

锂电池用固态电解质研究进展

王蔼廉^{1*}, 计文希¹, 陈 婧¹, 王晓鹏¹, 张韬毅¹, 张辽云^{2*}

(1. 中国石化北京化工研究院, 北京 100013; 2. 中国科学院大学, 化学科学学院, 北京 100049)

摘要: 固态锂电池因展现出高的安全性、高的能量密度和长循环寿命而成为备受期待的能量存贮装置。作为固态锂电池的重要组成部分, 固态电解质的发展仍然制约着固态锂电池的商业化进程。目前, 固态电解质仍然面临室温离子电导率较低, 电解质与电极之间界面较差等问题。本文综述了近两年来性质较为优越的固态锂电池电解质的研究状况, 包括固态聚合物电解质、无机氧化物电解质以及无机硫化物电解质。归纳了这些性能优良的固态电解质的主要特点, 以此提出未来固态电解质可能的发展方向。

关键词: 固态电解质; 锂离子电池; 聚合物电解质; 无机锂离子导体

引言

迫于化石燃料的大量消耗, 原油价格持续偏高以及国际社会对于二氧化碳排放量的限制, 新兴可再生能源开发及其相关技术的突破变得越来越迫切^[1]。为了满足不同领域的应用需求, 多种能源转化及存储技术均有了迅猛发展, 如液流电池、超级电容器、燃料电池、锂电池等。锂电池由于具有较高的能量密度(质量能量密度以及体积能量密度)而在众多的能量存储装置中占有重要地位^[2~4]。锂离子电池在 1991 年实现商业化后, 就被大量的应用于便携式电子设备中。而随着锂电池技术的不断进步, 其作为动力电池应用于电动汽车等大型设备的能力也被大众所期待^[5]。现有的商品化锂离子电池大多使用以有机碳酸酯类(例如: 碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯)与锂盐组成的液态电解质, 这类电解质在温度较高时容易燃烧, 导致电池的安全性和电化学性能都大幅下降, 因而并不能很好的适用于大规模的动力电源^[6]。另外, 动力能源要求更高的能量密度, 往往需要开发具有更高电压的阴极材料、更高比容量的阳极材料, 这就意味着电池会具有更高的风险性。而有机液态电解质较窄的电化学窗口(4.3V 左右)以及潜在的安全风险都使得其亟待被替换^[7]。

基于这样的背景, 研究者们将关注的重点集中于固态电解质这个领域。相比于有机液态电解质, 固态电解质具有明显的优势^[8]: (1) 固态电解质不易流动, 不易燃烧, 并且具有较高的热稳定性, 极大地提高了锂电池的安全性; (2) 固态电解质通常具有更宽的电化学窗口、更高的电化学稳定性, 从而可以适配更多具有高电压的阴极材料。这不仅提高了电解质的适用范围, 也使得高工作电压的锂电池得以实现; (3) 固态电解质使得薄膜化、微型化、柔性可弯折的锂电池成为可能^[9], 可以极大地提高锂电池的体积能量密度^[10]; (4) 众多的研究表明, 固态电解质可以有效抑制锂电极上锂枝晶的生长^[11,12]。而使用锂电极作为阳极材料, 可以极大地提高锂电池的能量密度(锂金属能量密度: $3860\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 石墨负极能量密度(LiC_6): $372\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$); (5) 固态电解质可以更好地适配新型锂电池。如固态电解质可以抑制锂硫电池中多硫化物中间产物的“穿梭效应”, 而使得长循环高库伦效率的锂硫电池得以实现^[13~15]。另外, 固态电解质也可应用于锂空电池, 相比于液态电解质, 固态电解质在高氧化性的环境中更稳定^[5], 也可以减少电极

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.09.001

收稿: 2019-01-21; 修回: 2019-06-11;

作者简介: 王蔼廉(1992-), 女, 博士, 从事锂电池固态电解质材料的制备与性能研究;

* 通讯联系人, E-mail: wangailian.bjhy@sinopec.com; zhangly@ucas.ac.cn.

在空气氛围中老化降解^[16]; (6) 固态电解质的使用方便了锂电池组动力能源系统的设计, 使锂电池的内部串联成为可能。

然而, 固态电解质的商业化大规模生产仍然面临很多问题。通常来说, 固态电解质的离子电导率相对于有机液态电解质较低。大多数固态聚合物电解质的室温离子电导率一般在 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间; 而无机固态电解质, 如氧化物类电解质 (LiPON、石榴石、LISICON、LATP 等) 的离子电导率也大多集中在 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右^[17]。相比于固态电解质, 有机液态电解质的室温离子电导率要高一到两个数量级, 如 EC-PC/LiPF₆ 体系, 其室温离子电导率可以达到 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。另外, 固态电解质对于电极活性物质的浸润性较差, 与电极形成稳定相容的界面层往往需要更长的时间, 这就造成了固态电解质与电极之间较大的界面阻抗, 使得构建的固态锂电池在循环性能、倍率性能等方面表现并不理想。例如, 一些无机固态电解质具有较高的离子电导率 ($10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 但由于与电极之间无法形成稳定接触的界面, 而使得电池表现出低于预期的电化学性能^[18]。另外, 不同固态电解质在机械性能上有着较大的差异, 如固态聚合物电解质与无机电解质在弹性模量上有着较大的差别^[19], 如何确定不同电解质的适用范围, 找到适合不同电解质的组装方法也需要进行持续探索和研究。

固态电解质主要包括两大类型: 固态聚合物电解质和无机固态电解质。本文综述了用于锂电池的固态电解质的最新研究进展, 列举了近两年有代表性的固态电解质, 包括多类固态聚合物电解质、无机氧化物固态电解质、无机硫化物电解质以及一些具有优良性能的新型混杂固态电解质, 描述了其离子电导率、界面性能以及在电池系统中的综合表现。

1 固态聚合物电解质

相比于液态电解质和无机固态电解质, 固态聚合物电解质具有良好的安全性, 优异的灵活性和可加工性, 可以在充放电过程中有效适应电极体积的变化^[20]。全固态聚合物电解质通常包括聚合物基体和锂盐两部分, 锂盐通过与聚合物基体结构中的极性基团 (如 $-\text{C}-\text{O}-$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}-$ 等) 溶剂化作用, 溶解于聚合物基体中, 并通过在聚合物分子链上不断的“络合、解络合”来进行传输^[8, 21~24] (如图 1 所示)。

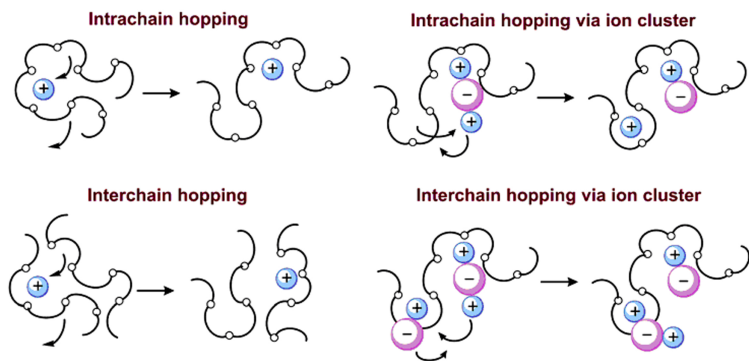


图 1 固态聚合物电解质传导锂离子的机理

Figure 1 The mechanism of ion transport in solid polymer electrolyte

聚合物电解质想要替代液态电解质需要具有以下性质: (1) 优良的离子电导率。聚合物电解质的室温离子电导率需要在 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上, 以维持充放电过程中锂离子的快速迁移; (2) 较高的锂离子迁移数。锂离子迁移数的提高往往相当于离子电导率指数级的提升; (3) 良好的机械强度。机械强度是保证锂电池使用过程中安全的重要因素。然而对于聚合物电解质来说, 其离子电导率和机械强度往往是一组相互矛盾的因素^[25]; (4) 宽的电化学窗口。电化学窗口决定着电解质的适用范围, 具有宽电化学窗口的电解质可以适配多种高电压电极; (5) 良好的化学及热稳定性。

