

$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 基锂离子导电材料的制备与表征

刘玉龙¹, 张 鸿^{1,2}, 薛 丹¹, 崔 彬¹, 李志成^{1,2}

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用以聚乙烯醇为聚合剂的湿化学法合成 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 锂离子导电材料, 以 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (LP) 为助烧剂制备 LATP- x LP ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$, 摩尔分数) 锂离子导电固体电解质材料。利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜和交流阻抗技术分别对材料的相组成、微观组织和离子导电性进行表征。通过分析材料晶体结构和交流阻抗特性, 对材料的导电机理进行研究。结果表明: LATP 粉体和 LATP- x LP 陶瓷具有菱方晶系结构, 空间群为 $R_3\text{-c}$, 该晶体结构具有三维离子导电通道; 添加 LP 助烧剂使陶瓷的烧结温度降低了 150 °C、电导率得到了提高。交流、直流导电特性测量得出 LATP-0.03LP 的离子导电性占总导电性的 99.5%。

关键词: $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$; 合成; 助烧剂; 离子导电性

中图分类号: TB321

文献标志码: A

Fabrication and characterization of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ based Li-ion conductive materials

LIU Yu-long¹, ZHANG Hong^{1,2}, XUE Dan¹, CUI Bin¹, LI Zhi-cheng^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Nonferrous Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) lithium-ion conductive materials were prepared by a wet chemical method which is polymerized by polyvinyl alcohol. The LATP- x LP ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$, mole fraction) ceramics were prepared by using $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (LP) as sintering additive. The phases and microstructures of the prepared materials were investigated by X-ray diffraction and scanning electron microscope. Ionic conductivities were measured by AC impedance measurement. The conduction mechanism of the materials was studied by analyzing the crystal structure and AC impedance characteristics of the materials. The results show that the LATP powder and LATP- x LP ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$) ceramics have the rhombohedral crystalline structure with the space group of $R_3\text{-c}$, which has 3-dimensional ionic conducting path. The LP sintering additive can decrease the sintering temperature of LATP by 150 °C and improve the ionic conductivity. The analysis of the DC and AC conductivities of the LATP-0.03LP ceramics reveals that the ionic conductivity is 99.5% of the total conductivity.

Key words: $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$; synthesis; sintering additive; ionic conductivity

锂离子电池在电子信息、清洁能源存储和电动交通等领域中正起着越来越重要的作用^[1-3]。目前, 商业应用的锂离子电池的电解质主要是将电解质锂盐如

LiClO_4 、 LiPF_6 等溶解于有机溶剂而制得^[4-7]。 LiClO_4 在生产和使用过程存在安全隐患, 且对电极材料可能造成腐蚀, 影响电池的性能与寿命; LiPF_6 在生产 and 使

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50872155)

收稿日期: 2011-01-17; 修订日期: 2011-03-10

通信作者: 李志成, 教授, 博士; 电话: 0731-88877740; E-mail: zhchli@csu.edu.cn

用过程中也存在安全隐患,电解质溶液随电压升高易分解、电解液的扩散和泄露将影响电池服役。所以,改善锂电池电解质材料已成为人们关注的课题。固体氧化物锂离子导电电解质材料具有较强的性能稳定性,是锂电池电解质开发应用的重要方向^[8]。在众多的固体氧化物电解质中,NASICON型的 $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Ge}, \text{Zr}, \text{Hf}$)材料具有三维骨架结构,并具有良好的物理化学稳定性,是最具应用前景的快离子导体之一。 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 是综合性能良好、原材料来源广泛、制备成本低廉的优选材料体系。但通过传统固态反应方法制备的 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 陶瓷电解质的孔隙率较高(达34%),导致离子电导率很低。有研究表明: Al^{3+} 和 Ga^{3+} 等三价阳离子部分取代 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 Ti^{4+} 能有效提高离子电导率^[9-11]。目前,对 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 锂离子导体的制备与电解质应用开展了较多的研究^[9, 12-14]。但是, Al^{3+} 取代后的 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)材料烧结性能较差。改善LATP的烧结性能成为科技工作者关心的课题,如通过添加 Li_2O 、 LiNO_3 、 Li_2CO_3 和 Li_3BO_3 等助烧剂能提高LATP的烧结性能^[11, 15-17]。

