



$\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 体系锂离子 固体电解质的制备及性能研究

李 文¹ 王 森^{*,1} 李振华² 尚学府¹ 王 恒¹ 王幼文³ 徐亚伯¹
(浙江大学¹物理系,²力学系,³分析测试中心,杭州 310027)

关键词: $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$; $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$; 固体电解质; 离子电导率

中图分类号: O613.72; O614.3⁺1; O614.111

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)12-2217-05

Synthesis and Characterization of Li-ion Solid Electrolyte of $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ and $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ System

LI Wen¹ WANG Miao^{*,1} LI Zhen-Hua² SHANG Xue-Fu¹

WANG Heng¹ WANG You-Wen³ XU Ya-Bo¹

(¹Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(²Department of Mechanics, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(³Center of Analysis and Measurement, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: The lithium ion-conductive solid electrolyte in the oxide systems of $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ and $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ was prepared by solid-state reaction. The electrolyte pellets by cold-pressing method is 13 mm in diameter, about 1 mm in thickness. Phase identification and surface morphology of the products were carried out by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Ionic conductivity of the pellets was investigated through AC impedance. The results show that adulterate other cations can improve the ionic conductivity of the solid electrolyte. The maximum ionic conductivity in the samples is $9.912 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ in the $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ system.

Key words: $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$; $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$; solid electrolyte; ionic conductivity

一些具有 NASICON 型网络结构的固体电解质具有高的电导率和好的稳定性, NASICON 的意思是 Na + Super + Ionic + Conductor^[1]。当 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 中 P^{5+} 被 Si^{4+} 部分取代时便可以得到具有 NASICON 结构的 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_x\text{Si}_{3-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 体系,其具有高的钠离子电导率。然而有相同结构的 $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_x\text{Si}_{3-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 体系的离子电导率却很低,这是因为 Li^+ 半径太小,而 NASICON 三维网络结构的离子通道太大,两者不匹

配而使电导率下降^[2]。

但当 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 中 Zr^{4+} 被离子半径小些的 Ti^{4+} 取代,所得 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的通道就与 Li^+ 半径相匹配,适合于锂离子的迁移,从而使其电导率提高。但在室温下纯的 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的离子电导率也不高,只有 $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,而难于应用到实际中。后来人们发现,当用半径大些的阳离子如 Ga^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Sr^{3+} 、 In^{3+} 部分取代 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 中的 Ti^{4+} 时,离子电导率会有显著提

收稿日期:2006-04-11。收修改稿日期:2006-08-20。

国家自然科学基金资助项目(No.60271009)。

*通讯联系人。E-mail: miaowang@css.zju.edu.cn; Tel: 0571-87952024

第一作者: 李文,女,25岁,硕士研究生;研究方向:锂无机固体电解质的制备及性能研究。

高^[2]。如 $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{In}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$ 的室温电导率可达 $1.9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[3]。另外, Aono 等^[2]报道用半径较小的三价阳离子 Al^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 部分取代 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 Ti^{4+} 时, 离子电导率也有明显的提高。

本工作中, 用固相合成法分别制备了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 固熔体, 将固熔体粉末压片, 高温烧结, 最终得到多晶态的电解质薄片, 并研究了他们的物相、表面形貌及其离子电导率。

1 实验部分

1.1 固体电解质样片的制备

按物质的量之比为 0.65:2:0.3:2.7 的比例^[4]分别称取 Li_2CO_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, 总质量为 40 g。将混合物倒入玛瑙研钵中, 充分研磨后置于石英舟中, 在 700 °C 加热 2 h, 使 Li_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 分解。取出混合物, 再次研磨, 重新放入高温炉 900 °C 煅烧 2 h, 自然冷却, 研磨得 $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 体系的固熔体粉末。

按物质的量之比为 14:9:38:39 的比例^[5]分别称取 Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, 总质量为 40 g, 与上述同样的方法, 最后得到 $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 体系的固熔体粉末。

