

NASICON 型无机固态锂离子电解质的研究进展

吕晓娟^{1,2} 杨东昱^{1,2*}

(1.华北电力大学“区域能源系统优化”教育部重点实验室,保定 071003;

2.华北电力大学环境科学与工程学院,保定 071003)

摘 要 无机固体电解质由于其安全性能高,机械强度大等特点在锂离子电池行业潜力巨大,其中 NASICON 型无机锂离子电解质因电导率较高、稳定性好、种类繁多的优势备受研究者关注。主要从 NASICON 型锂离子电解质材料的晶体结构、制备工艺和掺杂改性方面综述了其目前的研究进展,对其未来的发展做出展望。

关键词 NASICON,无机固态电解质,锂离子电池

Review on NASICON type inorganic solid lithium ion electrolyte

Lv Xiaojuan^{1,2} Yang Dongyu^{1,2}

(1.Key Laboratory of Regional Energy System Optimization,Ministry of Education,
North China Electric University,Baoding 071003;2.School of Environmental Science and
Engineering,North China Electric Power University,Baoding 071003)

Abstract Inorganic solid electrolyte has great potential in lithium-ion battery industry, due to its high safety performance, high mechanical strength and other characteristics. NASICON inorganic lithium ion electrolyte has attracted much attention because of its advantages such as high conductivity, good stability and wide variety. The crystal structure, preparation process and doping modification of NASICON lithium ion electrolyte material were focus on. And the current research progress and future development of NASICON were reviewed.

Key words NASICON, inorganic solid electrolyte, lithium ion battery

近些年来,尽管锂离子电池行业发展迅速,但因锂离子电池发热带来的安全事故仍在频频发生。因此在满足能量储备需求的同时,人们希望得到安全性能更高、稳定性更好、循环寿命更长的锂离子电池,而采用无机固态电解质研制出的全固态锂离子电池可实现这一要求^[1-2]。无机固态电解质材料按照物质结构可分为晶态固体电解质(陶瓷电解质)和非晶态固体电解质(玻璃态电解质)两大类,前者包括钙钛矿型、NASICON 型、LISICON 型、层状 LiN₃ 和类石榴石型(Garnet)等,后者主要包括氧化物玻璃电解质和硫化物玻璃电解质^[3-4]。在这些电解质中,NASICON 型锂离子电解质具有较高的导电率、较好的热和机械稳定性、种类繁多便于研究的优势^[5]。因此,NASICON 型锂离子电解质在全固态锂电池的发展上有着巨大的应用前景。

1 NASICON 型电解质的结构

1968 年,Hagma 等^[6]发现了 NaA^N(PO₄)₃(A=Ge,Ti,Zr)型的晶体,NASICON 型的晶体结构首次被确认。1976 年,Goodenough 等^[7]研究表明在 NaZr₂(PO₄)₃ 中掺杂进 Si 可以得到电导率较高、稳定性较好的导体,并将此类导体称为 NASICON 型导体(Na 快离子导体)。NASICON 型化合物的分子式为 AM'M''P₃O₁₂^[8],其中 A 通常为一价传输阳离子,如 Na、K、Li 等碱金属离子。M'和 M''位置既可以是二价、三价阳离子(如 Zn²⁺、Mg²⁺、Ni²⁺、Cr³⁺、Al³⁺、Sc³⁺、Fe³⁺、In³⁺和 Y³⁺等),也可以是四价或五价阳离子(如 Ti⁴⁺、Zr⁴⁺、Ge⁴⁺、Sn⁴⁺、V⁵⁺、Nb⁵⁺、As⁵⁺等)。此外,P⁵⁺也可以被其他高价离子如 Si⁴⁺、V⁵⁺、Nb⁵⁺等掺杂或取代^[9]。如此丰富的

基金项目:河北省自然科学基金(E2018502014);中央高校基本科研业务费面上项目(2017MS138)

