

# Na- $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固体电解质的制备与表征

李雪燕, 江跃, 朱小红\*

四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2022年12月13日; 录用日期: 2023年1月24日; 发布日期: 2023年1月31日

## 摘要

氧化物型钠离子固态电解质Na- $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>具有较高的高温离子电导率, 并且已经实现了高温环境下的商业化应用。然而, Na- $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的合成通常需要在较高的温度环境下进行, 但是高温会造成Na元素的大量挥发损失, 使得样品的实际离子电导率降低。因此, 如何适量控制Na元素的添加量来弥补烧结过程中的损失是一个重要的课题。在本文中, 我们采用固相反应法, 通过控制Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的过量含量(0 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%, 20 wt%)合成了固态电解质Na<sub>2</sub>Li<sub>0.3</sub>Al<sub>10.66</sub>O<sub>17.14</sub>。实验发现, 与Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>未过量的样品相比, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>过量15 wt%的样品具有较高的离子电导率( $6.93 \times 10^{-4}$  S/cm), 比未过量的样品提高了6倍, 相对密度为(97.91%)。

## 关键词

固体电解质, Na- $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 离子电导率

# Preparation and Characterization of Na- $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solid Electrolytes

Xueyan Li, Yue Jiang, Xiaohong Zhu\*

College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu Sichuan

Received: Dec. 13<sup>th</sup>, 2022; accepted: Jan. 24<sup>th</sup>, 2023; published: Jan. 31<sup>st</sup>, 2023

## Abstract

Oxide-based Na- $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid electrolytes possess relatively high ionic conductivities at high temperatures, thereby realizing good commercial applications under high temperature environment. However, in most cases, high-temperature are required for the synthesis of Na- $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the high-temperature synthesis of Na- $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> may lead to the deficiency of Na and then cause the reduction of ionic conductivity. Therefore, how to control the amount of Na element to make up for

\*通讯作者。

the loss in sintering process is an important topic. In this study, the solid-state reaction method is used to synthesize  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14}$  solid electrolytes with a series of overdosed Na (0 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%, and 20 wt%). Their microstructure and electrical properties are comparatively investigated. The results indicate that 15 wt% overdosed Na sample shows the largest relative density (97.91%) and the highest ionic conductivity,  $6.93 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ , which is 6 times higher than that for the non-overdosed sample.

## Keywords

Solid Electrolyte,  $\text{Na}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Ionic Conductivity

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

## 1. 引言

由于能源需求的日益紧张和化石燃料价格的逐步上涨以及其对环境的影响, 储能技术显得至关重要。然而, 因为能源(太阳能、风能和潮汐)具有间歇性, 因此对储能系统能量输入的负载均衡性与能源使用波动性(高峰和非高峰时间)提出了较高的要求[1]。近些年来, 钠离子电池受到了越来越多的关注。全球范围内的锂资源储量存在一定限制, 而钠离子电池提供了一种低成本、环保的替代方案[2]。作为与锂同一主族的金属元素, 钠的化学性质与锂较为接近, 而且钠在地壳中的储量较锂丰富, 价格也比较低廉; 此外, 与液态电解质钠离子电池相比, 固态钠离子电池更为安全可靠, 电池重量变轻, 能量密度更高, 不会发生泄露、短路及易燃等安全问题。

$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  自 20 世纪 60 年代发现被以来, 因其优异的钠离子导电性能, 被广泛用作高温钠-氯化镍和钠-硫电池的电解质, 成为最早实现商业化应用的钠离子电池[3]。 $\text{Na}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  (SBA) 优越的离子导电性与层状结构内垂直于  $c$  轴的平面内钠离子的高二维迁移率有关[4]。 $\text{Na}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  电解质具有较高的离子电导率, 室温和  $300^\circ\text{C}$  时的离子电导率分别为  $0.001 \text{ S/cm}$  和  $0.2 \text{ S/cm}$ , 符合理想的钠离子固态电解质的标准: 即具有较高的离子电导率(室温下  $\sigma \geq 10^{-4} \text{ S/cm}$ ), 可忽略的电子导电率, 和电极之间有良好的相容性, 显著的 Na 枝晶抑制能力, 较宽的电化学稳定性窗口。

就目前而言, 改善烧结工艺和进行离子掺杂是提高 SBA 钠离子电导率的主要手段。就制备工艺这一方面而言, 冷烧结[5]、液相辅助烧结[6]和高比表面积火焰法[7]等方法可以有效降低 SBA 的烧结温度, 从而减少能源损耗。 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  的晶体结构与母相  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  相似, 但是  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  单位晶胞体积更大, 可以容纳大量的钠离子, 也更有利于离子的迁移。因此, 离子掺杂被用来稳定  $\beta''$  相结构, 在一定程度上改善离子电导率, 例如  $\text{Li}^+$  [6]、 $\text{Ti}^{4+}$  [8]、 $\text{Zn}^{2+}$  [9]、 $\text{Ni}^{2+}$  [10]、 $\text{Mg}^{2+}$  [11]、 $\text{Nb}^{5+}$  [12]、 $\text{Co}^{2+}$  [13] 等。在众多的掺杂离子中,  $\text{Li}^+$  可以替换尖晶石块中八面体位置的  $\text{Al}^{3+}$ , 从而提高  $\text{Na}^+$  的浓度。除此之外,  $\text{Li}^+$  还可以稳定  $\beta''$  相结构, 促进液相形成, 有助于烧结过程的顺利进行[6]。

$\text{Na}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  通常通过煅烧  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末的混合物来生产[14], 但是在煅烧过程中,  $\text{Na}_2\text{O}$  的挥发会损失一定的 Na 源, 导致形成导电性较差的  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  [15], 使得实际离子电导率比理论离子电导率低得多。因此需要过量添加钠离子来弥补烧结时的损失, 但是并不意味着钠离子可以无限过量增加, 因为钠离子超过一定的阈值反而会降低离子电导率。因此在一定区间内对钠离子的浓度进行寻优, 对提高其离子电导率具有指导意义。

