

[文章编号] 1004-0609(2000)04-0591-05

Li_3VO_4 离子导体材料的合成及其离子导电性^①

宋秀芹, 贾密英, 陈汝芬

(河北师范大学 化学系, 石家庄 050016)

[摘 要] 用柠檬酸盐溶胶-凝胶法和传统的固相方法分别合成了 Li_3VO_4 单相。产物的粉末和烧结体应用 DTA-TG, XRD, TEM, SEM 及交流阻抗谱技术进行了表征和比较。实验结果表明, 与传统的固相反应方法相比, 用柠檬酸盐溶胶凝胶法合成 Li_3VO_4 所需温度约低 350 °C, 产物的离子导电性高一个数量级。粉体粒径在 80nm 以下, 在 15~600 °C 温度范围内, 产物烧结体的离子电导率为 $10^{-8} \sim 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

[关键词] Li_3VO_4 ; 柠檬酸盐溶胶凝胶法; 固相法; 离子导电性

[中图分类号] O 611.4

[文献标识码] A

离子导体材料由于在电化学等领域有着广阔的应用前景而引人注目。特别是其中的锂由于具有较高的电势, 能为电化学器件提供高的电池电压和能量密度, 所以锂离子导体材料是近年来研究得非常多的材料^[1]。在众多的锂离子导体中, Li_3VO_4 因为具有离子导体中离子迁移所必需的骨架结构而有希望成为理想而实用的基质材料。以往的工作主要是对其进行类似 $\text{V}^{5+} = \text{M}^{4+}$ ($\text{M}^{4+} = \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}$) + Li^+ 式的掺杂, 并获得过 $\text{Li}_{3.3}\text{Si}_{0.3}\text{V}_{0.7}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_4$ 等室温电导率较高的离子导电性材料^[2~5]。但有关 Li_3VO_4 的合成方法及不同合成方法对产物性能影响的研究还未见文献报道。本工作旨在用传统的固相合成方法和改进的溶胶凝胶法——柠檬酸盐溶胶凝胶法合成 Li_3VO_4 , 并研究其合成方法对产物电性质的影响。

溶胶-凝胶法具有工艺简单、步骤可控、产物组成单一及产物粒度均匀等优点, 是制备材料粉体的重要方法。用于合成复合氧化物离子导体材料, 会因粉体粒度小、均匀且具有较高的反应活性而消除或减小晶界电阻。改进的溶胶-凝胶法——柠檬酸盐溶胶-凝胶法是在水溶液中利用络合原理将体系中的阳离子络合于具有多官能团的柠檬酸分子上, 以使阳离子达到原子级的均匀混合, 且操作简便、省时, 尤其适用于多组分体系。此种方法已被用于其它材料粉体的制备^[6], 但用来制备锂离子导体材料还未见报道。本文主要介绍 Li_3VO_4 的合成及其产物的离子导电性。

1 实验方法

1.1 样品制备

1.1.1 柠檬酸盐溶胶凝胶法

以 Li_2CO_3 (分析纯)、 V_2O_5 (分析纯) 为原料, 在精密天平上准确称量样品所需原料的量, 在确定的容器中用蒸馏水和硝酸 (1:1) 加热溶解, 然后加入一定量的柠檬酸, 在 100 °C 温度下进行回流使金属离子与柠檬酸充分络合。络合物溶液在水浴条件下缓慢蒸发, 使其逐渐由溶液转变为溶胶, 最终形成凝胶。凝胶在烘箱中经 120 °C 干燥后得到干凝胶, 将此干凝胶在程序升温条件下进行一定时间的高温处理得到 Li_3VO_4 超细粉。超细粉末样品直接压片, 在高于晶相形成温度 50~100 °C 下进行烧结。

1.1.2 固相合成法

以 Li_2CO_3 (分析纯)、 V_2O_5 (分析纯) 为原料, 按一定的化学计量比在精密天平上准确称取所需原料的量, 在玛瑙研钵中进行充分研磨并在 400 °C 温度下进行预烧使 Li_2CO_3 分解, 再研磨后压片, 在一定温度下进行一定时间的煅烧。在此过程中不断将样品取出, 重新研磨压片后再煅烧使其充分反应。

1.2 物相与性质表征

干凝胶的热稳定性用美国 DTA-1700 和 TGA7 热分析系统测定。空气气氛, 升温速度为 10 °C/min。用日本 H-600 透射电子显微镜观察粉末粒子的形貌和测定粒径, 用日本 S-570 扫描电子显微镜观察烧结样品表面的形貌。产物的物相结构用日本

