

高温淬火制备 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 固体电解质及其电化学性能

翁 伟^{1,2}, 万红利¹, 刘高瞻¹, 沈 麟^{1,2}, 姚霞银^{1,2}

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 采用高温淬火法成功制备了 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 固体电解质, 并对其结构、离子/电子电导率、激活能以及电化学稳定性进行了表征分析, 最后研究了 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 固体电解质在全固态钠电池中的应用。结果表明: 高温淬火得到的目标物相含有杂相, 通过 430 °C 退火可以显著减少杂相, 进而将钠离子电导率从 $0.34 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 提高至 $6.26 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$; 退火后的 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 固体电解质具有较低的激活能(0.27 eV)和电子电导率($2.25 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$), 且在 0.8~2.8 V 具有稳定的电化学窗口。将 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 应用于全固态钠电池, 电池表现出良好的充放电性能。

关键词: 硫化物固体电解质; 四元钠离子导体; 高温淬火法; 全固态钠电池

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0055-07

网络出版时间: 2021-12-27



High-Temperature Quenching Synthesis and Electrochemical Properties of $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ Solid Electrolytes

WENG Wei^{1,2}, WAN Hongli¹, LIU Gaozhan¹, SHEN Lin^{1,2}, YAO Xiayin^{1,2}

(1. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang, China;

2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ solid electrolytes were synthesized by a high-temperature quenching method, and the structures as well as electrochemical performance were investigated. A $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ phase with a certain amount of impurity can be obtained in quenching process. The content of impurity phase in the quenching precursors annealed at 430 °C decreases and the room-temperature ionic conductivity enhances from $0.34 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ to $6.26 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$. In addition, a prepared $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ possesses a low activation energy of 0.27 eV and an electronic conductivity of $2.25 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$, and an electrochemistry stability window between 0.8 V and 2.8 V. Also, $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ is used in all-solid-state sodium batteries, showing good electrochemical performances.

Keywords: sulfide solid electrolytes, quaternary sodium ionic conductor, high temperature quenching synthesis, all-solid-state sodium batteries

在大规模储能领域, 钠的资源丰富、成本低廉, 因而钠离子电池具有潜在的低成本优势^[1-2]。然而, 目前钠离子电池因使用易燃的有机电解液而具有一定的安全隐患, 使用无机固体电解质替代有机电解液能够显著提升电池的安全性^[1, 3-4]。对于目前研究的钠离子无机固体电解质(如氧化物、硫化物及硼氢化物等), 硫化物固体电解质因具有离子电导率高、

易加工、与正极材料的界面匹配性好等优势而被广泛研究^[5-10]。

目前, 钠离子硫化物固体电解质主要包括三元和四元 2 种类型。三元和四元硫化物固体电解质的化学式分别可表示为 Na_3PnX_4 和 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PnX}_{12}$ (Pn 为 P, Sb; X 为 S, Se)。2012 年, Hayashi 等^[11]通过高能球磨法合成了 Na_3PS_4 玻璃陶瓷, 其室温离子

收稿日期: 2021-07-12。 修订日期: 2021-08-20。

基金项目: 国家自然科学基金(51872303, U1964205), 浙江省自然科学基金(LD18E020004)及中国科学院青年创新促进会(2017342)项目。

第一作者: 翁 伟(1994—), 男, 博士研究生。

通信作者: 姚霞银(1982—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2021-07-12. Revised date: 2021-08-20.

First author: WENG Wei (1994—), male, Doctoral candidate.

E-mail: wengwei@nimte.ac.cn

Correspondent author: YAO Xiayin (1982—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yaoxy@nimte.ac.cn