1.1 PEO 类固态聚合物电解质

自从1973年Wright等^[26,27]发现了聚氧化乙烯(PEO)和锂盐混合体系的离子导电特性,并由Armand提出将PEO/盐混合体系应用于电化学装置后^[28],PEO类电解质一直在研究中占据着主要的地位。研究者们通过合成复杂的高分子结构来抑制PEO结晶^[29~31],并构建一定的“离子通道”来进一步提高PEO类电解质的室温离子电导率^[32~34]。Wang等^[35~37]将液晶结构引入PEO类电解质,通过液晶的取向来构建一定有序的“离子通道”,得到了室温离子电导率高(最高达到 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),电化学窗口较宽(不同体系下在 $4.5 \text{ V} \sim 5.2 \text{ V}$ 之间)的自支撑聚合物电解质膜。使用该聚合物电解质膜制备的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 半电池具有高的循环放电比容量($140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,最高达到 $163 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)和良好的充放电可逆性。

利用MOF稳定周期性排列的骨架构建离子通道同样得到了良好的效果^[38]。Wang等^[39]在MOF上引入功能基团,通过光交联制备得到了MOF复合PEO的聚合物电解质。该电解质的室温电导率仅有 $4.31 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,但基于该电解质的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 电池表现出良好的室温循环性能, 28°C 时,电池放电比容量可达到 $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

在聚合物电解质中引入一些非活性的无机纳米材料^[40](这里的非活性无机材料指的是无机材料结构中不含有可以自由移动的锂离子;活性无机材料即结构中含可以自由移动的锂离子,可单独作为无机固态电解质,这部分将在本文后续部分论述),形成有序或无序的无机材料-聚合物界面结构,可有效提高锂离子的迁移速率,得到高离子电导率的复合聚合物电解质。另外,无机材料在电解质中还可以吸附痕量的水及其它微量杂质,使得电解质在电化学环境中更稳定,拓宽电解质的电化学窗口,如Chui等^[40]原位聚合制备了PEO与纳米二氧化硅复合全固态聚合物电解质(如图2所示)。该电解质的离子电导率室温下达到 $4.4 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,电化学窗口达到 5.5 V 。Lin等^[41]通过含PEG段的硅氧烷水解缩合制备交联型复合电解质。该电解质离子电导率可达 $3.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,锂离子迁移数可达0.6,室温下基于该电解质的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 电池在1C循环300周期后,放电比容量保持 $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

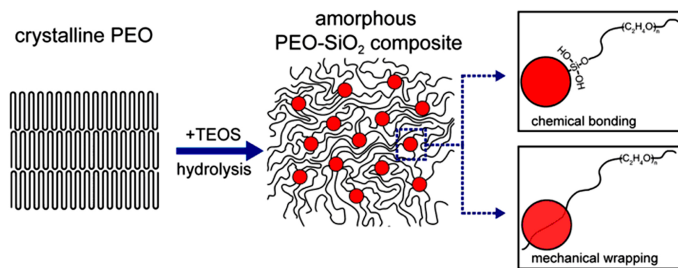


图2 原位共聚制备PEO-SiO₂复合聚合物电解质(图片经允许复制自参考文献[40],

版权归属于(2016) American Chemical Society)

Figure 2 *In-situ* synthesis of PEO-SiO₂ composite polymer electrolyte (Reprinted with permission from Ref.[40]. Copyright (2016) American Chemical Society)

Hu等^[42]通过含有巯基的二氧化硅粒子与末端双键的PEG光交联,制备了全固态复合聚合物电解质膜(如图3所示)。通过选取不同分子量的PEG,调控该电解质的机械性能及电化学性能,其室温离子电导率最高可达 $7.3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,离子迁移数高达0.7,十分接近单离子传导电解质的离子迁移数。另外,基于该全固态电解质的电池还表现出优良的循环稳定性和倍率性能。

Kwon等^[43]通过硅氧烷的水解缩合反应,合成了含有脲基的多孔二氧化硅纳米粒子。将该多孔的含脲基无机硅纳米离子与PEO聚合物基体、锂盐及琥珀酸脲原位光交联得到了可以自支撑的聚合物电解质膜。基于该复合电解质的钛酸锂半电池在极低的环境温度下(-10°C),仍能保持优良的循环稳定性,放电比容量可以达到 $150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

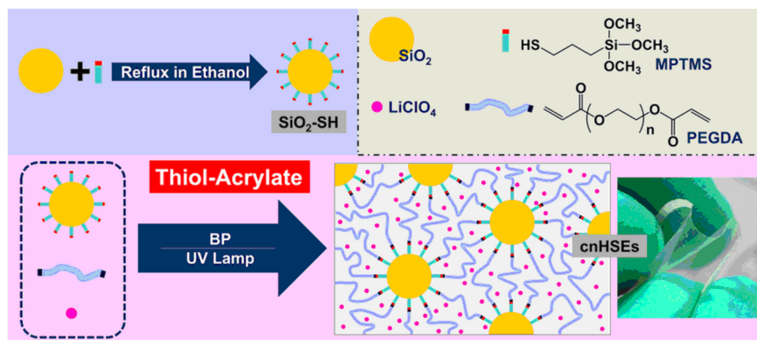


图 3 全固态无机-聚合物电解质示意图(图片经允许复制自参考文献[42],

版权归属于(2017) American Chemical Society)

Figure 3 All-solid-state inorganic/polymer electrolyte (Reprinted with permission from Ref.[42].

Copyright (2017) American Chemical Society)

最近几年来,一些基于 PEO 的聚合物电解质表现出优良的性能,但由于大该类电解质的室温离子电导率大多仍集中在 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,限制了该电解质商业化应用进程。为了能够得到具有高离子电导率的电解质材料,其它多类聚合物/锂盐体系也被陆续开发和研究^[44,45]。

1.2 聚碳酸酯类电解质

液态电解质,如碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯等碳酸酯,具有较高的介电常数和离子电导率,受到其结构的启发,为了得到溶盐能力更强、室温离子电导率更高的聚合物电解质,—(C=O)—与—CH₂—CH₂—O—交替排布脂肪族聚碳酸酯类聚合物电解质^[46~49]引起了研究者的兴趣。Tominaga 等^[50]首先研究了聚碳酸乙烯酯/锂盐聚合物电解质的离子导电特性,发现碳酸酯基团具有极强的偶极作用,可以极快地使锂盐离解并与锂离子相互作用,使得锂离子在电解质中能够快速迁移。随后,该课题组通过共聚改性高分子结构单元^[51,52]以及加入无机纳米粒子^[53,54]等方法,进一步优化了聚碳酸乙烯酯类电解质的电化学性能。将分子量较低的聚碳酸乙烯酯与聚酰亚胺基体复合^[55],制得的固态聚合物电解质室温电导率可以达到 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,具有较宽的电化学窗口(约 5.2V),基于该复合聚合物电解质的 LiFePO₄/Li 半电池在室温下充放电比容量可达到 $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1} \sim 130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Brandell 等^[56~59]和 Mindemark 等^[60~62]则主要研究了基于聚碳酸三亚甲基酯体系的全固态电解质体系,同样也得到了良好的性能。

Cui 等^[63]研究了聚碳酸丙烯酯与纤维素复合体系的聚合物电解质,纤维素提供了较高的机械强度,而聚碳酸丙烯酯赋予了电解质良好的电化学性能。该复合聚碳酸酯电解质拉伸强度可达到约 25MPa,室温离子电导率也可达到 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,电化学窗口可到 4.6V。室温下基于该聚合物电解质的 LiFePO₄/Li 半电池,在 0.1C 的电流密度下,放电比容量达到 $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,库伦效率保持在 99%,显示出良好的充放电可逆性和循环性能。在随后的研究中他们发现^[64],聚碳酸丙烯酯与锂电极在高温下发生反应,形成稳定的能高效传输锂离子的界面层,使得该电解质在锂电池中表现优良的电化学性能。另外,该课题组也研究了碳酸酯与乙二醇交替结构的聚碳酸酯类固态电解质^[65,66],室温离子电导率最高达到了 $1.64 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,锂离子迁移数达到了 0.47,展现出良好的电化学性质。目前,该课题组研发的聚碳酸酯类全固态电解质搭载“蛟龙号”进行了万米深潜试验。

1.3 聚离子液体类电解质

离子液体在室温下呈液态,具有较低的蒸气压,不易挥发、不易燃,电化学窗口较宽,离子电导率较高^[67~70],因此也被提出作为传统有机液态电解质的替代物^[68,71~75]。聚离子液体电解质既具有聚合物的机械强度、热稳定性和易加工性,又具有小分子离子液体优良的电化学性能,如较高的离子电导率和较好的电化学稳定性等,近年来也受到了广泛的关注。