① [基金项目] 河北省自然科学基金资助项目 (296169)

[收稿日期] 1999-09-02; 修订日期: 1999-12-10

[作者简介] 宋秀芹 (1957-), 女, 副教授。

理学 D/max-RA 型 X-射线衍射仪测定。测定条件为铜靶,管电流为 70 mA,管电压为 40 kV。粉末压片烧结,达到最大烧结密度后,表面抛光后喷金,置于不锈钢夹具中,在 15~ 600 °C 温度范围内用美国 EG&G PARC M273 恒电位/恒电流仪及 5208 锁相放大器(均由微机控制并使用 M388 阻抗实验软件)系统进行离子导电率测定。用 Boukamp 等效电路分析软件^[7]进行数据处理。

2 结果

2.1 溶胶凝胶的形成及粒度的控制

用柠檬酸盐溶胶-凝胶法合成样品时,形成高质量的溶胶及凝胶是合成超细粒子的关键步骤。为了完成从溶液到溶胶再到凝胶的过程,得到高质量的溶胶和凝胶,在本实验中用加入不同的柠檬酸的量来调节和控制溶液→溶胶→凝胶的转化速度和最终产物的粒度大小。实验结果表明,当体系中总金属离子与柠檬酸的摩尔比(n_m/n_{cit})低于 1:1.5 时,溶液为深绿色,蒸发浓缩过程中有棕色固体物析出,不能形成溶胶和凝胶;当金属离子与柠檬酸的摩尔比大于 1:1.5 时,体系的溶液和溶胶均为深蓝色,且随溶剂的蒸发,液体粘度逐渐增大,最终形成粘度很高,可以拉丝的凝胶。此凝胶在干燥过程中可急剧膨胀,经后续热处理最终得到超细粉。但只有当金属离子与柠檬酸的摩尔比为 1:3 时,干凝胶的分解及后续热处理过程所需温度相对偏低,所需热处理时间短且得到的粉末最细,且无严重的团聚现象。XRD 和 TEM 分析结果也证明在此实验条件下得到的干凝胶经高温处理可获得高结晶度的超细粉末。图 1 为金属离子与柠檬酸摩尔比为 1:3 时得到凝胶经高温处理后所得粉末的 TEM 照片。由图可以看出,在此实验条件下得到的粉末样品基本上为球形颗粒,颗粒比较均匀,粒径在 80 nm 左右。说明有适量的柠檬酸存在时,可以通过柠檬酸与金属离子的多元络合作用控制金属离子的水解速度,从而有效地控制产物粒度的大小和均匀性,减少甚至消除团聚现象。

2.2 凝胶的热稳定性

为了确定干凝胶热处理工艺条件,有必要事先对其进行热分析。图 2 是 Li_3VO_4 干凝胶的 TG-DTA 图谱。由图中可以看出,120 °C 之前大约有 3% 的质量损失,对应于残余水分的挥发;在 190 °C 的放热峰可能对应于硝酸根的分解,实验中可观察到在 120~ 250 °C 温度区间有一定量的 NO_2 产生,此过

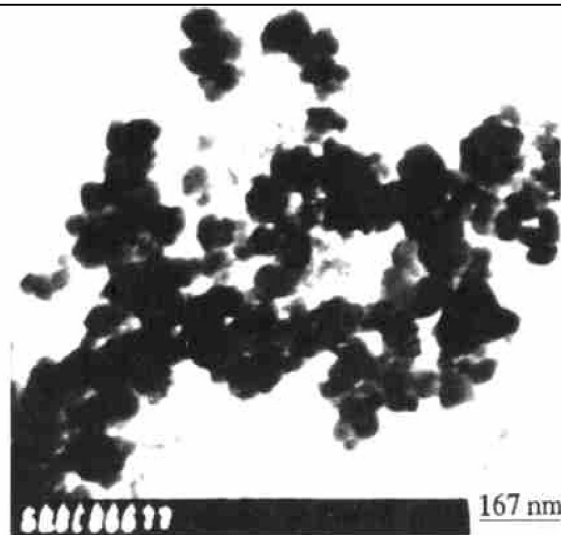


图 1 粉末样品的 TEM 照片

Fig. 1 TEM of powder sample

程对应的 TG 曲线上大约有 29% 的质量损失;在 DTA 曲线上,295 °C,350 °C 和 380 °C 左右分别有放热峰存在,相应地在 TG 曲线的 250~ 450 °C 温度范围内大约伴随有 52% 的质量损失,从失重情况看这一过程对应于柠檬酸盐的分解及 Li_2O , V_2O_5 和 Li_3VO_4 的生成,实验过程中这一阶段观察到明显的体积变化;以后约 12% 的失重,可能是分解出的有机产物和未完全燃烧炭灰的挥发。总的失重情况与从反应物到产物质量变化的理论计算值基本相符。参考这一结果,可以初步确定 Li_3VO_4 体系干凝胶预热和后续高温处理工艺条件。固相法合成样品的温度参考文献[4]用 X 射线衍射仪进行跟踪检测。

