

# 钠离子电池 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 陶瓷电解质的 喷雾干燥法制备及性能优化

李楹凯, 赵宁, 毕志杰, 郭向欣

(青岛大学 物理科学学院, 青岛 266071)

**摘要:** 目前钠离子电池采用的有机电解液存在易燃易爆等安全隐患, 迫切需要开发高性能的固体电解质材料。其中 NASICON 型  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  电解质具有宽电化学窗口、高机械强度、对空气稳定、高离子电导率等优点, 应用前景广阔。但已有研究的陶瓷生坯由于黏结剂包覆不均匀导致生坯内部气孔较多, 难以烧成高致密、高离子电导的陶瓷电解质。本研究采用喷雾干燥法, 在  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  颗粒表面均匀包覆黏结剂的同时对颗粒进行球形造粒, 实现颗粒接近正态分布的粒度级配, 从而有效提高了颗粒间接触、降低了陶瓷坯体的孔隙率。制备的  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  陶瓷电解质的致密度达到 97.5%, 室温离子电导率达到  $6.96 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 远高于常规方法的致密度(88.1%)和离子电导率( $4.94 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )。

**关键词:** 固体电解质; 喷雾干燥法; 致密度; 离子电导率;  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$

中图分类号: TM912 文献标志码: A

## $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ Ceramic Electrolytes for Na-ion Battery: Preparation Using Spray-drying Method and Its Property

LI Wenkai, ZHAO Ning, BI Zhijie, GUO Xiangxin

(College of Physical Sciences, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** Na-ion batteries, which currently use flammable and explosive organic electrolytes, now urgently need to develop high performance sodium ion solid electrolyte to realize more safe and practical application.  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  is one of the most promising solid sodium electrolytes for its wide electrochemical window, high mechanical strength, superior air stability and high ionic conductivity. But its inhomogeneous mixing of the ceramic particles with the binders causing much more pores in the green bodies makes it difficult to obtain high-density and high-conductivity ceramic electrolytes after sintering. Herein, the spray drying method was used to enable  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  particles uniformly coated with binders and granulated into spherical secondary ones. The as-prepared normal distributed particles can effectively contact each other and reduce porosity of ceramic green body. After sintering,  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  ceramic pellets *via* the spray drying show relative density of 97.5% and ionic conductivity of  $6.96 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  at

收稿日期: 2021-08-04; 收到修改稿日期: 2021-09-17; 网络出版日期: 2021-10-21

基金项目: 国家自然科学基金(51771222, 22005163, 52002197); “泰山学者”计划(ts201712035); 青岛创业创新领军人才计划(193210zhc)

National Natural Science Foundation of China (51771222, 22005163, 52002197); Taishan Scholars Program (ts201712035); Project of Qingdao Talents in Entrepreneurship and Innovation (193210zhc)

作者简介: 李楹凯(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1594070907@qq.com

LI Wenkai(1996-), male, Master candidate. E-mail: 1594070907@qq.com

通信作者: 赵宁, 助理教授. E-mail: n.zhao@qdu.edu.cn; 郭向欣, 教授. E-mail: xxguo@qdu.edu.cn

ZHAO Ning, assistant professor. E-mail: n.zhao@qdu.edu.cn; GUO Xiangxin, professor. E-mail: xxguo@qdu.edu.cn

room temperature. In contrast, the relative density and room-temperature ionic-conductivity of  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  ceramic pellets prepared without the spray-drying are only 88.1% and  $4.94 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , respectively.

**Key words:** solid electrolyte; spray-drying method; density; ionic conductivity;  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$

钠离子和锂离子同属于第一主族, 具有相似的化学性质和嵌入机制, 资源储量丰富, 因此钠离子电池可以与锂离子电池形成互补<sup>[1-3]</sup>。含有可燃、易挥发有机电解液的钠离子电池存在安全隐患和受限的能量密度。如果采用固态电解质替代液态电解质, 则有望解决安全问题<sup>[4-8]</sup>。无机固态电解质具有较宽的电化学窗口, 可以匹配高电压正极材料, 从而提高电池的能量密度<sup>[9]</sup>。然而, 固态电解质面临离子电导率低, 电极与电解质界面离子传输困难等挑战。在优化界面的同时, 首先需要寻找具有高离子电导率的固体电解质<sup>[10-12]</sup>。

目前, 研究较多的钠离子无机固体电解质主要包括  $\text{Na}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、NASICON 型和硫化物三类。其中, NASICON (Sodium Super Ion Conductors) 型快离子导体由于具有宽电化学窗口、高机械强度、对空气稳定、高离子电导率等优点, 在固态钠离子电池应用方面极具潜力<sup>[13-14]</sup>。它最初由 Goodenough 和 Hong 等<sup>[15-16]</sup>报道, 通式为  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ), 是由  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  和  $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$  形成的连续固溶体, 具有开放的三维  $\text{Na}^+$  传输通道。 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  具有两种结构: 菱形结构(R-3c)和单斜结构(C2/c,  $1.8 \leq x \leq 2.2$ ),  $x=2$  时,  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  具有最高的离子电导率。300 °C 时,  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  离子电导率可达到  $0.2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 与  $\text{Na}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  的离子电导率( $0.1 \sim 0.3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) 接近<sup>[15]</sup>。目前文献[17-18]报道的  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  室温离子电导率大约为  $\sim 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 提高离子电导率常用元素掺杂方法。由于 NASICON 型固体电解质具有开放的骨架结构, 可掺杂多种元素, 如取代  $\text{Zr}^{4+}$  的元素有  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Hf}^{4+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ta}^{5+}$  等<sup>[17-22]</sup>。取代  $\text{P}^{5+}$  的有  $\text{Ge}^{5+}$ 、 $\text{As}^{5+}$ <sup>[22]</sup>。除了元素掺杂, 提高  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  陶瓷片的致密度也是提高其离子电导率的常用方法。近来, Yang 等<sup>[18]</sup>采用元素掺杂结合氧气氛围下烧结合成了高致密  $\text{Na}_{3.2+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ )。当  $x=0.1$  时, 室温离子电导率达到最大值( $5.27 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )。  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  陶瓷电解质的制备方法有: 常规烧结(CS)、液相烧结(LPS)、放电等离子烧结(PS)、微波烧结(MWS)、冷烧结工艺(CSP)<sup>[18-21, 23-29]</sup>。其中, Huang 等<sup>[20]</sup>采用常规烧结法, 通过掺杂  $\text{Ga}^{3+}$ , 提高陶瓷致密度, 获得具有较高室

