

## 锂离子电池基础科学问题 (X) ——全固态锂离子电池

张舒, 王少飞, 凌仕刚, 高健, 吴娇杨, 肖睿娟, 李泓, 陈立泉

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

**摘要:** 商用锂离子电池由于采用含有易燃有机溶剂的液体电解质, 存在着安全隐患。发展全固态锂离子电池是提升电池安全性的可行技术途径之一。目前全固态锂离子电池的应用还需要解决一些科学与技术问题, 包括: 开发能在宽温度范围使用, 兼顾高电导率与电化学稳定性的固体电解质材料; 减小电解质相与电极相界面间离子输运电阻的技术; 适合全固态电池使用的正负极材料; 相关材料与电池的设计与规模化制造技术。本文从固体电解质材料的研究开发进展, 高通量计算用于固体电解质材料的筛选以及电极材料与固体电解质界面问题等方面进行了小结。

**关键词:** 储能; 全固态锂离子电池; 固体电解质; 高通量计算; 界面

doi: 10.3969/j.issn.2095-4239.2014.04.012

中图分类号: O 646.21

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2014) 04-376-19

## Fundamental scientific aspects of lithium ion batteries(X)— All-solid-state lithium-ion batteries

ZHANG Shu, WANG Shaofei, LING Shigang, GAO Jian, WU Jiaoyang,  
XIAO Ruijuan, LI Hong, CHEN Liqun

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** Commercial lithium ion batteries using flammable nonaqueous electrolytes have that hidden safety problems. All-solid-state lithium ion batteries is one of the possible technologic approaches to address this problem. For practical applications, some scientific and technological barriers need to be overcome, including exploring solid electrolyte material with high conductivity and electrochemical stability; decreasing interface ionic transport resistance between solid electrolyte and electrode phase; suitable anode and cathode materials for all-solid batteries; production technologies for materials; design and manufacturing of batteries. This paper summarizes briefly the status of solid electrolyte materials, efforts of high-throughput calculation on solid electrolyte materials and the interface issues between electrode material and solid electrolyte.

**Key words:** energy storage; all-solid-state lithium-ion battery; solid electrolyte; high-throughput calculation; interface

近年来随着电动汽车的发展以及电网储能及小型储能需求的发展, 开发能够在宽的温度范围使用, 具有高安全性、高能量密度及功率密度的电池十分必要。

在各种商业化可充放电化学储能装置中, 锂离子电池拥有最高的能量密度。现有的商用锂离子电池主要包含两种类型: 一种是采用液态电解质的锂离子电池; 另外一种是采用凝胶电解质的锂离子电池。液态电解质的锂盐溶于有机溶液中, 并包含多种功能添加剂。锂盐为  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiFSI}$  等; 有机溶剂为环状碳酸酯 (EC、PC)、链状碳酸酯 (DEC、DMC、EDC)、羧酸酯类 (MF、MA、EA、MP 等)。凝胶电解质是在多孔的聚合物基体中吸附电解液形成的

收稿日期: 2014-06-01; 修改稿日期: 2014-06-05。

基金项目: 北京市科委项目 (Z13111000340000), 国家重点基础研究发展计划 (973) (2012CB932900) 及国家自然科学基金杰出青年基金 (51325206) 项目。

第一作者: 张舒 (1990—), 女, 博士研究生, 研究方向为无机固态电解质及全固态电池, E-mail: cuteshu@163.com; 通讯联系人: 李泓, 研究员, 研究方向为固体离子学与锂电池材料, E-mail: hli@iphy.ac.cn。

电解质。与液体电解液相同,凝胶电解质中的电解液起到离子传导及在负极表面形成稳定的固体电解质膜(SEI)的作用。

液态电解质与凝胶电解质拥有较高的室温离子电导率,电解液能够有效地浸润电极颗粒,并能够在正负极活性材料的表面形成稳定的固体电解质膜,因此现有商用锂离子电池在室温附近具有低的电池内阻及较好的循环稳定性。但有机液体电解质在低温下发生液固转化,离子电导率显著下降,导致温度降低时( $-20^{\circ}\text{C}$ 以下)电池内阻显著增大,无法满足低温应用要求。当电池外部温度升高或大电流充放电或短路导致电池内部温度升高时,电解液与电极之间的化学反应速度加剧,进一步产生热量,可以导致热失控。这一过程产生气体,最终导致电池密封失效,可燃的气体与有机溶剂在高温下遇到氧气起火燃烧爆炸。凝胶型电解质中电解液的含量相对较少,安全性能有所提高,但无法从根本上解决安全性问题。此外,液体电解液在低电位会被还原,在负极表面形成固体电解质膜;在高电位会发生氧化分解,造成电池充放电库仑效率降低。另外,目前,商用锂离子电池电解液体系中一般采用 $\text{LiPF}_6$ 作为电解质盐, $\text{LiPF}_6$ 热稳定性差,与水反应生成 $\text{HF}$ ,进攻正负极表面,造成电池性能恶化。目前常用有机电解液体系电化学窗口一般小于 $4.5\text{ V}$ ,限制了高电压正极材料的使用,影响了高能量密度锂离子电池的发展。

电动汽车期望电池寿命达到15年,大规模工业储能需要储能器件服役寿命能满足25~30年的使用要求,从而显著降低系统的全寿命周期成本。含有液态有机溶剂的锂离子电池,由于液体电解质与电极材料、封装材料缓慢地相互作用和反应,长期服役时溶剂容易干涸、挥发、泄露,电极材料容易被腐蚀,影响电池寿命。电池的循环寿命与材料中的杂质含量密切相关。杂质的存在,可以催化液体电解质在电极表面发生副反应,导致表面膜不断生长,活性物质不可逆消耗、电解液逐渐耗尽、电池内阻不断增大。目前,为了应对动力电池、储能电池对循环性、一致性的要求,高水平的材料制造企业尽可能做到电池材料杂质含量低于 $10\text{ }\mu\text{g/g}$ 。多数企业生产的电池材料杂质含量在 $100\sim 200\text{ }\mu\text{g/g}$ 。杂质含量的减少,可以显著延长电池的循环寿命,但同时带来的问题是在所有的制造环节必须考虑防止杂质

的引入,导致制造成本显著提高,电池的可靠性无法从根本上保障。如果采用固体电解质,则可以避开液体电解液带来的副反应、泄露、腐蚀问题,从而有望显著延长服役寿命、降低电池整体制造成本、降低电池制造技术门槛,有利于大规模推广使用。

近年来,大容量锂离子电池在电动汽车、飞机辅助电源方面出现了严重的安全事故,这些问题的起因与锂离子电池中采用可燃的有机溶剂有关。虽然通过添加阻燃剂、采用耐高温陶瓷隔膜、正负极材料表面修饰、优化电池结构设计、优化BMS、在电芯外表面涂覆相变阻燃材料、改善冷却系统等措施,能在相当程度上提高现有锂离子电池的安全性,但这些措施无法从根本上保证大容量电池系统的安全性,特别是在电池极端使用条件下、在局部电池单元出现安全性问题时。而采用完全不燃的无机固体电解质,则能从根本上保证锂离子电池的安全性。

## 1 全固态锂离子电池概述

为了克服现有商业液态锂离子电池所面临的问题,科研人员正在大力发展基于固体电解质的锂离子电池,它具有显著的优点:相对于液体电解质,固体电解质不挥发,一般不可燃,因此采用固体电解质的固态电池会具有优异的安全性;由于固体电解质能在宽的温度范围内保持稳定,因此全固态电池能够在宽的温度范围内工作,特别是高温下;

一些固体电解质对水分不敏感,能够在空气中长时间保持良好的化学稳定性,因此固态电池的制造全流程不一定需要惰性气氛的保护,会在一定程度上降低电池的制造成本;有些固体电解质材料具有很宽的电化学窗口,这使得高电压电极材料有望应用,从而提高电池能量密度;相对于多孔的凝胶电解质及浸润液体电解液的多孔隔膜,固体电解质致密,并具有较高的强度及硬度,能够有效地阻止锂枝晶的刺穿,因此提高了电池的安全性,同时也使得金属 $\text{Li}$ 作为负极的使用成为可能。综上所述,从基本的特性分析考虑,如果寻找到合适的材料体系,采用固体电解质的全固态锂电池,可以具有优异的安全特性、循环特性、高的能量密度和低的成本。

固体电解质包括聚合物固体电解质、无机固体电解质以及复合电解质。不含液态有机溶剂的全固

态聚合物电解质是采用锂盐与聚合物复合形成的电解质材料,也称为干聚合物电解质(dry polymer electrolyte)。其在玻璃化转变温度以上具有较高的电导率,并具有良好的柔韧性及拉伸剪切性能,易于制备成柔性可弯折电池。固态聚合物电解质中,锂盐通过与高分子相互作用,能够在高分子介质中发生一定程度的正负离子解离并与高分子的极性基团络合形成配合物。高分子链段蠕动过程中,正负离子不断地与原有基团解离,并与邻近的基团络合,在外加电场的作用下,可以实现离子的定向移动,从而实现正负离子的传导。

聚合物电解质的发现始于20世纪70年代。1973年,Fenton等<sup>[1]</sup>发现PEO能够溶解碱金属盐形成配合物。1975年,Wright<sup>[2]</sup>测量了PEO-碱金属盐配合物电导率,发现其具有较高的离子电导率。1979年,Armand等<sup>[3]</sup>报道了PEO的碱金属盐在40~60℃时离子电导率达 $10^{-5}$  S/cm,且具有良好的成膜性能,可用作锂离子电池的电解质。之后人们采用不同的方法来提高聚合物电解质的电导率,包括两个方面:抑制聚合物结晶,提高聚合物链段的蠕动性;增加载流子的浓度。抑制聚合物结晶性以提高聚合物链段蠕动性的方法包括:交联、共聚、共混、聚合物合金化、无机添加剂。增加载流子浓度的方法包括:使用低解离能的锂盐、增加锂盐的解离度。聚合物电解质采用的常见聚合物基体包括聚氧化乙烯(PEO)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚偏氟乙烯(PVDF)等。目前采用PEO作为电解质,工作温度在80℃的全固态锂电池已被开发出来,法国Bolloré及美国SEEO公司已尝试制造Li/PEO electrolyte/LiFePO<sub>4</sub>电芯用于电动汽车、分布式储能。目前此类电池需要配备热管理系统,电池从低温到工作温度需要一定的启动时间。此外,常用的与金属Li稳定的PEO聚合物电解质,电化学窗口小于4 V,因此PEO聚合物的全固态电池不能采用高电压电极材料。目前,正在开发复合型多层聚合物固体电解质,能够在高电压下工作,从而显著提高电池的能量密度。开发在室温工作的干聚合物电解质,也是研究的热点和重要目标。

无机固体电解质是一类具有较高离子传输特性的无机快离子导体材料,其具有较高的机械强度,能够阻止锂枝晶穿透电解质造成内短路。可以采用原子层沉积(ALD)、热蒸发、电子束蒸发、磁控溅射、气相沉积、等离子喷涂、流延成型、挤塑成

型、喷墨打印、冷冻干燥、陶瓷烧结等方法制备成不同厚度、不同形状的电解质层或薄膜。

相对于聚合物固体电解质,无机固体电解质能够在宽的温度范围内保持化学稳定性,因此基于无机固体电解质的电池具有更高的安全特性。无机固体电解质主要包括氧化物无机固体电解质与硫化物无机固体电解质。氧化物无机固体电解质稳定性较好,但兼具高的离子电导率、宽的电化学窗口、成本较低、易于制造的材料尚未开发成功。硫化物电解质的晶界电阻较低,总的电导率高于一般氧化物电解质,最新开发的硫化物电解质Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>室温离子电导率已达到液体电解质的水平(图1)<sup>[4]</sup>,因此相对于氧化物电解质,基于硫化物的全固态电池具有更加优异的电化学性能。由于目前的正极材料多为氧化物材料,研究发现氧化物正极/硫化物固体电解质的界面电阻较高,对电池容量利用率和高倍率性能有显著影响。改善氧化物正极/硫化物电解质的界面对提高硫基全固态锂离子电池电化学性能具有很重要的作用。日本东京工业大学的研究证明了这一结论。以Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>玻璃作为固体电解质,LiCoO<sub>2</sub>为正极,In箔片为负极装配固态电池。电池的平均充电电压为3.6 V,平均放电电压为3.1 V,电池在第1、2次循环中库仑效率由于不可逆的合金化反应快速降低,第3次循环后电池库仑效率变为100%,这表明电极反应是完全可逆的。但这些电池只能在很低的电流下进行充放电,如果提高充放电电流,其容量会明显衰退,其原因在于固态电池中硫化物电解质/氧化物电极界面有非常高的阻抗。为了显著降低界面阻抗,日本物质材料研究机构的Takada所领导的团队通过在电极(LiCoO<sub>2</sub>)/电解质(thio-LISICON)界面引入纳米尺度的纯离子导电缓冲层,如Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、LiNbO<sub>3</sub>和LiTaO<sub>3</sub>,从而显著降低了界面电阻,使全固态锂离子电池的高倍率容量和循环性能明显改善。这也进一步说明,在全固态锂二次电池中电极/电解质界面的修饰和改性研究对提高整电池电性能的重要作用。