电导率为 2.0×10^{-4} S/cm。之后, 基于 Na_3PS_4 的掺杂改性工作, 主要致力于提升其室温离子电导率, 例如 $\text{Na}_{2.9375}\text{PS}_{3.9375}\text{Cl}_{0.0625}$ ^[12]、 $\text{Na}_3\text{P}_{0.62}\text{As}_{0.38}\text{S}_4$ ^[13–14]、 $\text{Na}_3\text{PS}_{4-x}\text{Se}_x$ ^[15–16]、 $\text{Na}_{2.73}\text{Ca}_{0.135}\text{PS}_4$ ^[17]等。具有较大离子半径的 Sb 和 Se 能够扩宽晶格中的钠离子传输通道, 使得 Na_3SbS_4 ^[18–20]和 Na_3PSe_4 ^[21–22] 2 类三元硫化物固体电解质具有相较于 Na_3PS_4 更高的离子电导率。另外, 对于四元硫化物固体电解质, 得益于 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 型锂离子硫化物固体电解质的成功开发(大于 10^{-2} S/cm)^[23–25], 研究人员致力于开发与 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 具有相似晶体结构的钠离子固体电解质。Kandagal 等^[26]利用第一性原理理论上预测了 $\text{Na}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 的室温离子电导率可实现 4.7×10^{-3} S/cm。Tsuji 等^[27]用高能球磨法制备了 $\text{Na}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, 但其含有大量的杂相, 室温离子电导率仅为 2.4×10^{-5} S/cm。通过使用更大离子半径的 Sn 来替换 Ge, Richards 等^[28]合成的 $\text{Na}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 具有更高的室温离子电导率(4.0×10^{-4} S/cm), 但其仍含有大量杂相, 包括 Na_3PS_4 、 Na_2S 、 P_2S_5 等。通过提高 Sn 在晶体结构的比例, Zhang 等^[29]用高温固相反应法成功制备了单晶 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$, 其室温离子电导率可实现 1.4×10^{-3} S/cm, $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 与 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 具有相似的四方相晶体结构, 其空间群为 $I4_1/\text{acd}$:2, 晶格参数为 $a = 1.361\ 48(3)$ nm, $c = 2.722\ 44(7)$ nm, 独特的三维离子传输通道使得 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 具有较高的离子电导率。Duchardt 等^[30]通过 Na_3PS_4 和 Na_4SnS_4 的固相反应成功合成了 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 固体电解质, 得到目前四元硫化物固体电解质中最高室温离子电导率 3.7×10^{-3} S/cm。Yu 等^[31]通过调节化学计量比引入钠空位, 制备得到 $\text{Na}_{10.8}\text{Sn}_{1.9}\text{PS}_{11.8}$, 其室温离子电导率为 0.67×10^{-3} S/cm。除此之外, $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{SbS}_{12}$ 相比 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 具有相对较低的离子电导率 0.5×10^{-3} S/cm^[32–33], 表明用具有更大离子半径的 Sb 替换 P 并不能实现更高的离子电导率, 针对该问题, 研究人员做了很多机理方面的研究, 揭示了 P 基的 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 在结构上更有利于钠离子的传输^[33–35]。此外, 虽然 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PSe}_{12}$ ^[36–38] 普遍具有高于 1.0×10^{-3} S/cm 的离子电导率, 但是其原料 Na_2Se 的成本较高, 这限制了 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PSe}_{12}$ 的实际应用。目前对于 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 硫化物固体电解质的制备都采用高温固相反应法($700\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 $2 \sim 48$ h), 且需要缓慢的程序控制的降温速率($\leq 0.2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)来实现目标物相的生成, 该制备工艺具有高温反应时间长, 效率低等缺点。前期, 采用易于规模化制备的液相法成功

制备了 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 固体电解质, 其离子电导率为 1.73×10^{-4} S/cm^[39]。高温淬火法通常具有效率高、反应时间短等优势, 通过淬火步骤引入更多的缺陷还能够潜在提升无机离子导体的离子电导率^[40–42]。

本研究通过高温淬火法成功制备 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 固体电解质材料, 优化退火温度 $430\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 获得最优的室温离子电导为 6.26×10^{-4} S/cm, 并进一步表征了该固体电解质的激活能、电子电导率以及电化学稳定窗口。最后, 将 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 作为正极离子导电剂和固体电解质, TiS_2 为正极活性物质, 金属钠为负极, 组装全固态钠电池, 来评估 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 在全固态钠电池中的应用潜力。

1 实验

1.1 原料

硫化钠(Na_2S , 95%, Aladdin), 五硫化二磷(P_2S_5 , 99%, Aladdin), 二硫化锡(SnS_2 , 99.5%, Energy Chemical), 二硫化钛(TiS_2 , 99.9%, Sigma-Aldrich)。

1.2 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 固体电解质的制备

将摩尔比为 5.5:0.5:2.0 的 Na_2S 、 P_2S_5 、 SnS_2 原料置于玛瑙研钵中充分研磨混合, 将研磨好的混合物置于碳包覆石英管中真空密封, 密封好的石英管在马弗炉中 $600\text{ }^\circ\text{C}$ (升温速率 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) 保温 2 h 后在冰水中淬火, 将淬火前驱体研磨成粉末后 360 MPa 压制成直径为 10 mm 的圆片, 然后将其置于氩气氛的马弗炉中 $430\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 2 h 得到 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 电解质片。

1.3 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 的物性及电化学性能表征

材料的物相和结构采用粉末 X 射线衍射(XRD, D8 Advance, Bruker)和 Raman 光谱(Renishaw inVia Reflex)进行表征, X 射线衍射选用 Cu 靶 K_α 辐射($\lambda=0.154\ 178\text{ nm}$), Raman 光谱的激发光源选择 532 nm 波长的激光器。材料的形貌及元素分布采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, S-4800, Hitachi)进行表征。固体电解质的离子电导率由交流阻抗谱(EIS)确定, 测试频率范围为 $1\text{ MHz} \sim 10\text{ Hz}$, 偏压为 10 mV , 不锈钢作为离子阻塞电极。变温阻抗测试的温度范围为 $30 \sim 90\text{ }^\circ\text{C}$, 每 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 为一间隔, 每个温度保温 2 h 后测试对应温度下固体电解质的阻抗。固体电解质的电子电导率由直流极化(DC)测得, 阻塞电极为不锈钢, 偏压为 0.1 V , 极化时间 600 s 。固体电解质的电化学稳定性由循环伏安法(CV)来评估, 用于 CV 测试的电池结构为 $\text{Na}/\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}/\text{不锈钢}$, 测试电压范围为 $-0.5 \sim 5.0\text{ V}$, 扫描速率为