在本实验中, 通过固相法探究了初始 Na 源的添加量对 Li-SBA 的离子电导率的影响。制备了一系列

Na 过量的 Na- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品, 研究发现当 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 过量 15 wt% 时, 相较于未过量样品, 1600℃ 烧结样品的离子电导率提高了 6 倍。

## 2. 实验

### 2.1. 试剂来源与规格

试剂来源与规格如表 1 所示。

**Table 1.** Source and specification of reagent used in the experiment

**表 1.** 实验所用试剂来源及规格

药品名称	化学式	规格	生产商
无水碳酸钠	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99.8%	国药集团
氧化铝	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.99%	麦克林生化科技有限公司
碳酸锂	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	98%	国药集团

### 2.2. 实验仪器

实验制备及表征中主要使用的仪器如表 2 所示。

**Table 2.** The main instruments used in experiments

**表 2.** 实验中的主要仪器

仪器名称	型号	生产厂商
电子天平	FA1104N	上海精密科学仪器有限公司
行星式球磨机	QM-3SP2	南京大学仪器厂
鼓风干燥箱	DHG-9075A	上海雷韵实验仪器制造有限公司
厢式马弗炉	KBF1400	南京大学仪器厂
粉末压片机	T69YP-24B	天津科器高新技术公司
扫描电子显微镜	JSM-5900LV	日本电子有限公司
小型离子溅射仪	KYKY SBC-12	北京中科科仪股份有限公司
精密阻抗分析仪	4294A	美国 Agilent 公司
电化学工作站	CHI760E	上海辰华仪器有限公司
X 射线衍射仪	DX-2700X	丹东方圆仪器厂

### 2.3. 实验制备过程

使用固相法制备 Na- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固态电解质, 其化学式为 Na<sub>2</sub>Li<sub>0.3</sub>Al<sub>10.66</sub>O<sub>17.14</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 分别过量 0 wt%、5 wt%、10 wt%、15 wt%、20 wt%。实验步骤如下:

#### 1) 配料

按照 Na<sub>2</sub>Li<sub>0.3</sub>Al<sub>10.66</sub>O<sub>17.14</sub> 化学计量比计算出药品的实际用量, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 分别过量称取 0 wt%、5 wt%、10 wt%、15 wt%、20 wt%, 用电子天平依次准确称量 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的质量。

#### 2) 球磨

将称量好的原料依次装入内置氧化锆小球的球磨罐内，加入球磨媒介无水乙醇至球磨罐容积的 2/3 处，球磨罐在行星球磨机上运转 12 h，以使原料充分混合、均匀分散。

### 3) 出料

待球磨时间结束之后，将球磨罐内的浆料倒入干净的容器内，并用无水乙醇反复润洗球磨罐，之后使用烘箱将液体浆料烘干。

### 4) 预烧结

将烘干后的样品研磨成粉末，装入氧化铝坩埚之中，放入马弗炉内进行预烧结。本文的预烧结温度为 1250℃，速率为 5℃/min，时间为 2 h，之后样品随炉冷却至室温。在此过程中，样品中的杂质和水分在高温下得到充分挥发，并在高温下反应形成目标产物前驱体。

### 5) 二次球磨

将预烧结后的粉体转移至球磨罐内，加入无水乙醇进行二次球磨，球磨时间为 12 h。

### 6) 压片成型

将烘干后的粉体置于研钵中研磨成细粉，然后称取 0.3 g 的粉末，放入压片模具中，在压片机 2 MPa 的压力之下使之压制直径为 10 mm，厚度约为 1.0 mm 的圆形坯体。

### 7) 烧结

将压制好的圆形坯体放在氧化铝坩埚中，注意坯体与坩埚之间需垫上预烧好的粉体，之后在马弗炉中进行烧结。五组样品的烧结温度均为 1600℃，升温速度为 2℃/min，保温时间为 30 min。

### 8) 镀电极

使用离子溅射仪对烧结好的样品进行离子溅射，即在样品表面镀金，以便于后续的电化学性能测试。离子溅射仪的电流保持在 4~6 mA，时间为 30 s，正反表面分别溅射 20 次。

### 9) 样品表征

对样品进行电化学性能测试，以便计算离子电导率和电子电导率以及活化能。通过 X 射线衍射对样品进行物相结构分析，以获知样品的物相结构。使用扫描电子显微镜观察样品的微观形貌，分析样品断面的形貌以及结构。采用阿基米德方法测试陶瓷电解质样品的相对密度。