综上所述,采用固态电解质的电池相对于液体电解质的电池,具有更高的安全性能,但目前固态电池内阻较高,为了发挥全固态电池的优势,发展高电导率的电解质材料、降低固固界面电阻是关键。各种无机固态电解质与液体电解液、离子液体、聚合物电解质等材料电导率的对比如图1所示。

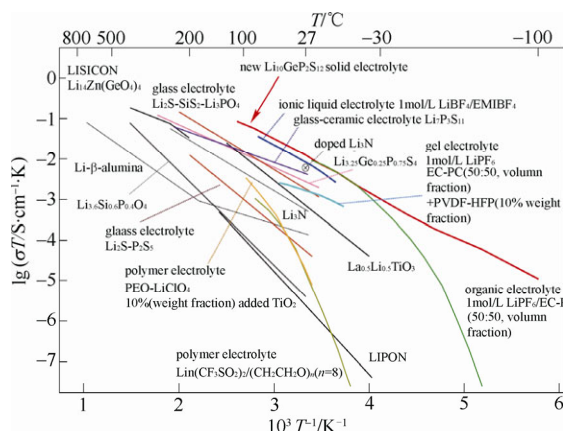


图1 无机固态电解质、液态电解质、聚合物电解质、离子液体等的电导率随温度变化的曲线<sup>[4]</sup>

Fig.1 Thermal evolution of ionic conductivity of lithium solid electrolytes, organic liquid electrolytes, polymer electrolytes, ionic liquids and gel electrolytes<sup>[4]</sup>

## 2 固体电解质材料

固体电解质按化学组成可分为无机固体电解质、聚合物固体电解质以及复合固体电解质。

### 2.1 无机固态电解质

无机固态电解质按结晶形态可分为晶态电解质、非晶态电解质和复合电解质。

#### 2.1.1 晶态电解质

晶态电解质主要有 Perovskite 型、NASICON 型、LISICON 型、Garnet 型、Li<sub>3</sub>N 型等。

##### 2.1.1.1 Perovskite 型

一般将碱土金属的钛酸盐称为钙钛矿 ATiO<sub>3</sub> (A=Ca、Sr、Ba), 通式可写为 ABO<sub>3</sub>。结构示意图如图 2 所示。Brous 等<sup>[5]</sup>首次通过三价稀土 La<sup>3+</sup>和一价碱土阳离子 (Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>) 共同取代 A 位的碱土离子合成了钙钛矿结构的 Li<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>。Inaguma 等<sup>[6]</sup>报道了 Li<sub>3x</sub>La<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub> (x=0.11) 的室温体相离子电导率高达 10<sup>-3</sup> S/cm。这引起了大家对 Li<sub>3x</sub>La<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub> 的广泛关注。研究发现随产物组成和合成条件的变化, Li<sub>3x</sub>La<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub> 存在着立方、四方、正交等多种结晶形式。Fourquet 等<sup>[7]</sup>对其结构进行研究, 发现在 0.06 < x < 0.14 时为固溶体, 晶体结构为四方结构, 空间群为 P4/mmm。这一类固溶体是纯的离子导体, 电子电导几乎可以忽略。在 Li<sub>3x</sub>La<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub> 的晶体结构中, 高价的 La 占据 A 位, 导致 A 位空位的产生, Li<sup>+</sup>在其中以空位机制传导。钙钛矿材料中 Li<sup>+</sup>输运遵循渗流模型, x=0.11 时具

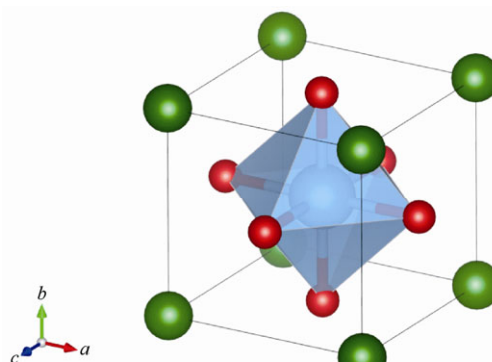


图2 钙钛矿结构示意图

Fig.2 The structure of the perovskite

有最高的电导率。Li<sub>3x</sub>La<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub> (x=0.11) 的离子电导率在 400 K 以下符合经典的 Arrhenius 定律<sup>[8]</sup>, 但以 200 K 为界其活化能发生了变化, 如图 3 所示。

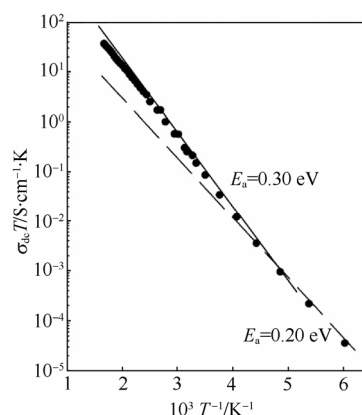


图3 Li<sub>3x</sub>La<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub> (x=0.11) 离子电导率随温度变化曲线<sup>[9]</sup>

Fig.3 The arrhenius plot of ionic conductivity of Li<sub>3x</sub>La<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub>(x=0.11)<sup>[9]</sup>

虽然 Li<sub>3x</sub>La<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub> 具有较高的离子电导率, 但是仍然存在着很多问题。在合成过程中, 由于高温导致 Li<sub>2</sub>O 的损失, 所以较难控制最后得到产物的组分, 不易得到较高的电导率, 而且由于其具有较高的界面电阻, 材料总的电导率较低<sup>[6]</sup>。此外, Li<sub>3x</sub>La<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub> 与金属 Li 接触导致 Ti<sup>4+</sup> 被还原而产生较高的电子电导<sup>[10]</sup>, 因此不能与负极材料直接接触使用, 从而影响了其应用。

##### 2.1.1.2 反钙钛矿型

与目前已知的大多数固体电解质源于已有材料掺杂取代, 或者作为其它反应的副产物偶然发现相比, 赵予生等<sup>[11]</sup>提出的富锂反钙钛矿结构固体电解质 (lithium-rich anti-perovskites, LiRAP) 集中体现

了材料设计的思想。下文从实验和计算两方面,介绍富锂反钙钛矿材料 LiRAP 的设计、性能、运输机制,以及通过化学、材料结构、电子结构等手段有目的地提高离子运输,改善材料性能。

钙钛矿材料简式可写作  $ABX_3$ , 最常见的钙钛矿型固体电解质  $Li_{3x}La_{(2/3)-x}TiO_3$  ( $0.04 < x < 0.14$ ) 中导电的  $Li^+$  处于 A 位。对于另一种高温快离子导体  $NaMgF_3$  和  $(K, Na)MgF_3$ , 导电离子为  $F^-$ , 处于 X 位。事实上,对于燃料电池来说,以 X 位  $O^{2-}$  为可运输离子的钙钛矿结构快离子导体,无论对于阳极材料、阴极材料或固体电解质,均有广泛应用。早期的钙钛矿结构离子导电率的研究还包括  $MgSiO_3$  类型的氧离子导电,主要用来研究下地幔的电导率。受到此类材料的启发,为了得到锂离子导体,赵予生等用一价阳离子  $Li^+$  占据 X 位得到富锂材料,并用-1 价的卤族元素 (F、Cl、Br、I) 和-2 价的 O 分别来替代 A 位和 B 位。此时,  $ABX_3$  中各个元素的电性与传统钙钛矿材料相反,且结构单元中有 3 个  $Li^+$ , 在现有固体电解质中具有最高的  $Li^+$  浓度,因此称之为“富锂的反钙钛矿材料”(lithium-rich anti-perovskites, 以下简称 LiRAP)。一个有趣的巧合是,几乎在同一时间,反钙钛矿结构的  $Li_3OCl$  作为合成  $Li_5OCl_3$  的副产物被发现<sup>[12]</sup>。次年,Emly 等<sup>[13]</sup>从计算和相图的角度同样确认了亚稳态结构  $Li_3OCl$  的存在。不同发现途径以及不同合成方法,均确认了这一新型材料及其结构。

之所以选择钙钛矿型材料为原型进行材料设计,是因为钙钛矿材料具有比较高的结构容忍度<sup>[14]</sup>,因此具有较大的结构调控空间,以保持设计材料的稳定性和提高电导率。结构调控可以通过控制合成中的化学取代获得,且具有宽范围的调控空间来保持结构稳定。图 4 为多种卤素混合、Li 位高价取代以及卤化锂耗损三种效应的结构示意图,这三种方法可以提高缺陷浓度并促进锂-空位的晶格位机制跃迁,同时可以通过掺杂取代扩大晶格参数,使得  $Li^+$  经过瓶颈的运输更加容易。图中扁平的椭圆暗示了浅而平的势垒,使  $Li^+$  的跃迁概率被加强。推测其原因,软声子模驱动的结构相变有可能有效地提高  $Li^+$  跃迁。基于此推测,赵予生等通过调节组分、改变合成条件等,达到材料设计的目的,以期获得室温超离子相变的高电导率目标材料。整合三种效应,反钙钛矿结构锂离子导体可以记为更普遍的通式—— $Li_{3-x-\delta}M_{x/2}O(A_{1-z}A_z')_{1-\delta}$  图 5 为  $Li_3OCl$

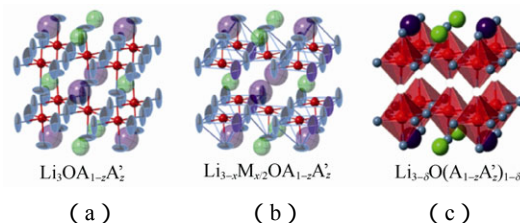


图 4 反钙钛矿结构中混合 (a)、掺杂 (b)、耗损 (c) 效应示意图<sup>[11]</sup>

Fig.4 Anti-perovskite structure drawings to illustrate the effects of mixing (a), doping (b), and depletion (c)<sup>[11]</sup>

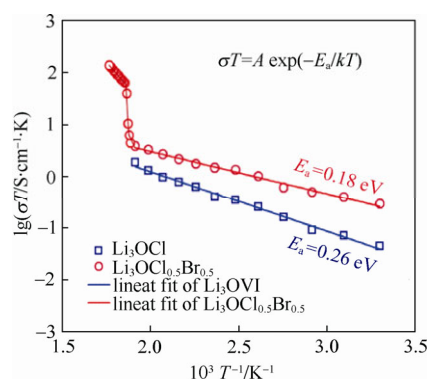


图 5  $Li_3OCl$  和  $Li_3OCl_{0.5}Br_{0.5}$  的阿伦尼乌斯曲线<sup>[11]</sup>

Fig.5 Arrhenius plots for  $Li_3OCl$  and  $Li_3OCl_{0.5}Br_{0.5}$ <sup>[11]</sup>

和  $Li_3OCl_{0.5}Br_{0.5}$  的电导率随温度升高的变化图。注意到,  $Li_3OCl_{0.5}Br_{0.5}$  在 247 K 发生相转变, 电导率突然增大, 其室温电导率为  $6.05 \times 10^{-3} S/cm$ 。在实验的制备和测量过程中, 研究发现制备方法和材料的织构 (texture) 对电导率有非常大的影响, 并猜想虽然该材料富锂, 但是  $Li^+$  被紧紧束缚在八面体顶角处, 导致低的电导率。材料制备的热处理历史导致微观结构的变化, 如空位增多、结构扭曲 (如八面体的倾斜)、局域无序等, 可能是高电导率的原因。然而, 制备过程中很多因素不可控, 利用第一性原理计算来研究  $Li^+$  运输机制就成为必要, 在解释以上现象的同时, 为下一步结构调控方向提供理论基础<sup>[11]</sup>。

Zhang 等<sup>[15]</sup>首先利用第一性原理的分子动力学方法 (*ab initio* molecular dynamics, AIMD) 模拟了  $Li^+$  运输, 证实了  $Li^+$  运输伴随着亚晶格熔化,  $Li^+$  亚晶格熔化温度略低于整个晶体熔融温度, 结论与实验符合。计算表明, 完美晶体中, 升高温度至  $Li^+$  均方根位移 (MSD) 显著增强时, 阴离子的 MSD 也开始增加, 意味着整个晶体的熔融而非  $Li^+$  亚晶格的熔化。当引入锂空位和阴离子无序时,  $Li^+$  的 MSD 显著增强的起始温度大大降低, 此时阴离子不



动,意味着亚晶格熔化。简言之,锂空位和阴离子无序是超离子导体导电的主要驱动力。这种方法得到的活化能高于实验值,尤其对于  $\text{Li}_3\text{OCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$  类混合卤素材料,不同构型的活化能不小于 0.288 eV,远大于实验值的 0.18 eV。为了解释实验中低的活化能,Emly 等<sup>[13]</sup>提出了哑铃型  $\text{Li}^+$  间隙位模型,并提出三原子协同跃迁机制,如图 6 所示。然而,此种 Frenkel 缺陷对生成能为 1.94 eV,意味着此种缺陷浓度很小,虽然解释了低的活化能,但是很难解释高的电导率。一种可能是在制备过程中偏离了化学计量并引入过量的缺陷,这种猜测对于实际的实验制备过程来说是合理的。

