

# $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ 赝二元系相图的研究

唐棣生 车广灿 陈立泉

(中国科学院物理研究所)

1980 年 1 月 26 日收到

## 提 要

本文用差热分析和 X 射线衍射的方法对  $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$  赝二元系相图进行了研究。结果指出,文献中所报道的锂离子导体  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  不是化合物,而是含  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  的以  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  为基的固溶体,由于  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  的加入,使  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  的高温相稳定存在于室温。根据研究结果,提出了关于  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  多晶陶瓷样品在室温长期放置后,电导率明显降低的解释。

## 一、引 言

文献 [1] 曾报道了一种新的锂离子导体,其分子式为  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ , 命名为“Lisicon”, 是目前最好的锂离子导体之一。为了对  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  的锂离子电导性能进行更深入的研究,作者之一曾用高频加热,提拉法生长出透明不裂,质量较好的单晶体,并首次报道了该单晶锂离子电导的研究结果<sup>[2]</sup>。为了提供必要的物理化学资料,配合晶体生长和性能研究工作,本文用差热分析和 X 射线衍射的方法,对  $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$  赝二元系相图进行了研究。

## 二、实 验 部 分

样品的物相分析用的是 Guinier-de Wolff 单色、聚焦、透射式照相机,  $\text{CuK}\alpha$  辐射。高温相的研究是在 Guiner-Lenné 单色、聚焦、透射式高温 X 射线照相机上进行的。差热分析使用国产 CR-G 型高温微差热分析仪。相图上的液相点、固相点以及固态相变温度是在升降温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的条件下获得的。测温精度  $\pm 3^\circ\text{C}$ 。实验方法详见文献 [9]。

## 三、实 验 结 果

### 1. $\text{Li}_4\text{GeO}_4, \text{Zn}_2\text{GeO}_4$ 的制备与相变

原料是  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  (纯度 99.9%) 和  $\text{ZnO}$  (纯度 99.5%)。预先在  $400^\circ\text{C}$  烘 4 小时,以除去少量吸附水,然后称重、研细、混匀、压饼、放在加盖的铂坩锅中,缓慢升温至  $800^\circ\text{C}$ , 使  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  分解完全。对于  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  和  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  分别在  $1040\text{—}1150^\circ\text{C}$  和  $1200^\circ\text{C}$  烧结 100

小时和 96 小时,制备出的样品粉末照片与文献所列结果对照无误。

$\text{Li}_4\text{GeO}_4$  的室温相属正交晶系,  $a = 7.76 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.05 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.36 \text{ \AA}$ .  $760^\circ\text{C}$  有一可逆的相变. 高温相属单斜晶系,  $a = 5.30 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.40 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.56 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.2^\circ$ <sup>[3]</sup>. 它在  $1304^\circ\text{C}$  熔化, 同时部分分解挥发, 生长晶体时挥发较严重, 经光谱分析挥发物主要含锂.

差热、热失重、红外光谱分析表明,  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  在室温放置时将吸收空气中的水分和  $\text{CO}_2$ . 经室温放置或加热熔化后的  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  的样品粉末照片上多出九条弥散的衍射线, 经鉴定为  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  化合物. 因此在差热曲线上也出现多余的热峰 (在升温 and 降温过程中, 分别为  $1115^\circ\text{C}$  和  $1100^\circ\text{C}$ , 前者为吸热峰, 后者为放热峰).  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  的这种性质文献中未报道过. 但文献 [4] 中曾提及  $\text{Li}_4\text{TiO}_4$  在  $700^\circ\text{C}$  以下会吸收空气中的  $\text{CO}_2$ , 并部分转变为  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , 转变的数量随时间而增加,  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  的变化与它极为相似.

$\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  固态未发现相变. 文献中亦未报道过它的熔点. 我们在升温差热曲线上发现  $1502^\circ\text{C}$  处有一大的吸热峰, 但样品并未熔化, 而是部分分解, 分解为  $\text{ZnO}$  及  $\text{GeO}_2$ . 在降温差热分析曲线上在约  $1200^\circ\text{C}$  处多出一放热峰.

