

Research progress and current status of all-solid-state lithium battery

Lujing LIU, Zhijun JIA, Qiang GUO, Yi WANG*, Tao QI

National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract: Organic liquids are usually used as electrolytes in lithium-ion batteries, which are poor in safety and easy to burn and explode. In the all-solid-state lithium battery (ASSB), all solid electrolytes are applied instead of the traditional organic liquid electrolytes. Compared with lithium-ion batteries, ASSBs have the advantages of wide electrochemical window, high energy density and safety. They are potential chemical power sources in electric vehicles and large-scale energy storage applications. At present, there are more than 20 manufacturing companies, start-up companies and university research institutes around the world dedicated to ASSB technology. Main purpose is to seek a breakthrough in material preparation technology, including the preparation of electrode materials as well as the technology which can enable the positive and negative electrodes match well with the solid electrolyte materials. In this review, the research progress of ASSB technology and key materials, especially all-solid electrolyte materials, as well as the control and mechanism of electrode/electrolyte interface were introduced, and the solutions for improving solid/solid interface compatibility and reducing interface impedance were provided. Among them, solid electrolyte materials with high ionic conductivity, such as PEO-based polymer electrolyte, NASICON and Garnet oxide electrolyte and sulfide electrolyte were detailed presented. This work also provided the current mainstream positive and negative electrode materials, ASSB design and current patent application status. Based on that, the main problems faced by ASSBs were briefly discussed, such as the lower electrical conductivity of solid electrolytes, poor battery rate, as well as the solid interface problems of electrode/electrolyte, including high interface impedance, poor interface stability, and interface stress changes, which could lead to the poor circulation life of ASSBs. The application status and future development trend of ASSBs were summarized and prospected from the perspective of industrial applications, which gave the future research directions and solutions. This review provided a favorable basis for the comprehensive understanding of the development of ASSBs.

Key learning points:

- (1) The potential solid electrolyte materials for large-scale industrial applications include NASICON, Garnet oxide electrolyte, sulfide electrolyte and polymer electrolyte, etc.
- (2) The study of solid/solid electrolyte (solid/solid) interface has not reached the level of solid/liquid electrolyte (solid/liquid) interface. Problems such as large interface impedance, poor interface stability, and interface stress change have not been solved.
- (3) It is urgent to develop new positive and negative electrode materials with high energy and stability, and to determine the best combination of electrode materials and solid electrolytes.

Key words: all-solid-lithium battery; solid electrolyte; solid/solid interface; electrode materials; interface impedance

收稿: 2018-11-25, 修回: 2019-02-26, 网络发表: 2019-03-25, Received: 2018-11-25, Revised: 2019-02-26, Published online: 2019-03-25

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(编号: 51804291), 北京市自然科学基金青年基金资助项目(编号: 2184127)

作者简介: 刘鲁静(1991-), 女, 江苏省徐州市人, 硕士, 研究实习生, 应用化学专业, Tel: 010-82544995; 王毅, 通讯联系人, E-mail: wangyi@ipe.ac.cn.

引用格式: 刘鲁静, 贾志军, 郭强, 等. 全固态锂离子电池技术进展及现状. 过程工程学报, 2019, 19(5): 900-909.

Liu L J, Jia Z J, Guo Q, et al. Research progress and current status of all-solid-state lithium battery (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(5): 900-909. DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218331.

全固态锂离子电池技术进展及现状

刘鲁静, 贾志军, 郭强, 王毅*, 齐涛

中国科学院过程工程研究所湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 北京 100190

摘要: 锂离子电池电解质多为有机液体, 易燃易爆、安全性差。用固态电解质制备的全固态锂离子电池, 具有电化学窗口宽、能量密度大和安全性高等优点, 是电动汽车和规模化储能应用的理想化学电源。本工作主要介绍了全固态电解质的电解质材料及电极/电解质界面调控与机理问题, 为改善固/固界面相容性及降低界面阻抗方面提供解决方案。阐述了目前主流的正负极材料、全固态锂离子电池的设计及目前的专利申请状况, 简要讨论了全固态锂离子电池面临的主要问题, 并从产业应用角度展望了其应用现状和未来发展趋势, 为从业者全面了解全固态电池的发展提供有利依据。

要 点:

- (1) 目前有潜力实现大规模产业应用的固态电解质材料有 NASICON, Garnet 氧化物电解质、硫化物电解质和聚合物电解质等。
- (2) 针对固态电极/固态电解质(固/固)界面的研究尚未达到对固态电极/液体电解质(固/液)界面认识的程度, 界面阻抗大、稳定性不良、应力变化等问题尚未解决。
- (3) 急需开发能量密度高及稳定性好的正、负极材料, 并匹配适当的电极材料与固态电解质。

关键词: 全固态锂离子电池; 固态电解质; 固/固界面; 电极材料; 界面阻抗

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2019)05-0900-10

1 前言

随着煤炭和石油等传统化石能源的过度使用, 能源危机、环境污染及生态问题等问题凸显。锂离子电池具有能量密度高、电化学窗口宽、环境友好等优势, 被视为最具竞争力的电化学储能技术之一, 在储能中的应用越来越广泛。

传统锂离子电池用电解质为液态有机电解液, 大容量储存电量时安全隐患较大, 因此, 开发全固态锂离子电池可从根本上解决锂离子安全问题。全固态锂离子电池由正极、负极和固态电解质组成, 如图1所示。固态电解质为非易燃、易挥发成分, 传导锂离子同时可阻止电子传输, 消除了电池冒烟、起火等安全隐患, 是电动汽车和规模化储能的理想化学电源, 近年来受到国内外研究者的广泛关注与重视。目前, 中国、美国和日本等多国政府希望能在 2020 年开发出能量密度为 400~500 Wh/kg 的原型器件, 并在 2025~2030 年实现量产。因此, 制备电导率高、电化学稳定性好的固态电解质, 改善电极/固态电解质的界面阻抗及与之匹配的高能量电极材料是实现这一目标的关键。

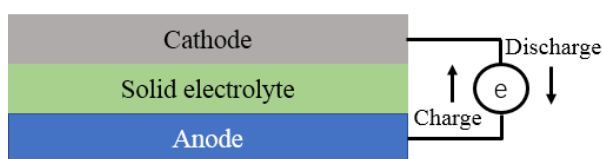


图1 全固态锂离子电池的结构

Fig.1 Structure of solid-state lithium ion battery

2 固态电解质

固态电解质按化学组成可分为3种, 聚合物型、无机型和复合型, 一般复合型固态电解质材料为聚合物与无机型或惰性无机填料复合后的电解质材料, 本工作重点介绍聚合物型和无机型固态电解质。

