

全固态锂电池研究进展

任耀宇

马里兰大学能源研究中心, 美国马里兰州大学公园市 20740

摘要 电动汽车、大规模储能和微型器件等领域的发展要求不断提高现有二次电池的能量密度、功率密度、工作温度范围 and 安全性。全固态锂电池作为最具潜力的电化学储能装置, 近年来受到广泛关注。本文阐述了全固态锂电池的优点, 即固态电解质的使用有助于提高锂电池安全性、能量密度和功率密度, 拓宽电池工作温度范围和应用领域; 指出了作为全固态电池关键材料的固态电解质应满足的要求, 并在此基础上分别讨论了聚合物电解质和无机固态电解质(特别是硫化物和氧化物)的优缺点; 介绍了固态锂电池的3种结构类型, 即薄膜型、3D薄膜型和体型, 综述了全固态锂电池从薄膜型向体型发展的历史进程及现状, 并在此基础上讨论了全固态电池最终实现安全性、高能量密度和功率密度仍需解决的固态电解质材料方面问题。

关键词 全固态; 锂电池; 固态电解质; 电化学储能

随着能源危机和环境污染问题的日益突显, 人们对清洁、可再生能源的需求越来越迫切。实际应用中, 太阳能、风能、水力等可再生能源需要被转化为电能等二次能源才能广泛被人们加以利用。为解决这类自然可再生能源与电力需求在时空分布上的不匹配问题, 储能技术的发展必不可少。在众多储能技术中, 电化学储能技术, 即电池的使用受到人们越来越多的关注。电池储能具有高效、规模可调的特点, 既可整合于电力系统作为能量储存单元, 起到对电网削峰填谷的作用, 提高电网运行的可靠性和稳定性^[1], 也可用于移动通讯、新能源汽车等领域, 为人类生活质量的提高提供源源不断的能量支持^[2]。

二次电池的发展经历了从早期的铅酸电池, 到后来的镍镉、镍氢电池, 再到现在已商用化的二次锂离子电池和用于电网储能的钠-硫电池等^[3]。锂电池以锂元素作为能量运输和存储介质, 锂元素质轻(金属锂摩尔质量为6.94 g/mol, 是自然界存在的固态元素中最轻的)和氧化还原电位低(Li⁺/Li相对于标准氢电极的标准氧化还原电位为-3.04 V, 在所有标准氧化还原电对中最低)的特点, 使锂离子电池可获得比其他类型电池更高的输出电压和能量密度(图1)^[3]。因此, 自1991年索尼公司推出第一款商用二次锂离子电池以来, 锂电池在全球范围内迅速普及, 成为许多便携式电子产品首选的电源类型。近年来, 伴随着电动汽车的兴起, 以及可再生能源发电对大规模储能装置的迫切需求, 锂电池的研究再度升温, 开发安全、大容量、大功率和长寿命的二次锂电池成为焦点。

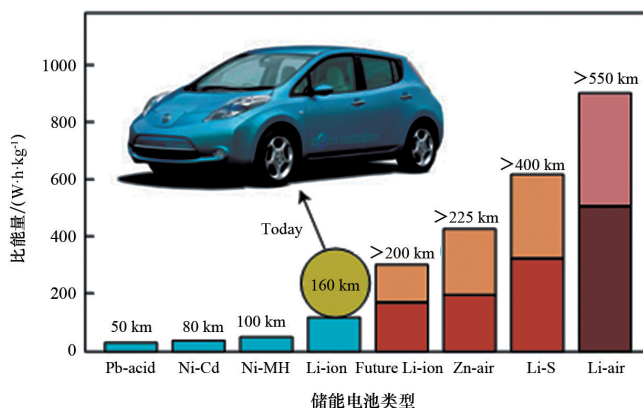


图1 主要电化学储能电池比能量及用于电动车续航里程比较

Fig. 1 Comparison of the specific energy and distance per charge among major electrochemical energy storage batteries

目前商业化的锂电池以石墨作为负极, 正极采用可嵌入/脱出锂离子的氧化物材料结构, 如LiCoO₂等, 电解质为溶有锂盐的有机溶液, 锂元素在整个电池中以离子形式存在, 故被称为锂离子电池(图2(a))。锂离子电池显著削弱了以锂为工作介质的优势, 可以认为是一种过渡产品。为进一步扩大锂电池的能量密度, 研究一方面着力于探索抑制锂枝晶生长的方法, 使锂金属作为负极成为可能; 另一方面则集中于

