

LiF 辅助烧结 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 的研究

Bo Zhai, Shuzeng Hou*, Jie Zhang, Xue Cheng, Zhiming Xu, Chengyuan Luo

四川轻化工大学机械工程学院 四川宜宾

【摘要】长期以来,安全性问题一直是制约锂电池发展和应用的瓶颈,用固体电解质取代液体电解质是克服这一瓶颈最有效的方法之一。高的离子电导率、低的电子电导率、良好的热稳定性是固体电解质应具备的理想性质,固体电解质 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 不仅具备这些性能,而且与锂负极接触时具有良好的电化学稳定性和很大的实用潜力, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 一直是电池领域的研究热点。研究了氟化锂对 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 陶瓷的晶体结构、微观形貌、烧结温度和离子电导率的影响, XRD 图谱表明,加入氟化锂燃料后, LLZO 晶体结构没有发生明显变化。样品 SEM 照片显示,陶瓷材料具有特殊的微观结构,晶粒边界几乎消失,陶瓷微观结构中形成封闭的孔隙,使得晶粒边界几乎消失,总离子电导率较高。在 LLZO 陶瓷的密度中添加 3% (质量分数) 的氟化锂,即可实现离子电导率。

【关键词】 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; 离子电导率; 氟化锂; 助烧剂

【基金项目】 四川轻化工大学人才引进项目 (2020RC17)

【收稿日期】 2024 年 10 月 22 日

【出刊日期】 2024 年 11 月 21 日

【DOI】 10.12208/j.ncrm.20240001

Study on LiF Assisted Firing of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

Bo Zhai, Shuzeng Hou*, Jie Zhang, Xue Cheng, Zhiming Xu, Chengyuan Luo

School of Mechanical Engineering, Sichuan University of Light and Chemical Technology, Yibin

【Abstract】 For a long time, safety issues have been the bottleneck restricting the development and application of lithium batteries. Replacing liquid electrolytes with solid electrolytes is one of the most effective ways to overcome this bottleneck. High ionic conductivity, low electronic conductivity, and good thermal stability are ideal properties that solid electrolytes should have. The solid electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) not only has these properties, but also has good electrochemical stability in contact with Li anode and great practical potential, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ has always been a research hotspot in the field of batteries. The effects of lithium fluoride on crystal structure, micromorphology, sintering temperature and ionic conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ceramics were studied. The XRD pattern showed that the LLZO crystal structure did not change significantly when lithium fluoride fuel was added. Sample SEM photographs show that a special microstructure was found with grain boundaries virtually removed, creating closed pores in the ceramic microstructure, which contributes to negligible grain boundaries and high total ionic conductivity. With the addition of 3% (mass fraction) of lithium fluoride to the density of LLZO ceramics, ionic conductivity can be achieved.

【Keywords】 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; Ionic conductivity; Lithium fluoride; Burnt aid

固体电解质锂镧锆氧 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 具有离子电导率高、电子电导率低、电化学稳定窗口宽、与锂金属负极接触稳定性好等特点,具有很大的应用潜力^[1-2]。在四方相和立方相 LLZO 两种晶体

结构中,四方相 LLZO 结构稳定、制备简单,但离子电导率较低,只能达到 10-6S/cm 数量级。立方相 LLZO 结构不太稳定,高温下易分解为 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$,但具有较高的离子电导率^[3-4],可达到 10-4S/cm 数

*通讯作者: Shuzeng Hou

注: 本文于 2022 年发表在 OAJRC Material Science 期刊 4 卷 1 期,为其授权翻译版本。

量级。在 LLZO 的制备中, 为了得到纯的立方相 LLZO, 往往需要对 LLZO 前驱体进行二次烧结。所采用的烧结方法不同, 烧结过程中温度、时间等工艺参数的变化对所得 LLZO 的离子电导率、致密度、杂质含量等有很大影响。

