

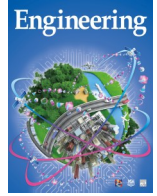


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Solid-State Batteries—Article

钠超离子导体型固体电解质的改性及其在钠离子电池中的应用

张强强^{a,b}, 周权^{a,b,e}, 陆雅翔^{a,f,*}, 邵元骏^{a,b}, 戚钰若^{a,b}, 戚兴国^e, 钟贵明^c, 杨勇^d, 陈立泉^{a,b}, 胡勇胜^{a,b,e,*}

^a Key Laboratory for Renewable Energy, Beijing Key Laboratory for New Energy Materials and Devices, Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

^b Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

^c Xiamen Institute of Rare-Earth Materials, Haixi Institutes, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China

^d State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces & Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

^e HiNa Battery Technology Co., Ltd., Liyang 213300, China

^f Yangtze River Delta Physics Research Center Co., Ltd., Liyang 213300, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 May 2020

Revised 24 August 2020

Accepted 14 September 2020

Available online 24 August 2021

关键词

固体电解质

固态钠电池

NASICON

界面

隔膜

涂层

摘要

固体电解质的低离子电导率及固体电解质与固态电极之间较差的界面可靠性是阻碍固态钠电池(SSSB)应用的两大紧迫挑战。本文采用简单的两步固相法合成了名义成分为 $\text{Na}_{3+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 的钠(Na)超离子导体(NASICON)型固体电解质,其中在25 °C时 $\text{Na}_{3.3}\text{Zr}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ($x=0.15$, NZSP-Mg_{0.15})表现出了 $3.54 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的最高离子电导率。通过深入研究,本文证实晶界成分在决定NASICON总离子电导率中起着至关重要的作用。此外,由于文献中缺乏关于NASICON是否能够提供足够的阳极电学稳定性来实现高压固态钠电池的研究,我们首先使用了高压 $\text{Na}_4(\text{VOPO}_4)_x\text{F}$ (NVOPF)正极来验证其与优化后的NZSP-Mg_{0.15}固体电解质之间的兼容性。通过比较不同配置(低压阴极与高压阴极、液态电解质与固体电解质)电池的电化学性能,以及对循环后的NZSP-Mg_{0.15}进行X射线光电子能谱(XPS)评估,结果表明,NASICON固体电解质在高电压下不够稳定,这证明了研究NASICON固体电解质和高压阴极之间界面的重要性。此外,通过将NZSP-Mg_{0.15} NASICON粉末涂在聚乙烯(PE)隔膜(PE@NASICON)上,形成了 $2.42 \text{ A}\cdot\text{h}$ 的碳|PE@NASICON| $\text{NaNi}_{2.9}\text{Cu}_{1.0}\text{Fe}_{1.3}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_2$ 非水系钠离子电池,其具有出色的循环性能,在2000周循环后容量保持率为88%,从而证明涂有NASICON型固体电解质的隔膜具有高可靠性。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1 引言

丰富且低成本的钠(Na)资源为推广钠离子电池(NIB)作为大型储能系统的候选电池提供了一个令人信服的理由[1–9]。基于固体电解质的固态钠电池(SSSB)不使用易燃的液态电解质(LE),具有更高的安全性,从而引起了人们极大的兴趣[10–13]。然而,在固态钠电池实际应用之前,仍有两个主要挑战有待解决,即固体电

解质的低离子电导率及固体电解质与固态电极之间较差的界面可靠性[10,11,14–18]。

1976年,Goodenough等[19]和Hong [20]对钠超离子导体(NASICON)型 Na^+ 固体电解质、 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x < 3$)进行了开创性的研究。这项工作表明,该材料具有开放的三维(3D)通道,允许 Na^+ 快速传输,因此表现出相当高的电导率。NASICON型固体电解质的刚性3D共价网络由共角的 PO_4 四面体、 SiO_4 四面体和 ZrO_6 八面

* Corresponding authors.

E-mail addresses: yxlu@iphy.ac.cn (Y. Lu), yshu@iphy.ac.cn (Y.-S. Hu).

2095-8099/© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

英文原文: Engineering, 2022, 8(1): 170–180.

引用本文: Zhang, Qiangqiang, Quan Zhou, Yaxiang Lu, Yuanjun Shao, Yuruo Qi, Xingguo Qi, Guiming Zhong, Yong Yang, Liqun Chen, and Yong-Sheng Hu. 2022.

Modification of NASICON Electrolyte and Its Application in Real Na-Ion Cells. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.04.028>

体组成；每个八面体连接六个四面体，每个四面体连接四个八面体， Na^+ 位于网络结构的间隙位点。此外，在 $1.8 < x \leq 2.2$ 的范围内，NASICON表现为具有 $C2/c$ 空间群的单斜晶系结构，而在剩余 x 值处为具有 $R-3c$ 空间群的菱面体结构[19–20]。特别是最有前景的NASICON型固体电解质单斜晶体 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ，在室温下表现出最高的 Na^+ 电导率，其值为 $0.67 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ [10,14,17,21–22]。为了进一步提高NASICON型固体电解质的离子电导率，除了传统的固相法外[23]，本文还采用了多种烧结技术，如溶液辅助固相反应[24]、放电等离子体烧结[25]、溶胶-凝胶法[26]和添加剂辅助固相工艺[27]，这些方法都显著提高了离子电导率。即便如此，固相法仍是最简便的工艺。除了优化合成过程之外，掺杂外来元素是一种非常有效的方法。Zhang等[26]通过引入 La^{3+} 开发了一种名义成分为 $\text{Na}_{3.3}\text{Zr}_{1.7}\text{La}_{0.3}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 自成型复合NASICON电解质，从而在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下将 Na^+ 电导率显著提升至 $3.4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。然而，镧(La)是一种昂贵的稀土元素，会大大增加固态钠电池成本[28–29]。因此迫切需要使用含量丰富且具有成本效益的元素来开发可以达到高离子电导率水平的固态钠电池。

尽管NASICON的离子电导率仍低于有机液态电解质(LE)，但 $1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的量级足以保证固态钠电池在室温下稳定运行。因此，提高固体电解质与固体电极之间界面的可靠性变得越来越重要[30]。已经开发了几种界面工程方法来减轻钠金属和NASICON之间的阻抗，例如，添加液态电解质[31–32]、插入原位化学形成的界面相(interphase) [33]、插入聚合物电解质[33]、使用复合阳极[34]、使用3D钠金属阳极[35]和化学镀层[35–37]以及增加单轴压强[38]。此外，为了降低阴极与NASICON之间的电阻，已经提出了各种界面优化工艺，包括共烧结[39–40]、添加液态电解质[28,31–32,35–36,41]、引入塑晶电解质[42]、添加离子液体[23,26]、插入固态聚合物电解质[33]、与固态聚合物电解质混合[35,43]、使用薄膜阴极[44–45]以及使用3D阴极[24]。上述所有固态钠电池均采用低平均电压阴极，如 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [23–24,26,35–36,39–42]、S [31–32]、 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [33]、 $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ [43]、 $\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$ [28]或 Na_xCoO_2 [44–45]，但是测量其阳极电化学稳定性时，电压值几乎都超过了 5 V [28,31,33,35,41]。值得注意的是，低平均电压阴极无法体现固态钠电池的高电压优势，也无法验证基于NASICON的高压固态钠电池的可行性。因此，有必要使用高压阴极来评估NASICON在高电位下的可靠性。

层状过渡金属(transition metal, TM)氧化物是钠离子电池中研究最多的阴极之一；然而，仍然存在诸多问

题，制约着NIB性能的进一步提升。其中一个问题是锰(Mn)等过渡金属元素的溶解，由于变价过渡金属元素减少，导致阴极晶体结构损坏和容量衰减[46]。此外，溶解的过渡金属阳离子可能会迁移并沉积在阳极上，从而破坏固体电解质相界面(SEI)的组成，并导致NIB性能下降[47]。使用具有涂层的功能性聚合物隔膜被认为是抑制TM溶解的有效策略。最近，Yan等[48]在聚乙烯(PE)隔膜上涂覆了紧凑的NASICON型 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)固体电解质层，有效抑制了过渡金属从 LiCoO_2 和 LiMn_2O_4 阴极溶解以及沉积在阳极上。此外，在聚丙烯(PP)和(或)PE隔膜上涂覆固体电解质层可以显著提高隔膜对液体电解质的润湿性，从而降低电池的内阻，有利于电池的容量释放，提高电池的倍率性能[49]。

在本文中，我们将储量丰富且成本低廉的元素镁(Mg)，通过简单的固相方法引入NASICON，使得离子电导率显著提高，主要来自晶界的贡献。采用最佳名义成分 $\text{Na}_{3.3}\text{Zr}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP-Mg_{0.15})，在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时可实现 $3.54 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的高电导率；据我们所知，这是所有掺杂Mg的NASICON电解质的最高值。基于NZSP-Mg_{0.15}，采用高压 $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ (NVOPF)阴极和金属Na阳极构建了固态钠电池。为了提高电极/电解质的界面相容性，在阴极侧添加了大约 $5 \mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的液体电解质，并将碳纳米管(CNT)与钠金属阳极集成在一起。通过比较NVO-PF|LE|NZSP-Mg_{0.15}|Na固态钠电池与NVOPF|LE|Na电池和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP)|LE|NZSP-Mg_{0.15}|Na电池的电化学性能，发现其阴极侧界面不够稳定。此外，循环后NZSP-Mg_{0.15}颗粒的X射线光电子能谱(XPS)分析结果表明NZSP-Mg_{0.15}的价态升高。因此，我们的研究展示了未来研究NASICON固体电解质与高压阴极之间界面重要性。

