

一种好的锂离子导体

陈立泉 车广灿 王连忠 王刚 李子荣

(中国科学院物理研究所)

1981年8月25日收到

近年来,探索锂的快离子导体的工作,虽然一直在努力进行,但并未取得突破性进展.自从发现 LISICON 以来,人们对固溶体锂离子导体发生了浓厚兴趣.我们的研究表明,LISICON 是由于 Zn_2GeO_4 溶入 Li_4GeO_4 后而形成的固溶体,它把 Li_4GeO_4 的高温相稳定到了室温^[1].最近据文献[2]报道,适量的 Li_4GeO_4 溶入 Li_3VO_4 后,形成的固溶体 $Li_{3+x}V_{1-x}Ge_xO_4$ 具有 Li_3VO_4 高温结构. $Li_{3.6}V_{0.4}Ge_{0.6}O_4$ 的室温锂离子电导率高达 $4 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. 由于 Li_4GeO_4 与 Li_4SiO_4 在结构上的某些类似性,所以我们研究了 Li_3VO_4 - Li_4SiO_4 体系的离子导电性.

用高纯试剂 Li_2CO_3 , V_2O_5 和 SiO_2 作原料,先分别合成 Li_3VO_4 和 Li_4SiO_4 ,然后按所需的成分称量、混匀、研磨,在 $8.7t/cm^2$ 压力下压成厚约 2mm 的圆片,在 $1000^\circ C$ 烧结三天,冷却到室温待用.对 Li_3VO_4 分别为 10, 40, 50, 70 和 90 mol% 等五个样品的 X 射线物相鉴定和差热分析的初步研究结果表明, Li_3VO_4 与 Li_4SiO_4 形成连续固溶体 $Li_{3+x}V_{1-x}Si_xO_4$. 在富 Li_3VO_4 一侧,由于 Li_4SiO_4 的加入,使 Li_3VO_4 的 r_{II} 相稳定至室温.它的熔点在 $1140-1250^\circ C$ 之间.

用 CD6 电桥(频率为 500 kHz, 讯号电压为 960 mV),在室温至 $300^\circ C$ 范围内测试了 $x = 0.3, 0.5$ 和 0.6 等三个样品的电导率.样品两端面蒸镀 Au 电极.结果表明, $x = 0.3$ 样品的电导率比 $x = 0.5$ 的略高, $25^\circ C$ 时电导率为 $1 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$,电导激活能为 $0.36 eV$. $x = 0.6$ 样品的电导率较低, $25^\circ C$ 时为 $3.4 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$,电导激活能为 $0.39 eV$. 为了检

验固溶体在高温下的稳定性,我们将此样品在 $300^\circ C$ 保温 15.5 小时未发现电导率降低. $x = 0.3$ 样品的室温下极化实验表明,电子电导率小于总电导率的 1%,因而 $Li_{3+x}V_{1-x}Si_xO_4$ 固溶体是锂离子导体.

对 $Li_{3+x}V_{1-x}Si_xO_4$ 的 $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ 等五个样品以及 $Li_{3.5}V_{0.5}Ge_{0.5}O_4$ 和 $Li_{3.6}V_{0.4}Ge_{0.6}O_4$ 等两个样品作了 7Li 的核磁共振研究,其共振频率为 35.02 MHz. 核磁共振实验发现, 7Li 核磁共振谱线变窄的趋势与电导率测量相一致.室温下,不同 x 的 $Li_{3+x}V_{1-x}Si_xO_4$ 样品的核磁共振谱线的线宽有明显的不同, $x = 0.3$ 的最窄,而 $x = 0.7$ 的最宽.

为了与 Li_3VO_4 - Li_4GeO_4 体系作比较,我们也对 $Li_{3.6}V_{0.4}Ge_{0.6}O_4$ 和 $Li_{3.5}V_{0.5}Ge_{0.5}O_4$ 两个样品作了电导率测量,发现在相同的样品制备和测试条件下, $Li_{3.6}V_{0.4}Ge_{0.6}O_4$ 的电导率比 $Li_{3.3}V_{0.7}Si_{0.3}O_4$ 的略高,室温电导率基本相等,而前者的激活能稍高,其值为 $0.37 eV$. 通过对 $Li_{3.6}V_{0.4}Ge_{0.6}O_4$ 和 $x = 0.3, 0.7$ 的 $Li_{3+x}V_{1-x}Si_xO_4$ 等三个样品的核磁共振变温实验可知, $Li_{3.6}V_{0.4}Ge_{0.6}O_4$ 的 7Li 核磁共振谱线变窄比 $Li_{3.3}V_{0.7}Si_{0.3}O_4$ 的略显著. 由于我们的样品是固态反应法制备的多晶,样品的电阻包含体电阻和晶粒电阻两部分,而我们测试的频率是固定在 500 kHz,无法扣除晶粒间界电阻,所以测得的电导率数据低于体电导率,通常低 2—5 倍.文献[2]用阻抗谱法测得 $Li_{3.6}V_{0.4}Ge_{0.6}O_4$ 在 $18^\circ C$ 的体电导率为 $4 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$,而用我们的方法测得它的数据与 $Li_{3.3}V_{0.7}Si_{0.3}O_4$ 的近似相等,因而后者室温下的体电导率可能近似为 $4 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$

