

DOI: 10.13957/j.cnki.txb.2021.01.001

NASICON 型微晶玻璃电解质的研究现状与展望

覃春春, 罗志伟, 梁皓璋, 雷微程, 卢安贤

(中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 系统地回顾了微晶玻璃固态电解质发展历史, 并阐述了 NASICON 型(Na^+ superionic conductor)材料的基本结构和离子传导机理。对各种 NASICON 型微晶玻璃固体电解质的最新研究进行了综合论述, 着重于钠离子导电以及锂离子导电的微晶玻璃电解质。总结了已开发的固体电解质的结构及性能演变规律, 并分析了这些材料的局限所在, 提出性能提升的参考方案。另外, 介绍了几种 NASICON 型微晶玻璃电解质在电池中应用的案例, 有望为开发综合性能更优异的新型固态电解质提供指导。

关键词: NASICON 材料; 快离子导体; 微晶玻璃电解质; 固态电池

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2021)01-0001-20

Research Status and Prospect of NASICON-type Glass-ceramic Electrolytes

QIN Chunchun, LUO Zhiwei, LIANG Haozhang, LEI Weicheng, LU Anxian

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: The development history of glass-ceramic solid-state electrolyte was comprehensively reviewed, while the basic structure and ion conduction mechanism of NASICON-type (Na^+ superionic conductor) materials were elaborated. The latest achievements in NASICON-type glass-ceramic solid electrolytes were summarized, focusing on sodium ion and lithium ion conductive glass-ceramic electrolytes. The structure and performance evolution of the solid electrolytes were described, whereas the limitation of the materials was discussed and the strategies of performance improvement were proposed. In addition, the applications of several NASICON-type glass-ceramic electrolytes in batteries were presented, so as to provide a guidance for the development of new solid electrolytes with high performances.

Key words: NASICON material; fast ion conductor; glass-ceramic electrolyte; solid state battery

0 引 言

相较于传统的锂电池, 全固态电池的固态电解质具有不燃性、无泄漏性的特点, 可以避免许多实际应用的问题, 尤其是安全性问题。同时, 固态电池的组装相比于液态电解质更为简单, 可以获得较高的工作电压, 而且较高的能量比可以减少体积的空间占比。这些特性有利于在电动汽车方面的应用, 而对于传统液态电解质电池而言较为困难, 意味着采用固态电

质取代液态有机电解质是设计新型全固态电池的关键所在。

一个完整的电池系统主要由正极、负极以及电解质构成, 电解质作为电池的核心组分, 选择合适的电解质对电池循环性能、操作温度范围、电池的耐用程度具有极为重要的影响^[1-3]。为获得高能量密度及高电容量, 固态电解质作为离子传输的媒介可取代液态电解质并分离电池正负极。一种优良电解质应包含以下几个特征^[4]: (1) 在工作环境下具有良好的离子传导特

收稿日期: 2020-09-30。

修订日期: 2020-10-26。

基金项目: 国家自然科学基金(51972344); 湖南省自然科学基金(2018JJ3646); 湖南省研究生科研创新项目(CX20190189)。

通信联系人: 罗志伟(1983-), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2020-09-30.

Revised date: 2020-10-26.

Correspondent author: LUO Zhiwei (1983-), Male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: loaswell@163.com

性; (2) 宽的电化学窗口, 对电极材料具有化学稳定性; (3) 优良的机械强度以及适应性; (4) 良好的电极/电解质的界面特性; (5) 原料廉价易得, 且对环境友好。

为尽可能提升特性, 众多研究团队对各类固态电解质进行多次探索。然而, 兼具上述特征的材料尚未发现, 不同的电解质都存在各自的优势与不足。目前, 研究较多的固态电解质可分为固态氧化物电解质、硫化物电解质、聚合物电解质以及有机-无机混合物电解质^[5]。其中, 固态氧化物电解质虽然对工作环境及温度的适应性良好, 但其对体积改变的灵活性较差, 且存在较大的晶界电阻^[6]; 硫化物的高极化率使其具有优异的电导性能, 但其化学稳定性差, 且易与空气中的 H_2O 反应生成有毒的 H_2S , 硫化物电解质制备过程更为苛刻^[7]; 聚合物电解质(SPEs)具有较好的可加工性, 安全及稳定性方面更为灵活, 而且可以减少锂枝晶的形成, 但其机械强度较低且电化学窗口受到限制^[8]; 有机-无机混合物电解质可以通过埋烧料的添加提升离子电导率、机械性能以及界面稳定性, 但其制备过程较为繁琐^[9-11]。

改善及提升电解质综合性能的研究工作需要不断探索, 这也是实现高性能全固态电池的关键所在。固态氧化物电解质因其优异的电化学综合性能, 近年来得到科研工作者的广泛关注。这类电解质按照其物相又分为晶体型电解质、玻璃电解质、微晶玻璃电解质^[12]。目前, 研究最多的无机固态氧化物电解质包括钠超离子导体(NASICON)^[13]、钙钛矿^[14]、石榴石^[15, 16]等陶瓷类, 或者一些 Li_2O-MO_x ($M = Si, B, P$, 等) 以及 LiPON (Lithium phosphorous oxynitride) 相关的玻璃态组分^[17]。考虑到 NASICON 型氧化物电解质的高电导率、机械强度和对水的良好化学稳定性, 可以选择作为一种理想的固体电解质隔板^[17]。NASICON 型晶体结构拥有适合导电离子迁移的通道, 具备理想的体积电导率, 但其晶界电导率一般较低。例如, 主晶相为 $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ 的 NASICON 材料^[18], 获得的晶界电导率低于其体积电导率 1-2 个数量级, 较高的晶界电阻限制了总的离子传导效率。非晶/玻璃态电解质具有的主要优势包括各向同性的离子传导、成分连续可调、易于制备复杂形状及薄壁结构, LiPON 是其成功应用于薄膜全固态电池的例子^[19, 20]。然而, 其室温下电导率过低(10^{-6} S/cm), 仅适合作

为非常薄的电解质。鉴于晶体型及非晶态电解质各自的优缺点, 研究者们最近提出一种将无定形态电解质微晶化的概念, 即通过组分及工艺的控制, 在组分均匀的玻璃态中析出导电晶相, 不仅可以有效降低晶体型电解质的晶界电阻, 还进一步改善了固态电解质材料普遍存在的不足, 例如硬度及脆性。微晶玻璃是一种由结晶相及剩余玻璃相组成的无机非金属材料, 微晶化的作用在于提升电解质的电化学特性、机械性能和热稳定性。在固态电解质材料中, 微晶玻璃电解质因其可控的晶粒尺寸与晶界而被认为是一种潜在的候选材料。本文针对 NASICON 型微晶玻璃电解质的发展现状进行综合论述, 就其起源、工艺、性能以及应用方面的探索展开讨论, 归纳其近年来的进步与面临的挑战, 并提出一些可能的研究方向。

1 NASICON 型微晶玻璃电解质的起源

基于 NASICON 型结构的超离子导电微晶玻璃主要为含锂或钠的微晶玻璃化合物。 $Fu^{[21, 22]}$ 在前人研究的基础上, 首次对可结晶化的磷酸钛体系进行系统的研究, 成功合成了 NASICON 型的微晶玻璃电解质。其中, 导电晶相 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ 在室温下的电导率为 1.3×10^{-3} S/cm, 与导电性能优异的 Li_3N 相当。当结构中的 Ti^{4+} (离子半径 0.0605 nm) 被较低价态的 Al^{3+} (离子半径 0.0535 nm) 取代时, 为维持电荷平衡, 将引入更多的 Li^+ , 并导致晶胞体积减小, 其晶胞参数首先沿着 c 轴的方向收缩^[23], 形成更有利于离子迁移的晶体结构, 使得离子传导效率有所提升。类似的掺杂效果同样在 Ga^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 引入的 NASICON 体系中呈现^[24, 25]。这种 NASICON 结构的固溶体可允许的组成范围较广, 因此, 微晶玻璃方法已应用于众多前驱体玻璃体系, 此类材料可分为锂离子导电型和钠离子导电型。两种体系的离子电导率如表 1 所示, 相较于锂离子导电的微晶玻璃电解质, 钠离子导电体系的离子电导率相对较低, 其中温(300 °C)条件下对应的玻璃的电导率为 10^{-3} S/cm- 10^{-4} S/cm, 鉴于其资源存储以及原料成本方面的优势, 这种钠离子导电的微晶玻璃仍具有一定的研究价值, 可通过合适离子的掺杂或者制备条件的改善获得性能方面的提升。

表 1 NASICON 结构固体氧化物电解质的离子电导率
Tab. 1 Ionic conductivities of NASICON structure solid oxide electrolytes

Composition	Classification	Conductivity (S/cm)	Activation energy (eV)	Refs.
$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	Glass	8.58×10^{-9} (RT)	-	[26]
$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	Glass	9.80×10^{-7} (25 °C)	0.800	[27]
$\text{Li}_{1.4}\text{Cr}_{0.4}(\text{Ge}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_{1.6}(\text{PO}_4)_3$	Glass	4.20×10^{-10} (27 °C)	0.730	[28]
$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	Ceramic	6.83×10^{-5} (RT)	-	[26]
$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	Ceramic	7.02×10^{-4} (RT)	0.290	[29]
$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	Ceramic	7.00×10^{-4} (25 °C)	0.290	[30]
$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	Ceramic	6.20×10^{-3} (RT)	0.300	[31]
$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	Glass-ceramic	1.12×10^{-3} (RT)	-	[26]
$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	Glass-ceramic	7.02×10^{-4} (RT)	0.290	[29]
$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	Glass-ceramic	2.30×10^{-5} (25 °C)	0.460	[27]
$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	Glass-ceramic	8.60×10^{-4} (25 °C)	-	[32]
$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	Glass-ceramic	4.10×10^{-3} (26 °C)	0.309	[33]
$\text{Li}_{1.4}\text{Cr}_{0.4}(\text{Ge}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_{1.6}(\text{PO}_4)_3$	Glass-ceramic	6.6×10^{-5} (27 °C)	0.392	[28]
$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{Cr}_{0.1}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	Glass-ceramic	6.65×10^{-3} (26 °C)	0.292	[33]
$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$	Glass-ceramic	8.65×10^{-4} (30 °C)	0.340	[34]
$\text{Na}_{3.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Sc}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	Glass	9.76×10^{-5} (25 °C)	0.519	[35]
$\text{Na}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$	Glass	$(0.80-3.00) \times 10^{-8}$ (RT)	-	[36]
$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$	Glass	10^{-8} (RT)	-	[37]
$\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$	Glass	8.20×10^{-6} (300 °C)	0.760	[38]
$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	Ceramic	4.56×10^{-4} (RT)	-	[39]
$\text{Na}_{3+x}\text{Zr}_{1.9}\text{La}_{0.1}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	Ceramic	1.10×10^{-3} (RT)	-	[39]
$\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$	Glass-ceramic	6.40×10^{-4} (300 °C)	0.437	[40]
$\text{Na}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_3\text{O}_{12}$	Glass-ceramic	9.27×10^{-5} (140 °C)	0.530	[41]
$\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$	Glass-ceramic	5.40×10^{-4} (300 °C)	0.551	[40]
$\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$	Glass-ceramic	4.30×10^{-4} (300 °C)	0.674	[38]
$\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$	Glass-ceramic	3.80×10^{-4} (300 °C)	0.540	[42]
$\text{Na}_{1+x}\text{Y}_y\text{Ga}_{x-y}\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$	Glass-ceramic	1.15×10^{-5} (RT)	-	[43]
$\text{Na}_{1+x}\text{Y}_y\text{Ga}_{x-y}\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$	Glass-ceramic	1.40×10^{-3} (300 °C)	-	[43]
$\text{Na}_{3.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Sc}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	Glass-ceramic	1.92×10^{-4} (30 °C)	0.492	[35]
$\text{Na}_{3.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Sc}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	Glass-ceramic	8.52×10^{-4} (30 °C)	0.448	[44]

2 NASICON 型固体电解质的结构与传输机理

微晶玻璃主要由导电晶相、杂相以及残余的玻璃基质组成。基于其特殊的结构,它可以同时兼具玻璃与陶瓷的优势,获得综合性能的提升。因此,对于微晶玻璃固态电解质尤其是 NASICON 体系的研究引发了科学家们广泛的关注。由其结

构、组成可知, NASICON 微晶玻璃电解质对应的前驱体玻璃基质主要为磷酸盐体系或者硅酸盐体系等。其中,磷酸盐体系因其较低的熔融和软化温度、组分灵活性、高热膨胀系数以及优异的离子电导率等优点,与现有的基于硅酸盐和硼硅酸盐的微晶玻璃相比具有潜在的优势。近年来,出现了许多晶化磷酸盐体系作为固态电解质的应用潜力方面的研究。Abo-Mosallam^[45]等人提出在

