

Li₇La₃Zr₂O₁₂-聚氧化乙烯/聚偏氟乙烯固态复合电解质的制备及全固态电池性能

易永利¹, 于 冉², 戴哲仁³, 金 翼²

(1. 国网浙江省电力有限公司温州供电公司, 浙江 温州, 325000; 2. 中国电力科学研究院有限公司, 北京 100192;
3. 国网浙江省电力有限公司, 杭州, 310063)

摘 要: 以固态电解质构建的全固态锂离子电池具有极高的安全性及可靠性, 是目前锂离子电池领域的研究热点, 其中研发无机物-高分子复合固体电解质用于全固态锂离子电池具有重要意义。通过溶胶-凝胶法及球磨细化制备了纳米级 Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO) 粉末, 进而采用溶液浇注法制备出以 LLZO 为活性填料, 聚氧化乙烯(PEO)和聚偏氟乙烯(PVDF)共混的固态复合聚合物电解质。通过场发射扫描电子显微镜以及 X 射线衍射仪对材料的形貌、物相及电化学性能表征表明: 添加质量分数为 10%LLZO 的 LLZO/PEO/PVDF 固态复合聚合物电解质具有高离子电导率(8.93×10^{-5} S/cm)以及稳定的电化学窗口(4.9 V)。添加 LLZO 之后的 LiFePO₄/Li 全固态电池的倍率性能以及循环性能均得到提高, 在 60 °C 高温下, 容量恢复率为 99.4%, 0.2 C 循环 100 圈后容量保持率为 84.1%。

关键词: 锂镧锆氧; 共混聚合物; 固态复合聚合物电解质; 全固态锂电池
中图分类号: TQ152 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2023)07-1756-07
网络出版时间: 2023-06-09



Preparation of Li₇La₃Zr₂O₁₂-Polyethylene Oxide/Polyethylene Partial Fluoride Solid Composite Polymer Electrolyte and Performance of All Solid State Batteries

YI Yongli¹, YU Ran², DAI Zheren³, JIN Yi²

(1. State Grid Zhejiang Wenzhou Power Supply Company, Wenzhou 325000, Zhejiang, China; 2. China Electric Power Research Institute, Beijing 100192, China; 3. State Grid Zhejiang Electric Power Co., Ltd., Hangzhou 310007, China)

Abstract: All-solid-state lithium-ion batteries constructed with solid-state electrolytes have extremely high safety and reliability, which are an existing research hotspot in lithium-ion batteries. It is thus a great significance to develop inorganic-polymer composite solid electrolytes. In this paper, Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO) nano-powders were prepared by a sol-gel and ball milling method. Also, a solid-state composite polymer electrolyte with LLZO as an active filling material and polyethylene oxide (PEO) blended with polyethylene partial fluoride (PVDF) was prepared by a solution pouring method. The samples were characterized by field emission scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The results show that LLZO/PEO/PVDF solid-state composite polymer electrolyte (SCE) membrane with 10% (in mass fraction) LLZO has a high ionic conductivity (8.93×10^{-5} S/cm) and a stable electrochemical window (4.9 V). The rate capabilities and cycle performance of LiFePO₄/Li all-solid-state lithium battery with 10%LLZO both are improved. At 60 °C, the capacity recovery rate is 99.4%, and the capacity retention rate after 100 cycles is 84.1% at 0.2 C.

Keywords: lithium lanthanum zirconium oxygen; blending polymer; solid-state composite polymer electrolyte; all-solid-state lithium-ion battery

伴随着人类对能源以及环境的关注, 国家开始大力发展新能源技术, 锂离子电池一直是重点关注

和发展的领域^[1]。在保证安全性的基础上提高锂离子电池性能是当前研究的热点^[2]。锂离子电池一般

收稿日期: 2023-01-14。 修订日期: 2023-02-24。

基金项目: 浙江省电力有限公司科技项目(5211WZ2000X5)。

第一作者: 易永利(1983—), 男, 硕士, 高级工程师。

Received date: 2023-01-14. Revised date: 2023-02-24.

First author: YI Yongli (1983—), male, Master, Senior Engineer.

