

$\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ 三元化合物的制备及表征

尹先升 何小丽 彭 洁 张钦辉* 于建国

(华东理工大学化学工程学院化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要: 采用高温固相法制备了 4 种高纯度晶相组成的 $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ 三元化合物, 研究了焙烧温度、时间、反应物的种类和初始反应物物质的量比对产物组成的影响, 进一步用 XRD、SEM 及 BET 分析方法对产物的晶相结构、表面形貌及比表面积进行了表征。实验结果表明, Li_2CO_3 与 ZrO_2 在适当条件下可以合成得到单斜相 Li_2ZrO_3 ; 以 LiOH 替代 Li_2CO_3 , 在适当条件下可以分别合成得到四方相 Li_2ZrO_3 和三斜/单斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$; 进一步以 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 代替 ZrO_2 , 可将单斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的制备时间由 96 h 缩短至 24 h。SEM 照片显示产物硬团聚明显, 粒径分布在 1~10 μm 间, BET 分析表明样品比表面积处于 1.0~9.0 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 间分布, 反应过程中锂的过量以及长时间高温焙烧是引起产物粒径长大和产生硬团聚的主要原因。

关键词: 锆酸锂; 高纯度晶相; 高温固相法

中图分类号: O614.111; O614.41*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)07-1221-06

Synthesis and Characterization of $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ Compounds

YIN Xian-Sheng HE Xiao-Li PENG Jie ZHANG Qin-Hui* YU Jian-Guo

(State-Key Laboratory of Chemical Engineering, College of Chemical Engineering

East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract: Four kinds of crystalline phase $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ compounds with high purity are synthesized by high-temperature solid-state reaction, and the influences of different reagents, calcination temperatures and calcination time on the $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ synthesis are also studied systematically. XRD, SEM and BET are employed to analyse the crystal phase structures, morphologies and surface area of the final products respectively. The experimental results indicate that monoclinic phase Li_2ZrO_3 could be produced with Li_2CO_3 and commercial ZrO_2 at suitable conditions, tetragonal phase Li_2ZrO_3 and triclinic/monoclinic phase $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ with LiOH and ZrO_2 ; Further, with the substitution of ZrO_2 by $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, the re-crystallization time for monoclinic phase $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ is remarkably shortened from 96 h to 24 h. SEM images show that the particle radii range within 1~10 μm with serious agglomeration; The BET analysis shows that the surface area of products distributes between 1.0 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and 9.0 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The superfluous lithium in initial reactants and high-temperature calcination resulted in the larger particle radio and serious agglomeration of the final products.

Key words: lithium zirconate; high-purity crystal-phase; high-temperature solid-state reaction

锆酸锂化合物具有多种化学组成和晶相结构, 不同 $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ 化合物在能源和环境领域有着广泛的应用前景, 如单斜相 Li_2ZrO_3 具有较高的锂离子密

度和优良的氚释放行为, 是热核聚变反应装置中非常有效的氚增殖材料^[1]; 四方或单斜相 Li_2ZrO_3 可在 673~973 K 温度下直接吸附 CO_2 , 可作为 CO_2 高温

收稿日期: 2009-01-16。收修改稿日期: 2009-04-09。

国家自然科学基金(No.20576031&20706014); 教育部科学研究重点项目(No.108144); 上海市科委纳米专项(No.0852nm02100)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: qhzhang@ecust.edu.cn

第一作者: 尹先升, 男, 28 岁, 博士研究生; 研究方向: 无机功能材料的合成及应用。

吸附/解吸材料^[2,3]; $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 Li_8ZrO_6 均为高含锂化合物,具有良好的热稳定性和导电性,可作为导电材料^[4,5];另外,新近研究表明锆酸锂经酸浸脱处理后也表现出一定的 Li^+ 选择性吸附性能^[6]。