Li 课题组^[76]合成了一系列具有拓扑结构的多阳离子聚离子液体基的电解质(如图 4 所示),研究了

聚离子液体基体结构单元中阳离子数量对于电解质性能的影响。将该聚合物与小分子的离子液体复合,得到的固态电解质室温离子电导率最高可达 $5.32 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 电化学窗口可达到 5.6V。室温下,基于该电解质的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 半电池放电容量最高可达到 $146 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 具有良好的库伦效率和循环稳定性。

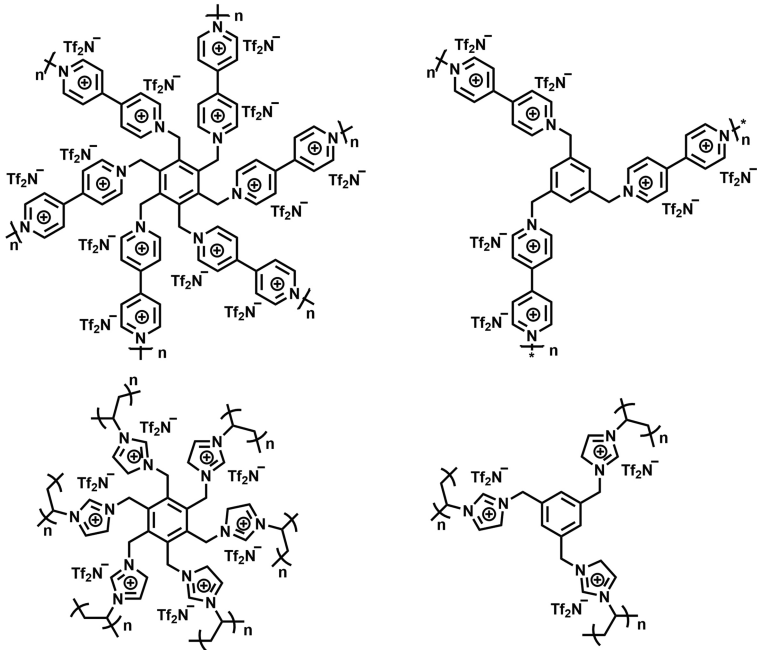


图 4 多阳离子聚离子液体的结构
Figure 4 The structure of several polymeric ionic networks

交联结构的聚离子液体基体具有更好的机械性能^[77~79],且能容纳更多的液态小分子离子液体。Zhou 等^[80]通过原位光交联,制备了聚离子液体(季铵盐型和咪唑型两种)和小分子离子液体复合的互穿网络型层层交联的聚合物电解质。交联网络内自由流动的小分子离子液体可以快速传输锂离子,而层层交联的聚离子液体网络具有较高的机械强度,使得该电解质具有良好的三维空间稳定性。

对无机粒子^[81,82]、高分子纤维等进行表面改性,可以使其与电解质具有更好的相容性,在电解质中发挥更好的性能。Shi 等^[83]在纳米纤维素上原位聚合形成聚离子液体分子刷(见图 5),与离子液体复合,通过溶液浇铸法,制备了聚离子液体电解质。改性的纤维素由于表面含有聚离子液体,因而可以与离子液体更好地相容,而纤维素也提供了该电解质的机械强度。因此,该复合聚离子液体分子刷的电解质表现出优异的电池循环性能。

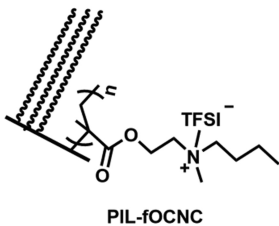


图 5 聚离子液体分子刷(PILTFSI-FGbrush 及 PIL-fOCNC)的结构
Figure 5 The structures of PILTFSI-FGbrush and PIL-fOCNC

尽管近年来聚离子液体类的聚合物电解质表现出优良的电化学性能,分析其电解质组成也不难发

现,大多数仍是依靠其中小分子离子液体来提升其室温离子电导率,而真正聚离子液体部分仅仅起到机械支撑作用,缺乏对聚离子液体基体结构上的创新和功能上的进一步开发,尤其是对聚离子液体基体的锂离子传导机理仍缺乏细致深入的研究。

1.4 单离子传导聚合物电解质

传统的双离子传导聚合物电解质中,锂盐的阴阳离子均会在电势差的作用下迁移,阴离子因具有更大的体积而迁移得更快,使得锂离子迁移相对更少,引起了电池内部的浓差极化,导致电池性能的衰减。单离子传导电解质通过吸附或固定阴离子,限制了电解质中阴离子的迁移,从而有效提高锂离子的迁移比例。因此,单离子传导聚合物电解质以其高选择性的离子传导(锂离子迁移数接近 1),与电极界面之间较低的阴离子极化等优点而备受关注^[2,84~86]。

三氟甲基磺酰亚胺阴离子(TFSI⁻)具有较大的体积,电子离域范围大,与锂阳离子解离速度较快^[87]。因此,三氟甲基磺酰亚胺阴离子在近些年来常被用在单离子传导的电解质体系中^[88,89]。Porcarelli 等^[90,91]通过 RAFT 聚合,制备了聚三氟甲基磺酰亚胺锂嵌段聚乙二醇的单离子传导聚合物电解质(PLiMTFSI-*b*-PEO-*b*-PLiMTFSI,如图 6 所示)。在 70℃,该电解质的离子电导率可达 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,锂离子迁移数高达 0.91。其固态 LiFePO₄/Li 电池具有良好的循环稳定性,循环 300 圈后,容量几乎不衰减(C/10 循环时,比容量 $\sim 153 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。Cao 等^[92]合成了含 POSS 的星型嵌段型单离子传导聚合物(POSS-PEO-PSTF),该星型的单离子传导聚合物电解质具有良好的热稳定性,热分解温度达到 300℃。

Li 等^[93]通过原子转移自由基聚合和点击化学,合成了新型的含有 PEG 链段的单离子传导聚合物电解质(PEOMA-LiTFSI,如图 6 所示)。该电解质的具有高的锂离子迁移效率,锂离子迁移数可以达到 0.97~0.99,并且在 90℃时离子电导率可以达到 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

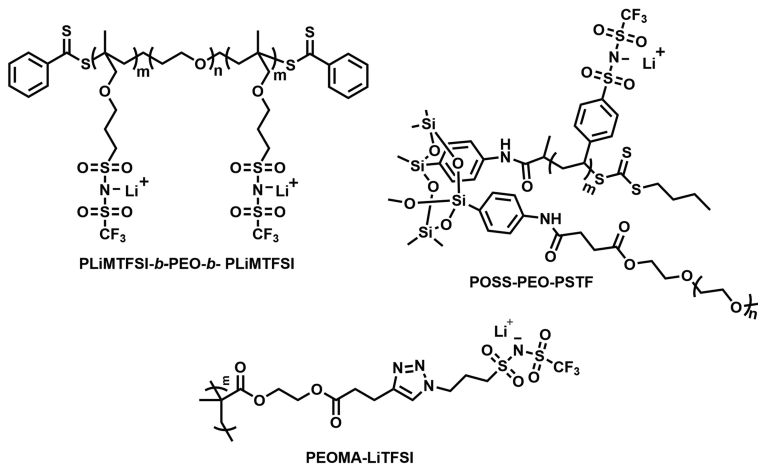


图 6 基于聚三氟甲基磺酰亚胺阴离子的单离子传导聚合物结构

Figure 6 The structures of single-ion conduction polymers based on TFSI⁻

单离子传导聚合物电解质提出时间较晚,在近几年来发展迅速,但其仍然面临离子电导率较低,结构较为复杂,合成较困难,难以在短时间内应用的问题,仍需要研究者们做进一步的优化开发。

2 无机固态电解质

锂电池用无机固态电解质又称为无机锂离子导体,通常可分为晶型无机固态电解质(也可称作陶瓷型固态电解质)和非晶型无机固态电解质(也可称作玻璃态固态电解质)^[7]。相比于固态聚合物电解质,无机固态电解质具有较高的室温离子电导率(可以达到 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)、极高的锂离子迁移数(接近 1,可

以称作是单锂离子传导)、低导电活化能($<0.5\text{eV}$)以及优良的机械强度。然而,无机固态电解质也面临着质脆不易弯折、柔韧性不足,不易浸润电极、与电极之间较大的界面阻抗以及与电极反应、不能形成稳定的界面层等缺陷^[94]。随着研究的深入,近些年来发展了多种无机固态电解质,包括氧化物型无机固态电解质、硫化物型无机固态电解质、 Li_3YCl_6 和 Li_3YBr_6 ^[95] 等新型的卤化物型无机固态电解质、 LiAl-PEO 混杂型电解质^[96]、氮化物^[97]或硝酸锂^[98,99]电解质等。其中,氧化物和硫化物固态电解质仍然占据主要地位。

