

Nasicon 结构的快离子导体

林祖纘 李世椿 田顺宝 俞慧君

(上海硅酸盐研究所)

摘 要

本文根据结晶化学原则和快离子导体中离子快速迁移的条件,探索 Nasicon 结构的快离子导体。研究了 $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Yb}_x\text{Si}_2-x\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$, $\text{Na}_{1.8+x}\text{Zr}_{1.2}\text{Yb}_{0.8}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ 等系统的相关系和电导及其结晶化学规律性,得到了新的钠离子导体和锂离子导体。

一、引 言

Nasicon ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) 是骨架结构的快离子导体,它具有可供钠离子迁移的三维通道,其电阻率 ($\rho_{300^\circ\text{C}} = 5\Omega\text{cm}$) 可和 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相比,且各向同性。它的发现是利用结晶化学规律指导新离子导体探索的结果^[1],在合成预定性质的化合物方面作了有益的尝试。

利用各种离子的尺寸、电价的不同、以及它们在化合物中键性的差异,对已知结构的化合物进行离子置换,可以改变母体的性质,这种方法至今仍是探索新离子导体的重要方法之一。Nasicon 的发表,引起了人们广泛的兴趣,在探索 Nasicon 结构的钠离子导体方面进行了不少工作^[2-6]。

本文利用 Nasicon 结构,探索新的钠离子导体和锂离子导体及其结晶化学规律性。

二、Nasicon 的晶体结构及影响其离子电导的因素

Nasicon 的结构可看作是由 $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 的结构衍生而来。 $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 的结构属三方对称,空间群 $R\bar{3}C$,由 PO_4 四面体和 ZrO_6 八面体以顶角相连,形成三维骨架。其中,每个 ZrO_6 八面体和六个 PO_4 四面体相连,每个 PO_4 四面体又和四个 ZrO_6 八面体相连,其结构单元为 $(\text{Zr}_2\text{P}_3\text{O}_{12})^-$ 。在此结构中,存在两种结晶学上不等价的钠离子位置, Na_1 位置处于两个 ZrO_6 八面体之间,沿 C 轴形成 $\text{O}_3\text{ZrO}_3\text{NaO}_3\text{ZrO}_3$ 结构,如图 1 所示。每两个 $\text{O}_3\text{ZrO}_3\text{NaO}_3\text{ZrO}_3$ 之间以 PO_4 四面体相连,形成平行于 C 轴的结构带,在垂直于 C 轴的方向,也是通过这些 PO_4 四面体,连结成三维骨架, Na_2 位置处于带与带之间。

Nasicon 的结构属单斜对称,空间群 $C2/c$,这是由于 $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 中的 PO_4 四面体被较大的 SiO_4 四面体取代,引起晶格扭曲所造成。单斜结构使六方结构中的 Na_2 位置分裂成两个结晶学上不等价的位置,因而在单斜结构中有三个钠位置。

从结晶化学的角度看,快离子导体一般具有以下结构特征:

1. 在刚性骨架中具有可供传导离子迁移的一维、二维或三维通道。

2. 通道具有适宜的大小,即瓶颈尺寸应大于传导离子和骨架离子半径和的两倍。

3. 结构具有亚晶格无序,即晶格中扩散离子位置的数目大大超过扩散离子的数目,使离子在迁移过程中可以发生协同运动,从而降低迁移活化能。

4. 结构中结晶学上不等到的位置在能量上相近,以降低离子迁移时所需越过的势垒。

5. 刚性骨架内部具有较强的共价键使化合物稳定,迁移离子与刚性骨架之间具有较弱的离子键,使离子易于迁移。

在 $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 中,由于 Na_1 位置全部被钠原子占据, Na_2 位置是空的,钠离子迁移需跨越能量上不等的 Na_2 位置,因而电导率很低,当用 SiO_4 四面体部分取代 PO_4 四面体时,由于电价的差异,为了保持电中性,引进了更多的钠离子,这些钠离子部分占据 Na_2 位置,使 Na^+ 的迁移可以通过 Na_2 位置中的空位($\square_2$),产生了

