

# 钠快离子导体 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-y}\text{Ti}_y\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系统研究 (I)

王文继 王生坂 刘一柏 卢宗兰

(福州大学化学系)

以 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 为反应原料,在1173K—1473K的高温下进行固相反应,制备了钠快离子导体 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-y}\text{Ti}_y\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系统中 $x = 1$ 、 $y = 0—2.0$ 的一系列合成物。研究了它们的相变关系;测定了两个单纯相—211相和202相的电导率和电导激活能。

室温时,211相的电导率 $\sigma_{RT} = 1.52 \times 10^{-4}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ,202相的 $\sigma_{RT} = 0.53 \times 10^{-4}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ;623K时,211相的电导率 $\sigma_{623} = 1.21 \times 10^{-1}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ,202相的 $\sigma_{623} = 0.88 \times 10^{-2}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。

在523K~673K温区里,211相的电导激活能 $E_a$ 为31.87kJ/mole,202相的 $E_a$ 为33.16kJ/mole。

关键词:钠快离子导体

## 前 言

快离子导体又称固体电解质(Solid Electrolyte)、超离子导体(Superionic Conductor),它是固态离子导体。钠快离子导体是其中的一类。由于它在电化学上有着广阔的应用前景,近年来引起了人们的广泛研究。

直到最近, $\beta$ -氧化铝仍被认为是很好的钠离子导体。但是它有合成温度高、加工难、导电有方向性的缺点<sup>[1]</sup>。

H. Y-P. Hong等研究了 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系统<sup>[2,8]</sup>,这是由具有骨架结构的 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 组成的固溶体系。研究指出, $x = 1.8—2.2$ 的合成物的导电性最好。 $x = 2$ 的合成物为 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 俗称NASICON\*,它是具有三维离子通道,骨架型的钠离子导体。温度 $\geq 573\text{K}$ 时,其电导率已达到或超过 $\beta$ 氧化铝。不过以后不少人的研究<sup>[4-8]</sup>和我们的工作<sup>[9,10]</sup>都发现制备 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系统的合成物总含有少量的 $\text{ZrO}_2$ ,因而降低合成物的电导率。为此,人们一方面努力去制备纯的NASICON相(以下称N相)的合成物,

本文于1986年2月15日收到。

\* NASICON一词有时泛指 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系统的化合物( $0 < x < 3$ )它是Na Superionic Conductor等词黑线部分的缩合。

另一方面则继续探索,以求合成出更优良的、骨架型结构的钠快离子导体<sup>[9-14]</sup>。

本文从改造离子通道入手,对 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-y}\text{Ti}_y\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系统化合物的合成条件及其相变关系进行一些探索,同时对合成出来的单纯相进行电导性和电导激活能等方面的研究。

## 实验部分

### 1. 试剂

$\text{Na}_3\text{PO}_4$ 按 Osterheld 和 Bahr 方法制得<sup>[15]</sup>;  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ 按文献<sup>[14,16]</sup>制备;  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 均为市售产品,纯度达99.9%以上。

### 2. 合成反应

反应原料先行烘干,按所需原料的摩尔比称准至0.1mg。由于 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 吸水性强,故须首先尽快称量。称好的原料充分研细混匀后移入铂器皿,在1173K—1473K高温下反应数小时至20小时,个别样品达40多小时。高温反应前后均进行称量以了解失重情况。

### 3. X射线分析

使用中国科学院福建物质结构研究所的D/Max-YA带有计算机控制的X射线衍射仪。以 $\text{CuK}\alpha$ 射线( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ),对每分合成物进行粉晶X射线分析。

### 4. 电导性的测定

采用交流阻抗技术测定烧结的圆形片样。以 $100 \text{ kg/cm}^2$ 的压强把粉样压成直径为13mm、厚度为1.0—2.5mm的圆片,经高温烧结后用银浆均匀涂片样两面,再经烘干、灼烧,就会复盖上一层白色银膜。用自制银电极压紧片样两面,组成被测体系。采用XD22型低频信号发生器和NP2011晶体管毫伏表组成交流伏安法测定装置<sup>[17,18]</sup>信号频率范围为1kHz—200kHz。

