

$\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ 系统的组成、 结构和离子电导的关系

田 顺 宝 林 祖 纘

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1985年12月4日收到

提 要

用固相反应、X射线衍射、金相显微镜观察、测定比热和复平面阻抗谱的方法研究了 $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ 系统。

在此系统中存在两种固溶体：单斜固溶体 ($0 \leq x < 0.8$) 和三方固溶体 ($0.8 \leq x \leq 1.8$)。即从 $x = 0.8$ 的组成开始，NASICON 型 $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ 固溶体的三方型相已稳定在室温，在加热过程中不再有相变出现。

对 $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Yb}$ 和 In) 系统的电导率进行了比较，并从结晶化学的角度进行了讨论。

一、引 言

继 $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Yb}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ ^[1] 和 $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ ^[2] 系统之后，为了进一步探索用合适的化学取代把钠离子导体 NASICON 的三方型相稳定在室温的可能性，我们选择了电负性较 Yb^{3+} 和 Y^{3+} 离子强、离子半径较 Yb^{3+} 和 Y^{3+} 离子小的 In^{3+} 离子取代 NASICON 中的 Zr^{4+} 离子，以寻求稳定相转变和高离子电导化合物的结晶化学规律性。

二、实 验

所用的原料纯度： Na_2CO_3 为 $\geq 99.8\%$ ， ZrO_2 为 99.9% ， In_2O_3 为 99.99% ， SiO_2 为 $\geq 99.3\%$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 为 99.5% 。

采用的制备工艺与测试手段和 $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ 系统^[2]相同。

三、结果和讨论

1. 相组成

所研究各个组成的粉料混和物经灼烧分解、合成、干压和等静压成型后，在 1000°C 烧结后进行相鉴定。所得 $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ 系统的相图示于图 1。由图 1 可见，在此系统中存在两种固溶体：单斜固溶体 ($0 \leq x < 0.8$) 和三方固溶体 ($0.8 \leq x \leq 1.8$)。

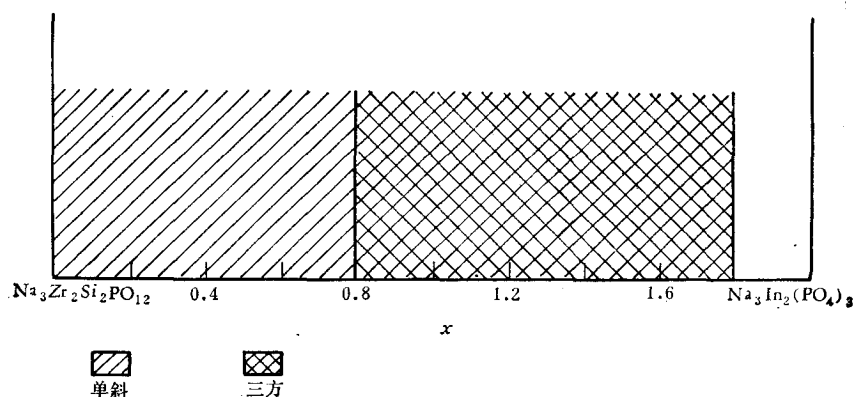


图 1

相鉴定的主要依据是根据粉末 X 射线衍射谱。表征单斜结构的双线在转变为三方结构时合并成为单线。为了进一步确认某组成是否为三方型相, 对该组成在差动热分析仪 (Differential Scanning Calorimeter) 上测定比热。由于 NASICON 的单斜 $\rightleftharpoons$ 三方型相转变属于二级相变^[3], 其特征为比热随温度变化的曲线呈 λ 形。若是某组成在室温时已是三方型相, 则在升温时测定的比热曲线应无 λ 形出现。图 2 为 $x = 0.8$ 的样品的比热曲线。显然, 图形不呈 λ 形, 即无相变出现。所以, 该组成在室温时已是三方型相。另外, 电导率随温度变化的曲线上有无转折出现, 也能表征相转变是否存在。

