

$\text{Li}_{3-2x}\text{B}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) 锂离子 固体电解质的制备和性能

李文龙^{1,2}, 刘欢^{1,2}, 杨利青¹, 周倩倩¹, 王红飞¹, 王浩静¹, 张洪¹

(1. 中国科学院西安光学精密机械研究所 瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 陕西 西安 710119)

(2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 以硝酸锂、碳酸锂、氧化硼为原料, 采用固相法制备得到了 $\text{Li}_{3-2x}\text{B}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) 锂离子固体电解质, 通过无压烧结制备得到固体电解质片, 并通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、电化学交流阻抗 (EIS) 对 $\text{Li}_{3-2x}\text{B}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_3$ 固态电解质进行了表征。结果表明: 当 $x=0.2$ 时, 采用无压烧结在 600 °C 烧结 10 h 制备得到的固体电解质片致密度最高, 达到理论密度的 90.07%, 室温锂离子总电导率也最大, 为 6.37×10^{-6} S/cm, 此时激活能值最小, 为 0.48 eV。

关键词: 固相法; 固体电解质; 锂离子电导率

中图分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)12-3835-04

随着社会的发展和市场需求, 锂离子电池系统的安全性和可靠性越来越受关注, 目前锂离子电池所用电解液存在易燃易爆等安全隐患, 因此国内外研究者纷纷将目光聚焦在锂离子固体电解质材料的研制上, 而以无机锂离子固体电解质构成的全固态锂离子电池被认为是解决未来纯电汽车动力系统和充电能源存储系统的关键^[1-5]。无机固体电解质中的单阳离子传导和载流子的无溶剂化, 使得其副反应较小, 且电化学窗口更宽, 这将为我们提供一种高安全可靠的电池系统; 全固态锂离子电池的另一个优点是它们可以使用具有高容量的活性材料, 如金属锂和元素硫, 而现有的有机液体电解质电池中却很多无法使用^[3]。目前, 部分国内外科研工作者, 纷纷将目光聚焦在性能稳定的氧化物固体电解质^[6-9]。

Li_3BO_3 (LBO) 属于氧化物固体电解质, 在很多全固态电池中经常用到。He^[10]等在研究中报道了 $\alpha\text{-Li}_3\text{BO}_3$ 的晶体结构, 且发现由 Al^{3+} 部分替代 Li^+ 之后离子电导率会显著提高。近年来, 国内外文献陆续报道 Li_3BO_3 可作为锂离子固体电解质材料, 应用于全固态锂离子电池^[11-13], 并且可以作为活性电极的包覆材料^[14-17], 也有很多研究人员将 Li_3BO_3 作为固体电解质材料的包覆材料来提高锂离子固体电解质的稳定性^[18]。但是, 这个材料的电导率比较低, Li_3BO_3 电导率低的原因主要有 2 个: (1) 没有锂离子空位; (2) Li-O 离

子键键强比较大, 如图 1 所示, 锂离子位于 Li-O_4 四面体中, 锂离子跃迁势垒较大, 所以目前 LBO 通常用的时候都是用很薄的一层。因此, 提高 Li_3BO_3 的电导率将会很有实际意义。

本研究利用固相法, 以 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-LiNO}_3$ 作为初始原料, 在低温下烧结制备得到 $\text{Li}_{3-2x}\text{B}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) 固态电解质, 采用无压烧结制备得到电解质片, 并通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和电化学阻抗谱 (EIS) 对样品的结构、形貌及电化学性能进行了表征, 掺杂了 N 元素的 $\text{Li}_{3-2x}\text{B}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_3$ 的离子电导率相比已报道的 Li_3BO_3 ^[10] 的电导率显著提高。

1 实验

实验原料采用分析纯的硝酸锂 (LiNO_3)、碳酸锂

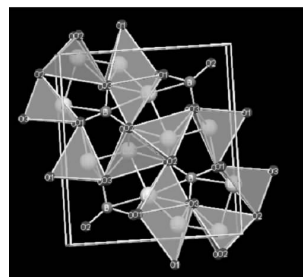


图 1 Li_3BO_3 的晶体结构

Fig.1 Structure of Li_3BO_3

收稿日期: 2017-12-20

基金项目: 陕西省工业科技攻关项目 (2016GY-170)

作者简介: 李文龙, 男, 1989 年生, 硕士, 中国科学院西安光学精密机械研究所, 陕西 西安 710119, 电话: 029-88881810, E-mail: liwenlong@opt.cn

