

固相反应合成掺铜磷酸锌锂

廖森, 田晓珍, 陈智鹏, 吴文伟, 宋宝玲

广西大学化学化工学院, 南宁 530004

E-mail: liaosen@gxu.edu.cn

2008-10-07 收稿, 2009-03-23 接受

教育部科研重点项目(编号: 205120)和广西科学基金(编号: 桂科基 0575006, 桂科自 0640009)资助

摘要 以 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 硫酸铜为掺杂剂, 以 PEG-400 为表面活性剂, 经低热固相反应合成得到掺铜磷酸锌铵。接着以 PEG-400 为表面活性剂, 用掺铜磷酸锌铵与 Li_2CO_3 经室温固相反应得到前驱体, 然后在 700°C 下煅烧前驱体, 得到锂电池电极材料掺铜磷酸锌锂纳米晶。用产物 XRD 图谱数据计算得到的信噪比作为实验的考察指标, 实验中应用了均匀设计实验法及数据挖掘技术, 在数据挖掘成果的指导下进行了实验。结果表明, 产物的信噪比随着掺杂铜离子的增加而直线增加。用最优工艺条件合成的产物为 50 nm 的掺铜 LiZnPO_4 , 信噪比为 30.41, 与数据挖掘得到的最佳结果相吻合, 表明应用固相合成法制备掺铜磷酸锌锂及把信噪比作为一种指标去控制合成结果是可行的。

关键词
磷酸锌锂
固相反应
均匀设计
数据挖掘技术

磷酸锌锂具有层状结构, 它不仅具备良好的催化性、吸附性, 还由于金属锂的引入, 使得此类磷酸盐成为新型电池材料研究的热点^[1~7]。磷酸锌锂多数经液相合成法合成得到^[1~7], 鲜见有用低热固相反应法合成掺杂铜离子的磷酸锌锂的相关报道。晶体的结构、晶形、结晶度、杂质晶相等性能均对磷酸锌锂的应用性能产生影响。作为系统研究的一个部分, 本研究小组把低热固相反应合成法^[8~14]移植过来, 先合成掺杂铜离子的磷酸锌锂前驱体, 然后在高温下保温晶化获得相应的多晶体材料, 并在实验中尝试用信噪比作为实验的考察指标, 然后应用数据挖掘技术^[15], 结果不仅成功地合成了目标产物, 而且定量获悉在什么条件下得到含杂质最少的产物。

1 实验

(i) 主要试剂与仪器。 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为市售分析纯, 聚乙二醇-400(PEG-400)为工业纯。XRD 分析采用日本理光公司的 D/Max2005DC 型 X 射线衍射仪, Cu 靶, 带石墨单

色器, 以 $0.02^\circ/\text{s}$ 的扫描速率, 2θ 角从 10° 扫描到 65° , 所有样品的测试条件相同。样品是粉末状的, 测试前无需进一步处理。

(ii) 实验设计。 借鉴相关文献的报道^[5,6,8], 设计用 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 为原料, 以硫酸铜为掺杂铜离子的来源, 在适量表面活性剂(PEG-400)模板的诱导下, 进行室温固相反应合成前驱体, 前驱体经热分解制备掺杂铜的纳米磷酸锌锂晶体。合成条件需要考察的主要影响因素有 3 个: 硫酸铜和硫酸锌的物质的量的比 X_1 , 室温静置时间 X_2/h , 700°C 保温时间 X_3/min 。表 1 是合成掺杂磷酸锌锂的均匀设计方案表及结果, 表 1 最后一行为产物的信噪比。均匀设计方案的构造方法在文献^[15]中有详细的介绍。

(iii) 掺铜磷酸锌铵中间体的低热固相合成。 表 1 设计了 10 次实验方案。将 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 每次用量固定为 10 mmol (2.88 g), 以 1:1.05 的比例把 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的量固定为 10.5 mmol (2.13 g), 并按 X_1 的比例加入硫酸铜。把这 3 种盐的粉末置于研钵中, 并滴加

引用格式: 廖森, 田晓珍, 陈智鹏, 等. 固相反应合成掺铜磷酸锌锂. 科学通报, 2009, 54: 1524~1528

Liao S, Tian X Z, Chen Z P, et al. Synthesis of Cu^{2+} -doped lithium zinc phosphate via solid state reaction (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2009, 54: 1524–1528, doi: 10.1360/972008-1935

表 1 均匀设计方案表及结果

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
X1	0.002	0.002	0.004	0.004	0.004	0.006	0.006	0.008	0.010	0.010
X2/h	5	7.5	4.5	7	4	6.5	3.5	6	3	5.5
X3/min	150	110	180	140	100	170	130	90	160	120
Y(SNR)	9.62	10.87	16.13	7.69	13.51	9.09	11.76	28.57	14.93	12.05