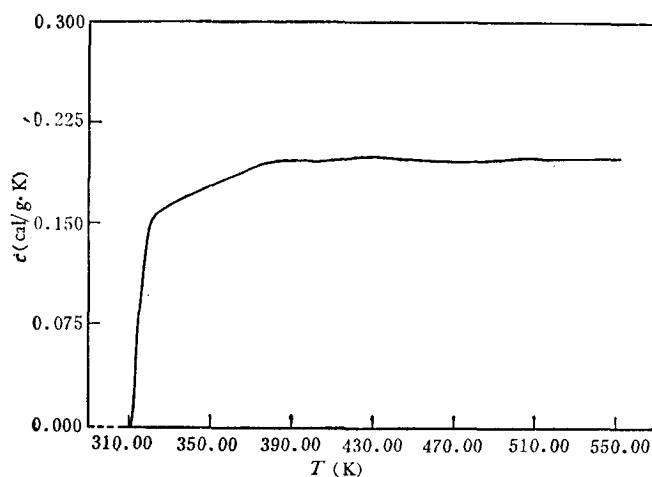


图 2

对于 $1.8 < x < 2.0$ 的组成区, 我们没有进行研究。或许结构在此组成区内发生了变化, 因为 $x = 2.0$ 的组成, 即端点化合物 $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, 其 X 射线衍射谱较为复杂, 这将在别处^[4]讨论。

由图 1 可见, 在此系统中, NASICON 的固溶体区域(单斜和三方)一直延伸至 $x = 1.8$ 的组成。而在 $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ ^[2] 和 $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Yb}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ ^[1] 系统中, 仅分别延伸至 $x = 0.7$ 和 0.9 的组成。所以, M^{3+} (Y^{3+} , Yb^{3+} 和 In^{3+}) 离子和 Zr^{4+} 离子的半径

差愈小,则固溶体区域愈大. ($R_{Y^{3+}} = 0.90\text{\AA}$, $R_{Yb^{3+}} = 0.87\text{\AA}$, $R_{In^{3+}} = 0.80\text{\AA}$ 和 $R_{Zr^{4+}} = 0.72\text{\AA}$)^[9].

$\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ 固溶体的晶胞参数用“求解低对称晶系晶胞参数的联立方程组法”^[6]计算. 所得结果列于表 1. 由表 1 可见, 固溶体的晶胞参数基本上保持不变. 据 Hong^[7] 报道, NASICON 的 $a_m = 15.586(9)\text{\AA}$, $b_m = 9.029(4)\text{\AA}$, $c_m = 9.205(5)\text{\AA}$ 和 $\beta = 123.70(5)^\circ$. 换算成三方晶胞参数为 $a_r = b_m = 9.029(4)\text{\AA}$, $c_r = 3c_m \cos(\beta - 90) = 22.975\text{\AA}$. 与表 1 的数据进行比较可以看到, NASICON 的晶胞参数较 $x = 0.2$ 的组成稍小, 这可能是不同的测量方法引起的误差. 在表 1 中还可看到, 在单斜固溶体中, b

表 1 $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ 固溶体的晶胞参数

x	晶 系	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\beta(^{\circ})$
0.2	单斜	15.81	9.12	9.35	124.29
0.4	单斜	15.74	9.04	9.31	124.55
0.6	单斜	15.71	9.02	9.26	124.51
0.8	三方	9.01		22.97	
1.0	三方	9.01		22.92	
1.2	三方	8.99		22.80	
1.4	三方	8.98		22.61	
1.6	三方	8.92		22.12	
1.8	三方	8.96		22.34	