0.1 mV/s。上述电化学性能都在多通道电化学工作站(Solartron 1470E)上进行测试。

1.4 全固态钠电池组装及充放电测试

全固态钠电池使用的复合正极由 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 与 TiS_2 以 50:50 的质量比在玛瑙研钵中充分混合得到。全固态钠电池组装的具体操作如下, 将 150 mg 的 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 粉末以 180 MPa 压制直径 10 mm 电解质片, 将复合正极粉末(2 mg/cm^2)均匀铺在电解质片一侧, 然后用 180 MPa 加压致密化, 再将 50 mg 的 Na_3SbS_4 粉末铺在 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 电解质片的另一侧作为对金属钠的缓冲层, 180 MPa 加压致密化, 最后将金属钠箔贴在 Na_3SbS_4 的一侧。组装的全固态电池以不锈钢片(厚度 0.1 mm, 直径 10 mm)作为正极和负极的集流体。电池的组装和测试(LAND CT-2001A, 武汉蓝博测试设备有限公司)都在氩气氛保护下进行, 电池测试条件为 1.0~2.5 V, 0.1 C (1 C = 240 mA/g), 25 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果和讨论

2.1 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 的物相及形貌分析

图 1a 和图 1b 分别为高温淬火前驱体和退火样品的 XRD 谱和 Raman 光谱。如图 1a 所示, 淬火前驱体衍射峰主要为四方相 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ ^[33], 但是仍然有数量较多的杂峰被检测到, 说明淬火前驱体中的杂相含量较高; 淬火前驱体在 430 $^{\circ}\text{C}$ 下退火后, 多数的杂峰消失, 只有 1 个杂峰被检测到, 表明通过退火可以显著减少前驱体中杂相的含量。如图 1b 所示, $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 的晶体结构中存在 SnS_4^{4-} 和 PS_4^{3-} 四面体^[29-31], 其中 345 cm^{-1} 处为

SnS_4^{4-} 的特征峰^[43-44], 413 cm^{-1} 和 275 cm^{-1} 处为 PS_4^{3-} 的特征峰^[45-46], 通过 Raman 光谱也观测到了淬火前驱体中杂相的存在, 而前驱体经过退火后, 属于杂相的 Raman 峰消失, 进一步说明退火可以降低前驱体中杂相的含量。因此, 采用高温淬火和进一步退火的制备工艺可以成功合成 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 固体电解质材料。

图 2 为 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 粉末样品的形貌和元素分布图。 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 粉末样品呈现不规则形貌, 颗粒之间相互连接。另外, 所有元素的均匀分布进一步证明了 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 固体电解质的成功制备。

2.2 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 的离子传输性能

如图 3a 所示, 淬火前驱体的室温离子电导率为 $0.34 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 其阻抗谱显示前驱体具有明显的晶界阻抗, 低的离子电导率和明显的晶界阻抗是由于前驱体中含有较多的杂相(图 1)所导致的; 通过优化退火温度, 样品在 430 $^{\circ}\text{C}$ 下获得了最高的室温离子电导率 $6.26 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 相应的阻抗谱显示退火后的样品无明显晶界阻抗, 这得益于退火后的样品中杂相的大量减少(图 1)。如图 3b 所示, 通过测试 430 $^{\circ}\text{C}$ 退火后的样品在不同温度下的阻抗谱, 得到 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 的激活能为 0.27 eV, 该激活能值比用高温固相反应法制备得到的 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 的激活能值(> 0.3 eV)低^[30-31], 这是因为高温淬火工艺相较于高温固相法能够在样品中引入了更多的缺陷, 缺陷的增多有利于离子在晶格中的传输以及激活能的降低^[41-42]。相对于有机液体电解质 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$ 的电导率, 通过高温淬火工艺获得的 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 的离子电导率($6.26 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$)仍具有很大的提升空间。

