

Tổng hợp chất điện ly rắn Na_3SbS_4 từ dung dịch nước và ứng dụng trong pin sạc Na^+ thể rắn

Trần Anh Tú^{1,2}, Phạm Tấn Thi^{2,3}, Nguyễn Hữu Huy Phúc^{1,2,*}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

¹Khoa Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Bách Khoa Tp Hồ Chí Minh

²Đại học Quốc gia Tp Hồ Chí Minh, Phường Linh Trung, Quận Thủ Đức, Tp Hồ Chí Minh

³Khoa Khoa học Ứng dụng, Trường Đại học Bách Khoa Tp Hồ Chí Minh

Liên hệ

Nguyễn Hữu Huy Phúc, Khoa Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Bách Khoa Tp Hồ Chí Minh

Đại học Quốc gia Tp Hồ Chí Minh, Phường Linh Trung, Quận Thủ Đức, Tp Hồ Chí Minh

Email: nhphuc@hcmut.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 15-8-2022
- Ngày chấp nhận: 04-7-2023
- Ngày đăng: 23-7-2023

DOI:

<https://doi.org/10.32508/stdjet.v6i2.1037>



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



TÓM TẮT

Chất điện ly rắn Na_3SbS_4 có cấu trúc tứ giác được tổng hợp từ dung dịch nước. Kết quả phân tích XRD cho thấy sự phân tách đỉnh ở $2\theta = 30,1$ và $35,1^\circ$ với nguyên nhân có thể xuất phát từ khuyết tật trong cấu trúc tinh thể của $t\text{-Na}_3\text{SbS}_4$. Kết quả phân tích Rietveld cho thấy cấu trúc tinh thể của mẫu Na_3SbS_4 sau khi xử lý nhiệt thuộc nhóm không gian $P-42_1c$ với các hệ số tin cậy là $R_{wp}=14,959\%$, $R_p=11,690\%$. Các tham số mạng là $a = b = 7,1554^1 \text{ \AA}$ và $c = 7,2829^1 \text{ \AA}$. Sự phụ thuộc áp suất trong quá trình tạo viên nén của độ dẫn ion của chất điện ly rắn $t\text{-Na}_3\text{SbS}_4$ đã được khảo sát và viên nén được chế tạo tại áp suất 550 MPa có độ dẫn ion cao nhất trong các mẫu thí nghiệm, đạt giá trị $6,0 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ở 25°C . Năng lượng hoạt hóa cho sự vận chuyển của ion Na^+ trong mẫu thí nghiệm là 23, 24, 26 và 24 kJ mol^{-1} , tương ứng với viên nén được tạo thành ở các áp suất ép viên là 330, 403, 477 và 550 MPa. Các kết quả này chứng tỏ rằng cơ chế dẫn ion của các viên nén không phụ thuộc vào áp suất tạo viên nén nhưng độ dẫn ion tại 25°C tỷ lệ thuận với giá trị này. Ngoài ra, độ bền điện hóa của Na_3SbS_4 cũng được đánh giá thông qua các đặc tính phóng – nạp điện của cell pin $\text{TiS}_2\text{-Na}_3\text{SbS}_4|\text{Na}_3\text{SbS}_4|\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$. Trong chu kỳ phóng – nạp điện đầu tiên, hiệu suất Cu-lông đạt giá trị khá cao, khoảng 92,7%, hiệu suất Cu-lông đạt giá trị cao hơn 99% từ chu kỳ thứ hai trở đi.

Từ khóa: chất điện ly rắn, pin thể rắn Na^+ , Na_3SbS_4

TỔNG QUAN

Pin sạc Na^+ (Sodium Ion rechargeable Battery, SIB) có tiềm năng lớn trong vai trò là hệ thống lưu trữ năng lượng tĩnh vì natri có trữ lượng dồi dào trong tự nhiên và thế oxy hóa khử phù hợp ($E_{\text{Na}^+ / \text{Na}} = -2,71 \text{ V vs. SHE}$); giá trị thế oxy hóa khử này chỉ cao hơn liti và thấp hơn tất cả các nguyên tố khác thuộc nhóm kim loại kiềm ($E_{\text{Li}^+ / \text{Li}} = -3,04 \text{ V vs. SHE}$)². Việc phát hiện ra chất siêu dẫn ion natri $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ đã dẫn đến sự ra đời của pin Na – S và Na – NiCl_2 (Zero Emission Batteries Research Activities, ZEBRA); hai loại pin này đang được sử dụng trong các hệ lưu trữ điện ở quy mô năng lượng megawatt và trong xe điện (electric vehicles, EV). Tuy nhiên, hai loại pin này cần nhiệt độ cao khoảng 300°C để hoạt động; vì vậy, việc tìm kiếm một chất điện ly rắn (SE) thích hợp để chế tạo SIB hoạt động ở nhiệt độ phòng (RT) là cần thiết. Việc tìm kiếm các SE trên nền tảng hợp chất sun-phít bắt đầu với việc khám phá ra Na_3PS_4 có cấu trúc lập phương với độ dẫn ion $4,6 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ở nhiệt độ phòng (RT)³. Độ dẫn ion của Na_3PS_4 được cải thiện và đạt giá trị $7,4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ở RT bằng cách tạo dung dịch rắn với Na_4SiS_4 , $0,94\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-}0,06\text{Na}_4\text{SiS}_4$ ⁴. Thay thế S trong Na_3PS_4 bằng Se sẽ thu được Na_3PSe_4 ; thể tích ô đơn vị lớn của Na_3PSe_4 và tính phân cực cao của