粘合剂的配置: 聚乙烯醇树脂(PVA)可以在 95 °C 以下的水中溶解。溶解时, 边搅拌边将 3 g PVA 缓缓加入 20 °C 左右的 100 mL 冷水中充分溶胀、分散和挥发性物质的逸出, 搅拌速度 70~100 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 而后升温到 95 °C 左右加速溶解, 升温采用水浴间接加热方式, 并保温 2~2.5 h, 直到溶液不再含有微小颗粒, 再经过 28 目不锈钢网滤杂质后, 即可备用。

向固熔体粉末中滴入数滴 3% PVA 溶液作为粘合剂, 通过研磨使得粘合剂分散均匀。取适量粉末放入自制的不锈钢金属模具中, 在室温下用 100 kN 电子万能试验机分别以 20、30、50 $\text{kN} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的压力将 $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 体系的固熔体粉末压制成样品薄片 A、B、C; 分别以 20、30、40 $\text{kN} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的压力

将 $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 体系的固熔体粉末压制成样品薄片 D、E、F, 直径均为 13 mm、厚度约为 1 mm。将压好的样品片放入高温炉在 1000 °C 下烧结 1 h, 自然冷却, 最后得到固体电解质样品片。

1.2 结构表征与性能测试

采用 X-射线衍射(XRD, 衍射仪型号为 Rigaku D/Max-2550pc) 技术鉴别了电解质片的主要物相组成。同时场发射扫描电子显微镜(SEM, 型号为 JSM-5510LV) 用于观测电解质固熔体粉末的表面形貌。采用交流阻抗法(测试仪器型号: EG&G Princeton Applied Research. Potentiostat / Galvanostat Model 273A) 测量锂离子的交流阻抗谱。为测试固体电解质离子电导率, 需要先在电解质片两面镀上导电物质, 实验中选用银。先用 800 级金刚砂纸将电解质薄片两面磨光滑, 再在样品片两侧涂上银浆, 银浆是由氧化银和松节油配制而得。涂浆后的电解质片待晾干后放入高温炉中缓慢加热至 600 °C, 银浆还原而在电解质两侧镀上正负极膜。将电解质片装入不锈钢电池盒模具中组装成模拟电池。阻抗测试频率范围为 1 Hz~1 MHz。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

表 1 列出了电解质样品 B、D 的 3 种主要晶相(分别用①、②、③表示), 以及主要晶相对应的精细晶格常数。图 1 和图 2 分别是 2 个样片的 XRD 图。

由 XRD 图看出, 样品 B 和 D 都是多晶态材料, 主要晶相都是 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, 具有六角晶系结构。纯 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶格常数分别是 $a=0.85118 \text{ nm}$, $c=2.08495 \text{ nm}$ ^[6]。掺入 Si 后所得的样品 B 的晶格常数有所增加, 说明了晶格结构的改变, 源于离子半径的差异^[2]: $\text{P}^{5+}(17 \text{ pm}) < \text{Si}^{4+}(41 \text{ pm})$, 由此也说明了在烧结过程中 Si^{4+} 已经部分取代了 P^{5+} 而产生新的物相。

文献报道^[6], 掺入 Al^{3+} 的 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 由于 Al^{3+} 部分取代 Ti^{4+} 会导致其晶格常数与纯 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 相比会略微减少, 因为离子半径相比 $\text{Ti}^{4+}(60.5 \text{ pm}) > \text{Al}^{3+}(53.5 \text{ pm})$ 。但样品 D 的晶格常数与纯 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 相

表 1 样品 B、D 的主要晶相和晶格常数

Table 1 Major crystal and lattice parameters of the sample pellets B, D

Sample	Major crystal			Lattice constants	
	①	②	③	a / nm	b / nm
$\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ (B)	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	LiTiPO_5	Li_2SiO_3	0.875 24	2.174 45
$\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ (D)	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	LiTiPO_5	AlPO_4	0.847 48	2.175 07