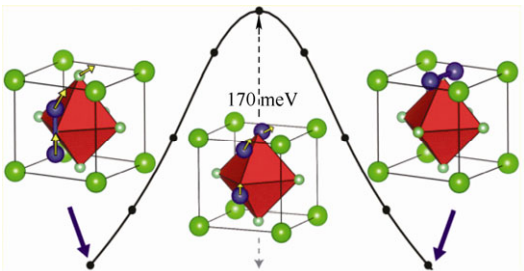


图 6 低活化能扩散路径<sup>[13]</sup>  
Fig.6 Low-barrier migration pathway<sup>[13]</sup>

从实验和计算结果来看, LiRAP 及其掺杂、玻璃态衍生物,具有如下优点<sup>[11]</sup>: 材料熔点低,有利于直接合成薄膜材料以及大规模的制备与应用; 活化能低且电导率高,尤其是此结构易于调整晶体结构和电子结构,且进行晶体结构、组分、晶型调控后,材料电导率可以超过其它现有固体电解质,并超过部分液体电解质的电导率(图 5); 极低的电子电导率; 密度小、质量轻; 与水反应分解为环境友好的卤化锂和氢氧化锂,且易于循环利用; 成本低; 与锂金属电极稳定; 具有一定的热稳定性,虽然该材料 0 K 时相对于  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{LiA}$  ( $\text{A}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) 为亚稳态,但是当施加一定温度时相会稳定。关于该材料的电化学窗口,尚有一定争议。Zhang 等<sup>[15]</sup>通过计算得到电化学窗口接近 5 eV; 然而, Emly 等<sup>[13]</sup>通过计算锂化学势-组分相图发现,虽然  $\text{Li}_3\text{OCl}$  具有超过 5 eV 的带隙,但是当对其施加 2.5 V 偏压时,反钙钛矿材料倾向于分解为  $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、 $\text{LiCl}$  和  $\text{LiClO}_4$ 。Schroeder 等<sup>[16]</sup>研究了  $\text{Li}_3\text{OBr}$  相对于常见溶剂的稳定性,此项研究考虑到不限于锂离子全固态电池的其它应用,小结见表 1。

与 2012 年开始发展的 LiRAP 材料相较,卤化锂水合物型反钙钛矿材料的  $\text{Li}^+$  无机固体电解质材

表 1 Li <sub>3</sub> OBr 与溶剂反应产物的相分析 <sup>[16]</sup>		
Table 1 Phase analysis of Li <sub>3</sub> OBr rafter solvent exposure <sup>[16]</sup>		
溶 剂	现 象	产物分析
去离子水	30 min 内溶解样品在空	n/a
	气中 75 加热 48 h	LiBr·xH <sub>2</sub> O
		LiOH·H <sub>2</sub> O
DEC	倒掉溶剂, 将样品在室	NaHCO <sub>3</sub>
	温下真空干燥	无定形态 / 纳晶
	样品在空气中 75 加	(Li <sub>1</sub> H) <sub>3</sub> OBr
DMC	热 过夜	LiOH·xH <sub>2</sub> O
	倒掉溶剂, 将样品在室	无定形态 / 纳晶
	温下真空干燥	
PC	样品在空气中 75 加热	(Li <sub>1</sub> H) <sub>3</sub> OBr
	过夜	LiOH·xH <sub>2</sub> O
	倒掉溶剂, 将样品在室	
DME	温下真空干燥	(Li <sub>1</sub> H) <sub>3</sub> OBr
	样品在空气中 75 加	(晶化程度低)
	热 过夜	
Gen2(EC/EMC/LiPF <sub>6</sub> )	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	(Li <sub>1</sub> H) <sub>3</sub> OBr
	样品在空气中 75 加	LiOH·xH <sub>2</sub> O
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	
	热 过夜	
	倒掉溶剂, 将样品在室	
	温下真空干燥	
	样品在空气中 75 加	

于其本身的特性,使得通过结构来调控锂离子电导率成为可能,也因此受到部分关注。但是其稳定温度范围过窄且高温下可能脱水(如对于  $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , 稳定温度从 95 到  $98\sim 100$  [26],而对于  $\text{LiRAP}$ , 即使熔融仍然可以工作,  $40^\circ\text{C}$  仍不会分解 [11]), 制备难度较大(相对而言,  $\text{LiRAP}$  的熔融制备方法容易大规模生产), 相对较低的电导率,因而没有受到很高的重视。

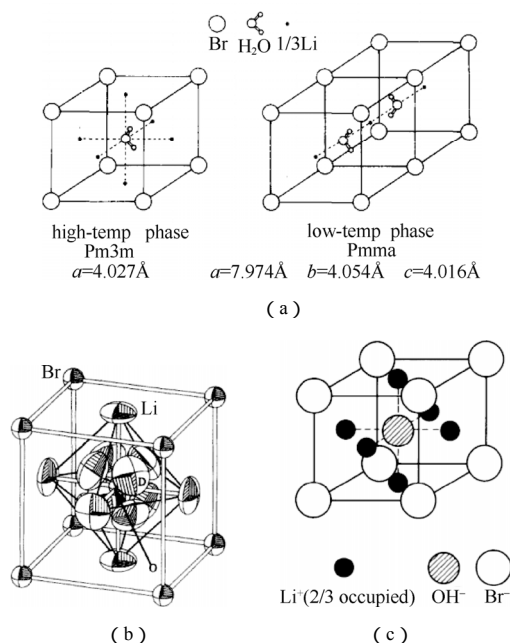


图 7 (a)  $\text{LiBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$  的高温相与低温相结构 [21]; (b)  $T=330\text{ K}$  时,  $\text{LiBr}\cdot\text{D}_2\text{O}$  的立方结构单元 [26]; (c) 反钙钛矿相  $\text{Li}_2(\text{OH})\text{Br}$  示意图 [19]

Fig.7 (a) Structure of the high and low temperature phases of  $\text{LiBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$  [21]; (b) Unit cell of the cubic modification of  $\text{LiBr}\cdot\text{D}_2\text{O}$  at  $T=330\text{ K}$  [26]; (c) Illustration of the anti-perovskite-type structure of  $\text{Li}_2(\text{OH})\text{Br}$  [19]

表 2 锂离子运动的活化能 [27]

Table 2 Activation energies for lithium ionic motion [27]				
样 品	阻抗谱		$^7\text{Li } T_1 \text{ NMR}$	
	升温	降温	线宽	BPP 拟合
$\text{Li}_{2.17}(\text{OH}_{0.83})\text{Cl}$			$33.8\pm 0.1$	$37.2\pm 0.5$
$\text{Li}_2(\text{OH})\text{Cl}$	$53.7\pm 1.5$	$55.3\pm 1.5$	$34.9\pm 0.1$	$34.4\pm 0.5$
$\text{Li}_{1.16}(\text{OH}_{1.84})\text{Cl}$	$59.4\pm 0.9$	$57.7\pm 0.5$	$28.8\pm 0.2$	
$\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$		$74\pm 4$		
$\text{Li}_2(\text{OH})\text{Br}$	$81\pm 1$	$85\pm 2$	$35.7\pm 0.1$	$44.7\pm 1.8$
$\text{Li}_{1.04}(\text{OH}_{1.96})\text{Br}$	$63\pm 1$	$61\pm 1$	$38.6\pm 0.7$	
$\text{LiBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$	$67\pm 2$	$68\pm 3$	$25.1\pm 0.2$	

### 2.1.1.3 NASICON 型

NASICON, 是 sodium super ionic conductor 的简称, 具有 NASICON 结构的  $\text{NaA}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{A}^{\text{IV}}=\text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}$ ) 在 1968 年被确认 [28]。1976 年 Goodenough 等 [29] 发现用 Si 取代  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  中部分 P 得到  $\text{Na}^+$  的快离子导体  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 3$ ), 并将类似结构的化合物称为 NASICON 结构化合物。随后, 用 Li 取代 Na, 同样得到具有较高离子电导率的锂离子导体。

NASICON 结构化合物分子式可写为  $\text{AM}_1\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 。其中 A 可为碱金属离子 ( $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ ), 碱土金属离子 ( $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ),  $\text{H}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{NH}_4^+, \text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ln}^{3+}$  (Ln 为稀土元素),  $\text{Ge}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+}$  或是空位。M 可为二价离子 ( $\text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ ), 三价离子 ( $\text{Fe}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Ti}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Ln}^{3+}$ ), 四价离子 ( $\text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}$ ) 和五价离子 ( $\text{V}^{5+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Sb}^{5+}, \text{As}^{5+}$ )。丰富的掺杂取代, 使 NASICON 结构成为研究化学掺杂-晶体结构-导电性能关系的典例之一。

NASICON 化合物一般为六方相, 随着组分变化还会出现单斜、三斜、四方等结构。NASICON 六方相结构如图 8 所示。XO<sub>4</sub> 与 MO<sub>6</sub> 共顶点形成三维骨架, A 离子在三维骨架的 A(1)位与 A(2)位, A 离子通过在 A(1)位与 A(2)位的跳跃实现了离子的传输 [30]。

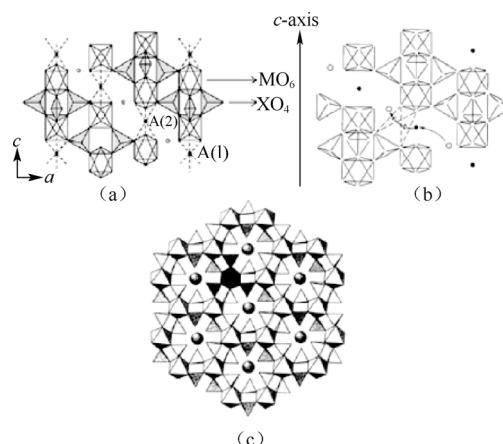


图 8 NASICON 结构示意图 (a) A(1)、A(2)占位; (b) 传输路径; (c)  $[\text{A}_2(\text{XO}_4)]$  在 (001) 面上的投影 [30]

Fig.8 The structure of nasicon showing (a) The A(1)(type 1) and A(2) site (type 2); (b) Conduction pathway; (c) Hexagonal array of the  $[\text{A}_2(\text{XO}_4)]$  groups in the plane (001) [30]

与钙钛矿结构类似, NASICON 材料的电导率同样受限于体相与晶界电阻两方面, 研究人员从这两方面努力, 以期提高其电导率。

Subramanian 等<sup>[31]</sup>发现  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  的电导率非常低, 用 Ti 部分或完全取代 Zr,  $\text{LiZr}_{2-x}\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$  电导率有了明显提高, 这是因为  $\text{Li}^+$  的输运要通过晶体骨架的“瓶颈”, 瓶颈过小或者过大, 都不利于  $\text{Li}^+$  的跃迁, 而 Ti 离子半径提供了最为适合的瓶颈口径。而用三价的  $\text{M}^{3+}$  ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ) 取代  $\text{M}^{4+}$  ( $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ) 得到  $\text{Li}_{1+x}\text{M}^{3+}\text{M}^{4+}(\text{PO}_4)_3$  一系列化合物, 也会使电导率显著增加, 这主要是由于引入间隙位  $\text{Li}^+$ , 载流子浓度得到了提高。

除了上述对体相电导率的调控以外, 提高晶界电导是另一个提高总体电导率的重要手段。Aono 等<sup>[32-33]</sup>对  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}=\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Lu}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{La}$ ) 的电导率随 M 掺杂量的变化研究发现, 电导率的增加与材料的致密度有关。

如图 9 所示, 对同一元素, 孔隙率随掺杂量先下降后增加, 相应电导率随掺杂量先增加后下降。在孔隙率最低时, 获得最高的电导率。不同掺杂元素间比较, 孔隙率越低, 相应材料的电导率越高。可以推测是通过掺杂提高材料致密度, 并达到提高材料总电导的目的。为了提高致密度, 他们引入助烧剂, 并研究了助烧剂  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  和  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  对  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  电导率的影响, 结果表明, 助烧剂的加入同时提高了体电导和晶界电导<sup>[34]</sup>。

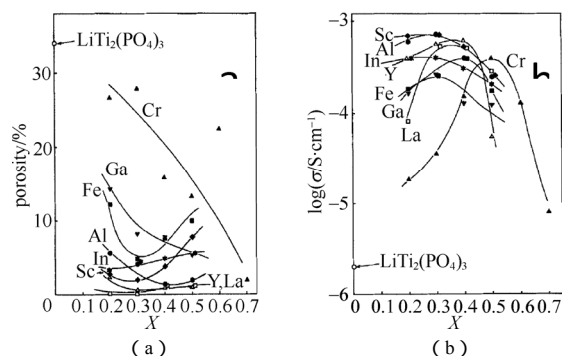


图 9 (a)  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}=\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{La}$ ) 陶瓷孔隙率随掺杂量的变化 (b)  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}=\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{La}$ ) 中离子电导率随掺杂量的变化<sup>[33]</sup>

Fig.9 (a) Variation of the porosity for the  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}=\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{La}$ ); (b) Variation of the conductivity for the  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}=\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{La}$ )<sup>[33]</sup>

