

溶胶-凝胶法合成超细锂快离子导体 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 粉体及其表征

苏明如, 王志兴, 李新海, 郭华军, 彭文杰

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 以 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料, 采用溶胶-凝胶法合成 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 粉体, 并研究热处理温度对粉体结构的影响。通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)和电化学阻抗谱(EIS)对制备粉体的结构与性能进行表征。结果表明: 溶胶凝胶法可合成纯相 LATP 粉体, 降低热处理温度, 且粉体结晶性良好, 粒径小于 $1\text{ }\mu\text{m}$, 室温下电导率为 $1.32\times 10^{-3}\text{ S/cm}$, 673 K 时电导率达到 $8.94\times 10^{-2}\text{ S/cm}$, 473~673 K 下活化能为 31.55 kJ/mol。

关键词: 锂快离子导体; $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$; 离子电导率; 溶胶-凝胶

中图分类号: O646

文献标志码: A

Preparation and characterization of lithium fast ion conductor $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ultrafine powders by sol-gel method

SU Ming-ru, WANG Zhi-xing, LI Xin-hai, GUO Hua-jun, PENG Wen-jie

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ powders were prepared by sol-gel method using $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ as starting materials. The influence of synthesis temperature on the structure of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ powders was studied. The structure and the characterization of the powders were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that pure $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ powders with good crystallinity and particle size below $1\text{ }\mu\text{m}$ are obtained by sol-gel method, and the heating temperature decreases. The lithium ion conductivity is $1.32\times 10^{-3}\text{ S/cm}$ at room temperature, while it reaches its maximum $8.94\times 10^{-2}\text{ S/cm}$ at 673 K, and its activation energy is 31.55 kJ/mol at the temperature range of 473~673 K

Key words: lithium fast ion conductor; $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$; ionic conductivity; sol-gel method

随着锂离子电池技术的发展, 高能量密度的锂离子电池日益受到国内外学者的关注, 其中, 全固态锂离子电池也是目前研究的热点之一^[1-2], 但是锂离子固体电解质的室温电导率偏低成为制约其发展的瓶颈。尽管一些导体如 Li_3N 单晶^[3]和 $\text{SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S-LiI}$ 玻璃^[4]在室温时离子电导率高达 $1\times 10^{-3}\text{ S/cm}$, 但因为加工困难且电化学性能的不稳定限制它们的实际应用。

研究发现, 具有 NASICON 结构的 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 作

为锂快离子导体, 通过异价离子的取代在结构中引入空穴或填隙离子可制得锂快离子导体^[5], 但是孔隙率高达 34%而导致其电导率很低, 远低于实际应用的需要^[6-7]。而当用 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 部分取代 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的 Ti^{4+} 后, 使得其离子电导率有了较大的提高^[8]。AONO^[6,9]等也发现用 Al^{3+} 进行掺杂能提高其离子电导率, 其中以 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (以下简称 LATP) 的室温锂离子电导率最大, 达 $7\times 10^{-4}\text{ S/cm}$ 。FU^[10]运用传统的

熔融-淬火工艺成功地以 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 等部分取代 Ti^{4+} 获得了较高离子电导率的快离子导体,这一报道使 LATP 的研究得到了广泛的关注。但是,由于锂无机快离子导体制备条件苛刻,合成体系复杂,影响导电性能的因素众多等原因,导致其研究进展较为缓慢^[11]。一般 LATP 的合成方法多数是固相法,该法不仅合成温度高(约 1 200 $^{\circ}\text{C}$)、反应时间长(约 24 h),且会有明显的锂损失,不容易得到纯相的产物^[12-16]。而溶胶-凝胶法作为一种材料制备的常用方法,具有反应物能均匀地混合、结晶温度较低、合成产物的晶粒较小且均匀等优点^[17-20],有望得到结晶性良好且具有较高离子电导率的固体电解质粉体。

基于以上考虑,本文作者采用溶胶-凝胶法制备锂快离子导体 LATP,并通过热分析(TG-DTA)、X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)和电化学阻抗谱(EIS)等测试方法对所制备材料进行了表征,并研究热处理温度对粉体结构的影响。

