

SiO₄⁴⁻对 Li₃Sc₂(PO₄)₃ 快离子导体的阴离子替代效果研究

彭会芬* 高美伶 王明芳 陈翠欣

(河北工业大学材料学院, 天津 300130)

摘要: Li₃Sc₂(PO₄)₃ 因具有有利的离子传导通道、低的电子电导率和高稳定性而成为全固态锂离子电池用固体电解质最具竞争力的材料之一, 然而这一化合物只有在 245 °C 以上的 γ 相才具有快离子传导特性。人们主要采用 Zr⁴⁺、Ti⁴⁺ 等阳离子部分取代其中的 Sc³⁺ 以改善材料的室温电导率, 有关该化合物 PO₄³⁻ 阴离子替代的报道还很少。本研究试图利用机械研磨技术, 通过向 Li₃Sc₂(PO₄)₃ 原料混合物中加入适量 SiO₂, 以期能够实现对该化合物的部分阴离子替代。研究表明: 所制备的 Li_{3+x}Sc₂(PO₄)_{3-x}(SiO₄)_x ($x=0\sim0.6$) 系列化合物在 $x=0.15$ 时电导率达到最大值, $\sigma_{298}=9.55\times10^{-4}$ S·m⁻¹, 离子传导激活能达到最小值 45.06 kJ·mol⁻¹。²⁹Si MAS-NMR 测试结果证实所加入的 SiO₂ 主要以 [SiO₄] 四面体形式存在替代 Li₃Sc₂(PO₄)₃ 中部分 [PO₄] 四面体。

关键词: Li₃Sc₂(PO₄)₃; NASICON; 快离子导体; 阴离子替代

中图分类号: TB321; TB34

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)10-1969-06

Effect of Anion Substitution of SiO₄⁴⁻ for Li₃Sc₂(PO₄)₃ Superion Conductor

PENG Hui-Fen* GAO Mei-Ling WANG Ming-Fang CHEN Cui-Xin

(School of Materials Science & Engineering, Hebei University of Tehnology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Li₃Sc₂(PO₄)₃ was one of the most powerful solid state electrolytes for lithium ion batteries because of its favourable channels for ion conduction, very low electronic conductivity and high stability in air. However, the compound only presented superionic conductivity at temperatures higher than 245 °C. Cation substitution of Zr⁴⁺, Ti⁴⁺ and so on for partial Sc³⁺ was generally adopted in order to increase its room-temperature ionic conductivity, and researches on anion substitution for PO₄³⁻ in the Li₃Sc₂(PO₄)₃ compound were little. In this research, we introduced some SiO₂ into starting-materials mixture of the Li₃Sc₂(PO₄)₃ ceramics by mechanical milling, and tried to substitute for partial PO₄³⁻. Our results proved that the prepared Li_{3+x}Sc₂(PO₄)_{3-x}(SiO₄)_x ($x=0\sim0.6$) compounds showed the highest ion conductivity of 9.55×10^{-4} S·m⁻¹ at 298 K, as well as the lowest activation energy of 45.06 kJ·mol⁻¹. Furthermore, the ²⁹Si MAS-NMR spectrum indicated that the added SiO₂ mainly existed in the form of [SiO₄] tetrahedra substituting for [PO₄] tetrahedra in the compound.

Key words: Li₃Sc₂(PO₄)₃; NASICON; superion conductors; anion substitution

0 引言

NASICON 型化合物因具有三维网络通道而表现出较高的离子电导率, 并且它们在空气中具有好的化学稳定性而成为解决目前二次高能锂电池易燃易爆等问题实现全固体化的最有效电解质材料

之一^[1-4]。其中, LiTi₂(PO₄)₃ 陶瓷因 Ti⁴⁺ 离子尺寸较小, 结构中 [TiO₆] 八面体和 [PO₄] 四面体通过共顶点连接形成的三维通道尺寸与锂离子能较好匹配, 被公认具有高的离子电导率。然而, 纯 LiTi₂(PO₄)₃ 陶瓷的烧结性能很差, 孔隙率高达 34%, 致使其室温电导率最高仅为 10⁻⁶ S·cm⁻¹, 无法满足电化学器件的性能

