

NASICON 型钠离子导体固态电解质研究进展

苏佳雯, 刘立敏, 周晓亮, 徐 瑶, 郭炜琳, 郭心如

(西南石油大学化学化工学院, 成都 610500)

摘 要:地球上有限的锂资源以及传统液态电解质的安全性问题使得开发全固态钠离子电池势在必行。钠离子固态电解质作为全固态钠电池的核心部件, 对提高电池的安全性和电化学性能具有极其重要的作用。NASICON 型固态电解质 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 因其独特的 3D 开放微观结构、化学/热稳定性好等优点而受到广泛关注, 近几年在材料开发和性能优化方面取得长足进步。为了更好地了解该类材料的研发进展和最新动态, 本文综述了近年来 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 在晶体结构、离子传输机制、粉末制备方法以及电解质片烧结方法等关键特性方面的研究进展, 深入分析了 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 目前面临的挑战: 离子电导率较低和电极-电解质界面接触差 2 大问题, 重点介绍了其针对性改性方法的研究进展。本文最后对 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 材料的优化策略和未来可能的发展趋势进行了总结与展望, 对未来 NASICON 固态电解质及固态钠电池的研究将起到一定借鉴和推动作用。

关键词: 固态钠电池; 电解质; 钠超离子导体; 离子电导率; 界面改性

中图分类号: TM911 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2023)06-1611-15

网络出版时间: 2023-05-15



Research Progress of NASICON-Type Sodium-Ion Conductor Solid-State Electrolyte

SU Jiawen, LIU Limin, ZHOU Xiaoliang, XU Yao, GUO Weilin, GUO Xinru

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: The limited lithium resources and the great risk of conventional liquid-state electrolyte can affect the development of all-solid-state sodium-ion batteries. As a core component of all-solid-state sodium battery, sodium-ion solid-state electrolyte can play an important role in improving the safety and electrochemical performance of the battery. NASICON-type solid-state electrolyte $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) is widely concerned due to its unique 3D open structure and good chemical/thermal stability. This review represented recent research work on the crystal structure, ion transport mechanism, powder preparation methods and sintering methods of $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$. Two major issues of $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ were discussed, i.e., a low ionic conductivity and a poor contact issue at the electrode-electrolyte interface, and the relevant modification methods were summarized. In addition, the optimization scheme of $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ and the possible development trend in the future were prospected. This review could play a guiding role in the future research of NASICON solid-state electrolyte and solid-state sodium battery.

Keywords: solid-state sodium battery; electrolyte; sodium super ionic conductor; ionic conductivity; interface modification

近年来, 化石燃料引发的环境问题及能源安全问题激发了人们对利用可再生能源发电的极大热

情。太阳能和风能是最丰富易得的能源形式, 但其固有的间歇性带来能源供给的不稳定性削弱了其

收稿日期: 2022-12-02。 修订日期: 2023-01-13。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22075231, 21875056); “氢能技术”国家重点研发计划(2021YFB4001502); 四川省重点研发项目(省院省校科技合作)(2020YFSY0026, 2021YFSY0022)。

第一作者: 苏佳雯(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 刘立敏(1976—), 女, 博士, 副教授。

周晓亮(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-12-02. Revised date: 2023-01-13.

First author: SU Jiawen (1998—), female, Master candidate.

E-mail: 370710440@qq.com

Correspondent author: LIU Limin (1976—), female, Ph.D., Associate Professor.

ZHOU Xiaoliang (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: liulimin_ly@126.com

xlzhou_swpu@sina.com

能源优势的特点, 因此为了消除可再生能源生产的间歇性, 低成本以及大规模的电储能变得十分必要^[1]。在不同的电力存储系统中, 锂离子电池已经成为电化学储能系统的主导技术^[2]。此外, 锂离子电池在便携式电子产品和电动汽车中也发挥着重要作用^[3]。然而, 锂资源的匮乏使其成本不断上涨, 成为不断增长的储能需求新挑战。相反, 钠的原材料几乎是无限的, 且易于提取, 比锂便宜, 对环境友好。在电池中, 固态电解质相较于传统液态电解质尤其是有机电解液, 可避免电解液泄露、汽化和低温相变, 具有优良的不燃性和高热稳定性等特点, 可以从根本上解决电池的安全问题^[4]。此外, 固态电解质不仅可以直接与碱金属负极一起工作, 以提高电池的能量密度, 还可以不采用防止正负极之间接触的隔膜来简化电池设计。综上, 固态钠电池有望成为下一代储能电池, 在大规模储能领域具有极大的发展空间。

固态电解质作为全固态电池的核心部分, 在全固态电池的实际应用中发挥着重要作用。实用的高性能固态电解质应在室温下工作, 具有优良的热稳定性和化学稳定性、高离子电导率($>1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$)、与电极良好的界面相容性以及宽的电压窗口等特点^[5]。已开发的钠离子固态电解质可以分为无机类、有机聚合物类以及由二者复合的电解质。无机固态电解质主要包括 β -氧化铝、NASICON(钠超离子导体)、硫化物、复合氢化物以及反钙钛矿型电解质等材料, 这些电解质都有其自身的优势和挑战^[6], 如有机聚合物固态电解质柔韧性好、质量轻、与电极之间的界面电阻小, 但其离子电导率低; 无机固态电解质离子电导率较高、机械性能优良、稳定性较好, 缺点是其与电极间的界面接触差。在这些电解质材料中, NASICON 型固态电解质因其较高的室温离子电导率、好的热/化学稳定性、较低的热膨胀系数、机械强度高和电化学窗口宽而被广泛研究。

本文概述了 NASICON 型无机固体氧化物电解质 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 的微观结构、导电机理, 阐述了传统的粉末合成和电解质片烧结方法, 介绍了近年来一些新兴的先进制备技术。此外, 本文还重点介绍了钠离子电导率提升策略, 以及用于改善电极与电解质界面性能的方法, 并在文章最后对 NASICON 材料的发展进行了总结与展望。

1 NASICON 材料的晶体结构及离子传输机理

NASICON 固态电解质已被证明在室温时离子

电导率 $>1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ^[7], 其高导电性来源于结构中存在的独特的 3D 开放离子扩散路径, 该结构可以显著加速 Na^+ 的传输, 此外, 强共价框架赋予 NASICON 良好的热和化学稳定性。因此, 对晶体结构和传输路径的深入了解, 有利于开发性能更佳的 NASICON 固态电解质材料。

1.1 晶体结构

NASICON 型固态电解质 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ (NZSP) ($0 \leq x \leq 3$) 在 1976 年由 Goodenough 和 Hong 等^[8-9]提出。NZSP 结构由 PO_4/SiO_4 四面体与 ZrO_6 八面体通过共享氧原子顶点连接并交替排列构成, 每个 PO_4/SiO_4 四面体与 4 个 ZrO_6 八面体相连接, 每个 ZrO_6 八面体与 6 个 PO_4/SiO_4 四面体相连接^[10]。NZSP 具有如图 1a 所示的 2 种相结构, 即菱形相(R 3c)和单斜相(C 2/c)。在室温时 NZSP 大多数组分为菱形相, 除了在 $1.8 \leq x \leq 2.2$ 范围内, 晶体结构发生了向单斜相的扭曲转变。同一组分的 NZSP 会在特定的温度下发生可逆相变(单斜相 $\leftrightarrow$ 菱形相)^[11]。Jolley 等^[12]通过从室温至 300°C 获取的晶格参数确定, 高温菱形相通过晶胞的剪切形变为低温单斜相。如图 1b, 利用差示扫描量热仪(DSC)可以对某一组分进行相转变研究, 吸热峰归因于两相间的转变, 通常将吸热峰最高点对应的温度定义为从单斜相转变到菱形相的相变温度(T_p), $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 的 T_p 一般在 160°C 左右^[11-13]。具体的相转变过程可以通过高温原位 XRD 进行表征^[12, 14], 如图 1c 所示, 在 $30 \sim 300^\circ\text{C}$ 温度范围内, 随着温度的升高, $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 电解质材料的主峰逐渐开始合并, 强度增加, 此时晶体结构逐渐由单斜相转变为菱形相。对于以上 2 种晶体结构谁更有利于钠离子的传输这一问题, 一般有以下 2 种观点: 一种观点认为与菱形相相比, 单斜相具有相对较宽的 Na^+ 传导路径, 使得离子电导率更高, 如 Jung 等^[15]通过掺杂离子半径远大于 Zr^{4+} 的 La^{3+} , 扩大了 Na^+ 传输通道, 最终 La-NZSP 获得 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 的较高室温离子电导率, 通过对其进行 Rietveld 分析发现室温时单斜相含量高达 81.1%, 显然这一结果验证了上述猜想; 另一观点是一些研究者认为, 由于菱形相结构的对称性更优而具有更高的钠离子迁移率, 并且发现菱形相的活化能低于单斜相(0.23 vs. 0.33 eV^[16])。然而, 菱形相是高温稳定相, 若能在较低温度下稳定菱形相则可以提高离子电导率, 目前可通过在 Zr 位掺杂其它元素(如 Y^[12]、Ge^[14])来降低 T_p 以实现上述目的。然而, 现有的掺杂结果只能使 T_p 稍许降低, 远不能实现菱形