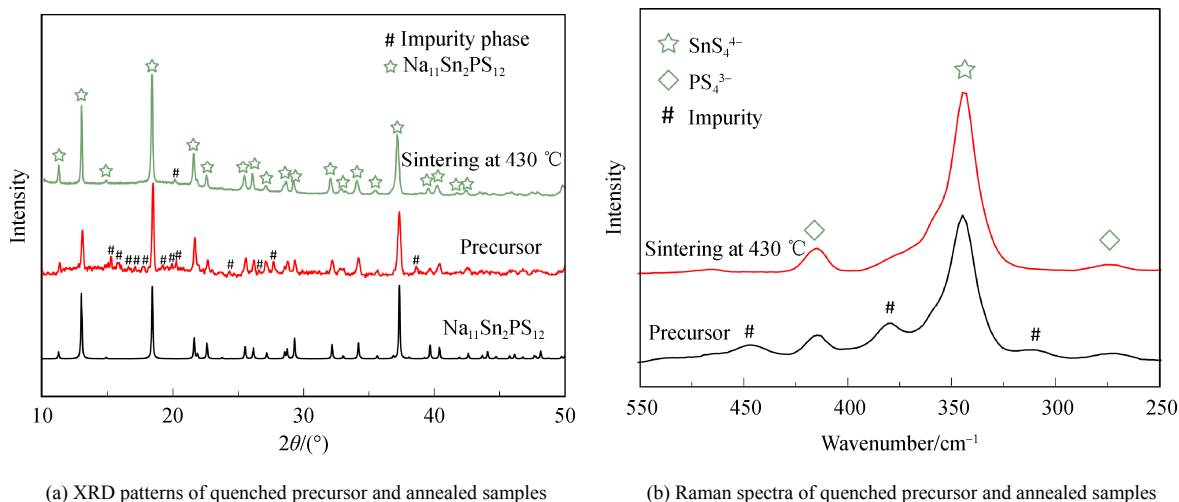
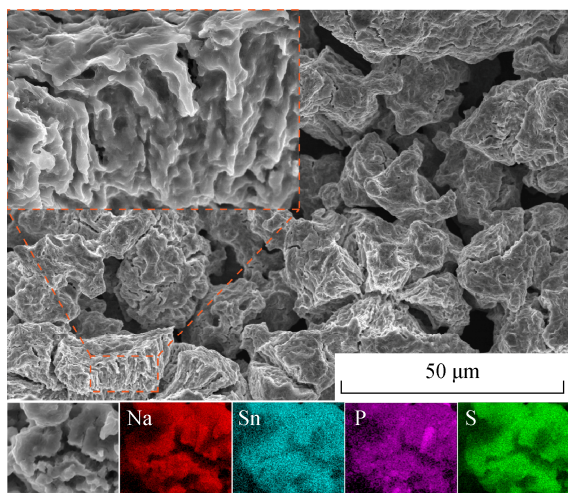
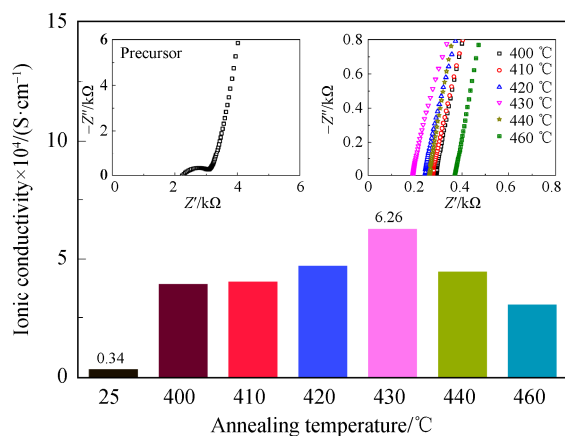


图 1 高温淬火前驱体和退火样品的 XRD 谱和 Raman 光谱
Fig. 1 XRD patterns and Raman spectra of quenched precursor and annealed samples

图2 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 粉末的形貌和元素分布Fig. 2 SEM and EDS images of $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ powders

(a) Room temperature ionic conductivity of quenched precursor and its derived solid electrolytes annealed at different temperatures (The insets are the corresponding impedance spectra)