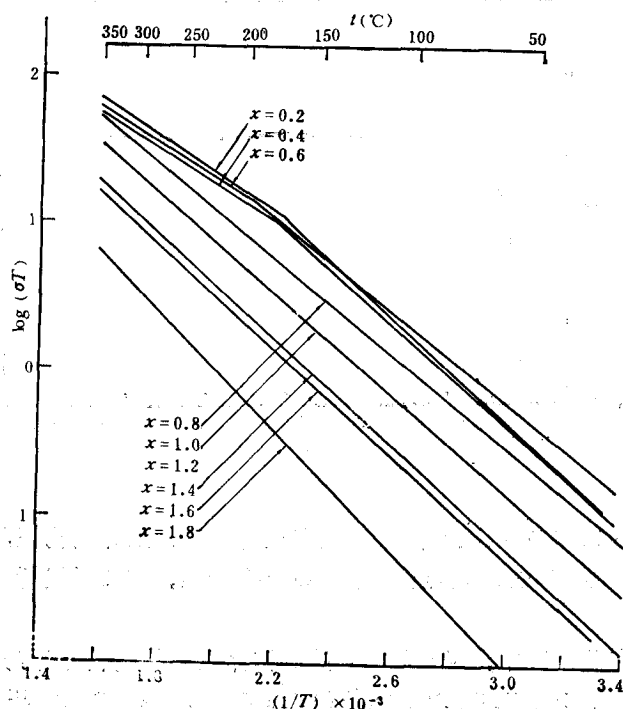


图 3

随 x 的增加而稍有减小;在三方固溶体中, c 随 x 的增加而稍有减小. 所以总的来说, 晶胞参数稍有缩小, 但不太明显. 这可能是取代离子的尺寸因素和电负性因素双重影响的结果. 这将在后面作较为详细的讨论. 而 $x = 1.8$ 的组成, 似乎晶胞参数较 $x = 1.6$ 的组成稍有增加, 这可能和它已接近 $x = 2.0$ 的组成, 结构已发生微小的变化有关.

2. 离子电导

在 1000°C 左右烧结的 $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ ($x = 0.2-1.8$) 固溶体的圆片在蒸镀金膜于其两面后, 在 $0.2-120\text{kHz}$ 的频率区和 $0-350^\circ\text{C}$ 的温度区测量电导率. 所有的测量都在 WAVETEK 185 型扫描发生器和 PRINCETON 5204 型锁相放大器组成的全自动阻抗测量仪上进行.

图 3 表示固溶体电导率的温度依赖关系. 在所测温区, 电导率 σ 服从 Arrhenius 公式:

$$\sigma = (1/T)\exp(-\Delta E/kT),$$

其中 k 为波耳兹曼 (Boltzmann) 常数, ΔE 为电导活化能.

由图 3 可见, 在 $0.2 \leq x \leq 0.6$ 的组成区, 电导率随温度变化的曲线在 $150-200^\circ\text{C}$ 间出现转折;而在 $x \geq 0.8$ 的组成, 这种转折消失. 由此也可看到, 从 $x = 0.8$ 的组成开始, NASICON 的三方型相已稳定在室温. 即单斜 $\rightleftharpoons$ 三方型相转变已在室温以下的温度进行.

图 4 为 $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}$

O_{12} 系统的电导率随组成的变化.

图 5 为 $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ 系

统的活化能随组成的变化. 电

导率 σ 随着 x 的增加而减小, 活

化能 ΔE 则随着 x 的增加而增加.

这说明在对 NASICON (Na_3

$\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) 进行离子取代后的结

构较之取代前对 Na^+ 离子的移动

起了一定的阻碍作用. 这可以从

取代前后 NASICON 的结构变化

进行解释. NASICON 的结构有

三方和单斜两种. 在三方型结构

中, 有 Na_1 和 Na_2 两种钠离子位

置;在单斜型结构中, 有 Na_1 , Na_2

和 Na_3 三种钠离子位置. 6Na_2 (三方) $= 2\text{Na}_2$ (单斜) $+ 4\text{Na}_3$ (单斜). 导电过程是 Na^+

离子从 $\text{Na}_1 \rightarrow \text{Na}_2$ (或 Na_3) $\rightarrow \text{Na}_1$ 的不断跃迁的过程. 无论是从 Na_1 位置到 Na_2 (Na_3)

位置, 或是从 Na_2 (Na_3) 位置到 Na_1 位置, 都必须经过一个“瓶颈”位置——一个折皱了的六

方环, 其边交替是 $\text{Zr}(\text{In})-\text{O}$ 八面体和 $\text{P}(\text{Si})-\text{O}$ 四面体的边. 一般来说, “瓶颈”的几何