相的常温稳定, 因此还需继续探索并对相变能量学进行深入研究。实际上, 上述 2 种观点都只是从某

一方面进行的对比, 目前对于这一问题还未形成统一的、有说服力的共识。

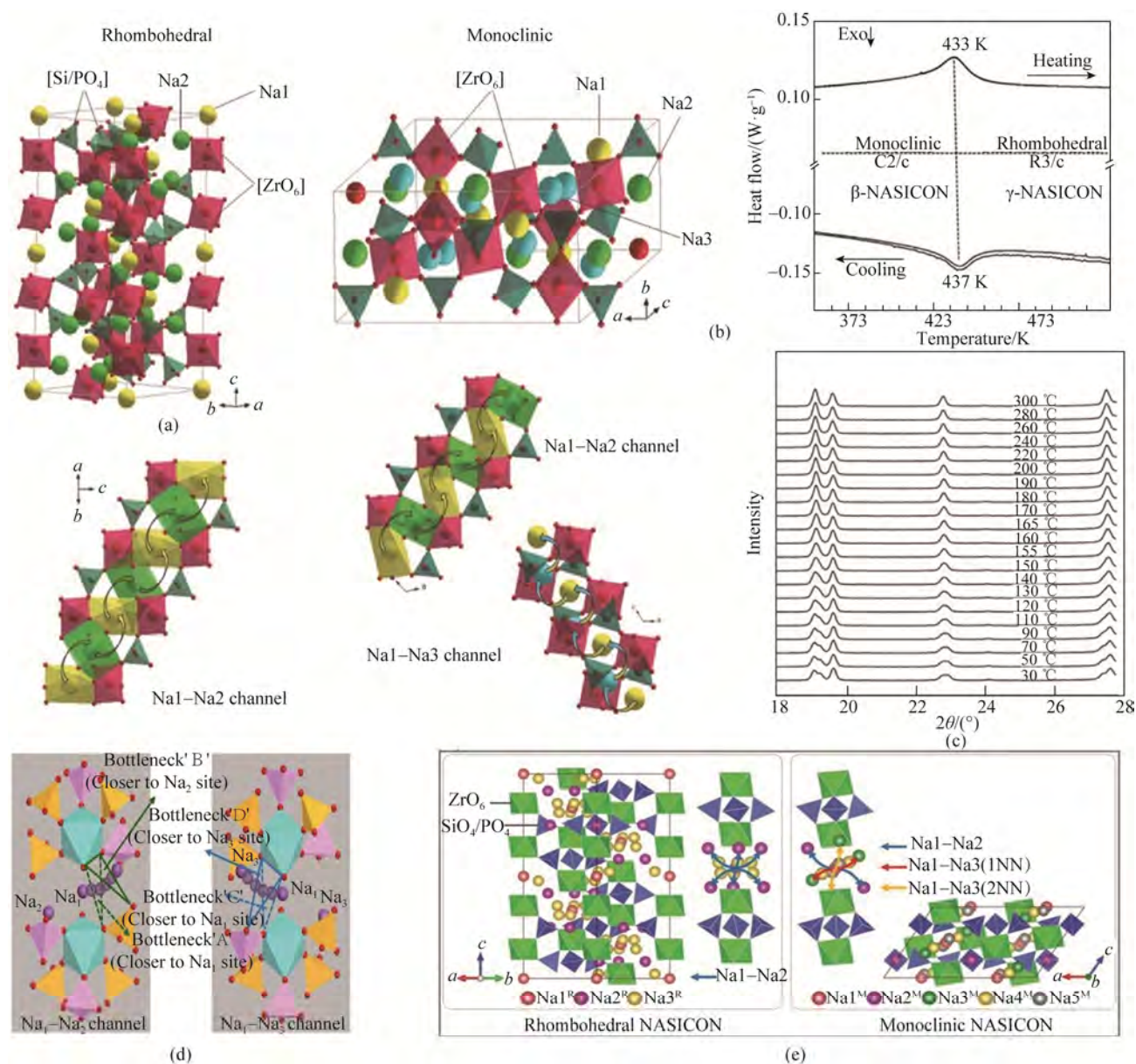


图 1 (a) NASICON 的菱形相和单斜相 2 种晶体结构及其离子传输路径^[17]; (b) NZSP 的 DSC 测试^[11]; (c) NZSP 的高温 XRD 测试^[12]; (d) 单斜 NASICON 结构中钠离子传输路径的 4 种不同类型瓶颈(A-D)^[19]; (e) NASICON 的另一种离子传输路径^[22]

Fig. 1 (a) Crystal structures of rhombohedral phase and monoclinic phase for NASICON and their ion transport paths^[17]. (b) DSC tests for NZSP^[11]. (c) High-temperature XRD tests for NZSP^[12]. (d) Four different types of bottlenecks (A-D) in Na conducting pathways in the monoclinic NASICON structure^[19]. (e) An another ion transport path for NASICON^[22]

1.2 离子传输机理

NZSP 自提出以来对其结构的大量研究结果对框架结构的看法是一致的。然而, 目前研究关于结构模型中包含的钠位点数量、位置和占用率仍存相当大的争议。大多数研究者认为菱形相结构中存在 1 个 Na1 和 3 个 Na2 位点, 以及 Na1-Na2 一种离子

传输路径, 而单斜相结构中存在 1 个 Na1、1 个 Na2 以及 2 个 Na3 位点, 形成了 Na1-Na2 和 Na1-Na3 2 种离子传输路径^[8, 17-18], 如图 1a 所示。在钠离子传输过程中, Na^+ 必须通过由 PO_4/SiO_4 四面体与 ZrO_6 八面体中的 3 个氧原子组成的三角形瓶颈区域。该三角形的底边沿 ZrO_6 八面体的 1 条边缘, 顶

点位于 PO_4/SiO_4 四面体的 1 个顶点, Na1 位点与 $\text{Na2}/\text{Na3}$ 位点分别位于瓶颈的 2 侧。NZSP 电解质中 Na^+ 扩散活化能(E_a)会受这些瓶颈区域大小的较强影响, 同时瓶颈区域还可以直接决定 NZSP 的离子传输动力学^[8, 19]。如在上述所提到的单斜相结构 2 种传输路径中, 将会有 4 个不同的瓶颈区域 A~瓶颈区域 D, 见图 1d。区域 A 和区域 B 在 Na1 – Na2 、区域 C 和 D 在 Na1 – Na3 传输通道处, 区域瓶颈 A 和瓶颈区域 C 三角形的中心位于 Na1 位点附近, 瓶颈区域 B 和瓶颈区域 D 三角形的中心分别位于 Na2 和 Na3 位点附近。瓶颈区域 A~瓶颈区域 D 的面积分别为 6.272、5.065、5.999、5.649 $\text{\AA}^2$ 。由于 E_a 主要由最小的瓶颈决定, 因此 Na1 – Na2 传输路径的瓶颈 B 可能是 Na^+ 传导的限制因素。目前研究者通过加入过量 Na ^[19]、在 Zr 位引入适当的离子取代^[20]等手段使某一传输路径中最小的瓶颈面积增大, 从而减小 E_a 以加快 Na^+ 的传输。关于 NZSP 结构中 Na^+ 的占据位点存在的争议, 近年来一些研究报告了与上述不同的位点^[21], 如 Zou 等^[22]提出在菱形结构中, 有 3 种不同的 Na 位点 Na1^R 、 Na2^R 、 Na3^R , 传输通道如图 1e 所示; 单斜相结构中有 5 种不同的 Na 位点, Na1^R 对应 Na1^M 、 Na2^R 分裂为 Na2^M 和 Na3^M 、 Na3^R 分裂为 Na4^M 和 Na5^M 。如图 1f 所示, Na^+ 传输通道增至 3 条, 这有利于 Na^+ 的快速传导, 此时单斜结构拥有 6 个不同的瓶颈区域。而明确这一争议对于更好地了解 NZSP 中的离子传导是有利的。实际上, 不同占据位点或传导路径的研究都是为了获得提高离子电导率的有效方法。目前的研究结果表明, 根据离子传输机理提高电导率基本可以从以下 2 个方面着手: 一是适当增加 Na^+ 浓度(即增加 Na 位点占用率); 二是扩大离子迁移通道的瓶颈大小(降低 Na^+ 传输活化能 E_a)。

2 NASICON 材料粉末的合成及电解质片的烧结

2.1 粉末合成方法

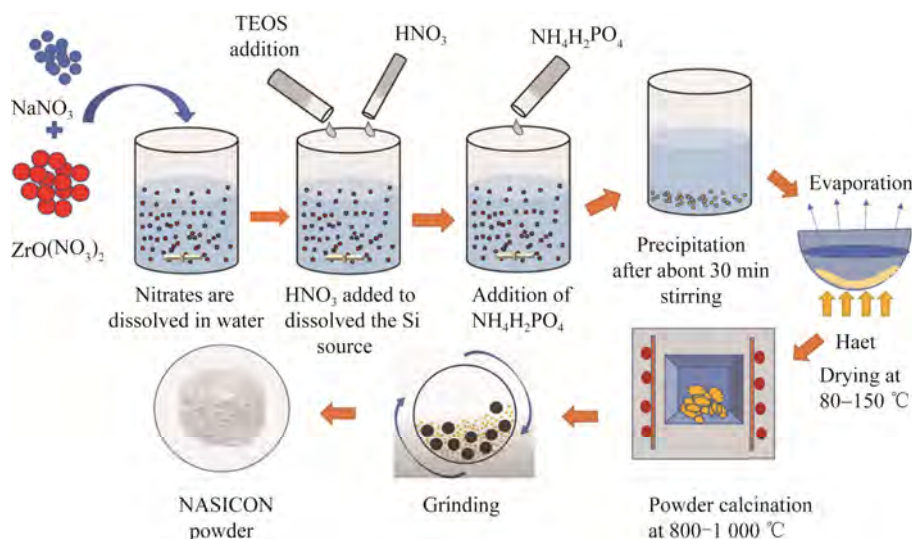
不同的粉末制备方法对陶瓷材料的晶粒生长、相纯度以及热导率等会产生重要影响。NASICON 固态电解质材料提出至今被研究了近半个世纪, 已开发了多种合成方法, 包括传统的固相反应法和溶胶–凝胶法(Sol–gel)。但杂相的存在、元素的挥发及晶粒大小等问题限制了通过传统方法获得纯相 NZSP, 因此 Naqash 等^[23]开发了一种基于溶液辅助

固相反应的新方法, 该合成工艺综合了以上 2 种传统方法的优势并弱化了它们的缺点, 因此逐渐受到欢迎。此外, 一些其它的合成方法如共沉淀法^[24]、燃烧法^[25]、水热法^[26]、机械化学合成法^[27]以及近几年新开发的喷雾干燥法^[28]、液体喂料–火焰喷雾热解法(LF–FSP)^[29]、预煅烧前驱体法^[30]以及聚合物辅助溶液合成法^[31]等也相继被开发出来以获得高导电的纯相 NZSP。

2.1.1 固相反应法 固相反应法(SSR)一般包括以下几步, 首先将原料混合湿球磨并在 900 $^{\circ}\text{C}$ 左右煅烧, 接下来再次球磨, 最后将得到的粉末压制后以大于 1200 $^{\circ}\text{C}$ 的高温烧结得到致密的电解质片^[19, 32–33]。SSR 由于其简单的合成工艺以及廉价的原材料等优势被广泛应用。然而, 其缺点是 NZSP 材料在长时间(大于 10 h)的高温烧结下, 会引起 Na 和 P 元素的挥发, 从而在晶界生成不利于离子传输的绝缘相^[13, 33]。一般是通过在投料时加入过量的 Na ^[19]和/或 P ^[34]来缓解该问题。另外, 原材料的直接球磨混合会导致混合不均匀, 最终得到的固体颗粒粒径一般较大。

2.1.2 溶胶–凝胶法 Sol–gel 是使原料经过溶液到溶胶再到凝胶, 最终在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 至 1250 $^{\circ}\text{C}$ 之间的相对低温下烧结的合成工艺^[35–36]。与 SSR 相比, Sol–gel 具有更高的合成灵活性、更低的烧结温度。这有利于减少 Na 和 P 元素的挥发以及亚稳相的损失, 因此也是一种广泛使用的方法。尽管利用 Sol–gel 得到的材料更加致密和均匀, 但是该方法需要昂贵的前驱体和复杂的化学过程, 以及敏感的 pH 值等原因限制其大规模生产^[24]。

2.1.3 溶液辅助固相反应法 溶液辅助固相反应法(SA–SSR)是将原料混合水解后煅烧并球磨得到微米级 NZSP 颗粒的过程^[7, 23, 37], 具体工艺流程如图 2 所示。相比于 SSR, SA–SSR 降低了烧结温度并极大缩短了烧结时间, 产生更少的 ZrO_2 杂质相, 同时, 产物具有良好的化学均匀性。相比于 Sol–gel, 该方法采用了便宜的水溶性盐和酸溶性盐, 并且在合成过程中没有敏感的参数控制, 因此该方法具有大规模生产的潜力^[23, 38]。SA–SSR 虽然在近几年才被开发, 但是用该方法合成的 NZSP 基本都能获得较高的离子电导率, 尤其是最近 Liu 等^[7]在利用 SA–SSR 制备的 Nb–NZSP 电导率值达 $5.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 是迄今为止 NASICON 固态电解质的最高离子电导率。

图 2 溶液辅助固相反应法的工艺流程图^[39]Fig. 2 Flow diagram of solution-assisted solid-state reaction^[39]