LAP 磷酸盐体系中, 用 Fe_2O_3 对其中的 Al_2O_3 进行掺杂取代, 研究 $12\text{Li}_2\text{O}-(18-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Fe}_2\text{O}_3-70\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%) ($x = 0, 9, 18$) 组分的结晶特性。因为 Fe^{3+} 半径大于 Al^{3+} , Fe^{3+} 对 Al^{3+} 的掺杂可以形成更有利于 Al^{3+} 迁移的通道, 导致电导率的提升。Luo 等人^[46] 通过二步热处理的方法制备了 $x\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(40-x)\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%) ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$) 体系微晶玻璃, 实验发现, 当 $x = 4$ 即 Fe_2O_3 掺杂量为 4 mol% 时获得的电导率最高, 且晶化后样品的电导率比对应的玻璃电导率高约 10 倍, 其原因在于适量的高导电相 $\text{Li}_9\text{Fe}_3\text{P}_8\text{O}_{29}$ 的析出有利于提升离子传导效率。这些实验结果均为磷酸盐微晶玻璃作为固体电解质材料提供了很好的参考。

NASICON 型固体电解质是一类具有高电导率的同构三维网络结构化合物, 在较高温度下通常可与液体电解质媲美^[17]。一种最为引人注目的体系是基于 NASICON 结构的微晶玻璃。以导电 NASICON 相沉淀获得的微晶玻璃复合材料作为基体玻璃, 其网络组分选择性高, 形状可塑性强, 而且可以避免陶瓷体系中气孔率高等微观形貌方面的不足。近年来, 研究人员已经开发和评估了具有优异的电化学、机械和热学性质的各种基于微晶玻璃的 NASICON 型固体电解质材料。关于高电导率的玻璃系统的研究在过去的几十年也得到大量开展^[47, 48], 但通常情况下, 其电导率相对较低于对应的导电结晶相。在含锂离子或者钠离子的导体玻璃体系中, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下其电导率才能达到 10^{-3} S/cm , 而对应的微晶玻璃体系中, 可通过析晶热处理在室温下获得同样数量级的电导率^[49]。如前文所述, 部分玻璃在合适的温度制度调控下可以转化为陶瓷超离子电解质。获得的微晶玻璃具有电导率高的优点, 并且在玻璃态下不存在粒子间转移的复杂界面。

2.1 晶体的结构

1976 年, 由 Goodenough 和 Hong^[50] 报道的 NASICON 型导体具有优异的离子传导特性, 其通式为 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$)。 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 中 P^{5+} 位被 Si^{4+} 部分取代的框架结构以有序的骨架排列构成, 提供钠离子在三维空间迁移所需的通道。 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 化合物一般为斜方六面体结构, 空间群为 $R\bar{3}c$ (如图 1(a) 所示), 但在 $1.8 \leq x \leq 2.2$ 范围内, 晶体结构向空间群为 $C2/c$ 的单斜晶系发生转变 (如图 1(b) 所示)^[51, 52] 值得注意的是, 在斜方六面体结构中 Na 通常处于 Na1 (坐标(0, 0, 0)); 而在单斜晶系中, 钠离子处在三种位置即 Na1

(坐标(0.25, 0.25, 0.50))、Na2 (坐标(0.50, 0.95, 0.25))、Na3 (坐标(0.83, 0.10, 0.70))。然而, 在类似体系中, 由于锂离子的尺寸太小, 难以在三维网络结构中自由迁移, 导致其离子电导率较低。Aono 等人^[30] 于 1986 年研究了 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 体系的物相及离子导电特性, 发现电导率最佳的组分为 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}$), 在 298 K 下的最大电导率可达到 $7 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$, 表明这种体系中的斜方六面体结构有利于锂离子传导。然而, 对一些含有较大的四价离子的体系, 例如, $\text{LiM}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}$), 在低温下易扭曲形成低对称性的三斜晶系($C1$)^[53], 这种低对称结构不利于锂离子的快速传导。由于组分及制备方法的差异, 钠超离子结构还可以是斜方晶系以及三方晶系^[54]。

目前, 研究最多的 NASICON 材料为斜方六面体结构, 空间群为 $R\bar{3}c$, 此处以 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 物相结构为代表。如图 2(a) 所示, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶体结构

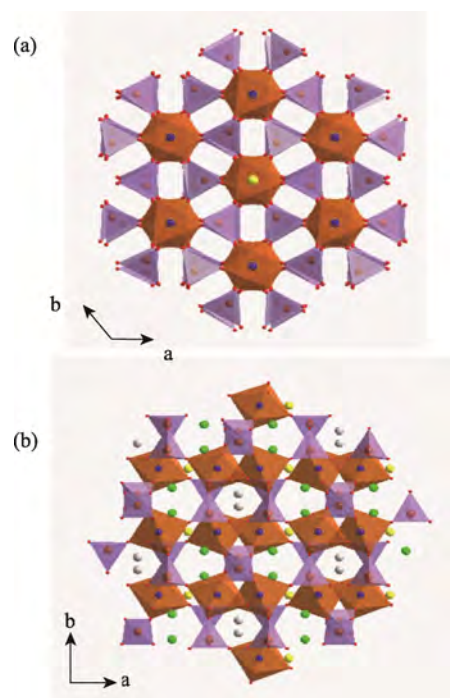


图 1 (a) $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 的斜方六面体 $R\bar{3}c$ 结构和 (b) $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ 的单斜晶系 $C2/c$ 结构在 a - b 平面的投影 (离子显示在 Na1 位置为黄色, 在 Na2 位置为灰色, 在 Na3 位置为绿色)。紫色的四面体和橙色的八面体分别对应于 $(\text{Si/P})\text{O}_4$ 和 ZrO_6 单元

Fig. 1 Projection profiles in the a - b plane: (a) rhombohedral $R\bar{3}c$ structure of $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ and (b) monoclinic $C2/c$ structure of $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$. The ions are shown in yellow at the Na1 site, gray at the Na2 site, green at the Na3 site. The purple tetrahedra and the orange octahedra correspond to $(\text{Si/P})\text{O}_4$ and ZrO_6 units, respectively

由 $[\text{TiO}_6]$ 八面体和 $[\text{PO}_4]$ 四面体组成,这两种多面体通过共角交替连接形成 $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]$ 刚性骨架,提供锂离子迁移通道。在 NASICON 结构中, O 占据(36f)的威科夫(Wyckoff)位点, P 和 Ti 分别位于(18e)和(12c)的 Wyckoff 位点,而 Li 主要位于(6b)位点。锂离子仅沿 c 轴位于两个 $[\text{TiO}_6]$ 八面体之间[图 2(b)]。在大多数文献中,将锂离子优先分布的被 6 个氧离子环绕的位置称为 M1 位点。此外,结构中还存在被 10 个氧离子包围并围绕三轴对称分布的 M2 位点^[13, 55, 56]。值得注意的是,每个 M1 位点同时被 6 个 M2 位点环绕,即 M2 位点的数量是 M1 位点的 3 倍。在 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 母体化合物中, M1 位完全被占据,而 M2 位通常是空的。在三斜晶系中,结构变形将锂离子驱动到更稳定的 M12 位点,该位点以 4 价氧配位处于 M1 和 M2 位点中间^[13, 57, 58]。这些位点沿着离子迁移通道交替排列,离子在这一结构中的迁移主要是通过其在 $[\text{TiO}_6]$ 八面体与 $[\text{PO}_4]$ 四面体之间克服网络骨架的阻碍而不断跳跃来实现的。

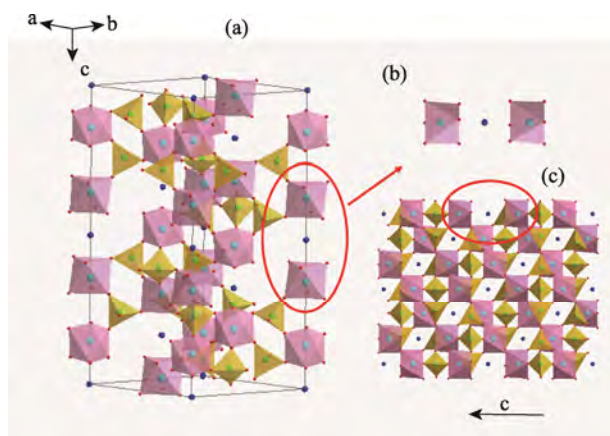


图 2 (a) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的斜方六面体($R\bar{3}c$)结构:氧原子显示为红色,紫色八面体和黄色四面体,分别对应于 $[\text{TiO}_6]$ 和 $[\text{PO}_4]$ 单元,锂离子在 M1 位置即 Wyckoff 位点 6b 处显示为蓝色;

(b), (c) Li^+ 沿 c 轴在 M1 处的分布

Fig. 2 (a) Rhombohedral ($R\bar{3}c$) structure of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. The oxygen is shown in red. The purple octahedra and yellow tetrahedra correspond to $[\text{TiO}_6]$ and $[\text{PO}_4]$ units, respectively. Lithium ions are shown in blue at the M1 site with Wyckoff site 6b. (b, c) Distribution of Li^+ at the M1 site along the c-axis

2.2 离子传输机制

上文提到, NASICON 型固态电解质由阴离子基团联结形成的网络骨架与可移动锂离子构成。实际上,锂离子在结构中的迁移通过点缺陷的移动实现,如图 3(a)所示,即锂离子与固定骨架的相互作用对离子迁移方式产生重要影响(包括其迁移

通道及维度)^[57]。材料中的点缺陷主要分为弗伦克尔缺陷(空位和间隙质点同时存在)与肖特基缺陷(正负离子空位呈比例出现)即本征缺陷,其特征如图 3(b)所示。在外力的作用下,缺陷可以定向迁移,从而实现锂离子在材料中的各种传输过程,如图 3(c),热缺陷在外电场作用下的运动实现了晶体的离子导电。式(1)为能斯特-爱因斯坦方程:

$$\sigma = \frac{nz^2e^2}{kT}D \quad (1)$$

由式(1)可知,晶体的离子电导率主要取决于晶体中热缺陷的数量(n)以及缺陷在电场作用下的漂移速率和扩散系数(D)。简而言之,通过控制缺陷的浓度以及离子迁移能垒对扩散系数的影响可以改变材料的导电性能。

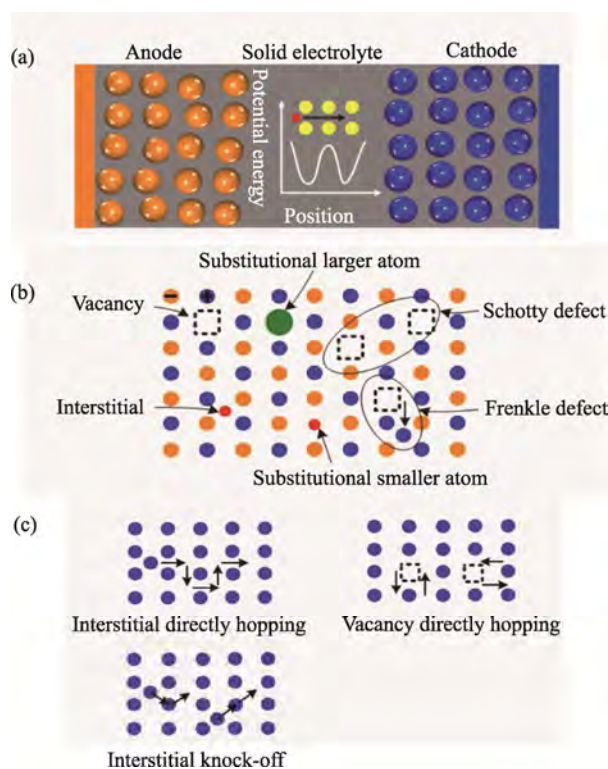


图 3 (a) 全固态锂离子电池构成, (b) 典型的点缺陷, (c) 离子扩散类型的示意图^[57]

Fig. 3 Schematic representations of all-solid-state lithium-ion battery (a), typical point defects (b) and mobile-ion-diffusion types (c)^[57]

众所周知,间隙位置与 LATP 材料中的离子扩散紧密相关。纯相 LTP 的电导率相对较低(10^{-5} S/cm - 10^{-8} S/cm),难以达到理想电解质的标准。如图 4(a)^[59]所示,掺杂离子对 Ti^{4+} 的取代会显著提高其离子电导率。具体而言,用 Al^{3+} 部分取代 Ti^{4+} ,会明显减小 c 轴长度,并通过 AlO_6 八面体沿 c 轴逐渐收缩进一步影响 a 轴,改善离子传输

通道,从而获得比母体基质更高的离子电导率。异价离子的引入一方面增加了载流子浓度,另一方面引入具有更低活化能的离子迁移通道,有效提升了离子传导的效率。在掺杂体系中,为维持电荷平衡而引入的 Li^+ 离子将存在一个新位点,文献中提出了锂离子的不同位置,但其共同点在于体系中将存在一个区别于 M1 与 M2 位点的新位点,一个具有较低活化能的稳定位点供 Li^+ 离子传导。中子衍射分析表明, M2' 位点 ($\text{Li}2'$) 存在于 NASICON 型 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 组分的结构模型中, Pérez-Estébanez 等人^[60]发现了位于 M2' 位点 (36f, (0.47, 0.31, 0.25)) 额外的锂离子,该位点靠近 M2 位置,但其从多面体中心沿 b 轴方向位移。另外,很多研究者认为,用于 LATP 中电荷补偿的锂离子占据了一个新的 M3 位点,并提出了锂离子的可能位置。Arbi 等人^[61]以及 Rettenwander 等人^[62]借助从中子衍射 (ND) 图谱推断出的傅立叶图的差异,说明锂离子在 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品中优先占据 M1 位,而在铝掺杂的样品中占据 M1 和 M3 位 (图 4(b))。锂含量增加有利于 M3 位 (0.07, 0.34, 0.07) 沿着三元轴分布,减少了 Li1 和 Li3 离子之间的静电排斥,从而更有利于离子迁移^[62]。在各组分的 ^7Li 、 ^{27}Al 和 ^{31}P 多重磁角旋转核磁共振 (MAS-NMR) 光谱中检测表明,插入锂导致 Ti^{4+} 还原为 Ti^{3+} , Li^+ 离子则位于 M2 腔,即三氧面的位置。在锂化的 $\text{Li}_3\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 样品中, Li 位于 M2 位置附近的四配位位点的 M3/M3', 分别是 (0.030, 0.319, 0.045) 和 (0.055, 0.373, 0.117)^[63]。

