

$\text{Li}_{1+2x+y}\text{Al}_x\text{Nd}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系统的 锂快离子导体研究

陈瑞福 ** 王文继
(福州大学化学系 福州 350002)

摘 要

$\text{Li}_{1+2x+y}\text{Al}_x\text{Nd}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 锂快离子导体 (以下简称 Al-Nd-Lisicon) 可以用精选的天然高岭石 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ 为起始原料, 经与 Li_2CO_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 进行高温 ($800\sim 1000^\circ\text{C}$) 固相反应约 20h 而制得. 一个空间群属于 $R\bar{3}c$ 的固溶体导电相可在 $y=0.5$, $x\leq 0.3$ 和 $y=1.0$, $x\leq 0.4$ 的组成范围内发现. 该相具有较好的电导性和较低的活化能. 起始组成 $y=1.0$, $x=0.3$ 的合成物具有最高的电导率, 在 400°C 时, 其电导率达到 $3.08\times 10^{-2}\text{S/cm}$, 离子导电激活能为 35.2kJ/mol .

关键词 矿物快离子导体, Al-Nd-Lisicon, 高岭石

1 引言

快离子导体又称固体电解质或称超离子导体, 是近十多年来发展迅速的一种新兴的功能材料. 由于它在能源、环保、冶金等诸多领域有着广阔的应用前景, 因而日益引起人们的关注和广泛的研究.

近年来, 为寻找廉价而又资源丰富的原料以合成有实际应用价值的优良快离子导体, 我国学者积极探索将某些天然矿物改造为快离子导体, 因而促进在固态离子学领域出现了一个引人瞩目的新兴分支——矿物快离子导体^[1~6]. 王文继及其同事们曾致力于将某些本地资源丰富的硅铝酸盐矿物应用于某些矿物快离子导体的研制^[7~10]. 本文介绍以高岭石为起始原料, 制备 $\text{Li}_{1+2x+y}\text{Al}_x\text{Nd}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 锂快离子导体 Al-Nd-Lisicon 的有关研究结果.

2 实验

2.1 原料

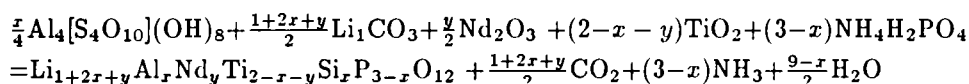
精选的高岭石 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或写成 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, 纯度达 99%, 成分分析见表 1. 其它原料 TiO_2 , Li_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 均为市售产品 A.R 级 (上海试剂厂产品).

2.2 固相合成反应

* 1996 年 9 月 28 日收到初稿, 10 月 25 日收到修改稿
国家自然科学基金资助项目 (59372090)

** 工作单位: 漳州师范学院化学系

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 在 100°C 、高岭石和其它原料在 200°C 的温度下预先烘干, 然后按下列反应式:



称取所需要的各原料, 精确至 0.1mg . 将称样置于玛瑙研钵中充分研细混匀, 然后移入铂舟, 并将其置于高温炉中, 先在 170°C 条件下加热 4h , 然后升温至 700°C , 再加热 4h , 最后升温至 $800\sim 1000^\circ\text{C}$, 加热 $10\sim 20\text{h}$. 研混后的试样在入炉反应前后均需称量, 以观察反应过程中失重的情况.

表 1 高岭石原料分析结果

Table 1 Analysis of raw kaolinite

Component	SO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Burning loss
wt%	48.86	36.21	0.23	0.02	0.21	0.26	1.66	0.28	12.40

2.3 X 射线衍射分析

使用带有计算机控制的 D/max-ra X 射线衍射仪. 用铜靶 $\text{CuK}\alpha(\lambda=1.5418\text{\AA})$ 录取每份样品在室温下的 X 射线粉末衍射图谱, 确定其物相组成并进行晶胞参数的计算.

