



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113683119 A

(43)申请公布日 2021. 11. 23

(21)申请号 202010420550.4

(22)申请日 2020.05.18

(71)申请人 天津理工大学

地址 300384 天津市西青区宾水西道391号

(72)发明人 王达健 王欣欣 毛智勇 陈静静

唐义骅 刘泽华

(74)专利代理机构 天津创智天诚知识产权代理
事务所(普通合伙) 12214

代理人 李蕊

(51)Int.Cl.

C01G 25/00(2006.01)

H01M 10/054(2010.01)

H01M 10/0562(2010.01)

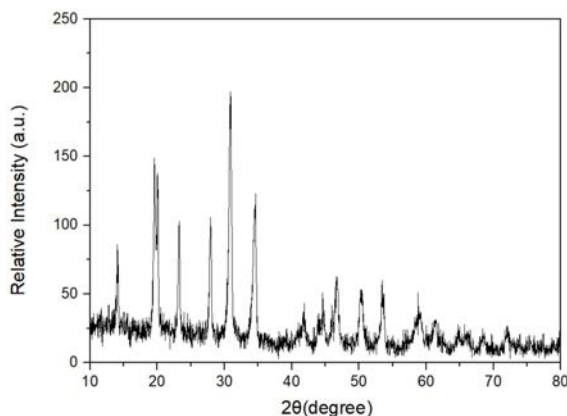
权利要求书1页 说明书5页 附图12页

(54)发明名称

具有NASICON结构的钠离子固态电解质的制备方法及其应用

(57)摘要

本发明公开了一种具有NASICON结构的钠离子固态电解质的制备方法和其应用,制备方法,包括以下步骤:将第一溶液和第二溶液混合均匀,得到澄清的溶液,再加入磷酸盐,得到不均匀的有微沉淀的白色溶液,将白色溶液升温至80~100℃并在搅拌条件下蒸干,得到乳白色固体湿凝胶,干燥,得到干凝胶,磨碎,在微波条件下于500~600℃煅烧15~45min,得到前驱体粉末;球磨所述前驱体粉末,压制成片体,将所述片体在微波条件下于750~1000℃煅烧15~60min。本发明的制备方法温度低耗时短、节能环保,大幅提高了生产效率,可获得纯相且离子电导率达到 $2.511 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 的样品,与使用高温固相法1200℃煅烧12h得到的离子电导率相当。



1. 一种具有NASICON结构的钠离子固态电解质的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将第一溶液和第二溶液混合均匀,得到澄清的溶液,再加入磷酸盐,得到不均匀的有微沉淀的白色溶液,其中,所述第一溶液的制备方法为:将正硅酸乙酯、乙醇和第一水混合均匀,再滴加稀硝酸直至溶液澄清,得到所述第一溶液;所述第二溶液的制备方法为:将硝酸氧锆水合物、硝酸钠和第二水混合均匀,得到所述第二溶液,按物质的量份数计,所述硝酸钠中钠、硝酸氧锆水合物中锆、正硅酸乙酯中硅和磷酸盐中磷的比为3:2:2:1;

2) 将步骤1) 所得白色溶液升温至80~100℃并在搅拌条件下蒸干,得到乳白色固体湿凝胶,干燥,得到干凝胶,磨碎,在微波条件下于500~600℃煅烧15~45min,得到前驱体粉末;

3) 球磨所述前驱体粉末,压制成片体,将所述片体在微波条件下于750~1000℃煅烧15~60min。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在所述步骤1) 中,按体积份数计,所述乙醇和第一水的比为1:(0.3~0.6),所述第一溶液中正硅酸乙酯的浓度为0.33~0.37g/ml,所述第二溶液中硝酸钠的浓度为0.02~0.03g/ml。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在所述步骤1) 中,所述稀硝酸的浓度为15~20wt%;

在所述步骤1) 中,硝酸氧锆水合物、硝酸钠和第二水的混合温度为40~60℃;

在所述步骤1) 中,所述磷酸盐为磷酸氢二铵或磷酸二氢铵。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在所述步骤2) 中,所述干燥的温度为100~150℃,时间为2~6h;

在所述步骤2) 中,所述微波的功率为500~800W;

在所述步骤2) 中,升温速度为10℃/min。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在所述步骤3) 中,升温速率为800℃之前10℃/min,800℃之后5℃/min。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在所述步骤3) 中,球磨的转速为1200r/min,球磨的时间为30~60min,球料比15:1。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在所述步骤3) 中,先采用压片机压制,再采用冷等静压压制成片体,冷等静压的压力为150~200Mpa,冷等静压的压制时间为5~15min。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在所述步骤3) 中,所述微波的功率为500~800W。

9. 如权利要求1~8中任意一项所述制备方法获得的钠离子固态电解质。

10. 如权利要求1~8中任意一项所述制备方法在保持钠离子固态电解质电导率的数量级在 10^{-4} 以上的前提下并实现缩短制备时间且降低制备温度中的应用。

具有NASICON结构的钠离子固态电解质的制备方法和其应用

技术领域

[0001] 本发明属于氧化物固态电解质的技术领域,具体来说涉及一种具有NASICON结构的钠离子固态电解质的制备方法和其应用。

背景技术

[0002] 近年来,由于锂资源消耗量的不断增加,价格成本的快速攀升,低成本新型储能器件的开发迫在眉睫。地球中储存的钠非常多,且价格远远低于锂,同时两者的电化学性质极其相似,因此室温钠离子电池作为化学储能电池的新选择已在储能领域引起广泛关注。而由于传统电池中采用的有机溶剂电解液存在易泄露、易燃烧等隐患,安全性更高的固态电解质成为了研究的热点。综合以上分析,基于固体电解质的固态钠离子电池已成为未来大规模工业储能的重要发展方向。固体电解质除了扮演隔膜隔离正负极的作用,同时也提供离子传导,它是一类在固态时即具有与熔融盐或液体电解质相当的离子电导率的材料。

[0003] $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{12}$ 钠离子电解质是最为广泛研究的固体电解质之一,它具有开放的三维 Na^+ 传输通道,其结构由 PO_4 四面体和 ZrO_6 八面体共顶点连接,形成三维骨架。 Na^+ 位于骨架间隙位,可以沿着这些间隙所构成的三维通道各向同性的传导,其在常温下可达到 10^{-4}S/cm 数量级的离子电导率。

[0004] 针对该体系电解质的研究主要为掺杂提高离子电导率和添加助烧剂等降低制备温度。主流的固相合成法及溶胶凝胶法都需要动辄十几个小时的烧结过程,且极有可能产生 ZrO_2 杂相,这直接影响了样品的纯度和电导率。也有研究使用热压烧结和SPS烧结等新型烧结技术,但其依旧有设备昂贵、产量低、反应温度高、样品形状受限等缺陷。而微波加热不同于常规的由外部热源通过热辐射由表及里的传导式加热,它是材料在微波电磁场中由于介质损耗而引起的体加热,可以使试样的烧结活化能得到降低,使其扩散系数得以提高,最终可实现低温短时间的快速烧结,并且所需设备价格便宜、产量高、样品形状不受限制。其在诸多领域已有一定程度的应用,但在固态电解质的制备上并未得到充分关注,仅在2016年有报道使用微波辅助溶胶凝胶法制备了石榴石型锂离子固态电解质,但其得到的离子电导率极低。

发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种具有NASICON结构的钠离子固态电解质的制备方法,该制备方法使用微波辅助溶胶凝胶法制备了 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{12}$ 钠离子固态电解质,不仅将烧结温度从大于 1100°C 降低为 850°C ,烧结时间从总长十几小时缩短到30分钟,而且成功保持了钠离子固态电解质的 10^{-4}S/cm 数量级的离子电导率。

[0006] 本发明的目的是通过下述技术方案予以实现的。

[0007] 一种具有NASICON结构的钠离子固态电解质的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 1) 将第一溶液和第二溶液混合均匀,得到澄清的溶液,再加入磷酸盐,得到不均匀的有微沉淀的白色溶液,其中,所述第一溶液的制备方法为:将正硅酸乙酯、乙醇和第一水

混合均匀,再滴加稀硝酸直至溶液澄清,得到所述第一溶液;所述第二溶液的制备方法为:将硝酸氧锆水合物、硝酸钠和第二水混合均匀,得到所述第二溶液,按物质的量份数计,所述硝酸钠中钠、硝酸氧锆水合物中锆、正硅酸乙酯中硅和磷酸盐中磷的比为3:2:2:1;

