第 54 卷第 1 期
2026 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 1
January，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250160

掺杂 Mg^{2+}提高 NASICON 型固体电解质离子电导率的机理

陈春颖 [1,2]，任进军 [1,2]

(1. 中国科学院上海光学精密机械研究所，特种玻璃与光纤研究中心，先进激光与光电功能材料部，上海 201800；
2. 中国科学院大学，材料科学与光电工程中心，北京 100049)

摘　要：NASICON 型固体电解质因其卓越的离子导电性能，在能源存储领域展现出广阔的应用前景。为了提升以 $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ 为基础组分的 NASICON 型固体电解质的离子导电性能，一种常见的策略是通过掺杂低价态阳离子来取代 Zr^{4+}，从而增加固体电解质中的 Na^+离子浓度，最终实现离子电导率的提升。本工作制备了一系列掺杂 Mg^{2+}的 $Na_{3+2x}Mg_xZr_{2-x}Si_2PO_{12}$ (NMZSPx，$0 \leqslant x \leqslant 0.20$)固体电解质陶瓷样品，旨在深入探究 Mg^{2+}掺杂对离子电导率提升的作用机理。实验结果表明，随着 Mg^{2+}掺杂量的增加，NMZSPx 的离子电导率先升后降，$x = 0.12$ 时达到最大值，其在 25 ℃的离子电导率为 1.54×10^{-3} S·cm^{-1}，相较于未掺杂样品提升了 3.13 倍。为了揭示 Mg^{2+}掺杂对固体电解质结构的影响，进行了 X 射线衍射、固态核磁共振以及扫描电子显微镜的元素分布检测实验。结果显示，大部分 Mg^{2+}并没有如预想般取代 Zr^{4+}，而是在晶界处形成了含 Mg 的磷酸盐杂相，只有极少量 Mg^{2+}进入 NASICON 主相中。尽管如此，含 Mg 磷酸盐杂相的生成却间接地提高了 NASICON 中 Na^+的含量，但这并非离子导电性能提升的主要原因。SEM 结果显示，适量掺杂 Mg^{2+}可以显著降低陶瓷样品的孔隙率、增强晶界连接性并降低晶界阻抗；而过量掺杂 Mg^{2+}会导致杂相及孔隙增多，从而阻碍载流子传输。Mg^{2+}掺杂对 NMZSPx 陶瓷样品孔隙率的改变才是改变离子电导率的主要原因。

关键词：NASICON；固体电解质；离子电导率；镁离子掺杂；固态核磁共振
中图分类号：O646.1；TM912　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)01–0133–10
网络出版时间：2025–12–08

随着新能源电池的大规模应用，锂资源储存有限且消耗迅速的问题逐渐显现，现有锂资源已难以满足光电等领域日益增长的需求[1]。相比之下，钠元素在地球上的储量丰富，并且提取成本低廉[2]。作为一种潜力巨大的可再生能源存储技术，钠离子电池因可以成为锂离子电池的有效替代，越来越受到重视[3–5]。然而，尽管传统液体电解质应用成熟，其在安全性、稳定性和环境友好性方面存在明显缺陷[6]。比如，电极表面容易形成的枝晶可能刺穿隔膜，引发短路，进而导致火灾或爆炸风险。此外，液体电解质具有一定的挥发性及毒性，可能发生泄漏或干涸，进一步增加了安全隐患。相比之下，固体电解质不仅可以作为离子传导介质，还能充当隔膜，有效降低了电池的安全风险，并在提升能量密度、化学稳定性和使用寿命方面展现出显著优势[7–8]。

1976 年，Goodenough 等[9]和 Hong[10]首次提出了 $Na_{1+n}Zr_2Si_nP_{3-n}O_{12}$ (NZSP, $0 \leqslant n \leqslant 3$)这一 NASICON 型离子导电材料。该材料具有由 SiO_4/PO_4 四面体与 ZrO_6 八面体通过共用氧原子相连而构成的三维骨架结构，这种独特的结构为 Na^+的快速迁移提供了高效的传导通道[11–15]。在 $1.8 \leqslant n \leqslant 2.2$ 的范围内，材料表现为单斜晶型($C\ 2/c$)[13, 16]。特别是当 $n = 2$ 时，$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ (NZSP)表现出最高的离子电导率，在 25 ℃可达 10^{-4} S·cm^{-1} [17–20]。在此基础上，通过在 Zr 位点上掺杂低价态的阳离子，可以进一步提升该材料的离子导电性能[21–24]。例如，三价的 Sc^{3+}、Al^{3+}、La^{3+}和 Sb^{3+}，均可以改善 NZSP 的离子导电性能[25–34]。然而，与这些元素相比，掺杂 Mg^{2+}在成本、资源丰富度以及环境友好性方面展现出显著的优势，使其在 NASICON 型固体电解质中的应用前景备受关注。首先，Mg 是地壳中含量丰富的元素之一，其资源丰富度远高于 Sc、La 和 Sb

收稿日期：2025–03–11。　修订日期：2025–04–11。
基金项目：中国科学院战略重点研究计划(XDB0650000)。
第一作者：陈春颖(1996—)，女，博士研究生。
通信作者：任进军(1979—)，男，博士，研究员。

Received date: 2025–03–11.　**Revised date:** 2025–04–11.
First author: CHEN Chunying (1996–), female, Doctoral candidate.
E-mail: chenchunying@siom.ac.cn
Correspondent author: REN Jinjun (1979–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: renjinjunsiom@163.com

等元素，因此 Mg^{2+}的来源广泛且价格低廉。这意味着在大规模生产和应用中，掺杂 Mg^{2+}能够显著降低材料成本，提高经济可行性。其次，掺杂 Mg^{2+}过程中不会产生有害的副产物，因此在环境友好性方面也具有独特优势。此外，由于 Mg^{2+}的半径和 Zr^{4+}相当(0.72 Å)，并且依据电荷守恒原理，掺杂 Mg^{2+}可以引入更多的 Na^{+}，因此预期 Mg^{2+}掺杂能显著提高 NZSP 体系的离子导电性能。

过去研究人员对 Mg^{2+}掺杂 NZSP 开展了大量的研究，证实了 Mg^{2+}掺杂对 NZSP 离子电导率有显著的提升作用[20, 35–43]。然而，关于 Mg^{2+}掺杂对离子电导率的具体影响机制，目前尚无统一的结论。Krok 等[43]的研究表明，Mg^{2+}在较低掺杂量时在晶界处形成玻璃相，这对于提升材料的离子导电性能具有关键作用。而 Samiee 等[11]则指出，该体系在晶界处形成的杂相为 Na_3PO_4 和 ZrO_2，Mg 在 NASICON 中的溶解度较低，更倾向于溶解于不含 Si 的 Na_3PO_4 杂相中。这种第二相不仅可以有效降低晶界阻抗，还会改变主相中的 Si/P 比例，从而提高体相的离子电导率。然而，提高 Si/P 比例并不一定会带来离子电导率的提升。Song 等[36]也观察到，掺杂 Mg^{2+}后，晶界处会形成 Na_3PO_4 和 ZrO_2 2 种杂相。而 He 等[40]的研究发现，掺杂 Mg^{2+}在晶界处形成的磷酸盐杂相为 $Na_4Mg(PO_4)_2$，而非 Na_3PO_4，且大量的 Mg^{2+}参与了该杂相的形成，只有少量 Mg^{2+}掺杂到 Zr^{4+}位点。关于 Mg^{2+}掺杂后形成的杂相归属以及 Mg^{2+}在杂相与 NASICON 主相中的分布仍然存在争议，而这些问题的澄清对于揭示离子电导率提升的机理非常重要。