2.1 聚合物固态电解质

聚合物固态电解质(SPE)由聚合物基体和锂盐构成, 具有黏弹性好、机械加工性能优等特点。常用的锂盐有 LiPF_6 , LiTFSI , LiClO_4 , LiAsF_6 和 LiBF_4 等, SPE 基体包括聚环氧乙烷、聚硅氧烷和脂肪族聚碳酸酯等^[1]。

聚环氧乙烷基(PEO)-锂盐体系为聚合物固态电解质的代表, 但传统的 PEO 离子电导率差, 目前提高机体离子电导率常用加入阴离子较大的锂盐或在基体内引入无机填料, 增加锂离子传输通道, 提高电导率和离子迁移数, 同时提高力学性能、吸附基体中痕量杂质(如水分)。常用无机填料包括金属氧化物纳米颗粒(MgO 或 Al_2O_3 等)、纳米 SiO_2 ^[2](见图2)和沸石等。

聚硅氧烷基聚合物固态电解质是从分子设计层面重构聚合物, 连接硅氧烷链与低聚氧化乙烯链, 使其具备无机、有机聚合物的综合特性。Sun 等^[3]设计并合成了以 $-\text{Si}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 为主链的一类硅氧烷类聚合物, 降低了 SPE 的玻璃化转变温度。Siska 等^[4]为进一步降低玻璃化转变温度, 提高锂离子在 SPE 内的迁移速率, 在聚硅氧烷的侧链上引入 $-\text{N}-\text{SO}_2-\text{CF}_3$ 单离子导体, 成功获得玻璃化转变温度为 -67°C 、室温离子电导率为 $1.3 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 的 PS-TFSI 聚合物固态电解质。

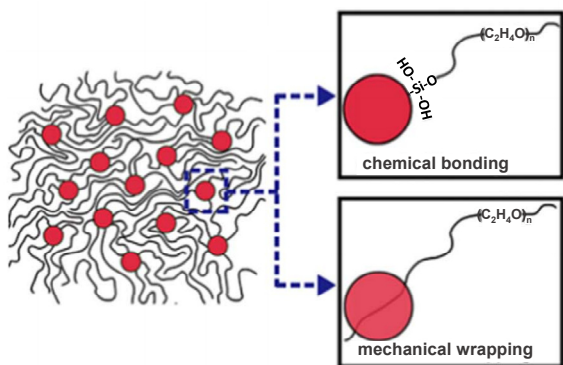


图 2 PEO 链和单分散的 SiO_2 纳米颗粒之间形成化学键合和机械缠绕的两种可能作用机理^[2]

Fig.2 Two possible interaction mechanisms including chemical bonding and mechanical wrapping among PEO chains and monodispersed ultrafine SiO_2 (MUSiO_2)^[2]

脂肪族聚碳酸酯基聚合物链段柔顺性好、离子电导率高,是目前研究较多的一类聚合物电解质材料。崔光磊课题组 Zhang 等^[5]首次提出了“刚柔并济”的设计理念,通过调节聚碳酸丙烯酯(PPC)的取代基和侧链官能团,合成了室温离子电导率为 10^{-4} S/cm 的聚合物固态电解质。为进一步提高该体系的综合性能,Chai 等^[6]以碳酸亚乙烯酯(VC)为单体构建聚碳酸亚乙烯酯基聚合物固态电解质,可降低固/固接触阻抗,并大幅提升聚合物固态电解质的倍率性能和循环稳定性。

2.2 氧化物固态电解质

氧化物固态电解质有晶态和玻璃态两种形态,其中晶态氧化物固态电解质包括钙钛矿型、反钙钛矿型、NASICON 型、石榴石(Garnet)型及 LiPON 型等^[7]。

2.2.1 钙钛矿型

理想的钙钛矿为立方面心密堆结构,分子式记作 ABO_3 ,其中 A 位于立方体顶角处, B 位于体心处, O 位于面心处^[8],如图 3 所示,以钛酸镧锂($\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{TiO}_3$)^[9]为典型代表。钙钛矿结构固态电解质的电导性通常由晶体中的空穴浓度、 Li^+ 在材料中传输瓶颈大小及晶体有序度等决定,在其材料中掺杂原子半径较大的离子,可制造空穴浓度较高的电解质材料,有效提高离子电导率和界面性能^[10]。Li 等^[11]制备的 $\text{Li}_{0.38}\text{Sr}_{0.44}\text{Ta}_{0.7}\text{Hf}_{0.3}\text{O}_{2.95}\text{F}_{0.05}$ 钙钛矿固态电解质锂离子电导率较高,与金属锂的界面性能优异,该电解质组装的全固态 $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ 电池循环稳定性明显提升。

2.2.2 反钙钛矿型

反钙钛矿型电解质材料以 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)为代表,室温电导率为 5×10^{-4} S/cm,具有较好的热稳定性和化学相容性,掺杂 Ta, Nb, Sb 和 Te 等元素,可提高 LLZO 的离子电导率和界面性能^[12]。该类电解质材料在充放电

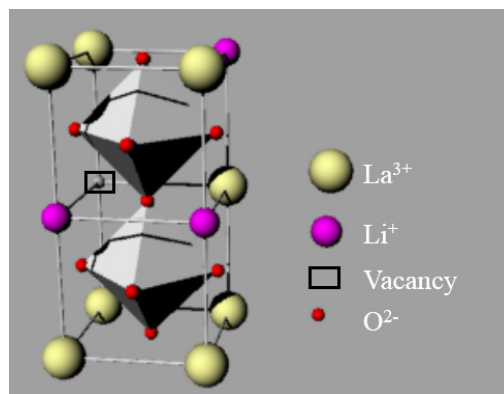


图 3 钛酸镧锂($\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{TiO}_3$)的结构模型示意图^[9]

Fig.3 Structural model of $\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{TiO}_3$ ^[9]

过程中随电池温度升高,界面阻抗降低,循环性能变好,其应用前景较好。但富锂 LLZO 固态电解质材料对空气敏感,在水、稀酸等环境中易发生质子交换,锂大量流失,电池性能迅速下降。Jin 等^[13]发现 LLZO 粉末与 H_2O 混合发生 Li^+/H^+ 交换反应,体系 pH 升高,表明 LLZO 材料对 H_2O 敏感。