活化能是影响离子电导率的关键因素,对离子传导速率起决定性作用。影响离子迁移活化能的因素除了 Arbi 等人^[61]所提到的温度之外,本质上是受晶体结构的改变所影响。Monchak 等人^[64]采用中子和基于同步加速器的高分辨率粉末衍射相结合的方法,系统地研究了 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 离子导体的晶体结构,如图 4(c) 所示。通过最大熵方法 (MEM) 重建后,比较了应用差键价理论和负核密度图获得的锂扩散路径,揭示了 LATP 中锂扩散的曲折形状路径,表明 Li 在 LATP 中的迁移主要为 Li1(6b) 位和 Li3(36f) 位之间的迁移。受锂离子周围静电作用影响,沿着 Li1-Li3-Li3-Li1 链的势能分布曲线对应的激活势垒为 0.33 eV,与文献中报道的基于 LATP 的材料体积活化能在 0.15 eV-0.30 eV 之间变化一致,取代 LTP 材料的 0.41 eV^[31, 65-67]。Kang 等^[68]使用第一性原理密度泛函理

论 (DFT) 计算与实验测试相结合,对 NASICON 型 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) 系统进行了研究,结果表明,由铝离子掺杂 LGP 引起的过量 Li 不仅提高了 Li 的浓度,而且还开辟了新的导电路径,明显降低了离子迁移活化能,从而提高了 LAGP 的离子电导率。Lang 等人^[58]使用 DFT 研究了 LTP 化合物的斜方六面体结构中的间隙 Li 离子和 Li 空位的迁移障碍。他们提出用 Al^{3+} 等三价离子取代或锂化可增加锂离子的密度,并引起额外的活化能较低的间隙迁移,从而影响锂的迁移率。

3 NASICON 型微晶玻璃电解质的研究现状

3.1 锂离子传导的 NASICON 型微晶玻璃电解质

目前,关于 NASICON 型超离子导体微晶玻璃的研究主要集中于 Li-Al-Ti-P 以及 Li-Al-Ge-P 体系^[13],从前驱体玻璃中析出热力学稳定的结晶相可以弥补其气孔率及致密度等微观结构引起的缺陷,有利于降低晶界阻力,使 LATP 和 LAGP 微晶玻璃显示出高电导率。NASICON 型斜方六面体结构的 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 体系通常在 $x = 0.3$ 时呈现最佳电导率^[24],最佳体积电导率达到 $\sim 10^{-3}$ S/cm^[69]。然而,受晶界电阻的限制,其室温电导率通常仅为 10^{-5} S/cm- 10^{-6} S/cm^[70]。通过微晶玻璃的方法可有效提升其导电特性,但这通常形成不利于导电的如 AlPO_4 、 TiO_2 、 LaPO_4 及 LiTiPO_5 等杂相^[71]。为了解决这个问题,Chen 等^[72]提出向熔融的玻璃体系中加入低熔点的氧化硼,这种添加剂改善了玻璃的形成趋势,并促进了导电晶相的沉淀,抑制了介电相的形成,使得 $14\text{Li}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 38\text{TiO}_2 \cdot 39\text{P}_2\text{O}_5$ 体系在 900 °C 结晶 12 h 获得的高电导率值为 1.3×10^{-3} S/cm。类似地,Ślubowska 等^[73]研究了掺杂不同含量的 B_2O_3 对其结构,热稳定性以及电化学特性的影响,实验表明,其玻璃性能随 B_2O_3 含量的增加而提升,且杂相含量减少。拉曼分析结果显示体系中存在 BO_4 及 BO_3 单元对应的振动模式,并且硼的引入使其晶胞参数改变,意味着这种元素成功取代了 $\text{Al}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$,微晶玻璃的电导率最高可达到 6×10^{-5} S/cm,比相应玻璃组分的电导率明显提升了 3-4 个数量级 ($\sim 10^{-9}$ S/cm)。这主要是因为高浓度锂离子的迁移,二次相的减少,结构的改变有利于离子传导。

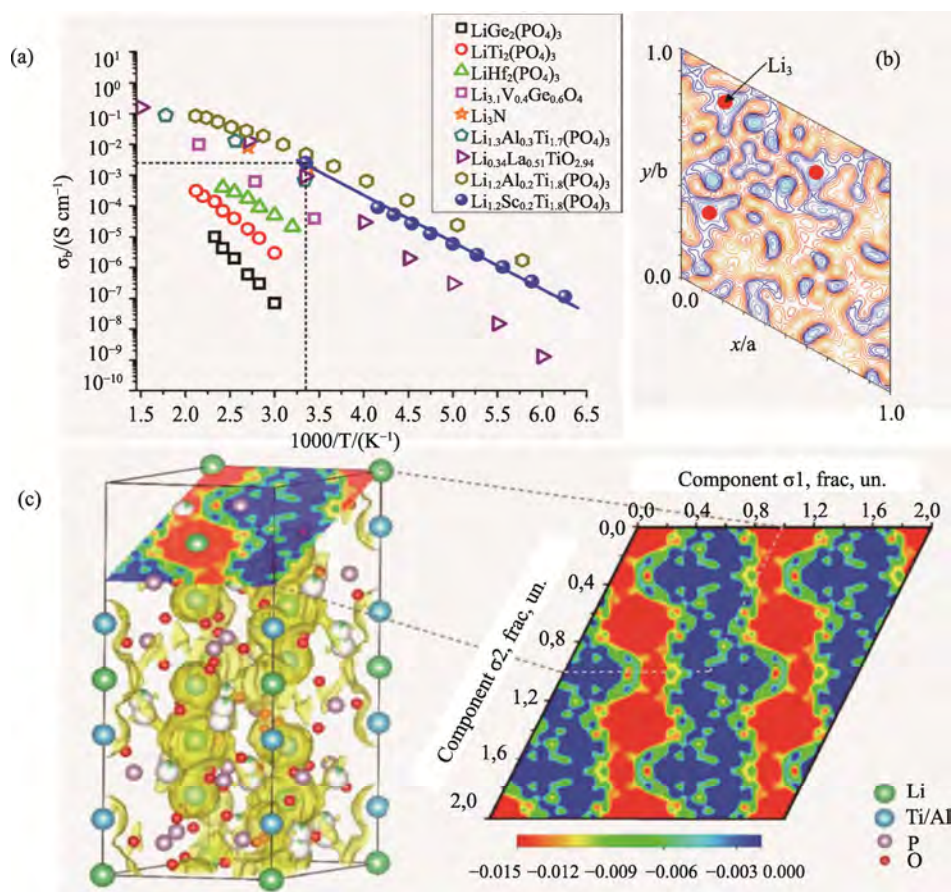


图 4 (a) NASICON 结构的锂离子固体电解质的离子电导率^[59], (b) 在 5 K 下记录的 ND 图谱中以 $z/c = 0$ 计算的傅立叶图差异, 从 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 的 Rietveld 拟合中获得^[61], (c) $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 中 MEM 重建的负核密度图和键价不匹配的 (0 1 -4) 截面和负核密度的部分^[64]

Fig. 4 (a) Ion conductivities of NASICON structured Li ion solid electrolytes^[59], (b) Fourier map differences calculated at $z/c = 0$ from the ND patterns recorded at 5 K, obtained from Rietveld refinement data of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ^[61], (c) MEM-reconstructed negative nuclear density maps and (0 1 -4) sections of the bond-valence mismatch and negative nuclear densities in $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ^[64]

在离子传导机制中, 晶界的存在对离子迁移会产生不可忽略的影响。值得注意的是, 在关于氧化物电解质的研究中, 玻璃电解质一般具有低于其结晶相的电导率, 然而, 优化微晶玻璃电解质的结晶相可有效提升其离子传导效率, 获得高于其纯晶体相的电导率。例如, $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 陶瓷电解质电导率($\sim 10^{-5}$ S/cm)远高于相应的玻璃体系(10^{-10} S/cm- 10^{-8} S/cm), 但其微晶玻璃获得的电导率($\sim 10^{-3}$ S/cm)高于纯玻璃以及陶瓷相, 其原因在于陶瓷电解质中的离子传导过程受到晶界的阻碍^[74]。而微晶玻璃形成一种原子级别的半结晶、半玻璃态的无定型态的界面, 由此缓和晶界高电阻^[75, 76]。在固体电解质中, 微晶玻璃因其具有均一且致密的微观结构, 加上形状可塑性强, 被认为是一类潜在的材料体系^[77]。实验研究发现, 以导电 NASICON 相沉淀的微晶玻

璃复合材料是最有利的玻璃网络, 相对于它们的结晶相, 其离子电导率提高了约两个数量级。为了解引起微晶玻璃电解质中离子电导率提高的机理, Duan 等^[26]采用传统的熔融-淬冷法等方法制备并获得了 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 模型系统(LATP)的微晶玻璃, 其室温电导率为 $\sim 10^{-4}$ S/cm, 研究结果表明, 晶界处存在的少量玻璃相有利于离子传导。图 5 中演示晶界改变的示意图, 可以发现, 硼的引入使微晶玻璃晶界电导率继续提升至少一个数量级, 而使得陶瓷电导率减小。结合核磁共振及高分辨电子显微镜等表征技术可推断, 硼主要存在于玻璃相中, 硼的加入提升了晶界玻璃化趋势, 微晶玻璃结晶度略微降低, 玻璃化的晶界是其导电性能得以提升的主要原因。

$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 体系虽具有较高的电导率, 但基于 Ti^{4+} 的锂钛磷酸盐, 易被锂负极还原;

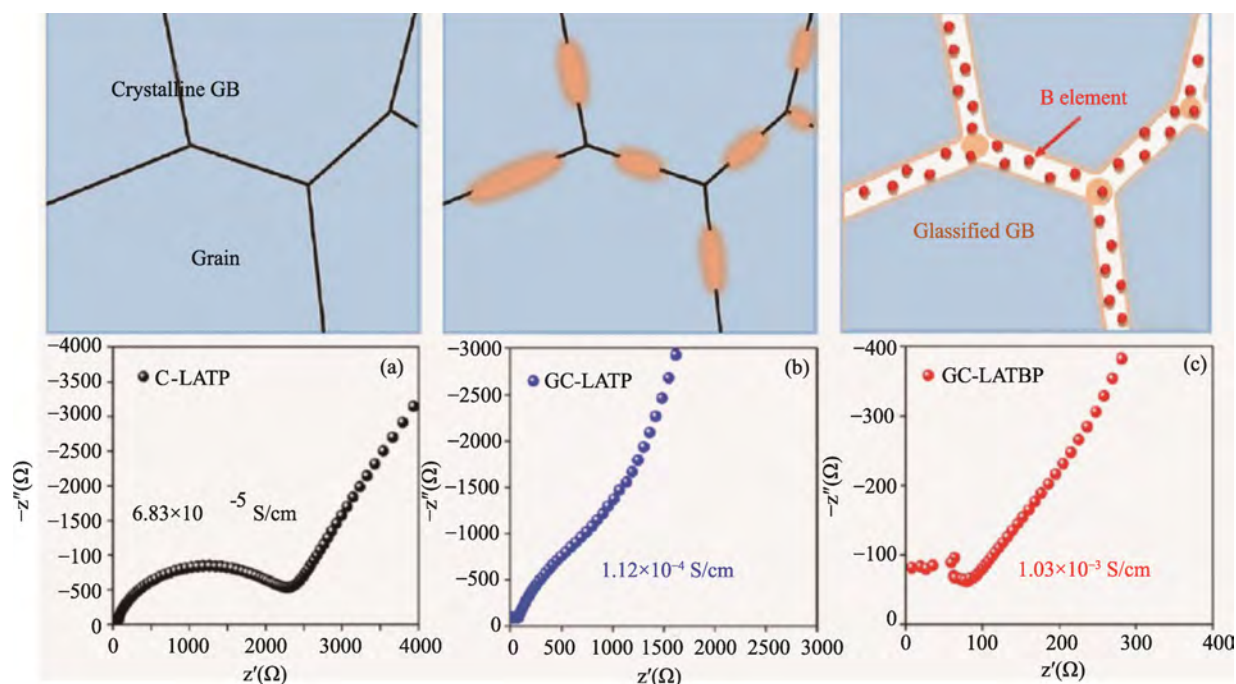


图 5 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 体系的阻抗复平面图及其晶界示意图: 依次为(a) LATP 陶瓷, (b) LATP 微晶玻璃, (c) LATBP (掺硼体系微晶玻璃)^[26]