2.2 电解质片的烧结方法

烧结是从生胚制造致密陶瓷产品的关键步骤。不同的烧结方法极大程度地影响着 NZSP 的相纯度、晶粒生长情况以及致密度等。想要获得以上物化性质优良的 NZSP, 开发最早、应用最广泛的常规固相烧结法需要在长时间高温条件下才能达到, 然而, 由于高温下的长时间烧结会造成 Na 和 P 元素的挥发以及不必要的副反应发生。除了引入助烧结剂来改善烧结工艺, 研究者们还开发了热压烧结、火花等离子烧结、冷烧结、微波烧结以及闪烧等一系列快速烧结技术, 可有效缩短烧结时间并降低能耗, 加速了 NZSP 的实际应用。本小节简要概述目前的先进烧结技术, 并将近几年各烧结方法在 NZSP 方面的研究结果总结在表 1 中以进行对比。

2.2.1 火花等离子烧结 火花等离子烧结 (SPS) 又称场辅助烧结技术 (FAST), 是通过脉冲电流直接作用于模具, 使模具在施加压力的同时充当电流载体对样品快速升温, 如图 3b 所示。与常规固相烧结相比, 虽然 SPS 技术需要复杂的设备, 但其升温速度快、保温时间短 (一般材料烧结致密化只需 3~10 min)、烧结温度较低, 能有效增强 NZSP 的致密化^[40], 此外, 该技术设备操作简单、烧结参数可精确控制, 目前已经发展成为了一种较成熟的快速烧结技术。

2.2.2 冷烧结 冷烧结 (CSP) 技术是结合少量挥发性液体 (一般为水) 在高压和低温 (100~500 MPa 和 25~300 °C) 进行溶解、沉淀和成核的短时间 (15~60 min) 烧结过程^[41], 如图 3c 所示。由于冷烧结后的陶瓷晶粒生长不完整, 多数情况下 CSP 完成后仍

需退火处理才能达到最终的性能要求, 但 Silva 等^[42]发现将挥发性液体由水替换为强酸或强碱将有利于 NZSP 在高温高压下的溶解, 使得致密度从 65% 提高到 85%。鉴于以上显著的改善效果, Grady 等^[43]选择熔融 NaOH 作为 CSP 过程的瞬态溶剂, 并将烧结时间延长至 3 h, 最终成功地实现在 375 °C 烧结且无退火处理情况下使 NZSP 致密度和电导率都得到了大幅提升, 具体数据见表 1。

2.2.3 微波烧结 如图 3d 所示微波烧结技术是指微波直接与材料的粒子相互作用, 从而整体均匀加热以实现材料致密化烧结。该技术的快速均匀加热属性可以显著抑制过度的晶粒生长, 获得的样品相对密度高达 95% 以上。微波烧结技术具有烧结温度适中、周期短以及晶粒生长均匀等优点, 在取代陶瓷材料常规固相烧结方法上有着巨大的潜力^[44-45]。

2.2.4 闪烧 闪烧 (FS) 技术是指在数秒的阈值电场作用下使陶瓷致密化的烧结技术, 高速和闪光现象是 FS 的 2 个重要特征^[46]。由于 SPS 和微波烧结技术对装置和陶瓷类型及形状有特殊要求, 在实现大规模应用时遇到了严峻挑战, 相比之下, FS 是一种新颖且烧结时间更短、设备更简单且成本更低的快速烧结技术。然而, 目前 FS 在 NZSP 的应用属于起步阶段, 很多作用机制尚不清楚。Dai 等^[47]最近提出了 4 种描述离子迁移行为和与环境相互作用的可能情景, 发现通过改变电极环境可以控制离子行为和 Joules 热分布, 研究结果为以后控制 NZSP 闪烧过程中的离子相互作用行为提供了指导, 为优化闪烧条件提供了理论依据。

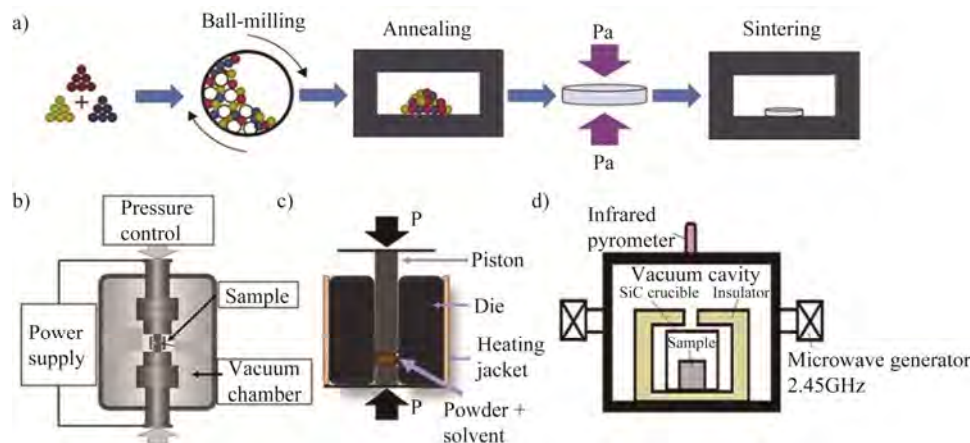


图3 NASICON 固态电解质的一些烧结方法示意图^[48]: (a) 常规固相烧结, (b) 火花等离子烧结, (c) 冷烧结, (d) 微波烧结
Fig. 3 Schematic diagram of some sintering methods of NASICON solid-state electrolyte^[48] (a) Conventional solid-state sintering, (b) Spark plasma sintering, (c) Cold sintering process, (d) Microwave sintering

表1 不同烧结方法在 NZSP 的最新研究结果对比

Table 1 Comparison of the latest research results of different sintering methods in NZSP

Method	Parameters	Relative density	$\sigma/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$ (RT)	Reference
Conventional solid-phase sintering	1 250 °C/16 h	98.2%	2.4×10^{-3}	[49]
Conventional solid-phase sintering	1 200 °C/12 h	95.7%	1.3×10^{-3}	[50]
SPS	1 045 °C/30 min, 40 MPa	97.3%	1.0×10^{-3}	[51]
SPS	700 °C/5 min, 300 MPa	95.0%	About 6.0×10^{-4}	[42]
CSP	250 °C/10 min, 300 MPa	82.4%		[42]
CSP + Heat Treatment	As above + 800 °C/1 h	95.2%	1.0×10^{-5}	[42]
CSP	375 °C/3 h, 350 MPa	93.0%	2.2×10^{-4}	[43]
Microwave sintering	850 °C/30 min	96.0%	2.5×10^{-4}	[52]
Microwave sintering	1 125 °C/2 h	84.3%	6.0×10^{-4}	[53]
FS	700 °C/30 s	91.0%	2.4×10^{-4}	[54]

RT: Room temperature; SPS: Spark plasma sintering; CSP: Cold sintering process; FS: Flash sintering.

低温致密化和控制微观结构是实现 NZSP 低成本制造的重要手段。与常规固相烧结相比, 以上这些先进烧结技术明显地降低了烧结温度、缩短了工艺周期。然而, 新的快速烧结方法由于烧结性不足引发的晶粒过小或高孔隙率等问题导致电导率普遍比常规固相烧结低 1 个数量级左右, 因此, 掺杂与助烧结剂的添加是常用的改性手段。可以预料, 适当提高烧结温度或延长保温时间以及增加退火步骤将会是简便而有效的改善方法。目前, 对许多快速烧结技术已经研究出一些特定机制, 但具体的基础理论仍未明晰。因此, 完全明确这些理论知识有望进一步提高 NZSP 的离子电导率和致密度并达到更佳的烧结条件。此外, 最近报告的改善固相烧结法^[55]、超快高温烧结法^[56]和在材料学其它领域引发关注的振荡压力烧结法^[57]也都是值得深究和尝试的新颖烧结方法。

3 NASICON 电解质材料面临的主要挑战

目前, NZSP 的低电导率以及与电极之间的物理接触差是推向实际应用所面临的 2 项主要挑战。

3.1 离子电导率的提升

NZSP 的室温离子电导率范围大多在 9.2×10^{-5} 到 1.2×10^{-3} S/cm 之间^[58], 跟传统电解液(10^{-2} S/cm)相比还有很大的提升空间。 Na^+ 在固态电解质的传输过程中要经过晶粒的传输瓶颈通道并越过晶界的阻隔, 图 4a 的复阻抗谱图为晶粒和晶界对总电阻(R)的贡献, 高频和低频下的 2 个半圆分别归因于晶粒阻抗(R_b)和晶界阻抗(R_{gb})。因此, 想提高 NZSP 的离子电导率, 可以通过提高晶粒电导率和晶界电导率 2 种途径来实现。

3.1.1 晶粒电导率 1.2 节中根据 Na^+ 在晶体内的传输机制, 总结了提高晶粒电导率可以从 Na^+ 浓度和瓶颈尺寸 2 方面改性。

1) 提高钠离子浓度。最直接的方法是使原料中的 Na 过量^[19, 59]。此外, 调节 NZSP 中 Si 和 P 的比例也同样是一种简便策略。由于 Si^{4+} 比 P^{5+} 化合价低, 增大 Si/P 的同时必须使 Na^+ 浓度增加才能满足价态平衡。Ma^[60] 等通过调整 Si/P 制得的 $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{12}$ 获得了 $5.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 高室温离子电导率。近期, 一些研究者通过理论计算发现, Si/P 的增大除了会使 Na^+ 浓度增加引起 Coulomb 排斥力的提高外, 还会由于在 Na^+ 迁移过程中 Si^{4+} - Na^+ 的静电斥力比 P^{5+} - Na^+ 的斥力小进一步导致静电斥力降低, 最终增强了 Na^+ 的迁移^[61-62]。目前研究最多的方法是采用低价阳离子取代 Zr^{4+} 位, 这会引起晶体结构中价态不平衡, 此时 Na^+ 的浓度将会增加以满足电荷平衡, 从而提高晶粒电导率。如 Lu 等^[35] 通过低价态的 Ca^{2+} 掺杂调节了电荷载流子含量并促进钠离子在 Na3 位点的迁移, 制得的 $\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 离子电导率达到 $1.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。Sun 等^[63] 通过掺杂 Sc^{3+} 将离子电导率提高了近 3 倍, 25 °C 时 Sc-NZSP 的阻抗谱和活化能分别如图 4b 和图 4c 所示, 利用固态核磁共振表征发现, 当 Sc^{3+} 掺杂量 $\leq 0.3\%$ (摩尔分数) 时会导致 Na^+ 过多而占据迁移速度更快的 Na2 位