作者简介:吕晓娟(1977-),女,副教授,主要从事能源材料的研究。

联系人:杨东昱(1990-),男,硕士研究生,主要研究方向为固态电解质材料。

元素可以在 NASICON 结构的各个位点进行掺杂或取代,使得具有 NASICON 结构的电解质在全固态锂电池的研发中有着巨大的潜力。

在 NASICON 结构的化合物中,当一价传输离子为锂离子时,便得到了 NASICON 型锂离子电解质,其通式为 $\text{Li}(\text{A}_2\text{P}_3\text{O}_{12})$,其中 A 为 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Hf^{4+} 、 Sn^{4+} 等四价阳离子。在此种材料里,2 个 $[\text{AO}_6]$ 八面体和 3 个 $[\text{PO}_4]$ 以氧原子共顶点组成三维网络结构,结构里存在两种可以让 Li^+ 扩散传输的间隙位点 M_1 和 M_2 [10]。 M_1 位点被 6 个氧原子包围并位于反转中心, M_2 位点围绕着 3 次轴线对称分布 [11]。 Li^+ 在 M_1 和 M_2 位点之间的迁移,便实现了离子的传输。NASICON 的晶体结构和 M_1 、 M_2 的位置如图 1 所示 [12]。在 Li^+ 进行传递时,骨架离子 $[\text{A}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]^-$ 产生的离子通道的大小应与 Li^+ 半径相匹配, Li^+ 就会更容易突破 M_1 和 M_2 位点间的传输瓶颈,电解质材料的电导率就会更大。此外,材料的致密度和传输离子的浓度也在很大程度上影响了 NASICON 型锂离子电解质材料的电导率 [13]。

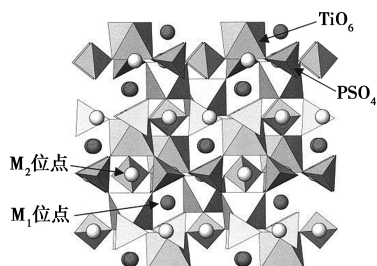


图 1 NASICON 的晶体结构图 [12]

2 NASICON 型锂离子电解质的制备

目前,制备 NASICON 型锂离子电解质常用的方法为高温固相法和溶胶-凝胶法。在制备过程中,原料配比、混合方式、成型和烧结技术都是影响电解质电导率的因素 [14]。

2.1 高温固相合成法

高温固相合成法是将原材料按一定比例破碎、研磨,然后在高温下进行烧结、结晶的一种传统制备方法,也是制备 NASICON 型锂离子电解质的常用方法 [15-16]。此种方法原材料易得、操作方便、便于工业规模化生产。但因烧结温度过高,导致锂和磷的挥发,可能会降低电解质材料的电导率 [17]。因此,在制备过程中往往需要一定的操作条件,才能得到具有较高电导率的 NASICON 型锂离子电解质。

Chung 等 [18] 采用固相法合成 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 型电解质时发现,在合成时增加过量的锂,会使电解质致密度下降从而可能导致电导率降低;但另一方面过量的锂可能会降低电导活化能并且增加载流子的浓度,从而提高晶界电导率。最终得到的电解质的总电导率有所提高,为 $1.9 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。何海亮等 [19] 以高温固相法合成 NASICON 型锂离子电解质 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$,研究了烧结温度和烧结时间对离子电导率的影响,结果表明在 900°C 下烧结 4h,得到了结晶性好、颗粒均匀、致密度高的电解质,总离子电导率为 $3.07 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。在使用高温固相法制备 NASICON 型电解质材料时,原材料的破碎和混合程度、烧结温度、烧结方式以及烧结时间对电解质的性质都有很大影响,因此,找到最适合的合成工艺才是关键。

