

盐湖丰产元素与 Zintl 化合物

贾永忠¹, 景燕¹, 马军¹, 岳都元¹, Claude Belin², Monique Tillard²

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

2. Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques, UMR CNRS 5072, 34095 Montpellier, France)

摘要: Zintl 化合物是以 Edward Zintl 命名的化合物, 是一类由电正性的碱金属或碱土金属与电负性的 13 族或 14 族元素形成的特殊金属间化合物。其价键模式可以是离子键、金属键和共价键共存, 其中的准金属可以共价键形成各种形式的离子簇, 因而其结构复杂多样。这类化合物的部分阴离子簇不仅具有稳定的笼状、层状和链状结构, 并且具有特殊的光、电、磁等性能, 使得在半导体、催化、电极材料等方面都有应用的前景和发展潜力。介绍了几个特殊 Zintl 化合物体系, 盐湖丰产元素在 Zintl 化合物中的作用, 指出了含有盐湖丰产元素的 Zintl 化合物的应用前景和方向。

关键词: 盐湖; 丰产元素; Zintl 化合物

中图分类号: P595

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2010)04-0062-11

1 盐湖丰产元素

我国盐湖资源丰富, 其中钠资源储量为最多, 盐湖钾资源占我国钾资源总量的 97%, 盐湖锂资源占世界锂资源的 30% 以上, 镁资源多以高纯度的水氯镁石存在, 硼、锶等资源也名列前茅。我国是世界上少数几个现代盐湖发育的国家之一, 青海、西藏、新疆、内蒙古等西部省区是我国盐湖的主要分布区, 面积大于 1 km² 的盐湖有 731 个。青海柴达木盆地是我国盐湖资源的主要集中分布区, 无机盐总储量达 3.78×10^{11} t, 其中氯化锂储量 1.39×10^{11} t, 镁盐 4.8×10^9 t, 钾盐储量 4.4×10^8 t (折合氯化钾), 钠资源更为丰富。此外, 西藏扎布耶盐湖是一个硼、锂储量均达到超大型的特种盐湖; 新疆罗布泊盐湖卤水氯化钾远景资源量为 2.51×10^8 t。

盐湖资源是生产碱金属、碱土金属各种盐类及其衍生制品的重要原料。锂、镁、钾、硼系

列产品在信息、能源、高性能合金及材料、高效农业等领域应用广泛, 社会需求量增长十分强劲, 具有广阔的市场前景。

2 Zintl 化合物

Zintl 化合物是以 Edward Zintl 命名的化合物, 是一类特殊的金属间化合物。其价键模式可以是离子键、金属键和共价键共存, 其中的准金属可以共价键形成各种形式的离子簇, 因而其结构复杂多样。其做为结构材料和功能材料必将有很大的应用潜力和前景。Zintl 化合物的一般结构式为 A_xM_y 或 $A_xM_1M_2$, A 为电正性的碱金属或碱土金属, M、M₁、M₂ 为电负性的 13 族或 14 族元素, 这类化合物的部分阴离子簇具有稳定的笼状、层状和链状结构。还有一类 Zintl 化合物, A 为电正性的碱金属或碱土金属, M₁ 为电负性的 13 族或 14 族元素, M₂ 为过渡金属元素或为镧系元素, 这类化合物的部分

收稿日期: 2009-08-26

作者简介: 贾永忠 (1968-), 男, 研究员, 主要从事无机功能材料研究。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

阴离子簇不仅具有稳定的笼状、层状和链状结构, 并且具有特殊的光、电、磁等性能。

典型的 Zintl 化合物 NaSi 是由 Si_4^- 四面体被 4 个 Na^+ 离子包围形成的 Zintl 化合物, 将 NaSi 在 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 下真空蒸馏, 则可以得到

Na_8Si_6 。 Na_8Si_6 对空气或水汽稳定, 再用盐酸溶液洗去更多的 Na^+ 离子, 进而得到 NaSi_{136} , NaSi_{136} 为笼状结构的硅阴离子簇 Zintl 化合物 (图 1)。该化合物具有稳定的笼状结构, 同时具有硅的半导体性能。

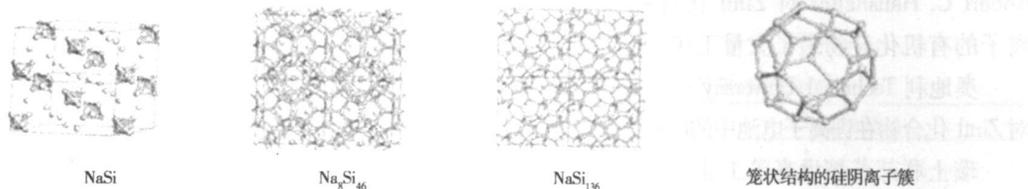


图 1 Na-Si 体系典型的的不同结构 Zintl 化合物

Fig.1 The different Zintl composites of Na-Si system

在 LiGa 体系中有 6 个典型的具有不同结构的 Zintl 化合物 (图 2): Li_2Ga (Cmcm)、 Li_3Ga_2

($\text{R}\bar{3}\text{m}$)、 Li_4Ga_4 ($\text{P}\bar{3}\text{m}1$)、 LiGa ($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$)、 Li_3Ga_3 (Cmcm) 和 Li_4Ga_7 ($\text{R}\bar{3}\text{m}$)。

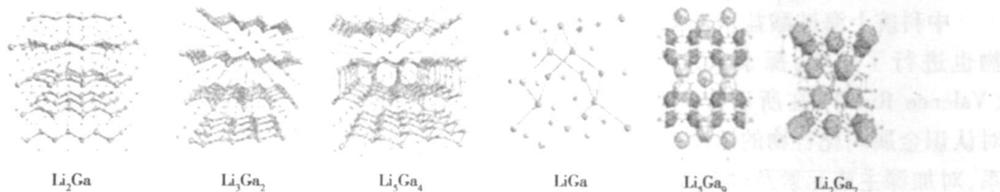


图 2 Li-Ga 体系典型不同结构 Zintl 化合物

Fig.2 The different Zintl composites of Li-Ga system

1970 年 Kummer 和 Diehl 首先合成了具有独立 Zintl 阴离子簇的化合物 $\text{Na}_4(\text{en})_7\text{Sn}_9$ ($\text{en} = \text{ethylenediamine}$)。之后通过一些新的实验方法合成了多种具有独立 Zintl 阴离子簇的化合物, 比如含有一些单原子阴离子簇 Ge_5^{2-} 、 Ge_6^{2-} 、 Ge_9^{4-} 、 Ge_9^{3-} 、 Ge_{10}^{2-} 、 Pb_5^{2-} 、 Pb_9^{3-} 、 Pb_9^{4-} 、 Sn_5^{2-} 、