本文作者采用湿化学法制备 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 粉体材料,并探讨 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 助烧剂对 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 材料的烧结性能、晶体结构和离子导电性能的影响。

1 实验

采用以聚乙烯醇(PVA)为聚合剂的湿化学合成方法制备材料粉体。以 Li_2CO_3 ($\geq 99.0\%$)、钛酸丁酯($\geq 98.0\%$)、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($\geq 99.0\%$)、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ($\geq 99.0\%$)为原料,按化学式 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 计算配料。将称量的原料溶于稀硝酸,并利用磁力搅拌器将溶液混合均匀,然后加入适量的PVA作为聚合剂。PVA分子与溶液中金属阳离子发生螯合作用,对金属阳离子具有俘获效应;同时,PVA分子链的空间位阻效应能够将金属阳离子互相分离,避免其聚集,使所得到的溶液具有良好的化学均匀性。将所得溶液搅拌加热至水分完全蒸发得到干燥的LATP前驱粉体。将前驱体粉体进行热分析以初步确定其煅烧温度。所得粉料在700℃煅烧2 h。所得煅烧粉料一部分直接压制成型,另一部分加适量的二甲基乙醚研磨均匀以研究助烧剂对材料的影响。

以研磨后的煅烧粉料为基质,分别加入摩尔分数为1%、3%和5%的 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 作为助烧剂,相应试样分别记为LATP-xLP($x=0.01, 0.03, 0.05$)。 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的制备以 Li_2CO_3 ($\geq 99.0\%$)、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ($\geq 99.0\%$)为原料,

按照化学式 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 计算配料。按配比称取原料,溶于稀硝酸,调节溶液的pH值为9左右,将研磨后的粉料加入溶液中。溶液经充分搅拌后加入适量的聚乙二醇(PEG-400)分散剂,再加热搅拌蒸发得到干燥的前驱体粉料,前驱体粉料经400℃分解得到所需复合粉体。

粉体经模压成型,制成直径为15 mm、厚度约为2 mm的生坯圆片。LATP生坯片在1000℃烧结2 h获得最终块体材料。添加助烧剂的LATP-xLP生坯片在850℃烧结2 h获得最终块体材料。瓷片经两面磨平后涂覆银浆,并在550℃烧渗银电极。

采用DSC/TG联用热分析仪(NETZSCHSTA449C型,NET公司,德国)分析前驱体粉料的热演变行为;采用X射线衍射仪(XRD,D/MAX 2500型,日本理学,Cu K_α , $\lambda=0.1541\text{ nm}$)分析试样的相结构;采用扫描电子显微镜(SEM,JSM-6360LV型,日本)观测烧结陶瓷的微观形貌;采用电化学综合测试仪(Gamry Reference 600,美国)的交流阻抗测试陶瓷试样的交流导电性,测试频率范围为1 Hz~1 MHz,测量温度范围为室温~125℃;采用Fluke 45型数字万用表(Fluke公司,美国)测量直流导电电阻。

2 结果与分析

2.1 微观组织

图1所示为LATP前驱体的DSC/TG曲线。从图中可以看出,81℃处有一个吸热峰,对应少量的质量损失,这是由前驱体中的自由水分开始蒸发引起的,随着温度的升高,水分(自由水和结晶水)逐渐蒸发;547℃处出现微小的放热峰,可能对应硝酸盐分解成

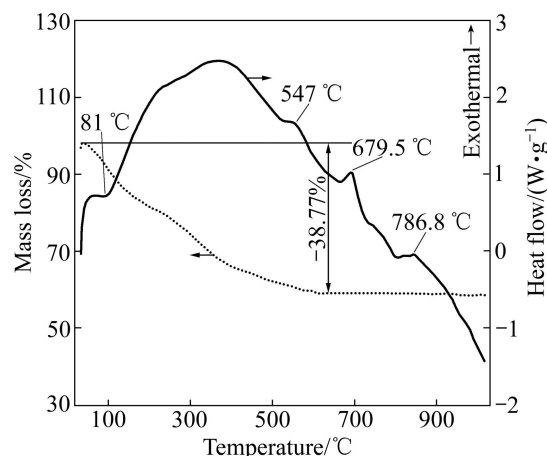


图1 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 前驱体的DSC—TG曲线

Fig. 1 DSC—TG curves of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ precursor