2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是将金属无机盐或者金属醇溶于水中,进行均匀混合、水解、缩合反应形成稳定透明的溶胶体系,然后经脱水聚合形成凝胶,最后经过干燥、煅烧得到最终产物 [20]。溶胶-凝胶法较容易进行、合成温度低,且在掺杂时,很容易实现分子上的均匀掺杂 [21]。利用溶胶-凝胶法制备 NASICON 电解质时,水热反应时间、前驱体溶液 pH、有机化合物与金属阳离子配比等工艺参数对生成物都有很大影响。Kim 等 [22] 采用溶胶-凝胶法合成 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 型电解质系统时探讨了不同条件对生成物的影响,研究表明当 $x = 0.3 \sim 0.4$ 时,水热反应 12h,蒸发干燥得到前驱体粉末,再进行 600°C 煅烧和 900°C 烧结,得到常温下具有最高电导率的电解质,总离子电导率为 $2.65 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。Xu 等 [23] 以柠檬酸为络合剂制备 LATP 材料,研究了前驱体溶液 pH、柠檬酸与金属阳离子的配比 R 以及烧结温度等对所得 LATP 电解质的影响,结果表明当 $\text{pH} = 7$,配比 $R = 4$,经 6h 950°C 烧结后的 LATP 具有室温下最高的总离子电导率,为 $6.13 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。吴显明等 [24] 在用溶胶-凝胶法合成 LATP 型电解质时发现,添加少量 Li_3PO_4 助溶剂会使得生成物孔隙率变小,更为致密,添加 1% (摩尔分数) 助溶剂得到的 LATP 电解质具有室温下最高的总离子电导率 $6.15 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 和最低的活化能 0.31 eV 。尽管溶胶-凝胶法工艺较为繁琐,但容易得到电导率较高的锂离子电解质材料。因此,溶胶-凝胶法在合成 NASICON 型锂离子电解质领域被广泛应用。

2.3 其余方法

制备 NASICON 型电解质的方法还有共沉淀法、放电等离子烧结法、流延成型法、熔融淬火法、微波合成法等。Huang 等^[25]运用共沉淀法制得总离子电导率为 1.83×10^{-4} S/cm 的 LATP 电解质,且能大规模生产。Yang 等^[26]成功地用喷雾干燥-后煅烧法合成出 LATP 电解质,常温下总离子电导率高达 6.22×10^{-4} S/cm,且此种制备方法比起传统的制备方法更加简单。鉴于合成工艺对 NASICON 型电解质的电导率和稳定性产生很大的影响,新型的制备工艺将朝着操作便捷、烧结均匀、成相单一和节能减排的方向发展。

3 NASICON 型锂离子电解质的掺杂改性

NASICON 型锂离子电解质材料的阻抗主要来自于体相阻抗和晶界阻抗。为了降低阻抗,提高电导率,一方面在合成工艺上进行改善,另一方面则是对电解质材料进行掺杂改性。研究表明,通过掺杂改性,可以从以下 3 个方面提高电解质的离子电导率^[27]: (1) 改变骨架结构,以适应锂离子的传输; (2) 改变锂离子的浓度,使其在阴离子骨架中迁移更容易; (3) 增加电解质材料的致密程度。对于 NASICON 型锂离子电解质 $\text{Li}[\text{A}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]$, 可以通过其他元素对 A 位置进行掺杂和对 P 进行掺杂或取代,以改善电解质的导电性能。另外,一些研究者

对两个位置共掺杂的研究也取得了良好的效果。

3.1 A 位置的掺杂改性

NASICON 型锂离子电解质 A 位置通常是 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 和 Hf^{4+} 等四价阳离子,根据 A 元素的不同,组成了各种性质不同的电解质系统。但在常温下未经掺杂的此类电解质的离子电导率偏低,通常对 A 位置掺杂 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Y^{3+} 和 Mg^{2+} 等阳离子进行改性。由于 Al 元素的掺杂表现出优异的电化学性能以及材料的廉价易得,因此对于 LATP、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAZP) 以及 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) 电解质系统的研究较为广泛。市场上常用的 NASICON 型无机锂离子电解质材料是 LATP,这种材料具有较高的总离子电导率 (10^{-4} S/cm),据报道^[28],LATP 室温下总离子电导率最高可达 1.21×10^{-3} S/cm。但在金属锂做电池负极时, Ti^{4+} 容易被还原为 Ti^{3+} 从而限制了 LATP 的应用。在 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 锂离子导体中, Zr^{4+} 与金属锂的稳定性让其在组装锂金属电池中占据优势,然而此类电解质总电导率低,常温下仅为 10^{-8} S/cm,因此提高总电导率是此类导体面临的最大问题^[29]。LAGP 系统在常温下便有较高的总离子电导率 (10^{-4} S/cm),且结构比较稳定,有望作为锂离子电池固态电解质材料而获得应用^[30-31]。目前对 NASICON 型锂离子电解质 A 位置的掺杂改性的研究部分汇总于表 1。