2 滴 PEG-400, 然后充分混合研磨, 混合物开始湿润并变成糊状后, 再充分研磨 30 min. 室温下静置过夜, 60℃保温 6 h, 用蒸馏水充分洗涤, 以除去可溶性的无机盐, 用 Ba²⁺离子检验不含硫酸根后, 抽滤, 并用少量的无水乙醇洗涤, 抽虑, 在 110℃下烘干 2 h 得到产物掺铜磷酸锌铵。

(iv) 磷酸锌锂的合成. 掺铜磷酸锌铵与 Li₂CO₃ 物质的量的比为 2 : 1, 称取 4 mmol (0.30 g) 的 Li₂CO₃ 粉末置于研钵中, 接着加入 8 mmol (1.43 g) 掺铜磷酸锌铵粉末及 2 滴 PEG-400 充分混合并研磨. 其间有 NH₃ 气体放出, 研磨 40 min 后, 静置 X2 小时, 然后置于马弗炉中, 在 700℃保温 X3 分钟. 最后得到的产物用 D/Max2005DC 型 X 射线衍射表征并获得相应的 XRD 谱. 产物中的铜离子用原子吸收火焰法来检测。

2 结果与讨论

2.1 实验指标的确定

图 1 为表 1 第 4 号实验所得产物的 XRD 谱图, 经计算机检索该谱图的谱峰与 PDF 卡 79-0804 相吻合, 从而可知该产物是单斜晶系 Cc(9)空间群的磷酸锌锂, LiZnPO₄. 由图可见, 衍射峰的强度大, 谱图基线较平滑, 说明产物的晶化较好, 晶体的纯度亦较高. 由图 1 可见, 图中主要的谱峰均可以归属, 但是谱图中在 2θ 角比较大的地方出现少量强度微弱的、无法归属的杂质峰. 另外, 在 2θ 角为 35°左右的位置(-134 晶面)标准图谱只有一个峰, 而图 1 中的峰却明显分裂成二重峰, 说明产物的晶体中有一点杂质相的存在, 估计这是由铜离子的掺杂引起的. 图 2 为用表 1 的均匀设计实验方案合成得到的 10 个产物的 XRD 图, 经计算机检索获悉, 10 个产物与 4 号实验所得的产物一样都是单斜晶系 Cc(9)空间群的磷酸锌锂, 而且在 2θ 角为 35°左右的位置(-134 晶面)均有二重峰的出现. 10 个产物经用原子吸收火焰法检测铜离子的含量, 结果表明产物中铜离子的含量与加入量相吻合. 无机化合物低热固相合成的转化率比较高, 接近理论值, 且有时难以从产物中分离出少量杂质, 故以产率

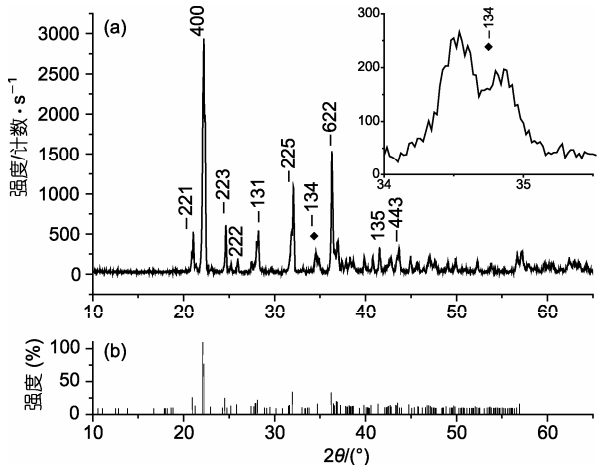


图 1 4 号产物的 XRD 图(a)和 LiZnPO₄ 的标准 XRD 图(b)