尺寸对 Na^+ 离子的移动有很大的影响. In 对 Zr 和 P 对 Si 的同时取代, 在几何尺寸方

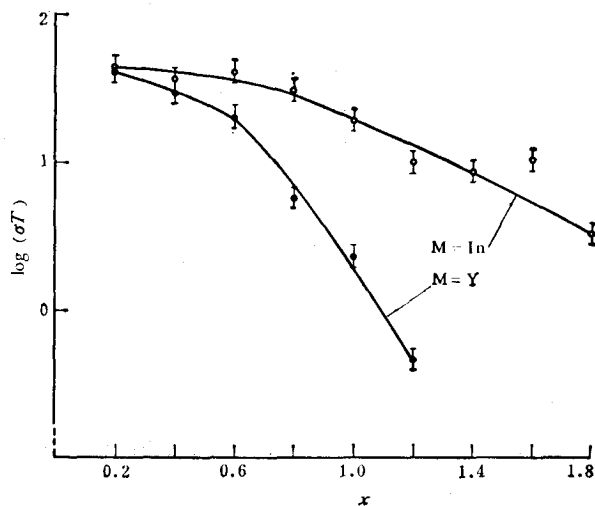


图 4

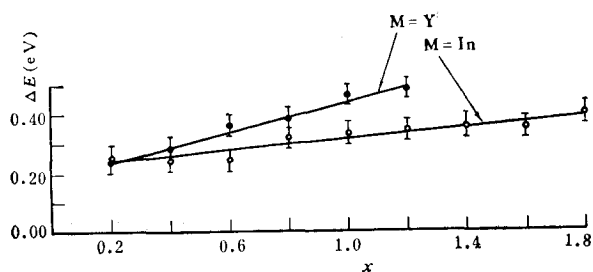


图 5

Zr(In)—O 八面体和 P(Si)—O 四面体收缩, 即引起晶格收缩 (表 1)。也就是 Na_1 , $\text{Na}_2(\text{Na}_3)$ 位置所占的空间和“瓶颈”也将缩小, 因而对 Na^+ 离子的移动将起阻碍作用, 表现在电导率 σ 随着取代量 x 的增加而减小, 活化能随着取代量的增加而增加。

面的变化为: $0.80(\text{In}^{3+}) - 0.72(\text{Zr}^{4+}) = +0.08$, $0.17(\text{P}^{5+}) - 0.26(\text{Si}^{4+}) = -0.09$ 。即两者的同时取代使几何尺寸方面增大和缩小的作用几乎相消。若从电负性的角度来考虑, 则 $1.49(\text{In}) - 1.22(\text{Zr}) = +0.27$, $2.06(\text{P}) - 1.74(\text{Si}) = +0.32$, 取代后都是使电负性增加, 这意味着阳离子对 O^{2-} 离子的引力增加, 从而引起

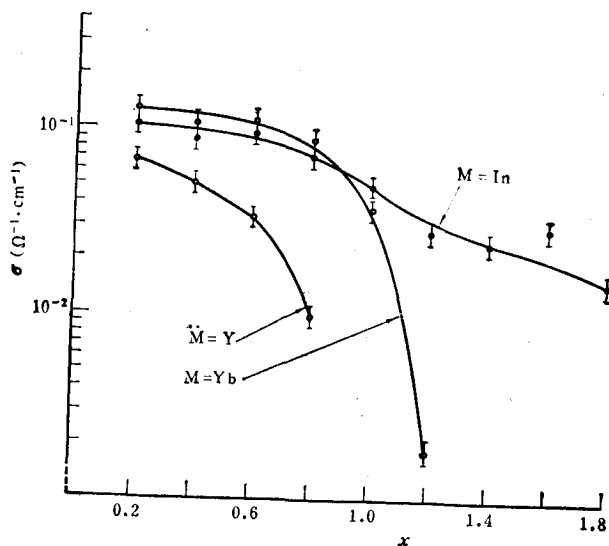


图 6

为便于比较起见, 在图 4, 5 上也画出了 $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ 系统。可以发现, 对于相同的组成 x , $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ 系统的电导率大于 $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ 系统。与此相联系的是前者的活化能小于后者。

图 6 为 350°C 时 $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ ($M = \text{Y}, \text{Yb}$ 和 In) 系统的电导率 (σ) 随组成 (x) 的变化。由图 6 可见, $M = \text{Yb}$ 时, 固溶体 ($x = 0.2-0.9$) 的电导率最高, 非固溶体区 ($x = 0.9-1.2$) 电导率下降很快; $M = \text{Y}$ 的系统, 电导率最差; $M = \text{In}$ 的系统, 电导率比 $M = \text{Yb}$ 的固溶体稍低, 但总的看来, 电导率随组成的变化较为平稳, 这就是说, 对于相同的取代量 x , In^{3+} 离子取代 NASICON 中的 Zr^{4+} 离子后, 相对来说对电导率 (σ) 的影响不太明显。这可能与 In^{3+} 离子的尺寸和 Zr^{4+} 离子最接近有关系。若是撇开其它因素, 单考虑离子半径, 由于 $R_{\text{Y}^{3+}}(0.90\text{\AA}) > R_{\text{Yb}^{3+}}(0.87\text{\AA}) > R_{\text{In}^{3+}}(0.80\text{\AA})$,