2.2.3 NASICON 型

NASICON 型分子式为 $\text{M}[\text{A}_2\text{B}_3\text{O}_{12}]$,其中 M, A, B 分别为一价、四价和五价离子^[14]。其中锂离子在固态电解质中通过不同位点间的取代实现锂离子传递,其迁移率与“瓶颈”密切相关,电导率取决于骨架离子 $[\text{A}_2\text{B}_3\text{O}_{12}]$ 的大小。因此, NASICON 型电解质的改性方法以提高骨架离子间隙的离子掺杂为主。Miyajima 等^[15]与 Khakpour 等^[16]研究了 Ce, Gd, Yb, Er, Dy 等元素的掺入对 NASICON 的影响,表明离子掺杂对提高 NASICON 型电解质的电导率具有显著成效。

2.2.4 Garnet 型

Garnet 型固态电解质材料为立方晶型,具有电化学稳定性好、晶界电阻小等优点。立方石榴石相 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 电导率相对较高,但制备过程烧结次数较多,锂挥发严重。Cussen^[17]发现 Garnet 型固态电解质材料为空穴型结构,传递离子主要方式为离子传输,通过不等价取代法可优化锂离子的空位浓度和载流子浓度,提高其室温离子电导率。

2.2.5 LiPON 型

LiPON 型固态电解质由 Li_3PO_4 通过射频磁控溅射制备。在 Li_3PO_4 氮化为 LiPON 过程中,非晶态结构增加,与锂离子成键的氧含量降低,适当提高 LiPON 薄膜材料中的 N 含量或增加非晶态结构可提高其离子电导率^[18]。LiPON 型固态电解质综合性能优异,具有室温离

子导电率高、电化学窗口宽、热稳定性好等优点,但传统射频磁控溅射制备的薄膜材料组成较难控制,沉积速率小。用脉冲激光沉积、电子束蒸发及离子束辅助真空热蒸发等方法改进后可大幅提高生产率。

2.3 硫化物固态电解质

氧化物固态电解质中 O 被 S 取代后即硫化物固态电解质。S 的原子半径和极化率大,造成晶格畸变形成较大的离子通道。S 与 Li⁺间结合力较弱,体系内可移动载流子数量大,因而硫化物固态电解质表现出较好的离子导电性。

但硫化物电解质在空气中极不稳定,易与空气中的 H₂O 反应生成 H₂S,而降低电解质的使用寿命。Muramatsu 等^[19]研究了玻璃态 $x\text{Li}_2\text{S}_{(100-x)}\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) 在空气中暴露生成 H₂S 的量,发现 H₂S 生成量与 Li₂S-P₂S₅ 的组成比例密切相关。Yoshiyuki 等^[20]用 As 取代部分 Li₄SnS₄ 中的 Sn 得 Li_{3.833}Sn_{0.833}As_{0.166}S₄ 材料,该材料对 H₂O 的化学稳定性高,且可使离子电导率大幅提升。

2.3.1 硫化物晶态固态电解质

LISICON 型电解质内含 3 个可移动锂离子,离子电导率较高,是典型的硫化物晶态固态电解质,分子式为 Li_{4-x}Ge_{1-x}P₃S₄ (A=Ge, Si 等, B=P, Al, Zn 等), $x=0.75$ 时,室温离子电导率最高达 2.2×10^{-3} S/cm。对 LISICON 型固态电解质材料的改性研究有:掺杂其它元素提高晶体稳定性^[21];掺入异价离子制造空隙或改变通道大小,提高离子电导率^[22];引入极性和体积较大的 S 可提高晶胞尺寸,使 LISICON 型固态电解质的离子电导率大幅提高^[23]。室温下常见晶态固态电解质的室温电导率见表 1。

表 1 室温下常见硫化物晶态固态电解质离子电导率
Table 1 Common sulfide crystalline solid electrolyte ionic conductivity at room temperature

Molecular formula	Ionic conductivity at 25 °C/(S/cm)
Li _{3.25} Ge _{0.25} P _{0.75} S ₄	2.20×10^{-3}
Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂	1.20×10^{-2}
Li ₁₀ SiP ₂ S ₁₂	2.30×10^{-3}
Li ₇ P ₂ S ₈ I	6.30×10^{-4}
Li ₁₀ SnP ₂ S ₁₂	4.00×10^{-3}
Li _{3.833} Sn _{0.833} As _{0.166} S ₄	1.39×10^{-3}
Li ₆ PS ₅ Cl	1.33×10^{-3}

2.3.2 硫化物玻璃及玻璃陶瓷固态电解质

以 P₂S₅, B₂S₃ 等网状结构或改性网状结构 Li₂S 为基体的一类电解质为玻璃态电解质,此类材料的室温离子电导率高、热稳定性高、安全性能好、电化学窗口宽。Tatsumisago^[24]通过高温下对 Li₂S-P₂S₅ 玻璃进行处理,得到了部分晶化的高电导率玻璃陶瓷固态电解质。Seino 等^[25]在高压下对 70Li₂S-30P₂O₅ 玻璃陶瓷于 280℃ 处理 2 h,有效减少了电解质材料的间隙和晶界,界面

阻抗大幅降低。目前玻璃陶瓷固态电解质的制备方法主要有熔融法、高能球磨法^[26]和液相法,在上述方法基础上,通过掺杂和改性能增加锂离子迁移浓度,进一步提高材料的离子电导率。

2.4 卤化物固态电解质

卤化物固态电解质因卤素阴离子的存在具备诸多优良特性,如锂离子传导能力强、锂离子迁移率和材料的可塑性较高、稳定性好。但卤素电解质的前期研究结果认为,卤化物固态电解质的高离子电导性与高稳定性二者不可兼得,造成该体系所受关注较少。松下 Tetsuya 等^[27]将高离子电导率、高化学稳定性和高可塑性等性能进行综合改善,通过机械化学法发现并合成了一种新型卤素无机电解质体系 Li₃YC₁₆/Li₃YBr₆(LYC/LYB),选用钴酸锂为正极、锂钢合金为负极研究了其在全固态锂电池体系中的应用,实验结果表明,以 LYC/LYB 为固态电解质组成的电池,首周库伦效率提升至 94.8%,且电解质与电极材料间界面阻抗明显减小,该体系的发现为未来固态电池产业应用提供了有力保障。