助烧剂可以改善 LLZO 陶瓷的烧结性能, 降低烧结温度, 缩短烧结时间, 提高致密度, 提高离子电导率^[5], 因此成为固体电解质烧结方向具有重要意义的重要研究课题。目前研究中使用的助烧剂主要有 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂^[6]、Li₂O-B₂O₃-SiO₂^[7]、LiBO₃^[8]、Li₄SiO₄^[9]等, 玻璃相材料作为添加剂, 通过液相烧结可以实现陶瓷在较低温度下的烧结致密化, 但玻璃相助烧剂往往会引入其他杂质, 降低电解质的离子电导率, 不利于材料应用。LiF 是传统工业中常用的助烧剂, 可以在不引入其他杂质的情况下起到辅助烧结的作用^[10]。本文通过在烧结过程中添加锂镧锆氧化物基体, 研究了氟化锂对 LLZO 陶瓷基体结构、烧结温度和电化学性能的影响。

1 实验

采用液相法制备氟化锂辅助烧结 LLZO 并进行测试, LiF 掺杂量分别为 0%、3%、5%、10% (质量分数)。

1.1 前驱体制备

本实验采用溶胶-凝胶法制备 LLZO, 制备高纯度 LiNO₃ (≥99.0%)、La (NO₃)₂ (≥99.0%)、Zr (NO₃)₃ (≥99.0%)、Ga (NO₃)₃ (≥99.0%) 原料, 按照 LLZO 化学配比配置阳离子浓度为 2 M 的溶液, 再加入柠檬酸和乙二醇作为螯合剂, 水浴加热搅拌至溶液呈透明凝胶状。将得到的凝胶转移至 150℃干燥箱中干燥 12 h, 得到红棕色固体, 然后用玛瑙研钵研磨成粉末, 再在马弗炉中 500℃保温 6 h 脱胶, 即得到 LLZO 前驱体。

1.2 烧结

本实验采用聚乙烯醇 (PVA) 作为粘结剂来改善粉末可塑性。按照聚乙烯醇: 水=1: 10 的质量比配制粘结剂, 在 80℃水浴中搅拌至聚乙烯醇完全溶解 (溶液澄清透明) 后停止搅拌, 冷却至室温后备用。按照电解质粉末: 粘结剂=1: 1 的质量比, 将粘结剂逐滴加入电解质粉末中, 在滴加过程中需不断研磨, 直至电解质粉末与粘结剂混合均匀, 然后放入 90℃电热恒温鼓风干燥箱中进行干燥, 干燥 12h 后取出混合粉末进行研磨细化。称取 0.5g 粉末, 在 10MPa

压力下压制出直径 10 mm 的圆片, 保压 10 min, 将 LLZO 固体电解质圆片成型为 LLZO 固体电解质圆片, 放入氧化铝坩埚中, 在马弗炉中以 900℃烧结 6h。

1.3 材料表征

采用 X 射线衍射仪对粉末结构进行分析, Cu-Kα 射线, 扫描角度为 10°~70°, 扫描速度为 4°/min。采用 SEM 扫描电子显微镜对粉体的形貌进行观察分析。采用交流阻抗分析法 (Autolab, PGSTAT302N 型) 在室温下测量离子电导率。以频率电阻分析的恒电位仪阻抗模型为测试模型, 频率范围为 1Hz~1MHz, 电扰动设置为 20mV。陶瓷颗粒经烧结工艺后进行抛光处理, 颗粒厚度小于 1.5mm, 直径约为 10mm。测量前, 在两个平行表面涂上银浆作为锂离子阻挡电极。