表 1 NASICON 型锂离子电解质的种类、制备和性能

电解质种类	制备方法	总离子电导率/($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	电导激活能/eV	文献
$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	溶胶-凝胶法	1.60×10^{-7}	0.30	[32]
$\text{Li}_{1.3}\text{Fe}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$	溶胶-凝胶法	3.30×10^{-4}	0.07	[32]
$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	溶胶-凝胶法	4.50×10^{-4}	未报道	[33]
$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{1.3}(\text{PO}_4)_3$	高温固相法	7.50×10^{-4}	未报道	[34]
$\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.3}\text{Gr}_{0.1}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$	溶胶-凝胶法	1.06×10^{-3}	未报道	[35]
$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.05}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	高温固相法	$\approx 1.00 \times 10^{-3}$	未报道	[36]
$\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.4}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$	溶胶-凝胶法	1.29×10^{-3}	0.30	[37]
$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	溶胶-凝胶(柠檬酸)法	7.20×10^{-5}	0.33	[38]
$\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$	溶胶-凝胶(柠檬酸)法	2.00×10^{-5}	0.36	[38]
$\text{Li}_{1.3}\text{Fe}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	溶胶-凝胶(柠檬酸)法	5.80×10^{-5}	0.37	[38]
$\text{Li}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	仿生合成法	4.40×10^{-5}	0.39	[39]
$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	高温固相法	1.60×10^{-6}	未报道	[40]
$\text{Li}_{1.15}\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{1.85}(\text{PO}_4)_3$	高温固相法	7.10×10^{-5}	0.39	[41]
$\text{Li}_{1.15}\text{Er}_{0.15}\text{Zr}_{1.85}(\text{PO}_4)_3$	等离子体烧结法	8.80×10^{-6}	0.36	[42]
$\text{Li}_{1.2}\text{Sr}_{0.1}\text{Zr}_{1.9}(\text{PO}_4)_3$	溶胶-凝胶法	3.40×10^{-5}	0.43	[43]
$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	高温固相法	3.50×10^{-6}	未报道	[44]
$\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$	溶胶-凝胶法	3.38×10^{-4}	0.31	[45]
$\text{Li}_{1.3}\text{Cr}_{0.3}\text{Ge}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	高温固相法	5.70×10^{-4}	0.28	[46]
$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{Cr}_{0.1}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	熔融-淬冷法	6.65×10^{-3}	0.29	[47]
$\text{Li}_{1.8}\text{Cr}_{0.8}\text{Sn}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$	高温固相法	5.62×10^{-6}	未报道	[48]