温离子电导率( $1.06 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )和较低电子电导率( $6.17 \times 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )的陶瓷电解质; ZHANG 等<sup>[21]</sup>采用常规烧结法, 通过引入阳离子  $\text{La}^{3+}$ , 在晶界处形成中间相  $\text{Na}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$ , 获得致密度高达 99.6% 的  $\text{Na}_{3.3}\text{Zr}_{1.7}\text{La}_{0.3}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  陶瓷片相应的室温离子电导率可达  $3.4 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; WANG 等<sup>[23]</sup>采用微波烧结(MWS), 在低烧结温度 850 °C 下仅保温 0.5 h 就获得高致密度 96% 的  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  陶瓷, 降低了烧结成本。采用不同方法制备的陶瓷电解质的相对密度( $\rho_{\text{relative}}$ )、离子电导率( $\sigma_{\text{I}}$ )以及激活能( $E_{\text{a}}$ )的数值如表 1 所列。

常规方法采用直接烧结制备的粉体与黏结剂混合制作陶瓷坯体粉料, 然后经过粉料成型和高温烧结得到陶瓷<sup>[30-32]</sup>。然而在研磨混合过程中由于黏结剂与陶瓷颗粒混合不均匀、颗粒间接触差, 导致坯体内部气孔较多, 难以制备出高致密、高离子电导率的陶瓷电解质。喷雾干燥是采用雾化器将浆料分散成雾滴, 并利用热空气干燥雾滴而获得粉体的一种快速干燥方法。喷雾干燥制备的粉体, 颗粒呈球状, 可以将黏结剂均匀包覆在颗粒表面<sup>[33]</sup>。KOU 等<sup>[34]</sup>采用喷雾干燥结合高温烧结合成具有高室温离子电导率的固体电解质  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Si}_x\text{P}_{5(3-0.8x)}\text{O}_{12}$  (LATSP)。当  $x=0.05$  时, 室温离子电导率最高可达  $1.053 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 压实密度为  $2.892 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 接近 LATSP 的理论密度  $2.94 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。由此可见, 喷雾干燥在提高陶瓷电解质的致密度和离子电导率方面具有一定的优越性。鉴于喷雾干燥的优势, 考虑到元素掺杂对陶瓷致密度、离子电导率的影响, 本研究选择  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  为研究对象(喷雾干燥法也适用于其他陶瓷电解质的制备)将喷雾造粒的方法引入到粉体材料的前期准备中, 以此制备高致密度、高离子电导率的  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  陶瓷电解质。

## 1 实验方法

### 1.1 材料制备

**$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  粉体的制备方法:** 按照化学计量比称量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (阿拉丁, 99.99%)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (阿拉丁, 99%)、 $\text{ZrO}_2$  (阿拉丁, 99.99%)、 $\text{SiO}_2$  (阿拉丁, 99.99%)。为补偿 Na 和 P 在烧结过程中的挥发, 原

料中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  过量 8%,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  过量 15%<sup>[25]</sup>。采用二氧化锆球作为球磨介质, 料/球重量比为 1:3, 以无水乙醇作为分散介质, 用行星式球磨机球磨 12 h。将球磨后的浆料在 80 °C 烘箱内烘干 12 h。烘干后的粉体经研磨、过 150 目(100  $\mu\text{m}$ )筛后, 转移至 400 °C 氧化铝坩埚中保温 2 h, 去除前驱体中的  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$ , 再升温到 1000~1150 °C 煅烧, 12 h 后退火得到的  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  粉体。

**$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  陶瓷片的制备方法:** 为了探究  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  颗粒粒径对陶瓷片致密度的影响, 设计两组对照实验。第一组采用常规方法, 在纯相  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  粉体中加入 2%(质量分数)的聚乙烯醇(阿拉丁,  $M_w \sim 205000$ )黏结剂, 加入无水乙醇, 球磨 12 h。烘干球磨后的粉体, 经过研磨、过筛得到颗粒表面被黏结剂包覆的粉料, 用不锈钢模具在 200 MPa 下单轴冷压将粉料制成  $\phi 12$  mm 的生坯, 记为 GB。为了减少 Na 和 P 在陶瓷片烧结过程中的挥发, 将坯体埋在母粉中 1250 °C 烧结 6 h 后退火, 升温速率为 4 °C/min, 得到的  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  陶瓷电解质记为 CS-NZSP。第二组采用喷雾干燥器(ADL311S, Yamato, Japan)对  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  粉体进行造粒。在  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  粉体中加入 2%(质量分数)的聚乙烯醇(阿拉丁,  $M_w \sim 205000$ )黏结剂和 2% 聚乙二醇(阿拉丁,  $M_n=1000$ )分散剂, 加入无水乙醇, 配成固含量为 15% 质量分