2.1 氧化物型锂离子导体

2.1.1 钙钛矿型锂离子导体 钙钛矿分子式呈现 ABO_3 型。 $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO, $0.04 < x < 0.17$) 是一种典型的钙钛矿型固态电解质。LLTO 含有四方相和立方相等多个相,其中 Li^+ 和 La^{3+} 在晶体结构中的 A 位,在 c 轴方向上,有序的形成交替排列的富镧相和贫镧相。其晶内离子电导率由晶体结构、晶体组成所造成的锂离子空位浓度和分布决定。LLTO 固态电解质通常具有高的本体(晶内)离子电导率($\sim 10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$),极宽的电化学窗口(报道称可以达到 8V)以及良好的空气稳定性。然而,其晶界离子电导率较低,并且与锂电极无法形成稳定界面,因而,其晶界离子电导率成为整体电导率的决定性因素。提高烧结温度可以形成更大的结晶相尺寸从而提高 LLTO 的晶界离子电导率。Kwon 等^[100]通过控制烧结温度和 Li 含量,合成了低晶界阻抗的 LLTO 电解质,其最高室温离子电导率可以达到 $4.8 \times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。在 LLTO 的晶粒间隙引入其它锂离子导体相,同样可以提高 LLTO 的晶界离子电导率^[19]。

Bae 等^[101]通过煅烧有序结构的 LLTO 预聚物凝胶,设计合成了三维有序结构的 LLZO 无机电解质骨架,减少了无机电解质的无序团簇部分,提高了离子电导率,并在 LLZO 无机骨架上复合 PEO 聚合物电解质,形成无机-聚合物混杂电解质体系,聚合物电解质的引入不仅稳定了无机电解质的三维骨架结构,也提高了电解质柔韧性。室温下,该电解质的离子电导率可以达到 $8.8 \times 10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

受到 $(\text{Na}, \text{K})\text{MgF}_3$ ^[102] 和 CsPbF_3 等极高的离子电导率材料的启发,研究者们提出将卤素引入材料的 Li_3OX ($\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- , I^- 或卤素混合物)反钙钛矿型固态电解质^[103,104]。反钙钛矿电解质与钙钛矿型电解质结构相似,阴阳离子的晶格和价键与之相反^[103,104]。Hood 等^[105]发现冷压的 Li_2OHCl 反钙钛矿型电解质具有很高的离子电导率。Li 等^[106]合成的 $\text{Li}(\text{OH})_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{Cl}$ 的电解质与锂电极可以形成稳定界面,其电化学窗口可以拓宽到 9V(vs Li^+/Li)。

2.1.2 超离子导体 NASICON(或 LISICON) 钠超离子导体展现出优良的结构稳定性和快速的离子传导能力,其通式为 $\text{MA}_2(\text{BO}_4)_3$ (M 可以是 Li、Na、K 或 Ag; A 可以是 Ti、Zr、Ge 或 V; B 可以是 P、Si 或 Mo), $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTP) 是其中比较有代表性的一类。LTP 制片时孔隙率较高,使得其离子电导率下降,为了提高该类电解质的离子电导率,部分 Ti^{4+} 被三价阳离子(如 Al^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Fe^{3+} 等)取代,得到的电解质室温离子单导率可达 $7 \times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[107]。在 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 型固态电解质(LATP)中, Al^{3+} 取代了部分 Ti^{4+} ,使得材料的晶胞尺寸变小,也可以提高其晶界离子电导率^[108]。

事实上, Ti^{4+} 与锂电极的相容性并不好,界面稳定性较差(与锂电极之间)仍然是该类型电解质面临的主要问题。Zhou 等^[109]提出的聚合物/LATP/聚合物三明治夹心型的混杂电解质(见图 7),通过在电极和电解质之间插入具有更好相容性聚合物很好地解决了该问题。Chinnam 等^[110]在 LATP 与锂电极界面间制备了 PEG- SiO_2 复合层,形成无机/聚合物混杂固态电解质,使得锂对称电池表现出更为优良的充放电可逆性。

Liang 等^[111]将 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)超离子导体材料修饰于 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (L-NCM) 阴极材料表面,使用聚丙烯酸酯醚作为聚合物固态电解质,不仅提高了电解质与阴极材料的界面相容性,也巧妙地避免了 LATP 无机材料与锂电极接触。基于该固态混杂电解质的锂电池展现出良好的循环稳定性(循环 100 个周期后,放电比容量保持 90% 以上)和倍率充放电性能(2C 大倍率充放电,放电比容量达到 $116\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。

2.1.3 石榴石型离子导体 理想的石榴石型固态电解质通常具有 $\text{A}_3\text{B}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ 的结构,其中锂系石榴石

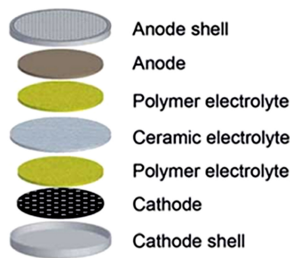


图 7 聚合物/LATP/聚合物三明治夹心型的混杂电解质示意图

(图片经允许复制自参考文献[109], 版权归属于(2016) American Chemical Society)

Figure 7 The illustration of polymer/LATP/polymer hybrid electrolyte (Reprinted with permission from Ref.[109].

Copyright (2016) American Chemical Society)

固态电解质通常为 $\text{Li}_3\text{Ln}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ 结构 ($\text{Ln}=\text{Y}^{3+}$ 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 或 $\text{Sm}^{3+}\sim\text{Lu}^{3+}$)。在众多的石榴石型固态电解质中, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 型富锂电解质自从被 Murugan 等^[112]报道后, 就被认为是最具吸引力的固态电解质材料之一, 它具有高的室温离子电导率 ($10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)、宽的电化学窗口, 与锂之间有好的稳定性。 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 电解质具有立方相和四方相两种晶体结构, 立方相结构因能够产生便于锂离子迁移的空位而拥有更高的电导率。通过掺杂取代金属离子, 可以有效地稳定高离子电导率的立方相结构^[113,114], 增加锂空位浓度, 从而提高锂离子电导率, 如在 LLZO 结构中引入 Al^{3+} 。 Al^{3+} 在晶格中占据非锂位点, 使得烧结后的材料更加致密, 晶界处形成纳米晶粒, 有效降低了晶界阻抗, 提高了材料的离子电导率^[115,116]。尽管 LLZO 型石榴石电解质具备了较高的离子电导率, 其与电极之间较大的界面阻抗成为限制其进一步发展的重要因素。如何降低界面阻抗, 如何减少在电池运行过程中由于界面反应造成的容量衰减成为近几年来研究的重点。

将无机电解质与聚合物电解质复合, 形成混杂型固态电解质^[117~119]可以有效提高电解质与电极之间界面相容性, 减少电池反应过程中容量衰减。 Li 等^[120]研究发现造成 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 型电解质与锂电极之间的界面问题主要是由于界面处形成的 Li_2CO_3 以及 Li-Al-O 玻璃相。通过 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ 表面引入碳, 在 700°C 在煅烧, 减少电解质与锂电极界面处的 Li_2CO_3 , 使得基于该电解质的锂对称电池可以在高电流密度下长周期循环, 基于该电解质的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 电池和 Li-S 电池也表现出良好的库伦效率和循环稳定性。该课题组通过热压法将 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 与不同比例的 PEO 以及 LiTFSI 复合制备无机-聚合物混杂电解质, 研究不同比例体系的电解质的化学性能^[121]。基于该复合电解质的锂电池循环 100 个周期后放电比容量可以达到 $139.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 库伦效率保持 93.6%。

另外, 利用无机材料良好的机械强度和抗穿刺性能与聚合物材料良好的界面相容性和界面稳定性形成的混杂电解质, 也可以有效地抑制电池运行过程中锂枝晶的生长, 提高电池的循环稳定性和库伦效率^[122,123]。 Zhou 等^[124]为了抑制锂电池运行过程中锂电极处枝晶的生长, 在 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 石榴石电解质与锂电池的两电极的界面处合成了一层单离子传导的聚合物界面层, 形成三明治夹心结构的混杂电解质。该电解质具有高的锂离子迁移效率, 基于该电解质的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 电池展现出良好的循环性能。