3 全固态电池电极材料

3.1 正极材料

全固态电池正极材料包括活性物质、黏结剂和导电剂。当电解质为硫化物时,属于离子导体的正极氧化物对 Li⁺的吸引较强, Li⁺向正极迁移,造成电解质与电极材料两侧界面处贫锂;若正极为混合导体,氧化物处 Li⁺浓度被电子导电稀释,造成界面处阻抗增大^[28]。通过在正极与电解质间添加离子导电氧化物层,可有效抑制空间电荷层的产生,降低界面阻抗,进而提升电池综合性能、提高能量密度。对电极材料的研究集中在:电极材料及其界面改性,改善电极/电解质界面相容性;开发综合性能高的新型电极材料,提升固态电池电化学性能;改变现有材料的外观尺寸,提高材料的电化学性能等方面。目前常用的正极材料为层状结构,主要有 LiCoO₂, LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂, LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ 和 LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ 等。

3.2 负极材料

3.2.1 锂负极材料

锂是全固态电池最重要的负极材料之一,具有容量高(理论容量高达 3860 mAh/g)和电位低的优点,是负极材料的最终形态。但锂在循环过程会产生锂枝晶,有短路等安全隐患;化学稳定性差,易与空气中的氧和水分等发生反应,给锂金属的产业化应用造成困难。目前改善上述问题的主要方法是研制新型合金材料、超细纳米合金和复合合金材料体系。

3.2.2 碳族负极材料

碳族负极材料以石墨材料为代表,电压平台高、充放电效率高,具有的层状结构利于锂离子的脱嵌过程,但石墨材料理论容量仅 372 mAh/g,限制了碳材料的应用。但随着石墨烯、碳纳米管等新型碳材料的加入,可使碳族材料容量升至 800~900 mAh/g。碳族材料除碳基材料外,还包括锡基和硅基材料。锡基材料理论容量为 994 mAh/g,是石墨材料的两倍多,但锡基材料循环性能差、可逆容量低等问题对其商业化应用造成了直接影响。硅基材料导电率高,稳定性好,能量密度可达 4200 mAh/g,是一类前景较好的材料。但硅基材料的制备工艺复杂,充放电过程中由于锂离子的反复嵌入脱出导致材料形变较大,目前工业上主要通过与石墨复合制备硅碳负极材料来解决。

3.2.3 氧化物负极材料

氧化物负极材料有 Al_2O_3 , Cu_2O , TiO_2 , MoO_2 , VO_2 和 SiO_x 等,包括金属氧化物、金属基复合氧化物和其它氧化物材料。此类材料理论比容量高,但大量 Li 在充放电过程中被消耗,电池容量衰减较大,且氧化物在循环过程中体积变化率大,易出现因形变较大撑破电池,导致电池失效,可通过与碳基材料复合改善该问题。

4 固态电池中的界面问题

在研发可实用化的固态电池进程中,电解质/电极界面高的界面阻抗限制了电池的倍率性能和功率密度,是全固态锂离子电池面临的一个关键问题。高的界面阻抗的原因是电极/固态电解质界面接触不良、离子导电界面层劣化、相变或体积变化导致结构失效等。

4.1 聚合物固态电解质界面问题

传统聚合物固态电解质材料的机械性能较差,界面阻抗较大^[29]。采用紫外固化法制备共聚合的新型聚合物电解质材料,可提高电解质材料的机械强度、拓宽材料的电化学窗口^[30],还可在电极表面原位聚合实现界面间的良好接触,降低接触阻抗。Wang 等^[31]制备了一种聚丙烯腈-丁二烯共聚物作为 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料的包覆层,在充放电过程中阻止正极与固态电解质间的副反应,与固态电解质保持良好的物理接触。Ma 等^[32]采用原位聚合在 LiCoO_2 表面涂覆高离子导电和耐电化学氧化的 PECA(聚氰基丙烯酸乙酯),研究了 LiCoO_2 /纤维素负载 PEO- LiDFOB (二氟化锂草酸锂硼酸盐)/锂电池的电化学行为。结果表明,PECA 镀层能抑制 LiDFOB 在 PEO 固态电解质中的分解,降低界面电阻,提高体系的循环稳定性。Ju 等^[33]通过碳酸亚乙烯酯(VC)合成了聚碳酸亚乙烯酯基(PVCA)- $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ (LSnPS)

聚合物电解质,LSnPS 为 PVCA-LSnPS 体系提供较高的锂离子迁移量,有效降低极化,界面接触阻抗由 $1292 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 降至 $213 \Omega\cdot\text{cm}^2$,并抑制锂负极侧枝晶的形成。

4.2 氧化物固态电解质界面问题

4.2.1 氧化物固态电解质与金属 Li 的界面

以 Garnet 氧化物固态电解质为例,Garnet 与金属锂接触角大,导致体系界面阻抗增大。为增大金属锂和电解质间的接触,Li 等^[34]在 700°C 下将 LLZO 和碳进行高温处理,进而提高 LLZO 与锂负极的界面浸润性,分别对 Li/Garnet, Garnet/ LiFePO_4 和 Garnet/有机液体界面体系进行阻抗测试(65°C),得到界面阻抗分别为 28, 92 和 $45 \Omega\cdot\text{cm}^2$,界面阻抗大幅降低。Shao 等^[35]在界面处采用石墨修饰 Garnet,减缓了固态电解质界面处的化学反应,降低了电解质与 Li 的界面阻抗。

理想条件下,Garnet 陶瓷体的剪切模量应远大于计算所得的临界生长值,但实验表明 Garnet 固态电解质无法完全抑制锂枝晶的生长。Tsai 等^[36]用电子能量损失谱(EELS)、透射电子显微镜(TEM)和魔角旋转固态核磁共振(MASNMR)证明了电池短路的主要原因是沉积过程中的不均匀接触。在电解质和电极间沉积一层优良导电层作为缓冲层,能降低接触电阻,并使电流均匀分布在接触面,抑制锂枝晶形成,见图 4。Garnet 与金属 Li 间问题主要为固/固界面接触面积大、界面阻抗大和抑制锂枝晶生长等方面。常用解决方法有高温高压法、脉冲激光沉积(PLD)、化学气相沉积(CVD)和增加缓冲层等。

