

溶剂热电化学法制备 $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ 薄膜

祝宝军¹, 陶颖², 张旻¹, 郑锐¹, 邹小林¹

(1. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用溶剂热电化学法, 于 SiO_2 、 V_2O_5 、 LiOH 的乙醇溶液组成的反应体系中, 在 Pt 基体上制备出致密的 $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ 薄膜. XRD、IR、Raman 分析表明, 薄膜结晶状态良好, 具有 $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 型结构. 其化学组成为 $0.4(\text{Li}_4\text{SiO}_4)\text{-}0.6(\text{Li}_3\text{VO}_4)$. 薄膜中无 Li_2SiO_3 杂质相存在. 低沸点乙醇溶液体系, 能够提高反应釜内的压力, 有利于促进薄膜的生成. 组成元素在醇溶液体系离子浓度小, 薄膜生成速度小, 导致薄膜结构致密, 表面光滑.

关键词: 溶剂热电化学法; 固体电解质; 薄膜; 热力学

中图分类号: TM912

文献标识码: A

Preparation of $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ Films by Solvothermal Electrochemical Method

ZHU Bao-Jun¹, TAO Ying², ZHANG Yang¹, ZHENG Rui¹, ZOU Xiao-Lin¹

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Dense crystalline $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{Li}_4\text{SiO}_4$ solid solution films were prepared on Pt substrate electrochemically in SiO_2 , V_2O_5 , LiOH , absolute ethyl alcohol solution. XRD, IR, and Raman analyses indicate that the films are well-crystallized with $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ structure. No Li_2SiO_3 impurity is found in the sample. The chemical composition of the film is $0.4(\text{Li}_4\text{SiO}_4)\text{-}0.6(\text{Li}_3\text{VO}_4)$. Using a low boiling point ethyl alcohol as solvent can improve the films properties due to the increased vapor pressure generated in the reaction. The absolute ethyl alcohol of the reaction system facilitated the formation of the $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ phase. The surface of the films is smooth and fine grained due to the low solubility of the constituent ions in the solvent and the low formation speed of the films.

Key words: solvothermal electrochemical method; solid electrolyte; film; thermodynamics analysis

无机电解质代替可燃性有机电解质是解决锂离子电池安全性和进一步提高锂离子电池循环寿命的一条有效途径^[1-3]. 薄膜化可以克服锂无机电解质离子导电率相对低的缺点. 随着薄膜制备技术的进步, 锂离子固体电解质薄膜的室温离子导电率能达到 10^{-6}S/cm 左右, 由此电解质组装成的锂无机电池在室温和高温都能较好的应用^[4-6].

锂无机电解质薄膜通常采用脉冲激光沉积 (PLD)、射频溅射 (RF)、溶胶-凝胶等方法制备, 但是这些方法存在着制备成本高、薄膜为非晶态、需要高温热处理等不足^[7]. 溶剂热电化学法是一种节能环保的薄膜制备技术, 该方法可在溶液状态下一

步制成形状、尺寸、结构和取向符合要求的晶态薄膜材料^[8-12]. $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ (LVSO) 具有制备成本低、在空气中稳定存在、不与锂离子发生反应、自放电小、电导率稳定等优点, 是一种有潜力的高温电池材料^[13-15]. 目前尚未见到采用溶剂热电化学法制备 LVSO 的报导. 本工作探索溶剂热电化学法制备全固态锂离子电池电解质材料 LVSO 薄膜.