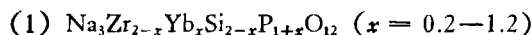


的离子协同运动,加之 $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$ 之间的静电斥力,使电导率大大提高。

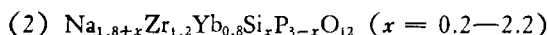
三、Nasicon 结构的钠离子导体

图1 $\text{O}_3\text{ZrO}_3\text{NaO}_3\text{ZrO}_3$ 结构

由上述可知, Nasicon 的高电导率是由于在 $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 中用异价离子取代四面体中 P 的结果,这使人们很自然地联想到,是否能用异价离子取代八面体中的 Zr 而得到类似的效果。从这方面已进行的工作可知^[2,6],用 Yb^{3+} 取代 $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 中的 Zr^{4+} ,也能降低其电阻率,但有一极限,最低电阻率在 300°C 时达 $100\Omega\text{cm}$ 左右,而后电阻率又开始上升。这种随组成变化出现的电导率极大往往和晶格常数 c 的变化有关,并和 c 的极大相对应。我们试图用四面体和八面体的混合取代来进一步提高其电导率,为此研究了:



和



系统,前者将钠原子数固定在 3,后者将八面体取代的原子数固定在 0.8。

实验方法:原料采用 Na_2CO_3 , ZrO_2 , Yb_2O_3 , SiO_2 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,纯度皆在 99% 以上。样品用固相反应法制备,相组成由 X 射线衍射谱分析,用抛弃法测定晶格常数^[7],电性测试的样品在蒸镀金电极后,用 PX-1C 数字相位计 (0.2—10kHz) 和 CD6 电桥 (0.3kHz—1.5MHz) 测定样品在不同温度下的复数阻抗谱和导纳谱。

X 射线相分析表明,系统(1)当 $x = 0.2$ 时生成单斜结构的固溶体,随着取代量的增加,表征单斜结构的双线逐渐靠拢,至 $x = 0.6$ 时合并成为单线,即变成三方结构的固溶体。系统(2)皆生成三方结构的固溶体。将三方固溶体用六方晶胞指标化,其晶格常数如图 2 所示。

由图 2 可见,由于 Yb^{3+} ($0.86\text{\AA}$) 较 Zr^{4+} ($0.79\text{\AA}$) 有较大的离子半径,所以晶格常数一般皆

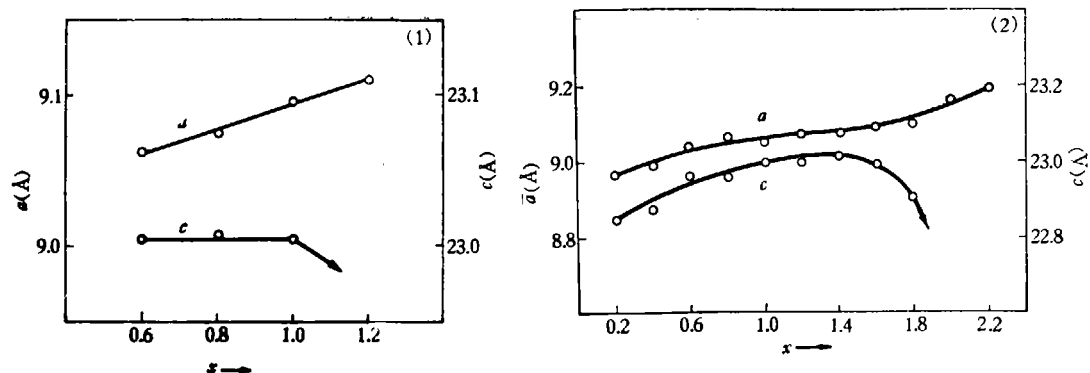


图 2 三方固溶体的晶格常数

(1) $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Yb}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ 系统, (2) $\text{Na}_{1.8+x}\text{Zr}_{1.2}\text{Yb}_{0.8}\text{Si}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系统