此外，我们制备了千克级NZSP-Mg_{0.15} NASICON粉末，并在细化颗粒后将其涂覆在PE隔膜(PE@NASICON)上，利用PE隔膜制备了 $2.42 \text{ A}\cdot\text{h}$ 的碳|PE@NASICON| $\text{NaNi}_{2/9}\text{Cu}_{1/9}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 非水系钠离子电池，其在1C下经过2000周循环后具有容量保持率为88%的优异性能，从而证明了涂有NASICON型固体电解质隔膜的高可靠性和稳定性。

2. 材料和方法

2.1. 材料

试剂包括碳酸钠(Na_2CO_3 , 99.95%, Acros Organics, 美国)、二氧化锆(ZrO_2 , 99.99%, 上海阿拉丁生化科技有限公司(以下简称Aladdin))、二氧化硅(SiO_2 , 99.9%,

美国 Alfa Aesar (以下简称 Alfa)、磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 99%, Aladdin)、氧化镁 (MgO , 99%, Alfa)、水合硫酸氧钒 ($\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Alfa)、二水合磷酸二氢钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%, 美国 Sigma-Aldrich)、氟化钠 (NaF , 99.99%, Aladdin)、氧化钒 (V_2O_5 , 99.7%, Alfa)、蔗糖 (Alfa)、硬碳 (中科海钠科技有限责任公司) 和 $\text{NaNi}_{2/9}\text{Cu}_{1/9}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NNCFM, 中科海钠科技有限责任公司), 按原样使用, 未进行进一步处理。

2.2. NASICON 陶瓷颗粒的制备

如先前工作所述[23], 我们使用传统的两步固相方法合成名义成分为 $\text{Na}_{3+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的材料, 并将其烧结成陶瓷颗粒。在典型的合成中, 在化学计量比下, Na_2CO_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 MgO 在行星式球磨机 (PM 400, Retsch GmbH, 德国) 中以 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度球磨 12 h。将所制备的混合物在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 空气中烧结 10 h。在与上述相同的条件下进一步球磨烧结产物。将得到的粉末压制成直径 15 mm 的陶瓷片; 随后在 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行 20 h 的最终烧结, 此时陶瓷片被母粉覆盖。

2.3. NVOFP 和 NVP@C 的合成

如之前报道[50], 我们使用了一种简便的低温水热策略来合成 NVOFP。简而言之, 将所有 $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 NaF 的原料溶解在去离子水中形成均匀溶液, 其中, V:P:F 的总摩尔比为 1:3:1.7。然后将均匀溶液转移到聚四氟乙烯 (PTFE) 衬里的不锈钢高压釜中, 并在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保持 10 h。反应结束后, 通过离心收集反应产物, 并将其用蒸馏水充分洗涤, 然后在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 10 h, 得到最终产物。合成后的 NVOFP 具有单相[附录 A 中的图 S1 (a)]和纳米级形态[附录 A 中的图 S1 (b)]。此外, 透射电子显微镜 (TEM) 图像中 (103) 平面的晶格条纹[附录 A 中的图 S1 (c)]和 XPS 光谱中钒 (V) 元素的结合能[附录 A 中的图 S1 (d)]进一步证明了所制备 NVOFP 阴极的组成。根据我们之前的方法[51], 用一步固相法制备了 NVP。简而言之, 将含有 V_2O_5 (10 mmol)、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30 mmol) 和蔗糖 (1 g) 的前驱体在行星式球磨机 (PM 400) 中以 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 速度球磨 12 h, 然后将混合物置于 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 下氩气 (Ar) 氛围中烧结 24 h。图 1、图 2 分别展示了合成的 NVP 阴极的 X 射线粉末衍射 (XRD) 谱图和扫描电子显微镜 (SEM) 图像。附录 A 中的图 S2 (a)、(b) 显示了其具有纳米级形态的纯相。

2.4. 材料表征

我们使用配备了铜 (Cu) K_α 辐射 ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) 的 D8 ADVANCE X 射线衍射仪 (Bruker Corporation, 德国) 来进行 XRD 表征, 使用 Hitachi S-4800 (Hitachi, 日本) 获得了 SEM 图像, 使用配备有 Gatan 光谱仪 Gif Quantum 965 (Gatan Inc., 美国) 的 JEOL JEM-2100F (JEOL, 日本) 显微镜获得了 TEM 图像, 使用配备单色铝 (Al) K_α 辐射的 Thermo Scientific ESCLAB 250Xi (Thermo Fisher Scientific, 美国) 进行 XPS, 由于荷电效应, 所有光谱均根据 C 1s 的结合能值 284.8 eV 进行校准。我们在 CHI800D 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司) 上测得线性扫描伏安 (LSV) 曲线, 从 Solartron 电化学工作站上获得电化学阻抗谱 (EIS, AHNER-elektrik GmbH & Co. KG, 德国), 该工作站的频率范围为 10 MHz 至 1 Hz , 交流电压幅值为 10 mV 。在 400 MHz AVANCE III HD 光谱仪 (Bruker Corporation, 德国) 上测得了核磁共振 (NMR) 光谱。 ^3P 的化学位移分别参考 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ 水溶液 (0 ppm)。在 12 kHz 的自旋频率下使用循环延迟为 60 s 和 90 s 的单脉冲获得了 ^3P 魔角自旋 (MAS) NMR 光谱。

2.5. 电化学测量

将固态电池组装在 Swagelok 电池中, 液态电池组装在纽扣电池中, 其间所有恒电流测量均在 Land BT2000 电池测试系统 (武汉 LAND 电子有限公司) 上进行。将 NVOFP、Super P 和 PTFE 以 7:2:1 的质量比混合, 然后将复合材料辊压成方形薄片, 随后在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 高真空下干燥过夜, 制备 NVOFP 阴极片。活性材料负载量约为 $3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。将 NVP、Super P 和聚偏二氟乙烯 (PVDF) 以 7:2:1 的质量比混合, 在适量的 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液中制成均匀的浆料并涂覆在铝箔上, 随后在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 高真空环境下干燥过夜, 制备 NVP 阴极片。其活性材料负载量约为 $3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。NVOFP 阴极的截止电压保持在 $2.8 \sim 4.3 \text{ V}$ 之间, NVP 的截止电压保持在 $2.7 \sim 3.7 \text{ V}$ 之间。制备阳极时, 将金属钠和碳纳米管以 90:10 的质量比在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 下混合制备, 然后将其冷却至室温以供使用。特别地, 为了组装固态电池, 钠附着在 NASICON 陶瓷片的一侧, 在阴极侧添加了 $5 \mu\text{L} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的液态电解液[电解液组分为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4/\text{PC}$, 5wt.% 氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 作添加剂]以提高润湿性。所有液态纽扣电池都使用与上述相同的液态电解质。所有电池都在充满氩气的手套箱中组装。在充电和放电过程中, 使用相同的电流速率。此外, 基于 PE@NASICON 隔膜, 中科海钠科技有限责任公司制造了以硬碳为阳极、NNCFM 为阴极的 $2.42 \text{ A} \cdot \text{h}$ 26650 型

圆柱形钠离子电池。

3. 结果与讨论

在 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x < 3$) 中掺杂外来元素是提高离子电导率的一种非常有效的方法；已掺杂的元素汇总在附录 A 中的表 S1 中。然而，应该注意的是，与未掺杂的 NASICON 相比，大多数掺杂型 NASICON 表现出几个不纯的相，这可能是由于离子半径和电荷的巨大差异引起的。因此，掺杂 NASICON 时最可能的情况是外来元素在晶界析出并改变了晶粒的成分，然后同时调整晶界和晶粒的成分以实现更好的性能。

图 1 (a) 显示了未掺杂和掺杂 Mg 的 NASICON 的 XRD 图谱，分别标记为 NZSP-Mg₀、NZSP-Mg_{0.05}、NZSP-Mg_{0.10}、NZSP-Mg_{0.15} 和 NZSP-Mg_{0.20}。在所有 XRD 结果中，ZrO₂ 杂质相都与以前的报道一致，很难消除。掺杂 Mg 的 NASICON 呈现出更多的 ZrO₂ 以及一个新的 NaMgPO₄ 杂质相。据报道，Mg²⁺ 不能作为 NASICON 中的框架离子 [52–53]。因此，此处 Mg 转化为 NaMgPO₄ 并分布在晶界中。因此，NASICON 中 Na 和 P 的含量减少，而 Si 的含量相对增加。同时，ZrO₂ 在含硅酸盐的化合物中溶解性较差 [54]，因此在 NASICON 中掺杂 Mg 后，由于 Si 含量的增加，发现 ZrO₂ 杂质相应增加。此外，根据上述 Na 含量与 NASICON 相形成的关系，NZSP-Mg_{0.15} 和 NZSP-Mg_{0.20} 应为菱面体 R-3c 晶系的 NASICON [19–20]。然而，所有合