但是,目前关于各种化学组成和晶相结构的 $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ 化合物的化学制备方法比较复杂,并且高含锂 $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ 化合物的合成需在一些特定的实验条件下进行。单斜相 Li_2ZrO_3 最为常用的制备方法是高温固相法,但难以对产物形貌和粒度进行有效的控制^[9]。四方相 Li_2ZrO_3 为亚稳相,其生成温度范围为 923~973 K,低于 923 K 时反应不充分,高于 973 K 便转化为单斜相^[7],Ochoa-Fernández 等^[8]采用易分解的锂、锆盐在一系列温度条件下制备四方相 Li_2ZrO_3 ,但产物 XRD 分析表明,未能制备得到纯的四方相 Li_2ZrO_3 。 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 Li_8ZrO_6 均为高含锂 $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ 化合物,由于氧化锂的高温分解挥发性给其合成带来了困难,已有制备方法对合成条件要求苛刻,如 Wyers^[7]等在真空条件下以 Li_2O 和 ZrO_2 在金坩埚中高温焙烧分别制备得到了化学组成为 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 Li_8ZrO_6 的不同晶相组成产物;Heriberto^[10]等以 Li_2CO_3 和 ZrO_2 为原料,通过高温固相法合成 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$,但其所给产物 XRD 图表明仅制备出了亚稳定的三斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$,而未能制备得到稳态的单斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 。因此,随着锆酸锂类化合物应用需求的不断增加,对该类材料的常规实验条件下的合成,尤其是高含锂 $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ 化合物的制备方法,仍有待进一步改进和提高。

本文着重研究了初始反应物的种类、反应物物质的量比、焙烧温度及焙烧时间对产物化学组成和晶相结构的影响。通过控制固相反应条件,在适当条件下制备出多种高纯度晶相组成的 $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ 化合物,并分析表征了不同反应条件对产物组成、晶相、形貌和比表面积变化的影响,以期在常规条件下合成多种化学组成和晶相结构的锆酸锂化合物。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

二氧化锆、硝酸锆、氢氧化锂、碳酸锂均为分析纯化学试剂(国药集团化学试剂有限公司),实验用水为去离子水(电导率小于 $10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。

采用 Rigaku D/max2550 型 X 射线衍射仪分析样品的晶相结构,工作参数: $\text{Cu K}\alpha$ 靶($\lambda=0.154056 \text{ nm}$),扫描电压为 40 kV,电流 100 mA,扫描速度为

$10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$;用 JSM-6360 LV 扫描电子显微镜分析样品的表面形貌,样品经研磨后直接分散在导电胶带上,并进行喷金预处理;样品比表面的分析采用 Micromeritics ASAP-2010C 型化学吸附仪在液氮温度(77 K)用氮气吸附法测定,样品测定之前在 473 K 下真空脱气 3 h,比表面采用 BET 法计算。

1.2 实验方法

Li_2ZrO_3 的制备:称取 $n_{\text{Li}}/n_{\text{Zr}}$ 为 2.1 和 3.1 的 Li_2CO_3 和 ZrO_2 研磨混合后置于马弗炉中,分别在 1 123、1 173、1 223 K 条件下直接进样焙烧,24 h 后取样在空气中冷却,分别对应记为: LZO-an($n=1, 2, 3, 4$)。

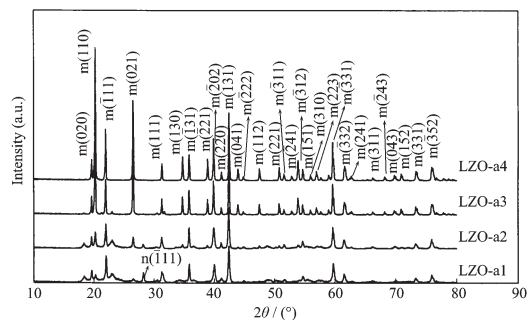
$\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的制备:称取 $n_{\text{Li}}/n_{\text{Zr}}$ 为 4.0 的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 ZrO_2 , 363 K 水浴条件下浸渍混合 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 ZrO_2 ,待水分挥发完后,将所得固体浸渍样在 393 K 烘箱中静态干燥 12 h,研磨后转入马弗炉中分别在 923、1 023、1 123、1 223 K 条件下焙烧 48~96 h,产物在空气中冷却,分别对应记为: LZO-bn($n=1, 2, 3, 4, 5$)。