1 实验

1.1 材料的制备

1.1.1 前驱体的制备

将化学计量比的醋酸锂($\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)和磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)加入到乙二醇甲醚($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)中,在常温下进行磁力搅拌,然后加入少量浓硝酸,以防止沉淀的生成。当所有溶质全部溶解后,加入少量乙酰丙酮($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$)以防止钛酸丁酯的水解,然后加入化学计量比的钛酸丁酯,继续搅拌,得到溶胶。将得到的溶胶在 380 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 20 min,得到 LATP 干凝胶前驱体。

1.1.2 LATP 的制备

将得到的干凝胶球磨 30 min 后过筛,于 900 $^{\circ}\text{C}$ 空气气氛下煅烧 2 h,随炉冷却即得到白色粉末状 LATP。

1.2 离子电导率的测定

在 LATP 样品粉末中加入适量聚乙二醇溶液作为粘结剂,然后在 $d=10\text{ mm}$ 的钢模中以 10 MPa/ cm^2 的压力将其压成圆片,并将压成的片在 900 $^{\circ}\text{C}$ 空气中烧结 2 h,得到 LATP 烧结片。

将烧结片的表面用 800 级金相砂纸打磨、抛光后,采用直流溅射喷金于烧结片的两面,在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干以除去可能吸收的水分。离子电导率采用三电极体系,在电化学工作站(上海辰华 CHI660A)上测定交流阻

抗,测试的振幅为 5 mV,频率为 0.01~100 kHz。

2 结果与讨论

2.1 LATP 前驱体的热分析

图 1 所示为溶胶-凝胶法制备 LATP 前驱体干凝胶粉末的 DTA-TG 曲线。由图 1 可知,样品的质量损失大约在 560 $^{\circ}\text{C}$ 终止。110 $^{\circ}\text{C}$ 以前的质量损失是样品中所吸收的水分挥发所致,对应于差热曲线中的吸热峰。110 $^{\circ}\text{C}$ 以后的质量损失则是样品中有机物的燃烧和分解所致,与差热曲线中的吸热和放热峰相对应。差热曲线中的最后一个峰为相变温度,约为 700 $^{\circ}\text{C}$,一般固相法相变温度约为 760 $^{\circ}\text{C}$ 。这与溶胶凝胶法本身的工艺相关,该工艺混合比较均匀,几乎达到分子水平,使产物更容易形成,结晶温度降低,更有利于反应的进行。

2.2 LATP 的结构分析

图 2 所示为溶胶-凝胶法在不同煅烧温度下合成的 LATP 粉末样品的 XRD 谱。由图 2 可知,在不同温度下所得产物的 XRD 谱基本一致,均能获得纯 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 相以及 AlPO_4 相。 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 比 AlPO_4 相对容易获得, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 是所有样品中的主晶相。图 2 中各衍射峰与 JCPDS 标准卡及其他文献上^[18-20]的图谱都能很好地吻合,表明该方法合成的材料为 LATP 纯相。合成样品的 X 射线衍射峰很尖锐,衍射峰强度比较高,表明样品结晶性比较好,晶体比较完整。随着热处理温度的增加,衍射峰的强度增强,表明 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 含量的增加。在图中除 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 相以及 AlPO_4 相外,还有几个细小的杂峰,为 TiO_2 相^[21]。

