

$\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{SiO}_4$ 水基溶胶-凝胶法合成及其离子导电性

宋秀芹* 陈汝芬 马建峰

(河北师范大学化学系, 石家庄 050016)

用水基溶胶凝胶法制备了锂离子导体 $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{SiO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$)。实验中对干凝胶的热稳定性进行了 TGA-DTG 分析。XRD 谱结果表明形成了与 Li_2SiO_4 结构相关的固溶体 $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{SiO}_4$ 。TEM 结果则显示晶粒尺寸为 50nm 左右, 并应用交流阻抗谱技术进行了样品烧结体的电性能测试。

关键词: 正硅酸锂锌固溶体 离子导电性 水基溶胶-凝胶法

分类号: O611.4

Li_4SiO_4 的结构中具有开放的三维通道, 作为锂离子导体基质一直为人们所关注^[1~6]。West 等人^[7]发现在 $\text{Li}_2\text{SiO}_4\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 二元体系存在着较大范围的富锂区固溶体 $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{SiO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$)。在该固溶体中存在有可能利于 Li^+ 离子迁移的、由 SiO_4 和 ZnO_4 四面体共顶相连接构成的网状结构, 但对其中锂离子的传导性能的研究还未见报道。另外, 文献中用以合成样品的固相法所需温度较高, 而溶胶-凝胶法具有工艺简单、步骤可控、产物组成单一及粒度均匀等优点, 是制备功能陶瓷超细粉体的重要方法。但常用的溶胶凝胶法所选用的液体源都是纯有机物, 现已有人在原方法的基础上进行改进, 尝试配制水基液体源溶液^[8]。然而对 $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{SiO}_4$ 系列, 其有关工作还鲜有报道。本工作用水基溶胶凝胶法制备了超细 $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{SiO}_4$ 粉末, 并对其烧结体的电性质进行了研究。

1 实 验

1.1 样品制备

$\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{SiO}_4$ 水基液体源以 Li_2CO_3 (分析纯)、 ZnO (分析纯)、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (化学纯) 和硝酸 (分析纯) 以及蒸馏水共同配制而成。具体过程如下页框图。将该水基液体源分为 A 和 B 两份。A 样品在 80℃ 回流使其水解缩聚, 然后于 70℃ 缓慢蒸发溶剂, 逐渐由溶液→溶胶, 最终形成凝胶。然后在 120℃ 干燥, 得到干凝胶。将干凝胶在一定温度下进行一定时间的高温处理得到组成为 $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{SiO}_4$ 超细粉。最后压片烧结。B 样品加入适量的聚乙二醇 600 和聚乙二醇 6000, 然后按上述过程进行操作。

1.2 物相与性质表征

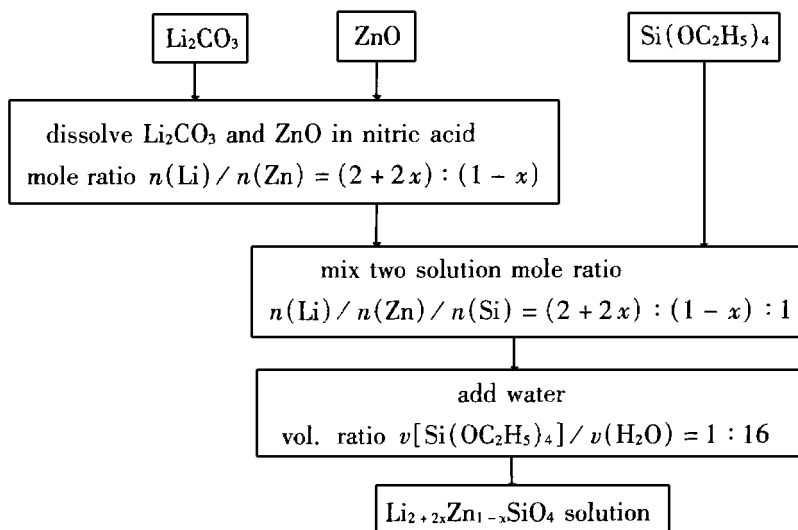
$\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{SiO}_4$ 干凝胶的热稳定性用 DTA-1700 和 TGA7 热分析系统测定。空气气氛, 升温速度为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。产物的物相结构用日本理学 D/max-RA 型 X 射线衍射仪测定, 测定条件为铜靶 ($\text{CuK}\alpha$ 辐射, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 管电流为 70mA, 管电压为 40kV。用 H-600 透射电子显微镜观察粒子形貌和测定粒径。离子电导率测定采用交流阻抗技术。将粉末烧结体用 SiC 纸进