## 2. 相图

样品制备采用固态粉末烧结法. 样品在  $1040\text{--}1150^\circ\text{C}$  烧结 48, 72, 100 小时, 并分别检查其物相, 说明在此温度下烧结 100 小时, 足以使样品合成并达到平衡. 配制好的样品经化学分析后证明除富  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  的区域外, 样品的配制成分与分析结果基本一致. 如表 1 所示<sup>1)</sup>.

表 1 样品配制成分与烧结后化学分析成分对照表

序 号	配 制 时 mol%		烧 结 后 mol%	
	$\text{Li}_4\text{GeO}_4$	$\text{Zn}_2\text{GeO}_4$	$\text{Li}_4\text{GeO}_4$	$\text{Zn}_2\text{GeO}_4$
1	10	90	10.2	89.8
2	20	80	19.7	80.3
3	30	70	29.9	70.7
4	40	60	40.1	59.9
5	50	50	49.5	50.5
6	60	40	59.3	40.7
7	70	30	69.4	30.6
8	80	20	78.8	21.2
9	90	10	89.3	10.7

样品的 X 射线物相分析结果列于表 2 中, 所列成分均为样品的配料成分. 差热分析的液相点和固相点标于相图 (图 1) 上. 为了减少在差热分析过程中样品的少量失重, 盛样皿加铂盖. 液相点和固相点均采用第一次升温结果, 所标温度为两次实验的平均值. 室温相界用相消失法确定, 误差 2.5% 左右.

从图 1 可见,  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  可溶入约 20mol%  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ .  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  在  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  中的溶解度

1) 分析结果由本所化分组张干南、薛进敏、张庆沾同志提供.

表 2

成分 mol%		室温相	差热分析 后的物相	成分 mol%		室温相	差热分析 后的物相
$\text{Li}_4\text{GeO}_4$	$\text{Zn}_2\text{GeO}_4$			$\text{Li}_4\text{GeO}_4$	$\text{Zn}_2\text{GeO}_4$		
100	0			50	50	X	X
96	4	$\alpha$	$\alpha + \text{N}^{1)}$	47	53	X + S	
92.5	7.5	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta + \text{N}$	45	55	X + S	X + S
90	10	$\alpha + \beta$	$\beta + \alpha + \text{N}$	43	47	X + S	
87.5	12.5	$\beta + \alpha$	$\beta + \alpha$	40	60	X + S	X + S
85	15	$\beta$	$\beta$	35	65	X + S	
80	20	$\beta$	$\beta$	30	70	X + S	X + S
75	25	$\beta + \text{X}$		25	75	X + S	
70	30	$\beta + \text{X}$	$\beta + \text{X}$	20	80	X + S	X + S
65	35	$\beta + \text{X}$		15	85	X + S	
60	40	X + $\beta$	X + $\beta$	10	90	S + X	S + X
55	45	X + $\beta$	X + $\beta$	5	95	S + X	
53	47	X + $\beta$		0	100		

1) N表示  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  相。

很小。在成分为 1:1 (克分子比) 配比处有一个化合物  $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ , 其单相区范围约 5 mol%。  $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$  与  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  形成共晶, 共晶点成分含 17 mol%  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ 。共晶温度为  $1325^\circ\text{C}$ 。而在  $1430^\circ\text{C}$  时化合物  $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$  与成分为含  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  约 70 mol% 的液相通过包晶反应产生  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  固溶体。在这一固溶体区域内可以看到由于加入  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  而使  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  的相变点降低, 同时从衍射照片上也可以看出随  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  量的增加, 出现  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  高温相的衍射线。  $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  的室温稳定存在的单相区约为 80—85 mol%  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ 。所以我们认为文献中所报道的离子导体  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  不是由两组元形成的化合物, 而是以  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  高温相为基的含  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  的端部固溶体。