另以 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 代替 ZrO_2 , $n_{\text{Li}}/n_{\text{Zr}}$ 设为 3.1 和 3.5,混合过程同前,在 1 273 K 静态空气中焙烧 24 h,产物记为: LZO-cn($n=1, 2, 3, 4$)。

2 结果与讨论

2.1 晶相结构分析

图 1 中 LZO-a1、LZO-a2 和 LZO-a3 依次为 $n_{\text{Li}}/n_{\text{Zr}}=2.1$ 时, 1 123、1 173、1 223 K 3 种温度下空气气氛焙烧 24 h 对应的产物。其中 LZO-a1 为单斜相 ZrO_2 (PDF No.37-1484, $a=0.53129 \text{ nm}$, $b=0.52125 \text{ nm}$, $c=0.51471 \text{ nm}$) 和单斜相 Li_2ZrO_3 (PDF No.33-0843, $a=0.54266 \text{ nm}$, $b=0.9031 \text{ nm}$, $c=0.54227 \text{ nm}$) 混合组



m(hkl): monoclinic Li_2ZrO_3 crystal face; n(hkl): monoclinic ZrO_2 crystal face

图 1 LZO-an($n=1\sim 4$)的 XRD 图

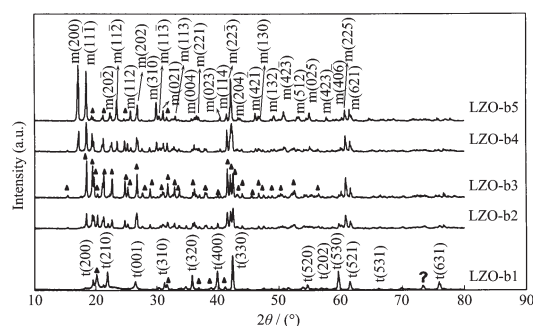
Fig.1 XRD patterns of LZO-an ($n=1\sim 4$)

成, 在 $2\theta=28.183^\circ$ 处衍射峰为单斜相 ZrO_2 的特征峰, 所对应 Li_2ZrO_3 的衍射峰强度较低, 说明 1 123 K 温度下反应不充分, 仍有少量游离态 ZrO_2 存在, 所生成的 Li_2ZrO_3 结晶度较低; 随着焙烧温度的进一步提高, 产物中残留的 ZrO_2 衍射峰逐渐减弱, 1 223 K 焙烧样 LZO-a3 对应 XRD 图中已无 ZrO_2 特征峰, Li_2ZrO_3 相衍射峰锐化, 且峰强度顺序与单斜相 Li_2ZrO_3 标准谱图一致, 说明产物为纯的单斜相 Li_2ZrO_3 , 记为 m- Li_2ZrO_3 。

改变初始 Li_2CO_3 和 ZrO_2 的物质的量比以制备高含锂 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 化合物 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, LZO-a4 为 $n_{\text{Li}}/n_{\text{Zr}}=3.1$ 时 1 223 K 焙烧 24 h 的样品, XRD 分析发现其衍射峰均对应于单斜相 Li_2ZrO_3 , 而未出现化学组成为 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相的衍射峰。有文献报道存在如下反应^[10]: $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{ZrO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$, 并且该反应不可逆, 说明 LZO-a4 制备过程中, Li_2CO_3 高温分解产生的 CO_2 与生成的 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 发生反应生成 Li_2ZrO_3 和 Li_2CO_3 , 过量的 Li_2CO_3 在高温下分解生成 Li_2O 和 CO_2 , 并且 Li_2O 将在焙烧过程中不断挥发缺失^[7]。由以上分析可知, 反应过程中引入的 CO_2 对最终产物组成影响显著, 因此, 进一步研究了 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 替代 Li_2CO_3 制备高 Li/Zr 物质的量比 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 化合物。

