

# 纳米 $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 双组元法合成 $\text{Na-}\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 固体电解质

Preparation of  $\text{Na-}\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  solid electrolyte  
with nano- $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  by double zeta process

张 玲<sup>1</sup>, 郑培毓<sup>1</sup>, 张晓序<sup>1</sup>, 张 超<sup>1</sup>, 张 欢<sup>1,2,3</sup>

(1 辽宁科技大学 材料与冶金学院, 辽宁 鞍山 114051;

2 大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连

116024; 3 大连理工大学 三束材料改性教育部

重点实验室, 辽宁 大连 116024)

ZHANG Ling<sup>1</sup>, ZHENG Pei-yu<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-xu<sup>1</sup>,

ZHANG Chao<sup>1</sup>, ZHANG Huan<sup>1,2,3</sup>

(1 College of Materials and Metallurgy, University of Science  
and Technology Liaoning, Anshan 114051, Liaoning, China;

2 College of Materials Science and Engineering, Dalian

University of Technology, Dalian 116024, Liaoning,

China; 3 Key Laboratory of Materials Modification

by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University

of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

**摘要:** 以纳米  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  为原料, 氧化镁(MgO)为稳定剂, 采用双组元法制备  $\text{Na-}\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  固体电解质。通过 Archimedes 法, SEM 和三点抗弯法研究试样的致密性、显微结构和力学性能; 采用 XRD 和交流阻抗谱仪研究试样的  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相含量和离子电导率。结果表明: 双组元法有利于提高试样的结构均匀性; 纳米  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  比高纯  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  更易于合成  $\text{Na-}\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  固体电解质; 适量 MgO 的加入有利于提高试样中  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相的含量和试样的致密性, 减小试样的晶界电阻, 提高试样的离子电导率; 过多的 MgO 掺杂量导致晶内气孔尺寸的长大, 反而增大了试样的晶粒电阻, 导致试样的离子电导率降低。当 MgO 的加入量为 2% (质量分数) 时, 试样在 300 °C 时的离子电导率最大, 为  $0.0396 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

**关键词:** 纳米  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Na-}\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 双组元法; MgO; 导电性能

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.001059

**中图分类号:** TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)06-0140-08

**Abstract:**  $\text{Na-}\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  was prepared with nano- $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder by a double zeta process, MgO as stabilizer. The compactness, microstructure and mechanical properties of the samples were studied by Archimedes, SEM and three-point bending method, and the  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  phase content and ionic conductivity of the samples were studied by XRD and EIS. The results show that double zeta process is beneficial to improve the uniformity of sample structure. Nano- $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  is easier to synthesize  $\text{Na-}\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  solid electrolyte than high purity  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , the addition of appropriate MgO can increase the content of the  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  phase and the compactness of the samples, reduce the grain boundary resistance of the sample and improve the ionic conductivity of the electrolyte. Excessive MgO doping results in the growth of pore size in the samples, which will increase the grain resistance and decrease the ionic conductivity. The ionic conductivity of the electrolyte material reaches  $0.0396 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  at 300 °C when the amount of MgO is 2% (mass fraction).

**Key words:** nano- $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Na-}\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; double zeta process; magnesium oxide; electrical conductivity

$\text{Na-}\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  是一种钠铝复合氧化物,因其具有高离子导电性、易成型以及化学惰性等优点,被广泛用于制备钠硫电池和钠氯化物电池的固体电解质兼隔膜<sup>[1-5]</sup>。传统制备  $\text{Na-}\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的主要方法是利用高纯  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  及少量稳定剂如  $\text{MgO}$  或  $\text{Li}_2\text{O}$  等混合,通过固相合成法在  $1580\text{ }^\circ\text{C}$  以上的高温下烧结而成<sup>[6]</sup>,这种方法因使用高纯  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  原料使得成本较高,而且在高温下  $\text{Na}_2\text{O}$  大量挥发、晶粒异常长大将导致试样离子导电性降低、多尺寸晶粒结构<sup>[7]</sup>。为了降低制备温度、提高材料的结构和性能,人们开始采用化学合成法如醇盐水解法<sup>[8]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[9]</sup>、共沉淀法<sup>[10]</sup>、溶剂燃烧法<sup>[11-12]</sup> 等方法,但这些方法合成工艺相对复杂,对设备和操作的要求也高, $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相在产品中难以被完全消除,相对于传统固相合成法难以实现工业化大生产。

为了实现材料的均匀混合,消除晶粒尺寸、形状的差异,上海硅酸盐研究所发明出双组元合成法<sup>[13-14]</sup>,将高纯  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  分别与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  混合煅烧,分别得到铝酸钠和多铝酸锂为主要成分的两种多铝酸盐,之后将两种产物按照  $\text{Na-}\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的化学计量比进行配料、球磨制浆、干燥,由于不含  $\text{LiAlO}_2$ ,避免了在反应过程中液相的生成和大晶粒的出现。Lee 等<sup>[15]</sup>、陈昆刚等<sup>[16]</sup> 分别采用双组元法制备出高  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的  $\text{Na-}\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末和固体电解质。然而由于采用高纯  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为原料,需要在高温下才能转变为  $\text{Na-}\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,增加了生产成本,并且转化率较低;Zyl 等<sup>[17]</sup> 发现过渡态氧化铝在结构上更易于制备出  $\text{Na-}\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  前驱体,Barion 等<sup>[18]</sup> 通过对多种铝源进行研究也发现过渡态氧化铝向  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的转化率高于  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,但由于过渡态氧化铝在传统固相烧结过程会产生大量的空隙,导致电解质试样致密度下