[0009] 在所述步骤1)中,按体积份数计,所述乙醇和第一水的比为1:(0.3~0.6),所述第一溶液中正硅酸乙酯的浓度为0.33~0.37g/ml,所述第二溶液中硝酸钠的浓度为0.02~0.03g/ml。

[0010] 在所述步骤1)中,所述稀硝酸的浓度为15~20wt%。

[0011] 在所述步骤1)中,所述混合均匀为搅拌30~90s。

[0012] 在所述步骤1)中,硝酸氧锆水合物、硝酸钠和第二水的混合温度为40~60℃。

[0013] 在所述步骤1)中,所述磷酸盐为磷酸氢二铵或磷酸二氢铵。

[0014] 2)将步骤1)所得白色溶液升温至80~100℃并在搅拌条件下蒸干,得到乳白色固体湿凝胶,干燥,得到干凝胶,磨碎,在微波条件下于500~600℃煅烧15~45min,得到前驱体粉末;

[0015] 在所述步骤2)中,所述干燥的温度为100~150℃,时间为2~6h。

[0016] 在所述步骤2)中,所述微波的功率为500~800W。

[0017] 在所述步骤2)中,升温速度为10℃/min。

[0018] 3)球磨所述前驱体粉末,压制成片体,将所述片体在微波条件下于750~1000℃煅烧15~60min;

[0019] 在所述步骤3)中,升温速率为800℃之前10℃/min,800℃之后5℃/min。

[0020] 在所述步骤3)中,球磨的转速为1200r/min,球磨的时间为30~60min,球料比15:1。

[0021] 在所述步骤3)中,先采用压片机压制,再采用冷等静压压制成片体,冷等静压的压力为150~200Mpa,冷等静压的压制时间为5~15min。

[0022] 在所述步骤3)中,所述微波的功率为500~800W。

[0023] 上述制备方法获得的钠离子固态电解质。

[0024] 上述制备方法在保持钠离子固态电解质电导率的数量级在 10^{-4} 以上的前提下并实现缩短制备时间且降低制备温度中的应用。

[0025] 相比于现有技术,本发明的制备方法温度低耗时短、节能环保,大幅提高了生产效率,可获得纯相且离子电导率达到 2.51×10^{-4} S/cm的样品,与使用高温固相法1200℃煅烧12h得到的离子电导率相当。

附图说明

[0026] 图1为实施例1制备得到的具有NASICON结构的钠离子固态电解质的XRD图;

[0027] 图2为实施例1制备得到的具有NASICON结构的钠离子固态电解质的SEM图;

[0028] 图3为实施例1制备得到的具有NASICON结构的钠离子固态电解质的交流阻抗图;

[0029] 图4为实施例2制备得到的具有NASICON结构的钠离子固态电解质的XRD图;

[0030] 图5为实施例2制备得到的具有NASICON结构的钠离子固态电解质的SEM图;

[0031] 图6为实施例2制备得到的具有NASICON结构的钠离子固态电解质的交流阻抗图;

[0032] 图7为实施例3制备得到的具有NASICON结构的钠离子固态电解质的XRD图;

- [0033] 图8为实施例3制备得到的具有NASICON结构的钠离子固态电解质的SEM图；
[0034] 图9为实施例3制备得到的具有NASICON结构的钠离子固态电解质的交流阻抗图；
[0035] 图10为实施例4制备得到的具有NASICON结构的钠离子固态电解质的XRD图；
[0036] 图11为实施例4制备得到的具有NASICON结构的钠离子固态电解质的SEM图；
[0037] 图12为实施例4制备得到的具有NASICON结构的钠离子固态电解质的交流阻抗图。

具体实施方式

[0038] 下面结合具体实施例进一步说明本发明的技术方案。

[0039] 硝酸氧锆水合物(纯度99.5%)、硝酸钠(纯度99.0%)、氧化锆(纯度99.5%)、二氧化硅(纯度99.0%)均购买自aladdin。

[0040] 磷酸氢二铵(纯度99.0%)、磷酸二氢铵(纯度99.0%)、碳酸钠(纯度99.0%)、正硅酸乙酯(纯度99.0%)均购买自天津市福晨化学试剂厂。

[0041] XRD测试仪器的型号为:Thermo Scientific ARL EQUINOX 3000,America Rigaku DMAX-2500,Japan

[0042] SEM测试仪器的型号为:Phenom Pro,China

[0043] 交流阻抗测试仪器的型号为:CHI760D,China

[0044] 实施例1

[0045] 一种具有NASICON结构的钠离子固态电解质的制备方法,包括以下步骤:

[0046] 1) 将第一溶液和第二溶液混合,得到澄清的溶液,再加入磷酸二氢铵,得到不均匀的有微沉淀的白色溶液,其中,第一溶液的制备方法为:将正硅酸乙酯、乙醇和第一水搅拌60s至混合均匀,再滴加稀硝酸(稀硝酸的浓度为17wt%)直至溶液澄清,得到第一溶液;第二溶液的制备方法为:在60℃的混合温度下,将硝酸氧锆水合物、硝酸钠和第二水混合均匀,得到第二溶液,按物质的量份数计,硝酸钠中钠、硝酸氧锆水合物中锆、正硅酸乙酯中硅和磷酸盐中磷的比为3:2:2:1;按体积份数计,乙醇和第一水的比为1:0.4,第一溶液中正硅酸乙酯的浓度为0.341g/ml,第二溶液中硝酸钠的浓度为0.025g/ml。

[0047] 2) 将步骤1)所得白色溶液升温至90℃并在搅拌条件下蒸干,得到乳白色固体湿凝胶,在鼓风干燥箱中于150℃干燥2h,得到干凝胶,在玛瑙研钵中磨碎,从室温20~25℃以10℃/min的升温速度在微波马弗炉中于微波条件下在550℃煅烧30min(微波的功率为500w),得到前驱体粉末;

[0048] 3) 球磨前驱体粉末,球磨的转速为1200r/min,球磨的时间为30min,球料比15:1,球磨后先采用压片机压制,再采用冷等静压压制成 $\Phi 16\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ 尺寸的片体(冷等静压提高压实密度),冷等静压的压力为180Mpa,冷等静压的压制时间为5min。将片体在微波马弗炉中于微波条件下在850℃煅烧15min(升温速率为800℃之前10℃/min,800℃之后5℃/min),微波的功率为800w,得到钠离子固态电解质。

[0049] 图1为本实施例得到的具有NASICON结构的钠离子固态电解质的XRD图。从图中可以看出所得钠离子固态电解质为纯相。

[0050] 图2为本实施例得到的具有NASICON结构的钠离子固态电解质的SEM图。从图中可以看出所得钠离子固态电解质晶粒之间结合较紧密。

[0051] 图3为本实施例得到的具有NASICON结构的钠离子固态电解质的交流阻抗图。计算

得出其离子电导率为 $2.173 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。

[0052] 实施例2

[0053] 一种具有NASICON结构的钠离子固态电解质的制备方法,包括以下步骤:

[0054] 1) 将第一溶液和第二溶液混合,得到澄清的溶液,再加入磷酸氢二铵,得到不均匀的有微沉淀的白色溶液,其中,第一溶液的制备方法为:将正硅酸乙酯、乙醇和第一水搅拌60s至混合均匀,再滴加稀硝酸(稀硝酸的浓度为17wt%)直至溶液澄清,得到第一溶液;第二溶液的制备方法为:在60℃的混合温度下,将硝酸氧锆水合物、硝酸钠和第二水混合均匀,得到第二溶液,按物质的量份数计,硝酸钠中钠、硝酸氧锆水合物中锆、正硅酸乙酯中硅和磷酸盐中磷的比为3:2:2:1;按体积份数计,乙醇和第一水的比为1:0.5,第一溶液中正硅酸乙酯的浓度为0.347g/ml,第二溶液中硝酸钠的浓度为0.025g/ml。

[0055] 2) 将步骤1) 所得白色溶液升温至90℃并在搅拌条件下蒸干,得到乳白色固体湿凝胶,在鼓风干燥箱中于150℃干燥2h,得到干凝胶,在玛瑙研钵中磨碎,从室温20~25℃以10℃/min的升温速度在微波马弗炉中于微波条件下在550℃煅烧30min(微波的功率为500w),得到前驱体粉末;