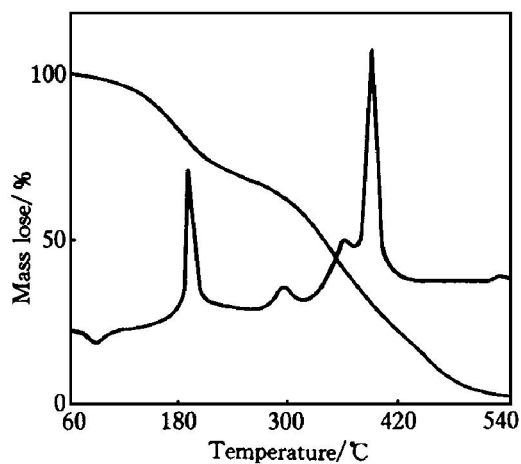


图 2 干凝胶的 TG-DTA 曲线

Fig. 2 TG-DTA curves of xerogel

2.3 产物的相组成

用 Rigaku 型 X 射线衍射仪跟踪预测结果表明,用传统固相方法在 950 °C 能得到晶化得很好的

Li_3VO_4 , 这与文献[4]所报道的合成条件是基本吻合的。而按照上述热分析结果, 用柠檬酸盐溶胶凝胶法在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 就可以得到 Li_3VO_4 单相, 低于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时晶化不完全。为了更好地说明问题, 又用 D/max-RA 型 X 射线衍射仪进行了验证, 结果如图 3 所示, 图中 (a) 表示用固相法合成的样品, (b) 表示用柠檬酸盐溶胶凝胶法合成的样品。这一结果表明, 用柠檬酸盐溶胶凝胶法可比用传统的固相方法在低得多的温度下合成单相的 Li_3VO_4 。这主要是因为采用柠檬酸盐溶胶凝胶法工艺, 可使反应物各组元在原子水平混合均匀, 组元间只需移动几个离子半径长的距离就可相遇, 使得扩散路径变短, 且颗粒接触表面增加, 从而增加了反应几率, 加快了反应速率, 使固相反应阶段的温度降低。由图形还可以看出, 用溶胶凝胶法合成的样品与用固相法合成的样品比较, 衍射峰有比较明显的展宽现象。峰的展宽一般有两个原因, 一是样品晶化不完全, 二是粉粒细化。由上面给出的 TEM 照片, 用柠檬酸盐溶胶凝胶法在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 合成的样品晶化已很完全。所以峰的展宽只能是粉粒细化的结果。根据 Scherrer 粒度分布公式 $t = 0.9 \lambda / (B \cos \theta)$ (式中 B 表示峰半高宽度, λ 表示 X 射线波长, θ 表示 Bragg 角), 可以计算出用柠檬酸盐溶胶凝胶法合成的样品的粒度明显小于用传统的固相合成法合成的样品的粒度。

2.4 烧结体的密度和表面形貌

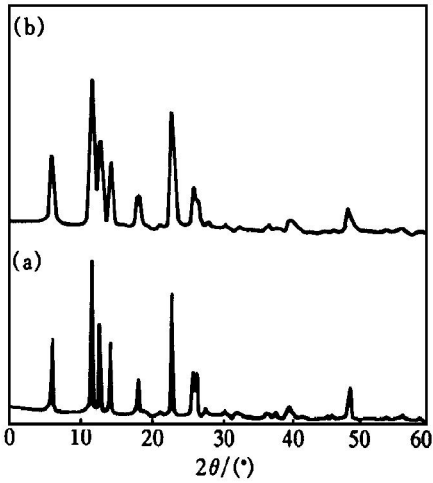


图 3 粉末样品的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of powder samples prepared by different methods