降,力学性能降低<sup>[19]</sup>。采用双组元法既能利用过渡态氧化铝转化率高特性,同时能够克服传统固相法致密度过低的缺陷,然而关于过渡态氧化铝双组元法制备  $\text{Na-}\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  固体电解质的相关报道相对较少。本工作采用活性高、尺寸小、价格低廉的纳米  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体为原料, $\text{MgO}$  作为烧结助剂,通过双组元法制备  $\text{Na-}\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,并对其物理性能和导电性能进行研究。

1 实验材料与方法

1.1 样品制备

采用高纯  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (开封市高达炉料有限公司,纯度  $99.9\%$ ),纳米  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (工业制备,纯度  $99.9\%$ ,平均晶粒尺寸为  $60\text{ nm}$ ),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (AR),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (AR) 为原料,采用双组元法制备  $\text{Na-}\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  固体电解质(实验流程图如图 1 所示)。将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末分别与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  进行球磨混合,球磨  $12\text{ h}$ ,  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下干燥,将一定量的混合粉末放入带盖刚玉坩埚中,箱式炉中  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  预烧,保温  $2\text{ h}$ ;将预烧后的粉末进行二次球磨,之后将两种产物按照  $\text{Na-}\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的化学计量比进行配料;为了进一步提高纳米  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  为铝源制备试样的结构致密性,在双组元法合成的粉末中加入  $\text{MgO}$  作为烧结助剂, $\text{MgO}$  的加入量为混合粉末的  $0\%$ ,  $1\%$ ,  $2\%$ ,  $4\%$  和  $8\%$  (质量分数,下同)。采用质量分数为  $5\%$  的聚乙烯酸缩丁醛 (PVB) 结合剂进行造粒,干压成型制成直径  $15\text{ mm}$ ,厚  $3\text{ mm}$  的圆片和  $3\text{ mm}\times4\text{ mm}\times40\text{ mm}$  的长条试样,之后在  $200\text{ MPa}$  的压力下冷等静压成型。试样排胶后置于带盖刚玉坩埚中,埋粉保护,升温至  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  保温  $30\text{ min}$ ,降温至  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  保温  $30\text{ min}$ ,之后随炉冷却。

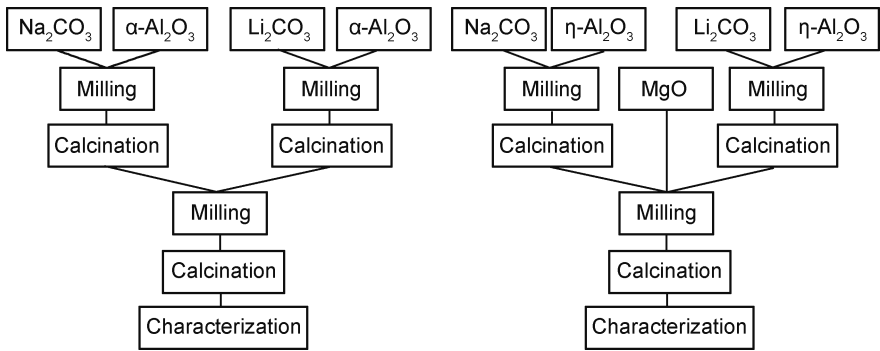


图 1 双组元法实验流程图

Fig. 1 Flow chart of the procedure of the double zeta process

1.2 样品表征

采用 Archimedes 法测定试样的体积密度。采用

电子万能试验机 (CMT-6203) 测试试样的三点抗弯强度,测试间距为  $30\text{ mm}$ ,速率为  $0.5\text{ mm/min}$ 。采用 X

pert-Powder 型 X 射线衍射仪测定试样的衍射强度, Cu K $\alpha$ 1 辐射,管压 40 kV,管流 40 mA,步长 0.02°,扫描范围 5°~80°。采用高温介电测量系统(HDMS-1000)测试圆片试样的离子电导率,测试温度 200~500 °C,升温速率为 10 °C/min,测量频率为 20 Hz~20 MHz,交流输入信号为 5 mV,铂丝作为电极引线,银浆作为导电介质,涂层面积为 0.2 cm<sup>2</sup>,交流阻抗谱图通过 Zview 软件分析。采用  $\Sigma$  场发射扫描电子显微镜观察烧结体断口的形貌。

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

图 2 为高纯  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和纳米  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 谱图与标准谱图的对比,从图 2 可知,高纯  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和纳米  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 谱图与  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF No. 088-0826)和  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF No. 077-0396)的标准衍射谱图相符,且纳米  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 谱图中出现部分  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰,表明原料纳米  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相组成为  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。通过 highscore 软件计算纳米  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉中的物相含量可知,纳米  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉由 96.9% 的  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 3.1% 的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成。