[0056] 3) 球磨前驱体粉末,球磨的转速为1200r/min,球磨的时间为60min,球料比15:1,球磨后先采用压片机压制,再采用冷等静压压制成 $\Phi 16\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ 尺寸的片体(冷等静压提高压实密度),冷等静压的压力为200Mpa,冷等静压的压制时间为10min。将片体在微波马弗炉中于微波条件下在850℃煅烧30min(升温速率为800℃之前10℃/min,800℃之后5℃/min),微波的功率为800w,得到钠离子固态电解质。

[0057] 图4为本实施例得到的具有NASICON结构的钠离子固态电解质的XRD图。从图中可以看出所得钠离子固态电解质为纯相。

[0058] 图5为本实施例得到的具有NASICON结构的钠离子固态电解质的SEM图。从图中可以看出所得钠离子固态电解质晶粒之间结合紧密,致密度高。

[0059] 图6为本实施例得到的具有NASICON结构的钠离子固态电解质的交流阻抗图。计算得出其离子电导率为 $2.511 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。

[0060] 实施例3

[0061] 一种具有NASICON结构的钠离子固态电解质的制备方法,包括以下步骤:

[0062] 1) 将第一溶液和第二溶液混合,得到澄清的溶液,再加入磷酸氢二铵,得到不均匀的有微沉淀的白色溶液,其中,第一溶液的制备方法为:将正硅酸乙酯、乙醇和第一水搅拌60s至混合均匀,再滴加稀硝酸(稀硝酸的浓度为17wt%)直至溶液澄清,得到第一溶液;第二溶液的制备方法为:在60℃的混合温度下,将硝酸氧锆水合物、硝酸钠和第二水混合均匀,得到第二溶液,按物质的量份数计,硝酸钠中钠、硝酸氧锆水合物中锆、正硅酸乙酯中硅和磷酸盐中磷的比为3:2:2:1;按体积份数计,乙醇和第一水的比为1:0.6,第一溶液中正硅酸乙酯的浓度为0.362g/ml,第二溶液中硝酸钠的浓度为0.0255g/ml。

[0063] 2) 将步骤1) 所得白色溶液升温至90℃并在搅拌条件下蒸干,得到乳白色固体湿凝胶,在鼓风干燥箱中于100℃干燥2h,得到干凝胶,在玛瑙研钵中磨碎,从室温20~25℃以10℃/min的升温速度在微波马弗炉中于微波条件下在550℃煅烧30min(微波的功率为600w),得到前驱体粉末;

[0064] 3) 球磨前驱体粉末,球磨的转速为1200r/min,球磨的时间为60min,球料比15:1,

球磨后先采用压片机压制,再采用冷等静压压制成 $\Phi 16\text{mm}\times 1.5\text{mm}$ 尺寸的片体(冷等静压提高压实密度),冷等静压的压力为200Mpa,冷等静压的压制时间为10min。将片体在微波马弗炉中于微波条件下在900℃煅烧30min(升温速率为800℃之前10℃/min,800℃之后5℃/min),微波的功率为800w,得到钠离子固态电解质。

[0065] 图7为本实施例得到的具有NASICON结构的钠离子固态电解质的XRD图。从图中可以看出所得钠离子固态电解质为纯相。

[0066] 图8为本实施例得到的具有NASICON结构的钠离子固态电解质的SEM图。从图中可以看出所得钠离子固态电解质晶粒之间结合较紧密。

[0067] 图9为本实施例得到的具有NASICON结构的钠离子固态电解质的交流阻抗图。计算得出其离子电导率为 $2.239\times 10^{-4}\text{S/cm}$ 。

[0068] 实施例4(对比)

[0069] 一种具有NASICON结构的钠离子固态电解质的制备方法,包括以下步骤:

[0070] 1) 称量碳酸钠、氧化锆、二氧化硅和磷酸二氢铵,按物质的量份数计,碳酸钠中钠、氧化锆中锆、二氧化硅中硅和磷酸二氢铵中磷的比为3:2:2:1。以1200r/min的转速球磨15min,将充分混合的粉末于马弗炉中煅烧,采用800℃之前10℃/min,800℃之后5℃/min的升温速率,于1100℃烧结12h,得到前驱体。

[0071] 2) 将得到的前驱体粉末进行球磨,球磨转速为1200r/min,球磨时间为60min,球料比15:1。干燥后采用冷等静压压制成 $\Phi 16\text{mm}\times 1.5\text{mm}$ 尺寸的片体(冷等静压提高压实密度),冷等静压的压力为200Mpa,压制时间为10min,得到胚体。将得到的胚体于马弗炉中二次煅烧,采用800℃之前10℃/min,800℃之后5℃/min的升温速率,于1200℃烧结12h,得到具有NASICON结构的钠离子固态电解质。通过实验发现,当实施例4的烧结温度低于1100℃时,无法生成具有 10^{-4}S/cm 数量级离子电导率的钠离子固态电解质。

[0072] 图10为本实施例得到的钠离子固态电解质的XRD图。从图中可以看出所得钠离子固态电解质中含有 ZrO_2 杂相。

[0073] 图11为本实施例得到的具有NASICON结构的钠离子固态电解质的SEM图。从图中可以看出所得钠离子固态电解质晶粒尺寸大且不均匀,晶粒之间存在孔洞和裂缝。

[0074] 图12为本实施例得到的具有NASICON结构的钠离子固态电解质的交流阻抗图。计算得出其离子电导率为 $2.02\times 10^{-4}\text{S/cm}$,与实施例1所得离子电导率接近。

[0075] 以上对本发明做了示例性的描述,应该说明的是,在不脱离本发明的核心的情况下,任何简单的变形、修改或者其他本领域技术人员能够不花费创造性劳动的等同替换均落入本发明的保护范围。