(a) —Solid state reaction; (b) —Citrate sol-gel

无论是用溶胶凝胶法还是用固相法, 随烧结温度的升高其样品密度都增大, 在一定温度下达到最大值, 温度再高样品就会变形或熔化。实验中发现, 固相法合成的样品达到最大密度(相对密度约为 70%)所需烧结温度为 $900\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$, 而用溶胶凝胶法制备的样品在 $650\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 就可以达到最大烧结密度, 相对密度可达 90% 左右。图 4 分别给出用溶胶凝胶法和固相法合成的样品烧结体表面的 SEM 照片, 可以看出前者具有比较均匀的显微结

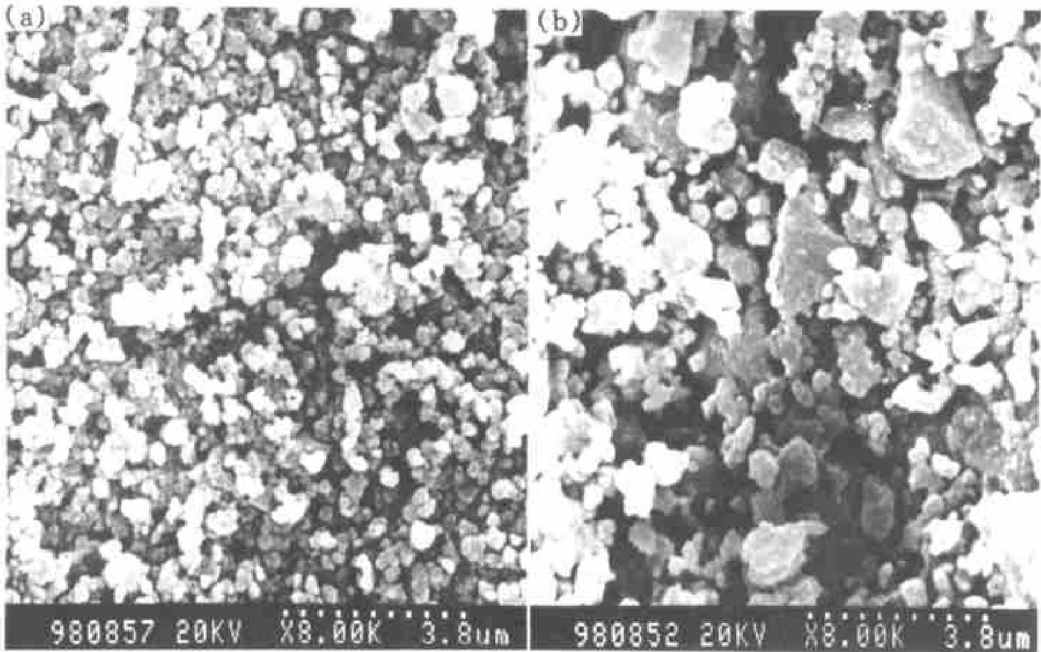


图 4 烧结体的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of sinterings surface

(a) —Citrate sol-gel; (b) —Solid state reaction

构, 晶粒和孔隙的尺寸均在 400 nm 左右, 而後者的尺寸则比较大, 且均匀性也差了许多。其主要原因是用溶胶凝胶法合成的样品粉体具有较小的颗粒和较大的表面积, 因此具有较高的烧结活性, 而且由于在合成粉体的过程中用柠檬酸的量来人为地控制团聚的发生, 因此其烧结体的显微组织结构均匀致密; 而用固相法合成的样品, 粉末颗粒较大, 反应活性较差致使其显微组织不均匀且致密性较差。

2.5 烧结体的导电性

用柠檬酸盐溶胶凝胶法和固相法合成的 Li_3VO_4 的烧结体在 15 °C 和 600 °C 的交流阻抗谱图见图 5。图中 (a) 和 (b) 表示用溶胶凝胶法合成的样品分别在 15 °C 和 600 °C 的测试结果; (c) 和 (d) 表示用固态方法合成的样品分别在 15 °C 和 600 °C 的测试结果, 均表现为特征的离子导电图谱, 其它温度下测试结果具有类似的图形。图 5 中 (a), (c) 和 (d) 中直线部分延长线与横轴的交点对应的电阻值是晶粒电阻与晶界电阻的总和; 图中半圆是由晶界作用引起的, 其与横轴的两个交点中靠近原点的一个对应的电阻值作为样品的晶粒电阻, 总电阻与晶粒电阻之差可以认为是由晶界作用引起的晶界电阻