E-mail: yiyongli8@qq.com

由正负极、隔膜以及电解质构成,其中电解质的主要作用是分隔正负极并传导锂离子,关系着锂离子电池的性能。近年来,固态电解质因其高安全性、高能量密度、宽温度使用范围得到了广泛关注^[3]。

一般固态电解质主要包括无机固体电解质、聚合物电解质、复合聚合物电解质。无机固态电解质主要包括氧化物和硫化物^[4-5],其中氧化物主要有石榴石型、钙钛矿型、NASICON 型和 LISICON 型等^[6]。石榴石型电解质 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)室温电导率为 $10^{-3}\sim 10^{-4}$ S/cm,相比聚合物和其他氧化物电解质更高,并且 LLZO 与锂接触相对稳定,在未来的锂电池市场有更好的应用前景。目前,LLZO 合成方法主要有:高温固相法^[7],溶胶-凝胶法^[8],场辅助烧结法^[9]和静电纺丝法^[10],其中溶胶-凝胶法使用的煅烧温度比传统固相法低,而且所得产物纯度高,粒径小^[11]。聚合物电解质作为一种锂离子载体,具有较高的灵活性和机械弹性。聚氧化乙烯(PEO)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈(PAN)、聚氯乙烯(PVC)等^[12]常用于聚合物电解质基体材料。聚合物电解质室温离子电导率以及电化学稳定窗口低,限制了在锂离子电池中的应用。但是,聚合物电解质可以通过添加填料^[13]、共混^[14]、共聚或交联^[15]等方法进行改性。无机电质材料通常需要作为支撑体,电解质层的厚度较厚,自身阻抗较大,同时由于电极-电解质的晶格不匹配,2 种固体材料异质界面处存在很大的界面阻抗,而聚合物电解质的柔性特性能够降低电极与电解质之间的界面阻抗,因而结合无机电质与聚合物电解质的优势,通过调控复合有望能得到高效的固态复合电解质。

本工作使用溶胶-凝胶法及球磨细化制备出纳米级 LLZO 粉末,然后复合在聚氧化乙烯(PEO)和聚偏氟乙烯(PVDF)共混的聚合物基体中,得到固态复合聚合物电解质。PVDF 可以降低 PEO 的结晶度,可以提高热稳定性以及机械性能。同时 LLZO 可以进一步提高稳定性以及离子电导率。最终得到了高温下高锂离子电导率、宽电化学窗口、电化学性能良好、适合宏量商业化生产的固态复合聚合物电解质。

1 实验

1.1 LLZO 粉末的制备

采用溶胶-凝胶法制备 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)^[16]。将 LiNO_3 (质量分数 99.90%, Aladdin)、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (质量分数 99.99%, Aladdin)、

$\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ (质量分数 98.00%, Aladdin)按化学计量比混合,锂过量 10%,用来补偿锂高温下挥发的损失。上述原料完全溶解在稀硝酸中之后,加入柠檬酸(99%, 国药)、乙二醇(98%, Aladdin)作为螯合剂。70 °C 恒温磁力搅拌形成干凝胶,在马弗炉中 250 °C 退火 3 h,研磨后继续在空气中 900 °C 煅烧 6 h,通过球磨细化获得高纯纳米 LLZO 粉末。

1.2 固态复合聚合物电解质的制备

采用溶液浇注法制备 LLZO-PEO/PVDF 固态复合聚合物电解质。取上述制备的 LLZO 粉末加入 N-甲基吡咯烷酮中,超声分散,按照聚合物中的氧原子与锂盐中的锂离子的摩尔比为 18:1,称取 PEO(M_w (相对分子质量)=600 000, Aladdin), PVDF(M_w =180 000, Aladdin), LiTFSI(99.9%, Sigma Aldrich)加入溶液中(其中 PEO:PVDF 质量比为 6:4),在 60 °C 水浴或油浴中磁力搅拌 12 h,得到均匀电解质浆料。使用可调式涂布器将浆料刮涂在玻璃板上,60 °C 真空干燥 24 h,即可剥离得到固态复合聚合物电解质。作为对比的电解质制备方法相同,区别于未添加 LLZO 粉末。

1.3 正极片的制备和 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 全固态电池的组装

称取磷酸铁锂(LiFePO_4)、导电炭黑(super P)聚偏氟乙烯(PVDF)(质量比 8:1:1)加入一定量的溶剂 N-甲基吡咯烷酮中,磁力搅拌 16~24 h,得到的均匀浆料使用刮刀刮涂在干燥的铝箔上,放入 80 °C 真空干燥箱烘 12 h,切成圆片备用,正极片活性物质磷酸铁锂的载量约为 5.3 mg。按负极壳、负极片、电解质膜、正极片、钢片、垫片、正极壳的顺序放置,之后在冲片机上封口。组装过程在手套箱(水、氧体积含量均低于百万分之一)中操作。

1.4 材料物相及形貌分析

材料晶体结构分析使用荷兰 Nalytical 公司 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(XRD), Cu 靶为辐射源,室温连续扫描,衍射角范围 $10^\circ\sim 70^\circ$,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA。形貌分析使用日本日立 Regulus 8230 型高分辨场发射扫描电子显微镜(FESEM),材料在进行观测之前均经过 90 s 的喷金预处理。