收稿日期: 2011-04-01。收修改稿日期: 2011-05-21。

天津市应用基础及前沿技术研究计划(No.10JCYBJC08200), 河北省自然科学基金(No.B2010000029)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: peng@hebut.edu.cn, Tel: +86-22-60202458

要求^[5]。研究表明,用其它元素如 Al^{3+} 部分替代 Ti^{4+} 所形成的 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ 化合物不仅致密度高,而且离子电导率能够提高三个数量级,达到 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[6-9]。但是, Ti^{4+} 与金属锂电极接触时容易发生 $\text{Ti}^{4+} + \text{e} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ 反应产生电子电导,会增加电池的内耗,降低工作效率^[2,10]。因此,研究纯离子导电的 NASICON 型化合物对高能锂电池的研究具有十分重要的意义。

$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 是用 Sc^{3+} 完全替代 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 中 Ti^{4+} 形成的 NASICON 型化合物,因 Sc^{3+} 是稳定的三价阳离子,与锂电极接触时不会发生变价反应产生电子电导,所以是纯离子导体^[11]。然而, $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有 α 、 β 、 γ 3 种不同的晶体结构,只有高温 γ 相才具有快离子传导特性。如何将材料的这一特性移向室温是其能够投入实际应用的关键。目前,人们主要采用阳离子部分取代其中的 Sc^{3+} , 研究表明: Zr^{4+} 、 Mg^{2+} 、 Ti^{4+} 等离子的加入确实能够降低 $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 陶瓷的相变温度,并显著提高其低温电导率。 Zr^{4+} 掺杂量为 10% 时,所得 $\text{Li}_{3-x}\text{Sc}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ 陶瓷的室温离子电导率高达 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[11-12], 尽管这一数值是有关这种陶瓷最好的研究结果,但仍不能满足全固态高能锂电池的性能要求。

对银离子快离子导体研究的结果表明,无论是阳离子还是阴离子置换都能够将 α -AgI 的高温快离子传导结构移向室温,并获得了高离子电导率的化合物^[13-16]。另外,对 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 进行研究表明:用 MO_4^{3-} ($\text{M}=\text{V}, \text{Nb}$) 阴离子部分取代 PO_4^{3-} 阴离子,所得化合物的离子导电性能和烧结性能都有所改善^[17-20]。然而,对 $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 陶瓷采用阴离子置换以改善其离子传导性能的报道还很少。为此,本研究利用机械研磨技术试图用 SiO_4^{4-} 部分取代 $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 中的 PO_4^{3-} 阴离子,以进一步提高材料的离子电导率。

1 实验部分

1.1 材料制备

以 Li_2CO_3 、 Sc_2O_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 SiO_2 为原料,将其按照 $\text{Li}_{3+x}\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{SiO}_4)_x$ ($x=0\sim 0.6$) 化学式要求的比例称重后混匀,放入坩埚中进行 $800^\circ\text{C} \times 10 \text{ h}$ 预处理以促使原料的分解、 CO_2 和 NH_3 等充分逸出。样品总重量为 3 g。将预处理的样品在玛瑙研钵中研磨后装入不锈钢研磨罐中,加入 11 个 $\Phi 10 \text{ mm}$ 的 ZrO_2 球,用 O 型环将球磨罐密封。然后,将球磨

罐放入 Fritsch P-7 型行星式高能球磨机内机械球磨 60 h, 转速为 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。为了防止球磨过程中试样过热,采用的研磨工艺为:球磨 10 min, 停 5 min。为了避免外界因素干扰,整个试样的制备过程都在充有干燥 Ar 气的 ZKX-2 型真空手套箱中进行。然后,将球磨后的粉末压成 $\Phi 10 \times 2 \text{ mm}$ 的圆片,在 $1000^\circ\text{C} \times 6 \text{ h}$ 进行烧结处理。