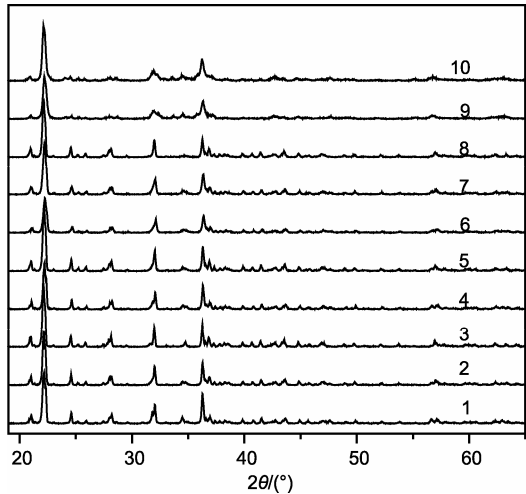


图 2 产物的 XRD 图

作为实验考察的指标没有什么意义. 由图 1 可见, 产物有少量的杂质相, 为此本文把控制杂质的生成作为实验考察的指标, 引入信噪比作为衡量杂质多少的指标, 具体的计算为, 选用谱图中 22°附近最高峰的面为产物的信号代表, 35°附近分裂成二重峰的分裂部分的面积为杂质的信号代表, 计算公式为

$$Y = I_1 / I_2,$$

其中, Y 为信噪比(SNR); I₁ 为产物代表峰的峰面积; I₂

为杂质代表峰的峰面积(分裂部分). I_1 和 I_2 用 D/Max-2005DC 型 X 射线衍射仪随机携带的软件 JADE5.0 计算得到, 计算结果 Y 置于表 1 的最后一行.

2.2 回归分析建模

将表 1 的数据用计算机进行逐步回归分析处理^[15,16], 所得到的方程及相应的参数如下:

$$Y = 9.0281 + 4.3459 \times 10^{-3}(X_3 - 135)^2 - 0.2722(X_2 - 5.25)^3 - 6.4450 \times 10^{-5}(X_3 - 135)^3 - 23.1467(X_1 - 0.006)(X_3 - 135) - 6.4332 \times 10^{-2}(X_2 - 5.25)(X_3 - 135). \quad (1)$$

BO (方程的常数项) = 9.0281, F (F 统计量) = 28.24, R (相关系数) = 0.9861, S (标准偏差) = 1.4760, FO = 2.0 (F 临界值), 方程变量项的 F 统计量为: $F_1 = 37.47$, $F_2 = 10.93$, $F_3 = 39.24$, $F_4 = 8.04$, $F_5 = 19.79$.

经过 F 检验可知, 方程变量项的第 2, 4 项通过 $\alpha = 0.02$, 第 1, 3, 5 项及总方程均通过了 $\alpha = 0.01$ 的 F 显著性检验.

2.3 静态数据挖掘

用网格法^[15]对回归方程进行最优化计算, 所得的最优化工艺参数为 $X_1 = 0.010$, $X_2 = 7.10$ h, $X_3 = 90$ min, $Y = 31.50$.

2.4 动态数据挖掘

为了直观起见, 以最优点为基准, 方程(1)可以变换得到如下反应各因素对指标单独影响的方程:

$$Y = 27.3336 + 1041.6015(X_1 - 0.006), \quad (2)$$

$$Y = 27.8679 + 2.89494(X_2 - 5.25) - 0.2722(X_2 - 5.25)^3, \quad (3)$$

$$Y = 7.3046 - 0.21158(X_3 - 135) + 4.3459 \times 10^{-3}(X_3 - 135)^2 - 6.4450 \times 10^{-5}(X_3 - 135)^3. \quad (4)$$

用方程(2)~(4)作 X - Y 图得图 3~5. 由图 3 可见, X_1 对 Y 的影响为一条随 X_1 增大而上升的直线, 故为了获得较大的 Y 值, X_1 应尽量取实验范围的最大值.

