一种层状化合物的水热合成及其特性*

温兆银 林祖纛 陈昆刚

((中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050))

摘要 在 100-250°C 温度范围内, 用水热法合成了具有层状结构的化合物 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. 通过 X-射线衍射分析了其结构特征, 探索了合成条件对水热反应产物的影响, 用热分析研究了 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的脱水过程, 并确定化合物的含水率, 用交流复平面阻抗谱测定了化合物在不同温度时的离子电导率. 结果表明, 用水热法成功地合成了具有较高离子电导率的单相 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 化合物.

关键词: $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 合成, 热稳定性, 固体电解质, 离子电导率

蒙脱石、皂石等具有开放结构的含水天然矿物在电学性质上的最大特点就是迁移通道中的阳离子借助于层间水的作用而实现离子的扩散和传导, 即具有类液态传导的机理. 在理论研究和应用方面都受到了人们的重视^[1-5], 但由于它们在自然界中与其它矿物共生, 且是多种离子同时传导. 因此, 在使用前往往均需进行提纯和改性, 才能获得单离子传导的化合物. 我们发现, 水合铝酸盐 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=7-11$) 是一种人工合成的具有开放结构的含水层状化合物^[6,7], 其层间阳离子仅是单一的 Li^+ , 至今国内外尚未有关于其电学性能的报导. 本文通过水热合成法, 避免了反应体系与空气中 CO_2 的接触, 以制备纯相 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 并探讨其作为固体电解质的可能性. 本文中将 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 简写为 LA_2H_n , 含有 CO_2 的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{CO}_2 \cdot (n-2m)\text{H}_2\text{O}$ 简写为 $\text{LA}_2\text{C}_m\text{H}_{n-2m}$.

1 实验

1.1 试剂

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、结晶 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 为优级纯试剂, 氨水、 NaAlO_2 为分析纯试剂, 无水乙醇为化学纯, 试剂石墨粉颗粒度 $< 30\mu\text{m}$, 去离子水.

1.2 合成

首先用 AlCl_3 溶液滴入氨水溶液制备 $\text{Al}(\text{OH})_3$. 滴加过程中始终保持氨水溶液的 $\text{pH} \approx 11$, 并不断进行搅拌以保证反应体系的均匀性. 将沉淀物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 以及 NaOH (或 NaAlO_2) 以及去离子水按一定比例混合成均匀的泥浆, 于衬有聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 填充度为 85%, 在 100-250°C 范围内进行水热反应 2-10 小时. 反应产物经过滤、蒸馏水和无水乙醇洗涤若干次后, 80°C 烘干后即可得到白色的粉状产物.

1.3 仪器及测量

1994-10-27 收到初稿, 1995-01-09 收到修改稿. 联系人: 温兆银. * 国家高性能陶瓷和超微结构开放实验室资助项目

差热分析和热重分析用德国 Netsch-STA429 型综合热分析仪和上海天平仪器厂 CRY 型热分析仪进行, 通以 Ar 气以避免空气中的 CO_2 进入样品中, 升温速率为 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. 用日本理学 RAX-10 型 X-射线衍射仪进行产物的物相鉴定和晶格常数计算, 激发源为 $\text{CuK}\alpha$ 线, 测定晶胞参数时用 Si 粉作内标对衍射峰位进行校正. 样品的离子电导率用复平面阻抗谱法得到, 用 ZL5 型 LCR 测量仪测定, 石墨作阻塞电极, 测试频率范围为 12Hz–50kHz.

2 结果和讨论

2.1 水热合成 LA_2H_n 的结构特征

图 1 中 a 为用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 LiOH 为原料在 150°C 时合成 4 小时所得到的产物的 X-射线衍射图, b、c^[6] 分别是常温下以 Al 和 LiOH 水溶液反应所制备的 $\text{LA}_2\text{C}_{0.1}\text{H}_{10.5}$ (即 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.1\text{CO}_2\cdot 10.5\text{H}_2\text{O}$, $m=0.1$, $n=10.7$) 和 $\text{LA}_2\text{C}_{0.9}\text{H}_{8.8}$ ($m=0.9$, $n=10.6$) 的衍射谱. 可见它们的谱线基本相同, 说明用水热法所合成的产物为纯相 LA_2H_n 化合物, 其结构是由拜耳石 ($\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$) 基块和水合 LiOH 的中间层交替排列所组成的. 比较二者的衍射峰我们可以发现, LA_2H_n 比 $\text{LA}_2\text{C}_m\text{H}_{n-2m}$ 的峰形更好. 与 LA_2H_n 相比, $\text{LA}_2\text{C}_m\text{H}_{n-2m}$ 随着 CO_2 含量的增加, 与 c 方向垂直的 (0, 0, 2)、(0, 0, 4)、(0, 0, 6) (对应的 2θ 分别为 11.75° 、 23.62° 、 35.75°) 等晶面对应的衍射峰或反射峰逐步宽化和弥散. 这说明尽管 CO_2 进入中间层中取代 H_2O 后没有改变基体化合物即 LA_2H_n 的层状结构, 但中间层已发生了畸变, 同时从另一角度说明水热合成法所得到的 LA_2H_n 晶粒发育更完美, 所得到的产物质量更高.

