

纳米级 $\text{Li}_{2+x}\text{Gd}_x\text{Si}_{1+x}\text{O}_3$ 的溶胶—凝胶法合成及离子导电性研究

陈汝芬* 宋秀芹 刘华亭

(河北师范大学化学系 石家庄 050016)

摘要 以无机盐和金属醇盐为前驱物,用溶胶—凝胶法制备了 $\text{Li}_{2+x}\text{Gd}_x\text{Si}_{1+x}\text{O}_3$ ($x = 0 \sim 0.15$) ,用 DTA、TG、XRD、TEM 及交流阻谱等技术对样品的结构、形貌、粒径及离子导电性等进行掺杂量观察和测试. 结果表明:其固溶体形成的掺杂量范围是 $0 < x < 0.09$,在掺杂量范围内,样品电导率随掺杂量增加而增高;粉末样品的平均粒径为 80 nm;与传统的固相合成方法相比,该法可使样品的生成温度降低,离子导电性得到提高.

关键词 $\text{Li}_{2+x}\text{Gd}_x\text{Si}_{1+x}\text{O}_3$,离子导电性,溶胶-凝胶法

锂具有较轻的重量,较低的电负性,以此作为电化学器件负极材料可大大提高其电压和能量密度,尤其近年来全固态锂电池的兴起,使人们对新型锂离子导体的研究兴趣倍增. Li_2SiO_3 具有快离子导体所必备的骨架结构及离子传导性,有希望成为快离子导体理想的基质材料^[1]. 但由于硅酸盐体系中硅的聚合态很复杂,难以得到纯相,现有文献中,其样品合成多为固相法,然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 70 年代活跃起来的一种独特的陶瓷工艺,以此工艺制备的陶瓷材料具有纯度高、均匀性好、颗粒小、反应过程易于控制等优点^[2]. 但溶胶—凝胶法也存在一些不足,如一般用金属醇盐和有机盐为原料,其成本较高,且易造成污染. 稀土具有较强的极化性能而 Gd 三价态较稳定,本文从降低成本,减少污染及减小粉体粒度入手,用金属醇盐和无机盐为原料,通过溶胶—凝胶法,以 Li_2SiO_3 为基,用 Gd 进行掺杂,合成出了纳米级的 $\text{Li}_{2+x}\text{Gd}_x\text{Si}_{1+x}\text{O}_3$ ($x = 0 \sim 0.15$) ,并进一步研究其离子的导电性能.

1 实验

1.1 试剂: Li_2CO_3 , Gd_2O_3 , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HNO_3 等均为分析纯

1.2 样品的制备

将 Li_2CO_3 与 Gd_2O_3 按一定比例混和,用含水量 1:1 HNO_3 加热溶解,按化学计量比取 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$,并加入一定量的无水乙醇作共溶剂,控制溶液 $\text{pH} = 2$,于 80℃ 回流 5 h,70℃ 缓慢蒸发,逐渐由溶液—溶胶,最后形成凝胶,并在 120℃ 下真空干燥 24 h 得干凝胶. 将此干凝

本文 1998-12-21 收到,1999-03-12 收到修改稿;河北省自然科学基金资助项目

* 通讯联系人

胶在一定温度下,进行热处理,于 700 得超细粉,最后压片,800 下得其烧结体。

1.3 样品性质的测试

样品的物相结构用日本 Rigaku X-射线衍射仪测定,测定条件为铜靶,管电流为 20 mA,管电压为 30 kV;样品形貌用日本 H-600 型透射电子显微镜观测;其干凝胶热稳定性用美国 DTA-1700 热分析系统测定,空气气氛,升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$;离子电导率测定在美国 EG&G PARC M273 恒电位/恒电流仪及 5208 锁定放大器上进行,测量频率范围为 $0.5 \sim 10^5$ Hz,测量温度为 20°C ,用 Boukamp B A 等效电路分析软件^[3]进行数据处理。

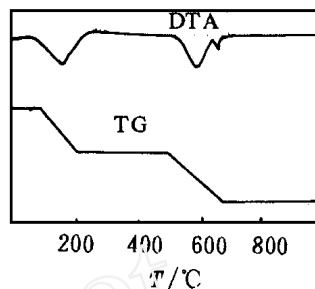


图 1 样品 ($x = 0.09$) 干凝胶的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 The TG-DTA curves of $\text{Li}_{2+x}\text{Gd}_x\text{Si}_{1+x}\text{O}_3$ gel ($x = 0.09$)

2 结果与讨论

2.1 热稳定性分析

图 1 是 $\text{Li}_{2+x}\text{Gd}_x\text{Si}_{1+x}\text{O}_3$ ($x = 0 \sim 0.09$) 样品干凝胶 TG-DTA 曲线.图中,于 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 之间的吸热峰是水挥发及 NO_3^- 离子的氧化分解所致,其对应的 TG 曲线显示失重存在;其次,在 $500 \sim 650^\circ\text{C}$ 的吸热峰是热处理过程中,存在进一步缩聚反应

