

文章编号: 1004-0609(2004)09-1514-05

Zr 对 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 传导材料中 Na/Li 离子交换反应的影响^①

娄太平, 李大纲, 吕国志, 刘 营, 许 健
(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘 要: $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 是具有 Nasicon 骨架的锂离子传导材料, 其中的 Li^+ 很容易被溶液中的 Na^+ 置换。研究了在 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 结构中掺入 Zr 来替代 Ti, 以提高 Na/Li 离子交换速度。结果表明: 增加 Zr 元素比例可显著提高 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 材料中 Na/Li 离子交换反应速度。 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 材料中的 Na/Li 离子交换反应动力学过程可近似由 JMAK 方程描述。

关键词: Zr; $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$; 离子交换

中图分类号: O 64

文献标识码: A

Effect of Zr on Na/Li ion exchange behavior of $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$

LOU Tai-ping, LI Da-gang, LI Guo-zhi, LIU Ying, XU Jian

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The lithium ion conductor $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ is Nasicon structural functional material, which has very high ion exchange selectivity to Na^+ . The effect of Zr on Na/Li ion exchange reaction and behavior for the $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ in sodium chloride solution was investigated. The experimental results show that the Na/Li ion exchange mass and exchange fraction significantly raise for $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ with Zr element increasing in the same infiltration time. The Na/Li ion exchange reaction process was investigated by means of X-ray diffraction. It is shown that the reactants is $\text{Na}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ during all the reactive process. The ion exchange kinetics of Na/Li for $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ is analyzed and discussed. The Na/Li ion exchange kinetics process of $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ in sodium chloride solution can be represented approximately by the equation of JMAK.

Key words: Zr; $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$; ion exchange

具有高选择性的无机离子交换剂一直是人们研究的热点^[1, 2], 如锂离子传导材料 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 能有效除去高浓度氯化锂水溶液的杂质^[3]。锂离子传导材料 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 属于 Nasicon 类化合物^[4, 5], 其骨架化合物为具有 R3C 结构的 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, 是由分布在各自角落的 (TiO_6) 八面体和 (PO_4) 四面体通过共用顶角氧而联成的三维骨架。 Li^+ 离子能通过骨架中两种不同系列的晶格节点间

的狭缝运动, 并具有较强的扩散系数和较高的导电性能^[6~9]。这种锂离子传导材料是非常有前途的具有高选择性的无机离子交换材料。在水溶液中, $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 材料中的 Li^+ 能高选择性地被溶液中的 Na^+ 置换^[10, 11]。

近来的研究发现通过引入其他的离子, 可以在 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 结构中引入空穴或添隙锂离子, 改善锂离子的扩散速度^[12, 13]。本文作者研究了在

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50274030); 辽宁省自然科学基金资助项目(20032027)

收稿日期: 2003-11-04; 修订日期: 2004-06-28

作者简介: 娄太平(1962-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 娄太平, 博士; 电话: 024-83671818; E-mail: loutaiping@yahoo.com.cn

$\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 结构中掺入 Zr 来替代 Ti, 期望能提高 Na/Li 离子交换反应速度。

1 实验

锂离子传导材料 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0, 0.6, 1.2, 1.7$) 均采用氧化物常规的粉末烧结方法制备。采用 Li_2CO_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 等分析纯起始物料, 按 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 的化学成分配置, 充分混合并在 650–850 °C 下预烧 23 h。预烧的物料粉碎磨细再混合制成块料, 并在 950–1000 °C 下煅烧 2030 h。煅烧的产品经磨细, 制成不同尺寸的粉末样品。

将 1 g $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 粉末样品浸泡在 100 mL 浓度为 0.25 mol/L 的 NaCl 水溶液中, 搅拌一定时间后过滤。过滤后的交换产物用蒸馏水充分洗涤后干燥, 进行 XRD 分析。采用 Hitachi 180–80 型原子光谱分光光度计测试滤液中 Li 的含量, 以确定 Na/Li 离子交换度。