1.2 样品的表征

利用德国 Bruker AXS 综合 X 射线衍射仪对样品的组织结构及相组成进行测定,以 Cu 靶 $K\alpha$ 线为辐射源,管电压为 40 kV,管电流为 50 mA,扫描角度 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$;对 $18^\circ \sim 28^\circ$ 角度范围再次扫描的速度为 $1.2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。利用 Zahner Electric 公司的 IM6e 型电化学工作站测定所制备样品的阻抗谱,测量频率为 1 Hz~1 MHz,测量温度范围为 $10 \sim 100^\circ\text{C}$,温度控制由 PC-30 型高低温柜实现,整个测量过程都是在干燥氩气气氛中进行。采用 ZSimpWin 软件计算出样品在不同温度下的电导率。采用美国 Varian 公司的 Infinity Plus 300WB 型固体核磁共振谱仪测定所制备材料的 ^{29}Si MAS-NMR 谱,标样为四甲基硅氧烷,共振频率为 59.562 MHz。

2 结果与讨论

图 1 为不同浓度 SiO_4^{4-} 掺杂样品经 $800^\circ\text{C} \times 10 \text{ h}$ 预处理和 60h 机械研磨处理后的 XRD 图,为了便于比较,所用原料的 XRD 图也都表示在其中。机械研磨后,样品的 XRD 图漫散射程度很高,说明研磨过程使材料的晶粒尺寸大大减小,可能形成部分非晶相。尽管如此,样品的 XRD 图上仍存在许多 XRD 峰。当 SiO_4^{4-} 掺杂浓度 $x \leq 0.15$ 时,样品的衍射峰既与所用原料的 XRD 峰不同,也与目的产物 $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 的不一致,说明经过 $800^\circ\text{C} \times 10 \text{ h}$ 预处理以及 60 h 的机械研磨可能使原料混合物形成了一种中间相。由于从现有的标准 XRD 卡片中很难找到相应的物质,在此我们暂且将其定义为未知相,用符号“ $\blacktriangle$ ”表示。但是,当 SiO_4^{4-} 掺杂浓度较高 ($x \geq 0.3$) 时,样品的 XRD 图中尚存在一些原料 SiO_2 的衍射峰,说明 SiO_2 加入量过高时,不能够使其与其它原料充分反应形成一均匀中间相。上述结果还表明:对原料混合物进行机械研磨不能直接形成 NASICON 型目的化合物,需要进一步的高温热处理。

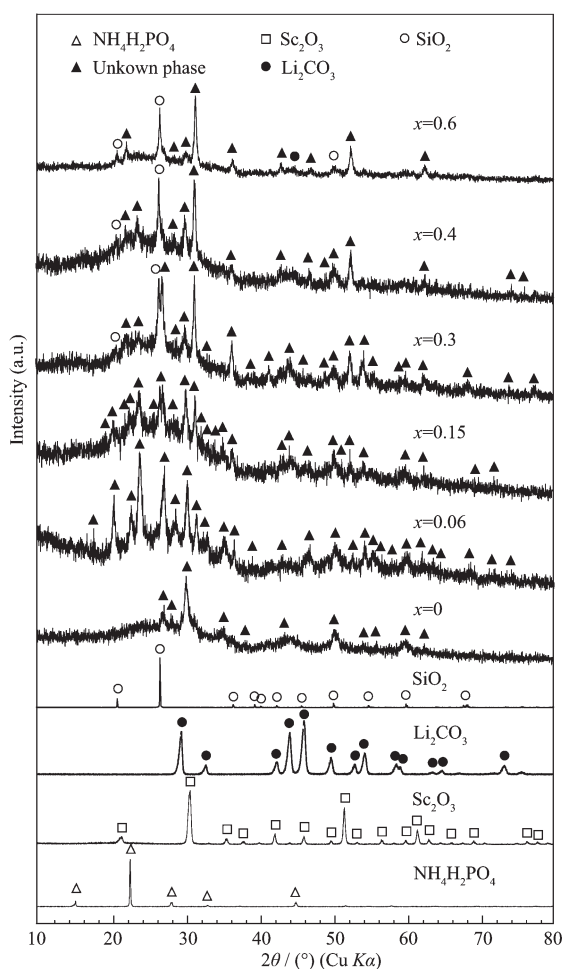


图 1 原料及其按照 $\text{Li}_{3+2x}\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{SiO}_4)_x$ 化学式进行配比的混合物经过 $800\text{ }^\circ\text{C}\times 10\text{ h}$ 预处理以及 $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下机械研磨 60 h 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the starting materials and their mixture according to the $\text{Li}_{3+2x}\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{SiO}_4)_x$ molecule, The mixture was heated at $800\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 h and then mechanically milled at $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ for 60 h