所以, 太大或太小的离子均不能获得高电导率. 似乎 Yb^{3+} 离子取代 Zr^{4+} 离子后的 NASICON 结构, 相对来说最适合于 Na^+ 离子的迁移. 联系到在 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构中, Na^+ 离子的迁移率最高, K^+ 离子和 Li^+ 离子均较差, 即对于一定的结构来说, 迁移离子存在一种“魔离子半径”. 在 NASICON 结构中, 对于一定的迁移离子 (Na^+) 来说, 是否也存在一种“魔离子半径”, 用这种半径尺寸的离子取代 NASICON 中的 Zr^{4+} 离子后所形成的结构, 最适合于 Na^+ 离子的迁移, 这还有待于进一步验证.

参 考 文 献

- [1] Lin Zu-xiang and Tian Shun-bao, in “Solid State Ionics-83”, M. Kleits, B. Sapoval and Y. Chabre, eds, North-Holland (1983), p. 809.
- [2] 田顺宝、林祖纘, 硅酸盐学报, 待发表.
- [3] U. Von Alpen, *Mat. Res. Bull.*, **14**(10) (1979), 1317.
- [4] 田顺宝、林祖纘, 待发表.
- [5] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**(1976), 751.
- [6] 郭常霖、黄月鸿, 物理学报, **30**(1981), 124.
- [7] H. Y-P. Hong, *Mat. Res. Bull.*, **11**(1976), 173.

THE RELATIONSHIP AMONG CHEMICAL COMPOSITION, CRYSTAL STRUCTURE AND IONIC CONDUCTANCE IN $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ SYSTEM

TIAN SHUN-BAO LIN ZU-XIANG

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

ABSTRACT

$\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ system has been investigated by means of solid state reaction, X-ray powder diffraction technique, microscopic observation, specific heat measurement and complex impedance measurement.

There are two kinds of solid solutions in this system: monoclinic solid solution ($0 \leq x < 0.8$) and rhombohedral solid solution ($0.8 \leq x \leq 1.8$). The rhombohedral phase of $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ solid solution, which begins at the composition of $x = 0.8$, has been stabilized at room temperature. The stabilized materials do not exhibit any phase transformation in the heating process.

The electrical conductivities in $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Yb}$ and In) systems have been compared, and discussed from the point of view of crystal chemistry.