在本工作中，制备了一系列 Mg^{2+}掺杂的 NASICON 样品，并采用了 X 射线衍射(XRD)和固态核磁共振(SSNMR)技术对样品的晶相结构及微观特性进行了详细表征。此外，利用扫描电子显微镜(SEM)深入观察了样品的内部致密程度及元素分布状况。最终，通过分析 Mg^{2+}掺杂对杂相形成、主晶相结构以及电解质致密度的具体影响，旨在揭示 Mg^{2+}掺杂在提升 NZSP 体系固体电解质离子导电性能方面的潜在作用机制。

1 实验

1.1 样品制备

样品均采用传统的固相反应法制备。对于 $Na_{3+2x}Mg_xZr_{2-x}Si_2PO_{12}$ (NMZSPx, x = 0、0.04、0.08、0.12、0.16 和 0.20)样品，所用原料包括 Na_2CO_3 (99.8%，质量分数，下同，上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、MgO (99.9%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、ZrO_2 (99.9%，上海麦克林生化科技股份有限公司)、SiO_2 (99.9%，上海麦克林生化科技股份有限公司)和 $NH_4H_2PO_4$ (99%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司)，将它们按照相应的化学计量比进行混合。为了补偿因 2 次长时间高温烧结导致的 Na 和 P 元素挥发，额外添加 7.5%(质量分数)的 Na_2CO_3 和 5%(质量分数)的 $NH_4H_2PO_4$。将以上原料在玛瑙研钵中充分混合后，添加等比例的无水乙醇，置于二氧化锆球磨罐中，进行 2 h 的初次球磨，行星式球磨仪的转速设为 400 r/min。球磨后的混合物在 90 ℃下干燥 12 h，随后压制成片状，放入铂金坩埚中，于 1000 ℃下在空气中进行 12 h 的初步煅烧。这一操作可以去除原料中的挥发性成分和水分，从而提高材料的纯度和稳定性。将预煅烧后的片状样品充分研磨，再次混合无水乙醇，并以相同转速球磨 24 h，结束后重复干燥操作，随后将样品粉末进行 200 MPa 的轴向压制。根据 Mg^{2+}掺杂量的不同，将这 6 组样品分别在 1150、1170、1190、1210、1230 ℃和 1250 ℃在空气中烧结 24 h。最终，将样品的上下表面进行粗磨、细磨和抛光处理，得到厚度为 0.75 mm、尺寸为 10 mm × 10 mm 的方形陶瓷片。

为了探究样品在烧结过程中生成的杂相，还将 Na_2CO_3、MgO 和 $NH_4H_2PO_4$ 三者按照 2:1:2 的摩尔比充分混合，并在 1100 ℃下煅烧 6 h，制备出 $Na_4Mg(PO_4)_2$ 晶体粉末，并将该样品标记为样品 NMP。

1.2 电化学测试

在完成陶瓷片的抛光处理后，在其上下表面均匀地涂覆银浆，并在 220 ℃下固化 2 h，以形成阻塞电极。电化学阻抗谱(EIS)的测量使用英国输力强 1470E 多通道电化学工作站，测试条件为 10 mV 的微扰电压，频率范围为 1 MHz ~ 1 Hz。将样品与夹具一同置于保温箱内，分别在 25、30、40、50、60、70 ℃和 80 ℃的设定温度下进行变温 EIS 测量。通过对测得的阻抗谱图进行拟合，得到阻抗值 R。利用公式 $\sigma = L/(RA)$计算得到陶瓷样品的离子电导率(其中：L 为陶瓷样品的厚度；A 为电极的有效面积)。

1.3 材料表征

在对陶瓷样品的晶相进行检测时，使用日本 Rigaku Smartlab SE 智能多功能 X 射线衍射仪，该设备采用 Cu K_α 辐射(λ = 0.154 nm)，衍射角度 2θ 的扫描范围设定在 10°~80°，扫描速率为 1 (°)/min。此外，利用德国 Zeiss Auriga 型场发射扫描电子显微

镜(FE-SEM)对样品的截断面进行扫描，以获取陶瓷样品详细的形貌照片。

1.4　核磁共振(NMR)实验

所有的固态核磁共振实验均是在一台配有 11.7 T 磁体的德国 Bruker Avance III HD 500 MHz 光谱仪上，在室温下完成的。^{31}P、^{29}Si 和 ^{23}Na 魔角自旋(MAS) NMR 实验均使用 4 mm 探头。^{31}P MAS NMR 单共振实验在 202.5 MHz 的频率下使用 4 mm 的探头进行，4 mm 转子的自旋速率为 12 kHz。为了确保充分弛豫，采用 π/6 脉冲长度(脉冲长度为 1.0 μs)，弛豫时间设为 1000 s。以质量分数为 85%的 H_3PO_4 溶液作为化学位移 δ 的参照基准，采用 $NH_4H_2PO_4$ (δ = 223.7 Hz)作为二次定标物，对 ^{31}P MAS NMR 谱的化学位移进行定标。^{29}Si MAS NMR 实验在 99.4 MHz 的共振频率下开展，旋转速率为 6 kHz，采用单脉冲方法测量，脉冲长度为 2.0 μs (π/6 脉冲)，弛豫时间为 300 s。^{29}Si MAS NMR 谱的化学位移以四甲基硅烷为参照基准，使用四(三甲基硅基)硅烷(δ = –966.0 Hz) 作为二级标准物。^{23}Na MAS NMR 实验是在 132.3 MHz 的共振频率、12 kHz 的旋转速率下进行的，弛豫时间设定为 0.5 s。使用 1 mol/L NaCl 溶液(δ = 0 Hz)作为 ^{23}Na MAS NMR 谱的化学位移定标物，其 15°液体脉冲长度为 0.9 μs。

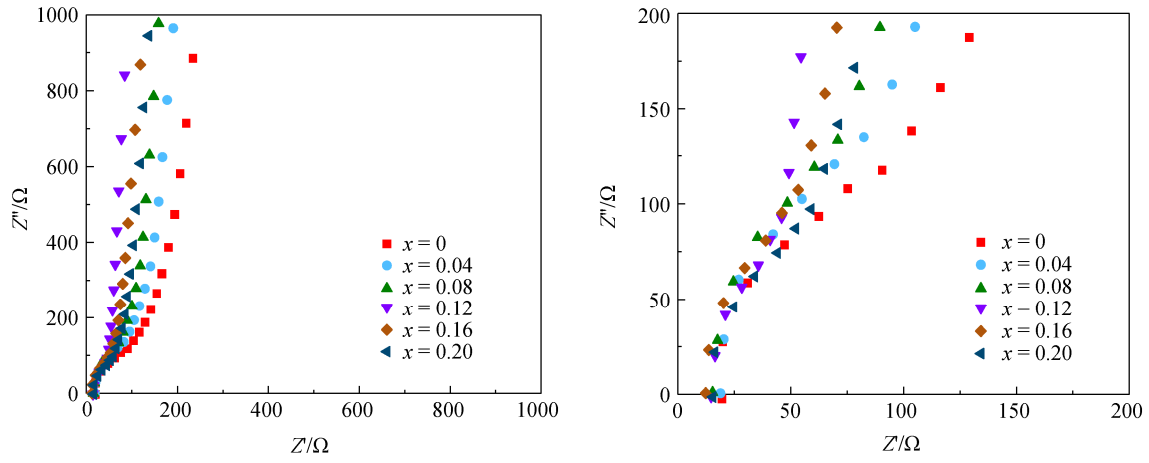
2　结果与讨论

通过对陶瓷样品在 25~80 ℃范围内的 EIS 数据进行逐一拟合，计算得到了各样品在不同温度下的离子电导率(σ)，相关数据已经汇总于表 1 中。NMZSPx 样品在 25 ℃下的 EIS 测试结果如图 1 所示。通过拟合对数离子电导率 ln σ_T 与各温度范围内的倒数温度 1000/T 之间的线性关系，绘制出 Arrhenius 图，如图 2a 所示。图 2a 直观地展示了样品的离子电导率随温度变化的规律。图 2b 展示了 NMZSPx 样品在 25 ℃下的离子电导率随 Mg^{2+}掺杂量 x 变化的曲线。随着 Mg^{2+}掺杂浓度的增加，陶瓷样品的离子电导率也逐渐升高，并在 x = 0.12 时达到了最大值。在 25 ℃时，x = 0.12 样品的离子电导率为 1.54×10^{-3} S·cm^{-1}，相比于未掺杂样品(4.92×10^{-4} S·cm^{-1})提升了 3.13 倍。然而，随着掺杂量的进一步增加，样品的离子导电性能反而下降。