Fig. 5 Complex impedance plots and grain boundary schematic diagrams of the $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) system: (a) LATP ceramics, (b) LATP glass ceramics and (c) LATBP (boron-doped glass-ceramics)^[26]

$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) 体系稳定且电导率高, 其固溶度为 0.1-0.7^[78, 79], 其中, $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 组分通常表现出最佳的电导率^[80]。在陶瓷电解质中, 一些缺陷例如气孔和锂枝晶在晶界的生长问题通常难以避免。而微晶化不失为一种更好的选择, 可以同时兼顾电化学性能和理化性能。在前驱体玻璃中通过控制结晶参数, 可以获得离子导电特性优异的微晶玻璃电解质。 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.5$) 化合物在不同的时间与温度下结晶得到微晶玻璃, 电导率最高可达到 $4.22 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ (27 °C)^[49]。说明 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 体系具有与 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 体系相当甚至更高的离子电导率。为了系统研究 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 组分, Pershina 等人^[81]用熔融淬火法制备含有 $\text{LiGe}_2(\text{PO})_4$ 导电晶相的微晶玻璃电解质材料。将晶化前后的组分长时间沉浸于熔化的金属锂, 进行化学稳定性对比, 玻璃组分逐渐溶解于锂盐中, 而长时间的沉浸并未使对应的微晶玻璃发生明显变化。他们对组装的电化学电池 $\text{Li}|\text{Glass}|\text{Li}$ 以及 $\text{Li}|\text{Glass-ceramic}|\text{Li}$ 进行为期 9 天的电化学阻抗测试, 结果显示, 微晶玻璃的电阻值并未发生改变而相应玻璃组分的电阻由 2.5 MΩ 增大到 7.5 MΩ。SEM 图像显示, 玻璃组分表面开始出现锂枝晶, 而 LAGP 微晶组分表面无明显变化(图 6), 说明微晶化的方法可以

在 LAGP 体系中同时改善导电性能以及界面接触稳定性问题。

综上所述, 可以发现, 决定本征电导率的关键因素包括载流子浓度、晶胞参数、气孔率及其他显微结构等。在晶体结构的研究中, 通过 -39 ppm 附近的 ^{27}Al 核磁共振谱^[79]以及 X 射线衍射分析^[78]均证明, 当 Al 掺杂含量过高时, 会伴随杂相 AlPO_4 的产生。非原位 NMR 研究表明, 在 $x > 0.5$ 的样品中, AlPO_4 在早期结晶阶段以无定形相沉淀, 随着结晶化温度升高至 800 °C 而逐渐渗入 LAGP 结构中^[78]。 AlPO_4 的存在可能会阻碍或提升离子传导, 具体取决于其浓度和晶粒尺寸^[13]。在烧结的 LATP 中形成的少量 AlPO_4 杂相可以优化微观结构, 使样品致密, 去除孔/空洞, 提高总离子电导率; 然而, 这种非离子导电相的过量积累将会阻碍锂在 LATP 晶界的扩散, 影响样品的晶界电导率^[82]。因此, 需要调整热处理制度以及三价 Al^{3+} 的掺杂量以平衡 LATP 的相对密度和样品的整体离子电导率。

Pershina 等人^[83]通过玻璃结晶法获得了含有 $\text{Li}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 导电晶相的高导电性 NASICON 型固体电解质, 并研究了玻璃结晶温度 (750 °C、800 °C、820 °C 和 850 °C) 对相组成、微观结构、分子结构和离子电导率的影响。研究发

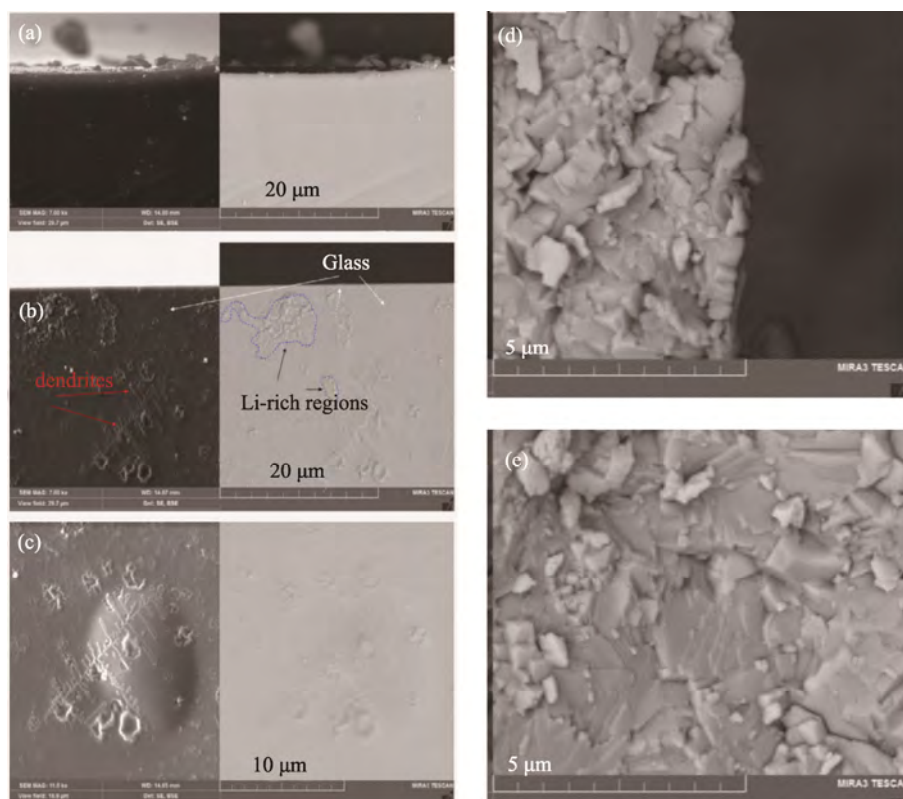


图 6 电化学测试之前(a)和测试之后在两个不同的放大倍率下(b, c)的玻璃横截面图像;使用金属 Li 进行电池测试后获得的 LAGP 微晶玻璃的横截面图像, 其中(d)锂金属阳极与微晶玻璃电解质之间的界面, (e) 微晶玻璃。

图像显示结晶可以有效抑制锂树枝状晶体的形成^[81]

Fig. 6 Left: cross-sectional images of the glass before (a) and after electrochemical measurements at two magnifications (b, c). Right: cross-sectional images of the LAGP glass-ceramics recorded after cell testing with metallic Li: (d) interface between the Li-metal anode and the glass ceramics electrolyte and (e) glass ceramics. The images reveal that the formation of lithium dendrites was effectively inhibited due to the crystallization^[81]

现, $\text{Li}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 微晶玻璃获得具有最高电导率(25 °C下为 0.39 mS/cm)的最佳结晶温度为 820 °C。在此基础上, Pershina 等人^[84]通过相同的热处理温度下进行玻璃结晶, 得到 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 系列($0 \leq x \leq 0.65$)的微晶玻璃, 并研究了加热速率/不同的热处理时间对微晶玻璃锂离子电导率以及 Al_2O_3 的添加对锗酸锂磷酸盐的相组成、微观结构、传输性能和分子结构的影响。当 $0.3 \leq x \leq 0.5$ 时, 微晶玻璃是单相的, 但是 Al_2O_3 含量的增加将导致杂相 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 AlPO_4 和 GeO_2 的出现, 对离子传导起负面影响。

Zhang 等人^[85]通过熔融和结晶化热处理制备 $\text{Li}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 体系微晶玻璃($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$), 利用多核的单共振和双共振固态 NMR 技术对玻璃到其微晶玻璃的结构转变进行了表征, Ga^{3+} 离子在玻璃中主要以 4 配位形式存在, 并在微晶玻璃中转变为 6 配位形式。值得注意的是, 玻璃基质的 NMR 光谱没有随 x 值发生明显变化,

表明这些玻璃样品中 Ga 的化学环境相似(图 7(a)、(b))。由于微晶玻璃样品的 ^{31}P 多重磁角旋转核磁共振谱的归属和去卷积的有效性, 可用于表征样品从玻璃到微晶玻璃对应物的结构转变。 ^{71}Ga 和 ^{31}P 核磁共振谱显示, 结晶后玻璃的局部结构发生了明显的改变。结合文献^[25, 69, 86], 可以通过式(2)从 ^{31}P MAS-NMR 光谱中获得 Ga^{3+} 对 Ge^{4+} 离子的取代程度:

$$\frac{\text{Ga}^{3+}}{\text{Ge}^{4+}} = \frac{4I_4 + 3I_3 + 2I_2 + I_1}{I_3 + 2I_2 + 3I_1 + 4I_0} = \frac{x}{2-x} \quad (2)$$

式中, I_n 代表 $Q_{(4-n)\text{Ge}, n\text{Ga}}^0$ 部分的相对强度。如图 7(c)所示, 实验表明, 在 $x < 0.6$ 时计算出的样品成分与名义上的成分一致, 而 $x \geq 0.6$ 的样品成分存在少量可容许的差异, 这种差异源自诸如 GaPO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和未知相的产生。实验结果表明, 在 NASICON 结构中(图 7(c)), 引入 Ga 代替 Ge 并补充 Li 离子可以维持电荷平衡, 掺杂后微晶玻璃

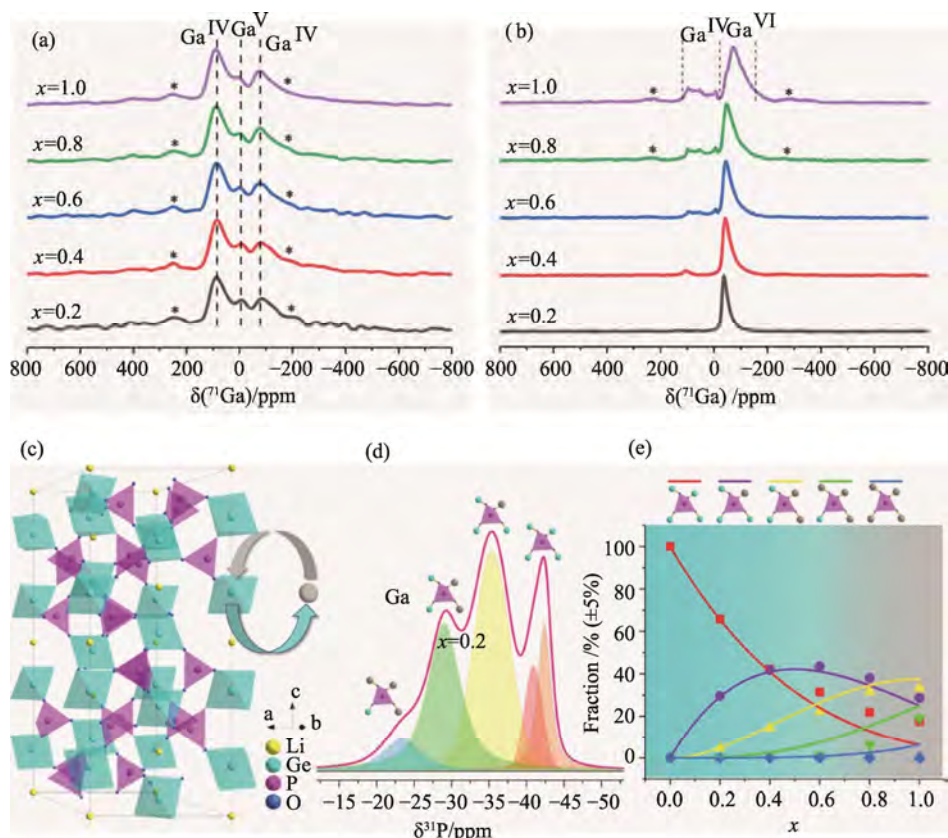


图 7 $\text{Li}_{1+x}\text{Ga}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 组分的 (a) 玻璃和 (b) 微晶玻璃的 ^{71}Ga MAS NMR 光谱, 星号代表旋转边带, (c) Ga^{3+} 代替 Ge^{4+} 的 NASICON 晶体结构示意图, (d) ^{31}P MAS NMR 光谱和 $\text{Li}_{1+x}\text{Ga}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 微晶玻璃的解卷积, (e) $\text{Li}_{1+x}\text{Ga}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 微晶玻璃的 $Q_{(4-n)\text{Ge}, n\text{Ga}}^0$ 基团的实验(点)和预测值百分比^[85]

Fig. 7 ^{71}Ga MAS NMR spectra of the glasses (a) and glass ceramics (b) with the compositions of $\text{Li}_{1+x}\text{Ga}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$), with the asterisks to mark the spinning sidebands, (c) Schematic diagram of NASICON crystal structure with Ga^{3+} replacing Ge^{4+} , (d) ^{31}P MAS NMR spectra and deconvolution of the $\text{Li}_{1+x}\text{Ga}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ glass ceramics,

(e) Experimental (dot) and predicted (line) fractions of $Q_{(4-n)\text{Ge}, n\text{Ga}}^0$ species of the $\text{Li}_{1+x}\text{Ga}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ glass ceramics^[85]

的离子电导率可提升约 400 倍。20 °C 下, 在 $x = 0.6$ 时的组分具有最高离子电导率, 为 $9.74 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。说明析晶制度与掺杂含量均是通过影响晶相组成来影响微晶玻璃的电导率。