成的材料都表现为单斜 C2/c 晶体结构，这可以通过位于 19.2° 和 27.5° 左右的衍射峰来证实，如图 1 (b) 和 (c) 所示。XRD 结果进一步证实 Mg 元素不能替代 Zr，而 NaMgPO₄ 消耗名义成分 $\text{Na}_{3+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 中的 Na。简而言之，Mg 的掺杂同时修饰了 NASICON 的晶粒和晶界。

为了获得更多有关合成产物的结构和组成的信息，我们通过固态 ³¹P NMR 光谱进行定量分析。在图 2 中，与未掺杂的 NASICON 相比，可以观察到掺杂 Mg 的 NASICON 具有一个额外的峰。如图 1 (a) 所示，位于 -11 ppm 附近的峰可被识别为 NASICON 中的磷酸盐，而位于 6 ppm 附近的峰则归因于 NaMgPO₄。此外，随着 Mg 含量的增加，NASICON 的峰逐渐向低场移动，对应于 Si/P 比的增加。此外，位于 6 ppm 附近的峰强度随着 Mg 含量的增加而逐渐增加，表明 NaMgPO₄ 含量增加。

为了更直观地研究 NaMgPO₄ 的分布，进行了透射电子显微镜-电子能量损失谱 (TEM-EELS) 研究，如图 3 所示。值得注意的是，Mg 元素主要分布在代表晶界的颗粒边缘，而由于 NaMgPO₄ 和 $\text{Na}_{3+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 中 P 元素的浓度不同，P 在内部区域和外部边缘之间的分布也不同。这些结果进一步证实了晶界中存在 NaMgPO₄，与通过 XRD 得到的结论一致。

NASICON 的微观结构通常对最终的离子电导率有极大的影响 [23,55–56]，较大的晶粒通常具有更高的离子电导率 [57]。图 4 显示了合成物的光学照片 [图 4 (a)] 和

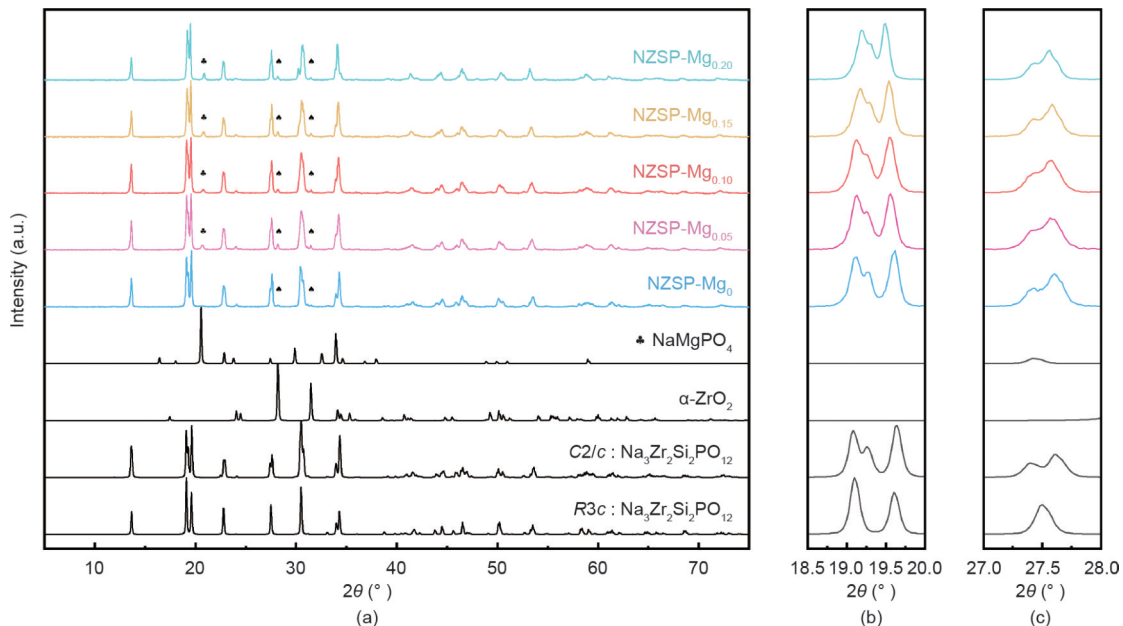


图 1 (a) 名义成分为 $\text{Na}_{3+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 样品的 XRD 图谱，对应于 NZSP-Mg₀、NZSP-Mg_{0.05} 和 NZSP-Mg_{0.10}；(b) 18.5°~20.0° 的放大；(c) 27.0°~28.0° 的放大。

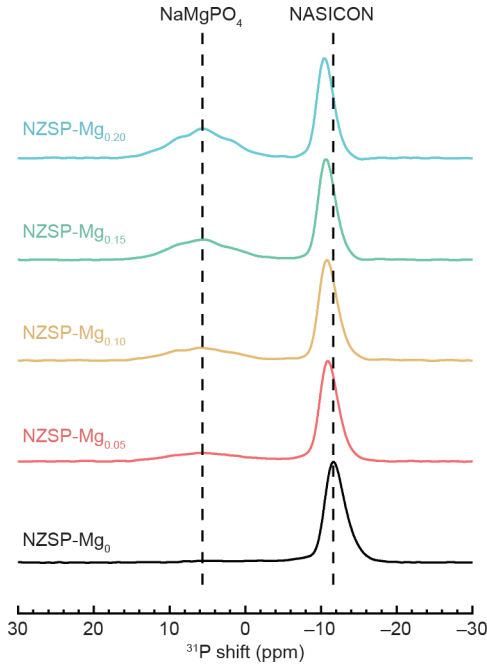


图 2. NZSP-Mg₀、NZSP-Mg_{0.05}、NZSP-Mg_{0.10}、NZSP-Mg_{0.15} 和 NZSP-Mg_{0.20} 样品的固态³¹P NMR 光谱。

SEM 图像[图 4 (b) ~ (f)]。从图中可以看出，由于 Mg 含量低，NZSP-Mg_{0.05} 的微观形貌与未掺杂的 NASICON 相似，而镁含量越高，晶粒尺寸越大。因此，我们期望可以通过掺杂 Mg 来提高 NASICON 的离子电导率。

在 -100~40 °C 的温度范围内，通过 EIS 测量了所制备的名义成分为 Na_{3+2x}Zr_{2-x}Mg_xSi₂PO₁₂ (x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20) 电解质的电阻。离子电导率根据以下公式计算 [58-59]:

$$\sigma = \frac{l}{RS}$$

式中， σ 为离子电导率； l 为陶瓷片的厚度； R 为测得的电

阻； S 为陶瓷颗粒的面积。附录 A 中的表 S2 列出了陶瓷颗粒尺寸的信息，图 5 (a) ~ (c) 总结了由此产生的阿伦尼乌斯行为。通过阿伦尼乌斯方程计算活化能 [16,58,60]:

$$\sigma = \frac{A}{T} e^{-\frac{E_a}{k_b T}}$$

式中， A 为指前因子； T 为热力学温度； E_a 为扩散的活化能； k_b 为玻尔兹曼常量。

从图 5 (a) 可以看出，在整个测量温度范围内，随着 Mg 掺杂量的增加，NASICON 的总 σ 也增加，直到达到 NZSP-Mg_{0.15}。在复平面阻抗谱中，很难区分来自晶粒和晶界的电阻，因为其曲线在高测量温度下谱图会重叠。基于方程 $\omega_{\max} RC = 1$ (其中， ω_{\max} 是阻抗谱中最大损耗的频率， R 是组件的电阻， C 是组件的电容，对于确定的组件来说电容通常是常数) [61]，需要降低测量温度以获得更高的 R 值，以便在工作站的频率范围内分离晶粒和晶界的阻抗，如 NZSP-Mg_{0.15} 阻抗谱中的 -100 °C (附录 A 中的图 S3)。图 5 (b) 和 (c) 分别显示了在 -100 ~ -10 °C 的温度下晶界和晶粒的阿伦尼乌斯行为。可以看出，晶界的 σ (σ_{gb}) 比晶粒的 σ (σ_g) 变化更大，并且 σ_{gb} 随着 Mg 掺杂量的增加而增大，直至达到 NZSP-Mg_{0.15}。由 XRD 结果可知， σ_{gb} 的增大归因于离子导体 NaMgPO₄ (掺杂 Mg 的 Na₃PO₄) 的产生 [29,60]。空间电荷的影响也有助于晶界处的离子快速扩散 [26]。此外，NZSP-Mg_{0.20} 表现出相似的 σ_{gb} ，因此 NZSP-Mg_{0.15} 的 σ_t 比 NZSP-Mg_{0.20} 更高是 σ_g 导致的，如图 5 (c) 所示。这是因为 NZSP-Mg_{0.20} 消耗了更多的 Na 来形成 NaMgPO₄，从而降低了晶粒中 Na⁺ 的浓度；因此，与 NZSP-Mg_{0.15} 相比，NZSP-Mg_{0.20} 的 σ_g 较低，因此 σ_t 也较低。