氧化物并释放出含氮气体以及 PVA 的分解挥发等。在室温至 620 °C 温度范围内有 38.77% 的质量损失, 这些质量损失包括自由水、结晶水、PVA 粘结剂和硝酸盐的分解与挥发。高于此温度后, 粉体的质量没有明显的变化。679.5 °C 处有一个放热峰, 但质量没有变化, 可以认为在此温度附近发生析晶或 LATP 晶相开始形成; 在 786.8 °C 处也有一个吸热峰, 此峰对应的可能是相结构的变化。

为了获得结晶良好、晶粒细小的 LATP 粉体, 根据 DSC—TG 测试分析结果, 采用略高于析晶放热峰 (679.5 °C 和 786.8 °C) 温度的 700 °C 和 850 °C 两个温度分别进行 LATP 前驱体的煅烧实验, 并利用 XRD 测试煅烧粉体的相组成。

图 2(a) 所示为经 700 °C 和 850 °C 煅烧后 LATP 粉末的 XRD 谱。利用 X 射线衍射仪配备的 Jade5+PDF2003 数据分析软件分析得出: 在两个煅烧条件下获得的 LATP 粉体的 XRD 谱与 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的衍射谱 (PDF 卡号为 35-0754, 菱方晶系结构, 空间群为 $R_3\text{-}c$)

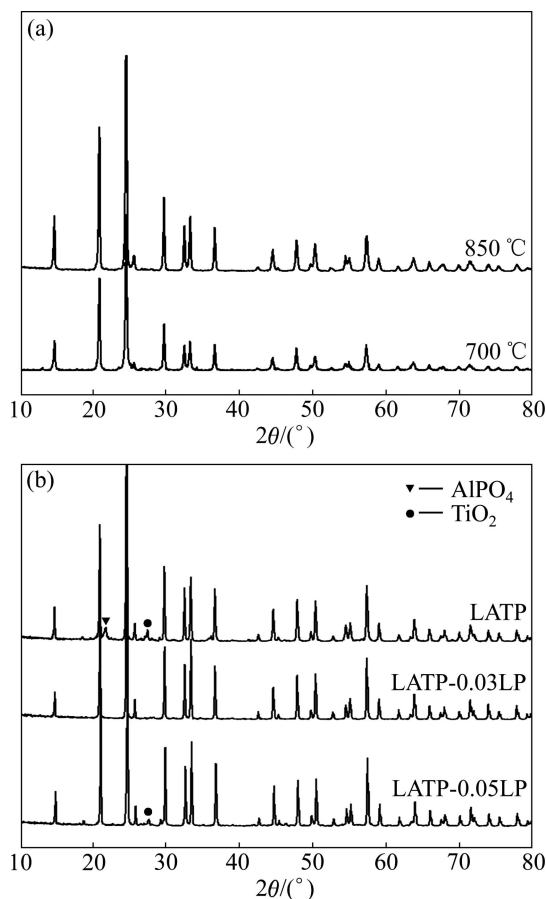


图 2 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 基材料的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ based materials: (a) As-calcined powders; (b) As-sintered LATP-xLP ($x=0, 0.03, 0.05$) ceramics

吻合良好, 未发现其他衍射峰。通过对衍射谱进行精修获得 700 °C 煅烧粉体的晶格参数为 $a=b=8.509 \text{ \AA}$, $c=20.910 \text{ \AA}$; 850 °C 煅烧粉体的晶格参数为 $a=b=8.505 \text{ \AA}$, $c=20.960 \text{ \AA}$ 。它们与 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶格参数 ($a=b=8.513 \text{ \AA}$, $c=20.878 \text{ \AA}$) 相比, a 值略减小, 而 c 值略增大。为获得晶粒细小的粉体以增强材料的烧结性, 降低烧结温度, 减少锂的损失, 本研究的后续研究均采用 700 °C、2 h 为煅烧条件。