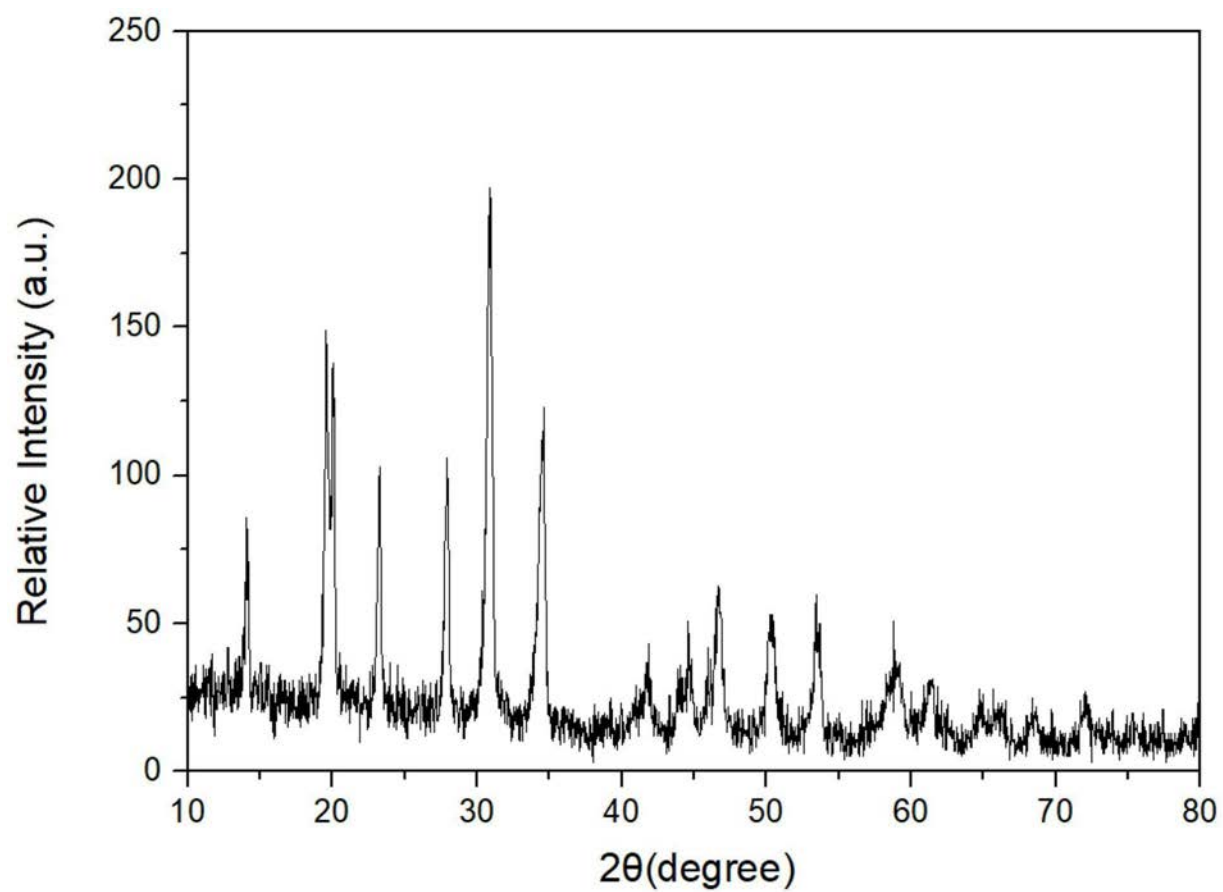


图1

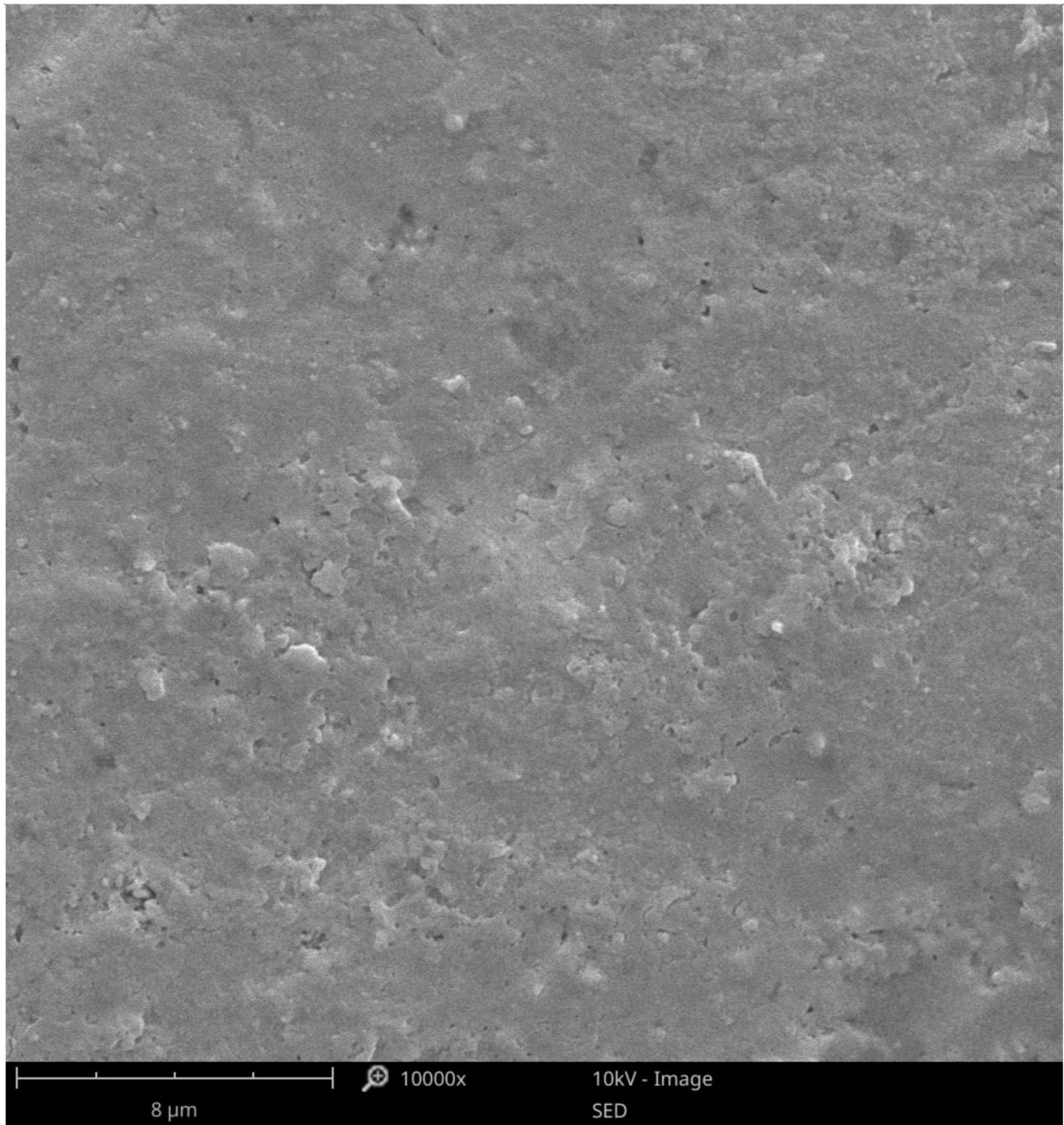


图2