1.5 电化学性能表征

电解质的交流阻抗图谱(EIS)测试、线性扫描伏安(LSV)测试使用瑞士万通 Autolab 电化学工作站。EIS 测试的频率范围为 $1\sim 1\times 10^6$ Hz,振动振幅 10 mV,测试电池为不锈钢片(SS)/固态复合电解质(SCE)/SS

阻塞对称电极电池。LSV 测试的电压范围 2~6 V(vs Li/Li⁺), 扫描速率 1 mV/s, 测试电池为 Li/SSE/SS 半阻塞非对称电极电池。采用深圳新威测试仪 (NEWARE BTS-5V10mA) 在 60 °C 高温条件下对 LiFePO₄/Li 全固态电池进行倍率性能测试和循环性能测试, 以先恒流再恒压进行充电, 充电倍率为 0.2 C, 恒压过程电压为 3.65 V, 截止电流为 0.05 C, 依次使用放电倍率 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、0.2 C。循环性能测试循环 100 圈, 充放电使用倍率为 0.2 C。使用固态电解质组装的电池测试之前都要进行高温活化, 采用 60 °C 放置 12 h。

2 结果与讨论

图 1 为 LLZO、PEO/PVDF 基体与 SCE 的 XRD 谱。通过溶胶-凝胶法以及球磨细化制备出来的 LLZO 粉末的 XRD 衍射峰与立方相石榴石型氧化物标准谱(JCPDS 45-0109)一致, 说明制备获得了纯立方相 LLZO。PEO 与 PVDF 共混的聚合物基体 XRD 没有明显的衍射峰, 为无定形物, 结晶度低。SCE 的 XRD 谱可以看出 LLZO 的衍射峰, 表明 LLZO 与聚合物复合之后物相结构没有发生改变, 说明

LLZO 在聚合物基体中具有化学稳定性。LLZO 的加入有效抑制了聚合物的结晶性^[17]。导致这一现象的原因可能是由于 LLZO 颗粒的加入降低了聚合物排列有序性, 使聚合物基体中的非晶相比比例增加, 从而增加了聚合物的链段运动, 有利于锂离子的迁移, 导致复合聚合物电解质的离子电导率提高。

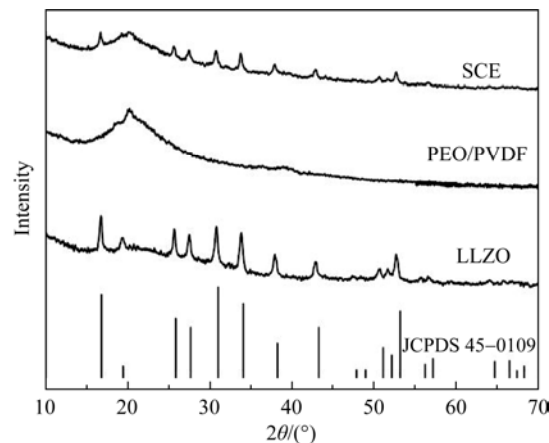


图 1 LLZO、PEO/PVDF 基体与 SCE 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO), polyethylene oxide (PEO)/polyvinylidene fluoride (PVDF), and solid-state composite polymer electrolyte (SCE) samples

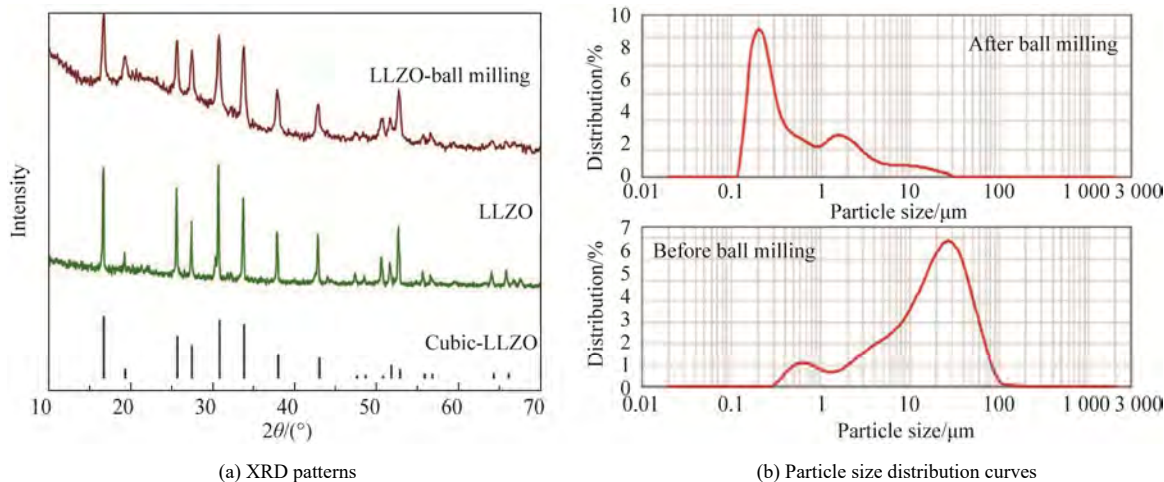


图 2 LLZO 粉末球磨前后 XRD 谱和粒径分布曲线

Fig. 2 XRD patterns and particle size distribution of LLZO powders before and after ball milling