图 2(b) 所示为 LATP-xLP ($x=0, 0.03, 0.05$) 3 种烧结陶瓷试样的 XRD 谱。其中, 未添加助烧剂 LATP 陶瓷的烧结温度为 1 000 °C, 添加助烧陶瓷材料 ($x=0.03, 0.05$) 的烧结温度为 850 °C。Jade5+PDF2003 数据分析软件分析可知, 1 000 °C 烧结后的 LATP 陶瓷主要相是与空间群为 $R_3\text{-}c$ 的 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱方晶系结构相同的相, 但在 $2\theta=22.8^\circ$ 附近出现了与 AlPO_4 (PDF 卡号为 11-0500, 空间群为 $C222_1$) 结构相同的衍射峰; 在 $2\theta=29^\circ$ 出现了 TiO_2 (PDF 卡号为 65-0190, 空间群为 $P4_2/mnm$) 的衍射峰。经 850 °C 烧结的 LATP-xLP 陶瓷 ($x=0.03, 0.05$) 的衍射峰也与 $R_3\text{-}c$ 晶型 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的相同。在 XRD 谱中未能观察到 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的衍射峰, 可能是由于其以非晶态形式存在或者已经与 LATP 形成了固溶体。此外, 由 LATP-0.05LP 的 XRD 谱中可以观察到微量杂质相 TiO_2 (PDF 卡号为 65-0190, 空间群为 $P4_2/mnm$) 的衍射峰; 而 LATP-0.03LP 的 XRD 谱中没有任何杂质相。

图 3 所示为 LATP-0.03LP 烧结陶瓷的 SEM 像。由图 3 可知, 大部分晶粒尺寸在 2~4 μm 范围内。因为 LATP 属菱方晶系结构, 晶粒并非以球形等轴晶形式存在, 所以, 较大的晶粒之间可能存在空隙。此外, 在某些晶粒之间存在玻璃相状态的组织 (如图 3 中箭头所指), 这应该是 LP 助烧剂在烧结过程中形成液相所致。根据 Li-P-O 系相图可知, $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的熔点为 876 °C; 升温过程中, $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-LiPO}_3$ 相区在 604 °C 开始

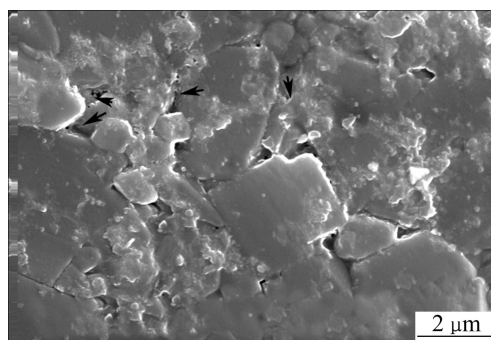


图 3 LATP-0.03LP 烧结样品的 SEM 像

Fig. 3 SEM image of as-sintered LATP-0.03LP

出现 $\beta\text{-Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 与液相共存区,并于 645°C 开始转变为 $\alpha\text{-Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 与液相共存区。所以,添加助烧剂后, LATP-xLP 试样在 850°C 烧结时会产生部分液相,有助于原子扩散和烧结性能的提高。同时,液相 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 中的离子也可能扩散至基体并与基体形成固溶体。同时,根据阿基米德原理测得 LATP 陶瓷试样的致密度为 89.6%,而 LATP-0.03LP 试样的致密度达 95.4%。所以,适当添加助烧剂能有效地降低烧结温度。由本研究可知,添加助烧剂能明显降低烧结温度, LATP 的烧结温度降低了 150°C 。

