

[文章编号] 1004-0609(2001)02-0328-05

# $\text{Li}_{1+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{PO}_4$ 的合成及其锂离子的导电性<sup>①</sup>

贾密英, 宋秀芹, 陈汝芬

(河北师范大学 化学系, 石家庄 050016)

**[摘要]** 以  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  为原料, 采用传统固相合成法和柠檬酸盐溶胶-凝胶法制备了组成为  $\text{Li}_{1+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $x = 0 \sim 0.5$ ) 的固体粉末和烧结体。对合成材料作了 DTA, TG, XRD 和 SEM 等分析, 并用交流阻抗技术测定了样品的导电性。实验结果表明, 与传统的固相合成方法相比, 溶胶-凝胶法可以使样品合成温度降低约 400 °C, 并且具有较高的导电率。

**[关键词]**  $\text{Li}_{1+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{PO}_4$ ; 柠檬酸盐溶胶-凝胶法; 固相合成; 离子导电性

**[中图分类号]** O 614.11

**[文献标识码]** A

$\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  的结构具有开放的三维通道, 其作为锂离子导体的基质材料一直被人们所关注<sup>[1~3]</sup>。West 等人<sup>[4]</sup>在研究  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  二元体系的相图后发现存在着一系列的富锂  $\text{Li}_{1+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $0 < x \leq 0.5$ ) 单相和多相烧结体, 并对它们的结构进行了研究, 发现在这些烧结体中, 由  $\text{PO}_4$  和  $\text{ZnO}_4$  四面体共顶相连构成网状结构, 锂离子位于间隙位置, 但对其中锂离子的传导性能未作报道。本文作者采用柠檬酸盐溶胶-凝胶法制备出  $\text{Li}_{1+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $x = 0 \sim 0.5$ ) 超细粉末, 并对其烧结体的导电性能进行研究。

用水溶性有机凝胶来制备无机功能粉体材料是近年来受到关注的一种新方法<sup>[5]</sup>。柠檬酸是常用的金属螯合剂, 它是一种多功能团的羧基酸, 能够与许多金属离子形成稳定的螯合物。作者将无机盐溶液转化为柠檬酸螯合物, 依次将溶液蒸发脱水形成溶胶和凝胶, 再将凝胶热分解制备成所需产物的超微粉。本方法具有工艺简单, 合成步骤、产物组成及粒度可控等优点, 用于合成离子导体材料, 会因粉体粒度小、均匀且具有较高的反应活性而消除或减小晶界电阻<sup>[6, 7]</sup>。

## 1 实验

### 1.1 样品的合成

所用原料  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnO}$ , 柠檬酸均为分析纯。

采用的合成方法如下:

溶胶-凝胶法 按照式量  $\text{Li}_{1+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $x =$

0, 0.1, 0.14, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) 称取一定量的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  和  $\text{ZnO}$ , 加入与金属离子等摩尔量的柠檬酸, 用 1:1 的  $\text{HNO}_3$  加热溶解, 以氨水调节  $\text{pH} = 3$ , 回流 4 h, 在 70 °C 水浴蒸发得一透明溶胶, 随着溶剂的蒸发, 液体的粘度增大, 最后形成粘度很高、可以拉丝的凝胶。100 °C 干燥 12 h, 得干凝胶, 在 200, 300, 400, 500 °C 焙烧一定时间后, 压片, 650 °C 烧结 12 h, 得到样品的烧结体。

固相合成法 以  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  和  $\text{ZnO}$  为原料, 按照文献[4]的合成方法在 1050 °C 下烧结 24 h。