1 实验方法

溶剂热电化学实验装置见文献[16]. Pt 片进行机械抛光, 在丙酮中用超声波清洗后, 铬酸处理

收稿日期: 2009-07-03, 收到修改稿日期: 2009-10-14

基金项目: 国家自然科学基金(50602051)

作者简介: 祝宝军(1972-), 男, 博士, 副教授. E-mail: hardmetaltop@yahoo.com.cn

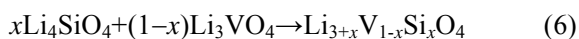
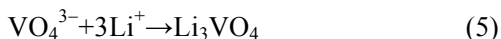
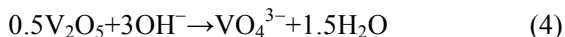
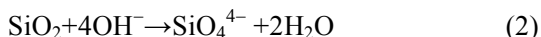
16 h, 再用二次蒸馏水超声波清洗、吹干. LiOH 配制成乙醇溶液, SiO_2 、 V_2O_5 按 0.4 (Li_4SiO_4)-0.6 (Li_3VO_4) 化学计量比加入上述溶液中, 形成含钒硅离子的锂离子溶液. 溶液置于密闭反应器中, 工作电极和参比电极浸入溶液中并分别与电源的正负极相连. 控制电流密度为 $0.001\sim 1\text{mA}/\text{cm}^2$ 、反应温度为 $60\sim 200^\circ\text{C}$ 、反应时间 $0.5\sim 48\text{h}$ 、反应压力为不同温度下溶液的饱和蒸气压.

采用日本产的 3014-Z2 型 X 射线仪进行产物的物相分析, 采用 WQF-401 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 或拉曼光谱仪 (日本产的 R-500 型) 对薄膜材料进行价键分析. 利用扫描电子显微镜 (JSM-5600LU 型)、原子力显微镜 (NT-MDT 公司生产的 Solver P47 型) 分析薄膜形貌特征.

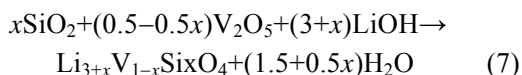
2 实验结果与分析

2.1 反应体系的热力学分析

在 SiO_2 、 V_2O_5 、LiOH 组成的反应体系中, 钒、硅离子与 Li 离子反应生成 LVSO, 发生如下反应:



生成 LVSO 的总反应为:



在没有其它外力做功的情况下, 反应(2)、(4)发生, 需 $\Delta G_{f,T}^0 \leq 0$:

$$\Delta G_{f,T}^0 = \Delta G_f^0(298) + c_p^0 \int_{298}^T \left(T - 298 - T \ln \frac{T}{298} \right) - (T - 298) \cdot S_{\text{abs}}^0(298) \quad (8)$$

$$\Delta G_T^0 = \sum \Delta G_{f,T}^0(\text{Prod}) - \sum G_{f,T}^0(\text{React}) \quad (9)$$

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{\alpha_{\text{Prod}}^p \alpha_{\text{H}_2\text{O}}^y}{\alpha_{\text{React}}^r \alpha_{\text{OH}^-}^x}$$

其中, $S_{\text{abs}}^0(298) = S_{\text{conv}}^0(298) - 5z$, z 是离子电荷.

$$c_p^0 \int_{298}^T = \frac{a(T) + \{b(T) - 1\} S_{\text{abs}}^0(298)}{\ln \frac{T}{298}} \quad (10)$$

r 、 p 、 x 、 y 是反应系数, n 是反应电子数, React 代表反应物, 而 Prod 代表生成物. 推导后得到:

$$\alpha_{2\text{OH}^-} \geq \sqrt[4]{\alpha_{\text{SiO}_4^{4-}} \times \exp \left(\frac{\Delta G_2^0 T}{RT} \right)} \quad (11)$$

$$\alpha_{4\text{OH}^-} \geq \sqrt[3]{\alpha_{\text{VO}_4^{3-}} \times \exp \left(\frac{\Delta G_4^0 T}{RT} \right)} \quad (12)$$