表 1　NMZSPx 样品在不同温度下的离子电导率 σ

Table 1　Ionic conductivities σ of NMZSPx samples at different temperatures

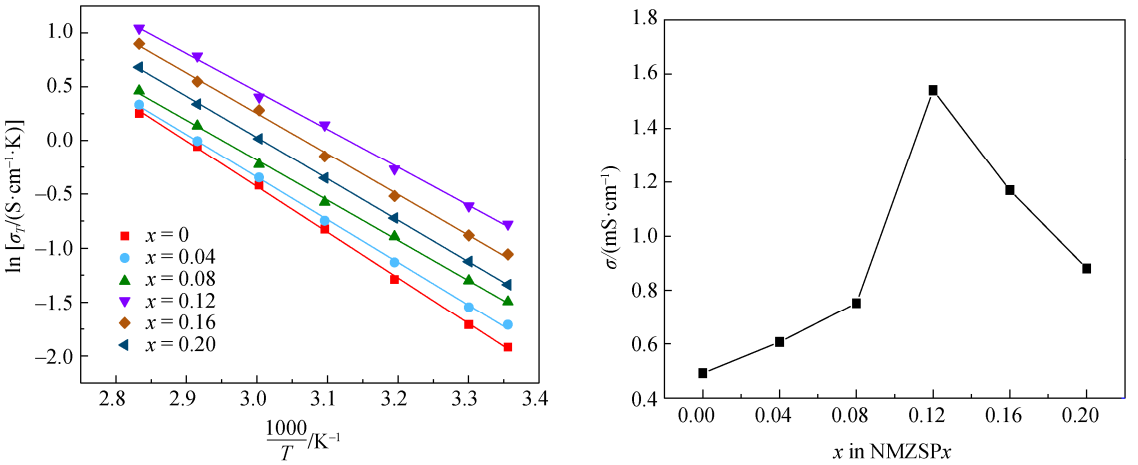
NMZSPx samples	σ_T/(S·cm^{-1}) (± 0.1%)						
	$\sigma_{25\,℃}$	$\sigma_{30\,℃}$	$\sigma_{40\,℃}$	$\sigma_{50\,℃}$	$\sigma_{60\,℃}$	$\sigma_{70\,℃}$	$\sigma_{80\,℃}$
x = 0	4.92×10^{-4}	5.98×10^{-4}	8.81×10^{-4}	1.36×10^{-3}	1.98×10^{-3}	2.75×10^{-3}	3.65×10^{-3}
x = 0.04	6.07×10^{-4}	7.04×10^{-4}	1.03×10^{-3}	1.47×10^{-3}	2.12×10^{-3}	2.90×10^{-3}	3.96×10^{-3}
x = 0.08	7.52×10^{-4}	9.00×10^{-4}	1.31×10^{-3}	1.74×10^{-3}	2.40×10^{-3}	3.34×10^{-3}	4.49×10^{-3}
x = 0.12	1.54×10^{-3}	1.79×10^{-3}	2.45×10^{-3}	3.58×10^{-3}	4.49×10^{-3}	6.40×10^{-3}	8.04×10^{-3}
x = 0.16	1.17×10^{-3}	1.37×10^{-3}	1.90×10^{-3}	2.67×10^{-3}	3.98×10^{-3}	5.04×10^{-3}	6.97×10^{-3}
x = 0.20	8.81×10^{-4}	1.07×10^{-3}	1.55×10^{-3}	2.18×10^{-3}	3.05×10^{-3}	4.09×10^{-3}	5.60×10^{-3}



(a) Nyquist plots　　(b) High-frequency region

图 1　NMZSPx 样品在 25 ℃下的 EIS 测试结果

Fig. 1　EIS results of NMZSPx samples at 25 ℃

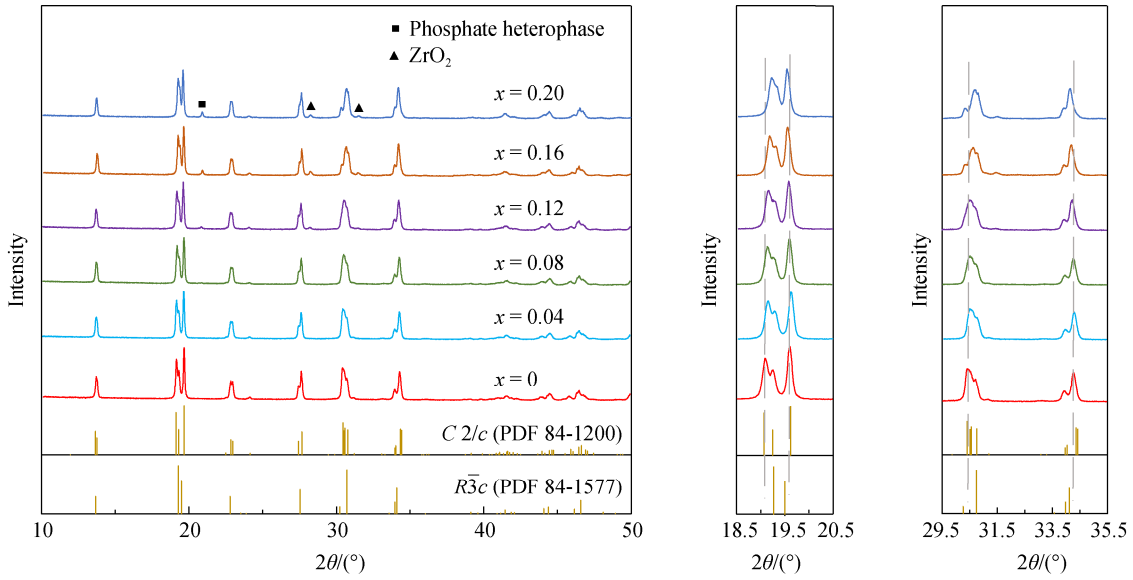


(a) Arrhenius plots over the temperature range from 25 ℃ to 80 ℃ (b) Plot of ionic conductivity *vs.* x at 25 ℃