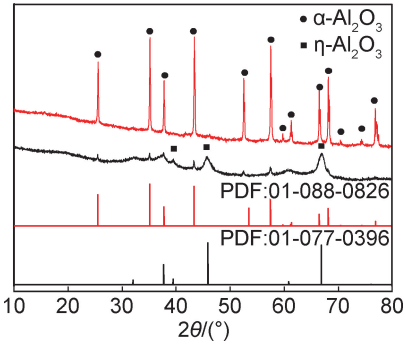


图 2  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和纳米  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 谱图与标准谱图的比较  
Fig. 2 Comparison of XRD patterns of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nano- $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with PDF standard pattern

图 3 为前驱体的 X 射线衍射谱图,从图 3(a)可知,以高纯  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和纳米  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为铝源合成的前驱体中  $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰峰型尖锐,然而以高纯  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为铝源合成的前驱体中出现较多峰型尖锐的  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征峰;从图 3(b)可知,两种铝源在添加适量 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 后,均能合成峰型相似的多铝酸锂,且其 XRD 谱图与 LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub> (PDF No. 087-1278)的标准衍射谱图相符。从图 3 可知,两种铝源在实验条件下均能合成双组元法所需的前驱体,其中以纳米  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为铝源更易制备出高质量的前驱体。

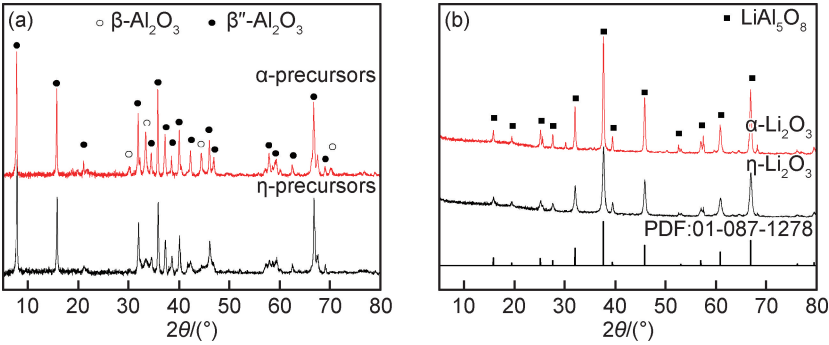


图 3 前驱体的 X 射线衍射谱图 (a)  $\beta/\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>  
Fig. 3 X-ray diffraction patterns of precursors (a)  $\beta/\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>

图 4 为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氧原子密堆积模型,从图 4 可知, $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氧原子以六方紧密堆积方式排列,呈现出镜面对称结构,而  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氧原子以立方紧密堆积方式排列。图 5 为  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶胞在 (11 $\bar{2}$ 0) 上堆积序列的投影,从图 5 可知, $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化物的特征是交替紧密堆积的平板和松散堆积层的结构,松散的层中含有可移动的钠离子,称为导电面,钠离子在电场中自由移动,紧密堆积的氧化物板由四层氧离子组成,铝离子占据在四面体和八面体间隙中<sup>[6]</sup>,结合图 4 可知, $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氧

原子密堆积排列与  $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧原子密堆积排列方式相似,而  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氧原子密堆积排列与  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧原子密堆积排列方式更为接近,需要进行氧原子重排才能更有利于形成  $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,因此,相比于  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,以  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为铝源更易制备出  $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 前驱体,此与图 3(a)的结果相符。

图 6 为 1550 °C 不同铝源试样的 XRD 谱图,从图 6 可知,两种铝源在双组元法下制备的试样中,均能在  $2\theta=45.9^\circ$  处观察到峰型尖锐的  $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征峰,而以  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为铝源制备的试样,在  $2\theta=44.5^\circ$  处观察到

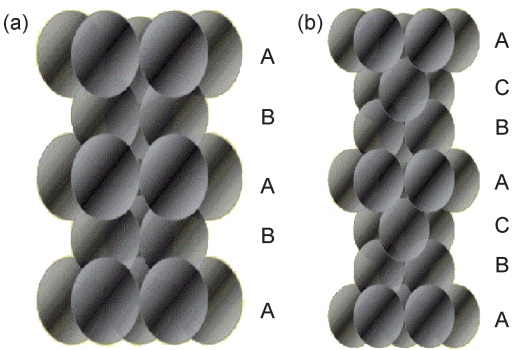


图 4 氧化铝中氧原子的密堆积模型 (a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (b) $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Fig. 4 Close packing model of oxygen atoms in alumina  
(a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (b) $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$