数的悬浊液, 球磨 12 h。将球磨后的悬浊液进行喷雾干燥, 入口温度为 130 °C, 送料流速为 5 mL/min, 经旋风分离器收集  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  粉料。压片、陶瓷烧结工艺与第一组相同, 得到的  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  生坯、陶瓷电解质分别记为 SD-GB、SD-CS-NZSP。陶瓷片表面抛光处理: 先使用 400 目(38  $\mu\text{m}$ )磨砂纸粗抛, 再使用 1200 目(2.1  $\mu\text{m}$ )磨砂纸细抛至陶瓷表面光滑。CS-NZSP 和 SD-CS-NZSP 陶瓷电解质片的直径分别为(11.3 $\pm$ 0.1)、(10.3 $\pm$ 0.1) mm, 厚度为(1.0 $\pm$ 0.1) mm。

## 1.2 材料的物理表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker, D8 Advance)对样品进行物相分析, 辐射源为  $\text{CuK}\alpha$ , 管压为 40 kV, 管流为 40 mA, 扫描速率为 2 ( $^\circ$ )/min, 扫描范围  $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi, S-4800)和透射电子显微镜(TEM, JEOL, JEM-2100F)对样品的形貌进行分析, 并用所配置的 EDX 附件进行元素分析。

## 1.3 陶瓷片电导率测定

采用电化学工作站(Ametek, Princeton, PARSTAT 3000A-DX)测试样品的电化学阻抗谱(EIS), 测试频率范围为 7 MHz~0.1 Hz, 施加电压为 10 mV, 对测试曲线进行拟合, 利用公式(1)计算陶瓷片的离子电导率。

表 1 不同烧结方法 NASICON 型固体电解质的关键参数

Table 1 Key parameters of NASICON-type materials for different sintering method

Sintering method	Composition	Sintering temperature/ $^\circ\text{C}$	Sintering aid	Time/h	$\rho_{\text{relative}}/\%$	$\sigma/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	$E_a/\text{eV}$	Ref.
CSP	$\text{Na}_{3.256}\text{Mg}_{0.128}\text{Zr}_{1.872}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	140	None	1	82.9	$0.41\times 10^{-4}$	—	[19]
FH-CSP	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	375	NaOH	3	93	$2.2\times 10^{-4}$	0.32	[24]
LPS	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	1150	NaF	24	—	$1.7\times 10^{-3}$	0.28	[25]
LPS	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	900	$\text{Na}_3\text{BO}_3$	10	93	$1.4\times 10^{-3}$	—	[26]
LPS	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	1175	$\text{Na}_3\text{SiO}_3$	10	93	$1.45\times 10^{-3}$	—	[27]
SPS	$\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	1100	$\text{KOH}_{\text{aq}}$	0.1	95	$9.3\times 10^{-4}$	—	[28]
SPS	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	1210	None	0.5	97.0	$1.7\times 10^{-3}$	0.28	[29]
MWS	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	850	None	0.5	96	$2.5\times 10^{-4}$	0.31	[23]
CS	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	1250	None	16	71.4	$1.7\times 10^{-4}$	0.36	[20]
CS	$\text{Na}_{3.1}\text{Zr}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	1250	None	16	86.5	$1.06\times 10^{-3}$	0.29	[20]
CS	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	1200	None	24	87.6	$6.7\times 10^{-4}$	0.353	[21]
CS	$\text{Na}_{3.3}\text{Zr}_{1.7}\text{La}_{0.3}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	1200	None	24	99.6	$3.4\times 10^{-3}$	0.291	[21]
CS	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	1250	None	—	84.02	$2.17\times 10^{-4}$	0.407	[18]
$\text{O}_2$ -CS	$\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{12}$	1250	None	—	99.46	$5.27\times 10^{-3}$	0.285	[18]
CS	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	1250	None	6	88.1	$4.94\times 10^{-4}$	0.34	This work
SD-CS	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	1250	None	6	97.5	$6.96\times 10^{-4}$	0.32	This work

CS: conventional sintering; SD: spray drying;  $\text{O}_2$ -CS: conventional sintering in pure oxygen; CSP: cold sintering process; FH-CSP: fused hydroxide cold sintering process; MWS: microwave sintering; LPS: liquid-phase sintering; SPS: spark plasma sintering

$$\sigma = L / (R \times S) \quad (1)$$

式中,  $L$  为陶瓷片的厚度(cm),  $R$  为电阻( $\Omega$ ),  $S$  为阻塞电极面积( $\text{cm}^2$ ),  $\sigma$  为离子电导率( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )。

利用直流极化(DC)测试样品的电子电导率, 施加的恒压为 5 V, 持续时间为 5000 s, 曲线平稳后的纵坐标数值即为极化电流值, 利用公式(2, 3)计算陶瓷片的电子电导率和钠离子迁移数。

$$\sigma_e = L \times I / (V \times S) \quad (2)$$

$$t = (\sigma - \sigma_e) / \sigma \quad (3)$$

式中,  $L$  为陶瓷片厚度(cm),  $I$  为极化电流(A),  $V$  为电压(V),  $S$  为阻塞电极面积( $\text{cm}^2$ ),  $\sigma_e$  为电子电导率( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )。本工作使用 Au 作为阻塞电极。阻塞电极的制备: 采用高真空电阻蒸发镀膜设备(VZZ-300)通过电阻加热蒸发源 Au, 将其蒸镀到陶瓷片表面, 陶瓷片被固定在内直径为 8 mm 的卡套中。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 物相结构与形貌表征