2.2 导电性能

采用电化学交流阻抗测试技术对各种陶瓷材料的导电性进行表征。图 4 所示为 LATP-xLP ($x=0.01, 0.03, 0.05$) 陶瓷的室温交流阻抗谱。图中的点为实验测量值,实线为等效电路拟合曲线。由图 4 可知,所有试样的交流阻抗谱都是由体现陶瓷块体效应的高频段圆弧和电极效应的低频段斜线组成。低频部分的阻抗谱线是电极极化、部分离子迁移到陶瓷/电极界面后被阻塞而引起的。高频段的阻抗谱为扁形圆弧,实际阻抗半圆弧的圆心均在实轴下方。这说明陶瓷样品中存在由晶体内部非均匀性(如缺陷和杂质)而产生的“弥散

效应”。这种“弥散效应”在等效电路拟合中常用常相角元件(Constant phase element, CPE)来表征。本研究采用图 4(b)所示的 RC-CPE 等效电路对阻抗谱进行拟合。等效电路中, R_0 代表由测试系统引起的电阻; R_b 和 R_c 分别为陶瓷块体等效电阻和陶瓷-电极界面效应引起的等效电阻; C_b 和 C_c 分别为陶瓷块体等效电容和陶瓷-电极界面效应引起的等效电容; CPE 代表相应的常相角元件。可见,用 RC-CPE 等效电路拟合的曲线与实验测量结果吻合较好。

因为研究中的测试试样具有相近的样品尺寸,所以,从图中高频段的阻抗谱可初步得出试样间的电导差异。总体看来,添加 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 助烧剂有助于减小试样的电阻。这可能是 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 助烧剂在烧结过程中充当焊合剂的作用而提高了陶瓷试样的致密度。同时,助烧剂的添加量对试样的电阻也有影响,如当 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的添加量为 3%(摩尔分数)时,试样的室温电阻最小。当 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的添加量过少(1%, 摩尔分数)时,不能起到有效焊合剂的作用,反而由于本身的电导率较低而阻碍了锂离子的导通。适当的助烧剂添加量(3%, 摩尔分数)能起到助烧作用、增加陶瓷试样的致密性。同时,由图 2 所示的 XRD 谱分析结果得出,陶瓷并没有产生杂质相。当 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的添加量过多(5%, 摩尔分数)时,陶瓷电阻比纯 LATP 的小,但比 LATP-0.03LP 的大。这可能因为 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 虽然能起到助烧作用,但助烧剂本身的电导率比 LATP 的低,而且还产生非离子导电的杂质相 TiO_2 (见图 2)。

图 5 所示为几种电解质材料的电导率—温度 ($\ln(\sigma T) - 10^3/T$) 特征曲线。由图 5 可知,材料的电导率—温度关系遵循 Arrhenius 关系式:

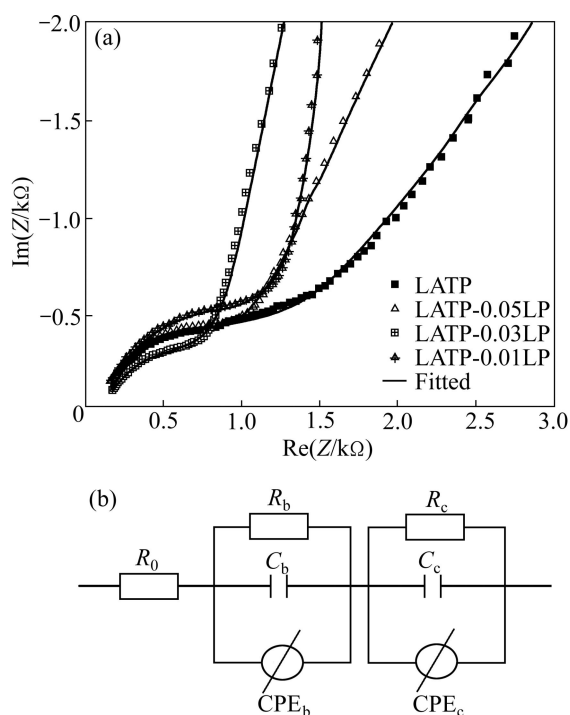


图 4 LATP-xLP ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$) 陶瓷的室温交流阻抗谱及等效电路拟合结果