$\text{Si}-\text{OH} + \text{HO}-\text{Si} \rightarrow (\text{O}-\text{Si}-\text{O})_n + \text{H}_2\text{O}$ 所致^[4],对应的 TG 曲线上存在较大的失重;第三步在 $650 \sim 700^\circ\text{C}$ 的吸热峰是因生成 $\text{Li}_{2.09}\text{Gd}_{0.09}\text{Si}_{0.90}\text{O}_3$ 固溶体的缘故.在较高的温度区 ($> 700^\circ\text{C}$) 已无明显的热效应,说明 700°C 是最适宜的合成温度,温度再高会使产物颗粒增大.其它组成的干凝胶 TG-DTA 曲线与此类似. XRD 进一步分析表明,在 700°C 下已形成晶体产物。

2.2 样品的物相结构及粒子形貌和大小的观测

图 2 是经 700°C 煅烧 10 h 后,样品 $\text{Li}_{2+x}\text{Gd}_x\text{Si}_{1+x}\text{O}_3$ ($x = 0, x = 0.09, x = 0.11$) 的 XRD 谱.由图可以看出: $x = 0$ 时,用溶胶-凝胶法可得到纯相 Li_2SiO_3 (与 PDF 卡片 28~827 数据基本相符),其合成温度比 Li_2SiO_3 的固相法合成温度 ($1050 \sim 1200^\circ\text{C}$)^[1] 低了许多,说明用这种方法制得的粉末有很高的反应活性; $x = 0.09$ 时, XRD 谱数据与纯相 Li_2SiO_3 数据也基本相符; $x = 0.11$ 时,出现了 Gd_2O_3



图 2 $\text{Li}_{2+x}\text{Gd}_x\text{Si}_{1+x}\text{O}_3$ 样品的 XRD 谱图

Fig. 2 The XRD pattern of $\text{Li}_{2+x}\text{Gd}_x\text{Si}_{1+x}\text{O}_3$ samples
a) $x = 0$, b) $x = 0.09$, c) $x = 0.11$ (Gd_2O_3)

相,说明 $\text{Li}_{2+x}\text{Gd}_x\text{Si}_{1+x}\text{O}_3$ 形成固溶体的掺杂量范围是 $0 < x < 0.09$.图 3 为样品 ($x = 0.09$) 的透射电镜照片,表明样品大体为球状,其平均粒径为 80 nm,其它组成的样品形貌及大小与此

基本相同,说明在此条件下已形成了具有一定规则外形的晶体,样品具有较好的烧结性能.

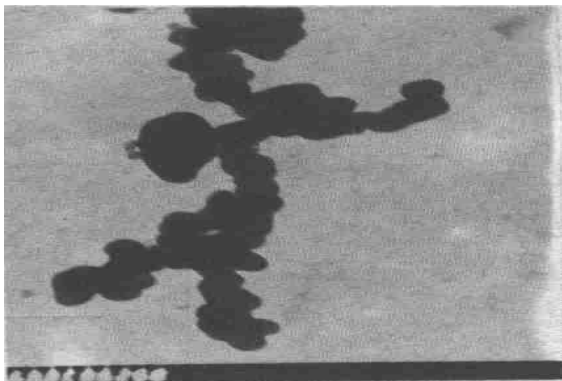


图 3 $\text{Li}_{2+x}\text{Gd}_x\text{Si}_{1+x}\text{O}_3$ 样品 ($x = 0.09$) 的 TEM 照片

Fig. 3 The TEM picture of $\text{Li}_{2+x}\text{Gd}_x\text{Si}_{1+x}\text{O}_3$ sample ($x = 0.09$)

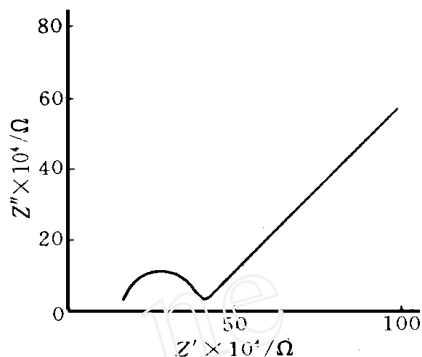


图 4 $\text{Li}_{2+x}\text{Gd}_x\text{Si}_{1+x}\text{O}_3$ 样品 ($x = 0.09$) 的复阻抗图

Fig. 4 The typical impedance spectra of $\text{Li}_{2+x}\text{Gd}_x\text{Si}_{1+x}\text{O}_3$ sample ($x = 0.09$)

2.3 电导率的测定

图 4 是经 800 ℃ 烧结,样品 $\text{Li}_{2+x}\text{Gd}_x\text{Si}_{1+x}\text{O}_3$ ($x = 0.09$) 烧结体在室温 (20 ℃) 时的复阻抗谱图,表现为特征的离子导电图谱,其等效电路为 $R(RQ)Q$,其它组成的样品具有相似的图形.根据图中弧线与实轴交点得到晶粒电阻 R_1 和晶界电阻 R_2 ,样品的体电阻为 $R = R_1 + R_2$,再根据样品的厚度 d 和面积 S ,由 $\sigma = d / (R \cdot S)$,可求出样品的电导率.按 Gd_2O_3 不同掺杂量得到的晶粒电导率 σ_1 、晶界电导率 σ_2 和体电导率 σ 列于下表.

