

$\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ 系列化合物的水热晶化研究

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)

周凤岐

庞文琴

(吉林大学化学系, 长春 130023)

吕景才

(大连水产学院, 大连 116023)

采用水热晶化反应, 制备出传统需要高温固相反应合成的掺杂 NASICON 化合物 $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1$), 并应用 XRD、IR 方法对产物的晶体结构进行了研究, 表明水热晶化产物是纯的物相并具有与 $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 相同的结构。固体 ^{31}P NMR 研究证实 Nb^{5+} 部分取代了 Zr^{4+} 所在位置, 参与骨架的组成, 并统计分布于结构中。水热晶化产物与固相反应产物具有相同的离子电导性能。

关键词: 水热晶化 离子导体 磷酸盐

前 言

$\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1$) 固溶体化合物, 是 NASICON (Na Super Ionic Conductor) 结构型快离子导体材料家族中的一员^[1]。它保持了典型 NASICON 化合物 $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 的结构特征, 但在由 ZrO_6 八面体与 PO_4 四面体共角构成的三维骨架结构中, 部分由 NbO_6 替代 ZrO_6 , 并相应减少位于骨架结构间隙中的 Na^+ 。这个系列固溶体的制备旨在改变骨架原子的组成, 从而研究其离子电导的变化以及化合物的结晶学规律。NASICON 化合物的制备, 传统采用高温固相反应的方法。M. Nagai 等^[2]曾报道了以 Na_2CO_3 , Nb_2O_5 , ZrO_2 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料, 在 1300°C 温度进行合成, 制备出 $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1$) 固溶体化合物。但是高温固相反应的条件比较苛刻, 而且高温条件下, 磷酸盐容易发生聚合形成杂晶相, 同时固相反应不易进行完全。

作者曾系统研究了在水热体系中晶化制备纯磷酸盐和纯硅酸盐 NASICON 型化合物^[3,4]。证明这一方法对于制备磷硅酸盐 NASICON 化合物是方便和有效的。它反应条件温和, 水热条件下, 固体反应物能较好地溶解, 因而反应容易进行完全, 产物物相容易控制。为了进一步探索水热晶化反应在制备掺杂固溶体系列化合物的可能性, 对 $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1$) 系列化合物的水热合成进行了研究, 并对水热晶化产物的晶体结构和性能进行了测试, 在此报告研究的结果。

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, 所用反应物为 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (AR), Nb_2O_5 (AR), $85\%\text{H}_3\text{PO}_4$, 以及一定浓度的 NaOH 溶液。将反应物按一定配比在

反应釜中混合,密封反应釜并置于 250℃ 烘箱内加热 5 天。为保证反应釜内的压力,反应釜体积填充度为 60%。反应完成后,产物经过滤,洗涤,并干燥。

产物用 XRD($\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1.5418\text{\AA}$)和 IR(KBr 压片)方法鉴定其物相组成与晶体结构。晶胞参数采用最小二乘法计算。固体魔角旋转(MAS)核磁共振(NMR)测试样品 ^{31}P NMR 谱,共振频率为 80.96MHz,样品转速为 3.5–4kHz, 90° 脉宽 $10\mu\text{s}$,重复延迟 10s,化学位移相对于 85% H_3PO_4 。

粉末样品经压片后,在 ZL5 型精密 LRC 电桥上测量其电导值,测试频率范围 100kHz–0.012kHz。

结果与讨论

实验中考察了各种晶化反应条件对产物生成的影响, $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1$) 系列化合物的水热晶化条件与 $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 是基本相同的^[5]。主要的差异在于反应物配比 $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 较小;反应体系酸度较高,这是因为即使在水热条件下,反应物 Nb_2O_5 也是难溶的,增加反应体系的酸度有助于 Nb_2O_5 的溶解并提高其反应活性。随着 Nb_2O_5 加入量增加, H_3PO_4 的含量也相应增加,以保证 Nb_2O_5 能反应完全,但 H_3PO_4 含量太高则可能产生 $\alpha\text{-Zr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ($\alpha\text{-ZrP}$) 相。在合适的配比范围内,可以获得类似 NZP 的纯物相,它们的 XRD 谱是与 $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ (NZP) 相同的,但随 Nb_2O_5 的加入量不同,其衍射峰位置与强度发生变化,这表明 Nb^{5+} 取代 Zr^{4+} 以后,产物的骨架结构类型没有变化,只是结构参数改变。不同组成(x)取代产物的晶胞参数(表 1)测定表明,随 Nb 取代量的增加,产物的晶胞常数与晶胞体积相应减少,这是因为 Nb^{5+} (0.064nm) 的半径比 Zr^{4+} (0.072nm) 小, NbO_6 部分替代 ZrO_6 构成骨架时,致使晶胞常数和晶胞体积减小。

