

La_{2/3-x}Li_{3x}TiO₃ 离子导电材料的制备与电导性能研究*

韩粉女¹, 刘胜峰²

(1、盐城工学院 化学与生物工程学院 2、合肥工业大学 化工学院)

摘 要 采用溶胶凝胶法制备了 La_{2/3-x}Li_{3x}TiO₃ 离子导体材料, 并对样品的结构、形貌、粒径、电导率用 TG—DTA、XRD、TEM 和交流阻抗仪进行了观察和测试。结果表明, 采用该方法可大大降低材料的合成温度, 在室温下电导率高达 10⁻⁵ s · cm⁻¹。

关键词 溶胶—凝胶法; 离子导电性; La_{2/3-x}Li_{3x}TiO₃

中图分类号 TQ131.11 **文献标识码** A **文章编号** 1671-5322(2005)04-0037-03

锂离子导体是一种非常重要的固态电解质, 它们可以作为固态电池的组成及其它室温“固态离子电化学设备”^[1]。最近报道说一些钙钛矿化合物有着较高的锂导电率^[2,3]。高锂离子导电率的固态电解质的探索对于发展所有固态锂电池非常重要, 在已有的文献中, 合成方法多为固相法, 但固相法不易保证成分的准确性、均匀性且合成温度较高。溶胶—凝胶法是近几年来发展起来的湿化学合成方法, 用此法合成离子导体具有纯度高、均匀性好、颗粒小、反应过程易于控制等优点^[4]。本文用溶胶—凝胶法制备 La_{2/3-x}Li_{3x}TiO₃ 超细粉末, 并对其烧结体的电性质进行了研究。

1 实验

1.1 样品制备

称取一定量的 CH₃COOLi、La₂O₃, 用稀硝酸溶解, 按化学计量摩尔比加入钛酸丁酯无水乙醇的醇溶液, 用 NH₃ · H₂O 调整 pH = 5 - 6。样品在 45℃ 缓慢蒸发, 实现溶液—溶胶—凝胶的转化。在 60℃ 干燥得到干凝胶。干凝胶在高温下进行一定时间热处理, 于 750℃ 得到超细粉。粉料 200MPa 静水压下, 加压成片(φ = 16mm, d = 2 ~ 4mm) 并在 750℃ 下得到烧结体。

1.2 物相与性质表征

粉末样品的物相结构用日本理学 D/MAX -

IIIAX 射线粉末衍射仪测定, 测定条件为铜靶。干凝胶的热稳定性在 WCT-1 型微机差热天平上测定, 空气气氛, 升温速度为 10℃/min。烧结体的离子电导率在 ZL5 型智能 LCR 测量仪上进行测量, 测量频率为 11Hz - 1000Hz。

2 结果和讨论

在本文样品的成分范围内, 因它们的 TG—DTA 曲线, XRD 谱和离子导电图谱均类似。因此, 在下面的讨论中以 La_{0.56}Li_{0.33}TiO₃ 为代表。

2.1 热稳定性分析

图 1、图 2 分别为 La_{0.56}Li_{0.33}TiO₃ 干凝胶的 TG—DTA 曲线以及 XRD 图谱。由图 1 可以看出在 90℃ - 200℃ 处有一个吸热峰可认为是干凝胶表面脱去吸附水以及溶剂的挥发过程; 在 279℃ - 500℃ 左右的峰可认为是丁基和醋酸根与气氛中的氧作用而呈现的放热峰, 经红外谱分析, 在 1430cm⁻¹ 和 860cm⁻¹ 处呈 CO₃²⁻ 的特征吸收峰, 在 650cm⁻¹ 和 450cm⁻¹ 处呈 TiO₂ 的特征吸收峰, 这证明在这阶段发生燃烧后的中间产物为 Li₂CO₃, La₂(CO₃)₂ 而 700℃ - 800℃ 的吸热峰, 峰温为 735℃, 最终产物经 XRD 分析为 La_{0.56}Li_{0.33}TiO₃。

2.2 样品的物相构成及粒子形貌和大小的观测

* 收稿日期 2005-07-14

作者简介: 韩粉女(1978-), 女, 江苏盐城市人, 硕士, 盐城工学院助教。



图 1 La_{0.56}Li_{0.33}TiO₃ 干凝胶 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves for the La_{0.56}Li_{0.33}TiO₃ dry gel