2.1.4 其它氧化物电解质 玻璃态氧化物电解质通常由形成网络的氧化物(如 SiO_2 、 B_2O_3 或 P_2O_5) 以及修饰网络的氧化物(Li_2O) 组成, 这种结构通常在低温下稳定^[7]。在非氧离子与氧离子形成的玻璃网络结构中, 半径较小的 Li^+ 可以在其中迁移。然而, 这类型电解质室温离子电导率较低, 使得其后续应用较困难。

LiPON 型固态电解质是在氮气氛围中通过磁控溅射 Li_3PO_4 制备的无定型锂离子导体。尽管其离子电导率^[125~127]最高仅有 $2\times 10^{-6}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}\sim 3.3\times 10^{-6}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 但其电子电导率极低, 与锂金属和阴极材料都有良好的稳定性, 并且易于制备得到薄膜, 因此可以通过在锂金属上层沉积而用于柔性薄膜

电池^[7,10]。另外,由于 LiPON 与电极之间良好的相容性,它也被用于其它固态电解质的界面改性材料^[128]。

经过近些年的发展,通过聚合物电解质促进氧化物型固态电解质与锂电池的电极相容,或构建稳定的电极-电解质界面层以此抑制锂枝晶生长、提高锂电池循环稳定性和库伦效率的技术逐渐成熟,并取得了不错的效果。未来,选取合适的聚合物及无机材料,优化聚合物-无机固态电解质混杂体系,并通过更简单易于控制的手段大面积制备固态电解质进入实际应用将是氧化物电解质的主要发展方向。

2.2 硫化物型锂离子导体

2.2.1 Thio-LiSICONs Thio-LiSICONs 结构固态电解质是由 LISICON 结构中的氧离子被体积及极化程度更大的 S^{2-} 取代得到^[129,130],由于 S^{2-} 具有更大的极化程度,使得锂离子与亚晶格阴离子之间的作用力减弱,锂离子迁移能力更强,因而该固态电解质具有更高的离子电导率。Thio-LiSICONs 类含有多种固态电解质,其结构通式为 $Li_x M_{1-y} M'_y S_4$ ($M=Si$ 或 Ge ; $M'=P, Al, Zn, Ga$ 或 Sb),离子电导率在 $10^{-7} S \cdot cm^{-1} \sim 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ 之间,其中, $Li_{4-x} Ge_{1-x} P_x S_4$ 展现出最高的离子电导率 ($2.2 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$)^[130]。另外,相比于氧化物电解质, Thio-LiSICONs 硫化物电解质展现出更好的柔韧性和更低的晶界阻抗,使得电解质可以实现冷压制备,并可以与电极形成良好的接触,大大方便了工业化生产^[131,132]。

2.2.2 LGPS 固态电解质 2011 年, Kamaya 等^[133]设计制备的 $Li_{10} GeP_2 S_{12}$ (LGPS)型固态电解质展现出极高的室温 ($27^\circ C$) 离子电导率 ($1.2 \times 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$),几乎可以媲美或高于液态电解质的离子电导率。 $Li_{10} GeP_2 S_{12}$ 固态电解质用于模型电池时,具有良好的放电比容量 ($120 mAh \cdot g^{-1}$) 和好的充放电效率。然而, $Li_{10} GeP_2 S_{12}$ 电解质的电化学窗口有限^[134],而且与锂电极的界面稳定性较差 (Wenzel 等)^[135]。为了提高该电解质与电极的相容性, Zhang 等^[136]在正极材料中加入 $Li_{10} GeP_2 S_{12}$ 材料 (70% 的 $LiCoO_2$ 和 30% 的 $Li_{10} GeP_2 S_{12}$)。得到的全固态 $LiCoO_2/Li$ 电池显示出高的放电比容量 ($137 mAh \cdot g^{-1}$)。另外, Ge 元素储量较低价格高昂,并不利于 $Li_{10} GeP_2 S_{12}$ 的大面积商业化使用。将 Ge^{4+} 用 Si^{4+} 或 Sn^{4+} 取代,可以大大降低成本,得到的 $Li_{10} SnP_2 S_{12}$ 电解质的室温离子电导率能达到 $4 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ ^[137]。

将聚合物组分引入硫化物电解质和电极的界面处可以有效提高电解质与电极之间的界面相容性。Ju 等^[138]通过原位聚合碳酸乙烯酯和 $Li_{10} SnP_2 S_{12}$,改善了 $Li_{10} SnP_2 S_{12}$ 电解质的界面,使得到的混杂型固态电解质与锂电池两电极都有着良好的接触,极大地降低了界面阻抗。该电解质的室温离子电导率可以达到 $0.2 mS \cdot cm^{-1}$,电化学窗口可达 4.5V,并且具有较高的锂离子迁移数 (0.6)。基于该混杂电解质的 $LiFe_{0.2} Mn_{0.8} PO_4/Li$ 电池在 0.5C 的倍率下,可以传递 $130 mAh \cdot g^{-1}$ 的放电比容量,并且循环 140 个周期后,容量保持率达到 88%,库伦效率仍然保持 99% 以上。

2.2.3 其它硫化物电解质 玻璃态硫化物电解质与玻璃态氧化物电解质相似,即用硫离子取代氧离子形成^[7]。由于 S^{2-} 的极性小于 O^{2-} ,使得其与 Li^+ 之间的作用力更小, Li^+ 更容易迁移;另外, S^{2-} 的半径更大,可以为 Li^+ 的迁移制造更大的通道。因此,玻璃态硫化物电解质的离子电导率通常更高,可以达到 $10^{-4} S \cdot cm^{-1} \sim 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ ^[139]。

玻璃态固态电解质完全结晶时,离子电导率较低,近几年的研究发现,玻璃态的固态电解质部分结晶时,可以形成半玻璃-半陶瓷的结构,使得离子电导率显著提升^[7]。玻璃-陶瓷型固态电解质通常由玻璃态的固态材料通过热处理或球磨法得到结晶组分和无定形组分^[139]。 $Li_7 P_3 S_{11}$ 玻璃-陶瓷型固态电解质可以通过溶液法制备,相比于其它玻璃-陶瓷型固态电解质的制备方法 (球磨法和熔融-淬灭法),这种方式更易于控制。 $Li_7 P_3 S_{11}$ 的室温离子电导率可以达到 $\sim 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ 具有良好的应用前景^[140]。然而, $Li_7 P_3 S_{11}$ 容易与锂金属反应,会导致较大的界面阻抗、低的库伦充放电效率和锂电池容量的快速衰减。Xu 等^[141]用 PEO- $LiClO_4$ 聚合物电解质包裹 $Li_7 P_3 S_{11}$,可以有效隔绝 $Li_7 P_3 S_{11}$ 与锂电极反应,极大地提高了固态电解质体系与电极的界面相容性和界面稳定性,使得到的锂电池表现出良好的循环稳定性和高的库伦效率。

硫化物型固态电解质具有较高的室温离子电导率,但大多数硫化物固态电解质材料仍然存在着对空

气和水敏感,与锂电极之间的界面阻抗较大、界面稳定性差等问题,因而不易进行后续的电池组装测试,也给进一步的工业化生产带来困难。因此,将硫化物固态电解质与聚合物电解质结合,制备混杂型固态电解质,改善其界面问题和稳定性将会是未来固态电解质的主要发展方向。

3 总结和展望

全固态锂电池在不远的未来会成为重要的能量存储装置。由于目前仍然无法商业化大规模制备全固态电解质,极大地限制了全固态锂电池商业化应用进程。现有固态电解质不仅仅面临其本身对锂离子的传输速率较慢的问题,其与电极之间的界面问题也在很大程度上限制了锂电池的性能。

聚合物电解质室温离子电导率较低,但材料性质稳定(大多数材料空气环境中较稳定),电化学稳定性较高,与电极之间易于形成稳定相容性好的界面,且柔韧易加工,可以与多种材料配合使用。无机电解质具有较高的室温离子电导率,锂离子迁移数高,机械强度高,耐穿刺性能优越,不易起火爆炸,安全性能极高。然而,无机固态电解质与电极之间界面问题严重,制备加工条件较为苛刻,有些无机固态电解质(如硫化物固态电解质)还对空气和水汽敏感,需要对其进行优化、进一步改善其性质。因此,综合两类电解质的优势、将聚合物电解质与无机电解质复合形成混杂型固态电解质是一个有效而便捷的发展新型固态电解质的方法。

