文章编号：1000-5773(2003)03-0187-06

$KNb_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$ 固溶体的合成与表征*

向 军[1]，李莉萍[2]

(1. 华东船舶工业学院数理系，江苏镇江 212003；
2. 吉林大学物理系，吉林长春 130023)

摘要：利用高温高压法首次合成了 $KNb_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$($x=0\sim0.4$)系列固溶体，并使用 X 射线衍射、TG-DTA、Raman 谱和交流阻抗谱等对样品的结构、热稳定性和导电性进行了表征。XRD 结果表明，随掺杂量的增加，晶胞体积减小；Ti 掺杂引起了固溶体结构的转变，$x<0.15$ 的样品为正交钙钛矿结构，而 $x\geqslant0.15$ 的样品几乎为纯四方相结构。Raman 谱和 DTA 结果显示，Ti 掺杂使四方相区宽化，并且随掺杂量的增加，相变温度逐渐下降。阻抗谱测量表明，所有样品均以离子导电为主，其中 $KNb_{0.85}Ti_{0.15}O_{2.925}$ 的氧离子导电率最高，在 800 ℃时达到 5.6×10^{-3} S·cm^{-1}，在测量温度范围内，电导率可以拟合成两条直线，低温活化能小于高温活化能。

关键词：$KNb_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$；高温高压；氧离子导体；结构相变
中图分类号：O521.2；O614 **文献标识码**：A

1 引 言

固体电解质在能源、冶金、化工和环境等领域有着广泛的应用前景[1~4]。ZrO_2 是当前 SOFC 最常用的固体电解质，因此以往的研究大都集中在具有萤石结构、钇稳定的 ZrO_2(YSZ)的结构稳定性和物理性能上，在此基础上人们已用多种合成手段得到了一些新型电解质材料[4,5]。钙钛矿型氧化物作为一种重要的功能材料，是很有潜力的另一类结构的固体电解质，它可以容纳大量的氧离子空位，并具有较高的电导率。$KNbO_3$ 是一种重要的钙钛矿氧化物，在室温下呈正交结构，随温度升高，发生正交→四方→立方的结构转变，因此通过掺杂一定量的异价阳离子或调整反应条件，可以形成不同结构并具有较高离子导电率的电解质材料。有人利用水热法成功地合成出了立方相 $KNb_{0.77}Al_{0.23}O_{2.77}$，研究表明它具有较高的结构稳定性[6]。另外也有人通过传统陶瓷法，将 Al 离子掺杂到 $KNbO_3$ 晶格中，但未能成功稳定立方结构，得到的室温正交相 $KNb_{1-x}Al_xO_{3-y}$ 具有较高的离子电导[7]。最近我们利用高温高压法成功地将 Mg 离子掺杂到 $KNbO_3$ 母晶格中，形成的正交相 $KNb_{1-x}Mg_xO_{3-\delta}$ 固溶体在 700 ℃时的电导率为 1.2×10^{-3} S·cm^{-1}[8]。

本研究利用高温高压法首次合成了常压下难以烧结的 $KNb_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$ 系列固溶体，并通过 XRD、TG-DTA、Raman 和阻抗谱对固溶体进行了表征。

2 实 验

以分析纯 TiO_2、$KHCO_3$ 和 Nb_2O_5 为原料，采用高温高压法合成 $KNb_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$ 固溶体。首先按

* **收稿日期**：2002-09-03；**修回日期**：2002-11-15
基金项目：江苏省高校自然科学研究计划项目资助(01KJD140001)
作者简介：向 军(1974—)，男，硕士.