表 1 根据不同 Gd_2O_3 掺杂量得到的晶粒电导率 σ_1 、晶界电导率 σ_2 和体电导率 σ

Tab. 1 Conductivity of grain, boundary and bulk by dopants for Gd_2O_3

Gd_2O_3 的量 (x)	0	0.03	0.05	0.07	0.09	0.11	0.15
$\sigma_1 / 10^{-6} \text{ s cm}^{-1}$	1.501	1.861	2.001	2.162	2.213	1.893	1.674
$\sigma_2 / 10^{-6} \text{ s cm}^{-1}$	1.012	1.106	1.191	1.214	1.261	0.556	0.469
$\sigma / 10^{-7} \text{ s cm}^{-1}$	5.960	7.007	7.395	7.727	8.034	5.561	3.593

如表 1: (1) 用溶胶 - 凝胶法合成的 Li_2SiO_3 , 其室温电导率比固相法合成的 Li_2SiO_3 在 400 ℃ 时的电导率 ($\sigma = 5.6 \times 10^{-7} \text{ s cm}^{-1}$)^[1] 还高. 这是由于用溶胶 - 凝胶法合成的样品分布均匀, 粒度小, 体系具有较高的表面能, 使颗粒间结合的趋势增强, 致密性较好, 降低了离子的跃迁势垒, 同时增加了可供 Li^+ 离子迁移的通道, 降低了离子迁移活化能, 从而提高了离子的导电性. (2) 随着 Gd_2O_3 含量的增加, 样品电导率得到提高, 并在 $x = 0.09$ 时出现电导率极大值. 这是由于用 Gd^{3+} 部分取代 Si^{4+} 后, 因为 Gd^{3+} 与 Si^{4+} 间存在离子半径、极化性能的差别, 会使

原来的 SiO_4 四面体发生扭曲,这样,固溶体的形成提供了更加适合 Li^+ 迁移的通道,同时由于在 $\text{Gd}^{3+} + \text{Li}^+ = \text{Si}^{4+}$ 取代过程中,产生了间隙 Li^+ ,增加了可供迁移 Li^+ 的量,因此提高了其基质材料的导电性能.但在 $x = 0.11$,出现 Gd_2O_3 第二相时,样品的电导率又下降了,主要是由于第二相的存在阻碍了离子的迁移,从而使其电导率又下降了.

3 结 论

(1) 与传统的固相合成方法相比,用溶胶-凝胶法合成的样品可使其生成温度降低约 400,并可使样品粒子超细化,达到 80 nm,同时也提高了样品的电导率.

(2) 通过 X 衍射及交流阻抗测试表明 $\text{Li}_{2+x}\text{Gd}_x\text{Si}_{1+x}\text{O}_3$ ($x = 0 \sim 0.15$) 形成固溶体的范围是 $0 < x < 0.09$,在固溶体范围内,样品的电导率随掺杂量的增加而提高.

Preparation and Ionic Conductivity of Nanometer-sized $\text{Li}_{2+x}\text{Gd}_x\text{Si}_{1+x}\text{O}_3$ by the Sol-Gel Method

Chen Rufen* Song Xiuqin Liu Huating

(Dept. of Chem., Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

Abstract $\text{Li}_{2+x}\text{Gd}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0 \sim 0.15$) samples have been prepared by the Sol-Gel method. The power samples were characterized by DTA-TG, XRD and TEM. Ionic conductivity of the sinter was determined by means of A-C impedance measurements. The experimental results showed that the range of solid-solution was $0 < x < 0.09$, while the conductivity of samples raised with increasing amount of Gd_2O_3 added, and average grain size of samples was 80 nm. In comparing with the samples by the conventional solid state reaction, the samples prepared by Sol-Gel method required lower temperature and presented higher ionic conductivity.

Key words $\text{Li}_{2+x}\text{Gd}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_3$, Ionic conductivity, Sol-Gel method

References

- 1 Raistrick I D, Chun Ho, Huggins R A. Ionic conductivity of some lithium silicates and aluminosilicates. J. Electrochem. Soc., 1976, 123(10): 1469
- 2 杨南如,余桂郁.溶胶-凝胶法的基本原理与过程.硅酸盐通报,1992,11(2):56
- 3 Boukamp B A. Equivalent circuit users manua & software (ver. 4.51) University of Twente, the Nether Lands. 2nd, edn, 1993
- 4 孙纲,杨森等.新颖的玻璃制备方法:溶胶-凝胶法.化学通报,1990,11:45