Fig. 4 Complex impedance plots (a) and equal effective current fitted curves (b) of LATP-xLP ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$) ceramics measured at room temperature

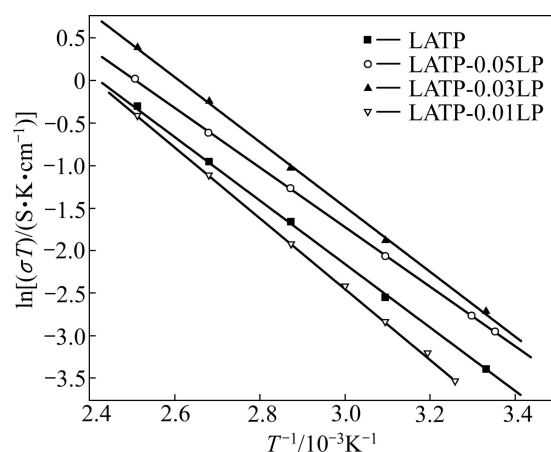


图 5 LATP-xLP ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$) 陶瓷的电导率—温度关系

Fig. 5 Temperature dependence of electric conductivity of LATP-xLP ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$) ceramics

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-E_a/(kT)] \quad (1)$$

式中： σ_0 为离子空穴浓度有关的材料常数； E_a 为离子导电激活能； k 为波尔兹曼常数。由此得到 $x=0$ 、0.01、0.03和0.05时LATP- x LP陶瓷的导电激活能分别为31.31、34.40、27.61和29.15 kJ/mol。由图5可看出，LATP-0.03LP在整个测试温度范围内具有最高的电导率，其室温电导率为 2.20×10^{-4} S/cm，比未加助烧剂的LATP陶瓷提高了2倍。

一般地，交流阻抗测试获得的是陶瓷材料的总电阻，体现材料中各种载流子如电子、空穴和离子共同作用的结果；而直流测试获得的是材料的电子电阻，其载流子有电子和孔穴。所以，结合两种测量方式，可以初步获得材料离子导电性所占的比例。本文作者采用Fluke 45型数字万用表测量直流特性和交流阻抗测试交流导电特性，经过分析和计算获得室温下LATP-0.03LP的直流电导率和交流电导率分别为 1.03×10^{-6} S/cm和 2.20×10^{-4} S/cm。由此得到LATP-0.03LP陶瓷中电子导电所占比例为0.5%，而离子导电所占比例为99.5%。由此可见，该材料的导电主要由离子导电贡献。

3 结论

1) 采用以聚乙烯醇为聚合剂的湿化学法制备了 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 基锂离子导电材料，助烧剂 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 使 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 陶瓷的烧结温度降低了150℃。

2) $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3-x\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$)陶瓷为菱方晶系结构，其空间群为 R_3-c ，该类型晶体结构具有三维离子导电通道。

3) 添加 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 助烧剂也有利于提高 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的导电性。其中，当 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 添加量为3%(摩尔分数)时，陶瓷室温电导率为 2.20×10^{-4} S/cm，比未加助烧剂纯 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 陶瓷的电导率提高了2倍。

4) $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3-0.03\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 材料的导电主要是离子导电，离子导电性占总导电性的99.5%。

REFERENCES

[1] 郭炳坤, 徐 徽, 王友先, 肖立新. 锂离子电池[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002: 17-32.
GUO Bin-kun, XU Hui, WANG You-xian, XIAO Li-xin. Lithium ion battery [M]. Changsha: Central South University Press, 2002: 17-32.

[2] 吴宇平, 戴晓兵, 马军旗, 程 预. 锂离子电池—应用与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 373-385.
WU Yu-ping, DAI Xiao-bing, MA Jun-qi, CHEN Yu. Lithium ion battery—Application and practice [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 373-385.