### 1.2 物相、形貌分析和离子导电率测定

产物的物相结构用日本 Rigaku 型 X 射线衍射仪测定, 测定条件为铜靶、管电流 20 mA, 管电压 30 kV。用日本 S-570 扫描电子显微镜拍摄样品粉末的照片, 观察超细粉的形貌和大小。100 °C 干燥的干凝胶的热稳定性由美国 DTA-1700 和 TGA-7 热分析系统测定, 用空气气氛, 升温速度 20 °C/min。将电解质圆片置于不锈钢夹具中, 用美国 EG&G PARC M273 恒电位/恒电流及其 5208 锁定放大器(均由微机控制)测定恒温电阻, 测量范围为 0.5~3600 Hz, 测量温度 25 °C, 并使用 Boukamp 的等效电路分析软件<sup>[8]</sup>进行数据处理。

## 2 结果和讨论

### 2.1 干凝胶的热稳定性

图 1 是  $x = 0.5$  的样品干凝胶的差热 (DTA) 和

① [收稿日期] 2000-04-24; [修订日期] 2000-09-27

[作者简介] 贾密英(1966-), 女, 讲师, 硕士。

热重(TG)分析图谱, 100 °C前后存在着由于表面吸附水的挥发所引起的失重现象, 170 °C左右的热失重对应于 DTA 曲线上大而宽的吸热峰, 这可能是柠檬酸的挥发、脱氢氧根以及脱炭而分解为甲叉丁二酸酐的反应。以后随着温度的升高, 其失重过程大体上分为两部分: 前一部分(200~ 300 °C)对应着硝酸盐的分解反应, 实验中在这一温度区间可观察到有一定量的  $\text{NO}_2$  产生, 放出大量的热并形成了强烈的氧化气氛, 使有机物能在较低温度下分解氧化; 后一部分(300~ 500 °C)的放热和质量损失则对应于甲叉丁二酸酐的燃烧<sup>[9]</sup>。当锂取代锌的量不同时, 以上变化的温度或温度范围是有差别的, 富锂的组成对应的温度相对较高, 此后样品加热到 500 °C左右的过程中, 没有其它明显的质量损失现象出现。由此可知, 在 500 °C以后组份已经完全分解为氧化物。XRD 分析表明, 分解的同时伴随着非晶态向晶态的转化。这一结果指出, 有合适的氧化剂存在对凝胶的氧化和分解过程有明显的促进作用, 降低了样品的合成温度; 另外, 我们由此得到适宜的烧结温度和烧结时间, 对于本体系, 500~ 650 °C是最适宜的煅烧温度。其它样品的 DTA 和 TG 曲线与此类似。