收稿日期: 2017-03-08; 修回日期: 2017-03-30

作者简介: 任耀宇, 博士, 研究方向为固态锂电池和燃料电池技术研发, 电子信箱: yroneal@gmail.com

引用格式: 任耀宇. 全固态锂电池研究进展[J]. 科技导报, 2017, 35(8): 26-36; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2017.08.003

获得更高容量或电极电势的正极材料。例如,以单质硫或者氧气作为正极,利用二者超高的单位质量储锂能力(每克硫 1672 mA·h;每克氧气 3862 mA·h),可以显著提升电池的容量。这样形成的锂电池又分别称为锂-硫电池和锂-氧气(空气)电池(图2(b))^[3]。

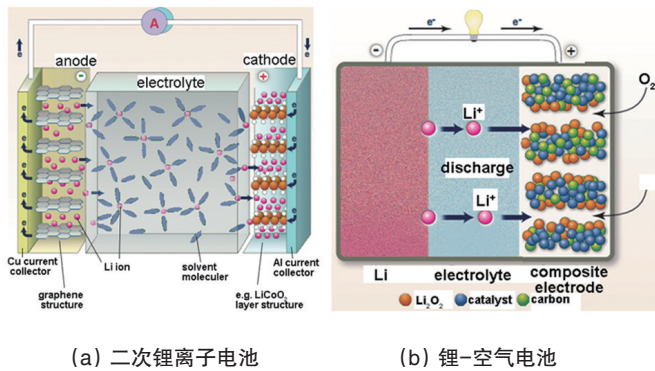


图2 二次锂离子电池和锂-空气电池的基本结构和工作原理示意^[1]

Fig. 2 Schematic of the structure and working principle for a secondary lithium ion battery and a lithium-air battery

车用动力锂电池,除需满足长续航里程和大功率充放电的要求外,安全性尤为重要。目前商用的锂离子电池,在短路情况发生时释放大热量,会引燃有机电解液,产生爆炸隐患,显然难以广泛使用。即使是目前被认为最安全的特斯拉汽车,使用了复杂的电池管理系统和防护措施,仍在问世短短的几年内发生多次着火爆炸事故。此外,有机电解液还存在的问题包括:电化学窗口有限,难以兼容金属锂负极和新研发的高电势正极材料;锂离子并非唯一的载流子,在大电流通过时,电池内阻会因离子浓度梯度的出现而增加(浓差极化),电池性能下降;工作温度有限(安全工作温度0~40℃);与负极材料发生反应,生成 solid electrolyte interphase (SEI)层,造成2种材料的持续消耗,使电池容量不断下降。

用固态电解质代替有机电解液,有望从根本上解决上述问题,这样形成的锂电池称为固态锂电池。本文首先阐述固态锂电池的优点,然后对固态锂电池的关键材料——固态电解质的发展情况进行综述,并在此基础上介绍全电池结构设计、发展历史与现状,以及目前仍存在的问题。

1 全固态二次锂电池的优点

固态二次锂电池作为锂电池的一种新形式,从根本上讲具有锂电池能量密度高的优点。此外,全固态二次锂电池还具备如下优点。

1) 与商用锂离子电池相比,全固态电池最突出的优点是安全性。固态电解质不可燃、无腐蚀、不挥发、不存在漏液问题,因而全固态电池具有固有安全性和更长的使用寿命。

2) 固态电池有望获得更高的能量密度。能量密度是比容量和电池电压的乘积。固态电解质比有机电解液普遍具有更宽的电化学窗口,有利于进一步拓宽电池的电压范围。在发展大容量电极方面,固态电解质能阻止锂枝晶的生长,因而也就从根本上避免了电池的短路现象,使金属锂用作负极成为可能。对于锂-硫电池,固态电解质可阻止多硫化物的迁移。对于锂-空气电池,固态电解质可以防止氧气迁移至负极侧消耗金属锂负极。

3) 固态电池有望获得更高的功率密度。固态电解质以锂离子作为单一载流子,不存在浓差极化,因而可工作在大电流条件,提高电池的功率密度。

4) 固态材料内在的高低温稳定性,为全固态电池工作在更宽的温度范围提供了基本保证。

5) 固态电池还具有结构紧凑、规模可调、设计弹性大等特点。固态电池既可以设计成厚度仅几微米的薄膜电池,用于驱动微型电子器件,也可制成宏观体型电池,用于驱动电动车、电网储能等领域,并且在这些应用中,电池的形状也可根据具体需求进行设计。