$R_{\text{total}} = R_g + R_{\text{gb}}$ [8, 9]。图 5 中 (a) 的曲线上由晶界效应产生的半圆逐渐消失成为一倾斜的峰线, 表现为由电极与样品界面上的电荷极化所引起的近似阻塞电极过程。说明用溶胶凝胶法合成的样品中晶界效应大大减弱。在 15~ 600 °C 温度范围内测得的实验数据由 Boukamp 的等效电路分析软件进行拟合和数据处理。该软件依据复数非线性最小二乘法原理编写, 能处理各种的阻抗数据。它带有将 M378 或 M388 数据转化为自己可使用数据的功能, 并可提供交互式预分析功能, 可将总的阻抗分解为简单支路的阻抗谱, 从而可以选择合理的等效电路和提供数据拟合的初值, 在此基础上对所有阻抗数据进行拟合, 得到阻抗数据对所选等效电路的最佳拟合值。

再根据被测样品的厚度 δ 和横截面积 S , 由 $\sigma = \delta / RS$ 将阻抗数据 R_{total} 转变为电导率 σ_{total} 。数据处理结果见表 1。

由表 1 可见, 从室温到较高的温度, 用溶胶凝胶法合成的样品的导电率均比用固相法合成的样品高。但是两类样品的晶粒电导率差别不是很大, 因此其主要的影晌应该是晶界的影响。由于用溶胶凝

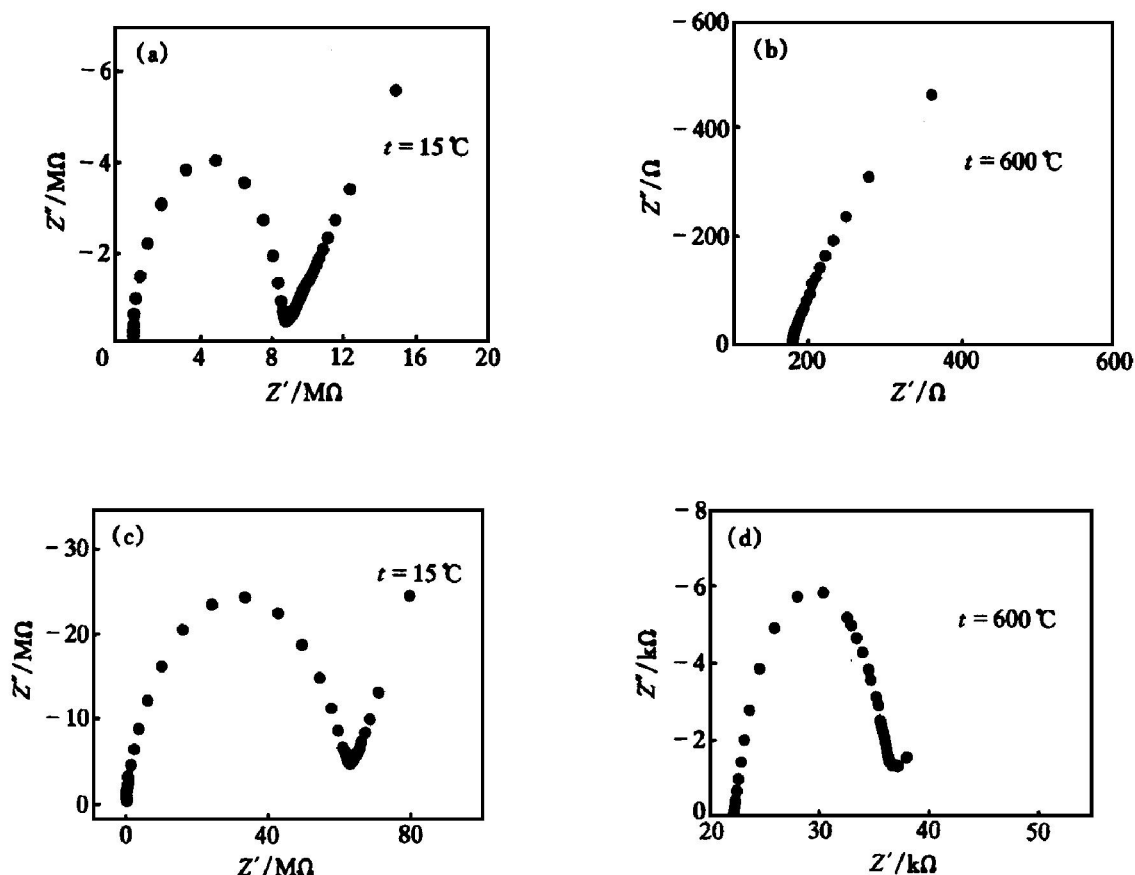


图 5 烧结样品的交流阻抗谱图

Fig. 5 Impedance spectra of Li_3VO_4 prepared using sol-gel method ((a), (b)), and solid state method ((c), (d))