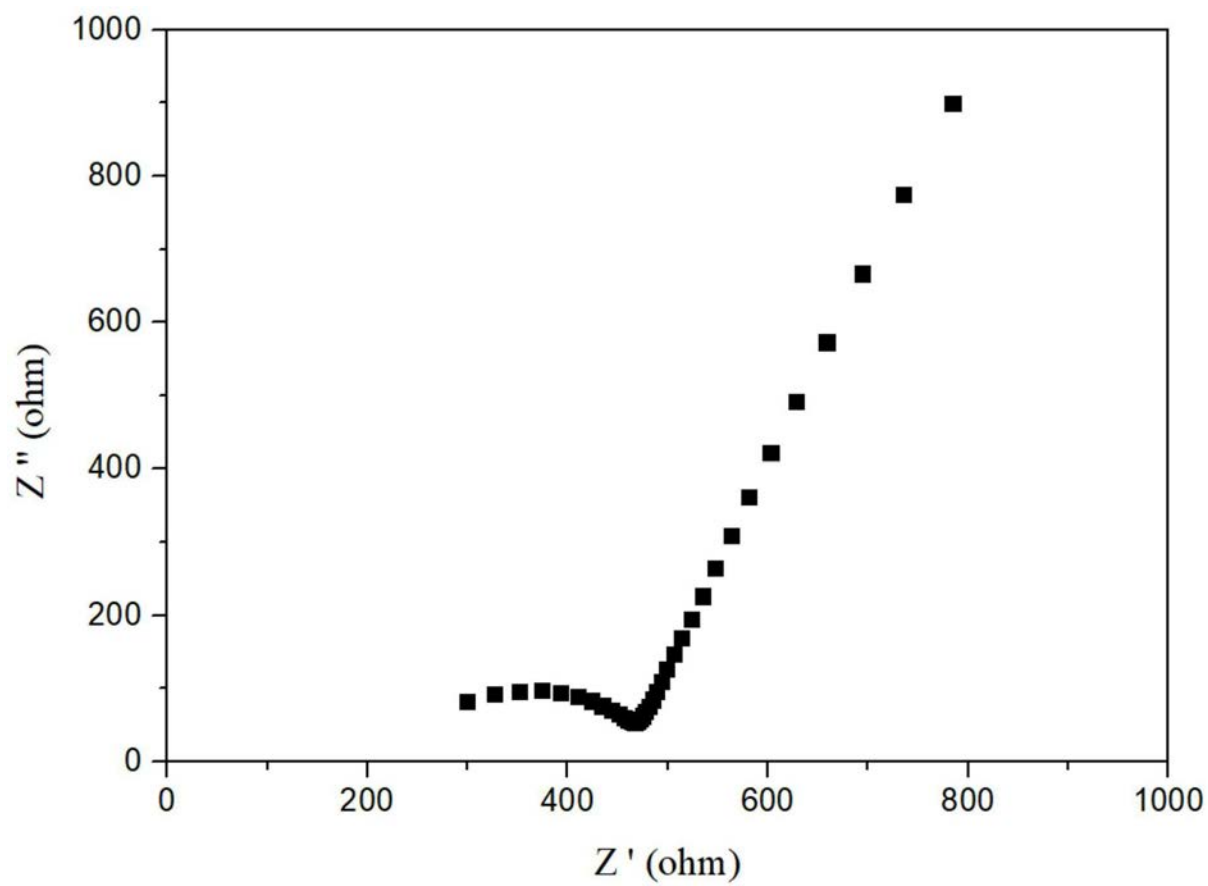


图3

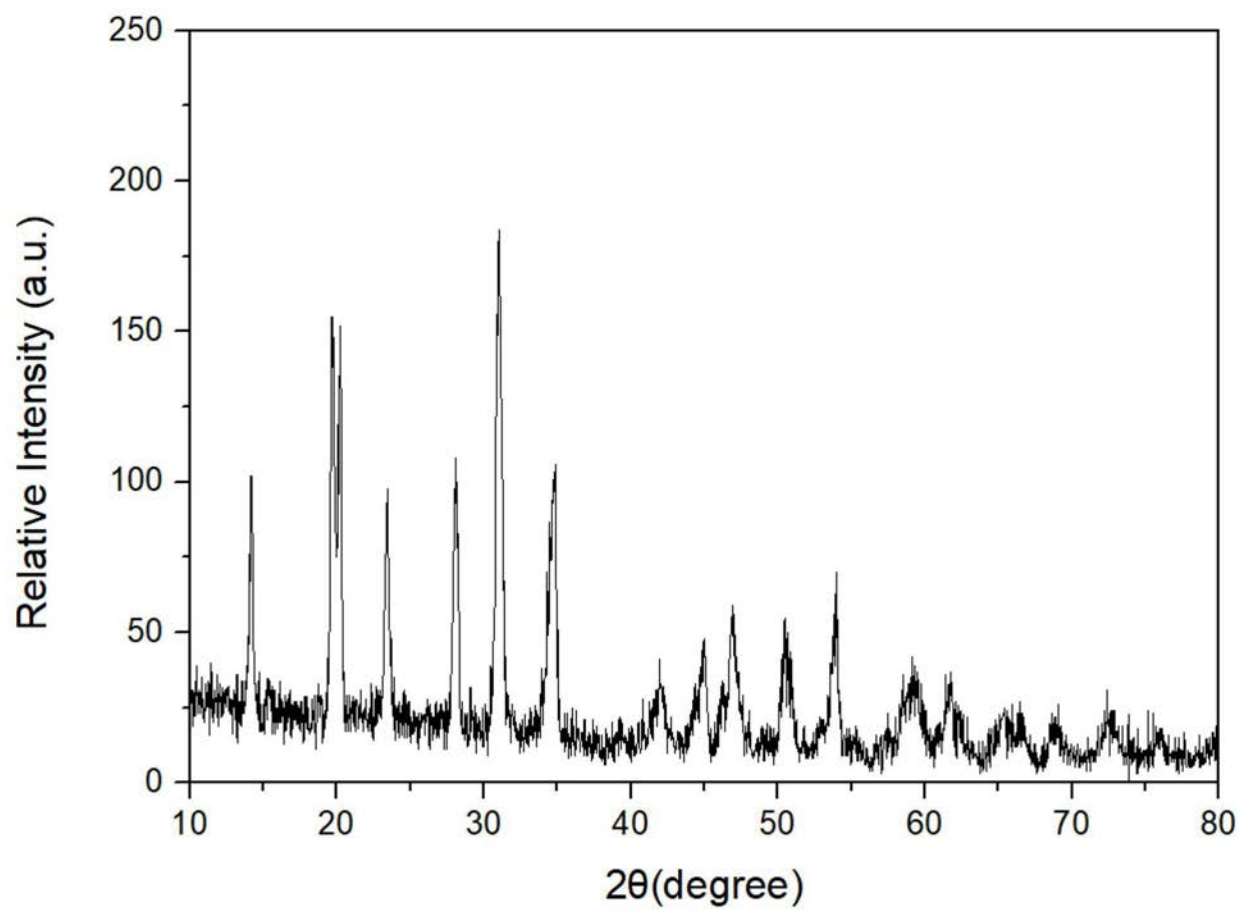


图4

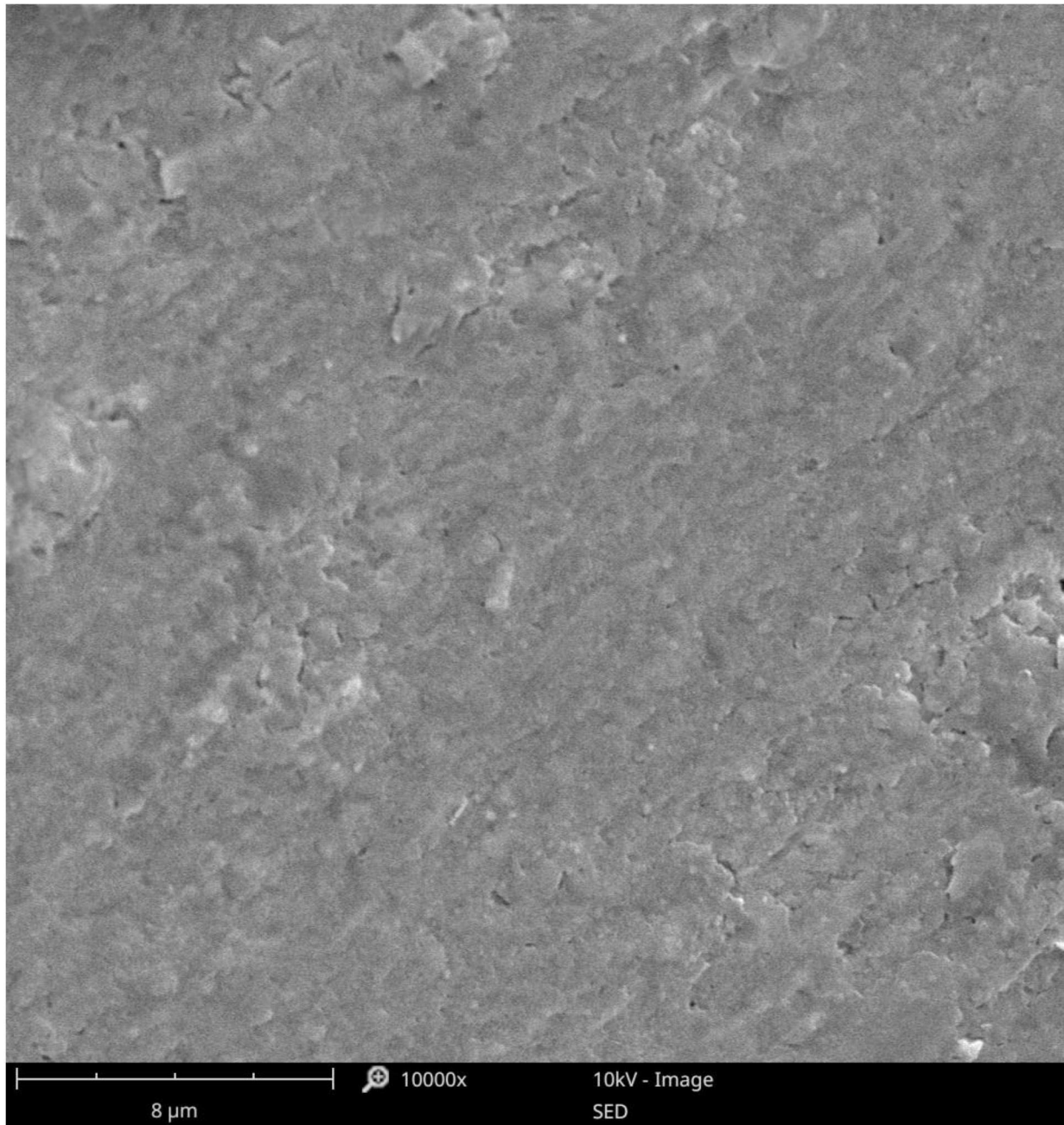