图 2 NMZSPx 样品的离子传输性能

Fig. 2 Ion transport properties of NMZSPx samples

图 3 为 NMZSPx 样品的 XRD 谱以及 NASICON 结构的 2 种标准晶型，它揭示了该体系样品的晶体结构随 Mg^{2+}掺杂量的变化情况。未掺杂样品的 XRD 谱与单斜晶型(C 2/c)标准卡片(PDF 84-1200)的衍射峰完全匹配。然而，随着 Mg^{2+}的引入，图 3b 中的位于 19.2°和 19.6°的 2 个衍射峰之间的间隔逐渐缩小。对于 x > 0.12 的样品，位于 30.5°和 34.3°的 2 个衍射峰也表现出逐渐靠近的趋势，如图 3 c 所示。此外，通过对比菱方晶型($R\bar{3}c$)的标准卡片(PDF 84-1577)可以发现，掺杂量 x > 0.12 的样品在 30.2°处出现了菱方晶型的特征衍射峰。这表明随着 Mg^{2+}掺杂量的增加，NMZSPx 的主晶型在逐渐从单斜晶型向菱方晶型转变。除了 NASICON 主相外，XRD 谱中还检测到了杂相，这些杂相的衍射峰的信号强度随着 x 的增大而增强。通过比对标准卡片，可以确认图 3a 中三角形标记的衍射峰为 ZrO_2 晶相。而位于 21.0°的被正方形标记的衍射峰是另外一种磷酸盐的杂相，在过去的研究中，这一衍射峰被归属于 $Na_4Mg(PO_4)_2$ 或者 Na_3PO_4 晶相[11, 36, 40]。由于 $Na_4Mg(PO_4)_2$ 与 Na_3PO_4 晶相在 21.0°处都存在强的衍射峰，仅从 XRD 结果无法准确判断这个杂相具体是哪一种晶相，过去的研究也没有提供充分的证据证明这个杂相的归属。然而，明确该杂相的归属对于澄清离子电导率提高的机理具有重要意义。



(a) Full XRD patterns (b) 2θ = 18.5°~20.5° (c) 2θ = 29.5°~35.5°

图 3 NMZSPx 样品的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of NMZSPx samples

为了确认这个杂相的归属，制备了 $Na_4Mg(PO_4)_2$ 晶体粉末，将该样品标记为 NMP。对样品 NMP 进行了 XRD 测试，并将其 XRD 谱与 $Na_{6.13}Mg_{1.44}(PO_4)_3$ 的标准卡片(PDF 54-0074)以及 $Na_4Mg(PO_4)_2$ 的标准卡片(PDF 28-1106)进行对比，同时与 x = 0.20 样品以及 2 种 Na_3PO_4 标准卡片(PDF 71-1918 为 Na_3PO_4-1，PDF 76-0202 为 Na_3PO_4-2)一并比较，结果如图 4 所示。尽管样品 NMP 的初始设计成分为 $Na_4Mg(PO_4)_2$，但是其 XRD 谱却与 $Na_{6.13}Mg_{1.44}(PO_4)_3$ 标准卡片的衍射峰高度吻合。这可能是由于样品在 NMP 烧结过程中，不同元素挥发程度不一致，导致样品 NMP 的实际成分偏离预期。此外，x = 0.20 样品在 21°处出现的杂相峰也与 Na_3PO_4 的标准卡片(PDF 71-1918)的主衍射峰吻合。为了进一步确认 NMZSPx 样品中所含杂峰的具体组成，使用 NMR 技术进行精确解析。

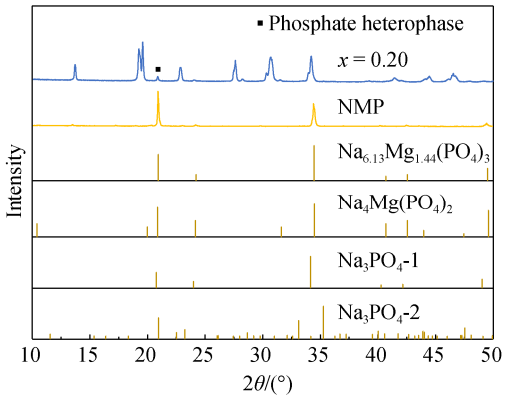
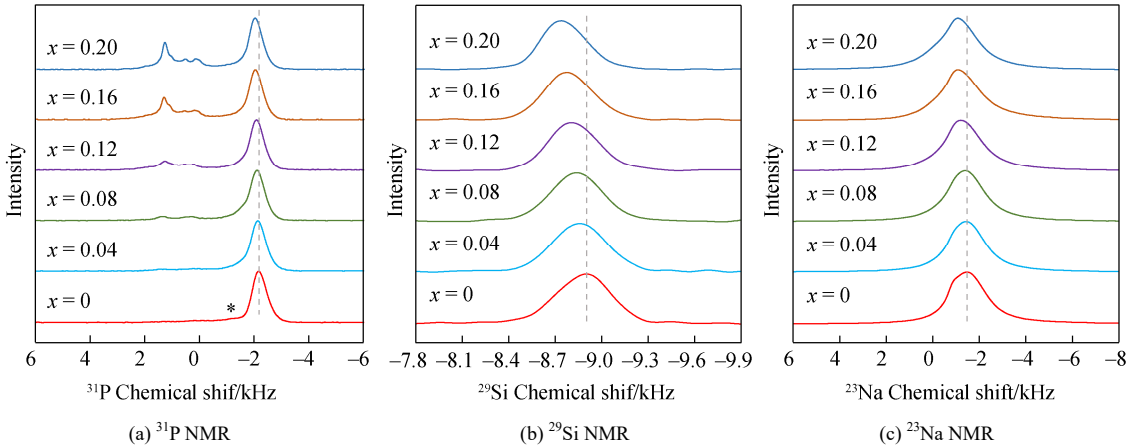


图 4　x = 0.20、NMP 样品以及 $Na_{6.13}Mg_{1.44}(PO_4)_3$、$Na_4Mg(PO_4)_2$ 和 Na_3PO_4 标准卡片的 XRD 谱

Fig. 4　XRD patterns of the x = 0.20 and NMP samples, and reference standards for $Na_{6.13}Mg_{1.44}(PO_4)_3$, $Na_4Mg(PO_4)_2$, and Na_3PO_4

对 NMZSPx 样品进行了 ^{31}P、^{29}Si 和 ^{23}Na MAS NMR 测试，结果如图 5 所示。对于 ^{31}P MAS NMR 谱，化学位移在–607.8～–3441.9 Hz 区间的信号峰代表 NASICON 主相，而化学位移在 3037.0～–607.8 Hz 区间的信号峰则对应磷酸盐杂相。随着 Mg^{2+}掺杂量的增加，磷酸盐杂相峰的信号逐渐增强。磷酸盐杂相的生成会导致 NASICON 主晶相中 P 含量的减少，而所有的 Si 并没有参与杂相的形成，主相中的 Si 含量保持不变，因此，磷酸盐杂相的生成导致主相中 Si/P 比例增加。从图 5 中可以发现，^{31}P MAS NMR 谱主相及 ^{29}Si MAS NMR 谱的信号峰逐渐向高频方向移动。这是由于随着 Mg^{2+}掺杂量的增多，NASICON 主晶相中的 Si/P 比例逐渐增大。根据电荷守恒，随着 Si 对 P 的取代增加，为了补充 Si^{4+}取代 P^{5+}导致电荷的不足，NASICON 主晶相就会吸收 Na^+来补偿。因此随着 Si/P 比例增加，主晶相中的 Na^+含量也随之增加，从而导致信号峰的化学位移向高频方向移动。基于磷酸盐杂质的生成量，计算了 NASICON 主相中的 Si/P 比例(见表 2)。对 NMZSPx 样品的 ^{31}P MAS NMR 谱主相信号峰与 ^{29}Si MAS NMR 谱信号峰的强度进行积分，可以得到它们的重心(见表 2)。结果表明，随着 Si/P 比例的增加，信号峰的重心往高频方向移动。如果 Mg^{2+}和 Na^+一起成功取代 Zr^{4+}，这会导致主晶相中$[PO_4]^{3-}$与$[SiO_4]^{4-}$基团周围正电荷的电场强度降低，从而使得 ^{31}P MAS NMR 谱与 ^{29}Si MAS NMR 谱信号峰逐渐向高频方向移动。^{23}Na MAS NMR 谱的信号峰也逐渐向高频方向移动，且伴随着峰尖逐渐变窄，这个窄峰与磷酸盐杂相的生成有关。此外，随着 x 值增加，由于更多的 Na^+被限制在晶界处的