Ortiz 等^[32]在 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 中掺杂 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} , 研究表明用 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 部分取代 Ti^{4+} , 不仅可以增大菱面体的晶胞参数, 减小晶界电阻, 而且可以提高 Li^+ 的含量, 从而显著提高电导率。Pérez-Estébanez 等^[38]研究发现在 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电解质中, 对抗阻贡献最大的是晶界电阻, 即使掺杂很少量的 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 或 Fe^{3+} , 也会增强 Li^+ 在 M_1 、 M_2 位点间的迁移, 显著降低晶界电阻。在室温下, 3 种元素掺杂后的总电导率 $\text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+}$ 。Kothari 等^[49]用高温固相法在 LATP 系统中掺入微量 Sc^{3+} , 研究表明 Sc^{3+} 对 Li^+ 的静电斥力可以促使其从 M_1 位点向 M_2 位点迁移, 从而提高电导率。在 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 电解质系统中, Xie 等^[50]利用高温固相法合成 $\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$, 发现掺杂了 Ca^{2+} 的电解质在室温下可以保持菱方相, 且具有较高的总离子电导率 ($4.9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$)。Li 等^[41-42]分别在 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 系统中掺杂了 Y^{3+} 和 Er^{3+} , 用高温固相法也成功制备了能在室温下以菱方相稳定存在的固体电解质, 大大提高了离子电导率。在 $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ 电解质系统中, Xu 等^[46]通过 Cr^{3+} 掺杂, 发现其总离子电导率提高了两个数量级, 达到了 $5.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。Illbeigi 等^[47]用熔融淬火技术加上后续热处理, 得到玻璃陶瓷态混合体 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{Cr}_{0.1}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, 其室温总离子电导率高达 $6.65 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 电导活化能为 0.29 eV 。对于 NASICON 型锂离子电解质, 适当的掺杂改性可以大大提高离子电导率, 且有着丰富的元素可以对 A 位置进行掺杂改性, 这使其成为目前研究的热点。

3.2 P 的取代

目前, 对于 NASICON 型锂离子电解质中 P 位置掺杂改性研究较少, 但磷酸根基团的取代, 可以最直接地改变电解质材料的骨架结构, 从而改变电解质的性能。早在 1999 年, Best 等^[51]在用 V^{5+} 、 Nb^{5+} 取代 LATP 系统中 P 元素时发现, 阴离子基团的取代, 可以同时影响到电解质的体相电阻和晶界电阻, 从而影响电解质的电导率。彭会芬等^[52]向 $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 陶瓷原料中加入适量的 SiO_2 , 经过后续研磨和热处理, 得到室温总电导率为 $9.55 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 的陶瓷电解质, 比未掺杂 $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 电解质提高了一个数量级。经过核磁共振分析表明, 所加入的 SiO_2 在晶体中主要以 $[\text{SiO}_4]$ 四面体形式存在, 起到部分取代 PO_4^{3-} 的作用, Si 的引入会占据 P 的位置, 可能会引起材料晶格参数增大, 导致离子电导率的增大。随后, 其课题组 Geng 等^[53]用 VO_4^{3-}

部分取代 $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 中的 PO_4^{3-} , 制备出的电解质室温下总离子电导率提高了两个数量级, 达到了 $8.41 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 。Fu 等^[54-55]分别在 LATP 和 $\text{Li}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LCTP) 中加入适量的 SiO_2 , 用熔融淬火技术合成出玻璃陶瓷态电解质, 常温下总电导率高达 10^{-3} 和 10^{-2} S/cm , 这一结果已与某些液态电解质相当。这些研究表明, 使用适合的元素对 P 进行掺杂或取代可能也是提高电导率的一种有效手段。

3.3 其他掺杂

鉴于 A 位置和 P 位置的掺杂对 NASICON 型锂离子导体的电化学性能有显著影响, 一些研究者对其双位置的共掺杂进行了研究。Xu 等^[56]研究了双掺杂电解质系统 $\text{Li}_{1+2x+2y}\text{Al}_x\text{Zn}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, 结果表明 Zn^{2+} 的适量引入有助于 Li^+ 的迁移, 且当 $x=0.1$ 、 $y=0.5$ 时, 电解质具有常温下最高的总离子电导率 $7.2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, 电导活化能仅为 20 kJ/mol (0.2 eV)。此外, 自然界中存在着丰富的黏土和矿石, 这些物质中往往含有较多的 Al、Ca、Fe、Mg 和 Si 等元素, 它们的引入可能会改善 NASICON 型锂离子电解质的电化学性能。Lu 等^[57]在 LAGP 电解质中掺杂了质量分数为 10% 的 SBA-15 型分子筛粉末, 得到的电解质相比于 LAGP, 粒径更小, 总离子电导率提高了一个数量级。郑卫东等^[58]以浙江三门高岭土矿为主要原料对 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 进行掺杂, 用高温固相法合成了常温下总电导率为 $8.23 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 的电解质材料。并以钒酸锂和碳为正负极组装成全固态锂离子电池, 经过 30 次充放电循环以后容量基本稳定在 200 mAh/g 左右, 充放电效率在 90% 以上。由于黏土和矿石的适量引入可能会改善固态锂离子导体的导电性能, 而且这些材料储量丰富, 廉价易得, 因此研究这些材料对于 NASICON 型锂离子电解质的掺杂改性有着重要意义。

