

Sol - gel - 水热法合成 Li 快离子导体无机纳米粉*

王清华,王本根,徐 艳,刘宏宇

(国防科技大学 航天与材料工程学院,湖南 长沙 410073)

摘 要 利用 sol - gel - 水热法合成 Li 快离子导体无机纳米粉。探讨了分散剂、碱含量及煅烧温度对纳米粉表面形貌和电导率的影响。以聚乙二醇 12000 为分散剂、碱含量为总体系的 1.0%,在 350℃煅烧的工艺条件下,合成了室温电导率达 $2.59 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的 Li 快离子导体无机纳米粉。

关键词 Li 快离子导体,无机纳米粉,sol - gel - 水热法

中图分类号:TP393 文献标识码:A

The Preparation of Lithium Fast Ionic Conductor by Sol-Gel-Hydrothermal Method

WANG Qing-hua, WANG Ben-gen, XU Yan, LIU Hong-yu

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract The solid fast ionic conductors are synthesized by sol-gel-hydrothermal method. The influences of the dispersion reagent, the mass of alkalinity and the temperature of calcinations on the surface description of nanometer-powder and electric conductivity are discussed. When PEG 12000 is used as dispersion reagent, the mass of alkalinity is 1.0%, the temperature of calcinations is 350℃, and the electric conductivity of Lithium Fast Ionic Conductor synthesized at the room temperature is $2.59 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Key words lithium fast ionic conductors, inorganic nanometer-powder, sol-gel-hydrothermal method

快离子导体,又称固体电解质^[1],是一类具有离子导电能力的固体材料。全固态锂离子电池由于其安全性、可塑性良好等多种原因而成为锂离子电池的研究热点之一,开发出具有高离子传导率的固态电解质成为锂离子电池研究中最主要的课题。纳米材料具有量子尺寸引起的小尺寸效应和界面效应,使纳米材料具有与其它非纳米材料所不同的许多独特的物理和化学性质。纳米材料、纳米复合材料由于其特殊的纳米微观结构及形貌,作为嵌锂材料可望更加有效地提高材料的可逆嵌锂容量和循环寿命^[2]。纳米活性材料所具有的比表面大、锂离子嵌入脱出的深度小、行程短的特性,使电极在大电流下充放电极化程度小,可逆容量高,循环寿命长,纳米材料的高空隙率也给锂离子的嵌入脱出提供了大量的空间,可使嵌锂容量及能量密度得到提高。

无机纳米粉,由于颗粒很小、具有很大的比表面积和较高的比表面,在纳米粉的合成过程中极易发生粒子凝并、团聚,形成二次粒子,使粒子粒径变大,最终使用时失去纳米粒子所具备的功能^[3]。利用分散剂和表面修饰剂控制纳米颗粒在制备过程中的再次团聚,是目前研究比较活跃的领域^[4~8]。

1 实验部分

1.1 实验药品

$\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ 溶液、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、聚乙二醇、25%氨水溶液、无水乙醇、蒸馏水。

1.2 实验仪器

kyky - 2800 型扫描电镜(SEM)、德国产 D8 Advance 型 X - 射线衍射仪、高压反应釜、DDS - 11A 型电

* 收稿日期 2005 - 06 - 29

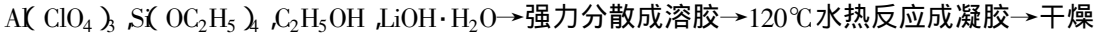
基金项目 国家部委基金资助项目(51412010101KG01)

作者简介 王清华(1972—),女,讲师,博士生。

导率仪。

1.3 工艺流程

纳米无机快离子导体的制备方法很多,常用的方法主要有^[2]:水热法、溶胶-凝胶法、沉淀-煅烧法、固相烧结法、蒸发溶剂-热解法等。本研究综合液相法的优点,采用 sol-gel-水热法制备 Li 快离子导体的无机纳米粉,其制备工艺路线为:



2 结果与讨论

2.1 分散剂与表面形貌

研究^[5]表明,在沉淀过程以及在沉淀物洗净脱水时,加入有机大分子表面活性剂,如聚丙烯酸铵、聚乙二醇等,由于有机大分子的位阻效应,可减轻团聚程度。

选择合适的分散剂是目前研究得比较活跃的一个领域。马良^[6]、张长拴^[7]、徐存英^[8]等人在研究合成纳米材料的过程中,采用表面修饰或添加分散剂的方法,起到了非常好的抑制团聚的作用。本课题采用不同分子量的聚乙二醇作为分散剂,研究其对纳米粉团聚程度的影响。图 1 是从 1000 ~ 20000 之间分子量的聚乙二醇作为分散剂时,合成的纳米粉的电镜照片。