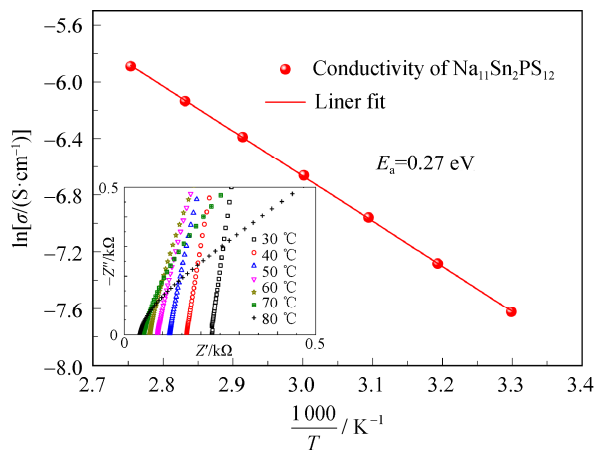
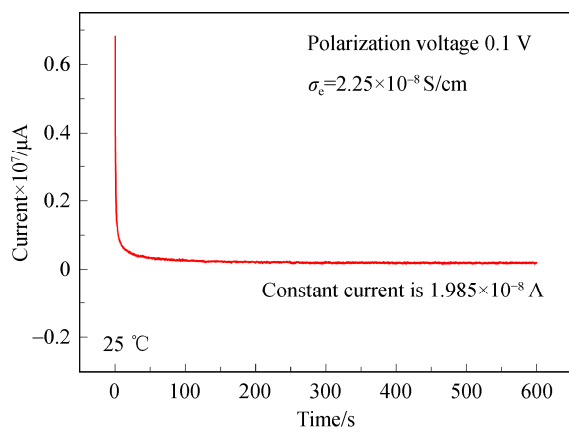
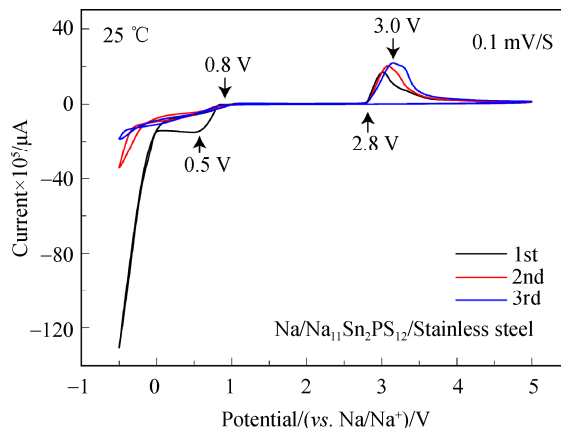
(b) Arrhenius plots of $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ samples annealed at 430 °C (The insets are impedance spectra of the sample under different temperatures)

图3 淬火前驱体及其在不同温度下退火后的室温离子电导率和 430 °C 退火样品的 Arrhenius 图

Fig. 3 Room temperature ionic conductivity of quenched precursor and its derived solid electrolytes annealed at different temperatures, and Arrhenius plots of $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ samples annealed at 430 °C

(a) DC polarization



(b) CV curves

图4 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 的直流极化和循环伏安曲线Fig. 4 DC polarization and CV curves of $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$

未来针对 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 的改性研究, 可以从以下 3 个方面提升其离子电导率。首先, 通过优化制备工艺, 提升 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 物相的纯度, 避免杂相的生成; 其次, $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 是空位诱导的离子传输机制^[30], 因此可通过异价离子掺杂, 来增加材料晶格中的 Na 空位浓度, 例如晶格中 Na 位的 Ca 掺杂, S 位的卤素(Cl、Br、I)掺杂, P 位的 W 或 Mo 掺杂等; 最后, 可通过具有更大离子半径的共价离子掺杂, 来扩宽晶格中的离子传输通道促进钠离子的传输^[47], 例如 P 位的 As 或 Sb 掺杂, S 位的 Se 或 Te 掺杂等。

2.3 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 的电子电导及电化学稳定性

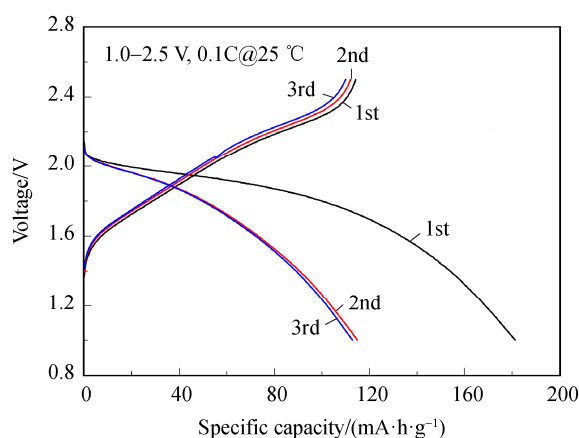
如图 4a 所示, 通过直流极化测试, 得到 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 的电子电导率为 $2.25 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 。如

图 4b 所示,通过循环伏安曲线来评估 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 的电化学稳定性。循环伏安的第 1 圈显示,电解质在 0.8 V 开始被还原,在 0.5 V 电位下出现还原峰值,此外,电解质在 2.8 V 开始被氧化,在 3.0 V 电位下出现氧化峰值;在接下来的第 2 圈和第 3 圈循环中,电解质都是在 0.8 V 开始被还原,在 2.8 V 开始被氧化,但是电解质的还原峰消失,氧化峰向高电位移动,导致该现象发生的原因是还原产物(例如 Na_2S 、 Na_3P 、 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 和 Sn)^[31, 48]和氧化产物(例如 SnS_2 、 P_2S_7 和 S)^[48]分别在负极/电解质和正极/电解质界面的积累,其可以一定程度上抑制电解质的进一步的还原和氧化。因此, $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 固体电解质的电化学稳定电位范围为 0.8~2.8 V。 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 较窄的电化学窗口(0.8~2.8 V)使得应用高电压正极以及金属钠负极充满挑战。未来针对高电压正极的应用,可选择具有耐氧化的包覆材料(例如 Na_3PO_3 ^[49]、 ZrO_2 ^[50])对高