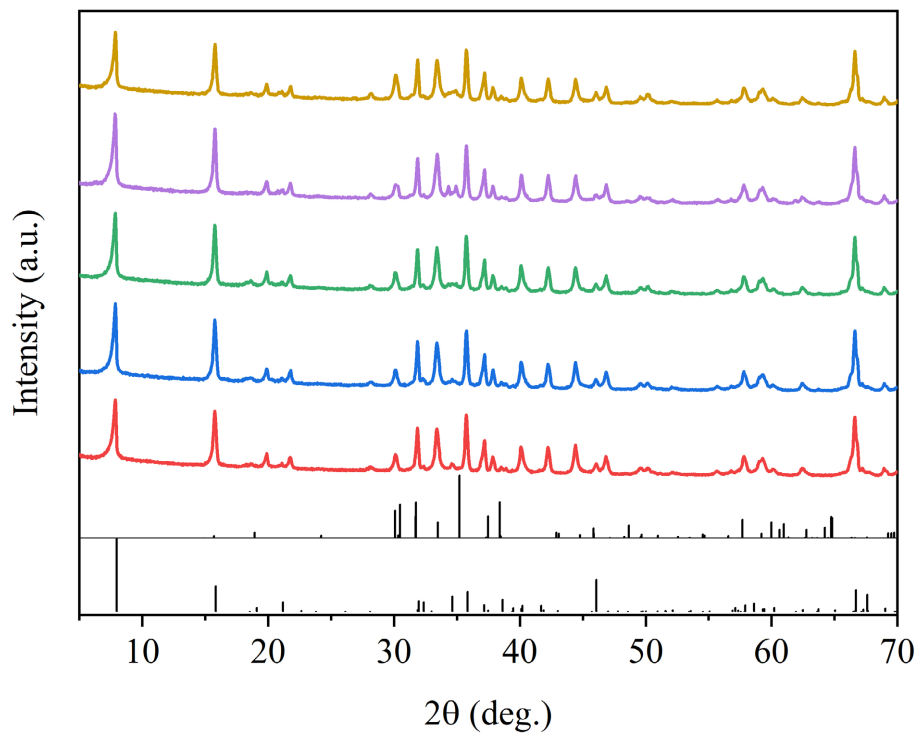
## 3. 结果分析与讨论

使用 X 射线衍射对五组预烧样品进行了物相分析，图 1 为过量了不同  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  含量的样品在 1250℃ 预烧粉体的 XRD 图。从图中可以看出，五组 1250℃ 下的预烧粉体都形成了结晶度较好的前驱体，各个主定性分析结果与标准图谱的吻合程度较好。预烧粉体主要由高导电性的  $\beta''$  相(SBA, 菱方, R3m)和少量低导电性的  $\beta$  相(SBA, 六方, P63/mmc)组成。在 29.0°有一个次要的、未确定的杂质，在 44.5°检测到一个贫钠的  $\beta$  相。这与各反应物和生成物(包括  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3/\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ )的吉布斯自由能的计算结果一致：当煅烧温度达到 1150℃时， $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  开始反应，主要产物为含有少量  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3/\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  的混合物；煅烧温度达到 1250℃， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  特征峰完全消失， $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  的相对含量也达到最高[16]。

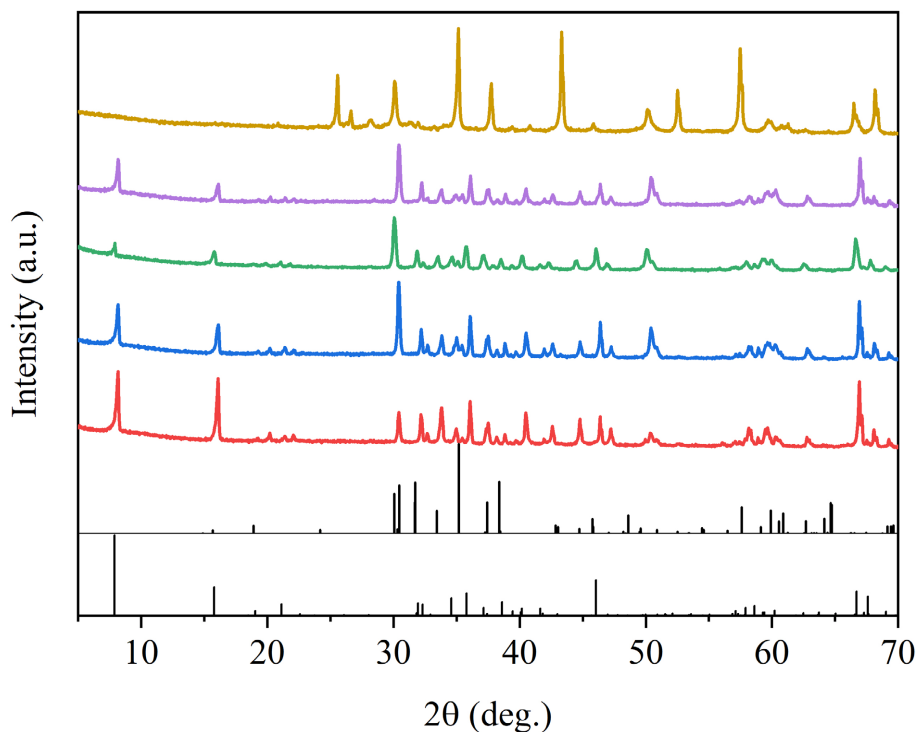
图 2 显示了 1600℃ 烧结后的  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14-x}$  wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $x = 0\%, 5\%, 10\%, 15\%, 20\%$ ) 固态电解质的 XRD 衍射图谱。从图中我们可以看到当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的过量范围在 0% 至 15% 内时，随着  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  含量的增加， $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  的最强峰从 6° 转变为 31°，说明 Na 过量有促进烧结改变晶面取向的作用；但是当过量含量达到 20% 的时候，物相中出现了  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相，主相不再为高电导的  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  相。

图 3 和图 4 为 1250℃ 预烧并经过二次球磨后的  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14-x}$  wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  粉体的 SEM 图。从图中可以发现，当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  过量含量在 0%~20% 的范围内时，各组样品的预烧粉体颗粒尺寸都比较小，基