2 结果与讨论

图 1 显示粒度约为 6 μm $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 材料中 Na/Li 离子交换反应的交换量和交换分数随时间变化过程。可以看到, 对于 $x = 0$ 的 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 材料, 浸泡 5 h 时, Li^+ 被 Na^+ 交换的分数约为 24%; 浸泡 48 h 时, 交换分数约为 52%。对于 $x = 1.2$ 的 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{1.2}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 材料, 浸泡 5 h 时, Na/Li 交换的分数约为 50%; 浸泡 48 h 时, 交换的分数可达到约 70%。而对于 $x = 1.7$ 的 $\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 材料, 浸泡 5 h 时, Li^+ 被 Na^+ 交换的分数则可达到 58%; 浸泡 48 h 时, 交换的分数可高达约 77%。由此可知, 在相同的浸泡时间内, 随着 Zr 元素的增加, Na/Li 交换量和交换分数显著提高。这表明, Zr 元素的增加, 能够促进 Na/Li 离子交换反应。由于 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 主体结构是 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 或 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, 则其晶体结构是由分布在各自角落的 $(\text{Ti}(\text{Zr})\text{O}_6)$ 八面体和 (PO_4) 四面体组成的三维骨架, Li^+ 和 Na^+ 能通过骨架中两种不同系列的晶格节点间的狭缝运动, 且进行 Na/Li 离子交换反应。这可能是 Zr 替代 Ti 后, 使其八面体和四面体及其狭缝增大, 从而降低了 Li 离子和 Na 离子在 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 材料中扩散的激活能, 提高了 Li^+ 和 Na^+ 在其中的扩散速

度以及 Na/Li 离子交换反应的速度。

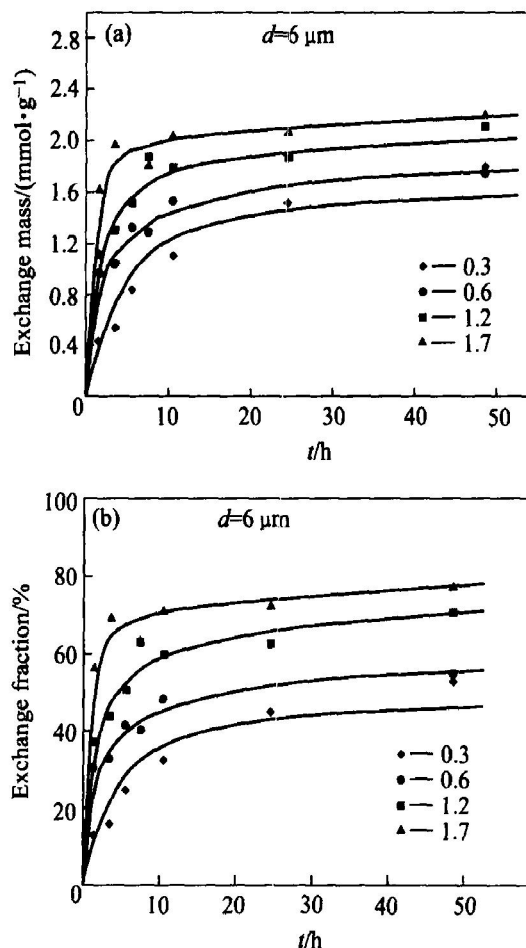


图 1 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 材料中 Na/Li 交换反应随时间的变化

Fig. 1 Variation of exchange reaction of Na/Li in NaCl solution with infiltration time for $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ (a) —Exchange mass; (b) —Exchange fraction

图 2 所示为 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 材料中 Li^+ 与 Na^+ 交换过程的 X 射线衍射谱。可以看到, $\text{Na}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 谱线随着交换时间的增加而增强, 而相应 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 谱线强度在减弱。因此, 从 $\text{Na}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3 / \text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 离子交换过程 X 射线衍射谱的相对比率变化可知, 没有类似 $\text{Li}_{1.3-y}\text{Na}_y\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 固溶体产物生成。因此可以推断, $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 与水溶液中 Na^+ 的交换反应是按以下方式进行的:

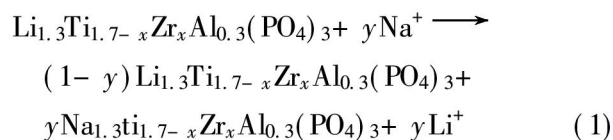


图 3 所示为粒度约 3 μm 的 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$

(PO_4)₃材料中 Na/Li 离子交换反应的交换量和交换分数随时间变化过程。可以看到, 与粗颗粒的 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 材料类似, Na/Li 交换量和交换分数也随着 Zr 元素的增加而显著提高, 且明显比粗颗粒的效果要好。如, 对于 $x=0$ 、粒度为 $3\text{ }\mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 材料, 交换 5 h 后, 其上的 Na/Li 离子交换分数可达 51%, 而粒度为 $6\text{ }\mu\text{m}$ 时, 仅为 24%。而对于 $x=1.7$, 粒度为 $3\text{ }\mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 材料, 交换 5 h 后, 其上的 Na/Li 离子交换分数可高达 81%, 而粒度为 $6\text{ }\mu\text{m}$ 时, 仅为 58%。显然, 粒度小有利于 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 材料中 Na/Li 离子交换反应的进行。这是由于细颗粒具有较大的比表面积, 从而增加了 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 材料中 Li^+ 与溶液中 Na^+ 交换的机会, 加速了 Li^+ 与 Na^+ 交换反应的过程。