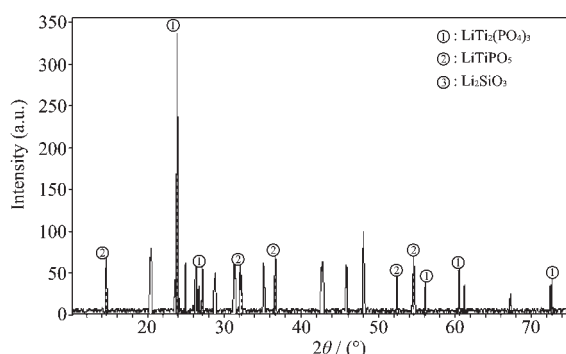


图 1 样品 B 的 XRD 图

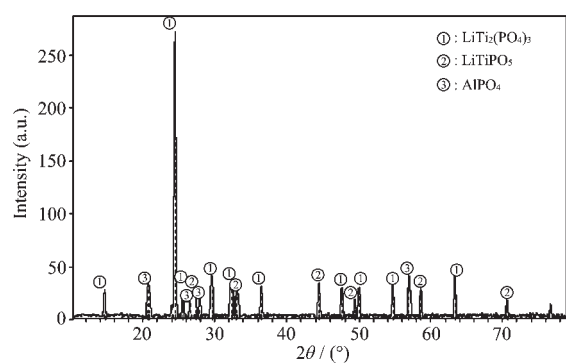
Fig.1 XRD pattern of sample B in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ system

图 2 样品 D 的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of sample D in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ system

比却有所增加。通过寻峰, 样品 D 中还存在 AlPO_4 的主要晶相, 这说明 Al^{3+} 部分取代 Ti^{4+} 的同时, Al^{3+} 也可能部分取代了 P^{5+} , 破坏了 PO_4 四面体结构, 而离子半径相比, $\text{P}^{5+}(17 \text{ pm}) < \text{Al}^{3+}(53.5 \text{ pm})$, 于是导致了晶格常数的略微增加。

用 Jade 软件还可以在 2 种样片的 XRD 图中寻到物相为 Li_2O 和 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的衍射峰, Li_2O 和 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 分别是由 Li_2CO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 高温加热产生的。有文献表明^[2], Li_2O 和 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 在固熔体中起到粘合剂的作用, 它们可以降低固熔体的孔隙率, 增加 Li 在晶界上的浓度, 从而提高有效电解质的离子电导率。

2.2 SEM 表征

图 3 是两种体系经高温煅烧自然冷却并研磨后得到的固熔体粉末的 SEM 照片。由图可以看出, 两图都有较好的致密性和均匀性, 比较起来图(a)比图(b)致密性和均匀性更好些。由于两种体系固熔体粉末的制备条件相近, 所以表面形貌的差异可能源于原料组分以及比例的不同。其次还可以看出图(a)

中颗粒大小形状更规则些, 裂缝空隙也较少。裂缝及不规则都有可能增加晶粒的边界阻抗, 而有碍于锂离子的传导。

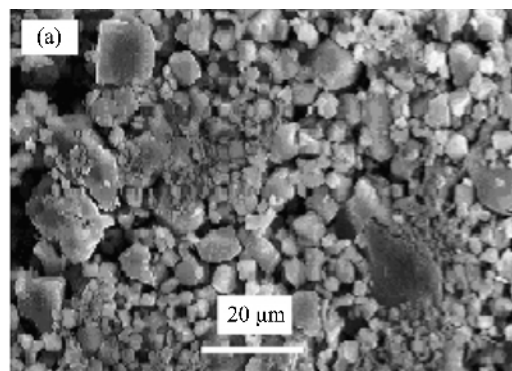
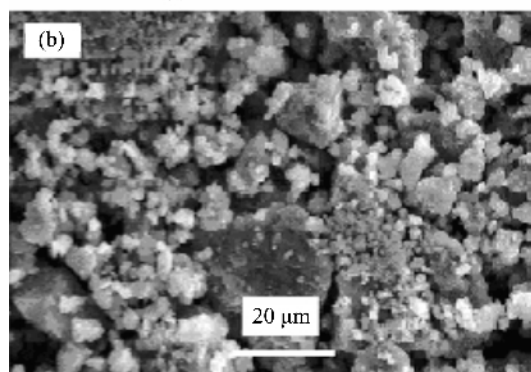
(a) $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ (b) $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$