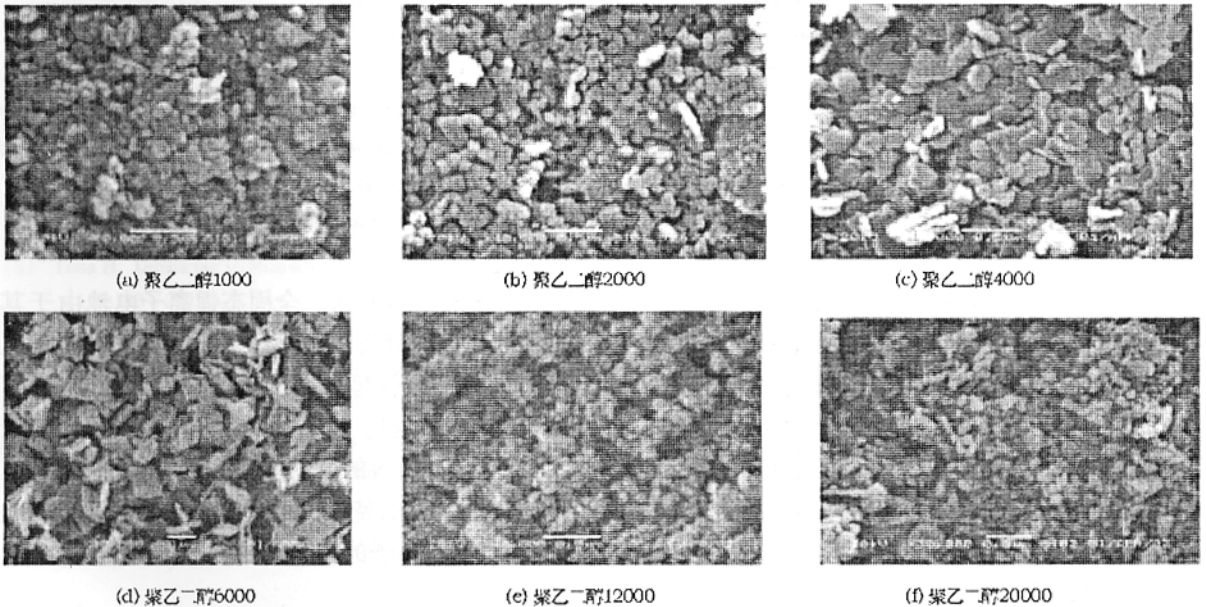


图 1 添加不同分子量聚乙二醇分散剂的粉体的扫描电镜照片($\times 20000$)

Fig. 1 SEM photograph of powder added dispersion reagent of different M_w ($\times 20000$)

可以看到,不同分子量段的聚乙二醇分散后,产物的微粒形貌和粒径有很大的差异。用分子量为 1000、2000、12000、20000 的聚乙二醇分散后,体系的微粒为圆球形颗粒,随聚乙二醇分子量的增加,颗粒变得规则、粒径逐渐变小。但在 4000、6000 段分子量时,颗粒的形貌发生了很大的变化:在 4000 时,微粒为六边形规则片状,粒径在 200 ~ 300nm;而在 6000 时,则变成棱形片状,片直径在 1 μm 以上。可能的形成原因是:在这个分子量段时,聚乙二醇作为表面修饰剂,对生成的微晶的表面吸附存在选择性,不能完全包覆,致使微粒的生长出现取向性而产生规则的多边形。综合来看,当分散剂聚乙二醇的分子量在 12000 时,合成的纳米粉为圆粒状,粒径在 20 ~ 50nm,大小均匀,结构松散,对团聚的抑制效果最好。

2.2 碱含量与表面形貌及电导率

溶液碱度的大小直接影响粒径的大小^[9,10],碱度越高,分子筛中晶相的粒度越小^[11];但同时,碱度过大,也会加快沉淀速度,从而增大粒度。本研究体系中,以原料 LiOH 为碱,它的含量的多少直接影响到沉淀过程中沉淀颗粒的大小和它在分子筛中 Li^+ 的含量,最终影响其电导率。本实验共做了 5 个样,