计算得到反应(2)、(4)进行, 其 α_{OH^-} 与温度的关系如图 1 所示. 其中实线代表 SiO_4^{4-} 、 VO_4^{3-} 离子的活度为 10^{-4} 时 α_{OH^-} 与温度的关系, 虚线代表 SiO_4^{4-} 、 VO_4^{3-} 离子的活度为 10^{-6} 时 α_{OH^-} 与温度的关系. 由图可见, 反应(4)所需 α_{OH^-} 的对数小于零, 且随着温度的升高呈下降的趋势, 说明 VO_4^{3-} 离子能在较低的 α_{OH^-} 条件下生成; 当 SiO_4^{4-} 离子的活度为 10^{-4} 时, 反应(2)所需的 α_{OH^-} 的对数都大于零, 即溶液中的 α_{OH^-} 必须大于 1 反应才能进行. 氢氧化锂在水中的最大饱和溶解度为 7.6mol/L , 其离子活度系数 $K_b=0.66$, 因此 OH^- 最大活度为 0.35, 反应不能进行. 当 SiO_4^{4-} 离子的浓度为 10^{-6} 时, 如图中虚线 2 所示, 100°C 时生成 SiO_4^{4-} 所需 OH^- 活度与水溶液中 OH^- 最大活度 0.35 相当. 10^{-6} 已是极限浓度, 且随着温度的升高, 氢氧化锂的溶解度降低, 对应的离子活度也会降低, 因此, 水溶液体系较难满足相应温度下的 α_{OH^-} 要求, 即水溶液中较难生成 SiO_4^{4-} . 采用其它溶剂体系, 如无水乙醇或甲醇作溶剂的反应体系可促进反应(2)进行.

2.2 薄膜的物相和化学组成

图 2 为采用醇溶液体系、溶剂热电化学法在 Pt 基体上制备的 LVSO 薄膜的 XRD 图谱. 由图可见, 除基体 Pt 的衍射峰外, 图中其它衍射峰对应着 $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 型结构的 LVSO, 无其它杂质峰出现. LVSO 薄膜对应的特征峰尖锐, 说明薄膜结晶完好. 采用低沸点乙醇溶液体系, 能够提高反应釜内的压力,

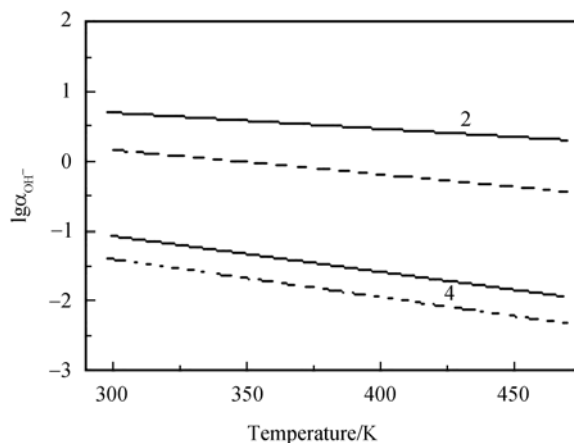


图 1 反应(2)、(4)体系 α_{OH^-} 与温度的关系

Fig.1 α_{OH^-} vs Temperature for reaction (2) and (4)

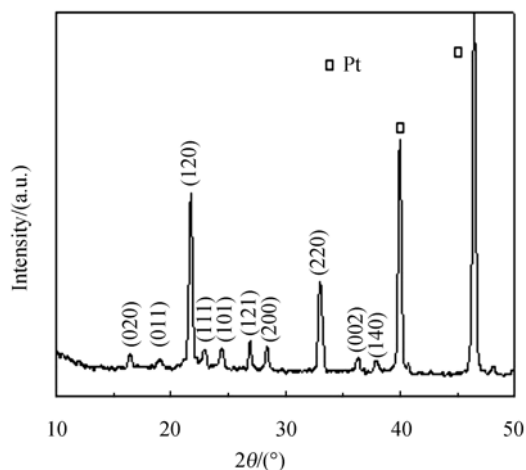


图2 Pt基体上LVSO薄膜的XRD图谱

Fig.2 X-ray diffraction pattern of LVSO film prepared on Pt substrate

有利于促进薄膜的生成, 提高薄膜的性能. ICP分析结果表明, 制备薄膜的成分为 $0.4(\text{Li}_4\text{SiO}_4) - 0.6(\text{Li}_3\text{VO}_4)$.