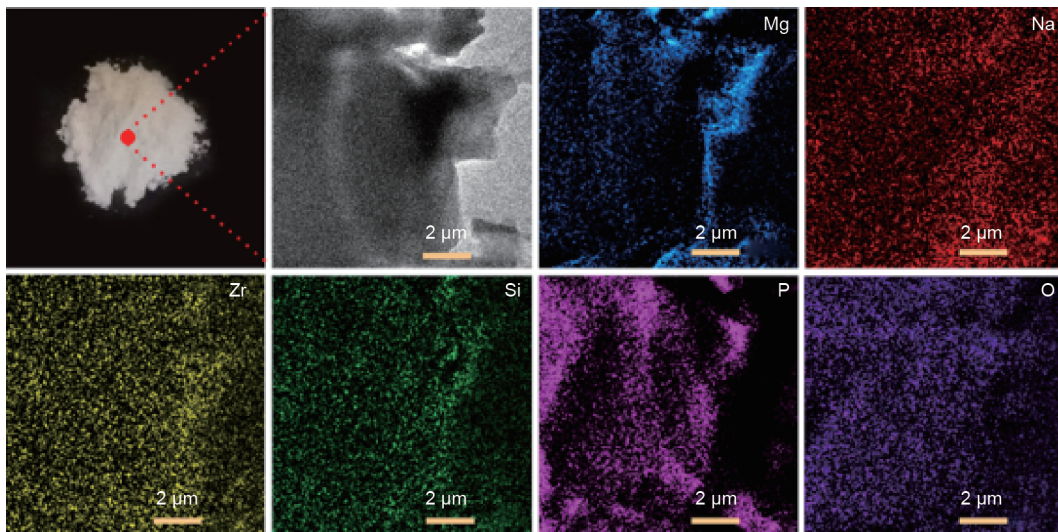


图 3. NZSP-Mg_{0.15} 样品的 TEM-EELS 映射。

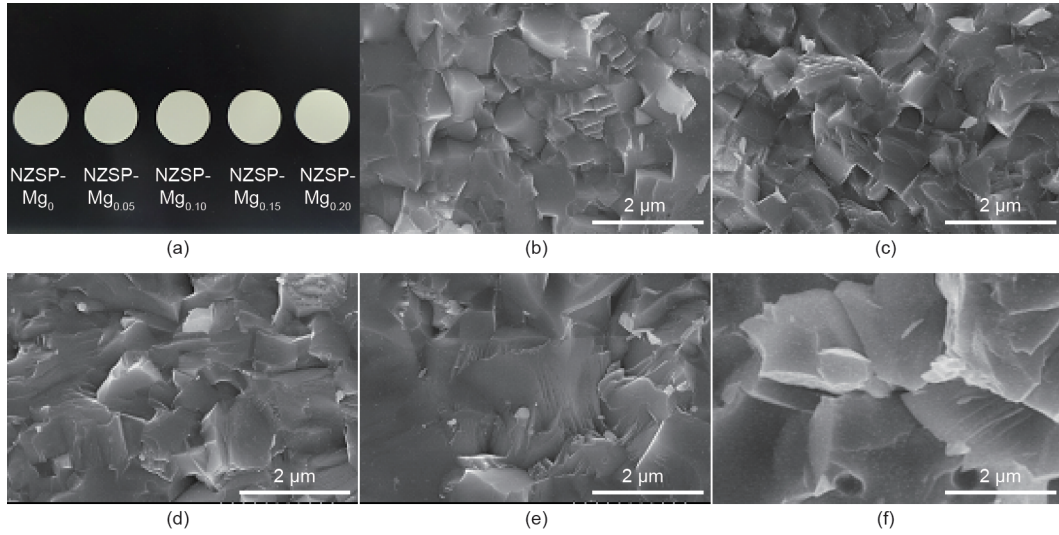


图4. (a) NZSP-Mg₀、NZSP-Mg_{0.05}、NZSP-Mg_{0.10}、NZSP-Mg_{0.15}和NZSP-Mg_{0.20}样品的光学照片；(b-f) NZSP-Mg₀ (b)、NZSP-Mg_{0.05} (c)、NZSP-Mg_{0.10} (d)、NZSP-Mg_{0.15} (e)和NZSP-Mg_{0.20} (f)的SEM图像。

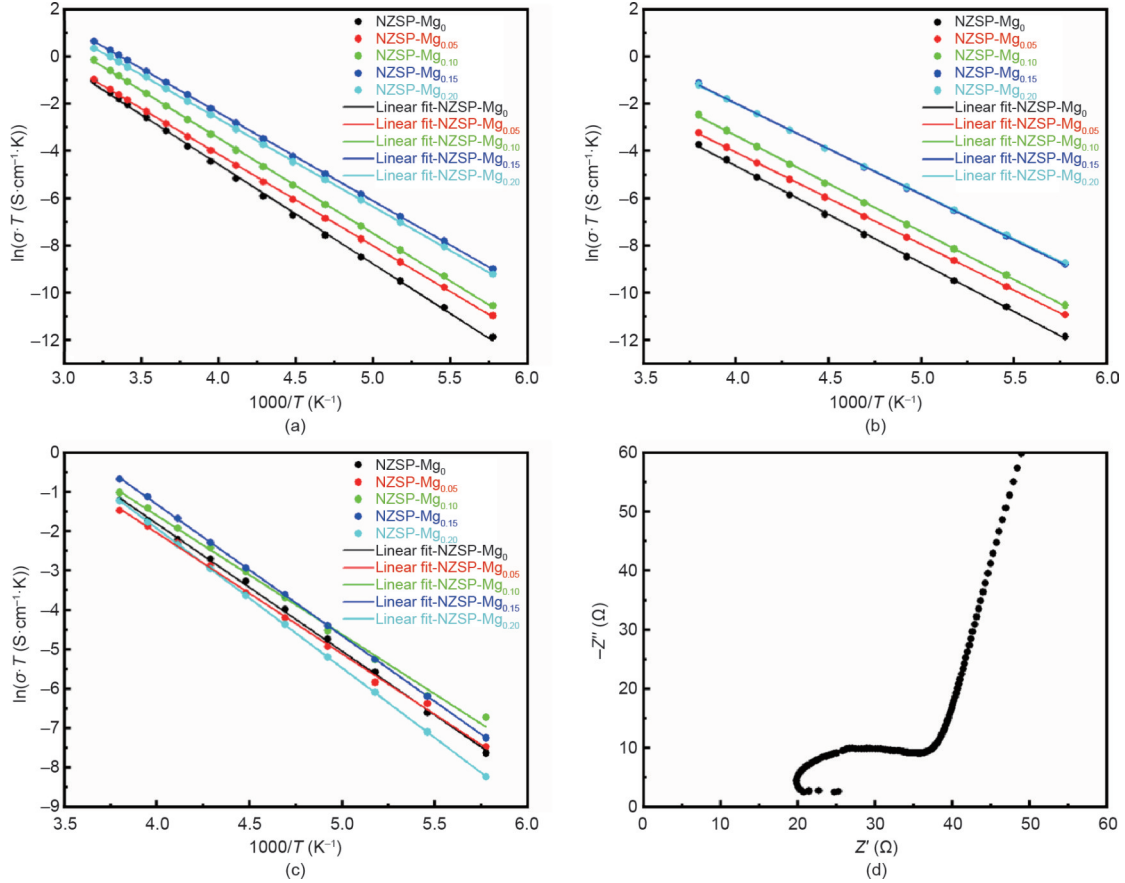


图5. 总电导率 (a)、晶界电导率 (b) 和晶粒电导率 (c) 与温度倒数的阿伦尼乌斯图；(d) NZSP-Mg_{0.15} 样品在 25 °C 下的复阻抗平面图。

我们测量了合成产物的密度并列于表1，这些数据表明 NASICON 的密度随着 Mg 杂质的增加而降低，这被认为对 σ_i 不利[57,62]。因此，密度数据进一步证实了晶界在提高离子电导率中起到关键作用。图5 (d) 显示了 NZSP-Mg_{0.15} 在 25 °C 时的阻抗谱。该样品在所制备的 NA-

SICON 样品中具有最高的离子电导率 (25 °C 时为 $3.54 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)；该值也是已报道的掺杂 Mg 的 NASICON 电解质中最高的。应该注意的是，之前有人声称一种掺杂 Mg 的 NASICON 在室温下具有 $3.5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的高电导率[31]，但同时期的一篇文章证明了该值是不正确的[29]。

表1 NZSP-Mg₀、NZSP-Mg_{0.05}、NZSP-Mg_{0.10}、NZSP-Mg_{0.15}和NZSP-Mg_{0.20}样品的密度

Sample	Density (g · cm ⁻³)
NZSP-Mg ₀	3.27
NZSP-Mg _{0.05}	3.27
NZSP-Mg _{0.10}	3.23
NZSP-Mg _{0.15}	3.15
NZSP-Mg _{0.20}	3.11

NASICON 和电极之间的界面相容性在决定固态钠电池的电化学性能方面起着关键作用。特别是，低界面电阻、化学稳定的相界面和较宽的电化学稳定窗口确保了固态钠电池的稳定循环。据报道，钠金属和NASICON之间存在高界面阻抗，这导致固态钠电池的电化学性能较差，尤其是在室温下[33,35–36,38–39,63]。在此，为了减轻NASICON/Na阳极的界面阻抗，我们将10%（质量分数）的CNT引入钠金属中，以降低表面张力并增加润湿性。如图6（a）所示，Na|NZSP-Mg_{0.15}|Na对称电池在室温下的阻抗谱表现出很小的电阻，足以允许固态钠电池在室温