碱在总体系中的质量百分含量为 0.8%、0.9%、1.0%、1.2% 和 1.5% ,样品进行了 SED 的分析,并用 DDS-11A 型电导率仪测量电导率。

从图 2 可以看到,编号为 1、4、5 的样品基本以无定形态存在,2、3 号对应的样品粒子粒径在 20nm 左右,结构较松散,碱质量为 1.0% 时最为合适。从表 1 可以看到,电导率受碱的含量影响较大,在碱含量为 1.0% 时,其电导率最大,室温电导率达 $2.59 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

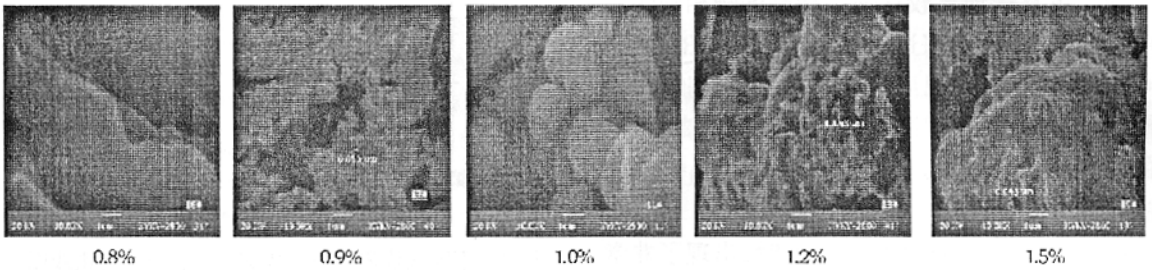


图 2 不同 LiOH 百分含量所对应粉体的扫描电镜照片 ($\times 10000$)

Fig.2 SEM photograph of powder at different LiOH composition ($\times 10000$)

表 1 碱百分含量对快离子导体电导率的影响

Tab.1 Electric conductivity of sample at different LiOH composition

LiOH composition(mass percent)	0.8	0.9	1.0	1.2	1.5
Electric conductivity($\times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	0.131	1.64	2.59	0.567	0.348

2.3 煅烧温度的影响

本实验采用 sol-gel-水热法的反应温度为 120°C ,干燥后的煅烧温度的差异,会直接影响到产品的组成、粒径及晶相的变化,其结果会直接影响到电导率。影响烧成效果的主要因素是煅烧时的升温速度和煅烧温度。煅烧升温速度较快时,样品中的 -OH 等基团还未完全除去便进入高温状态,导致形成大团聚体,结果是粒子的粒径较大。温度太低时,反应不完全,-OH 等基团不能除去,可能形成较大的团聚体。温度过高时,反应活性增大,晶粒增长速度加大,且易形成烧结现象。以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温条件,在 250°C 、 350°C 、 550°C 、 750°C 及 900°C 下进行了对比研究。

为了分析出现在不同的煅烧温度下的样品的外在形貌和粒径大小,对这一组样品进行了扫描电镜和 X-射线衍射测试,从组成成分、晶相和微粒形貌三方面进行综合评价。扫描电镜结果如图 3 所示,X-射线衍射如图 4 所示。

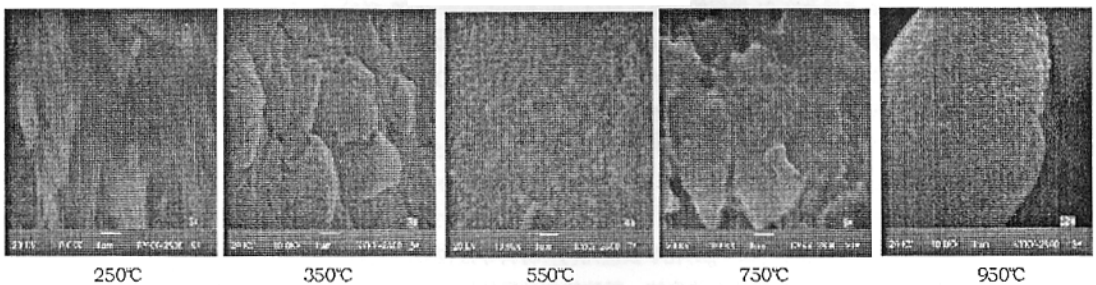


图 3 不同煅烧温度下改性锂固体电解质样品的扫描电镜照片 ($\times 10000$)

Fig.3 SEM photograph of powder at different temperature of calcination ($\times 10000$)

从图3可以看到,随着煅烧温度的不同,样品的形貌发生了很大的变化。在250℃时样品外观呈直径200nm左右的长条状,350℃和750℃时,为不定形体,550℃时的样品成粉状,分散性也较好,粒径在50nm左右,到950℃时,由粒径50nm左右小颗粒组成的1μm以上大颗粒晶体。