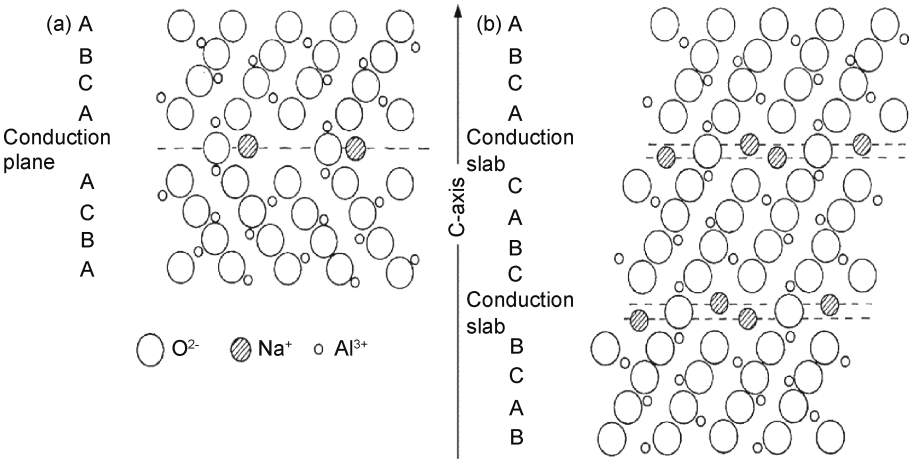


图 5  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (a) 和  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  (b) 晶胞在  $(11\bar{2}0)$  上堆积序列的投影

Fig. 5 Projection of  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (a) and  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  (b) unit cells on  $(11\bar{2}0)$  stacking sequence

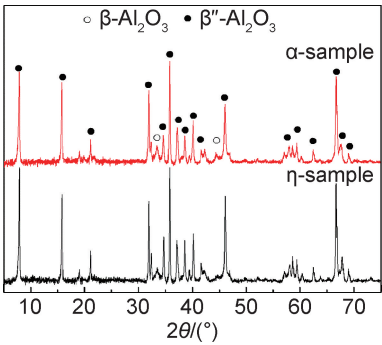


图 6 1550  $^{\circ}\text{C}$  不同铝源试样的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of samples with different aluminum sources at 1550 $^{\circ}\text{C}$

量的增加, $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  相的峰强逐渐增强, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  相的峰强逐渐减弱;当  $\text{MgO}$  的含量为 2% 时, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  相的衍射峰几乎消失,只剩下尖锐的  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  相的衍射峰;当  $\text{MgO}$  的含量超过 2% 时, $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  相的衍射峰峰强开始减弱,逐渐出现  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  相的衍射峰。由于  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  的标准图谱非常相似,很难通过

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  的特征峰,通过式(1)计算出两种铝源制备的试样中的  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  相含量(结果如表 1 所示),

$$f(\beta'')\% = 100 - f(\beta)\% = (1 - 1.14I(\beta) / [1.14I(\beta) + I(\beta'')]) \times 100\% \quad (1)$$

式中:1.14 是峰强  $I$  的校正因子,选择  $2\theta = 45.9^{\circ}(\beta')$  和  $2\theta = 44.5^{\circ}(\beta)$  作为强度计算的衍射峰。

由表 1 可知,以  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  为铝源制备的试样中  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  相的含量更高,达到 95.05%,这与两种铝源制备的前驱体的 X 射线衍射结果相符。

为了进一步提高  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  为铝源制备试样的致密性,采用  $\text{MgO}$  为烧结助剂,图 7 为 1550  $^{\circ}\text{C}$  不同  $\text{MgO}$  含量试样的衍射谱图。从图 7 中可知,随着  $\text{MgO}$  含

表 1 不同铝源制备  $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  试样的含量  
计算和性能测试结果

Table 1 Some calculated parameters and measured properties of synthesized  $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  with different aluminum sources

Sample	$\beta''$ phase content/ %	Density/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	Relative density/ %	Bending strength/ MPa	$\sigma$ at 300 $^{\circ}\text{C}$ / ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	87.56	3.08	94.48	196.5	0.0205
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	95.05	2.85	87.42	174.3	0.0285

XRD 谱进行区分,通常以样品的 XRD 谱测量  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  相的主要 X 射线峰强度来估算  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  相的含量。通过 highscore 软件计算不同  $\text{MgO}$  加入量的电解质试样的  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  相的含量, $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  的相含量按式(1)<sup>[20]</sup> 计算。

通过式(1)计算试样中  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  相的含量(结果如表 2 所示),由表 2 可知,随着  $\text{MgO}$  加入量的增加, $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  相的含量逐渐增加,当  $\text{MgO}$  加入量为 2% 时, $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  相的含量达到最大,为 98.29%,由文



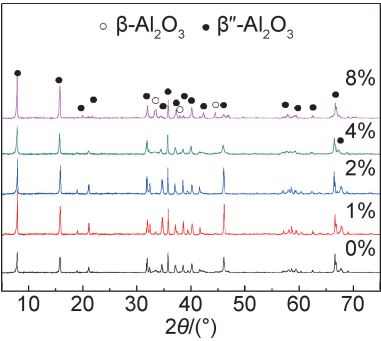
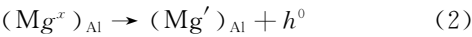


图 7 1550 °C 不同 MgO 含量试样的衍射谱图  
Fig. 7 XRD patterns of samples with different amounts of MgO at 1550 °C

表 2 不同 MgO 含量试样的含量计算和性能测试结果  
Table 2 Some calculated parameters and measured properties of synthesized Na-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different amounts of MgO