## 2.2 样品的粒径和物相结构

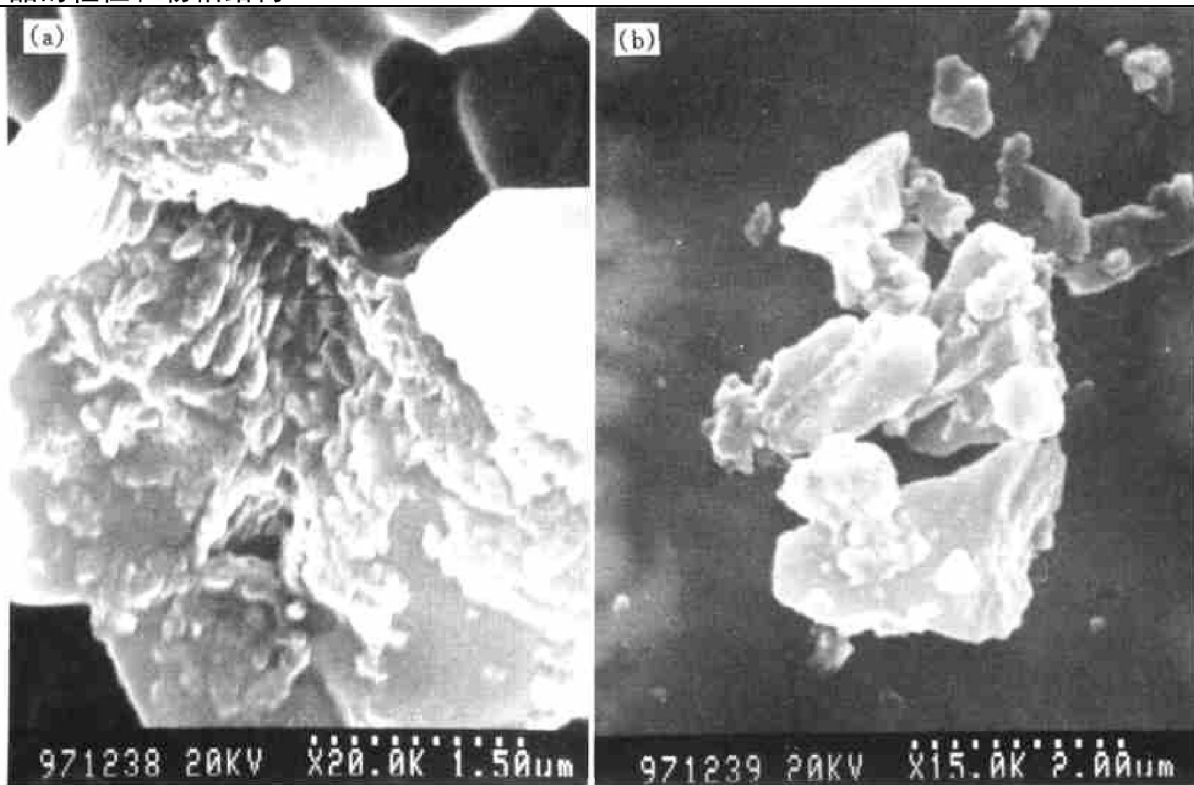


图 2 样品( $x = 0.5$ )的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photo of the sample for  $x = 0.5$

(a) —Dried gel fired at 500 °C; (b) —Solid state formation

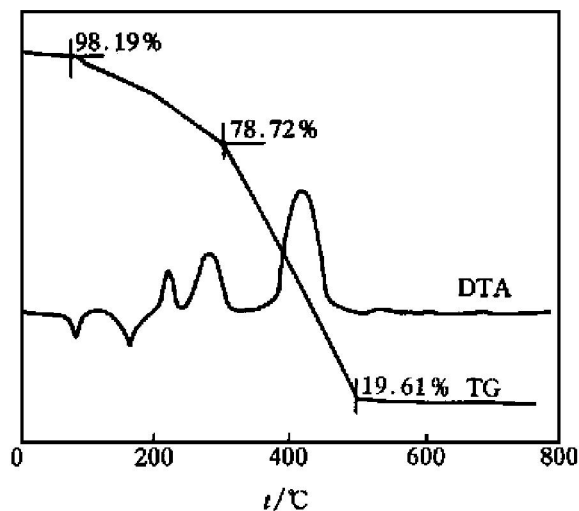


图 1  $x = 0.5$  时的试样 DTA 和 TG 曲线

Fig. 1 DTA and TG curves of samples for  $x = 0.5$

图 2(a) 和(b) 分别是  $x = 0.5$  的干凝胶经 500 °C 热处理(a) 和固相合成样品经 1000 °C 焙烧后粉末(b) 的 SEM 照片。干凝胶经 500 °C 焙烧后的粉末为球形颗粒, 平均粒径为 1.7  $\mu\text{m}$ , 但晶化未完全。而固相合成的样品粉末颗粒较大, 形状不规则。由此可见, 溶胶-凝胶合成方法在较低的温度下, 可得到粒度小、分布均匀、反应活性高的粉末, 从而可在较低的反应温度下得到烧结密度较大的烧结体, 有利于提高样品的离子导电率。