图 3 样品体系固熔体粉末的 SEM 照片

Fig.3 SEM micrographs of the specimens powder before cold-pressing

2.3 交流阻抗测试及电导率计算

图 4、5 各图分别是用交流阻抗法在室温下测得的各个电解质样片的交流阻抗谱。阻抗谱图^[7]一般有两部分组成: 高频区的半圆弧部分和低频区倾斜曲线部分。半圆是电解质薄片的贡献, 而倾斜曲线部分是银电极和电解质界面的贡献^[5,8]。图 5b 中样片 E 的阻抗谱图半圆弧部分不明显。这可能是反映晶粒内和晶界阻抗和容抗的 2 个半圆弧重合在一起而形成的。也有理论表明^[1], 如果扫描频率足够大, 在原点和截点之间应有半圆谱图出现。只有倾斜部分而没有半圆弧部分, 也可能说明对所测电解质 1 MHz 的高频还不够高, 从而没有产生半圆弧部分。由各阻抗谱所拟合的等效电路如图 6 所示, $C_c-R_{ion}-C_c$ 组合相应于固体电解质(纯离子导体)与银电极整体。实际上, 载流子通过样片与上下银电极的界面, 它将得到由并联电阻 R_i 和电容 C_c 的贡献, 另外 2 个银电极之间有电容 C_g 。这样的等效电路可以

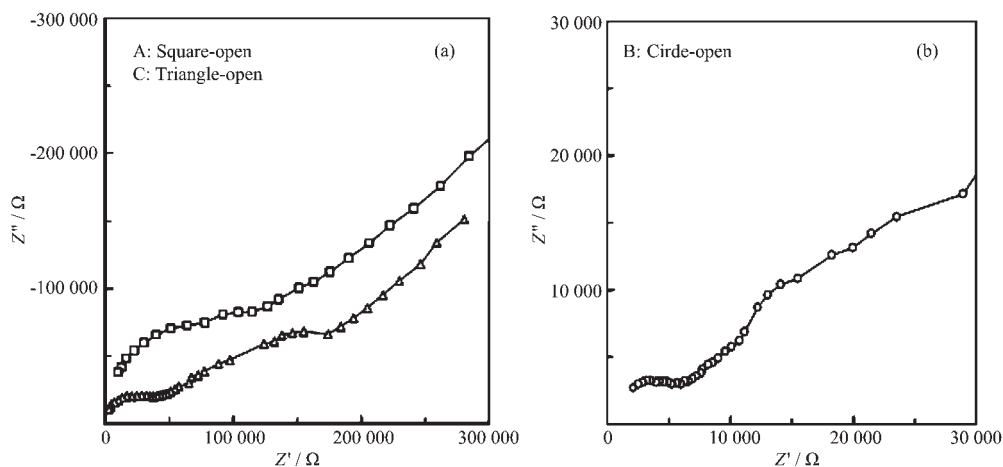
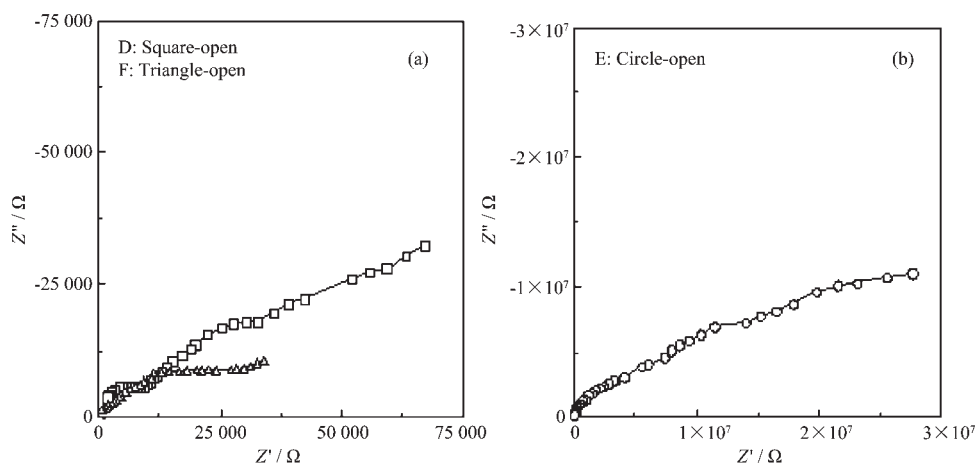
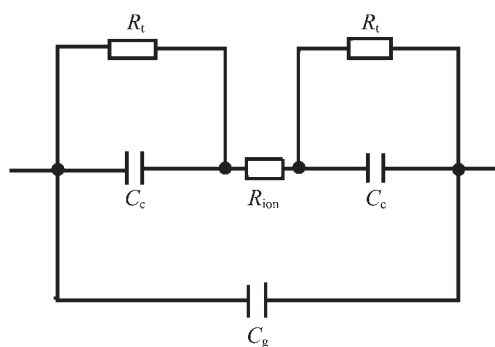
图 4 $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 体系样品的交流阻抗谱Fig.4 Nyquist AC impedance spectra of $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ system图 5 $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 体系样品的交流阻抗谱Fig.5 Nyquist AC impedance spectra of $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ system