随取代量的逐渐增多而增大。在 $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Yb}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ 系统中 (图 2(1)), a 随 x 线性增大, c 则基本不变, 至 $x = 1.2$ 时, c 下降为 $22.764\text{\AA}$ (图中未标出)。这种现象的产生, 可能是由于以下原因。由图 1 可知^[2], 晶格常数 c 的大小受下列因素的影响: (1) 八面体位置中两个阳离子之间的静电斥力, (2) Zr^{4+} 和 Yb^{3+} 之间的尺寸差, (3) 两个八面体之间 Na_1 位置的占据率。由于在此系统中 Na 原子数是固定的, 当 x 变化时, Na_1 位置的占据率可以认为是不变的。当 Yb^{3+} 取代 Zr^{4+} 时, 只引起静电斥力的减小 (导致 c 的收缩) 和八面体体积的增大 (导致 c 的增加), 这两个因素相互抵销, 因而使晶格常数 c 在一定组成范围内基本不变。在 $\text{Na}_{1.8+x}\text{Zr}_{1.2}\text{Yb}_{0.8}\text{Si}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系统中 (图 2(2)), 晶格常数 a 也随 x 的增加而增大。 c 则和其它 Nasicon 系统类似, 有一极大, 在 $x = 1.4$ 处达到极大值, 然后下降。

用复数阻抗谱法测定了这两个系统在 300°C 电阻率随组成的变化, 两者都有一最低值。 $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Yb}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ 系统的电阻率极小在 $x = 0.8$ 处, 即 $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.2}\text{Yb}_{0.8}\text{Si}_{1.2}\text{P}_{1.8}\text{O}_{12}$ 组成, 300°C 时的电阻率为 $7.2\Omega\text{cm}$ ($\sigma = 1.4 \times 10^{-1}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)。 $\text{Na}_{1.8+x}\text{Zr}_{1.2}\text{Yb}_{0.8}\text{Si}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系统的电阻率极小在 $x = 1.4-1.6$ 处, 即 $\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_{1.2}\text{Yb}_{0.8}\text{Si}_{1.6}\text{P}_{1.6}\text{O}_{12}$ 和 $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{1.2}\text{Yb}_{0.8}\text{Si}_{1.6}\text{P}_{1.4}\text{O}_{12}$ 组成, 300°C 时的电阻率分别为 11.7 和 $12.2\Omega\text{cm}$ ($\sigma = 8.5 \times 10^{-2}$ 和 $8.2 \times 10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)。由于这两个系统样品的致密程度不一致, 电阻率的绝对值难以相互比较。由化学式可见, 在 $\text{Na}_{1.8+x}\text{Zr}_{1.2}\text{Yb}_{0.8}\text{Si}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系统中, 当 $x = 1.2$ 时, 即得到 $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Yb}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ 系统中电导率最低的组成, 即 $\text{Na}_{3.0}\text{Zr}_{1.2}\text{Yb}_{0.8}\text{Si}_{1.2}\text{P}_{1.8}\text{O}_{12}$ 。因而, $\text{Na}_{1.8+x}\text{Zr}_{1.2}\text{Yb}_{0.8}\text{Si}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系统的最低电阻率, 在提高样品致密程度的基础上, 应有进一步降低的可能。

考虑到离子占有三维空间, 三维参数晶胞体积应能反映由于离子取代所引起的通道尺寸变化, 从而影响离子迁移, 因而将混合取代系统 $\text{Na}_{1.8+x}\text{Zr}_{1.2}\text{Yb}_{0.8}\text{Si}_{3-x}\text{O}_{12}$ 的晶胞体积随 Na 原子数的变化, 和电阻率随 Na 原子数的变化相对照 (见图 3)。由于此系统的最低 Na 原子数为 1.8 ($x = 0$ 时), $x < 2.0$ 的数据取自 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Yb}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ 系统^[6], 即以 Yb 单独取代的系统。为了比较, 也绘出 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{P}_3\text{O}_{12}$ 系统的晶胞体积随 Na 原子数的变化^[1]。由图 3 可见, 电阻率的大小和晶胞体积大小之间有很好的对应关系, 即电阻率极小发生在晶胞体积极大之处。有意思的是: 虽然这些数据来自两个不同的系统: $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Yb}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Na}_{1.8+x}\text{Zr}_{1.2}\text{Yb}_{0.8}\text{Si}_{3-x}\text{O}_{12}$, 但它们能连成一条和 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{P}_3\text{O}_{12}$ 的趋势完全一致的曲线。这两条曲线的共同点