2.3 薄膜结构分析

图3为LVSO薄膜的IR图谱, 由图可见, 薄膜在波数为 517 、 803 、 874 、 1031 、 1065 、 1125 、 1423 、 1635 和 1803cm^{-1} 等处存在吸收峰, 1065cm^{-1} 对应的吸收峰为 SiO_4 单元的伸缩振动, 而在 1249cm^{-1} 处没有出现 Si-O-Si 的伸缩振动峰, 在 735cm^{-1} 处无 O-Si-O 振动峰 (SiO_3^{2-} 的吸收峰) 出现, 说明 Si 与 O 以四面体结构形式存在, 而不是链状结构. 说明薄膜中无 SiO_3^{2-} 相存在. 874cm^{-1} 对应着 V-O-V 的伸缩振动峰, 1031cm^{-1} 对应着 V-O 键. 517cm^{-1} 处吸收峰对应着 SiO_4^{3-} 、 VO_4^{3-} 和 LiO_4^{3-} 的弯曲振动峰. IR分析表明, Li^+ 、 Si^{4+} 、 V^{5+} 分别与 O^{2-} 组成的 MO_4 四面体是LVSO薄膜的基本结构单元, 其中, Li^+ 、 Si^{4+} 和 V^{5+}

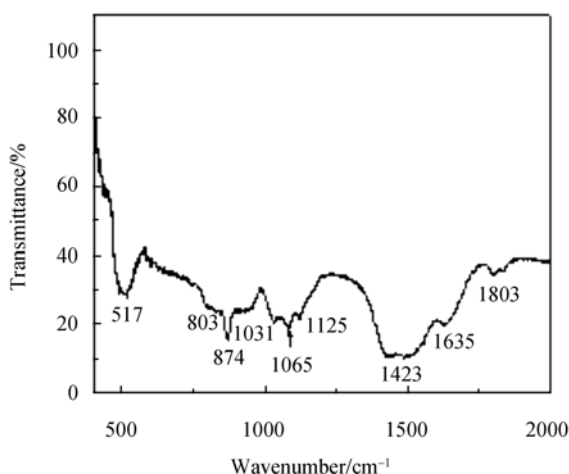


图3 LVSO薄膜的IR图谱

Fig.3 IR spectrum for LVSO film

等阳离子位于四面体中心, 而 O^{2-} 阴离子位于四面体四个顶点上. IR分析从价键结构角度进一步证明采用溶剂热电化学法一步合成了LVSO晶体薄膜.

图4为LVSO薄膜的拉曼光谱图, 由图可见, 薄膜的Raman峰分别位于 817 、 787 、 451 、 362 和 324cm^{-1} 等处, 其中 817 和 787cm^{-1} 两个拉曼峰对应着 VO_4^{3-} 伸缩振动, 波数 817cm^{-1} 的拉曼峰是由于 A_{1g} 对称伸缩引起的, 波数 787cm^{-1} 的峰对应 VO_4^{3-} 的反对称伸缩振动. 波数 324cm^{-1} 的拉曼峰是 VO_4 四面体 E 对称的弯曲振动引起的. 与单晶 Li_3VO_4 (826 和 793cm^{-1}) 相比较, 其拉曼峰向较小峰位移动, 说明 VO_4 对应的键长变长, 这是由于 VO_4 四面体中的 V^{5+} ($r_{\text{V}^{5+}}=3.6\text{nm}$) 被 Si^{4+} ($r_{\text{Si}^{4+}}=2.6\text{nm}$) 部分取代, 使原来结构紧密的 $\text{Pmn}21$ 的 Li_3VO_4 结构向 Pmnb 结构转变引起的. $500\sim 750\text{cm}^{-1}$ 波数范围内没有出现对应 Si-O-Si 价键的Raman峰, 说明薄膜试样中不存在 Li_2SiO_3 杂质相.