下运行。此外，如图6（b）所示，电流密度为0.1 mA · cm⁻²的恒电流Na剥离/沉积表现出高稳定性，尽管由于钝化层的形成，电压极化略有增加[43,63]，这表明钠金属与NASICON之间的界面稳定性较高。我们还在不同电流密度下进行了恒电流Na剥离/沉积实验，如附录A中的图S4所示，1 mA · cm⁻²的临界电流密度表明界面稳定性高。除了阴极稳定性，NASICON的阳极电化学稳定性对固态钠电池至关重要；高抗氧化性使采用高压阴极获得高能量密度成为可能。大多数研究声称，通过使用LSV或循环伏安法（CV）测试，NASICON的阳极电化学稳定性超过5 V [28,31,33,35,41]。在本研究中，我们也对Au|NASICON|Na进行了LSV测量，以确定其阳极稳定性[图6（c）]。根据LSV曲线，如果以两条切线的交叉点为基准（同文献所述），阳极电化学窗口约为4.62 V，如果以氧化电流为起始点，其阈值为3.75 V。图6（d）显示了Na|NZSP-Mg_{0.15}|Na电池和Au|NZSP-Mg_{0.15}|Na电池的示意图。

运行电池是验证NASICON在高压下工作的可行性的直接方法。平均电压低于3.75 V的钠阴极已普遍用于基于

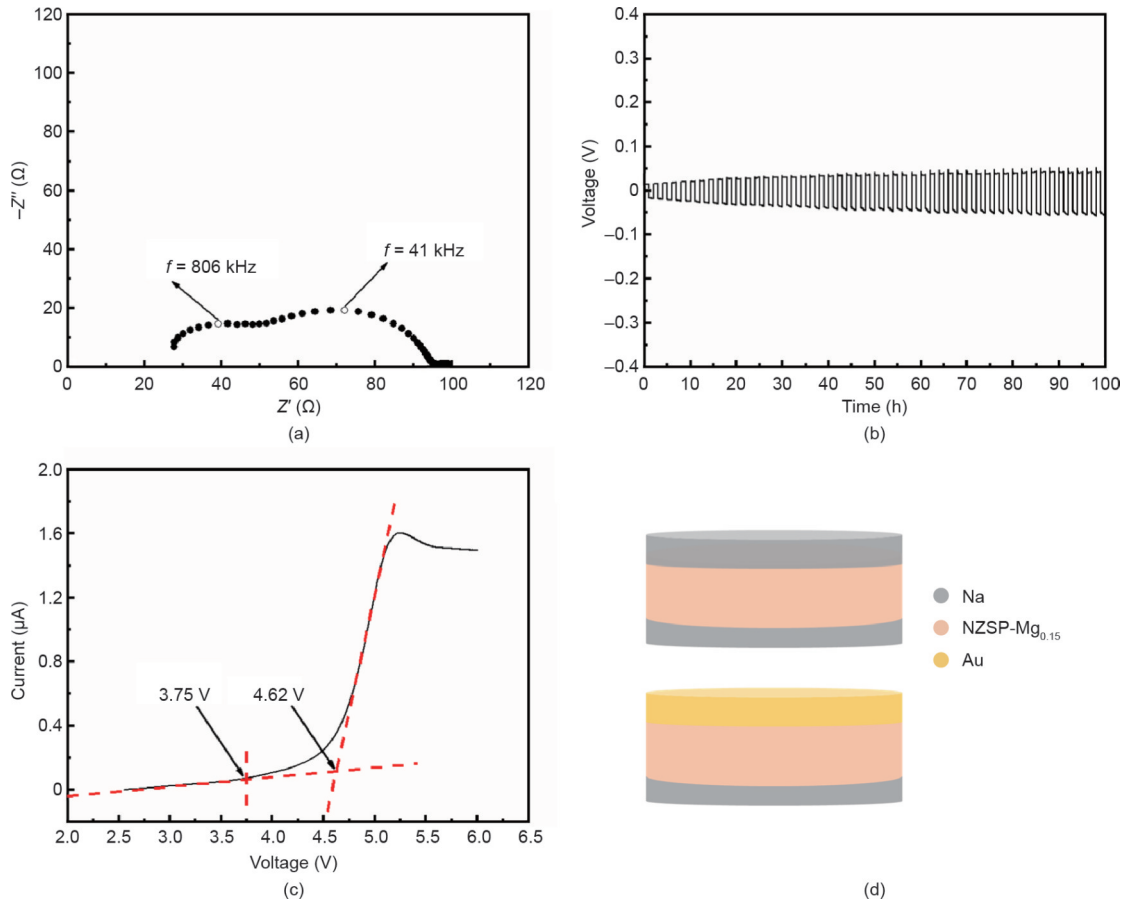


图6. (a) Na|NZSP-Mg_{0.15}|Na对称电池在25 °C时的复阻抗平面图；(b) Na|NZSP-Mg_{0.15}|Na对称电池在25 °C、电流密度为0.1 mA · cm⁻²、电容为0.1 mA · h · cm⁻²条件下的恒电流Na剥离/电镀循环；(c) NZSP-Mg_{0.15}的LSV，扫描速率为0.01 mV · s⁻¹；(d) Na|NZSP-Mg_{0.15}|Na电池和Au|NZSP-Mg_{0.15}|Na从上到下的示意图。

NASICON的固态钠电池，且有多个报告证实了NASICON的高稳定性[26,35,42]。在此，我们首次使用高压NVOPF阴极构建了固态钠电池。制备的NVOPF|LE|NZSP-Mg_{0.15}|Na SSSB的初始放电容量为113.9 mA·h·g⁻¹，室温下在1 C循环100周后保持率为90.5%，如图7（a）所示。为了研究NVOPF|LE|NZSP-Mg_{0.15}|Na固态钠电池容量衰减的原因，在与NVOPF|LE|NZSP-Mg_{0.15}|Na固态钠电池相同的条件下构建并运行了对照组电池NVOPF|LE|Na液态电池。如图7（b）所示，对照组电池的首次放电容量为114.9 mA·h·g⁻¹，100周循环后保持率高达98.6%。该结果表明NVOPF配合LE使用的高可靠性，并表明NVOPF和LE不是导致NVOPF|LE|NZSP-Mg_{0.15}|Na固态钠电池容量衰减的关键因素。此外，还制备了NVP|LE|NZSP-Mg_{0.15}|Na固态钠电池，与预期结果相同，在与NVOPF|LE|NZSP-Mg_{0.15}|Na固态钠电池相同的工作条件下，由于其平均工作电压较低，在100周循环后该电池表现出高稳定性，容量保持率为98.8%，如图7（c）所示。

附录A中的图S5给出了NVOPF|LE|NZSP-Mg_{0.15}|Na电池[图S5（a）]、NVOPF|LE|Na电池[图S5（b）]和

NVP|LE|NZSP-Mg_{0.15}|Na电池[图S5（c）]在1 C时的第1周和第100周充放电曲线。图7（d）分别展示了NVO-PF|LE|NZSP-Mg_{0.15}|Na电池、NVOPF|LE|Na电池和NVP|LE|NZSP-Mg_{0.15}|Na电池的示意图。因此，我们推断NASICON在高压下可能不稳定。在恒电流循环测试前后，通过XPS探测了NVOPF|LE|NZSP-Mg_{0.15}|Na SSSB阴极侧表面上NZSP-Mg_{0.15}的演变，结果如图8所示。Zr 3d、Si 2p、P 2p和Mg 1s峰都向更高的结合能方向移动，表明在电化学充放电过程中NZSP-Mg_{0.15}已在高压下被氧化。实验结果与之前的理论计算一致，表明NASICON的阳极电化学稳定性低于4 V [64–65]。因此，NASICON的分解电位应根据氧化电流的起点，而不是LSV或CV曲线两条切线的交叉点来确定。

基于高导电性NZSP-Mg_{0.15}固体电解质，制备了PE@NASICON隔膜。图9（a）提供了PE@NASICON表面形貌的SEM图像，从图中可以看出，粒径分布在500~1000 nm范围内的不规则NZSP-Mg_{0.15}颗粒均匀地包覆在PE隔膜表面。基于PE@NASICON隔膜，我们以硬碳为阳极、NCCFM为阴极构建了2.42 A·h 26650型圆柱形钠离