Se là nguồn gốc của độ dẫn ion cao ở RT ($1,16 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$) và năng lượng hoạt hóa thấp so với Na_3PS_4 ⁵. Bên cạnh Na_3PS_4 , Na_3SbS_4 cũng thu hút sự chú ý của nhiều nhóm nghiên cứu vì độ dẫn ion cao ở RT và dễ tổng hợp. Một trong những tiền chất của Na_3SbS_4 , $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \bullet 9\text{H}_2\text{O}$ (còn được gọi là muối Schlippe), có sẵn trong tự nhiên, và quá trình tách nước (xử lý nhiệt) từ $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \bullet 9\text{H}_2\text{O}$ sẽ dẫn đến sự tạo thành Na_3SbS_4 ^{6,7}. Na_3SbS_4 thường tồn tại dưới hai cấu trúc tinh thể phổ biến: pha lập phương ($c\text{-Na}_3\text{SbS}_4$) và pha tứ diện ($t\text{-Na}_3\text{SbS}_4$)⁸. Pha tứ diện có cấu trúc thuộc về nhóm không gian $P-42_1c$ với tham số mạng $a = b = 7,1597^6 \text{ \AA}$ và $c = 7,2906^7 \text{ \AA}$. Các thông số mạng tinh thể của Na_3SbS_4 cấu trúc lập phương là $a = b = c = 0,71910^8 \text{ nm}$. Pha tứ giác ổn định ở RT và chuyển sang pha lập phương ở nhiệt độ cao từ $100\text{-}130^\circ\text{C}$. Có ba phương pháp phổ biến để tổng hợp Na_3SbS_4 : phản ứng ở trạng thái rắn ở nhiệt độ cao, tổng hợp từ pha lỏng và nghiền bi năng lượng cao^{6,8,9}. $t\text{-Na}_3\text{SbS}_4$ là pha chiếm ưu thế trong các sản phẩm nhận được từ phương pháp phản ứng ở trạng thái rắn và pha lỏng. $c\text{-Na}_3\text{SbS}_4$ là pha chính trong sản phẩm thu được bằng phương pháp nghiền bi năng lượng cao. Tổng hợp từ pha lỏng được sử dụng rộng rãi để điều chế Na_3SbS_4 vì các đặc điểm thuận lợi của quá trình phản ứng trong

Trích dẫn bài báo này: Tú T A, Thi P T, Phúc N H H. Tổng hợp chất điện ly rắn Na_3SbS_4 từ dung dịch nước và ứng dụng trong pin sạc Na^+ thể rắn. *Sci. Tech. Dev. J. - Eng. Tech.* 2023; 6(2):1884-1890.

pha lỏng; thiết bị đơn giản, tổng hợp được khối lượng lớn^{10,11}. Theo các số liệu đã được công bố, độ dẫn ion của Na₃SbS₄ phụ thuộc rất nhiều vào phương pháp tổng hợp, nhưng ảnh hưởng của lực nén khi ép viên lên độ dẫn ion vẫn chưa được công bố.

Trong bài báo này, quá trình tổng hợp Na₃SbS₄ từ dung dịch nước, phân tích cấu trúc của mẫu tổng hợp bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai và nhiễu xạ tia X, và khảo sát ảnh hưởng của áp suất nén khi tạo viên lên độ dẫn ion của chất điện ly Na₃SbS₄ được khảo sát và trình bày trong bài báo này. Độ bền điện hóa của Na₃SbS₄ được kiểm tra bằng cách ứng dụng chất điện ly này trong pin sạc Na⁺ thể rắn.

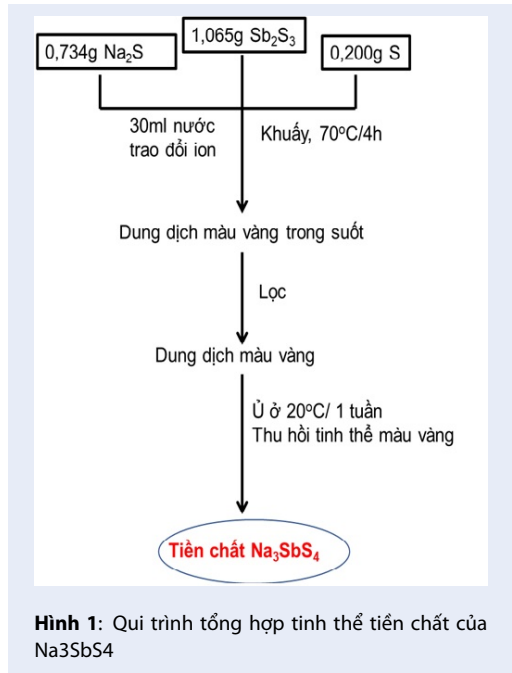
PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Na₂S (99,0%), Sb₂S₃ (99,9%), S (99,99%), TiS₂ (99,9%), Sn (99,99%), Na (99,99%), và sợi carbon (VGCF, iron free) được mua từ Sigma – Aldrich và sử dụng trực tiếp, không trải qua bất kỳ quá trình tinh chế nào.