为了确定样品的合成温度,在参考上述热分析结果的基础上,我们用 X 射线衍射仪对不同热处理温度的样品进行跟踪检测。 $x = 0.5$  时样品的结果如图 3 所示,由图可以看出,500 °C 焙烧条件下已有产物相的痕迹,但晶化不完全,直到 650 °C 才有晶化完全的物相,样品的相结构为  $\alpha\text{-Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$  单相<sup>[4]</sup>,不存在任何杂相。继续升高温度,烧结体变形或熔化,由此可见, $\alpha\text{-Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$  的合成温度为 650 °C,这与 DTA 分析结果相同。经 1050 °C 焙烧 24 h 的固相合成样品的 XRD 谱,与 650 °C 焙烧样品的 XRD 谱图相比,谱图几乎没有变化,只是衍射峰明显变窄。这是由于采用溶胶-凝胶法合成样品时,反应原料混合均匀,因而反应过程中产物成核均匀,数量大,致使单个晶粒变小,衍射峰较宽;另一原因是溶胶-凝胶法合成时反应时间短,使晶粒没有足够的时间长大,晶粒较小,这也会使衍射峰变宽。其它样品的情况与此类似。

$x = 0, 0.14$  时,采用溶胶-凝胶法合成、经 650 °C 烧结 12 h 的烧结体的 XRD 谱如图 4 所示,由图可见, $x = 0$  时组成为  $\text{LiZnPO}_4$  的样品的 XRD 谱图的峰值和峰高与 JCPDS 卡片 36-306 相符,属单斜晶系,相结构为  $\text{LiZnPO}_4$  的低温  $\alpha$  单相; $x = 0.14$  时样品为  $\text{Li}_9\text{Zn}_6(\text{PO}_4)_7$  单相<sup>[4]</sup>。其余样品的相结构随着组成的不同而介于三者之间: $x = 0.1$  时由  $\alpha\text{-LiZnPO}_4 + \text{Li}_9\text{Zn}_6(\text{PO}_4)_7$  两相构成<sup>[4]</sup>; $x = 0.2, 0.3, 0.4$  时由  $\alpha\text{-Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Li}_9\text{Zn}_6(\text{PO}_4)_7$  两相构成<sup>[4]</sup>。按通用的相纯度计算公式<sup>[10]</sup>

$$f = I_{\text{主相的最强峰}} / (I_{\text{主相的最强峰}} + I_{\text{杂相的最强峰}})$$

可得  $\alpha\text{-Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Li}_9\text{Zn}_6(\text{PO}_4)_7$  相组成的比例分别为 1:1 ( $x = 0.2$ ), 9:2 ( $x = 0.3$ ), 12:1 ( $x =$