图 2 中 LZO-bn ($n=1\sim5$) 为 $n_{\text{Li}}/n_{\text{Zr}}=4.0$ 的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 ZrO_2 反应产物 XRD 图, 其中 LZO-b1~b4 分别为 923、1 023、1 123、1 223 K 焙烧 48 h 的样品, LZO-b5 为 1 223 K 焙烧 96 h 的样品。LZO-b1 衍射峰主要由四方相 Li_2ZrO_3 (PDF No.20-0647, $a=0.9000$ nm, $c=0.3430$ nm) 组成, 同时在 $2\theta=21.262^\circ$ 、 31.681° 、 37.220° 、 38.900° 和 41.141° 处出现较弱的杂峰, 可归属于三斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ (PDF No.36-0122), 在 $2\theta=73.281^\circ$ 处出现一未知相峰, Ochoa-Fernández 等^[8]制备四方相 Li_2ZrO_3 产物 XRD 图中也出现了同样的未知相衍射峰, 对产物 XRD 衍射峰的归属分析可以判断, LZO-b1 由较高纯度的四方相 Li_2ZrO_3 组成, 记为 t- Li_2ZrO_3 , 三斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的出现主要是由于反应中过高 Li/Zr 物质的量比所引起。随着焙烧温度的升高, 产物组成逐渐向三斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 转化, 其中 LZO-b2 在 $2\theta=19.373^\circ$ 、 41.483° 和 41.988° 处衍射峰对应于三斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的特征峰, 进一步升高反应温度, 所得产物 LZO-b3 衍射峰在 2θ 在 $10^\circ\sim60^\circ$ 范围内完全对应于三斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, 记为 tri- $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$; 当反应温度升至 1 223 K 时, 产物 LZO-b4 中部分三斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 特征峰逐渐湮灭, 同时在 $2\theta=17.238^\circ$

和 42.132° 处有新的单斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ (PDF No.34-0312, $a=1.0446$ nm, $b=0.5991$ nm, $c=1.0205$ nm) 特征峰生成, 但产物中仅出现了部分单斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 衍射峰, 表明生成的单斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶体生长不完整; 当焙烧时间由 48 h 延长到 96 h, 产物中的单斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 衍射峰与标准谱图完全对应, 峰形尖锐, 表明产物晶体生长完全; 同时, 大部分三斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 衍射峰消失, 仅在 $2\theta=19.380^\circ$ 、 21.259° 和 31.700° 处保留了较弱的三斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 衍射峰, 说明产物 LZO-b5 主要由单斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 组成, 样品记为 m- $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 。上述分析表明, 三斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 为亚稳相态, 在 1 223 K 温度条件下将逐渐转化为稳态的单斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 。



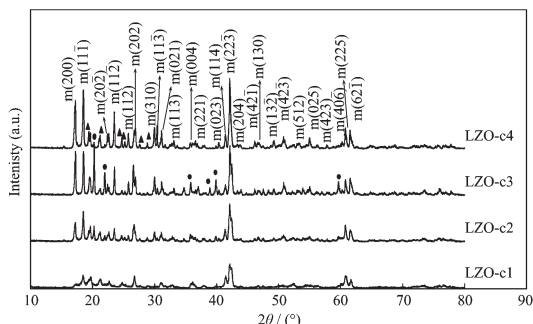
m(hkl): monoclinic $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ crystal face; t(hkl): tetragonal Li_2ZrO_3 crystal face; $\blacktriangle$: triclinic $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ crystal face; ? unknown phase