2 固态电解质材料

对于全固态锂电池,特别是能适应于未来电动汽车、大规模储能应用的体型电池,采用的固态电解质应满足以下要求。

- 1) 具有高的室温电导率($>10^{-4}$ S/cm^[4])。
- 2) 电子绝缘(Li⁺迁移数近似为1)。
- 3) 电化学窗口宽(相对于Li⁺/Li大于6 V)。
- 4) 与电极材料相容性好。
- 5) 热稳定性好、耐潮湿环境、机械性能优良。
- 6) 原料易得,成本较低,合成方法简单。

目前已开发的固态电解质可分为2大类:聚合物电解质和无机固态电解质^[5]。无机固态电解质按化合物类型可分为Li₃N、卤化物、硫化物和氧化物,按结晶状态又分为玻璃态(非晶态)电解质和陶瓷(晶态)电解质。表1给出了代表性固态电解质的锂离子电导率。

2.1 聚合物电解质

有机聚合物基锂离子导体发现于20世纪70年代^[32]。这类材料中,锂离子以锂盐的形式“溶于”聚合物基体(“固态溶剂”),传输速率主要受到与基体相互作用及链段活动能力的影响。常用的聚合物基体为聚环氧乙烷(PEO),加入各种锂盐后其室温电导率一般在 10^{-5} S/cm^[5]。提高链段的活动性,即降低基体的玻璃化转变温度,有利于提高锂离子电导率。早期采用的方式,是将有机溶液作为“液态塑化剂”加入聚合物基体,形成凝胶聚合物^[33]。伴随这种方式的推广,一些新的基体材料相继出现,包括聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚偏氟乙烯等^[34]。凝胶聚合物电解质材料的室温电导率可达 10^{-3} S/cm以上,但力学性能较不含有机电解液时显著

下降,且对锂金属不稳定。通过实现聚合物基体的交联有助于缓解力学性能的降低^[35],但与锂金属间较低的稳定性仍限制了这种材料在高能量密度锂电池中的应用。

通过加入固体塑化剂、陶瓷颗粒等填料或与其他聚合物单体共聚合等方式,可以有效地将电导率提高至 10^{-4} S/cm^[36]。填料为纳米颗粒还可同时提高材料的力学性能和对锂金属的稳定性^[6]。填料可以是不含锂离子的惰性氧化物,如 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 和 MgO 等^[6, 37-39],也可以是黏土-碳纳米管纳米复合物^[40]、金属有机框架^[41]或无机锂离子导体材料^[42-45],所得复合材料被称为复合聚合物电解质。此外,一些新开发的基体材料,如聚碳酸酯、聚硅氧烷和琥珀腈等,由于对锂盐有较好的溶解能力,也可获得 10^{-4} S/cm 的室温电导率^[46]。但聚硅氧烷和琥珀腈本身缺乏足够的强度,需通过交联或作为添加剂的形式加以应用^[47-48]。

与有机电解液类似,传统的聚合物电解质材料也存在双离子(锂盐中的锂离子和阴离子)传导的问题,而且由于锂离子更易与聚合物基体上的 Lewis 碱位耦合,迁移数往往低于 0.5。提高锂离子迁移数的途径包括^[46]将阴离子通过共价键固定于聚合物基体、将阴离子固定于无机填料表面及加入阴离子捕获剂。经改进,聚合物基电解质材料的锂离子迁移数理论上可达到 1,因此又被称为单一(锂)离子导电聚合物。目前,大部分经过改造的电解质材料在不含有机溶液(非凝胶)情况下的室温电导率仍较低(10^{-6} S/cm^[49])。而新近报道的全氟聚醚基聚合物材料有望改变这一现状。含有锂盐的全氟聚醚本身的锂离子迁移数已可达到 0.91^[50],通过加入硫化物锂离子导体作为填料,所形成的复合物的锂离子迁移数可达 0.99,室温电导率可达 10^{-4} S/cm^[43]。