表 1 $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ 化合物晶胞常数

Table 1 Lattice Parameters of $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ Compounds

composition(x)	a(nm)	b(nm)	V(nm ³)
0.1	0.8806	2.2727	1.526
0.3	0.8786	2.2709	1.518
0.5	0.8752	2.2596	1.498
0.7	0.8748	2.2584	1.496

XRD 的结果还表明,固体反应物 ZrOCl_2 和 Nb_2O_5 完全参加了晶化反应,因为在 XRD 谱中没有 ZrO_2 和 Nb_2O_5 衍射峰出现。

不同组成(x)化合物的红外光谱反映了取代产物随组成改变晶体结构的变化(图 1)。取代产物的主要 IR 谱带仍然是 PO_4 四面体的伸缩振动吸收。随着 Nb 的含量增加,吸收谱带发生变化,主要表现在 1010cm^{-1} 吸收的减小,并发生分裂,而 900cm^{-1} 的吸收逐渐增强。Nagai 等^[22] 将这一变化归结为,由于 Nb^{5+} 部分取代 Zr^{4+} , 并且 Na^+ 含量减少,产物的晶体结构中形成了多种不同键强的 PO_4 四面体,从而造成 IR 吸收谱带的相应变化。IR 谱也证明水热晶化产物中没有其他聚合态磷酸盐存在。

为了进一步考察掺杂的 Nb^{5+} 在晶体结构中的分布及其对结构的影响,应用 ^{31}P 固体 NMR

技术,并以 P 原子作为结构探针,对不同组成的样品进行了研究。图 2 是几个典型组成样品的 ³¹P MAS NMR 谱。可以看到 Nb 含量少时($x=0.1$),产物的主要共振线的化学位移为-24.1 ppm,这与 NZP 中 ³¹P 化学位移是一致的⁽⁶⁾,另外在-27.7ppm 有一个小的共振峰。随着 Nb 含量增加,这条共振峰相对强度不断增加,而其相对位置不随组成变化。

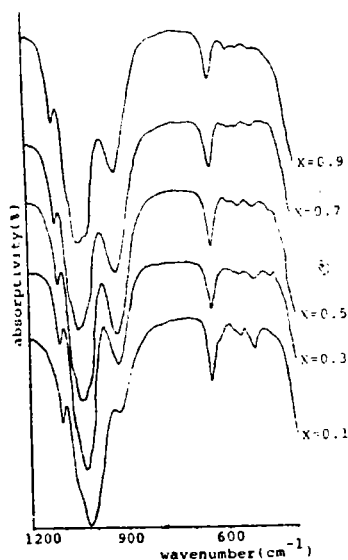


图 1 不同组成化合物的 IR 谱

Fig.1 IR spectra of the compounds with various compositions

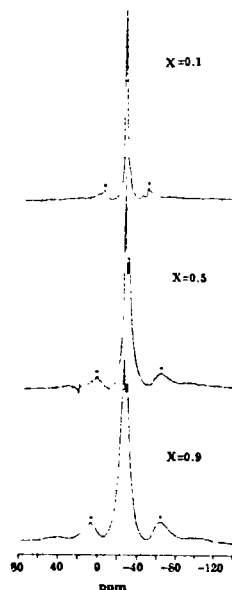


图 2 不同组成化合物的 ³¹P MAS NMR 谱

Fig.2 ³¹P MAS NMR spectra of the compounds with various compositions

* rotation sideband

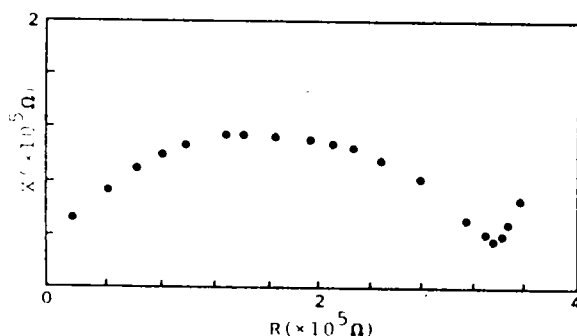
正如所知道的,在 NZP 结构中,P 原子的第二配位层为 Zr,每个 P 原子通过氧桥与四个 Zr 相连,因此所有的 P 原子是结晶学等价的,P 原子仅有一种化学环境 Q° (4Zr),所以其 ³¹P NMR 谱表现为一条共振线。然而在 Na_{1-x}Zr_{2-x}Nb_xP₃O₁₂ ($0 < x < 1$) 化合物中,由于 Nb⁵⁺ 部分取代 Zr⁴⁺,Nb⁵⁺ 参入 P 原子第二配位层的构成,因而结构中部分 P 原子化学环境发生变化。又由于在这个体系中, $x < 1$,Nb⁵⁺ 仅部分取代 Zr⁴⁺,不可能超过 Zr 含量的一半,因此,结构中 P 原子的第二配位层化学环境仅可能有 Q° (4Zr), Q° (3Zr;1Nb) 两种,相应出现 -24.1 和 -27.7ppm 两条共振谱线。随着 Nb 取代量的增加,结构中 Q° (3Zr;1Nb) 数量增多,所以 -27.7ppm 共振峰强度逐渐增强。³¹P NMR 结果证明 Nb⁵⁺ 取代 Zr⁴⁺ 参入结构的组成,并统计分布于结构中。