图5

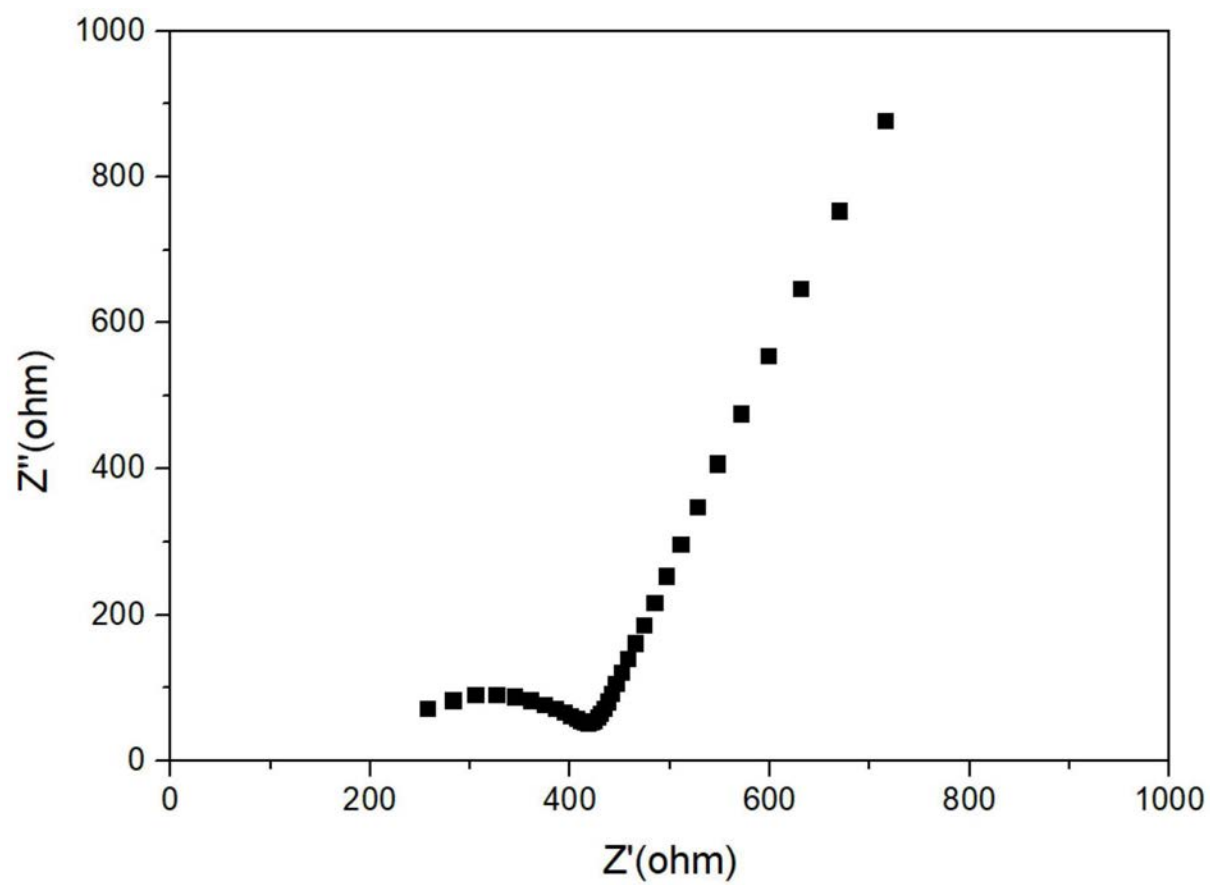


图6

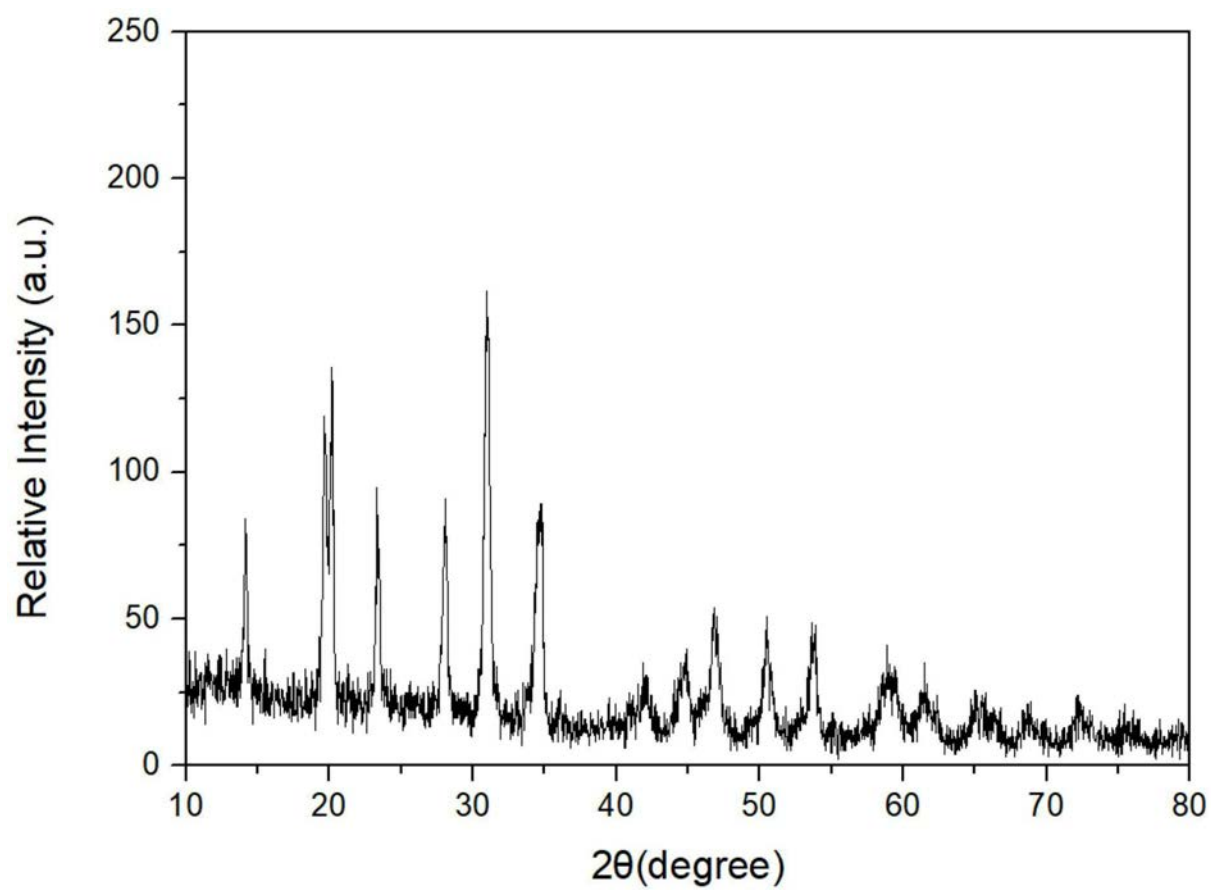


图7