0,734g Na₂S, 1,065g Sb₂S₃ và 0,20g S được thêm vào 30 ml nước đã xử lý trao đổi ion, và sau đó hỗn hợp này được khuấy ở 70 °C trong 4 giờ. Dung dịch thu được được làm nguội tự nhiên đến RT, sau đó được lọc để loại bỏ các chất rắn còn lại sau phản ứng. Dung dịch màu vàng thu được sẽ được ủ ở khoảng 20 °C trong một tuần để tạo ra các tinh thể màu vàng. Sau khi thu thập bằng cách lọc, các tinh thể được làm khô trong không khí. Hình 1 minh họa quy trình chuẩn bị mẫu. Phản ứng sau đây xảy ra trong quá trình tổng hợp: $3Na_2S + Sb_2S_3 + 2S \rightarrow 2Na_3SbS_4$

Cấu trúc của các mẫu thí nghiệm được nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng - phân tích nhiệt vi sai (TG-DTA; EVO II, Rigaku) và nhiễu xạ tia X (D8, Bruker). TG-DTA được thực hiện trong dòng khí N₂ với tốc độ gia nhiệt 5 K min⁻¹. Phép phân tích XRD dùng cho mẫu dạng bột được thực hiện trên máy nhiễu xạ D8 Bruker, với chùm tia X được tạo ra bởi bức xạ CuK_α (40 kV, 30 mA).

Sự ảnh hưởng của nhiệt độ lên tổng độ dẫn của các mẫu thí nghiệm được đánh giá bằng cách sử dụng quang phổ trở kháng dòng điện xoay chiều (PG-STAT302N, Autolab) từ 900 kHz đến 10 Hz, đo trong dòng khí N₂ khô. Các mẫu sau khi xử lý nhiệt được ép tại RT thành các viên nén có đường kính xấp xỉ 10.0 mm bằng các lực nén khác nhau. Mỗi viên nén được đặt trong một cell đo với hai thanh thép không gỉ được sử dụng làm điện cực chặn. Sau đó, cell đo được đặt trong một ống thủy tinh dưới dòng khí N₂ khô để đo sự phụ thuộc của tổng trở vào nhiệt độ. Nhiệt độ được tăng dần từ RT lên 110 °C với nhiều mức tăng khác nhau và được giữ ở mỗi nhiệt độ trong một giờ trước khi thực hiện phép đo tổng trở điện hóa.



Cell pin sạc Na⁺ toàn chất rắn được chế tạo bằng cách sử dụng hỗn hợp TiS₂–Na₃SbS₄ ở ca-tốt và hợp kim Na₁₅Sn₄ ở a-nốt. TiS₂ và Na₁₅Sn₄ đã được sử dụng làm vật liệu điện cực trong nhiều công trình nghiên cứu đã công bố nên các chất này cũng được sử dụng trong các thí nghiệm chế tạo pin Na⁺ thể rắn để khảo sát tính ổn định của Na₃SbS₄^{3,8}. TiS₂ và Na₃SbS₄ được trộn với nhau với tỷ lệ khối lượng 50:50 bằng cối và chày mã não. Hỗn hợp cực dương Na₁₅Sn₄–sợi carbon được chế tạo giống như phương pháp được công bố bởi nhóm tác giả Tanibata¹². Để chế tạo cell pin thể rắn, khoảng 80 mg Na₃SbS₄ được ép ở 160 MPa trong khuôn có đường kính 10 mm; hỗn hợp TiS₂–Na₃SbS₄ (10 mg) và hỗn hợp Na₁₅Sn₄–sợi carbon (50 mg) sau đó được ép lần lượt trên bề mặt trên và dưới của lớp Na₃SbS₄. Mỗi viên pin được đặt trong một cell đo với hai thanh thép không gỉ được sử dụng làm điện cực chặn. Cell pin được kiểm tra khả năng hoạt động theo chu kỳ từ 2,50 đến 1,50 V với mật độ dòng điện là 64 mA cm⁻² ở nhiệt độ phòng.

KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Hình 2a thể hiện giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu tiền chất sau khi để khô trong không khí trong 24 giờ. Thẻ JCPDS số 00-043-0442 của Na₃SbS₄ • 9H₂O (muối của Schlippe) cũng được minh họa để so sánh. Vị trí của các pic trong giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu sau khi để khô trong không khí trong 24 giờ gần như giống với thẻ JCPDS số 00-043-0442 của Na₃SbS₄ • 9H₂O. Hình 2b thể hiện các đường cong TG-DTA của

mẫu tiến chất sau khi làm khô trong không khí trong 24 giờ. Đường cong TG cho thấy khối lượng giảm khoảng 34,9%, và sự thay đổi khối lượng kết thúc ở khoảng 100 °C. Đường cong DTA chỉ biểu thị một đỉnh thu nhiệt liên quan đến sự giảm khối lượng trong đường cong TG. Do đó, sự bốc hơi nước là nguyên nhân của sự thay đổi hình dạng ở đường cong TG-DTA. Từ sự thay đổi khối lượng, công thức mẫu được tính là $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Kết quả này phù hợp với kết quả thu được từ nhiễu xạ tia X. Từ các kết quả thí nghiệm này, tất cả các mẫu được xử lý nhiệt ở 100 °C trong môi trường áp suất kém trong 1 giờ trước khi thực hiện các thí nghiệm mô tả đặc tính khác vì sự mất khối lượng trong đường cong TG kết thúc trước 100 °C.

Hình 3 thể hiện giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu được xử lý nhiệt và thể JCPDS số 00-035-1016 của $t\text{-Na}_3\text{SbS}_4$ để so sánh. Vị trí các đỉnh trong giản đồ XRD của mẫu gần như tương tự với mẫu $t\text{-Na}_3\text{SbS}_4$ tiêu chuẩn. Tuy nhiên, các đỉnh ở $2\theta = 30,1$ và $35,1^\circ$ tách thành hai cực đại khác nhau. Sự phân tách các đỉnh trong nghiên cứu này hoàn toàn phù hợp với $t\text{-Na}_3\text{SbS}_4$ được điều chế bằng phương pháp ướt đã được báo cáo^{10,13}. Sự phân tách đỉnh trong $t\text{-Na}_3\text{SbS}_4$ cũng được tìm thấy trong giản đồ nhiễu xạ tia X của $t\text{-Na}_3\text{SbS}_4$ chứa các khuyết tật trong mạng tinh thể được điều chế bằng phản ứng ở trạng thái rắn ở nhiệt độ cao (8, 13). Hơn nữa, kết quả phân tích Rietveld cho thấy cấu trúc tinh thể của mẫu Na_3SbS_4 sau khi xử lý nhiệt thuộc nhóm không gian $P-42_1c$ với các hệ số tin cậy là $R_{wp}=14,959\%$, $R_p=11,690\%$. Các tham số mạng là $a = b = 7,1554(13)$ Å và $c = 7,2829(13)$ Å. Các giá trị này rất gần với tham số mạng đã được công bố của $t\text{-Na}_3\text{SbS}_4$ ⁸. Do đó, mẫu Na_3SbS_4 thu được từ thí nghiệm trong nghiên cứu này có cấu trúc tứ giác. Na_3SbS_4 thu được sau khi được xử lý nhiệt tiến chất của nó được ép dưới các áp suất khác nhau để tạo thành viên nén. Tổng trở của các viên mẫu được đánh giá thông qua quang phổ trở kháng Nyquist và được tính bằng giá trị hình bán nguyệt ở vùng tần số trung gian. Hình 4a thể hiện quang phổ trở kháng Nyquist của các viên nén NaSbS_4 chế tạo ở áp suất nén khác nhau, đo tại nhiệt độ phòng. Độ dẫn ion của viên nén được tính bằng công thức sau:

$$\sigma_t = \frac{1}{R_t} \times \frac{l}{S}$$

Với:

σ_t : độ dẫn ion tại nhiệt độ t , Scm^{-1}

R_t : tổng trở tại nhiệt độ t , Ω

l : độ dày viên nén, cm

S : diện tích bề mặt viên nén, cm^2

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của độ dẫn ion của các mẫu được tạo viên dưới các áp suất nén khác nhau được minh họa trong Hình 4b. Mẫu được chuẩn bị ở 330 MPa có độ dẫn ion ở 25 °C vào khoảng $2,1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$. Độ dẫn ion ở 25 °C (σ_{25}) tăng lên $2,5 \times 10^{-4}$, $3,2 \times 10^{-4}$ và $6,0 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ khi áp suất tạo viên nén tăng lên lần lượt là 403, 477 và 550 MPa. Sự thay đổi của σ_{25} có thể cho thấy sự cải thiện của điện trở suất do sự gia tăng của áp suất sử dụng trong quá trình tạo viên nén. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của độ dẫn ion của chất điện ly rắn Na_3SbS_4 gần như là đường thẳng với tất cả độ tương thích R^2 đều lớn hơn 0,9900 nên phương trình Arrhenius được áp dụng để tính toán năng lượng hoạt hóa cho sự vận chuyển ion Na trong viên nén Na_3SbS_4 .