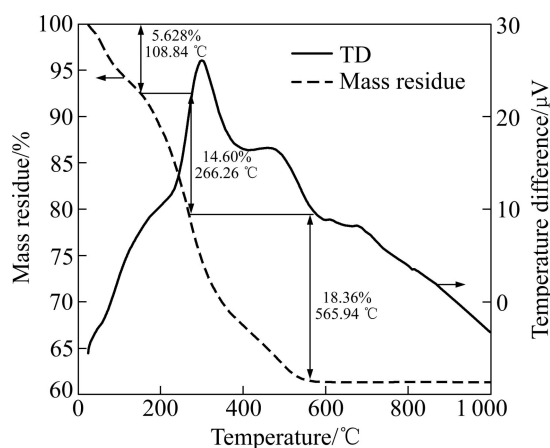


图 1 LATP 前驱体粉末的 DTA-TG 曲线

Fig. 1 DTA-TG curves of LATP precursor powders

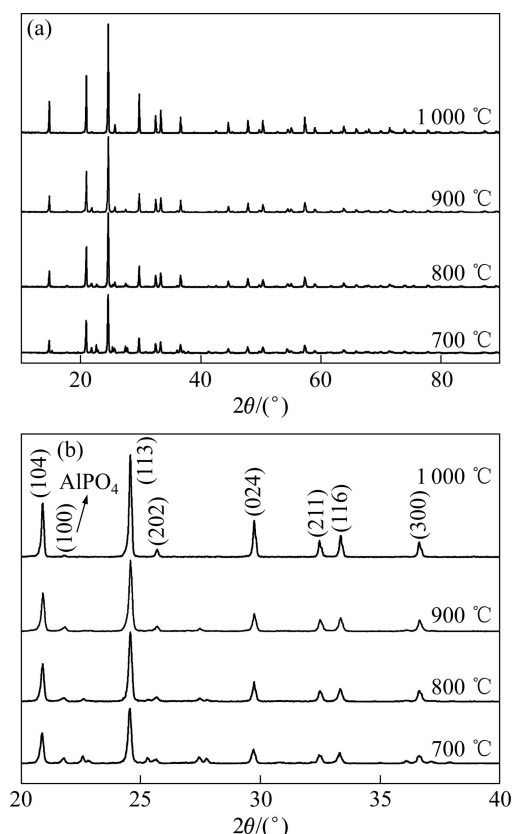


图 2 不同温度下溶胶凝胶法制备 LATP 粉末的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of LATP powder synthesized by sol-gel at different temperatures: (a) $10^\circ\sim 90^\circ$; (b) $20^\circ\sim 40^\circ$

综合考虑实验条件, 选择 900°C 为最终热处理温度进行后续实验。 900°C 下样品晶格参数为 $a=8.503\text{ \AA}$, $c=20.827\text{ \AA}$, 均比 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的参数($a=8.512\text{ \AA}$, $c=20.858\text{ \AA}$)^[10]小, 表明 Al^{3+} 代替了部分 Ti^{4+} 进入到 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 中去。

2.3 LATP 粉体形貌分析

图 3 所示为 900°C 下合成 LATP 粉末的 SEM 像。由图 3 可知, 样品颗粒分布比较均匀, 存在着细小的一次颗粒(粒径 $<1\text{ }\mu\text{m}$)和由一次颗粒团聚而成的二次颗粒, 这是由于煅烧过程中一次颗粒长大引起。与固相法^[18-20]相比, 材料颗粒明显细化。颗粒的细化增加了材料的比表面积, 有利于提高 LATP 的电导率。

2.4 LATP 烧结片测试结果分析

2.4.1 离子电导率及活化能

利用交流阻抗技术, 对合成的 LATP 的电导率进行测定, 图 4 所示为所制备的 LATP 烧结片在不同测试温度下的交流阻抗谱。由图 4 可知, 所有的样品均具有相似的交流阻抗行为, 由一个半圆和一条斜线组

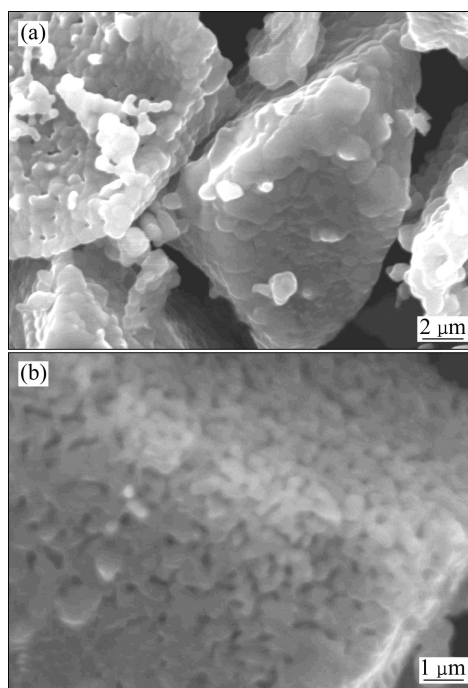


图 3 900°C 下合成 LATP 粉体的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of LATP powder synthesized at 900°C