本保持在微米水平，经过进一步放大之后，可以观察到粉体存在一定程度的团聚现象。



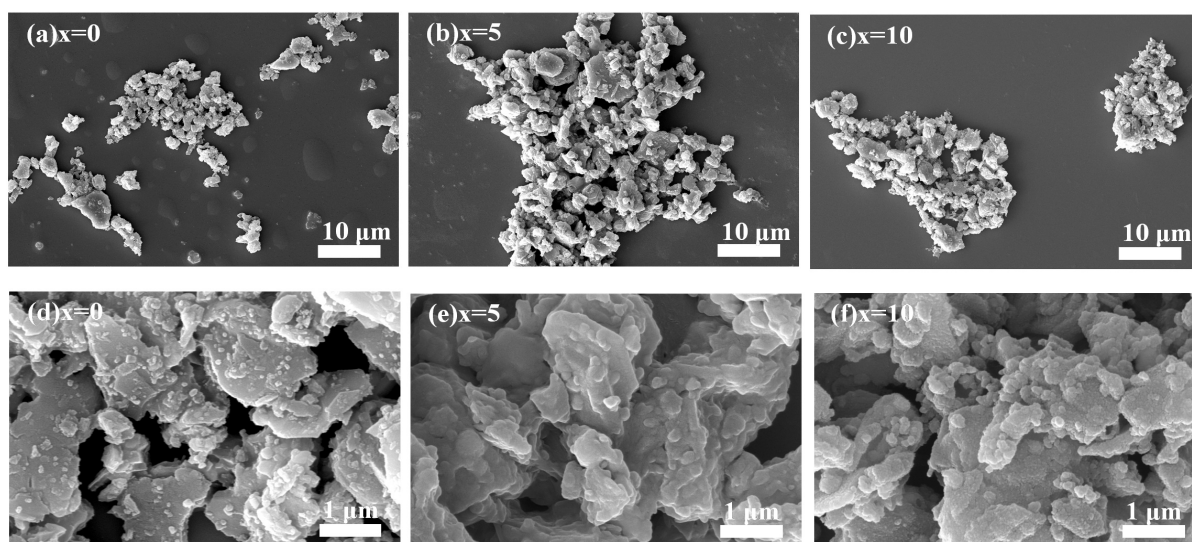
**Figure 1.** XRD patterns of Na<sub>2</sub>Li<sub>0.3</sub>Al<sub>10.66</sub>O<sub>17.14-x</sub> wt% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> powders sintered at 1250°C  
**图 1.** 1250°C 预烧的 Na<sub>2</sub>Li<sub>0.3</sub>Al<sub>10.66</sub>O<sub>17.14-x</sub> wt% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 粉体的 XRD 衍射图谱



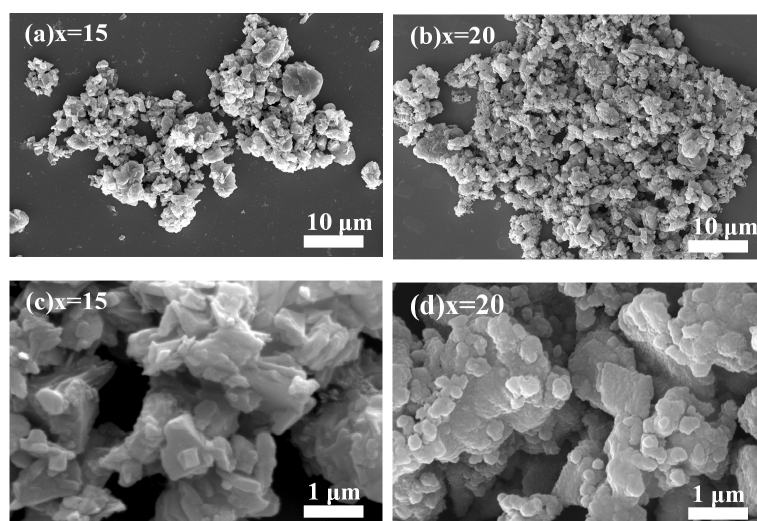
**Figure 2.** XRD patterns of Na<sub>2</sub>Li<sub>0.3</sub>Al<sub>10.66</sub>O<sub>17.14-x</sub> wt% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solid electrolytes sintered at 1600°C  
**图 2.** 1600°C 烧结的 Na<sub>2</sub>Li<sub>0.3</sub>Al<sub>10.66</sub>O<sub>17.14-x</sub> wt% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 固态电解质的 XRD 衍射图谱

为了进一步探究  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的含量对于  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14}$  固态电解质形貌的影响, 我们对  $1600^\circ\text{C}$  烧结的固态电解质进行 SEM 的断面表征, 结果如图 5 和图 6 所示。从图中可以观察到各组均为存在少量气孔的致密陶瓷体。经过对比可以看出,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  未过量样品的孔洞比其余四组更为明显, 陶瓷片的致密性严重欠缺; 当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  过量之后, 样品的孔洞明显减少, 致密度有一定的提高, 说明过量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  能够促进晶粒生长, 改善烧结过程。当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  过量 15% 时, 样品烧结致密, 密度达到最大, 为 97.91%; 但当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  继续过量到 20% 时, 晶粒大小不均, 密度下降。相对密度呈现出先上升后下降的趋势, 这与表 3 的致密度结果一致。

图 7 是  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14}$ -15 wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  固态电解质在  $1600^\circ\text{C}$  烧结得到样品的断面形貌图及其元素分布情况, 表明 Na、Al、O 三种元素均匀分布在电解质内部, 无团聚、富集现象产生。