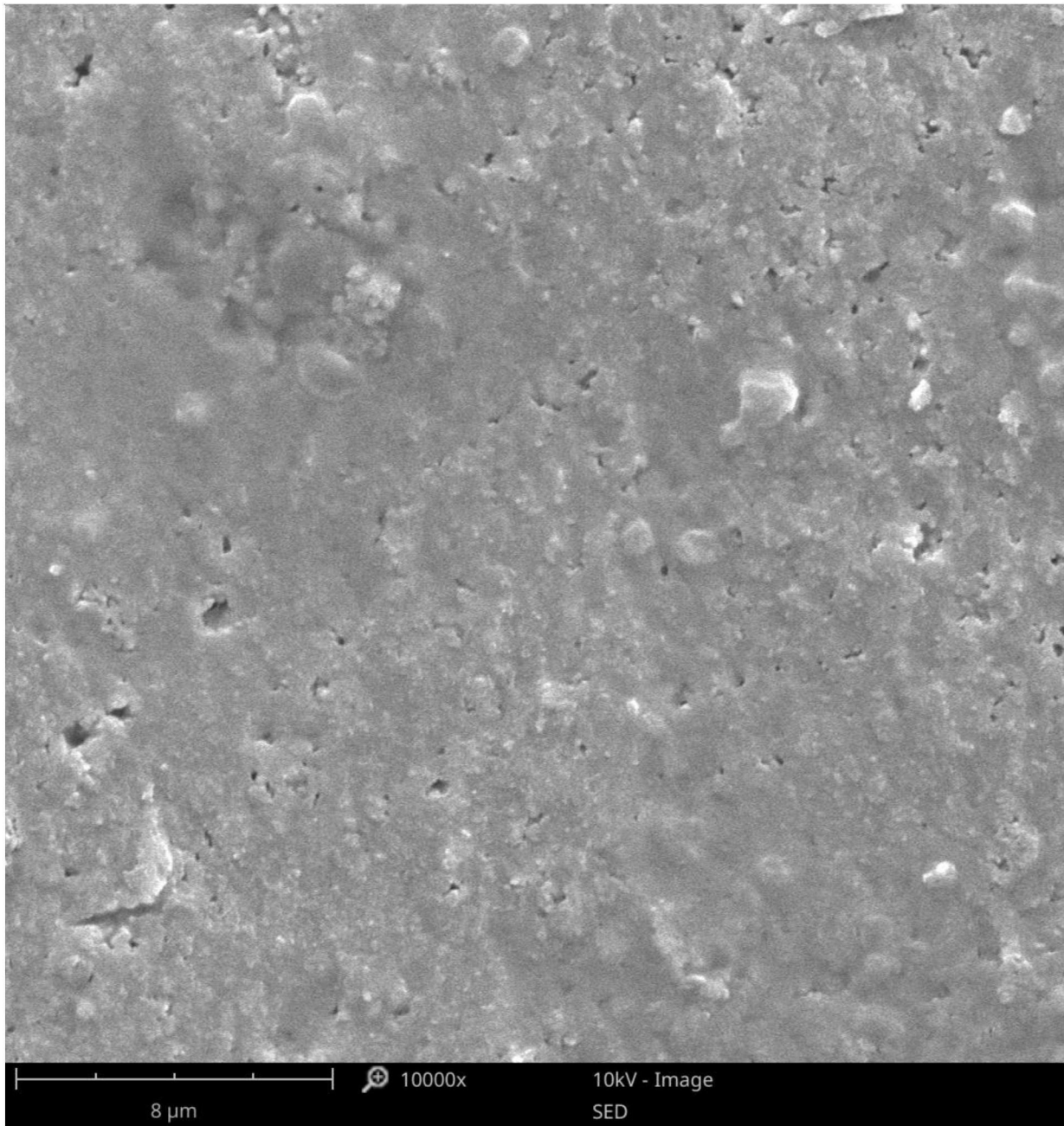


图8

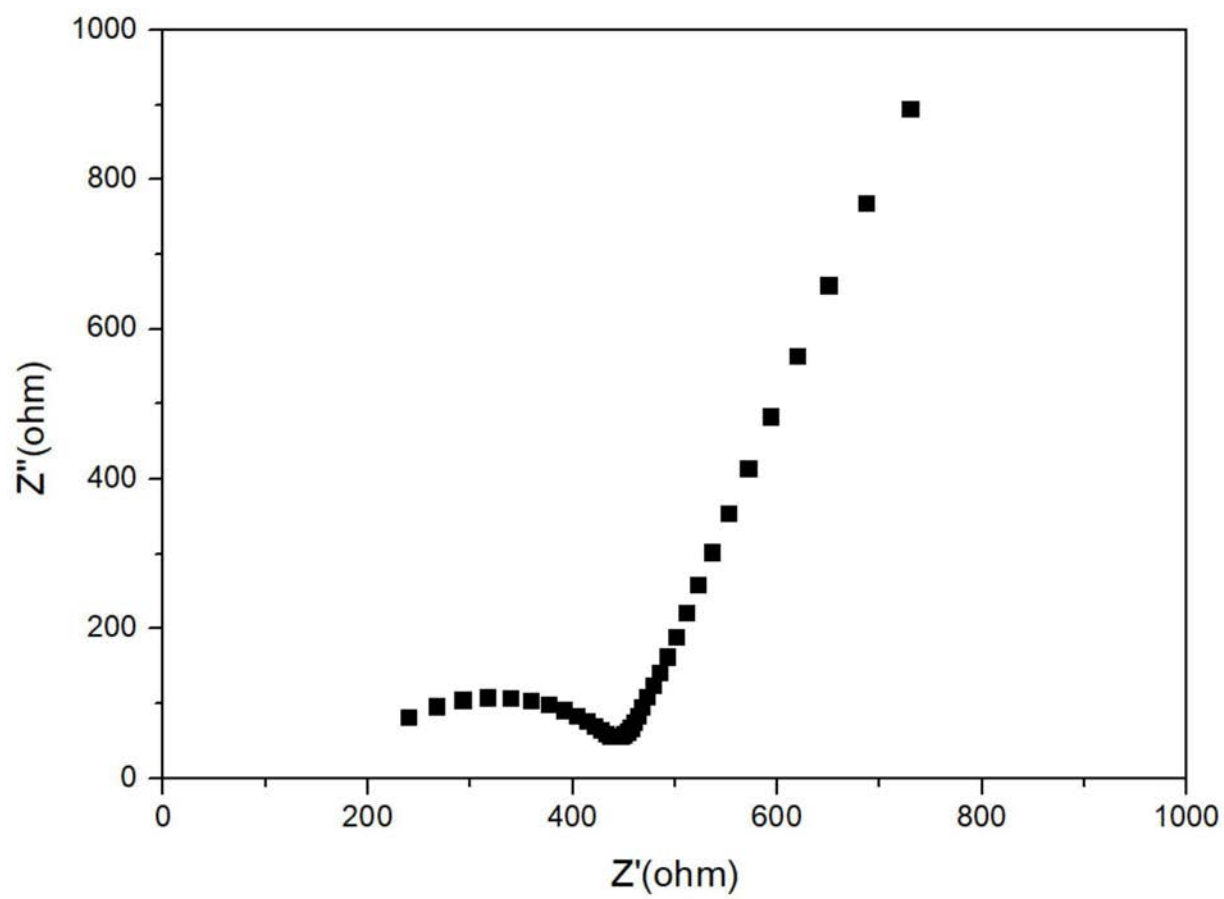


图9

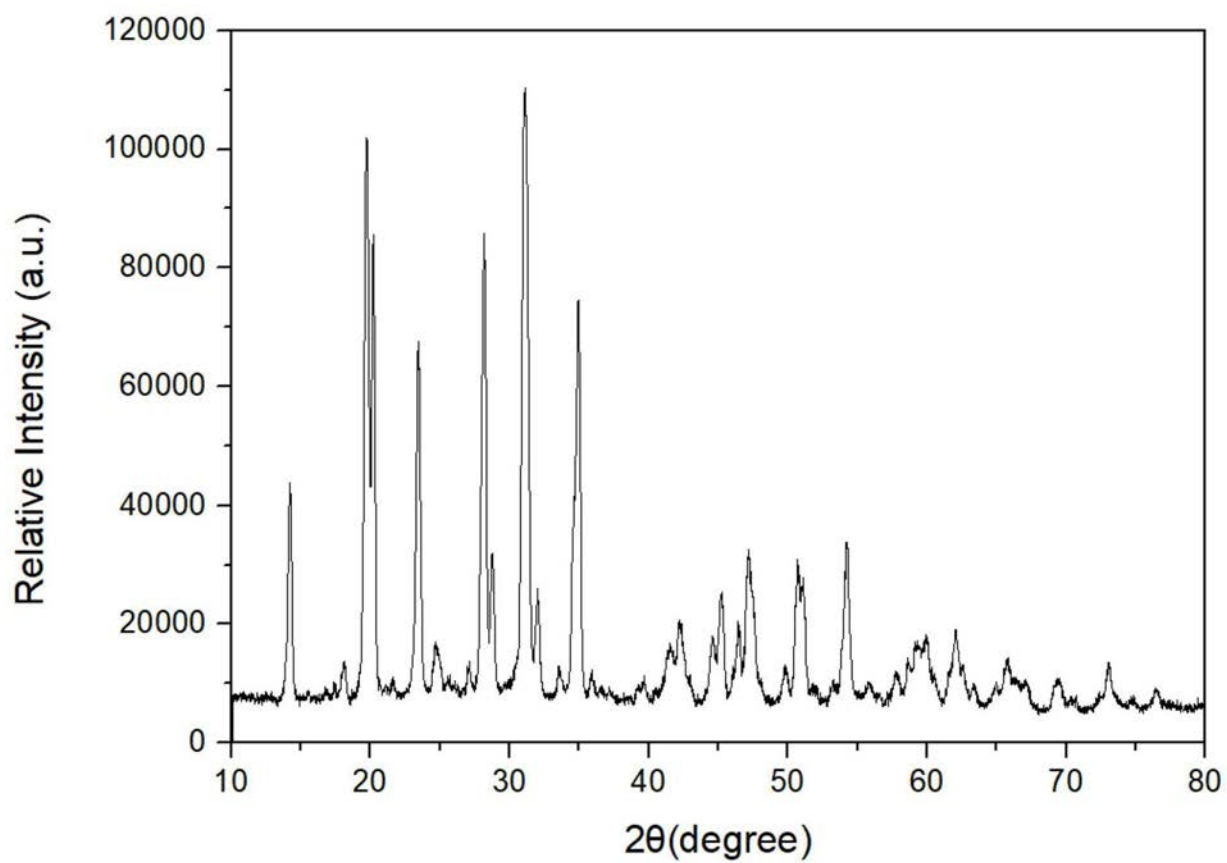


