

Nasicon 的电解作用和钠沉积

郭祝昆 励肇成 李香庭

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1981年10月27日收到

Nasicon¹⁾ 是一种较新的快离子导体^[1,2], 300°C 时的离子电导率为 $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 数量级, 它有希望用作高能钠电池或电化学器件的固体电解质隔膜. 迄今对 Nasicon 的结构、电导性质和材料制备等已进行了较多的研究, 但在已发表的文献中, 尚未见到关于它在直流电压下的分解作用以及钠沉积现象的研究报道.

一、试样与实验电池

Nasicon 烧结试样的制备和性能见文献 [3]. 试样内的主要结晶相是 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, 含有少量 ZrO_2 , 在环境气氛下无吸湿作用. 圆片试样的尺寸为 $\phi 1.77 \times 0.2 \text{cm}$, 体积密度为理论密度的 96—98%, 圆片表面蒸镀金膜电极. 实验电池为:

a. 石墨/Au/Nasicon/Au/石墨

b. 不锈钢/Au/Nasicon/金属探针电极

电池 b 用针形电极, 以提高电流密度.

二、分解电压

在 250—320°C 温度下通过电压扫描、伏安曲线和恒压极化探讨 Nasicon 的分解行为 (电池 a). 在扫描和伏安曲线上均有转折点, 超过该点, 电压, 电流较迅速地增加. 由转折点前后分别作切线, 确定分解电压为 3.2V. 图 1 示出 320°C 的扫描电压-电流曲线, 可以看出, 由于采用慢扫描速率, 因此升压部分有一极化平台, 可以较明显地观察到分解时所发生的电流变化. 由于试样电解后已出现开路电压, 因而在

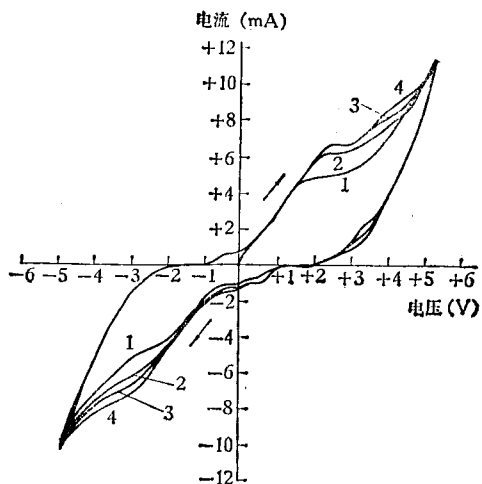


图1 电池 a 的扫描电压-电流曲线
扫描速率为 0.5V/min; 温度为 320°C

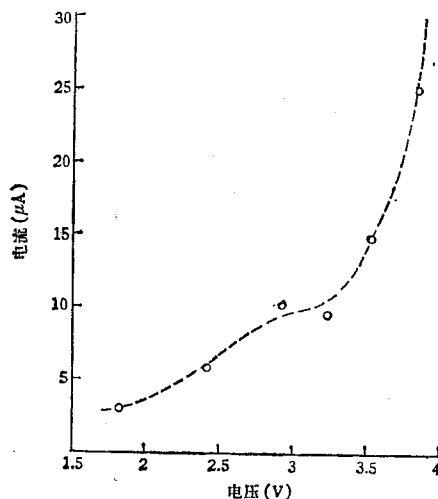


图2 电池 a 的电压-稳态电流曲线
温度: 250°C

1) 为钠超离子导体 (Na Superionic Conductor) 英文的缩写, 其化学组成为 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, 现在具有类似结构的一系列三维传导的钠离子导体也称谓 Nasicon.

降压过程中电流值常常较升压时为低，于是形成如图 1 的电压-电流迴线。

恒压下测量电池 a 的电流变化表明，在起始阶段电流明显地随时间而下降，然后逐渐达到一稳定数值（经约 15 分钟）。图 2 为 250℃ 时电压-稳态电流曲线，可以看到在 3.2V 附近电流上升速率有明显变化。

三、室温下的钠沉积作用

电池 b 的探针电极接直流电源负极，镀金膜接电源正极，在施加电压下观察固体电解质与针形电极界面上所发生的变化。实验表明，当电压低于 2.9V 时，无明显的钠沉积现象，但是当电压增加至 3V 或以上时，则可以看到由于钠沉积所引起的针形电极接触点上试样变黑和出现吸湿性，同时电流起伏波动并上升。当电压继续增高同时延长加电压时间（例如 10V, 90 min）时，电流可增加两、三个数量级，在试样表面形成水滴，水滴中有气体逸出。用试纸检验，水滴呈强碱性，pH 值在 12 以上。磨去表面层后，可以发现试样表面的黑色区域已延伸至试样内部。在 β -和 β'' - Al_2O_3 中曾经观察到类似现象^[4,5]，但使用无钠源电极时，Nasicon 的钠沉积作用较 β -或 β'' - Al_2O_3 容易发生。

四、电子探针钠沉积实验

将未镀膜试样直接放置于 JCXA-733 (JEOL) 电子探针仪的样品室内，用细聚焦电子束轰击，同时记录钠计数率变化。由于探针的电子注入到试样表面，形成负电势，它使 Nasicon 晶格内可迁移的钠离子向轰击点集中，经放电转变为金属钠。随着电子束轰击时间增加，金属钠逐渐积累，因此计数率增高。试样表面的 NaK_α X 射线扫描可以证实在轰击点上的钠沉积和积累作用如图 3 所示，图中浓集处为轰击点。

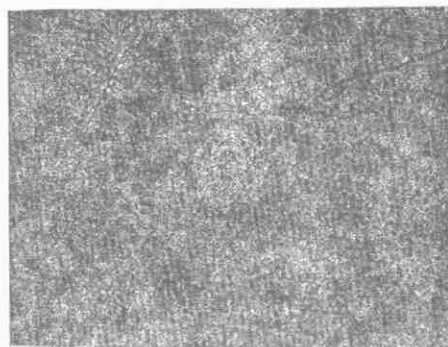
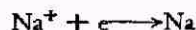


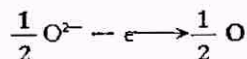
图 3 Nasicon 表面经电子束轰击后的钠分布

五、讨 论

Nasicon 是一种复合氧化物，其电解过程可能较复杂，然而从各组分氧化物推测，其中优先发生电解作用的组分可能是 Na_2O 和 P_2O_5 ，在直流电压下分解为金属钠或低价氧化物。由以上实验所确定的分解电压为 3.2V，在室温下阴极区的钠沉积作用起始于 3V 电压，电池 a 和 b 均为阻塞电极，无钠源，所以钠沉积应起因于 Nasicon 晶格电解而析出的钠原子。电解反应的机理可能是，Nasicon 晶格内的 Na^+ 迁移至阴极界面，获得电子，转变为钠原子。由于晶格内的 ZrO_2 、 SiO_2 和 P_2O_5 组分均不能形成更高价的氧化物，因此可能同时发生



和



反应，以保持晶格内的电荷平衡。

参 考 文 献

- [1] H. Y-P. Hong, *Mat. Res. Bull.*, 11(1976), 173.
- [2] J. B. Goodenough, H. Y-P. Hong and J. A. Kafalas, *Mat. Res. Bull.*, 11(1976), 203.
- [3] 林祖德、俞慧君，硅酸盐学报，9(1981)，439.
- [4] 李香庭、郭祝昆，硅酸盐学报，7(1979)，271.
- [5] L. C. De Jonghe, L. Feldman and P. Millett, *Mat. Res. Bull.*, 14(1979), 589.