分子式 $KNb_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$($x=0\sim0.40$)的名义配比进行称量,在玛瑙研钵中充分研磨,在常压下于 700 ℃热处理 10 h,再经研磨后装入高压组装件中。高温高压合成在两面顶环带式压机上进行。合成时先缓慢升压至 4.0 GPa,随后再以 200 ℃/min 左右的升温速率升至 870 ℃,保压保温 40 min 后,淬火至室温卸压。

样品的物相结构采用 Rigaku D/max-rA 型转靶 X 射线衍射仪测定(Cu K_α 辐射)。在 Thermal-Analyzer D-30 型热分析仪上记录 DTA-TG 曲线,升温速率为 10 ℃/min,空气气氛。离子电导用 Solartron 1260 型交流阻抗谱仪测量,频率范围 10 Hz～9 MHz,交流振幅为 50 mV,Ag 电极,测试温度为 400～800 ℃,在降温过程中采集阻抗谱数据。激光拉曼光谱测量使用 DILOR OMARS 89 Spectrometer 型拉曼光谱仪,工作功率为 200 mW,以 Ar 离子激光器为光源,仪器的分辨率为 2 cm^{-1}。

3 实验结果与讨论

3.1 固溶体的 XRD 分析

常压下在 $KNbO_3$ 中掺杂很少量的 Ti 时就会出现 TiO_2 的衍射峰(见图 1(a));图 1(b)为高温高压下合成的 $KNb_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$ 固溶体的 X 射线衍射图样。可以看出,在高温高压作用下,样品的 XRD 谱图发生了明显的变化,非钙钛矿相的衍射峰都消失了,说明 Ti^{4+} 离子已经固溶到 $KNbO_3$ 晶格中。$x<0.15$的掺杂样品,在 2θ 为 23 °和 45 °处的衍射峰明显劈裂,与标准的正交相 $KNbO_3$ 的衍射数据吻合;而 $x\geqslant0.15$ 的掺杂样品可以用四方钙钛矿结构进行指标化,但从其衍射峰峰形和相对强度比较来看,掺杂样品中可能还含有少量的正交相。用最小二乘法拟合得到的晶胞体积 V 随 Ti 掺杂量的变化如图 2 所示。随着 x 的增加,晶胞体积减小。这是由于 Ti^{4+} 的离子半径比 Nb^{5+} 小,Ti^{4+} 和 Nb^{5+} 的六配位离子半径分别为 0.0605 nm 和 0.064 nm。XRD 谱结果表明,Ti 掺杂引起了结构转变,这显然

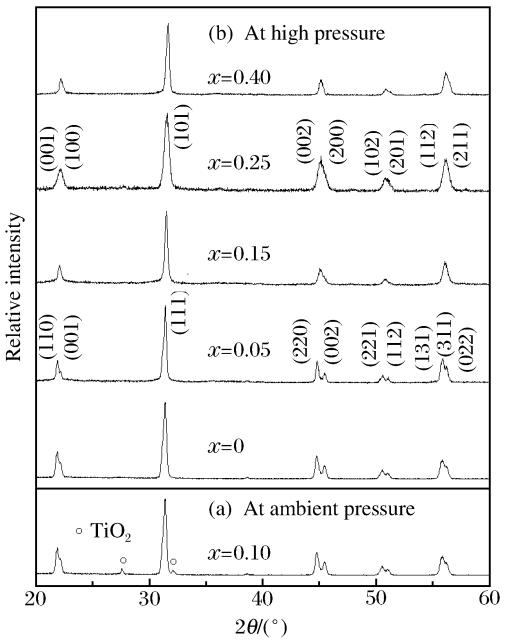


图 1 不同条件下合成的 $KNb_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$ 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patters of the $KNb_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$ samples synthesized at different conditions

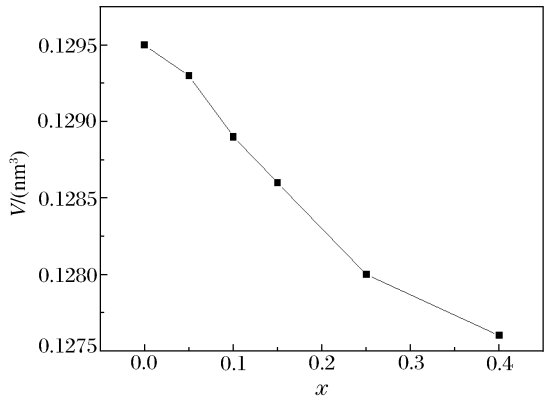


图 2 $KNb_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$ 固溶体的晶胞体积与掺杂量的关系

Fig. 2 Effect of doping amount on cell volume for $KNb_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$ solid solutions

