

PVP 溶胶-凝胶法制备锂稳定 Na- β -Al₂O₃ 纳米粉体

张 浩, 张高校, 吴相伟, 温兆银

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 中国科学院能量转换材料重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 作为钠硫电池陶瓷电解质的核心材料, Na- β -Al₂O₃ 粉体对钠硫电池的性能影响很大。实验以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为络合剂, 合成了纳米 Na- β -Al₂O₃ 粉体。结果表明, 以 PVP 络合的前驱体形成 Na- β -Al₂O₃ 相的温度低至 900 °C, 相比于传统固相合成法及其他化学合成法有显著的降低, 可有效抑制传统制备 Na- β -Al₂O₃ 粉体方法中由于高温而导致 Na₂O 组份的挥发, 从而避免 Na- β -Al₂O₃ 性能的下降。X 射线衍射、扫描电镜和透射电镜对粉体的分析表明, 所获得的粉体为纯相的 Na- β -Al₂O₃, 粉体粒径 60~70 nm, 分散性好。高分散性的纳米粉体有助于制备高致密度的 Na- β -Al₂O₃ 陶瓷。这种粉体制备烧结的 Na- β -Al₂O₃ 陶瓷的电导率在 350 °C 可达 0.22 S/cm。

关 键 词: PVP; 溶胶-凝胶; 纳米粉体; Na- β -Al₂O₃

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Synthesis of Na- β -Al₂O₃ Nanopowders by PVP Sol-Gel Process

ZHANG Hao, ZHANG Gao-Xiao, WU Xiang-Wei, WEN Zhao-Yin

(CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: As the key material of the β -Al₂O₃ electrolyte of sodium sulfur battery(SSB), the properties of Na- β -Al₂O₃ powders play an important role in the performance of SSB. In this study, nanosized Na- β -Al₂O₃ powders were prepared by Sol-Gel process with polyvinyl pyrrolidone (PVP) as the chelating agent. The phase formation temperature of the Na- β -Al₂O₃ by the PVP-based process was reduced to 900 °C, which was much lower than those of conventional SSR and most chemical synthesis methods. The new method can effectively inhibit the performance decline of the Na- β -Al₂O₃ ceramics induced by the volatilization of Na₂O at high temperature in the conventional method. The powders were characterized by XRD, SEM and TEM techniques. It was demonstrated that the phase was pure and the particles were well dispersed with diameter of 60–70 nm, which were helpful to the good performance of Na- β -Al₂O₃ ceramics. In addition, the conductivities of the Na- β -Al₂O₃ ceramics sintered by the as-prepared powders were measured by AC impedance spectroscopy and the evaluation of the spectra was carried out with increasing temperature from room temperature to 350 °C. The electrical conductivity of the ceramics at 350 °C reached 0.22 S/cm.

Key words: PVP; Sol-Gel process; nano-powders; Na- β -Al₂O₃

钠硫电池是目前已经获得商业应用的一种大容量储能电池, 具有比能量高、成本低、环境友好等特点^[1-2]。Na- β -Al₂O₃ 电解质陶瓷是钠硫电池的核心部分, 具有很高的钠离子导电率, 在电池中同时担

当电解质和正负极间隔膜的作用, 其性能对钠硫电池的使用特性及安全可靠性具有关键作用。Na- β -Al₂O₃ 陶瓷通常在 1600 °C 以上的高温条件下制备, 要求前驱粉体具有很高的反应活性。目前制备

收稿日期: 2012-11-19; 收到修改稿日期: 2013-01-10

基金项目: 国家自然科学基金(50730001); 国家重点基础研究发展规划项目(973) (2007CB209700)

National Natural Science Foundation of China (50730001); National Key Basic Research Program of China (973) (2007CB209700)