为优化  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  的烧结温度, 分别在 1000、1050、1100 和 1150  $^\circ\text{C}$  对粉体进行烧结, 不同温度烧结下得到样品的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。由图可知, 当烧结温度为 1000  $^\circ\text{C}$  时  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  主相已生成, 但存在  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$  和  $\text{ZrO}_2$  杂相, 并且主相的衍射峰强度弱, 半峰宽较宽, 说明烧结产物结晶性差。当烧结温度为 1100  $^\circ\text{C}$  时,  $\text{ZrO}_2$  杂相消失,  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$  杂相的衍射峰强度减弱, 说明提高烧结温度有利于消除杂相。1100 与 1150  $^\circ\text{C}$  下烧结产物的衍射峰较 1000  $^\circ\text{C}$  烧结产物的衍射峰半峰宽更小, 表明烧结温度越高, 产物的结晶性越好。与 1000  $^\circ\text{C}$  烧结产物相比, 1150  $^\circ\text{C}$  烧结产物的衍射峰在  $2\theta = 19.2^\circ$ ,  $27.5^\circ$  和  $30.5^\circ$  发生劈裂, 说明材料由离子电导率低的菱形相转变为离子电导率高的单斜相<sup>[25,35]</sup>, 并且衍射峰与标准 PDF#84-1200 衍射峰吻合, 说

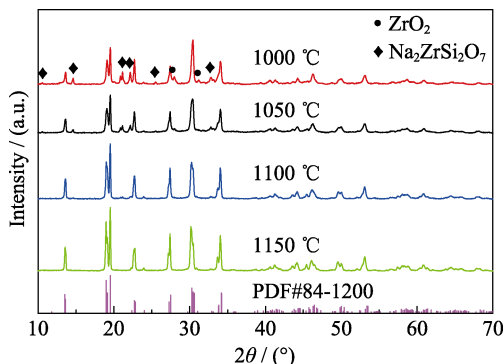


图 1 不同温度烧结下  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  粉体的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  powder sintered at different temperatures

明 1150  $^\circ\text{C}$  是具有高离子电导率单斜结构的  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  固体电解质的成相温度。

图 2 为常规混合和喷雾干燥法得到的  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  颗粒的 SEM 照片与 TEM 照片。图 2(a) 为常规混合后  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  颗粒的 SEM 照片, 由图可知, 颗粒的形状不规则, 部分颗粒直径达到 20  $\mu\text{m}$ , 说明常规混合后的颗粒粒径大且形状不均匀。图 2(b~c) 为喷雾干燥后  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  颗粒的 SEM 照片, 颗粒呈球状且颗粒直径小于 5  $\mu\text{m}$ , 说明喷雾干燥后颗粒形状规则且粒径分布更集中。图 2(d) 为喷雾干燥后  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  颗粒表面的 TEM 照片, 颗粒表面均匀包覆一层厚度约为 5 nm 的黏结剂, 有利于陶瓷颗粒之间形成更紧密的接触。

图 3 为常规混合得到的聚乙烯醇包覆的  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP) 和喷雾干燥法得到的聚乙烯醇包覆的  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (SD-NZSP) 颗粒粒径分布图。可以看出, SD-NZSP 颗粒粒径分布曲线的半峰宽比 NZSP 颗粒粒径分布曲线的半峰宽更窄, 说明喷雾干燥后的颗粒粒径分布更集中, 这与图 2(a,b) SEM 照片显示的结果基本一致。此外, 喷雾干燥后的颗粒粒径分布曲线接近正态分布, 这种粒度级配可以有效地提高颗粒间接触, 降低坯体的孔隙率。如表 2 所示, 常规混合法制备的  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  坯体致密度为 83.01%, 喷雾干燥法制备的  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  坯体致密度提高至 89.12%。为了进一步探究  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  颗粒粒径对陶瓷致密度和电导率的影响, 对常规混合和喷雾干燥法得到的  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  陶瓷片进行断面扫描、致密度测量和电导率测试。

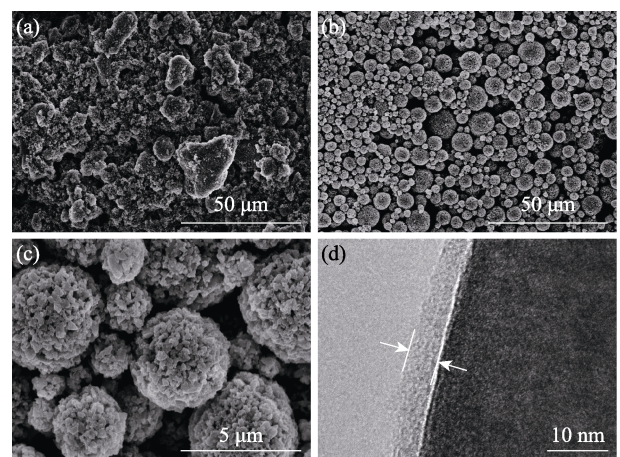


图 2 常规混合(a)和喷雾干燥后  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  颗粒(b~c)的 SEM 照片, 以及喷雾干燥后  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  颗粒表面的 TEM 照片(d)

Fig. 2 SEM images of  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  particle after conventional mixing (a) and spray drying (b-c), and TEM image (d) of  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  particle surface after spray drying