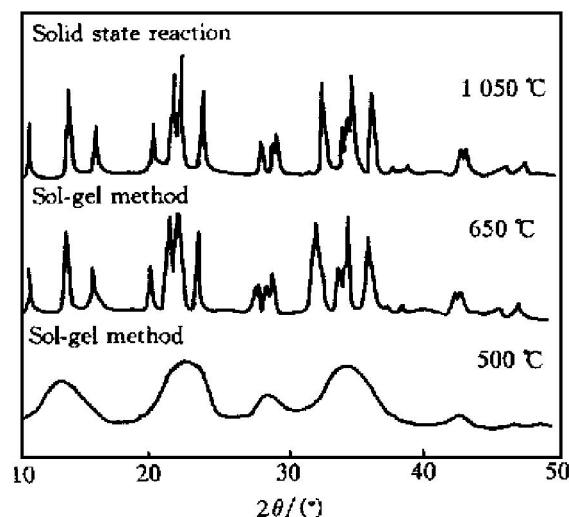


图 3 样品 ( $x = 0.5$ ) 的 XRD 谱

Fig. 3 XRD spectra of samples for  $x = 0.5$

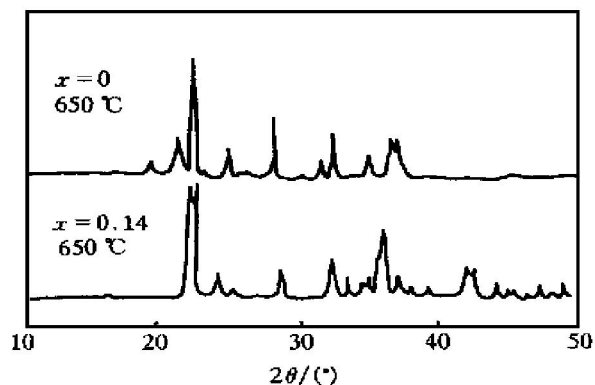


图 4 样品 ( $x = 0, 0.14$ ) 的 XRD 谱

Fig. 4 XRD spectra of samples for  $x = 0, 0.14$

0.4)。

根据 Scherrer 公式  $D = 0.89 \lambda / (\beta \cos \theta)$  ( $\lambda$  为入射波长,铜靶的  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ,  $\beta$  为晶粒细化引起的衍射半高宽,  $\theta$  为布拉格角,  $D$  为晶粒平均粒径) 计算  $x = 0.5$  时经 650 °C 焙烧样品的晶粒的平均粒径约为 2.1  $\mu\text{m}$ ,与 SEM 的观测结果相比可知,由 500 °C 升高到 650 °C,粉体颗粒长大不多,这与 DTA 的分析结果一致。这说明,用柠檬酸盐溶胶-凝胶法可以有效地控制晶粒的生长,从而制备出几十纳米到几微米的超细粉末。

### 2.3 离子导电性

$x = 0.5$  时经 650 °C 处理的烧结体交流阻抗图以及相应的等效电路如图 5 所示(图中  $Z'$  和  $Z''$  分别表示交流阻抗的实部和虚部),它是由 Boukamp 的等效电路分析软件<sup>[8]</sup>拟合测量数据而得。等效电路表示电池的阻抗特性,其中  $R_1$  为晶粒电阻,  $R_2$  为晶界电阻,阻抗谱图中弧线与实轴的交点为  $R_1$ ,斜

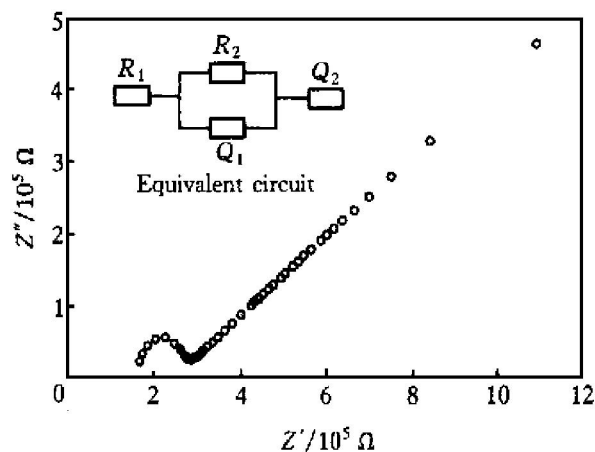


图 5 样品 ( $x = 0.5$ ) 的交流阻抗谱及等效电路

Fig. 5 AC-impedance spectrum of sample ( $x = 0.5$ ) and equivalent circuit

线的反延长线与实轴的交点为  $R_1 + R_2$ 。其他样品的交流阻抗谱图与此类似。根据样品的厚度和横截面积  $S$ , 由公式  $\sigma = \delta / (R \cdot S)$  计算出样品  $t = 25^\circ\text{C}$  时晶粒电导率  $\sigma_g$ 、晶界电导率  $\sigma_{gb}$  和总电导率  $\sigma_{\text{bulk}}$  (总电阻 =  $R_1 + R_2$ )。