Sn_9^{3-} 、 Sn_9^{4-} 、 Sb_4^{2-} 、 Sb_7^{3-} 、 Sb_{11}^{3-} 、 B_4^{2-} 等和一些杂原子阴离子簇 $\text{Pb}_2\text{Sb}_2^{2-}$ 、 $\text{Tl}_2\text{Te}_2^{2-}$ 、 TlSn_8^{3-} 、 TlSn_9^{3-} 和 $\text{Sn}_4\text{Se}_{10}^{4-}$ 等的化合物, 图 3 为笼状和链状的阴离子簇。

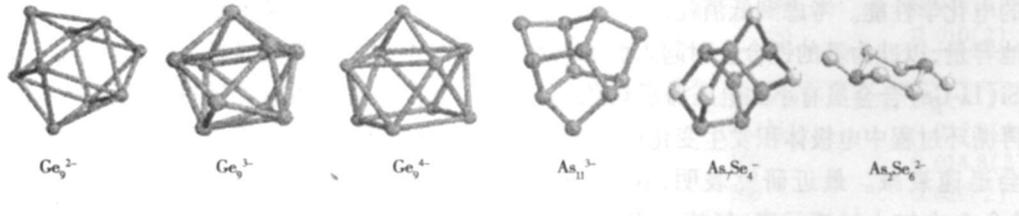


图 3 笼状和链状 Zintl 阴离子簇

Fig.3 The Zintl anionic cluster arranged in cages and chains

Zintl 化合物在美国、德国、瑞士和法国有专门的实验室开展研究工作, 而我国只有极个别实验室涉足。

法国科研中心无机材料和分子结构实验室的 Claude Belin 在法国首先开展了 Zintl 相的化学研究 (Zintl Phase Chemistry), 创立了碱金属

和主族元素间相化学研究实验室。

美国加利福尼亚大学化学系 Susan M. Kauzlarich 从 1996 年开始对 Zintl 化合物的结构和特性进行了研究, 并开始探讨 Zintl 化合物的光、电、磁性质。美国普林斯顿大学化学系 Robert C. Haushalter 对 Zintl 化合物及含 Zintl 离子的有机化合物做了大量工作。

奥地利 Technical University Graz 的 M. Winter 对 Zintl 化合物在锂离子电池中的应用进行了研究。

瑞士联邦苏黎世高等工业学院无机化学实验室、以色列巴伊兰大学 (Bar-Ilan University) 化学系无机化学实验室, 还有其他一些研究机构 and 科学家如 W. Muller, V. J. Stohr, S. Ulvenlund, J. D. Corbett, J. Campbell, C. H. E. Binin, M. Tillard-Charbonnel 和 G. Cordier 等都在 Zintl 相化学方面进行着研究。

中科院上海硅酸盐所赵景泰对 Zintl 化合物也进行了研究, 探索和发展了“Zintl Rule (Valence Rule)”在所研究体系中的适用性。对认识金属间化合物的组成、结构与性质的关系, 对加深主族元素及过渡金属元素成键理解做出了贡献。

3 几个特殊 Zintl 化合物介绍

3.1 LiAlSi 体系中特殊的 Zintl 化合物

在过去的 20 多年中, 人们一直认为锂合金在锂电池负极材料的应用方面有巨大的潜能。20 世纪 80 年代初, 已经报道了在 LiAl 或 LiSi 合金中加入其它金属元素将提高锂电池阳极材料的电化学性能。考虑到低消耗以及高的理论电池容量, 以硅为基的锂合金引起人们的兴趣。LiSi (LiGe) 合金虽有小的电压滞后现象, 但会在再循环过程中电极体积发生变化以及电池容量会迅速衰减。最近研究表明, 在 LiSi (LiGe) 合金中加入过渡元素、氮族元素、12 或 14 族元素形成三元锂合金, 可以有效地解决上述难题。

锂很容易与电负性为中性的 13、14 族元素结合, 产生具有各种晶体结构的 Zintl 相化合物。电正性的锂原子将电子迁移到其它元素形

成阴离子骨架结构。相对于 13、14 主族的电负性元素, 二元锂化合物的电势比纯锂高 0.3~1.3 V。人们就将这些材料代替阳极金属锂用于一次、二次和热电池中。有些情况下 Si-Sn 和 Li 形成的金属间化合物有较好的充放电行为, 但伴随有较大的体积变化。这些不足可以通过含锂三元相化合物, 特别是含有过渡元素的三元锂化合物来弥补。在这些相中, 锂从过渡金属形成的骨架中嵌入和脱出。

我们研究了 LiAlSi 三元体系。其中 LiAlSi 立方晶系 $F\bar{4}3m$ 空间群, $a = 5.94\text{\AA}$; $Li_3Al_3Si_3$, 立方晶系 $P4_3m$ 空间群, $a = 6.11\text{\AA}$; $Li_2Al_2Si_2$, 立方晶系 $F\bar{4}3d$ 空间群, $a = 10.62\text{\AA}$; $Li_5Al_5Si_5$, $P6_3/m$ 空间群, $a = 7.55\text{\AA}$, $c = 8.08\text{\AA}$; $Li_4Al_4Si_4$ 属于 $F\bar{4}3m$ 空间群, $Li_8Al_8Si_8$ 属于 $Fm\bar{3}m$ 空间群。新化合物 $Li_4Al_4Si_4$ 由于锂含量的增加, 其晶胞参数有所增加 ($a = 6.115\text{\AA}$)。四方晶胞化合物 $Li_8Al_8Si_8$ ($a = 6.179(1)\text{\AA}$, $c = 12.199(4)\text{\AA}$) 具有超级立方晶格 ($1 \times 1 \times 2$)。化合物结构的变化与其组成变化及原子替换有着紧密的联系, 在任何情况下 Si-Al 网状结构都显示一定的共价性。在 $Li_5Al_5Si_5$ 的六方晶胞中, 共价键更趋向于在两个不同的原子 (Si-Al) 之间形成。电化学插入锂得到的 $Li_5Al_5Si_5$ 化合物, 由于不可知的中间阶段或是二元体系的减少, 使其电化学过程具有不可逆性。

3.1.1 LiAlSi 三元体系 Zintl 化合物的合成和测试方法

硅粉 (Goodfellow, 纯度 99.998%, 45 μm), 铝箔 (Goodfellow, 纯度 99.999%, 0.5 mm), 铝锭 (Cogema 纯度 99.54%, 无镁)。合金于密闭的钽管中在氩气气氛下合成, 高温下, 钽管处于真空状态并用硅胶密封。元素混合物加温到近 1000 $^{\circ}\text{C}$, 并在此温度下保持几小时, 多次摇荡以使熔融液更加混合均匀, 然后慢慢降温结晶。

Philips X 射线衍射仪 (铜靶, 混合单色仪, Xcelerator 探测器)。粉末 (粒径 20~30 μm) 放入与空气隔绝的直径为 0.3 mm 林德曼管中。单晶在氩气气氛的手套箱中挑选, 然后放入林德曼管中, 用经典魏森伯格技术进行检测。完美单晶将在四元衍射仪上进行强度检测。Ri-

etveld 分析利用计算机 LHPM Rietica 程序进行分析, 单晶结构利用 CRYSTALS 程序进一步精细化解析。

3.1.2 LiAlSi 三元体系 Zintl 化合物的结构特征

表 1 为化合物 LiAlSi 、 $\text{Li}_7\text{Al}_3\text{Si}_5$ 、 $\text{Li}_8\text{Al}_3\text{Si}_5$ 的结晶数据和精细结构的数据, 表 2 为原子的位置以及位移参数 (本文所给出的距离为利用单晶中的原子位置以及晶胞参数进行计算所得)。