图 2 为图 1 的样品经过 $1000\text{ }^\circ\text{C}\times 6\text{ h}$ 烧结处理的 XRD 图, 烧结前后这些样品的 XRD 峰发生了很大的变化, 说明烧结使机械研磨过程中形成的中间相和原料之间发生了进一步的化学反应, 形成了新相。尽管原料是按化学计量式进行配比(即 $n_{\text{Li}}:n_{\text{Sc}}:n_{\text{P}}:n_{\text{Si}}:n_{\text{O}}=3:2:(3-x):x:12$), 可能是由于高温烧结过程中各元素的烧损程度不同, 致使样品中有少量杂质相(XRD 图中未标注的小衍射峰)析出, 结果使所形成的 NASICON 化合物中 Li^+ 离子浓度偏高, 为 $\text{Li}_{3.2}\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 相。

对每个样品 XRD 图的(310)最强峰附近区域(图 2 箭头所示)进行慢扫描, 我们发现随着 SiO_2 加入量

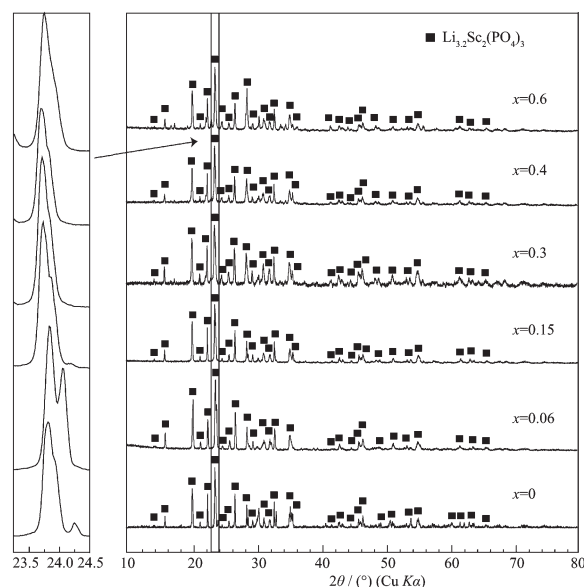


图 2 对应图 1 各样品经 $1000\text{ }^\circ\text{C}\times 6\text{ h}$ 烧结后的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the samples sintered at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ for 6 h in Fig.1

的增加, 这一峰逐渐向左移动。这是由于 Si^{4+} 的离子半径(41 pm)大于 P^{5+} (34 pm), SiO_2 加入后 Si 占据部分 P 的位置引起材料晶格参数增大的缘故。但是, 当 SiO_2 加入量过高(如 $x=0.6$ 样品)时, 其在 NASICON 相中的溶解度降低, 致使 XRD 峰又略向右移动。图 2 还表明这些 XRD 峰已明显宽化, 说明烧结后材料的晶粒尺寸较细, 利用谢乐公式可计算出这些样品的晶粒尺寸约 100 nm 。烧结前长时间的高能球磨处理使材料晶粒显著细化, 即使经过 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 高温烧结处理也很难使其完全长大。这种现象在经过机械研磨处理的 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_{2.9}(\text{VO}_4)_{0.1}$ NASICON 型化合物也被发现^[19]。

图 3 是经过 $1000\text{ }^\circ\text{C}\times 6\text{ h}$ 烧结后 $x=0.15$ 样品于不同温度下复阻抗谱, 他们均是由高频区域的一个完整半圆和低频区域的一条斜线构成, 前者反映的是材料本身的阻抗变化, 后者对应的是样品与电极界面的阻抗变化, 样品的电阻是由半圆的延长线与实轴的交点确定。随着温度的升高, 半圆直径减小, 说明材料的电阻减小、电导率增加。

