

$\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4(\alpha)\text{-In}_2(\text{SO}_4)_3$ 体系的导电性、相关系 与红外光谱研究*

杨书廷 吕庆章 曹益林

赵林治 张明春 丁立

(河南师范大学化学系 新乡 453002)

陈立泉

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

摘 要

本文报道了应用 X 射线衍射、差热分析、IR 光谱及电测量技术对 $\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4(\alpha)\text{-In}_2(\text{SO}_4)_3$ 体系的研究结果, 讨论了 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 对 $\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4(\alpha)$ 的导电性及相存在形式的影响, 分析了 In^{3+} 的掺入使 $\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4$ 电导率提高的原因.

关键词 Na^+ 离子导体, 阳离子空位, 相关系, 掺杂

1 引言

近年来以 $(\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4$ 为基质的离子导体作为固体电解质应用于 SO_2 或 SO_3 电化学气体传感器材料已有不少报道^[1~4]. 然而, 以用 Na_2SO_4 或 K_2SO_4 ^[5] 为基的固体电解质材料仍存在如下问题: (1) 相变; (2) 室温下的电导率低.

在凝聚态相中, 离子电导率 σ 为一个综合量 (Composite quantity), 满足 $\sigma=nq\mu$. 这里 n 是单位体积中的电荷携带数, μ 为移动电荷的迁移率. 提高 μ 和 n 均能提高电导率, 基于这种考虑, 我们研究了 Na_2SO_4 体系, 就是将 Na_2SO_4 的亚晶格中引入少量的 MoO_4^{2-} , 以提高 μ , 使得 Na_2SO_4 中的 Na^+ 离子电导率大大提高, 并且发现了一个新导电相 $\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4$ ^[7]. 该相作为传感器材料, 稳定性及导电性尚需进一步提高, 为此我们在该相母体中掺杂异价阳离子, 以形成大量阳离子缺陷, 同时也稳定了该高温导电相. 利用 X 射线衍射分析 (XRD)、差热分析 (DTA)、红外光谱 (IR) 以及电测量技术, 对 $\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4(\alpha)\text{-In}_2(\text{SO}_4)_3$ 体系进行了研究, 并对导电机理进行了探讨.

2 实验

2.1 样品制备

$\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4$ 样品制备同文献 [8]. $\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4(\alpha) + x\text{mol}\%\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 样品的制备是先将 $\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4$ 和 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 原料在 473K 下干燥 8h 后, 按 $\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4 + x\text{mol}\%\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ ($x=0.5, 2, 4, 6, 7, 8$) 比例混合, 然后在玛瑙研钵中磨细, 将研好的各个样品分别置于铂坩埚中, 在 1235K 熔融 (该温度为经过多次测试后选下的) 3h, 将熔体迅速取出, 空气中冷却, 再将其研磨, 过 200 目筛后备用.

2.2 电导率测量

* 1996 年 1 月 22 日收到初稿, 4 月 5 日收到修改稿

将各组成下的样品用压片机压制成直径为 13mm、厚度约为 3~3.2mm 的圆片,将圆片涂以 Ag 导电胶,并在干燥箱中烘干,于 473K 退火 3h,然后将样品片置于特制测量盒中,用交流阻抗电桥, 1kHz 条件下测其电导率随温度的变化.

2.3 XRD、DTA 和 IR 谱测量

XRD 用日本理学 D/max 3b 型 X 射线粉末衍射仪测量,管压 40kV,管流 20mA,差热分析 (DTA) 在 YZ-1 综合型差热分析仪上测量; IR 谱分析是用英国产 SP3-PYEUNICAM 红外光谱仪上完成的.

3 结果与讨论

3.1 电导率与温度的关系

图 1 给出了 $\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4$ - $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 体系不同组成下电导率 $\lg\sigma T$ 随 $1/T$ 变化关系,由图可见,在 6mol% $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 之前,随着 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 含量的增加,其电导率越来越高, $\lg\sigma T$ - $1/T$ 曲线向上移动. 对组成为 0.5mol% $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 的样品,在 633K 附近 $\lg\sigma T$ 相对于 $1/T$ 的曲线出现一转折,这是由于体系中发生了相变所致,随着掺杂剂量进一步的增多,该相变逐渐消失,线性越来越好.