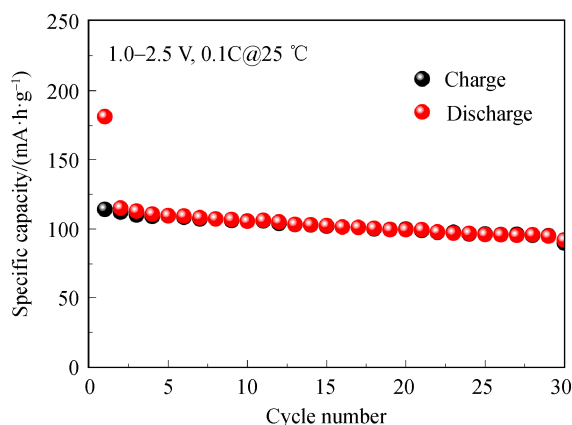
电压正极进行表面包覆,用以缓冲高电压正极对于 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 固体电解质的氧化;对于金属钠负极的应用,可对金属钠与固体电解质进行界面修饰(例如 Na_3PO_4 ^[49]、聚合物^[51]),来抑制界面副反应的持续进行。

2.4 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 在全固态钠电池中的应用

图 5 为全固态钠电池的电化学性能,图 5a 是电池前 3 圈的充放电曲线,在 0.1 C 的倍率下,电池的首次放电比容量为 181.3 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,首次 Coulombic 效率为 62.9%,第 2 圈和第 3 圈表现出较好的可逆性。如图 5b 所示,在充放电循环 30 圈后,放电比容量剩余 92 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,其与第 2 圈放电比容量(115 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$)相比,电池的容量保持率为 80%。稳定的充放电循环说明 TiS_2 电极材料与 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 电解质具有良好的界面匹配性。以上结果说明高温淬火制备的 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 作为正极离子导电剂和固体电解质能够很好地应用于全固态钠电池。



(a) First-three charge and discharge curves



(b) Cyclic performance of the all-solid-state sodium batteries

图 5 全固态钠电池的前 3 圈充放电曲线和循环性能

Fig. 5 First-three charge and discharge curves and cyclic performance of the all-solid-state sodium batteries

3 结论

通过高温淬火、退火工艺成功获得具有较高室温离子电导率($6.26 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$)和较低激活能(0.27 eV)的 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 硫化物固体电解质,其电子电导率为 $2.25 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$,电化学窗口为 0.8~2.8 V。将 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 用作正极离子导电剂和固体电解质层, TiS_2 为正极,金属钠为负极,组装全固态钠电池,电池表现出良好的电化学性能,在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、0.1 C 倍率下,首次放电比容量为 181.3 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$;相较于第 2 圈的放电比容量(115.0 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$),电池循环 30 圈后的容量保持率为 80%。

参考文献:

- [1] ZHOU C T, BAG S, THANGADURAI V. Engineering materials for progressive all-solid-state na batteries[J]. *Acs Energy Lette*, 2018, 3(9): 2181–2198.
- [2] LIU T F, ZHANG Y P, JIANG Z G, et al. Exploring competitive features of stationary sodium ion batteries for electrochemical energy storage[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(5): 1512–1533.
- [3] ZHAO C, LIU L, QI X, et al. Solid-State sodium batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(17): 1703012.
- [4] LU Y, LI L, ZHANG Q, et al. Electrolyte and interface engineering for solid-state sodium batteries[J]. *Joule*, 2018, 2(9): 1747–1770.
- [5] WU J, LIU S, HAN F, et al. Lithium/sulfide all-solid-state batteries using sulfide electrolytes[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(6): e2000751.