图2 LZO-bn的XRD图

Fig.2 XRD patterns of LZO-bn

考虑到所用商品 ZrO_2 粒径较大, 反应活性低, 在高含锂化合物制备过程中, Li^+ 的嵌入反应速度慢。因此, 进一步研究了具有较高反应活性的 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作为锆源制备单斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, 以比较不同锆源化合物对反应过程和产物的影响。图 3 为 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 LiOH 在各反应条件下所得产物 XRD 图比较, 其中 LZO-c1~c3 为 $n_{\text{Li}}/n_{\text{Zr}}=3.1$ 时分别在 1 023、1 123、1 223 K 下焙烧 24 h 对应的产物, LZO-c4 为 $n_{\text{Li}}/n_{\text{Zr}}$ 等于 3.5 时 1 223 K 焙烧 24 h 对应产物。从图中可以看到, 1 023 K 焙烧产物 LZO-c1 衍射峰明显宽化, 说明反应不充分, 随着焙烧温度的升高, 产物衍射峰逐渐锐化, 同时有新的衍射峰生成, LZO-c2 在 $2\theta=17.238^\circ$ 和 18.547° 处衍射峰对应于单斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的特征峰; 当温度升至 1 273 K 时, 对应产物 LZO-c3 为单斜相 Li_2ZrO_3 和单斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 衍射峰混合组成。这是由于高温焙烧过程中锂大量挥发缺失^[7], 致使反应物 $n_{\text{Li}}/n_{\text{Zr}}$ 低于 3.0, 从而生成化学组成为 Li_2ZrO_3 和 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 混合物。当

反应初始 $n_{\text{Li}}/n_{\text{Zr}}$ 增加至 3.5 时,产物 LZO-c4 衍射峰主要为单斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和少量三斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 组成,但已无 Li_2ZrO_3 相衍射峰,表明提高 $n_{\text{Li}}/n_{\text{Zr}}$ 抑制了 Li_2ZrO_3 相的生成,其中生成的单斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 衍射峰与标准谱图完全对应,且衍射峰峰形尖锐,说明生成的单斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶体生长完美,与前文中以商品 ZrO_2 为锆源合成结果相比,单斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 所需制备时间由 96 h 缩短到 24 h。



m(hkl): monoclinic $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ crystal face; ●: monoclinic Li_2ZrO_3 crystal face; ▲: triclinic $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ crystal face

图 3 LZO-cn 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of LZO-cn

以上 2 种锆源制备单斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 所需时间的差异可作如下理解:首先, LiOH 与 ZrO_2 浸渍混合过程中,随着溶剂水的蒸发, LiOH 开始结晶并大量富

集在 ZrO_2 颗粒表面,高温条件下, Li^+ 以嵌入方式不断向 ZrO_2 内部扩散反应并生成新的产物相;当以可溶性的 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 代替 ZrO_2 进行浸渍混合时,部分 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 与 LiOH 发生沉淀反应: $4\text{LiOH} + \text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \rightarrow \text{Zr}(\text{OH})_4 \downarrow + 4\text{LiNO}_3$,干燥后沉淀反应生成的无定形态 $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及部分未反应的 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 与生成的 LiNO_3 达到均匀混合,一定程度上提高了反应物中 Li^+ 和 Zr^{4+} 的混合水平,缩短了反应过程中离子热扩散所需时间。其次, ZrO_2 热稳定性高,反应活性较低,而 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 和 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 在高温下进一步分解生成具有高反应活性的新鲜 ZrO_2 ,加速了反应的进行。因此,以 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 代替 ZrO_2 制备单斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$,可大大缩短 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的合成时间。

2.2 表面形貌及 BET 比表面分析

锆酸锂材料的表面形貌、颗粒粒径和比表面积是影响其各种应用性能的关键因素, Ochoa-Fernández 等^[8,13]研究表明,高温下纳米晶锆酸锂可大大提高 CO_2 的捕集率和吸附/解吸速率;另一方面,制备特定形貌的高比表面锆酸锂材料,如具有多孔结构锆酸锂将增大 CO_2 吸附过程中气/固两相的接触面积,可有效促进吸附过程的发生,有望进一步增加 CO_2 的捕集率。图 4 为本实验合成的 Li_2ZrO_3 和 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 对应不同晶相产物形貌及聚集状