作者简介: 张 浩(1985-), 男, 博士. E-mail: zhanghao26704@163.com

通讯作者: 温兆银, 研究员. E-mail: zywen@mail.sic.ac.cn

Na- β -Al₂O₃ 陶瓷所用前驱粉体主要基于固相合成技术制备,借助于机械混合和固相合成,这种工艺在很大程度上制约了粉体和陶瓷的均匀性,同时粉体的纯度较低、粒径基本在 1 μm 以上,烧结活性较差。性能理想的粉体应该是配比准确、化学纯度高、成分分布均匀、颗粒细小且尺寸分布窄、颗粒呈球形、团聚低并尽可能具有陶瓷所需要的物相。化学制备法是发展十分迅速并已被广泛采用的粉体合成技术,常用的化学法包括共沉淀法、醇盐水解法、水热法、喷雾热解法、气相合成法、化学气相沉积以及盐类热分解法等^[3-6]。上述方法的合成温度都在 1150 $^{\circ}\text{C}$ 以上,容易发生 Na₂O 组份的挥发,从而无法得到纯的 Na- β -Al₂O₃。

溶胶-凝胶法是一种被广泛采用的湿化学合成法,具有许多优点:如反应物在溶液中被均匀分散,其化学均匀性可达到分子水平,避免了固相反应法中原子的长程扩散过程,可以降低 Na- β -Al₂O₃ 粉体成相温度^[7-8]。通过溶胶-凝胶法可以得到纳米级别粉体,相对于普通粉体具有很多优点,如比表面积大、分散性好,反应活性高因此有利于陶瓷的烧结等^[9-10]。这些特性对粉体的烧结和陶瓷的致密是非常有利的。本课题组前期采用柠檬酸为络合剂合成 Na- β -Al₂O₃ 粉体,基于柠檬酸络合的溶胶-凝胶法可得到粒径小、比表面积很大的凝胶或粉末,其反应活性高,还可以减小或消除晶界电阻^[11],但是由于粉体成相温度高达 1100 $^{\circ}\text{C}$,使得在粉体成相过程中有一定量的 Na、Li 组分的挥发,影响所得的 Na- β -Al₂O₃ 的性能。

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种非离子型高分子化合物,可溶于水、碱、酸及极性有机溶剂,是公认的强络合力的络合剂,也经常被使用于溶胶-凝胶合成法中^[12]。本研究以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶胶-凝胶法制备 Na- β -Al₂O₃ 粉体,并系统研究溶胶的结构及其形成条件、纳米粉体成相温度以及由此粉体制备的 Na- β -Al₂O₃ 陶瓷及其性能。

1 实验

1.1 样品制备

按化学计量比称取 Al(NO₃)₃·9H₂O、LiNO₃ 及 NaNO₃,并将其溶于去离子水中,搅拌均匀后加入 PVP, PVP 和总金属离子的摩尔比为 3:1,搅拌 4 h 后滴加氨水,调节 pH 值至 4,随后将所得溶液在 60 $^{\circ}\text{C}$ 油浴条件下搅拌得到湿凝胶。迅速将湿凝胶转移至烘箱,120 $^{\circ}\text{C}$ 保温 24 h 以去除水分并加速络合过程。

在这一过程中湿凝胶干燥并迅速膨胀,得到黄色干凝胶。将干凝胶球磨 15 min 后放入马弗炉,450 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h 后加热至 600~1000 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h。

在合成得到的粉体中加入酒精,湿磨 12 h,75 $^{\circ}\text{C}$ 干燥,以 6 MPa 的压力成型得到 ϕ 10 mm 的片体,再在 200 MPa 冷等静压得到坯体,所得坯体于 1600 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 8 min 得到陶瓷片。

1.2 性能测试

用 TG-DSC(STA 409 PC, Netzsch)分析干凝胶在空气气氛中的分解过程,测试温度为室温至 1200 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。使用 X 射线衍射(Ultima IV, Rigaku)分析材料物相, $2\theta=5^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。使用傅里叶变换红外光谱(FTIR, TENSOR 207, BRUKER)对 PVP 和金属离子的络合情况进行分析。用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6700F, 日立)和透射电子显微镜(TEM, JEOL-2010CX, 日本电子)观察粉体形貌。使用阿基米德法测试陶瓷片的密度。

烧结所得陶瓷片两面蒸金作为阻塞电极,并使用 Autolab PGSTAT302N 电化学工作站进行交流阻抗谱测试,测试频率 1 Hz~1 MHz,偏压 10 mV,测试温度范围为室温到 400 $^{\circ}\text{C}$,空气气氛。