表 1 晶体数据和精细结构数据
Table 1 Summary of crystallographic data and structural refinement

	LiAlSi	$\text{Li}_7\text{Al}_3\text{Si}_5$	$\text{Li}_8\text{Al}_3\text{Si}_5$
Z	4	1	1
空间群	$F43m(N^{\circ}216)$	$F43m(N^{\circ}216)$	$I41/amd$
单晶参数 (?)	5.928(1)	6.115(1)	6.179(1), 12.199(4)
粉末参数 (?)	5.930 78(7)	6.112 35(9)	6.185 44(7), 12.187 7(2)
体积 (? 3)	208.3	228.7	465.8
$\mu(\text{mm}^{-1})$	1.04	0.84	0.51
衍射仪	Nonius CAD4	Nonius CAD4	Oxford Xcalibur CCD
测量反射	476	1625	16594
单一反射	85	82	190
提纯参数	4	6	15
$R(F) (\bar{I} > 2\sigma(I))$	0.017 7	0.022 2	0.021 3
$R_w(F) (\bar{I} > 2\sigma(I))$	0.018 0	0.024 5	0.019 8
GOF	0.80	1.10	1.09, 0.926
$Q_{\text{min}}; Q_{\text{max}}(e^{-3})$	0.23, 0.42	0.63, 0.73	0.35, 0.54
R_p (粉末数据)	0.125	0.077	0.048
$R_{B_{\text{mgg}}}$ (粉末数据)	0.046	0.030	0.020
χ^2 (粉末数据)	0.41	4.28	1.49

表 2 LiAlSi 、 $\text{Li}_7\text{Al}_3\text{Si}_5$ 、 $\text{Li}_8\text{Al}_3\text{Si}_5$ 化合物的原子位置和转移参数 (原子位移的表示通式为 $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hl_a^*c^* + 2U_{23}kl_b^*c^*)]$)

Table 2 Atomic positions and displacement parameters for compounds LiAlSi 、 $\text{Li}_7\text{Al}_3\text{Si}_5$ and $\text{Li}_8\text{Al}_3\text{Si}_5$. General expression of atomic displacement parameter is $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hl_a^*c^* + 2U_{23}kl_b^*c^*)]$

LiAlSi		$a=5.928(1)?$				
原子	位置	X	Y	Z	Occ(%)	$U_{\text{eq}}(?^2)$
Si	4c	1/4	1/4	1/4	100	0.006 0(9)
Al	4a	0	0	0	100	0.016(3)
Li	4b	1/2	1/2	1/2	100	0.010(2)
$\text{Li}_7\text{Al}_3\text{Si}_5$		$a=6.011 5(1)?$				
原子	位置	X	Y	Z	Occ(%)	$U_{\text{eq}}(?^2)$
Al/Li	4a	0	0	0	71/2(1)	0.015 3(4)
Si	4c	1/4	1/4	1/4	100	0.014 8(2)
Li(2)	4d	3/4	3/4	3/4	100	0.029(2)
Li(3)	4b	1/2	1/2	1/2	57(6)	0.028(3)
$\text{Li}_8\text{Al}_3\text{Si}_5$		$a=6.179(1)?$		$c=12.201(4)?$		
原子	位置	X	Y	Z	Occ(%)	$U_{\text{eq}}(?^2)$
Si(1)	4a	0	3/4	1/8	100	0.009 7(2)
Si(2)	4b	0	1/4	3/8	50.8(5)	0.026(1)
Al/Li(3)	16f	0.237 7(3)	0	0	12.0/88.0(2)	0.013(1)
Li(4)	8e	0	1/4	0.123(1)	53.6(8)	0.059(3)

1)立方晶系化合物 LiAlSi 此化合物各元素之间的比例为 1:1:1, 在合成过程中混合元素加热到 950°C , 保温反应 6 h 缓慢降温结晶。X 粉末衍射显示该化合物为单相, 立方体参数可以精确到 5.93078\AA 。经 Rietveld 结构精修分析, 该化合物属于 $F\bar{4}3m$ 空间群、Si Li Al 分别处于晶格的 $4c$ 、 $4a$ 、 $4b$ 晶格点 (图 4), $R_{B\text{mgg}} = 4.6\%$ 和 $R_p = 12.5\%$ (图 5)。单晶的微探针和原子吸收分析表明各原子的位置与起初原子的布局没有偏差。Nonius 自动衍射仪分析, 晶胞参数为 $5.928(1)\text{\AA}$, $R(F) = 1.77\%$, $R_w(F) = 1.80\%$, $GOF = 0.80$ 。傅里叶差异图表明残差为 $+0.42 - 0.23e^{-2}$ 。

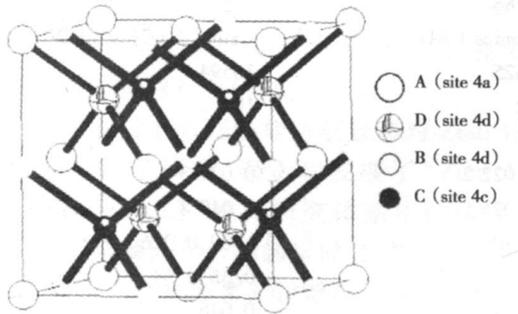


图 4 立方体填充 $F\bar{4}3m$ 空间群的闪锌矿型结构点群 $\bar{4}3m$, $4a(0, 0, 0)$, $4b(1/2, 1/2, 1/2)$, $4c(1/4, 1/4, 1/4)$, $4d(3/4, 3/4, 3/4)$ 分别缩写为 A, B, C, D。

在 LiAlSi 晶胞中, $A = \text{Al}$ $B = \text{Li}$ $C = \text{Si}$ $D = \square$
 在 LiAlSi 晶胞中, $A = \text{Li}/\text{Al}$ $B = \text{Si}$ $C = \text{Li}/\square$, $D = \text{Li}$

Fig.4 The cubic filled $F\bar{4}3m$ blende-type structure. The $\bar{4}3m$ crystallographic sites $4a(0, 0, 0)$, $4b(1/2, 1/2, 1/2)$, $4c(1/4, 1/4, 1/4)$ and $4d(3/4, 3/4, 3/4)$ are different into A, B, C and D.