图 6 电解质样品的等效电路图

Fig.6 Equivalent circuit of solid electrolyte sample

说明在高频端的交流阻抗谱应该是从原点出发半圆弧,半圆弧的直径即为 R_{ion} ^[11,12]。

电解质薄片的离子电导率可由公式 $\sigma = (d/A)/R$ ^[8] 计算得出,其中 d 是电解质片的厚度, A 是电

质薄片的有效面积,实验中 A 为 $\pi \times (6.5 \text{ mm})^2$, R 是电解质片的阻抗,它的取值^[9]是阻抗图谱中 Z' 取最小值时所对应的频率下的 Z' 的值,也就是半圆弧部分与横轴的交点对应的 Z 值。由 Z -view 软件对各个样片的阻抗谱进行分析,在阻抗谱图上选取恰当的对象点,可自动生成完整的半圆弧,并给出 R 的取值。表 2 中列出了所测各个样品的 d 、 R 及最后所计算得到的离子电导率 σ 值。图 5b 中阻抗谱图曲线只有倾斜部分而没有半圆弧部,这使得难以确定其电解质的离子电导率。由表可以看出,离子电导率最小值在 10^{-5} 量级,最大值在 10^{-4} 量级,均满足固态锂离子二次电池对无机固体电解质的要求。

室温下 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的离子电导率很低 ($10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[10] 且烧结片的孔隙率很高(34%)^[2]。体系 $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 通过掺杂 Si 以低价的 Si^{4+} 部分替代

表 2 各样片的厚度、阻抗值、室温离子电导率以及对应的交流阻抗谱图

Table 2 Thickness, resistance, room temperature ionic conductivity and Ac impedance spectrum of the various of electrolytes

Sample	<i>d</i> / mm	<i>R</i> / Ω	σ / (S·cm ⁻¹)	Impedance spectrum
A	0.996	1.672×10^{-5}	4.488×10^{-5}	Fig.4a-square
B	0.905	6.879×10^{-3}	9.912×10^{-4}	Fig.4b-circle
C	0.918	5.570×10^{-4}	1.242×10^{-4}	Fig.4a-triangle
D	0.855	1.087×10^{-4}	5.927×10^{-4}	Fig.5a-square
E	0.973	—	—	Fig.5b-circle
F	0.829	3.751×10^{-4}	1.665×10^{-4}	Fig.5a-triangle