[3] 王国宝, 王先友, 舒洪波, 王英平, 杨顺毅, 刘修明, 裴 斧, 王雁生, 安红芳, 郑丽萍, 陈权启. 固相法合成 LiFePO_4/C 正极材料的电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(12): 2351-2356.
WANG Guo-bao, WANG Xian-you, SHU Hong-bo, WANG Ying-ping, YANG Shun-yi, LIU Xiu-ming, PEI Fu, WANG Yan-sheng, AN Hong-fang, ZHENG Li-ping, CHEN Quan-qi. Electrochemical performance of LiFePO_4/C cathode materials synthesized by solid-state reaction [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(12): 2351-2356.

[4] CROCE F, APPETECCHI G B, PERSI L, SCROSATI B. Nano-composite polymer electrolytes for lithium batteries [J]. Nature, 1998, 394(6692): 456-458.

[5] GADJOUROVA Z, ANDREEV Y G, TUNSTALL D P, BRUCE P G. Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes [J]. Nature, 2001, 412(6846): 520-523.

[6] 胡传跃, 李新海, 郭 军, 汪形艳, 易 涛. 高温下锂离子电池电解液与电极的反应[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(4): 629-635.
HU Chuan-yue, LI Xin-hai, GUO Jun, WANG Xing-yan, YI Tao. Reactions between electrolyte and electrode of lithium ion batteries at elevated temperature [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(4): 629-635.

[7] 胡传跃, 李新海, 王志兴, 郭华军. 锂离子电池电解液过充添加剂的行为[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(12): 2125-2130.
HU Chuan-yue, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun. Behavior of overcharging additions for electrolyte used in Li-ion batteries [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(12): 2125-2130.

[8] ADACHI G, IMANAKA N, AONO H. Fast Li^+ conducting ceramic electrolytes [J]. Advanced Materials, 1996, 8(2): 127-135.

[9] AONO H, SUGIMOTO E, SADAOKA Y, IMANAKA N, ADACHI G. Ionic conductivity of lithium titanium phosphate ($\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, $\text{M}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{Y}$, and La) systems [J]. Journal of Electrochemical Society, 1989, 136(2): 590-591.

[10] LI Shi-chun, LIN Zu-xiang. Phase relationship and ionic conductivity of $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ system [J]. Solid State Ionics, 1983, 9/10: 835-837.

[11] AONO H, SUGIMOTO E, SADAOKA Y, IMANAKA N, ADACHI G. Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate systems [J]. Journal of Electrochemical Society, 1990, 137(4): 1023-1027.

[12] XIAO Zhuo-bing, MA Ming-you, WU Xian-ming, HE Ze-qiang. Thin-film lithium-ion battery derived from $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$

- sintered pellet [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(2): 281–285.
- [13] WU Xian-ming, LI Run-xiu, CHEN Shang, HE Ze-qiang, MA Ming-you. Sol-gel preparation and characterization of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ sintered with flux of LiBO_2 [J]. Rare Metals, 2010, 29(5): 515–518.
- [14] 户赫龙, 毋雪梅, 鲁占灵, 贾晓林. 溶胶-凝胶、微波加热合成 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 粉体 [J]. 人工晶体学报, 2009, 38(4): 948–951.
- HU He-long, WU Xue-mei, LU Zhan-ling, JIA Xiao-lin. Synthesis of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ powders by sol-gel and microwave heating method [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2009, 38(4): 948–951.
- [15] AONO H, SUGIMOTO E, SADAOKA Y, IMANAKA N, ADACHI G. The electrical properties for ceramic electrolytes of $\text{LiM}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3 \cdot y\text{Li}_2\text{O}$ ($M=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Hf}, \text{and Zr}$) systems [J]. Journal of Electrochemical Society, 1993, 140(7): 1827–1832.
- [16] KOBAYASHI Y, TABUCHI M, NAKAMURA O. Ionic conductivity enhancement in $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -based composite electrolyte by the addition of lithium nitrate [J]. Journal of Power Sources, 1997, 68(2): 407–411.
- [17] AONO H, SUGIMOTO E, SADAOKA Y, IMANAKA N, ADACHI G. Ionic conductivity of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ mixed with lithium salts [J]. Chemistry Letters, 1990, 19(3): 331–334.

(编辑 陈卫萍)