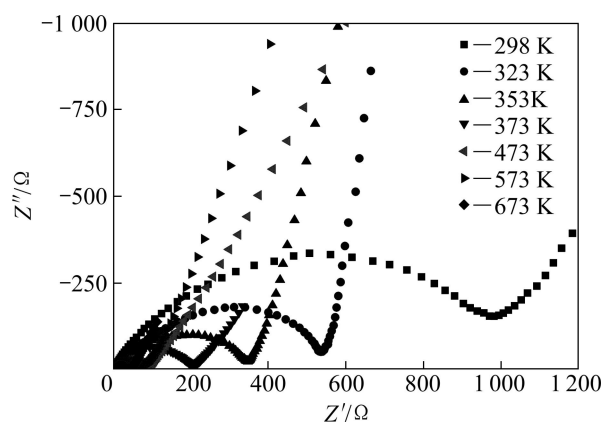


图 4 不同温度下样品的交流阻抗谱

Fig. 4 Complex impedance plots of specimen at various temperatures

成。理论上讲, 如果测试频率足够高, 则可能出现两个半圆^[10]。低频下的半圆主要是晶界阻抗(R), 高频下的半圆主要是晶粒间的阻抗。低频区半圆与 x 轴的焦点即为本文作者所采用的阻抗值 R 。结合公式

$$R = \sigma \cdot \frac{L}{A} \quad (1)$$

式中: L 为烧结片厚度; A 为测试条件下的有效面积。由式(1)求得 LATP 烧结片的离子电导率。计算所得 LATP 离子电导率及活化能数据列于表 1。

图 5 所示为合成产物高温下($473\sim 673\text{ K}$)的

表 1 不同温度下 LATP 的离子电导率及活化能

Table 1 Ionic conductivity and activation energy of LATP specimen at various temperatures

$\sigma/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$							$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})^1)$
298 K	323 K	353 K	373 K	473 K	573 K	673 K	
1.32×10^{-3}	2.26×10^{-3}	4.25×10^{-3}	5.29×10^{-3}	9.97×10^{-3}	3.29×10^{-2}	8.94×10^{-2}	31.55

1) Activity energy

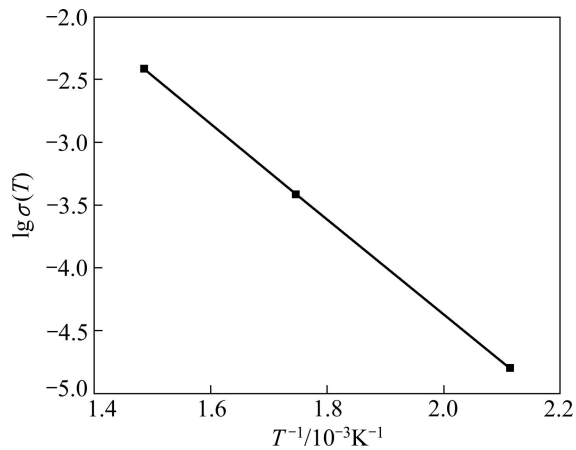


图 5 LATP 的 $\lg\sigma(T)-T^{-1}$ 关系

Fig. 5 $\lg\sigma(T)-T^{-1}$ curves of LATP

$\lg\sigma(T)-T^{-1}$ 关系图, 两者间有很好的线性关系, 表明合成产物在高温下系统满足 Arrhenius 公式:

$$\sigma(T)=\sigma_0\exp[-E_a/(kT)] \tag{2}$$

式中: σ_0 为指前因子; T 为绝对温度; E_a 为活化能; k 为气体常数。

由测试结果可知, 该法合成的 LATP 烧结片的离子电导率相对比较高, 常温下达到 1.32×10^{-3} S/cm, 673 K 下达到 10^{-2} S/cm, 且活化能也比较低, 473~673 K 下为 31.55 kJ/mol。这主要是由于采用溶胶-凝胶法合成的样品分布比较均匀, 合成温度比较低, 更容易烧结, 颗粒更容易结合在一起, 降低离子间的跃迁能差, 且离子迁移的活化能也比较低, 从而使得产物表现出比较高的离子电导率。