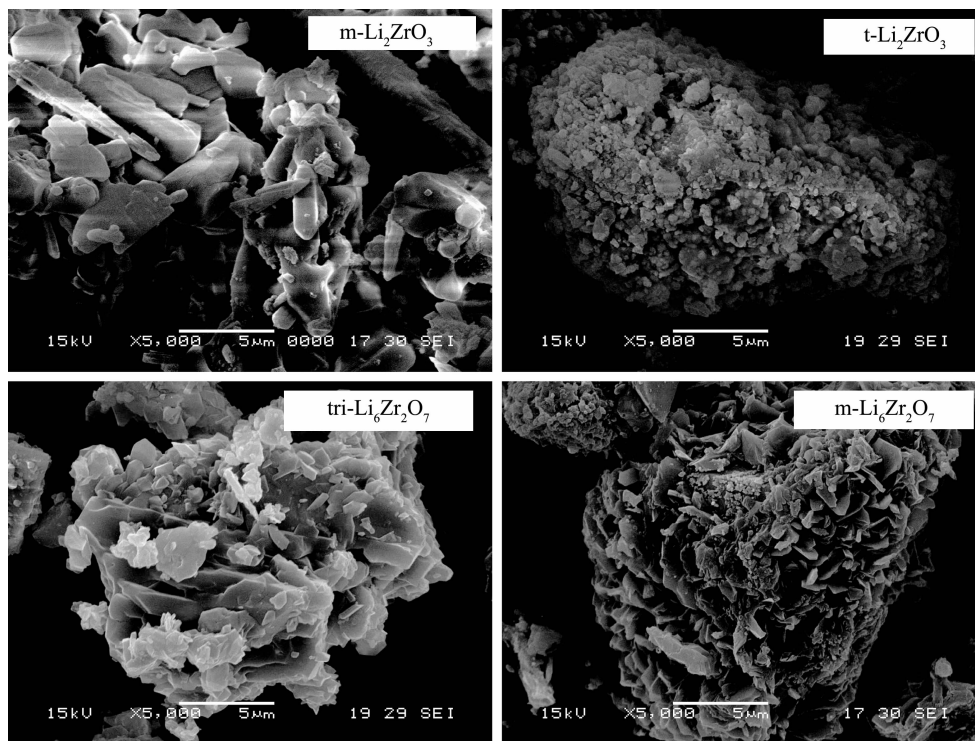


图 4 不同相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的 SEM 图像

Fig.4 SEM images of the different-phases of $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ tri-oxides

态。其中 $\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$ 主要由粒径约为 1.0~3.0 范围分布的密实小颗粒堆积组成,颗粒间存在一定的硬团聚;其他 3 种晶相产物则为 10.0 μm 左右的团聚体组成,其中 $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ 由小颗粒烧结而成的疏松态团聚体组成, $\text{tri-Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 由大小不等的不规则颗粒聚集组成,颗粒间烧结更为严重, $\text{m-Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 则呈现为大量小颗粒附着嵌入在大颗粒表面组成,并且小颗粒间保留了较多的孔隙。实验过程中锂的过量程度不同可能是引起产物颗粒聚集态不同的主要原因, $\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$ 的初始 $n_{\text{Li}}/n_{\text{Zr}}$ 为 2.1,而另 3 种产物初始 $n_{\text{Li}}/n_{\text{Zr}}$ 均为 4.0,后者锂的过量更大,反应过程中过量的锂将加剧颗粒间团聚的发生,因此, $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ 和 $\text{tri/m-Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 均呈现为大尺寸的团聚体;进一步比较相同初始反应物配比下不同焙烧条件对应产物烧结形态变化,可以发现,长时间高温焙烧加剧了产物颗粒间硬团聚的发生。

目前,相关文献报道的各种 $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ 化合物的制备方法均未能有效地控制产物的形貌特征,所合成的颗粒尺寸均处于微米级分布,如 Montanaro 等^[12]以锂醇盐和锆醇盐作为反应物采用溶胶-凝胶

法合成所得 Li_2ZrO_3 颗粒尺寸大于 40 μm ;Xiong 等人^[11]的研究则表明,不同粒径的 ZrO_2 对产物粒径影响明显,当分别以 1 和 45 μm ZrO_2 前驱体作为反应源时,制备得到的 Li_2ZrO_3 粒径分别为 10 和 30 μm 。本研究中以粒径较大的商品 ZrO_2 作为锆源以及高温长时间焙烧可能是引起产物颗粒长大的主要原因,而反应中过量的 LiOH 则会进一步加剧颗粒的硬团聚。目前,制备具有特定尺度分布和形貌特征的锆酸锂化合物尚存在一定困难。