2 结果与讨论

2.1 燃烧剂对 LLZO 烧结温度及相的影响

图 1 为氟化锂辅助烧成 LLZO 固体电解质的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 加入氟化锂辅助烧成后的样品晶体结构没有发生变化, 仍为单一的石榴石结构。而未经 LiF 燃烧的 LLZO 固体电解质粉末的衍射峰较宽, 在 2θ=31.003°、34.048°、38.214°、43.234°、51.056°、52.101°、53.131°处的半高宽均较宽, 这是由于四方相结构的晶格对称性较差造成的, 因此在立方相结构的特征衍射峰附近会出现其他与四方相结构相对应的特征衍射峰。添加 3%和 5%LiF 燃烧后的 LLZO 固体电解质在 2θ=16.835°、27.661°、31.003°、34.048°、38.214°、43.234°、51.056°、52.101°、53.131°等位置分别出现了 (211)、(400)、(420)、(422)、(521)、(521)、(611)、(640)、(633)、(642) 等晶面的特征衍射峰, 但可以看到 [130], 这是典型的四方相结构与立方相结构共存现象, 说明此时添加 LiF 燃烧后, LLZO 固体电解质已经开始由四方相向立方相转变, 但 3%LiF 燃烧后的峰形 LiF 燃烧在 2θ=16.835°处的峰较窄, 说明此时的效果最好; 添加 10%LiF 助燃的 LLZO 固体电解质在 2θ=16.835°处有微弱的 LiF 衍射峰, 说明在烧结温度为 750℃时, 加入 10%LiF 作为助燃剂, 虽然获得了立方相石榴石型结构, 但是由于烧结温度不够高, 原料反应不充分, Li 的挥发不严重, 导致有部分 LiF 残留。另外由于 F⁻离子 (0.133nm) 和 O²⁻离子 (0.132nm) 的半径接近, 电负性

也相近，所以通过实验手段无法判断是否发生了置换，即使发生，对晶格常数的影响也不大，不会影响基质的晶体结构和晶格参数。因此，在 XRD 图谱中，添加氟化锂辅助燃烧的 LLZO 固体电解质的晶体结构没有发生明显变化，也没有观察到第二相的存在。

图 2 与未添加 LiF 的样品对比可以看出，当添加 3%和 5%LiF 时，样品的晶粒尺寸变化不明显，

尺寸比较均匀，晶粒表面明显更加光滑，晶粒颗粒之间的距离减小。当添加 10%LiF 时，样品的晶粒直径明显变大，表面依然存在大量空洞，存在晶界碎裂现象。

从 XRD 和 SEM 的结果可以看出，LiF 作为 LLZO 固体电解质的燃烧剂，可以促进材料的烧结过程，促进立方相的形成，并且少量的添加不会影响 LLZO 固体电解质的晶体结构和晶格参数。