In the LiAlSi unit cell $A = \text{Al}$ $B = \text{Li}$ $C = \text{Si}$ $D = \square$
 In the LiAlSi unit cell $A = \text{Li}/\text{Al}$ $B = \text{Si}$ $C = \text{Li}/\square$, $D = \text{Li}$

在 LiAlSi 结构中, 硅被在相距 $2.5669(4)\text{\AA}$ 位置上的 4 个 Li 4 个 Al 包围, 相距 $4.1917(7)\text{\AA}$ 的 12 个 Li 原子包围。Li 或 Al 被相距 $2.5669(4)\text{\AA}$ 的 4 个 Si 和相距 $2.9640(5)\text{\AA}$ 的 6 个 Al 包围。

2)立方晶系化合物 LiAlSi 根据有关文

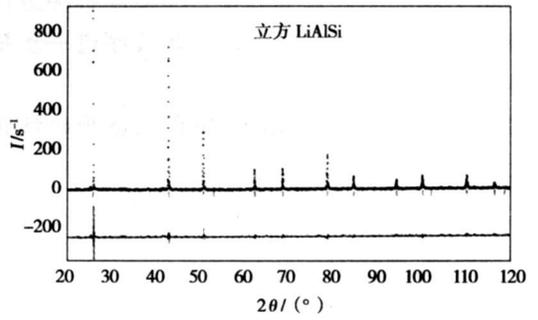


图 5 LiAlSi 纯相的 X 粉末衍射图谱 ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$), 样品经过 Rietveld 精修
 Fig.5 Experimental X-ray powder pattern ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$) of the pure cubic phase LiAlSi refined by the Rietveld method

献报道的化学计量比 (LiAlSi , $F\bar{4}3m$, $a = 6.12\text{\AA}$), 在 1000°C 下合成了新的化合物, X 粉末衍射显示在产物中有未参加反应的 Si 利用 LiAlSi 的原子参数进行两相 Rietveld 精修分析所得到的结果是失败的。相反, 在各原子晶格点分别为 $4a(\text{Li Al})$, $4b(\text{Li } \square)$, $4c(\text{Si})$ 和 $4d(\text{Li})$ 的 $F\bar{4}3m$ 空间群中可以得到很好的结果。精细程度达 $R_p = 7.74\%$ 的两相体系, $\text{Li}_{0.78}\text{Al}_{0.07}\text{Si}$ ($a = 6.11235(9)\text{\AA}$, $F\bar{4}3m$, $R_{B\text{mgg}} = 2.98\%$) 和 Si ($a = 5.4298(2)\text{\AA}$, $Fd\bar{3}m$, $R_{B\text{mgg}} = 3.34\%$) 的比例为 4.9:1 (图 6)。精细结构中的一些小的衍射峰没有被确定, 在解结构时被忽略。利用衍射数据可以得出立方结构的参数 $6.115(1)\text{\AA}$, $R(F) = 2.22\%$, $R_w(F) = 2.45\%$, $GOF = 1.10$ 。傅里叶差为 $0.73 - 0.63e^{-2}$ 。单晶探针分析表明当 Al/Si 比 $0.73(1)$ 时合成可以得到较好的晶体。

图 4 所示的结构中, 由于所有的 $\bar{4}3m$ 空间群晶格点被占据, Si 被在相距 $2.6479(4)\text{\AA}$ 的 4 个 (Li Al)、4 个 (Li \square) 和相距 $3.0575(7)\text{\AA}$ 的 6 个 Li 所包围。由于晶格点被占据, 经统计, Si 被在相距 2.6479\AA 的 2.85 个 Al 和 3.44 个 Li 相距 3.0575\AA 的 6 个 Li 所包围。 LiAlSi 化合物在第一层 (2.6479\AA) Si 配位中, 6.29 个 (Li/Al) 取代了 8 (4 个 Li 和 4 个 Al), 但是在 3.0575\AA 的配位层处的缺陷被 6 个 Li 原子所填充。由于 Li/Al 的替代以及较大的 Li 离子半径, $\text{Li}_{0.78}\text{Al}_{0.07}\text{Si}$ 的立方晶胞参数与 LiAlSi 相

比有略微增大。

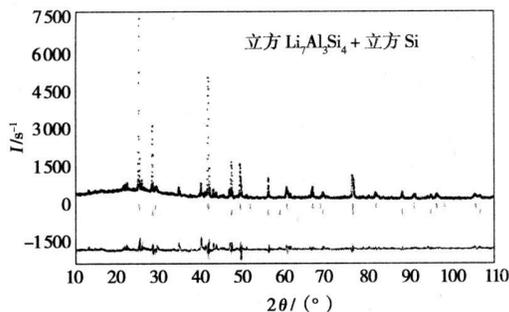
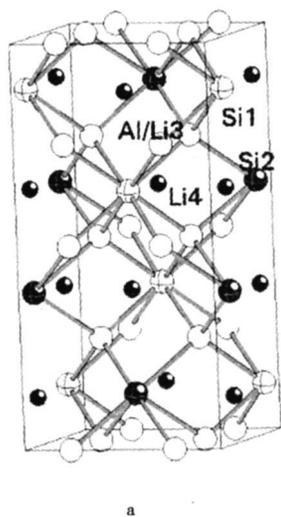


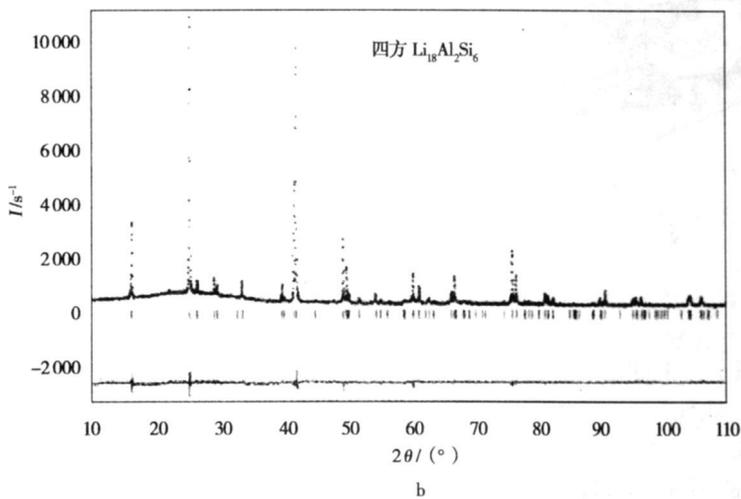
图 6 经 Rietveld 精修分析 $\text{Li}_7\text{Al}_3\text{Si}_4$ (~85%) 和 Si 二元体系的 X 粉末衍射图 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)

Fig. 6 Experimental X-ray powder pattern ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) of the two-phase sample $\text{Li}_7\text{Al}_3\text{Si}_4$ (~85%) and Si refined by the Rietveld method

3) 四方晶系化合物 $\text{Li}_8\text{Al}_2\text{Si}_6$ $\text{Li}_8\text{Al}_2\text{Si}_6$ 化合物是在 $\text{Li}_5\text{Al}_2\text{Si}_6$ 的合成过程中发现的, $\text{Li}_8\text{Al}_2\text{Si}_6$ 化合物属于 $P6_3/m$ 空间群 ($a = 7.549(1) \text{ \AA}$, $c = 8.097(1) \text{ \AA}$), 其结构为 Si-Al 间的网状结构。由于这种合金容易在含 Si 比例稍大的环境中合成, $\text{Li}_5\text{Al}_2\text{Si}_6$ 的衍射图样和



a



b

图 7 (a) 四方晶系 ($I41/amd$) $\text{Li}_8\text{Al}_2\text{Si}_6$ 的四方晶胞; (b) 经 Rietveld 分析的 $\text{Li}_8\text{Al}_2\text{Si}_6$ 的四方晶相的 X 粉末衍射图