2.4 电导性测定

应用交流阻抗技术, 测定各有关合成物从室温至 400°C 的电导率. 将高温反应后的合成物粉料在 $4\times 10^8\text{Pa}$ 压力下压成直径为 13mm 、厚度 $1\sim 2\text{mm}$ 的圆片, 再经高温烧结后, 在片样两面涂上银浆, 烘干后逐渐升温至 600°C , 加热约 0.5h 后, 银浆即成银膜而构成 $\text{Ag}/\text{Al-Nd-Lisicon}/\text{Ag}$ 的待测片样. 测量炉用 YCC-1211 万能高精度可编程调节自动控温. 由 XD22 低频信号发生器和 NP-2011 型毫伏表以及电阻箱组成的测试装置测定电导率. 信号频率范围为 $20\text{Hz}\sim 200\text{kHz}$.

3 结果与讨论

3.1 相组成和晶胞参数

$\text{Li}_{1+2x+y}\text{Al}_x\text{Nd}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ (Al-Nd-Lisicon) 系统的一系列合成物, 系采用精选的天然高岭石 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ 为起始原料, 经与 Li_2CO_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 进行高温 ($800\sim 1000^\circ\text{C}$) 反应约 20h 而制得. 它们的 X 射线衍射数据表明: 在 $y=0.5$, $x\leq 0.3$, $y=1.0$, $x\leq 0.4$ 的组成范围内, 可形成一个空间群为 $R\bar{3}c$ 的固溶体相. $y=0.5$, $x>0.3$, $y=1.0$, $x>0.4$ 的合成物开始出现玻璃化, 随着 x 的增大, 合成物的玻璃化程度愈高, 以至最终完全玻璃化. Al-Nd-Lisicon 系统是以 $\text{LiNd}_y\text{Ti}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ 为母体结构, 以高岭石 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ 中的 (AlO_6) 八面体和 (SiO_4) 四面体分别取代母体结构中的 (TiO_6) 八面体和 (PO_4) 四面体而成的. 原母体属于 $R\bar{3}c$ 空间群, 由于上述的替代导致母体晶格的畸变, 并且随着 x 的增大, 原母体晶格畸变的程度愈甚, 以至最终被破坏而变成玻璃态. 由热分析的结果表明, 该系统的合成温度是随 x 增大而逐渐降低, 因此合成物的玻璃化不可能是由于灼烧温度太高所致.

根据样品的 X 射线粉晶衍射的图谱及指标化的结果, 用求解低对称性晶系晶胞参数联立方程组法^[11], 求得各合成物的晶胞参数列于表 2.

从晶胞参数的数据可以看出, $\text{Li}_{1+2x+y}\text{Al}_x\text{Nd}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系统各合成物的晶胞体积随 x 值的增大而增大. 这是由于高岭石中的 Al^{3+} 和 Si^{4+} 分别取代 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 Ti^{4+}

和 P^{5+} 所造成的结果. Si^{4+} 的离子半径为 0.42\AA , 较 P^{5+} 的 0.35\AA 大, 且 Si^{4+} 比 P^{5+} 少一正电荷, 因而 Si^{4+} 的极化力小于 P^{5+} , 再加上几何的因素, 晶胞结构中的 (SiO_4) 四面体大于 (PO_4) 四面体. 就晶胞结构中的 (AlO_6) 八面体和 (TiO_6) 八面体而言, 虽然 Al^{3+} 的离子半径 (0.51\AA) 小于 Ti^{4+} (0.68\AA)^[12], 但是 Al^{3+} 却比 Ti^{4+} 少一正电荷, 综合其极化力和几何因素对晶胞体积的影响, 就远不如四面体 (SiO_4) 替代 (PO_4) 的影响大. 另一方面, 与 Na^+ 在 Nasicon 中所处位置相类似^[13], Li^+ 处在 Al-Nd-Lisicon 三维骨架的空隙之中, Li^+ 的占据率随 x 的增大而增加, 也是导致其晶胞体积增大的另一原因.