此外, 我们发现, 对于富  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  样品, 长期在室温下放置, 也会出现少量  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  相。为了研究少量  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  对相图液相线和固相线的影响, 我们在已知样品中加入 1—5 wt%  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ , 在测温精度范围内, 没有观测到可觉察的影响。

### 3. 关于“Lisicon”

组成为  $\text{Li}_{13.02}\text{Zn}_{1.42}(\text{GeO}_4)_{3.96}$  (组成为化学分析结果) 的“Lisicon”单晶, 属于正交晶

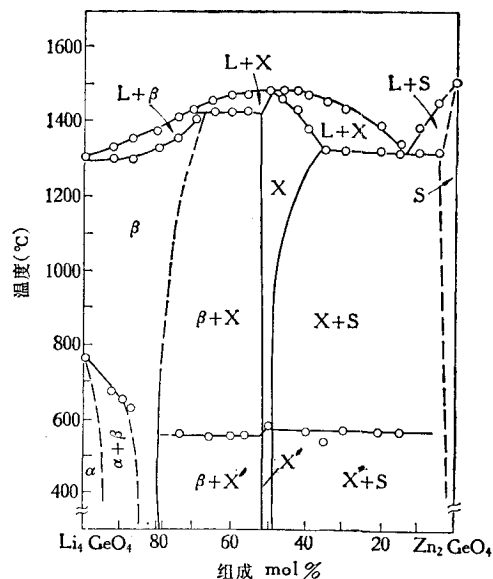


图 1  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ - $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  赝二元系相图

系,  $a = 10.875 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.285 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.153 \text{ \AA}$ , 可能的空间群是  $P_{nma}$  或  $P_{na2_1}$ <sup>1)</sup>, 这与文献 [1] 的结果基本一致. 用此晶胞参数能够对粉末照片上  $42^\circ$  以前的 66 根衍射线很好地 进行指标化.

差热、热失重和红外光谱分析表明: “Lisicon” 晶体, 在室温空气中放置也吸收空气中的水分. 研细的 “Lisicon” 晶体粉末这一性质表现得更为明显. 它在  $60-109^\circ\text{C}$  有一强的吸热峰, 同时失重 3.8% 左右. 对于组成为  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  或含  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  更多的 “Lisicon” 多晶样品, 性质与  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  相似, 在室温空气中放置将产生  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  相. 在撰写本文时, 我们看到 “固体中的快离子输运” 国际会议上的报告摘要<sup>[5]</sup>, Bagard 发现多晶 “Lisicon” 样品电导率随样品在室温空气中放置时间的增加而显著降低, 并归因于晶粒间界的吸水. 我们认为样品由于在晶粒间界处吸水及  $\text{CO}_2$ , 以及  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  相的出现,  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  相的离子电导率远低于 “Lisicon”, 因而由于晶界效应, 样品的电导率就显著的降低了.

#### 4. $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ 的多晶电导测量及其相变问题

预先制备好的  $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ , 研细过筛, 加压制成直径为 10mm, 厚 2—3mm 的圆片, 然后在  $1100^\circ\text{C}$  烧结 100 小时, 得到致密度为理论密度 96% 的多晶陶瓷片, 在样品的两对面