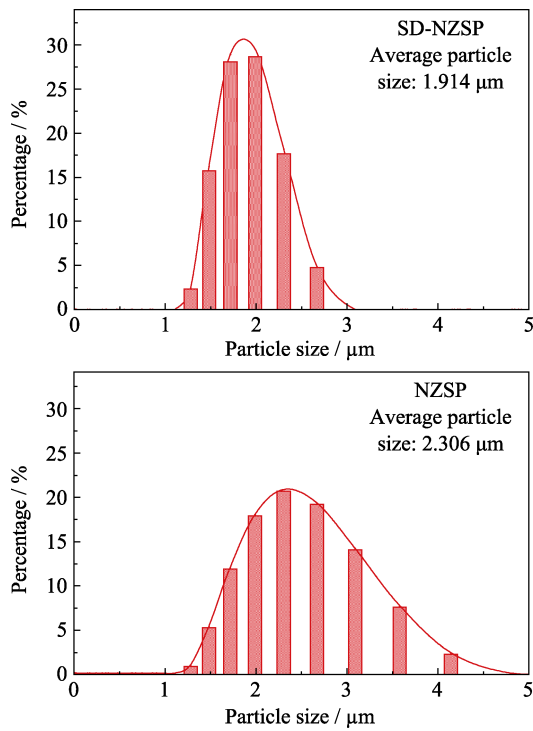


图3 激光粒度仪测得常规混合后  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP)和喷雾干燥后  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (SD-NZSP)颗粒粒径分布曲线  
Fig. 3  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  particle size profiles of conventional mixing (NZSP) and spraying drying (SD-NZSP) measured by laser particle analyzer

图4为  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  陶瓷片实物图, 断面形貌以及元素分析图。图4(a)为常规烧结法得到的陶瓷片断面形貌。观察到陶瓷片断面中存在较多不规则孔隙, 局部孔隙直径超过了  $5\ \mu\text{m}$ 。原因在于研磨后的颗粒尺寸不均匀, 存在较大颗粒, 颗粒之间没有形成紧密接触, 造成了二次烧结过程中陶瓷片出现较多不规则孔隙。图4(b)分别为喷雾干燥法得到的陶瓷片断面形貌, 晶粒之间接触紧密, 没有明显的孔隙。这说明形状规则且颗粒粒径分布集中的  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  颗粒容易在二次烧结过程中得到高致密度的陶瓷片。致密度提高还体现在陶瓷坯体烧结后收缩率的提高, 如图4(c)所示: 左边为常规烧结法得到的陶瓷片, 直径为  $11.34\ \text{mm}$ , 收缩率仅为  $5.5\%$ ; 右边为喷雾干燥法得到的陶瓷片, 直径为  $10.36\ \text{mm}$ , 收缩率为  $13.7\%$ 。为了探究样品中各元

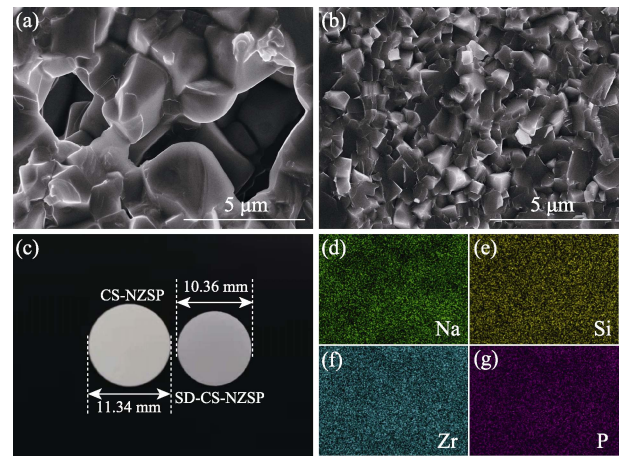


图4 CS-NZSP(a)和SD-CS-NZSP(b)陶瓷片断面的SEM照片和实物照片(c), 以及(b)的元素分布图(d~g)  
Fig. 4 SEM images of slice sections for CS-NZSP (a) and SD-CS-NZSP (b), corresponding photographs (c) and elemental mapping images (d-g) of SD-CS-NZSP

素组成, 对陶瓷片断面(图4(b))进行元素分析, 得到图4(d~g), 各元素含量如表3所示。各元素在陶瓷片断面处分布均匀, 并没有出现元素聚集的现象。根据表3发现Na与P的原子百分比为  $2.98:1$ , 与标准化学式中  $\text{Na}:\text{P}=3:1$  基本一致, 说明原料中过量的Na与P可以补偿烧结过程中Na与P的挥发量。

## 2.2 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 陶瓷片致密度

实验通过阿基米德法测定  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  陶瓷片的致密度<sup>[30]</sup>。为了研究造粒方式对  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  陶瓷片致密度的影响, 在陶瓷片制备实验参数中, 对照实验组除造粒方式之外的实验参数(如表2所示的烧结温度和保温时间等)均保持一致。为了减小实验测量误差对致密度结果的影响, 实验中对每一种制备方法得到的陶瓷片样品重复进行致密度测量。从表4所示的实验数据可知, 采用常规烧结法得到的CS-NZSP陶瓷片致密度为  $88.1\%$ , 与文献[21]报道的结果基本一致。采用喷雾干燥得到的SD-CS-NZSP陶瓷片致密度可以达到  $97.5\%$ , 这是目前采用常规烧结法在无元素掺杂情况下达到的最高值, 甚至高于文献报道的其他烧结方法得到的