玻璃态材料与晶体材料相比, 除了彻底解决了晶界电阻的问题外, 对于晶体结构无序度的提高同样提供了改善电导率的可能性。且熔融法制备材料比较简单, 容易批量规模应用。Fu<sup>[35]</sup>采用熔融淬火的方法制备了高致密度的玻璃陶瓷, 被 OHARA 公司采用, 作为批量制备 NASICON 结构固体电解质陶瓷片的方法。

目前,  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) 和  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP) 研究比较广泛, 两者具有高的电导率和宽的电化学窗口, 应用于全固态锂离子电池<sup>[36]</sup>、锂空电池<sup>[37]</sup>和锂液流电池<sup>[30]</sup>中。但是由于  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  在低电位时  $\text{Ti}^{4+}$  被还原嵌 Li, 所以不能与金属 Li 或低电位嵌 Li 负极材料直接接触使用, 可采用  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ <sup>[36,38]</sup> 等负极材料, 或者通过包覆、引入缓冲层、加过渡层等方式加以保护利用。LATP 的原材料资源丰富, 成本较低, 材料稳定性高, 相信进一步改进后具有较好的应用前景。

#### 2.1.1.4 LISICON 型

LISICON, 是 lithium super ionic conductor 的简称。1978 年 Hong<sup>[39]</sup>首次报道了  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ , 并把它称作 LISICON, 室温离子电导率仅  $10^{-7}$  S/cm, 300 °C 时为 0.125 S/cm。随后 Bruce 等<sup>[40]</sup>和 West 等<sup>[41]</sup>对  $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$  进行了研究。 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  可认为是  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  和  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  的固溶体, 然而仅在比较窄的温压条件下可以得到此相,  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  和  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  的二元相图如图 10 所示。LISICON 型材料晶体结构与  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  有关。

$\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  的结构如图 11 所示。在  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  的结构中有 1 个三维阴离子骨架  $[\text{Li}_{11}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4]^{3-}$ , 11 个  $\text{Li}^+$  分布在两个不同的位置

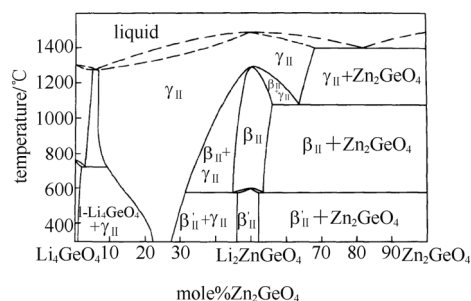
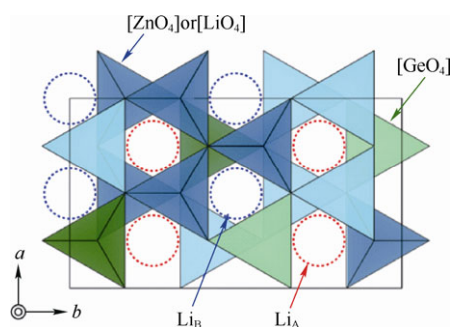


图 10  $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ - $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  的二元相图<sup>[42]</sup>  
Fig.10 Phase diagram for the system  $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ - $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ <sup>[42]</sup>



图 11  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  的结构示意图<sup>[44]</sup>Fig.11 Crystal structure of the  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  projected down the  $c$  axis<sup>[44]</sup>

上,其中 4 个  $\text{Li}^+$  占据  $4c$  位置,7 个  $\text{Li}^+$  与  $\text{Zn}^{2+}$  共同占据  $8d$  位置,其余的 3 个  $\text{Li}^+$  分别占据在  $4c$  和  $4a$  位置上( $4c$  位置占有率约为 55%, $4a$  位置占有率约为 16%)。这 3 个  $\text{Li}^+$  构成了离子运输的三维通道<sup>[43]</sup>。

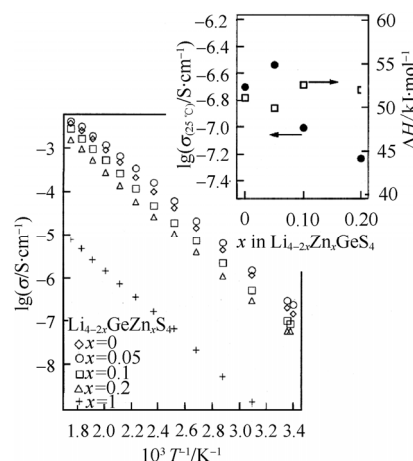
另一类具有  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  结构的固溶体  $\text{Li}_{3+x}\text{X}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_4$  ( $\text{X}=\text{Si}, \text{Sc}, \text{Ge}, \text{Ti}$ ;  $\text{Y}=\text{P}, \text{As}, \text{V}, \text{Cr}$ ), 以  $\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.5}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$  的离子电导率最高,室温可达  $4 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。该材料与  $\text{LiI}$  混合的复合型固体电解质,已被美国应用于高温固态电池中<sup>[45]</sup>。

$\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  虽然在高温下具有较高的电导率,但室温电导率太低。另外,其较高的  $\text{Li}_2\text{O}$  含量导致其对空气中的水分及二氧化碳比较敏感,该材料对金属锂也不稳定,这些因素限制了其应用。

Kanno 等<sup>[46-47]</sup>提出将 LISICON 中的 O 由 S 来替代得到 Thio-LISICON,同样是  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  结构, $\text{S}^{2-}$  的半径较大,扩大了离子传输通道,且  $\text{S}^{2-}$  极化也大,减小了骨架对  $\text{Li}^+$  的束缚作用,所以 Thio-LISICON 可以提高离子电导率。但是得到的  $\text{Li}_{4-2x}\text{Zn}_x\text{GeS}_4$  室温下电导率仍然不是很高,如图 12 所示。

随后 Kanno 等<sup>[48]</sup>又对  $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$  进行了研究,当  $x=0.75$  时电导率最高,其室温离子电导率达  $2.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。对于含 Si 的一系列固溶体  $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ ,当  $x=0.6$  时电导率最高,室温离子电导率为  $6.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ <sup>[47]</sup>。

2011 年 Kamaya 等<sup>[4]</sup>报道了  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ,室温下离子电导率为  $1.2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ ,这也是目前电导率最高的固体电解质。虽然 Kamaya 认为其电化学窗口约 5 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ,但第一性原理计算认为  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  对金属 Li 并不稳定<sup>[49]</sup>。

图 12  $\text{Li}_{4-2x}\text{Zn}_x\text{GeS}_4$  离子电导率随温度变化的曲线<sup>[46]</sup>Fig.12 Temperature dependence of the conductivity for  $\text{Li}_{4-2x}\text{Zn}_x\text{GeS}_4$ <sup>[46]</sup>

#### 2.1.1.5 Garnet 型

Garnet 结构是一种硅酸盐矿物结构,分子通式可写为  $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$ 。其中 A 为八配位阳离子, B 为六配位阳离子, A 占据八面体的  $24c$  位。2004 年 Thangadurai 等<sup>[50]</sup>发现了具有 Garnet 结构的新型固体电解质  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M}=\text{Ta}, \text{Nb}$ ), 具有较高的离子电导率和较宽的电化学窗口。Cussen<sup>[51]</sup>通过中子衍射确定了其结构,  $\text{Li}^+$  分别占据在四面体的  $24d$  位(占据率 80%)和八面体的  $48g$  位(占据率 40%)。Wilmer 等<sup>[52]</sup>指出材料合成过程中的温度对  $\text{Li}^+$  在四面体和八面体位的分布有很大的影响,这也影响着  $\text{Li}^+$  在 Garnet 型材料结构中的迁移。

Weppner 等<sup>[53-55]</sup>用低价的 Ca、Sr、Ba、K 等元素替代  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M}=\text{Ta}, \text{Nb}$ ) 中的 La 得到一系列的材料,其中电导率最高的是  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ , 室温电导率为  $4 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ <sup>[54]</sup>。用  $\text{In}^{3+}$  替代  $\text{Ta}^{5+}$  或  $\text{Nb}^{5+}$ , 得到的一系列产物中,  $\text{Li}_{5.5}\text{La}_3\text{Nb}_{1.75}\text{In}_{0.25}\text{O}_{12}$  的电导率最高, 50 °C 时电导率可达  $1.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ <sup>[55]</sup>。2007 年, Weppner 等<sup>[56]</sup>用四价 Zr 取代五价位置, 得到立方结构的  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , 室温电导率最高可达  $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ , 活化能约 0.3 eV, 其电导率与其它固体电解质电导率比较如图 13 所示。Awaka 等<sup>[57]</sup>合成了四方相的  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , 室温下电导率约为  $4.2 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ , 活化能为 0.54 eV。Geiger 等<sup>[58]</sup>通过变温 XRD 实验发现, 在 100 ~ 150 °C, 四方相的  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  向立方相转变。另外, 固相合成中使用氧化铝坩埚导致 Al 掺杂进入  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , 可

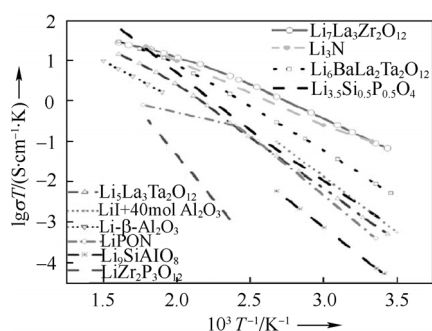


图13 几种常见的无机固体电解质材料的电导率随温度变化曲线<sup>[56]</sup>

Fig.13 Comparison of the conductivity of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  and other lithium ion conductors<sup>[56]</sup>

使高温立方相得以在室温下仍然存在。立方相的电导率高于四方相(图14)。这是因为立方结构各向同性的三维离子传输通道,更利于  $\text{Li}^+$  的迁移,以及少量  $\text{Al}^{3+}$  的高价掺杂提高了空位浓度。

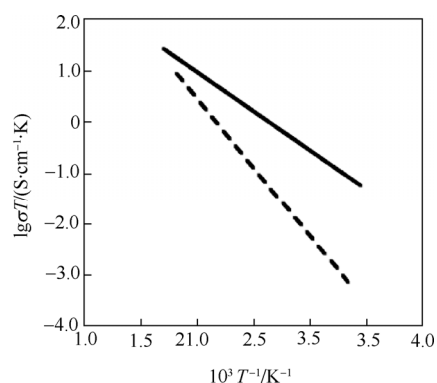


图14 四方相(虚线)和立方相(实线)的  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  的电导率随温度变化的曲线<sup>[58]</sup>

Fig.14 Arrhenius plot for the ionic conductivity of tetragonal (dashed line) and cubic (solid line)  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ <sup>[58]</sup>

Garnet 类型的固体电解质材料具有较高的电导率和宽的电化学窗口,而且在空气中稳定,与金属 Li 接触也很稳定,不考虑 La、Zr 的成本,是较为理想的氧化物  $\text{Li}^+$  导体。

#### 2.1.1.6 $\text{Li}_3\text{N}$

$\text{Li}_3\text{N}$  是最早被研究的无机固态电解质,室温下单晶电导率可达  $10^{-3} \text{ S/cm}$ ,但其电导率存在着各向异性,而且稳定性很差,分解电压只有  $0.45 \text{ V}$ <sup>[59]</sup>。为了提高其稳定性,在  $\text{Li}_3\text{N}$  中加入  $\text{LiX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ ) 形成  $\text{Li}_3\text{N-LiX}$  固溶体,分解电压有所提高,

然而其电导率大大下降。其中,  $\text{Li}_{1.8}\text{N}_{0.4}\text{Cl}_{0.6}$  分解电压高于  $2.5 \text{ V}$ ,室温电导率为  $2.5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ <sup>[60]</sup>。Jia 等<sup>[61-62]</sup>用  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  等取代  $\text{Li}_{1.8}\text{N}_{0.4}\text{Cl}_{0.6}$  中的  $\text{Li}^+$  得到  $\text{Li}_{9-nx}\text{M}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$  ( $\text{M}=\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Cs}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ ) ,提高了材料的离子电导率。Hatake 等<sup>[63]</sup>在  $\text{Li}_3\text{N}$  中加入 MI ( $\text{M}=\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ ) 形成  $3\text{Li}_3\text{N-MI}$  系列材料,室温电导率为  $7 \times 10^{-5} \sim 1.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ,分解电压为  $2.5 \sim 2.8 \text{ V}$ 。 $\text{Li}_3\text{N}$  及其一系列衍生物由于离子电导率和分解电压都较低,限制了其在全固态电池中作为主体固态电解质的应用。在金属 Li 表面生长  $\text{Li}_3\text{N}$  保护层防止锂枝晶,获得了一些关注。

#### 2.1.2 非晶态固体电解质

相对于晶态的固体电解质,非晶态的固体电解质具有各向同性的性质,因此离子通道在宏观尺度看也是各向同性,离子通道连接也更容易些,而且界面电阻小,非晶态结构可能获得更高的总离子电导率。这一结论并不适用于所有的材料,一般而言,晶态材料如果具有大量的互相连通的离子空位,且活化能较低,可迁移离子所占据的格点位具备称之为亚晶格无序的特征,也有可能具有较高的离子电导率,这类材料也是典型的快离子导体具备的结构特征。