2.4 薄膜的形貌特征

图5(a)为LVSO薄膜表面SEM照片, 由图可见, LVSO薄膜是由许多大小均匀的球形颗粒组成, 颗粒的尺寸约为 100nm , 球形颗粒结合比较紧密, 内部没有明显孔隙. 图5(b)为薄膜和基体断面SEM照片, 由图可见, 薄膜与基体结合良好, 薄膜厚度均匀, 约为 $8.47\mu\text{m}$.

图6为LVSO薄膜的AFM形貌, 由图可见, 薄膜较光滑, 粗糙度 $R_a=11.2\text{nm}$. 由于薄膜在乙醇溶液体系生成, 组成元素在醇溶液体系溶解度小, 离子浓度小, 薄膜生成速度慢, 导致薄膜结构致密, 表面光滑. 光滑致密是薄膜电解质材料的重要特性, 因为LVSO电解质薄膜一方面传导离子, 另一方面阻碍电子运动起隔膜作用.

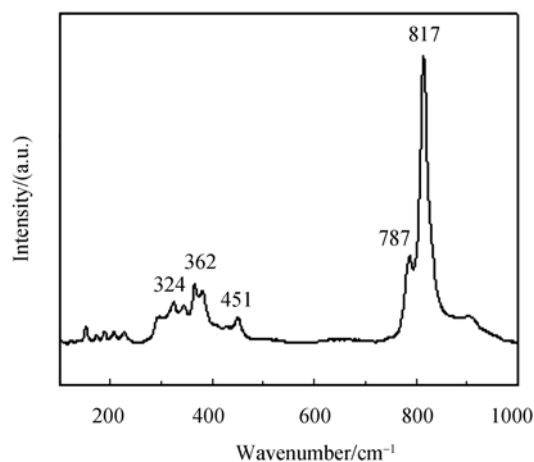


图4 LVSO薄膜的拉曼光谱图

Fig.4 Raman spectrum for LVSO film

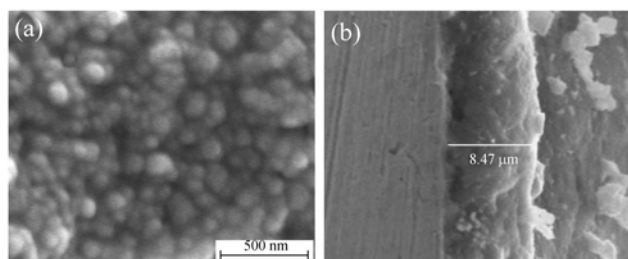


图 5 LVSO 薄膜 SEM 照片
Fig.5 SEM images of LVSO film
(a) Surface; (b) Cross-section

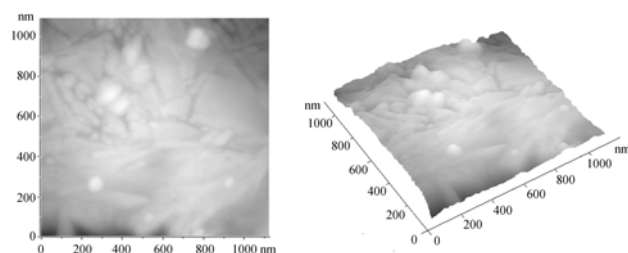


图 6 Pt 上的 LVSO 薄膜形貌的 AFM 图
Fig.6 AFM pictures of LVSO film

3 结论

采用醇溶液体系、溶剂热电化学法在 Pt 基体上制备出晶态 LVSO 薄膜。薄膜结晶状态良好, 具有 γ - Li_3PO_4 型结构。其化学组成为 $0.4(\text{Li}_4\text{SiO}_4)\text{-}0.6(\text{Li}_3\text{VO}_4)$ 。

低沸点乙醇溶液体系, 能够提高反应釜内的压力, 有利于促进薄膜的生成。组成元素在醇溶液体系离子浓度小, 薄膜生成速度慢, 导致薄膜结构致密, 表面光滑。

红外和拉曼光谱分析表明: Li^+ 、 Si^{4+} 、 V^{5+} 分别与 O^{2-} 组成的 MO_4 四面体组成 LVSO 薄膜的基本结构单元, 薄膜中无 Li_2SiO_3 杂质相存在。