与 Mg 离子掺杂形成的固溶体不同,Mg 掺杂没有改变母体的基本结构,仍保持正交相[8]。对于 ABO_3 钙钛矿结构氧化物,阳离子的大小对结构有至关重要的影响,其结构稳定性可用容忍因子 $t=(R_A+R_O)\cdot[\sqrt{2}(R_B+R_O)]^{-1}$ 来描述,其中 R_A、R_B 分别为 A 位、B 位阳离子半径,R_O 为氧离子半径。当用半径比 Nb^{5+} 小的 Ti^{4+} 离子进行掺杂时,B 位的有效尺寸将减小,容忍因子将增加,从而使 $KNb_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$ 固溶体的结构随掺杂量的提高逐渐向高对称四方相转变;另外高压也有利于稳定高对称相,对结构转变可能也起了一定的促进作用。

3.2　Raman 光谱和 TG-DTA 分析

图 3 为 $KNb_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$系列固溶体的室温拉曼光谱。从图 3 可以看到，只有掺杂量 $x<0.15$ 的样品在频率 200 cm^{-1}附近仍可观察到一个属于正交相特征峰的 B_2 对称软模，但其强度随掺杂量的提高明显下降；另外中心频率在 600 cm^{-1}处的 Raman 峰强度下降，伴峰也逐渐消失，峰形对称性提高，这些都说明样品的结构有向高对称相转变的趋势。对于掺杂量 $x\geqslant0.15$ 的固溶体，其拉曼谱基本上符合四方相 $KNbO_3$ 的特征，表明 Ti 的掺杂确实引起了固溶体结构的转变，这与 X 射线衍射结果基本一致。随 Ti 掺杂量的增加，Raman 峰略向低频方向移动并宽化。Ti^{4+} 掺杂到 B 位，部分取代 Nb^{5+} 离子，将引起 B 位离子的有效电荷数下降，Nb—O 键的键力减弱，从而导致其振动减弱，Raman 峰波数减小。对于谱带的宽化，我们认为一方面是由于样品结构随掺杂量的增加由正交相向四方相转变，在此过程中存在着一定程度的有序－无序转化，结果使固溶体中 Nb—O 键长和键角分布范围变大；另一方面也可能与氧缺位的产生及增加有关。

图 4 是 $KNb_{0.85}Ti_{0.15}O_{2.925}$固溶体的高温拉曼谱。可以看出，随着测量温度的升高，所有谱带的强度逐渐下降，并出现宽化。当温度达到 750 ℃左右时，大约在 830 cm^{-1}处属 A_1 振动模式的拉曼谱峰消失，固溶体转变为立方结构。对于掺杂量 $x=0.3$ 的固溶体，当温度在 600 ℃附近时，基本上所有的拉曼谱带都已经消失了。这说明随着掺杂量的提高，铁电相变温度逐渐下降，Ti 的掺杂有利于稳定高对称的立方相结构。根据群论分析，完整的立方钙钛矿结构空间群为 $Pm3m(O_h^1)$，不具有拉曼活性模[9]，不会出现一阶拉曼发射，但对于 $KNb_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$系列固溶体，在高温立方相中仍可观察到较强的拉曼散射。这是由于 B 位离子的无序占据，激活了原本不具有拉曼活性的声子模，在文献中也有此类现象的报道[10]。这也说明此时的立方相并不是严格的立方对称，存在着无序结构。但高温可以破坏 B 位离子的无序占据，所以在更高温度下，晶格可以转变成真正的立方对称。