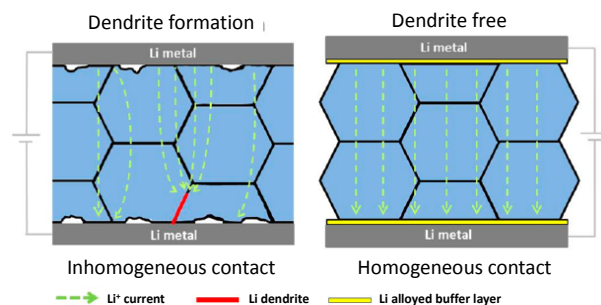


图 4 锂枝晶的形成及其抑制^[36]

Fig.4 Formation and inhibition of lithium dendrites^[36]

4.2.2 氧化物固态电解质与正极材料界面

氧化物固态电解质/正极存在的界面问题有界面元素扩散、体积膨胀和界面阻抗大等。材料界面处的处理方法有涂布法,原位生长电极层^[37],粉末共烧结^[38],包覆^[39],PLD、溅射沉积电极层及电解质表面修饰^[40,41]等。共烧结、PLD 和原位法等技术需在 500°C 以上高温下对材料处理,界面处会发生元素相互扩散或分解反应。为保证良好的物理接触,可采用混合离子导体对固-固界面进行修饰,降低常温和高温下的转移阻抗^[42]。

4.3 硫化物固态电解质界面问题

硫化物电解质与正负电极的界面阻抗较大, 通过在电极表面原位生长纳米尺度硫化物电解质, 可明显改善固-固界面接触问题, 提高锂离子的离子电导率^[43]。Mo 等^[44]和 Yoon 等^[45]研究表明 LGPS 在低电位下对锂金属不稳定, 而高电压下将分解产生电子绝缘的 Li_2S 或 P_2S_5 , 起到钝化界面作用, 稳定了电解质材料; 加入导电碳材料可加速 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 分解, 在界面处生成接触阻抗高的化合物, 加速电池衰减。

4.3.1 硫化物固态电解质与金属锂负极的界面稳定性

硫化物固态电解质对金属锂的稳定性较高, 不与其反应。但在循环充放电过程中, 采用冷压技术制备的固态电解质存在微观缺陷, 易在空隙和晶界处出现锂的不

均匀沉积。当电流密度大于 1 mA/cm^2 时, 锂沿固态电解质的晶界和空隙生长, 导致固态电解质局部破裂造成短路; 而电流密度小于 0.05 mA/cm^2 时, 锂的不均匀沉积现象造成的影响可忽略。因此, 实现锂在负极的均匀沉积是解决金属锂全固态电池锂枝晶形成的关键^[46]。

双电解质异质结构的提出, 可从电解质结构设计层面解决固-固界面阻抗较高问题。Yao 等^[43]制备了双电解质异质的 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ - $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, 由于 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 对金属锂稳定, 将其置于金属锂侧可明显降低界面阻抗。Culver 等^[47]通过掺杂元素引起晶格畸变, 改变材料骨架元素的电负性, 使锂离子迁移路径改变(图 5), 从材料缺陷和 Li^+ 传输过程的热熵对离子电导率的影响方面降低阻抗。

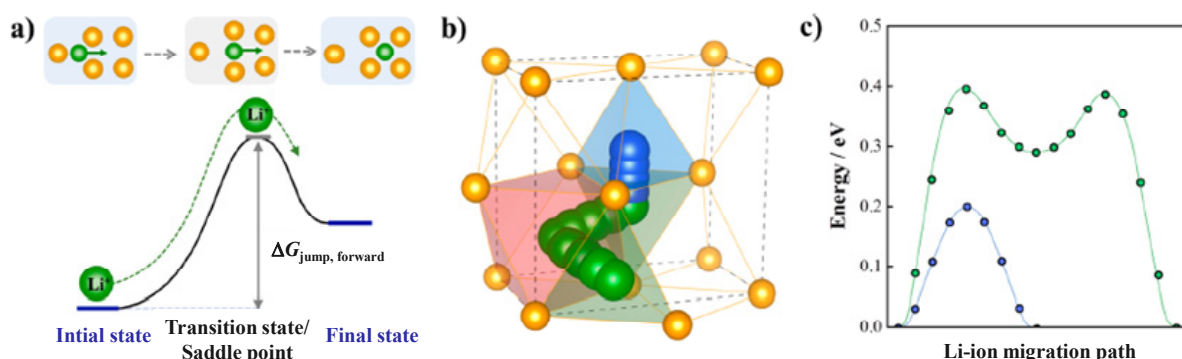


图 5 (a) 固体中离子移动过程; (b) 密排六方晶格的不同扩散途径; (c) 掺杂前后计算的迁移阻抗^[47]

Fig.5 (a) Schematic jump process of a moving ion in a solid; (b) hexagonal close-packed lattice with different diffusion pathways; (c) the calculated migration barriers^[47]

4.3.2 硫化物固态电解与层状氧化物正极材料 LiMO_2 的界面特性

固态电解质与 LiMO_2 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ 等)层状氧化物正极材料, 如 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 等构成全固态电池体系时, 正极材料中氧对 Li^+ 的吸引力大于硫化物电解质中硫对 Li^+ 的吸引力, 造成电解质一侧贫锂, 氧化物正极材料与硫化物固态电解质间存在较大界面阻抗^[48]。对硫化物固态电解质/正极界面进行研究和调控, 如在界面处引入缓冲层, 可

提高电池的倍率和容量等性能(图 6)^[49]。Xu 等^[50]在合成 LiCoO_2 的前驱体过程中添加含 Al 化合物, 其中部分 Al 用于合成 $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ 固溶体, 剩余 Al 分布在颗粒表面, 可抑制电极材料电子导电性及空间电荷层的形成。

除形成空间电荷层, 元素扩散形成化学界面层及体积效应等, 都是造成界面阻抗高的原因。Woo 等^[51]用原子层沉积法(ALD)在 LiCoO_2 表面包覆 Al_2O_3 , 可抑制 Co, P, S 元素在 LiCoO_2 和 $\text{Li}_{3.15}\text{Ge}_{0.15}\text{P}_{0.85}\text{S}_4$ 间的相互扩散。

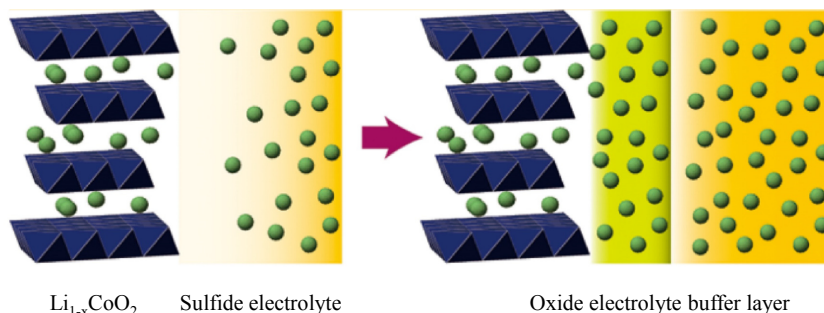


图 6 4 V 正极材料/硫化物电解质界面阻抗降低机理的示意图^[49]