图 4 为图 2 中不同浓度 SiO_4^{4-} 掺杂样品的电导率与温度的关系曲线, 在测定的温度区间内, 他们与 Arrhenius 方程符合得很好

$$\sigma T = \sigma_0 \exp[-E_a/(RT)] \quad (1)$$

式中: T 为绝对温度, K ; σ 为电导率, $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$; σ_0 为常数; E_a 为质子传导激活能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为气体常数,

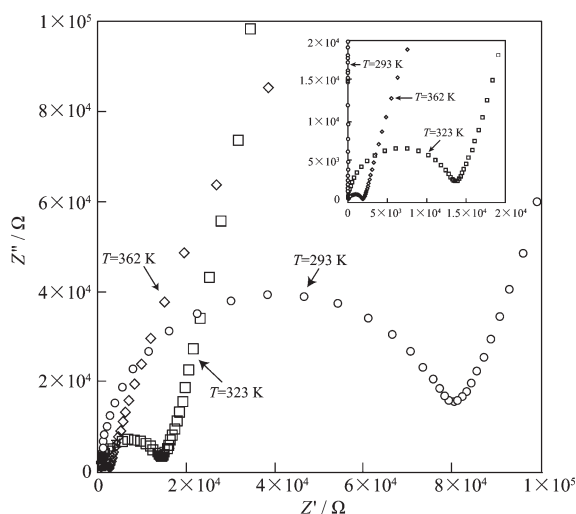


图 3 $x=0.15$ 样品经 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}\times 6\text{ h}$ 烧结后于不同温度下 Cole-Cole 曲线

Fig.3 Cole-Cole plots at various temperatures for the $x=0.15$ sample sintered at $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 6 h

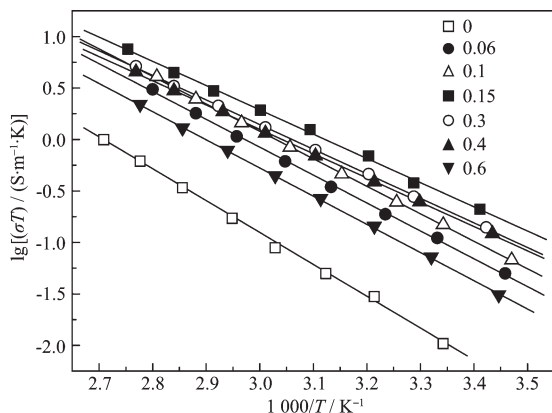


图 4 对应图 2 中不同浓度 SiO_4^{4-} 掺杂样品的电导率与温度的关系曲线

Fig.4 Temperature dependence of conductivities of the samples with different contents of SiO_4^{4-} in Fig.2

$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

未掺杂样品的电导率最低, SiO_4^{4-} 掺杂后样品的电导率都有所增加, 且随着 SiO_4^{4-} 掺杂浓度的增加, 样品的电导率逐渐增加。当掺杂浓度 $x=0.15$ 时, 材料的电导率达到最大值, 与未掺杂的样品相比, 增加了一个多数量级。 SiO_4^{4-} 掺杂量继续增加, 电导率则有所下降。即使如此, SiO_4^{4-} 加入量为 0.6 的样品电导率仍高于未掺杂的样品。

图 5 是根据图 4 的结果由公式(1)的 Arrhenius 方程计算的不同浓度 SiO_4^{4-} 掺杂样品的室温电导率和离子传导激活能的变化曲线。当 SiO_4^{4-} 掺杂浓度较低时, 随着 SiO_4^{4-} 浓度的增加, 样品的电导率不断

提高。与此同时, 样品的离子传导激活能则逐渐降低。当 SiO_4^{4-} 浓度为 0.15 时, 材料的室温电导率达到最大值 $9.55\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, 离子传导激活能达到最小值 $45.06\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 SiO_4^{4-} 浓度再增加, 电导率开始下降, 相应的离子传导激活能则升高。