表2  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  固体电解质生坯、陶瓷片烧结参数与致密度测量参数与结果  
Table 2 Sintering parameters and density measurement parameters and measurement results of  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  solid electrolyte green bodies and ceramic sheet

Sample	Process temp./ $^{\circ}\text{C}$	Time/h	$m/\text{g}$	$\rho_{\text{ethanol}}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$m_{\text{submerged}}/\text{g}$	$\rho_{\text{real}}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\rho_{\text{theoretical}}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\rho_{\text{relative}}/\%$
GB	—	—	0.2902	0.785	0.2056	2.693	3.244	83.01
SD-GB	—	—	0.2880	0.785	0.2098	2.891	3.244	89.12
CS-NZSP	1250	6	0.2672	0.785	0.1938	2.858	3.244	88.10
SD-CS-NZSP	1250	6	0.2644	0.785	0.1988	3.164	3.244	97.53

表 3 喷雾干燥法制得  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  陶瓷片断面元素分析/%

Element	O K	Na K	Si K	P K	Zr L
Atomic percentage	60.10	15.09	9.94	5.06	9.81
Weight percentage	36.43	13.13	10.59	5.94	33.91

表 4 CS-NZSP 和 SD-CS-NZSP 的室温离子电导率  
Table 4 Ionic conductivity of CS-NZSP and SD-CS-NZSP at room temperature

Sample	$\sigma_b/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	$\sigma_{gb}/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	$\sigma_l/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	$E_a/\text{eV}$
CS-NZSP	$1.28\times 10^{-3}$	$8.03\times 10^{-4}$	$4.94\times 10^{-4}$	0.34
SD-CS-NZSP	$1.64\times 10^{-3}$	$1.21\times 10^{-3}$	$6.96\times 10^{-4}$	0.32

$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  陶瓷片致密度, 如微波烧结法(96%)<sup>[23]</sup>、冷烧结法(93%)<sup>[24]</sup>、液相烧结法(93%)<sup>[26]</sup>以及放电等离子体烧结法(97.0%)<sup>[29]</sup>。

### 2.3 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 电学性能测试

图 5(a)为常规烧结法和喷雾干燥法得到的陶瓷片室温电化学阻抗谱(EIS)。图中半圆体现了晶界阻抗和容抗的并联阻抗特性, 半圆的左侧与横坐标的交点代表晶粒的阻值, 半圆在横坐标的跨度反映了晶界的阻值, 半圆后的斜线体现了阻塞电极/电解质

界面的阻抗特性<sup>[36]</sup>。对图 4 的 EIS 进行拟合, 可以得到 CS-NZSP、SD-CS-NZSP 的离子电导率, 实验数据见表 4。采用喷雾干燥法得到的 SD-CS-NZSP 室温离子电导率为  $6.96\times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 高于采用常规烧结法得到的 CS-NZSP( $4.94\times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )。通过对 EIS 拟合的数据分析可知: 具有更高致密度的 SD-CS-NZSP 的晶界阻抗更小, 室温离子电导率更高。

图 5(b)为对不同制备方法得到的陶瓷片在室温至 100 °C 的阿伦尼乌斯曲线, 从图中可以看出它们的电导率都随着温度的升高而增大, 当温度达到 100 °C 时, SD-CS-NZSP 的电导率可以达到  $5.24\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 比室温电导率提升一个数量级。根据阿伦尼乌斯方程  $\sigma=A\exp(-E_a/kT)$ <sup>[7]</sup>对其活化能进行拟合, 得到 CS-NZSP、SD-CS-NZSP 活化能分别为 0.34、0.32 eV, 与 YANG 等<sup>[18]</sup>的报道相近。

固体电解质材料既要具有高的离子电导率, 还应该具有低的电子电导率。因此, 通过直流极化(DC)测量 SD-CS-NZSP 的电子电导率, 对应的极化曲线如图 5(c)所示。由图可知, 随着测试时间延长, 极化电流逐渐降低; 当测试时间达到 5000 s 时, 极化电流( $I=3.1 \mu\text{A}$ )不再随着测试时间的延长而改变。通过公式(2, 3)计算得到 SD-CS-NZSP 的电子电导率为  $1.23\times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 钠离子迁移数为 0.9998。研究