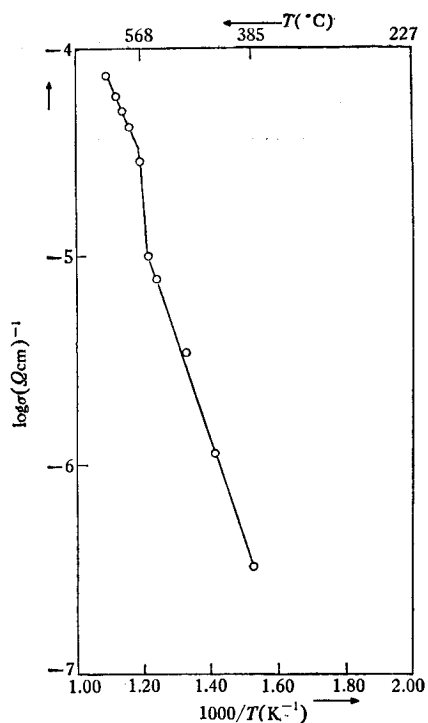
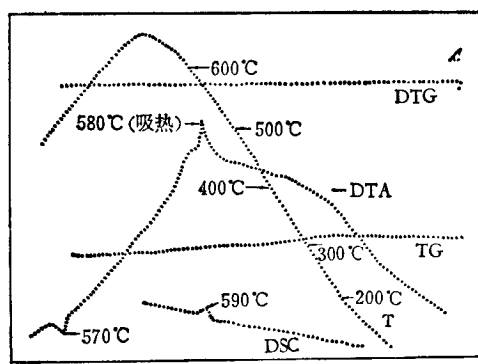


图 2  $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$  的多晶电导率与温度的关系

蒸镀金电极, 在空气气氛中测量总电导. 测试频率为 500kHz, 电导测量装置同文献 [2], 其结果以  $\log \sigma$  对  $T^{-1}$  作图 (见图 2). 334 和  $645^\circ\text{C}$  的电导率分别为  $0.25 \times 10^{-6}$  和  $7.3 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ,  $568^\circ\text{C}$  上下电导激活能分别为 0.92eV 和 0.71eV. 从图 2 可以看出, 电导率在  $568^\circ\text{C}$  左右有突变, 暗示着相变的产生.

文献 [6] 报道  $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$  室温相属单斜晶系,  $a = 6.40 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.45 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.04 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.2^\circ$ , 空间群  $C_2^2-P_c$ , 在  $680^\circ\text{C}$  有一相变, 从单斜晶系变为正交晶系,  $840^\circ\text{C}$  时,  $a = 6.49 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.52 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.11 \text{ \AA}$ , 空间群  $C_{2v}^2-P_{mn2_1}$ . 我们用差热分析 (DTA), 热失重 (TG), 微分热失重 (DTG), 差动扫描量热计 (DSC), 和电导测量研究的结果表明, (见图 3),  $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$  在  $580 \pm 10^\circ\text{C}$  温度范围内有一可逆相变产生, 而在  $680^\circ\text{C}$  没有观测到相变. 但是 X 射线粉末衍射研究表明, 室温 X 射线粉末照片与  $650^\circ\text{C}$ ,  $880^\circ\text{C}$  的高温粉末照片相比, 除热膨胀因素外, 看不到差异, 用差动扫描量热计测量的结果表明, 相变热效应很小, 而多晶电导率在相变点附近变化显著, 样品在相变前后没有重量损失.  $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$  在  $1290^\circ\text{C}$  有一吸热峰 (升温

1) “Lisicon” 单晶点阵常数测定由千金子等同志完成.

图3  $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$  的 DTA, TG, DTG, DSC 分析曲线 (700°C 以下)

时),似乎有一相变产生. 富  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  一边的样品, 在约 1050°C 也有一吸热峰, 这些在相图中没有标出.

### 5. $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ 的热膨胀

文献 [7] 对  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  的结构进行了测定. 我们用 Guinier-Lenné 单色、聚焦、透射式高温照相机对  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  的热膨胀系数及其各向异性进行了研究.

试样用 Al 箔包封 (500°C 以上用 Ni 箔), 用 Al (或 Ni) 的衍射线作内标, 校正了高温下  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  的衍射线的位置, 晶胞参数测量误差  $\pm 0.002 \text{ \AA}$ .