Sample	β'' phase content/%	Density/(g • cm <sup>-3</sup> )	Relative density/%	Bending strength/MPa	σ at 300 °C/(S • cm <sup>-1</sup> )
β''-0	95.05	2.85	87.42	174.3	0.0285
β''-1	96.43	3.13	96.01	206.5	0.0291
β''-2	98.29	3.21	98.47	237.9	0.0396
β''-4	80.71	3.19	97.85	220.6	0.0126
β''-8	78.95	3.15	96.63	210.3	0.0083

献[21]可知,当向 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷中引入 MgO 时,Mg<sup>2+</sup> 将会进入到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格中对 Al<sup>3+</sup> 进行置换,置换方程式如式(2)所示:



由式(2)可知,因为 Al<sup>3+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 的价态不同,Mg<sup>2+</sup> 在置换 Al<sup>3+</sup> 的过程中会产生带负电的(Mg')<sub>Al</sub>,这有利于吸引 Na<sup>+</sup> 进入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格,进而提高试样中 β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相的含量;此外,Mg<sup>2+</sup> 作为 Na-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的稳定剂,其离子半径大于稳定剂 Li<sup>+</sup>,在一定程度上增大了 Na-O 导电层的 Na<sup>+</sup> 空位,进而降低了 Na<sup>+</sup> 的导电势垒<sup>[22]</sup>。当 MgO 的加入量超过 2% 时,此时由于置换反应产生大量的缺陷,导致晶粒异常长大,晶体中钠离子含量急剧降低,更有利于形成 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相,导致 β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相的相对含量降低。

2.2 显微结构分析

图 8 为两种铝源制备的 Na-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 试样的断口形貌 SEM 图,从图 8 可知,采用双组元法制备出的试样结构均匀性较好。其中 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氧原子以六方密堆积方式排列,以 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为铝源制备的试样更倾向于形成氧原子为六方密堆积的 Na-β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,因此晶粒呈现厚板和颗粒状,晶粒相互融合;而 η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氧原子以立方密堆积方式排列,以 η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为铝源制备的试样更倾向于形成氧原子为菱方密堆积的 Na-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,因此晶粒呈现薄片状结构,晶粒之间呈交叉排列,由表 1 可知,以 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为铝源制备的试样相对密度更高,达到 94.48%,力学性能更好,抗弯强度达到 196.5 MPa;而以 η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为铝源制备的试样结构较为疏松,相对密度为 87.42%,力学性能较差,抗弯强度为 174.3 MPa。

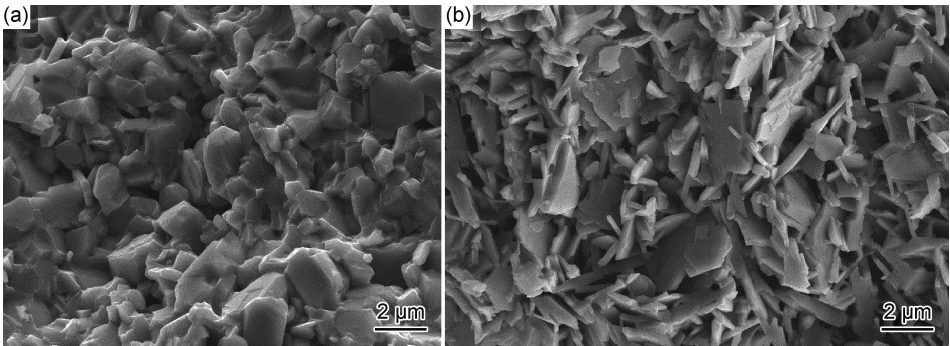


图 8 不同铝源制备的 Na-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 试样的断口形貌 SEM 图 (a)α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b)η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Fig. 8 SEM fractographs of Na-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples with different aluminum sources (a)α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b)η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 9 为 1550 °C 不同 MgO 加入量试样的断口形貌 SEM 图。从图 9 可知,随着 MgO 加入量的增加,试样的致密性逐渐提高,当 MgO 的含量为 2% 时,试样的致密性最佳;当 MgO 的含量超过 2% 时,由于晶内气孔尺寸的长大导致试样的致密性下降,由表 2 可知,随着 MgO 加入量的增加,试样的相对密度和力学性能逐渐提高,当 MgO 的含量为 2 % 时,试样的相对

密度达到最大,为 98.47%,抗弯强度为 237.9 MPa;当 MgO 的含量超过 2% 时,试样的相对密度降低为 97.85%,抗弯强度降低为 220.6 MPa。

2.3 交流阻抗测量

图 10 为电解质试样(掺杂 2% MgO)在 200 °C 和 400 °C 的交流阻抗谱。等效电路如图 11 所示。从图 10 可以看出,电解质在高频和低频范围内的数据可由