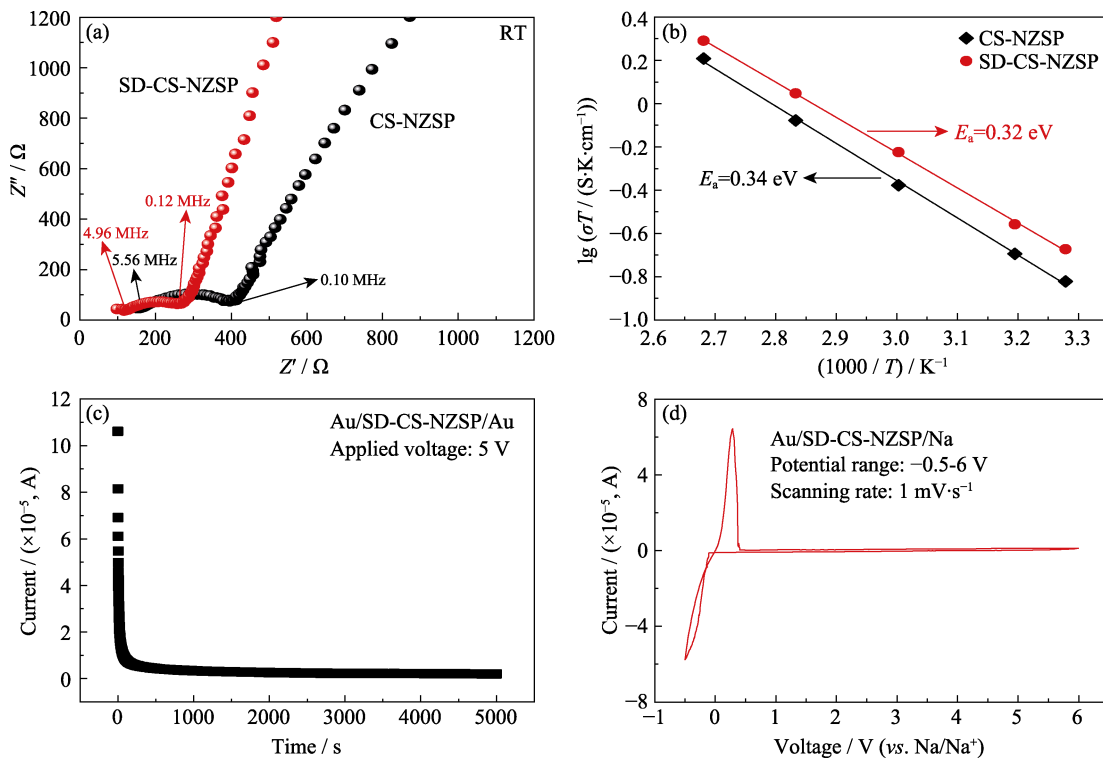


图 5 CS-NZSP 和 SD-CS-NZSP 陶瓷片的(a)室温电化学阻抗谱和(b)阿伦尼乌斯曲线; SD-CS-NZSP 陶瓷片的(c)直流极化曲线和(d)电化学窗口

Fig. 5 (a) EIS spectra at room temperature and (b) Arrhenius plots of CS-NZSP and SD-CS-NZSP; (c) DC potentiostatic polarization current and (d) electrochemical window for SD-CS-NZSP

还通过循环伏安(CV)测量了SD-CS-NZSP的电化学窗口<sup>[18]</sup>。如图5(d)所示,在0 V左右出现两个氧化、还原峰,分别代表钠的剥离与沉积<sup>[20]</sup>。除此之外,在扫描的电压范围内没有观察到其他氧化还原峰,这意味着在0~6 V电压范围内没有因为电解质的分解而引起电流的变化,说明SD-CS-NZSP具有良好的电化学稳定性。宽的电化学窗口(6 V (vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ ))可以使钠离子固体电解质匹配到高电压型的正极材料,如镍锰基正极材料,有利于提高钠离子电池的能量密度。

### 3 结论

采用高温固相法,通过在前驱体中引入过量的Na和P,在1150 °C烧结温度下合成纯相的 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 粉体。利用喷雾干燥对粉体进行球形造粒,实现了聚乙烯醇黏结剂在 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 颗粒表面均匀包覆和颗粒接近正态分布的粒度级配,制备的 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 陶瓷致密度达到97.5%。致密度提高能有效降低晶界阻抗,室温下离子电导率达到 $6.96 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,高于常规烧结法制备的陶瓷片( $4.94 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )。此外,喷雾干燥法制得的陶瓷具有较宽的电化学窗口(6 V (vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ )),可匹配高电压型正极材料,提高电池的能量密度。由此可见,喷雾干燥法是制备高致密度和高离子电导率的 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 陶瓷电解质的有效方法,并适用于其他类型陶瓷固体电解质。

### 参考文献:

- [1] JIAN Z L, ZHAO L, PAN H L, *et al.* Carbon coated  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  as novel electrode material for sodium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2012, **14(1)**: 86–89.
- [2] ZHAO L, ZHAO J M, HU Y S, *et al.* Disodium terephthalate ( $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ) as high performance anode material for low-cost room-temperature sodium-ion battery. *Advanced Energy Materials*, 2012, **2(8)**: 962–965.
- [3] RUAN Y L, GUO F, LIU J J, *et al.* Optimization of  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  ceramic electrolyte and interface for high performance solid-state sodium battery. *Ceramics International*, 2019, **45(2)**: 1770–1776.
- [4] VETTER J, NOVAK P, WAGNER M R, *et al.* Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2005, **147(1/2)**: 269–281.
- [5] KAMAYA N, HOMMA K, YAMAKAWA Y, *et al.* A lithium superionic conductor. *Nature Materials*, 2011, **10(9)**: 682–686.
- [6] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, **414(6861)**: 359–367.
- [7] KHOKHAR W A, ZHAO N, HUANG W L, *et al.* Different behaviors of metal penetration in Na and Li solid electrolytes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12(48)**: 53781–53787.
- [8] OUDENHOVEN J F M, BAGGETTO L, NOTTEN P H L. All-solid-state lithium-ion microbatteries: a review of various three-