收稿日期: 1999-04-01。收修改稿日期: 1999-06-30。

河北省自然科学基金资助项目 (No. 296169)。

* 通讯联系人。

第一作者: 宋秀芹, 女, 42 岁, 副教授; 研究方向: 无机合成及无机非金属功能材料。



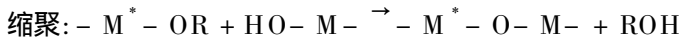
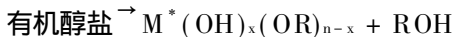
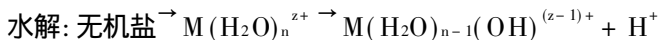
行抛光, 放在不锈钢模具中组装成(−) 不锈钢 | $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{SiO}_4$ | 不锈钢(+) 双阻塞电极电池, 然后在美国 EG & G PARC M 273 恒电位/ 恒电流仪及 M 5208 锁相放大器(均由微机控制并使用 M 388 阻抗实验软件) 上进行, 测量频率范围为 0.5 Hz ~ 36 kHz, 测量温度为 18 °C, 使用 Boukamp 的等效电路分析软件^[9] 进行数据处理。

2 结果与讨论

2.1 溶胶及凝胶的形成

用溶胶- 凝胶法合成样品时, 形成高质量的溶胶及凝胶是合成超细粒子的关键步骤。实验表明, 溶液所处的环境温度、溶液的浓度和 pH 值是影响溶胶形成的主要因素。

水基溶胶凝胶法中溶胶及凝胶的形成过程可简单概括为:



缩聚以后的产物是各种尺寸和结构的胶体粒子。在此水解- 缩聚反应过程中, 如果水解缩聚反应的速率控制得当就能形成含有金属- 氧- 金属键网络结构的透明凝胶。如果反应速率太快,

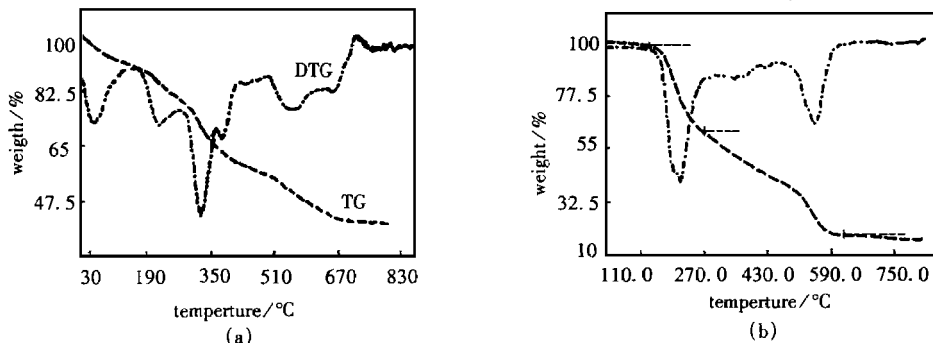


图 1 (a) $x = 0$ 和 (b) $x = 0.5$ 干凝胶的 TG-DTG 图谱

Fig. 1 TG-DTG curves of the gel (a) $x = 0$ and (b) $x = 0.5$

则会由于形成金属氧化物水合物而产生沉淀,影响凝胶的质量;速率太慢则会使反应周期加长。实验中发现,当控制环境温度在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右、溶液中正硅酸乙酯与水的体积比为 1: 16、溶液的 pH 值在 2~ 3 时,即能够在较短时间内得到均匀透明的溶胶。XRD 和 TEM 分析结果也证明由此得到的凝胶经高温处理可获得高结晶度的超细粉末。

2.2 凝胶的热稳定性

为了确定干凝胶热处理工艺条件,有必要事先对其进行热分析。图 1(a) 和(b) 分别表示 $x = 0$ 和 $x = 0.5$ 时固溶体干凝胶的 TG-DTG 分析图谱。从图中可以看出, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 前后存在着由于残余水份及有机溶剂的挥发所引起的失重现象。 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后随着温度的升高,其失重过程大体上可分为两部分: 前一部分对应于硝酸盐的分解、有机基团的分解燃烧及 SiO_2 的生成,实验中这一温度区间可观察到有一定的 NO_2 产生, 后一部分的质量损失对应于水解聚合物的分解以及氧化物 Li_2O 、 ZnO 的生成。当锂取代锌的量不同时,各个变化的温度或温度范围是有差别的,富锂的组成所需温度相对较低。此后样品在加热到 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的过程中,没有其它明显的质量损失现象出现。这一结果说明对于本体系而言除了在不同的温度下对干凝胶进行预热处理以外,还可由此初步确定最适宜的焙烧温度,焙烧温度过高有可能导致粉末颗粒长大,影响粉末的烧结性能。