2.4.2 LATP 烧结片形貌分析

图 6 所示为 LATP 烧结片的 SEM 像。由图 6 可见, 本研究中制备的 LATP 烧结片成分均一, 表面光滑, 无孔洞及龟裂现象的发生。且烧结片表面的颗粒接触较好, 结合紧密, 颗粒界限并不能被明显地区分出来。这正是 LATP 烧结片有较低活化能和较高电导率的主要原因, 如果烧结片表面有孔洞或者裂纹将会导致烧结片电导率的下降。

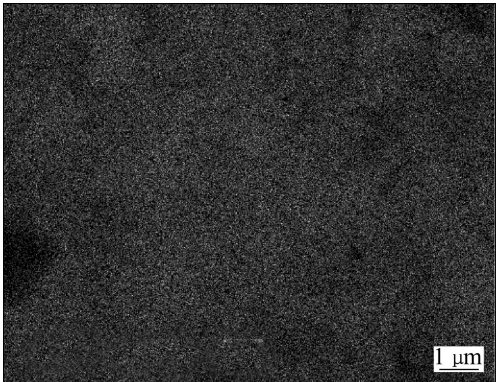


图 6 LATP 烧结片的 SEM 像

Fig. 6 SEM image of LATP sintered pellet

3 结论

1) 采用溶胶-凝胶法成功制备了 LATP 纯相, 结晶温度较低, 且结晶性良好。

2) 合成的 LATP 烧结片均匀、致密, 获得的离子电导率较高, 常温下为 1.32×10^{-3} S/cm, 473~673 K 下达到 10^{-2} S/cm, 活化能为 31.55 kJ/mol, 表明该法合成的烧结片具有较小的活化能。

REFERENCES

[1] 朱永明, 任雪峰, 李 宁. 无机固态锂离子电解质的研究进展[J]. 化学通报, 2010, 73(12): 1073-1079.
ZHU Yong-ming, REN Xue-feng, LI Ning. Progress of inorganic solid state lithium ion electrolyte[J]. Chemistry, 2010, 73(12): 1073-1079.

[2] KOBAYASHI E, PLASHNITSA L S, OKADA S O, YAMAKI J I. Electrochemical properties of Li symmetric solid-state cell with NASICON-type solid electrolyte and electrodes[J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12(7): 894-896.

[3] ALPEN U V, RABENAU A, TALAT G H. Ionic-conductivity in Li_3N single crystals[J]. Applied Physics Letters, 1977, 30(12): 621-623.