##### 2.1.2.1 LiPON

1993 年, Bates 等<sup>[65]</sup>采用  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  为靶材,在  $\text{N}_2$  气氛中,采用射频磁控溅射的方法生长 LiPON,室温离子电导率达  $10^{-6} \text{ S/cm}$ ,电化学窗口为  $5.5 \text{ V}$ 。采用这种方法制备的 LiPON 膜厚度只有几百个纳米,因此电解质膜的电阻较小,适用于薄膜锂离子电池中。使用 LiPON 薄膜做成的全固态薄膜电池结构如图 15 所示。LiPON 是目前研究最为广泛、并在微型电池中有实际应用的锂离子固体电解质。如果能够解决低成本大面积 LiPON 薄膜的制备技术以及开发相应成熟的大容量电池技术,则有望进一步拓展其应用空间。

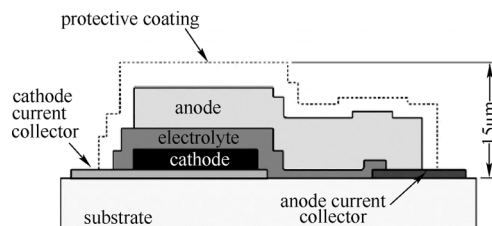


图15 LiPON 固态薄膜电池结构示意图<sup>[66]</sup>

Fig.15 Schematic cross-section of a thin-film lithium battery<sup>[66]</sup>

### 2.1.2.2 非晶态硫化物

Kulkarni 等<sup>[64]</sup>发现在非晶态的固体电解质中,氧化物的非晶态电解质总电导率较低,活化能较高。硫化物材料由于 S 相对 O 极化更大,与 Li 的相互作用更弱,因此同系列材料中,硫化物电解质材料具有更高的电导率。非晶态硫化物固体电解质以  $\text{Li}_2\text{S}$  为主要成分,早期的研究体系主要为  $\text{Li}_2\text{S}$  与其它硫化物形成的多元非晶体系,如  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ <sup>[67]</sup>、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ <sup>[68]</sup>,图 16 给出了  $\text{Li}_2\text{S}-\text{M}_x\text{S}_y$  ( $\text{M}=\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{P}$ ) 室温电导率随  $\text{Li}_2\text{S}$  含量的变化<sup>[69]</sup>。Hayashi 等<sup>[70]</sup>又发现在二元硫化物体系中加入少量含锂氧化物材料( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ )能够进一步提高材料的电导率,室温电导率最高可达  $10^{-3} \text{ S/cm}$ 。NMR 及 XPS 结果表明,当加入少量氧化物时,玻璃电解质材料中绝大部分 O 以桥接氧的形式存在,而绝大部分 S 以非桥接硫的形式存在, O 与两个 Si 形成桥接基团,导致与 Si 结合的 S 对 Li 的吸引变弱,因此电导率会增大。当玻璃材料中复合氧化物的含量增加时,其中的桥接氧的比例会下降,非桥接氧比例上升,而非桥接氧对 Li 有较强的吸引力,因此材料的电导率会下降。Hayashi 等<sup>[71]</sup>对  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_x\text{MO}_y$  ( $\text{M}=\text{Si}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ ) 研究发现玻璃的晶化温度  $T_c$  和玻璃的转化温度  $T_g$  差值越大,材料的稳定性越好,离子的电导率也越高,  $T_c-T_g$  的值随  $\text{Li}_x\text{MO}_y$  含量的变化如图 17 所示。

玻璃态的硫化物无机固体电解质晶化后一般导致电导率下降,但是 Hayashi 等<sup>[72]</sup>发现球磨得到  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  非晶材料室温下电导率为  $10^{-4} \text{ S/cm}$ ,再将这个非晶材料经过热处理后得到玻璃陶瓷,室温下电导率达  $10^{-3} \text{ S/cm}$ 。经过热处理的过程,其中的导电相  $\text{Li}_7\text{PS}_6$ 、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$  和未知相析出,同时软化了玻璃相粉末,减少了晶界,从而显著提高了离子电导率。

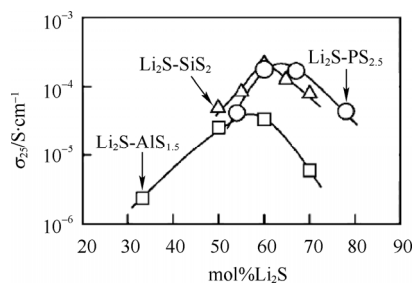


图 16  $\text{Li}_2\text{S}-\text{M}_x\text{S}_y$  ( $\text{M}=\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{P}$ ) 室温电导率随  $\text{Li}_2\text{S}$  含量的变化<sup>[70]</sup>

Fig.16 Composition dependence of conductivity at 25 of the  $\text{Li}_2\text{S}-\text{M}_x\text{S}_y$  ( $\text{M}=\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{P}$ )<sup>[70]</sup>

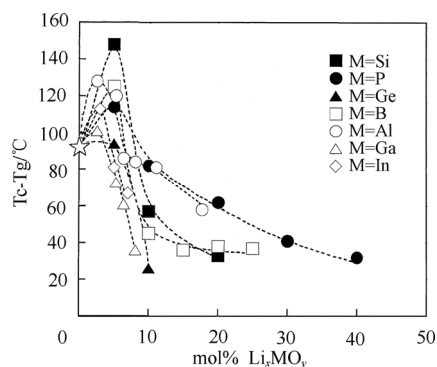


图 17  $T_c-T_g$  的值随  $\text{Li}_x\text{MO}_y$  ( $\text{M}=\text{Si}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ ) 含量的变化<sup>[71]</sup>

Fig.17 Composition dependence of the  $T_c-T_g$  values for the  $\text{Li}_x\text{MO}_y$  ( $\text{M}=\text{Si}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ ) system<sup>[71]</sup>

非晶态硫化物固体电解质具有较高的电导率,而且容易按照要求加工尺寸,所以在全固态电池中已有小批量生产。但是硫化物在空气中不稳定,容易与空气中的水发生反应。相应的全固态电池的制造需要开发专门的生产线。由于目前全固态硫基锂电池的能量密度、循环性优势尚未体现出来,倍率特性、低温特性还不是很满意,实际应用仍然需要较长的开发周期。

### 2.1.3 无机复合固体电解质

1973 年 Liang<sup>[73]</sup>发现将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  加入  $\text{LiI}$  得到的复合物电导率比  $\text{LiI}$  有了很大提高,如图 18 所示。Maier<sup>[74-75]</sup>认为产生这种现象的原因是由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  加入  $\text{LiI}$  后  $\text{Li}^+$  被吸附在亲核的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面,从而形成了空间电荷层,空间电荷层的空穴浓度增大具有高

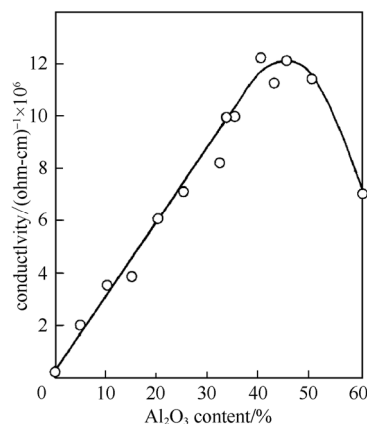


图 18  $\text{LiI}-\text{Al}_2\text{O}_3$  的电导率随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的变化<sup>[73]</sup>

Fig.18 Conductivity of the  $\text{LiI}-\text{Al}_2\text{O}_3$  electrolyte as a function of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content<sup>[73]</sup>

导电性,所以复合物的电导率有了很大提高。Knauth等<sup>[76-77]</sup>也做了类似的研究。空间电荷层作用在低温下的低体相载流子浓度的固体材料(未掺杂体系)更为显著。

## 2.2 聚合物固体电解质

聚合物电解质以聚合物为基体,由强极性聚合物和金属盐通过 Lewis 酸-碱反应模式<sup>[78]</sup>,不断地发生络合解络合反应,形成了具有离子导电性功能的高分子材料。聚合物电解质一般由聚合物(如聚醚、聚酯和聚胺等)和碱金属盐(如  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$  等)组成。与无机固体电解质材料相比,聚合物电解质具有很好的柔顺性、良好的成膜性、黏弹性、质量轻的优点。与传统的液态锂离子电池相比,固态聚合物电解质避免了电解质的泄漏,具有安全性能高、重量轻(比同等规格的液态锂离子电池轻 20%~40%)、容量大(比同等规格的液态锂离子电池高 5%~15%)<sup>[79]</sup>,被公认为最具应用市场的电池产品。一般将聚合物电解质分为凝胶聚合物电解质、多孔聚合物电解质以及固态聚合物电解质。

发展较为成熟的纯固态聚合物电解质为聚醚碱金属盐复合物,不含有增塑剂,离子的传导依赖极性聚合物网络中的离子,PEO 类聚合物主体与盐类简单混合而得到的聚合物电解质是这类材料的典型代表,也被称为“第一代聚合物电解质”<sup>[80]</sup>。PEO 基固态聚合物电解质(SPE)是研究最早、最广泛的一类。高分子量的 PEO 在 60℃ 以下开始发生结晶,而固体聚合物电解质主要是在无定形区域通过链段蠕动进行离子的传导,所以 PEO 基的聚合物电解质想要达到  $10^{-4} \text{ S/cm}$  可应用的电导率,需要在 60~80℃ 进行工作<sup>[81]</sup>。由于室温离子电导率太低,因此这类纯固态聚合物电解质材料电池的应用需要配备加热与温度控制系统。

要形成较高电导率的聚合物电解质,需要主体聚合物具备极性基团,应含有 O、S、N、P 等能够提供孤对电子的原子与阳离子形成配位键以抵消盐的晶格能<sup>[82]</sup>;其次,配位中心的间距要适当,这样可以与每个阳离子形成多重键,达到良好的溶解度。此外,聚合物分子链段要足够柔顺,聚合物上官能团的旋转阻力要尽量低,有利于阳离子的移动<sup>[83]</sup>。除了 PEO 外,常见的聚合物基体还有聚环氧丙烷(PPO)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚偏氟乙烯(PVDF)等。

由于室温下 PEO 基聚合物电解质的电导率很低,只有温度升高时,无定形区域增大,电导率才会得到提高,然而大部分锂离子电池都是在室温下工作的,所以需要对基体进行处理,以达到降低结晶度、提高聚合物链段的运动能力、提高锂盐解离度、进而提高电导率的目的。通过共混、共聚、接枝、梳化、超支化、交联网络等方法<sup>[84]</sup>,降低聚合物的结晶性或者降低其玻璃化转变温度。

交联是一种有效减小晶区比例的方法,它包括无规共聚物、嵌段共聚物或梳状共聚物。在聚合物电解质中,电解质有交联和非交联两种<sup>[85]</sup>。一般而言,非交联的凝胶聚合物电解质具有较差的力学性能。因而,交联对于聚合物电解质的制备是至关重要的。采用 EO 和 PO 的交联嵌段共聚物,可以将聚合物电解质的室温电导率提高到  $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ <sup>[86]</sup>。通过将 PEO 链接到聚硅氧烷主链上形成梳状共聚物,可以将聚合物电解质的室温电导率提高到  $2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ <sup>[87]</sup>。如果将 PEO 和 PMMA 共混,再与  $\text{LiClO}_4$  形成络合物,可以将聚合物电解质的室温电导率提高到  $10^{-4} \text{ S/cm}$  以上<sup>[88]</sup>。

## 2.3 聚合物复合电解质

20 世纪 80 年代后期,为增强聚合物电解质的机械稳定性,Wieczorek 等<sup>[89]</sup>首先加入陶瓷填料。之后的实验表明,通过添加无机颗粒形成的复合聚合物电解质,其力学性能、电导率以及离子迁移数都得到了改善<sup>[90]</sup>。无机陶瓷在聚合物电解质中,具有以下作用:无机填料的加入降低聚合物体系的晶相含量,增大离子输运的无定形相<sup>[78]</sup>;填料可以作为 Lewis 酸与聚合物中的 N、F、O 等 Lewis 碱发生反应,增加自由载离子数目<sup>[91]</sup>;填料可以增加聚合物的力学性、成膜性,改善与金属 Li 的界面状况<sup>[92]</sup>。

从电解质对多种技术指标的综合需求看,聚合物复合电解质可能是最能满足实际应用的固体电解质。

## 3 高通量计算在固体电解质材料筛选中的应用

以往开发  $\text{Li}^+$  导体,主要是基于固体离子学、固体化学、固体物理的知识,通过大量的试验以及研究者的思想和经验来实现,虽然已经开发了多种  $\text{Li}^+$  导体,但目前还没有特别满意的材料,固体电解质材料的研发一般耗时数年甚至数十年,成为电池领

域最难研究的一个方向，需要长期地积累和仔细地研究。而且迄今为止，对于离子在固体中输运性质的研究，理论还不成熟，过去的实验手段多为宏观尺度，无法提供广泛的离子电导、扩散系数与材料结构的关系。

为了加速对固态电解质材料的研究开发步伐，系统地研究与  $\text{Li}^+$  导体相关的具有普适性的规律，可以通过高通量计算方法进行尝试，此类方法被 MIT 的 Ceder 称之为“材料基因组”方法。通过高通量、多尺度的大范围计算和搜索，借助数据挖掘技术和方法，有希望探索并总结出离子传导的普适性规律，计算出具有离子通道、离子迁移势垒较低的材料。这样再通过高通量制备、测试，有可能显著加速对电解质新材料的筛选。