(a) ^{31}P NMR　　(b) ^{29}Si NMR　　(c) ^{23}Na NMR

The unclear signal marked as * refers to impurities generated during the preparation process

图 5　NMZSPx 样品的 MAS NMR 图谱

Fig. 5　MAS NMR spectra of the NMZSPx samples

表 2 NMZSP*x* 样品 ^{31}P MAS NMR 谱主相重心、^{29}Si MAS NMR 谱重心、主相中 P 元素占比，以及主相中的 Si/P 比例

Table 2 Centroid of the main phase of the ^{31}P MAS NMR spectra, the centroid of the ^{29}Si MAS NMR spectra, the proportion of P element in the main phase, and the Si/P ratio in the main phase in the NMZSP*x* samples

NMZSP*x* samples	Centroid of the main phase of the ^{31}P MAS NMR spectra/Hz (± 20)	Centroid of the ^{29}Si MAS NMR spectra/Hz (± 20)	Proportion of P element in the main phase/% (± 0.5)	Si/P ratio in the main phase
x = 0	–2146.0	–8882.9	94.1	2.1
x = 0.04	–2125.1	–8853.1	87.9	2.3
x = 0.08	–2085.3	–8843.1	82.5	2.4
x = 0.12	–2065.2	–8823.2	73.2	2.7
x = 0.16	–2024.9	–8793.2	64.5	3.1
x = 0.20	–2004.7	–8763.3	60.8	3.3

磷酸盐杂相之中，Na^+的迁移受到更大阻力，导致 ^{23}Na MAS NMR 谱的信号峰的宽度也逐渐增大。

为了确定 $x > 0$ 样品在晶界处形成的磷酸盐杂相中是否含有 Mg 元素，将 x = 0.20 样品、样品 NMP 以及 Na_3PO_4 晶体(98%，质量分数，无锡市亚泰联合化工有限公司)的 ^{31}P MAS NMR 谱叠加，结果如图 6 所示。x = 0.20 样品 ^{31}P MAS NMR 谱左侧的信号峰与 NMP 样品的信号峰位置和宽度接近，而与 Na_3PO_4 晶体尖锐的 ^{31}P MAS NMR 谱信号显然不同。这表明 XRD 谱中待确认的杂峰成分并非 Na_3PO_4，而是含 Mg 的磷酸盐杂相，即 Mg 元素参与了晶界间杂相的形成。此外，NMZSP*x* 样品的 ^{31}P MAS NMR 谱的左侧杂峰的信号强度与 NMP 样品的几种信号峰的强度并非完全一致，尤其在 1316.33 Hz 处，x = 0.20 样品的信号更强。这表明 NMZSP*x* 样品中的杂相可能是多种钠镁磷酸盐晶体的混合物。因此，过去研究认为的 Mg^{2+}掺杂 NASICON 生成的杂质的归属并不正确[11, 36, 40]，Mg^{2+}在晶界处的分布和作用机制比之前研究认为的更为复杂。

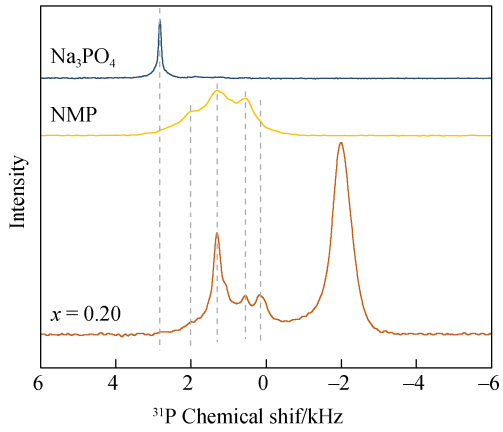


图 6 x = 0.20 样品、样品 NMP 及 Na_3PO_4 晶体的 ^{31}P MAS NMR 图谱

Fig. 6 ^{31}P MAS NMR spectra of x = 0.20 sample, NMP sample, and Na_3PO_4 crystal

由于无法确认杂质的归属，从而不能通过核磁共振来精确确定杂质中的 Mg 含量，也就无法确认 Mg^{2+}是否掺杂到主晶相中。因此采用 SEM 的元素分布测量，来定性探测 Mg 的分布情况。图 7 为 x = 0.20 样品在 10 000 倍放大下的形貌与元素分布图，这些照片清晰地揭示了各元素在 NASICON 主相和杂相中的分布情况。基于上述 XRD 及 NMR 结果，样品内部未检测到含 Si 杂相，所有的 Si 元素均存在于主相之中。因此，图 7e 中的 Si 信号强烈的区域可以被确认为 NASICON 主相，而 Si 信号缺失的区域则对应于晶界间的杂相。对比图 7b 与图 7e 可以发现，x = 0.20 样品中的 Na 元素在主相与杂相中均有分布，但是杂相中分布相对较多；图 7c 则显示 Mg 元素主要集中在杂相中，在 NASICON 主相之中的分布极少。这表明 Mg 主要参与了晶界杂相的形成，仅有少量掺杂到主晶相中。

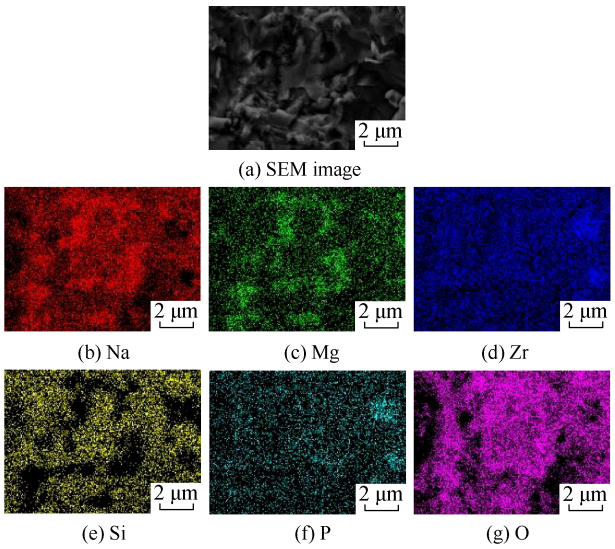


图 7 x = 0.20 样品的微观形貌与元素分布

Fig. 7 Micromorphology and elemental distribution maps of x = 0.20 sample

六配位的 Zr^{4+}与 Mg^{2+}的离子半径均为 0.72 Å，

因此过去一直默认为Mg^{2+}可以替代 NASICON 中的Zr^{4+}进入晶格。因此，研究者们设想通过 Mg^{2+}与 Na^{+}来取代主晶相中的 Zr^{4+}，以增加 NASICON 中的 Na^{+}含量，从而提升离子电导率。大量过往的研究已经证实，Mg^{2+}的掺杂确实能够增强 NASICON 的离子电导率[11, 20, 35–43]。然而，最新的实验结果表明，Mg^{2+}掺杂导致离子电导率提升的原因并非如先前设想的那样，即 Mg^{2+}直接进入 NASICON 主相中取代 Zr^{4+}位点以提高 Na^{+}含量。Mg^{2+}在晶界处的分布和对离子电导率的作用机制，并非如 Samiee 等[11]和 Song 等[36]所描述的那样简单，即掺杂 Mg^{2+}后晶界处仅形成 Na_3PO_4 和 ZrO_2 两种杂相。同时，这种机制也不同于 He 等[40]提出的观点，即大量 Mg^{2+}在晶界处形成单一的 $Na_4Mg(PO_4)_2$ 杂相。本工作证实了 Mg^{2+}在晶界处参与了多种钠镁磷酸盐杂相的形成，仅有少量掺杂到主相中。此外，通过 SSNMR 技术证实，Mg^{2+}掺杂导致 NASICON 主相中的 Si/P 比例升高，进而提升了主相中的 Na^{+}含量。然而，NMZSP*x* 固体电解质离子电导率提升的主要因素并非主相中 Na^{+}浓度的增加。NMZSP*x* 在 25 ℃下的离子电导率随 *x* 变化曲线图(见图 2b)显示，随着 Mg^{2+}掺杂量的持续增加，Na^{+}含量确实有所上升，但离子电导率却呈现出先增后减的趋势。这一现象表明 Na^{+}含量与离子电导率之间并非始终正相关，提示存在其他因素在影响离子电导率的变化。

杂相的生成可能会导致样品的致密度增加，从而降低晶界电阻，进而提升了样品的整体离子电导率。为了探究 NMZSP*x* 陶瓷样品的微观结构对离子传输特性的影响，使用 SEM 技术对样品截面进行了 5000 倍放大的成像，结果如图 8 所示。与多孔结构明显的未掺杂样品相比，掺杂少量 Mg^{2+}后，样品的孔隙率显著降低，晶界间的连接更为紧密。特别是 $x = 0.12$ 样品，它表现出最为紧凑的微观结构，晶粒之间具有良好的接触，没有观察到明显缺陷。然而，随着 Mg^{2+}掺杂量的进一步增加，晶界处开始出现明显的杂相，晶粒边界也变得更加清晰，孔隙也重新出现。结合 EIS 测试结果可知，适量 Mg^{2+}的引入能够有效改善陶瓷样品的致密性，降低晶界阻抗，从而促进载流子在晶粒之间的传输。当 Mg^{2+}含量过高时，晶界和孔隙逐渐明显，且过多的杂相反而阻碍了载流子在晶界之间的传输，导致样品的离子电导率不升反降。此外，当 *x* 值超过 0.12 时，样品的 Si/P 比例会超过 3。据文献记载，这种情况下 NASICON 主相会产生菱方晶型[9–10, 13]，而图 3 中的 XRD 结果也证实了这一点。由于菱方晶型的离子导电性能相较于单斜晶型要低，因此当 *x* 值大于 0.12 时，这种晶型的转变也是样品离子电导率下降的原因之一。

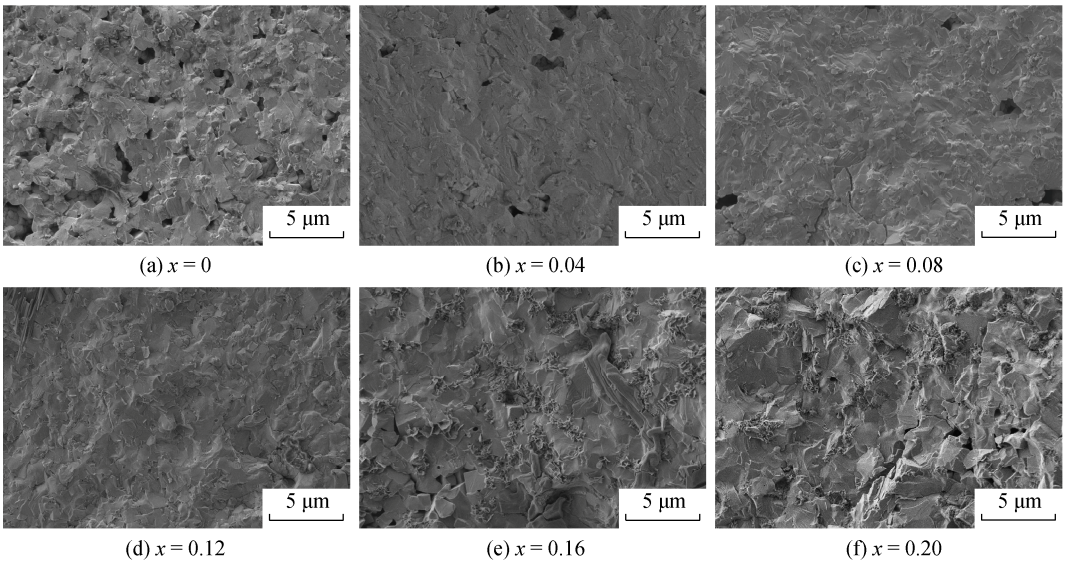


图 8　NMZSP*x* 样品的微观形貌

Fig. 8　Micromorphology of NMZSP*x* samples

3　结论

采用固相反应法制备了一系列不同 Mg^{2+}掺杂浓度的 $Na_{3+2x}Mg_xZr_{2-x}Si_2PO_{12}$ (NMZSP*x*, $0 \leqslant x \leqslant 0.20$) 陶瓷样品，并深入研究了 Mg^{2+}掺杂对材料微观结构及离子传导性能的影响机制。研究结果显示，随着

Mg^{2+}掺杂量的增加，样品的离子电导率呈现出先上升后下降的趋势，在 x = 0.12 时达到峰值。值得注意的是，Mg^{2+}掺杂提升离子电导率的主要原因并非是直接替代 NASICON 主相中的 Zr^{4+}来增加 Na^+含量。实际上，大部分 Mg^{2+}更倾向于在晶界处形成含 Mg 的磷酸盐杂相，而非进入晶格内部取代 Zr^{4+}。然而，这种磷酸盐杂相的形成间接促进了主相中 Si/P 比例的提升，从而增加了 NASICON 结构中的 Na^+含量。尽管如此，Na^+含量的增加并不是离子电导率提升的主要原因。离子电导率提升的关键在于适量 Mg^{2+}的掺杂显著降低了陶瓷样品的孔隙率，为 Na^+在晶粒间的传输提供了更为顺畅的通道。特别是当 x = 0.12 时，样品展现出最为致密的微观结构，其在 25 ℃的离子电导率高达 1.54×10^{-3} S·cm^{-1}，相较于未掺杂样品的离子电导率(4.92×10^{-4} S·cm^{-1})，实现了 3.13 倍的大幅提升。然而，过量的 Mg^{2+}掺杂会导致杂相增多和孔隙率回升，这些不利因素会阻碍 Na^+在晶界的有效传输，从而削弱样品的整体离子导电性能。

参考文献:

[1] LI C, LI R, LIU K N, et al. NaSICON: A promising solid electrolyte for solid-state sodium batteries[J]. Interdiscip Mater, 2022, 1(3): 396–416.

[2] WANG D X, BIE X F, FU Q, et al. Sodium vanadium titanium phosphate electrode for symmetric sodium-ion batteries with high power and long lifespan[J]. Nat Commun, 2017, 8: 15888.

[3] DENG Z Y, SAI GAUTAM G, KOLLI S K, et al. Phase behavior in rhombohedral NaSiCON electrolytes and electrodes[J]. Chem Mater, 2020, 32(18): 7908–7920.

[4] FENG M, ZHANG H Z, ZHANG Y C, et al. MoS_2 nanosheets anchored on melamine-sponges-derived nitrogen-doped carbon microtubes as anode for high-rate sodium-ion batteries[J]. ChemistrySelect, 2019, 4(20): 6148–6154.

[5] CHEN S Q, WU C, SHEN L F, et al. Challenges and perspectives for NASICON-type electrode materials for advanced sodium-ion batteries[J]. Adv Mater, 2017, 29(48): 1700431.

[6] PAN H L, HU Y S, CHEN L Q. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage[J]. Energy Environ Sci, 2013, 6(8): 2338–2360.

[7] WANG Y M, SONG S F, XU C H, et al. Development of solid-state electrolytes for sodium-ion battery–a short review[J]. Nano Mater Sci, 2019, 1(2): 91–100.

[8] ZHAO C, LIU L, QI X, et al. Solid-state sodium batteries[J]. Adv. Energy Mater., 2018, 8(17): 1703012.

[9] GOODENOUGH J B, HONG H Y, KAFALAS J A. Fast Na^+-ion transport in skeleton structures[J]. Mater Res Bull, 1976, 11(2): 203–220.

[10] HONG H Y. Crystal structures and crystal chemistry in the system $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$[J]. Mater Res Bull, 1976, 11(2): 173–182.

[11] SAMIEE M, RADHAKRISHNAN B, RICE Z, et al. Divalent-doped $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ natrium superionic conductor: Improving the ionic conductivity *via* simultaneously optimizing the phase and chemistry of the primary and secondary phases[J]. J Power Sources, 2017, 347: 229–237.

[12] ANANTHARAMULU N, PRASAD G, VITHAL M. Preparation, characterization and conductivity studies of $Li_{3-2x}Al_{2-x}Sb_x(PO_4)_3$[J]. Bull Mater Sci, 2008, 31(2): 133–138.

[13] BOILOT J P, SALANIÉ J P, DESPLANCHES G, et al. Phase transformation in $Na_{1+x}Si_xZr_2P_{3-x}O_{12}$ compounds[J]. Mater Res Bull, 1979, 14(11): 1469–1477.

[14] PÉREZ-ESTÉBANEZ M, ISASI-MARÍN J, TÖBBENS D M, et al. A systematic study of Nasicon-type $Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (M: Cr, Al, Fe) by neutron diffraction and impedance spectroscopy[J]. Solid State Ion, 2014, 266: 1–8.

[15] FANG Z W, SMITH J, CLELLAND K, et al. Ionic conduction and interfacial stability in $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ solid electrolytes: Past, present, and future perspectives[J]. Appl Phys Rev, 2025, 12: 011329.

[16] MIYAJIMA Y, MIYOSHI T, TAMAKI J, et al. Solubility range and ionic conductivity of large trivalent ion doped $Na_{1+x}M_xZr_{2-x}P_3O_{12}$ (M: In, Yb, Er, Y, Dy, Tb, Gd) solid electrolytes[J]. Solid State Ion, 1999, 124(3–4): 201–211.

[17] IGNASZAK A, PASIERB P, GAJERSKI R, et al. Synthesis and properties of nasicon-type materials[J]. Thermochim Acta, 2005, 426(1–2): 7–14.

[18] QUON D H H, WHEAT T A, NESBITT W. Synthesis, characterization and fabrication of $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$[J]. Mater Res Bull, 1980, 15(11): 1533–1539.

[19] BOILOT J P, COLLIN G, COLOMBAN P. Crystal structure of the true nasicon: $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$[J]. Mater Res Bull, 1987, 22(5): 669–676.

[20] TAKAHASHI T, KUWABARA K, SHIBATA M. Solid-state ionics - conductivities of Na^+ ion conductors based on NASICON[J]. Solid State Ion, 1980, 1(3–4): 163–175.

[21] ANANTHARAMULU N, KOTESWARA RAO K, RAMBABU G, et al. A wide-ranging review on Nasicon type materials[J]. J Mater Sci, 2011, 46(9): 2821–2837.

[22] SAITO Y, ADO K, ASAI T, et al. Ionic conductivity of NASICON-type conductors $Na_{1.5}M_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (M: Al^{3+}, Ga^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}, Fe^{3+}, In^{3+}, Yb^{3+}, Y^{3+})[J]. Solid State Ion, 1992, 58(3–4): 327–331.

[23] GUAN S J, LU J Y, LI Y, et al. Influence of calcium-doped on the conductivity of NASICON-type $Na_3Zr_2Si_2PO_4$ solid electrolyte[J]. Ceram Int, 2025, 51(1): 1172–1182.

[24] ZHANG Y Y, GAO T Y, YU J M, et al. Mn dopant $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ with enhanced ionic conductivity for quasi-solid-state sodium–metal battery[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2025, 17(7): 10722–10731.

[25] SUSMAN S, DELBECQ C J, BRUN T O, et al. Fast ion transport in the NASICON analog $Na_3Sc_2(PO_4)_3$: Structure and conductivity[J]. Solid State Ion, 1983, 9–10: 839–844.

[26] SANTHOSHKUMAR B, KHANNA D L R, CHOUDHARY M B, et al. Improved ionic conductivity of $Na_{3+x}Sc_xZr_{2-x}Si_2PO_{12}$ (x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) NASICON *via* optimized sintering conditions: Investigation of crystal structure, local atomic structure, and microstructure[J]. Chem Phys Lett, 2021, 776: 138706.

[27] DENG Y, EAMES C, NGUYEN L H B, et al. Crystal structures, local atomic environments, and ion diffusion mechanisms of scandium-substituted sodium superionic conductor (NASICON) solid electrolytes[J]. Chem Mater, 2018, 30(8): 2618–2630.

[28] KIM J H, OH T S, LEE M S, et al. Effects of Al_2O_3 addition on the sinterability and ionic conductivity of nasicon[J]. J Mater Sci, 1993,

28(6): 1573–1577.

[29] JOLLEY A G, COHN G, HITZ G T, et al. Improving the ionic conductivity of NASICON through aliovalent cation substitution of $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$[J]. Ionics, 2015, 21(11): 3031–3038.

[30] ZHANG Z Z, ZHANG Q H, SHI J N, et al. A self-forming composite electrolyte for solid-state sodium battery with ultralong cycle life[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(4): 1601196.

[31] SUN F, XIANG Y X, SUN Q, et al. Insight into ion diffusion dynamics/mechanisms and electronic structure of highly conductive sodium-rich $Na_{3+x}La_xZr_{2-x}Si_2PO_{12}$ ($0 \leqslant x \leqslant 0.5$) solid-state electrolytes[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(11): 13132–13138.

[32] RUAN Y L, SONG S D, LIU J J, et al. Improved structural stability and ionic conductivity of $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ solid electrolyte by rare earth metal substitutions[J]. Ceram Int, 2017, 43(10): 7810–7815.

[33] CHEN C Y, REN J J, JIAO Q, et al. The impact of La doping on the ionic conductivity of $Na_{3+x}La_xZr_{2-x}Si_2PO_{12}$ solid-state electrolytes[J]. J Phys Chem C, 2025, 129(7): 3414–3423.

[34] AKBAR M, KIM M, MOEEZ I, et al. Dendrite-free Sb-doped NASICON-type $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ solid-electrolyte for stable solid-state sodium batteries[J]. Chem Eng J, 2025, 504: 158860.

[35] ZHANG Z Z, ZHANG Q Q, REN C, et al. A ceramic/polymer composite solid electrolyte for sodium batteries[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(41): 15823–15828.

[36] SONG S F, DUONG H M, KORSUNSKY A M, et al. A Na^+ superionic conductor for room-temperature sodium batteries[J]. Sci Rep, 2016, 6: 32330.

[37] LENG H Y, HUANG J J, NIE J Y, et al. Cold sintering and ionic conductivities of $Na_{3.256}Mg_{0.128}Zr_{1.872}Si_2PO_{12}$ solid electrolytes[J]. J Power Sources, 2018, 391: 170–179.