Fig. 7 (a) Representation of the $I41/amd$ tetragonal cell of $\text{Li}_8\text{Al}_2\text{Si}_6$; (b) Experimental X-ray powder pattern ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) of the pure tetragonal phase $\text{Li}_8\text{Al}_2\text{Si}_6$ refined by the Rietveld method

3.1.3 LiAlSi 三元体系 Zintl 化合物间的结构关系

Zucher 报道了 LiAlSi 三元体系。在这一

X 射线粉末衍射图样共同表明一些峰属于四方晶系。新化合物 $\text{Li}_8\text{Al}_2\text{Si}_6$ ($I41/amd$, $a = 6.179(1) \text{ \AA}$, $c = 12.199(4) \text{ \AA}$) (图 7a), 在 950°C 下反应 15 h 后得到化合物的粉末 ($a = 6.18544(7) \text{ \AA}$, $c = 12.1877(2) \text{ \AA}$)。对于化合物 $\text{Li}_8\text{Al}_2\text{Si}_6$, 在下面两种分析技术中得到好的结果。Rietveld 精修的 $\text{Li}_8\text{Al}_2\text{Si}_6$ (图 7b), $R_p = 4.83\%$, $GOF = 1.49$, $R_{Bragg} = 2.03\%$, 单晶结构分析中, $R(F)$ 、 $R_w(F)$ 值分别为 2.13% 和 1.98% , $GOF = 1.09$ 。 $\text{Li}_{8.4(2)}\text{Al}_{1.92(3)}\text{Si}_{6.03(6)}$ 的化学计量比很接近最初制备时的化学计量比。 $\text{Li}_8\text{Al}_2\text{Si}_6$ 的四方晶胞是由两个 Li_4AlSi_3 ($a = 6.112 \text{ \AA}$) 立方晶胞构成的, 在这种晶胞当中原子的布局是不变的, 但更多的 Li 原子替代了 Al 原子的晶格点, 50% 的空位出现在 Si 和 Li 的晶格点, 其电中性由 Si 原子的空位来维持。由于原子之间的替代和空位的出现, 每个 Si 原子的周围都被相距为 $2.614 \sim 2.717 \text{ \AA}$ 的 1 个 Al 和 7 个 Li (立方体), 相距为 $3.027 \sim 3.090 \text{ \AA}$ 的 3 个 Li (半八面体) 所包围。

体系中经过 Rietveld 精修被鉴定为 $\beta\text{-LiAlSi}$ ($I43m$) 立方晶系, 假定 4a 晶格点被 Li 和 Al 各占据一半, $R_p = 9.3\%$ 和 $R(F) = 8.17\%$ 。

$\beta\text{-LiAlSi}$ (6.155?) 晶胞由 16 个原子组成, LiAlSi (6.1124?) 和 LiAlSi (5.94?) 晶胞分别由 14 个和 12 个原子组成, 我们可以把它们归属于不同的化合物。尽管 Li_8AlSi ($\text{LiAl}_{0.66}\text{Si}$) 和 $\alpha\text{-LiAlSi}$ 的晶胞参数和化学计量比相近, 但是 Li_8AlSi ($\text{LiAl}_{0.66}\text{Si}$) 仍然不同于 Zucher 报道的 $\alpha\text{-LiAlSi}$ 。我们发现, 首先在低温下 ($<350^\circ\text{C}$), 温度对反应的影响大于在高温下温度对反应的影响 (Zucher 报道高低温对反应的影响相同); 其次, 在低于 90°C 时出现吸热现象。Zucher 报道的化合物归属 $\bar{1}2d$ 空间群, 我们利用粉末衍射和单晶衍射做了测试, 证明这些化合物有不同的组成。

新合成的六方晶系化合物 $\text{Li}_{4.76}\text{Al}_{1.16}\text{Si}$ ($\text{Li}_{0.92}\text{Al}_{0.08}\text{Si}$) 与 Zucher 报道的化合物具有相同的化学计量比。

实验和理论分析数据共同表明, 在 LiAlSi 三元体系中至少存在 4 种不同的结构。化合物 LiAlSi 、 LiAlSi 、 Li_8AlSi 、 Li_5AlSi 晶胞体积分别为 208.3?^3 、 228.7?^3 、 465.8?^3 、 399.6?^3 。四方晶胞和六方晶胞的体积几乎是立方晶胞体积的二倍。四方晶胞是由两个立方晶胞合成的, 但是六方晶胞 (图 8) 与立方晶胞的关系并不明显, 尽管六方晶胞的参数 ($a_h = b_h = 7.549\text{?}$, $c_h = 8.097\text{?}$) 可能与基本的立方晶胞参数 $a_c = b_c = c_c$ 有关。

$$\begin{bmatrix} a_h \\ b_h \\ c_h \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/2 & 1 & -1/2 \\ -1 & -1/2 & -1/2 \\ -1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_c \\ b_c \\ c_c \end{bmatrix}$$

由以上数据可知 c_h 几乎小于立方体对角线 ($a_c = 6.12\text{?}$) 的 21%, 这是由于 Si/Al 四面体网状结构塌陷形成平面而造成的。

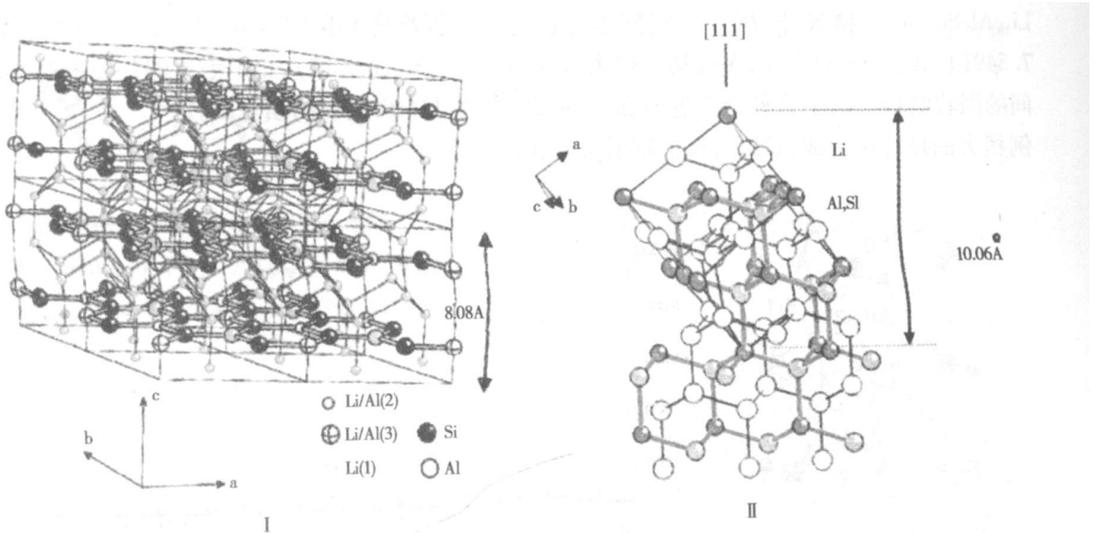


图 8 (I) 化合物 Li_5AlSi 的六方晶胞; (II) 沿 $[111]$ 面对角线堆叠的锌矿型立方晶胞 (假设化学式为 LiAlSi)