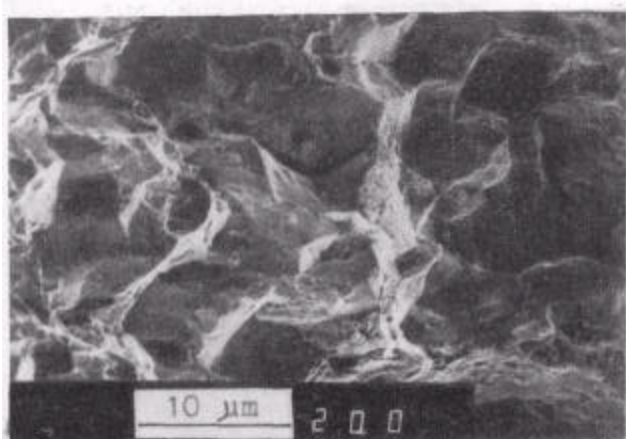


图2 蠕变试样的断口照片

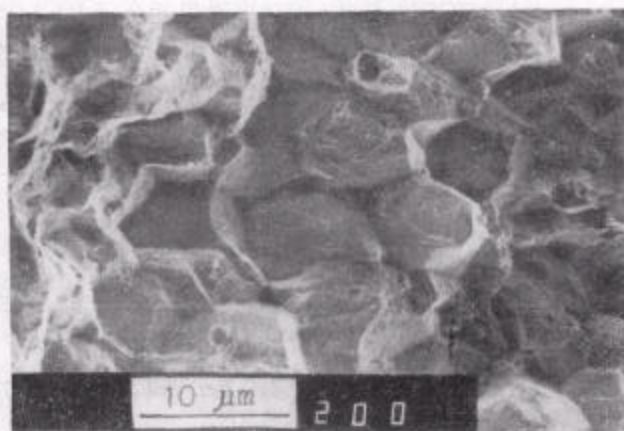


图3 疲劳试样的断口照片

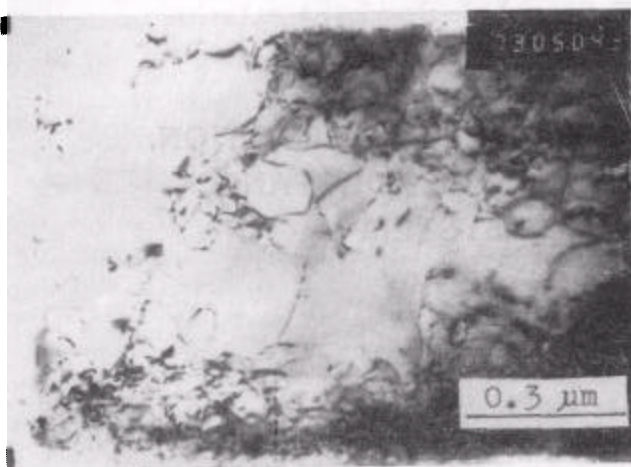


图4 蠕变试样中的位错组态

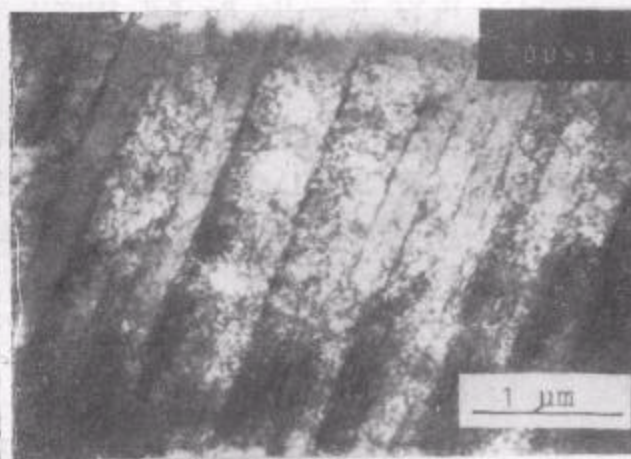


图5

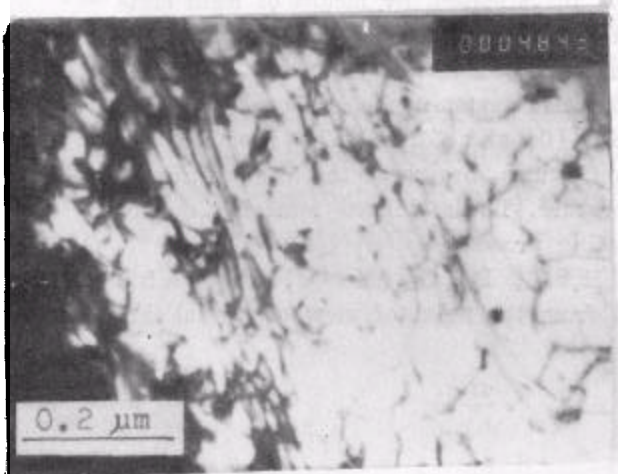


图6

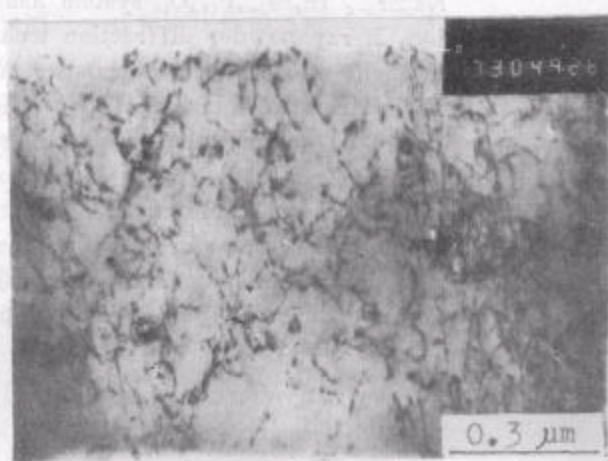


图7