2 结果与讨论

2.1 溶胶结构及其形成条件

研究发现,若不加入 PVP,单纯由 Al³⁺、Na⁺ 及 Li⁺ 离子水解难以形成稳定的溶胶,因此实验中利用 PVP 的强络合作用来获得稳定的溶胶。

为了研究 PVP 在溶胶-凝胶形成中所起的作用,对有机基团进行了结构分析,将 PVP 和 Al³⁺、Na⁺ 和 Li⁺ 离子金属盐加入去离子水中,搅拌 4 h 后进行红外光谱测试,同时对空白 PVP 粉体进行测试作为对比,所得结果如图 1 所示。从 PVP 空白样结果可以看到, 1620~1630 cm^{-1} 的峰对应 C=O 键,而 1300~1500 cm^{-1} 的峰对应 C-N 键。加入金属盐后,图谱中主要的变化发生在 1300~1500 cm^{-1} ,表明 PVP 和金属离子主要是在 C-N 键进行结合。同时也表明,在 PVP 溶胶-凝胶法中, PVP 和金属离子是在分子级别进行络合,分解后能够在一定程度上保持小的粒径,得到纳米级别的粉体。

在 PVP 溶胶-凝胶法制备纳米粉体的过程中,很多因素将直接影响粉体合成的结果,这些因素包括 PVP 与金属离子的摩尔比、溶液 pH、络合剂的种类等。本工作主要对溶液 pH 对溶胶形成的影响进行研究。

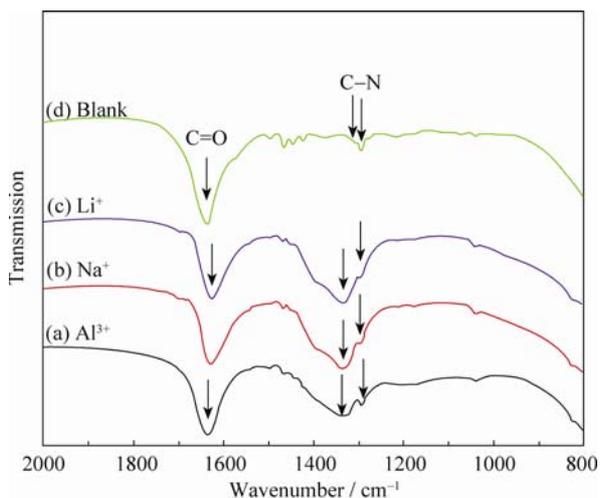
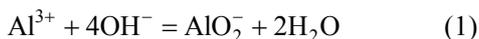


图 1 PVP 和各种不同的金属离子络合后的红外图谱
Fig. 1 Infrared spectra of the PVP coordinated with different metallic ions

在 PVP 溶胶-凝胶法制备 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的过程中, 溶液的 pH 对溶胶-凝胶的转变有较大的影响, pH 的控制将直接影响粉体的纯度。刚配制的混合溶液初始 pH 值为 1.7, 分别调节溶液的 pH 值为 1~7, 所得结果为在 $2 < \text{pH} < 5$ 的情况下, 前驱体溶液能形成透明稳定的溶胶和凝胶。当 $\text{pH} > 5$ 时, 最终前驱体溶液中产生大量白色浆糊状物质, 不能形成均匀的溶胶和凝胶。原因可能为当溶液中的 pH 太高, 溶液中 Al^{3+} 离子与 OH^- 离子发生反应生成 AlO_2^- 离子:



AlO_2^- 是阴离子, 不易与 PVP 离子发生络合, 因此不能形成均匀的溶胶和凝胶。图 2 为 $\text{pH}=2\sim 5$ 条件下合成粉体的 XRD 图谱。可以看到, 在 $\text{pH}=2\sim 5$ 区间合成的粉体均为 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, 只是峰强有所不同, 实验结果表明, 为制备纯相的 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体, 溶液的 pH 值应控制在 2~5 之间。