基于聚合物良好的柔性和可加工性,聚合物电解质特别适用于为可穿戴设备供电的全固态电池系统。但由于锂盐对湿度敏感,合成过程需在干燥条件下进行,生产成本增

加。此外,聚合物有限的热稳定性对电池工作温度的变化范围仍有较严格的要求。当使用锂金属作为电池负极时,一些聚合物电解质有限的机械强度往往难以阻止锂枝晶的生长^[51]。这些问题都限制了聚合物电解质的广泛应用。

2.2 无机固态电解质

无机固态电解质材料中,早期开发的卤化物电解质(如 LiI , 见表 1)电导率较低; Li_3N 和 $\text{Li}^+-\beta$ -氧化铝单晶体沿特定晶面具有较高的电导率,但受到层状结构的限制,多晶状态时电导率将下降 1~2 个数量级^[52]。此外,这些早期开发的材料还存在化学性质不稳定、制备困难等问题。例如: Li_3N 的电化学窗口较窄(约为 0.44 V),且对空气不稳定; $\text{Li}^+-\beta$ -氧化铝经 800°C 热处理电导率显著下降^[53],因此难以通过高温制备致密陶瓷体,温度降到 250°C 以下时,水分子会迅速进入导电层,使锂离子电导率迅速下降^[27]。

硫化物电解质和氧化物电解质都包含有玻璃、陶瓷及玻璃-陶瓷(微晶玻璃)3 种不同结晶状态的材料。总的来说,由于 S 相对于 O 对 Li 的束缚作用较弱,有利于 Li^+ 的迁移,因此硫化物的电导率往往显著高于同种类型的氧化物。一些代表材料,如 thio-LISICON(硫代锂快离子导体)^[54]、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 微晶玻璃^[7-8]和 $\text{Li}_{10z1}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Si}$)^[9, 55-57]等,室温电导率可以达到 $10^{-3}\sim 10^{-2}$ S/cm(表 1),接近甚至超过有机电解液。然而,硫化物电解质对空气中的水汽敏感,对金属锂不稳定,在大电流时仍有被锂枝晶刺穿的可能^[58],与电极的接触状况在卸去外加压力时迅速恶化。因此,从稳定性和机械强度的角度考量,氧化物电解质更有优势。

氧化物电解质对空气和热稳定性高,原料成本低,更易实现规模化制备。在氧化物电解质中,非晶(玻璃)态氧化物电解质的室温电导率较低(表 1),且对空气中的水汽较敏感,制备往往需要高温淬冷,难以应用于实际电池。通过向玻璃网络(例如 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$)中掺入 N 可以有效改善材料对水汽的

表 1 代表性固态电解质的离子电导率(如无特殊指出均为室温值)

Table 1 Ionic conductivity of the representative solid electrolyte (if not specified is at room temperature)

固态电解质	类型	电导率/($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	活化能/ eV	参考文献
PEO-LiClO ₄ -TiO ₂	聚合物	10^{-5}	—	[6]
70Li ₂ S·30P ₂ S ₅	玻璃-陶瓷	$10^{-3}\sim 10^{-2}$	0.18~0.19	[7, 8]
Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂	陶瓷	1.2×10^{-2}	0.25	[9]
Li ₂ O-MO _x (M=Si, B, P, Ge)	玻璃	$10^{-9}\sim 10^{-6}$	>0.47	[10]~[18]
LiPON	非晶	$2^{-3}\times 10^{-6}$	0.54~0.57	[19]~[20]
LiI	—	$10^{-7}\sim 10^{-6}$	—	[21]
Li ₃ N	—	$>10^{-3}$ (单晶)	—	[22]
LISICON	γ -Li ₃ PO ₄	$\sim 2\times 10^{-7}$ 0.125(300 $^\circ\text{C}$)	~ 0.73 (25~150 $^\circ\text{C}$), 0.24(250~400 $^\circ\text{C}$)	[23]~[25]
Li _{3.6} Ge _{0.6} V _{0.4} O ₄	γ -Li ₃ PO ₄	4×10^{-5}	0.44	[26]
Li ⁺ - β -Al ₂ O ₃	—	3×10^{-3} (单晶)	0.24	[27]
Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	NASICON	3×10^{-3} (本体)	0.2	[28]
Li _{0.34} La _{0.51} TiO _{2.94}	钙钛矿 ⁺	1×10^{-3} (本体)(0.4)	—	[29]
Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ (cubic)	石榴石	5.11×10^{-4} (本体)(0.32)	—	[30]
Li _{6.4} La ₃ Zr _{1.4} Ta _{0.6} O ₁₂	石榴石	1×10^{-3} (0.35)	—	[31]