表 2 $\text{Li}_{1+2x+y}\text{Al}_x\text{Nd}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 的相关系和晶胞参数
Table 2 Phase relationship and unit-cell parameters of $\text{Li}_{1+2x+y}\text{Al}_x\text{Nd}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ system

y	x	Observed phase	Unit-cell parameters		
			$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
0.5	0	$R\bar{3}c$	8.8249	21.8252	1487.357
0.5	0.1	$R\bar{3}c$	8.8274	22.0893	1388.498
0.5	0.2	$R\bar{3}c$	8.8475	21.9624	1490.739
0.5	0.3	$R\bar{3}c$	8.8355	23.0635	1496.344
1.0	0	$R\bar{3}c$	8.7907	21.8098	1474.435
1.0	0.1	$R\bar{3}c$	8.7632	21.8352	1477.721
1.0	0.2	$R\bar{3}c$	8.7622	21.9064	1483.215
1.0	0.3	$R\bar{3}c$	8.8222	22.9134	1538.913
1.0	0.4	$R\bar{3}c$	8.8364	22.9440	1544.133

3.2 电导率和激活能

Al-Nd-Lisicon 系统合成物的电导率测定结果列于表 3. 根据 Arrhenius 关系式: $\text{Lg}(\sigma T) = \text{lg}\sigma_0 - \frac{E_a}{2.303RT}$, 以 $\text{lg}(\sigma T)$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 求出系统的各合成物的活化能数据也列于表 3.

表 3 $\text{Li}_{1+2x+y}\text{Al}_x\text{Nd}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系统合成物的电导率和活化能数据
Table 3 Conductivities and activation energies of some compositions in the $\text{Li}_{1+2x+y}\text{Al}_x\text{Nd}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ system

y	x	Conductivity, $\sigma/10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$			$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
		300K	573K	673K	
0.5	0	0.0246	3.89	1.16	47.4
0.5	0.1	0.0268	6.01	16.9	37.3
0.5	0.2	0.0272	6.13	17.5	37.0
0.5	0.3	0.0235	5.85	13.3	38.9
1.0	0	0.0268	6.49	2.83	45.6
1.0	0.1	0.0350	7.75	12.6	42.5
1.0	0.2	0.0418	8.57	22.4	36.7
1.0	0.3	0.0449	9.61	30.8	35.2
1.0	0.4	0.0312	7.83	11.7	43.0

电导率和离子导电激活能 (活化能) 的数据表明, 起始组成 $y=1.0, x=0.3$ 的合成物具有最高的电导率, 在 400°C 时, 其电导率达到 $3.08\times 10^{-2}\text{S}/\text{cm}$, 其相应的活化能为 $35.2\text{kJ}/\text{mol}$.

高岭石是一种层状结构的硅铝酸盐矿物, 它不像蒙脱石, 层间没有富余的离子, 所以不是离子导体^[14] 而 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 由于结构上的原因, 电导性能很差, 它与 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 等具有类似的结构, 系由 (PO_4) 四面体和 TiO_6 八面体共用顶角 (其中每个 TiO_6 八面体和六个 PO_4 四面体相连, 每个 PO_4 四面体又与四个 TiO_6 八面体相连) 而形成了三维骨架结构的离子通道. $\text{LiNd}_y\text{Ti}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ 虽然较 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 有较好的电化稳定性 (将另文报道), 但仍保持 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的原结构. 类似于 Na^+ 在 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 中的位置, Li^+ 在 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 或 Li^+ 在 $\text{LiNd}_y\text{Ti}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ 中的位置, Li^+ 只占据 Li ①位置, 而 Li ②位置全空, 所以和 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 一样, 电导性能仍很差^[15]. 然而当 $x > 0$ 时, 即当 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 中的 (TiO_6) 和 (PO_4) 被高岭石中的 (AlO_6) 和 (SiO_4) 分别取代时, 由于 Ti^{4+} 和 P^{5+} 与 Al^{3+} 和 Si^{4+} 在电荷上的差别, 为了保持电荷的平衡, 同时必须引进适量的 Li^+ , 这些 Li^+ 将占据原先空着的 Li ②位置, 这样在 Li^+ 离子迁移过程中容易发生协同运动, 从而降低其导电激活能, 因而提高了 Li^+ 的电导率. 随着 x 的增大, 可迁移的 Li^+ 离子浓度增大, 但与此同时, 晶胞体积也在增大, 作为离子通道的骨架结构也再变大. 这就有可能使变得“太大”的离子通道与传输离子的大小不相匹配而降低离子的电导率. 综合各影响因素, 最终表现为系统各合成物的电导率在具有相同 y 值的系列中先随 x 的增大而提高, 而后又随 x 增大而降低. 例如当 $y=1.0$, $x \leq 0.3$ 时, 具有最高的电导率和最小的活化能就可以理解为上述影响因素造成的结果, 即此合成物具有最佳的传输离子浓度和最佳的离子通道与传输离子大小的互相匹配.