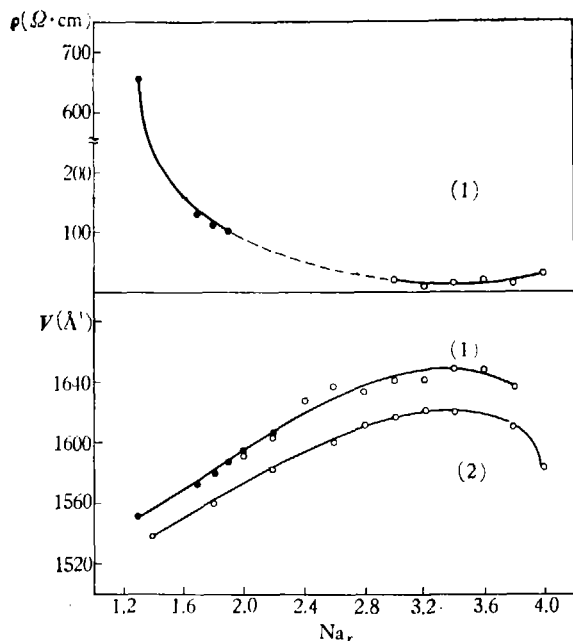


图 3 晶胞体积和电阻率 (300 °C) 随 Na 原子数的变化

- (1) $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Yb}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ (●) 和 $\text{Na}_{1.8+x}\text{Zr}_{1.2}\text{Yb}_{0.8}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系统 (○)
 (2) $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$

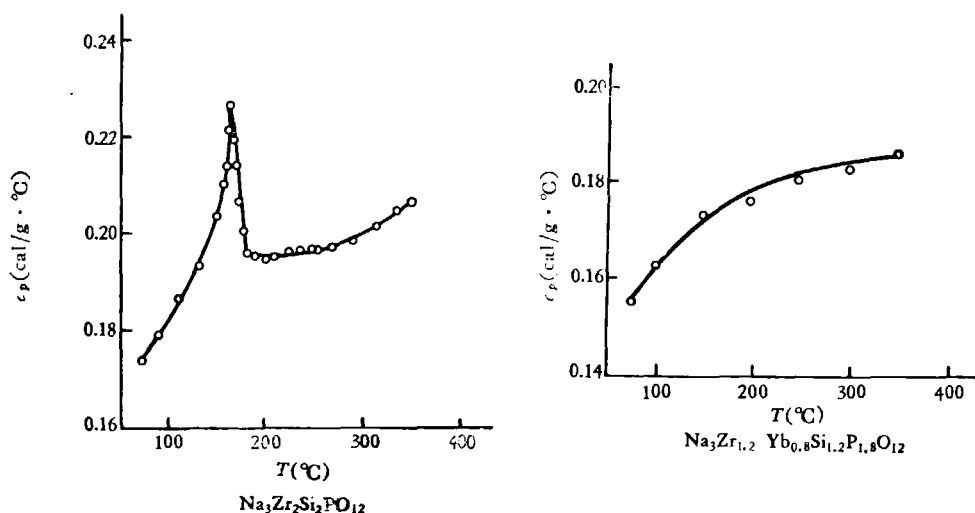


图 4 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (左图) 和 $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.2}\text{Yb}_{0.8}\text{Si}_{1.2}\text{P}_{1.8}\text{O}_{12}$ (右图) 的热容随温度的变化