图 5 为 $KNb_{0.85}Ti_{0.15}O_{2.925}$固溶体在空气中的 TG-DTA 曲线。该样品在 162 ℃附近有一吸热峰，并伴随一个小的失重，这可能与样品表面吸附的少许水或杂质的蒸发有关。另外，在 250～600 ℃之间有一 明显弛豫宽化的放热峰，这是消除由压力引起的晶格畸变的过程。在DTA曲线高温段750℃左右

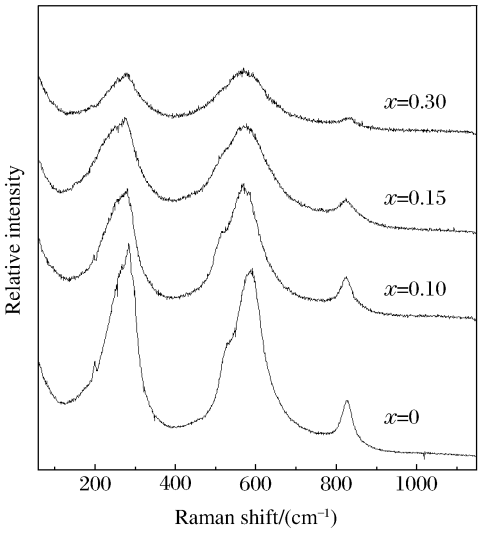


图 3　$KNb_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$系列固溶体的室温 Raman 谱

Fig. 3　Raman spectra of $KNb_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$ at room temperature

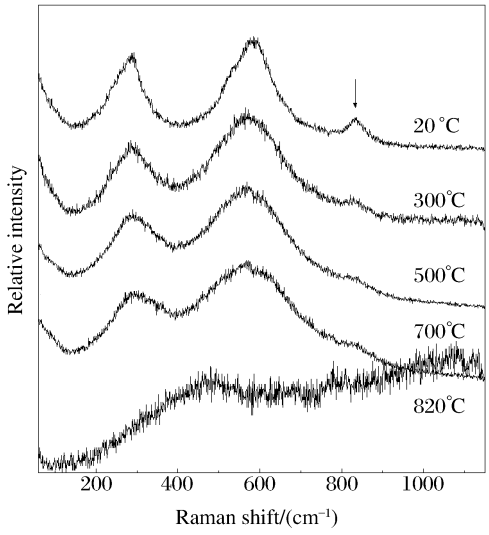


图 4　$KNb_{0.85}Ti_{0.15}O_{2.925}$固溶体的高温 Raman 谱

Fig. 4　Raman spectra of $KNb_{0.85}Ti_{0.15}O_{2.925}$ at high temperatures

有一相对较小的吸热峰，没有失重，这对应于样品四方相到立方相的结构转变，再加上相变在一个

较宽的温度范围(720～790 ℃)内完成,表明该固溶体的结构相变可能是一种弛豫型相变。而通过陶瓷法得到的正交相$KNbO_3$,在 390～440 ℃之间观察到一个较大的相变潜热,其铁电相变为一混合型相变。这反映出离子的掺杂以及合成路线的不同,对固溶体的热力学性质有较大的影响。