高价的 P⁵⁺, 为了保持电荷平衡, 则必须引入同样多的 Li⁺, 新引入的 Li⁺ 填在间隙上, 与骨架离子的作用力小得多, 易于迁移, 因而迁移锂离子浓度变高, 从而提高了离子电导率。由于离子半径的差异: P⁵⁺ (17 pm) < Si⁴⁺ (41 pm), 增大了离子通道, 使得锂离子易于通过, 从而使其电导率得到大幅度提高。前面还提到, 粘合剂的加入可以降低烧结片的孔隙率增加致密性, 也提高了电导率。

体系 Li₂O-TiO₂-Al₂O₃-P₂O₅ 通过掺杂 Al³⁺ 部分取代 Ti⁴⁺, 同样是低价离子取代高价离子, 增加了迁移锂离子浓度, 同时掺杂可以减少烧结材料的空隙率提高致密度, 从而提高离子电导率。

由此看来, 引入掺杂离子可以提高离子电导率, 主要是因为通过掺杂低价元素取代高价元素的同时引入了 Li⁺, 增加了迁移锂离子的浓度。另外, 掺杂改变了骨架结构, 由于各个离子大小不一, 改变了通道大小, 同时迁移离子与主骨架间的作用力因掺杂而得以弱化, 从而增加了锂离子迁移的速度。

另外从表 2 中还可以看出, 随着压片力度的增加, 电导率有所减少, 这可能是由于压力过大, 破坏了骨架结构和迁移通道, 而阻碍锂离子的迁移造成的。烧结温度和持续时间也会影响离子电导率的大小。但烧结温度的高低和时间长短以及压片力度大小与电解质的离子电导率大小并非呈简单的线性关系。最佳烧结温度、烧结时间以及压片力度还有待进一步实验以寻找能够获得最大离子电导率的最佳取值。

3 结 论

用固相合成法制得两种氧化物体系 Li₂O-TiO₂-SiO₂-P₂O₅ 和 Li₂O-TiO₂-Al₂O₃-P₂O₅ 的固体电解质薄

片。通过 XRD 和 SEM 技术对各体系的结构和形貌进行了分析与表征, 结果表明两种体系所得电解质片都是多晶态材料。实验结果证实, 两种体系中通过掺杂使低价离子部分取代高价离子, 而提高了固体电解质的离子电导率。样片中离子电导率最大值为 $9.912 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 是以 30 kN 力压制体系 Li₂O-TiO₂-SiO₂-P₂O₅ 固熔体粉末得到的电解质片。

参考文献:

- [1] WU Xian-Ming, LI Xin-Hai, ZHANG Yun-He, et al. *Materials Letters*, **2004**, *58*:1227~1230
- [2] Aono H, Sugimoto E, Sadaoka Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, *137*:1023~1027
- [3] LIN Zu-Rang(林祖穰), LI Shi-Chun(李世椿), TIAN Shun-Bao(田顺宝), et al. *Zhongguo Kexue A (Science in China, Series A)*, **1984**, *4*:381~386
- [4] Birke P, Salam F, Dring S, et al. *Solid State Ionics*, **1999**, *118*:149~157
- [5] Fu J. *Solid State Ionics*, **1997**, *96*(3~4):195~200
- [6] Chang C M, Lee Y Il, Hong S H. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2005**, *88*(7):1803~1807
- [7] JIAN Jia-Wen(简家文), YANG Bang-Chao(杨邦朝), ZHANG Yi-Kang(张益康). *Gongneng Cailiao (Journal of Functional Materials)*, **2004**, *4*(35):464~466
- [8] Lee S J, Bae J H, Lee H W, et al. *Journal of Power Sources*, **2003**, *123*:61~64
- [9] ZHAO Sheng-Li, QIN Qi-Zong. *Journal of Power Sources*, **2003**, *122*:174~180
- [10] Yo K, Mitsuharu T, Osamu N. *Journal of Power Sources*, **1997**, *68*:407~411
- [11] Birke P, Chu W F, Weppner W. *Solid State Ionics*, **1997**, *93*:1~15
- [12] WANG Chang-Zhen(王常珍). *Solid Electrolyte and Chemical Sensor* (固体电解质和化学传感器). Beijing: Metallurgical Industry Press, **2000**.