稳定性并提高材料的玻璃转变温度和硬度^[59-60]。利用磁控溅射制成的LiPON非晶薄膜电解质从1992年被报道以来受到了广泛关注^[19]。LiPON对金属锂稳定,电化学窗口宽(相对于Li⁺/Li为0~5.5 V),对电子绝缘^[61]。通过先进的制备技术得到的薄膜厚度仅为几微米,可以弥补室温电导率较低((2~3)×10⁻⁶ S/cm)对电池性能带来的影响。

在氧化物中,锂离子在尺寸大得多的O²⁻构成的骨架结构间隙进行传导,减弱Li-O相互作用、实现锂离子的三维传输及优化传输通道中锂离子与空位浓度的比例均有利于提高锂离子的电导率。基于这些理念,一些具有复杂结构的氧化物锂离子导体材料相继出现,其中具有代表性的包括石榴石型结构体系^[62]、钙钛矿结构的Li_{1-x}La_{2/3-x}□_{1/3-2x}TiO₃ (0<x<0.16)体系^[63]和NASICON(钠快离子导体)结构体系^[64](图3)。这些材料体系通过结构和制备工艺的进一步优化,均可实现室温下高于10⁻³ S/cm的本征电导率,多晶陶瓷的电导率也可达到10⁻³ S/cm^[31,65-66]。然而,这些材料中,只有石榴石型结构体系的材料对金属锂稳定。另两种结构体系中电导率较高的材料均含有可被金属锂还原的Ti、Ge等元素。此外,石榴石型结构体系材料对空气有较好的稳定性,原料成本低,烧结体具有较高的机械强度^[67],因此具备作为理想固态电解质广泛应用于全固态锂电池的潜力。

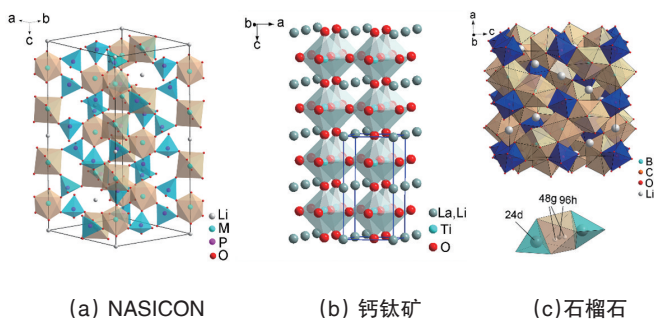


图3 氧化物固态电解质的晶体结构^[68]

Fig. 3 Crystal structures of oxide solid electrolytes

2.3 全固态锂电池的结构设计

全固态锂电池的构造可分为3类(图4)^[69]:薄膜全固态电池、3D薄膜型全固态电池和体型全固态电池。

将电池的各组成部分通过适当的薄膜制备技术(如气相沉积、离子溅射、溶胶-凝胶、激光脉冲沉积等)制成薄膜,并按照电池结构顺序堆叠在基底之上,即可形成薄膜全固态电池^[70]。采用工艺温度较低的薄膜制备技术,可在保证电极与电解质接触良好的情况下有效避免二者间发生反应。薄膜全固态电池具有高的体积能量密度和质量能量密度,可以广泛用于便携式移动设备、电动代步工具、医疗器械、航天及军事工业。借助模板法、光刻技术、气凝胶法、等离子刻蚀等技术将薄膜电池制成三维结构,可以进一步提高电池的功率密度和单位面积能量密度^[71]。然而,由于薄膜电池的制备技术

成本较高,难以实现大规模应用。为拓展全固态锂电池的应用领域,例如用于电网储能和电动汽车,必需开发出低成本、高能量密度和功率密度的体型电池结构。

与薄膜型电池不同,体型全固态电池的电极层承载更多的电极活性物质,因而能提供更大的输出功率和单位面积能量密度。由于电极层较厚,为充分利用电极活性物质,电极的设计采用液态电池电极的理念,即由锂离子导电材料、电子导电材料和电极活性物质混合组成复合电极(图4)。体型电池可以采用自支撑,而不需要额外的支撑基体。起支撑作用的部分即可以是较厚的复合电极,也可以是较厚的电解质,亦或是二者共同组成的电池整体。对于复合电极支撑的情况,仍可采用薄膜电解质以最小化电解质电阻对电池总阻抗的贡献。对于后2种支撑情况,则要求电解质材料具有高的电导率和足够的机械强度。体型电池一般采用各部分材料的粉体制备,便于规模化。