Fig.6 Schematic diagram of cathode material/sulfide electrolyte interface impedance reduction mechanism at 4 V^[49]

5 全固态锂电池结构设计

全固态锂电池按构造可分为薄膜全固态电池、3D 薄膜型全固态电池和体型全固态电池^[52]。薄膜全固态电池是按照设计优化后的结构顺序,将制备好的薄膜层层堆叠在基底上^[53],其中薄膜制备主要采用气相沉积、离子溅射、溶胶-凝胶法、激光脉冲沉积等方法。薄膜全固态电池可广泛用于便携式移动设备、电动代步工具、医疗器械及军工行业,但其输出功率和电池容量低,制备成本高,扩容困难,因此难以实现大规模应用。

3D 薄膜全固态电池主要包括叉指碳柱、微通道衬底、全固态集成、三维模板、无定形模板和生物模板等构架形式。通过对 3D 薄膜全固态电池进行构架设计,可提高电极活性物质负载量及锂离子扩散效率,从而提

升电池容量和充放电速率。但此结构的固态电池离子电导率较低,输出功率低,实现产业化应用非常困难^[54]。

体型全固态电池延用有机液态锂离子电池的设计理念,采用自支撑结构构建电池体系。该体系具有较好的产业化基础和工业生产经验,且电极活性物质负载量相较薄膜和 3D 薄膜型电池体系得到大幅提高,输出功率和单位面积能量密度也明显增大,因此体型全固态电池体系是全固态电池产业化的最佳结构形式。

6 专利申请情况

6.1 固态锂电池技术专利申请的技术布局

表 2 列举了固态锂电池专利申请前 10 的技术领域,截止 2018 年 10 月,固态电解质材料(H01M-010/0562)的申请量位居首位。

表 2 固态锂离子电池国际申请专利的技术领域分布
Table 2 All-solid-state lithium battery international patent application field distribution

IPC	Paraphrase	Number	Proportion/%
H01M10/0562	Secondary electrolyte, solid electrolyte	1462	27.50
H01M10/052	Lithium battery	732	13.76
H01M10/0585	Having slatted structural elements	638	11.99
H01M10/0525	Rocker battery	573	10.77
H01M6/18	Solid electrolyte	521	9.79
H01M4/36	Selection of materials for active substances, active substances and active liquids	327	6.15
H01M4/13	The electrode of nonhydrolytic battery	327	6.15
H01M4/62	Selection of inactive material components	239	4.49
H01M4/58	Inorganic compounds other than oxides or hydroxides	185	3.48
H01M4/02	Electrode composed of active material	182	3.42
H01M4/18	Battery containing solid electrolyte and its manufacture	133	2.50

6.2 固态锂电池技术专利的国家分布

图 7 为固态锂电池专利申请国家分布情况,日本专利申请量约占专利总申请量的 65%,韩国、中国和美国紧随其后。其中日、韩、中、美四国专利申请量占总专利申请量的 92.21%,在固态锂电池技术开发方面占主导地位。

6.3 固态锂电池技术专利申请人分析

表 3 列举了专利申请数量较多的 10 位申请人。日本丰田以硫化物体系固态电解质为研究主体,以研制能量密度高、电导率优异、循环寿命长、安全性能好的固态电解质为目的,小型全固态电池已试制成功,并将于 2020 年实现产业化^[55,56]。日本村田以全固态电池制造方法和电解质为主要研究方向。韩国现代以制造和应用为主,兼顾电极材料、电解质和隔膜的研究。

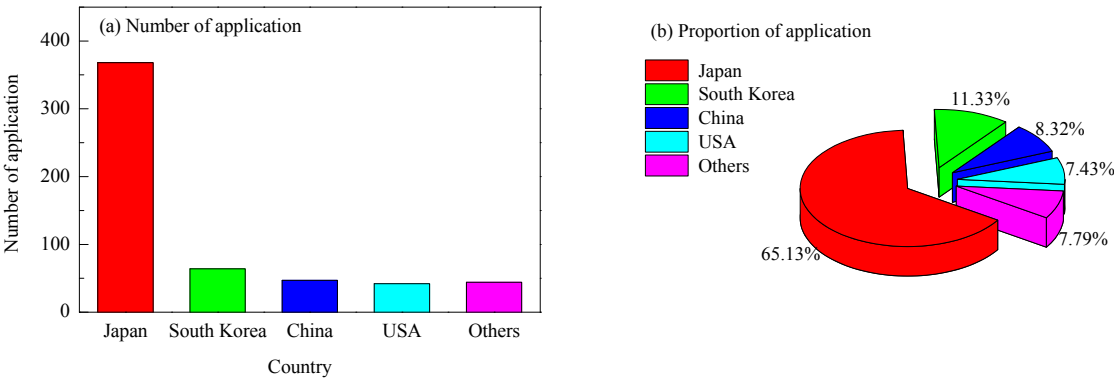


图 7 固态锂电池研究相关技术专利申请国家/地区分布
Fig.7 Distribution of solid-state lithium battery research technology patent application country/region

表 3 固态锂电池专利主要申请人

Table 3 Main applicant for solid-state lithium battery patent		
Sample	Number of application	Applicant
1	201	Toyota motor corporation
2	181	Toyota (JIDOSHA)
3	94	Toyota (MOTOR)
4	59	Murata
5	48	Hyundai
6	42	Toyota automatic Co.
7	41	Murata manufacturing Co.
8	29	NIGA-C
9	28	NGK
10	26	Philips

7 固态电池产业化应用

目前, 全球范围内众多高校科研院所、企业和初创公司致力于攻克固态电池关键技术。其中, 高校、科研院所所以材料层面的高精尖研究为主, 斯坦福大学 Lopez 等^[57]报道了一种双交联(共价键和氢键交联)塑性固态电解质, 保持良好的电导率(2.5×10^{-4} S/cm)的同时也保持了优异的机械特性, 即在严重的机械滥用情况下也不会发生热失控, 极大的提高了锂离子电池的安全性, 采用该固态电解质的 Li/LFP 电池循环 300 次后仍能保持 152 mAh/g 的容量发挥。中国科学院 2013 年设立固态先导计划, 该项目已于 2018 年通过验收, 标志着固态电池有望在近年内产业化。在固态电池的车用领域方面, 以丰田、现代等为代表的车企则投入了大量人力物力, 且目前在该领域处于领先地位。