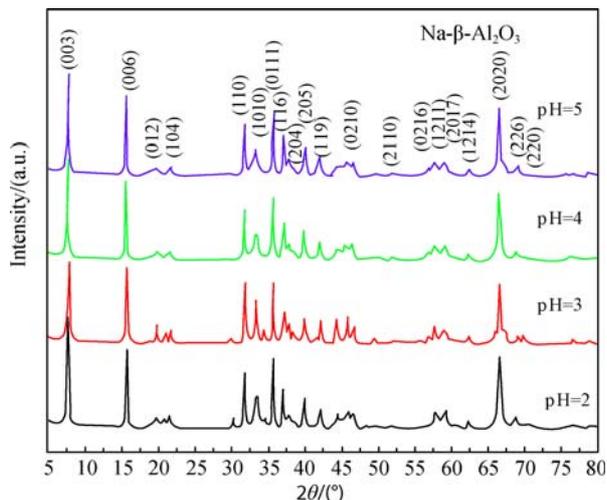


图 2 不同 pH 下合成粉料的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of the powders prepared at different pH

2.2 热分析

凝胶在加热过程中的相变通常分为以下三步, 即干燥和有机物热分解; 结构重排和致密化以及固相转变和晶粒长大。加热破坏了凝胶聚合物的网状结构, 释放出包裹在网络中的溶剂, 形成干凝胶。干凝胶中仍然含有化学吸附的羟基和烷基基团等残留有机物, 必须通过焙烧过程实现有机物的分解, 最终达到完全除去有机物的目的。凝胶前驱体晶型的转变对尖晶石相的形成有重要意义, 而晶型转变与焙烧温度有直接关系。温度过低难以形成尖晶石相, 温度过高则会导致晶粒烧结团聚。为了确定合适的焙烧温度, 分析了凝胶前驱体的热分解行为。

图 3 为 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 干凝胶的热分析曲线, 可以看出, 在 DSC 曲线上出现了两个明显的吸热峰, 峰位分别位于 $435\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $800\text{ }^\circ\text{C}$, $435\text{ }^\circ\text{C}$ 的吸热峰主要对应于有机物和硝酸根离子的分解, 这一阶段失重也最大, 主要是生成的 C、N 和 H 的氧化物释放。第二阶段即 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 吸热峰主要对应相转变过程, 且随着温度进一步升高, 试样质量基本保持不变, 说明凝胶前驱体内的有机成分已经被完全燃烧排除。DSC 曲线所反映的结果与失重曲线能够很好地吻合。

根据热分析结果, 确定粉体合成制度为, 以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度升温至 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h, 再以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度分别升温至 $600\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h。

2.3 相分析

图 4 给出了不同焙烧温度下合成的粉体的 XRD 图谱, 由图可见, $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 凝胶前驱体经过 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧处理的产物基本呈非晶态; 当焙烧温度升高到 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 焙烧产物开始形成一种中间相, 其化学式为 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{xO}_{3\text{x}+1}$ (JCPDS 29-1164); 当热处理温度继续升高到 $700\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$, 试样发生相转变, 中间相的 XRD 特征衍射峰变得尖锐, 并开始出现 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$

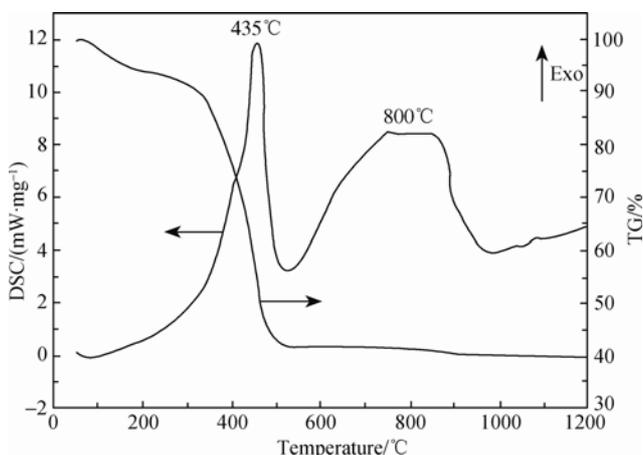


图 3 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 干凝胶的 TG-DSC 曲线
Fig. 3 TG-DSC curves of $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ dry gel