但是第一性原理一般计算量大，消耗较多的机时，能算的材料原子数较少，单胞较小，如何简化计算、逐级筛选、但计算误差又能接受成为能否开展好高通量计算材料的关键。

研究  $\text{Li}^+$  导体材料首先涉及到计算  $\text{Li}^+$  迁移通道，具有代表性的算法汇总见表 3

关于键价和 (bond valence sum, BVS) 理论，可以理解为：氧化态为  $|V_A|$  的中心原子 A 与配位原子 X 成键的键价之和应满足

$$\sum_X s_{A-X} = \exp[(r_0 - r_{A-X})/b] = V_A$$

其中，A 为阳离子，X 表示与阳离子配位的阴离子， $s_{A-X}$  为中心原子 A 与成键原子 X 的键价， $V_A$  是阳离子 A 的键价和， $V_{\text{idA}}$  为阳离子 A 的理想价态， $r_{A-X}$  表示 A-X 成键的实际键长， $r_0$  是单位键价对应的名义键长， $b$  是 softness 参数，对于  $\text{Li}^+$  指定为  $0.37\text{\AA}$  ( $1\text{\AA}=0.1\text{ nm}$ )， $\Delta V=V_A-V_{\text{idA}}$  是阳离子 A 的键价和失配度。通常， $\text{Li}^+$  仅在空间中键价和失配度较小的区域中运动，如  $|\Delta V| < 0.1$ 。以通道的连通程度表示离子迁移的难易。应用上述模型可以计算

$\text{Li}^+$  在晶体中的迁移通道，遗憾的是没有定量的评估迁移难易程度的参数。随后 Admas 等<sup>[98]</sup>对原有的 BVS 理论进行了优化，引入了 Morse-Type 势，即  $\text{Li}^+$  与阴离子之间的相互作用以 Morse 势表示，同时考虑了晶体中  $\text{Li}^+$  与阳离子之间的库仑相互作用，从而对  $\text{Li}^+$  在晶体中传输所需要的扩散势垒进行了定量计算，即活化能。

需要指出的是，无论采用基于几何结构、基于成键配位亦或是基于能量变化的算法，对于同种材料的计算结果均能得到很好的一致性<sup>[95]</sup>，区别在于采用基于几何结构的算法只能定性分析离子输运通道的连通性；而基于成键配位的方法通过引入 Morse-type 势的 BVS 算法，除了可以计算离子输运通道之外，还可以定量计算离子在晶格中输运时形成连通路经所需要越过最小势垒。需要指出的是这种算法对能量的计算并不精确，通常高估了离子输运的活化能，但由于其计算速度快，同时存在定量评估参数，对于初步筛选离子导体材料依然具有重要的参考价值。以氧化物  $\text{Li}^+$  导体为例设计的高通量计算流程如图 19 所示。

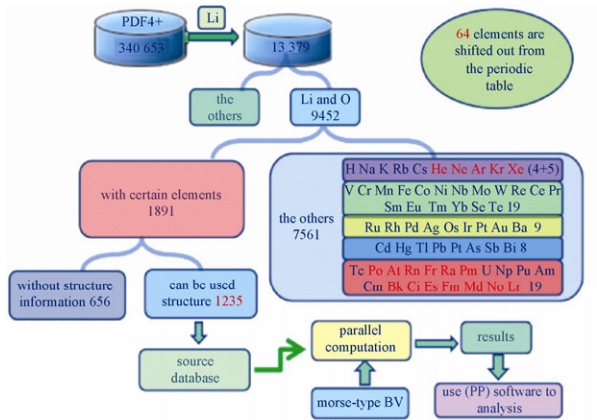


图 19 氧化物锂离子导体的虚拟筛选

Fig.19 Virtual screening for oxides of lithium ion conductor

表 3 各种计算锂离子迁移通道的算法比较

Table 3 Comparison of various kinds of calculation method of lithium ion mobile pathway

类 别	基于几何结构	基于成键配位	基于能量变化
原 理	$\text{Li}^+$ 在晶格结构里足够大的几何空间中运动	$\text{Li}^+$ 在晶格结构里键价和接近理想键价值的区域运动	$\text{Li}^+$ 在晶格结构中能量势垒低的路径上运动
方 法	voroni-dirichlet 分割 <sup>[93]</sup> colony 表面 <sup>[94]</sup> procrystal 分析 <sup>[95]</sup>	键价理论 (BV) <sup>[96]</sup>	经验势函数 + 过渡态 DFT + 过渡态 分子动力学
计算精度	coarse	semiquantitative	quantitative
时间尺度	min	min	hour/day
程序包	TOPOS <sup>[97]</sup> /crystal explorer <sup>[95]</sup>	3DBVSMAPPER <sup>[95]</sup>	VASP/materials studio



基于 BV 算法进行的高通量计算,其结果的可靠性在 Gao 等<sup>[99]</sup>的文章中有详细的论述,此处只是展示部分计算结果,如图 20 所示。BV 算法计算出的活化能与实验值的比较见表 4。

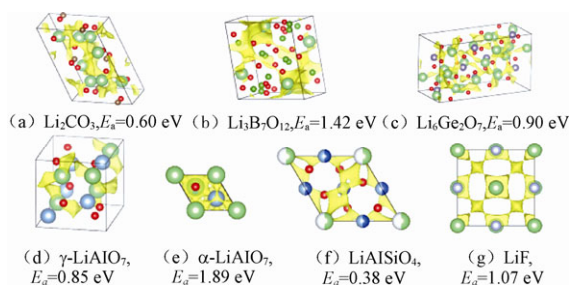


图 20 七大晶系的离子通道

Fig. 20 Lithium ion channels of seven crystal system

表 4 BV 算法计算出的活化能与实验值比较

Table 4 Comparison of activation energy between BV arithmetic and experimental value

compounds	$E_a$ by BV/eV	$E_a$ by exp/eV
(a) $\text{Li}_2\text{CO}_3$	0.60	$1.06^{[100]}$ , $0.77^{[101]}$
(b) $\gamma\text{-LiAlO}_2$	0.85	$0.93^{[102]}$
(c) $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$	1.01	$0.95^{[103]}$
(d) $\text{Li}_3\text{BO}_3$	1.01	$0.76^{[104]}$
(e) $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$	1.04	$0.91^{[105]}$

## 4 全固态锂电池的界面问题

全固态电池的界面问题包括：固-固界面阻抗较大。一方面与固-固接触面积较小有关；另一方面，在全固态电池制备或者充放电过程中，电解质与电极界面化学势与电化学势差异驱动的界面元素互扩散形成的界面相可能不利于离子的传输。此外，固-固界面还存在空间电荷层，也有可能抑制离子垂直界面的扩散和传导。固体电解质与电极的稳定性问题，包括化学稳定性，如某些电解质与电极之间存在界面反应；电化学稳定性，一些电解质有可能在接触正极或者负极的界面发生氧化或者还原反应。界面应力问题。在充放电过程中，多数正负极材料在嵌脱锂过程中会出现体积变化，而电解质不发生变化，这使得在充放电过程中固态电极/固态电解质界面应力增大，可能导致界面结构破坏，物理接触变差，内阻升高，活性物质利用率下降。以上问题，无机陶瓷电解质较为突出，聚合物电解质也存在类似问题。

全固态原型电池常被设计为“三明治”结构，如图 21 所示，由正极、固体电解质和负极组成，并通过集流体引出导线。正极材料一般采用  $\text{LiCoO}_2$ 、

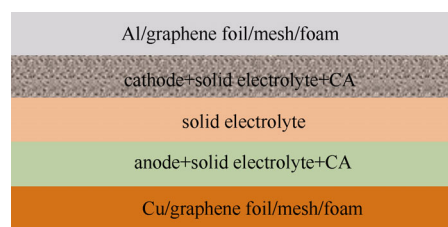


图 21 全固态原型电池

Fig.21 All solid state prototype battery CA: Electronic conductive additive, anode could be lithium or lithium alloy

$\text{LiFePO}_4$ 、NCM 等较为成熟的商业化材料，尤以使用  $\text{LiCoO}_2$  最多；负极则选取金属锂或锂合金等，固体电解质包括聚合物电解质、无机固体电解质和复合电解质。

虽然固体电解质的本征电导率已经可以达到较高水平，但界面阻抗限制了  $\text{Li}^+$  在全电池中的有效输运，成为制约其性能的瓶颈之一。界面问题已经受到广泛关注<sup>[106-123]</sup>，并提出多种解决思路：在电解质上和电极界面原位生长电极层<sup>[107,122]</sup>，如日本的 Yamamoto<sup>[107]</sup>课题组成功地在 LATSPo 电解质上生长出了厚度为微米级的负极层，解决界面电阻问题；在电极材料（尤其是正极材料）中混入电解质<sup>[109,113,116]</sup>；对电极材料进行包覆，如美国 Woo<sup>[109]</sup>课题组采用原子层沉积的方法，利用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  包覆正极，减小了界面阻抗，有效抑制多次循环的容量衰减。需要说明的是，由于全固态原型电池设计思路广泛，即使采用排列组合的方法对现有的电极电解质材料进行匹配，设计原型电池，其电池体系依然庞大。因此，针对具体的电池体系，应当采用适当的方法方能解决界面问题。

界面稳定性是全固态电池界面问题中另一大核心问题，涉及正极/电解质、电解质/负极和全电池的匹配稳定性三个层面。改善界面稳定性可以通过对电极材料进行包覆<sup>[109,113,116-119]</sup>或者对电解质材料进行掺杂<sup>[117]</sup>。如 Sakuda<sup>[113]</sup>课题组设计了  $\text{LCO}/\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5/\text{In}$  电池体系，由于 LCO 与  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  界面不稳定，该课题组对 LCO 表面进行了 NiS 包覆，极大地改善了电池长循环后的稳定性。Ohtomo<sup>[117]</sup>课题组设计了  $\text{LCO}/\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5/\text{C}$  和  $\text{LCO}/\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5/\text{C}$  电池体系，分别对电极和电解质作了修饰，正极 LCO 表面包覆  $\text{LiNbO}_3$ ，对纯硫化物电解质体系进行了  $\text{Li}_2\text{O}$  掺杂，电化学测试表明  $\text{LCO}/\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5/\text{C}$  体系的循环特性、充放电倍率等都远优于  $\text{LCO}/\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5/\text{C}$  体系。

通常界面阻抗和界面稳定性问题总是同时存在,对电极或者电解质的修饰往往能同时解决两者,遗憾的是现有文献报道的电池体系很少有长循环(一般大于 30 次循环)数据。推测是电池在长循环后容量衰减过快,电极以及电解质表面修饰不再起作用,界面性能恶化,没有解决好电极体积膨胀问题。因而,深入理解界面问题对于发展高性能的全固态锂电池至关重要。

## 5 结 语

从基础研究考虑,固体电解质的核心问题是离子在体相、表面、界面的输运,这正是固体离子学研究的核心内容,过去的理论大多数是宏观唯象的阐述。今后,随着第一性原理分子动力学、格林函数、Monte Carlo 等方法的发展,结合原子尺度、三维空间、时间分辨等研究离子输运的实验技术的发展,相信固体电解质中离子输运构效关系及输运机制的研究最终会超越唯象理论的水平,列席在凝聚态物理的科学殿堂中,并对固体电解质材料的开发起到指导作用。

从应用考虑,研发全固态锂离子电池的主要目的是从根本上解决目前所使用的锂离子电池安全性问题,提高能量密度、循环性、服役寿命、降低电池成本<sup>[124]</sup>。目前性能最好的无机全固态锂离子电池已经有了 10~15 A·h 级原型电池的展示,循环性可以达到 500 次,但其综合性能指标离实际应用还有相当的距离。目前各类无机电解质材料的研发十分活跃,材料体系尚未定型,也未形成全固态电池的综合技术解决方案。而金属锂 PEO 基聚合物全固态锂电池的能量密度已经达到 220~350 W·h/kg,循环次数可达 3000 次,已获得批量生产。相对于无机陶瓷电解质,采用金属锂作为负极的聚合物锂电池更接近应用。虽然全固态锂电池的商业化还需要时间,从长远考虑,全固态电池在规模储能、电动汽车、地质勘探、石油钻井、航空航天、国防安全中具有不可替代的应用前景。正如许晓雄博士<sup>[124]</sup>针对全固态电池世界范围内的研发现状分析所言:“与国际先进水平相比,我国在这一方面需要加大研发力度,进一步提升储能电池的安全性、寿命、能量密度及系统集成技术,并提升相关领域的知识产权。发展大容量全固态锂电池前沿技术刻不容缓。”