3.2 钠离子传导的 NASICON 型微晶玻璃电解质

鉴于锂资源供应的减少以及成本的不断提高, 锂离子固态电池将很难满足未来的需求。近年来, 钠离子电池被认为是代替 LIB 的一种选择, 其优点在于^[88]: (1) 与 LIB 相似的基本电化学原理; (2) 合适的氧化还原电位^[87]; (3) 钠源丰富且易于回收, 因此成本低廉。然而, 传统钠离子电池在过度充电时的安全性较差以及 Na 金属的高反应活性导致电池效率的降低。为了实现 Na 离子电池的实际应用, 固态无机电解质显然是一个很好的选择, 其在室温下对元素 Na 的化学稳定性好, 拥有较宽的电化学窗口, 与固态电极具有良好的接触界面, 循环寿命长。受锂离子传导的

NASICON 型微晶玻璃电解质发展的鼓舞, 现阶段钠离子体系受到了广泛的关注。

近年来, 全固态钠离子电解质由于在二次电池中的广泛应用而越来越受到人们的重视, 其发展动力源于钠比锂高出 10,000 倍的自然资源储量。氧化钠玻璃如 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5-\text{FeO}-\text{Na}_2\text{O}$ 和 $\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ 的室温离子电导率一般为 10^{-7} – 10^{-9} S/cm 。NASICON($\text{A}_x\text{M}_y\text{P}_3\text{O}_{12}$)的通式可以写成 $\text{A}_2\text{O} \cdot \text{MO}_2 \cdot 1.5\text{P}_2\text{O}_5$, 在该体系中, P_2O_5 是玻璃形成体, 碱性氧化物是玻璃修饰体, 选择合适的金属氧化物 M, 可以形成玻璃态材料。玻璃态的 NASICON 电解质材料首次由 Susman 等人^[47]在 $\text{Na}_x\text{Zr}_{2-x/3}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12-2x/3}$ ($x = 3$) 体系中获得, 在 300 °C 下其电导率高达 $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 对应的活化能为 0.55 eV–0.61 eV, 但相较于其对应的结晶态电解质, 其导电性能仍需进一步提升。与微晶玻璃电解质相比, 在同一体系中, 纯玻璃电解质和纯陶

瓷电解质的离子迁移活化能以及颗粒间阻力更大。基于钠离子导电玻璃, Ni 等^[77]提出并合成了一种新型氟磷酸盐微晶玻璃电解质, 通过加入一定量的 ZrO_2 和 TiO_2 作为成核剂, 同时, 添加 NaF 抑制在玻璃冷却过程中的快速结晶, 合成了 $(\text{Na}_2\text{O}+\text{NaF})\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZrF}_4$ (NTBPZ) 体系微晶玻璃电解质。微晶玻璃样品中导电相 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的析出为钠离子提供了广阔的导电通道, 因而, 离子传导效率有了显著的提升, 其离子电导率可达 $3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。

Nieto-Munoz 等^[89]提出通过微晶玻璃方法合成 NATP 体系, Al_2O_3 的掺杂对微观结构及离子传导特性均产生较大影响, 例如, 增加玻璃形成能, 增大晶粒尺寸等。如图 8(b)所示, 离子迁移活化能随 Al 离子和 Na 离子增加而减少, Al 的掺杂可将电导率提升 4 个数量级, 但当掺杂量大于 1 之后, 其活化能基本不变。结合晶胞参数数据及 X-射线衍射图谱可知, 在该研究中

$\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.4$) 的固溶度为 $x=1$, 过渡的掺杂则会导致晶胞结构的扭曲, 并引入杂相 AlPO_4 (图 8(a)), 影响导电离子在结构中的传导, 故电导率呈现先上升后下降的趋势 (图 8(c)、(d))。另外, Ortiz-Mosquera 等^[38]曾对 $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 微晶玻璃体系进行探索, 获得的固溶度为 $x=0.8$, 即 $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$ 组分, 其电导率最大。当进一步提升 Al 含量时, 会形成过多 AlPO_4 杂相, 少量的 AlPO_4 对电导率影响不大, 但超过固溶度将会造成结构的改变, 从而影响离子传导效率, 这一现象与 Bradtmüller^[86]等人通过核磁共振分析的结果一致。

晶化产物的物相组成与热处理制度相关, 保温时间过短将使导电结晶相含量较少, 载流子过多存在于导电性能不佳的玻璃基质中; 而保温时间过长或者温度过高将可能引起晶相的分解, 形成其他的杂相。Ortiz-Mosquera 等^[40]采用熔体退火法制备了 $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.6, 0.8, 1.0$)

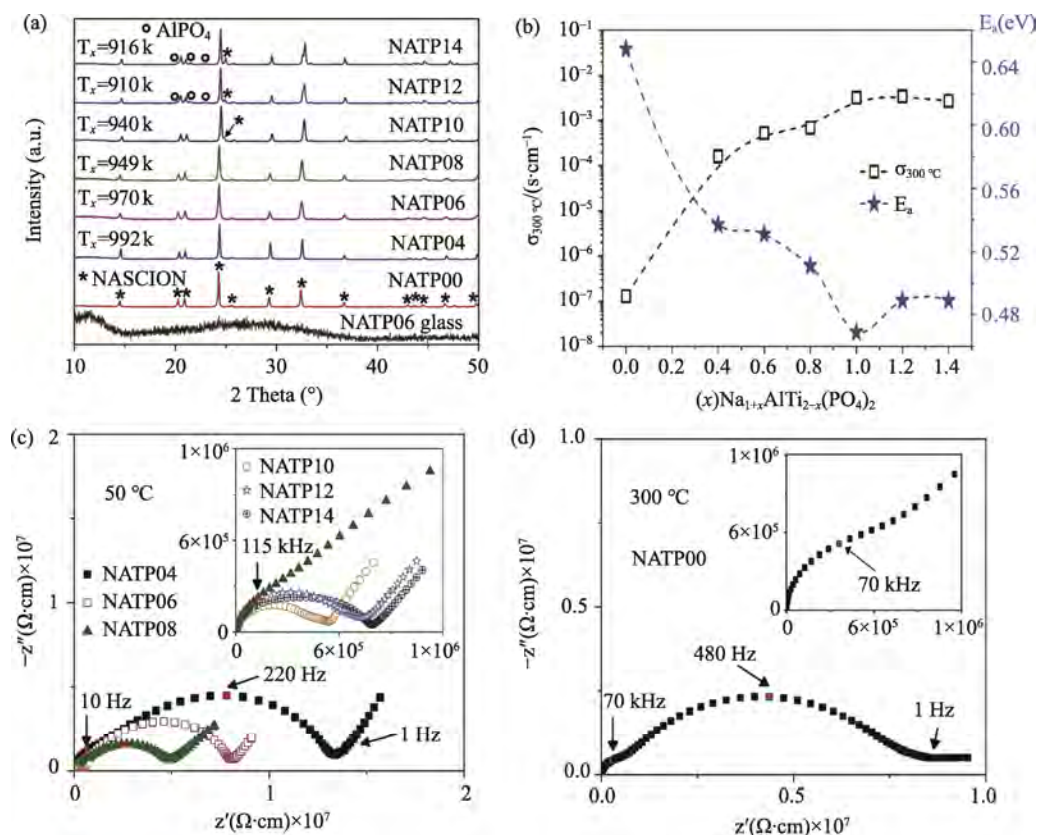


图 8 (a) $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (NATP) 微晶玻璃的 X-射线衍射图, (b) $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 微晶玻璃在 300 °C 的总离子电导率 ($\sigma_{300} \text{ }^\circ\text{C}$) 以及活化能 (E_a) 与铝含量 (x) 的关系, NATP 微晶玻璃在 (c) 在 50 °C ($0.4 \leq x \leq 1.4$) 和 (d) 在 300 °C 下 $x = 0.0$ (NATP00) 的复阻抗图^[89]

Fig. 8 (a) XRD patterns of the $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (NATP) glass-ceramics, (b) Total ionic conductivity at 300 °C ($\sigma_{300} \text{ }^\circ\text{C}$) and activation energy (E_a) as a function of aluminum content (x) in the $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics. Complex impedance plots of the NATP glass-ceramics with $0.4 \leq x \leq 1.4$ at 50 °C (c) and $x = 0.0$ (NATP00) at 300 °C (d) ^[89]

母体玻璃,退火制度选择为在析晶温度分别保温 0.5 h、3 h、6 h、24 h,实验结果表明,随着时间的延长,颗粒间产生了玻璃相,使晶粒间接触更为紧密。该研究中,组分 $\text{Na}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$ 的微晶玻璃获得最佳电导率,但 XRD 数据分析结果得到的主晶相 NASICON 含量并不高,这是因为具有导电性的二次相 $\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 的存在有利于提升电导率,同时,适量玻璃相的存在有利于颗粒间的接触,这对离子传导将产生重要贡献。Zhu 等人^[90]通过对 $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.5$) 母体玻璃在不同温度和时间下的热处理,成功制备了含有 NASICON 晶相的钠离子导电玻璃,并讨论了提高离子电导率的微晶玻璃的微观结构形态对于加热条件的依赖。析晶制度的优化使其导电相 NAGP 结晶良好且晶粒尺寸更为均匀, Na^+ 离子导电途径获得优化。此外,该样品对金属钠具有稳定的抗蚀性,室温下在 5.5 V (相对 Na/Na^+) 的电压范围内是稳定的,表明钠导电微晶玻璃具有热稳定性和化学稳定性好、制备简单、成本低等特点,是一种前景广阔的固态电解质材料。

最近, Gaudi 等^[91]采用熔融淬冷技术制备了基于 $\text{Na}_{1+x}[\text{Sn}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3]$ (mol%) ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$) 体系的钠离子导电玻璃。在其析晶温度条件下,通过不同时间的热处理将前驱体玻璃转变为微晶玻璃。然而差热曲线显示, T_g 由 618 K ($\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$) 减至 572 K ($\text{Na}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$), 这主要归因于玻璃网络的聚合作用的增加,说明当掺杂量高于 0.5 mol% 时,晶格开始变形。由于结构中离子半径更大的 Sn^{4+} 部分取代了 Ge^{4+} 离子,拓宽了钠离子迁移通道,提高了离子电导率。然而,当 $x > 0.5$ mol% 时,由于 Sn^{4+} 对四面体 Ge^{4+} 离子的取代率较高,使得位置间 Na 离子迁移的结构瓶颈收缩,电导率开始下降。实验结合理论计算,利用微动弹性带 (NEB) 方法获得了 Na 在相邻 Ge 位点间迁移的 MEPs。图 9(a) 描绘了 $\text{Na}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 微晶玻璃样品中 Na 离子的迁移路径,结合表 2 数据可以看出, $\text{Na}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 组分获得锗 (Ge) 的平均内平面层距离最大 (9.98 Å), 这表明在所有微晶玻璃样品中 $\text{Na}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 可获得更宽的 Na^+ 离子自由传输途径 (图 9(b)), 可有效降低离子迁移活化能。将导电性能最佳的 $\text{Na}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 微晶玻璃电解质夹在分别作为对电极和工作电极的钠金属箔和铝盘之间,进行电化学稳定性测试。导电性能最佳的 $\text{Na}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 微晶玻

璃电解质的循环伏安图表明,该样品具有 6 V 的宽电化学窗口,其电导率可达到 $8.39 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。为进行化学稳定性测试,将晶化前后的微晶玻璃样品开展为期两个月的化学阻抗测试,发现 $\text{Na}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 微晶玻璃电解质样品的离子电导率保持不变。最近,关于 $\text{Na}_{3+x}[\text{Cr}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3]$ 体系微晶玻璃的研究也说明了微晶玻璃方法制备的 NASICON 化合物在室温下较长时间内,化学稳定性良好,可作为一种安全性较好的固体电解质材料^[44]。

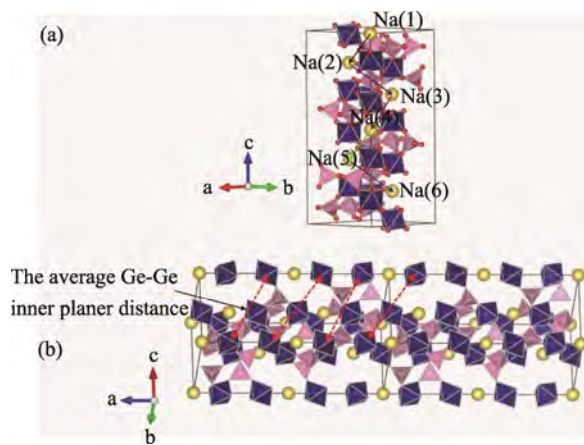


图 9 (a) $\text{Na}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 微晶玻璃样品中 Na 离子的迁移路径, (b) $\text{Na}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 微晶玻璃样品中钠离子的传导路径^[91]

Fig. 9 (a) Migration path of Na ions in the $\text{Na}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics, (b) Sodium-ion conduction pathways in the $\text{Na}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics^[91]