[4] KENNESY J H, ZHANG Z M. Improved stability for the

- $\text{SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S-LiI}$ glass system[J]. *Solid State Ionics*, 1988, 28(30): 726-728.
- [5] 郑子山, 张中太, 唐子龙. 锂无机固体电解质[J]. *化学进展*, 2005, 15(2): 101-106.
- ZHENG Zi-shan, ZHANG Zhong-tai, TANG Zi-long. Lithium inorganic solid electrolytes[J]. *Progress in Chemistry*, 2005, 15(2): 101-106.
- [6] AONO H, SUGIMOTO E, SADAOKA Y, SADAOKA Y, IMANAKA N, ADACHI G Y. Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate[J]. *Electrochemical Society*, 1990, 137: 1023-1027.
- [7] JOHNSON P, SAMMES N, IMANISHI N, TAKEDA Y, YAMAMOTO O. Effect of microstructure on the conductivity of a NASICON-type lithium ion conductor[J]. *Solid State Ionics*, 2011, 192(1): 326-329.
- [8] XU Xiao-xiong, WEN Zhao-yin, WU Xiang-wei, YANG Xue-lin, GU Zhong-hua. Lithium ion-conducting glass-ceramics of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_{3.5}\text{Li}_2\text{O}(x=0.0-0.20)$ with good electrical and electrochemical properties[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 99(9): 2802-2806.
- [9] AONO H, SUGIMOTO E, SADAOKA Y, SADAOKA Y, IMANAKA N, ADACHI G Y. The Electrical Properties of Ceramic Electrolytes for $\text{LiM}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3+\text{YL}_2\text{O}$, $M=\text{Ge, Sn, Hf}$, and Zr systems[J]. *Electrochem Soc*, 1993, 140: 1827-1833.
- [10] FU J. Superionic conductivity of glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ [J]. *Solid State Ionics*, 1997, 96: 195-200.
- [11] 张保柱, 马琦, 张志强, 张智敏. 锂快离子导体研究进展与展望[J]. *应用化工*, 2005, 34(5): 265-267.
- ZHANG Bao-zhu, MA Qi, ZHANG Zhi-qiang, ZHANG Zhi-min. Advance and prospects on lithium superionic conductors[J]. *Applied Chemical Industry*, 2005, 34(5): 265-267.
- [12] 庞明杰. $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的离子导电及在 PEO-LiClO_4 体系中的填料效应[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- PANG Ming-jie. Ionic conductivity of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ and the filler effects in PEO-LiClO_4 system[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
- [13] 张玉荣, 王文继. 锂快离子导体 $\text{Li}_{1+2x+2y}\text{Al}_x\text{Mg}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系统的研究[J]. *功能材料*, 2001, 32(5): 510-511.
- ZHANG Yu-rong, WANG Wen-ji. The study of lithium fast ion conductors $\text{Li}_{1+2x+2y}\text{Al}_x\text{Mg}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ system[J]. *Journal of Functional Materials*, 2001, 32(5): 510-511.
- [14] 张玉荣, 王文继. 锂快离子导体 $\text{Li}_{1+2x+2y}\text{Al}_x\text{Yb}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系统的研究[J]. *无机材料学报*, 2001, 16(1): 117-121.
- ZHANG Yu-rong, WANG Wen-ji. New lithium fast conductors of $\text{Li}_{1+2x+2y}\text{Al}_x\text{Yb}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ system[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2001, 16(1): 117-121.
- [15] 庞明杰, 王严杰, 曹涯路, 王利, 徐灿阳, 潘颐. 锂快离子导体 $\text{Li}_{3-x}(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)_2(\text{PO}_4)_3$ 的合成与表征[J]. *材料科学与工程学报*, 2005, 23(5): 545-548.
- PANG Ming-jie, WANG Yan-jie, CAO Ya-lu, WANG li, XU Can-yang, PAN Yi. Preparation and properties of lithium ion conductor $\text{Li}_{3-x}(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2005, 23(5): 545-548.
- [16] 张爱众. 锂快离子导体 $\text{Li}_{1+2x+2y}\text{Al}_x\text{Yb}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系统的合成与表征[J]. *晋中学院学报*, 2007, 24(3): 27-29.
- ZHANG Ai-zhong. Preparation and characteristion of lithium fast ion conductors of $\text{Li}_{1+2x+2y}\text{Al}_x\text{Yb}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ system[J]. *Journal of Jinzhong University*, 2007, 24(3): 27-29.
- [17] 郭小伟, 贾晓林, 户赫龙. 溶胶-凝胶微波加热合成 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 超细粉[J]. *材料导报*, 2007, 21(11): 68-70.
- GUO Xiao-wei, JIA Xiao-lin, HU He-long. Synthesis of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ultrafine powder by sol-gel and microwave heating method[J]. *Materials Review*, 2007, 21(11): 68-70.
- [18] 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): 945-951.
- 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): 945-951.
- [19] WU X M, LI X H, WANG S W, WANG Z, ZHANG Y H, XU M F, HE Z Q. Preparation and characterization of lithium-ion-conductive $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ thin films by the solution deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 425(1): 103-107.
- [20] 吴显明, 肖卓炳, 麻明友, 何则强, 许明飞, 李新海. $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的溶胶凝胶法制备及其性质研究[J]. *功能材料*, 2005, 36(5): 701-703.
- WU Xian-ming, XIAO Zhuo-bing, MA Ming-you, HE Ze-qiang, XU Ming-fei, LI Xin-hai. Preparation and characteristion of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ prepared by sol-gel[J]. *Journal of Functional Materials*, 2005, 36(5): 701-703.
- [21] JOHNSON P, SAMMES N, IMANISHI N, TAKEDA Y, YAMAMOTO O. Effect of microstructure on the conductivity of a NASICON-type lithium ion conductor[J]. *Solid State Ionics*, 2010, 192(1): 326-329.

(编辑 李艳红)