- [6] 贾曼曼, 张隆. 钠离子硫化物固态电解质研究进展[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(5): 1266–1283.
JIA Manman, ZHANG Long. Energy Storage Sci Technol (in Chinese), 2020, 9(5): 1266–1283.
- [7] 彭林峰, 贾欢欢, 丁庆, 等. 基于无机钠离子导体的固态钠电池研究进展[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(5): 1370–1382.
PENG Linfeng, JIA Huanhuan, DING Qing, et al. Energy Storage Sci Technol (in Chinese), 2020, 9(5): 1370–1382.
- [8] 孙歌, 魏芷宣, 张馨元, 等. 钠离子无机固体电解质研究进展[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(5): 1251–1265.
SUN Ge, WEI Zhixuan, ZHANG Xinyuan, et al. Energy Storage Sci Technol (in Chinese), 2020, 9(5): 1251–1265.
- [9] JIA H, PENG L, YU C., et al. Chalcogenide-based inorganic sodium solid electrolytes[J]. J Mater Chem A, 2021, 9(9): 5134–5148.
- [10] PARK K H, BAI Q, KIM D H, et al. Design strategies, practical considerations, and new solution processes of sulfide solid electrolytes for all-solid-state batteries[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(18): 1800035.
- [11] HAYASHI A, NOI K, SAKUDA A, et al. Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries[J]. Nat Commun, 2012, 3: 856.
- [12] CHU I H, KOMPPELLA C S, NGUYEN H, et al. Room-temperature all-solid-state rechargeable sodium-ion batteries with a cl-doped Na_3PS_4 superionic conductor[J]. Sci Rep, 2016, 6: 33733.
- [13] SHANG S L, YU Z, WANG Y, et al. Origin of outstanding phase and moisture stability in a $\text{Na}_3\text{P}_{1-x}\text{As}_x\text{S}_4$ superionic conductor[J]. ACS Appl Mater Interf, 2017, 9(19): 16261–16269.
- [14] YU Z, SHANG S L, SEO J H, et al. Exceptionally high ionic conductivity in $\text{Na}_3\text{P}_{0.62}\text{As}_{0.38}\text{S}_4$ with improved moisture stability for solid-state sodium-ion batteries[J]. Adv Mater, 2017, 29: 1605561.
- [15] KRAUSKOPF T, POMPE C, KRAFT M A, et al. Influence of lattice dynamics on Na^+ transport in the solid electrolyte $\text{Na}_3\text{PS}_{4-x}\text{Se}_x$ [J]. chem mater, 2017, 29(20): 8859–8869.
- [16] WAN H, MWIZERWA J P, QI X, et al. Core-shell $\text{Fe}_{1-x}\text{S}@(\text{Na}_{2.9}\text{PS}_{3.95}\text{Se}_{0.05})$ nanorods for room temperature all-solid-state sodium batteries with high energy density[J]. ACS Nano, 2018, 12(3): 2809–2817.
- [17] MOON C K, LEE H J, PARK K H, et al. Vacancy-Driven Na^+ superionic conduction in new Ca-Doped Na_3PS_4 for all-solid-state Na-Ion batteries[J]. Acs Energy Lett, 2018, 3(10): 2504–2512.
- [18] BANERJEE A, PARK K H, HEO J W, et al. Na_3SbS_4 : A solution processable sodium superionic conductor for all-solid-state sodium-ion batteries[J]. Angew Chem Int Ed, 2016, 55(33): 9634–9638.
- [19] WANG H, CHEN Y, HOOD Z D, et al. An air-stable Na_3SbS_4 superionic conductor prepared by a rapid and economic synthetic procedure[J]. Angew Chem Int Ed, 2016, 55(30): 8551–8555.
- [20] WAN H L, MWIZERWA J P, HAN F D, et al. Grain-boundary-resistance-less $\text{Na}_3\text{SbS}_{4-x}\text{Se}_x$ solid electrolytes for all-solid-state sodium batteries[J]. Nano Energy, 2019, 66: 104109.
- [21] ZHANG L, YANG K, MI J L, et al. Na_3PSe_4 : A novel chalcogenide solid electrolyte with high ionic conductivity[J]. Adv Energy Mater, 2015, 5(24): 1501294.
- [22] BO S H, WANG Y, KIM J C, et al. Computational and experimental investigations of Na-Ion conduction in cubic Na_3PSe_4 [J]. Chem Mater, 2016, 28(1): 252–258.
- [23] KAMAYA N, HOMMA K, YAMAKAWA Y, et al. A lithium superionic conductor[J]. Nat Mater, 2011, 10(9): 682–6.
- [24] KATO Y, HORI S, SAITO T, et al. High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors[J]. Nat Energy, 2016, 1: 16030.
- [25] BRON P, JOHANSSON S, ZICK K, et al. $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$: an affordable lithium superionic conductor[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(42): 15694–15697.
- [26] KANDAGAL V S, BHARADWAJ M D, WAGHMARE U V. Theoretical prediction of a highly conducting solid electrolyte for sodium batteries: $\text{Na}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [J]. J Mater Chem A, 2015, 3(24): 12992–12999.
- [27] TSUJI F, TANIBATA N, SAKUDA A, et al. Preparation of sodium ion conductive $\text{Na}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ glass-ceramic electrolytes[J]. Chem Lett, 2018, 47(1): 13–15.
- [28] RICHARDS W D, TSUJIMURA T, MIARA L J, et al. Design and synthesis of the superionic conductor $\text{Na}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ [J]. Nat Commun, 2016, 7: 11009.
- [29] ZHANG Z, RAMOS E, LALERE F, et al. $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$: a new solid state sodium superionic conductor[J]. Energy Environ Sci, 2018, 11(1): 87–93.
- [30] DUCHARDT M, RUSCHEWITZ U, ADAMS S, et al. Vacancy-controlled Na^+ superion conduction in $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ [J]. Angew Chem Int Ed, 2018, 57(5): 1351–1355.
- [31] YU Z X, SHANG S L, GAO Y, et al. A quaternary sodium superionic conductor- $\text{Na}_{10.8}\text{Sn}_{1.9}\text{PS}_{11.8}$ [J]. Nano Energy, 2018, 47: 325–330.
- [32] HEO J W, BANERJEE A, PARK K H, et al. New Na-Ion solid electrolytes $\text{Na}_{4-x}\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ ($0.02 \leq x \leq 0.33$) for all-solid-state Na-Ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(11): 1702716.
- [33] RAMOS E P, ZHANG Z, ASSOUD A, et al. Correlating ion mobility and single crystal structure in sodium-ion chalcogenide-based solid state fast ion conductors: $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PnS}_{12}$ (Pn = Sb, P)[J]. Chem Mater, 2018, 30(21): 7413–7417.
- [34] ZHANG Z, ROY P N, LI H, et al. Coupled cation-Anion dynamics enhances cation mobility in room-temperature superionic solid-state electrolytes[J]. J Am Chem Soc, 2019, 141(49): 19360–19372.
- [35] KRAFT M A, GRONCH L M, FAMPRIKIS T, et al. Structure and sodium ion transport in $\text{Na}_{11+x}\text{Sn}_{2+x}(\text{Sb}_{1-y}\text{P}_y)_{1-x}\text{S}_{12}$ [J]. Chem Mater, 2020, 32(15): 6566–6576.
- [36] DUCHARDT M, NEUBERGER S, RUSCHEWITZ U, et al. Superion conductor $\text{Na}_{11.1}\text{Sn}_{2.1}\text{P}_{0.9}\text{Se}_{1.2}$: lowering the activation barrier of Na^+ conduction in quaternary 1–4–5–6 electrolytes[J]. Chem Mater, 2018, 30(12): 4134–4139.
- [37] RAO R P, ZHANG X, PHUAH K C, et al. Mechanochemical synthesis of fast sodium ion conductor $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PSe}_{12}$ enables first sodium–selenium all-solid-state battery[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(36): 20790–20798.
- [38] YU Z X, SHANG S L, WANG D W, et al. Synthesis and