Phương trình Arrhenius:

$$\sigma_t = \sigma_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Trong đó:

E : năng lượng hoạt hóa, kJ/mol

R : hằng số khí lý tưởng, $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

t : nhiệt độ, °C

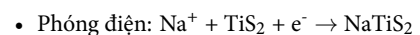
T : nhiệt độ tuyệt đối, K với $T = 273 + t$

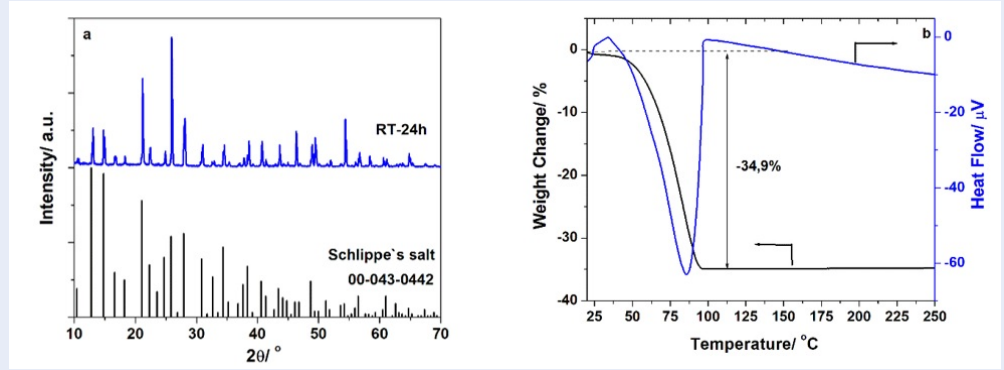
Phương trình Arrhenius được biến đổi thành:

$$\log \sigma_t = -\frac{E}{2.3RT} + 2.3 \log \sigma_0$$

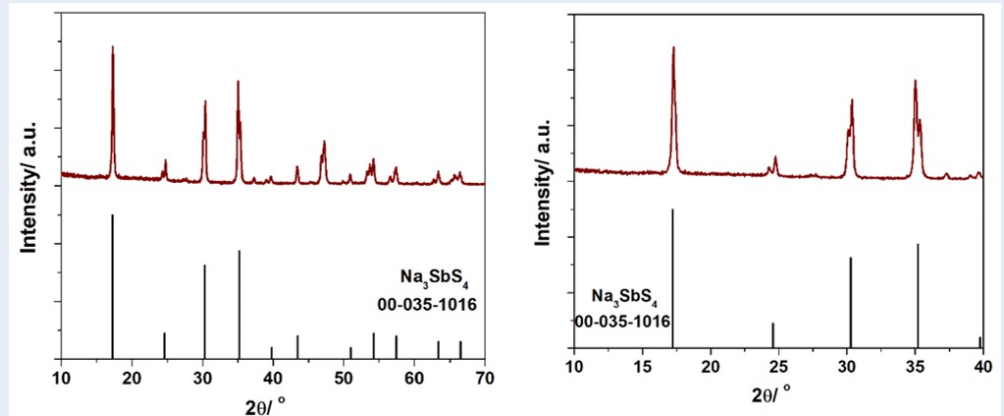
Phương trình đường thẳng $y = -ax + b$ mô tả mối quan hệ giữa logarit giá trị độ dẫn điện (σ_t) theo giá trị $1000/T$; năng lượng hoạt hóa E_a cần thiết cho sự dịch chuyển của ion Na^+ trong mẫu thí nghiệm được suy ra từ giá trị a của phương trình đường thẳng nói trên. Từ đồ thị trong Hình 4b, năng lượng hoạt hóa cho sự vận chuyển của ion Na^+ trong mẫu thí nghiệm là 23, 24, 26 và 24 kJ mol^{-1} , tương ứng với viên nén được tạo thành ở các áp suất ép viên là 330, 403, 477 và 550 MPa. Giá trị E_a thu được từ nghiên cứu này cũng tương tự với giá trị E_a của $t\text{-Na}_3\text{SbS}_4$ đã được công bố trước đây^{10,14,15}. Các kết quả này chứng tỏ rằng cơ chế dẫn ion của các viên nén không phụ thuộc vào áp suất tạo viên nén nhưng độ dẫn ion tại 25 °C tỷ lệ thuận với giá trị này, như thể hiện tại ảnh chèn trong Hình 4b.