3 离子交换动力学分析

若 F 代表 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 在 NaCl 水溶液中浸泡为 t 时 Na/Li 的离子交换分数, 则其交换反应动力学规律可近似用 JMAK 方程描述^[1]:

$$F = 1 - e^{-Kt^n} \quad (2)$$

式中 K 为相关的参数; n 为时间因子。

对方程(2)两边取对数, 可得

$$\ln[-\ln(1-F)] = n \ln t + \ln K \quad (3)$$

图 4 所示为粒度分别为 $6\text{ }\mu\text{m}$ 和 $3\text{ }\mu\text{m}$ $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 材料 $\ln[-\ln(1-F)]$ 随 $\ln t$ 的变化曲线。可以看到, 这些曲线基本上是直线, 直线的斜率即为 n 。这些结果表明, 用 JMAK

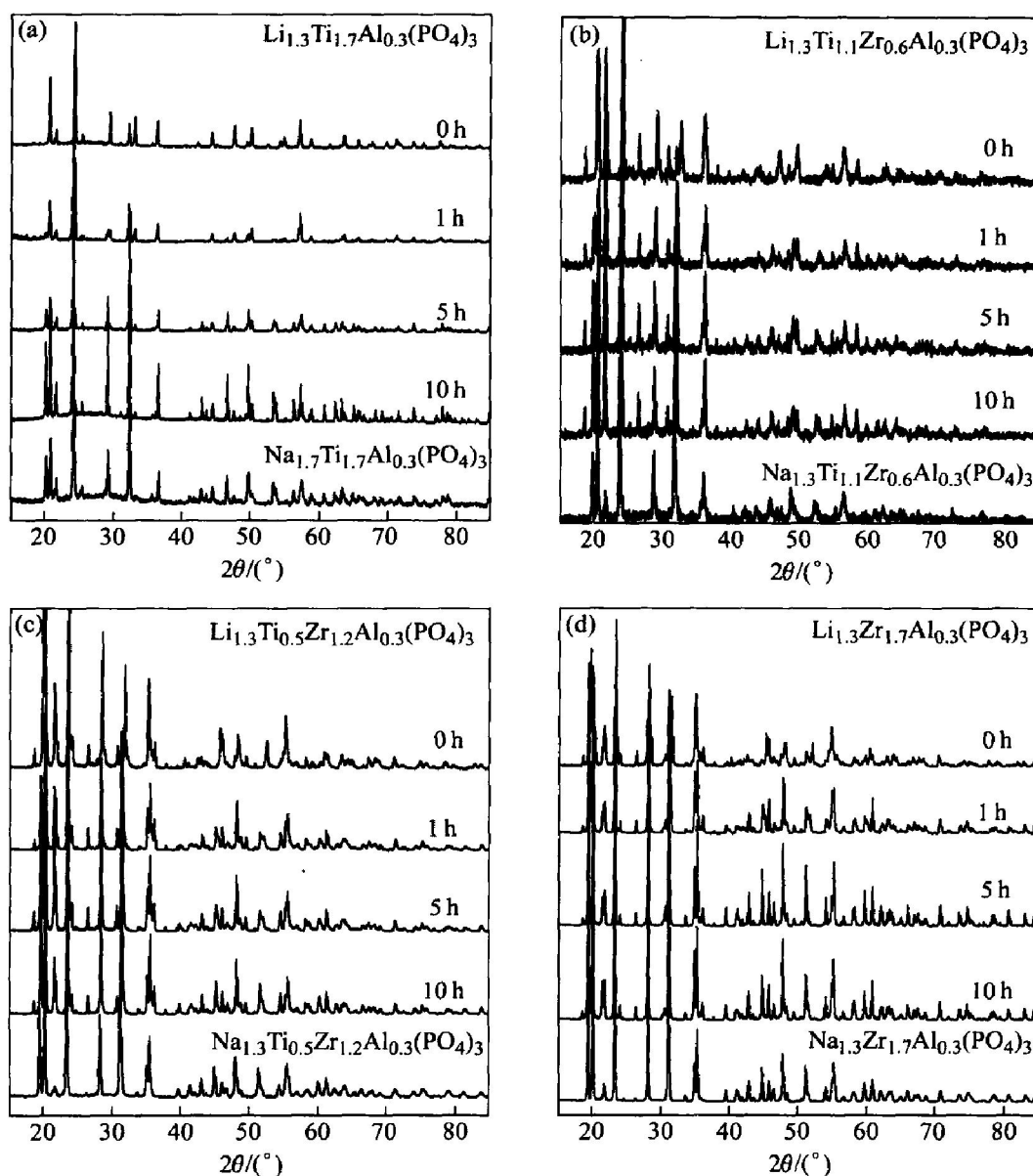
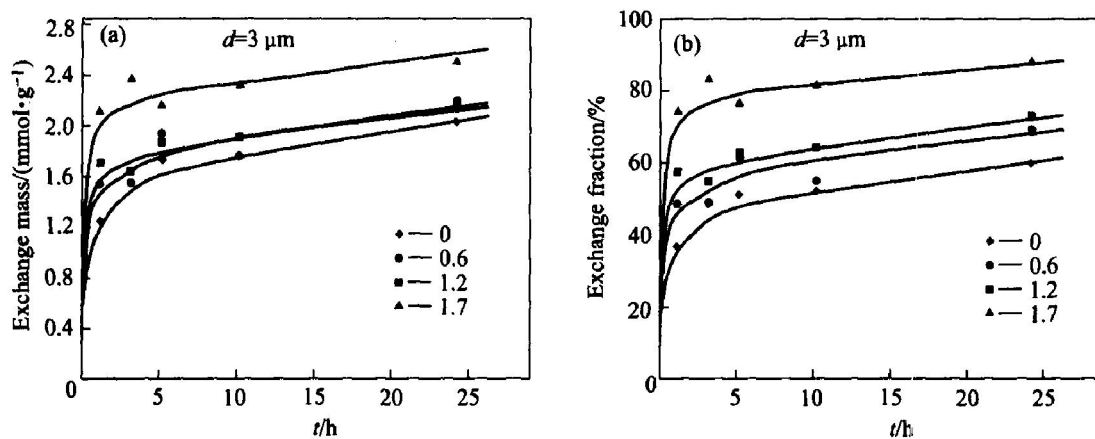