实现混杂型固态电解质的制备有三个思路:(1)无机导离子材料与聚合物电解质的简单共混,即分别合成无机电解质和聚合物电解质,最后通过统一的加工制备流程,形成一体化膜片材料。这样的制备方法相对简单,聚合物电解质在其中起到类似粘结剂的作用(聚合物电解质的选取上比较灵活),无机材料含量可以较大范围内调整。但该方法制备的电解质分散均匀度难以保证,膜片的机械性能较差;(2)无机电解质膜片成型后进行原位涂覆或聚合。该方法可以形成具有一定三维空间结构的电解质材料,无机电解质可以形成导离子通路,聚合物可以改善界面,增加相容性。但原位聚合限制了聚合物的选取范围,无机电解质用量较大,后续工业化加工较为困难;(3)对无机导离子材料进行表面改性、聚合,形成杂化型固态电解质。这样合成的固态电解质易于加工制备,形成的膜片材料更为均匀稳定,有利于电池的稳定运行。但无机导离子材料表面功能基团有待考察,是否易于改性聚合还有待实验论证,合成相对复杂。受限于无机电解质和聚合物电解质在合成、制备以及传导机理上较大的差异,现有文献中的混杂固态电解质大多基于前两个思路,而对于无机固态电解质的化学改性鲜有报道,这有望成为固态电解质一个重要研究方向,有待于探索。

参考文献:

- [1] Meesala Y, Jena A, Chang H, Liu R-S. *Acs Energy Lett*, 2017, 2 (12): 2734~2751.
- [2] Zhang H, Li C, Piszcz M, Coya E, Rojo T, Rodriguez-Martinez L M, Armand M, Zhou Z. *Chem Soc Rev*, 2017, 46 (3): 797~815.
- [3] Tarascon J M, Armand M. *Nature*, 2001, 414 (6861): 359~367.
- [4] Armand M, Tarascon J M. *Nature*, 2008, 451 (7179): 652~657.
- [5] Mauger A, Armand M, Julien C M, Zaghbi K. *J Power Sources*, 2017, 353: 333~342.
- [6] Hammami A, Raymond N, Armand M. *Nature*, 2003, 424 (6949): 635~636.
- [7] Chen S, Wen K, Fan J, Bando Y, Golberg D. *J Mater Chem A*, 2018, 6 (25): 11631~11663.
- [8] Xu K. *Chem Rev*, 2004, 104 (10): 4303~4417.
- [9] Zhou G, Li F, Cheng H M. *Energy Environ Sci*, 2014, 7 (4): 1307~1338.
- [10] Gao Z, Sun H, Fu L, Ye F, Zhang Y, Luo W, Huang Y. *Adv Mater*, 2018, 30 (17): e1705702.
- [11] Zeng X X, Yin Y X, Li N W, Du W C, Guo Y G, Wan L J. *J Am Chem Soc*, 2016, 138 (49): 15825~15828.
- [12] Li N W, Shi Y, Yin Y X, Zeng X X, Li J Y, Li C J, Wan L J, Wen R, Guo Y G. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2018, 57 (6): 1505~1509.
- [13] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, Tarascon J M. *Nat Mater*, 2011, 11 (1): 19~29.

- [14] Lin Z, Liang C. *J Mater Chem A*, 2015, 3 (3): 936~958.
- [15] Du H, Li S, Qu H, Lu B, Wang X, Chai J, Zhang H, Ma J, Zhang Z, Cui G. *J Membr Sci*, 2018, 550: 399~406.
- [16] Li F, Kitauro H, Zhou H. *Energ Environ Sci*, 2013, 6 (8): 2302.
- [17] Yoshiyuki I C L, Mitsuru I, Tetsur B N. *Solid State Commun*, 1993, 86: 689~693.
- [18] Oudenhoven J F M, Baggetto L, Notten P H L. *Adv Energy Mater*, 2011, 1 (1): 10~33.
- [19] Zhang Z, Shao Y, Lotsch B, Hu Y S, Li H, Janek J, Nazar L F, Nan C-W, Maier J, Armand M, Chen L. *Energ Environ Sci*, 2018, 11 (8): 1945~1976.
- [20] Manuel S A, Nahm K S. *Polymer*, 2006, 47 (16): 5952~5964.
- [21] Ratner M A, Shriver D F. *Chem Rev*, 1988, 88 (1): 109~124.
- [22] Xue Z, He D, Xie X. *J Mater Chem A*, 2015, 3 (38): 19218~19253.
- [23] Manuel S A. *Eur Polym J*, 2006, 42 (1): 21~42.
- [24] Gray F M. *Polymer electrolyte: United Kinddom. The Royal Soc Chem*, 1997.
- [25] Duan H, Yin Y X, Zeng X X, Li J Y, Shi J L, Shi Y, Wen R, Guo Y G, Wan L J. *Energy Storage Mater*, 2018, 10: 85~91.
- [26] Fenton D E, Parker J M, Wright P V. *Polymer*, 1973, 14 (11): 589~589.
- [27] Wright P V. *British Polym J*, 1975, 7 (5): 319~327.
- [28] Armand M. *Solid State Ionics*, 1983, 9~10 (DEC): 745~754.
- [29] Shin W K, Cho J, Kannan A G, Lee Y S, Kim D W. *Sci Rep*, 2016, 6: 26332.
- [30] Zardalidis G, Pipertzis A, Mountrichas G, Pispas S, Mezger M, Floudas G. *Macromolecules*, 2016, 49 (7): 2679~2687.
- [31] Zheng Z, Gao X, Luo Y, Zhu S. *Macromolecules*, 2016, 49 (6): 2179~2188.
- [32] Dong W, Zeng X X, Zhang X D, Li J Y, Shi J L, Xiao Y, Shi Y, Wen R, Yin Y X, Wang T S, Wang C R, Guo Y G. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10 (21): 18005~18011.
- [33] He Y, Yang Y, Ji X, Zhang Q, Jiang T, Shi H, Luan S, Li R K Y, Shi D. *J Membr Sci*, 2019, 572: 358~364.
- [34] Imholt L, Dörr T S, Zhang P, Ibing L, Cekic-Laskovic I, Winter M, Brunklaus G. *J Power Sources*, 2019, 409: 148~158.
- [35] Wang S, Wang A, Yang C, Gao R, Liu X, Chen J, Wang Z, Zeng Q, Liu X, Zhou H, Zhang L. *J Power Sources*, 2018, 395: 137~147.
- [36] Wang S, Liu X, Wang A, Wang Z, Chen J, Zeng Q, Jiang X, Zhou H, Zhang L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10 (30): 25273~25284.
- [37] Wang S, Liu X, Wang A, Wang Z, Chen J, Zeng Q, Wang X, Zhang L. *Polym Chem-UK*, 2018, 9 (37): 4674~4682.
- [38] Wang Z, Tan R, Wang H, Yang L, Hu J, Chen H, Pan F. *Adv Mater*, 2018, 30 (2): 1704436.
- [39] Wang Z, Wang S, Wang A, Liu X, Chen J, Zeng Q, Zhang L, Liu W, Zhang L. *J Mater Chem A*, 2018, 6 (35): 17227~17234.
- [40] Lin D, Liu W, Liu Y, Lee H R, Hsu P C, Liu K, Cui Y. *Nano Lett.*, 2016, 16 (1): 459~465.
- [41] Lin Z, Guo X, Yu H. *Nano Energy*, 2017, 41: 646~653.
- [42] Hu J, Wang W, Peng H, Guo M, Feng Y, Xue Z, Ye Y, Xie X. *Macromolecules*, 2017, 50 (5): 1970~1980.
- [43] Kwon T, Choi I, Park M J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9 (28): 24250~24258.
- [44] Long L, Wang S, Xiao M, Meng Y. *J Mater Chem A*, 2016, 4 (26): 10038~10069.
- [45] Wang S, Wang A, Liu X, Xu H, Chen J, Zhang L. *Electrochim Acta*, 2018, 259: 213~224.
- [46] Tominaga Y. *Polym J*, 2017, 49 (3): 291~299.
- [47] Dong T, Zhang J, Chai J, Jia Q, Cui G. *Acta Polymerica Sinica*, 2017, (6): 906~921.
- [48] Fu G, Dempsey J, Izaki K, Adachi K, Tsukahara Y, Kyu T. *J Power Sources*, 2017, 359: 441~449.
- [49] Bao J, Shi G, Tao C, Wang C, Zhu C, Cheng L, Qian G, Chen C. *J Power Sources*, 2018, 389: 84~92.
- [50] Tominaga Y, Nanthana V, Tohyama D. *Polym J*, 2012, 44 (12): 1155.
- [51] Morioka T, Ota K, Tominaga Y. *Polymer*, 2016, 84: 21~26.
- [52] Morioka T, Nakano K, Tominaga Y. *Macromol Rapid Commun*, 2017, 38 (8): 1600652.
- [53] Tominaga Y, Yamazaki K. *Chem Commun*, 2014, 50 (34): 4448~4450.
- [54] Kimura K, Matsumoto H, Hassoun J, Panero S, Scrosati B, Tominaga Y. *Electrochim Acta*, 2015, 175: 134~140.
- [55] Kimura K, Yajima M, Tominaga Y. *Electrochem Commun*, 2016, 66: 46~48.
- [56] Hu Y, Sun X. *J Mater Chem A*, 2014, 2 (28): 10712~10738.
- [57] Sun B, Mindemark J, Edstrom K, Brandell D. *Electrochem Commun*, 2015, 52: 71~74.
- [58] Mindemark J, Mogensen R, Smith M J, Silva M M, Brandell D. *Electrochem Commun*, 2017, 77: 58~61.
- [59] Sun B, Asfaw H D, Rehnlund D, Mindemark J, Nyholm L, Edstrom K, Brandell D. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2018, 10 (3):