表 1 列出了  $t = 25^\circ\text{C}$  时, 溶胶-凝胶/固相法合成的不同组成样品的导电率。由表 1 可见, 烧结体  $\alpha\text{-LiZnPO}_4$  ( $x = 0$ ) 和  $\text{Li}_9\text{Zn}_6(\text{PO}_4)_7$  ( $x = 0.14$ ) 在室温下几乎不显示导电, 由此可见,  $\alpha\text{-LiZnPO}_4$ ,  $\text{Li}_9\text{Zn}_6(\text{PO}_4)_7$  是锂离子的非导体, 同样,  $x = 0.1$  时, 由  $\alpha\text{-LiZnPO}_4 + \text{Li}_9\text{Zn}_6(\text{PO}_4)_7$  两相构成的烧结体室温下亦不显示导电性; 而  $x = 0.2 \sim 0.5$  烧结体显示出不同程度的导电性: 即总导电率以晶界电导率的影响为主, 其值随着  $x$  值的增大而增大, 其中以  $x = 0.5$  时最大,  $t = 25^\circ\text{C}$  时, 溶胶-凝胶法合成样品的  $\sigma_{\text{bulk}} = 1.66 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 比其它样品的电导率值高出  $10^2$  倍。

表 1 溶胶-凝胶/固相法合成的样品

$\text{Li}_{1+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{PO}_4$  的电导率  $\sigma$

Table 1 Ionic conductivities  $\sigma$  of samples  $\text{Li}_{1+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{PO}_4$  prepared by sol-gel/solid state reaction

| $x$  | $\sigma_g / (10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1})$ |       | $\sigma_{gb} / (10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1})$ |       | $\sigma_{\text{bulk}} / (10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1})$ |       |
|------|-------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------------------|-------|
|      | Sol-gel                                               | Solid | Sol-gel                                                  | Solid | Sol-gel                                                           | Solid |
| 0    | —                                                     | —     | —                                                        | —     | —                                                                 | —     |
| 0.1  | —                                                     | —     | —                                                        | —     | —                                                                 | —     |
| 0.14 | —                                                     | —     | —                                                        | —     | —                                                                 | —     |
| 0.2  | 0.92                                                  | 0.13  | 1.69                                                     | 0.03  | 1.04                                                              | 0.02  |
| 0.3  | 1.55                                                  | 0.18  | 1.15                                                     | 0.18  | 1.36                                                              | 0.09  |
| 0.4  | 0.80                                                  | 0.72  | 3.94                                                     | 0.14  | 3.75                                                              | 0.13  |
| 0.5  | 2.64                                                  | 1.26  | 450                                                      | 0.84  | 166                                                               | 0.83  |

对表 1 中数据可以作出如下解释:

1) 属正交晶系的  $\alpha\text{-Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ , 结构类似于  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ <sup>[4]</sup>, 其晶胞参数的大小使其构成更有利于  $\text{Li}^+$  迁移的通道, 成为性能良好且实用的离子导体, 而  $x = 0.2 \sim 0.4$  时, 由  $\alpha\text{-Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2 + \text{Li}_9\text{Zn}_6(\text{PO}_4)_7$  两相构成的样品的  $\sigma$  值随着  $x$  值减小而减小, 其主要原因可能是由于非导电相烧结体  $\text{Li}_9\text{Zn}_6(\text{PO}_4)_7$  随着  $x$  值减小而增大, 导致高导电相  $\alpha\text{-Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$  晶粒间连接断裂, 不利于  $\text{Li}^+$  传导。

2) 与固相合成的样品导电率相比, 溶胶-凝胶法合成的样品的导电率较高, 这可能是由于用这种方法合成样品时, 得到样品粉末粒度小, 分布均匀, 体系具有较高的表面能, 使颗粒间结合的趋势增强, 致密性较好, 降低了晶界电阻值, 提高了离子的导电性。

### 3 结论

1) 用柠檬酸盐溶胶-凝胶法在较固相合成温度低得多的条件下合成  $\alpha\text{-LiZnPO}_4$ ,  $\text{Li}_9\text{Zn}_6(\text{PO}_4)_7$  和  $\alpha\text{-Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$  单相。

2)  $\alpha\text{-LiZnPO}_4$ ,  $\text{Li}_9\text{Zn}_6(\text{PO}_4)_7$  是锂离子的非导电相, 而  $\alpha\text{-Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$  具有较高的导电性, 这可能是由于其骨架结构有利于  $\text{Li}^+$  传导。与固相合成的样品导电率相比, 溶胶-凝胶法合成的样品的导电率较高。

