

低温和低压下水热合成 $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$

岳 勇*

(中科院武汉物理所, 波谱与原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430071)

庞文琴 徐跃华

(吉林大学化学系, 长春 130023)

以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为原料, 在 250°C 约 100bar 的条件下, 水热晶化合成出 $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$, 并生长相应的单晶。讨论了水热反应及其条件。产物借助于 XRD, Raman, ^{29}Si MAS NMR 以及阻抗谱技术进行了研究。结果表明产物具有与其他方法制备的 $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ 相同的性质。

关键词: 水热合成 离子导体 硅酸盐

$\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ 是 Nasicon 系统 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 < x < 3$) 中的一个末端成员, 在其结构中 SiO_4 四面体完全取代了 PO_4 四面体, 并与 ZrO_6 八面体共角形成三维骨架结构。该化合物作为典型的骨架结构型快离子导体已进行了广泛的研究, 并通过不同的途径进行了制备。Gcnct 等⁽¹⁾ 报道了在 $300\text{--}450^\circ\text{C}$; 压力为 400bar 的水热条件下, 从 $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{ZrO}_2\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{H}_2\text{O}$ 体系中制备了 $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$, Alyamovskaya 等⁽²⁾ 也报道了在 $300\text{--}370^\circ\text{C}$ 的水热条件下, 制备 $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ 。在这些制备过程中, 反应所用的原料多数为化学惰性的, 如: ZrSiO_4 , ZrO_2 , SiO_2 和 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{SiO}_5$ 等, 这些原料只有在高浓度 NaOH 以及高温高压水热条件下才能溶解并进行反应, 因此需要高的反应温度与压力, 这对反应釜的要求较高, 操作也很复杂。

我们在合成 $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ 的实验中, 选用了反应活性高, 且易溶解的反应物, 因而降低了水热晶化温度和压力。一般反应釜就能进行实验, 简化了实验操作, 而且能获得结晶度好, 物相纯的产物。

实 验 部 分

水热晶化反应在聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中进行。所用的反应物为 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{AR})$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{A.R.})$ 以及一定浓度的 NaOH 溶液。首先将固体反应物按一定配比在反应釜中混合, 然后加入适量的 NaOH 溶液。密封反应釜, 并置于 250°C 烘箱内静止加

本文于1992年2月25日收到。

国家自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人。

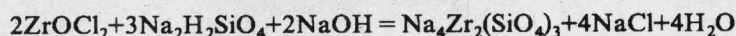
热 5~7 天。反应完成后,产物经过滤,洗涤,并在空气中干燥。

样品的 X-ray 粉末衍射谱,在 Rigaku D/MAX-III A 型衍射仪上记录,用 $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 辐射。

电导测试在 ZL5 型精密电桥上进行,测试频率范围 $100\text{kHz} \sim 0.012\text{kHz}$ 。样品在模具中以 3T/cm^2 的压力,压制成直径 10mm ,厚度 $2 \sim 3\text{mm}$ 的园片,精制石墨粉压在园片的两面作为表面电极,测试电极银电极。

结 果 与 讨 论

我们对体系中进行的水热反应进行了考察,发现水热体系中进行的化学反应可能为:



晶化反应中, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 的比值,以及体系中 NaOH 浓度,对产物的生成具有重要的影响。最合适的配比为: $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2(\text{mol}) = 1:1.6 \sim 2$; NaOH 浓度为 $20\text{wt}\%$ 。

为了生长大的晶体,采用长柱型反应釜,以增加反应体系中的温度梯度。实验获得的大晶体形貌照片在图 1 中给出,它们表现为立方晶体。

图 1 $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ 晶体扫描电镜照片

Fig.1 SEM photographs of $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ crystals

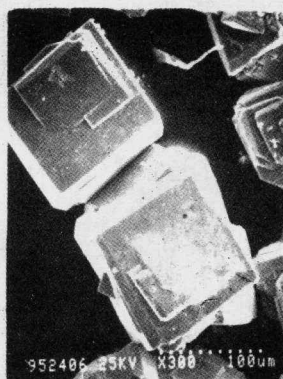


图 2 是产物的 XRD 谱图,它与文献报道的是完全相同的^[3]。产物具有较好的结晶度,没有其他杂晶相存在。采用最小二乘法计算其晶胞参数,结果为: $a = 9.183 \text{ \AA}$, $c = 22.227 \text{ \AA}$, $V = 1623 \text{ \AA}^3$ 。