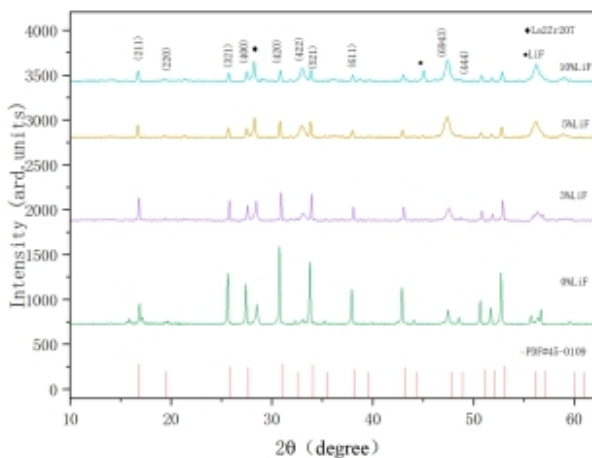


图 1 点火辅助下不同初始 LiF 添加量的 LLZO 固体电解质的 XRD 衍射图

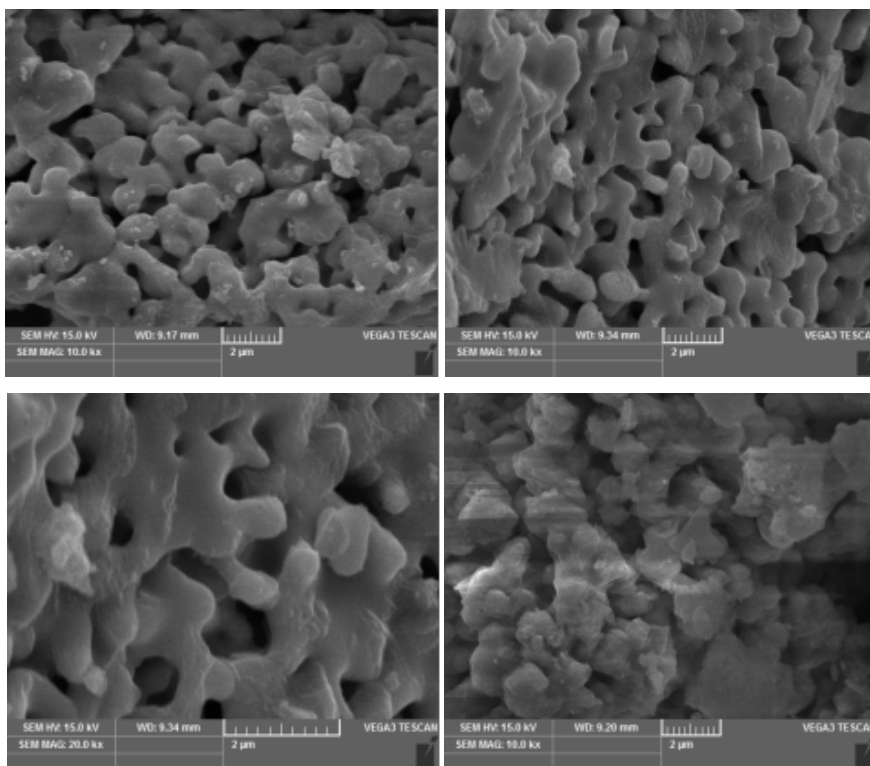


图 2 不同初始 LiF 添加量的 LLZO 固体电解质的 SEM 形貌

2.2 烧结添加剂 LiF 对 LLZO 电化学性能的影响

对电解质块进行了交流阻抗测试, 利用结果分析相应电解质块的锂离子电导率和电子电导率, 探究 LiF 燃烧对 LLZO 电解质块电性能的影响。如图 3 所示, 烧结温度较低时得到的 EIS 曲线由两部分组成, 分别是高频区的半圆和低频区的斜直线, 与已知的高频区有两个半圆不一致, 可能是因为在低温下, 电解质块的晶粒间已经开始接触, 晶粒开始长大, 很难明确地界定晶粒和晶界对总阻抗的贡献值, 所以在交流阻抗谱上表现为代表晶粒阻抗和晶界阻抗的半圆重合, 只显示一个半圆。因此在计算电解质块的离子电导率时, 选取半圆与 X 轴交点对应的电阻值来近似表示电解质块的总阻抗。但当 0%LiF 添加后, 高频区的半圆开始逐渐减小, 意味

着总阻抗开始减小, 总阻抗变小, 对应着锂离子电导率的增加。LLZO 是离子导体, 要求它的离子电导率尽可能的大, 一般来说, LLZO 的电子电导率要比较低。从图 3 可以看出, 当不作为助燃剂添加时, 在电解质块中四方相结构占主导, 密度较低的情况下, 得到的 LLZO 电解质块的阻抗为 8028Ω , 其离子电导率在 2.38×10^{-5} 数量级。当加入 3%LiF 作为燃烧剂时, 电解质片的阻抗迅速下降至 147Ω , 其锂离子电导率达到最大值 $1.29 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。当 LiF 的加入量增加至 5%LiF 时, 电解质片的阻抗有所上升, 为 147Ω , 其锂离子电导率下降至 $4.3 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。阻抗迅速下降的原因可能是电解质片中部分四方相开始向立方相转变, 此时电解质片中四方相与立方相共存, 而后出现上升的现象可能是由于 LiF 过量, 导致立方相中的 LLZO 部分分解为 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 。