图 2a 为溶胶-凝胶法制备的 LLZO 粉末球磨细化前后 XRD 谱, 经过球磨之后的 LLZO 衍射峰与标准谱相对应, 并未出现杂峰, 说明球磨过程并不会对 LLZO 粉末的物相结构产生影响。同时在 XRD 谱上 LLZO 粉末数据的半峰宽增大, 表明球磨使得其粒径减小。同时图 2b 为球磨前后 LLZO 粉末粒径分布曲线。球磨前的粒径分布范围较大, 平均粒径为 18.3 μm, 但是存在部分集中的粒径小于 1 μm 的粉末; 球磨之后的粒径分布范围集中, 平均粒径为

344 nm, 说明球磨减小粒径的效果显著。图 3a~图 3b 为球磨前后的 SEM 照片。球磨前的 LLZO 粉末呈现出蠕状结构, 表现为不规则的块状团聚体, 但是颗粒表面圆润光滑完整。由于较大颗粒不利于后续复合, 影响离子电导率, 所以对粉末粒径进行球磨细化很有必要。球磨后的 LLZO 颗粒形貌不规则, 但粒径明显减小, 与粒径分布曲线结果相对应。由图 3 可见, 采用溶胶-凝胶法并经过球磨后得到的 LLZO 粉末颗粒更小。颗粒尺寸对后续电解质的性

能有一定影响。由图 3c 可见, SCE 表面光滑, LLZO 颗粒均匀分布在聚合物膜内, 其中插图实物复合

电解质照片。由图 3c 和图 3d 可见, 电解质复合膜为透明偏白, 有柔韧性, 膜厚约 $125\ \mu\text{m}$ 。

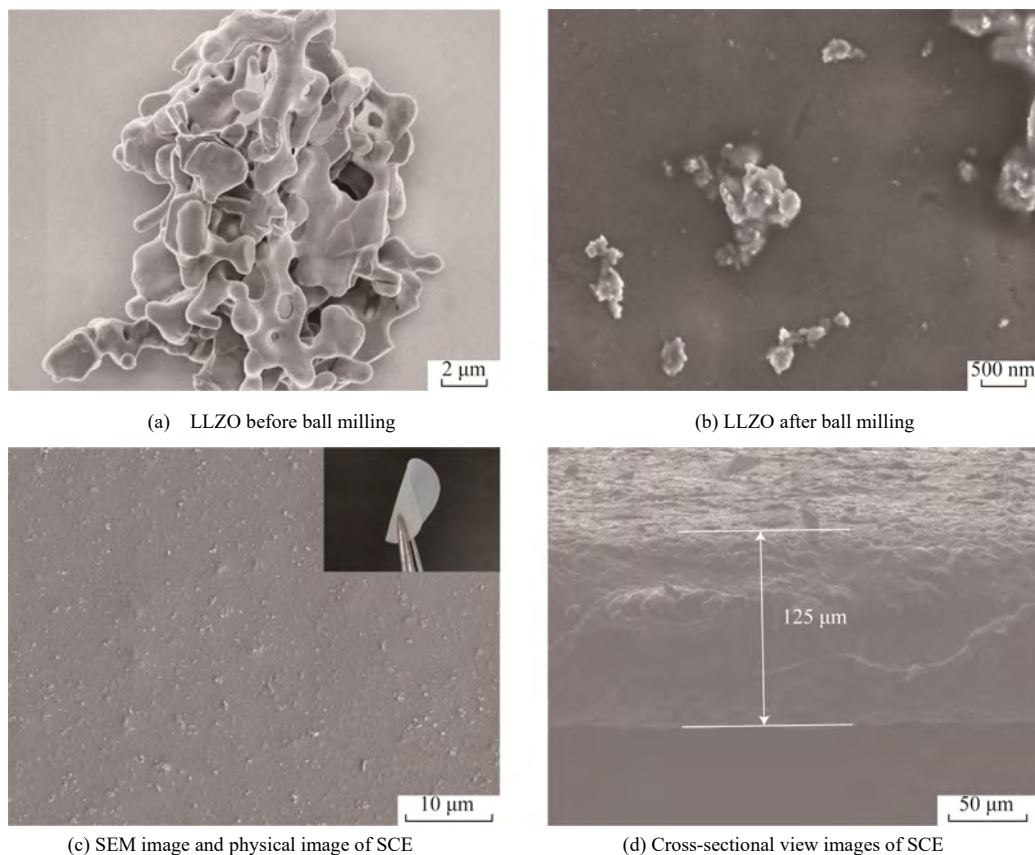


图 3 球磨前后 LLZO 粉末和添加 10% LLZO-PEO/PVDF 固态复合聚合物电解质的 SEM 照片
Fig. 3 Morphology of LLZO before and after ball milling and 10% LLZO-PEO/PVDF SCE