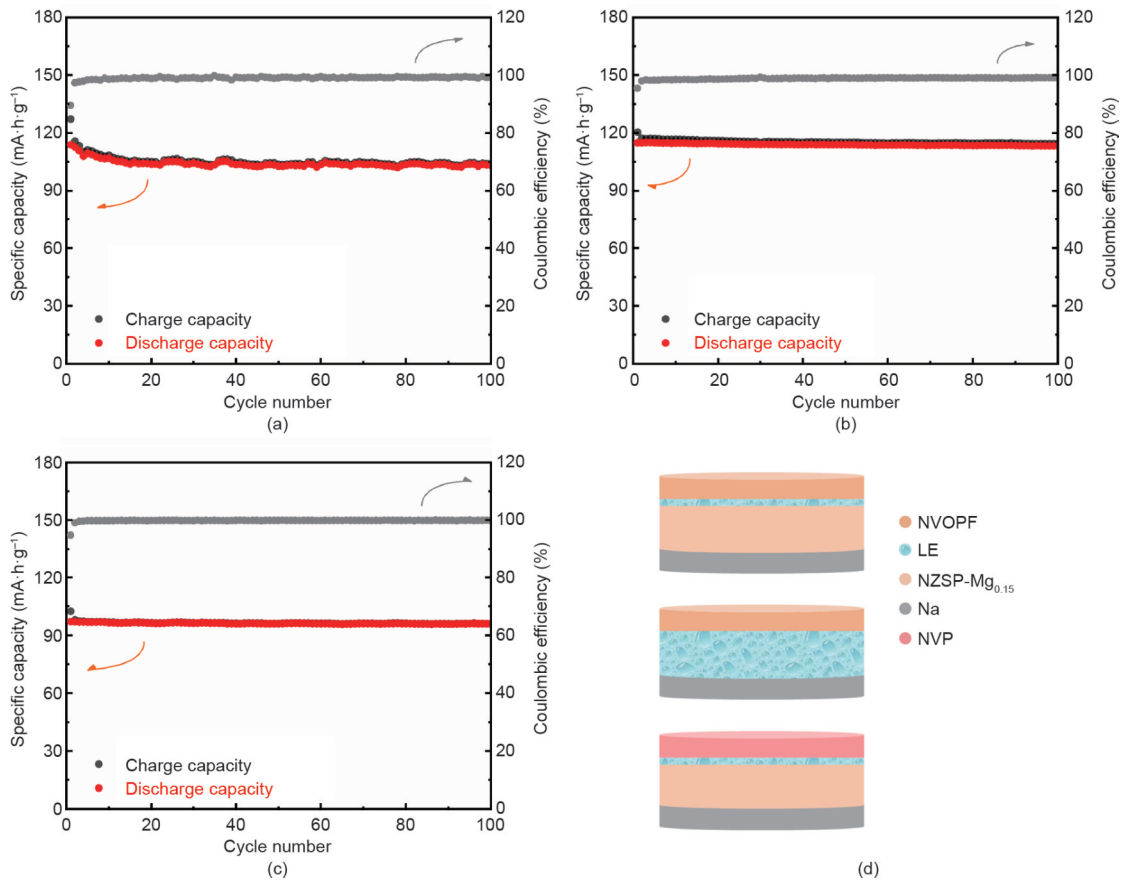


图7. 室温下NVOPF|LE|NZSP-Mg_{0.15}|Na电池（a）、NVOPF|LE|Na电池（b）和NVP|LE|NZSP-Mg_{0.15}|Na电池（c）的循环性能；（d）NVOPF|LE|NZSP-Mg_{0.15}|Na电池、NVOPF|LE|Na电池和NVP|LE|NZSP-Mg_{0.15}|Na电池从上到下的示意图。

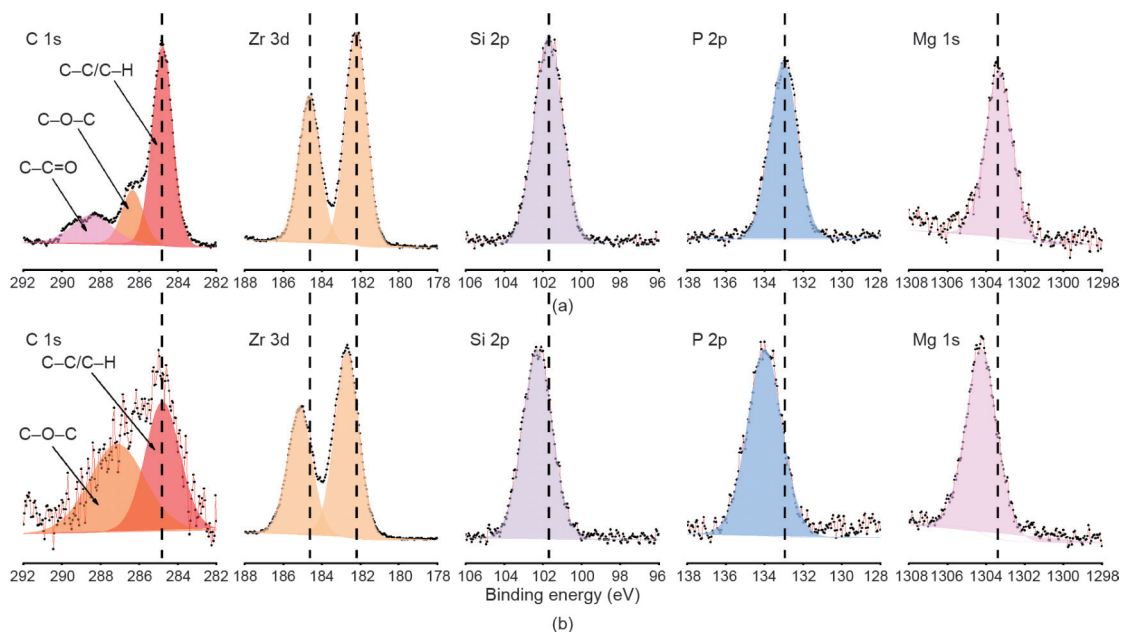


图8. NZSP-Mg_{0.15}样品在固态钠电池的恒电流循环测试之前 (a) 和之后 (b) 的表面特征。C 1s、Zr 3d、Si 2p、P 2p 和 Mg 1s 的 XPS 光谱。

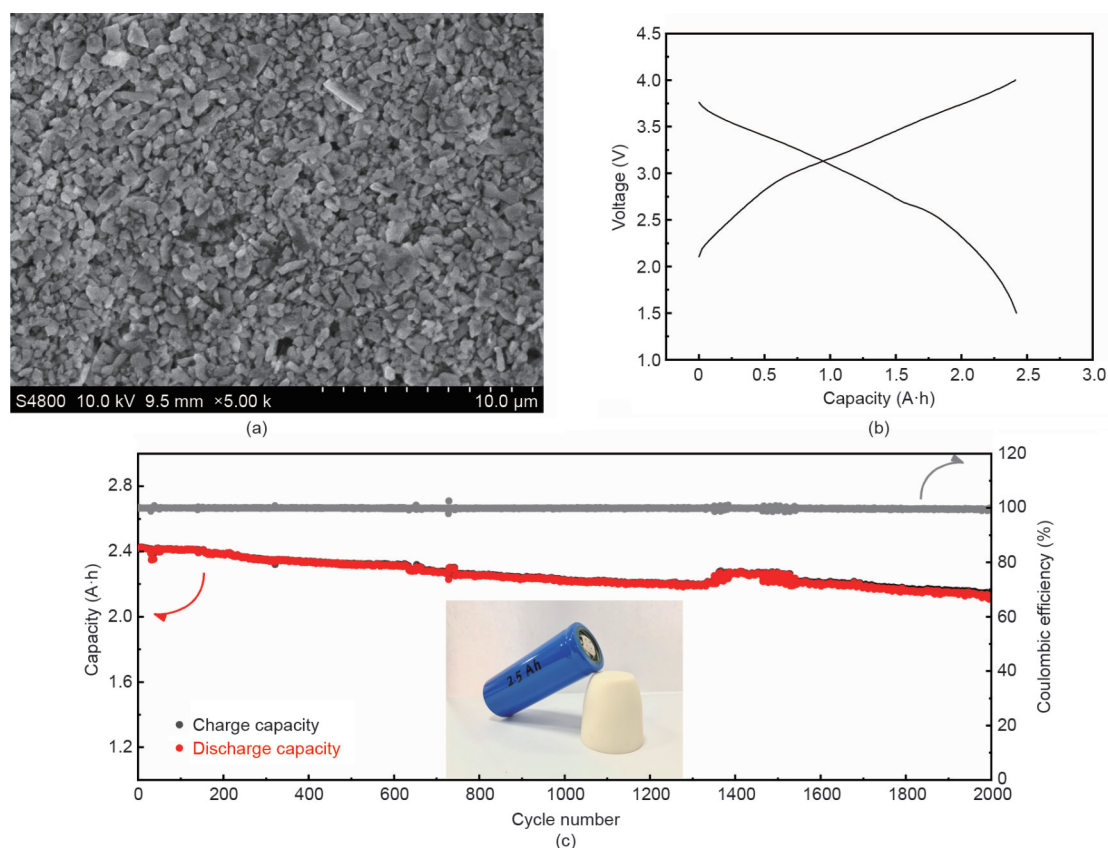


图9. (a) PE@NASICON 的表面形貌；(b) 硬碳|PE@NASICON|NNCFM 在 1C 时的充放电曲线；(c) 硬碳|PE@NASICON|NNCFM 在 1C 下的循环性能。插图是 2.42 A·h 26650 型圆柱形钠离子电池的数码照片。