## 结果与讨论

### 1. 相变情况

对 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-y}\text{Ti}_y\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系统中 $x = 1$ ,  $y = 0 - 2.0$ 的一系列合成物进行了X射线分析,发现它们的相变化如下: $y = 0 - 0.3$ 生成R3C结构的固溶体NASICON相和少量杂质相 $\text{ZrO}_2$ 。这与文献的报导完全一致<sup>[4,5,7,8]</sup>。 $y = 0.4 - 0.9$ 得到的是N相和211相(相当于起始成为 $\text{Na}_{2.0}\text{Zr}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{Si}_{1.0}\text{P}_{2.0}\text{O}_{12.0}$ 的合成物)。 $y = 1.0$ 时得到211单纯相。此后在 $y$ 增至1.9时都只能得到211相和202相(相当于起始组成为 $\text{Na}_{2.0}\text{Ti}_{2.0}\text{Si}_{1.0}\text{P}_{2.0}\text{O}_{12.0}$ 的合成物)。 $y = 2.0$ 得到单纯的202相。经不同人员制备多分的211相和202相的样品,它们的X射线衍射图谱的重复性很好。对应的X射线衍射数据列于表1和表2。

$\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-y}\text{Ti}_y\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系统合成物的相变情况表明:以适量的(本系列为 $y > 0.3$ ) $\text{TiO}_2$ 替代 $\text{ZrO}_2$ 作为反应原料,可使合成物不含作为杂质存在的 $\text{ZrO}_2$ 相。这一方面是由于 $\text{ZrO}_2$ 用量减少,另一方面也可能是更主要的原因,即 $\text{TiO}_2$ 参加反应,促进了本来难溶解于含有硅酸盐的化合物里<sup>[4]</sup>的 $\text{ZrO}_2$ 变得易于溶解了,因此也更易于参加反应。

### 2. 电导率测定的结果

测定了两个单纯相—211相和202相在不同温度下的电导率(从室温至669K),发现随着温度的升高它们的电导率都提高了。室温时211相的电导率 $\sigma_{RT}$ 为 $1.52 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , 202相

表1 211相X射线粉末衍射数据

Table 1 X-ray Powder Diffraction Data for Phase 211

$2\theta$	d	I/I <sub>0</sub>	$2\theta$	d	I/I <sub>0</sub>
11.247	7.860	8.70	39.168	2.297	8.47
13.811	6.406	30.60	41.146	2.192	10.14
18.050	4.909	7.13	42.543	2.122	11.32
19.321	4.591	76.31	43.946	2.058	6.02
19.950	4.446	79.71	44.563	2.031	18.34
21.596	4.111	31.22	45.453	1.998	14.83
23.163	3.837	84.17	46.345	1.957	10.31
24.013	3.703	6.52	47.476	1.913	25.81
27.327	3.260	51.73	50.965	1.790	21.07
27.964	3.188	51.06	54.752	1.674	21.07
30.036	2.972	5.07	56.527	1.626	10.03
30.969	2.884	100	57.944	1.590	9.31
33.082	2.705	9.03	59.429	1.553	12.26
34.996	2.561	36.51	60.386	1.531	13.04
35.953	2.496	9.31			

表2 202相X射线粉末衍射数据

Table 2 X-ray Powder Diffraction Data for Phase 202

$2\theta$	d	I/I <sub>0</sub>	$2\theta$	d	I/I <sub>0</sub>
11.346	7.787	15.88	39.188	2.296	8.14
14.470	6.112	21.28	41.172	2.190	1.97
16.290	5.437	1.57	42.908	2.105	2.39
18.069	4.905	2.82	44.487	2.034	4.89
20.275	4.375	15.27	46.684	1.944	6.91
20.842	4.258	12.53	47.459	1.914	2.13
21.668	4.098	100	50.200	1.816	25.56
23.198	3.831	6.86	52.463	1.742	1.73
24.208	3.673	27.95	53.413	1.713	3.11
25.693	3.464	2.53	54.300	1.687	2.18
27.398	3.252	22.98	57.316	1.605	7.05
28.025	3.181	2.77	58.834	1.568	2.05
29.246	3.051	38.00	60.700	1.524	3.03
29.980	2.978	2.71	62.284	1.489	2.47
31.549	2.828	5.42	63.253	1.468	4.79
32.395	2.761	45.13	65.000	1.433	1.60
33.100	2.704	5.80	65.663	1.420	1.84
34.864	2.571	4.07	68.193	1.374	1.86
36.610	2.452	4.07	69.081	1.358	2.79