将电解质膜夹在 2 个不锈钢阻塞电极中, 组装成 SS/SS 对称电池, 制备好的电池进行热处理使电解质与钢片充分接触, 然后在室温进行测试。测试频率范围为 $1\sim 1\times 10^6\ \text{Hz}$, 振动振幅 $10\ \text{mV}$, 对测试结果进行拟合。离子电导率计算公式: $\sigma=d/(R_bA)$ 。式中: d 、 R_b 、 A 分别代表电解质膜厚、电解质本体阻抗、电解质与电极有效接触面积^[18]。图 4 为 10%LLZO/PEO/PVDF 固态复合聚合物电解质的交流阻抗谱, 经过计算得到室温离子电导率达 $8.93\times 10^{-5}\ \text{S/cm}$, 其中未添加 LLZO 的电解质的离子电导率为 $1.15\times 10^{-5}\ \text{S/cm}$ 。通过对比发现添加 LLZO 之后的电解质离子传导率得到提高。

离子电导率的提升归因于活性填料 LLZO 具有导锂功能, 当多个 LLZO 粒子形成空间电荷区域相互连接时, 会在聚合物基体中形成连续锂离子传输通道, 有利于提高锂离子的传输速率。同时, LLZO 使电解质中自由锂离子浓度提高, 对阴离子的吸引力增加, 并且增加聚合物无定形程度。但是当 LLZO 粉末添加过量时, 颗粒易发生团聚, 导致 LLZO 颗

粒之间以及 LLZO 与聚合物之间界面阻抗增大, 导致电解质的离子电导率下降。相比于传统的高温固相法得到的粉末, 由溶胶-凝胶法及球磨细化制备的 LLZO 粉末粒径更小, 粉末自身提供的阻抗会减小, 电解质的阻抗会相对减小。

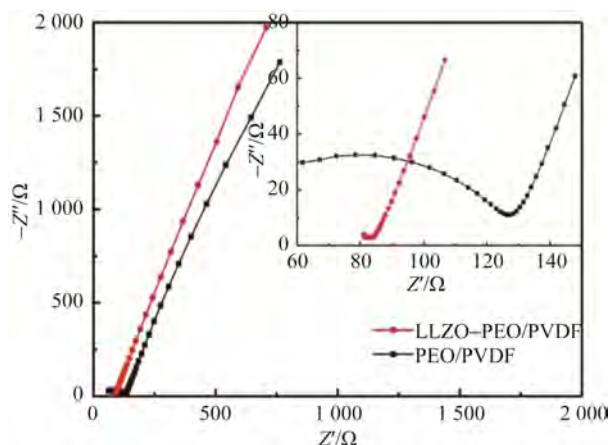


图 4 LLZO-PEO/PVDF 和 PEO/PVDF 固态复合聚合物电解质的交流阻抗图谱

Fig. 4 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) curves of LLZO-PEO/PVDF and PEO/PVDF samples

其中,测试了添加不同 LLZO 粉末含量的固体电解质,并测试了其阻抗谱图,如图 5 所示。由图 5 可见,当添加 LLZO 粉末含量为 10% (质量分数) 时其阻抗最小,因而选择了最优的 10% LLZO 添加量。