## 参 考 文 献

- [1] Fenton D E, Parker J M, Wright P V. Complexes of alkali metal ions with poly (ethylene oxide)[J]. *Polymer*, 1973, 14 ( 11 ) : 589.
- [2] Wright P V. Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide)[J]. *British Polymer Journal*, 1975, 7 ( 5 ) : 319-327.
- [3] Armnd M B, Chabagno J M, Duclot M J. Poly-ethers as solid electrolyte[C]//Lake Geneva : Fast Ion Transport in Solids — Electrodes and Electrolytes, 1979 : 131-136.
- [4] Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, et al. A lithium superionic conductor[J]. *Nature Materials*, 2011, 10 ( 9 ) : 682-689.
- [5] Brous J, Fankuchen I, Banks E. Rare earth titanates with a perovskite structure[J]. *Acta Cryst.*, 1953, 6 ( 1 ) : 67-70.
- [6] Inaguma Yoshiyuki, Chen Liqun, Mitsuru Itoh. High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate[J]. *Solid State Communications*, 1993, 86 ( 10 ) : 689-693.
- [7] Fourquet J L, Duroy H, Crosnier-Lopez M P. Structural and microstructural studies of the series  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x-1/3-2x}\text{TiO}_3$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, 127 ( 2 ) : 283-294.
- [8] Emery J, Buzare J Y, Bohnke O, et al. Lithium-7NMR and ionic conductivity studies of lanthanum[J]. *Solid State Ionics*, 1997, 99 ( 1-2 ) : 41-51.
- [9] Bohnke O. The fast lithium-ion conducting oxides  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  from fundamentals to application[J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179 ( 1-6 ) : 9-15.
- [10] Shan YueJin, Chen Liqun, Inaguma Yoshiyuki, et al. Oxide cathode with perovskite structure for rechargeable lithium[J]. *Journal of Power Sources*, 1995, 54 ( 2 ) : 397-402.
- [11] Zhao Y S, Daemen L L. Superionic conductivity in lithium-rich anti-perovskites[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134 ( 36 ) : 15042-15048.
- [12] Reckeweg O, Blaschkowski B, Schleid T.  $\text{Li}_3\text{OCl}_3$  and  $\text{Li}_3\text{OCl}$  : Two remarkably different lithium oxide chlorides[J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2012, 638 ( 12-13 ) : 2081-2086.
- [13] Emly A, Kioupakis E, Ven Van der A. Phase stability and transport mechanisms in antiperovskite  $\text{Li}_3\text{OCl}$  and  $\text{Li}_3\text{OBr}$  superionic conductors[J]. *Chem. Mater.*, 2013, 25 ( 23 ) : 4663-4670.
- [14] Mouta R, Silva R X, Paschoal C W A. Tolerance factor for pyrochlores and related structures[J]. *Acta Crystallogr B*, 2013, 69 : 439-445.
- [15] Zhang Y, Zhao Y S, Chen C F. Ab initio study of the stabilities of and mechanism of superionic transport in lithium-rich antiperovskites[J]. *Phys. Rev. B*, 2013, 87 ( 13 ) : 134303.
- [16] Schroeder D J, Hubaud A A, Vaughey J T. Stability of the solid

- electrolyte  $\text{Li}_3\text{OBr}$  to common battery solvents[J]. *Mater. Res. Bull.*, 2014, 49: 614-617.
- [17] Weiss E, Hensel H, Kuhr H. Radiological and nuclear magnetic broad line resonance of lithium halide monohydrate[J]. *Chem. Ber.-Recl.*, 1969, 102 (2): 632.
- [18] Rudo K, Hartwig P, Weppner W. Ionic conductivities and phase-equilibria of the lithium iodide hydrates[J]. *Rev. Chim. Miner.*, 1980, 17 (4): 420-429.
- [19] Hartwig P, Rabenau A, Weppner W. Lithium hydroxide halides-phase-equilibria and ionic conductivities[J]. *J. Less.-Common. Met.*, 1981, 78 (2): 227-233.
- [20] Andersen N H, Kjems J K, Poulsen F W. Neutron-scattering studies of the ionic conductor  $\text{LiI} \cdot \text{D}_2\text{O}$ [J]. *Phys. Scripta.*, 1982, 25 (6): 780-784.
- [21] Nakamura O, Goodenough J B. Conductivity enhancement of lithium bromide monohydrate by  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles[J]. *Solid State Ionics*, 1982, 7 (2): 119-123.
- [22] Nakamura O, Goodenough J B. Fast lithium-ion transport in composites containing lithium bromide dihydrate[J]. *Solid State Ionics*, 1982, 7 (2): 125-128.
- [23] Barlage H, Jacobs H.  $\text{Li}_2\text{I}(\text{OH})$ : A compound with one-dimensional infinite edge-sharing  $[\text{Li}_{1/2}(\text{OH})^+]$  pyramids[J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1994, 620 (3): 475-478.
- [24] Barlage H, Jacobs H. Unusual coordination polyhedra around oxygen in  $\text{Li}_4\text{Cl}(\text{OH})_3$ [J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1994, 620 (3): 471-474.
- [25] Barlage H, Jacobs H.  $\text{Li}_2\text{Br}(\text{NH}_2)^-$  the 1st ternary alkali-metal amide halide[J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1994, 620 (3): 479-482.
- [26] Eilbracht C, Kockelmann W, Hohlwein D, et al. Orientational disorder in perovskite like structures of  $\text{Li}_2\text{X}(\text{OD})$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) and  $\text{LiBr} \cdot \text{D}_2\text{O}$ [J]. *Physica B*, 1997, 234: 48-50.
- [27] Schwering G, Honnorscheid A, Wullen L V, et al. High lithium ionic conductivity in the lithium halide hydrates  $\text{Li}_{3-n}(\text{OH}_n)\text{Cl}$  ( $0.83 \leq n \leq 2$ ) and  $\text{Li}_{3-n}(\text{OH}_n)\text{Br}$  ( $1 \leq n \leq 2$ ) at ambient temperatures[J]. *Chem. Phys. Chem.*, 2003, 4 (4): 343-348.
- [28] Lars-Oven Hagman, Peder Kierkegaard. The crystal structure of  $\text{NaMe}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ;  $\text{Me}^{\text{IV}}=\text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}$ [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1968, 22 (6): 1822-1832.
- [29] Goodenough J B, Hong H Y P, Kafalas J A. Fast  $\text{Na}^+$ -ion transport in skeleton structures[J]. *Mater. Res. Bull.*, 1976, 11 (2): 203-220.
- [30] Anantharamulu N, Koteswara R K, Rambabu G, et al. A wide-ranging review on nasicon type materials[J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46 (9): 2821-2837.
- [31] Subramanian M A, Subramanian R, Clearfield A. Lithium ion conductors in the system  $\text{AB}(\text{IV})_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{B}=\text{Ti}, \text{Zr}$  and  $\text{Hf}$ )[J]. *Solid State Ionics*, 1986, 18-19 (1): 562-569.
- [32] Aono H, Sugimoto E. Ionic conductivity of the 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  $\text{La}$  systems[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1989, 136 (2): 590-591.
- [33] Aono H, Sugimoto E. Ionic conductivity and sinter ability of lithium titanium phosphate system[J]. *Solid State Ionics*, 1990, 40-41 (1): 38-42.
- [34] Aono H, Sugimoto E. Electrical property and sinterability of  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  mixed with lithium salt ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$  or  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ )[J]. *Solid State Ionics*, 1991, 47 (3-4): 257-264.
- [35] Fu Jie. Fast  $\text{Li}^+$  ion conduction in  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  glass-ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80 (7): 1901-1903.
- [36] Birke P, Salam F, Doring S, et al. A first approach to a monolithic all solid state inorganic lithium[J]. *Solid State Ionics*, 1999, 118 (1-2): 149-157.
- [37] Kitaura Hirokazu, Zhou Haoshen. Electrochemical performance of solid-state lithium-air batteries using carbon nanotube catalyst in the air electrode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(7): 889-894.
- [38] Ferg E, Gummow R J, Kock A D. Spinel anodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1994, 141 (11): 147-150.
- [39] Hong H Y P. Crystal structure and ionic conductivity of  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  and other new  $\text{Li}^+$  superionic conductors[J]. *Mater. Res. Bull.*, 1978, 13 (8): 117-124.
- [40] Bruce P G, West A R. The AC conductivity of polycrystalline LISICON,  $\text{Li}_{2-x}\text{ZnGeO}_4$ , and a model for intergranular constriction resistances[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1983, 130 (3): 662-669.
- [41] Robertson A D, West A R, Ritchie A G. Solid state ionics-review of crystalline lithium-ion conductors suitable for high temperature battery applications[J]. *Solid State Ionics*, 1997, 104 (1-2): 1-11.
- [42] Bruce P G, West A R. Phase diagram of the LISICON, solid electrolyte system,  $\text{Li}_4\text{GeO}_4-\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ [J]. *Mater. Res. Bull.*, 1980, 3: 379-385.
- [43] Bruce P G, West A R, David W I F. Structure determination of LISICON solid solutions by powder neutron diffraction[J]. *J. Solid State Chem.*, 1988, 75: 390-396.
- [44] Koji Fujimura, Atsuto Seko, Yukinori Koyama, et al. Accelerated materials design of lithium superionic conductors based on first-principles calculations and machine learning algorithms[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3 (8): 980-985.
- [45] Sumathipala H H, Dissanayake M A K L, West A R. Novel Li-ion

- conductors and mixed conductors,  $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$  and a simple method for estimating  $\text{Li}^+/\text{e}^-$  transport numbers[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1995, 142 ( 7 ) : 2138-2143.
- [46] Kanno R, Hata T, Kawamoto Y, *et al.* Synthesis of a new lithium ionic conductor, thio-LISICON—lithium germanium sulfide system[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 130 ( 1-2 ) : 97-104.
- [47] Murayama M, Kanno R, Irie M. Synthesis of new lithium ionic conductor thio-LISICON—lithium silicon sulfides system[J]. *J. Solid State Chem.*, 2002, 168 ( 1 ) : 140-148.
- [48] Kanno Ryoji, Murayama Masahiro. Lithium ionic conductor thio-LISICON :The  $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$  system[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148 ( 7 ) : A742.
- [49] Mo Yifei, Shyue Ping Ong, Gerbrand Ceder. First principles study of the  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  lithium super ionic conductor material[J]. *Chem. Mater.*, 2012, 24 ( 1 ) : 15-17.
- [50] Thangadurai V, Kaack H, Weppner W J F. Novel fast lithium ion conduction in garnet-type  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$ )[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 86 ( 3 ) : 437-440.
- [51] Cussen Edmund J. The structure of lithium garnets : Cation disorder and clustering in a new family of fast  $\text{Li}^+$  conductors[J]. *Chem. Commun.*, 2006, 37 ( 15 ) : 412.
- [52] Wullen L V, Echelmeyer T, Meyer H W, Wilmer D. The mechanism of Li-ion transport in the garnet  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9 ( 25 ) : 3298-3303.
- [53] Thangadurai Venkataraman, Weppner Werner.  $\text{Li}_6\text{ALA}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) : A new class of fast lithium ion conductors with garnet-like structure[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88 ( 2 ) : 411-418.
- [54] Thangadurai V, Weppner W.  $\text{Li}_6\text{ALA}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) : Novel garnet-like oxides for fast lithium ion conduction[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 15 ( 1 ) : 107-112.
- [55] Thangadurai V, Weppner W. Effect of sintering on the ionic conductivity of garnet-related structure  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  and In- and K-doped  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ [J]. *J. Solid State Chem.*, 2006, 179 ( 4 ) : 974-984.
- [56] Murugan R, Thangadurai V, Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Angewandte Chemie*, 2007, 46 ( 41 ) : 7778-7781.
- [57] Awaka Junji, Kijima Norihito, Hayakawa Hiroshi, *et al.* Synthesis and structure analysis of tetragonal  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with the garnet-related type structure[J]. *J. Solid State Chem.*, 2009, 182 ( 8 ) : 2046-2052.
- [58] Geiger C A, Alekseev E, Lazic B, *et al.* Crystal chemistry and stability of “ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ” garnet : A fast lithium-ion conductor[J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50 ( 3 ) : 1089-1097.
- [59] Boukamp B A, Huggins R A. Lithium ion conductivity in lithium nitride[J]. *Physics Letters A*, 1976, 58 ( 4 ) : 231-233.
- [60] Hartwing P, Weppner W, Wichelhaus W. Fast ionic lithium conduction in solid lithium nitride chloride[J]. *Mater. Res. Bull.*, 1979, 14 ( 4 ) : 49349-49358.
- [61] Jia Yongzhong, Yang Jinxian. Study of the lithium solid electrolytes based on lithium nitride chloride  $\text{Li}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$ [J]. *Solid State Ionics*, 1997, 96 : 113-117.
- [62] Jing Yan ( 景燕 ), Jia Yongzhong ( 贾永忠 ), Ma Peihua ( 马培华 ). Synthesis and characterization of the solid state electrolyte  $\text{Li}_{9-3x}\text{M}_x\text{N}_2\text{Cl}_3$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{Mg}, \text{Al}$ )[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* ( 无机化学学报 ), 2000, 16 ( 6 ) : 921-927.
- [63] Hatake S, Kuwano J, Miyamori M, *et al.* New lithium-ion conducting compounds  $3\text{Li}_3\text{N}-\text{MI}$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) and their application to solid-state lithium-ion cells[J]. *Journal of Power Sources*, 1997, 68 ( 2 ) : 416-420.
- [64] Kulkarni A R, Maiti H S, Paul A. Fast ion conducting lithium glasses —Review[J]. *Bulletin of Materials Science*, 1984, 6 ( 2 ) : 201-221.
- [65] Bates J B, Dudney N J, Gruzalski G R, *et al.* Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1993, 43 ( 1-3 ) : 103-110.
- [66] Dudney N J, Neudecker B J. Solid state thin-film lithium battery systems[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1999, 4 ( 5 ) : 479-482.
- [67] Mercier R, Malugani J P, Fahys B. Superionic conduction in  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$  glasses[J]. *Solid State Ionics*, 1981, 5 : 663-666.
- [68] Pardel A, Ribes M. Electrical properties of lithium conductive silicon sulfide glasses prepared by twin roller quenching[J]. *Solid State Ionics*, 1986, 18-19 ( 1 ) : 351-355.
- [69] Hayashi A. Preparation and characterization of glass materials for all-solid-state lithium secondary batteries[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2007, 115 ( 2 ) : 110-117.
- [70] Hayashi A, Tatsumisago M, Minami T. Structural investigation of  $95(0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2)5\text{Li}_4\text{SiO}_4$  oxysulfide glass by using X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Journal of American Ceramic Society*, 1998, 81 ( 5 ) : 1305-1309.
- [71] Minami T, Hayashi A, Tatsumisago M. Preparation and characterization of lithium ion-conducting oxysulfide glasses[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 136 : 1015-1023.
- [72] Tatsumisago M, Hama S, Hayashi A, *et al.* New lithium ion conducting glass-ceramics prepared from mechanochemical  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  glasses[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 154-155 : 635-640.
- [73] Liang C C. Conduction characteristics of the lithium

