

文章编号: 1000-324X(2004)04-0809-08

B 位异价离子 (Al, Cr) 置换对 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 离子电导率的影响

贺连星^{1,2}, 柳汉印², 李毅¹

(1. 上海联能科技有限公司, 上海 201103; 2. 汉城国立大学材料科学与工程学院, 汉城 151-742)

摘 要: 研究了 B 位 Al, Cr 异价离子置换对 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($x=0.13$) 离子电导率的影响. 结果表明: 用适量离子半径较小的 Al^{3+} (0.535\AA) 置换 Ti^{4+} (0.605\AA) 可有效地提高其离子电导率, 当 B 位铝离子的置换量为 $y=0.02$ 时, 组分为 $(\text{Li}_{0.39}\text{La}_{0.54})_{1+y/2}\text{Al}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ 的材料其室温下的体离子电导率 $\sigma_b=(1.58\pm0.01)\times10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 这一结果是迄今为止钙钛矿锂离子导体材料文献报道的最好水平. 然而, 分析结果表明, 离子电导率的提高难以用锂离子迁移“瓶颈”尺寸的变化, TiO_6 八面体张缩能力及 A 位阳离子和空位的有序性来解释, 因 B 位异价离子置换而引发的 Li^+ 离子键强度的变化被认为是导致锂离子电导率提高的原因.

关 键 词: $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$; 锂离子导体; 离子电导率; 钙钛矿材料

中图分类号: TM 24 **文献标识码:** A

1 引言

锂离子导体电解质材料因其在高能密度二次电池, 离子选择膜, 化学传感器及其他电化学器件方面的潜在应用在近年来引起了人们的广泛兴趣. 在不同的锂离子导体中, 钙钛矿结构化合物锂镧钛 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLT) 因其在室温下高达 $10^{-3} \sim 10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的离子电导率而尤为令人关注^[1~11]. 其高离子电导率的获得归功于该材料母结构 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 中 A 位大量空位的存在, 它们提供了便于锂离子进入与迁移通道^[1~3]. 针对钙钛矿结构材料中 A 位与 B 位的阳离子可方便地被不同离子半径及价态的其他离子置换的特性, 人们对 LLT 材料进行了不同的掺杂置换工作以进一步提高这种材料的离子电导率^[4~8]. Inaguma 等人^[4~7]发现: 用离子半径较小的 Pr, Nd 或 Sm^[4~6] 置换 A 位的 La 时, 其离子电导率是降低的, 而用离子半径较大的 Sr^[5,7] 取代 A 位的 La 则可提高其离子电导率. 他们认为, 小尺寸离子置换 La 时会使晶胞体积减小, 从而使锂离子迁移的“瓶颈”尺寸变小, 激活能提高, 从而使电导率降低, 而大尺寸离子置换则可使“瓶颈”尺寸增大, 从而提高电导率. 因此他们认为离子迁移“瓶颈”尺寸的大小是影响该材料离子电导率的决定因素之一. 除“瓶颈”尺寸外, 锂离子及空位的浓度^[4~6,9], La, Li 及空位的有序与无序特性^[10,11], TiO_6 八面体的张缩能力^[6,9]等也被认为是影响该材料离子电导率的因素. 总之, 为了进一步提高该材料的离子电导率, 人们进行了多种不同的尝试, 其中绝大多数的改性工作均采用 A 位离子置换, 除 Sr 置换外, 绝大多数的尝试都未取得好的效果, 对影响钙钛矿结构材料 LLT 离子电导率的有关物理机制的了解也很不充分. 本工作中, 我们将采用适量低价的 Al^{3+} 或 Cr^{3+} 对 B

收稿日期: 2003-06-12, 收到修改稿日期: 2003-06-30

基金项目: 韩国三星电子有限公司及韩国教育部 21 世纪大脑计划基金 (BK21)

作者简介: 贺连星 (1969-), 男, 博士. E-mail: lianxinghe@hotmail.com

位的 Ti^{4+} 进行置换, 旨在研究 B 位异价离子置换对 LLT 离子电导率的影响, 进一步揭示影响钙钛矿结构材料 LLT 中离子电导率的有关因素, 以提高该材料的离子电导率。

2 实验

采用 Li_2CO_3 (5N, Alfa Aesar, USA), La_2O_3 (3N, Aldrich, USA), TiO_2 (3N, Aldrich, USA), Al_2O_3 (2N, Wako Pure Chemical Industries Ltd. Japan) 和 Cr_2O_3 (3N, High Pure Chemical Institute, Japan) 为原料。称料前, 首先将 La_2O_3 在 900°C 下保温 24h 以去除其吸附的 CO_2 和水。随后在按化学计量称好的上述原料中加入适量的酒精与 ZrO_2 球在球磨机上球磨 24h 混匀, 将有机溶液在烘箱中烘干后压块, 在 800°C 保温 3h 以分解 Li_2CO_3 中的 CO_2 。经上述工艺预合成好的粉体, 经再次细磨、压块后在 1000°C 保温 12h 合成。将合成好的粉体再粉碎、细磨后压成 $\phi 10\text{mm} \times 3\text{mm}$ 的样品, 加入同成分的填料后放入密闭的氧化铝坩埚中在 $1150 \sim 1300^\circ\text{C}$ 保温 6h 烧结。烧好的样品上下表面首先用砂纸研磨, 随后用金刚石粉抛光至表面光洁度为 $1\mu\text{m}$ 。在抛光好的样品表面涂铂浆后, 在 600°C 保温 3h 制成测试电极。电导率的测量在 HP4192A 阻抗分析仪上进行, 测试温度范围为 $290 \sim 600\text{K}$, 频率为 $5\text{Hz} \sim 13\text{MHz}$ 。粉体 X 射线衍射在 M18XHF-SRA 型 X 射线衍射仪 (Macscience 公司) 上进行。

3 实验结果和讨论

3.1 阻抗谱分析

通常, LLT 测试电池 Pt/LLT/Pt 的等效电路可用 Boukamp^[12] 符号表示为 $L(R_1Q_1)(R_2Q_2)(R_3Q_3)$, 其中 L 代表导线的电感, $R_i, Q_i (i=1, 2, 3)$ 依次代表晶粒, 晶界与电极的电阻与通用电容, $(R_iQ_i) (i=1, 2, 3)$ 分别对应晶粒, 晶界与电极的响应。在大多数情况下, 由于受测试仪器频率范围的限制或因上述三个部分响应在某频率范围内因弛豫时间接近而相互叠加等原因, 在实际测试中要同时观察到清晰易辨的上述三个部分响应却并非易事。这种情况下, 再根据上述等效电路进行非线性拟合所得到的晶粒与晶界电阻的误差与不确定性变得很大, 因而使测得的离子电导率数据的可靠性大打折扣。在本工作中, 我们在 LLT 材料中用阻抗谱技术同时观察到了三个明显易辨的响应半圆, 如图 1(a) 所示。其中二个高频响应半圆其直径随测试温度的升高而逐渐减小, 如图 1(b) 所示。当测试温度升高到 333K 以上时, 其第一个最高频半圆基本消失, 而最低频的半圆变成倾斜直线 (如图 1(c) 所示), 这是阻挡电极响应的典型特征。室温下由非线性拟合所得的对应最高频率响应半圆的电容值约为 $3 \times 10^{-10}\text{F}$, 这比大多数陶瓷材料晶粒响应的电容值 (约 pF 级) 都要高一些^[13], 但考虑到钙钛矿结构材料通常表现出来的高介电特性 (铁电材料的相对介电常数常 >1000)^[14], 这一结果也是合理的。而室温下中间频率响应半圆对应的电容值约为 10nF , 这与多数陶瓷材料晶界响应的电容值是完全一致的。因此, 根据上述三个响应半圆随温度的变化特性及室温下测得的电容值, 我们认为图 1(a) 中这三个响应半圆毫无疑问将分别对应晶粒, 晶界及电极的响应。根据等效电路 $L(R_1Q_1)(R_2Q_2)(R_3Q_3)$ 对复数阻抗图谱进行非线性拟合获得的 R_1 与 R_2 分别对应 LLT 材料的晶粒及晶界电阻, 根据样品的几何尺寸, 由公式 $\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{A}$ (L 为样品的厚度, A 为样品的横截面积) 可得到该材料的体电导率, 晶界电导率和总的电导率。

3.2 X 射线衍射结果分析

Al 及 Cr 部分置换的 LLT 样品 (此后分别简称为 LLAT, LLCT) 及纯 LLT 样品的 XRD 图谱如图 2 所示。除主要的钙钛矿立方相衍射峰外, 还观察到二类超结构的衍射峰, 在图中分别用实心三角型及圆点表示。前者归功于 La, Li 及空位沿 c 轴方向在富 La(Li 离子与空位

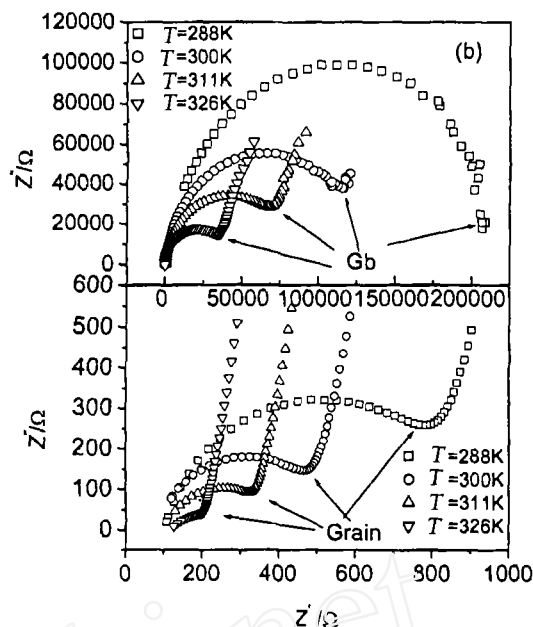
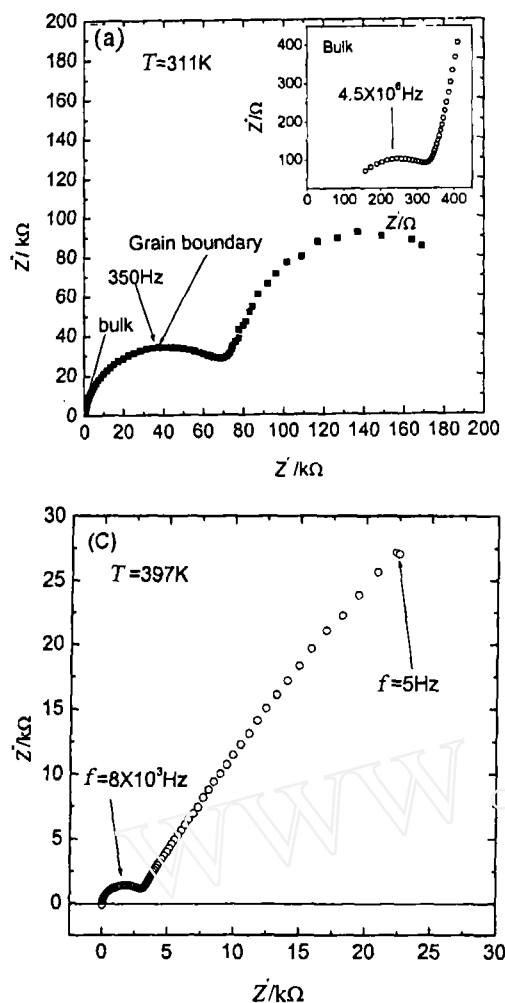


图 1 纯 LLT 材料的典型复数阻抗谱图

Fig. 1 Typical complex impedance plots of LLT material under different temperatures

数较多)与贫 La 层(Li 离子与空位数较少)之间的交错及规律分布,在 LLT 及相关固溶体中多数研究小组都已观察到这类超精细结构的衍射线^[3,10,11].此外,在 $2\theta \approx 20^\circ$ 还观察到一较弱的衍射峰,这被认为是由于 La, Li 及空位在 A 位呈 NaCl 型排列所致^[1,15].这种类型的衍射峰只有 Inaguma^[1] 和 Lee^[15] 等少

表 1 LLT、LLAT 及 LLCT 材料晶胞参数 (a_p) 与“瓶颈”尺寸 (a_b)Table 1 Cell parameters (a_p) and “bottleneck” sizes (a_b) of LLT, LLAT and LLCT

Parameters	Materials						
	$\text{Li}_{0.39}\text{La}_{0.54}\text{TiO}_3$	$(\text{Li}_{0.39}\text{La}_{0.54})_{1+y/2}\text{Al}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$			$(\text{Li}_{0.39}\text{La}_{0.54})_{1+y/2}\text{Cr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$		
		$y=0.012$	$y=0.02$	$y=0.06$	$y=0.01$	$y=0.02$	$y=0.05$
$a_p/\text{\AA}$	3.8735(1)	3.8734(1)	3.8732(1)	3.8728(1)	3.8743(1)	3.8752(1)	3.8754(1)
$a_b/\text{\AA}$	1.0735	1.0734	1.0732	1.0728	1.0743	1.0752	1.0754

数小组的研究中有过报道. 我们得到的 LLT, LLAT 及 LLCT 材料的 XRD 衍射图与 Inaguma 等人^[1] 针对纯 LLT 材料进行的实验及模拟结果是完全一致的. 由图 2 可看出, 与未置换的纯 LLT 相比, Al 及 Cr 置换的 LLAT 与 LLCT 样品中二类超结构衍射峰的强度均明显升高. 这意味着 Al 及 Cr 的置换可使材料中 La, Li 及空位的有序度进一步增大. 因 LLT, LLAT 及 LLCT 材料中主晶相均为立方相, 由其主衍射线数据根据最小二乘法拟合算得晶胞参数如表 1 所示. 由表 1 可见, 用较小的 Al^{3+} (0.535Å) 取代 Ti^{4+} (0.605Å) 会使晶胞参数减少, 而用较大的 Cr^{3+} (0.615Å) 取代 Ti^{4+} 则可使晶胞参数稍微增大.

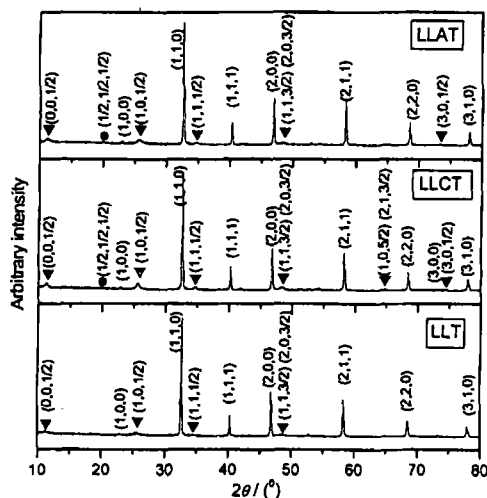


图 2 LLAT($y=0.02$)、LLCT($y=0.02$) 及 LLT 材料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of LLAT($y=0.02$), LLCT($y=0.02$) and LLT

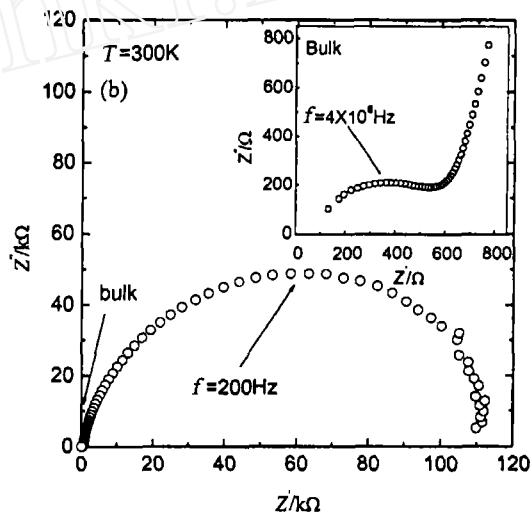
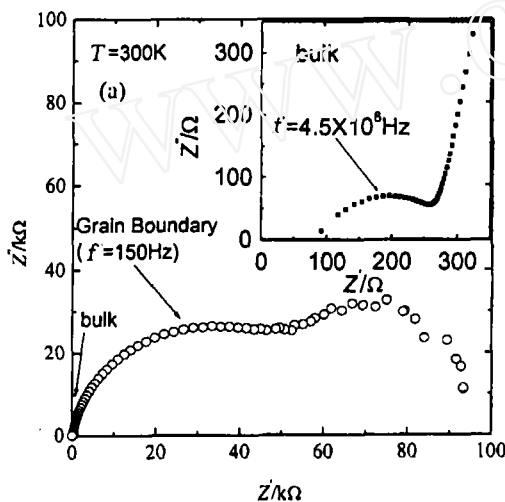


图 3 室温下 (a)LLAT 与 (b)LLCT 材料典型的复数阻抗谱图

Fig. 3 Typical complex impedance plots for (a)LLAT and (b) LLCT at room temperature

率与温度关系如图 5 所示, 显而易见在我们所测试的温度范围内它们满足 Arrhenius 公式, 由各直线的斜率即可测得其激活能值. 各材料的激活能 (0~400K) 与室温下的体离子电导率值如表 2 所示. 为了对比, 我们还将其他文献报道的有关 LLT 及其掺杂置换固溶体的数据也编在一起. 由表 2 可知, 当锂离子含量为 0.26 或 0.34 时纯 LLT 材料最大的体离子电导率约为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 除 Sr 取代 La 外, 此前其他离子置换工作对提高体离子电导率均无效或效果不明显. 本工作中, 当 Al 置换量为 $y=0.02$ 时 LLAT 样品室温下最高的体离子电导率已达 $(1.58 \pm 0.01) \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 与纯 LLT 相比提高了近 50%, 这一结果为迄今为止所有钙钛矿锂离子导体材料文献报道的最好水平. 相应地其激活能亦是最小的 (约为 0.28 eV).

3.3 B 位离子置换对离子电导率的影响

LLAT 与 LLCT 样品的典型复数阻抗图谱如图 3 所示. 与纯 LLT 相似, 室温下在 LLAT 样品中我们观察到了分别基于晶粒、晶界及电极响应的三个清楚的半圆, 而在 LLCT 样品中电极响应半圆因与晶界半圆相互叠加而变得难以分辨了.

为更形象地观察不同的 Al 及 Cr 置换量对 LLT 样品电导性能的影响, 现将室温下不同样品的复数阻抗值 (包括实部与虚部) 乘以样品的几何尺寸 A/L , 得到归一化复数阻抗谱如图 4 所示 (仅取晶粒响应部分). 经此归一化处理后, 图中各归一化半圆与实轴截距的倒数即对应各自的电导率.

由图 4 可清楚看出, 所有 LLAT 样品的体电导率均大于纯 LLT 样品, 而 LLCT 样品的电导率则接近或略低于纯 LLT 样品. LLAT、LLCT 及 LLT 材料的体离子电导

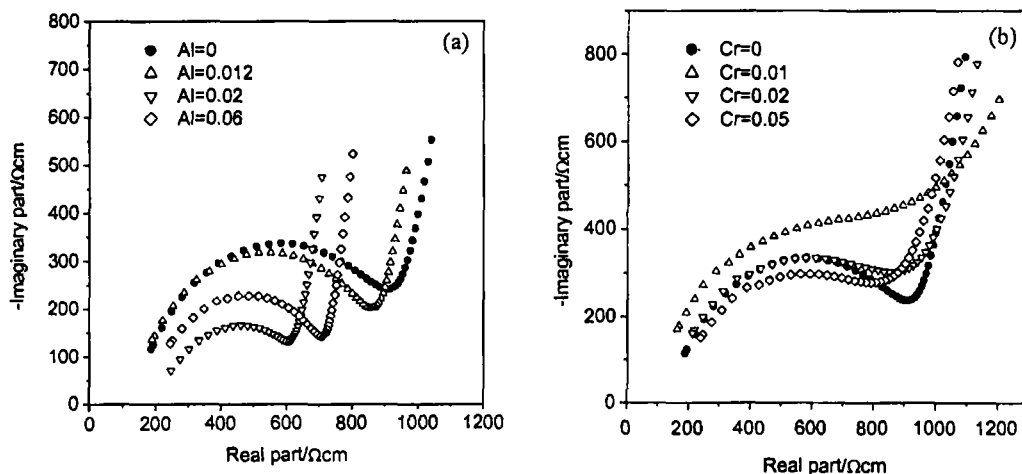


图 4 室温下 (a)LLAT 与 (b)LLCT 材料归一化复数阻抗谱图

Fig. 4 “Normalized” complex impedance plots for (a) LLAT and (b) LLCT at room temperature

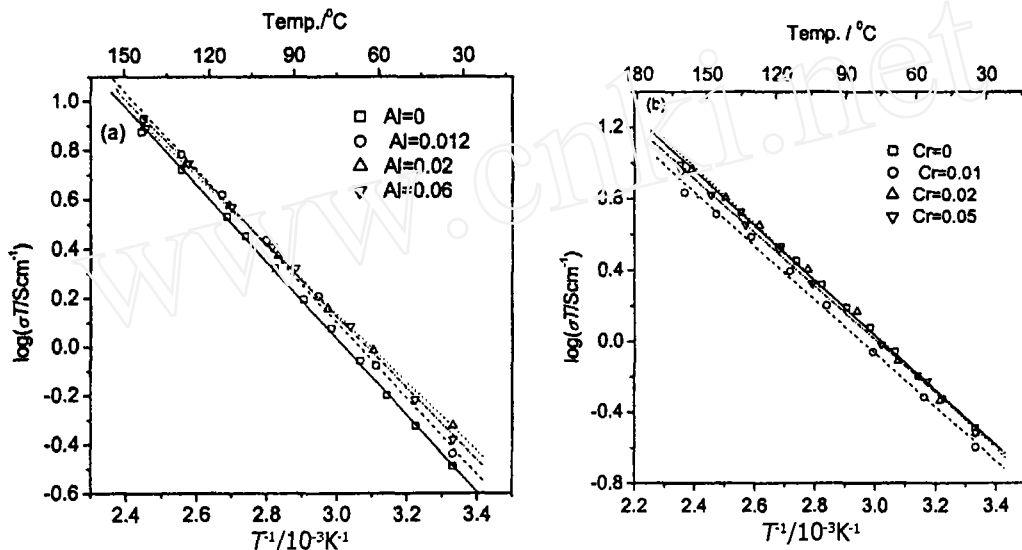


图 5 (a)LLAT 与 (b)LLCT 材料体离子电导率 Arrhenius 图

Fig. 5 Arrhenius plots of bulk conductivities for (a) LLAT and (b) LLCT

探讨 Al 离子置换使 LLT 材料离子电导率提高的物理机制, 我们首先想到了其对锂离子迁移“瓶颈”尺寸的影响. 假定本研究中如此少量的置换不会引起材料晶胞参数发生大的畸变, 材料晶胞尺寸的减小会相应导致“瓶颈”尺寸的减小 (由于本研究中材料主要为立方相, 因而“瓶颈”尺寸为晶胞参数减去 2 倍氧离子的半径^[6]), 而“瓶颈”尺寸的减小通常使离子迁移的激活能升高, 离子电导率下降. 如表 1 所示, Al 置换后材料的“瓶颈”尺寸是减小的, 因而离子电导率提高是由“瓶颈”尺寸的变化引起这一因素可基本排除. 此外, 因所有材料中锂迁移时的“瓶颈”尺寸 (约 1.07\AA) 均比锂离子的直径 (IV(1.18\AA), VI(1.52\AA), VIII(1.84\AA)) 都要小^[16], 这意味着当锂离子通过由氧八面体构成的“瓶颈”跃迁至邻近晶格空位时将引起氧八面体的张缩, 因而氧八面体张缩能力的变化亦被认为是影响材料离子电导率的原因之一. 尽管人们对引起氧八面体的张缩能力变化的原因还不是很清楚, 但通常

认为^[9,17]: 晶胞越大, 氧八面体的张缩越容易. 因而本研究 (Al 置换) 中由氧八面体的张缩能力变化而导致电导率升高的可能性亦很小. 此外, A 位离子或空位的有序度的变化亦被认为是影响 LLT 材料离子电导率的因素之一^[10,11], 通常, A 位离子或空位的有序度提高会使材料的离子电导率降低^[10,11]. 而由前述 XRD 结果分析可知, Al 置换后材料中 A 位离子与空位的有序度是升高的, 因而这一理由亦不成立.

表 2 LLAT 和 LLCT 体离子电导率 (σ_b) 与纯 LLT 及文献报道值的对比

Table 2 Comparison of the bulk conductivities for LLAT and LLCT with that of pure LLT and the reported in literatures

Materials	Electrical conductivity		References
	$\sigma_b/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	E_b/eV	
	($T=300\text{K}$)	($0\sim 400\text{K}$)	
$\text{Li}_{0.39}\text{La}_{0.54}\text{TiO}_3$	$(1.08\pm 0.01)\times 10^{-3}$	0.316 ± 0.009	This work
$y=0.012$	$(1.13\pm 0.01)\times 10^{-3}$	0.308 ± 0.009	This work
$(\text{Li}_{0.39}\text{La}_{0.54})_{1+y/2}\text{Al}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$	$y=0.02$ $(1.58\pm 0.01)\times 10^{-3}$	0.278 ± 0.007	This work
	$y=0.06$ $(1.39\pm 0.04)\times 10^{-3}$	0.290 ± 0.007	This work
	$y=0.01$ $(9.52\pm 0.15)\times 10^{-4}$	0.300 ± 0.008	This work
$(\text{Li}_{0.39}\text{La}_{0.54})_{1+y/2}\text{Al}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$	$y=0.02$ $(1.01\pm 0.04)\times 10^{-3}$	0.315 ± 0.009	This work
	$y=0.05$ $(1.04\pm 0.04)\times 10^{-3}$	0.298 ± 0.007	This work
$\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{2.94}$	1.0×10^{-3}	0.38	1,4,5
$\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.28}\text{TiO}_{2.99}$	1.0×10^{-3}	0.34	1,5
$\text{La}_{0.6}\text{Li}_{0.16}\text{TiO}_{3.01}$	6.3×10^{-4}	0.33	1,5
$\text{La}_{0.64}\text{Li}_{0.067}\text{TiO}_3$	7.9×10^{-5}	0.36	1,5
$\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.36}\text{TiO}_3$	6.88×10^{-4}	—	11
$\text{Pr}_{0.56}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{3.01}$	1×10^{-6}	—	4
$\text{Nd}_{0.55}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{3.00}$	8×10^{-8}	—	4
$\text{Sm}_{0.52}\text{Li}_{0.38}\text{TiO}_{2.97}$	—	—	4
$(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/2})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$	1.5×10^{-3}	—	4
$(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/2})\text{M}_{0.008}\text{Ti}_{0.992}\text{O}_3$ ($M=\text{Mn, Ge}$)	1.1×10^{-3}	—	8
$(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/2})\text{Sn}_{0.006}\text{Ti}_{0.994}\text{O}_3$	3.3×10^{-4}	—	8
$(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/2})\text{Zr}_{0.006}\text{Ti}_{0.994}\text{O}_3$	2.0×10^{-4}	—	8

下面将从离子键强度改变的角度来解释 Al 置换使 LLT 材料离子电导率提高的原因. 在钙钛矿结构的化合物 ABO_3 中, $A\text{-O}$ 组成的 σ 键与 $B\text{-O}$ 组成的 π 键的强度因共有氧的 2p 轨道而存在相互竞争的关系^[18,8], 即 $A\text{-O}$ 键的强度的增强将使 $B\text{-O}$ 键减弱, 反之亦然. 在影响离子键强度的诸多因素中, 离子与离子之间的距离及离子键共价特性的强弱被认为是影响离子键强度的主要因素^[19]. 离子与离子之间的距离越短则离子键强度越强, 反之亦然^[19]. 我们知道 Al 置换将使 $B\text{-O}$ 键之间的距离缩短, 亦即使 $B\text{-O}$ 离子键的强度增强, 从而使 $A\text{-O}$ 键 (Li-O 键) 的强度相应减弱. 而离子键的共价特性则往往会降低离子键的强度^[19], 对比 Ti^{4+} 与 Al^{3+} 的电子结构及极化能力^[19], 可推测出 Al-O 键与 Ti-O 键相比其共价特性较弱, 即在 LLAT 中 Al-O 离子键强度比 Ti-O 更强一些, 因而经 Al 置换后,

$B-O$ 离子键的强度增强了, 而 $A-O$ 键 ($\text{Li}-O$ 键) 的强度将相应减弱. $A-O$ 键 ($\text{Li}-O$ 键) 强度的减弱意味着锂离子将具有更高的迁移能力及更高的离子电导率.

然而, 我们注意到 (图 4(a), 表 2), 将铝的置换量从 0.02 进一步提高到 0.06 时, 离子电导率与之相比反而下降了. 这种现象可作如下的理解. 多晶离子导体的离子电导率可由下式表示 [20]:

$$\sigma = \left(\frac{Ne^2a^2}{kT} \right) \gamma \omega_e c(1-c) \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

其中 N 为单位体积中等效晶格位置数, e 为基本电荷, a 为离子跃迁距离, γ 为几何因子, c 为载流子所占的位置分数 (或载流子浓度), ω_e 为跃迁频率, E_a 为激活能. 由公式 (1) 可知, 载流子浓度及空位浓度的乘积 (下面用 w 表示) 以及激活能 E_a 是影响离子导体离子电导率的二个主要因素 (因其他项受掺杂置换的影响较小). 由电中性条件可知, 在 $(\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x})_{1+y/2}(\text{M}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 中, A 位上 Li^+ 离子及空位的浓度分为 $(1+y/2) \times 3x$, $1-(1+y/2)(2/3+2x)$. 这二项的积为

$$w = c(1-c) = 3x(1+y/2)[1-(1+y/2)(2/3+2x)] \quad (2)$$

对置换量 y 取微分有

$$\frac{\partial w}{\partial y} = \frac{1}{2} - (1+y/2)(2/3+2x) < 0 \quad (3)$$

由式 (3) 可知, w 对置换量 y 取微分总是少于零, 这意味着在假定激活能不变条件下, 随掺杂量的增多离子电导率应该逐渐降低. 而我们知道, Al 置换可使激活能降低, 这将导致离子电导率的升高. 因此, 我们推测: 当置换量低于 0.02 时, 因 Al 置换而导致的激活能的降低相较载流子浓度变化这一因素而言是占主导地位的因素, 因而总的效果上仍表现为离子电导率的升高. 而当置换量高于 0.02 时, 因 Al 置换而导致的载流子与空位浓度乘积的降低这一因素将逐步占据主导地位, 因此进一步增加置换量其离子电导率反而下降了. 为进一步验证上述推测分析的合理性, 我们将室温下实验测得的不同置换量的 LLAT 材料的体离子电导率与乘积值 $w \exp(-E_a/kT)$

作在同一图 (图 6) 上, 由图 6 可知, 二者随置换量的变化规律几乎是一致的, 这进一步佐证了上述分析的合理性.

4 结论

研究了 B 位异价离子 (Al , Cr) 置换对钙钛矿结构化合物锂离子 (LLT) 材料离子电导率的影响. 在复数阻抗图谱中, 首次同时观察到三个明显易辨的响应半圆, 分析表明它们分别对应晶粒, 晶界与电极的响应. 电导测定的结果表明, 用小离子半径的 Al^{3+} 适量取代 B 位的 Ti^{4+} 可有效提高 LLT 材料的离子电导率, 当置换量 $y=0.02$ 时, 组分为 $(\text{Li}_{0.39}\text{La}_{0.54})_{1+y/2}\text{Al}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$

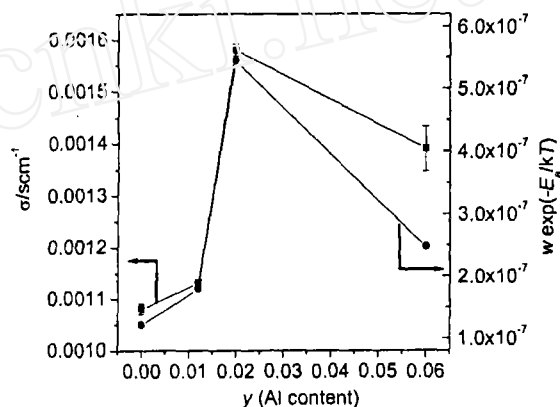


图 6 室温下 LLAT 材料体离子电导率与公式 (1) 中乘积项 $w \times \exp(-E_a/kT)$ 随置换量 y 的变化关系图

Fig. 6 Comparison of the bulk ionic conductivity of LLAT at room temperature and the product term of $w \times \exp(-E_a/kT)$ in Eq(1) with substitution content y

的 LLAT 材料其室温体离子电导率达 $(1.58 \pm 0.01) \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 这一结果是迄今为止所有钙钛矿锂离子导体材料文献报道的最好水平. 分析表明, LLAT 材料离子电导率的提高难以用锂离子迁移“瓶颈”尺寸的变化, TiO_6 八面体张缩能力及 A 位阳离子与空位的有序性变化来解释, 因 B 位异价离子置换而引发的 Li-O 离子键强度的变化而导致的激活能的降低被认为是导致 LLAT 材料锂离子电导率提高的原因.

参考文献

- [1] Inaguma Y, Chen L, Itoh M. *et al. Solid State Commun.*, 1993, **86**: 689-693.
- [2] Skakle J M S, Mather G C, Morales M, *et al. J. Mater. Chem.*, 1995, **5**: 1807-1812.
- [3] Fourquet J F, Duroy H, Crosnier M P. *J. Solid State Chem.*, 1996, **127**: 283-294.
- [4] Itoh M, Inaguma Y, Jung W H, *et al. Solid State Ionics*, 1994, **70/71**: 203-207.
- [5] Inaguma Y, Chen L, Itoh M, *et al. Solid State Ionics*, 1994, **70/71**: 196-202.
- [6] Inaguma Y, Matsui, Yu J, *et al. J. Phys. Chem. Solids*, 1997, **58**: 843-852.
- [7] Wang G X, Yao P, Bradhurst D H, *et al. J. Mater. Sci.*, 2000, **35**: 4289-4293.
- [8] Chung H T, Kim J G, Kim H G. *Solid State Ionics*, 1998, **107**: 153-160.
- [9] Katsumata, Matsui Y, Inaguma Y, *et al. Solid State Ionics*, 1996, **86-88**: 165-169.
- [10] Harada Y, Hirakoso Y, Kawai H, *et al. Solid State Ionics*, 1999, **121**: 245-251.
- [11] Harada Y, Hirakoso Y, Kawai H, *et al. Solid State Ionics*, 1998, **108**: 407-413.
- [12] Boukamp B A. *Equivalent Circuit Users Manual*, University of Twente, 1989.
- [13] Macdonald J R. *Impedance Spectroscopy*, New York: Wiley, 1987.
- [14] Xu Y H. *Ferroelectric Material and their Application*, University of California, North Holland, 1991.
- [15] Lee J S, Yoo K S, Kim T S, *et al. Solid State Ionics*, 1997, **93**: 15-26.
- [16] Shannon R D. *Acta Cryst.*, 1976, **A 32**: 751-767.
- [17] Bohnke O, Bohnke C, Fourquet J L. *Solid State Ionics*, 1996, **91**: 21-28.
- [18] Raven J. *Phase Transitions*, 1991, **33**: 53-59.
- [19] Barsom M W. *Fundamental of Ceramics*, New York: McGraw-Hill, 1997.
- [20] Almond D P, Duncan G K, West A R. *Solid State Ionics*, 1983, **8**: 159-166.

Effects of B-site Ion(Al, Cr) Substitution on the Ionic Conductivity of $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$

HE Lian-Xing^{1,2}, YOO Han-Il², LI Yi¹

(1. Sinoceramics, Inc. 929 GuiLin Ave. Shanghai 201103, China; 2. School of Material Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

Abstract: The effect of B-Site aliovalent ion (Al, Cr) substitution on the ionic conductivity of $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ was investigated. The results show that partial substitution of smaller Al^{3+} for Ti^{4+} is effective to enhance the ionic conductivity of $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$. At 300K, the maximum bulk conductivity of $(1.58 \pm 0.01) \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ observed from the composition of $(\text{Li}_{0.39}\text{La}_{0.54})_{1+y/2}\text{Al}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ with $y=0.02(x=0.13)$, is the highest yet reported for known perovskite solutions at room temperature. The conductivity enhancement is due to the substitution-induced bond strength change rather than due to bottleneck size change for Li migration, TiO_6 -octahedron tilting or A-site cation ordering.

Key words $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$; lithium ion conductor; ionic conductivity; perovskite