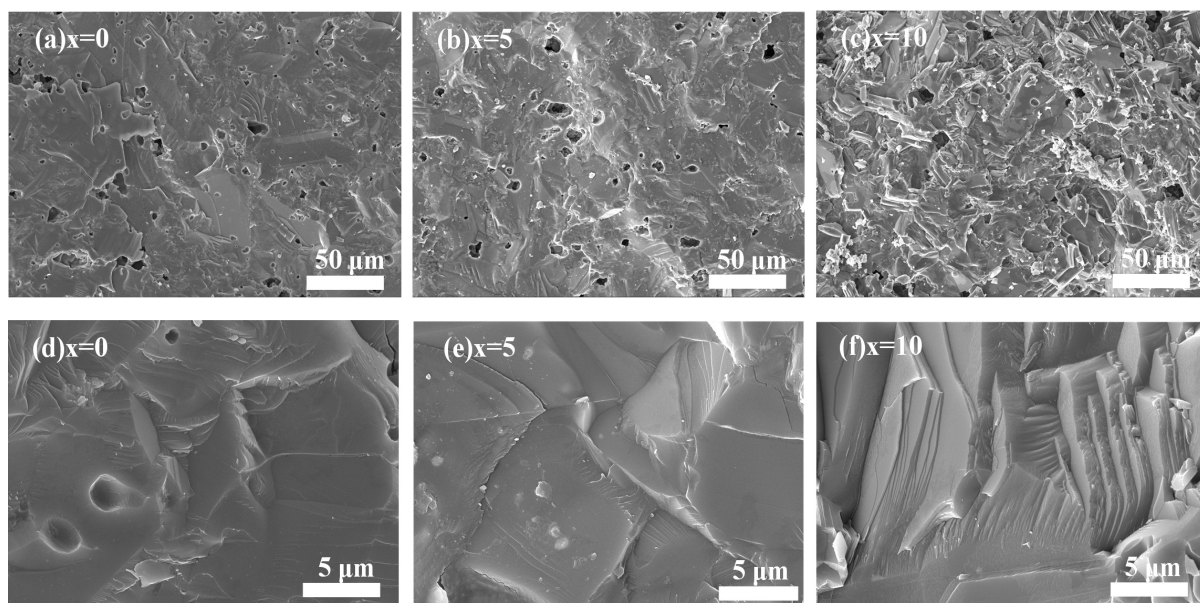


**Figure 3.** SEM images of  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14-x}$  wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $x = 0, 5, 10$ ) powders sintered at  $1250^\circ\text{C}$   
**图 3.**  $1250^\circ\text{C}$  下预烧的  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14-x}$  wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $x = 0, 5, 10$ ) 粉末的 SEM 图

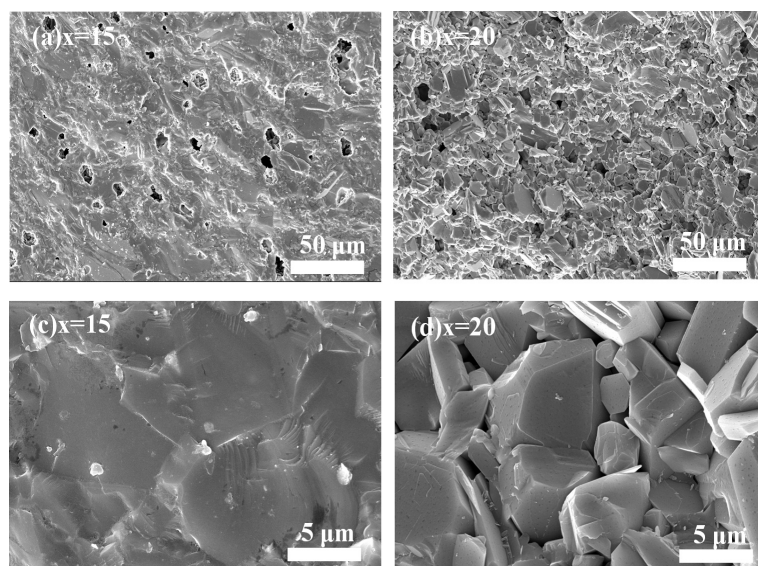


**Figure 4.** SEM images of  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14-x}$  wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $x = 15, 20$ ) powders sintered at  $1250^\circ\text{C}$

**图 4.**  $1250^\circ\text{C}$  下预烧的  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14-x}$  wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $x = 15, 20$ ) 粉末的 SEM 图

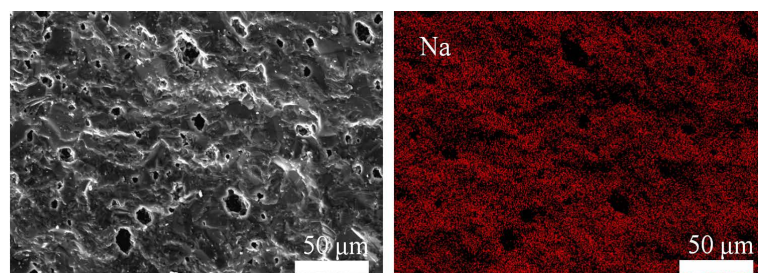


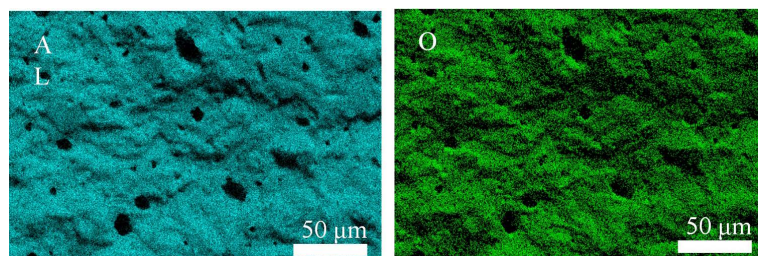
**Figure 5.** Cross-sectional SEM images of  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14-x}$  wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $x = 0, 5, 10$ ) sintered at  $1600^\circ\text{C}$   
**图 5.**  $1600^\circ\text{C}$  下烧结的  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14-x}$  wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $x = 0, 5, 10$ ) 的断面 SEM 图



**Figure 6.** Cross-sectional SEM images of  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14-x}$  wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $x = 15, 20$ ) sintered at  $1600^\circ\text{C}$

**图 6.**  $1600^\circ\text{C}$  下烧结的  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14-x}$  wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $x = 15, 20$ ) 的断面 SEM 图





**Figure 7.** Cross-sectional SEM micrograph (gray image) and the EDS mapping results (color images) for  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14-15}$  wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solid electrolyte sintered at  $1600^\circ\text{C}$

**图 7.**  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14-15}$  wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  固态电解质在  $1600^\circ\text{C}$  烧结样品的断面形貌图(灰图)及其元素分布图(彩图)

为进一步探究  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的添加量对固态电解质  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14-x}$  wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  离子电导率的影响,需对烧结好的样品进行离子溅射,在其表面镀上一定含量的金,随后进行电化学性能测试。