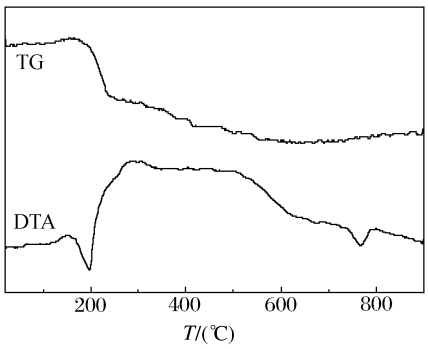


图 5 $KNb_{0.85}Ti_{0.15}O_{2.925}$固溶体的 TG-DTA 曲线

Fig. 5 TG-DTA curve of $KNb_{0.85}Ti_{0.15}O_{2.925}$

3.3 阻抗谱测试结果

$KNb_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$系列固溶体的离子电导采用交流阻抗谱来测定。图 6 为不同温度下$KNb_{0.85}\cdot Ti_{0.15}O_{2.925}$的交流阻抗谱。在一般情况下,高频端与实轴的交点为导线和接触电阻(R_o),从高频至低频分别由体电阻、晶界电阻、电解质/电极界面过程组成。$R_{Total}=R_o+R_b+R_{gb}+R_{ct}$($R_b$、$R_{gb}$、$R_{ct}$分别为体电阻、晶界电阻和电解质/电极界面电荷迁移电阻)。由图 6 可见,不同温度下的阻抗谱基本上都由一个下沉半圆和一条直线段组成,半圆对应于体电阻和体电容,直线部分则对应于部分阻塞的电解质/电极界面电荷迁移过程[$(1/2)O_2(Gas)+2e^-(Electrode)=O^{-2}(Electrolyte)$],未观察到明显的晶界过程,说明电导主要由体内决定。这与 Mg 掺杂形成的$KNb_{1-x}Mg_xO_{3-\delta}$固溶体不同,$KNb_{1-x}Mg_xO_{3-\delta}$固溶体晶界效应比较明显,掺杂产生的缺陷和杂质偏聚在晶界上形成了不连续的非晶晶界相[8]。

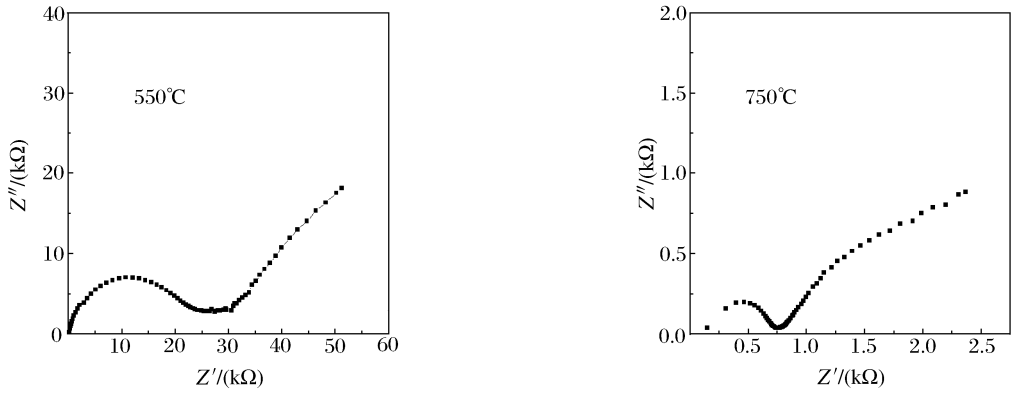


图 6 $KNb_{0.85}Ti_{0.15}O_{2.925}$固溶体的阻抗谱

Fig. 6 Impedance spectra of $KNb_{0.85}Ti_{0.15}O_{2.925}$ solid solution

取高频半圆与 Z'轴的截距来计算样品的体电导率,得到的 $\ln(\sigma T)$与 $1/T$ 关系图为一折线(见图 7),表明$KNb_{0.85}Ti_{0.15}O_{2.925}$的导电率与温度的关系分区间符合 Arrhenius 定律:$\sigma T=\sigma_0\exp(-E_a/kT)$。电导活化能 E_a 由直线的斜率决定。图 7 中曲线由两段组成,说明可能存在两种传导机制,在温度低于 630 ℃时,样品表现出较小的激活能 $E_a=0.80$ eV;而当温度高于 630 ℃之后,样品中离子导电活化能大幅度增加,达到 1.68 eV 左右。$KNb_{0.85}Ti_{0.15}O_{2.925}$固溶体离子电导率随温度的变化不连续,可能是由于离子电导所需要的空位由低温下以掺杂引起的非本征空位为主,过度到高温下以热激发所产生的本征空位为主,激发本征空位所需要的能量使电导率的激活能升高,从而导致高温活化能大于低温活化能。