- dimensional concepts. *Advanced Energy Materials*, 2011, **1(1)**: 10–33.
- [9] ZHAO C L, LIU L L, QI X G, *et al.* Solid-state sodium batteries. *Advanced Energy Materials*, 2017, **8(17)**: 1703012.
- [10] HAYASHI A, NOI K, SAKUDA A, *et al.* Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries. *Nature Communications*, 2012, **3**: 856.
- [11] LOU S F, ZHANG F, FU C K, *et al.* Interface issues and challenges in all-solid-state batteries: lithium, sodium, and beyond. *Advanced Materials*, 2020, **33(6)**: 2000721.
- [12] HUANG W L, ZHAO N, BI Z J, *et al.* Can we find solution to eliminate Li penetration through solid garnet electrolytes? *Materials Today Nano*, 2020, **10**: 100075.
- [13] JIAN Z L, HU Y S, JI X L, *et al.* NASICON-structured materials for energy storage. *Advanced Materials*, 2016, **29(20)**: 1601925.
- [14] HOU W R, GUO X W, SHEN X Y, *et al.* Solid electrolytes and interfaces in all-solid-state sodium batteries: progress and perspective. *Nano Energy*, 2018, **52**: 279–291.
- [15] GOODENOUGH J B, HONG H Y P, KAFALAS J A. Fast  $\text{Na}^+$ -ion transport in skeleton structures. *Materials Research Bulletin*, 1976, **11(2)**: 203–220.
- [16] HONG H Y P. Crystal structures and crystal chemistry in the system  $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ . *Materials Research Bulletin*, 1976, **11(2)**: 173–182.
- [17] RAN L B, BAKTASH A, LI M, *et al.* Sc, Ge co-doping NASICON boosts solid-state sodium ion batteries' performance. *Energy Storage Materials*, 2021, **40**: 282–291.
- [18] YANG J, LIU G Z, AVDEEV M, *et al.* Ultrastable all-solid-state sodium rechargeable batteries. *ACS Energy Letters*, 2020, **5(9)**: 2835–2841.
- [19] LENG H Y, HUANG J J, NIE J Y, *et al.* Cold sintering and ionic conductivities of  $\text{Na}_{3.256}\text{Mg}_{0.128}\text{Zr}_{1.872}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  solid electrolytes. *Journal of Power Sources*, 2018, **391**: 170–179.
- [20] HUANG C C, YANG G M, YU W H, *et al.* Gallium-substituted Nasicon  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  solid electrolytes. *Journal of Alloys And Compounds*, 2021, **855**: 157501.
- [21] ZHANG Z Z, ZHANG Q H, SHI J N, *et al.* A self-forming composite electrolyte for solid-state sodium battery with ultralong cycle life. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7(4)**: 1601196.
- [22] ANANTHARAMULU N, RAO K K, RAMBABU G, *et al.* A wide-ranging review on Nasicon type materials. *Journal of Materials Science*, 2011, **46(9)**: 2821–2837.
- [23] WANG X X, LIU Z H, TANG Y H, *et al.* Low temperature and rapid microwave sintering of  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  solid electrolytes for Na-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2021, **481**: 228924.
- [24] GRADY Z M, TSUJI K, NDAYISHIMIYE A, *et al.* Densification of a solid-state NASICON sodium-ion electrolyte below 400 °C by cold sintering with a fused hydroxide solvent. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, **3(5)**: 4356–4366.
- [25] SHAO Y J, ZHONG G M, LU Y X, *et al.* A novel NASICON-based glass-ceramic composite electrolyte with enhanced Na-ion conductivity. *Energy Storage Materials*, 2019, **23**: 514–521.
- [26] LENG H Y, NIE J Y, LUO J. Combining cold sintering and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -activated liquid-phase sintering to fabricate high-conductivity Mg-doped NASICON at reduced temperatures. *Journal of Materiomics*, 2019, **5(2)**: 237–246.
- [27] OH J A S, HE L C, PLEWA A, *et al.* Composite NASICON ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) solid-state electrolyte with enhanced  $\text{Na}^+$  ionic conductivity: effect of liquid phase sintering. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11(43)**: 40125–40133.
- [28] DA SILVA J G P, BRAM M, LAPTEV A M, *et al.* Sintering of a sodium-based NASICON electrolyte: a comparative study between

- cold, field assisted and conventional sintering methods. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39(8)**: 2697–2702.
- [29] WANG H, OKUBO K, INADA M, *et al.* Low temperature-densified NASICON-based ceramics promoted by  $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$  glass additive and spark plasma sintering. *Solid State Ionics*, 2018, **322**: 54–60.
- [30] HUO H Y, GAO J, ZHAO N, *et al.* A flexible electron-blocking interfacial shield for dendrite-free solid lithium metal batteries. *Nature Communications*, 2021, **12(1)**: 176.
- [31] JIA M Y, ZHAO N, HUO H Y, *et al.* Comprehensive investigation into garnet electrolytes toward application-oriented solid lithium batteries. *Electrochemical Energy Reviews*, 2020, **3(4)**: 656–689.
- [32] ZHAO N, KHOKHAR W, BI Z J, *et al.* Solid garnet batteries. *Joule*, 2019, **3(5)**: 1190–1199.
- [33] VERTRUYEN B, ESHRAGHI N, PIFFET C, *et al.* Spray-drying of electrode materials for lithium- and sodium-ion batteries. *Materials*, 2018, **11(7)**: 1076.
- [34] KOU Z Y, MIAO C, WANG Z Y, *et al.* Novel NASICON-type structural  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Si}_x\text{P}_{5(3-0.8x)}\text{O}_{12}$  solid electrolytes with improved ionic conductivity for lithium ion batteries. *Solid State Ionics*, 2019, **343**: 115090.
- [35] SHEN L, YANG J, LIU G Z, *et al.* High ionic conductivity and dendrite-resistant NASICON solid electrolyte for all-solid-state sodium batteries. *Materials Today Energy*, 2021, **20**: 100691.
- [36] LI Y Q, WANG Z, LI C L, *et al.* Densification and ionic-conduction improvement of lithium garnet solid electrolytes by flowing oxygen sintering. *Journal of Power Sources*, 2014, **248**: 642–646.