的特征衍射峰; 当热处理温度达到 900 °C 时, 试样已经基本由 Na-β-Al₂O₃ 相组成, 该合成温度相比于报道中化学法的合成温度明显降低。可以认为反应过程中的干燥和低温焙烧过程可以使反应物组分在分子尺度上发生分解反应, 在凝胶体内聚合物分子交联的阻隔作用下, 得到混合均匀、团聚少、接触面积大的超细前驱物。由于该前驱物的表面能很大, 活性很高, 扩散速度加快, 从而降低了随后的合成温度, 缩短了反应时间。

2.4 形貌分析

图 5(a)和 5(b)分别为 900 °C 合成的 Na-β-Al₂O₃ 粉体的 SEM 和 TEM 照片, 由图可见, 合成的粉体颗粒细小均匀, 形状规则, 颗粒为球形, 粒径分布范围为 60~70 nm。

高分辨电镜分析结果如图 6 所示, 晶格的条纹很明显, 测量得到其晶面间距为 0.581 nm, 对应于 Na-β-Al₂O₃ 的(006)晶面。从图 6 还可以发现, 所生长的晶格中有大量的位错缺陷。由于本研究的合成温度低, 尚未形成完整的层状结构。

2.5 陶瓷致密性及电导率

溶胶-凝胶法得到粉体压片后, 1600 °C 烧结制

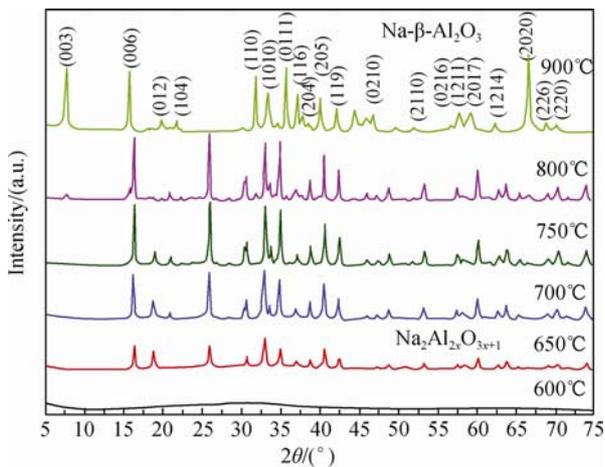


图 4 不同煅烧温度下所得粉体的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of the powders calcined at different temperatures

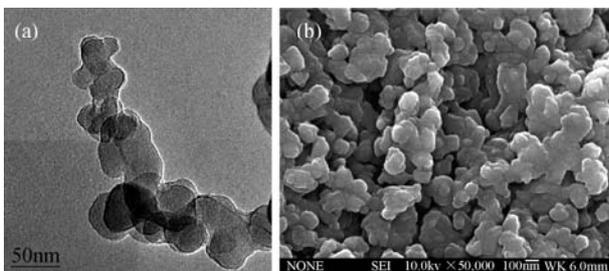


图 5 900 °C 煅烧所得粉体: (a)TEM 和(b) SEM 照片
Fig. 5 TEM (a) and SEM (b) images of the powders synthesized at 900 °C

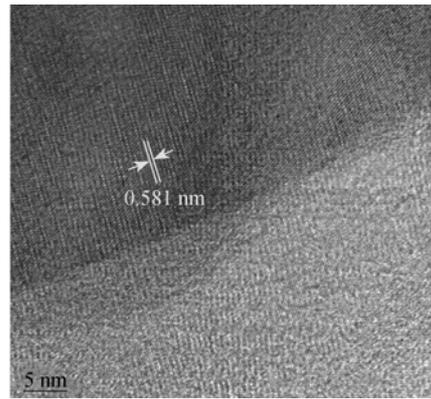


图 6 900 °C 煅烧所得粉体的 HRTEM 照片
Fig. 6 HRTEM image of powders calcined at 900 °C

得 Na-β-Al₂O₃ 陶瓷, 对断面进行 XRD 分析, 由图 7 可以看出仍然是 Na-β-Al₂O₃ 纯相。采用阿基米德排酒精法对所得陶瓷片进行密度测试, 溶胶-凝胶法粉体所得陶瓷的相对致密度在 94% 左右。