表 1 用不同的方法合成的 Li_3VO_4 烧结样品的离子电导率

Table 1 Conductivity data for Li_3VO_4 sinterings from different synthesis method

Preparing method	$\sigma_{\text{RT}} / (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$			$\sigma_{600} / (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$		
	σ_{g}	σ_{gb}	σ_{total}	σ_{g}	σ_{gb}	σ_{total}
Citrate Sol-Gel method	1.67×10^{-6}	4.56×10^{-8}	4.40×10^{-8}	2.04×10^{-3}	1.31×10^{-4}	1.24×10^{-4}
Solid state reaction method	1.71×10^{-6}	3.71×10^{-9}	3.68×10^{-9}	9.91×10^{-4}	2.09×10^{-5}	1.78×10^{-5}

胶法合成的样品粉体具有较小且均匀的颗粒, 因此具有较高的烧结活性, 使晶粒间的结合力增强, 离子传导通道增多, 故有较小的晶界电阻。

3 结论

用柠檬酸盐溶胶凝胶法比用传统的固相反应法在缓和得多的条件下合成出了 Li_3VO_4 单相。实验结果表明: 用柠檬酸盐溶胶凝胶法合成的样品比用传统的固相反应法合成的样品具有更细的颗粒、更均匀致密的显微结构和更高的离子电导率。

[REFERENCES]

[1] Robertson A D, West A R and Ritchie A G. Review of crystalline lithium-ion conductors suitable for high temperature battery applications [J]. Solid State Ionics, 1997(104): 1– 11.

[2] Rodger A R, Kuwano J and West A R. Li ion conducting solid solutions in the systems $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_3\text{YO}_4$ (X = Si, Ge, Ti; Y = P, As, V) [J]. Solid State Ionics, 1985

(15): 185– 198.

[3] West A R. Solid State Chemistry and its Application [M]. New York: John Wiley & Sons Ltd, 1984. 480.

[4] CHEN Li-quan(陈立泉), WANG Lian-zhong(王连忠) and CHE Guang-chan(车光灿). New lithium ionic conductors in pseudobinary system $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$ [J]. Acta Physica Sinica, 1983, 32(9): 1170.

[5] Yamaki J, Ohtsuka H and Shodai T. Rechargeable lithium thin film cells with inorganic electrolytes [J]. Solid State Ionics, 1996(86– 88): 1279– 1284.

[6] BIAN Jian-jiang(卞建江), ZHAO Mei-yu(赵梅瑜) and YIN Zhi-wen(殷之文). Low-temperature synthesis of pure $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ powder by citrate gel processing route [J]. J Inorganic Mater, 1998, 13(1): 43.

[7] Boukamp B A. Equivalent Circuit Users Manual & Software (Vol 4. 5) [M]. University of Twente, The Netherlands, 1993.

[8] Lee J S, Yoo K S, Kim T S, et al. Evaluation of the AC response of Li electrolytic $\text{Li}_{0.5}\text{Ln}_x\text{La}_{0.5-x}\text{TiO}_3$ [J]. Solid State Ionics, 1997(98): 15– 26.

[9] Xu W, Siong K, Gao Z Q, et al. AC impedance study on the interface of lithium and polymer electrolyte [J]. Solid State Ionic, 1998(112): 1– 8.

Synthesis and ionic conductivity of Li_3VO_4

SONG Xiu-qin, JIA Ming-ying, CHEN Ru-fen

(Department of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, P. R. China)

[Abstract] Synthesis of Li_3VO_4 by the citrate sol-gel method and solid state reaction method were studied. The powder and sintered samples were characterized by DTA-TG, XRD, TEM, SEM and AC impedance technique. Compared with the samples prepared by the conventional solid state reaction, the experimental results show that the Li_3VO_4 with a powder diameter of 80 nm prepared by citrate sol-gel at a molar ratio of metal ions to citric acid 1: 3 has higher ionic conductivity; and its reaction temperature lowered about 350 $^{\circ}\text{C}$. The Li_3VO_4 pure phase is formed at over 600 $^{\circ}\text{C}$ by citrate sol-gel method and the conductivity is $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 15 $^{\circ}\text{C}$ to 600 $^{\circ}\text{C}$.

[Key words] Li_3VO_4 ; citrate sol-gel method; solid state reaction method; ionic conductivity

(编辑 朱忠国)