Các đặc tính phóng - nạp điện của cell pin $\text{TiS}_2\text{-Na}_3\text{SbS}_4/\text{Na}_3\text{SbS}_4/\text{Na-Sn}$ được đo để khảo sát tính chất điện hóa của $t\text{-Na}_3\text{SbS}_4$ đã tổng hợp được. Khả năng hoạt động của cell pin được khảo sát theo chu kỳ phóng - nạp từ 2,50 đến 1,50 V ở mật độ dòng điện là 64 mA cm^{-2} , nhiệt độ phòng; kết quả được hiển thị trong Hình 5. Các phản ứng sau đây diễn ra trong các chu kỳ phóng - nạp điện của cell pin thể rắn:

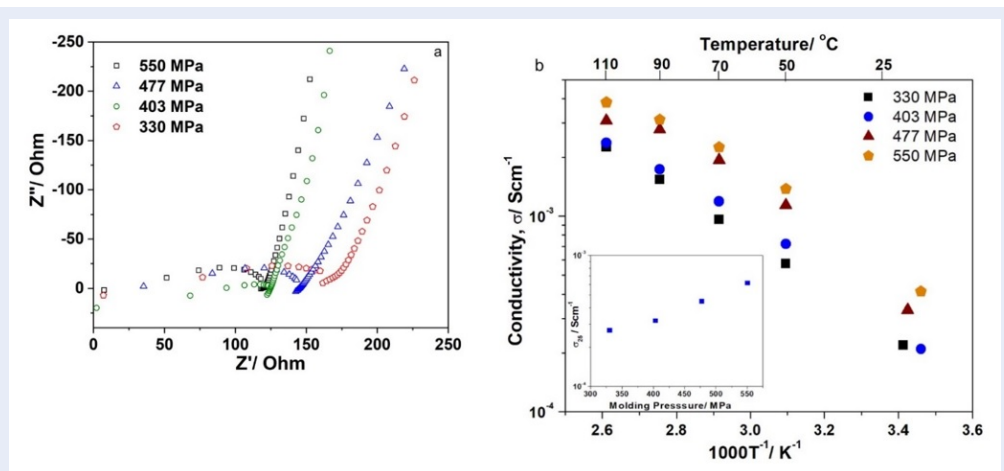




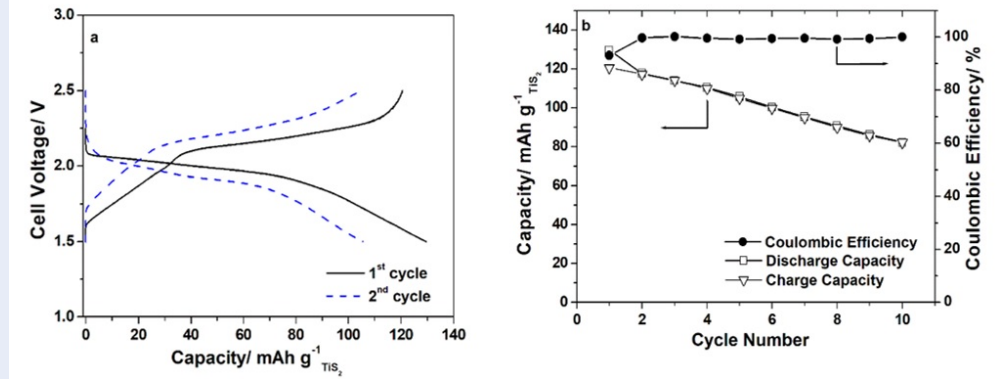
Hình 2: a) Giản đồ nhiễu xạ tia X của tiền chất Na_3SbS_4 tổng hợp được và $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ chuẩn (muối của Schlippe); b) Đường cong TG-DTA của tiền chất sau khi làm khô trong không khí trong 24 giờ ở RT.



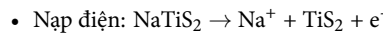
Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ tia X của Na_3SbS_4 sau khi được làm khô ở 100 °C trong 1 giờ dưới áp suất kém và hình ảnh độ phóng đại của chúng (bên phải).



Hình 4: Tính chất điện của các viên nén Na_3SbS_4 chế tạo ở áp suất nén khác nhau. a) Quang phổ trở kháng Nyquist của các viên nén Na_3SbS_4 chế tạo ở áp suất nén khác nhau, đo tại nhiệt độ phòng; b) Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của độ dẫn ion của các mẫu dạng viên được chế tạo dưới các giá trị áp suất nén khác nhau.



Hình 5: (a) Đường cong phóng điện ban đầu của cell pin $\text{TiS}_2\text{-Na}_3\text{Sb}_5\text{S}_4\text{Na}_3\text{Sb}_5\text{S}_4\text{Na-Sn}$. (b) Đặc điểm chu kỳ và hiệu suất Cu-lông của cell pin $\text{TiS}_2\text{-Na}_3\text{Sb}_5\text{S}_4\text{Na}_3\text{Sb}_5\text{S}_4\text{Na-Sn}$.



Trong chu kỳ phóng – nạp điện đầu tiên, hiệu suất Cu-lông đạt giá trị khá cao, khoảng 92,7%. Điều này cho thấy rằng phản ứng giữa $\text{Na}_3\text{Sb}_5\text{S}_4$ với TiS_2 và $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ gần như không xảy ra. Ngoài ra, hiệu suất Cu-lông đạt giá trị cao (cao hơn 99%) từ chu kỳ thứ hai trở đi. Sự suy giảm dung lượng từ chu kỳ thứ hai có thể bắt nguồn từ sự không ổn định ở bề mặt phân cách giữa TiS_2 và chất điện ly rắn $\text{Na}_3\text{Sb}_5\text{S}_4$.