2.3 物相结构

为了确定固溶体产物相的生成温度,在参考上述热分析结果的基础上,用 X- 射线衍射仪对不同热处理温度的样品进行跟踪检测。结果如图 2 所示。图中(a)、(b) 和(c) 分别为经 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理一定时间、 $x = 0$ 时 B 样品的 XRD 图谱。由图可以看出,在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$

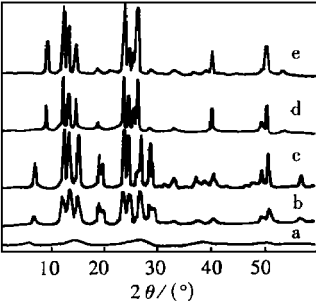


图 2 不同组成和温度下的样品的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD pattern of samples with different component and at different temperature

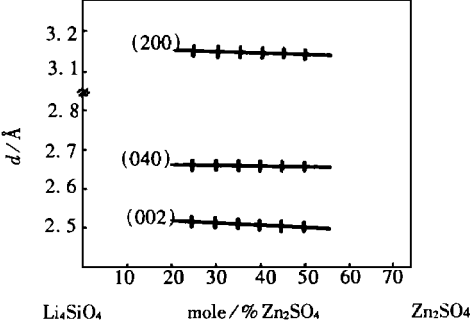


图 3 固溶体晶胞尺寸的变化
Fig. 3 Variation in the a, b and c unit cell dimensions of the lithium zinc silicates

时还观察不到完整的晶相存在,在 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时已有产物相存在,但直到 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 才有晶化完全的物相。说明 $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{SiO}_4$ 固溶体的生成温度应为 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。图中(d) 和(e) 分别为经 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧一定时间、组成为 $x = 0.5$ 时固溶体粉末 A 样品和 B 样品的 XRD 衍射图谱。此 XRD 结果可以说明: 第一,当 $x = 0$ 时,得到的是与低温 Li_3PO_4 结构相关的 $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ 相; 当 $x = 0.5$ 时得到的样品为与高温 Li_3PO_4 相关的 $\text{Li}_3\text{Zn}_{0.5}\text{SiO}_4$ 晶相^[7], $x = 0.1\sim 0.4$ 样品的图谱介于二者之间。第二,是否加入聚乙二醇对产物的物相结构没有影响,但 B 样品由于颗粒细小而使峰宽稍有增大。第三,用水基溶胶-凝胶法合成 $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{SiO}_4$ 相时,纯相的生成温度($900\text{ }^{\circ}\text{C}$) 比用传统的固相合成方法所需要的温度($1280\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[7] 低。另外,由图 2 中的(c) 和(e) 还可以看出,在

$\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{SiO}_4$ 固溶体中, 从 $x = 0$ 到 $x = 0.5$ 除了个别的峰值有较大的位移以外, 多数衍射峰的位置变化很小, 为了更好地说明问题, 图 3 给出了随取代量的不同, 样品的 (200)、(040) 和 (002) 晶面衍射峰的 d 值变化情况。由此可以看出, 随锂离子对锌离子的取代, 三个轴向的晶胞尺寸均稍有增大, 故晶胞体积也应有所增大。