对蒸金后陶瓷片进行电导率测试, 图 8 是 Na-β-Al₂O₃ 陶瓷在不同温度下的交流阻抗谱。标准的交流阻抗谱是由半圆和一条直线组成。低频端的半圆与横轴在左边的截距为体电阻, 在右边的截距为总电阻, 左右两个截距的差值即为晶界电阻的大小。由图 8 可以看到, 随测试温升高, 电解质陶瓷的晶界电阻越来越小, 几乎可以忽略。这主要归功于烧结过程中电解质陶瓷中熔融态的出现。熔融态填充在晶界, 为 Na⁺离子的传导提供了途径, 降低了晶界电阻。

根据下式

$$\sigma = d / (R \times S) \quad (2)$$

式中, d -测试试样的厚度, S -测试试样电极的面积, R -试样的电阻, 可得到试样在 350 °C 下的电导率为 0.22 S/cm。

根据 Arrhenius 方程:

$$\ln(\sigma T) = A - E / (RT) \quad (3)$$

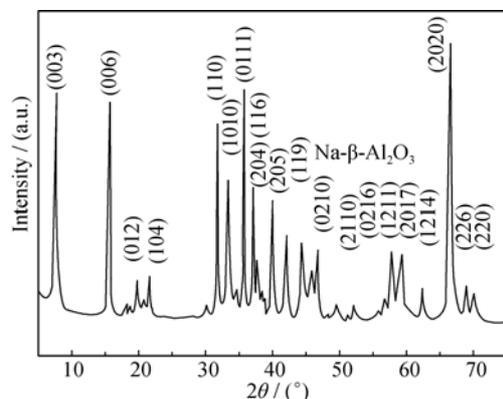


图 7 烧结所得陶瓷片的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD pattern of the ceramic sample

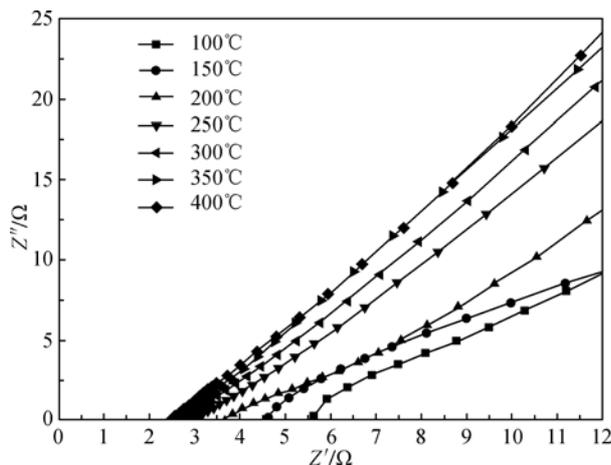


图 8 Na- β - Al_2O_3 陶瓷片在室温至 350 °C 下的阻抗谱
Fig. 8 Impedance spectra of Na- β - Al_2O_3 ceramic samples from room temperature to 350 °C

可计算得到 Na- β - Al_2O_3 陶瓷的电导活化能 E 。式中 A 为指前因子。

由 PVP 溶胶-凝胶法块体合成的粉体制备的陶瓷的 Arrhenius 曲线见图 9。通过计算得到在高低温两个区域的电导活化能分别为 0.23 和 0.30 eV。在相同的测试温度下, 由 PVP 溶胶-凝胶法制备的电解质比传统固相法合成的粉体制备的电解质具有更高的离子电导率^[11]。在 200 °C 附近, 曲线出现了转折, 这是由于在 Na- β - Al_2O_3 的结构中出现了二维的有序/无序转变^[13]。

3 结论

采用 PVP 溶胶-凝胶法成功合成出纳米 Na- β - Al_2O_3 粉体, 合成过程中, 前驱体焙烧温度会显著影响粉体成相情况。当热处理温度升高到 750 °C, 试样