纯 $KNbO_3$ 基本上是弱的氧离子导体（$\sigma_{600\,℃} \approx 3.8\times10^{-5}\ S\cdot cm^{-1}$）。由于 Ti^{4+} 取代 Nb^{5+} 增加了氧空位的浓度，所以 $KNb_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$ 系列固溶体的离子导电率随着 Ti^{4+} 取代量的增大而逐渐增加，在 $x=0.15$ 附近达到最大值。800 ℃时 $KNb_{0.85}Ti_{0.15}O_{2.925}$ 的活化能 $E_a = 1.68$ eV，电导率为 $5.6\times10^{-3}S\cdot cm^{-1}$。在 $x>0.15$ 时，活化能增大，离子导电率逐渐减小，这主要归因于在较高浓度氧空位时产生了{$Ti'_{Nb^{5+}}\ V_O^{\cdot\cdot}$}类型的缺陷簇合，减少了晶格中的“自由体积”和有效氧空位浓度，阻塞了氧离子迁移的通道。

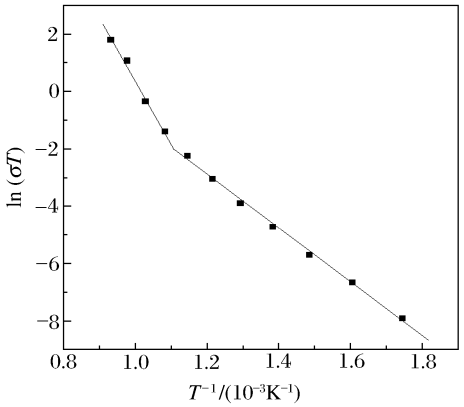


图 7　$KNb_{0.85}Ti_{0.15}O_{2.925}$ 固溶体的体电导的 $\ln(\sigma T)$-$1/T$ 关系图

Fig. 7　Temperature dependence of bulk conductivity of the $KNb_{0.85}Ti_{0.15}O_{2.925}$ solid solution

4　结　论

（1）与常压高温固相反应相比，高压能够促进样品的固溶反应，降低固溶温度；在适当的压力、温度组合条件下，可以将 Ti^{4+} 掺入 $KNbO_3$ 晶格中，形成钙钛矿结构氧化物 $KNb_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$。室温下，$x<0.15$ 的样品为正交相，而 $x\geqslant0.15$ 的样品几乎为纯四方相，晶胞体积随掺杂量的增加而减小。

（2）随着温度的升高，掺杂样品均发生结构相变，由铁电相转变为顺电立方相，Curie 温度随掺杂量的增加而逐渐下降，Ti 的掺杂有利于稳定高对称结构。

（3）$KNb_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$固溶体在测量温度范围内为离子导电，电阻随温度升高而减小，但在高温区和低温区，电导率分别满足斜率不同的两条直线，而且低温活化能小于高温活化能。在所有样品中，$KNb_{0.85}Ti_{0.15}O_{2.925}$具有最高的氧离子导电率，800 ℃时达到 $5.6\times10^{-3}\ S\cdot cm^{-1}$。

References:

[1] Yamazoe N, Miura N. Prospect and Problems of Solid Electrolyte-Based Oxygenic Gas Sensors [J]. Solid State Ionics, 1996, 86－88(Part Ⅱ): 987－993.

[2] Wahara H. Proton Conducting Ceramics and Their Applications [J]. Solid State Ionics, 1996, 86－88(Part Ⅰ): 9－15.

[3] Zhang W D, Li J T, Gu P Y, et al. Temperature Programmed Decomposition of NO over Er_2O_3/Bi_2O_3 Catalysts [J]. Chem J Chinese Universities, 1998, 19(6): 961－963. (in Chinese)
张伟德，李基涛，古萍英，等. NO 在 Er_2O_3/Bi_2O_3 催化剂上的程序升温分解 [J]. 高等学校化学学报，1998，19(6)：961－963.