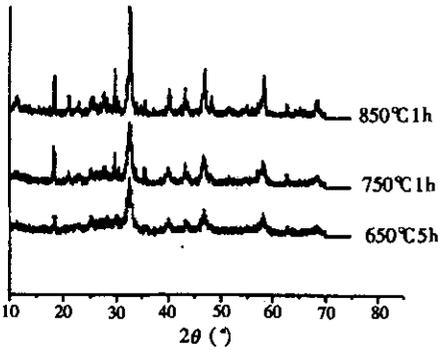


图 2 不同温度煅烧的 La_{0.56}Li_{0.33}TiO₃ 粉末样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of La_{0.56}Li_{0.33}TiO₃ powders at different treatment temperatures for 1h or 5h

为了确定该系列固溶体的相组成,在上述热分析的基础上,有必要对样品进行 XRD 分析。从图 2 中可以看出结果表明,在这三种煅烧条件下,均可得到 La_{0.56}Li_{0.33}TiO₃(与卡片 33-831Li₂TiO₃ 数据基本相符)这与上述热分析结果基本一致,而其固相合成温度约为 1350°C^[2]。由此说明,采用溶胶—凝胶法确实可以降低其产物的合成温度。由图 2 还可看出 La_{0.56}Li_{0.33}TiO₃ 粉体随煅烧温度增高,衍射峰逐渐变锐,说明 La_{0.56}Li_{0.33}TiO₃ 晶粒粒径随煅烧温度提高而增大。结合热分析结果和 XRD 衍射图分析结果,选择 La_{0.56}Li_{0.33}TiO₃ 最佳煅烧温度为 750°C。根据 La_{0.56}Li_{0.33}TiO₃ 粉末样品在 750°C 煅烧条件下的 XRD 图计算得 La_{0.56}Li_{0.33}TiO₃ 晶胞参数值分别为 $a \approx b \approx 3.874 \text{ \AA}$, $c \approx 7.409 \text{ \AA}$, 说明这时结构有了一定的变形。图 3 是样品 La_{0.56}Li_{0.33}TiO₃ 经 750°C 煅烧后样品的 TEM 照片,样品中的颗粒基本为球状,粒径在 100nm 左右,且分布均匀,不存在严重的团聚现象,说明所用的溶胶—凝胶合成法可有效的控制产物的粒度。



图 3 样品 La_{0.56}Li_{0.33}TiO₃850°C 煅烧后 TEM 照片

Fig. 3 TEM picture of sample La_{0.56}Li_{0.33}TiO₃ calcined at 850°C

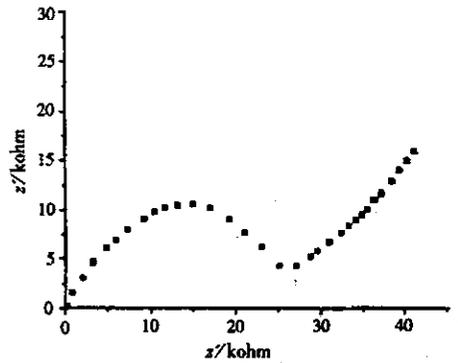


图 4 样品 La_{0.56}Li_{0.33}TiO₃ 的复阻抗图

Fig. 4 Complex impedance pattern of sample La_{0.56}Li_{0.33}TiO₃

2.3 离子导电性

图 4 为样品 La_{0.56}Li_{0.33}TiO₃ 经 750°C 烧结后在室温(20°C)下,用 SiC 纸抛光涂以银导电胶作为表面电极,置于不锈钢夹具中测量其离子导电性。由 B. A. Boukamp 等效电路分析软件拟合处理的复阻抗谱图,其相应的等效电路为 $R(CR)R$ 表现为特征的离子导电图谱,其它含量的样品具有相似的图形。根据文献[5] $Z = Z' - iZ'' = R_C + R_g/1 + (i\omega C_B R_B)^{-\alpha_B} + R_E/1 + (i\omega C_B R_B)^{-\alpha_E}$, (式中 $i = (-1)^{1/2}$, α_B 和 α_E 为介于 1 和 0 之间的常数, $\omega = 2\pi f$, f 为频率, R_C 、 R_B 、 R_E 分别为晶粒、晶界和电极电阻),由图中弧线与实轴的交点可得到样品的晶粒电阻 R_1 ,由直线的延长线与实轴的交点得到样品的晶界电阻 R_2 ,样品的体电阻为 $R = R_1 + R_2$,再由 $\sigma = D/(R \cdot S) \times D$, S 分别为样品的厚度和面积),可求出样品的晶粒电导率、晶界电导率及体电导率。表 1 中列出了溶胶—凝胶合成样品 La_{0.56}Li_{0.33}TiO₃($x = 0.04-0.15$)的晶粒电导率 σ_1 ,晶界电导率 σ_2 及体电导率 σ