图 8 为  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14-x}$  wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $x = 0, 5, 10, 15, 20$ ) 固态电解质在  $1600^\circ\text{C}$  烧结得到样品的阻抗图谱以及室温离子电导率和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  过量含量关系图。从其图(a)图、(b)图和(c)图中可以看到当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  过量 20 wt% 时,样品的阻抗达到最大值  $4.9 \times 10^6 \Omega$ ,其余四个组分的阻抗都小于  $3000 \Omega$ ,并且当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  过量 15 wt% 时样品的阻抗达到最低值  $381.6 \Omega$ ,对比于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  未过量组样品的阻抗  $2614.5 \Omega$  有明显的降低。可以充分说明过量添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  有降低阻抗的作用,且在 15% 左右存在性能最优值,但是当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  过量 20 wt% 时,由于主要物相不再是  $\text{Na}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,则会导致阻抗的显著增大。因此在(d)图中,样品的离子电导率呈现先增大后减小的变化趋势,并且当  $x = 15$  时,离子电导率达到最大值;而当  $x = 20$  时,离子电导率最小。表 3 是各个样品的室温离子电导率和相对密度。当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  过量 15 wt% 时,样品得到最大的室温离子电导率  $6.93 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  和最大的相对密度 97.91%。

**Table 3.** Total resistance, total conductivity and relative density of  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14-x}$  wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solid electrolyte sintered at  $1600^\circ\text{C}$

**表 3.**  $1600^\circ\text{C}$  制备的  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14-x}$  wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  固态电解质的总阻抗、离子电导率和相对密度

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 过量含量(wt%)	总阻抗( $\Omega$ )	离子电导率(S/cm)	相对密度(%)
0	2614.5	$9.79 \times 10^{-5}$	93.14
5	2081.5	$1.21 \times 10^{-4}$	96.80
10	758.5	$3.33 \times 10^{-4}$	97.12
15	381.6	$6.93 \times 10^{-4}$	97.91
20	$4.9 \times 10^6$	$5.86 \times 10^{-8}$	96.18

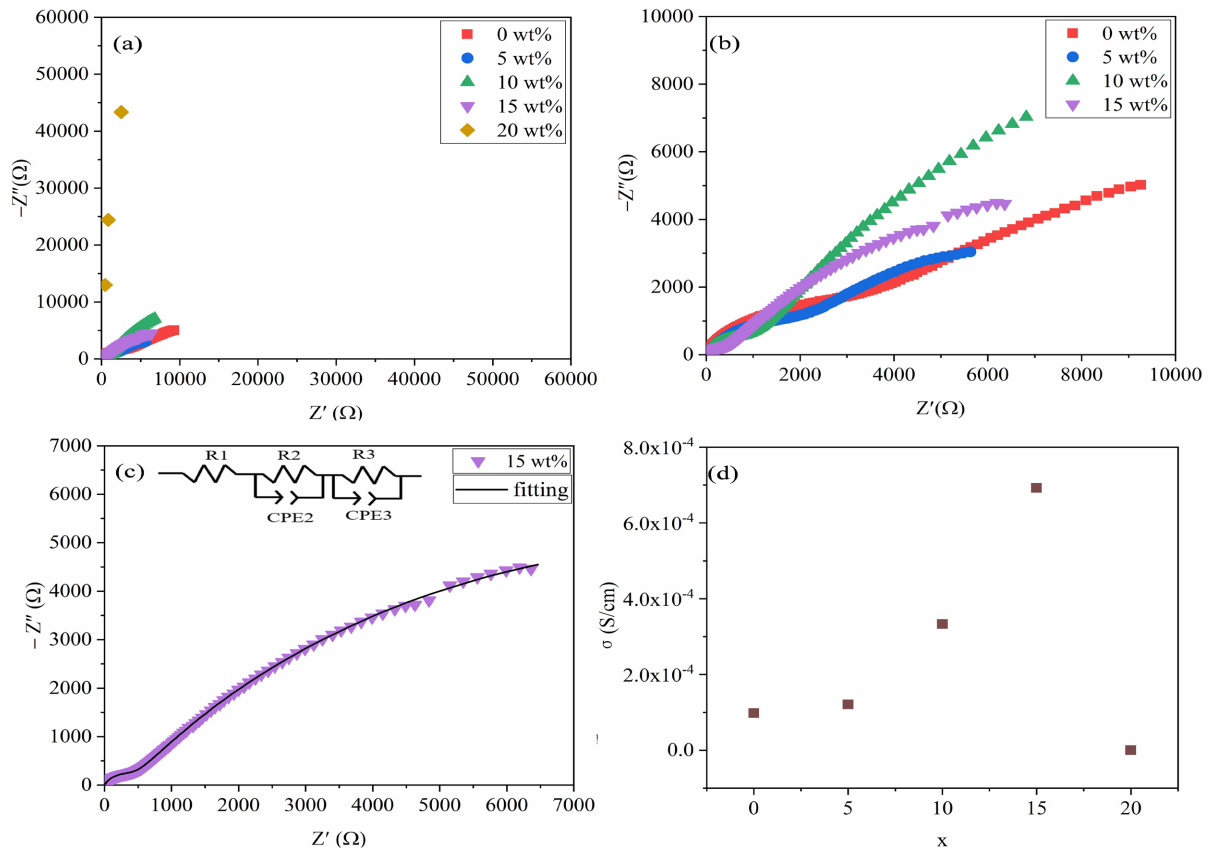
**Table 4.** Electronic conductivity of  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14-x}$  wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solid electrolyte sintered at  $1600^\circ\text{C}$

**表 4.**  $1600^\circ\text{C}$  制备的  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14-x}$  wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  固态电解质的电子电导率