·cm⁻¹. 还应指出 $x=0.3$ 的样品不一定是电导率最高的组分, 同时多晶样品的制备工艺也未最佳化. 这样, $\text{Li}_{3.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{3.6}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$ 都可能是迄今发现的最好锂离子导体. 它们还具有不吸潮, 不受环境气氛影响, 容易制备和热力学稳定性好等优点. 还应提及的是, 在两者所用的原料中, SiO_2 比 GeO_2 便宜得多, 因

此 $\text{Li}_{3.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$ 更有希望用作高能量密度锂电池的固体电解质.

参 考 文 献

- [1] 唐棣生、车广灿、陈立泉, 物理学报, **29** (1980) 1497.
 [2] J. Kuwano and A. R. West, *Mat. Res. Bull.*, **15** (1980), 1661.

掺 Mn, Nb 和 Ce 量对 PbTiO_3 陶瓷系列的介电、热电性能的影响

许煜寰 李仲荣 朱秀娟

(中山大学物理系)

1981年6月1日收到

PbTiO_3 是钙钛矿型铁电体, 采用一般方法烧结的纯 PbTiO_3 陶瓷, 因样品通过居里温度 $T_c \approx 500^\circ\text{C}$ 冷却时, 由于晶轴方向的热膨胀系数差异较大, 使晶界产生较大的应力, 导致样品自行粉碎或使各种性能变坏. 因而, 在铅系压电陶瓷材料中常掺入微量 Mn, Nb 和 Ce 等元素, 使材料的压电性能得到改善, 这是达到实用化的一种比较普遍的方法.

我们对 $(x \text{PbTiO}_3 + y \text{PbCeO}_3 + z \text{PbNb}_2\text{O}_6) + m \text{MnO}_2$ ($0 \leq y \leq 0.05$, $0 \leq z \leq 0.08$, $x + y + z = 1.00$, $0 \leq m \leq 0.015$) 系列陶瓷, 研究了不同掺杂量对材料的介电和热电性能的影响, 以便按照实用要求决定最佳 Mn, Nb 和 Ce 的添加量.

材料为 $x \text{PbTiO}_3 + y \text{PbCeO}_3 + z \text{PbNb}_2\text{O}_6$ 的三元系固溶体, 固定掺 Ce 量 ($y = 0.02$), 改变 MnO_2 和 Nb 掺量组成 25 个样品 (见表 1). 系列中各种不同组分的材料均用一般压电陶瓷工艺在相同的条件下制备, 各种原材料选用化学纯试剂, 预烧温度为 850°C , 时间为 2 小时, 用玛瑙球磨 72 小时之后, 添加 5% 的聚乙烯醇粘合剂, 压成直径 15 毫米, 厚 1.3 毫米的圆片, 烧结温度为 1150°C , 保温半小时. 样品两

面被上银极, 以 4 千伏/毫米的电场强度 ($120-200^\circ\text{C}$ 的温度下) 极化, 时间为 20 分钟, 使之成为压电陶瓷.

极化前、后的电容值和介质损耗 ($\text{tg } \delta$) 用 CCJ-1C 型精密电容电桥测量, 并按平行板电容器换算出相对介电常数值. 极化后样品的压电谐振特性按传输法电路测量, 得出厚度振动模式的 f_t 及 $\Delta f = f_a - f_t$, 然后由近似公式

$$\frac{1}{k_t^2} = a \frac{f_t}{\Delta f} + b + \dots$$

$$(a = 0.405, b = 0.810)$$

计算出厚度振动模式的机电耦合系数 k_t 值.

晶格常数和四角轴比 c/a 用 TUR-M62 型 X 射线衍射仪和 VA-Z523 正比计数器作德拜法分析. 由电滞回线的观测得出电场为 4 千伏/毫米 (50 赫) 时的样品剩余极化强度 P_r (未达到饱和状态). 室温的热释电系数由本室自制的精密热释电系数测定仪测量. 样品抛光后, 经热腐蚀, 拍摄了电镜显微照片.

测量结果列于表 1. 根据表 1 数据可以作出 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, $\text{tg } \delta$, c/a , k_t , dP_s/dT 等五个参数的等值曲线, (见图 1 至 5). 其中纵坐标为 Nb 的含量, 横坐标为 Mn 含量, 图中的黑点为实验