4 展望

相比于钙钛矿型、LISICON 型、Garnet 型以及 LiN_3 型电解质, NASICON 型无机固态锂离子电解质具有电导率较高、稳定性较好、种类繁多的优点, 且在其他电化学领域也应用广泛, 因此备受研究者青睐。目前, 寻找价格低廉的材料、优化制备工艺以及提高离子电导率依然是 NASICON 型锂离子电解质材料的研究重点。总的来说, 全固态锂离子电池的发展前景是非常光明且势在必行的, 而

NASICON 型无机固态锂离子电解质的研究将推动全固态锂电池的发展。

参考文献

- [1] 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.
- [2] Yuan C F. All-solid-state lithium ion battery: research and industrial prospects[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2013, 71(1): 869-878.
- [3] Sun C W, Liu J, Gong Y D, et al. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 33: 363-386.
- [4] Tatsumisago M, Takano R, Tadanaga K, et al. Preparation of Li_3BO_3 - Li_2SO_4 glass-ceramic electrolytes for all-oxide lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 270(4): 603-607.
- [5] 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.
- [6] Hagman L O, Kierkegaard P, Karvonen P, et al. The crystal structure of $\text{NaMe}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}$ [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1968, 22: 1822-1832.
- [7] Goodenough J B, Hong Y P, Kafalas J A. Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures[J]. *Materials Research Bulletin*, 1976, 11(2): 203-220.
- [8] 张舒, 王少飞, 凌仕刚, 等. 锂离子电池基础科学问题(X)——全固态锂离子电池[J]. *储能科学与技术*, 2014, 3(4): 376-394.
- [9] Vijayan L, Govindaraj G. Structural and electrical properties of high-energy ball-milled NASICON type $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_{2.9}(\text{VO}_4)_{0.1}$ ceramics[J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2011, 72(6): 613-619.
- [10] 李杨, 连芳, 周国治. 应用于锂离子电池的无机晶态固体电解质导电性能研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 27(7): 950-958.
- [11] Knauth P. Inorganic solid Li ion conductors: an overview[J]. *Solid State Ionics*, 2009, 180(14-16): 911-916.
- [12] Takada K, Tansho M, Yanase I, et al. Lithium ion conduction in $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Solid State Ionics*, 2001, 139(3-4): 241-247.
- [13] Arbi K, Bucheli W, Jiménez 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 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Ge}$ and $0 \leq x \leq 0.5$) [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(5): 1477-1484.
- [14] 柳红东, 胡忠利, 阮海波. 无机固体电解质 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 的制备及掺杂改性研究进展[J]. *材料导报*, 2016, 30(13): 71-75.
- [15] Tamura S, Araki K I, Imanaka N. Trivalent gallium ion conduction in NASICON-type solid [J]. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2016, 4(4): 390-393.
- [16] Xu X P, Yang T C, Shui M, et al. The preparation and lithium mobility of zinc based NASICON-type solid electrolyte $\text{Li}_{1+2x+2y}\text{Al}_x\text{Zn}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(2): 3819-3822.
- [17] Ramakumar S, Deviannapoorani C, Dhivya L, et al. Lithium garnets: synthesis, structure, Li^+ conductivity, Li^+ dynamics and applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2017, 88: 325-411.
- [18] Chung H, Kang B. Increase in grain boundary ionic conductivity of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ by adding excess lithium[J]. *Solid State Ionics*, 2014, 263(263): 125-130.
- [19] 何海亮, 吴显明, 陈上, 等. 锂离子固体电解质 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的合成与表征[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(1): 195-199.
- [20] Bucharsky E C, Schell K G, Hintennach A, et al. Preparation and characterization of sol-gel derived high lithium ion conductive NZP-type ceramics $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Solid State Ionics*, 2015, 274(2): 77-82.
- [21] Yadav P, Bhatnagar M C. Structural studies of NASICON material of different compositions by sol-gel method[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(2): 1731-1735.
- [22] Kim K M, Dong O S, Lee Y G. Effects of preparation conditions on the ionic conductivity of hydrothermally synthesized $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 176: 1364-1373.
- [23] Xu X X, Wen Z Y, Wu J G, et al. Preparation and electrical properties of NASICON-type structured $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics by the citric acid-assisted sol-gel method[J]. *Solid State Ionics*, 2007, 178(1-2): 29-34.
- [24] 吴显明, 刘金练, 李润秀, 等. Li_3PO_4 助熔剂添加对 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 性质的影响[J]. *精细化工*, 2011, 28(6): 573-577.
- [25] Huang L Z, Wen Z Y, Wu M F, et al. Electrochemical properties of $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$, synthesized by a co-precipitation method [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(16): 6943-6946.
- [26] Yang B, Li X H, Guo H J, et al. Preparation and properties of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, by spray-drying and post-calcining method[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, 643: 181-185.
- [27] Bogusz W, Krok F, Jakubowski W. Influence of doping on some physical properties of NASICON[J]. *Solid State Ionics*, 1983, 9(12): 803-807.
- [28] Ma F R, Zhao E Q, Zhu S Y, et al. Preparation and evaluation of high lithium ion conductivity $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, solid electrolyte obtained using a new solution method [J]. *Solid State Ionics*, 2016, 295: 7-12.
- [29] Kuwano J, Sato N, Kato M, et al. Ionic conductivity of $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$, ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) and related compositions [J]. *Solid State Ionics*, 1994, 70-71(8): 332-336.
- [30] Kotobuki M, Hoshina K, Isshiki Y, et al. Preparation of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte by sol-gel method [J]. *Phosphorus Research Bulletin*, 2011, 25: 61-63.
- [31] Huang L Z, Wen Z Y, Jin J, et al. Preparation and character-