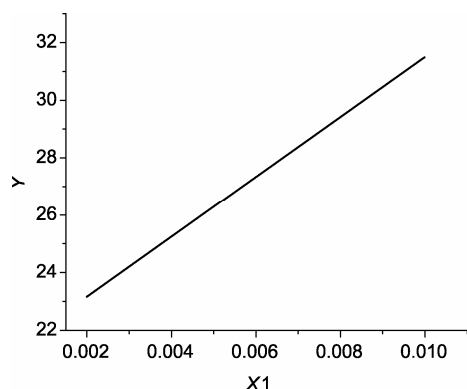


图 3 X_1 对 Y 的影响

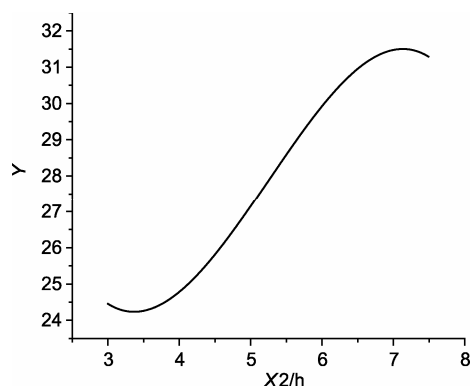


图 4 X_2 对 Y 的影响

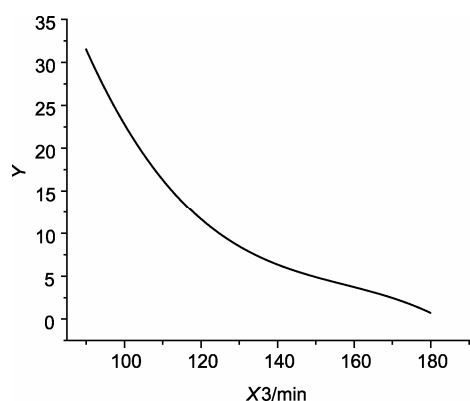


图 5 X_3 对 Y 的影响

由图 4 可见, X_2 对 Y 的影响为一条随 X_2 增大而增大的三次曲线, 故为了获得较大的 Y 值, X_2 的取值接近实验范围的上限. 图 5 为 X_3 对 Y 的影响曲线, 是一条随 X_3 增大而下降的三次曲线, X_3 越大, Y 值越小, 即为了获得最大的 Y 值, X_3 应取最小值.

2.5 验证实验

用网格法^[15]对方程寻优得到的最佳参数: $X_1 = 0.010$, $X_2 = 7.10$ h, $X_3 = 90$ min, 进行验证实验. 图 6 为以上述最佳参数实验到的产物的 XRD 图, 经计算机检索获知, 目标产物为 LiZnPO_4 , 谱图中 2θ 为 35° 左右位置的峰, 只在峰尖略有分裂, 与图 1 相比较, 生成的杂质相已比较少, 经计算信噪比等于 30.41. 产物烘干后为蓬松的白色粉末状固体. 图 1 的标准谱图表明, 在 2θ 为 35° 左右的位置只有一个单峰, 鉴于 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的离子半径分别为 96 pm 和 74 pm, 铜离子的半径比锌离子的半径大了 29.7%, 在 2θ 为 35° 左右的位置峰的分裂, 有可能是铜离子的掺杂引起, 而图 6 中的最佳产物还掺有铜离子, 故该位置的峰还稍

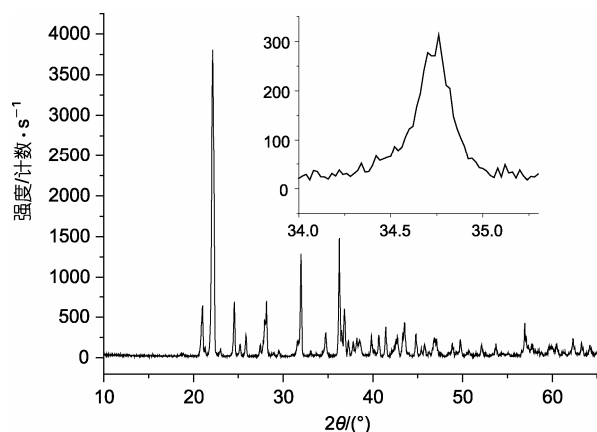


图6 最佳产物的XRD图

有分裂是可以理解的。

采用 2θ 角小于 50° 的 3 个主要衍射峰的半高峰宽(β)、根据 Scherrer 公式计算 $D = k\lambda/(\beta\cos\theta)$, 其中 D 为 粒子直径, k (Scherrer 常数) = 0.9, λ (入射光波长) = 0.15406 nm, β 为衍射峰的半峰宽(弧度), θ 为衍射峰对应的角度。经计算可知, 图 6 中产物的平均粒

径为 50 nm, 故产物的初次粒子是纳米级的。

2.6 讨论

锌(II)的离子半径为 74 pm, 铜(II)的离子半径为 96 pm, 氧化态也相当, 尽管铜离子的半径比锌离子的半径大了 29.7%, 不过实验结果表明, 少量铜(II)离子的掺杂对产物的晶相的纯度有明显的正面影响, 在一定的范围内, 铜(II)浓度越大, 杂质相则越小, 这说明铜(II)离子掺杂改善了产物的结晶, 进而易于得到较好的晶相。

3 结论

本实验通过低热固相反应合成掺杂铜的磷酸锌锂前驱体, 然后在 700°C 下保温晶化得到相应的纳米晶体产物, 在实验中尝试应用数据挖掘技术获悉掺杂铜离子对产物晶相的定量影响, 在一定的范围内, 随着掺杂铜离子的增加, 产物晶相的信噪比直线上升, 说明铜离子的掺杂改善磷酸锌锂的结晶, 使晶相趋于完好。