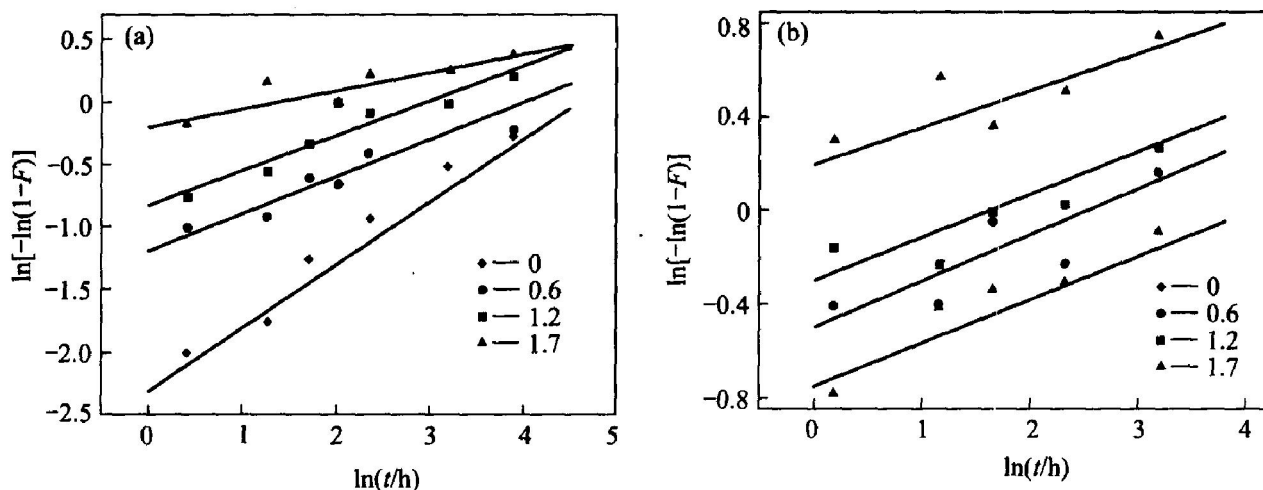


图 2 在 NaCl 溶液中浸泡不同时间 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 材料的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns for $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ after different infiltration time in NaCl solution
(a) $-x=0$; (b) $-x=0.6$; (c) $-x=1.2$; (d) $-x=1.7$

图 3 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 材料中 Na/Li 交换反应随时间的变化Fig. 3 Variation of exchange reaction of Na/Li in NaCl solution with infiltration time for $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$