[38] LENG H Y, NIE J Y, LUO J. Combining cold sintering and Bi_2O_3-activated liquid-phase sintering to fabricate high-conductivity Mg-doped NASICON at reduced temperatures[J]. J Materiomics, 2019, 5(2): 237–246.

[39] ZHANG Z Z, ZOU Z Y, KAUP K, et al. Correlated migration invokes higher Na^+-ion conductivity in NaSICON-type solid electrolytes[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(42): 1902373.

[40] HE S N, XU Y L, MA X N, et al. Mg^{2+}/F− synergy to enhance the ionic conductivity of $Na_3Zr_2Si_2PO1_2$ solid electrolyte for solid-state sodium batteries[J]. ChemElectroChem, 2020, 7(9): 2087–2094.

[41] ZHANG Z Z, XU K Q, RONG X H, et al. $Na_{3.4}Zr_{1.8}Mg_{0.2}Si_2PO_{12}$ filled poly(ethylene oxide)/$Na(CF_3SO_2)_2N$ as flexible composite polymer electrolyte for solid-state sodium batteries[J]. J Power Sources, 2017, 372: 270–275.

[42] YANG J, WAN H L, ZHANG Z H, et al. NASICON-structured $Na_{3.1}Zr_{1.95}Mg_{0.05}Si_2PO_{12}$ solid electrolyte for solid-state sodium batteries[J]. Rare Met, 2018, 37(6): 480–487.

[43] KROK F, KONY D, DYGAS J R, et al. On some properties of NASICON doped with MgO and CoO[J]. Solid State Ion, 1989, 36(3–4): 251–254.

Mechanism of Mg^{2+} Doping to Enhance the Ionic Conductivity of NASICON-Type Solid-State Electrolytes

CHEN Chunying[1,2], *REN Jinjun*[1,2]

(1. Advanced Laser and Optoelectronic Functional Materials Department, Special Glasses and Fibers Research Center, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Extended Abstract

Introduction Sodium-ion batteries (SIBs) have garnered significant attention as a promising alternative to lithium-ion batteries (LIBs) due to the abundance and cost-effectiveness of sodium resources. However, the development of high-performance solid-state electrolytes remains a major challenge in the advancement of SIBs. NASICON-type solid electrolytes, specifically $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ (NZSP), are known for their excellent ionic conductivity and structural stability, making them ideal candidates for use in SIBs. To further enhance their ionic conductivity, one common strategy is to dope low-valence cations into the structure, potentially replacing Zr^{4+} ions and increasing the concentration of Na^+ ions. Despite the widespread use of Mg^{2+} doping in NASICON materials to enhance ionic conductivity, the underlying mechanism remains underexplored. Therefore, the aim of this study is to investigate the effect of Mg^{2+} doping on the microstructure and ionic conductivity of $Na_{3+2x}Mg_xZr_{2-x}Si_2PO_{12}$ (NMZSP*x*) solid-state electrolyte ceramics and elucidate the underlying mechanism of ionic conductivity enhancement.

Methods In this study, a series of Mg^{2+} doping $Na_{3+2x}Mg_xZr_{2-x}Si_2PO_{12}$ (NMZSP*x*, $0 \leqslant x \leqslant 0.20$) ceramics were synthesized *via* a traditional sintering method. The samples were characterized using several techniques, providing insights into the electrical properties and conductivity mechanisms. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were performed to evaluate the ionic conductivities of the samples across a range of temperatures. X-ray diffraction (XRD) analysis was employed to investigate the phase composition and crystalline structure of the samples. Solid-state nuclear magnetic resonance (SSNMR) spectroscopy, including ^{31}P, ^{29}Si, and ^{23}Na Magic Angle Spinning (MAS) NMR, was used to analyze the local atomic environments and determine the distribution of different elements in the ceramics. Scanning electron microscopy (SEM) was used to examine the microstructure of the ceramics, with individual elemental maps to assess the distribution of Na, Mg, Zr, Si, P, and O elements.

Results and discussion The results of this study reveal that Mg doping significantly affects both the microstructure and the ionic

conductivity of $Na_{3+2x}Mg_xZr_{2-x}Si_2PO_{12}$ ceramics. As the Mg^{2+} doping concentration increases, the ionic conductivity initially increases, reaching a peak value at $x = 0.12$, with a conductivity of 1.54×10^{-3} S·cm^{-1} at 25 °C, which is 3.13 times higher than that of the undoped sample. However, further doping beyond $x = 0.12$ leads to a decrease in conductivity, indicating an optimal doping concentration for ionic conductivity enhancement. XRD analysis indicates that the samples with doping amount $x > 0.12$ exhibit a characteristic diffraction peak of rhombohedral crystal at 30.2°. This indicates that as the amount of Mg^{2+} doping increases, the NASICON main phase of NMZSP*x* samples gradually transitions from monoclinic phase to rhombohedral phase. Mg^{2+} ions do not replace Zr^{4+} ions in the NASICON main phase as previously assumed. Instead, a large portion of Mg^{2+} ions preferentially forms sodium magnesium phosphate heterogeneous phases at the grain boundaries. This observation is consistent with the results from SSNMR, where the chemical shifts of those signal peaks in the ^{31}P, ^{29}Si, and ^{23}Na MAS NMR spectra show significant changes in the local environments of these elements, reflecting the influence of Mg^{2+} doping on the phase composition and atomic distribution. The formation of these magnesium phosphate secondary phases indirectly increases the concentration of Na^+ by altering the Si/P ratio in the NASICON structure. However, the increase in Na^+ concentration is not the primary reason for the enhanced ionic conductivity. The key factor contributing to the increased ionic conductivity is the improvement in the microstructure of the NMZSP*x* ceramics. SEM images show that appropriate Mg^{2+} doping significantly reduces the porosity of the ceramic samples and enhances the connectivity at the grain boundaries, facilitating easier Na^+ transport. Specifically, $x = 0.12$ sample exhibits the densest microstructure, with good contact between grains and no noticeable defects, resulting in the highest ionic conductivity. However, excessive Mg^{2+} doping ($x > 0.12$) leads to the formation of more impurity phases and increased porosity, which hinders ion transport across the grain boundaries, resulting in a decrease in ionic conductivity. This suggests that while Mg^{2+} doping can improve the ceramics' microstructure and reduce grain boundary resistance up to a certain point, excessive doping leads to the formation of impurity phases that impede ionic conduction.

Conclusions This study demonstrates that Mg^{2+} doping in $Na_{3+2x}Mg_xZr_{2-x}Si_2PO_{12}$ ceramics enhances ionic conductivity by improving the microstructure, particularly by reducing porosity and enhancing grain boundary connectivity. The optimal doping concentration of Mg^{2+} ions is found to be $x = 0.12$, which exhibits the highest ionic conductivity. However, excessive Mg^{2+} doping leads to the formation of sodium magnesium phosphate heterogeneous phases and increased porosity, which hinders ion transport and reduces the overall conductivity. The results also suggest that Mg^{2+} ions primarily influence the NMZSP*x* ceramics' conductivity by modifying the microstructure and inducing the formation of impurity phases at the grain boundaries, rather than directly substituting for Zr^{4+} ions in the NASICON structure. These findings provide new insights into the role of Mg^{2+} doping in enhancing the ionic conductivity of NASICON-type solid-state electrolytes and highlight the importance of optimizing doping concentrations to balance the formation of impurity phases and the improvement of microstructural properties.

Keywords NASICON; solid-state electrolyte; ionic conductivity; magnesium ion doping; solid-state nuclear magnetic resonance