是, 两者都是通过对 $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 用异价离子取代, 使其中的钠原子数不断增加; 不同点是, 前者是用 rb^{3+} 取代八面体中的 Zr^{4+} , 而后者则是先用 Yb^{3+} 取代八面体中的 Zr^{4+} , 至一定程度 ($x = 0.8$) 后再用 Si^{4+} 取代 P^{5+} , 即进行四面体和八面体的混合取代. 由于取代对之间的尺寸差相近 [$\text{Yb}^{3+}(0.86\text{\AA})$, $\text{Zr}^{4+}(0.79\text{\AA})$, $\Delta r = 0.07\text{\AA}$; $\text{Si}^{4+}(0.42\text{\AA})$, $\text{P}^{5+}(0.35\text{\AA})$, $\Delta r = 0.07\text{\AA}$] 其晶胞体积和电阻率随 Na 原子数的变化仍能成连续曲线, 并和四面体的单一取代有很好的对应

关系。由此可见,在此类系统中几何因素占重要地位。另外,四面体和八面体的混合取代结果表明,混合取代可以克服用 Yb^{3+} 单独取代 Zr^{4+} 至一定程度后,即不能继续降低电阻率的缺点。将 Yb^{3+} 的取代量固定在电阻率升高前的一个值,再继续用 Si^{4+} 进行取代,可使晶胞体积进一步增大,同时引进更多的钠离子,因而使电阻率继续下降,达到更低值。

从电阻率看,虽然混合取代和单独取代相比没有什么突出的优越性,但在 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系统中,电阻率最低的组成是单斜结构,在 150°C 左右有单斜 $\rightleftharpoons$ 三方可逆相变,给实际应用带来不便。而在混合取代的系统中,电阻率最低的组成为三方结构,在加热过程中不再发生相变。两者的热容随温度的变化示于图 4。由图 4 可见,通过混合取代,可将 Nasicon 的三方结构稳定至室温,这对实际应用具有一定意义。

四、Nasicon 结构的锂离子导体

虽然 Nasicon 结构对钠离子有很好的迁移通道,但如用锂置换其中的钠,则 $\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 的电导率比 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 要低 1000 倍^[1],说明 $(\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12})^-$ 构成的三维通道不适于锂离子迁移。

一般说来,离子迁移通道应大于迁移离子的直径,但如果通道太大,由于较小的离子沿通道的一侧迁移,也会增加骨架离子对迁移离子的吸引力,从而不利于离子迁移,因而不同尺寸的离子要求不同的通道大小。例如,在 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的通道中,以钠离子的迁移活化能为最低,所以, $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 族化合物中有最高的电导率。Nasicon 结构不适于锂离子传导,可能是由于其通道对锂离子而言太大之故。我们设想,通过离子取代将 Nasicon 结构中的通道减小,可能得到电导率较高的锂离子导体。

我们用离子半径较小的 Ti^{4+} ($0.68\text{\AA}$) 置换 $\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 中的 Zr^{4+} ($0.79\text{\AA}$),得到 $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 。它和 $\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 有相同的 $R\bar{3}C$ 结构,但晶胞较小,数据见表 1。然后以此为基础,用 In^{3+} ($0.81\text{\AA}$) 取代其中的 Ti^{4+} ,即研究 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ 系统的相关系与离子电导,实验方法同前。

X 射线分析结果表明,在此系统中,当 $x \leq 0.4$ 时生成 $R\bar{3}C$ 固溶体,而至 $x > 0.5$ 时,表征 $R\bar{3}C$ 结构的线条出现分裂,固溶体由 $R\bar{3}C$ 结构变为单斜结构。三方固溶体的晶格常数随组成的变化列于表 1,由于 In^{3+} 较 Ti^{4+} 大,当 In^{3+} 对 Ti^{4+} 的取代量增加时,晶格常数 a 和 c 都线性增大。

300 $^\circ\text{C}$ 时的电阻率测量表明,在三方固溶体区,随着 In 含量的增加,电阻率不断下降,至 $x = 0.4$ 时达到极小,进一步取代,电阻率又开始上升。这种现象显然和固溶体的结构变化有关。此系统在 300 $^\circ\text{C}$ 的电阻率随组成的变化如图 5 所示。在 $x = 0.4$ 时的最低电阻率为 $18\Omega\text{cm}$, $\sigma = 5.5 \times 10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; 此组成在不同温度下的电导率和其它锂离子导体的比较列于表 2。