的电导率 $\sigma_{RT}$ 为 $0.53 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ，623K时211相和202相的电导率则分别为 $1.21 \times 10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 和 $0.88 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。211相的电导率提高三个数量级，202相的电导率提高了二个数量级。在573K时211相和202相的电导率分别是 $6.07 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 和 $7.57 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ，而文献[3]报导不含Ti的 $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{Si}_1\text{P}_2\text{O}_{12}$ 的电导率 $\sigma_{573}$ 是 $5.28 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ （文献[3]没有其他温度的电导率数据）。这样无论是211相或202相的电导率都比不含钛的 $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{Si}_1\text{P}_2\text{O}_{12}$ 的电导率高。依序是 $\sigma_{211} > \sigma_{202} > \sigma_N$ （ $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{Si}_1\text{P}_2\text{O}_{12}$ 是Hong所研究的系统中 $x = 1$ 的合成物，相当于本文介绍的系统 $x = 1, y = 0$ 的合成物）。我们认为这是由于：（1）.如前所述，在合成NASICON相时总含有作为杂质存在的 $\text{ZrO}_2$ 相。 $\text{ZrO}_2$ 的存在阻碍了离子的传输，故电导率较低。而211相和202相均为单相，不存在那样的离子传输障碍，故电导率较高。（2）.211相（ $\text{Na}_{2.0}\text{Zr}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{Si}_{1.0}\text{P}_{2.0}\text{O}_{12.0}$ ）相当于NASICON相的合成物 $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{Si}_1\text{P}_2\text{O}_{12}$ 中 $\text{Zr}^{4+}$ 一半为 $\text{Ti}^{4+}$ 所取代；202相（ $\text{Na}_{2.0}\text{Ti}_{2.0}\text{Si}_{1.0}\text{P}_{2.0}\text{O}_{12.0}$ ）则相当于 $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{Si}_1\text{P}_2\text{O}_{12}$ 中的 $\text{Zr}^{4+}$ 完全为 $\text{Ti}^{4+}$ 所取代。 $\text{Ti}^{4+}$ 的半径（ $0.68 \text{ \AA}$ ）小于 $\text{Zr}^{4+}$ 的半径（ $0.80 \text{ \AA}$ ）<sup>[10]</sup>，具有更强的极化能力。极化的结果，使得刚性骨架结构内部具有更强的共价键性，因而更加坚固，同时也使得迁移的离子与离子通道间的静电引力减小，其结果是使离子更易于在通道传输，即提高了电导率。

从测得不同温度下电导率数据看，202相的电导率都小于211相。这可定性解释为：由于NASICON相的合成物中的 $\text{Zr}^{4+}$ 全部为 $\text{Ti}^{4+}$ 取代，引起作为离子通道的骨架收缩大于半取代的211相。相对于211相而言，可以认为202相的这种骨架收缩过甚，其结果是使传输离子 $\text{Na}^+$ 在通道上的运动受阻碍。这就是说202相的离子通道与传输离子的大小和迁移率的匹配程度不如211相，所以电导率低。

表3 211相、202相、N相的活化能数据  
Table 3 Activation Energy for Phase 211, Phase 202 and Phase N

	Ea(kJ/mole)
phase 211	31.87
phase 202	33.16
NASICON [20]	34.7
NASICON [4]	27—35

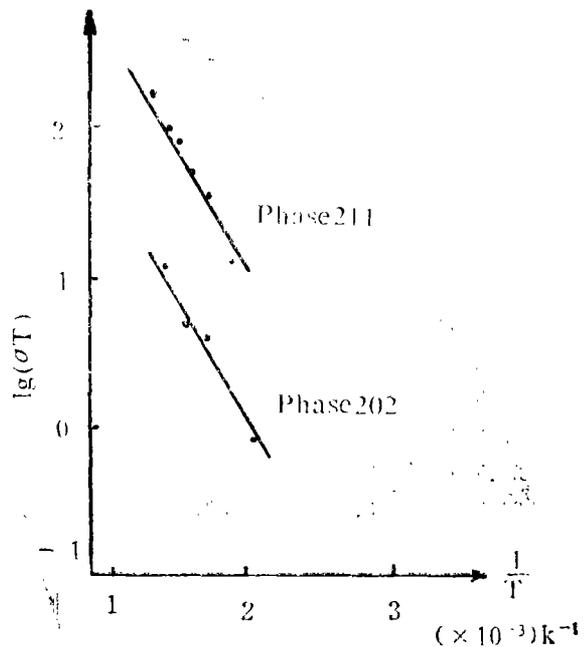


图 211相和202相 $\lg(\sigma T) - 1/T$ 图  
Figure Plot of  $\lg(\sigma T)$  as function of  $1/T$  for phase 211 and phase 202

### 3. 单纯相的电导激活能

电导激活能 $E_a$ 是表征快离子导体特性的一个重要的物理量。其表示式为:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\text{或 } \lg(\sigma T) = \lg\sigma_0 - \frac{E_a}{2.303RT}$$

式中 $\sigma$ 为电导率,  $\sigma_0$ 为常数,  $R$ 为气体常数,  $T$ 为绝对温度。从 $(\sigma T)$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图的直线斜率激活能 $E_a$ (见图), 有关单纯相的电导激活能 $E_a$ 值列于表3。