- 2407~2413.
- [60] Mindemark J, Sun B, Torma E, Brandell D. J. Power Sources, 2015, 298: 166~170.
- [61] Mindemark J, Törmä E, Sun B, Brandell D. Polymer, 2015, 63: 91~98.
- [62] Sun B, Mindemark J, Morozov E V, Costa L T, Bergman M, Johansson P, Fang Y, Furo I, Brandell D. PCCP, 2016, 18 (14): 9504~9513.
- [63] Zhang J J, Zhao J H, Yue L P, Wang Q F, Chai J C, Liu Z H, Zhou X H, Li H, Guo Y G, Cui G L, Chen L Q. Adv Energy Mater, 2015, 5 (24):1501082.
- [64] Wang C, Zhang H, Li J, Chai J, Dong S, Cui G. J Power Sources, 2018, 397: 157~161.
- [65] He W, Cui Z, Liu X, Cui Y, Chai J, Zhou X, Liu Z, Cui G. Electrochim Acta, 2017, 225: 151~159.
- [66] Liu X, Ding G, Zhou X, Li S, He W, Chai J, Pang C, Liu Z, Cui G. J Mater Chem A, 2017, 5 (22): 11124~11130.
- [67] Guo J, Zhou Y, Qiu L, Yuan C, Yan F. Polym Chem, 2013, 4 (14): 4004~4009.
- [68] Fredlake C P, Crosthwaite J M, Hert D G, Aki S, Brennecke J F. J Chem Eng Data, 2004, 49 (4): 954~964.
- [69] Balducci A, Jeong S S, Kim G T, Passerini S, Winter M, Schmuck M, Appetecchi G B, Marcilla R, Mecerreyes D, Barsukov V, Khomenko V, Cantero I, De Meatza I, Holzapfel M, Tran N. J Power Sources, 2011, 196 (22): 9719~9730.
- [70] Eftekhari A, Saito T. Eur Polym J, 2017, 90: 245~272.
- [71] Xu J, Yang J, NuLi Y, Wang J, Zhang Z. J Power Sources, 2006, 160 (1): 621~626.
- [72] Reiter J, Vondrak J, Michalek J, Micka Z. Electrochim Acta, 2006, 52 (3): 1398~1408.
- [73] Diaw A, Chagnes A, Carre B, Willmann P, Lemordant D. J Power Sources, 2005, 146 (1/2): 682~684.
- [74] Appetecchi G B, Montanino M, Balducci A, Lux S F, Winterb M, Passerini S. J Power Sources, 2009, 192 (2): 599~605.
- [75] Yuan F, Chi S, Dong S, Zou X, Lv S, Bao L, Wang J. Electrochim Acta, 2019, 294: 249~259.
- [76] Zhang P, Li M, Yang B, Fang Y, Jiang X, Veith G M, Sun X-G, Dai S. Adv Mater, 2015, 27 (48): 8088~8094.
- [77] Bao J, Tao C, Yu R, Gao M, Huang Y, Chen C. J Appl Polym Sci, 2017, 134 (48).
- [78] Pablos J L, García N, Garrido L, Guzmán J, Catalina F, Corrales T, Tiemblo P. J Membr Sci, 2018, 545: 133~139.
- [79] Tsuchida Y, Matsumiya M, Tsunashima K. J Mol Liq, 2019, 274: 204~208.
- [80] Zhou D, Liu R, Zhang J, Qi X, He Y B, Li B, Yang Q H, Hu Y S, Kang F. Nano Energy, 2017, 33: 45~54.
- [81] Ye Y S, Wang H, Bi S G, Xue Y, Xue Z G, Zhou X P, Xie X L, Mai Y W. J Mater Chem A, 2015, 3 (35): 18064~18073.
- [82] Tsao C H, Su H M, Huang H T, Kuo P L, Teng H. J Membr Sci, 2019, 572: 382~389.
- [83] Shi Q X, Xia Q, Xiang X, Ye Y S, Peng H Y, Xue Z G, Xie X L, Mai Y W. Chemistry, 2017, 23 (49): 11881~11890.
- [84] Liang S, Chen Q, Choi U H, Bartels J, Bao N, Runt J, Colby R H. J Mater Chem A, 2015, 3 (42): 21269~21276.
- [85] Lago N, Garcia-Calvo O, Lopez del Amo J M, Rojo T, Armand M. ChemSusChem, 2015, 8 (18): 3039~3043.
- [86] Park S S, Tulchinsky Y, Dinca M. J Am Chem Soc, 2017, 139 (38): 13260~13263.
- [87] Zhang H, Zheng L, Nie J, Huang X, Zhou Z. Progr Chem, 2014, 26 (6): 1005~1020.
- [88] Shao Z, Jannasch P. Polym Chem, 2017, 8 (4): 785~794.
- [89] O'Reilly M V, Masser H, King D R, Painter P C, Colby R H, Winey K I, Runt J. Polymer, 2015, 59: 133~143.
- [90] Porcarelli L, Shaplov A S, Salsamendi M, Nair J R, Vygodskii Y S, Mecerreyes D, Gerbaldi C. Acs Appl Mater Interfaces, 2016, 8 (16): 10350~10359.
- [91] Porcarelli L, Aboudzadeh M A, Rubatat L, Nair J R, Shaplov A S, Gerbaldi C, Mecerreyes D. J Power Sources, 2017, 364: 191~199.
- [92] Cao P F, Wojnarowska Z, Hong T, Carroll B, Li B, Feng H, Parsons L, Wang W, Lokitz B S, Cheng S, Bocharova V, Sokolov A P, Saito T. Polymer, 2017, 124: 117~127.
- [93] Li S, Mohamed A I, Pande V, Wang H, Cuthbert J, Pan X, He H, Wang Z, Viswanathan V, Whitacre J F, Matyjaszewski K. Acs Energy Lett, 2017, 3 (1): 20~27.
- [94] Wang Z, Wang Z, Yang L, Wang H, Song Y, Han L, Yang K, Hu J, Chen H, Pan F. Nano Energy, 2018, 49: 580~587.
- [95] Asano T, Sakai A, Ouchi S, Sakaida M, Miyazaki A, Hasegawa S. Adv Mater, 2018: e1803075.
- [96] Feng Y, Tan R, Zhao Y, Gao R, Yang L, Yang J, Li H, Zhou G, Chen H, Pan F. Nanoscale, 2018, 10 (13): 5975~5984.
- [97] Li Y, Sun Y, Pei A, Chen K, Vailionis A, Li Y, Zheng G, Sun J, Cui Y. ACS Central Sci, 2017, 4 (1): 97~104.
- [98] Liu Y, Lin D, Li Y, Chen G, Pei A, Nix O, Li Y, Cui Y. Nat Commun, 2018, 9 (1): 3656.
- [99] Zuo T T, Shi Y, Wu X W, Wang P F, Wang S H, Yin Y X, Wang W P, Ma Q, Zeng X X, Ye H, Wen R, Guo Y G. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10 (36): 30065~30070.
- [100] Kwon W J, Kim H, Jung K N, Cho W, Kim S H, Lee J W, Park M S. J Mater Chem A, 2017, 5 (13): 6257~6262.