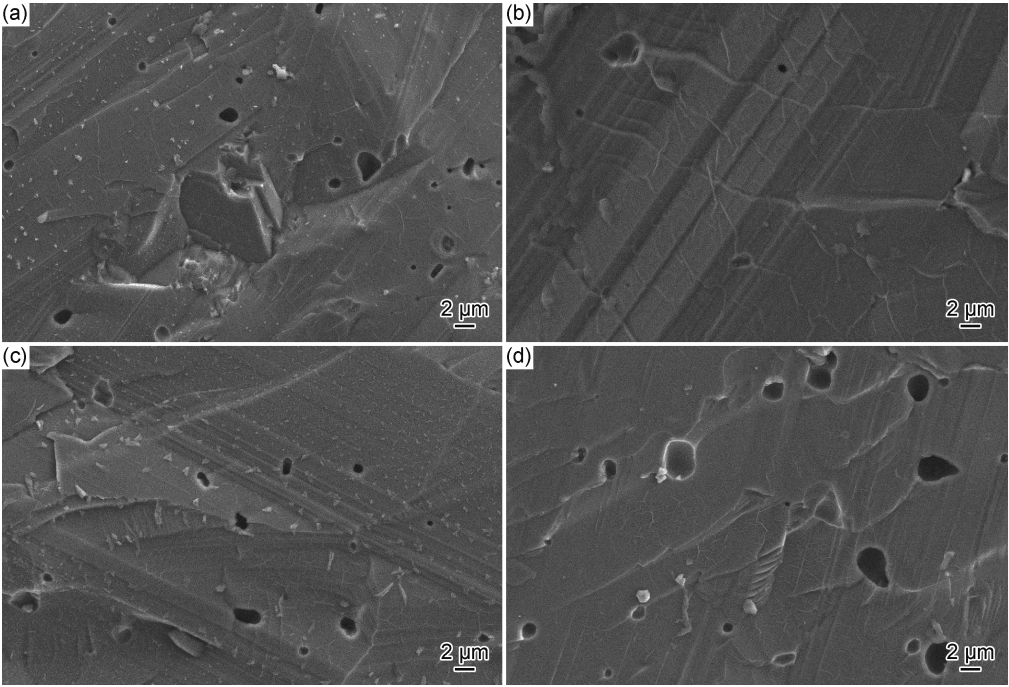


图 9 1550 °C 不同 MgO 加入量试样断面形貌的 SEM 图 (a)1%;(b)2%;(c)4%;(d)8%

Fig. 9 SEM fractographs of samples with various doping amounts of MgO at 1550 °C (a)1%;(b)2%;(c)4%;(d)8%

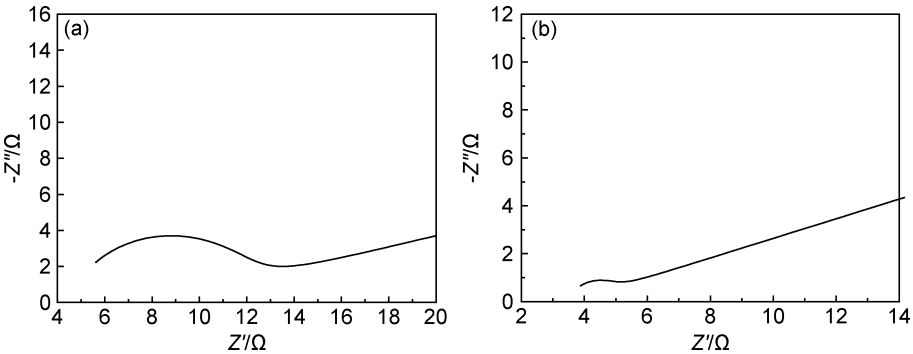
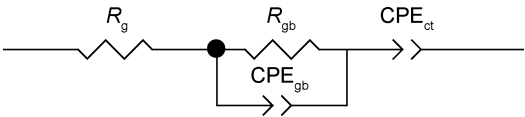


图 10 不同测试温度下烧结试样(掺杂 2% MgO)的交流阻抗谱 (a)200 °C;(b)400 °C

Fig. 10 AC impedance spectra of sintered sample (doped with 2% MgO) at different test temperatures (a)200 °C;(b)400 °C



$R_g$ —Grain resistance; $R_{gb}$ —Grain boundary resistance;  
 $CPE_{gb}$ —Grain boundary capacitance; $CPE_{ct}$ —  
Electrolyte-electrode interface capacitance

图 11 电解质交流阻抗谱的等效电路图

Fig. 11 Equivalent circuit diagram of the impedance spectra

1 个半圆和 1 条直线构成,随着测试温度的升高,阻抗谱的圆弧减小。由于在低温时钠离子的电导率非常大,与晶粒电阻所对应的半圆弧无法被检测到,参考图 11 等效电路可知,此时高频端半圆弧的切线与 X 轴之间的交点为晶粒电阻  $R_g$ ,圆弧的直径为晶界的电阻