子电池；这些电池的平均电压相对于 Na^+/Na 为 3.0 V。根据上述结果，PE@NASICON 与 NNCFM 阴极之间具有电化学稳定性。进行第一次循环以在电极表面构建稳定的 SEI；附录 A 中的图 S6 展示了充电和放电曲线。在 1.5~4.0 V

的电压范围内，在 0.1 C 时获得了 2.74 A·h 的放电容量。在第一次形成循环结束后，整个电池在 1 C 电流速率下循环，放电容量为 2.42 A·h，如图 9 (b) 所示。全电池表现出出色的循环性能，2000 周循环后容量保持率为 88%，

如图9(c)所示。图9(c)中的插图是2.42 A·h 26650型圆柱形钠离子电池的数码照片。电池卓越的性能得益于PE@NASICON隔膜的高可靠性和稳定性。NZSP-Mg_{0.15}与NNCFM阴极相容,功能涂层可以抑制TM溶解,保持NNCFM阴极的结构稳定性。此外,在PE隔膜上涂覆NZSP-Mg_{0.15}固体电解质层,显著增强了隔膜对LE的润湿性,从而降低了电池的内阻,有助于提升电池性能。因此,NASICON固体电解质是一种很有前途的功能材料,可用于隔膜优化。

4. 结论

综上所述,本文使用简单的固相法合成了具有低成本的Mg掺杂的NASICON,并且在已报道的名义成分为NZSP-Mg_{0.15}的Mg掺杂的NASICON电解质中,在25 °C时达到了3.54 mS·cm⁻¹的最高电导率。通过XRD、NMR和TEM-EELS绘图,证实Mg元素不在NASICON的晶格中;相反,Mg在晶界中沉淀,且形成了NaMgPO₄离子导体。Mg的这种行爲同时改变了晶粒和晶界的组成,从而提高了NASICON的离子电导率。此外,基于优化的NZSP-Mg_{0.15},我们率先采用高压NVOPF作为阴极,以验证高压NASICON基的固态钠电池的可行性。通过比较NVOPF|LE|NZSP-Mg_{0.15}|Na固态钠电池与NVOPF|LE|Na电池和NVP|LE|NZSP-Mg_{0.15}|Na电池的电化学性能,分析了NZSP-Mg_{0.15}的阳极电化学稳定性,结果表明其稳定性不足。对循环后的NZSP-Mg_{0.15}颗粒进行XPS检测,结果表明,NZSP-Mg_{0.15}的价态上升,进一步证明高压阴极的稳定性差。我们的研究表明,迫切需要制定有效的策略来实现NASICON固体电解质与高压阴极之间的稳定界面。此外,基于PE@NASICON隔膜,构建了2.42 A·h 26650型圆柱形全电池,该电池在2000周循环后表现出卓越的循环性能,容量保持率为88%。这一结果表明,NASICON固体电解质是一种很有前途的功能材料,可用于隔膜改性。

致谢

本工作得到国家重点技术研发计划(2016YFB0901500)、江汉大学光电化学材料与器件教育部重点实验室开放项目(JDGD-201703)、国家自然科学基金项目(51725206和51421002)、中国科学院战略性先导科技专项(XDA21070500)、中国科学院青年创新促进会(2020006)

的资助。

Compliance with ethics guidelines

Qiangqiang Zhang, Quan Zhou, Yaxiang Lu, Yunnan Shao, Yuruo Qi, Xingguo Qi, Guiming Zhong, Yong Yang, Liquan Chen, and Yong-Sheng Hu declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.04.028>.

References

- [1] Zhao S, Qin B, Chan KY, Li CY, Li F. Recent development of aprotic Na-O₂ batteries. *Batter Supercaps* 2019;2(9):725–42.
- [2] Lang J, Li J, Zhang F, Ding X, Zapien JA, Tang Y. Sodium-ion hybrid battery combining an anion-intercalation cathode with an adsorption-type anode for enhanced rate and cycling performance. *Batter Supercaps* 2019;2(5):440–7.
- [3] Zhao C, Lu Y, Chen L, Hu YS. Flexible Na batteries. *InfoMat* 2020;2(1):126–38.
- [4] Lin Z, Xia Q, Wang W, Li W, Chou S. Recent research progresses in ether- and ester-based electrolytes for sodium-ion batteries. *InfoMat* 2019;1(3):376–89.
- [5] Hu YS, Lu Y. 2019 Nobel Prize for the Li-ion batteries and new opportunities and challenges in Na-ion batteries. *ACS Energy Lett* 2019;4(11):2689–90.
- [6] Li Y, Yang Y, Lu Y, Zhou Q, Qi X, Meng Q, et al. Ultralow-concentration electrolyte for Na-ion batteries. *ACS Energy Lett* 2020;5(4):1156–8.
- [7] Eshetu GG, Elia GA, Armand M, Forsyth M, Komaba S, Rojo T, et al. Electrolytes and interphases in sodium-based rechargeable batteries: recent advances and perspectives. *Adv Energy Mater* 2020;10(20):2000093.
- [8] Hu Pu, Wang X, Ma J, Zhang Z, He J, Wang X, et al. NaV₃(PO₄)₃/C nanocomposite as novel anode material for Na-ion batteries with high stability. *Nano Energy* 2016;26:382–91.
- [9] Hu P, Wang X, Wang T, Chen L, Ma J, Kong Q, et al. Boron substituted Na₃V₂(P_{1-x}B_xO₄)₃ cathode materials with enhanced performance for sodiumion batteries. *Adv Sci* 2016;3(12):1600112. Correction in: *Adv Sci* 2017;4(2).
- [10] Wang Y, Song S, Xu C, Hu N, Molenda J, Lu Li. Development of solid-state electrolytes for sodium-ion battery—a short review. *Nano Mater Sci* 2019;1(2):91–100.
- [11] Huang Y, Zhao L, Li L, Xie M, Wu F, Chen R. Electrolytes and electrolyte/electrode interfaces in sodium-ion batteries: from scientific research to practical application. *Adv Mater* 2019;31(21):1808393.
- [12] Liu L, Qi X, Yin S, Zhang Q, Liu X, Suo L, et al. In situ formation of a stable interface in solid-state batteries. *ACS Energy Lett* 2019;4(7):1650–7.
- [13] Qiao L, Judez X, Rojo T, Armand M, Zhang H. Review—polymer electrolytes for sodium batteries. *J Electrochem Soc* 2020;167(7):070534.
- [14] Zhou C, Bag S, Thangadurai V. Engineering materials for progressive all-solidstate Na batteries. *ACS Energy Lett* 2018;3(9):2181–98.
- [15] Zhao C, Liu L, Qi X, Lu Y, Wu F, Zhao J, et al. Solid-state sodium batteries. *Adv Energy Mater* 2018;8(17):1703012.
- [16] Lu Y, Li L, Zhang Q, Niu Z, Chen J. Electrolyte and interface engineering for solid-state sodium batteries. *Joule* 2018;2(9):1747–70.