- [101] Bae J, Li Y, Zhang J, Zhou X, Zhao F, Shi Y, Goodenough J B, Yu G. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2018, 57 (8): 2096~2100.
- [102] Yoshiasa A, Sakamoto D, Okudera H, Sugahara M, Ota K I, Nakatsuka A. *Z Anorg Allg Chem*, 2005, 631 (2/3): 502~506.
- [103] Zhao Y, Daemen L L. *J Am Chem Soc*, 2012, 134 (36): 15042~15047.
- [104] Braga M H, Ferreira J A, Stockhausen V, Oliveira J E, El-Azab A. *J Mater Chem A*, 2014, 2 (15): 5470~5480.
- [105] Hood Z D, Wang H, Samuthira Pandian A, Keum J K, Liang C. *J Am Chem Soc*, 2016, 138 (6): 1768~1771.
- [106] Li Y T, W Z, Xin S, Li S, Zhu J L, Lü X J, Cui Z M, Jia Q X, Zhou J S, Zhao Y S, Goodenough J B. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2016, 55 (34): 9965~9968.
- [107] Aono H, Sugimoto E, Sadaoka Y, Imanaka N, Adachi G Y. *J Electrochem Soc*, 1990, 137 (4): 1023~1027.
- [108] Kahlaoui R, Arbi K, Sobrados I, Jimenez R, Sanz J, Ternane R. *Inorg Chem*, 2017, 56 (3): 1216~1224.
- [109] Zhou W, Wang S, Li Y, Xin S, Manthiram A, Goodenough J B. *J Am Chem Soc*, 2016, 138 (30): 9385~9388.
- [110] Chinnam P R, Wunder S L. *Acs Energy Lett*, 2016, 2 (1): 134~138.
- [111] Liang J Y, Zeng X X, Zhang X D, Wang P F, Ma J Y, Yin Y X, Wu X W, Guo Y G, Wan L J. *J Am Chem Soc*, 2018, 140 (22): 6767~6770.
- [112] Murugan R, Thangadurai V, Weppner W. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2007, 46 (41): 7778~7781.
- [113] Geiger C A, Alekseev E, Lazic B, Fisch M, Armbruster T, Langner R, Fechtelkord M, Kim N, Pettke T, Weppner W. *Inorg Chem*, 2011, 50 (3): 1089~1097.
- [114] Buschmann H, Dolle J, Berendts S, Kuhn A, Bottke P, Wilkening M, Heitjans P, Senyshyn A, Ehrenberg H, Lotnyk A, Duppel V, Kienle L, Janek J. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13 (43): 19378~19392.
- [115] Kotobuki M, Kanamura K, Sato Y, Yoshida T. *J Power Sources*, 2011, 196 (18): 7750~7754.
- [116] Kumazaki S, Iriyama Y, Kim K H, Murugan R, Tanabe K, Yamamoto K, Hirayama T, Ogumi Z. *Electrochem Commun*, 2011, 13 (5): 509~512.
- [117] Duan H, Yin Y X, Shi Y, Wang P F, Zhang X D, Yang C P, Shi J L, Wen R, Guo Y G, Wan L J. *J Am Chem Soc*, 2018, 140 (1): 82~85.
- [118] Zhang X, Xie J, Shi F, Lin D, Liu Y, Liu W, Pei A, Gong Y, Wang H, Liu K, Xiang Y, Cui Y. *Nano Lett*, 2018, 18 (6): 3829~3838.
- [119] Zhang W, Nie J, Li F, Wang Z L, Sun C. *Nano Energy*, 2018, 45: 413~419.
- [120] Li Y, Chen X, Dolocan A, Cui Z, Xin S, Xue L, Xu H, Park K, Goodenough J B. *J Am Chem Soc*, 2018, 140 (20): 6448~6455.
- [121] Chen L, Li Y, Li S P, Fan L Z, Nan C W, Goodenough J B. *Nano Energy*, 2018, 46: 176~184.
- [122] Xie H, Yang C, Fu K K, Yao Y, Jiang F, Hitz E, Liu B, Wang S, Hu L. *Adv Energy Mater*, 2018, 8 (18): 1703474.
- [123] Gong Y, Fu K, Xu S, Dai J, Hamann T R, Zhang L, Hitz G T, Fu Z, Ma Z, McOwen D W, Han X, Hu L, Wachsman E D. *Mater Today*, 2018, 21 (6): 594~601.
- [124] Zhou W, Zhu Y, Grundish N, Sen X, Wang S, You Y, Wu N, Gao J, Cui Z, Li Y, Goodenough J B. *Nano Energy*, 2018, 53: 926~931.
- [125] Hamon Y, Douard A, Sabary F, Marcel C, Vinatier P, Pecquenard B, Levasseur A. *Solid State Ionics*, 2006, 177 (3/4): 257~261.
- [126] Fleutot B, Pecquenard B, Martinez H, Letellier M, Levasseur A. *Solid State Ionics*, 2011, 186 (1): 29~36.
- [127] Jacke S, Song J, Dimesso L, Brötz J, Becker D, Jaegermann W. *J Power Sources*, 2011, 196 (16): 6911~6914.
- [128] Babaa M, Kumagaia N, Fujitaa N, Ohtaa K, Nishidatea K, Komabaa S., Groultb H, Devilliersb D, Kaplan B. *J Power Sources*, 2001, 97/98: 798~800.
- [129] Kanno R, Hata T, Kawamoto Y, Irie M. *Solid State Ionics*, 2000, 130: 97~104.
- [130] Kanno R, Murayama M. *J Electrochem Soc*, 2001, 148 (7): A742.
- [131] Hayashi A, Noi K, Sakuda A, Tatsumisago M. *Nat Commun*, 2012, 3: 856.
- [132] Hayashi A, Sakuda A, Tatsumisago M. *Frontiers in Energy Research*, 2016, 4: 25.
- [133] Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, Hirayama M, Kanno R, Yonemura M, Kamiyama T, Kato Y, Hama S, Kawamoto K, Mitsui A. *Nat Mater*, 2011, 10 (9): 682~686.
- [134] Chen B, Ju J, Ma J, Du H, Xiao R, Cui G, Chen L. *Comp Mater Sci*, 2018, 153: 170~175.
- [135] Wenzel S, Randau S, Leichtweiß T, Weber D A, Sann J, Zeier W G, Janek J. *Chem Mater*, 2016, 28 (7): 2400~2407.
- [136] Zhang W, Weber D A, Weigand H, Arlt T, Manke I, Schroder D, Koerver R, Leichtweiss T, Hartmann P, Zeier W G, Janek J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9 (21): 17835~17845.
- [137] Bron P, Johansson S, Zick K, Schmedt auf der Gunne J, Dehnen S, Roling B. *J Am Chem Soc*, 2013, 135 (42): 15694~15697.

- [138] Ju J, Wang Y, Chen B, Ma J, Dong S, Chai J, Qu H, Cui L, Wu X, Cui G. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10 (16): 13588~13597.
- [139] Lau J, DeBlock R H, Butts D M, Ashby D S, Choi C S, Dunn B S. *Adv Energy Mater*, 2018, 8 (27): 1800933.
- [140] Yu C, Ganapathy S, van Eck E R H, van Eijck L, de Klerk N, Kelder E M, Wagemaker M. *J Energy Chem*, 2019, 38: 1~7.
- [141] Xiaoyan X, Guangmei H, Xiangkun N, Qing A, Yang L, Jinkui F, Lin Z, Pengchao S, Shirui G, Lijie C. *J Power Sources*, 2018, 400: 212~217.

The Research Progress of Solid-state Electrolyte for Lithium Battery

WANG Ai-lian^{1*}, JI Wen-xi¹, CHEN Jing¹, WANG Xiao-peng¹,

ZHANG Tao-yi¹, ZHANG Liao-yun^{2*}

(1. *Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China*;

2. *School of Chemical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: Benefiting from advantages such as good safety, high energy density and long cycle life, all-solid state lithium battery becomes one of the most promising energy storages. However, as an important component of solid lithium battery, solid-state electrolyte still has many problems like low ionic conductivity at room temperature and poor interface properties, which restrict the commercial progress of solid-state lithium battery. This state-of-the-art review provides current researches of outstanding solid-state electrolytes including the solid-state polymer electrolyte, inorganic oxide based lithium ion conductor and inorganic sulfide based lithium ion conductor, summarizes their characteristics and tries to find a promising way for future solid electrolyte.

Key words: Solid-state electrolyte; Lithium battery; Solid-state polymer electrolyte; Inorganic solid electrolyte