2.4 粒径和形貌

经 900°C 焙烧 5h 的组成为 $x = 0.5$ 时固溶体的样品 A 和 B 的 TEM 分析结果如图 4(a) 和

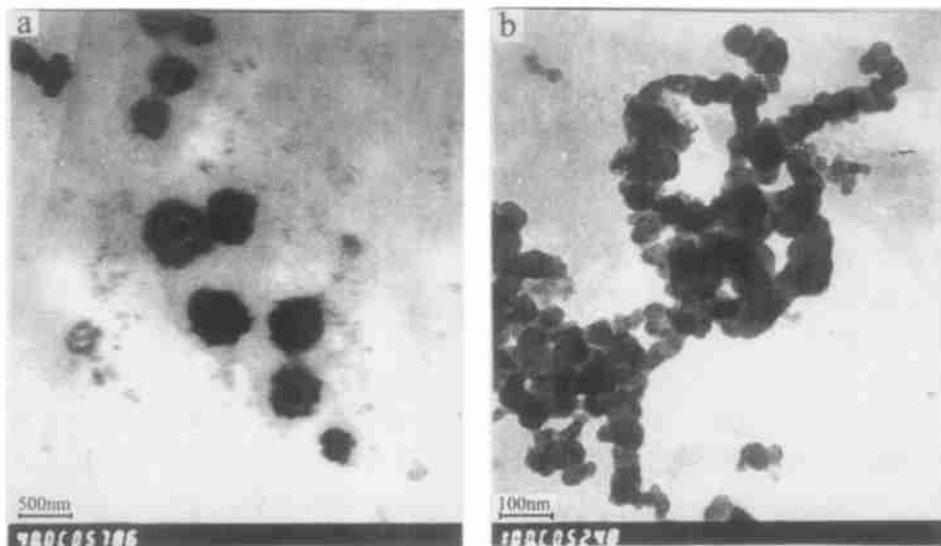


图 4 (a) 样品 A 和(b) 样品 B 经 900°C 热处理的 TEM 照片

Fig. 4 TEM picture of (a) sample A and (b) sample B at 900°C

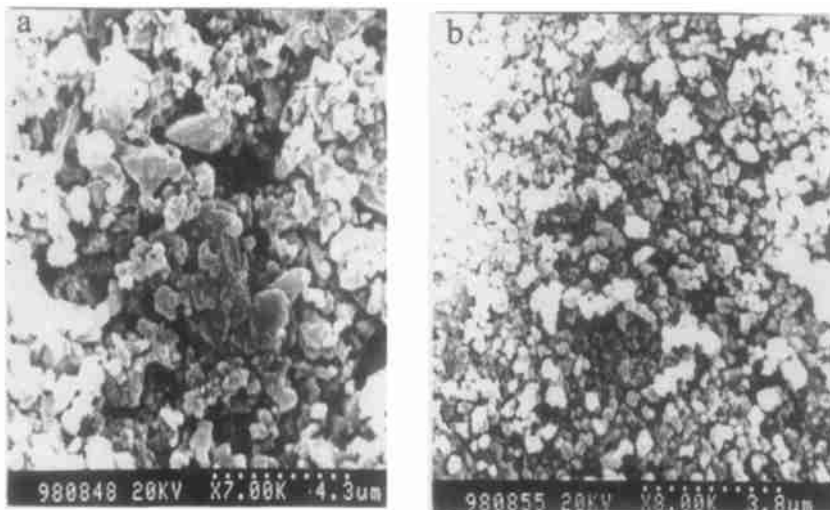


图 5 (a) 样品 A 和(b)样品 B 经 950°C 热处理的 SEM 照片

Fig. 5 SEM picture of (a) sample A and (b) sample B at 950°C

(b) 所示。此结果表明, 产物的粉末大致为球形颗粒, A 样的平均粒径在 500nm 以下, B 样品的平均粒径在 50nm 以下。可以说明, 大小分子量的非离子型表面活性剂的匹配加入, 对粒度

的控制有明显的作用。在此聚乙二醇 600 可提高溶液的粘度, 延长胶凝时间, 使聚乙二醇 6000 有充分的时间吸附在胶粒表面上, 增强了溶液体系的分散性, 有效地控制颗粒的长大和团聚。实验中观察到高于 900℃时, 粉末颗粒长大甚至烧结。图 5 中 (a) 和 (b) 分别给出 950℃时得到的样品 A 和 B 的烧结体表面的 SEM 照片。由图可以看出, 样品 B 比 A 具有更均匀致密的显微结构, 但同 900℃得到的粉末相比, 颗粒都有所增大。

2.5 烧结体导电性

图 6 系在室温条件下测定的、由 Boukamp 的等效电路分析软件拟合的 $x = 0$ 时固溶体的粉末烧结体的交流阻抗谱图和等效电路, 其它组成的样品的图谱与此类似。其中 R_1 为晶粒阻抗, R_2 、 Q 为晶界阻抗和电容。实验中用 Boukamp 的等效电路分析软件进行数据拟合和处理。该软件依据复数非线性最小二乘法原理编写, 能处理各种阻抗数据。它带有将 M 378 或 M 388 数据转化为自己使用的数据的功能, 并可提供交互式预分析功能, 可将总的阻抗分解为简单支路的阻抗谱, 从而可以选择合理的等效电路和提供数据拟合的初值, 在此基础上对所有阻抗数据进行拟合, 得到阻抗数据对所选等效电路的最佳拟合值。再根据样品的厚度 δ 和横截面积 s , 由 $\sigma = \delta / R_s$ 将阻抗数据 R 转变为电导率。各个不同组成的固溶体在室温 (18℃) 时的晶粒电导率如表 1 所示。

