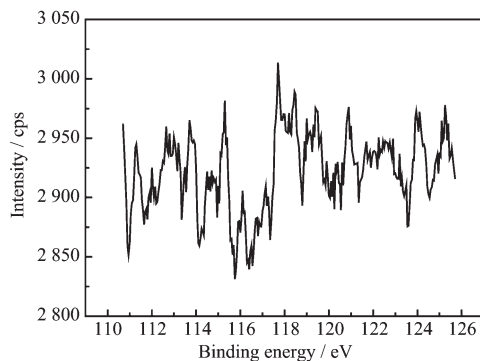


图7 $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 中 Nd 的 XPS 谱

Fig.7 XPS spectra of Nd in $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$

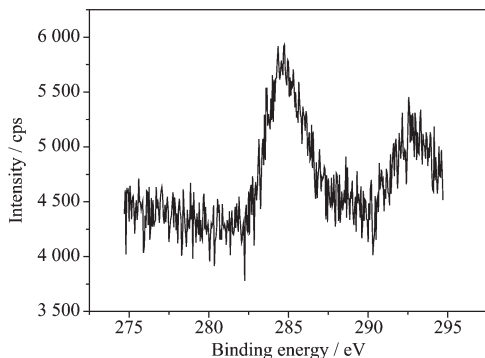


图8 $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 中 $C1s$ 的 XPS 谱

Fig.8 XPS spectra of $C1s$ in $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$

图7可知, 扩渗后 Nd 的电子结合能为 118.0 eV, 说明 Nd 确已渗入到化合物中并以 +3 价的形式存在。 $C1s$ 的 XPS 谱见图8, 图中仅有 285.0 eV 的峰存在。由于 285.0 eV 处的峰是引入的 $C1s$ 标准参考峰, 因此推断样品中没有碳元素存在, 这说明甲醇高温下分解仅给扩渗提供一个还原气氛。

2.5 导电性

700 °C 下, 稀土对 SiW_9Cu_3 扩渗 3 h 制备稀土钨青铜 $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 的电导率如图9所示, $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 在室温下其电导率就可以达到 $0.60 S \cdot cm^{-1}$, 并随温度的变化而增加, 在 286 °C 达到最大值 $1.65 S \cdot cm^{-1}$; 而在 700 °C, 用不含稀土的甲醇作渗剂扩渗 3 h 制备出的钨青铜的电导率如图10所示, 电导率最高值为 $1.70 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ 。根据 XPS 分析结果结合电导率曲线可知, 由于钨青铜中 W 元素变价原子间的电子迁移使钨青铜具有一定的导电能力; 含稀土的稀土钨青铜的导电能力比不含稀土的钨青铜有显著提高, 这说明稀土离子的渗入使材料的导电能力

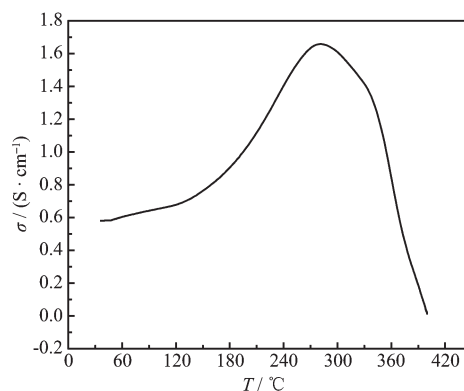


图9 $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 的变温电导率

Fig.9 Plot of conductivity vs temperature of $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$

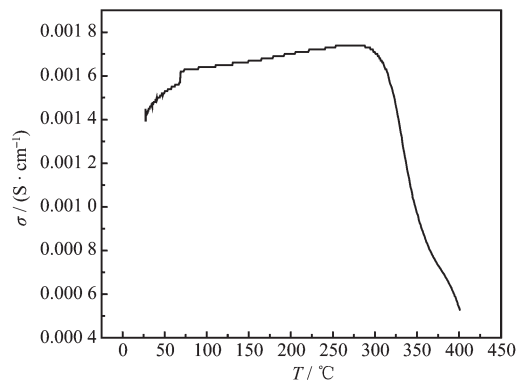


图10 不含稀土仅以甲醇为渗剂制备的钨青铜的变温电导率

Fig.10 Conductivity of the tungsten bronzes at different temperature prepared in menthol

得到提高。因此可以推断材料的电导率主要是由钨不同价态原子之间电子的迁移和稀土离子取代钾离子形成空穴缺陷的空穴运动而产生的。由图 9 和图 10 可知当温度超过 300 °C 后, 电导率均开始降低, 这是由于钨青铜开始氧化生成其它化合物所造成的, 说明稀土钨青铜 $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 在 300 °C 以下具有良好的稳定性。

3 结 论

(1) 本文报道了用稀土气相扩渗法对过渡金属取代的三金属衍生物 SiW_9Cu_3 扩渗 $NdCl_3$ 的工作。在稀土气相扩渗过程中, Nd 与 SiW_9Cu_3 三金属衍生物发生了复杂反应, 生成了新的稀土化合物稀土钨青铜 $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 。

(2) 经元素分析进一步证明了稀土 Nd 确已扩渗到材料中并生成了新的化合物, 由于稀土的渗入导致了 $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 稀土钨青铜材料电阻率降低, 通过材料的电性能测试可知其电导率与钨青铜相比有了较大提高。差热-热重(TG-DTA)热分析表明稀土钨青铜 $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 材料在 320 °C 以下具有较好的热稳定性。

(3) 根据稀土钨青铜 $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 电导率的大

小及其随温度改变的情况, $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 在室温下的电导率与 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 的电导率(约为 $0.7 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)接近, 由此可知稀土钨青铜 $K_{0.71}Nd_{0.028}WO_3$ 可望作为良好的低温固体电解质材料。

参考文献:

- [1] YU Xin-Wu(余新武), LIU Shu-Xia(刘术侠), WANG En-Bo (王恩波), et al. *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1996**, **54**:864~868
- [2] WANG Li(王力), LIU Zong-Rui(刘宗瑞), ZHOU Yun-Shan(周云山), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **1997**, **18**(6):846~850
- [3] LI Zhong-Hua(李中华), WEI Yong-De(韦永德), ZHOU Bai-Bin(周百斌), et al. *Zhongguo Xitu Xuebao (J. Rare Earth)*, **2003**, **21**(4):484~486
- [4] Brown G M, Noe-Spirlet M R, Busing W R, et al. *Acta Cryst.*, **1977**, **B33**:1038~1046
- [5] Sienko M J, Morehouse S M. *Inorg. Chem.*, **1963**, **71**(2):485~489
- [6] Bi L H, Wang E B. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**(4):671~679
- [7] Xin F, Pope M T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**:7731~7736
- [8] Liu J F, Ortega F, Sethuraman P, et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**:1901~1906