根据  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  的 (020), (030), (050) 的衍射线, 先求得  $b$  值, 然后根据 (200), (600), (002), (006) 和  $h$  大而  $k, l$  小以及  $l$  大,  $h, k$  小的衍射线求出  $a$  值和  $c$  值, 求得的不同温度下的  $a, b, c$  值示于图 4. 由此得出  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  20—400°C 温度间隔内的热膨胀系数为

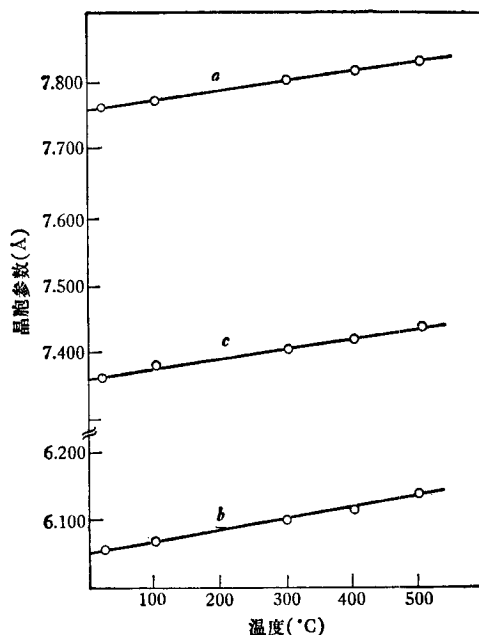
$$\alpha_a = 20 \times 10^{-6}/^\circ\text{C},$$

$$\alpha_b = 28 \times 10^{-6}/^\circ\text{C},$$

$$\alpha_c = 21 \times 10^{-6}/^\circ\text{C},$$

### 6. 结论

文献中讨论  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  的电导率时, 把它看作不同于  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  的化合物, 并测定出它的结构, 认为  $\text{Li}^+$  离子含量只在这个组成时才有最好的电导率, 锂含量高了低了都不好, 没有从相图中的相分布和相变方面去考虑. 我们通过相图的分析, 明显地看出  $\text{Li}_{12}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  实际上是由于  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  溶入  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  中, 使得  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  的高温相稳定到室温而形成的端部固溶体. 据文献 [8] 测试

图4  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  的热膨胀

的结果,  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  高温相有很高的电导率. 这就说明  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  的电导率高是来源于  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  高温相具有高的电导率. 另外, 在  $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$  系统中其他各相的室温电导率都很低, 因此, 当  $\text{Li}^+$  离子含量偏离  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  (亦即  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  高温相固溶体) 的单相区存在范围时, 则除  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  外还会有其他相出现, 因此使电导率降低. 由此可以设想, 如能找出使  $\text{AgI}$ , 或  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  等具有高电导率的高温相稳定到室温的添加物时, 是非常使人感兴趣的.

## 参 考 文 献

- [1] H. Y-P. Hong, *Mat. Res. Bull.*, **13**(1978), 117.
- [2] 陈立泉等, 物理学报, **29**(1980), 661.
- [3] B. L. DuBey, A. R. West, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, **35**(1973), 3713.
- [4] B. L. DuEry, A. R. West, *Nature (Physical Science)*, **235**(1972), 115.
- [5] Fast Ion transport in solid international conference, May, (1979), 21—25.
- [6] Edmund plattner, Horst Völlenke, *Monatshefte für Chemie*, **107**(1976), 921—927.
- [7] H. Völlenke, *Zeitschrift für Kristallographie*, **128**(1969), 66.
- [8] W. Gratzner, H. Bittner, *Zeitschrift für Kristallographie*, **133**(1971), 260.
- [9] 唐棣生等, 物理学报, **28**(1979), 62.

## PHASE DIAGRAM OF THE PSEUDO-BINARY SYSTEM $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$

TANG DI-SHENG   CHE GUANG-CAN   CHEN LI-QUAN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

### ABSTRACT

The pseudo-binary system  $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$  has been studied by means of DTA and X-ray diffraction techniques. According to the phase diagram established,  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  ("LISICON") is a solid solution based on the high temperature phase of  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  which is stabilized to room temperature by the addition of  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ . Long period "aging" at room temperature of the ceramic specimens of "Lisicon" reduced its conductivity remarkably, for which the authors propose an additional explanation.