一般认为好的快离子导体, 其激活能应小于50kJ/mole, 从表3可以看出, 211相和202相的合成物均属好的快离子导体。

## 结 语

通过对骨架结构的NASICON型快离子导体 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-y}\text{Ti}_y\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系统的初步研究, 发现以等价态的、半径较小的 $\text{Ti}^{4+}$ 替代 $\text{Zr}^{4+}$ , 可在稍低的高温下合成出更稳定的骨架结构的快离子导体, 使它的离子通道与传输离子的大小及迁移率更为匹配, 从而提高电导率。

致谢 样品的X射线衍射实验得到中国科学院福建物质结构研究所X射线衍射小组同志大力支持和帮助, 在此谨致衷心的感谢。

样品的电导率测定得到福州大学无线电系郑喜乐老师的热忱帮助, 在此谨致衷心的感谢。

## 参 考 文 献

- [1] Yao, Y.F. and Kummer, J.T., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 2453 (1967).
- [2] Hong, H.Y-P., *Mat. Res. Bull.*, 11[2], 173 (1976).
- [3] Goodenough, J.B., Hong, H.Y-P. and Kafalas, J.A., *Mat. Res. Bull.*, 11, 203 (1976).
- [4] Aplen, U.Von, Bell, M.F. and Hofer, H.F., *Solid State Ionics*, 314, 215-218 (1981).
- [5] Clearfield, A., Subramanian, M.A., Wang, W., Jerus, P., *Solid State Ionics*, 9&10, 859-902 (1983).
- [6] Susman, S., Delbecq, C.J. and Brun, T.O., *Solid State Ionics*, 9&10, 839-844 (1983).
- [7] Alpen, U.Von, Bell, M.F. and Wicksiha, W., *Mat. Res. Bull.*, 14, 1317-1322 (1978).
- [8] Boilit, J.P., Salanie, J.P., Desplanahes, G. and Potier, D.Le, *Mat. Res. Bull.*, 14, 1469-1477 (1979).
- [9] Barj, M., Perthuis, H., Colomban, Ph., *Solid State Ionics*, 11, 157-177(1983).
- [10] Engell, John, Mortensen, Svend, and Meller, Lone, *Solid State Ionics*, 9&10, 877-884 (1983).
- [11] Perthuis, H. and Colomban, Ph., *Mat. Res. Bull.*, 19, 621-631 (1984).
- [12] 林祖纛、俞慧君, 硅酸盐学报, 9, 439(1981).

- [13] 林祖纛、李世椿、田顺宝、俞慧君, 中国科学, **A**, 331 (1984)。
- [14] Clearfield, A., Guerra, R., Oskarsson, A., Subramanian, M.A. and Wang, W., *Mat. Res. Bull.*, **18**, 1561-1567 (1983).
- [15] Osterhald, R.K., Bahr, E.W., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2539 (1970).
- [16] Clearfield, A., Puax, W.L., Medina, A.S., Smith, G.D. and Thomas, J.R., *J. Phys. Chem.*, **73**, 2324 (1969).
- [17] Hagenmuller, H., *Solid Electrolytes*, Academic Press, N.Y., P. 145 (1978)
- [18] 李香庭、余柏钦, 物理, **9** [1], 1-5 (1980)。
- [19] Sanderson, R.T., *Chemical Periodicity*, Reiheld Publishing Co. N.Y., P.42(1961)
- [20] Bayard, M.L. and Barna, G.G., *J. Electroanal. Chem.*, **91**, 201 (1978).

## STUDY ON FAST ION CONDUCTOR

### $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-y}\text{Ti}_y\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ SYSTEM(I)

Wang Wenji Wang Shengban Liu Yibo Lu Zonglan

(Department of Chemistry, Fuzhou University)

NASICON type fast ion conductors of  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-y}\text{Ti}_y\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  were synthesized and formed mixtures of  $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-ZrP}_2\text{O}_7\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  in platinum vessel at temperature of 1173K - 1473K for several hours to 20 hours(40 hours for a few of samples). A single pure phase (labelled phase 211) was found in the  $x=1.0, y=1.0$ . A second pure phase (labelled phase 202) was found with  $x=1.0, y=2.0$ . The conductivities and activation energies of both phase 211 and phase 202 were measured.

At room temperature, the conductivities of phase 211 and phase 202 are  $1.52 \times 10^{-4}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  and  $0.53 \times 10^{-4}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . At 623K, the conductivities of both phase 211 and phase 202 are  $1.21 \times 10^{-4}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  and  $0.88 \times 10^{-2}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . The activation energies of both phase 211 and phase 202 are 31.87kJ/mole and 33.16kJ/mole at temperature range 523K~773K.

**Keywords** NASICON fast ion conductor