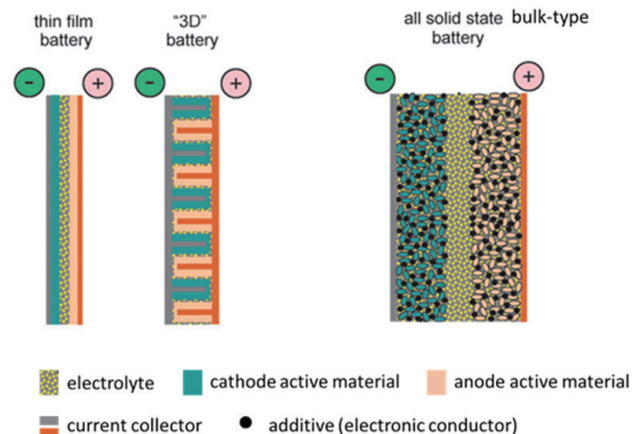


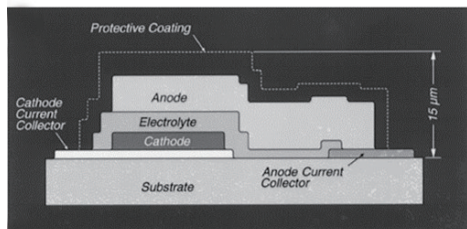
图4 全固态锂电池的构造示意^[69]

Fig. 4 Schematic configurations of the all-solid-state lithium battery

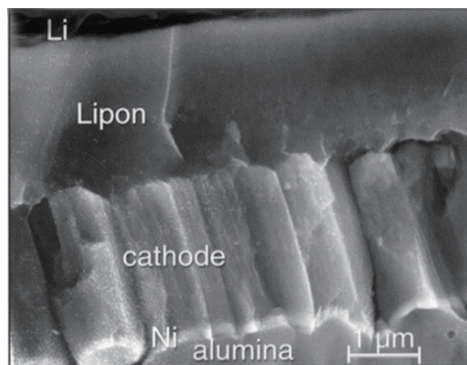
3 全固态二次锂电池发展历史及现状

如前所述,早期的固态锂离子电解质材料电导率较低,因此只能用于薄膜型全固态电池。1969年,Liang等^[72-73]首次报道了一种薄膜型全固态锂离子电池。该电池采用LiI作为电解质。不久,另一种基于LiI的全固态薄膜电池实现商业化,并成功用于心脏起搏器^[74]。然而,当时的电池为一次电池,无法充电,使绝对容量较低的薄膜电池难以广泛应用。1983年,日本东芝公司宣布开发了一款可实用的二次薄膜电池Li/Li_{1-x}Si_{0.6}Po_{0.4}O₄/TiS₂^[75]。该电池在3 μA/cm²的电流密度下单位面积容量可达到150 μA·h/cm²。随后,人们逐渐开始研究无机全固态薄膜锂电池,日本NTT^[76]、美国Union Carbide^[77]等公司也相继报道了各自的进展。1992年,美国橡树岭国家实验室的Bates等成功研制出一种无机固态薄膜电解质LiPON(图5)^[19],并推出多种薄膜锂电池的正负极体系,如Li/LiPON/LiCoO₂、SiTON/LiPON/LiCoO₂、Li/LiPON/LiMn₂O₄等^[78](图5)。

电池工作在 2~5 V 范围,工作电流密度可达 10 mA/cm²,且表现出优异的循环性能(10000次)^[79]。他们与 ITN 公司合作推出商业化的薄膜锂电池,推动了全固态薄膜锂电池的研究。



(a) 结构示意图



(b) 电池截面 SEM

图5 基于LiPON的薄膜电池^[78]