- [17] Hou W, Guo X, Shen X, Amine K, Yu H, Lu J. Solid electrolytes and interfaces in all-solid-state sodium batteries: progress and perspective. *Nano Energy* 2018;52:279–91.
- [18] Zhang XQ, Zhao CZ, Huang JQ, Zhang Q. Recent advances in energy chemical engineering of next-generation lithium batteries. *Engineering* 2018;4(6):831–47.
- [19] Goodenough JB, Hong HYP, Kafalas JA. Fast Na⁺-ion transport in skeleton structures. *Mater Res Bull* 1976;11(2):203–20.
- [20] Hong HYP. Crystal structures and crystal chemistry in the system Na_{1-x}Zr₂Si₆P_{3-x}O₁₂. *Mater Res Bull* 1976;11(2):173–82.
- [21] Zhang Z, Shao Y, Lotsch B, Hu YS, Li H, Janek J, et al. New horizons for inorganic solid state ion conductors. *Energy Environ Sci* 2018;11(8):1945–76.
- [22] Jalilian-Khakhshour A, Phillips CO, Jackson L, Dunlop TO, Margadonna S, Deganello D. Solid-state synthesis of NASICON (Na₃Zr₂Si₆PO₁₂) using nanoparticle precursors for optimisation of ionic conductivity. *J Mater Sci* 2020;55(6):2291–302.
- [23] Shao Y, Zhong G, Lu Y, Liu L, Zhao C, Zhang Q, et al. A novel NASICON-based glass – ceramic composite electrolyte with enhanced Na-ion conductivity. *Energy Storage Mater* 2019;23:514–21.
- [24] Lan T, Tsai CL, Tietz F, Wei XK, Heggen M, Dunin-Borkowski RE, et al. Room-temperature all-solid-state sodium batteries with robust ceramic interface between rigid electrolyte and electrode materials. *Nano Energy* 2019;65:104040.
- [25] Lee JS, Chang CM, Lee YL, Lee JH, Hong SH. Spark plasma sintering (SPS) of NASICON ceramics. *J Am Ceram Soc* 2004;87(2):305–7.
- [26] Zhang Z, Zhang Q, Shi J, Chu YS, Yu X, Xu K, et al. A self-forming composite electrolyte for solid-state sodium battery with ultralong cycle life. *Adv Energy Mater* 2017;7(4):1601196.
- [27] Noi K, Suzuki K, Tanibata N, Hayashi A, Tatsumisago M. Liquid-phase sintering of highly Na⁺ ion conducting Na₃Zr₂Si₆PO₁₂ ceramics using Na₃BO₃ additive. *J Am Ceram Soc* 2018;101(3):1255–65.
- [28] Yang J, Wan HL, Zhang ZH, Liu GZ, Xu XX, Hu YS, et al. NASICON-structured Na_{3-x}Zr_{1.95}Mg_{0.05}Si₆PO₁₂ solid electrolyte for solid-state sodium batteries. *Rare Met* 2018;37(6):480–7.
- [29] Samiee M, Radhakrishnan B, Rice Z, Deng Z, Meng YS, Ong SP, et al. Divalent-doped Na₃Zr₂Si₆PO₁₂ sodium superionic conductor: improving the ionic conductivity via simultaneously optimizing the phase and chemistry of the primary and secondary phases. *J Power Sources* 2017;347:229–37.
- [30] Hu YS. Batteries: getting solid. *Nat Energy* 2016;1(4):16042.
- [31] Song S, Duong HM, Korsunsky AM, Hu N, Lu L. A Na⁺ superionic conductor for room-temperature sodium batteries. *Sci Rep* 2016;6(1):32330.
- [32] Yu X, Manthiram A. Sodium – sulfur batteries with a polymer-coated NASICON-type sodium-ion solid electrolyte. *Matter* 2019;1(2):439–51.
- [33] Zhou W, Li Y, Xin S, Goodenough JB. Rechargeable sodium all-solid-state battery. *ACS Cent Sci* 2017;3(1):52–7.
- [34] Fu H, Yin Q, Huang Y, Sun H, Chen Y, Zhang R, et al. Reducing interfacial resistance by Na–SiO₂ composite anode for NASICON-based solid-state sodium battery. *ACS Mater Lett* 2020;2(2):127–32.
- [35] Lu Y, Alonso JA, Yi Q, Lu L, Wang ZL, Sun C. A high-performance monolithic solid-state sodium battery with Ca²⁺ doped Na₃Zr₂Si₆PO₁₂ electrolyte. *Adv Energy Mater* 2019;9(28):1901205.
- [36] Matios E, Wang H, Wang C, Hu X, Lu X, Luo J, et al. Graphene regulated ceramic electrolyte for solid-state sodium metal battery with superior electrochemical stability. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019;11(5):5064–72.
- [37] Miao X, Di H, Ge X, Zhao D, Wang P, Wang R, et al. AlF₃-modified anode/electrolyte interface for effective Na dendrites restriction in NASICON-based solid-state electrolyte. *Energy Storage Mater* 2020;30:170–8.
- [38] Uchida Y, Hasegawa G, Shima K, Inada M, Enomoto N, Akamatsu H, et al. Insights into sodium ion transfer at the Na/NASICON interface improved by uniaxial compression. *ACS Appl Energy Mater* 2019;2(4):2913–20.
- [39] Noguchi Y, Kobayashi E, Plashnitsa LS, Okada S, Yamaki JI. Fabrication and performances of all solid-state symmetric sodium battery based on NASICON-related compounds. *Electrochim Acta* 2013;101:59–65.
- [40] Lalère F, Leriche JB, Courty M, Boulineau S, Viallet V, Masquelier C, et al. An allsolid state NASICON sodium battery operating at 200 °C. *J Power Sources* 2014;247:975–80.
- [41] Ruan Y, Guo F, Liu J, Song S, Jiang N, Cheng B. Optimization of Na₃Zr₂Si₆PO₁₂ ceramic electrolyte and interface for high performance solid-state sodium battery. *Ceram Int* 2019;45(2):1770–6.
- [42] Gao H, Xue L, Xin S, Park K, Goodenough JB. A plastic-crystal electrolyte interphase for all-solid-state sodium batteries. *Angew Chem Int Ed Engl* 2017;56(20):5541–5.
- [43] Gao H, Xin S, Xue L, Goodenough JB. Stabilizing a high-energy-density rechargeable sodium battery with a solid electrolyte. *Chem* 2018;4(4):833–44.
- [44] Kehne P, Guhl C, Ma Q, Tietz F, Alff L, Hausbrand R, et al. Electrochemical performance of all-solid-state sodium-ion model cells with crystalline Na_xCoO₂ thin-film cathodes. *J Electrochem Soc* 2019;166(3):A5328–32.
- [45] Kehne P, Guhl C, Ma Q, Tietz F, Alff L, Hausbrand R, et al. Sc-substituted Nasicon solid electrolyte for an all-solid-state Na_xCoO₂/Nasicon/Na sodium model battery with stable electrochemical performance. *J Power Sources* 2019;409:86–93.
- [46] Zhan C, Wu T, Lu J, Amine K. Dissolution, migration, and deposition of transition metal ions in Li-ion batteries exemplified by Mn-based cathodes—a critical review. *Energy Environ Sci* 2018;11(2):243–57.
- [47] Zhang Q, Gu QF, Li Y, Fan HN, Luo WB, Liu HK, et al. Surface stabilization of O₃-type layered oxide cathode to protect the anode of sodium ion batteries for superior lifespan. *iScience* 2019;19:244–54.
- [48] Yan Z, Pan H, Wang J, Chen R, Luo F, Yu X, et al. Suppressing transition metal dissolution and deposition in lithium-ion batteries using oxide solid electrolyte coated polymer separator. *Chin Phys B* 2020;29(8):088201.
- [49] Qi XG, Zhou Q, Tang K, Hu YS, inventors; HiNa Battery Technology Co., Ltd., assignee. [Ceramic separator and sodium ion secondary battery for sodium ion battery and its application]. Chinese Patent CN109244314A. 2019 Jan 18. Chinese.
- [50] Qi Y, Zhao J, Yang C, Liu H, Hu Y. Comprehensive studies on the hydrothermal strategy for the synthesis of Na₃(VO₄)₂F_{1-2x} (0 ≤ x ≤ 1) and their Nstorage performance. *Small Methods* 2019;3(4):1800111.
- [51] Zhang Q, Lu Y, Yu H, Yang G, Liu Q, Wang Z, et al. PEO-NaPF₆ blended polymer electrolyte for solid state sodium battery. *J Electrochem Soc* 2020;167(7):070523.
- [52] Tsai CL, Hong HYP. Investigation of phases and stability of solid electrolytes in the NASICON system. *Mater Res Bull* 1983;18(11):1399–407.
- [53] Takahashi T, Kuwabara K, Shibata M. Solid-state ionics—conductivities of Na⁺ ion conductors based on NASICON. *Solid State Ion* 1980;1(3–4):163–75.
- [54] Vonalpen U, Bell M, Hofer H. Compositional dependence of the electrochemical and structural parameters in the Nasicon system (Na_{1-x}Si₆Zr₂P_{3-x}O₁₂). *Solid State Ion* 1981;3-4:215–8.
- [55] Fuentes RO, Figueiredo FM, Marques FMB, Franco JI. Processing and electrical properties of NASICON prepared from yttria-doped zirconia precursors. *J Eur Ceram Soc* 2001;21(6):737–43.
- [56] Fuentes R. Influence of microstructure on the electrical properties of NASICON materials. *Solid State Ion* 2001;140(1–2):173–9.
- [57] Naqash S, Sebold D, Tietz F, Guillon O. Microstructure – conductivity relationship of Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄) ceramics. *J Am Ceram Soc* 2019;102(3):1057–70.
- [58] Guin M, Tietz F, Guillon O. New promising NASICON material as solid electrolyte for sodium-ion batteries: correlation between composition, crystal structure and ionic conductivity of Na_{3-x}Sc₂Si₆P_{3-x}O₁₂. *Solid State Ion* 2016;293:18–26.
- [59] Deng Y, Eames C, Nguyen LHB, Pecher O, Griffith KJ, Courty M, et al. Crystal structures, local atomic environments, and ion diffusion mechanisms of scandium-substituted sodium superionic conductor (NASICON). *Chem Mater* 2018;30(8):2618–30.
- [60] Ben Bechir M, Ben Rhaïem A. The sodium-ion battery: study of alternative current conduction mechanisms on the Na₃PO₄-based solid electrolyte. *Physica E* 2020;120:114032.
- [61] Irvine JTS, Sinclair DC, West AR. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. *Adv Mater* 1990;2(3):132–8.
- [62] Kim JH, Oh TS, Lee MS, Park JG, Kim YH. Effects of Al₂O₃ addition on the sinterability and ionic conductivity of nasicon. *J Mater Sci* 1993;28(6):1573–7.
- [63] Wang S, Xu H, Li W, Dolocan A, Manthiram A. Interfacial chemistry in solidstate batteries: formation of interphase and its consequences. *J Am Chem Soc* 2018;140(1):250–7.
- [64] Tang H, Deng Z, Lin Z, Wang Z, Chu IH, Chen C, et al. Probing solid–solid interfacial reactions in all-solid-state sodium-ion batteries with first-principles calculations. *Chem Mater* 2018;30(1):163–73.
- [65] Lacivita V, Wang Y, Bo SH, Ceder G. Ab initio investigation of the stability of electrolyte/electrode interfaces in all-solid-state Na batteries. *J Mater Chem A Mater Energy Sustain* 2019;7(14):8144–55.