固态电池的产业化进程与电芯制备工艺、制备环境有关。在制备工艺方面, 固态电解质膜柔韧性不佳, 以叠片为主的固态电池组装难以实现; 在制造装备方面, 与传统锂离子电池的制备相比, 生产固态电池需定制涂布、封装设备, 需严格控制制备环境, 对外围环境(干燥间)要求较高。上述限制条件对传统电池厂转型、升级不利, 设备升级改造提高固态电池产业化准入门槛。

8 结语与展望

综上所述, 全固态电池具有能量密度高、体积小、柔性好和安全性高等优点, 是解决现有锂离子电池容量限制的最佳方案。但全固态电池仍有许多问题亟待解决: (1) 电池倍率和低温性能不佳, 与高电压正极相容性差; (2) 循环寿命较差, 急需高能量高稳定性正、负极材料研发; (3) 全固态电池中电极/电解质界面阻抗大、界面稳定性不良、界面应力变化等界面问题。在推进全固态电池产业化的过程中, 需在结构设计时综合考虑所选材料, 还要针对实际需求选择不同材料, 制备适应不同工况需求的全固态电池。希望将来全固态电池占领电池市场, 为人类清洁安全的利用能源贡献力量。

参考文献

- [1] 张建军, 董甜甜, 杨金凤, 等. 全固态聚合物锂电池的科研进展、挑战与展望 [J]. 储能科学与技术, 2018, 5(7): 861–868.
Zhang J J, Dong T T, Yang J F, et al. Research progress, challenge and perspective of all-solid-state polymer lithium batteries [J]. Energy Storage Science and Technology, 2018, 5(7): 861–868.
- [2] Sun C W, Liu J, Gong Y D, et al. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries [J]. Nano Energy, 2017, 33: 363–386.
- [3] Sun J, Macfarlane D R, Forsyth M. Ion conductive poly(ethylene oxide-dimethyl siloxane) copolymers [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1996, 34(17): 3465–3470.
- [4] Siska D P, Shriver D F. Li^+ conductivity of polysiloxanetrifluoromethylsulfonamide polyelectrolytes [J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(12): 4698–4700.
- [5] Zhang J J, Zhao J H, Yue L P, et al. Safety-reinforced poly(propylene carbonate)-based all-solid-state polymer electrolyte for ambient-temperature solid polymer lithium batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5: 1501082-1–10.
- [6] Chai J C, Liu Z H, Ma J, et al. In situ generation of poly(vinylene carbonate) based solid electrolyte with interfacial stability for LiCoO_2 lithium batteries [J]. Advanced Science, 2017, 4: 1600377.
- [7] Zheng N F, Bu X H, Feng P Y. Synthetic design of crystalline inorganic chalcogenides exhibiting fast-ion conductivity [J]. Nature, 2003, 35(7): 428–432.
- [8] Boukamp B A, Huggins R A, Mat R. Fast ionic conductivity in lithium nitride [J]. Materials Research Bulletin, 1978, 13(1): 23–32.
- [9] Yu X, Bates J B, Jellison G E, et al. A stable thin film lithium electrolyte: lithium phosphorus oxynitride [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(2): 524–532.
- [10] Birke P, Scharner S, Huggins R A, et al. Electrolytic stability limit and rapid lithium insertion in the fast ion conducting $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ perovskite type compound [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144: L167–L169.
- [11] Li Y T, Xu H H, Chiem P H, et al. A stable perovskite electrolyte in moist air for Li-ion batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(28): 8587–8591.
- [12] Janani N, Ramakumar S, Kannan S, et al. Optimization of lithium content and sintering aid for maximized Li^+ conductivity and density in Ta-Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(7): 2039–2046.
- [13] Jin Y, McGinn P J. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ electrolyte stability in air and fabrication of a $\text{Li}/\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}/\text{Cu}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ solid-state battery [J]. Journal of Power Sources, 2013, 239(10): 326–331.
- [14] Anantharamulu N, Rao K K, Rambabu G, et al. A wide-ranging review on Nasicon type materials [J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(9): 2821–2837.
- [15] Miyajima Y, Saito Y, Matsuoka M, et al. Ionic conductivity of NASICON-type $\text{Na}_{1-x}\text{M}_x\text{Zr}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ (M: Yb, Er, Dy) [J]. Solid State Ionics, Diffusion & Reactions, 1996, 84(1/2): 61–64.
- [16] Khakpour Z. Influence of M: Ce^{4+} , Gd^{3+} and Yb^{3+} substituted $\text{Na}_{3-x}\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ solid NASICON electrolytes on sintering, microstructure and conductivity [J]. Electrochimica Acta, 2016, 196: 337–347.
- [17] Cussen E J. The structure of Lithium Garnets: Cation disorder and clustering in a new family of fast Li^+ conductors [J]. Cheminform, 2006, 37(15): 412–413.
- [18] 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: 583–588.
- [19] Muramatsu H, Hayashi A, Ohtomo T, et al. Structural change of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ sulfide solid electrolytes in the atmosphere [J]. *Solid State Ionics*, 2011, 182(1): 116–119.
- [20] Yoshiyuki I, Chen L Q, Mitsuru I, et al. High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate [J]. *Solid State Communications*, 1993, 86(10): 689–693.
- [21] Knauth P. Inorganic solid Li ion conductors: an overview [J]. *Solid State Ionics*, 2009, 180(14): 911–916.
- [22] Liu Y J, Li C, Li B J, et al. Germanium thin film protected lithium aluminum germanium phosphate for solid-state Li batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(16): 1702374-1–7.
- [23] Oguni M, Inaguma Y, Itoh M, et al. Calorimetric and electrical studies on the positional disorder of lithium ions in lithium lanthanum titanate [J]. *Solid State Communications*, 1994, 91(8): 627–630.
- [24] Tatsumisago M. Glassy materials based on Li_2S for all-solid-state lithium secondary batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2004, 175(1): 13–18.
- [25] Seino Y, Ota T, Takada K, et al. A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(2): 627–631.
- [26] Mizuno F, Hayashi A, Tadanaga K, et al. New, highly ion-conductive crystals precipitated from $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glasses [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(7): 918–921.
- [27] Tetsuya A, Akihiro S, Satoru O, et al. Solid halide electrolytes with high lithium-ion conductivity for application in 4 V class bulk-type all-solid-state batteries [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30: 1803075.
- [28] Ong S P, Mo Y F, Richards W D, et al. Phase stability, electrochemical stability and ionic conductivity of the $\text{Li}_{10}\text{M}_2\text{P}_2\text{X}_{12}$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}$ or P , and $\text{X}=\text{O}, \text{S}$ or Se) family of superionic conductors [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 6(1): 148–156.