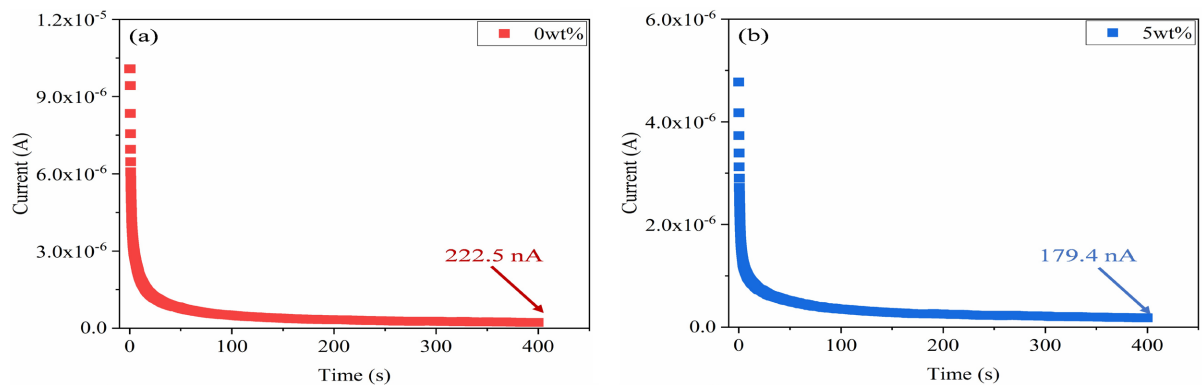
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 过量含量(wt%)	极化电压(V)	极化剩余电流(nA)	电子电导率(S/cm)
0	0.5	222.5	$1.15 \times 10^{-8}$
5	0.5	179.4	$9.05 \times 10^{-9}$
10	0.5	130.1	$6.57 \times 10^{-9}$
15	0.5	19.1	$9.62 \times 10^{-10}$
20	0.5	67.3	$3.82 \times 10^{-9}$

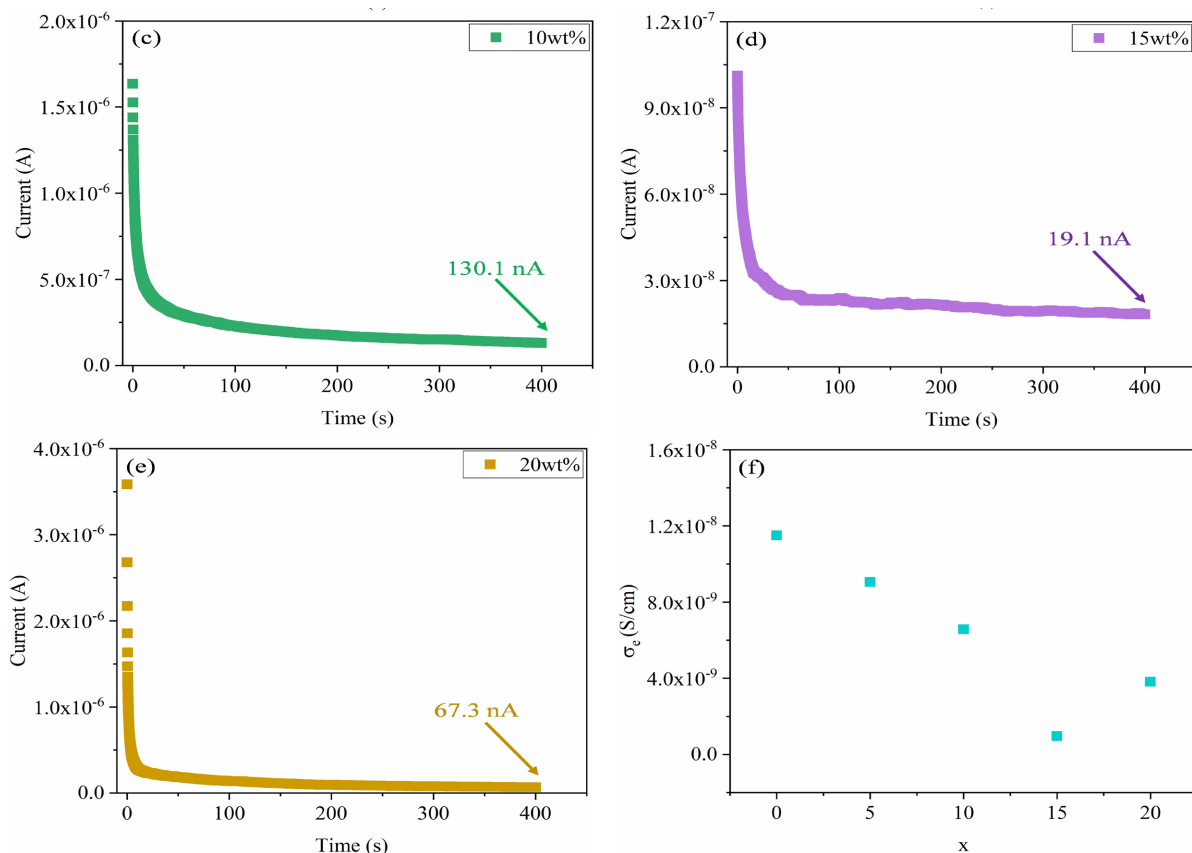


图9是  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14-x}$  wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  固态电解质的电流 - 时间关系图。当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  过量含量低于15%时, 样品的电流密度呈现下降的趋势, 但是当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  过量含量高于15%时, 样品的电流密度逐渐上升。根据得到的极化剩余电流与极化电压等信息可以计算出  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14-x}$  wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  固态电解质的电子电导率, 具体数据见表4。从表中的数据可以看出当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  过量含量低于15%时, 样品的电子电导率随着  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  含量的增加而减小, 说明  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的增加会使样品的电子电导率减小, 但是当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  过量含量高于15%时, 样品的电子电导率开始增大。当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  过量15 wt%时, 样品获得最低的电子电导率, 仅为  $9.62 \times 10^{-10}$  S/cm。



**Figure 8.** Impedance spectra for (a and b)  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14-x}$  wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sintered at  $1600^\circ\text{C}$ ; Impedance spectra for (c)  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14-15}$  wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and (d) the relationship between room temperature conductivity and excess content of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$





**Figure 9.** Current vs time diagram for (a)~(e)  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14-x}$  wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solid electrolytes sintered at  $1600^\circ\text{C}$ ; (f) electronic conductivity as a function of excess  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  content