(20℃)。从表中可以看出,掺杂样品的电导率明显比未掺杂的 Li_2TiO_3 (仅为 $10^{-10}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[2] 高。

在 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 系列材料中具有高锂离子电导率是由于很多因素,尤其是以下几点 (a) 锂离子没有被绑在严格的点阵结构中,因此可以提高电导率 (b) 由八面体 TiO_6 形成的结构通道的瓶颈尺寸以及空位尺寸,一方面不够大到允许锂离子的高导电梯度,另一方面,足够大到提供锂离子

沿着结构通道移动 (c) 这个高电导率可能是由于钙钛矿结构中空位的出现,考虑到这些空位的出现,可以写作为 $[\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{1/3-2x}]\text{TiO}_3$ ^[3]。在钙钛矿 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ 的镧子格的空位以及锂离子比例控制上有很大的空间。另外,掺杂离子的取代也势必造成一定程度的晶格畸变,这有利于 Li^+ 离子的迁移。

表 1 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ (x = 0.04—0.15) 的晶粒电导率、晶界电导率及体电导率

Table1 Conductivity of Grain、Boundary and Bulk of Samples for $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$			
x	$\sigma_1 \times 10^4/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\sigma_2 \times 10^5/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\sigma \times 10^5/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0.04	0.129	2.263	0.824
0.06	0.209	7.744	1.645
0.08	0.794	7.868	3.952
0.10	1.259	7.214	4.586
0.12	1.528	5.961	4.289
0.13	1.122	4.464	3.194
0.15	0.758	2.386	1.815

3 结论

溶胶-凝胶法制备钙钛矿结构锂离子导体材料 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 的合成温度比利用固相法合成

样品降低了 600 度左右。通过交流阻抗图谱,系统的计算了在各掺杂比例下的晶粒电导率、晶界电导率和体电导率,结果表明,掺杂体系 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 比基体 Li_2TiO_3 的体电导率有了很大的提高。

参考文献:

- [1] Linford R G. Application of Solid State Ionics for Batteries[J]. Solid State Ionics, 1988, 28(30): 831—840.
- [2] Kim J, Kim H, Chung H. Microstructure-ionic conductivity relationship in perovskite lithium lanthanum titanate[J]. Journal of Materials Science Letters, 1999, (18): 493—496.
- [3] Emeey J, Bohnke O, Fourquet J L, et al. Nuclear magnetic resonance investigation of Li^+ -ion dynamics in the perovskite fast-ion conductor $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ [J]. J. Phys. Condens. Matter, 2002, (14): 523—539.
- [4] Yang Nanru, Yu Guiyu. Basic Principle and Process of Sol-Gel Method[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐通报), 1992, 11(2): 56—61.
- [5] Boukamp B A. Equivalent Circuit Users Manual & Software[M]. Netherlands: University of Twente, 1993.

A Study of Synthesis of $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ Ion Conductor and Ionic Conductivity

HAN Fen-nv¹, LIU Sheng-feng²

(1. College of chemical and biological engineering of yancheng institute of technology ;
2. Department of Chemistry, Hefei University of technology)

Abstract $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ ion Conductor was prepared by sol-gel method. TG-DTA, XRD, TEM and A-C impedance technique were used to study the phase structure, grain size and ionic conductivity of samples. The results demonstrated that the samples prepared by the Sol-Gel method need lower temperature than the solid state reaction, and show high ionic conductivity as high as $10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at room temperature.

Keywords 溶胶凝胶法 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 离子电导率