- ization of PEO-LATP/LAGP ceramic composite electrolyte membrane for lithium batteries[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, 27(3): 249-252.
- [32] Ortiz G F, López M C, Lavela P, et al. Improved lithium-ion transport in NASICON-type lithium titanium phosphate by calcium and iron doping[J]. *Solid State Ionics*, 2014, 262(9): 573-577.
- [33] Kotobuki M, Koishi M. Preparation of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, solid electrolyte via a sol-gel route using various Al sources[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(4): 4645-4649.
- [34] Shang X F, Nemori H, Mitsuoka S, et al. High lithium-ion conducting NASICON-type $\text{Li}_{1+x-y}\text{Al}_x\text{Nb}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$, solid electrolytes[J]. *Solid State Ionics*, 2016, 297: 43-48.
- [35] Zhang P, Wang H, Si Q, et al. High lithium ion conductivity solid electrolyte of chromium and aluminum co-doped NASICON-type $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Solid State Ionics*, 2015, 272: 101-106.
- [36] Kothari D H, Kanchan D K. Effect of doping of trivalent cations Ga^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} in $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) system on Li^+ ion conductivity[J]. *Physica B Condensed Matter*, 2016, 501: 90-94.
- [37] Zhang P, Matsui M, Hirano A, et al. Water-stable lithium ion conducting solid electrolyte of the $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6-x}\text{Ge}_x(\text{PO}_4)_3$ system ($x=0-1.0$) with NASICON-type structure[J]. *Solid State Ionics*, 2013, 253(12): 175-180.
- [38] Pérez-Estébanez M, Isasi-Marín J, Többsen D M, et al. A systematic study of nasicon-type $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (M : Cr, Al, Fe) by neutron diffraction and impedance spectroscopy[J]. *Solid State Ionics*, 2014, 266: 1-8.
- [39] Du X Y, He W, Zhang X D, et al. Low temperature biosynthesis of $\text{Li}_2\text{O-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ nanocrystalline glass with mesoporous structure exhibiting fast lithium ion conduction[J]. *Materials Science & Engineering C Materials for Biological Applications*, 2013, 33(3): 1592.
- [40] Lu X J, Xu Y H. Study of inorganic solid lithium ion conductor with mixed degrees of sintering[J]. *Solid State Ionics*, 2016, 287: 17-21.
- [41] Li Y T, Liu M J, Liu K, et al. High Li^+ conduction in NASICON-type $\text{Li}_{1+x}\text{Y}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ at room temperature[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 240(240): 50-53.
- [42] 刘美景, 魏红康, 汪长安. NASICON 型电解质材料 $\text{Li}_{1+x}\text{Er}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$) 的制备与性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2015, 44(S1): 113-115.
- [43] Kumar S, Balaya P. Improved ionic conductivity in NASICON-type Sr^{2+} doped $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Solid State Ionics*, 2016, 296: 1-6.