- iodide-aluminum oxide solid electrolytes[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1973, 120 ( 10 ) : 1289-1292.
- [74] Maier J. Space-charge regions in solid two-phase systems and their conduction contribution-1. Conductance enhancement in the system ionic conductor-inert phase and application on AgCl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AgCl-SiO<sub>2</sub>[J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1985, 46 ( 3 ) : 309-320.
- [75] Maier J. Ionic conduction in space charge regions[J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 1995, 23 ( 3 ) : 171-263.
- [76] Debierre J M, Knauth P, Albinet G. Enhanced conductivity in ionic conductor-insulator composites : Experiments and numerical model[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71 ( 10 ) : 1335.
- [77] Knauth P. Ionic conductor composites : Theory and materials[J]. *Journal of Electro Ceramics*, 2000, 5 ( 2 ) : 111-125.
- [78] Croce F, Appetecchi G B, Persi L, *et al.* Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries[J]. *Nature*, 1998, 394 ( 6692 ) : 456-458.
- [79] Bruno Scrosati, Juergen Garche. Lithium batteries :Status, prospects and future[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195( 9 ) :2419-2430.
- [80] Meyer W H. Polymer electrolytes for lithium-ion batteries[J]. *Adv. Mater.*, 1998, 10 ( 6 ) : 439.
- [81] Lightfoot P, Mehta M A, Bruce P G. Crystal-structure of the polymer electrolyte poly (ethylene oxide)<sub>3</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>[J]. *Science*, 1993, 262 ( 5135 ) : 883-885.
- [82] Abraham K M, Alamgir M. Li<sup>+</sup>-conductive solid polymer electrolytes with liquid-like conductivity[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137 ( 5 ) : 1657.
- [83] Gadjourva Z, Andreev Y G, Tunstall D P, *et al.* Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes[J]. *Nature*, 2001, 412 ( 6846 ) : 520-523.
- [84] Armand M. The history of polymer electrolytes[J]. *Solid State Ionics*, 1994, 69 ( 3-4 ) : 309-319.
- [85] Murata K, Izuchi S, Yoshihisa Y. An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries[J]. *Electrochim. Acta*, 2000, 45 ( 8-9 ) : 1501-1508.
- [86] Cui Zhenyu, Xu Youyi, Zhu Liping, *et al.* Preparation of PVDF/PEO-PPO-PEO blend microporous membranes for lithium ion batteries via thermally induced phase separation process[J]. *J. Membrane Sci.*, 2008, 325 ( 2 ) : 957-963.
- [87] Pan Chunyue, Zhang Qian, Feng Qing, *et al.* Effect of catalyst on structure of (PEO)<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> composite polymer electrolyte films[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2008, 15 ( 4 ) : 438-442.
- [88] Mahdi Ghelichi, Nader Taheri Qazvini, Seyed Hassan Jafari, *et al.* Conformational, thermal, and ionic conductivity behavior of PEO in PEO/PMMA miscible blend : Investigating the effect of lithium salt[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129 ( 4 ) : 1868-1874.
- [89] Wiczeorek W, Such K, Wycislik H, *et al.* Modifications of crystalline-structure of PEO polymer electrolytes with ceramic additives[J]. *Solid State Ionics*, 1989, 36 ( 3-4 ) : 255-257.
- [90] Croce F, Curini R, Martinelli A, *et al.* Physical and chemical properties of nano composite polymer electrolytes[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103 ( 48 ) : 10632-10638.
- [91] Quartarone E, Mustarelli P, Magistris A. PEO-based composite polymer electrolytes[J]. *Solid State Ionics*, 1998, 110( 1-2 ) : 1-14.
- [92] Li Q, Sun H Y, Takeda Y, *et al.* Interface properties between a lithium metal electrode and a poly (ethylene oxide) based composite polymer electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 94 ( 2 ) : 201-205.
- [93] Anurova N A, Blatov V A. Analysis of ion-migration paths in inorganic frameworks by means of tilings and voronoi-dirichlet partition : A comparison[J]. *Acta Crystallographica Section B : Structural Science*, 2009, 65 : 426-434.
- [94] Nuspl G, Takeuchi T, Weiss A, *et al.* Lithium ion migration pathways in LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and related materials[J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 86 ( 10 ) : 5484-5491.
- [95] Filso M O, Turner M J, Gibbs G V, *et al.* Visualizing lithium-ion migration pathways in battery materials[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19 ( 46 ) : 15535-15544.
- [96] Brown I D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model[J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109 ( 12 ) : 6858-6866.
- [97] Blatov V A, Shevchenko A P. Analysis of voids in crystal structures : The methods of 'dual' crystal chemistry[J]. *Acta Crystallographica Section A*, 2003, 59 : 34-44.
- [98] Adams S, Rao R P. High power lithium ion battery materials by computational design[J]. *Phys. Status Solid A*, 2011, 208 ( 8 ) : 1746-1753.
- [99] Gao J, Chu G, He M, *et al.* Screening possible solid electrolytes by calculating the conduction pathways using bond valence method[J]. *Sci. China-Phys. Mech. Astron.*, 2014, doi :10.1007/s11433-014-5511-4.
- [100] Dissanayake M A K L, Bandara L R A K, Karaliyadda L H, *et al.* Thermal and electrical properties of solid polymer electrolyte PEO<sub>9</sub>Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> incorporating nano-porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filler[J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177 ( 3-4 ) : 343-346.
- [101] Shannon R D, Taylor B E, English A D, *et al.* New Li solid electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 1977, 22 ( 7 ) : 783-796.
- [102] Shimura T, Tokiwa Y, Iwahara H. Protonic conduction in lanthanum



- strontium aluminate and lanthanum molybdate-based oxides at elevated temperatures[J]. *Solid State Ionics* , 2002 , 154 : 653-658.
- [103] Rao R P , Reddy M V , Adams S , *et al.* Preparation and mobile ion transport studies of Ta and Nb doped  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$  Li-fast ion conductors[J]. *Materials Science and Engineering B : Advanced Functional Solid-State Materials* , 2012 , 177 ( 1 ) : 100-105.
- [104] Pantyukhina M I , Zelyutin G V , Batalov N N , *et al.* Effect of substituting 6Li for 7Li on ionic conductivity of  $\alpha\text{-Li}_3\text{BO}_3$ [J]. *Russian Journal of Electrochemistry* , 2000 , 36 ( 7 ) : 792-795.
- [105] Pantyukhina M I , Obrosova V P , Stepanov A P , *et al.* Study of ion transport in  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  solid electrolytes with different lithium isotope ratios[J]. *Crystallography Reports* , 2004 , 49 ( 4 ) : 676-679.
- [106] Liu J , Xu J Y , Lin Y , *et al.* All-solid-state lithium ion battery : Research and industrial prospects[J]. *Acta Chimica Sinica* , 2013 , 71 ( 6 ) : 869-878.
- [107] Yamamoto K , Iriyama Y , Asaka T , *et al.* Direct observation of lithium-ion movement around an in-situ-formed-negative-electrode/solid-state-electrolyte interface during initial charge-discharge reaction[J]. *Electrochemistry Communications* , 2012 , 20 : 113-116.
- [108] Yamada H , Oga Y , Saruwatari I , *et al.* Local structure and ionic conduction at interfaces of electrode and solid electrolytes[J]. *J. Electrochem. Soc.* , 2012 , 159 ( 4 ) : A380-A385.
- [109] Woo J H , Trevey J E , Cavanagh A S , *et al.* Nanoscale interface modification of  $\text{LiCoO}_2$  by  $\text{Al}_2\text{O}_3$  atomic layer deposition for solid-state Li batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society* , 2012 , 159 ( 7 ) : A1120-A1124.
- [110] Tan J J , Tiwari A. Synthesis of cubic phase  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  electrolyte for solid-state lithium-ion batteries[J]. *Electrochemical and Solid State Letters* , 2012 , 15 ( 3 ) : A37-A39.
- [111] Shin B R , Jung Y S. All-solid-state rechargeable lithium batteries using  $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$  cathode with  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  solid electrolyte[J]. *Journal of the Electrochemical Society* , 2014 , 161( 1 ) : A154-A159.
- [112] Santhanagopalan D , Qian D , McGilvray T , *et al.* Interface limited lithium transport in solid-state batteries[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters* , 2014 , 5 ( 2 ) : 298-303.
- [113] Sakuda A , Nakamoto N , Kitaura H , *et al.* All-solid-state lithium secondary batteries with metal-sulfide-coated  $\text{LiCoO}_2$  prepared by thermal decomposition of dithiocarbamate complexes[J]. *Journal of Materials Chemistry* , 2012 , 22 ( 30 ) : 15247-15254.
- [114] Sagane F , Ikeda K , Okita K , *et al.* Effects of current densities on the lithium plating morphology at a lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/copper thin film interface[J]. *Journal of Power Sources* , 2013 , 233 : 34-42.
- [115] Ruzmetov D , Oleshko V P , Haney P M , *et al.* Electrolyte stability determines scaling limits for solid-state 3D Li ion batteries[J]. *Nano Letters* , 2012 , 12 ( 1 ) : 505-515.
- [116] Ohtomo T , Hayashi A , Tatsumisago M , *et al.* All-solid-state lithium secondary batteries using the  $75\text{Li}_2\text{S-}25\text{P}_2\text{S}_5$  glass and the  $70\text{Li}_2\text{S-}30\text{P}_2\text{S}_5$  glass-ceramic as solid electrolytes[J]. *Journal of Power Sources* , 2013 , 233 : 231-235.
- [117] Ohtomo T , Hayashi A , Tatsumisago M , *et al.* All-solid-state batteries with  $\text{Li}_2\text{O-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  glass electrolytes synthesized by two-step mechanical milling[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry* , 2013 , 17 ( 10 ) : 2551-2557.
- [118] Ohta S , Komagata S , Seki J , *et al.* All-solid-state lithium ion battery using garnet-type oxide and  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  solid electrolytes fabricated by screen-printing[J]. *Journal of Power Sources* , 2013 , 238 : 53-59.
- [119] Noh S , Kim J , Eom M , *et al.* Surface modification of  $\text{LiCoO}_2$  with  $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  for all-solid-state lithium ion batteries using  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  glass-ceramic[J]. *Ceramics International* , 2013 , 39 ( 7 ) : 8453-8460.
- [120] Liu Jin , Xu Junyi , Lin Yue , *et al.* All-solid-state lithium ion battery : Research and industrial prospects[J]. *Acta Chimica Sinica* , 2013 , 71 ( 6 ) : 869.
- [121] Chiku M , Tsujiwaki W , Higuchi E , *et al.* Determination of the rate-determining step in the electrochemical oxidation of Li metal at the Li negative electrode/ $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  solid electrolyte interface[J]. *Journal of Power Sources* , 2013 , 244 : 675-682.
- [122] Amiki Y , Sagane F , Yamamoto K , *et al.* Electrochemical properties of an all-solid-state lithium-ion battery with an in-situ formed electrode material grown from a lithium conductive glass ceramics sheet[J]. *Journal of Power Sources* , 2013 , 241 : 583-591.
- [123] Aldiss M I. Multi-layered polymer electrolytes towards interfacial stability in lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources* , 2001 , 94 ( 2 ) : 219-224.
- [124] Xu Xiaoxiong ( 许晓雄 ) , Qiu Zhijun ( 邱志军 ) , Guan Yibiao ( 官亦标 ) , Huang Zhen ( 黄祯 ) , Jin Yi ( 金翼 ) . All-solid-state lithium-ion batteries : State-of-the-art development and perspective[J]. *Energy Storage Science and Technology ( 储能科学与技术 )* , 2013 , 2 ( 4 ) : 331-341.