参考文献

- 1 Bensalem A. Synthesis and characterization of a new layered lithium zinc phosphate hydrate. *J Solid State Chem*, 2001, 162: 29—33[doi]
- 2 Bu X H, Gier T E, Stucky G D. A new polymorph of lithium zinc phosphate with the cristobalite-type framework topology. *J Solid State Chem*, 1998, 138: 126—130[doi]
- 3 Ng H Y, Harrison W T A. Monoclinic NaZnPO_4 -ABW, a new modification of the zeolite ABW structure type containing elliptical eight-ring channels. *Micropor Mesopor Mater*, 1998, 23: 197—202[doi]
- 4 Jensen T R, Hazell R G, Nørslund Christensen A, et al. Hydrothermal synthesis of lithium zinc phosphates: Structural investigation of twinned α - $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ and a high temperature polymorph β - $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$. *J Solid State Chem*, 2002, 166: 341—351[doi]
- 5 Jensen T R. A new polymorph of $\text{LiZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; synthesis, crystal structure and thermal transformation. *Chem Soc Dalton Trans*, 1998, 18: 2261—2266[doi]
- 6 Jensen T R, Norby P, Stein P C. Preparation, structure determination and thermal transformation of a new lithium zinc phosphate, δ_1 - LiZnPO_4 . *J Solid State Chem*, 1995, 117: 39—47[doi]
- 7 Harrison W T A, Gier T E, Nicol J M, et al. Tetrahedral-framework lithium zinc phosphate phases: Location of light-atom positions in $\text{LiZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ by powder neutron diffraction and structure determination of LiZnPO_4 by *ab initio* methods. *J Solid State Chem*, 1995, 114: 249—257[doi]
- 8 Kowalak S, Jankowska A, Baran E. Spontaneous crystallization of zincophosphate sodalite by means of dry substrate grinding. *Chem Commun*, 2001, 6: 575—576[doi]
- 9 Liao S, Wu W W, Sun Y B, et al. A simple and novel route for the preparation of chiral sodium zincophosphate. *Chin J Chem*, 2008, 26: 281—286[doi]
- 10 Liao S, Tian X Z, Wu W W, et al. Synthesis and regulation between $\text{NaH}(\text{ZnPO}_4)_2$ and α -hopeite via a solid state reaction at low-heating temperatures. *Chin J Chem*, 2008, 26: 1837—1842[doi]
- 11 Wu W W, Jiang Q Y. Preparation of nanocrystalline zinc carbonate and zinc oxide via solid-state reaction at room temperature. *Mater Lett*, 2006, 60: 2791—2794[doi]

- 12 吴洪特, 宋宝玲, 孙雅博, 等. 低热固相合成碱式碳酸钠铝纳米晶及其数据挖掘. 化工学报, 2006, 57: 1232—1237
 - 13 吴洪特, 廖森, 吴文伟, 等. 低热固相合成磷酸铜及其结晶度的研究. 化工学报, 2007, 58: 2943—2947
 - 14 王建设, 廖森, 宋宝玲, 等. 室温固相法合成 ZnCO_3 及其自晶化特征. 过程工程学报, 2005, 5: 644—647
 - 15 廖森. 试验设计及数据挖掘技术. 北京: 中国文化教育出版社, 2006
 - 16 周纪芑. 实用回归分析方法. 上海科学出版社, 1990
-

Synthesis of Cu^{2+} -doped lithium zinc phosphate via solid state reaction

LIAO Sen, TIAN XiaoZhen, CHEN ZhiPeng, WU WenWei & SONG BaoLing

School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China

Cu^{2+} -doped lithium zinc phosphate used as electrode material of lithium batteries was studied, and the target product was got successfully after baking the noncrystalline precursor of the compound at 700°C . The precursor was prepared with Cu^{2+} -doped ammonium zinc phosphate, Li_2CO_3 and surfactant PEG-400 via solid state reaction at room temperature, in which the Cu^{2+} -doped ammonium zinc phosphate was synthesized with $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as start materials and PEG-400 as surfactant via low heat solid state reaction. Signal-to-noise rate (SNR) calculated with XRD data of the products was used as a testing index, and uniform experimental design as well as data mining technology were applied in the test. The synthesis tests were done under the direction of data mining technology. The test results indicated that SNR of the products increased linearly with increase of Cu^{2+} doped. The product synthesized under the optimal technical condition was Cu^{2+} -doped LiZnPO_4 with size of 50 nm and SNR of 30.41 that inosculate with the optimization results of data mining. This paper shows that it is feasible to prepare Cu^{2+} -doped LiZnPO_4 via solid state reaction and to control the synthesis results with SNR of the products as a testing index.

lithium zinc phosphate, solid state reaction, uniform design, data mining technology

doi: 10.1360/972008-1935