KẾT LUẬN

Chất điện ly rắn $t\text{-Na}_3\text{Sb}_5\text{S}_4$ đã được tổng hợp thành công từ dung dịch nước trong nghiên cứu này. Kết quả từ XRD cho thấy sự phân tách đỉnh ở $2\theta = 30,1$ và $35,1^\circ$ với nguyên nhân có thể xuất phát từ khuyết tật trong cấu trúc tinh thể của $t\text{-Na}_3\text{Sb}_5\text{S}_4$. Viên nén $\text{Na}_3\text{Sb}_5\text{S}_4$ được chế tạo tại áp suất 550 MPa có độ dẫn ion cao $6,0 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ở 25°C . Kết quả khảo sát chỉ ra rằng năng lượng hoạt hóa cho sự vận chuyển ion Na^+ trong viên nén hầu như không phụ thuộc vào áp suất tạo viên. Ngoài ra, các đặc tính phóng – nạp điện của cell pin $\text{TiS}_2\text{-Na}_3\text{Sb}_5\text{S}_4\text{Na}_3\text{Sb}_5\text{S}_4\text{Na-Sn}$ thể hiện rằng chất điện ly rắn $\text{Na}_3\text{Sb}_5\text{S}_4$ hầu như không phản ứng với TiS_2 và $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$.

LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi xin cảm ơn Trường Đại Học Bách Khoa, ĐHQG-HCM đã hỗ trợ cho nghiên cứu này. Chúng tôi xin cảm ơn TS Nguyễn Thị Mỹ Anh, Khoa Công Nghệ Vật Liệu, Trường Đại Học Bách Khoa Tp Hồ Chí Minh đã hỗ trợ chỉnh sửa bản thảo bài báo này.

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả xin cam đoan rằng không có bất kỳ xung đột lợi ích nào trong công bố bài báo.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Nguyễn Hữu Huy Phúc: Lên ý tưởng và thiết kế thí nghiệm; Phân tích và diễn giải dữ liệu; Chuẩn bị tài liệu và viết bản thảo; Trần Anh Tú: Thực hiện thí nghiệm; Phạm Tấn Thi: chỉnh sửa bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Liang B, Yu L, Wang G, Lin C, Gao C, Shen X, et al. Physical and electrochemical behavior of affordable $\text{Na}_3\text{Sb}_5\text{S}_4$ solid electrolyte at different heat treatment temperatures. *Ceramics International*. 2022; Available from: <https://doi.org/10.2139/ssrn.4013283>.
- Christoph Vaalma DB, Marcel Weil and Stefano Passerini. A cost and resource analysis of sodium-ion batteries. *Nature Reviews Materials*. 2018;3:18013; Available from: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2018.13>.
- Hayashi A, Noi K, Sakuda A, Tatsumisago M. Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries. *Nature communications*. 2012;3:856; PMID: 22617296. Available from: <https://doi.org/10.1038/ncomms1843>.
- Tanibata N, Noi K, Hayashi A, Tatsumisago M. Preparation and characterization of highly sodium ion conducting $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-Na}_4\text{Si}_5\text{S}_{14}$ solid electrolytes. *RSC Advances*. 2014;4(33):17120; Available from: <https://doi.org/10.1039/C4RA00996G>.
- Zhang L, Yang K, Mi J, Lu L, Zhao L, Wang L, et al. Na_3PSe_4 : A Novel Chalcogenide Solid Electrolyte with High Ionic Conductivity. *Advanced Energy Materials*. 2015;5(24):1501294; Available from: <https://doi.org/10.1002/aenm.201501294>.
- Banerjee A, Park KH, Heo JW, Nam YJ, Moon CK, Oh SM, et al. $\text{Na}_3\text{Sb}_5\text{S}_4$: A Solution Processable Sodium Superionic Conductor for All-Solid-State Sodium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie*. 2016 Aug 8;55(33):9634-8; PMID: 27378653. Available from: <https://doi.org/10.1002/anie.201604158>.
- Wang H, Chen Y, Hood ZD, Sahu G, Pandian AS, Keum JK, et al. An Air-Stable $\text{Na}_3\text{Sb}_5\text{S}_4$ Superionic Conductor Prepared by a Rapid and Economic Synthetic Procedure. *Angewandte Chemie*. 2016 Jul 18;55(30):8551-5; PMID: 27246874. Available from: <https://doi.org/10.1002/anie.201601546>.
- Zhang D, Cao X, Xu D, Wang N, Yu C, Hu W, et al. Synthesis of cubic $\text{Na}_3\text{Sb}_5\text{S}_4$ solid electrolyte with enhanced ion transport for all-solid-state sodium-ion batteries. *Electrochimica*