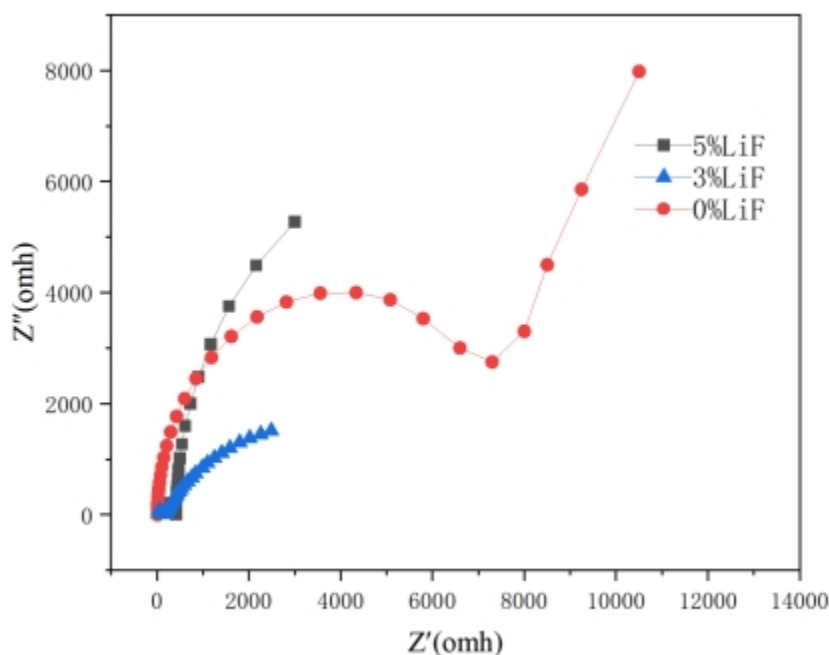


图 3 不同初始 LiF 添加量的 LLZO 固体电解质交流阻抗谱

3 结论

(1) 加入一定量的 LiF 有助于室温下形成纯立方石榴石相。

(2) 制备的 F 掺杂 LLZO 样品的总电导率为 $1.29 \times 10^{-3} \text{S/cm}$, 远高于未掺杂 LLZO 的体积电导率。

(3) LiF 作为助烧剂, 改善了 LLZO 的烧结性能, 降低了 LLZO 由四方相向立方相转变时的烧结温度。

(4) LiF 掺杂不影响基质的晶体结构, 但可以提高其离子电导率, 因此可以与其他改性剂进行复合掺杂改性。

参考文献

- [1] LI Jing, LV Xiaojuan, ZHANG Feng, et al. Research Progress of Solid-State Lithium-ion Electrolytes [J]. Acta Ceramics Sinica, 2021, 42(05): 717-731.

- [2] Mu Daobin, Xie Huilin, Wu Borong. Research and progress of solid electrolyte for lithium-ion batteries [J]. Journal of Automotive Safety and Energy Conservation, 2020, 11(04).
- [3] A WAKA J, TAKASHIMA A, KATAOKA K, et al. Crystal structure of fast lithium-ion-conducting cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. Chemistry Letters, 2011, 40(1): 60-62.
- [4] IL'INA E A, ANDREEV O L, ANTONOV B D, et al. Morphology and transport properties of the solid electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ prepared by the solid-state and citrate-nitrate methods [J]. Journal of Power Sources, 2012, 201: 169-173.
- [5] LU Chao, LI Mingming, WU Xiaoqiang, et al. Research Progress on Modification of Solid Inorganic Electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 5, 3(11): 10-16+113.
- [6] TANG Y, ZHANG Q, LUO Z, et al. Effects of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system glass on the microstructure and ionic conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte [J]. Materials Letters, 2017, 193: 251-254.
- [7] IL'INA E A, PERSHINA S V, ANTONOV B D, et al. The influence of the glass additive $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ on the phase composition, conductivity, and microstructure of the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 765: 841-847.
- [8] TADANAGA K, TAKANO R, ICHINOSE T, et al. Low temperature synthesis of highly ion conductive $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}-\text{Li}_3\text{BO}_3$ composites [J]. Electrochemistry Communications, 2013, 33: 51-54.
- [9] ANANI N, RAMAKUMAR S, KANNAN S, et al. Optimization of lithium content and sintering aid for maximized Li^+ conductivity and density in Ta-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(7): 2039-2046.

版权声明：©2024 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS