

文章编号 1672-6634(2023)06-0065-06

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023050003

富钠反钙钛矿 Na_3SX ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) 钠离子固态 电解质的制备、结构及性能研究

谭婧萱, 闵祥飞, 王晓静, 马志远, 周华伟

(聊城大学 化学化工学院, 山东 聊城 252059)

摘要 固态钠离子储能器件具有原材料储备丰富、低成本、安全性高、电化学窗口宽等诸多优点, 有望在储能行业成为锂离子电池的最佳补充。富钠反钙钛矿固态电解质 X_3AB 是一种有潜力的钠离子固态电解质。通过球磨-压片法制备了 Na_3SBr 和 Na_3SI 固态电解质片, 用扫描电子显微镜、X射线能谱分析、X射线衍射等对固态电解质片进行了表征。实验结果表明, 随着温度的增加, 两种固态电解质的钠离子电导率增高。在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下, Na_3SBr 固态电解质的钠离子电导率 ($4.16\times 10^{-6}\text{ S/cm}$) 比 Na_3SI 固态电解质的钠离子电导率 ($6.56\times 10^{-8}\text{ S/cm}$) 高两个数量级。该制备方法和材料可为固态钠离子电池提供一些技术和实验上的参考。

关键词 固态电解质; 富钠反钙钛矿; 钠离子; 离子电导率

中图分类号 TQ136.1

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



The Study of Preparation, Structure and Performance of Sodium-Rich Anti-Perovskite Na_3SX ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) Sodium Ion Solid Electrolyte

TAN Jingxuan, MIN Xiangfei, WANG Xiaojing,
MA Zhiyuan, ZHOU Huawei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract Solid sodium-ion energy storage devices have many advantages of abundant raw material reserves, low cost, high safety, and wide electrochemical window, and are expected to become the best supplement for lithium-ion batteries in the energy storage field. The sodium-rich anti-perovskite solid electrolyte X_3AB is a promising sodium-ion solid electrolyte. In this study, Na_3SBr and Na_3SI solid electrolyte tablets were prepared by ball milling-pressing method, and were characterized using scanning electron microscope, X-ray energy spectrum, X-Ray Diffraction. The experimental results indicate that the sodium-ion conductivity of the two solid electrolytes increases with the increase of temperature. At $80\text{ }^\circ\text{C}$, the sodium-ion conductivity of the Na_3SBr solid electrolyte ($4.16\times 10^{-6}\text{ S/cm}$) is two orders of magnitude higher

收稿日期: 2023-05-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(21171084); 国家大学生创新计划项目(202110447064); 山东省大学生创新计划项目(S202110447066); 聊城大学大学生创新计划项目(CXCXY2022032, CXCXY2022030, CXCXY2021039, CXCXY2021090)资助

通讯作者: 周华伟, 男, 汉族, 博士, 副教授, 研究方向: 新能源、光电材料, E-mail: zhouhuawei@lcc.edu.cn.

than that of Na_3SI solid electrolyte ($6.56 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$). This preparation method and material provide some technical and experimental reference for solid-state sodium ion batteries.

Key words solid electrolyte; sodium-rich anti-perovskite; sodium ions; ion conductivity

1 引言

风力、水力、光伏发电以及电动汽车的快速发展对储能技术提出了更高的要求^[1]。尽管锂离子电池已经产业化,但是中国锂资源缺乏,再加上近年来人们对可持续发展的重视,开发资源丰富、价格低廉、绿色环保的电化学储能器件迫在眉睫。可以替代锂离子的有钠离子、钾离子、镁离子、铝离子等,其中钠离子储能器件具有原材料储备丰富、低成本、电导率高、功率密度大等诸多优点^[2-4],有望在储能行业成为锂离子电池的最佳补充^[5-7]。目前,商业化的锂离子电池均为液态电解质电池,虽然它们具有较高的能量密度与离子电导率^[8],但由于液态电解质大多为有机试剂,在使用过程中存在泄露、挥发、燃烧和电化学窗口窄等问题,具有爆炸和短路的安全风险,尤其是在大容量储能装置中存在着较高的安全隐患^[9-11]。采取高致密性、高机械强度的固态电解质有望解决液态电池存在的问题。固态电解质按构成组分可分为无机材料、有机材料、高分子材料和杂化材料,而以无机材料为主要成分的电解质主要有钠离子快离子导体(NASICON)固态电解质、锂磷氧氮(LiPON)固态电解质、石榴石固态电解质、钙钛矿固态电解质和反钙钛矿固态电解质等^[12,13]。其中反钙钛矿型固态电解质具有高离子电导率的特点^[14-16]。

反钙钛矿电解质是2012年Zhao采用电荷设计和计算提出的一种新型材料^[17,18],它的结构通式为 X_3AB ,其中最为典型的是 Li_3OX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)。 Li_3OCl 可采用熔融固相法制备,常温下离子电导率可以达到 $1.94 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,离子传输性能好。其中的Cl元素可以被其他元素替代。当掺入Br元素后,可以提高离子电导率。氧元素占据八面体中心负二价离子的位置。富钠反钙钛矿电解质具有成本低、熔点低、化学组成和结构可调等优点,是一种非常有前景的钠离子固态电解质。

目前,八面体中用硫替换二价氧负离子的研究还很少见。Lapidus等人通过原位同步X射线衍射和第一性原理研究了 Ag_3SI 反钙钛矿的稳定性以及形成机理^[19]。本文通过球磨法把硫化钠(Na_2S)分别和溴化钠(NaBr)、碘化钠(NaI)混合,用压片机制备了 Na_3SBr 固态电解质片和 Na_3SI 固态电解质片,进行了系统表征。此外,对 Na_3SBr 固态电解质片和 Na_3SI 固态电解质进行电化学阻抗测试,研究它们的钠离子电导率。

2 实验部分

2.1 Na_3SBr 和 Na_3SI 固态电解质片的制备

2.1.1 Na_3SBr 固态电解质片的制备。在手套箱中90℃的加热板上分别将 NaBr (AR)和 Na_2S (AR)烘干2h和6h以除去水分,转移到试剂瓶中备用;分别称取0.05mol烘干好的 Na_2S 和 NaBr 粉末并混合,在氩气保护的手套箱中将称量好的混合粉末放入球磨罐,球磨40min,得到混合均匀的粉末并将其转移至小瓶内保存备用。球磨过程中发生如下反应: $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaBr} \rightarrow \text{Na}_3\text{SBr}$ 。将球磨后的粉末在手套箱内用压片机在10MPa下压片,得到 Na_3SBr 固态电解质片的直径约为1.00cm,厚度约为0.90mm,质量为0.0725g。

2.1.2 Na_3SI 固态电解质片的制备。其制备过程同 Na_3SBr 固态电解质片的制备,只是将 NaBr (AR)换为 NaI (AR)。球磨过程中发生如下反应: $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaI} \rightarrow \text{Na}_3\text{SI}$ 。得到 Na_3SI 固态电解质片的直径为1.00cm,厚度约为1.10mm,质量为0.0835g。制备过程如图1所示。

2.2 形貌和结构表征

利用扫描电子显微镜(SEM, Thermo Fisher Scientific FIB-SEM GX4, USA)观察样品的形貌,电子枪加速电压为10kV,发射电流为43pA。利用X-射线能量色散谱仪(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS, Bruker)确定样品的成分。通过X射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD, SmartLab 9 kW, Rigaku, Japan)表

征样品的结构, X射线波长为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154 \text{ nm}$)、电压以及电流分别为 45 kV 和 200 mA , 收集角度范围为 $5^\circ\sim 70^\circ$, 扫描步长为 0.01° , 扫描速率为 $20^\circ/\text{min}$ 。

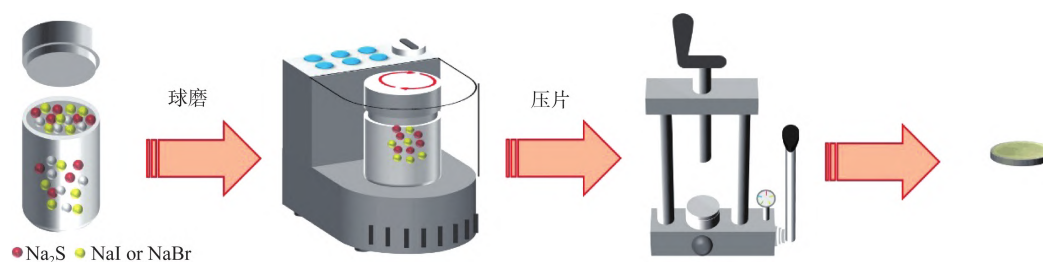


图1 Na_3SBr 或者 Na_3SI 固态电解质片的制备

2.3 固态电解质片的电化学阻抗测试

将固态电解质片封装在 LIR2032 纽扣电池壳内, 使用 DH7003 电化学工作站(江苏东华分析仪器有限公司)对封装好的器件进行交流阻抗谱(EIS)测试, 测试频率范围为 $0.05 \text{ Hz}\sim 1 \text{ MHz}$, 振幅为 10 mV 。将器件放置在不同温度的烘箱中, 得到不同温度下的阻抗数据。

3 结果与讨论

利用 SEM 对原材料 Na_2S 、 NaBr 、 NaI 进行微观形貌分析。如图 2(a)所示, Na_2S 是一些小颗粒聚集成的块体。如图 2(b)所示, NaBr 的结晶度明显较好, 有分明的微晶角和棱, 微晶的平均尺寸约为 $2 \mu\text{m}$ 。如图 2(c)所示, NaI 是一些小颗粒聚集成的块体。如图 2(d)所示, 合成的 Na_3SBr 固态电解质片致密性较高, 没有出现明显的空隙。这种致密的形貌可以减少晶界电阻, 有利于 Na^+ 的传输。利用 EDS 分析了 Na_3SBr 固态电解质片中的元素分布, 从图 2(e~h)中可以看出 Na 、 S 、 Br 元素的分布区域一致且非常均匀。

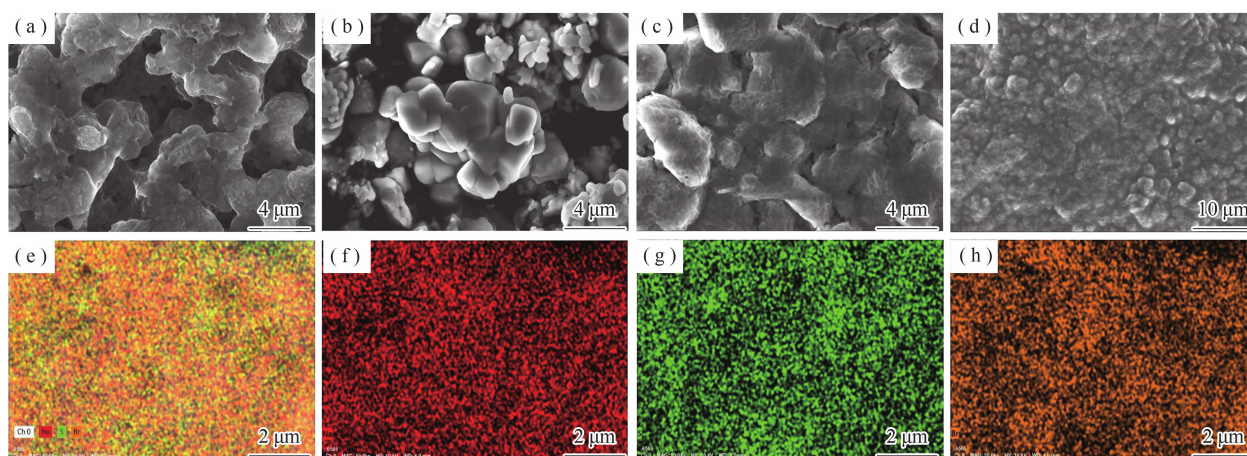


图2 (a) Na_2S 、(b) NaBr 、(c) NaI 和(d) Na_3SBr 固态电解质片的 SEM 图; Na_3SBr 固体电解质片的 (e)混合元素分布图, 以及(f) Na 、(f) S 、(f) Br 的分布图

三种原料 Na_2S 、 NaBr 、 NaI 的 XRD 图谱如图 3(a)所示, 将三种原料的 XRD 图与对应的 JCPDS 标准卡片(PDF # 78-0602, PDF # 72-1539, PDF # 89-2751)对比, 重合度较高, 说明三种原料的相纯度较高。为了研究固态电解质片在不同温度下的晶相变化, 将固态电解质片在不同温度下加热, 得到在不同温度下的 XRD 图谱。如图 3(b, c)所示, 在 200 和 300°C 下固态电解质片 Na_3SBr 和 Na_3SI 两者的衍射角和衍射强度均变化不明显。上述结果说明固体电解质片 Na_3SBr 和 Na_3SI 均具有较好的热稳定性。

为了进一步研究原料经过烘干后元素含量的变化, 进行了 EDS 分析。 Na_2S 的 EDS 分析如图 4(a)所示, Na 和 S 的物质的量比约为 $2:1$, 符合分子式中 Na 和 S 的物质的量比, 进一步说明原料 Na_2S 经过烘干后没有发生其他反应。 NaBr 的 EDS 分析如图 4(b)所示, Na 和 Br 的物质的量比约为 $1:1$, 符合分子式中 Na 和 Br 的物质的量比, 说明原料 NaBr 经过烘干后没有发生其他反应。 NaI 的 EDS 分析如图 4(c)所示,

Na 和 I 的物质的量比约为 1 : 1,符合分子式中 Na 和 I 的物质的量比,说明原料 NaI 经过烘干后没有发生其他反应。

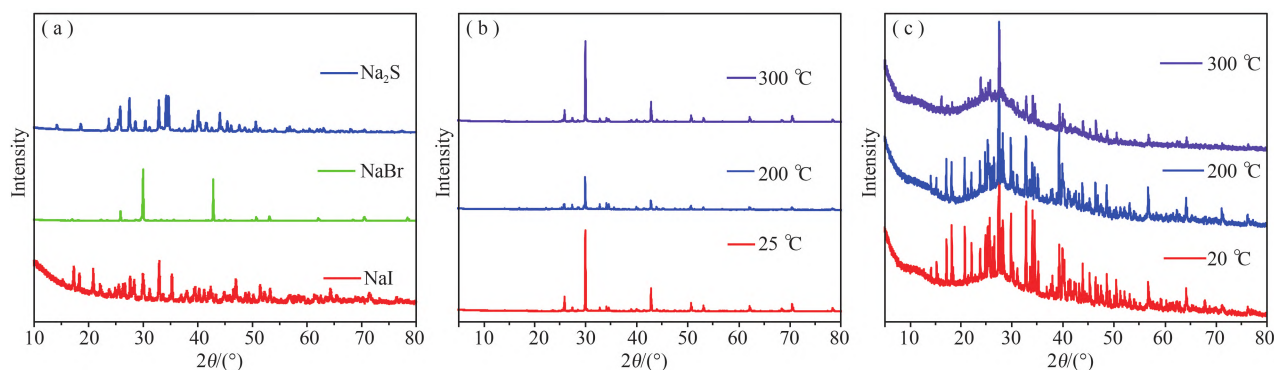


图 3 (a)NaI、NaBr、Na₂S 粉体的 XRD 图谱;(b)Na₃SBr 和(c)Na₃SI 固态电解质片在不同温度下的 XRD 图谱

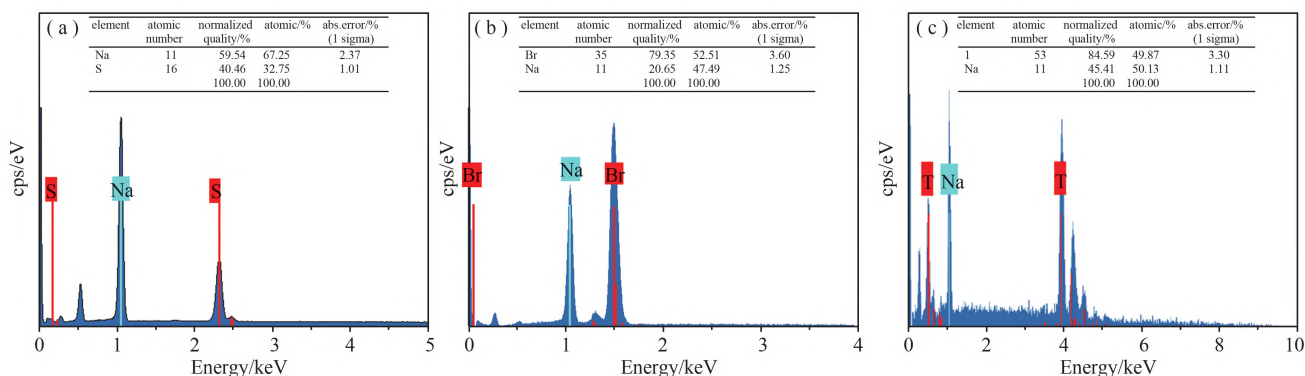


图 4 (a)Na₂S、(b)NaBr 和(c)NaI 的 EDS 图谱

为了测试 Na₃SBr 和 Na₃SI 固态电解质片的 Na⁺ 电导率,通过如图 5(a)所示的装置进行了 EIS 测试。测试了固态电解质片在 20、40 和 80 °C 的 EIS 谱,其奈奎斯特(EIS-Nyquist)图见图 5(b~g),随着温度的增加,Na₃SBr 的阻抗值明显减小,在 20、40 和 80 °C 时阻抗分别为 15 140、10.04、0.008 8 MΩ。随着温度的增加,Na₃SI 的阻抗变化不大,在 20、40 和 80 °C 时阻抗分别为 8.99、19.51、0.53 MΩ。通过上述结果的对比,可以发现高温下 Na₃SI 固态电解质的阻抗值远大于 Na₃SBr 固态电解质的阻抗值。

在 EIS-Nyquist 图中,高频区曲线与横坐标(虚轴对应的数值等于 0)的交点为固态电解质的纯电阻(R_s),将 R_s 代入式(1)所得的 σ 为固态电解质的电子电导率。中频区的圆弧直径对应的阻抗带入式(1)所得的 σ 为固态电解质的离子电导率。将 Na₃SBr 和 Na₃SI 的阻抗分别带入式(1),所求电导率如表 1 和表 2 所示。

$$\sigma = \frac{d}{R \times A}, \quad (1)$$

式中 σ 是以 S/cm 为单位的电解质电导率; d 是以 cm 作为单位的固态电解质片的厚度; A 为以 cm² 为单位的电解质截面积, R 为阻抗值。

从表 1 和表 2 中的计算结果可以看出,随着温度的升高,离子电导率逐渐降低。在 80 °C 下,Na₃SBr 固态电解质的离子电导率为 4.16×10^{-6} S/cm,Na₃SI 固态电解质的离子电导率为 6.56×10^{-8} S/cm,Na₃SBr 固态电解质的离子电导率比 Na₃SI 固态电解质的离子电导率大两个数量级。

表 1 Na₃SBr 的电导率

温度/°C	电子电导率/(S · cm ⁻¹)	离子电导率/(S · cm ⁻¹)
20	1.4×10^{-4}	1.69×10^{-12}
40	1.3×10^{-3}	2.73×10^{-9}
80	1.5×10^{-2}	4.16×10^{-6}

表 2 Na_3SI 的电导率

温度/ $^{\circ}\text{C}$	电子电导率/ $(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	离子电导率/ $(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$
20	2.7×10^{-5}	3.89×10^{-9}
40	2.3×10^{-5}	1.67×10^{-9}
80	1.7×10^{-5}	6.56×10^{-8}

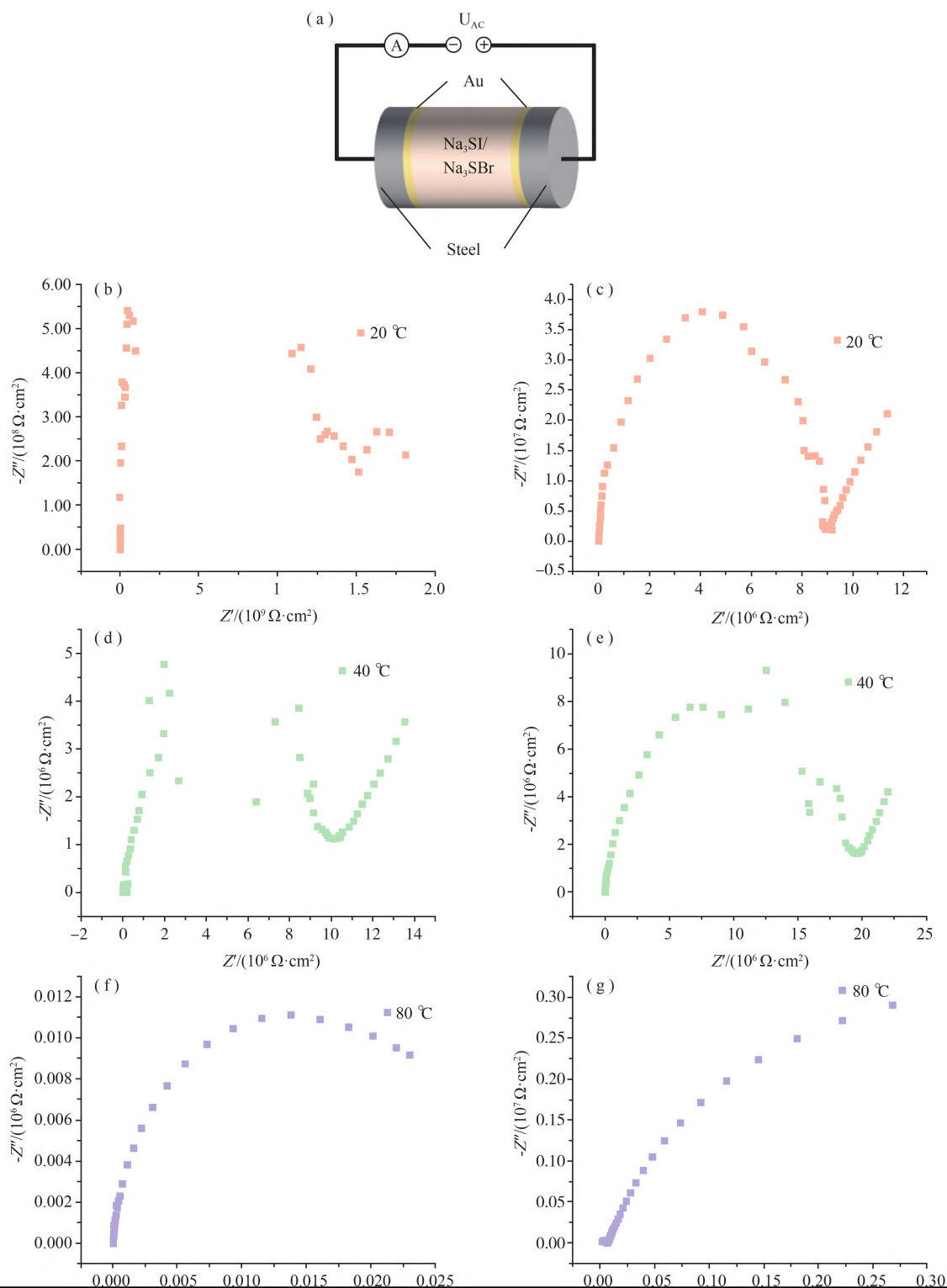


图 5 (a)EIS 测试装置示意图; Na_3SBr 固态电解质片在(b)20 °C、(c)40 °C和(d)80 °C下的 EIS-Nyquist 图;
 Na_3SI 固态电解质片在(e)20 °C、(f)40 °C和(g)80 °C下的 EIS-Nyquist 图

4 结论

在无水无氧条件下通过球磨-压片的固相合成方法可以成功合成 Na_3SBr 和 Na_3SI 固态电解质。合成的 Na_3SBr 固态电解质片致密性较好,没有出现明显的空隙。另外,Na、S、Br 元素的分布区域一致且非常均匀。这种致密的形貌和均匀的元素分布可以减少晶界电阻,有利于 Na^+ 的传输。温度的增加能够提升 Na_3SBr 和 Na_3SI 固态电解质的钠离子电导率,相同温度下, Na_3SBr 固态电解质的钠离子电导率高于 Na_3SI 固态电解质的钠离子电导率,且 Na_3SBr 具有较好的热稳定性。研究结果可以为固态电解质的合成及应用提供思路。