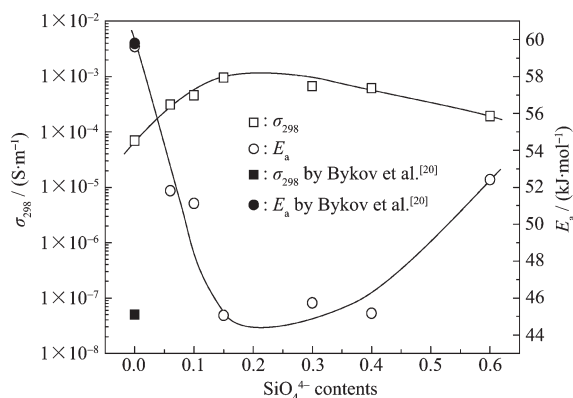


图 5 由图 4 计算的各样品室温电导率以及离子传导激活能的变化

Fig.5 Variation of the room-temperature conductivities and the activation energy for ion conduction of the samples in Fig.4

单纯的 $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 陶瓷在冷却过程分别在 $245\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 发生 $\gamma\rightarrow\beta$ 和 $\beta\rightarrow\alpha$ 2 个相变, 在室温形成了结构致密的 α 相, 致使其室温电导率很低。根据 Bykov 等^[20]的研究结果可推理, 利用固相反应法制备的 $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 陶瓷的室温电导率为 $5\times 10^{-8}\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。而本研究所制备的同样成分样品($x=0$)室温电导率为 $6.9\times 10^{-5}\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, 比前者提高了 3 个数量级, 但两者的离子传导激活能基本相同。这说明两种方法制备的材料晶体结构相同, 那么离子在传导过程中所要越过的势垒也应相同。可能是由于本研究样品在烧结前首先进行了高能机械研磨处理, 研磨过程使原料颗粒尺寸的显著减小增加了其反应活性, 一方面加速了高温的固相反应, 促进目的相形成。另一方面, 这些细小的颗粒在烧结过程中易于形成致密相, 减少了样品的孔隙率, 从而有效降低了材料界面阻抗的缘故。

根据人们对固体电解质等效电路的分析结果可知, 多晶固体电解质的体电阻不是一个简单的电阻器, 它的测量阻抗是由晶粒电阻和晶粒电容组成的并联电路与晶界电阻和晶界电容组成的并联电路串联在一起决定的, 具有与测量频率有关的阻抗特性^[21]。当晶界和晶粒部分构成的等效电路时间常数相差较大时, 可在测试的复阻抗谱上观察到 2 个

明显的半圆, 高频段半圆对应晶粒的阻抗变化, 中频段半圆对应晶界部分的阻抗变化, 且每一个阻抗谱半圆的顶点存在关系式

$$C_p R_p \omega^* = 1 \quad (2)$$

式中, C_p 为复阻抗谱半圆顶点的电容, R_p 为复阻抗谱半圆顶点的电阻, ω^* 为复阻抗谱半圆顶点的角频率, 且 $\omega = 2\pi f$, f 为测试频率。

根据公式(2)以及图 3 不同温度下测定的复阻抗谱, 可计算 $x=0.15$ 样品在不同温度下的电容 (表 1), 它们的数值均在 $10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$ 数量级。其他样品的计算结果与此差别不大, 不一一列出。研究表明: 快离子导体晶粒本身的电容通常在 $10^{-12} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$ 数量级, 晶界部分的电容一般在 $10^{-9} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$ 数量级^[22-24]。表 1 的数值表明, 本研究样品的电容介于晶粒和晶界之间。尽管图 3 的复阻抗谱比较理想, 但是高频部分的阻抗半圆并非单纯晶粒作用的结果。除了晶界的影响外, 还应该包括一部分样品烧结过程中产生的微裂纹或孔洞的作用。这三部分作用各自构成的阻抗半圆时间常数相差较小, 难以在测试的阻抗谱中分别表现, 结果形成了一个大的阻抗谱半圆。这给我们一启示, 通过适当控制样品的烧结制备工艺, 减少样品中缺陷的产生, 应该能够使所制备材料的电导率在 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 的基础上再有所提高。

表 1 根据图 3 cole-cole 图计算的 $x=0.15$ 试样在不同温度下的电容

Table 1 Capacitance calculated according to Fig.3 for the sample with SiO_4^{4-} content of 0.15