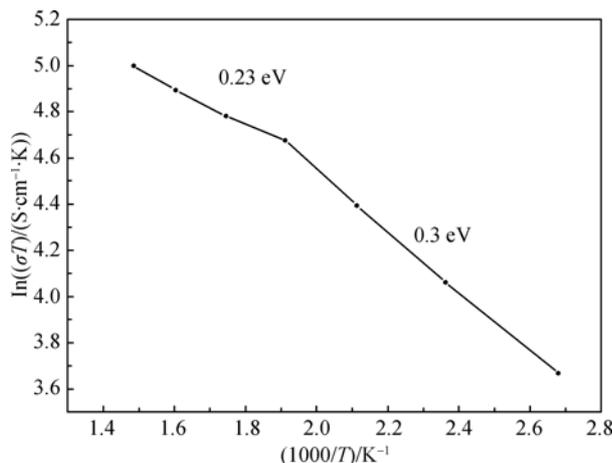


图 9 烧结所得陶瓷样品的 Arrhenius 曲线
Fig. 9 Arrhenius plots of the conductivities for the Na- β - Al_2O_3 samples

发生明显的相转变, 开始出现 Na- β - Al_2O_3 的特征衍射峰; 当热处理温度达到 900 °C 时, 试样已经完全由 Na- β - Al_2O_3 相组成, 这个温度相比于报道中化学合成法下降了 200 °C 左右。结果表明: PVP 和前驱体金属离子主要是在 C-N 键进行分子级别结合, 形成溶胶结构, 溶胶体系的 pH 对 Na- β - Al_2O_3 相的形成有一定的影响, pH 适宜控制在 2~5 之间, 有利于纯 Na- β - Al_2O_3 相粉体的形成。粉体颗粒大小较均匀。晶粒尺寸在 60~70 nm 之间, 且分布均匀, 具有较高的烧结活性。烧结所得陶瓷电解质电导率在 350 °C 时可达 0.22 S/cm。

参考文献:

- [1] Wen Z Y, Gu Z H, Lin Z X, *et al.* Research activities in Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences on the solid electrolytes for sodium sulfur batteries. *J. Power Sources*, 2008, **184(2)**: 641-645.
- [2] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid a battery of choices. *Science*, 2011, **334(6058)**: 928-935.
- [3] Chen K G, Lin Z X, Pan Z Z. Preparation of Na- β - Al_2O_3 ceramics by partial synthesis method. *Journal of Inorganic Materials*, 1997, **12(5)**: 725-728.
- [4] Lu X C, Xia G G, Yang Z G, *et al.* Advanced materials for sodium- β alumina batteries: status, challenges and perspectives. *Journal of Power Sources*, 2010, **195(9)**: 2431-2442.
- [5] Markin T L, Bones R J, Woodhead J L, *et al.* Improvements in or Relating to β -alumina. UK Patent(1975)1386244.
- [6] Eddy D S, Rhodes J F. Method of Making Sodium β -alumina Powder and Sintered Articles. US Patent(1977) 4052538.
- [7] Zhang J C, Wen Z Y, Han J D, *et al.* Synthesis and characterization of proton conducting $\text{Sr}(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_{3-\delta}$ by the citrate method. *J. Alloys Compd.*, 2007, **440(1/2)**: 270-275.
- [8] Ryu J H, Koo S M, Yoon J W, *et al.* Synthesis of nanocrystalline MMoO_4 (M=Ni, Zn) phosphors *via* a citrate complex route assisted by microwave irradiation and their photoluminescence. *Materials Letters*, 2006, **60(13/14)**: 1702-1705.
- [9] Zhou W, Shao Z, Jin W. Synthesis of nanocrystalline conducting composite oxides based on a non-ion selective combined complexing process for functional applications. *J. Alloys Compd.*, 2006, **426(1/2)**: 368-374.
- [10] Wen Z Y, Hu Y Y, Wu X W, *et al.* Main challenges for high performance NAS battery: materials and interfaces. *Advanced Functional Materials*, 2013, **23(8)**: 1005-1018.
- [11] Li N, Liu Y, Wen Z Y, *et al.* Synthesis of nano-Na- β - β - Al_2O_3 powders by a citrate complex process. *J. Alloys Compd.*, 2009, **479(1/2)**: 648-651.
- [12] Li B, Shi C W, Ge Q, *et al.* Preparation, characterization and property of TiO_2 -PVP nanocomposites. *Journal of Hefei University of Technology*, 2008, **31(8)**: 1260.
- [13] Sudworth: Sodium Sulfur Battery. London, England, Chapman and Hall Ltd., 1985: 45-46.