**图 9.** (a)~(e)图  $1600^\circ\text{C}$  烧结的  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14-x}$  wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  固态电解质的电流 - 时间关系图; (f)图是样品的电子电导率和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  过量含量关系图

#### 4. 结论

本文采用传统固相法制备了  $\text{Li}^+$  掺杂的  $\text{Na}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  固体电解质。 $\text{Li}^+$  的引入可以很好地稳定  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  相, 获得具有良好电化学性能的  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14}$  固体电解质。但由于固相法的烧结温度较高,  $\text{Na}$  元素会大量挥发, 导致离子电导率不够理想。为了进一步提高  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14}$  的电化学性能, 本文探究了  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  过量含量对  $\text{Na}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  的物相结构、微观形貌和电化学性能的影响。结果表明:  $\text{Na}$  过量有改变  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  物相结构的作用, 但当  $\text{Na}$  过量含量达到 20 wt% 时, 主物相不再为  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。我们通过控制  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  含量从而显著提高了  $\text{Na}_2\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17.14}$  固体电解质的离子电导率。研究发现, 当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  过量 15 wt% 时, 样品在  $1600^\circ\text{C}$  烧结时获得最高的室温离子电导率, 达到  $6.93 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。

#### 基金项目

感谢四川省科技项目(2020YFH0047)资助。

#### 参考文献

- [1] Hueso, K.B., Armand, M. and Rojo, T. (2013) High Temperature Sodium Batteries: Status, Challenges and Future Trends. *Energy & Environmental Science*, **6**, 734-749. <https://doi.org/10.1039/c3ee24086j>
- [2] Benato, R., Cosciani, N., Grugnola, C., Sessa, S.D., Lodi, G., Parmeggiani, C. and Todeschini, M. (2015) Sodium Nickel Chloride Battery Technology for Large-Scale Stationary Storage in the High Voltage Network. *Journal of*

- Power Sources*, **293**, 127-136. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.037>
- [3] De Vries, R.C. and Roth, W.L. (1969) Critical Evaluation of the Literature Data on Beta Alumina and Related Phases: I, Phase Equilibria and Characterization of Beta Alumina Phases. *Journal of the American Ceramic Society*, **52**, 364-369. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1969.tb11956.x>
- [4] Powers, R.W. and Mitoff, S.P. (1975) An Analysis of the Impedance of Polycrystalline Beta-Alumina. *Journal of the Electrochemical Society*, **122**, 226-231. <https://doi.org/10.1149/1.2134183>
- [5] Grady, Z., Ndayishimiye, A. and Randal, C. (2021) A Dramatic Reduction in the Sintering Temperature of the Refractory Sodium  $\beta''$ -Alumina Solid Electrolyte via Cold Sintering. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 22002-22014. <https://doi.org/10.1039/D1TA05933E>
- [6] Bay, M-C., Heinz, M.V.F., Figi, R., Schreiner, C., Basso, D., Zanon, N., Vogt, U.F. and Battaglia, C. (2019) Impact of Liquid Phase Formation on Microstructure and Conductivity of Li Stabilized Na- $\beta''$ -Alumina Ceramics. *ACS Applied Energy Materials*, **2**, 687-693. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01715>
- [7] Yi, E.Y., Temeche, E. and Laine, R.M. (2018) Superionically Conducting  $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films Processed Using Flame Synthesized Nanopowders. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 12411-12419. <https://doi.org/10.1039/C8TA02907E>
- [8] Dirksen, C.L., Skadell, K., Schulz, M. and Stelter, M. (2019) Effects of TiO<sub>2</sub> Doping on Li<sup>+</sup>-Stabilized Na- $\beta''$ -Alumina for Energy Storage Applications. *Separation and Purification Technology*, **213**, 88-92. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.12.028>
- [9] Zhang, T.F., Wang, Z.M., Feng, X.X. and Li, Y.M. (2021) Preparation and Characterization of ZnO-Doped and Li<sub>2</sub>O-Stabilized Na- $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solid Electrolyte via a Solid-State Reaction Method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **32**, 14149-14155. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05891-w>
- [10] Zhu, C.F., Hong, Y.F. and Huang, P. (2016) Synthesis and Characterization of NiO Doped Beta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solid Electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*, **688**, 746-751. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.264>
- [11] Zhang, G.X., Wen, Z.Y., Wu, X.W., Zhang, J.C., Ma, G.Q. and Jun, J. (2014) Sol-Gel Synthesis of Mg<sup>2+</sup> Stabilized Na- $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solid Electrolyte for Sodium Anode Battery. *Journal of Alloys and Compounds*, **613**, 80-86. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.073>
- [12] Xu, D., Jiang, H.Y., Li, L., Li, M., and Hai, O. (2016) The Mechanical and Electrical Properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Doped Na- $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solid Electrolyte. *The European Physical Journal Applied Physics*, **74**, Article ID: 10901. <https://doi.org/10.1051/epjap/2016150466>
- [13] Zhang, T.F., Wang, Z.M., Feng, X.X., Xie, Z.X. and Li, Y.M. (2020) Preparation and Characterization of CoO-Doped and Li<sub>2</sub>O-Stabilized Na- $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solid Electrolyte via a Solid-State Reaction Method. *Ceramics International*, **46**, 24668-24673. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.256>
- [14] Zhu, C., Xue, J. and Ji, G. (2015) Effect of Na<sub>2</sub>O Content on Properties of Beta Alumina Solid Electrolytes. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **31**, 487-492. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.12.038>
- [15] Palomares, V., Serras, P., Villaluenga, I., Hueso, K B., Carretero-González, J. and Teófilo, T. (2012) Na-Ion Batteries, Recent Advances and Present Challenges to Become Low Cost Energy Storage Systems. *Energy & Environmental Science*, **5**, 5884-5901. <https://doi.org/10.1039/c2ee02781j>
- [16] 何捍卫, 王晓, 潘登宇. 固相反应法制备  $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末的热力学研究[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2015, 20(3): 338-343. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1673-0224.2015.03.002>