参 考 文 献

- [1] 奚丹阳. 中国新能源汽车产业国际竞争力研究[D]. 北京: 商务部国际贸易经济合作研究院, 2021.
- [2] XIE F X, ZHANG L, YE C, et al. The application of hollow structured anodes for sodium-ion batteries: from simple to complex systems[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(38): 1800492.
- [3] PRAMUDITA J C, PONTIROLI D, MAGNANI G, et al. Graphene and selected derivatives as negative electrodes in sodium-and lithium-ion batteries[J]. *Chemelectrochem*, 2015, 2(4): 600-610.
- [4] DONG S Y, LV N, WU Y L, et al. Titanates for sodium-ion storage[J]. *Nano Today*, 2022, 42: 101349.
- [5] MA H, ZHANG H R, XUE M Q. Research progress and practical challenges of aqueous sodium-ion batteries[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2021, 79(4): 388-405.
- [6] ZHAO Q L, WHITTAKER A K, ZHAO X S. Polymer electrode materials for sodium-ion batteries[J]. *Materials*, 2018, 11(12): 2567.
- [7] MAHARAJAN S, KWON N H, FROMM K M. Sn/C composite anode materials for high energy lithium/sodium ion batteries[J]. *Acta Crystallographica A-Foundation and Advances*, 2016, 72: S286-S286.
- [8] 巩颖颖, 吴延鸿, 尹昊天, 等. 负离子 PF_6^- 对还原解离反应的影响作用机理[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2022, 35(6): 51-57.
- [9] CHEN R J, QU W J, GUO X, et al. The pursuit of solid-state electrolytes for lithium batteries: from comprehensive insight to emerging horizons[J]. *Materials Horizons*, 2016, 3(6): 487-516.
- [10] KIM J, OH J, KIM J Y, et al. Recent progress and perspectives of solid electrolytes for lithium rechargeable batteries[J]. *Journal of the Korean Electrochemical Society*, 2019, 22(3): 87-103.
- [11] LIU L Y, CHEN K, ZHANG L G, et al. Prospects of sulfide-based solid-state electrolytes modified by organic thin films[J]. *International Journal of Energy Research*, 2023, 2023: 2601098.
- [12] XIAO Z L, LONG T Y, SONG L B, et al. Research progress of polymer-inorganic filler solid composite electrolyte for lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2022, 28(1): 15-26.
- [13] ZHANG Z, WANG X, LI X, et al. Review on composite solid electrolytes for solid-state lithium-ion batteries[J]. *Materials Today Sustainability*, 2023, 21: 100316.
- [14] PENG L F, ZENG Z Q, SUN Y L, et al. Facile synthesis and electrochemical properties of Na-rich anti-perovskite solid electrolytes[J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69(22): 228201.
- [15] FAN S S, LEI M, WU H, et al. A Na-rich fluorinated sulfate anti-perovskite with dual doping as solid electrolyte for Na metal solid state batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 31: 87-94.
- [16] YU P C, YE Y, ZHU J L, et al. Optimized interfaces in anti-perovskite electrolyte-based solid-state lithium metal batteries for enhanced performance[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2021, 9: 786956.
- [17] ZHANG Y, ZHAO Y, CHEN C. Ab initio study of the stabilities of and mechanism of superionic transport in lithium-rich antiperovskites[J]. *Physical Review*, 2013, B87: 134303.
- [18] LU Z, CHEN C, BAIYEE Z M, et al. Defect chemistry and lithium transport in Li_3OCl anti-perovskite superionic conductors[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17: 32547-32555.
- [19] Yin L, Murphy M, Kim K, et al. Synthesis of antiperovskite solid electrolytes: Comparing Li_3SI , Na_3SI , and Ag_3SI [J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59: 11244-11247.

(责任编辑: 蒲锡鹏)