$T / ^\circ\text{C}$	R / Ω	f / Hz	$C / (\text{F} \cdot \text{cm}^{-1})$
20	37 500.00	5 216.1	8.14×10^{-10}
31	18 958.33	10 353	8.11×10^{-10}
40	12 109.38	16 352	8.04×10^{-10}
50	6 093.75	32 457	8.05×10^{-10}
59	3 906.25	51 263	7.95×10^{-10}
69	2 479.17	80 965	7.93×10^{-10}
79	1 570.50	127 880	7.92×10^{-10}
89	989.58	20 1970	7.96×10^{-10}

为了检验加入的 SiO_2 是否进入到 $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 相中希望的位置, 我们对所制备样品进行了 ^{29}Si NMR 测试。由于 ^{29}Si 天然丰度低, 信号较弱, 而且当 SiO_2 加入量少时, 测定的 ^{29}Si NMR 谱信号峰比较散乱, 很难准确判断 SiO_4^{4-} 的掺杂效果。为此, 图 6 仅给出了 SiO_4^{4-} 掺杂量为 0.6 样品的 ^{29}Si MAS-NMR 谱, 它分别在化学位移为 -160 ppm、-95 ppm 和 -25

ppm 3 个位置出现了 NMR 峰。目前尚未见有关 ^{29}Si 在化学位移为 -160 ppm 和 -25 ppm 2 个位置出现信号峰的研究报道。并且测试过程中, 改变样品转速发现这两个峰的位置漂移, 故应为边带干扰峰。

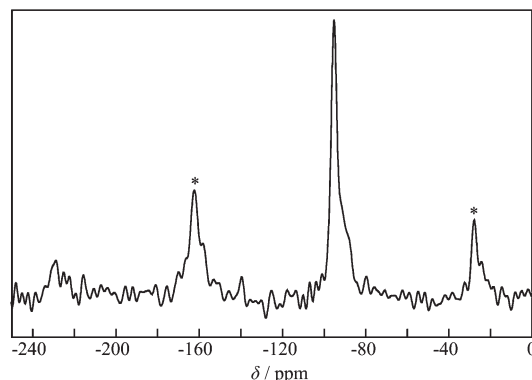


图 6 SiO_4^{4-} 掺杂浓度为 0.6 样品的 ^{29}Si MAS-NMR 谱
Fig.6 ^{29}Si MAS-NMR spectrum of the sample with SiO_4^{4-} content of 0.6

根据 $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 相的结构特点, Si 只有两种存在形式, 一是完全进入 P 的位置, 以 $[\text{SiO}_4]$ 四面体形式存在, 二是进入 Sc 的位置以 $[\text{SiO}_6]$ 八面体形式存在。根据人们对磷硅酸盐凝胶及玻璃陶瓷的研究结果可知, 当 Si 以 $[\text{SiO}_4]$ 四面体形式存在时, 其 ^{29}Si NMR 峰化学位移通常在 -90 ppm ~ -120 ppm 范围内变化; 以 $[\text{SiO}_6]$ 八面体形式存在时, ^{29}Si NMR 峰化学位移应在 -200 ppm 以下。受周围环境的影响, 对应这些 $[\text{SiO}_4]$ 四面体或 $[\text{SiO}_6]$ 八面体的 NMR 峰化学位移变化很大。如果 $[\text{PO}_4]$ 四面体与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体相连接, 则 ^{29}Si NMR 峰的化学位移向负值方向移动^[25-26]。本研究的样品在 -95 ppm 出现一强的信号峰, 在 -230 ppm 附近好像存在一很微弱的信号峰, 说明本研究所加入的 SiO_2 主要是以四面体形式存在, 起到了部分替代 $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 中 PO_4^{3-} 的作用, 达到了我们的目的。