$R_{gb}$ ,低频端直线为由于电极极化出现的电解质-电极的界面电容  $CPE_{ct}$ <sup>[9,22-23]</sup>。钠离子电导率随着温度的升高而增大,代表晶界电阻的圆弧减小。电解质的总电阻按式(3)计算:

$$R = R_g + R_{gb} \tag{3}$$

通过 Zview 软件拟合出等效电路中各元件的数据,不同温度下试样的离子电导率(S/cm)由式(4)计算:

$$\sigma_{IC} = \frac{L_T}{SR} \tag{4}$$

式中: $L_T$  和  $S$  分别为样品的厚度和样品表面的电极面积; $R$  为电解质的总电阻。

根据 Arrenius 理论可知电解质离子电导率(S/cm)与温度的关系<sup>[24]</sup>如式(5)所示:

$$\sigma_T = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{5}$$

式中:  $A$  为特征常数;  $E_a$  为电导活化能, 由缺陷形成能和离子迁移能组成。将式(5)两边取对数得式(6):

$$\ln(\sigma_T T) = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad (6)$$

图 12 为 2% MgO 掺杂量下电解质试样的 Arrhenius 曲线。从图 12 可知, 电解质的 Arrhenius 曲线符合线性关系, 通过计算可知材料的电导活化能在 300 °C 以上由 0.25 eV 降低到 0.12 eV。表明随着温度的升高, 钠离子的传导阻力减小, 移动速率显著提高, 结合图 10 可知, 此时, 导电过程由晶界控制转变为晶粒控制, 晶界控制的温度范围逐渐减小。

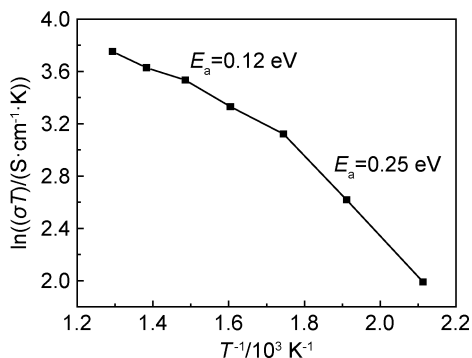


图 12 不同温度下试样(2% MgO)的 Arrhenius 曲线  
Fig. 12 Arrhenius curves of sample with 2% MgO at different temperatures

不同 MgO 添加量试样在 300 °C 时的离子电导率如表 2 所示。从表 2 中可知, 未掺杂 MgO 的样品的致密性较低, 试样中晶界的电阻较大, 导致试样的离子电导率较低。随着试样中 MgO 掺杂量的增加, 试样的致密性得到提高, 晶界电阻减小, 试样的离子电导率获得显著的提高, 同时适量 MgO 的加入提高试样中  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  相的含量, 有利于  $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  的合成; 过多的 MgO 掺杂量造成试样中产生大量的缺陷, 导致晶粒内气孔尺寸的长大, 反而增大了试样的晶粒电阻, 导致试样的离子电导率降低。

### 3 结论

(1) 以低成本的纳米  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  为原料, 高纯  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  作为对比原料, 采用双组元法制备  $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  固体电解质。在本工作条件下发现纳米  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  中氧原子密堆积排列方式相似, 相比于高纯  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  更易于合成  $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 并在 1550 °C 下以纳米  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  为原料制备出  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量为 95.05% 的  $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  固体电解质, 既降低了生产成本, 又提高了固体电解质的导电性能。

(2) 在双组元法的基础上采用 MgO 为稳定剂, 其与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  发生置换反应形成负电的  $(\text{Mg}')_{\text{Al}}$ , 有利于提高电解质的  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量, 进而提高试样的离子电导率, 与此同时, 电解质材料的结构致密性和力学性能也得到了提高; 过多 MgO 掺杂量导致晶内气孔尺寸的长大, 反而增大了试样的晶粒电阻, 导致试样离子电导率的降低。当 MgO 的加入量为 2% 时, 试样在 300 °C 时的离子电导率最大, 为  $0.0396 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

### 参考文献

- [1] MERCADELLI E, ARICO A S, GONDOLINI A, et al. Influence of powders thermal activation process on the production of planar  $\beta$ -alumina ceramic membranes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696: 1080-1089.
- [2] WEI X L, XIA Y, LIU X M, et al. Preparation of sodium  $\beta''$ -alumina electrolyte thin film by electrophoretic deposition using Taguchi experimental design approach[J]. Electrochimica Acta, 2014, 136: 250-256.
- [3] YANG L, LIU X, ZHANG Y. Advanced intermediate temperature sodium copper chloride battery[J]. Journal of Power Sources, 2014, 272: 987-990.
- [4] LU X C, LI G S, KIM J Y. The effects of temperature on the electrochemical performance of sodium-nickel chloride batteries[J]. Journal of Power Sources, 2012, 215: 288-295.
- [5] KIM I, PARK J Y, KIM C H, et al. A room temperature Na/S battery using a  $\beta'$  alumina solid electrolyte separator, tetraethylene glycol dimethyl ether electrolyte, and a S/C composite cathode[J]. Journal of Powder Sources, 2016, 301: 332-337.
- [6] LU X C, XIA G G, LEMMON J P, et al. Advanced materials for sodium-beta alumina batteries: status, challenges and perspectives[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(9): 2431-2442.
- [7] HU Y Y, WEN Z Y, WU X W, et al. Low-cost shape-control synthesis of porous carbon film on  $\beta'$ -alumina ceramics for Na-based battery application[J]. Journal of Powder Sources, 2012, 219: 1-8.
- [8] JAYARMAN V, GNANASEKARAN T, PERIASWAMI G. Low-temperature synthesis of  $\beta$ -aluminas by a sol-gel technique[J]. Materials Letters, 1997, 30: 157-162.
- [9] WANG J, JIANG X P, WEI X L, et al. Synthesis of  $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  electrolytes by microwave sintering precursors derived from the sol-gel method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 497: 295-299.
- [10] PEKARSKY A, NICHOLSON P S. The relative stability of spray-frozen/freeze-dried  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  powders[J]. Materials Research Bulletin, 1980, 15: 1517-1524.
- [11] MATHEWS T. Solution combustion synthesis of magnesium compensated sodium- $\beta$ -aluminas[J]. Materials Science Engineering: B, 2000, 78(1): 39-43.
- [12] 朱承飞, 洪永飞, 薛金花, 等. 甘氨酸-硝酸盐燃烧法制备  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  固体电解质研究[J]. 材料工程, 2016, 44(8): 23-28.