表 1 LA_2H_n 和 $\text{LA}_2\text{C}_m\text{H}_{n-2m}$ 的晶格常数
Table 1 Crystal constants of LA_2H_n and $\text{LA}_2\text{C}_m\text{H}_{n-2m}$

Compound	Crystallog. system	$a_0/\text{\AA}$	$b_0/\text{\AA}$	$c_0/\text{\AA}$	$\beta/(\circ)$	Reference
LA_2H_{11}	Monoclinic	5.08	8.64	15.38	90.6	this work
$\text{LA}_2\text{C}_{0.1}\text{H}_{10.5}$	Monoclinic	5.08	8.65	15.4	90.7	[7]
$\text{LA}_2\text{C}_{0.9}\text{H}_{8.8}$	Monoclinic	5.08	8.65	15.4	90.7	[7]

根据单斜晶系指标化进行晶格常数的计算, 结果列于表 1. 由表可见, LA_2H_n 和 $\text{LA}_2\text{C}_m\text{H}_{n-2m}$ 的晶格常数十分接近, c_0 分别为 $15.38\text{\AA}$ 和 $15.40\text{\AA}$. 事实上, 红外光谱分析证明了 $\text{LA}_2\text{C}_m\text{H}_{n-2m}$ 中 CO_3^{2-} 基团的存在^[7], 即 CO_2 分子进入 LA_2H_n 的中间层后, 发生了如下的反应:

晶格常数计算的结果说明 LiOH 被转化成 Li_2CO_3 的反应仅是沿着中间层的 ab 面方向进行的.

2.2 合成条件对 LA_2H_n 生成的影响

表 2 列出了不同条件的体系经过 4 小时反应所得到的产物的相组成, 可见合成条件对反应所得到的产物有很大的影响, 只有适当的配比和温度条件下才能合成出单一相的 LA_2H_n 化合物.

表 2 水热合成条件及产物的相组成

Table 2 Synthesis conditions and phase components in product

Reaction system	Y ^{a)}	T/°C	Phases in product
Al(OH) ₃ ,LiOH	0.6	250	LA ₂ H _n +Boehmite
Al(OH) ₃ ,LiOH	0.6	150	LA ₂ H _n
Al(OH) ₃ ,LiOH,NaAlO ₂	0.6	250	LA ₂ H _n
Al(OH) ₃ ,LiOH	0.3	150	LA ₂ H _n +Boehmite
Al(OH) ₃ ,LiOH	0.3	100	LA ₂ H _n +Bayerite
Al(OH) ₃ ,LiOH	1.5	150	LA ₂ H _n +β-LiAlO ₂
Al(OH) ₃ ,LiOH,NaOH	0.083	250	LA ₂ H _n

a) Y:Molecular ratio for Li₂O with Al₂O₃. 图 1 LA₂H_n(a) , LA₂C_{0.1}H_{10.5}(b) 和 LA₂C_{0.9}H_{10.5}(c) 的 X-射线衍射图谱Fig.1 X-ray diffraction patterns of LA₂H_n(a) , LA₂C_{0.1}H_{10.5}(b) and LA₂C_{0.9}H_{10.5}(c) 图 2 LA₂H_n 的差热分析 (a) 和热重分析曲线 (b)Fig.2 DTA(a) and TG(b) curve of LA₂H_n

实验结果说明, 反应体系中 Li₂O 与 Al₂O₃ 的摩尔比 Y 对产物相组成的影响尤为显著, 如在 150°C 条件下, 体系中 Y 略高于 LA₂H_n 中化学计量的 0.5 时, 可以制得纯的 LA₂H_n 化合物; Li⁺ 浓度较低时则产物为 LA₂H_n 和 Al(OH)₃(波美石) 的混合物; 过高的 Li⁺ 的含量, 如 Y = 1.5 时, 产物则为 LA₂H_n 和 β-LiAlO₂ 的混合物. 较低的温度似乎更有利于 LA₂H_n 的形成, 如 Y 相同的反应体系, 150°C 时可得到单一的 LA₂H_n, 250°C 时只能得到与波美石的混合物. 温度较低时, 与 LA₂H_n 化合物共同生成的主要是贝耳石相的 Al(OH)₃.

反应体系中加入 NaOH 对 LA₂H_n 的形成有十分显著的促进作用. 与上述相同条件的反应体系, 若在 1mol·L⁻¹NaOH 存在时进行反应, 即使合成温度为 250°C 同样得到单一 LA₂H_n 相的产物. 值得注意的是, 将反应体系 Y 降低到 0.083 时, 在有 1.5mol·L⁻¹NaOH 存在的条件下, 经过 250°C 反应后的产物经 X-射线衍射物相鉴定仍为纯的 LA₂H_n 相化合物, 没有发现其它任何相存在. 为此, 我们将不同比例的 NaOH 和 Al(OH)₃ 在 250°C 条件下进行水热反应, 结果只能得到波美石或拜耳石结构的 Al(OH)₃ 多晶粉末, 从而排除了与 LA₂H_n 结构类似的化合物 Na₂O·2Al₂O₃·nH₂O 的生成. 水热反应时 NaOH(或水解的 Na⁺ 离子) 促进 LA₂H_n 生成的机理正在进行进一步的实验和研究.