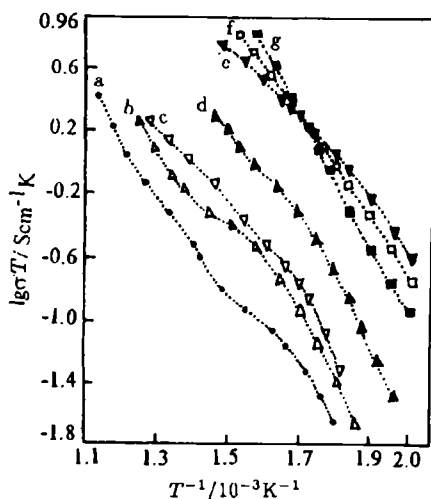
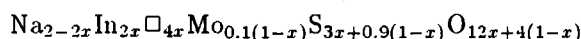


图 1 $\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4(\alpha)$ - $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 体系的 $\lg\sigma T$ 相对于 $1/T \times 10^3$ 的变化

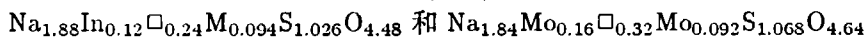
Fig.1 The temperature dependence of the conductivity for $\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4(\alpha)$ - $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ system

($x=0$ (a), 0.5 (b), 2.0 (c), 4.0 (d), 6.0 (e), 7.0 (f), 8.0 (g))

在 $\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4$ 体系中掺入 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, 给母体中产生了大量的本体阳离子空位, 也就是增加了 n , 因此提高体系的 Na^+ 离子电导率. 其空位浓度与掺杂浓度的关系可描述为:



这里 \square 为阳离子空位. 在掺有 6mol% $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 的样品中, 所形成的空位可表示为:



在 $\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4$ 中掺杂 6mol% $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 表现出最高的电导率, 而掺杂 8mol% 的样

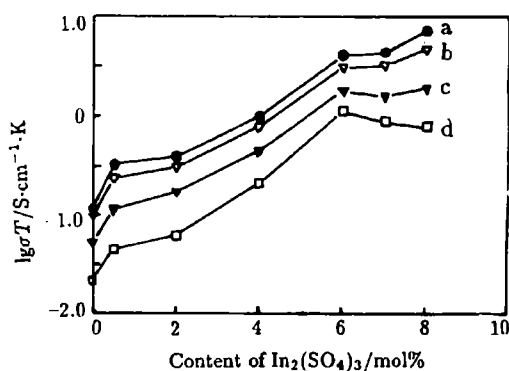


图 2 电导率 - 组成等温线

Fig.2 The isothermal lines of the conductivity versus composition

a. 641K; b. 613K; c. 588K; d. 553K

品, 其电导率比掺杂 6mol% 的样品低得多. 图 2 给出了四个温度下电导率 $\lg\sigma T$ 相对于不同组成的等温曲线. 由图可以看出, 在较高温度下(曲线 a、b、c) 掺杂剂量从 0~8mol%, 电导率总是增大的趋势, 而在较低温度下(曲线 b), 在掺杂剂量 6mol% 之前电导率是增大的, 而随着掺杂剂量的增多, 当达到 8mol% 时, 电导率反而出现降低趋势, 但对掺杂剂为 7mol% 的样品, 在较高温度下(曲线 a、b) 与 6mol% 样品的电导率接近, 而在较低温度下(曲线 c、d) 均较 6mol% 的样品低, 而曲线 d 中, 其值介于 6mol% 与 8mol% 之间, 曲线 c 中出现低谷. 随着温度的升高, 从曲线 d 到 a, 后尾依次向上平移一定值. 作者认为这一现象的出现与有效空位浓度有关, 可以解释为: 在晶态母体中, 较高温度下, 有效空位浓度正比于掺杂剂浓度, 而在较低温度下, 可以将有效空位浓度分成两类, 一类归属于低掺杂剂浓度(6mol% 之前), 一类归属于高掺杂剂浓度(6mol% 以后); 在掺杂剂浓度较低时, 所形成的空位浓度近似等于有效空位浓度, 而随着掺杂剂量的增大, 本体中所形成的空位浓度在增大, 当达到一定程度时, 这些空位之间将存在有不同程度的缔合作用^[9], 使小的空位与掺杂剂离子之间相互缔合在一起, 这样就使得有效空位浓度开始降低, 电导率出现降低的趋势, 在电导率组成等温线上出现一个最低点(曲线 d). 但在较高温度下, 空位缔合现象较少, 原来已缔合在一起的空位, 将开始解离成有效空位, 致使掺杂剂量进一步增多(如 7mol%、8mol%), 有效空位浓度总是增大的趋势, 这样就导致了曲线 d、c、b、a 曲线上以 6mol% 时的相应各值固定, 曲线后尾分别向上平移的现象. 由此可知, 虽然掺杂剂量越多, 所造成的空位浓度越大. 但真正对此类离子导体电导率的提高起作用的是有效空位浓度, 有效空位浓度是掺杂剂浓度和温度的函数.