提升 NASICON 微晶玻璃电解质的电导率可通过在玻璃前驱体中增加 NaF 来实现。Shao 等^[6]通过固相烧结法制备了 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12-y}\text{-NaF}$ 体系微晶玻璃,实验发现,随 NaF 含量增加,晶体结构由单斜晶体转变为斜方六面体,如图 10(b)和 (c) 中局部放大的 XRD 谱图所示,这种改变是通过 NaF 的引入来影响晶相中的 Si/P 比而实现的。此外,对 ^{31}P NMR 谱图分析可知 (图 10(d), (e) 所示), 在一定范围内 ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12-x}\text{NaF}$, $x < 0.6$), 部分 P 元素转化为玻璃状磷酸盐,与 NASICON 晶相复合,形成微晶玻璃复合电解质。但是含量过高将产生 Na_3PO_4 杂相。这与图 10(f)、(g) 中 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12-x}\text{NaF}$ 离子电导率的变化相吻合,解释了“类粘合剂”玻璃相的产生是离子电导率增强的原因,与相关文献中的报道一致^[92]。XPS、固态 NMR 及 SEM 验证了玻璃基体主要由 Na-Si-P-O-F 组成, NaF 含量过多将出现杂相 Na_3PO_4 及 ZrO_2 ,

表 2 所有微晶玻璃样品中锗(Ge-Ge)的平均内部平面层
距离汇总^[91]

Tab. 2 Average inner planar layer distances of germanium
(Ge-Ge) in the glass-ceramics^[91]

Sample	Average Ge-Ge inner planar distance (Å)
$\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$ mol%)	5.42
$\text{Na}_{1.25}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.25$ mol%)	6.63
$\text{Na}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.50$ mol%)	9.98
$\text{Na}_{1.75}\text{Sn}_{0.75}\text{Ge}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.75$ mol%)	5.98

从而影响电导率, 实验中 $\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{12}-0.5\text{NaF}$ 组分展现最佳导电特性, 其在 25°C 下的电导率为 $3.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。考虑到钠离子微晶玻璃电解质所用原料易得且价格低廉, 微晶玻璃所用的热处理方法操作简单, 有希望大规模合成, 所制固态微晶玻璃电解质有望实现实际应用。

4 NASICON 型微晶玻璃的导电性能提升方法

在 NASICON 型电解质的基础上, 一些具有前景的 $\text{A}_{1+x}\text{T}_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{T} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{M} = \text{Ti}^{4+}, \text{Hf}^{4+}, \text{Ge}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Zr}^{4+}$) 磷酸盐系统已被广泛研究^[52, 93]。然而这些材料通常由粉末陶瓷方法合成, 采用传统烧结方法可能会导致较大的孔隙率使其难以满足电解质应用的要求^[94]。这些合成方法的选择将不可避免地影响其晶相组成、微观结构和形态, 并进一步决定了这类固态电解质的电化学特性。如前文所述, 微晶玻璃电解质因其优异的电化学、机械性能、热稳定性引起关注。微晶玻璃方法即前体玻璃的控制结晶已被提议用于合成 NASICON 化合物, 其主要优点是提升机械强度并优化微观结构以提升电导率。基于磷酸盐系统的 NASICON 型微晶玻璃电解质, 无需采用复

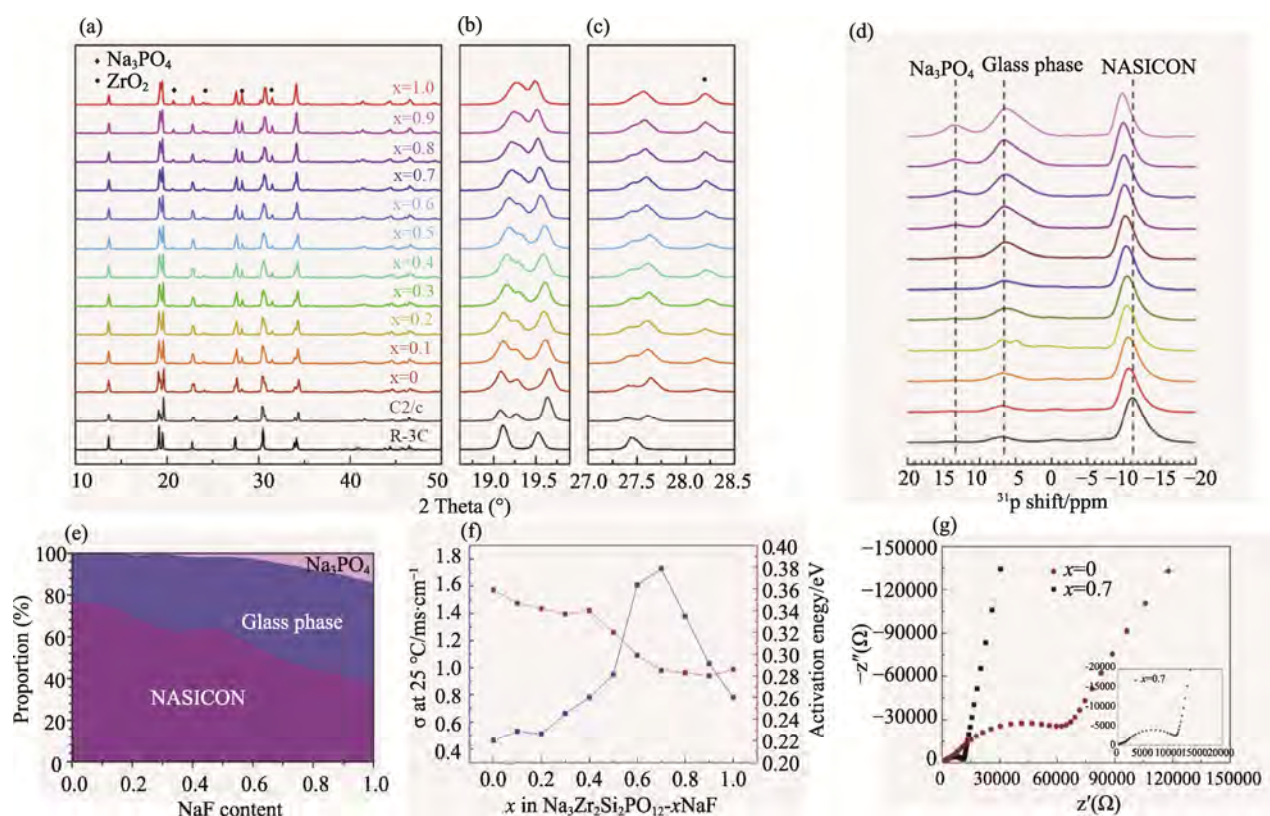


图 10 (a) $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}-x\text{NaF}$ 复合电解质的 XRD 图谱, (b)和(c)分别是(a)中 $18.5^\circ-20.0^\circ$ 和 $27.0^\circ-28.5^\circ$ 的角度范围的放大图, 以便获得更多清楚地看到峰值变化, (d) $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}-x\text{NaF}$ 复合电解质的固态 ^{31}P NMR 光谱, (e) 来自(d)的 NMR 光谱积分面积与组成的关系, (f) 离子电导率(左)和活化能(右)与成分的关系, (g) $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 和 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}-0.7\text{NaF}$ 在 -60°C 的 EIS^[6]

Fig. 10 (a-c) XRD patterns of the $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}-x\text{NaF}$ composite electrolytes, (d) Solid-state ^{31}P NMR spectra of the $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}-x\text{NaF}$ composite electrolytes, (e) NMR spectra integral areas from (d) as a function of composition, (f) Ionic conductivities (left) and activation energies (right) as a function of composition. (g) EIS of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ and $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}-0.7\text{NaF}$ at -60°C ^[6]

杂的制备工艺,消耗昂贵的原料或产生严重的污染,适合大规模的生产应用。

除了优化热处理制度之外,另一种提高 NASICON 微晶玻璃电解质电导率的有效策略是添加低熔点杂质。例如, Li_2O ^[95-97]、 B_2O_3 ^[73, 98]、 Li_3PO_4 ^[99]、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ^[96]、 Li_3BO_3 ^[99]或 LiF 、 NaF ^[77]、 ZrF_4 ^[77]、 La_2O_3 ^[100]、 ZrO_2 ^[101]、 TiO_2 ^[102],它们可作为助熔剂、粘合剂或成核剂。在这些材料中,电导率提高的主要原因似乎归因于改性(复合)材料中较高的致密化程度^[103]。

将锂盐作为烧结粘合剂添加到 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 中,可以使烧结样品的孔隙率降低,提升磷酸盐的致密度并获得电导率提高^[99]。其主要原因归结于锂离子在晶界中迁移活化能的降低以及晶粒之间接触面积的增加,提高了晶界处 Li^+ 离子的迁移效率。而且,锂化合物的混合还伴随着晶界处锂浓度的增加,这有利于电导率的进一步提升^[96]。 B_2O_3 可以在硼磷酸盐玻璃中形成类似硅酸盐的网络结构,正如 DTA 研究所演示的,硼的添加扩展了玻璃化转变和结晶之间的分离区域,提升体系的玻璃形成能^[73, 77, 104]。硼的添加促进了 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的析出并抑制了第二相的析出从而有利于电导率的提升。Jadhav^[105]及 Duan^[26]等人的研究均说明 B_2O_3 沿晶界偏析并促进晶粒的重排,从而在结晶过程中改善了晶粒之间的连接,表明掺杂是一种进一步优化微晶玻璃电解质的有效策略。

其他的外加剂包括一些促进析晶或者调控微晶玻璃电解质微观形貌的形核剂,可控析晶或诱导析晶是制造微晶玻璃的基础,适当地选择玻璃成分、成核剂种类以及热处理制度,就可实现对玻璃的成核和晶体长大的控制,以获得一系列具有优异性能微晶玻璃。例如,在 $(\text{Na}_2\text{O}+\text{NaF})\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZrF}_4$ (NTBPZ)玻璃体系中,适量的 ZrF_4 和 TiO_2 起成核剂的作用,同时, NaF 抑制玻璃冷却期间的快速结晶。通过热处理温度等制备条件的控制,调整 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 导电相的晶粒尺寸及均匀度^[77]。在其他文献中也有利用 TiO_2 作为烧结助剂有效提升 NASICON 型电解质材料离子电导率的成功例子^[101, 106]。

此外,以 LiF 作为外加剂获得 NASICON 陶瓷电解质的电导率的显著提升表明, LiF 辅助是一种有效而简单的方法。一方面可以补充高温烧结过程中 Li 元素的挥发;另一方面还能通过氟化物低熔点的特性发挥烧结助剂的作用^[107-109]。对应的微晶玻璃体系也可以此为参考,通过引入适量的氟

化物以获得其性能的突破。

5 NASICON 型微晶玻璃固体电解质在电池系统中的应用

由于固体电解质具有许多优点,包括高安全性、高可靠性和宽的电势窗口,近年来,以固体电解质代替液体电解质的固态锂离子可充电电池引起了越来越多研究者的兴趣。研究表明,使用稳定的固体电解质可以改善有机液体电解质在电池中存在的极化问题^[110],其良好的电化学稳定性对于电池的寿命提升起着较为关键的作用。其高锂离子电导率、宽电位窗以及对阴极和阳极材料高匹配性对于制造全固态电池至关重要^[111]。通常,大多数常规的电极材料都可以在 SSE 全固态电池中工作^[29, 112]。锂过渡金属氧化物是最常见的阴极材料,而锂金属、石墨和硅则被选作阳极材料^[113]。

锂/空气和锂/水电池具有很高的能量密度,理论容量约为 5.8 kWh/kg - 11.4 kWh/kg ^[114]。近年来,锂/空气电池作为电动汽车的电源备受关注,而锂/水电池作为高放电容量电源适用于长期运行的深海应用方面。它们由带湿空气的阴极、离子电解质和锂金属阳极组成,其中,微晶玻璃(例如 LTAP)可用作水稳定的固体电解质。据报道,这种水稳定性电解质的离子电导率在室温下约为 10^{-4} S/cm ^[21],可以保护锂金属阳极免受空气中的水和湿气的影 响,即使将其浸泡在锂盐的溶液中,其离子电导率也不会受到影响^[115]。Kumar^[116]研究了一种全固态、可充电、长循环寿命的锂空气电池,并预测在实际配置中其比能量将会超过 1000 Wh/kg 。该电池以锂金属为负极,由玻璃-陶瓷和聚合物-陶瓷材料制成的高锂离子导电性固体电解质薄膜,以及碳和微晶玻璃粉末制成的固态复合空气阴极。实验表明,该电池在 30°C - 105°C 的温度范围内具有出色的热稳定性和可充电性,并且电解质和阴极的主要成分是微晶玻璃材料,它与水接触时非常稳定。在 Katoh 等人^[115]的研究中,由 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-PO}_4\text{-GeO}_2\text{-TiO}_2$ 玻璃系统沉淀得到微晶玻璃板作为电解质。实验表明,使用微晶玻璃板作为电解质的锂/水电池在室温下可长期稳定地放电 50 天,以微晶玻璃板作为电解质的锂/海水电池在 10°C - 70°C 的温度范围内也能稳定地工作。其原因在于,锂离子导电微晶玻璃板没有通孔,并且不会透湿,其在水中具有稳定的离子电导率,有效防止锂金属阳极与水接触。实验