Fig. 8 (I) The hexagonal cell of Li_5AlSi ; (II) Stacking along the $[111]$ body diagonal of the filled blende-type cubic cell (LiAlSi hypothetical stoichiometry)

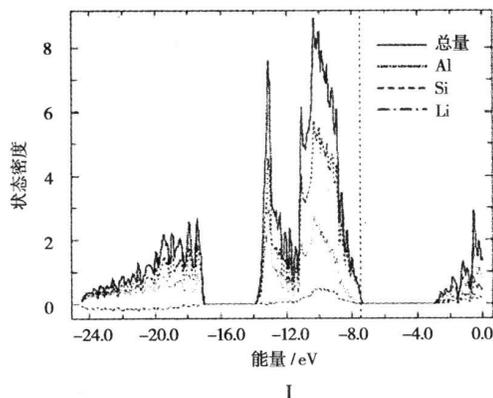
这 4 种化合物的化学计量比遵守电中性原则和价态原则 (Li^+ , Al^{3+} , Si^{4-})。根据 Zintl-Klemm Busmann 原则, 这些化合物电子的传输是带正电的离子 (Li) 传输到带负电的离子。Pearson 报道, Si 和 Li 具有不同的电负性 ($x(\text{Si}) = 4.77$, $x(\text{Al}) = 3.23$), 这有利于电子由 Al 传输到 Si^{4-} 的负电性 (74.22) 和硬度

(45.77) 与 Li^+ ($x = 40.52$, $\eta = 35.12$) 相比是比较大的, 一般情况下, Si 可以把 Al 氧化为 Al^{3+} 。计算表明 LiAlSi (LiAlSi) 具有紧密的壳层结构 (图 9I), 而且在一定程度上表现出共价性, 特别是 Si-Al 键。

在化合物 LiAlSi 中, Al Li Si 分别有序地排列在 $\bar{4}3m$ 中心的 $4a$, $4b$ 和 $4c$ 晶格点, 图 9I

为计算的电子态密度。Li₃Si₃Al 的电子密度分别为 2.66、5.32 和 0.02。化学键 Al-Si、Li-Si、Li-Al 的重叠密度分别为 0.776、0.046、-0.003。这些研究结果与先前的研究是一致的。

我们假设将 4 个 Li 原子填充到 4d 晶格点处, 使化学计量比为 Li₄Al₃Si₃。Huckel 计算结果表明费米能级主要处于被 Al-Si 反键占据的



导带(图 9II)。与上述没有被填充的 Li₃Al₃Si₃相比, 各元素 Al-Si、Li(4b)、Li(4d)的电子密度分别为 3.12、5.36、0.28、0.24; Al-Si 键、Li-Si 键、Li-Al 键的重叠密度分别为 0.724、0.016、0.003。

在这些化合物的结构当中, 我们发现 Li-Si 键长在 2.567~2.717 Å 之间, 大于共价键元素半径的总和 (Li-Si 单键长度为 2.421 Å)。

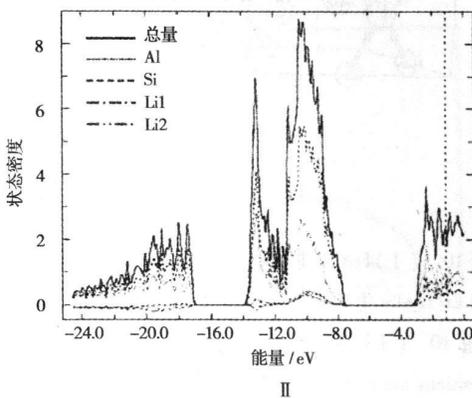


图 9 (I) 化合物 Li₄Al₃Si₃ (假设化学式) 的电子态密度计算, 如图虚线所示 $E_F = -7.45 \text{ eV}$ 的费米能级被 32 个电子占据; (II) 化合物 Li₄Al₃Si₃ 的电子态密度计算, 如图虚线所示 $E_F = -1.16 \text{ eV}$ 的费米能级被 36 个电子占据

Fig. 9 (I) Total and projected DOS calculated for Li₄Al₃Si₃. Fermi level for 32 electrons is represented as a dotted line at $E_F = -7.45 \text{ eV}$; (II) Total and projected DOS calculated for hypothetical Li₄Al₃Si₃. Fermi level for 36 electrons is represented as a dotted line at $E_F = -1.16 \text{ eV}$

实验发现 Li₄Al₃Si₃ 化合物, 呈现出很理想的原子密集排布方式来减少反键之间的相互作用, 这种排布方式在晶格的 4a 处用 Li 取代 Al 或是在 4b 晶格点填充 Li 就可以得到。

无序的 Li₁₈Al₁₅Si₁₅ (=Li₁₂Al_{1.33}Si₁₅) 化合物含有最多的 Li 原子, Li₁₈Al₁₅Si₁₅ 四方晶胞和以 Li₄Al₃Si₃ 立方晶胞为基本单元的超级晶胞, 都能很好的描述 Li/Al 化学键原子之间的交换以及 Li-Si 空位的形成。

化合物结构分析可以解释 LiAlSi 合金作为电极在锂离子电池中锂的交换过程。

3.1.4 LiAlSi 三元体系 Zintl 化合物结构和电化学特性的关系

用恒电流仪测定了以 LiAlSi、Li₂AlSi 和 Li₃AlSi 为阳性的 Li/LiAlSi 电化学特性。这些化合物的晶体结构曾有人已经报道过, 本文

用密度泛函 CASTEP 法描述了相关的几何优化、电子特性和能量稳定性。

1) 合成和电池组装 在高温下将各元素单质混合放置于钽管中, 并用氩弧焊将钽管密封。为了避免氧化, 反应物和产物需在充满氮气的手套箱中进行。将反应后的产物碾磨成粒度为 20~30 μm 的粉末, 并组装成电池, 测定 Li/LiPF₆/Li_xAl_ySi_z 的电化学性能, 测量电池的阳极由金属锂薄片组成, 阴极为活性物质与 10% 活性炭混合压制成的薄片。电解液由 Merck 实验室提供, 二次电池的安装在氮气保护的手套箱中进行。用 MacPile 多通道恒电流进行电池充放电实验。

2) 电化学测试 以立方晶系 LiAlSi ($a = 5.928 \text{ \AA}$, 空间群 F43m), 六方晶系 Li₂AlSi ($P63/m, a = 7.549 \text{ \AA}, c = 8.097 \text{ \AA}$) 和四方