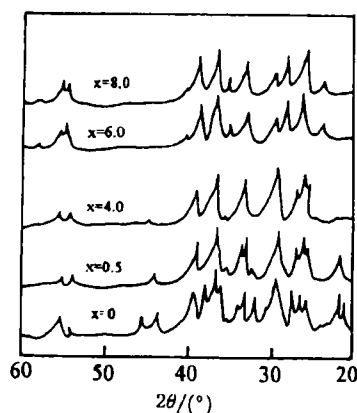


图 3 不同组成样品的 XRD 图

Fig.3 The XRD pattern of the samples with different compositions

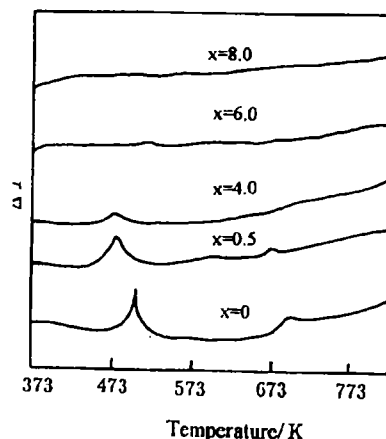


图 4 不同组成样品的 DTA 曲线

Fig.4 The DTA curves of the samples with different compositions

3.2 不同组成下样品的相关性和热性质变化

图 3 给出了 $x=0$ 、0.5、4、6 和 8 的 XRD 图, 由图可知, 含量为 6、8mol% 时为稳定下来的高温 β 相; 含量为 0.5mol% $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 的样品与 $\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4$ 相比, 有些衍射线消失了, 有些衍射线的强度变弱了, 但峰的分辨率也相应变高, 而峰的位置基本不变, 对含量为 4mol% 的样品却有很多衍射线消失, 并且峰变得简单, 但仍有 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 含量为 0.5mol% 的杂峰迹象, 含量为 6mol% 和 8mol% 的样品其衍射图相似, 但与含量为 0.5mol% 的样品相比, 大部分衍射小峰消失, 且保留一部分强峰, 与标准 Na_2SO_4 、 Na_2MoO_4 和 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 $\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4$ 的衍射数据对比表明, 没有观察到这些原组份中物质的峰. 从差热图上(图 4) 得知, 在含量为 6、8mol% 时, 该相没有相变发生, 称之为 β 相. 因此, 在 $\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4$

体系中掺入 6mol% 或 8mol% 的 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, 不仅可以增加母体中的阳离子空位, 增加 n , 提高电导率, 而且二者可以完全形成固溶体, 将其高温相稳定到室温. 并且当掺杂剂浓度为 6mol% $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 时, 表现出最高电导率.

3.3 不同组成样品的 IR 谱分析及导电机理讨论

图 5 给出 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 含量分别为 0、2、4、6、8mol% 五个组成下的 IR 谱曲线. 由图可知, 含量为 2mol% 的 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 的样品其吸收峰与 $\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4$ 的区别不大, 就是在 $760\sim 790\text{cm}^{-1}$ 处多出一个吸收带; 6mol% 和 8mol% 样品的吸收曲线相似, 这与 XRD 和 DTA 分析结果相一致, 为典型固溶体 β 相的特征.