- [29] Dong T T, Zhang J J, Xu G J, et al. A multifunctional polymer electrolyte enables ultra-long cycle-life in a high-voltage lithium metal battery [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(5): 1197–1203.
- [30] Wei Z Y, Chen S J, Wang J Y, et al. A large-size, bipolar-stacked and high-safety solid-state lithium battery with integrated electrolyte and cathode [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 394: 57–66.
- [31] Wang L P, Zhang X D, Wang T S, et al. Ameliorating the interfacial problems of cathode and solid-state electrolytes by interface modification of functional polymers [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(24): 180: 15–28.
- [32] Ma J, Liu Z L, Chen B B, et al. A strategy to make high voltage LiCoO_2 compatible with polyethylene oxide electrolyte in all-solid-state lithium ion batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(14): A3454–A3461.
- [33] Ju J W, Wang Y T, Chen B B, et al. Integrated interface strategy toward room temperature solid-state lithium batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(16): 13588–13597.
- [34] Li Y T, Chen X, Dolocan A, et al. Garnet electrolyte with an ultralow interfacial resistance for Li-metal batteries [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(20): 6448–6455.
- [35] Shao Y J, Wang H C, Gong Z L, et al. Drawing a soft interface: an effective interfacial modification strategy for garnet-type solid-state Li batteries [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(6): 1212–1218.
- [36] Tsai C L, Roddatis V, Chandran C V, et al. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ interface modification for Li-dendrite prevention [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(16): 10617–10626.
- [37] Masashi K, Hirokazu M, Kiyoshi K, et al. Compatibility of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte to all-solid-state battery using Li metal anode [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(10): A1076–A1079.
- [38] Wakayama H, Yonekura H, Kawai Y. Three-dimensional bicontinuous nanocomposite from a self-assembled block copolymer for a high-capacity all-solid-state lithium battery cathode [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28: 4453–4459.
- [39] Ohta S, Komagata S, Seki J, et al. All-solid-state lithium ion battery using garnet-type oxide and Li_3BO_3 solid electrolytes fabricated by screen-printing [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 238(28): 53–56.
- [40] Kato T, Hamanaka T, Yamamoto K, et al. *In-situ* $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}/\text{LiCoO}_2$ interface modification for advanced all-solid-state battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 260(16): 292–298.
- [41] Jan V D B, Semih A, Rupp J L M. Interface-engineered all-solid-state Li-ion batteries based on garnet-type fast Li^+ conductors [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(19): 1600736-1–11.
- [42] Wang C W, Zhang L, Xie H, et al. Mixed ionic-electronic conductor enabled effective cathode-electrolyte interface in all solid state batteries [J]. *Nano Energy*, 2018, 50: 393–400.
- [43] Yao X Y, Liu D, Wang C S, et al. High-energy all-solid-state lithium batteries with ultralong cycle life [J]. *Nano Letter*, 2016, 16, 7148–7154.
- [44] Mo Y F, Ong S P, Ceder G. First principles study of the $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ lithium super ionic conductor material [J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(1): 15–17.
- [45] Yoon K, Kim J J, Seong W M, et al. Investigation on the interface between $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ electrolyte and carbon conductive agents in all-solid-state lithium battery [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 8066-1–7.
- [46] Wan H L, Peng G, Yao X Y, et al. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{graphene}$ nanocomposites for ultrafast, long life all-solid-state lithium batteries using lithium metal anode [J]. *Energy Storage Materials*, 2016, 4: 59–65.
- [47] Culver S P, Koerver R, Krauskopf T, et al. Designing ionic conductors: the interplay between structural phenomena and interfaces in thiophosphate-based solid-state batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30: 4179–4192.
- [48] Ohta N, Takada K, Zhang L, et al. Enhancement of the high-rate capability of solid-state lithium batteries by nanoscale interfacial modification [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(17): 2226–2229.
- [49] Takada K. Interfacial nanoarchitectonics for solid-state lithium batteries [J]. *Langmuir*, 2013, 29(24): 7538–7541.
- [50] Xu X X, Takada K, Watanabe K, et al. Self-organized core-shell structure for high-power electrode in solid-state lithium batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23: 3798–3804.
- [51] Woo J H, Trevey J E, Cavanagh A S, et al. Nanoscale interface modification of LiCoO_2 by Al_2O_3 atomic layer deposition for solid-state Li batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(7): A1120–A1124.
- [52] Palacin M R. Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(9): 2565–2575.

- [53] Patil A, Patil V, Shin D W, et al. Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries [J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(8/9): 1913–1942.
- [54] 邓亚锋, 钱怡, 崔艳华, 等. 全固态 3D 薄膜锂离子电池的研究进展 [J]. 材料导报, 2012, 26(17): 138–158.
Deng Y F, Qian Y, Cui Y H, et al. Research progress in 3D all-solid-state thin film lithium battery [J]. Materials Review, 2012, 26(17): 138–158.
- [55] 李杨, 丁飞, 桑林, 等. 全固态锂离子电池关键材料研究进展 [J]. 储能科学与技术, 2016, 5(5): 615–626.
Li Y, Ding F, Sang L, et al. A review of key materials for all-solid-state lithium ion batteries [J]. Energy Storage Science and Technology, 2016, 5(5): 615–626.
- [56] 张波, 崔光磊, 刘志宏, 等. 无机固态锂电池专利分析 [J]. 储能科学与技术, 2017, 6(2): 307–315.
Zhang B, Cui G L, Liu Z H, et al. Patentmetrics on lithium-ion battery based on inorganic solid electrolyte [J]. Energy Storage Science and Technology, 2017, 6(2): 307–315.
- [57] Lopez J, Sun Y M, Mackanic D G, et al. A dual-crosslinking design for resilient lithium-ion conductors [J]. Advanced Materials, 2018, 30(180): 41–42.