3 结 论

向 $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 陶瓷原料混合物中加入适量 SiO_2 , 通过机械研磨并辅以 $1000^\circ\text{C} \times 6 \text{ h}$ 烧结处理, 能够实现对该化合物的部分阴离子替代。与常规的部分阳离子替代 Sc^{3+} 类似, SiO_4^{4-} 部分替代 PO_4^{3-} 同样也能够改善材料的离子导电性能。研究结果表明: 所制备的样品在 SiO_4^{4-} 浓度为 0.15 时电导率达到最大值, $\sigma_{298} = 9.55 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 离子传导激活能达到最小值 ($45.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。 ^{29}Si MAS-NMR 测试结果证实

了所加入的 SiO_2 主要以 $[\text{SiO}_4]$ 四面体形式存在, 起到部分替代 PO_4^{3-} 的作用。

参考文献:

- [1] Aono H, Sugimoto E, Sadaoka Y, et al. *Solid State Ionics*, **1990**,**40-41**:38-42
- [2] Leo C J, Subba Rao G V, Chowdari B V R. *Solid State Ionics*, **2003**,**159**:357-367
- [3] Maldonado-Manso P, Martín-Sedeo M C, Bruque S, et al. *Solid State Ionics*, **2007**,**178**:43-52
- [4] ZHENG Zi-Shan (郑子山), ZHANG Zhong-Tai (张中太), TANG Zi-Long (唐子龙), et al. *Prog. Chem. (Huaxue Jinzhan)*, **2000**,**15**:101-106
- [5] Wolfenstine J, Foster D, Read J, et al. *J. Power Sources*, **2008**,**182**:626-629
- [6] Xu X X, Wen Z Y, Wu J G, et al. *Solid State Ionics*, **2007**, **178**:29-34
- [7] Arbi K, Rojo J M, Sanz J. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2007**,**27**: 4215-4218
- [8] Narv ez-Semanate J L, Rodrigues A C M. *Solid State Ionics*, **2010**,**181**:1197-1204
- [9] Xu X X, Wen Z Y, Yang X L, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2008**, **43**:2334-2341
- [10] Suzuki T, Yoshida K, Uematsu K, et al. *Solid State Ionics*, **1998**,**113-115**:89-96
- [11] Suzuki T, Yoshida K, Uematsu K, et al. *Solid State Ionics*, **1997**,**104**:27-33
- [12] Sato M, Suzuki T, Yoshida K, et al. *J. Alloys Compd.*, **1997**, **250**:510-514
- [13] Owens B B, Argue G R. *Science*, **1967**,**157**:308-309
- [14] Takahashi T, Ikeda S, Yamamoto O. *J. Electrochem. Soc.*, **1972**,**119**:477-482
- [15] Takahashi T, Nomura E, Yamamoto O. *J. Appl. Electrochem.*, **1972**,**2**:51-57
- [16] Best A S, Newman P J, MacFarlane D R, et al. *Solid State Ionics*, **1999**,**126**:191-196
- [17] Gromov O G, Kunshina G B, Kuzmin A P, et al. *Russian J. Appl. Chem.*, **1996**,**69**:385-388
- [18] Forsyth M, Wong S, Nairn K M, et al. *Solid State Ionics*, **1999**,**124**:213-219
- [19] Vijayan L, Govindaraj G. *J. Phys. Chem. Solids*, **2011**,**72**: 613-619
- [20] Bykov A B, Chirkin A P, Demyanets L N, et al. *Solid State Ionics*, **1990**,**38**:31-52
- [21] LIN Zu-Xiang (林祖纘), GUO Zhu-Kun (郭祝崑), SUN Cheng-Wen (孙成文), et al. *Fast Ionic Conductor (Solid Electrolyte)*(快离子导体(固体电解质)). Shanghai: Scientific & Technical Publishers, **1983**.
- [22] Leo C J, Chowdari B V R., Subba G V, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2002**,**37**:1419-1430
- [23] Dridi N, Boukhari A, Réau J M, et al. *Solid State Ionics*, **2000**,**127**:141-149
- [24] Bohnke O, Ronchetti S, Mazza D. *Solid State Ionics*, **1999**, **122**:127-136
- [25] Szu S P, Klein L C, Greenblatt M. *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**,**143**:21-30
- [26] Fernández-Lorenzo C, Esquivias L, Barbroux P, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **1994**,**176**:189-199