- Acta. 2018;259:100-9;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.173>.
9. Zhang L, Zhang D, Yang K, Yan X, Wang L, Mi J, et al. Vacancy-Contained Tetragonal Na₃Sb₅S₄ Superionic Conductor. *Advanced science*. 2016 Oct;3(10):1600089;PMID: 27980981. Available from: <https://doi.org/10.1002/advs.201600089>.
 10. Kim TW, et al. Aqueous-Solution Synthesis of Na₃Sb₅S₄ Solid Electrolytes for All-Solid-State Na-ion Batteries. *J Mater Chem A*. 2018;6:840-4;Available from: <https://doi.org/10.1039/C7TA09242C>.
 11. Gamo H, Phuc NHH, Matsuda R, Muto H, Matsuda A. Multi-phase Na₃Sb₅S₄ with high ionic conductivity. *Materials Today Energy*. 2019;13:45-9;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2019.04.012>.
 12. Tanibata N, Hayashi A, Tatsumisago M. Improvement of Rate Performance for All-Solid-State Na₁₅Sn₄/Amorphous TiS₃ Cells Using 94Na₃PS₄-6Na₄Si₅S₄Glass-Ceramic Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*. 2015;162(6):A793-A5;Available from: <https://doi.org/10.1149/2.0011506jes>.
 13. Gamo H, Phuc NHH, Muto H, Matsuda A. Effects of Substituting S with Cl on the Structural and Electrochemical Characteristics of Na₃Sb₅S₄ Solid Electrolytes. *ACS Applied Energy Materials*. 2021;4(6):6125-34;Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.aem.1c00927>.
 14. Tsuji F, Masuzawa N, Sakuda A, Tatsumisago M, Hayashi A. Preparation and Characterization of Cation-Substituted Na₃Sb₅S₄ Solid Electrolytes. *ACS Applied Energy Materials*. 2020;3(12):11706-12;Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.aem.0c01823>.
 15. Zhang Q, Zhang C, Hood ZD, Chi M, Liang C, Jalarvo NH, et al. Abnormally Low Activation Energy in Cubic Na₃Sb₅S₄ Superionic Conductors. *Chemistry of Materials*. 2020;32(6):2264-71;Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03879>.

Synthesis of Na₃SbS₄ solid electrolyte from aqueous solution and its application in solid state rechargeable batteries

Tran Anh Tu^{1,2}, Pham Tan Thi^{2,3}, Nguyen Huu Huy Phuc^{1,2,*}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

The tetragonal Na₃SbS₄ solid electrolyte was synthesized from aqueous solution in this study. The XRD results showed that the peak separation at $2\theta = 30.1$ and 35.1° might from a defect in the crystal structure of t-Na₃SbS₄. The results of Rietveld analysis showed that the crystal structure of the Na₃SbS₄ sample after heat treatment belongs to the space group P-4₂IC with the reliability coefficients $R_{wp}=14.959\%$, $R_p=11.690\%$. The lattice parameters are $a = b = 7.1554(13) \text{ \AA}$ and $c = 7.2829(13) \text{ \AA}$. The pressure dependence in the pelletizing process of the ionic conductivity of the solid electrolyte t-Na₃SbS₄ was investigated and the pellets made at a pressure of 550 MPa had the highest ionic conductivity among the prepared samples, reaching a value of $6.0 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ at 25 °C. The activation energies for the transport of Na⁺ ions in the prepared samples were 23, 24, 26 and 24 kJ mol⁻¹ for pellets formed at pressures of 330, 403, 477 and 550 Mpa, respectively. These results demonstrate that the ion conduction mechanism is independent of the pellet forming pressure but the ionic conductivity at 25 °C is directly proportional to those values. In addition, the electrochemical stability of Na₃SbS₄ was also evaluated through the discharge-charge characteristics of the battery cell TiS₂-Na₃SbS₄|Na₃SbS₄|Na₁₅Sn₄. In the first discharge - charge cycle, the Coulomb efficiency was about 92.7% and higher than 99% from the second cycle onwards.

Key words: solid electrolyte, Na⁺ ion solid state battery, Na₃SbS₄

¹Faculty of Materials Technology, Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT), 268 Ly Thuong Kiet Str., Dist. 10, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Vietnam National University Ho Chi Minh City, Linh Trung Ward, Thu Duc Dist., Ho Chi Minh City, Vietnam

³Faculty of Applied Science, Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT), 268 Ly Thuong Kiet Str., Dist. 10, Ho Chi Minh City, Vietnam

Correspondence

Nguyen Huu Huy Phuc, Faculty of Materials Technology, Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT), 268 Ly Thuong Kiet Str., Dist. 10, Ho Chi Minh City, Vietnam

Vietnam National University Ho Chi Minh City, Linh Trung Ward, Thu Duc Dist., Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: nhphuc@hcmut.edu.vn

History

- Received: 15-8-2022
- Accepted: 04-7-2023
- Published: 23-7-2023

DOI :

<https://doi.org/10.32508/stdjet.v6i2.1037>



Cite this article : Tu T A, Thi P T, Phuc N H H. **Synthesis of Na₃SbS₄ solid electrolyte from aqueous solution and its application in solid state rechargeable batteries.** *Sci. Tech. Dev. J. – Engineering and Technology*; 2023, 6(2):1884-1890.