点。因此, Na^+ 的数量和分布是优化 NASICON 离子电导率的非常重要的参数。

2) 扩大瓶颈尺寸。常用的解决方法是利用适当金属离子在 Zr^{4+} 位的取代来提高瓶颈尺寸, 从而加强 Na^+ 的传输。Song 等^[20] 通过掺杂碱土金属离子 (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), 发现三角形瓶颈区域的面积随着碱土离子对 Zr 的取代而增加, 并随碱土离子半径增加而减小, 其中 Zr-Mg 系统具有最大的三角形面积 (约为 $6.522 \text{ \AA}^2$), 明显大于纯 Zr 体系 (约为 $5.223 \text{ \AA}^2$), 最终室温下的离子电导率提高到了 $3.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。Yang 等^[64] 发现 Zn^{2+} 取代 Zr^{4+} 扩大了 Na1-Na3-Na1 传输通道中的最小瓶颈尺寸, 并增加了系统中的 Na^+ 含量, 从而获得高达 $5.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 的离子电导率。此外, Si/P 比的增大不仅会提高 Na^+ 浓度还会一定程度上扩大 Na^+ 传输瓶颈。最近 Heo 等^[65] 通过 K^+ 取代 Na^+ 位, 使室温离子电导率比未掺杂时高 2 倍以上, 研究表明, 这是由于大离子半径的 K^+ 的取代导致晶胞体积增加, Na 扩散通道中的三角瓶颈区域变宽, Na-Na 距离缩短, 如图 4d~图 4f 所示。图 4g 为室温至 200 °C 的离子电导率和活化能, 这一报道为大离子半径的阳离子取代以扩大瓶颈尺寸, 从而提高电导率提供了范例。

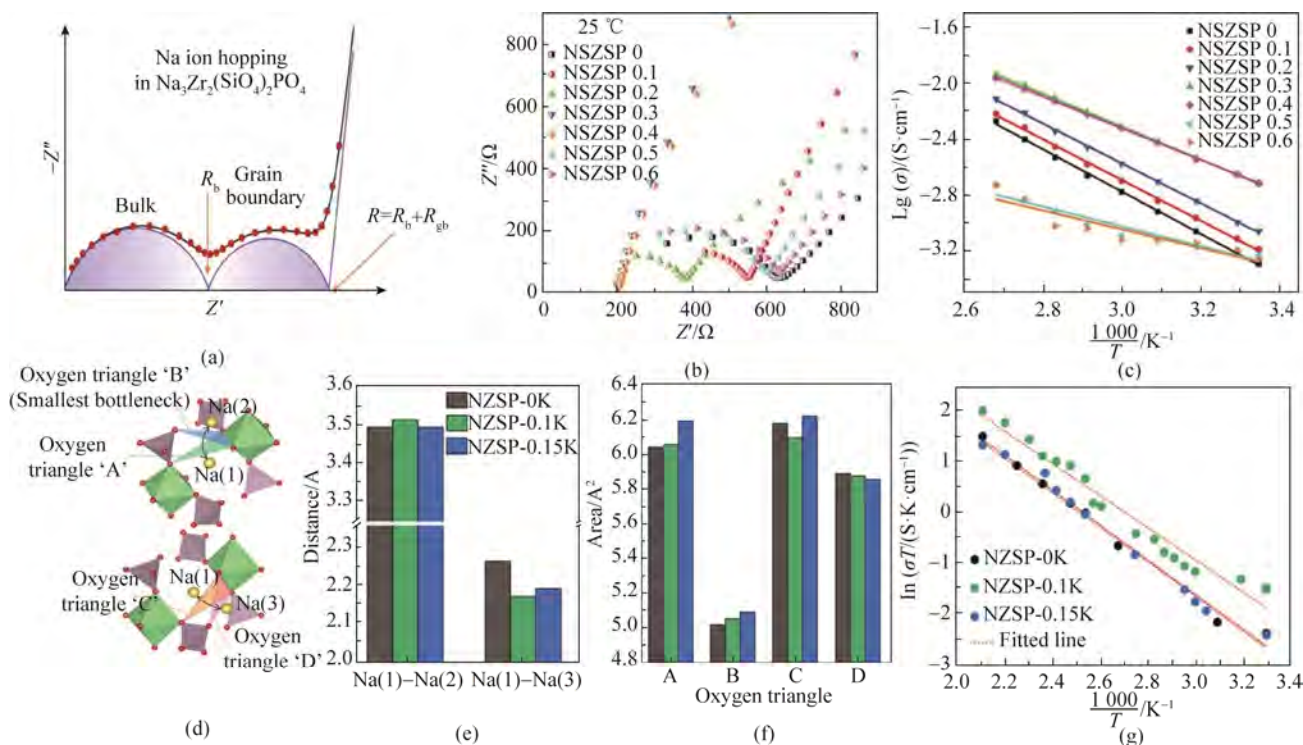


图 4 (a) NZSP 的阻抗谱^[66]; Sc^{3+} 掺杂的 NZSP_x ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) 在 (b) 25 °C 时的阻抗谱^[63] 和 (c) 25~100 °C 之间的 Arrhenius 图; (d) 4 种不同类型的瓶颈 (A~D)^[65]; (e) 根据 Rietveld 细化结果计算的 Na-Na 阳离子距离和 (f) 氧三角形面积; (g) 室温至 200 °C 的离子电导率和活化能

Fig. 4 (a) Schematic complex impedance plot for NZSP^[66]. (b) Impedance spectra at 25 °C^[63], and (c) Arrhenius plots between 25 and 100 °C for Sc^{3+} doped NZSP_x ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$). (d) Four different types of bottlenecks (A~D)^[65]. (e) Na-Na cation distance and (f) area of oxygen triangles calculated from the Rietveld refinement results. (g) Ionic conductivity and activation energy from room temperature to 200 °C

综上, 采用合适的离子取代 NZSP 可以促进可转移 Na^+ 的含量, 或扩大瓶颈尺寸, 从而有助于提高离子电导率。但如果结构中有限的钠空位被过多的载流子占据, 导致载流子的迁移受阻, 将会引起离子电导率的下降。另外, 取代离子半径过大或者过小也会引起离子电导率的下降, Jolley 等^[67]发现 Zr^{4+} 位的最佳掺杂离子半径约为 $0.73 \text{ \AA}$ 。但最近有报道显示利用双掺杂元素的协同作用能获得性能更佳的 NZSP。Thirupathi 等^[68]通过 $\text{Sc}^{3+}\text{--Ce}^{4+}$ 共掺得到的电导率提升了 4 倍以上, 这

是由于在 Sc^{3+} 提高了 Na^+ 浓度的同时, Ce^{4+} 增加了钠离子的传输瓶颈尺寸。Ran 等^[16]利用 $\text{Sc}^{3+}\text{--Ge}^{4+}$ 共掺也获得了相似的结果。

掺杂金属离子可分为低价态(+2、+3), 等价(+4)和高价态(+5), 之前的一些综述已经对不同元素取代 NZSP 的电化学性能进行了总结报道^[21, 48], 表 2 增加了近 3 年元素取代的一些最新研究成果对比。通过分析已报道的元素取代结果发现, 当掺杂同 1 种元素时, 同时改变 Si/P 会进一步提高离子电导率, 再次验证了调节 Si/P 有利于 Na^+ 传输的结论。

表 2 近 3 年不同元素取代 NZSP 的主要性能比较

Table 2 Comparison of major properties of NZSP substituted by different elements

Chemical formula	Substituting ion	Synthetic method	$\sigma/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$ (RT)	E_a/eV	Reference
$\text{Na}_{2.9}\text{K}_{0.1}\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	K^+	SSR	7.7×10^{-4}	0.27	[65]
$\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	Cu^{2+}	SSR	1.9×10^{-3}		[69]
$\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	Co^{2+}	SSR	3.3×10^{-4}	0.31	[70]
$\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	Fe^{2+}	SSR	3.9×10^{-4}	0.27	[70]
$\text{Na}_{3.6}\text{Zr}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	Ni^{2+}	SSR	1.1×10^{-4}	0.37	[70]
$\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{12}$	Mg^{2+}	SSR	3.6×10^{-3}	0.28	[33]
$\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{12}$	Zn^{2+}	SSR	5.3×10^{-3}	0.29	[64]
$\text{Na}_{3.3}\text{Zr}_{1.7}\text{La}_{0.3}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	La^{3+}	Sol-gel	1.3×10^{-3}		[36]
$\text{Na}_{3.1}\text{Zr}_{1.9}\text{La}_{0.1}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	La^{3+}	SSR	1.0×10^{-3}	0.33	[15]
$\text{Na}_{3.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	Pr^{3+}	SSR	1.3×10^{-3}	0.24	[71]
$\text{Na}_{3.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	Eu^{3+}	SSR	1.1×10^{-3}	0.25	[71]
$\text{Na}_{3.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Lu}_{0.3}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	Lu^{3+}	SSR	8.3×10^{-4}	0.27	[71]
$\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	Sc^{3+}	SSR	2.1×10^{-3}	0.27	[72]
$\text{Na}_{3.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Sc}_{0.3}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	Sc^{3+}	Sol-gel	1.9×10^{-3}		[63]
$\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	Sc^{3+}	SSR	1.8×10^{-3}	0.26	[73]
$\text{Na}_{3.1}\text{Zr}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	Ga^{3+}	SSR	1.1×10^{-3}	0.29	[32]
$\text{Na}_3\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{1.9}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	Ce^{4+}	LF-FSP	6.9×10^{-4}	0.32	[29]
$\text{Na}_3\text{Zr}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	Ti^{4+}	SSR	3.8×10^{-4}	0.36	[74]
$\text{Na}_{3.3}\text{Zr}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{12}$	Nb^{5+}	SA-SSR	5.5×10^{-3}	0.23	[7]
$\text{Na}_{3.33}\text{Zr}_{1.65}\text{Sc}_{0.33}\text{Ce}_{0.02}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	$\text{Sc}^{3+}, \text{Ce}^{4+}$	SSR	2.4×10^{-3}	0.32	[68]
$\text{Na}_{3.125}\text{Zr}_{1.75}\text{Sc}_{0.125}\text{Ge}_{0.125}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	$\text{Sc}^{3+}, \text{Ge}^{4+}$	SSR	4.6×10^{-3}	0.25	[16]

SSR—Solid-state reaction; SA-SSR—Solution-assisted solid-state reaction; LF-FSP—Liquid-feed flame spray pyrolysis.