[4] Minh N Q. Ceramics Fuel Cell [J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76(3): 563－588.

[5] Li G S, Xu X T, Feng S H. Investigations on Various Structural Types and Valence States in Cerium Containing Hydrothermal Systems [J]. Chem J Chinese Universities, 1997, 18(11): 1737－1741. (in Chinese)
李广社，徐秀廷，冯守华. 含 Ce 的水热体系中结构稳定性及变价现象 [J]. 高等学校化学学报，1997，18 (11)：1737－1741.

[6] Li G S, Li L P, Wang M Q, et al. Hydrothermal Synthesis and Transport Property of Cubic $KNb_{0.77}Ti_{0.23}O_{2.77}$ [J]. Chem J Chinese Universities, 1999, 20(4): 511－514. (in Chinese)
李广社，李莉萍，汪敏强，等. 立方相 $KNb_{0.77}Ti_{0.23}O_{2.77}$的水热合成与输运性质研究 [J]. 高等学校化学学报，1999，20(4)：511－514.

[7] Thangadurai V, Subbama G N, Skukla A K, et al. $AM_{1-x}Al_xO_{3-x}$ (A=Na or K; M=Nb or Ta): New Anion-Deficient Perovskite Oxides Exhibiting Oxide Ion Conduction [J]. Chem Mater, 1996, 8: 1302－1306.

[8] Xiang J, Li L P. Transport Properties of $KNb_{1-x}Mg_xO_{3-\delta}$ Synthesized under High-Temperature and High-Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2001, 15(4): 297－303. (in Chinese)
向 军, 李莉萍. $KNb_{1-x}Mg_xO_{3-\delta}$的高温高压合成及输运性质研究 [J]. 高压物理学报, 2001, 15(4): 297－303.

[9] Zhong W L. Physics of Ferroelectrics [M]. Beijing: Science Press, 1996. 159－161. (in Chinese)
钟维烈. 铁电体物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 1996. 159－161.

[10] Marssi M E, Farhi R, Dai X, et al. A Raman Scattering Study of the Ferroelectric Ordering in Rhombohedral and Tetragonal La-Modified Lead Zirconate Titanate Ceramics [J]. J Appl Phys, 1996, 80: 1079－1084.

Synthesis and Characterization of $KNb_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$ Solid Solutions

XIANG Jun[1], LI Li-Ping[2]

(1. *Department of Mathematics and Physics, East China Shipbuilding Institute, Zhenjiang* 212003, *China*;
2. *Department of Physics, Jilin University, Changchun* 130023, *China*)

Abstract: $KNb_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$ ($x=0\sim0.40$) solid solutions were synthesized under high temperature and high pressure for the first time. The structural characteristics and ionic conductivity of $KNb_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$ solid solutions were investigated by XRD, TG-DTA, Raman and impedance spectroscopy techniques. XRD results showed that Ti-doping resulted in structural transformation, the samples of $x<0.15$ have orthorhombic perovskite structure, but the samples of $x\geqslant0.15$ are single tetragonal phase. With the increase of doping amount, the cell volume decrease. The Raman spectra at different temperatures and DTA curve indicate that the structure of the solid solutions had been changed, Ti-doping broadens tetragonal phase zone, and curie temperature decrease with the increase of dopant content. The ionic conductivity of the samples measured by impedance spectroscopy shows that in all the samples the ions are main carriers. $KNb_{0.85}Ti_{0.15}O_{2.925}$ has the highest conductivity of 5.6×10^{-3} S·cm^{-1} at 800 ℃. A marked curvature at $T=630$ ℃ has been observed in the Arrhenius plot of the bulk conductivity. The activation energy below 630 ℃ is lower than that above 630 ℃, and the cause is discussed.

Key words: $KNb_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$; high-temperature and high-pressure; oxide ionic conductor; structural transformation