图10

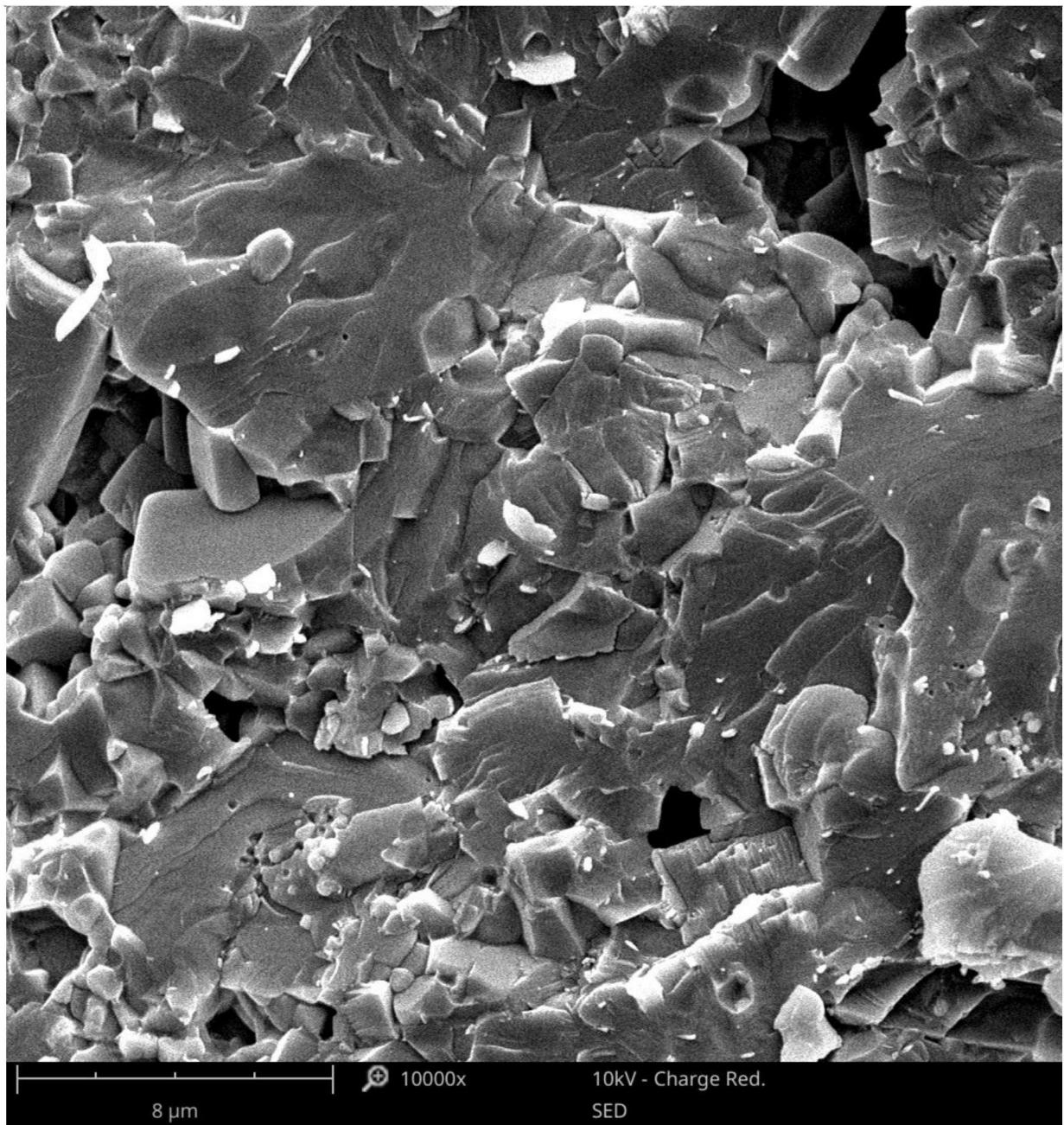


图11

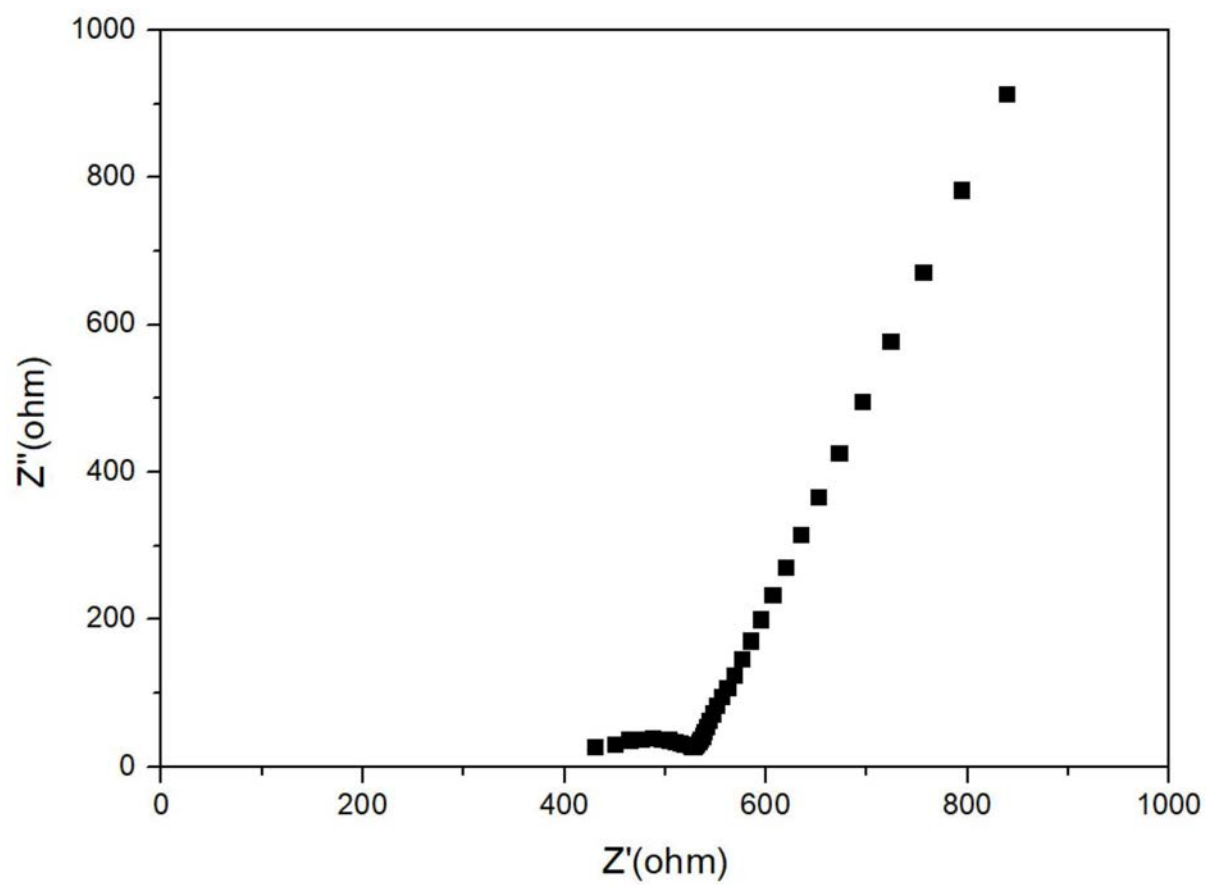


图12