水热晶化产物的电导研究表明,其电导性能与固相反应制备的产物相同。表 2 给出部分样品的室温离子电导值。

图 3 是典型样品的阻抗谱。样品具有典型的离子电导特征,其电导值随组成(x)增加相应增大,但到 $x=0.9$ 时,电导值下降。其原因可能是 Nb⁵⁺ 取代 Zr⁴⁺ 后,骨架电负性改变。在 Nb 含量低时,Na⁺ 的相对减少,使可供离子迁移的空位增加,Na⁺ 运动更容易,电导增加,Nb 取代量高时,由于传导离子数目太少,电导值相对减小。

表 2 $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ 化合物离子电导率Table 2 Ionic Conductivity of $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ Compounds

composition(x)	$\sigma_{25^\circ\text{C}} (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$
0.1	7.1×10^{-6}
0.3	8.7×10^{-6}
0.5	1.2×10^{-5}
0.9	4.1×10^{-6}

图 3 $x=0.5$ 样品在 25°C 复阻抗谱Fig.3 Complex impedance plot of the compound with $x=0.5$ composition at 25°C

结 论

采用水热晶化方法,成功地在较温和条件下合成出 $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ NASICON 型系列快离子导体化合物。产物的结构研究表明,水热晶化产物具有 NASICON 型晶体结构和较纯的物相。IR 和 ^{31}P NMR 结果证明,在水热条件下, Nb_2O_5 能参入晶化反应,部分替代 Zr^{4+} 构成化合物骨架,并统计分布于晶体结构中,而且水热晶化产物与高温固相反应产物具有相同的离子电导性能。

这一研究结果表明,水热晶化反应不仅能制备纯磷酸和纯硅酸相 NASICON 化合物,同样可以进行同晶置换的掺杂化合物的合成,为这类化合物的合成制备以及新型化合物的探索研究提供了新的途径。

参 考 文 献

- [1] Hong, H.Y.-P., *Mat. Res. Bull.*, **11**, 173(1976).
- [2] Nagai, M. et al, *Solid State Ionics*, (3,4), 227(1981).
- [3] Yue Yong et al, *Mat. Res. Bull.*, **25**, 841(1990).
- [4] 岳勇等, *无机化学学报*, **9**, 221(1993).
- [5] 岳勇等, *高等学校化学学报*, **12**, 585(1992).
- [6] Clayden, N.J., *Solid State Ionics*, **24**, 117(1987).
- [7] Shannon, R.D. et al, *Acta Cryst.*, **B25**, 925(1969).

HYDROTHERMAL CRYSTALLIZATION OF Na_{1-x}Zr_{2-x}Nb_xP₃O₁₂ SERIES COMPOUNDS

Yue Yong

(*Wuhan Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071*)

Zhou Fengqi

Pang Wenqin

(*Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023*)

Lu Jingcai

(*Dalian Fisheries College, Dalian 116023*)

The doped NASICON compounds, Na_{1-x}Zr_{2-x}Nb_xP₃O₁₂ (0 < x < 1), were prepared by using hydrothermal crystallizing process. These compounds were synthesized previously by the traditional solid-state reaction. The crystal structures of the hydrothermally crystalline products were identified by means of XRD and IR spectroscopy. The results shown that the product is a single phase and its structures are similar to that of NaZr₂P₃O₁₂. The studies of solid state ³¹P NMR proved that Nb⁵⁺ ions were partly substituted for Zr⁴⁺ ions in the crystal structure and participated in the form of the framework and distributed randomly in the crystalline framework. The compounds have the same ionic conductivity properties as the products prepared by solid-state reaction.

Keywords:

hydrothermal crystallization

ionic conductor

phosphate