- [44] Feng J K, Lu L, Lai M O. Lithium storage capability of lithium ion conductor $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2010, 501(2): 255-258.
- [45] Zhang M, Huang Z, Cheng J F, et al. Solid state lithium ionic conducting thin film $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$, prepared by tape casting[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2014, 590(590): 147-152.
- [46] Xu X X, Wen Z Y, Gu Z H, et al. High lithium conductivity in $\text{Li}_{1.3}\text{Cr}_{0.3}\text{Ge}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics[J]. *Materials Letters*, 2004, 58(27-28): 3428-3431.
- [47] 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.
- [48] Norhaniza R, Subban R H Y, Mohamed N S, et al. Chromium substituted $\text{LiSn}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ solid electrolyte [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7(10): 10254-10265.
- [49] Kothari D H, Kanchan D K. Study of Li^+ conduction in $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3-x}\text{Sc}_x\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ($x=0.01, 0.03, 0.05$ and 0.07) NASICON ceramic compound[J]. *Physica B Condensed Matter*, 2016, 494: 20-25.
- [50] Xie H, Goodenough J B, Li Y T. $\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$, a room-temperature Li-ion solid electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(196): 7760-7762.
- [51] Best A S, Newman P J, Macfarlane D R, et al. Characterisation and impedance spectroscopy of substituted $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{ZO}_4)_x$ ($\text{Z}=\text{V}, \text{Nb}$) ceramics[J]. *Solid State Ionics*, 1999, 126(1-2): 191-196.
- [52] 彭会芬, 高美伶, 王明芳, 等. SiO_4^{4-} 对 $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ 快离子导体的阴离子替代效果研究[J]. *无机化学学报*, 2011, 27(10): 1969-1974.
- [53] Geng S X, Yang Y G, Zhang Y G, et al. Effect of $[\text{VO}_4]^{3-}$ substitution for $[\text{PO}_4]^{3-}$ on electrical conductivity in the nasicon $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ compound[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 176: 327-333.
- [54] Fu J. Fast Li^+ ion conduction in $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glass-ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 80(7): 1901-1903.
- [55] Goharian P, Yekta B E, Aghaei A R, et al. Lithium ion-conducting glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, 409: 120-125.
- [56] Xu X P, Yang T C, Shui M, et al. The preparation and lithium mobility of zinc based NASICON-type solid electrolyte $\text{Li}_{1+2x+2y}\text{Al}_x\text{Zn}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(2): 3819-3822.
- [57] Lu X J, Xiao H N. Improving ionic conductivity of polycrystalline lithium ion conductors by interacting with mesoporous materials[J]. *Materials Letters*, 2016, 177: 50-53.
- [58] 郑卫东, 水森, 任政娟, 等. 高岭土掺杂 NASICON 固体电解质及全固态电池性能[J]. *浙江大学学报工学版*, 2012, 46(2): 237-242.

收稿日期: 2017-08-21

修稿日期: 2017-10-20