ZHU C F, HONG Y F, XUE J H, et al. Synthesis of beta-

- $\text{Al}_2\text{O}_3$  solid electrolytes by glycine-nitrate combustion[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(8):23-28.
- [13] WEN Z Y, CAO J D, GU Z H, et al. Research on sodium sulfur battery for energy storage[J]. *Solid State Ionic*, 2008, 179: 1697-1701.
- [14] 温兆银, 林祖钺, 顾中华, 等.  $\text{ZrO}_2$  在  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合陶瓷中的作用[J]. *复合材料学报*, 1996, 13(3):38-42.  
WEN Z Y, LIN Z X, GU Z H, et al. Behaviour of  $\text{ZrO}_2$  in  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 1996, 13(3):38-42.
- [15] LEE K M, LEE S T, LEE D H, et al. Phase formation of  $\text{Na}^+$ -beta-aluminas synthesized by double zeta process[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19: 829-834.
- [16] 陈昆刚, 林祖钺, 樊增钊, 等. 部分合成法制备  $\text{Na-}\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷[J]. *无机材料学报*, 1997, 12(5):725-728.  
CHEN K G, LIN Z X, FAN Z Z, et al. Preparation of  $\text{Na-}\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics by partial synthesis method[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 1997, 12(5):725-728.
- [17] ZYL A V, THACKERAY M M, DUNKNA G K, et al. The synthesis of beta alumina from aluminium hydroxide and oxy-hydroxide precursors[J]. *Materials Research Bulletin*, 1993, 28: 145-157.
- [18] BARISON S, FASOLIN S, MORTALO C, et al. Effect of precursors on  $\beta$ -alumina electrolyte preparation[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(7):2099-2108.
- [19] 张超, 张玲, 郑培毓, 等. 纳米  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  无压烧结制备单相氧化铝陶瓷[J]. *人工晶体学报*, 2018, 47(5):1049-1054.  
ZHANG C, ZHANG L, ZHENG P Y, et al. Preparation of single-phase alumina ceramics with Nano- $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder by pressureless sintering[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2018, 47(5):1049-1054.
- [20] WANG B, CORMACK A N. Molecular dynamics simulations of Mg-doped beta''-alumina with potential models fitted for accurate structural response to thermal vibrations[J]. *Solid State Ionics*, 2014, 263:9-14.
- [21] 张茜, 董桂霞, 韩伟丹, 等. 烧结温度和  $\text{TiO}_2$  掺杂量对氧化铝基微波陶瓷性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(9): 1276-1280.  
ZHANG X, DONG G X, HAN W D, et al. Influence of temperature and  $\text{TiO}_2$  amount on properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based microwave ceramic materials[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 44(9): 1276-1280.
- [22] 朱承飞, 薛金花, 王李. CA 配合法制备  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  固体电解质[J]. *无机化学学报*, 2011, 27(12):2377-2382.  
ZHU C F, XUE J H, WANG L. Synthesis of  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  solid electrolytes by the CA complexing sol-gel method[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, 27(12): 2377-2382.
- [23] 张笑, 杨洋, 吴彦国, 等. 一维薄水铝石制备高  $\text{Na-}\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相相含量电解质材料[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(6):758-763.  
ZHANG X, YANG Y, WU Y G, et al. Preparation of  $\text{Na-}\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  electrolyte material with high phase content from one-dimensional boehmite[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 47(6):758-763.
- [24] 朱承飞, 薛金花. 烧结温度对陶瓷体氧化铝固体电解质性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(7):886-890.  
ZHU C F, XUE J H. Influence of sintering temperature on performance of aluminum oxide solid electrolytes[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2014, 42(7): 886-890.

基金项目:国家自然科学基金重点项目(51702144)

收稿日期:2019-11-20;修订日期:2020-01-08

通讯作者:张玲(1965—),女,教授,博士,研究方向为氧化物及非氧化物陶瓷、高温耐火材料,联系地址:辽宁省鞍山市高新区千山中路185号辽宁科技大学材冶学院(114051),E-mail: zhangling8778zhl@aliyun.com

(本文责编:宗希宽)