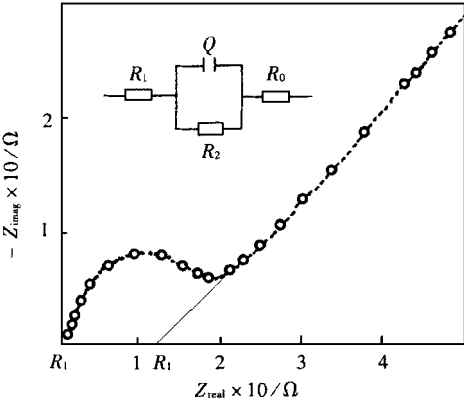


图 6 $x = 0$ 样品烧结体的交流阻抗图谱
Fig. 6 Impedance spectra of sample($x = 0$)

表 1 不同组成的固溶体的室温电导率

Table 1 Ionic Conductivities of $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{SiO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) Samples at 18℃

component (x mol)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
$\sigma \times 10^6 / (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	4.10	5.21	6.05	6.82	7.33	7.75

固溶体 $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{SiO}_4$ 的离子导电性的产生在于其开放的三维骨架结构。其中的电导率的差异可以从结构差异来解释。West 等人^[7]对该固溶体结构的研究结果表明, 在 $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{SiO}_4$ 结构中氧的排列为六方紧密堆积形式, 锂离子和锌离子占据较大的四面体空隙位置。但不同组成的固溶体中, 锂离子和锌离子的比例不同, 在结构中的位置分布也不同。如当 $x = 0$ 和 $x = 0.5$ 时的 $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ 和 $\text{Li}_3\text{Zn}_{0.5}\text{SiO}_4$ 单位晶胞中 Li 和 Zn 的位置可以表示为:

unit cell	M ₁ site	vacancy	M ₂ site
$4\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$	8Li		4Zn
$4\text{Li}_3\text{Zn}_{0.5}\text{SiO}_4$	8Li	2Li	2Li2Zn

即随着固溶体中锂离子对锌离子的取代, 越来越多的锂离子占据了原来锌离子的位置和间隙位, 而锂离子的传导可能是通过在间隙位离子之间的协同作用进行。随锂离子对锌离子的取代, 隙位锂离子浓度的不断增大, 电导率也不断增大, 当锂离子浓度增大到组成为 $\text{Li}_3\text{Zn}_{0.5}\text{SiO}_4$ 电导率也达到最大值。另外, 锂离子占据锌离子的位置也势必造成一定程度的晶格畸变, 也有可能有利于锂离子的迁移。

3 结 论

用水基溶胶凝胶法合成了固溶体 $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{SiO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$)。实验结果表明: 在 900°C 时获得了与 Li_3PO_4 结构相关的固溶体纳米粉末。表面活性剂的加入可有效地控制粉末产物的粒度和烧结体的烧结性能。随着固溶体中锂对锌的取代, 晶胞尺寸变大, 烧结体的离子电导率升高。

参 考 文 献

- [1] Raistrick L.D., Huggins R. A. *J. Electrochem. Soc.*, **1976**, **123**(10), 1469.
- [2] West A. R. *Solid State Chemistry and its Applications*, New York: John Wiley Sons, **1984**, 480.
- [3] Linford R. G. *Solid State Ionics*, **1988**, **28**(30), 831.
- [4] Smith R. I., West A. R. *J. Solid State Chem.*, **1990**, **88**, 564.
- [5] Tillement O. *Solid State Ionics*, **1994**, **68**, 9.
- [6] Chavarria J., Quintana P., Huanosta A. *Solid State Ionics*, **1996**, **83**, 45.
- [7] West A. R., Glasser F. P. *J. Mater. Sci.*, **1970**, (5), 557.
- [8] Qi Bing(齐 兵), He Xi Yun(何夕云), Ding Ai Li(丁爱丽) et al *Wuji Cailiao Xuebao (J. Inorg. Mater.)*, **1998**, **13**(3), 389.
- [9] Boukamp B. A. *Equivalent Circuit Users Manual & Software* (Ver. 4.51), University of Twente: Netherlands, **1993**.

Synthesis of $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{SiO}_4$ by Water-Based Sol-Gel Method and Its Ionic Conductivity

SONG Xiu-Qin CHEN Rui-Fen MA Jian-Feng

(Department of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

A liquid source using water as a solvent was studied to prepare $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{SiO}_4$ single phase by a Sol-Gel method. XRD results show that the solid solution $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{SiO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) is structurally related to Li_3PO_4 phase. TEM photographs show that the grain size of the sample annealed at 900°C is about 50 nm. Ionic conductivity was determined by means of A-C impedance technique. Compared with the samples by the conventional solid state reaction, the experimental results shows that $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{SiO}_4$ can be obtained using by water-based sol-gel method at lower temperature.

Keywords : lithium zinc silicate ionic conductivity water based sol-gel method