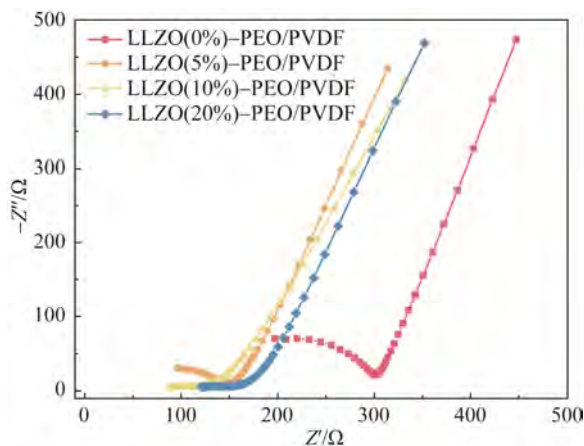


图 5 LLZO-PEO/PVDF 复合聚合物固态电解质的交流阻抗图

Fig. 5 EIS curves of LLZO-PVDF SCE

将电解质膜置于金属锂和不锈钢片中间,组装 Li/SCE/SS 半阻塞非对称电极电池,测试的电压范围 2~6 V(vs Li/Li⁺),扫描速率 1 mV/s。通过测试对比添加与未添加 LLZO 活性填料电解质的电化学稳定窗口,所测得结果如图 6 所示。相比于未添加 LLZO 的电解质,添加 LLZO 颗粒后的电解质的电化学稳定性得到改善。由于 PEO 和 PVDF 在高电位下易发生分解,导致 PEO/PVDF 组装的电池从 4.0 V 开始氧化电流发生了明显增加。而由 SCE 组装的电池氧化电流在电压达到 4.9 V 之后才出现增加,说明 LLZO 的加入使电解质的电化学稳定性得到明显提高^[19]。这是由于 LLZO 颗粒的分解电压高于聚合物的分解电压。锂盐(LiTFSI)加入聚合物基体中会严重降低聚合物的抗氧化稳定性,LLZO 的酸性表面位与锂盐阴离子(TFSI⁻)之间的 Lewis 酸碱作用会抑制锂盐(LiTFSI)的迁移率,LLZO 与锂盐的键合作用提高了复合聚合物电解质的电化学稳定性^[20]。而电化学稳定窗口的提高,使得复合聚合物电解质可以利用在更多的电极材料上。所以 SCE 组装的 LiFePO₄/Li 全固态电池可以在保证安全性的前提下提高电池性能。

将制备的电解质和 LiFePO₄ 正极片与金属锂负极组装成 LiFePO₄/Li 全固态电池,在 60 °C 进行倍

率测试和恒流充放电测试,如图 7a 和图 7b 所示。全电池倍率测试下,SCE 组装的 LiFePO₄/Li 全固态电池 0.2 C 首圈放电比容量为 152.6 mA·h/g,高电流测试后容量恢复率为 99.4%。而未添加 LLZO 的电解质组装的 LiFePO₄/Li 全固态电池在 0.2 C 条件下的首圈放电比容量为 126.1 mA·h/g,容量恢复率为 93.8%,说明 LLZO 的添加可以提高电池的放电比容量,提高电池的倍率性能。

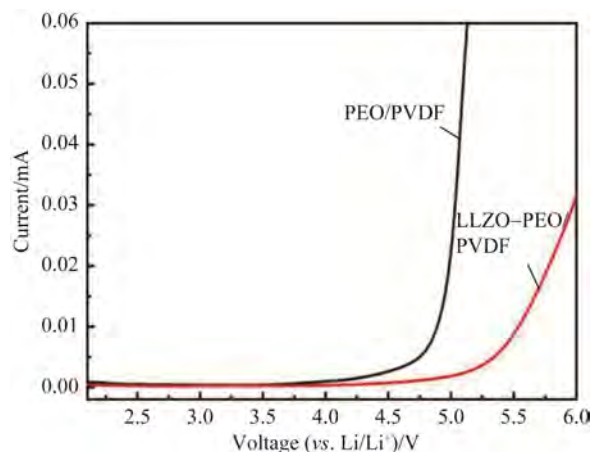


图 6 固态复合聚合物电解质的 LSV 曲线

Fig. 6 Linear sweep voltammetry (LSV) curves of SCE

由图 7b 可见,添加 10%LLZO 的 PEO/PVDF 基固态复合聚合物电解质组装的 LiFePO₄/Li 全固态锂电池组装的首圈放电比容量为 153.9 mA·h/g,在 60 °C 循环 100 圈后,放电比容量逐渐降到 129.4 mA·h/g,计算得到容量保持率为 84.1%。未添加 LLZO 的聚合物电解质组装的 LiFePO₄/Li 全固态电池首圈放电比容量为 128.2 mA·h/g,经过 100 圈循环降为 51.4 mA·h/g,容量保持率仅 40.1%,说明 LLZO 的添加可以改善锂离子电池循环性能。同时也测试了复合电解质组装的锂对称电池在 60 °C 的长循环性能图及全固态电池长循环性能的充放电曲线以评测复合聚合物固态电解质膜的电池性能^[21]。由图 7c 可见,LLZO-PEO/PVDF 复合电解质膜的对锂稳定性有明显提升,尤其是电流密度 0.1 mA/cm² 的锂对称电池均可稳定循环 500 h,且极化电压不存在明显波动,说明相对于 PEO/PVDF 聚合物电解质而言,复合聚合物固态电解质对锂稳定性以及机械强度提高,抑制界面反应和锂枝晶的生长,为稳定循环提供保障。同时电池具有优异的循环性能。