2.3 LA_2H_n 的热稳定性及其脱水过程

图 2 是无水乙醇洗涤的 LA_2H_n 室温至 400°C 的热分析实验结果, 其中 a 是差热曲线 (DTA), b 是热失重曲线 (TG). DTA 曲线上在 160°C 和 230°C 左右出现两个吸热峰, 相应地在 TG 曲线上样品明显失重. 我们认为两个吸热峰分别对应于 LA_2H_n 的层间水和结构水的脱水过程, 两个阶段样品总的失重约为 45.7%. 由此我们可计算得出 LA_2H_n 的化学组成为 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. 由于两个峰部分重叠, 所以在两个失重阶段之间不出现明显的平台, 因此, 无法从热重曲线上推断出层间水的准确含量, 但根据 LA_2H_n 的结构特点可将其化学式表示为 $2\text{LiOH} \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 由此便可得出每个 LA_2H_n 分子的中间层内含有 4 个层间水. LA_2H_n 和 $\text{LA}_2\text{C}_m\text{H}_{n-2m}$ 的热效应有很大的不同, 文献^[6]所报导的 $\text{LA}_2\text{C}_m\text{H}_{n-2m}$ 的差热分析结果中只出现一个明显的吸热峰, 说明当 CO_2 进入 LA_2H_n 后虽然未改变其结构, 但层间水的结合能有了明显的变化, 使所有的热效应峰重叠.

2.4 LA_2H_n 的离子导电性

用交流复平面阻抗谱法对所制备的 LA_2H_n 的离子电导率进行了初步的测定, 表 3 列出了几个典型温度时的 σ 数据.

表 3 不同温度时 LA_2H_n 的离子电导率
Table 3 Ionic conductivities of LA_2H_n at various temperatures

$T/^\circ\text{C}$	20	50	75	98	130
$10^4 \sigma / \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	0.4	3.8	26	76	1.5

可见, LA_2H_n 在 $<100^\circ\text{C}$ 时, 电导率随温度升高而增加. 但当温度 $>100^\circ\text{C}$ 时, 电导率明显下降, 说明 LA_2H_n 与蒙脱石、皂石等矿物电解质类似, 借助于层间水实现离子的传导, 从而具有类液态传导的机理.

3 结论

- (1) 用水热法可以合成出不含 CO_2 的 LA_2H_n 层状水合化合物;
- (2) 反应体系的组成、配比及温度等条件对合成产物有明显的影响, NaOH 可以显著地促进 LA_2H_n 的形成;
- (3) LA_2H_n 在 160°C 和 230°C 时分别发生层间水和结构水的脱水;
- (4) LA_2H_n 化合物具有类液态传导机理.

致谢: 顾中华和屠恒勇同志给予了有益的帮助, 特致谢意.

参 考 文 献

- 1 Robert C T, Jeremy B, Paul R. *Solid State Ionics*, 1987, 24:289
- 2 朱 斌, 俞文海. 无机材料学报, 1988, 3:258
- 3 Lin Zu-Xiang, Tian Shun-Bao, Yu Hui-Jun, et al. *Solid State Ionics*, 1991, 47:223
- 4 林祖燮, 田顺宝, 俞惠君等. 无机材料学报, 1992, 7:87
- 5 Wang Da-Zhi, Yu Wen-Hai, Yuan Wang-Zhi, et al. in *Materials for Solid State Batteries*, ed. by Chowdari B V R and Radhakishna R, Singapore: World Scientific Publishing, 1986. 481
- 6 Giviatkina E T, Kozupalo N P, Tomilov N P, et al. *Russ. J. Inorg. Chem.(Engl. Transl.)*, 1983, 28:1420

- 7 Nemudry A P, Isupov V P, Kozupalo N P, et al. *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, 1983, 28:2774

Hydrothermal Synthesis and Characteristics of a Layered Compound

Wen Zhaoyin Lin Zuxiang Chen Kungang

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Abstract The layered compound $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ was synthesized by using hydrothermal route in the temperature range of 100–250°C, its structure was analyzed by X-ray diffraction patterns. The experiments showed that the formation of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ was influenced by synthesis conditions, including the kind and the ratio of reaction components, temperature et al. The results of thermal analyses suggested the dehydration of its layer water and structural water at 160°C and 230°C respectively, and the water content was determined accordingly. The ionic conductivities of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ at various temperatures demonstrates its satisfactory electrical property.

Keywords: $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Synthesis, Thermal stability, Solid electrolyte, Ionic conductivity