3.1.2 晶界电导率 NZSP 晶界电导率的贡献导致总电导率可能比晶粒电导率低 1 到 2 个数量级^[75], 即晶界阻抗通常比晶粒大: 一方面, 由于孔隙的存在使 Na^+ 在晶界处的传输中断, 离子传输过程变得更加复杂, 导致需要更高的 E_a 来实现离子传导; 另一方面, 晶界处绝缘杂质相(如 ZrO_2)的形成进一步阻碍了 Na^+ 的传输。此外, 由于晶格参数 a 和 c 的热膨胀系数差异很大, 这种热膨胀各向异性会在材料烧结的冷却阶段引起较大的残余应力, 从而使电解质颗粒产生微裂纹。虽然微裂纹对样品密度的影响可忽略, 但会通过阻碍 Na^+ 的传输而显著降低样品的离子电导率^[37, 60]。因此, 提高 NZSP 的致密

度和相纯度以及减少微裂纹的产生可以有效地改善晶界处的离子传输从而提高晶界电导率。

NZSP 的高孔隙率和杂质相的生成, 通常是由于常规固相烧结在长时间的高温过程中引起了 Na 和 P 元素的挥发而导致的。对此, Rao 等^[59]以及 Park 等^[19]通过添加过量的钠和磷以补偿高温烧结过程中二者的挥发损失, 从而抑制了晶界处杂质相的形成, 使 NZSP 的相纯度得到提高。最近, Su 等^[34]发现提高烧结温度会使孔隙率降低, 继续加入 5% 过量 P 不仅会使 ZrO_2 杂相减少, 还会在晶界处形成 Na_3PO_4 玻璃状相, 导致晶界模糊, 界面电阻得以降低, 如图 5a 示意图所示。显然, 加入过量的挥发性

元素是简便而有效的改性方法。文献中已知的降低孔隙率和避免杂质相生成的另一种方法是通过添加低熔点的烧结助剂以在前体颗粒间隙中形成液相,当高温烧结时,液相产生有利于烧结的熔池^[13],使晶粒之间的接触更紧密,从而提高致密度;此外,助烧结剂的添加还会改善 NZSP 的烧结性能,通过降低电解质片的烧结温度和保温时间以减少元素的挥发最终获得纯度更高的相。图 5b 总结了近 3 年添加助烧结剂的一些最新研究成果。Liu 等^[38]通过添加熔点为 993 °C 的 NaF 烧结助剂,将烧结温度降低了 60 °C,致密度提高到了 97.4%,获得了 5.0×10^{-3} S/cm 的高离子电导率及低至 0.23 eV 的活化能。Wang 等^[76]利用具有助熔作用的 Sm_2O_3 和 Ho_2O_3 增加了电解质的相对致密度,大幅提高了 NZSP 的晶界电导率(σ_{gb})。XRD 结果显示,在 NZSP 晶界处生成了对应的稀土磷酸钠盐相,新相通过调节 NASICON 结构中的 Si/P 比而具有较高 Na^+ 占有率,使晶粒电导率(σ_{b})略有提高,如图 5c 所示。同时进行金属元素掺杂和添加助烧结剂可以将晶粒和晶界电导都得到提高。最近, Li 等^[77]通过在 Zr^{4+} 位掺 Hf^{4+} 以稳定高导电的菱形相,并加入 La_2O_3 助烧结剂在晶界处形成能促进 Na^+ 沿晶界传输 $\text{Na}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$, 制备的电解质最终表现出 98.8% 的高相对密度和 1.7×10^{-3} S/cm 的优异离子电导率。Jung 等^[15]通过掺杂稀土元素和在

晶界添加玻璃相 Na_3PO_4 以及 Miao 等^[78]制备的 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Na}_{3.1}\text{Zr}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 双效电解质都起到了与上述相似的协同作用。

微裂纹主要发生在具有大晶粒和热膨胀各向异性的晶界处。热膨胀系数(CTE)可以使用高温 XRD 技术精确测量。Ma 等^[37]认为微裂纹的形成很难完全避免,但更小的晶粒尺寸或许会削弱其破坏作用,其采用 SA-SSR 方法制备粉体得到了 $\leq 2 \mu\text{m}$ 的细小晶粒,最终通过 SEM 几乎没有看到微裂纹的存在。Pal 等^[79]报道了 $\text{Yb}^{3+}\text{-Sc}^{3+}$ 共掺的 NZSP 样品中存在无微裂纹的薄晶界,如图 5d 所示。而微观结构中的小尺寸晶粒(约为 $1.5 \mu\text{m}$)被认为是主要原因,晶粒细化后晶界增加,变形更均匀的分散到每个小晶粒中,有效减小了晶界处的应力集中,减缓了微裂纹的形成,降低了热膨胀各向异性的影响。CTE 决定了 NASICON 材料中的微裂纹量,掺杂在通过抑制晶粒过度生长以减少微裂纹方面显示出巨大潜力,然而鲜有报告系统地阐述掺杂剂对 CTE 的影响,因此掺杂剂对于 CTE 以及微裂纹量的影响还需更深入的研究。

对于晶界改性,在第 2 节中提到的各种改性粉末合成方法和快速烧结技术相对于传统制备方法,都会通过改善晶粒生长情况、相纯度和烧结性能等使 Na^+ 在晶界传输变得更容易,从而获得更佳的离子电导率。

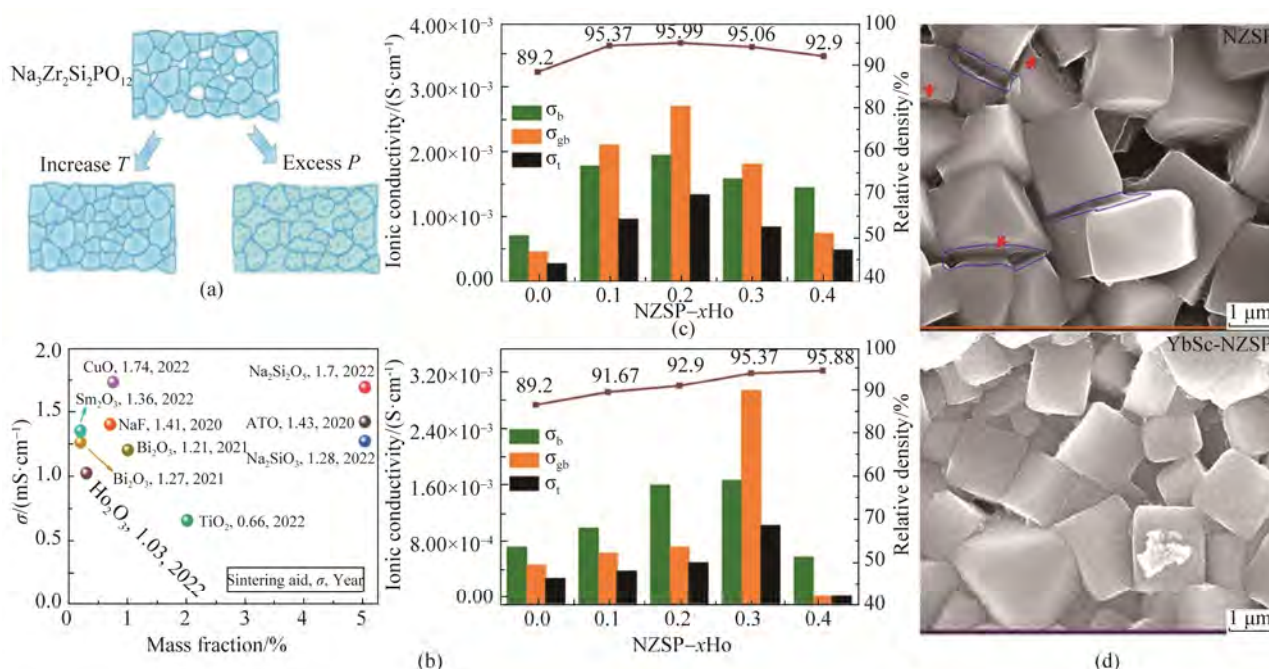


图 5 (a) 烧结温度和过量 P 的影响示意图^[34]; (b) 近 3 年添加助烧结剂的一些研究成果对比图^[18, 50, 76, 78, 80-84]; (c) NZSP-xSm 和 NZSP-xHo (x=0~0.4) 的离子电导率(σ_{g} 、 σ_{gb} 、 σ)和相对致密度曲线^[76]; (d) NZSP 和 YbSc-NZSP 的 SEM 照片^[79]

Fig. 5 (a) Illustration of effects of calcination temperature and excess P^[34]. (b) Comparison of some research results of adding sintering aid in recent three years^[18, 50, 76, 78, 80-84]. (c) Ionic conductivities (σ_{g} , σ_{gb} , and σ), and relative density curve for NZSP-xSm and NZSP-xHo (x=0~0.4)^[76]. (d) SEM images of NZSP and YbSc-NZSP pellets^[79].

3.2 电解质-电极界面改性

高性能全固态钠离子电池的另一瓶颈是固体电解质与电极之间的固-固接触会引发有效接触面积不足等问题,这将导致高的界面电阻和有限的电荷转移反应活性位点数量。另外,在电化学循环过程中,电极活性材料的体积变化进一步破坏了二者之间的刚性接触,而一旦电极-电解质界面分离,离子则无法继续传输,从而影响电池持续高效的运行^[48, 75]。因此,在 NZSP 和电极之间构建稳定灵活的界面是改善苛刻界面接触和适应电极材料体积变化的解决方案。全固态钠电池有正/负极-电解质 2 种类型的界面,每种界面都有自己的结构特征和缺点。对于界面改性主要包括以下 3 种方法:正极-电解质界面改性、负极-电解质界面改性,对正极-电解质界面和负极-电解质界面都适用的改性方法。下面是以上改性方法的最新进展:

对于正极-电解质界面的改善,典型的做法是将正极活性材料、导电添加剂与 NZSP 粉末进行机械混合后共烧结制备复合正极,这种方法可使界面间的有效接触面积明显增加,从而获得足够多的离子/电子传输路径。如 Lalère 等^[85]通过该法制备了由电极材料磷酸钒钠(NVP)和 NZSP 组成的复合电极有效降低了界面电阻,组装的全电池在室温以及高温(200 °C)均显示出了良好的放电容量和高温可逆性,但当循环倍率增大时,电池极化电阻显著增加。表征发现这是由于 Na^+ 在 NVP 中脱嵌时, NVP 的晶胞体积发生了显著变化(单位晶胞体积的变化为: Na^+ 嵌入时+4%, Na^+ 脱出时-8%),导致电极出现裂纹,如图 6a,从而中断界面处离子的传输并导致材料间的接触损伤。对此,不少研究者选择在复合正极的基础上引入界面润湿层,一般为有机电解液(LE)^[86]、离子液体(IL)^[87],在正极和 NZSP 之间形成致密而稳定的界面相层,如图 6b 所示。此时,离子会通过高导电性的润湿层传输,并且在电化学循环过程中正极活性材料的体积变化可以被“软”润湿层缓冲,最终循环性能得到明显的改善。通常把引入润湿层后的全电池称为半固态电池。Zhang 等^[86]将全固态电池和半固态电池进行了电化学性能对比,如图 6c~图 6f 所示。显然,半固态电池极化显著降低,循环性能更好。然而,由于离子液体具有非挥发性、不可燃性、优异的热/电化学稳定性和高离子电导率^[6],最终在 10 C 的高倍率

下循环 10 000 次后,容量仍保持在约 90 mAh/g 无衰减,平均 Coulomb 效率保持在约 100%,获得了最佳的电化学性能。而最近报道的以有机液体作电解质的液态电池,在 10 C 的倍率下循环 500 次后容量仅保持在 87 mAh/g^[88],再次证明了上述半固态电池的出色性能。对于共烧结的复合正极:首先,由于正极材料与 NZSP 的机械混合可能会导致某些颗粒团聚,出现分布不均匀现象,不利于界面电阻的降低,而球磨时间和转速可能是影响因素,需要探究出一个最佳工艺参数;其次,共烧结时,烧结温度过低会造成接触不良,过高的烧结温度两种材料会发生化学反应生成杂相,因此,电极与固体电解质的相容性至关重要,烧结制度也需要进一步优化。对于 NZSP,选择具有相同结构的聚阴离子型 NASICON 正极材料,可在有效避免不相容问题的同时表现出低界面电阻。

钠金属因其比容量高和氧化还原电位低而被认为是固态钠电池的最佳负极材料^[48]。在组装全固态钠电池时,虽然金属阳极可以可逆地剥离和沉积,但负极-电解质界面由于接触损失仍存在一些挑战,如界面阻抗增大,不均匀的电场和扩散条件加速枝晶的形成会造成短路风险,溶出(放电)过程中孔隙的聚结^[89]。另外,具有高活性的金属钠负极会与大多数 SSE 发生反应,从而引发一系列不可避免的副反应,在负极-电解质界面产生不良副产物。通过 SnO_2 ^[35]、 Sn ^[90]及 SnS_2 ^[91]等锡化物与 Na 在高温下反应形成 Na-Sn 合金亲钠层,有助于降低界面阻抗和 Na 的均匀剥离/沉积,从而有效抑制钠枝晶,同时还可以保证钠和电解质之间的紧密接触和快速电荷转移,是常见的提高 Na 润湿性的方法。将无定形 SiO_2 引入到 Na 金属中,生成能降低表面张力的复合负极材料也可以改善 Na 的润湿性^[92]。类似于 Na-Sn 合金亲钠层的保护作用,直接在 NZSP 表面涂覆 NaNO_3 保护涂层也被 Ma 等^[93]报道来增强对枝晶的耐受性,界面改性后的 Na|NZSP|Na 对称电池的临界电流密度(CCD)高达 14 mA/cm²,在 1 mA/cm² 的电流密度下能循环至少 1 000 h,即使电流密度增加到 3 mA/cm²,该电池仍可持续 180 h。此外,在界面设计多功能夹层能有效改善界面润湿并阻断电子传输,如 Cai 等^[94]构建的人工多孔非均相界面以及 Tian 等^[95]开发的电子阻挡层都可以有效地防止钠枝晶生长和副反应的发生。

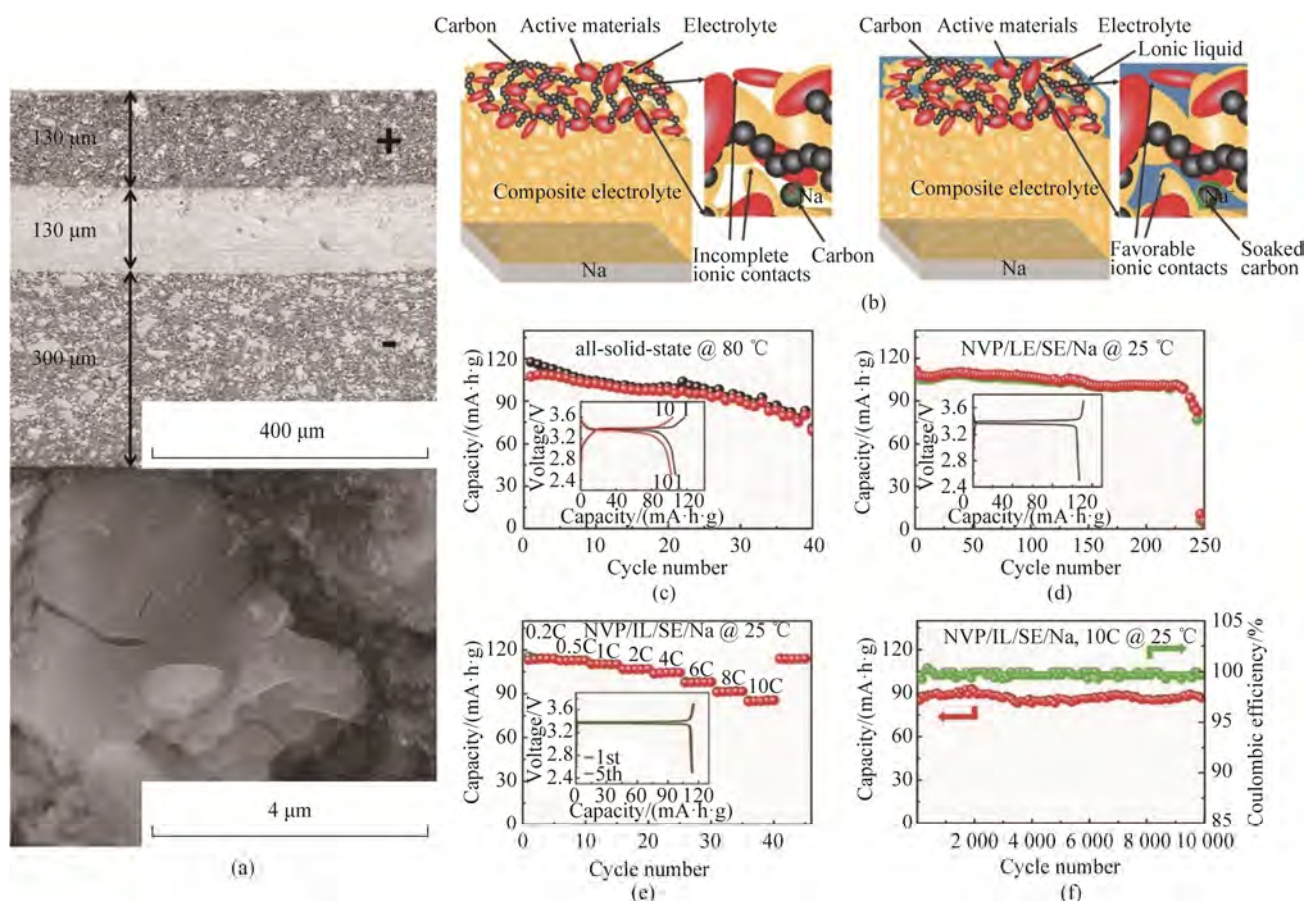


图 6 正极-电解质界面的改善方法 (a) 正极与电解质混合制备复合正极^[85]; (b) 添加离子液体的复合正极^[86]; (c) NVP/SE/Na 全固态电池在 80 °C 的循环性能图, 插图为在 0.1 C 倍率下的充/放电曲线; (d) NVP/LE/SE/Na 半固态电池在室温 0.2 C 倍率下的循环性能图, 插图为第 1 次循环的充放电曲线。 (e) NVP/IL/SE/Na 半固态电池在室温下不同倍率的倍率性能图, 插图是倍率为 0.2 C 时的循环充放电曲线。 (f) NVP/IL/SE/Na 半固态电池在室温下倍率为 10 C 时的循环性能及 Coulombic 效率

Fig. 6 Methods for improving the positive electrode-electrolyte interface (a) Composite positive electrode was prepared by mixing the positive electrode and electrolyte^[85]. (b) A composite positive electrode with ionic liquid^[86]. (c) The cycling performance of the NVP/SE/Na all-solid-state battery operated at 80 °C, the inset displays the charge/discharge curves at a current rate of 0.1 C. (d) The cycling performance of the NVP/LE/SE/Na semi-solid-state battery operated under a current of 0.2 C at room temperature, the inset shows the charge/discharge curve of the first cycle. (e) Rate performance of the NVP/IL/SE/Na semi-solid-state battery at room temperature with different current rates, the inset exhibits the charge/discharge curves at a current rate of 0.2 C. (f) Cycling performance and Coulombic efficiency of the NVP/IL/SE/Na semi-solid-state battery at room temperature with a current rate of 10 C

以下 4 种方法既可以改善正极界面,又可以改性负极界面,包括: 1) 在 NZSP 基体内掺入添加剂^[84],可以同时晶界和其表面形成对应相,会对密度、硬度、晶粒结构和体积介电常数等都产生积极的作用,进而降低界面电阻并抑制负极界面沿晶界、微裂纹和微孔生长枝晶。Gao 等^[83]通过掺入 TiO_2 ,使枝晶形成时的 CCD 从不到 0.1 mA/cm^2 增加到 1 mA/cm^2 ,提高了 1 个数量级,有效地改善了负极界面。此外, Dai 等^[96]添加 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 成功地缓解了正极体积变化并增加了正极-电解质的有效接触面积。2) 通过引入聚合物类/硫化物类固态电

解质与 NZSP 构建柔性复合固态电解质,能增加界面接触面积、缓解体积变化带来的影响以及抑制枝晶形成^[97-98]。Ran 等^[99]将抗氧化聚丙烯腈(PAN)和抗还原聚环氧乙烷(PEO)同时与 NZSP 复合,分别改善了正极和负极界面。该复合电解质在循环 460 次后容量仍为 94 mAh/g ,容量保持率达 81%,并将电化学稳定窗口加宽至 0-5 V,更重要的是这种独特结构提高了电池的安全性。3) 3D 多孔结构的构建能增加活性表面积,为循环过程中电极材料的体积变化预留出一定空间,如图 7 所示。一体化结构可以实现具有极低电阻的优质正/负极-电解质界面。4) 对

于沉积法,通常正极采用物理气相沉积将电极直接在电解质表面形成^[100],电极优异的附着力能改善界面接触。但由于活性电极材料的质量负载有限,这种方法可能不利于大规模应用;负极一侧则一般通

过分子层沉积^[101]或原子层沉积^[102]在金属钠表面形成涂层,形成的具有柔性和化学稳定性的表面涂层能有效阻止 Na 金属与 NZSP 进一步反应,并能有效抑制枝晶生长。

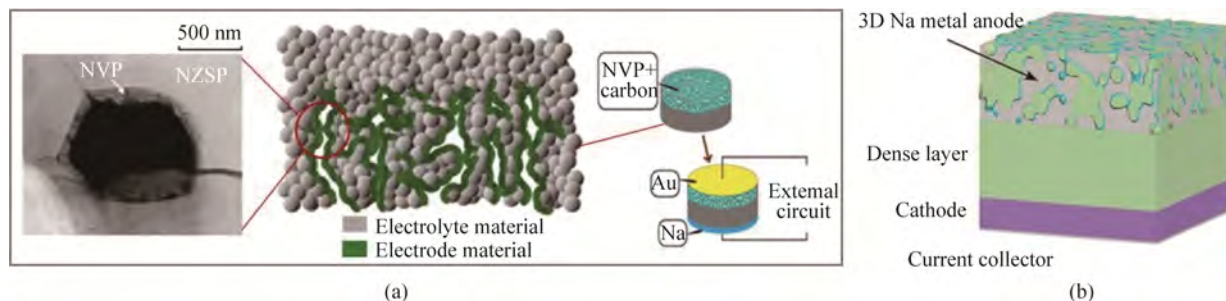


图7 构建3D多孔结构以改善 (a) 正极-电解质界面^[103]; (b) 负极-电解质界面^[35]

Fig. 7 3D porous configuration for improving (a) Positive-electrolyte interface^[103], (b) Negative-electrolyte interface^[35]

4 结语

NASICON 型固态电解质 NZSP 在四十多年前被首次提出,并在近几年取得了较大进展。然而,目前 NZSP 的实际应用依然面临许多问题和挑战,其中离子电导率较低、界面接触问题仍有待解决。为此,本文首先综述了材料的晶体结构、离子传输机制、粉末制备方法以及电解质片的烧结技术,旨在从基本特性上理解 NZSP 的离子传输性能以及制备工艺对离子电导率的影响。在此基础上,分别从晶粒和晶界两方面出发总结了离子电导率的提升办法。通过离子传输机制认识到,钠离子浓度和瓶颈尺寸直接影响着晶粒电导率,目前主要通过添加过量 Na 源、掺杂金属元素以及调整 Si/P 等方法来改进;材料的传统制备工艺缺陷引起的 NZSP 致密度、相纯度低及微裂纹的出现导致了晶界电导率低。对于此,各种新的粉末合成方法和快速烧结技术被开发用来改善此类问题。然而,很多复杂而成本高的技术并不利于大规模生产。因此,必须开发一种具有成本低且简单易操作的合成方法,以实现高性能固体电解质的批量生产。不过,最近备受关注的溶液辅助固相法和冷烧结有望解决这个问题,但需要更深入的探究以获得最优工艺参数及作用机制。

此外,最近报道的双掺杂法和同时掺杂与添加烧结助剂的双效改性法值得进一步深入研究。对于电极-电解质界面,由于固-固接触不足而造成的界面阻抗大、电荷转移位点有限和不均匀性等缺陷会影响全电池的倍率性能、循环寿命和枝晶生长,从而严重限制全固态钠电池的商业应用。目前,相关工作已经在降低界面阻抗、缓解电极体积变化和抑

制枝晶晶生长等方面进行了初步探索,在一定程度上改善了界面接触,降低了界面电阻,但是,对于电极体积的变化和枝晶生长等问题仍然需要深入探究。鉴于以上研究现状,未来的工作重点将主要集中在开发具有高导电性、良好钠润湿性和足够柔韧性等特点中间层方面,或通过构建复合电解质来解决以上问题。

参考文献:

- [1] KOOHI-FAYEGH S, ROSEN M A. A review of energy storage types, applications and recent developments[J]. J Energy Storage, 2020, 27: 101047.
- [2] GUTSCH M, LEKER J. Global warming potential of lithium-ion battery energy storage systems: A review[J]. J Energy Storage, 2022, 52: 105030.
- [3] 陈凯,程丽乾. 体型无机全固态锂离子电池研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(6): 785–792.
CHEN Kai, CHENG Liqian. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(6): 785–792.
- [4] 胡江奎,袁洪,赵辰孜,等. 柔性硫化物固态电解质研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(1): 110–120.
HU Jiangkui, YUAN Hong, ZHAO Chenzi, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(1): 110–120.
- [5] CHE H Y, CHEN S L, XIE Y Y, et al. Electrolyte design strategies and research progress for room-temperature sodium-ion batteries[J]. Energy Environ Sci, 2017, 10(5): 1075–1101.
- [6] LI Z, LIU P, ZHU K, et al. Solid-state electrolytes for sodium metal batteries[J]. Energy Fuels, 2021, 35(11): 9063–9079.
- [7] LIU Y J, LIU L M, PENG J S, et al. A niobium-substituted sodium superionic conductor with conductivity higher than 5.5 mS cm⁻¹ prepared by solution-assisted solid-state reaction method[J]. J Power Sources, 2022, 518: 230765.
- [8] GOODENOUGH J B, HONG H Y P, KAFALAS J A. Fast Na⁺-ion transport in skeleton structures[J]. Mater Res Bull, 1976, 11(2): 203–220.
- [9] HONG H Y-P. Crystal structures and crystal chemistry in the system Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂[J]. Mater Res Bull, 1976, 11(2): 173–182.

- [10] 华正伸, 冯晓晶, 王晓然, 等. 离子掺杂对 Nasicon 型化合物电化学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(6): 756–764.
HUA Zhengshen, FENG Xiaojing, WANG Xiaoran, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(6): 756–764.
- [11] 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.
- [12] JOLLEY A G, TAYLOR D D, SCHREIBER N J, et al. Structural investigation of monoclinic-rhombohedral phase transition in $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ and doped NASICON[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(9): 2902–2907.
- [13] SHAO Y J, ZHONG G M, LU Y X, et al. A novel NASICON-based glass-ceramic composite electrolyte with enhanced Na-ion conductivity[J]. Energy Storage Mater, 2019, 23: 514–521.
- [14] PARK H, KANG M, PARK Y C, et al. Improving ionic conductivity of Nasicon ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) at intermediate temperatures by modifying phase transition behavior[J]. J Power Sources, 2018, 399: 329–336.
- [15] JUNG S W, WANG J E, KIM D G, et al. Rare-earth element substitution of $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($x=2$) solid electrolyte: implications for all-solid-state Na ion batteries[J]. ACS Appl Nano Mater, 2022, 5(10): 13894–13902.
- [16] RAN L B, BAKTASH A, LI M, et al. Sc, Ge co-doping NASICON boosts solid-state sodium ion batteries' performance[J]. Energy Storage Mater, 2021, 40: 282–291.
- [17] ZHAO C L, LIU L L, QI X G, et al. Solid-state sodium batteries[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(17): 1703012.
- [18] WANG H, ZHAO G F, WANG S M, et al. Enhanced ionic conductivity of a $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ solid electrolyte with Na_2SiO_3 obtained by liquid phase sintering for solid-state Na^+ batteries[J]. Nanoscale, 2022, 14(3): 823–832.
- [19] 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 Appl Mater Interfaces, 2016, 8(41): 27814–27824.
- [20] 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.
- [21] LI C, LI R, LIU K, et al. NASICON: A promising solid electrolyte for solid-state sodium batteries[J]. Interdiscip Mater, 2022, 1(3): 396–416.
- [22] ZOU Z Y, MA N, WANG A P, et al. Identifying migration channels and bottlenecks in monoclinic NASICON-type solid electrolytes with hierarchical ion-transport algorithms[J]. Adv Funct Mater, 2021, 31(49): 2107747.
- [23] NAQASH S, MA Q L, TIETZ F, et al. $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ prepared by a solution-assisted solid state reaction[J]. Solid State Ionics, 2017, 302: 83–91.
- [24] NIAZMAND M, KHAKPOUR Z, MORTAZAVI A. Electrochemical properties of nanostructure NASICON synthesized by chemical routes: A comparison between coprecipitation and sol-gel[J]. J Alloys Compd, 2019, 798: 311–319.
- [25] DHAS N A, PATIL K C. Controlled combustion synthesis and properties of fine-particle NASICON materials[J]. J Mater Chem, 1994, 4(3): 491–497.
- [26] CLEARFIELD A, JERUS P, COTMAN R N. Hydrothermal and solid state synthesis of sodium zirconium silicophosphates[J]. Solid State Ionics, 1981, 5: 301–304.
- [27] FUENTES R F F, SOARES M, MARQUES F. Submicrometric NASICON ceramics with improved electrical conductivity obtained from mechanically activated precursors[J]. J Eur Ceram Soc, 2005, 25(4): 455–462.
- [28] LI W K, ZHAO N, BI Z J, et al. $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ceramic electrolytes for Na-ion battery: Preparation using spray-drying method and its property[J]. J Inorg Mater, 2022, 37(2): 189–196.
- [29] LIU S Y, ZHOU C, WANG Y, et al. Ce-substituted nanograin $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ prepared by LF-FSP as sodium-ion conductors[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(3): 3502–3509.
- [30] YANG G M, ZHAI Y F, YAO J Y, et al. A facile method for the synthesis of a sintering dense nano-grained $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ Na^+ -ion solid-state electrolyte[J]. Chem Commun, 2021, 57(33): 4023–4026.
- [31] DUBEY B P, VINODHKUMAR A, SAHOO A, et al. Microstructural tuning of solid electrolyte $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ by polymer-assisted solution synthesis method and its effect on ionic conductivity and dielectric properties[J]. ACS Appl Energy Mater, 2021, 4(6): 5475–5485.
- [32] HUANG C C, YANG G M, YU W H, et al. Gallium-substituted nasicon $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ solid electrolytes[J]. J Alloys Compd, 2021, 855: 157501.
- [33] SHEN L, YANG J, LIU G, et al. High ionic conductivity and dendrite-resistant NASICON solid electrolyte for all-solid-state sodium batteries[J]. Mater Today Energy, 2021, 20: 100691.
- [34] SU H, ZHANG S W, LIU Y M, et al. $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ solid-state electrolyte with glass-like morphology for enhanced dendrite suppression[J]. Rare Metals, 2022, 41(12): 4086–4093.
- [35] YAO L, JOSE A A, QIANG Y, et al. A high-performance monolithic solid-state sodium battery with Ca^{2+} doped $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ electrolyte[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(28): 1901205.
- [36] SUN F, XIANG Y, SUN Q, et al. Insight into ion diffusion dynamics/mechanisms and electronic structure of highly conductive sodium-rich $\text{Na}_{3+x}\text{La}_x\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) solid-state electrolytes[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(11): 13132–13138.
- [37] MA Q L, GUIN M, NAQASH S, et al. Scandium-substituted $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ prepared by a solution assisted solid-state reaction method as sodium-ion conductors[J]. Chem Mater, 2016, 28(13): 4821–4828.
- [38] LIU L M, LIANG D S, ZHOU X L, et al. Enhancing Na-ion conducting capacity of NASICON ceramic electrolyte $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{12}$ by NaF sintering aid[J]. J Mater Sci, 2022, 57: 11774–11782.
- [39] SINGH K, CHAKRABORTY A, THIRUPATHI R, et al. Recent advances in NASICON-type oxide electrolytes for solid-state sodium-ion rechargeable batteries[J]. Ionics, 2022, 28(12): 5289–5319.
- [40] SANDU V, ALDICA G V, GRIGOROSCU M A, et al. Effect of polysilane addition on spark plasma sintering and superconducting properties of MgB_2 bulks[J]. Ceram Int, 2022, 48(21): 31914–31922.
- [41] GRADY Z, FAN Z M, NDAYISHIMIYE A, et al. Design and sintering of all-solid-state composite cathodes with tunable mixed conduction properties via the cold sintering process[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(40): 48071–48087.
- [42] DA SILVA J G P, BRAM M, LAPTEV A M, et al. Sintering of a sodium-based NASICON electrolyte: A comparative study between cold, field assisted and conventional sintering methods[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(8): 2697–2702.
- [43] GRADY Z M, TSUJI K, NDAYISHIMIYE A, et al. Densification of a solid-state NASICON sodium-ion electrolyte below 400 °C by cold sintering with a fused hydroxide solvent[J]. ACS Appl Energy Mater,

- 2020, 3(5): 4356–4366.
- [44] 黄名政, 王欣宇, 王友法, 等. 微波烧结工艺制备纳米羟基磷灰石陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(6): 789–795.
HUANG Mingzheng, WANG Xinyu, WANG Youfa, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(6): 789–795.
- [45] CHEN Y Q, WANG Y X, ZHANG F, et al. Preparation of special ceramics by microwave heating: a review[J]. J Inorg Mater, 2022, 37(8): 841–852.
- [46] ZHOU H Y, LI X, ZHU Y C, et al. Review of flash sintering with strong electric field[J]. High Volt, 2022, 7(1): 1–11.
- [47] DAI J H, NIU Z T, ZUO Q, et al. Ion migration behavior and its interaction with sintering environment in cation conductor during flash sintering[J]. Ceram Int, 2022, 48(12): 16808–16812.
- [48] YANG Z D, TANG B, XIE Z J, et al. NASICON-type $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ solid-state electrolytes for sodium batteries**[J]. Chemelectrochem, 2021, 8(6): 1035–1047.
- [49] SUN Q, DAI L, TANG Y, et al. Designing a novel electrolyte $\text{Na}_{3.2}\text{Hf}_2\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{11.85}\text{F}_{0.3}$ for all-solid-state Na– O_2 batteries[J]. Small Methods, 2022, 6(7): 2200345.
- [50] CEN S X, MEI W T, XING X Y, et al. Bi_2O_3 -assisted sintering of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ electrolyte for solid-state sodium metal batteries[J]. Coatings, 2022, 12(11): 1774.
- [51] WANG H, OKUBO K, INADA M, et al. Low temperature-densified NASICON-based ceramics promoted by Na_2O – Nb_2O_5 – P_2O_5 glass additive and spark plasma sintering[J]. Solid State Ionics, 2018, 322: 54–60.
- [52] WANG X X, LIU Z H, TANG Y H, et al. Low temperature and rapid microwave sintering of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ solid electrolytes for Na-ion batteries[J]. J Power Sources, 2021, 481: 228924.
- [53] ZHANG X, WANG J X, WEN J W, et al. Improvement of ionic conductivity and densification of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ solid electrolyte rapidly prepared by microwave sintering[J]. Ceram Int, 2022, 48(13): 18999–19005.
- [54] REN K, CAO Y, CHEN Y, et al. Flash sintering of $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ solid-state electrolyte at furnace temperature of 700 °C[J]. Scr Mater, 2020, 187: 384–389.
- [55] XING Y Z, LI Y D, ZHANG C J. Low temperature preparation of dense and highly conductive NASICON electrolyte by solid-state reactive sintering[J]. Solid State Ionics, 2021, 373: 115811.
- [56] JIANG P F, DU G Y, SHI Y S, et al. Ultrafast sintering of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ solid electrolyte for long lifespan solid-state sodium ion batteries[J]. Chem Eng J, 2023, 451: 138771.
- [57] HE H T, SHAO G, ZHAO R, et al. Effects of oscillatory pressure mode on the sintering behavior of Al_2O_3 – ZrO_2 composite in hot oscillatory pressing[J]. J Am Ceram Soc, 2022, 105(12): 7778–7784.
- [58] JALALIAN-KHAKSHOUR A, PHILLIPS C O, JACKSON L, et al. Solid-state synthesis of NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) using nanoparticle precursors for optimisation of ionic conductivity[J]. J Mater Sci, 2020, 55(6): 2291–2302.
- [59] RAO Y B, PATRO L N. Influence of synthesis methodology and excess Na on the ionic transport properties of sodium super ionic conductor, $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ [J]. Mater Lett, 2021, 301: 130267.
- [60] MA Q L, TSAI C L, WEI X K, et al. Room temperature demonstration of a sodium superionic conductor with grain conductivity in excess of 0.01 S cm^{-1} and its primary applications in symmetric battery cells[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(13): 7766–7776.
- [61] SCHUETT J, PESCHER F, NEITZEL-GRIESHAMMER S. The origin of high Na^+ ion conductivity in $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ NASICON materials [J]. Phys Chem Chem Phys, 2022, 24(36): 22154–22167.
- [62] DENG Z, MISHRA T P, MAHAYONI E, et al. Fundamental investigations on the sodium-ion transport properties of mixed polyanion solid-state battery electrolytes[J]. Nat Commun, 2022, 13(1): 4470.
- [63] SUN F, XIANG Y X, SUN Q, et al. Origin of high ionic conductivity of Sc-doped sodium-rich NASICON solid-state electrolytes[J]. Adv Funct Mater, 2021, 31(31): 2102129.
- [64] YANG J, LIU G Z, AVDEEV M, et al. Ultrastable all-solid-state sodium rechargeable batteries[J]. ACS Energy Lett, 2020, 5(9): 2835–2841.
- [65] HEO E, WANG J E, YUN J H, et al. Improving room temperature ionic conductivity of $\text{Na}_{3-x}\text{K}_x\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ solid-electrolytes: Effects of potassium substitution[J]. Inorg Chem, 2021, 60(15): 11147–11153.
- [66] RAO Y B, BHARATHI K K, PATRO L N. Review on the synthesis and doping strategies in enhancing the Na ion conductivity of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASICON) based solid electrolytes[J]. Solid State Ionics, 2021, 366–367: 115671.
- [67] JOLLEY A G, COHN G, HITZ G T, et al. Improving the ionic conductivity of NASICON through aliovalent cation substitution of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ [J]. Ionics, 2015, 21(11): 3031–3038.
- [68] THIRUPATHI R, OMAR S. A strategic co-doping approach using Sc^{3+} and Ce^{4+} toward enhanced conductivity in NASICON-type $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ [J]. J Phys Chem C, 2021, 125(50): 27723–27735.
- [69] LI D L, SUN C, WANG C Z, et al. Regulating Na/NASICON electrolyte interface chemistry for stable solid-state Na metal batteries at room temperature [J]. Energy Storage Mater, 2023, 54: 403–409.
- [70] LUO J, ZHAO G L, QIANG W J, et al. Synthesis of Na ion-electron mixed conductor $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ by doping with transition metal elements (Co, Fe, Ni)[J]. J Am Ceram Soc, 2022, 105(5): 3428–3437.
- [71] WANG X X, CHEN J J, MAO Z Y, et al. Effective resistance to dendrite growth of NASICON solid electrolyte with lower electronic conductivity[J]. Chem Eng J, 2022, 427: 130899.
- [72] WANG C Z, GAO J J, GAO X W, et al. Report stabilizing the Na/ $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ interface through intrinsic feature regulation of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ [J]. Cell Rep Phys Sci, 2021, 2(7): 100478.
- [73] WANG Q, YU C, LI L P, et al. Sc-doping in $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ electrolytes enables preminent performance of solid-state sodium batteries in a wide temperature range[J]. Energy Storage Mater, 2023, 54: 135–145.
- [74] CHEN D, LUO F, ZHOU W C, et al. Influence of Nb^{5+} , Ti^{4+} , Y^{3+} and Zn^{2+} doped $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ solid electrolyte on its conductivity[J]. J Alloys Compd, 2018, 757: 348–355.
- [75] MA Q L, TIETZ F. Solid-state electrolyte materials for sodium batteries: Towards practical applications[J]. Chemelectrochem, 2020, 7(13): 2693–2713.
- [76] WANG X X, MEI W T, CHEN J J, et al. Rare earth oxide-assisted sintered NASICON electrolyte composed of a phosphate grain boundary phase with low electronic conductivity[J]. ACS Appl Energy Mater, 2021, 5(1): 777–783.
- [77] LI W K, ZHAO N, BI Z J, et al. Insight into synergetic effect of bulk doping and boundary engineering on conductivity of NASICON electrolytes for solid-state Na batteries[J]. Appl Phys Lett, 2022, 121(3): 033901.
- [78] MIAO R J, CAO X G, WANG W G, et al. Influence of Bi_2O_3 additive on the electrochemical performance of $\text{Na}_{3.1}\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{1.9}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ inorganic solid electrolyte[J]. Ceram Int, 2021, 47(12): 17455–17462.

- [79] PAL S K, SAHA R, KUMAR G V, et al. Designing high ionic conducting NASICON-type $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ solid-electrolytes for Na-ion batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2020, 124(17): 9161–9169.
- [80] HE S, XU Y, CHEN Y, et al. Enhanced ionic conductivity of an F⁻-assisted $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ solid electrolyte for solid-state sodium batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(25): 12594–12602.
- [81] CAO X G, ZHANG X H, TAO T, et al. Effects of antimony tin oxide (ATO) additive on the properties of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ceramic electrolytes[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(6): 8405–8412.
- [82] SANTHOSHKUMAR B, CHOUDHARY M B, BERA A K, et al. High Na⁺ conducting $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}/\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ composites as solid electrolytes for Na⁺ batteries[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(7): 5011–5019.
- [83] GAO Z H, YANG J Y, LI G C, et al. TiO_2 as second phase in $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ to suppress dendrite growth in sodium metal solid-state batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(9): 2103607.
- [84] SUN Z, LI L, SUN C, et al. Active control of interface dynamics in NASICON-based rechargeable solid-state sodium batteries[J]. *Nano Lett*, 2022, 22(17): 7187–7194.
- [85] LALERE F, LERICHE J B, COURTY M, et al. An all-solid state NASICON sodium battery operating at 200 °C[J]. *J Power Sources*, 2014, 247: 975–980.
- [86] ZHANG Z Z, ZHANG Q H, SHI J A, et al. A self-forming composite electrolyte for solid-state sodium battery with ultralong cycle life[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(4): 1601196.
- [87] MARTINEZ-CISNEROS C S, PANDIT B, ANTONELLI C, et al. Development of sodium hybrid quasi-solid electrolytes based on porous NASICON and ionic liquids[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(15): 7723–7733.
- [88] CUI G J, WANG H, YU F P, et al. Scalable synthesis of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ with high safety and ultrahigh-rate performance for sodium-ion batteries [J]. *Chin J Chem Eng*, 2022, 46: 280–286.
- [89] KRAUSKOPF T, RICHTER F H, ZEIER W G, et al. Physicochemical concepts of the lithium metal anode in solid-state batteries[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(15): 7745–7794.
- [90] GROSS M M, SMALL L J, PERETTI A S, et al. Tin-based ionic chaperone phases to improve low temperature molten sodium-NASICON interfaces[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(33): 17012–17018.
- [91] WANG X X, CHEN J J, MAO Z Y, et al. In situ construction of a stable interface induced by the SnS_2 ultra-thin layer for dendrite restriction in a solid-state sodium metal battery[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(29): 16039–16045.
- [92] FU H Y, YIN Q Y, HUANG Y, et al. Reducing interfacial resistance by Na-SiO₂ composite anode for NASICON-based solid-state sodium battery[J]. *ACS Mater Lett*, 2020, 2(2): 127–132.
- [93] MA Q L, ORTMANN T, YANG A K, et al. Enhancing the dendrite tolerance of NaSICON electrolytes by suppressing edge growth of Na electrode along ceramic surface[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(40): 2201680.
- [94] CAI S, MENG W, TIAN H, et al. Artificial porous heterogeneous interface for all-solid-state sodium ion battery[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 632(Pt A): 179–185.
- [95] TIAN H Q, DAI L, WANG L, et al. Interface stability control by an electron-blocking interlayer for dendrite-free and long-cycle solid sodium-ion batteries[J]. *Acs Sustain Chem Eng*, 2022, 10(23): 7500–7507.
- [96] KUTSUZAWA D, KOBAYASHI T, KOMIYA S. Flux-assisted low-temperature fabrication of highly durable all-oxide solid-state sodium-ion batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5(4): 4025–4028.
- [97] SHEN L, DENG S, JIANG R, et al. Flexible composite solid electrolyte with 80 wt% $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{12}$ for solid-state sodium batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 46: 175–181.
- [98] NOI K, NAGATA Y, HAKARI T, et al. Oxide-based composite electrolytes using $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}/\text{Na}_3\text{PS}_4$ interfacial ion transfer[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(23): 19605–19614.
- [99] RAN L, LI M, COOPER E, et al. Enhanced safety and performance of high-voltage solid-state sodium battery through trilayer, multifunctional electrolyte design[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 41: 8–13.
- [100] KEHNE P, GUHL C, MA Q, et al. Sc-substituted Nasicon solid electrolyte for an all-solid-state $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Nasicon}/\text{Na}$ sodium model battery with stable electrochemical performance[J]. *J Power Sources*, 2019, 409: 86–93.
- [101] ZHAO Y, GONCHAROVA L V, ZHANG Q, et al. Inorganic-organic coating via molecular layer deposition enables long life sodium metal anode[J]. *Nano Lett*, 2017, 17(9): 5653–5659.
- [102] LUO W, LIN C F, ZHAO O, et al. Ultrathin surface coating enables the stable sodium metal anode[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(2): 1601526.
- [103] LAN T, TSAI C L, TIETZ F, et al. Room-temperature all-solid-state sodium batteries with robust ceramic interface between rigid electrolyte and electrode materials[J]. *Nano Energy*, 2019, 65: 104040.