由表 2 可见, $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 组成是较好的锂离子导体之一,其电导率可以和 Li_3N , Lisicon 等相比。测定了此组成的电导活化能,在 100—400 $^\circ\text{C}$ 之间为 0.37eV,在 100 $^\circ\text{C}$ 以下,电导-温度的 Arrhenius 曲线出现转折,且晶界电阻增大,此时晶粒、晶界的电导活化能分别为

表 1 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ 的晶格常数

化 合 物	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
$\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$	8.817	22.561
$\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$	8.507	20.843
$\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{In}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_{12}$	8.544	20.940
$\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{P}_3\text{O}_{12}$	8.588	21.034

0.14 和 0.24 eV. 电导曲线上出现的转折, 可能和样品的吸湿有关. 此组成的电子迁移数按极化曲线估计不超过 10^{-5} . 分解电压测定为 1.8—2.2V^[11], 因而具有实用意义.

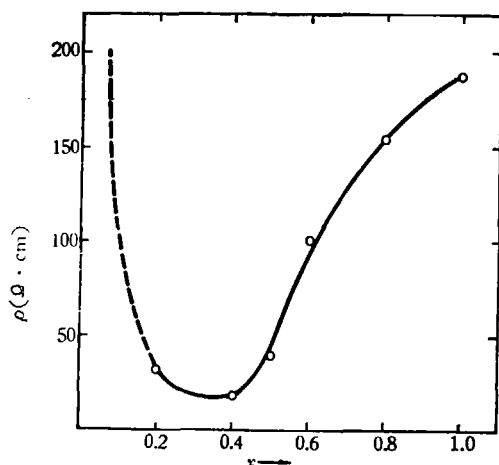


图 5 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ 系统的电阻率 (300°C) 随组成的变化

表 2 几种锂离子导体电导率的比较

温 度 (°C)	$\sigma (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$		
	$\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{P}_3\text{O}_{12}$	$\text{Li}_3\text{N}^{[8]}$	Lisicon
450	2.0×10^{-1}	1.7×10^{-1}	—
300	5.5×10^{-2}	—	$2.1 \times 10^{-2[9]}$
室温	1.9×10^{-4}	2.0×10^{-4}	$10^{-6} - 10^{-7[10]}$ (单晶)

五、结 论

Nasicon 结构可以根据结晶化学原则和快离子导体的离子迁移条件用离子置换法进行改造, 从而得到新的钠离子导体和锂离子导体.

$\text{Na}_{1.8+x}\text{Zr}_{1.2}\text{Yb}_{0.8}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($x = 1.2, 1.4, 1.6$) 都是电导率较高的离子导体, 且在加热过程中无相变, 具有一定的实际意义.

$\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 的锂离子电导率, 可以和目前已知的最好的锂离子导体相比, 电子电导可以忽略不计, 分解电压也较高, 因而具有实用意义.

参 考 文 献

- [1] Hong, H. Y-P., *Mat. Res. Bull.*, 11(1976), 173.
- [2] Delmas, C., Viala, J-C., et al., *Solid State Ionics*, 3/4(1981), 209.
- [3] von Alpen, U., Bell, M. F., et al., *ibid.*, 3/4(1981), 215.
- [4] Nagai, M., Fujitsu, S., et al., *ibid.*, 3/4(1981), 227.
- [5] Fujitsu, S., Nagai, M., et al., *ibid.*, 3/4(1981), 233.
- [6] 田顺宝, 林祖纘, 硅酸盐学报, 9(1981), 433.
- [7] 郭常霖, 黄月鸿, 物理学报, 30(1981), 124.
- [8] Huggins, R. A., *Electrochimica Acta*, 22(1977), 773.
- [9] 李世椿, 林祖纘, 硅酸盐学报, 9(1981), 253.
- [10] 陈立泉, 物理学报, 29(1980), 661.
- [11] 励肇成, 郭祝崑, 中国第二届快离子导体学术讨论会论文集, 1983年3月, 无锡.