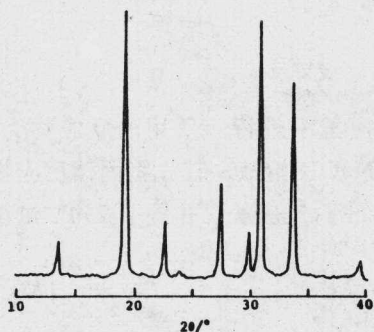


图 2 产物 XRD 谱图

Fig.2 XRD pattern of the products

产物的红外光谱,在 $1000 \sim 850\text{cm}^{-1}$ 间有一个强的吸收谱带,而在 $600 \sim 500\text{cm}^{-1}$ 有中强

的吸收谱带, 这两组谱带分别归属于 SiO_4 的伸缩与弯曲振动⁽⁴⁾。另外在 1645cm^{-1} 和 3450cm^{-1} 附近有弱的吸收, 则分别为样品中少量的羟基和水的振动吸收。

产物的 Raman 光谱与文献报道的是完全相同的, 在 918cm^{-1} 处有三硅酸根的强 Raman 特征吸收⁽⁵⁾。

水热晶化产物 $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ 的 ^{29}Si MAS NMR 谱, 仅有一条共振线。表明在其晶体结构中仅有一种状态的 Si 存在, 这是与 $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ 晶体结构($R\bar{3}c$)中 Si 仅有一种结晶学等价位置相符的。其化学位移为 -86.5ppm , 与文献报道一致⁽⁶⁾。这一结果表明我们合成的产物是纯的物相, 没有其他的聚合态硅酸根存在。

图 3 是产物 $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ 在 25°C 和 300°C 时的导纳谱, 它表明产物具有典型的离子导电性质。在 25°C 和 300°C 的离子电导率分别为 $\sigma_{25^\circ\text{C}} = 2.3 \times 10^{-5}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\sigma_{300^\circ\text{C}} = 1.5 \times 10^{-4}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, 并与文献报道相符⁽⁷⁾。

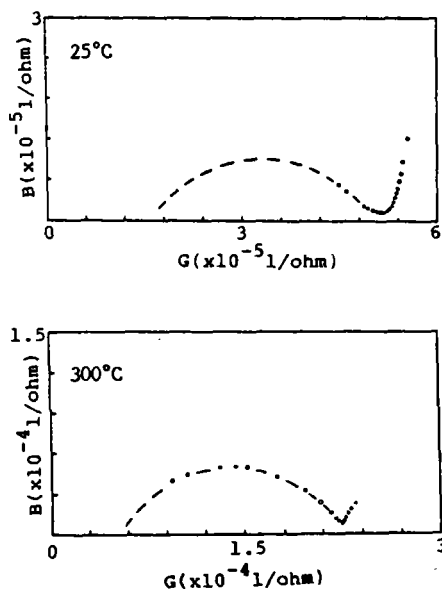


图3 $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ 的导纳谱

Fig.3 Complex admittance plots of $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$

结 论

通过选择高活性的反应物, 能在较低的温度和压力下, 水热晶化合成 $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ 化合物以及生长相应的晶体。产物的结构, 性能与其他方法制备的 $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ 完全相同。这一方法为 $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ 化合物的合成开辟了一条新的途径。

参 考 文 献

- [1] Genet, F., Barj, M., *Solid State Ionics*, (9,10), 891(1983).
[2] Alyamovskaya, K.V., Chuklantsev, V.G., *Izvestia Akad, Nauk USSR, Inorganic Materials*, 8, 1437(1970).
[3] Kohler, H. et al., *Mat. Res. Bull.*, 18, 589(1983).
[4] Launer, P.J., *Amer. Min.*, 37, 764(1952).
[5] Barj, M. et al., Proceeding 8th International Conference on Raman Spectroscopy, p.461,(1982).
[6] Barth, S., Feltz, A., *Solid State Ionics*, 26, 189(1988).
[7] Tran, D. et al., *J. Solid State Chem.*, 39, 219(1981).

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ UNDER LOWER TEMPERATURE AND PRESSURE HYDROTHERMAL CONDITIONS

Yue Yong

(Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics,
The Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071)

Pang Wenqin Xu Yaohua

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

$\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ was synthesized by hydrothermal crystallization from $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and NaOH reactants at 250°C and 100bar pressure, and corresponding single crystal was grown. The products were investigated by means of XRD, Raman, ^{29}Si MAS NMR and complex impedance technique. The results show that the properties of the products are similar to those of $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ prepared by other methods.

Keywords: hydrothermal synthesis ionic conductors silicate