4 结论

天然的层状硅铝酸盐矿物高岭石可作为起始原料合成具有三维骨架结构的钠^[10]、锂快离子导体, 并初步显示出有应用价值的前景, 有望通过进一步改善其离子通道和提高其电化学稳定性而使之发展成为优良的快离子导体.

参 考 文 献

- 1 Fan Y, Wu H. The proceedings of 6th International Conference on Solid State Ionics (extended abstracts), 1987. 21.
- 2 俞文海, 王大志等. 无机材料学报, 1987, 2 (1): 82.
- 3 朱 斌, 俞文海. 无机材料学报, 1988, 3 (3): 258.
- 4 Wang D, Yu W, et al. *Solid State Ionics*, 1989, 34: 219.
- 5 林枫凉. 电池, 1990, 20 (6): 26 和 1991, 21 (1): 22.
- 6 张志斌, 王文继等. 功能材料, 1993, 24 (1): 38.
- 7 Wang Wenji, Chem Jingxi. In: Chowdari B. V. R. ed. *Solid State Ionics: Materials and Applications*. W. S. Publishing Co., 1992. 369.
- 8 Wang Wenji, Huang Jiandong. In: Chowdari B. V. R. ed. *Solid State Ionic Materials*. W. S. Publishing Co., 1994. 179.
- 9 Wang Wenji, Li Duanyang. *Ceylon J. of Science*, 1995, 2 (1): 26.
- 10 王文继, 黄剑东. 无机材料学报, 1996, 11 (1): 119.
- 11 郭常霖, 黄月鸿. 物理学报, 1981, 30 (1): 124.
- 12 戴安邦, 沈孟光. 元素周期表. 上海: 上海科技出版社, 1978.

13 Hong T Y P. *Mat res. Bull.*, 1976, 11: 173.

14 潘兆橐主编. 结晶学与矿物学 (下册). 北京: 地质出版社, 1989. 173.

15 林祖纘, 李世椿等. 中国科学, 1984, A 辑, 381.

Study on Lithium Fast Ion Conductors $\text{Li}_{1+2x+y}\text{Al}_x\text{Nd}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ System

CHEN Ruifu WANG Wenji

(Department of Chemistry, Fuzhou University Fuzhou 350002 China)

Abstract

Natural layered aluminosilicate kaolinite $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ was used as a starting material for perparing a new system of lithium fast ion conductors $\text{Li}_{1+2x+y}\text{Al}_x\text{Nd}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ by high temperature (800~1000°C) solid phase reaction for about 20h. A solid solution phase with $R\bar{3}c$ structure exists in a limited composition region. The electrical measurements indicated that the maximum conductivity in the above system (referred to as Al-Nd-Lisicon) is the initial composition with $x=1.0$, $x=0.3$, its conductivity reaches up to $3.08 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ at 400°C and the activation energy is 35.2kJ/mol.

Key words mineral fast ion conductors, Al-Nd-Lisicon, kaolinite