参考文献:

- [1] Tao Ying, Zhu Baojun, Chen Zhenhua. Studies on the morphologies of LiCoO_2 films prepared by soft solution processing. *Journal of Crystal Growth*, 2006, **293**(2): 382–386.
- [2] Bates J B, Dudney N J, Neudecker B, *et al.* Thin-film lithium and lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*, 2000, **135** (1-4): 33–45.
- [3] Robertson A D, West A R, Ritchie A G. Review of crystalline lithium-ion conductors suitable for high temperature battery

applications. *Solid State Ionics*, 1997, **104**(1/2): 1–11.

- [4] Kuwata Naoaki, Kawamura Junichi, Toribami Keisuke, *et al.* Thin-film lithium-ion battery with amorphous solid electrolyte fabricated by pulsed laser deposition. *Electrochemistry Communications*, 2004, **6**(4): 417–421.
- [5] Kawamura Junichi, Kuwata Naoaki, Toribami Keisuke, *et al.* Preparation of amorphous lithium ion conductor thin films by pulsed laser deposition. *Solid State Ionics*, 2004, **175**(1-4): 273–276.
- [6] Tao Ying, Yi Danqin, Li Jie. Electrochemical formation of crystalline $\text{Li}_3\text{VO}_4/\text{Li}_4\text{SiO}_4$ solid solutions film. *Solid State Ionics*, 2008, **179**(40): 2396–2398.
- [7] Tao Ying, Zhu Baojun, Chen Zhenhua. Synthesis mechanisms of lithium cobalt oxide prepared by hydrothermal-electrochemical method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, **430**(1/2): 222–225.
- [8] Han K S, Song S W, Tomoaki W, *et al.* Simultaneous and direct fabrication of lithium cobalt oxide film and powder using soft solution processing at 100°C . *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1999, **2** (2): 63–66.
- [9] Song S W, Han K S, Yoshimura M, *et al.* Direct fabrication of LiCoO_2 film electrodes using soft solution-processing in LiOH solution at $20\text{--}200^\circ\text{C}$. *Materials Research Society*, 1999, **606**: 205–210.
- [10] Watanabe Tomoaki, Cho Woo-Seok, Suchanek Wojciech L, *et al.* Direct fabrication of crystalline vanadates films by hydrothermal-electrochemical method. *Solid State Sciences*, 2001, **3**(1/2): 183–188.
- [11] Yoshimura M. Importance of soft solution processing for advanced inorganic materials. *Journal of Materials Research*, 1998, **13**(4): 796–802.
- [12] Tao Ying, Chen Zhenhua, Zhu Baojun. Synthesis mechanisms of lithium nickel oxide using hydrothermal-electrochemical method: thermodynamic modelling and experimental verification. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 2005, **362** (1-4): 76–81.
- [13] Zhao Shengli, Qin Qizong. Li–V–Si–O thin film electrolyte for all-solid-state Li-ion battery. *Journal of Power Sources*, 2003, **122**(2): 174–180.
- [14] Kuwata Naoaki, Kawamura Junichi. Thin-film lithium-ion battery with amorphous solid electrolyte fabricated by pulsed laser deposition. *Electrochemistry Communications*, 2004, **6**(4): 417–421.
- [15] Kuwata Naoaki, Kumar Ranveer, Toribami keisuke, *et al.* Thin film lithium ion batteries prepared only by pulsed laser deposition. *Solid State Ionics*, 2006, **177**(26-32): 2827–2832.
- [16] Tao Ying, Chen Zhenhua, Zhu Baojun, *et al.* Preparation of preferred oriented LiCoO_2 thin films by soft solution processing. *Solid State Ionics*, 2003, **161**(1/2): 187–192.