(Li₂CO₃)、氧化硼(B₂O₃)，按 Li_{3-2x}B_{1-x}N_xO₃ (x=0.1, 0.2, 0.3) 化合物的化学计量关系，使用精度为 0.1 mg 的电子天平精确称取上述原材料，并将其置于玛瑙研钵中研磨 60 min，研磨后的粉体置于氧化铝坩埚中，在马弗炉中 600 °C 烧结 5 h，使其初步成相，然后将得到的烧结产物再次研磨 30 min 后，压成半径为 10 mm，厚度为 2 mm 的电解质片，采用无压烧结方法在马弗炉中，600 °C 下烧结 10 h，得到致密的电解质片。

用 Archimedes 排水法测试煅烧得到的电解质片的体积，用德国多普利斯电子天平称量电解质片的质量，由密度公式计算其密度；用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪测试样品的物相组成，测试结果用 Jade 软件进行物相分析；用 FEI NANOSEM450 型扫描电子显微镜对电解质样片的横截面形貌进行观察；用 Solartron S11260 型电化学工作站测试样品的电性能，频率范围为 1 Hz~1 MHz，测试前对电解质片进行抛光、烘干、涂银浆处理，测试结果通过 Zview 软件进行拟合分析。

2 结果与分析

2.1 物相分析

图 2 为 Li_{3-2x}B_{1-x}N_xO₃ 烧结得到的样品在 x 取不同值(x=0.1, 0.2, 0.3)时的 XRD 图谱。由图 2 我们可以看出，在 x=0.1, 0.2 时，烧结后的样品 XRD 峰值与 PDF 卡片 12-0127 吻合，说明样品为 LBO 纯相；但样品 XRD 所有峰值都发生左偏移，由布拉格公式 $2d \sin \theta = n\lambda$ 知，当峰值都发生左偏移时， θ 增大， λ 为常数不变，则面间距 d 减小，意味着晶格常数减小，这是由于掺入了比 B 元素原子半径小的 N 元素引起的，这也证明 N 元素已成功掺杂。纯相的 Li_{3-2x}B_{1-x}N_xO₃ 的晶体结构为单斜晶系，空间群为：P2₁/n(14)，晶格常数为 $a=0.8337$ nm, $b=0.9179$ nm, $c=0.3260$ nm, $Z=4$ 。在 x=0.3 烧结时，样品在 $2\theta=20.80^\circ, 24.82^\circ, 25.51^\circ, 30.18^\circ, 35.43^\circ, 55.26^\circ$ 时会有 Li₆B₄O₉ 的杂相出现，这是由于 N 元素的掺杂达到了 LBO 的极限，N 元素无法取代 B 元素，产生了第二相 Li₆B₄O₉。

2.2 显微结构分析

图 3a~3c 分别为 Li_{3-2x}B_{1-x}N_xO₃ 在 x 分别取 0.1, 0.2, 0.3 时，在 600 °C 下烧结 10 h 后得到的样品的 SEM 照片。由图 3 可见，固相法无压烧结得到的 Li_{3-2x}B_{1-x}N_xO₃ 样品晶粒尺寸相对较大，断裂方式为沿晶断裂，虽有微量气孔存在，但是晶粒之间结合相对紧密，致密度良好，3 个样品都有玻璃相出现，特别是当 x 取 0.3 时，Li_{2.4}B_{0.7}N_{0.3}O₃ 玻璃相明显增多，由图 3d 中 Li_{2.4}B_{0.7}N_{0.3}O₃ 高倍率 SEM 照片可见，存在较多的玻璃相，这可能是产生的第二相 Li₆B₄O₉ 更容易成玻璃相，各晶粒之间

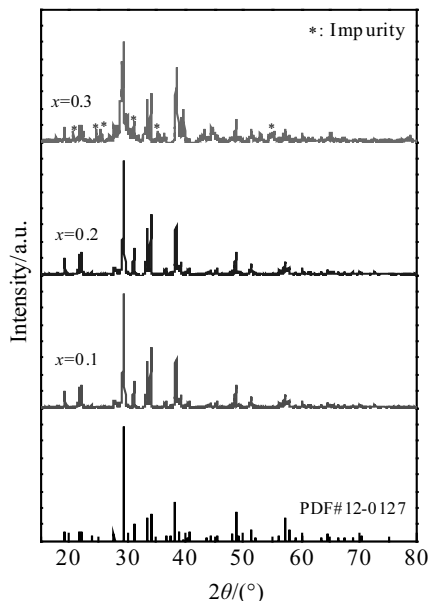


图 2 Li_{3-2x}B_{1-x}N_xO₃ 无压烧结样品的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of Li_{3-2x}B_{1-x}N_xO₃ specimens by pressureless sintering

玻璃相相对较多，这就导致该组分的微晶玻璃晶界电阻较大，阻碍锂离子的传导，相应的锂离子电导率相对较低。

2.3 电化学性能分析

图 4 为 Li_{3-2x}B_{1-x}N_xO₃ 烧结电解质片的室温锂离子交流阻抗图。从图中可以看出，只有 1 个导纳半圆，而低频段的斜线代表了金属电极的阻塞响应。低频段斜线的形状受样品表面和样品表面与金电极的接触程度影响会变成曲线。把圆弧与 x 轴的第 1 个交点作为晶粒电阻处理，把第 1 个导纳半圆与 x 轴的交点作为总电阻。在 x 分别取 0.1, 0.2, 0.3 时 Li_{3-2x}B_{1-x}N_xO₃ 样品的总电阻分别为 30, 20 和 60 kΩ, x=0.2 时，Li_{3-2x}B_{1-x}N_xO₃ 的电阻值最小。

使用 Zview 软件，根据模拟电路对数据进行拟合，通过拟合得到 Li_{3-2x}B_{1-x}N_xO₃ 样品的总电阻，再根据样品的质量和尺寸，计算得到样品的离子电导率和样品密度（见表 1）。离子电导率的计算公式（1）如下所示：

$$\sigma = \frac{L}{RS} = \frac{L}{R(\pi r^2)} \quad (1)$$

其中， σ 是离子电导率， L 为电解质片厚度， R 是电解质样品电阻， S 为电解质圆片表面积， r 为电解质片半径。

从表 1 可见，Li_{3-2x}B_{1-x}N_xO₃ 在 x 取 0.1, 0.2, 0.3 时的锂离子电导率分别为 4.24×10^{-6} , 6.37×10^{-6} 和 2.15×10^{-6} S/cm，锂离子电导率较 Li₃BO₃ 有了显著的提高^[10]，这是由于 N 取代 B 之后，形成了比硼氧共价键

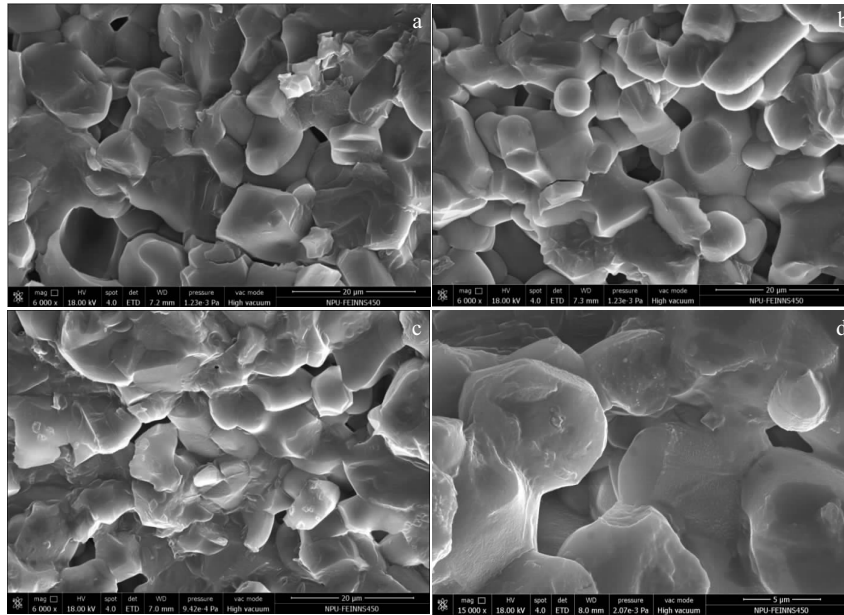


图 3 $\text{Li}_{2.8}\text{B}_{0.9}\text{N}_{0.1}\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{B}_{0.8}\text{N}_{0.2}\text{O}_3$ 及 $\text{Li}_{2.4}\text{B}_{0.7}\text{N}_{0.3}\text{O}_3$ 样品的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of $\text{Li}_{2.8}\text{B}_{0.9}\text{N}_{0.1}\text{O}_3$ (a), $\text{Li}_{2.6}\text{B}_{0.8}\text{N}_{0.2}\text{O}_3$ (b) and $\text{Li}_{2.4}\text{B}_{0.7}\text{N}_{0.3}\text{O}_3$ (c, d)

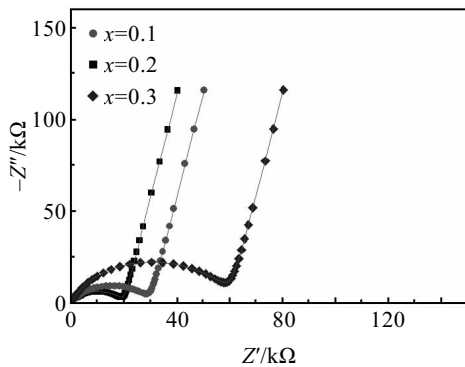


图 4 无压烧结制备得到的 $\text{Li}_{3-2x}\text{B}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_3$ 电解质片的阻抗谱

Fig.4 Impedance plots of $\text{Li}_{3-2x}\text{B}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_3$ electrolyte prepared by pressureless sintering

更强的氮氧共价键，氮氧共价键的增强减弱了氧离子对锂离子的束缚，有利于锂离子的传输，并且每个 N 元素的引入，可以创造 2 个锂离子空位，这都利于锂离子的传输，然而，当 $x=0.3$ 时，烧结制备得到的 $\text{Li}_{2.4}\text{B}_{0.7}\text{N}_{0.3}\text{O}_3$ 出现了杂相，这是由于 N 元素的掺杂达到了 LBO 的极限，N 元素无法取代 B 元素，产生了第二相 $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ ，使得电解质片的电导率出现了下降，低于 $\text{Li}_{2.8}\text{B}_{0.9}\text{N}_{0.1}\text{O}_3$ 和 $\text{Li}_{2.6}\text{B}_{0.8}\text{N}_{0.2}\text{O}_3$ 。

图 5 为 $\text{Li}_{3-2x}\text{B}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_3$ 600 °C 无压烧结后得到的电解质片样品，在 250~390 K 温度区间不同温度下测得的锂离子电导率。根据电导率、温度和激活能的关系式 Arrhenius 方程 (2)，可以得到样品在 250~390 K

表 1 $\text{Li}_{3-2x}\text{B}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) 电解质片的 Li^+ 电导率和密度

Table 1 Li^+ conductivity data and density of $\text{Li}_{3-2x}\text{B}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_3$ electrolytes

$\text{Li}_{3-2x}\text{B}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_3$	Total ionic conductivity/ $\times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Relative density/%
$\text{Li}_{2.8}\text{B}_{0.9}\text{N}_{0.1}\text{O}_3$	4.24	1.925	89.98
$\text{Li}_{2.6}\text{B}_{0.8}\text{N}_{0.2}\text{O}_3$	6.37	1.938	90.07
$\text{Li}_{2.4}\text{B}_{0.7}\text{N}_{0.3}\text{O}_3$	2.15	1.885	89.62

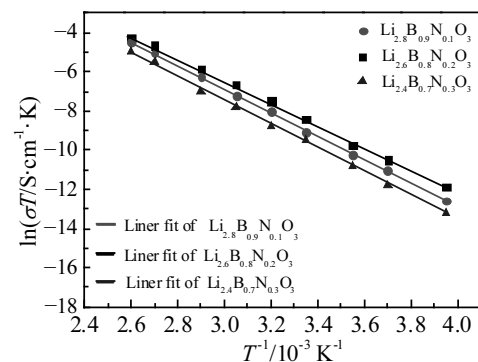


图 5 $\text{Li}_{3-2x}\text{B}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_3$ 无压烧结后样品的高温电导率

Fig.5 Temperature dependence of Li^+ conductivity of $\text{Li}_{3-2x}\text{B}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_3$ prepared by pressureless sintering

时， $\text{Li}_{2.8}\text{B}_{0.9}\text{N}_{0.1}\text{O}_3$ ， $\text{Li}_{2.6}\text{B}_{0.8}\text{N}_{0.2}\text{O}_3$ 和 $\text{Li}_{2.4}\text{B}_{0.7}\text{N}_{0.3}\text{O}_3$ 固体电解质的激活能分别为 0.50, 0.48 和 0.51 eV，可见，当 N 元素掺杂量为 0.2 时，激活能最低。因为随着 N

元素掺杂量的增加, 硼氧键的形成和锂离子空位的产生增加, 锂离子的迁移率提高, 表现为激活能的降低, 但是当掺杂量为 0.3 时, 由于第二相 $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ 的形成使得锂离子迁移率降低, 表现为激活能的增大。

$$\sigma_i(T) = A(T) \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

其中, A 是指数因子, E_a 是激活能, k 是波尔兹曼常数, T 为温度。

3 结 论

1) 通过固相法烧结制备得到 $\text{Li}_{3-2x}\text{B}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) 锂离子固体电解质; Li_3BO_3 晶体结构中锂离子位于 Li-O_4 四面体中, 锂离子跃迁势垒大, Li_3BO_3 锂离子电导率较低, 但是 N 元素取代 B 元素之后, 会形成比硼氧共价键更强的氮氧共价键, 氮氧共价键的增强减弱了氧离子对锂离子的束缚, 有利于锂离子的传输, 并且每个 N 元素的引入, 可以创造 2 个锂离子空位, 这也有利于锂离子在 Li_3BO_3 晶体结构中传输。

2) 通过调节 x 的值, 获得最佳的掺杂比例, 当 $x=0.2$ 时, 得到的固体电解质锂离子电导率最大, 为 $6.37 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$, 密度为理论密度的 90.07%, 激活能最小, 为 0.48 eV。

参考文献 References

- [1] Shin R H, Son S I, Han Y S *et al. Solid State Ionics*[J], 2017, 301: 10
- [2] Takada K. *Acta Mater*[J], 2013, 61(3): 759
- [3] Tatsumisago M, Nadao M, Hayashi A. *J Asian Ceram Soc*[J], 2013, 1(1): 17
- [4] Liu Meijing(刘美景), Wei Hongkang(魏红康), Li Yutao(李玉涛) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2015, 43(3): 276
- [5] Chiang Y M. *Science*[J], 2010, 330(6010): 1485
- [6] Hong H Y P. *Mat Res Bull*[J], 1978, 13(2): 117
- [7] Mei A, Wang X L, Lan J L *et al. Electrochimica Acta*[J], 2010, 55(8): 2958
- [8] Thangadurai V, Adams S, Weppner W. *Chem Mater*[J], 2004, 16: 2998
- [9] Goodenough J B, Hong H Y P, Kafalas J A. *Mat Res Bull*[J], 1976, 11(2): 203
- [10] He M, Okudera H, Fleig J *et al. Journal of Solid State Chemistry*[J], 2005, 178(3): 680
- [11] Ohta S, Komagata S, Seki J *et al. Journal of Power Sources* [J], 2013, 238: 53
- [12] Tatsumisago M, Takano R, Tadanaga K *et al. Journal of Power Sources*[J], 2014, 270: 603
- [13] Kim J M, Park G B, Lee K C *et al. Journal of Power Sources* [J], 2009, 189(1): 211
- [14] Chan H W, Duh J G, Sheen S R. *Electrochimica Acta*[J], 2006, 51(18): 3645
- [15] Lim S N, Ahn W, Yeon S H *et al. Electrochimica Acta*[J], 2014, 136: 1
- [16] Chan H W, Duh J G, Sheen S R. *Surface & Coatings Technology*[J], 2004, 188-189: 116
- [17] Sahan H, Göktep H, Patat S *et al. Solid State Ionics*[J], 2008, 178(35-36): 1837
- [18] Ohta S, Komagata S, Seki J *et al. Journal of Power Sources* [J], 2013, 238: 53

Preparation and Characterization of $\text{Li}_{3-2x}\text{B}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) Solid Electrolytes

Li Wenlong^{1,2}, Liu Huan^{1,2}, Yang Liqing¹, Zhou Qianqian¹, Wang Hongfei¹, Wang Haojing¹, Zhang Hong¹

(1. State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China)

(2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The $\text{Li}_{3-2x}\text{B}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) compound with pure phase were prepared by solid phase method with lithium nitrate, lithium carbonate and boron oxide as the raw materials. The $\text{Li}_{3-2x}\text{B}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_3$ precursor powders were sintered via pressureless sintering, and the $\text{Li}_{3-2x}\text{B}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_3$ solid electrolytes were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that the $\text{Li}_{2.6}\text{B}_{0.8}\text{N}_{0.2}\text{O}_3$ sintered at 600 °C for 10 h by the pressureless sintering shows the highest density, reaching 90.07% of theoretical density, the highest total conductivity of $6.37 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$, and the lowest activation energy 0.48 eV at 250~390 K.

Key words: solid phase method; solid electrolyte; lithium ionic conductivity

Corresponding author: Li Wenlong, Master, State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, P. R. China, Tel: 0086-29-88881810, E-mail: liwenlong@opt.cn