表 1 为 4 种不同晶相 $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ 产物的 BET 比表面分析结果,对应值处于 1.0~9.0 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 间分布,略大于 Xiong 等^[11]报道的以高温固相法制备的 Li_2ZrO_3 比表面(<1.0 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)。结合 SEM 分析可知,4 种产物颗粒粒径均较大,并且颗粒间存在严重的团聚现象,这是引起产物比表面较低的主要原因; $\text{m-Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 产物表面附着嵌入了大量小颗粒,以及小颗粒间存在较多孔隙的形貌特征,在一定程度上增加了产物颗粒的比表面积,从而相应具有更大的比表面。

表 1 4 种晶相 $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ 产物 BET 比表面分析Table 1 BET analysis of four kinds of $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ tri-oxides

Species	$\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$	$\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$	$\text{tri-Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{m-Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$
$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	1.23	2.64	1.77	8.71

3 结 论

通过高温固相法在常规实验条件下成功制备得到了 4 种较高纯度晶相组成的 $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ 化合物,分别是四方/单斜相 Li_2ZrO_3 和三斜/单斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 。研究表明不同初始反应物对最终生成产物的组成影响显著,以 Li_2CO_3 作为锂源时,实验条件下只能制备得到单斜相 Li_2ZrO_3 ;当以 LiOH 为锂源时,可分别在 923、1 123 和 1 223 K 下焙烧 48、48 和 96 h 制得具有较高纯度的四方相 Li_2ZrO_3 和三斜/单斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$;进一步以 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 代替 ZrO_2 与 LiOH 浸渍混合,一定程度上提高了反应物中 Li^+ 和 Zr^{4+} 的混合水平,缩短了反应过程中离子热扩散所需时间,同时高温下分解生成的具有高反应活性的新鲜 ZrO_2 也加速了反应的进行,从而在相同合成温度条件下将单斜相 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的制备时间由 96 h 缩短到 24 h。SEM 和 BET 分析表明 4 种晶相产物的粒径均处于 1.0~10.0 μm 范围内,比表面分布于 1.0~9.0

$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 间,以较大粒径的商品 ZrO_2 作为锆源,以及反应过程中锂的过量和高焙烧温度是引起产物粒径长大和产生硬团聚的主要原因,制备具有特定颗粒尺寸分布和高比表面形貌特征的锆酸锂化合物仍有待于进一步的实验探索研究。

参考文献:

- [1] Taniguchi M, Tanaka S, Yoneoka T. *J. Nucl. Mater.*, **1995**, **226**:178~184
- [2] WANG Yin-Jie(王银杰), QI Lu(其 鲁), WANG Xiang-Yun(王祥云). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(5):531~534
- [3] WANG Yin-Jie(王银杰), QI Lu(其 鲁). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(7):770~774
- [4] Hellstrom E, Gool W. *Solid State Ionics*, **1981**, **2**:59~64
- [5] Zocchi M, Sorai I, Depero L. *J. Solid State Chem.*, **1993**, **104**:391~396
- [6] Zhang Q H, Li S P, Sun S Y, et al. *Int. J. Chem. Reactor Eng.*,

- 2007,5**:1~6
- [7] Wyers G P, Cordfunke E. *J. Nucl. Mater.*, **1989,168**:24~30
- [8] Ochoa-Fernández E, Rønning M, Grande T, et al. *Chem. Mater.*, **2006,18**:1383~1385
- [9] Ida J, Lin Y. *Environ. Sci. Technol.*, **2003,37**:1999~2004
- [10] Pfeiffer H, Bosch P. *Chem. Mater.*, **2005,17**:1704~1710
- [11] Xiong R, Ida J, Lin Y S. *Chem. Eng. Sci.*, **2003,58**:4377~4385
- [12] Montanaro L, Lecompte J P. *J. Mater. Sci.*, **1992,27**:3763~3769
- [13] Ochoa-Fernández E, Rønning M, Grande T, et al. *Chem. Mater.*, **2006,18**:6037~6046