(a) —Exchange mass; (b) —Exchange fraction

图 4 不同粒度 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 材料 $\ln[-\ln(1-F)]$ 随 $\ln t$ 的变化Fig. 4 Variation of $\ln[-\ln(1-F)]$ with $\ln t$ for $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ in NaCl solution
(a) $-6 \mu\text{m}$; (b) $-3 \mu\text{m}$

方程近似描述 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 材料中 Na/Li 离子交换反应的动力学过程是合适的。

4 结论

增加 Zr 元素比例和减小样品的粒度均可显著促进 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 材料中 Na/Li 的离子交换反应。 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 材料中的 Na/Li 离子交换反应的动力学过程可近似由 JMAK 方程描述。

REFERENCES

- [1] 古映莹, 邓永达, 贾莉英, 等. 隐钾锰型水合 MnO_2 的合成及其离子交换选择性[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5): 915-919.
GU Ying-ying, DENG Yong-da, JIA Li-ying, et al. Synthesis of cryptomelane-type hydrous manganese dioxide and its ion exchange selectivity[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(5): 915-919.
- [2] England W A, Goodenough J B, Wiseman P J. Ion exchange reaction of mixed oxides[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1983, 49: 289-299.
- [3] 姜太平, 李大纲, 潘蓉, 等. $\text{Li}_2\text{Mg}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$, $\text{H}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 在高浓度氯化锂水溶液中的离子交换行为[J]. 物理化学学报, 2003, 19(9): 839-843.
LOU Tai-ping, LI Da-gang, PAN Rong, et al. Ion exchange

- behavior of $\text{Li}_2\text{Mg}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$, $\text{H}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ • $1.4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ in high concentration lithium chloride solution[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2003, 19 (9): 839 - 843.
- [4] Hong H Y P. Crystal structures and crystal chemistry in the system $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ [J]. *Mat Res Bull*, 1976, 1: 173 - 182.
- [5] Mbandza A, Bordes R E, Courtine P. Preparation and structural properties of the solid state ionic conductor $\text{CuTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Mat Re Bul*, 1985, 20: 251 - 257.
- [6] Subramanian M A, Subramanian R, Clearfield A. Lithium ion conductors in the system $\text{AB}(\text{IV})_2(\text{PO}_4)_3$ (B= Ti, Zr and Hf) [J]. *Solid State Ionics*, 1986, 18/19: 562 - 569.
- [7] Aono H, Sugimoto E. Ionic conductivity of lithium titanium phosphate $[\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3]$, M= Al, Sc, Y and La [J]. *J Electrochem Soc*, 1989, 136(2): 590 - 591.
- [8] 贾密英, 宋秀芹, 陈汝芬. $\text{Li}_{1+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{PO}_4$ 的合成及其锂离子的导电性[J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11 (2): 328 - 332.
- JIA Mí ying, SONG Xiur qin, CHEN Rur fen. Synthesis of $\text{Li}_{1+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{PO}_4$ and its ionic conductivity[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(2): 328 - 332.
- [9] Aono H, Sugimoto E, Sadaoka Y, et al. Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate[J]. *J Electrochem Soc*, 1990, 137(4): 1023 - 1027.
- [10] Ono A. Preparation and properties of $\text{HZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ and related compounds[J]. *J Mat Sci*, 1984, 19: 2691 - 2695.
- [11] Gulens J, Hildebrandt B W, Canaday J D, et al. Influence of water on the electrochemical response of a bonded nasicon protonic conductor[J]. *Solid State Ionics*, 1989, 35: 45 - 49.
- [12] 张玉荣, 王文继. 锂快离子导体 $\text{Li}_{1+2x+2y}\text{Al}_x\text{Mg}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系统的研究[J]. *功能材料*, 2001, 32(5): 510 - 511.
- ZHANG Yurong, WANG Werr ji. The study of new lithium fast ion conductors $\text{Li}_{1+2x+2y}\text{Al}_x\text{Mg}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ system[J]. *Journal of Functional Materials*, 2001, 32(5): 510 - 511.
- [13] 张玉荣, 王文继. 锂快离子导体 $\text{Li}_{1+2x}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{Ge}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系统的研究[J]. *功能材料*, 2002, 33(2): 178 - 182.
- ZHANG Yurong, WANG Werr ji. The study of new lithium fast ion conductors $\text{Li}_{1+2x}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{Ge}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ system[J]. *Journal of Functional Materials*, 2002, 33(2): 178 - 182.

(编辑 陈爱华)