的可重复性说明了基于微晶玻璃材料制造一种安全、可商业化、能量和功率密度较高的全固态锂空气电池的可行性。

此外, Iriyama 等人^[117]通过施加直流高压电来制造一种新型的全固态薄膜型锂离子电池。将直流高压电施加到基于 $\text{Cu/Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 微晶玻璃片/无定形 Li-Mn-O/Pt 层上, 其中, Cu 侧连接到阴极, Pt 侧连接到阳极。所得的全固态薄膜型锂离子电池可在 1.4 V 电压下反复进行稳定的充放电反应。通过原位形成工艺制造电极材料可能是降低全固态可充电锂电池中的电极/固体电解质界面处的电荷转移电阻的关键技术。除了微型化, 全固态电池中对称的电池配置还可以简化制造过程, 减少界面问题并减少制造全固态电池的成本。然而, 目前只有很少的研究报道使用 NASICON 型微晶玻璃作为锂金属电池的电解质。说明这种电解质的性能研究以及制备工艺还有待科研工作者的不断深入探索。

6 结语和展望

实现高性能固态电池的关键是制备具有宽电化学窗口、高室温离子电导率, 对电极材料具有良好的化学和电化学稳定性的固体电解质。由固态电解质的导电机理可知, 为获得电化学性能优异的固态电解质, 一方面可以从电解质材料的组成与结构方面入手, 通过异价离子的掺杂增加载流子浓度, 改善离子迁移通道, 以提升离子电导率; 另一方面, 还可以通过改善微晶玻璃材料的制备工艺, 优化材料的微观结构, 获得性能方面的突破。其中, 微晶玻璃方法便是其中一种性能优化方式。微晶玻璃是通过不同制备方法控制玻璃的析晶过程的一种无机非金属材料, 可通过对析晶机制的控制玻璃中沉淀不同的晶相以满足功能化需求。

尽管基于微晶玻璃的方法已经在提升固态电解质性能方面获得了不少进步, 但在实际应用中还有很长的路要走。基于对微晶玻璃固态电解质技术当前需求的理解, 我们提出一些观点:

(1) 在 NASICON 型微晶玻璃电解质体系的研究基础上, 更多地探索基于其他可供载流子迁移的晶体结构的研究, 探索其合成微晶玻璃固态电解质的可行性。

(2) 对采用微晶玻璃方法制备的母体玻璃进行组分设计, 探索并优化对应的微晶化热处理制

度规律, 获得一系列组分可控、性能可调且包含高导电晶体的微晶玻璃固态电解质。

(3) 进一步提高固体电解质的离子电导率对于优化固态电池的性能至关重要, 寻找更多有利于提升微晶玻璃固态电解质电化学综合性能的实验方案是其中重要的研究方向。

参考文献:

- [1] KATO Y, HORI S, SAITO T, et al. High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors [J]. *Nature Energy*, 2016, 1(4): 1-7.
- [2] SCHNELL J, GUENTHER T, KNOCH T, et al. All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries-paving the way to large-scale production [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 382: 160-175.
- [3] RANDAU S, WEBER D A, KTZ O, et al. Benchmarking the performance of all-solid-state lithium batteries [J]. *Nature Energy*, 2020, 5(3): 259-270.
- [4] LV F, WANG Z, SHI L, et al. Challenges and development of composite solid-state electrolytes for high-performance lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 441: 227175.
- [5] WU Z, XIE Z, YOSHIDA A, et al. Utmost limits of various solid electrolytes in all-solid-state lithium batteries: A critical review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 109: 367-385.
- [6] SHAO Y, ZHONG G, LU Y, et al. A novel NASICON-based glass-ceramic composite electrolyte with enhanced Na-ion conductivity [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 23: 514-521.
- [7] ZHANG Q, CAO D, MA Y, et al. Sulfide-based solid-state electrolytes: synthesis, stability, and potential for all-solid-state batteries [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(44): 1901131.
- [8] ZHANG H, LI C, PISZCZ M, et al. Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: advances and perspectives [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(3): 797-815.
- [9] SUN Y, ZHAN X, HU J, et al. Improving ionic conductivity with bimodal-sized $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ fillers for composite polymer electrolytes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(13): 12467-12475.
- [10] BAE J, LI Y, ZHAO F, et al. Designing 3D nanostructured garnet frameworks for enhancing ionic conductivity and flexibility in composite polymer electrolytes for lithium batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 15: 46-52.
- [11] HU J, WANG W, ZHOU B, et al. Poly (ethylene oxide)-based composite polymer electrolytes embedding with ionic bond modified nanoparticles for all-solid-state

- lithium-ion battery [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 575: 200-208.
- [12] TATSUMISAGO M, NAGAO M, HAYASHI A. Recent development of sulfide solid electrolytes and interfacial modification for all-solid-state rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2013, 1(1): 17-25.
- [13] ZHANG Z, SHAO Y, LOTSCH B, et al. New horizons for inorganic solid state ion conductors [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(8): 1945-1976.
- [14] HUANG B, XU B, LI Y, et al. Li-ion conduction and stability of perovskite $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Hf}_{1/4}\text{Ta}_{3/4}\text{O}_3$ [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(23): 14552-14557.
- [15] SACCOCCIO M, YU J, LU Z, et al. Low temperature pulsed laser deposition of garnet $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ films as all solid-state lithium battery electrolytes [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 365: 43-52.
- [16] ZHU Y, CONNELL J G, TEPAVCEVIC S, et al. Dopant-dependent stability of garnet solid electrolyte interfaces with lithium metal [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(12): 1803440.
- [17] REN Y, CHEN K, CHEN R, et al. Oxide electrolytes for lithium batteries [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(12): 3603-3623.
- [18] NAQASH S, TIETZ F, YAZHENSKIKH E, et al. Impact of sodium excess on electrical conductivity of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12+x}\text{Na}_2\text{O}$ ceramics [J]. *Solid State Ionics*, 2019, 336: 57-66.
- [19] BATES J, DUDNEY N, GRUZALSKI G, et al. Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 1993, 43(1-3): 103-110.
- [20] BATES J, DUDNEY N, NEUDECKER B, et al. Thin-film lithium and lithium-ion batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135(1-4): 33-45.
- [21] FU J. Superionic conductivity of glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ [J]. *Solid State Ionics*, 1997, 96(3-4): 195-200.
- [22] FU J. Fast Li^+ ion conduction in $\text{Li}_2\text{O}-(\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3)-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ glass-ceramics [J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 33(6): 1549-1553.
- [23] RETTENWANDER D, WELZL A, PRISTAT S, et al. A microcontact impedance study on NASICON-type $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) single crystals [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(4): 1506-1513.
- [24] VIZGALOV V A, NESTLER T, TRUSOV L A, et al. Enhancing lithium-ion conductivity in NASICON glass-ceramics by adding yttria [J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(10): 1375-1382.
- [25] SILVA I D A A, NIETO-MU OZ A M, RODRIGUES A C M. Structure and lithium-ion mobility in $\text{Li}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Ga}, \text{Sc}, \text{Y}$) NASICON glass-ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(7): 4002-4012.
- [26] DUAN S, YU J, SUN Y, et al. Selective doping to relax glassified grain boundaries substantially enhances the ionic conductivity of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramic electrolytes [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 449: 227574.
- [27] CRUZ A M, FERREIRA E B, RODRIGUES A C M. Controlled crystallization and ionic conductivity of a nanostructured LiAlGePO_4 glass-ceramic [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, 355(45-47): 2295-2301.
- [28] NUERNBERG R B, RODRIGUES A C M. A new NASICON lithium ion-conducting glass-ceramic of the $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x(\text{Ge}_y\text{Ti}_{1-y})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ system [J]. *Solid State Ionics*, 2017, 301: 1-9.
- [29] LIU J, LIU T, PU Y, et al. Facile synthesis of NASICON-type $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte and its application for enhanced cyclic performance in lithium ion batteries through the introduction of an artificial Li_3PO_4 SEI layer [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(74): 46545-46552.
- [30] AONO H, SUGIMOTO E, SADAOKA Y, et al. Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137(4): 1023-1027.
- [31] P REZ-EST BANEZ M, ISASI-MAR N J, T BBENS D, et al. A systematic study of Nasicon-type $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}: \text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}$) by neutron diffraction and impedance spectroscopy [J]. *Solid State Ionics*, 2014, 266: 1-8.
- [32] HE K, WANG Y, ZU C, et al. High-temperature X-ray analysis of phase evolution in lithium ion conductor $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Materials Characterization*, 2013, 80: 86-91.
- [33] ILLBEIGI M, FAZLALI A, KAZAZI M, et al. Effect of simultaneous addition of aluminum and chromium on the lithium ionic conductivity of $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ NASICON-type glass-ceramics [J]. *Solid State Ionics*, 2016, 289: 180-187.
- [34] LUO Z, QIN C, LIANG H, et al. Preparation and properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ glass ceramics for potential solid electrolyte applications [J]. *Solid State Ionics*, 2019, 332: 77-85.
- [35] GANDI S S, GANDI S, KATARI N K, et al. Electrical properties and scaling studies of $\text{Na}_{3+x}\text{Zr}_x\text{Sc}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ glass ceramic electrolyte for use in Na-ion batteries [J]. *Applied Physics A*, 2019, 125(2): 92.
- [36] NECHAEV G, VLASOVA S, REZNITSKIKH O.

- Conductivity in sodium-yttrium-silicate and sodium-yttrium-phosphate glass [J]. *Glass Physics and Chemistry*, 2015, 41(1): 64-67.
- [37] CHRISTENSEN R, OLSON G, MARTIN S W. Ionic conductivity of mixed glass former $0.35\text{Na}_2\text{O} + 0.65[\text{x}\text{B}_2\text{O}_3 + (1-\text{x})\text{P}_2\text{O}_5]$ glasses [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(51): 16577-16586.
- [38] ORTIZ-MOSQUERA J F, NIETO-MU OZ A M, RODRIGUES A C M. Precursor glass stability, microstructure and ionic conductivity of glass-ceramics from the $\text{Na}_{1+\text{x}}\text{Al}_\text{x}\text{Ge}_{2-\text{x}}(\text{PO}_4)_3$ NASICON series [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2019, 513: 36-43.
- [39] RUAN Y, SONG S, LIU J, et al. Improved structural stability and ionic conductivity of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ solid electrolyte by rare earth metal substitutions [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(10): 7810-7815.
- [40] ORTIZ-MOSQUERA J F, NIETO-MU OZ A M, BRADTM LLER H, et al. Isothermal evolution of phase composition, structural parameters, and ionic conductivity in $\text{Na}_{1+\text{x}}\text{Al}_\text{x}\text{Ge}_{2-\text{x}}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2020, 533: 119725.
- [41] ZHU Y, LI L, LI C, et al. $\text{Na}_{1+\text{x}}\text{Al}_\text{x}\text{Ge}_{2-\text{x}}\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{x} = 0.5$) glass-ceramic as a solid ionic conductor for sodium ion [J]. *Solid State Ionics*, 2016, 289: 113-117.
- [42] ZHANG Q, WEN Z, LIU Y, et al. Na^+ ion conductors of glass-ceramics in the system $\text{Na}_{1+\text{x}}\text{Al}_\text{x}\text{Ge}_{2-\text{x}}\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($0.3 \leq \text{x} \leq 1.0$) [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 479(1-2): 494-499.
- [43] LI C, JIANG S, LV J, et al. Ionic conductivities of Na-Ge-P glass ceramics as solid electrolyte [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 633: 246-249.
- [44] GANDI S S, GANDI S, MADDULURI V R, et al. $\text{Na}_{3+\text{x}}[\text{Cr}_\text{x}\text{Ti}_{2-\text{x}}(\text{PO}_4)_3]$ glass-ceramic electrolyte: ionic conductivity and structural correlations for different heat treating temperatures and time schedules [J]. *Ionics*, 2019, 25(9): 4179-4188.
- [45] ABO-MOSALLAM H A, FARAG M. Preparation, crystallization features and electro-magnetic properties of phosphate based glass-ceramics as solid electrolyte for lithium-ion batteries [J]. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2020, 56(1): 353-361.
- [46] LUO Z, QIN C, WU Y, et al. Structure and properties of Fe_2O_3 -doped $50\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ glass and glass-ceramic electrolytes [J]. *Solid State Ionics*, 2020, 345: 115177.
- [47] SUSMAN S, DELBECQ C, MCMILLAN J, et al. NASIGLAS: A new vitreous electrolyte [J]. *Solid State Ionics*, 1983, 9: 667-673.
- [48] CHANDRA A, BHATT A, CHANDRA A. Ion conduction in superionic glassy electrolytes: an overview [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2013, 29(3): 193-208.
- [49] THOKCHOM J S, KUMAR B. The effects of crystallization parameters on the ionic conductivity of a lithium aluminum germanium phosphate glass-ceramic [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(9): 2870-2876.
- [50] GOODENOUGH J B, HONG H Y P, KAFALAS J A. Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures [J]. *Materials Research Bulletin*, 1976, 11(2): 203-220.
- [51] ANANTHARAMULU N, RAO K K, RAMBABU G, et al. A wide-ranging review on NASICON type materials [J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(9): 2821-2837.
- [52] GUIN M, TIETZ F. Survey of the transport properties of sodium superionic conductor materials for use in sodium batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 273: 1056-1064.
- [53] IGLESIAS J E, PECHARROM N C. Room temperature triclinic modification of NASICON-type $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Solid State Ionics*, 1998, 112(3-4): 309-318.
- [54] WANG Y, SONG S, XU C, et al. Development of solid-state electrolytes for sodium-ion battery-A short review [J]. *Nano Materials Science*, 2019, 1(2): 91-100.
- [55] ARBI K, MANDAL S, ROJO J, et al. Dependence of ionic conductivity on composition of fast ionic conductors $\text{Li}_{1+\text{x}}\text{Ti}_{2-\text{x}}\text{Al}_\text{x}(\text{PO}_4)_3$, $0 \leq \text{x} \leq 0.7$. a parallel NMR and electric impedance study [J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(3): 1091-1097.
- [56] FRANCISCO B E, STOLDT C R, M'PEKO J-C. Energetics of ion transport in NASICON-type electrolytes [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(29): 16432-16442.
- [57] ZHANG B, TAN R, YANG L, et al. Mechanisms and properties of ion-transport in inorganic solid electrolytes [J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 10: 139-159.
- [58] LANG B, ZIEBARTH B, ELSÄSSER C. Lithium ion conduction in $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and related compounds based on the NASICON structure: a first-principles study [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(14): 5040-5048.
- [59] KAHLAOU R, ARBI K, SOBRADOS I, et al. Cation miscibility and lithium mobility in NASICON $\text{Li}_{1+\text{x}}\text{Ti}_{2-\text{x}}\text{Sc}_\text{x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq \text{x} \leq 0.5$) series: a combined NMR and impedance study [J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(3): 1216-1224.
- [60] P REZ-EST BANEZ M, ISASI-MAR N J, T BBENS D, et al. A systematic study of Nasicon-type $\text{Li}_{1+\text{x}}\text{M}_\text{x}\text{Ti}_{2-\text{x}}(\text{PO}_4)_3$ (M: Cr, Al, Fe) by neutron diffraction and impedance spectroscopy [J]. *Solid State Ionics*, 2014, 266: 1-8.
- [61] ARBI K, HOELZEL M, KUHN A, et al. Structural factors that enhance lithium mobility in fast-ion $\text{Li}_{1+\text{x}}\text{Ti}_{2-\text{x}}\text{Al}_\text{x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq \text{x} \leq 0.4$) conductors