为了更直接地比较这一组样品的物相随煅烧温度的变化关系,遂将这一组的样品的XRD放在图4中。可见,随着温度的升高,谱线的基线变得平滑,谱峰增高。说明随着煅烧温度的升高,样品中的非晶相成份减少。峰高增加,说明晶体随煅烧温度的升高粒径变大。

值得注意的是,在350~550℃时,出现了非常明显的变化,一是高氯酸锂的特征峰消失了。取而代之的是,在煅烧温度为550℃下出现了一个新的谱峰,这个峰对应的晶体组成是 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$,同时,随着温度的升高,其峰越来越高,基线越来越平滑。这说明,随着煅烧温度的升高,高氯酸锂在350~550℃左右时开始分解,同时,正硅酸乙酯的水解产物,与高氯酸锂的分解产物反应生成新的晶体。当煅烧温度升高到750~950℃,从X射线衍射谱线图中看到,其晶相结构为 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$,不再改变,只是晶粒长大。

随着温度的升高,无机粉体的构型从无定形包含的 $\text{LiClO}_4(\text{H}_2\text{O})_3$ 晶体逐渐过渡到纯的 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 晶体。

3 结论

通过sol-gel-水热法对Li快离子导体无机纳米粉研究表明,当分散剂聚乙二醇的分子量在12000时,合成的纳米粉为圆粒状,粒径在20~50nm,大小均匀,结构松散,对团聚的抑制效果最好;碱质量占总体系质量1.0%时,粒径最小,分散性好;随着煅烧温度的升高,样品中的非晶相成份减少,晶体的粒径变大,当煅烧温度到达550℃以后,晶相结构不再变化,晶粒增大。

经选择工艺,合成了锂快离子导体无机粉体,经测试其室温电导率高达 $2.59 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 史美伦. 固体电解质[M]. 科技文献出版社重庆分社, 1982. 2.
- [2] 张立德. 纳米材料研究的新进展及在21世纪的战略地位[J]. 中国粉体技术, 2000, 1(1): 1-5.
- [3] 冯拉俊, 刘毅辉, 雷阿利. 纳米颗粒团聚的控制[J]. 微纳电子技术, 2003, 40(7): 536-539, 542.
- [4] 王清华, 王本根, 等. Li快离子导体无机纳米粉的合成及其应用[J]. 精细化工中间体, 2002, 32(5): 34-36.
- [5] 王相田. 超细颗粒分散过程分析[J]. 化学通报, 1995, (5): 13-17.
- [6] 马良. 亲油性硫化锰纳米微粒的化学制备和结构[J]. 物理化学学报, 1997, 15(1): 5-9.
- [7] 张长拴. 不同制备因素对超细纳米氧化铝结构的影响[J]. 化学物理学报, 1999, 2(2): 17.
- [8] 徐存英. 水热法制备表面修饰的钛酸锶纳米微粉[J]. 化学物理学报, 2000, 13(2): 35.
- [9] 孙继红, 范文涛, 吴东, 等. 溶胶-凝胶(sol-gel)化学及应用[J]. 材料导报, 2000, 14(4): 25-29.
- [10] 马亚鲁. 钛酸四丁酯-醋酸钡-冰醋酸体系的溶胶-凝胶转变过程的研究[J]. 应用化学, 2002, 19(5): 450-454.
- [11] 栾伟玲, 高濂, 郭景坤. pH值对 BaTiO_3 纳米粉体性能的影响[J]. 无机材料学报, 1999, 14(2): 287-290.

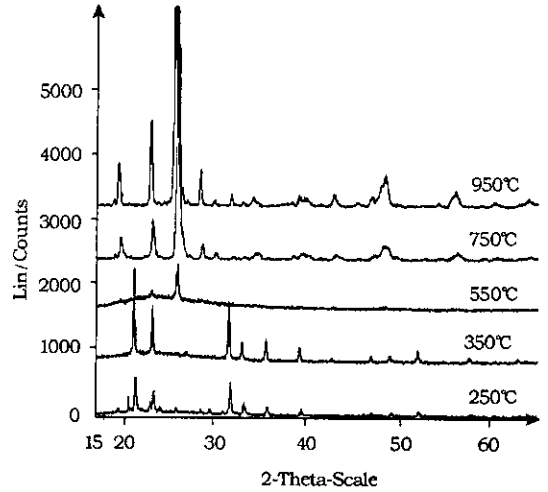


图4 不同煅烧温度下粉体的X-射线衍射谱线图

Fig.4 X-ray diffraction patterns of powder at different temperature of calcinations