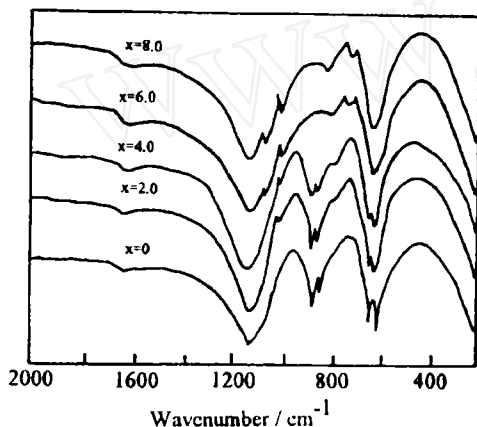


图 5 不同组成样品的 IR 光谱

Fig.5 The IR spectra of the samples with different compositions

但各吸收峰与含量 2mol% 和 4mol% 的样品吸收曲线相比变化显著, MoO_4^{2-} 的 700cm^{-1} 以上的吸收带变弱 (成宽带), 700cm^{-1} 和 1040cm^{-1} 各多出一个吸收峰, 并且 $610\sim 630\text{cm}^{-1}$ 处的双峰变成单峰, 与标准 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 图谱对照表明, 没有发现有 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 的特征. 红外光谱的这一显著差异说明, 在掺入 6mol% $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 后, 对原来 $\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4$ 的结构影响很大, 并且 980cm^{-1} 处 SO_4^{2-} 的对称伸缩振动峰又重新出现, 这是因为在 Na_2SO_4 中引入 10mol% Na_2MoO_4 后使 SO_4^{2-} 亚晶格扩展的结果, Na^+ 对 SO_4^{2-} 的极化能力增强, 阴离子变形, 球形对称性破坏, 就使 $\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4$ 中 $(\text{O}-\text{S}-\text{O}\cdots\text{Na})$ 的 S-O 键长不等, 这样 SO_4^{2-} 对称伸缩振动峰就消失了, 而引入异价的 In^{3+} 后, 由于 $\text{In}^{3+}\cdots\text{O}-\text{S}-\text{O}\cdots\text{Na}^+$ 之间键的形成, 就使得 SO_4^{2-} 球对称性有所恢复, 致使其对称伸缩振动峰又重新出现, 但形式为 $\text{In}^{3+}\cdots\text{O}-\text{S}-\text{O}\cdots\text{Na}^+$ 的 S-O 键长较正常硫酸盐中 S-O 键长长, 键能小. 这样, 掺入 In^{3+} 后 SO_4^{2-} 的对称伸缩振动峰就较正常硫酸盐中 SO_4^{2-} 的相应振动峰向长波方向移动 (为 975cm^{-1}), 而那些新峰的出现, 似应归属于 $\text{In}\cdots\text{O}-\text{Mo}$ 之间键的振动; 由于 In^{3+} 较强的极化作用, 使得阴离子变形, 以及 $\text{In}\cdots\text{O}-\text{Mo}$ 之间和 $\text{In}\cdots\text{O}-\text{S}$ 之间形成部分共价键, 从而阴离子对导电 Na^+ 的作用减弱, 这些大量阳离子空位的活动能力增强, 电导率提高.

4 结论

1. 在 $\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4$ 体系中掺入 6mol% 或 8mol% 的 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 不仅增加阳离子空位, 而且可以成功地将其高温快离子导电相 (β) 稳定下来, 以满足作为电化学传感器等材料应用上的要求, 且无任何相变.
2. 随着掺杂剂浓度的增加, 母体中阳离子空位浓度增加, 体系的电导率增加, 而当阳离子空位浓度超过一定值时, 存在有不同程度的缔合作用, 致使掺杂 6mol% $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 时体系电导率最高, 553K 时 $\sigma=1.93\times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $E_a=9.2\times 10^{-19}$, $\sigma_0=1.59\times 10^5\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.
3. In^{3+} 的掺入所引起的 IR 谱吸收峰的变化, 证明了 In^{3+} 对阴离子有较强的极化作用, 使阴离子发生了变形, 在 $\text{In}\cdots\text{O}-\text{Mo}$ 之间和 $\text{In}\cdots\text{O}-\text{S}$ 之间存在有部分共价键, 这样阴离子对导电阳离子空位的作用减弱, 活动能力增强, 揭示了电导率进一步提高的原因.
4. 文献报道^[8], 在 Na_2SO_4 中掺入 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 后, 其效果较差, 而我们通过以上实验证

明, 把 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 掺入 $\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4$ 体系, 掺杂效果较好, 有关这方面的原因尚需进一步的研究.

参 考 文 献

- 1 Gouthier M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1977, **124**: 1584.
- 2 Hacob K T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1979, **126**: 1842.
- 3 Boxall L G, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1971, **118**: 885.
- 4 Salz F J, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1972, **119**: 1273.
- 5 Aranld H, et al. *Acta Crystallogr, Sete. B*. 1981, **37**: 1643.
- 6 Imanka N, et al. *Can. J. Chem.*, 1983, **61**: 1557.
- 7 杨书廷等, 河南师范大学学报, 1991, **1**: 109.
- 8 Chen Liquan, et al. *Recent Advances in Fast Ion Conducting Materials and Devices*. Singapore: World Scientific Publishing Co., 1990. 355.

Study on the Phase Relation, Conductivity and IR Spectra for the $\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4(\alpha)\text{-In}_2(\text{SO}_4)_3$ System

YANG Shuting LU Qingzhang CAO Yilin

ZHAO Linzhi ZHANG Mingchun DING Li

(Department of Chemistry, Henan Normal University Xinxiang 453002 China)

CHEN Liquan

(The Physics Institute of the Chinese Academy of Sciences Beijing 100080 China)

Abstract

The test results for $\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4(\alpha)\text{-In}_2(\text{SO}_4)_3$ System studied by using of XRD, DTA, IR spectra and electrical conductivity measurements were reported. The influence of $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ on conductivity and phase formation of $\text{Na}_2\text{Mo}_{0.1}\text{S}_{0.9}\text{O}_4$ was discussed. Meanwhile, the reason that the conductivity increased was also revealed.

Key words Na^+ ionic conductor, cation vacancy, phase relation, doping