晶系 LiAlSi ($F43m$, $a = 6.179 \text{ \AA}$, $c = 12.199 \text{ \AA}$) 为活性物质测定了电化学性质。

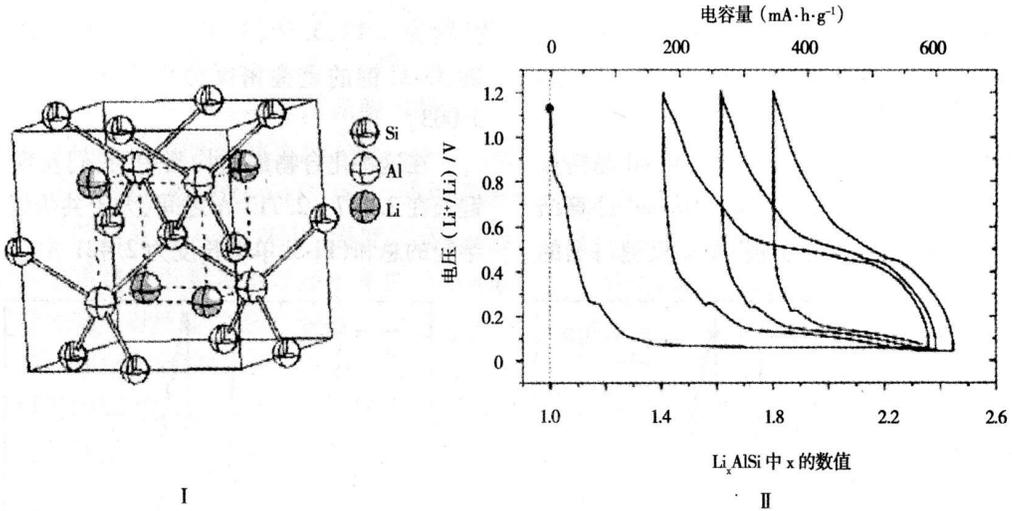


图 10 (I) LiAlSi 非对称面心立方结构, 只有 $\bar{4}3m$ 三个面填充, 位置处于 $(1/4, 1/4, 1/4)$; (II) 恒压电流法测 Li/LiAlSi 电池中 ($I=0.05 \text{ mA}$, $C/50$) 电压与组成的曲线

Fig. 10 (I) The non-centrosymmetric f.c.c. structural arrangement of LiAlSi with only three $\bar{4}3m$ sites filled positions are translated by $(1/4, 1/4, 1/4)$; (II) Voltage versus composition curves obtained by galvanostatic cycling of a Li/LiAlSi battery ($I=0.05 \text{ mA}$, $C/50$)

在立方晶系 LiAlSi 中, Al Si Li 的原子坐标为 $4c(1/4, 1/4, 1/4)$, $4b(1/2, 1/2, 1/2)$ 和 $4d(3/4, 3/4, 3/4)$, $4a(0, 0, 0)$ 为空位 (图 10I)。当嵌入更多的锂时, 可以形成化学式为 Li_xAlSi 的化合物, 通过高温合成则得不到这种纯净的化合物。

在恒电流模式下将锂嵌入到 LiAlSi 中, 电流密度为 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (50 h 放完电)。首次放电阶段 (图 10II), 电压从 1.15 V 迅速下降到 0.06 V。同时出现一个电压平台, 出现组成为 $\text{Li}_{1.3}\text{AlSi}$ 的物相, 容量可达 $400 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。每一次循环都可观察到电容量的迅速衰减。

由于嵌入锂后的物质结晶度很低, 无法获得准确的 X-射线衍射数据, 粗略的分析认为是 Li_xAlSi 化合物。

Li_xAlSi 具有类似石墨的六角形结构。Li 在 $[\text{LiAlSi}]$ 层间 (图 11I)。其理论容量可达到 $900 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 但实际上只能表现出 $1/3$ 的电容量 (图 11II)。即使是在很低的电流密度下放电, 其电容量也迅速衰减。

Li_xAlSi 建立在由 Si 和 Al 原子构成的四

方骨架上 (图 11I)。锂原子有两种类型, 与 Al 混合分别位于全充满的 $16f$ 和半充满 $8e$ 的位置上 (图 11III)。

阴极活性物质采用 $\text{Li}_{1.5}\text{AlSi}$, 其氧化和还原后的化学组成为 $\text{Li}_{0.5}\text{AlSi}$ 和 $\text{Li}_{2.5}\text{AlSi}$, 组成的电池第一次循环的电容量为 $1040 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

原子态密度和能带结构是判断一个材料是否具有应用前景的很好的工具。我们用 CASTEP DFT 计算法分析了 LiAlSi , Li_xAlSi , Li_yAlSi 和 Li_zAlSi , 同时对假想化合物 Li_xAlSi 的电子能量和能量稳定性也进行了计算。

3) 理论分析结果 结构计算结果列于表 3, 计算值与实验值的偏差只有 $0.03\% \sim 1.4\%$ 。

Li_xAlSi LiAlSi ($a = 5.928 \text{ \AA}$, $\bar{4}3m$, $F43m$) 晶胞中含有空位, 通过对可能存在的原子排序 (表 4) 和四方对称性进行能量的计算。表 5 所列的结果与以往 LMTO-LDA/DFT 的计算结果相吻合。