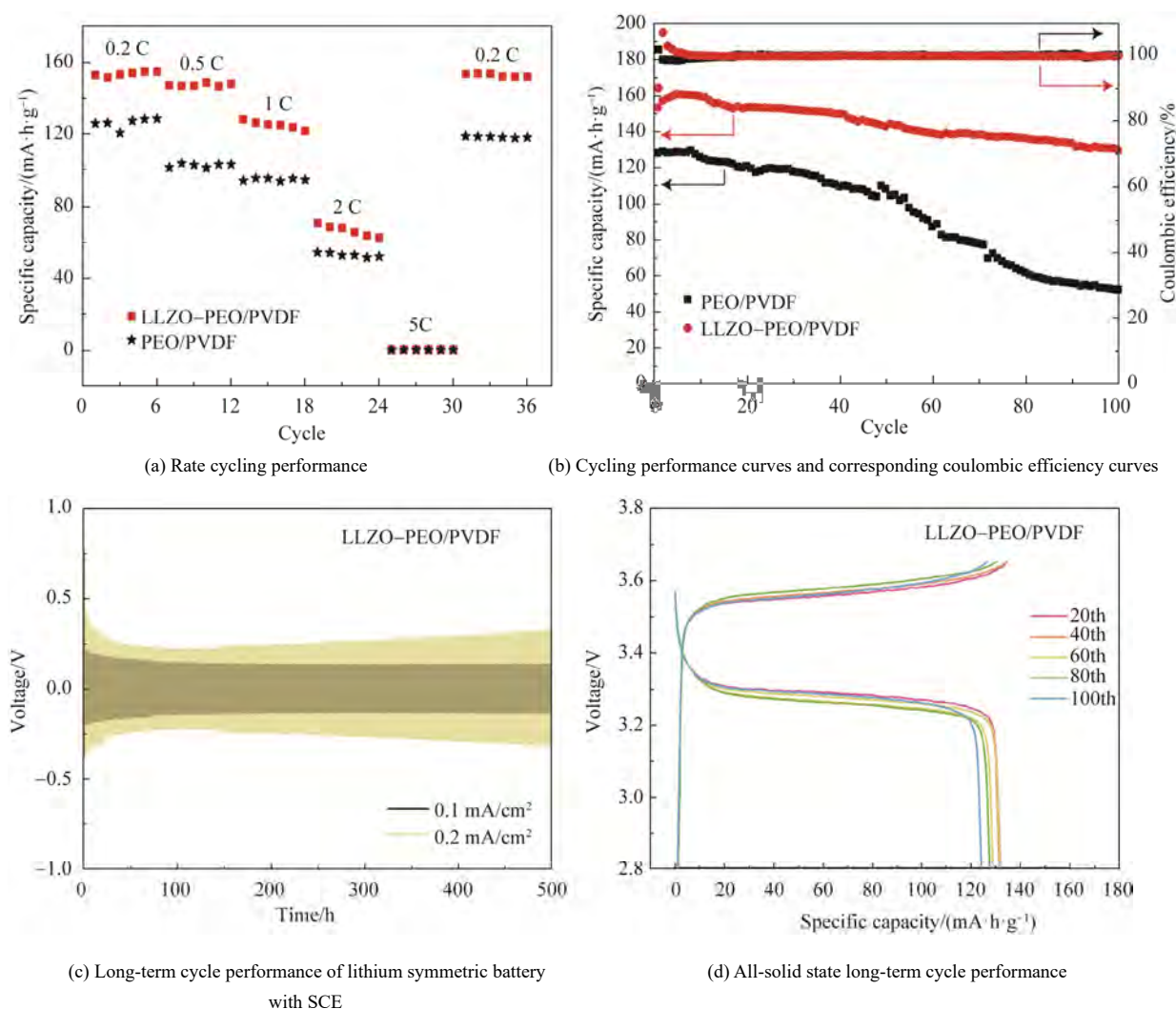


图 7 60 °C $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ 全固态电池的电化学性能
Fig. 7 Electrochemical properties of $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ all-solid-state battery at 60 °C

3 结论

通过溶胶-凝胶法及球磨细化制备出纳米级 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, 并作为活性填料添加到 PEO 与 PVDF 共混的聚合物基体中, 得到固态复合聚合物电解质。一系列实验结果表明, 添加 LLZO 粉末以及共混改性会降低聚合物基体的结晶度, 增强聚合物链段运动的能力, 使 SCE 具有高的离子导电性, 其离子电导率达到 $8.93 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, 电化学稳定窗口(4.9 V)变宽。将其组装成 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 全固态锂电池, 测试其高温下倍率和循环性能, 结果表明, $\text{LiFePO}_4/\text{SCE}/\text{Li}$ 全固态电池从 5.0 C 回到 0.2 C 时, 容量恢复率可以达到 99.4%; 在 0.2 C 电流密度下, 循环 100 圈, 容量保持率为 84.1%, 表现其良好的倍率性能和循环稳定性。这一研究为固态锂离子电池的发展提供了新思路。

参考文献:

- [1] BRUCE P, SCROSATI B, TARASCON J M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries[J]. *Angewandte Chem Int Ed*, 2008, 47(16): 2930–2946.
- [2] 李婷, 殷聪. 锂离子电池隔膜研发现状与发展方向[J]. *东方电气评论*, 2016, 30(4): 7–11, 28.
LI Ting, YIN Cong. *Dongfang Electr Rev (in Chinese)*, 2016, 30(4): 7–11, 28.
- [3] 余涛, 韩喻, 郭青鹏, 等. 锂盐对 LAGP-PEO 复合固体电解质及全固态 LFP 锂离子电池性能的影响[J]. *储能科学与技术*, 2016, 5(5): 735–744.
YU Tao, HAN Yu, GUO Qingpeng, et al. *Energy Storage Sci Technol (in Chinese)*, 2016, 5(5): 735–744.
- [4] 陈龙, 池上森, 董源, 等. 全固态锂电池关键材料—固态电解质研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(1): 21–34.
CHEN Long, CHI Shangsen, DONG Yuan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(1): 21–34.
- [5] OHTOMO T, HAYASHI A, TATSUMISAGO M, et al. Glass electrolytes with high ion conductivity and high chemical stability in the system $\text{LiI-Li}_2\text{O-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ [J]. *Electrochemistry*, 2013, 81(6): 428–431.

- [6] HAYAMIZU K, SEKI S, HAISHI T. ^7Li NMR diffusion studies in micrometre-space for perovskite-type $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ (LLTO) influenced by grain boundaries[J]. *Solid State Ion*, 2018, 326: 37–47.
- [7] 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 Int Ed*, 2007, 46(41): 7778–7781.
- [8] LIU X T, LI Y, YANG T T, et al. High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $\text{Li}_{7-2x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{12}$ ($x=0-0.3$) ceramics by sol-gel method[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(4): 1527–1533.
- [9] ZHANG Y H, CHEN F, TU R, et al. Field assisted sintering of dense Al-substituted cubic phase $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes[J]. *J Power Sources*, 2014, 268: 960–964.
- [10] YANG T, GORDON Z, LI Y, et al. Nanostructured garnet-type solid electrolytes for lithium batteries: Electrospinning synthesis of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ nanowires and particle size-dependent phase transformation[J]. *J Phys Chem C*, 2015, 119(27): 14947–14953.
- [11] ROSERO-NAVARRO N C, YAMASHITA T, MIURA A, et al. Preparation of $\text{Li}_7\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$ ($x=0-1.5$) and $\text{Li}_3\text{BO}_3/\text{LiBO}_2$ composites at low temperatures using a sol-gel process[J]. *Solid State Ion*, 2016, 285: 6–12.
- [12] 王庆伟, 谢德民. 凝胶电解质的研究进展[J]. *化学进展*, 2002, 14(3): 167–173.
WANG Qingwei, XIE Demin. *Prog Chem (in Chinese)*, 2002, 14(3): 167–173.
- [13] FERGUS J W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2010, 195(15): 4554–4569.
- [14] BRANDELL D, KASEMÄGI H, TAMM T, et al. Molecular dynamics modeling the Li-PolystyreneTFSI/PEO blend[J]. *Solid State Ion*, 2014, 262: 769–773.
- [15] MURATA K. An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries[J]. *Electrochim Acta*, 1995, 40(13–14): 2177–2184.
- [16] HÄNSEL C, AFYON S, RUPP J L M. Investigating the all-solid-state batteries based on lithium garnets and a high potential cathode- $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(43): 18412–18420.
- [17] ZHA W P, CHEN F, YANG D J, et al. High-performance $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ /poly(ethylene oxide)/succinonitrile composite electrolyte for solid-state lithium batteries[J]. *J Power Sources*, 2018, 397: 87–94.
- [18] 何坤, 王衍行, 祖成奎, 等. NASICON 结构的锂离子导电微晶玻璃结构与电导率[J]. *无机化学学报*, 2012, 28(9): 1935–1939.
HE Kun, WANG Yanhang, ZU Chengkui, et al. *Chin J Inorg Chem (in Chinese)*, 2012, 28(9): 1935–1939.
- [19] ZHAO Y R, HUANG Z, CHEN S J, et al. A promising PEO/LAGP hybrid electrolyte prepared by a simple method for all-solid-state lithium batteries[J]. *Solid State Ion*, 2016, 295: 65–71.
- [20] WIECZOREK W, FLORJANCZYK Z, STEVENS J R. Composite polyether based solid electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 1995, 40(13–14): 2251–2258.
- [21] ZHA W P, LI J Y, LI W W, et al. Anchoring succinonitrile by solvent- Li^+ associations for high-performance solid-state lithium battery[J]. *Chem Eng J*, 2021, 406: 126754.