- investigated by neutron diffraction in the temperature range 100-500 K [J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(16): 9290-9296.
- [62] RETTENWANDER D, WELZL A, PRISTAT S, et al. A microcontact impedence study on NASICON-type $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) single crystals [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(4): 1506-1513.
- [63] ARBI K, HOELZEL M, KUHN A, et al. Local structure and lithium mobility in intercalated $\text{Li}_3\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ NASICON type materials: A combined neutron diffraction and NMR study [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(34): 18397-18405.
- [64] MONCHAK M, HUPFER T, SENYSHYN A, et al. Lithium diffusion pathway in $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) superionic conductor [J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(6): 2941-2945.
- [65] BUCHARSKY E, SCHELL K, HINTENNACH A, et al. Preparation and characterization of sol-gel derived high lithium ion conductive NZP-type ceramics $\text{Li}_{1+x}\text{-AlTi}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Solid State Ionics*, 2015, 274: 77-82.
- [66] NUSPL G, TAKEUCHI T, WEI A, et al. Lithium ion migration pathways in $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and related materials [J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 86(10): 5484-5491.
- [67] EPP V, MA Q, HAMMER E M, et al. Very fast bulk Li ion diffusivity in crystalline $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ as seen using NMR relaxometry [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(48): 32115-32121.
- [68] KANG J, CHUNG H, DOH C, et al. Integrated study of first principles calculations and experimental measurements for Li-ionic conductivity in Al-doped solid-state $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ electrolyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 293: 11-16.
- [69] ARBI K, BUCHELI W, JIM N R, et al. High lithium ion conducting solid electrolytes based on NASICON $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ materials (M= Ti, Ge and $0 \leq x \leq 0.5$) [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(5): 1477-1484.
- [70] BREUER S, PRUTSCH D, MA Q, et al. Separating bulk from grain boundary Li ion conductivity in the sol-gel prepared solid electrolyte $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(42): 21343-21350.
- [71] PERSHINA S V, ANTONOV B D, FARLENKOV A S, et al. Glass-ceramics in $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ system: The effect of Al_2O_3 addition on microstructure, structure and electrical properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 835: 155281.
- [72] CHEN H, TAO H, WU Q, et al. Crystallization kinetics of superionic conductive Al (B, La)-incorporated $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(3): 801-805.
- [73] ŚLUBOWSKA W, KWATEK K, JASTRZĘBSKI C, et al. Thermal, structural and electrical study of boron-incorporated LATP glasses and glass-ceramics [J]. *Solid State Ionics*, 2019, 335: 129-134.
- [74] BREUER S, PRUTSCH D, MA Q, et al. Separating bulk from grain boundary Li ion conductivity in the sol-gel prepared solid [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(42): 21343-21350.
- [75] SCHIRMEISEN A, TASKIRAN A, FUCHS H, et al. Fast interfacial ionic conduction in nanostructured glass ceramics [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98(22): 225901.
- [76] LUO J. Interfacial engineering of solid electrolytes [J]. *Journal of Materiomics*, 2015, 1(1): 22-32.
- [77] NI Y, ZHENG R, TAN X, et al. A fluorophosphate glass-ceramic electrolyte with superior ionic conductivity and stability for Na-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(34): 17558-17562.
- [78] KUN H, YANHANG W, CHENGKUI Z, et al. Influence of Al_2O_3 additions on crystallization mechanism and conductivity of $\text{Li}_2\text{O-Ge}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ glass-ceramics [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2011, 406(20): 3947-3950.
- [79] LIU Z, VENKATACHALAM S, KIRCHHAIN H, et al. Study of the glass-to-crystal transformation of the NASICON-type solid electrolyte $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Solid State Ionics*, 2016, 295: 32-40.
- [80] MEESALA Y, JENA A, CHANG H, et al. Recent advancements in Li-ion conductors for all-solid-state Li-ion batteries [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(12): 2734-2751.
- [81] PERSHINA S V, IL'INA E A, DRUZHININ K V, et al. Effect of $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glass crystallization on stability versus molten lithium [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2020, 527: 119708.
- [82] XIAO W, WANG J, FAN L, et al. Recent advances in $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ solid-state electrolyte for safe lithium batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 19: 379-400.
- [83] PERSHINA S, PANKRATOV A, VOVKOTRUB E, et al. Promising high-conductivity $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolytes: the effect of crystallization temperature on the microstructure and transport properties [J]. *Ionics*, 2019, 25(10): 4713-4725.
- [84] PERSHINA S, ANTONOV B, FARLENKOV A, et al. Glass-ceramics in $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ system: The effect of Al_2O_3 addition on microstructure, structure and electrical properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 835: 155281.

- [85] ZHANG Z, HU L, TAO H, et al. Li super ionic conducting glasses and glass ceramics in the $\text{Li}_{1+x}\text{Ga}_x\text{Ge}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ system: Solid state nuclear magnetic resonance and electrical conductivity study [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 442: 227169.
- [86] BRADTM LLER H, NIETO-MU OZ A M, ORTIZ-MOSQUERA J F, et al. Glass-to-crystal transition in the NASICON glass-ceramic system $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Ti}$) [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, 489: 91-101.
- [87] KUNDU D, TALAIE E, DUFFORT V, et al. The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(11): 3431-3448.
- [88] PALOMARES V, SERRAS P, VILLALUENGA I, et al. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(3): 5884-5901.
- [89] NIETO-MUNOZ A M, ORTIZ-MOSQUERA J F, RODRIGUES A C. The role of Al^{+3} on the microstructural and electrical properties of $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ NASICON glass-ceramics [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 820: 153148.
- [90] ZHU Y, LI L, LI C, et al. $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.5$) glass-ceramic as a solid ionic conductor for sodium ion [J]. *Solid State Ionics*, 2016, 289: 113-117.
- [91] GANDI S, CHINTA S R, OJHA P K, et al. High Na-ion conducting $\text{Na}_{1+x}[\text{Sn}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3]$ glass-ceramic electrolytes: Structural and electrochemical impedance studies [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101(1): 167-177.
- [92] PARK H, JUNG K, NEZAFATI M, et al. Sodium ion diffusion in NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) solid electrolytes: Effects of excess sodium [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(41): 27814-27824.
- [93] ROSSBACH A, TIETZ F, GRIESHAMMER S. Structural and transport properties of lithium-conducting NASICON materials [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 391: 1-9.
- [94] MOUAHID F, BETTACH M, ZAHIR M, et al. Crystal chemistry and ion conductivity of the $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.9$) NASICON series [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10(12): 2748-2757.
- [95] XIAOXIONG X, WEN Z, WU X, et al. Lithium ion-conducting glass-ceramics of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3-x\text{Li}_2\text{O}$ ($x = 0.0-0.20$) with good electrical and electrochemical properties [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(9): 2802-2806.
- [96] AONO, HIROMICHI. Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137(4): 1023.
- [97] AONO H, SUGIMOTO E, SADAOKA Y, et al. The electrical properties of ceramic electrolytes for $\text{LiM}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3 + y\text{Li}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Hf}$ and Zr systems [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140(7): 1827-1833.
- [98] JADHAV H S, KALUBARME R S, JANG S-Y, et al. B_2O_3 -added lithium aluminium germanium phosphate solid electrolyte for Li-O_2 rechargeable batteries [J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(30): 11723-11727.
- [99] AONO H, SUGIMOTO E, SADAOKA Y, et al. Electrical property and sinterability of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ mixed with lithium salt (Li_3PO_4 or Li_3BO_3) [J]. *Solid State Ionics*, 1991, 47(3-4): 257-264.
- [100] WANG X, ZHANG Y, BATURIN I S, et al. Blocking effect of crystal-glass interface in lanthanum doped barium strontium titanate glass-ceramics [J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(10): 3817-3821.
- [101] ZHENG R, ZHOU X, YANG Y, et al. Effects of heat treatment on Na-ion conductivity and conduction pathways of fluorophosphate glass-ceramics [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, 471: 280-285.
- [102] ZHANG M, TAKAHASHI K, UECHI I, et al. Water-stable lithium anode with $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3\text{-TiO}_2$ sheet prepared by tape casting method for lithium-air batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 235: 117-121.
- [103] KOSOVA N V, DEVYATKINA E T, STEPANOV A P, et al. Lithium conductivity and lithium diffusion in NASICON-type $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0; 0.3$) prepared by mechanical activation [J]. *Ionics*, 2008, 14(4): 303-311.
- [104] CHEN H, TAO H, WU Q, et al. Crystallization kinetics of superionic conductive Al (B, La)-incorporated $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(3): 801-805.
- [105] JADHAV H S, CHO M S, KALUBARME R S, et al. Influence of B_2O_3 addition on the ionic conductivity of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ glass ceramics [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 241: 502-508.
- [106] ZHANG M, TAKAHASHI K, UECHI I, et al. Water-stable lithium anode with $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3\text{-TiO}_2$ sheet prepared by tape casting method for lithium-air batterie [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 235: 117-121.
- [107] KWATEK K, NOWIŃSKI J L. The lithium-ion-conducting ceramic composite based on $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ with addition of LiF [J]. *Ionics*, 2018, 25(1): 41-50.
- [108] KWATEK K, ŚLUBOWSKA W, TR BOSC J, et al. Structural and electrical properties of ceramic Li-ion

- conductors based on $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ -LiF [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(1): 85-93.
- [109] XIONG L, REN Z, XU Y, et al. LiF assisted synthesis of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte with enhanced ionic conductivity [J]. Solid State Ionics, 2017, 309: 22-26.
- [110] KITAURA H, ZHOU H. Electrochemical performance and reaction mechanism of all-solid-state lithium-air batteries composed of lithium, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Ge}_{2y}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte and carbon nanotube air electrode [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(10): 9077-9084.
- [111] FENG J K, YAN B G, LIU J C, et al. All solid state lithium ion rechargeable batteries using NASICON structured electrolyte [J]. Materials Technology, 2013, 28(5): 276-279.
- [112] NAKAMURA E, KONDO A, MATSUOKA M, et al. Preparation of $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ composite cathode granule for all-solid-state lithium-ion batteries by simple mechanical method [J]. Advanced Powder Technology, 2016, 27(3): 825-829.
- [113] XIAO W, WANG J Y, FAN L L, et al. Recent advances in $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ solid-state electrolyte for safe lithium batteries [J]. Energy Storage Materials, 2019, 19: 379-400.
- [114] ZHANG T, IMANISHI N, HASEGAWA S, et al. Li/polymer electrolyte/water stable lithium-conducting glass ceramics composite for lithium-air secondary batteries with an aqueous electrolyte [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(12): A965.
- [115] HASEGAWA S, IMANISHI N, ZHANG T, et al. Study on lithium/air secondary batteries-Stability of NASICON-type lithium ion conducting glass-ceramics with water [J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(1): 371-377.
- [116] KUMAR B, KUMAR J, LEESE R, et al. A solid-state, rechargeable, long cycle life lithium-air battery [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 157(1): A50.
- [117] IRIYAMA Y, YADA C, ABE T, et al. A new kind of all-solid-state thin-film-type lithium-ion battery developed by applying a DC high voltage [J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8(8): 1287-1291.