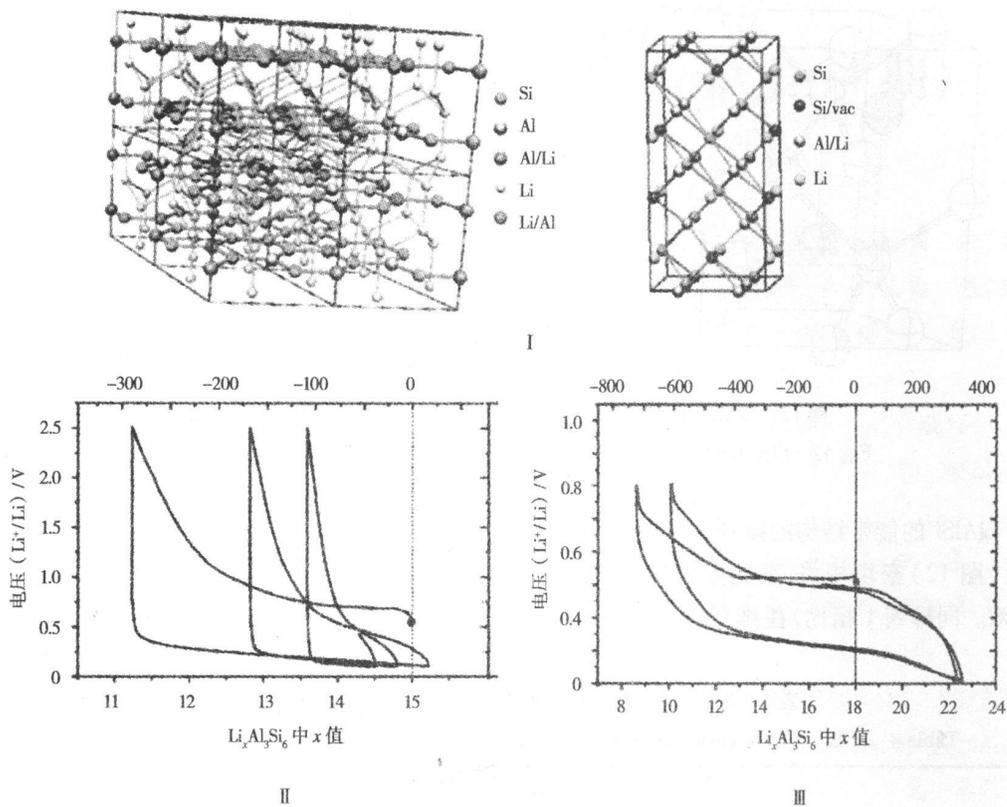


图 11 (I) 六方化合物 Li_3AlSi_3 (左) 和四方化合物 Li_3AlSi_3 (右); (II) 恒压电流法测 $\text{Li}/\text{LiAlSi}_3$ 电池中 ($I=0.6 \text{ mA}$, $C/10$) 电压与组成的曲线; (III) 恒压电流法测 $\text{Li}/\text{LiAlSi}_3$ 电池中 ($I=0.03 \text{ mA}$, $C/100$) 电压与组成的曲线

Fig. 11 (I) Representation of the hexagonal Li_3AlSi_3 (left) and tetragonal Li_3AlSi_3 (right) compounds (II) Voltage versus composition curves obtained by galvanostatic cycling of a $\text{Li}/\text{LiAlSi}_3$ battery ($I=0.6 \text{ mA}$, $C/10$); (III) Voltage versus composition curves obtained by galvanostatic cycling of a $\text{Li}/\text{LiAlSi}_3$ battery ($I=0.03 \text{ mA}$, $C/100$)

排列 I 的晶体结构实验值与计算值吻合的较好。

CASTEP 计算方法中, 密立根电荷可以通过 Segall 等人描述的公式计算。采用能量梯度

修正, 总体能量平面波赝势技术, 以平面波为基集, 计算了晶体结构和电子结构, 获得了总体能量、键结构、态密度以及 Mulliken 布居值。

表 3 大部分结晶元素的 DFT/GGA-PBE 优化参数

Table 3 DFT/GGA-PBE optimized cell parameters for bulk crystallized elements

	Li	Al	Si
空间群	Fm $\bar{3}$ m	Fm $\bar{3}$ m	Fd $\bar{3}$ m
晶胞参数 \AA	3.509 2	4.049 5	5.430 7
优化晶胞参数 \AA	3.460 9	4.048 3	5.481 9
偏差 %	-1.4	-0.03	+0.9
模量计算 (Gpa)	13.8	80.5	92.5
模量计算 (已报道) (Gpa)	11.1	75.2	100

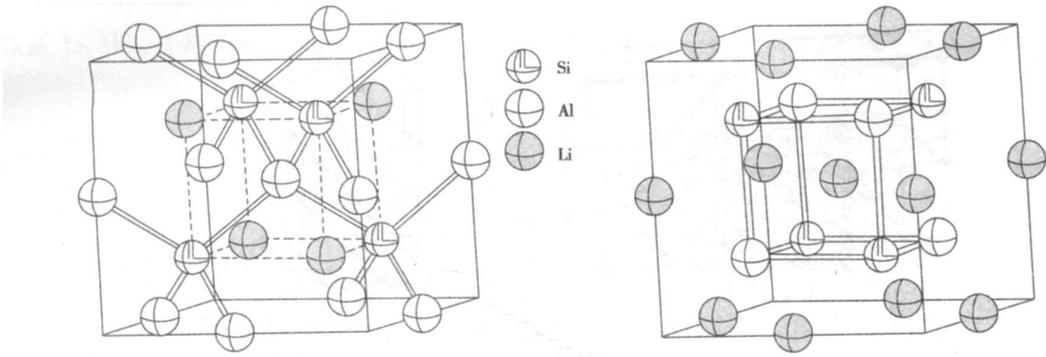


图 12 LiAlSi非对称面心立方结构 $\bar{F}43m$ 排列方式 II 和排列方式 III

Fig. 12 Structural arrangements II and III for non-centrosymmetric $\bar{F}43m$ LiAlSi

LiAlSi的能带结构的排列 I (图 10I)和排列 II (图 12)密切相关,细胞参数比试验值小 0.5%。同排列 I相比,在排列 III中由于 AlSi

键较长,其细胞参数偏离实验 2.8%。如表 3所示,排列 III框架中 AlSi共价键较弱,价键结构和电子密度表明此晶型物是金属型的。

表 4 非面心立方 $\bar{F}43m$ 空间群中, $cF12$ 不同原子的空间排布

Table 4 $cF12$ different atomic arrangements of LiAlSi in the non-centrosymmetric $\bar{F}43m$ space group

	4a	4c	4b	4d
	(0, 0, 0)	(1/4, 1/4, 1/4)	(1/2, 1/2, 1/2)	(3/4, 3/4, 3/4)
排列方式一	□	Al	Si	Li
排列方式二	□	Si	Al	Li
排列方式三	□	Al	Li	Si

表 5 $\bar{F}43m$ 空间点群的 LiAlSi化合物 3种 $cF12$ 空间排布, DFT/GGA-PBE优化晶胞参数、总能量、体积模量、Mulliken电荷

Table 5 DFT/GGA-PBE optimized cell parameter total energy bulk modulus and Mulliken charges calculated for three $cF12$ structural arrangements of LiAlSi in the $\bar{F}43m$ space group

		排布一	排布二	排布三
晶胞参数 /Å		5.928		
优化晶胞参数 /Å		5.943 3(+0.26%)	5.957 7(+0.5%)	5.762 6(-2.8%)
能量 /ev		-354.40	-353.99	-353.27
Mulliken电荷	Si	-0.80	-0.40	-0.26
	Al	+0.14	-0.34	+0.33
	Li	+0.66	+0.74	-0.06
体积模量 (Gpa)		63.02	60.82	55.98
化学键数目	Al-Si	0.690	0.732	0.500

ii Li_2AlSi 假设 Li_2AlSi 是由 $cF12$ LiAlSi结构(类型 I、II和 III)中填充空位得到的。充满类型 I和类型 II的结构保留了 $\bar{F}43m$ 的对称性,而充满类型 III保留了 $\bar{F}m3m$ 中心对称的 $cF16$ 结构。

$\bar{F}43m$ 立方晶胞参数的最佳值为 6.253 Å, AlSi距离为 2.708 Å。在中心对称结构 $\bar{F}m3m$ 中, AlSi形成八面体网状结构。AlSi结构优化最佳值为 3.074 Å和晶胞参数为 6.148 Å。

对于 Si-Al组成的非对称四面体结构

(未完待续)