### [ REFERENCES ]

- [ 1 ] Hu Y W, Raistrick I D and Huggins R A. Ionic conductivity of lithium orthosilicate-lithium phosphate solid solutions [ J ]. J Electrochem Soc, 1977, 124: 1240– 1242.
- [ 2 ] Hiromichi A, Eisuke S, Yoshihiko S, et al. Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium phosphate [ J ]. J Electrochem Soc, 1990: 1023– 1027.
- [ 3 ] JIA Mi-ying (贾密英), SONG Xiur-qin (宋秀芹) and CHEN Ru-fen (陈汝芬). 柠檬酸盐溶胶-凝胶法合成  $\text{LiZn}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$  及其离子导电性 [ J ]. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程), 2000, 29(4): 258– 261.
- [ 4 ] Torres G T and West A R. Compound, formation, crystal chemistry and phase equilibria in the system  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  [ J ]. J Solid State Chem, 1986, 61: 56.
- [ 5 ] WANG Xin (汪 信) and LU Lu-de (路陆德). 纳米金属氧化物的制备及应用研究的若干发展 [ J ]. Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报), 2000, 16(2): 214– 217.
- [ 6 ] SONG Xiur-qin (宋秀芹), MA Jian-feng (马建峰) and JIA Mi-ying (贾密英). 溶胶-凝胶法合成  $0.5\text{Li}_3\text{VO}_4\text{-}0.5\text{Li}_4\text{TiO}_4$  及其离子导电性 [ J ]. Rare Metal (稀有金属), 1999, 23(1): 72– 74.
- [ 7 ] SONG Xiur-qin (宋秀芹), MA Jian-feng (马建峰) and JIA Mi-ying (贾密英).  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  的非醇盐溶胶-凝胶法合成及其离子导电性 [ J ]. Materials Review (材料导报), 1999, 13(1): 69– 70.
- [ 8 ] Boukamp B A. Equivalent Circuit Users Manual & Soft-

- ware (Ver 4. 51) University of Twente [M]. The Netherlands, 1993.
- [9] Hennings D and Mayr W. Thermal decomposition of barium-titanium citrates into barium titanate [J]. J Solid State Chem, 1978, 26(4): 329– 338.
- [10] CUI Der-liang(崔得良), MENG Xian-ping(孟宪平) and FENG Shou-hua(冯守华). 溶胶凝胶法制备  $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$  及其离子导电性质 [J]. Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 1994, 15(5): 1421 – 1424.

## Synthesis of $\text{Li}_{1+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{PO}_4$ and its ionic conductivity

JIA Mí-ying, SONG Xiur-qin, CHEN Ru-fen

(Department of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, P. R. China)

**[Abstract]** The samples of  $\text{Li}_{1+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $x = 0 \sim 0.5$ ) were prepared by citrate sol-gel method and solid state reaction respectively. The results determined on the structure of synthetic samples show that there are several phases:  $\alpha\text{-LiZnPO}_4$  ( $x = 0$ ),  $\text{Li}_9\text{Zn}_6(\text{PO}_4)_7$  ( $x = 0.14$ ) and  $\alpha\text{-Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$  ( $x = 0.5$ ) in this system. The formation temperature of the samples prepared by citrate sol-gel method is much lower than that of those prepared by solid state reaction. The ionic conductivity of the sinters was measured by ac-impedance spectrum, in which  $\alpha\text{-LiZnPO}_4$ ,  $\text{Li}_9\text{Zn}_6(\text{PO}_4)_7$  do not show ionic conductivity at room temperature. However, the sample of  $\alpha\text{-Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$  has a high Li cationic conductivity of  $1.66 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$ .

**[Key words]**  $\text{Li}_{1+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{PO}_4$ ; citrate sol-gel method; solid state reaction; ionic conductivity

(编辑 吴家泉)