- understanding of $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PSe}_{12}$ with enhanced ionic conductivity for all-solid-state Na-ion battery[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 17: 70–77.
- [39] WENG W, WAN H L, LIU G Z, et al. Liquid-phase synthesis of nanosized $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ solid electrolytes for room temperature all-solid-state sodium batteries[J]. *Acs Appl Energy Mater*, 2021, 4(2): 1467–1473.
- [40] SEINO Y, OTA T, TAKADA K, et al. A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(2): 627–631.
- [41] KRAUSKOPF T, CULVER S P, ZEIER W G. Local Tetragonal structure of the cubic superionic conductor Na_3PS_4 [J]. *Inorg Chem*, 2018, 57(8): 4739–4744.
- [42] TAKEUCHI S, SUZUKI K, HIRAYAMA M, et al. Sodium superionic conduction in tetragonal Na_3PS_4 [J]. *J Solid State Chem*, 2018, 265: 353–358.
- [43] KANAZAWA K, YUBUCHI S, HOTEHAMA C, et al. Mechanochemical synthesis and characterization of metastable hexagonal Li_4SnS_4 solid electrolyte[J]. *Inorg Chem*, 2018, 57(16): 9925–9930.
- [44] CHOI Y E, PARK K H, KIM D H, et al. Coatable Li_4SnS_4 solid electrolytes prepared from aqueous solutions for all-solid-state lithium-ion batteries[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(12): 2605–2611.
- [45] KRAUSKOPF T, MUY S, CULVER S P, et al. Comparing the descriptors for investigating the influence of lattice dynamics on ionic transport using the superionic conductor $\text{Na}_3\text{PS}_{4-x}\text{Se}_x$ [J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(43): 14464–14473.
- [46] FUCHS T, CULVER S P, TILL P, et al. Defect-mediated conductivity enhancements in $\text{Na}_{3-x}\text{Pn}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_4$ (Pn = P, Sb) using aliovalent substitutions[J]. *ACS Energy Lett*, 2019, 5(1): 146–151.
- [47] WAN H L, CAI L T, WENG W, et al. Cobalt-doped pyrite for $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{SbS}_{11.5}\text{Se}_{0.5}$ electrolyte based all-solid-state sodium battery with enhanced capacity[J]. *J Power Sourc*, 2020, 449: 227515.
- [48] OH K, CHANG D, PARK I, et al. First-principles investigations on sodium superionic conductor $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ [J]. *Chem Mater*, 2019, 31(16): 6066–6075.
- [49] YU S, PARK H, SIEGEL D J. Thermodynamic assessment of coating materials for solid-state Li, Na, and K batteries[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2019, 11(40): 36607–36615.
- [50] TANG H, DENG Z, LIN Z, et al. Probing solid solid interfacial reactions in all-solid-state sodium-ion batteries with first-principles calculations[J]. *Chem Mater*, 2018, 30(1): 163–173.
- [51] HU P, ZHANG Y, CHI X, et al. Stabilizing the interface between sodium metal anode and sulfide-based solid-state electrolyte with an electron-blocking interlayer[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2019, 11(10): 9672–9678.