Fig. 5 LiPON-based thin film lithium battery

薄膜电池的发展对于微型器件供电至关重要,但固态锂电池的大规模应用仍需要开发高效、大容量的体型电池。从工艺的角度,使用聚合物和硫化物电解质材料都较氧化物更易实现体型电池的制备。基于凝胶电解质的“锂聚合物电池”率先实现商业化^[80],也从侧面说明了这一点。虽然这类材料不是严格意义上的固态电解质,但相对于使用有机电解液的商用锂离子电池,又向固态锂电池迈进了一步。而采用非凝胶型聚合物电解质的全固态电池原型也随着材料性能提升和制造工艺的改进,越来越多见诸报道^[41,46,81],并已有公司实现了小规模商业化生产^[82]。但大部分电池受限于电解质较低的电导率,仍需工作在较高温度(40~60℃),且由于聚合物基体耐热温度的限制,工作温度范围相对较窄。

最近,由中国科学院青岛储能产业技术研究院联合青岛科技大学、物理所和化学所共同开发了一种纤维增强的聚碳酸亚丙酯基电解质,室温电导率可达 3×10^{-4} S/cm^[83]。基于此电解质的固态电池不仅可实现在室温下以0.5 C(C/n代表n小时充满或放出电池的理论容量所需电流密度,这里1/n=0.5)的倍率进行1000次接近理论容量的循环,即使在120℃也可表现出相当的稳定性和优异的倍率性能(以3 C的倍率进行500次循环仍然保持85%的初始容量),显示出较好的商

业化前景。此外,聚合物柔软富有弹性的特点特别适用于为可穿戴器件供电^[84]。相关研究有待展开。

优异的导电性能和易加工性是硫化物快速发展的两个重要因素。硫化物质地较软,往往通过低温加热(300℃以下)甚至室温加压的方式即可形成高电导率的致密电解质层,同时也可与电极材料形成良好的界面接触,获得较小的界面电阻^[85]。含有硫化物的体型全固态电池的相关研究主要集中在日本^[86-87]。前不久,丰田公司联合东京材料技术研究所和材料结构科学研究所成功展示了一组基于Li₉P₃S₁₂材料体系的全固态电池原型在提供高电压、大倍率充放电和循环寿命方面的优异性能^[57]。电池可工作在-30~100℃的温度范围。其中用于提供高电压的电池在室温下的平均工作电压为3.8 V,并能以0.1 C电流进行30次充放电而容量无衰减。用于大倍率放电的电池,放出70%的理论容量在25℃和100℃时分别只需1 min和4 s,而在100℃以18 C进行500次充放电循环,仍可保持75%的初始容量。以Li₁₀GeP₂S₁₂为电解质的对照电池,也表现出优异的稳定性:100℃以18 C进行1000次充放电循环,仍可保持75%的初始容量。在开发大容量固态电池方面,以硫化物为电解质的锂-硫电池的发展值得关注。日本Nagase ChemteX公司报道的一款以Li_{1.5}PS_{3.3}为电解质的高功率锂-硫电池原型,在室温下以1 C的电流进行100次充放电,容量仍可达每克硫1600 mA·h^[88],接近理论容量。

氧化物较硬的质地是限制其用于体型电池的主要因素。用氧化物电解质材料进行全电池装配时,往往需要借助高温烧结得到致密的电解质层并使电解质与电极材料(特别是氧化物正极材料)充分结合。由于2个过程所需温度范围不同,传统的理念是采用两步烧结法,即先得到致密的电解质层,再将电极材料与电解质材料烧结。而高温下,一方面电解质材料本身容易因锂挥发而降低强度和导电能力;另一方面,2种材料也容易发生反应而形成较大的界面电阻^[89-90]。因此,开发独特的电池装配方法或流程是促进氧化物用于全固态电池首先解决的问题。

1998年,Birke等^[91]首次报道了以氧化物为电解质的体型全固态电池的研究结果。该研究以Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃为电解质,正、负极材料分别选用LiMn₂O₄和Li₄Ti₅O₁₂。通过加入0.44LiBO₂+0.56LiF作为助烧剂以降低电解质的烧结温度,并促进电解质与电极的结合。虽然助烧剂降低了电池整体的烧结温度,但得到电解质的电导率较不加助烧剂时明显降低,同时也没有完全避免电极材料与电解质材料之间的反应。因此,电池的性能并不理想。

随后,人们针对NASICON结构电解质,开始尝试选用与电解质结构近似的磷酸盐基电极材料以提高材料间的化学相容性,并借助承压烧结的方法进一步降低全电池的烧结温度^[92]。2011年,法国科学家采用放电等离子烧结(SPS)的工艺在680℃下制备电池Li₃V₂(PO₄)₃(或LiFePO₄)/Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃/Li₃V₂(PO₄)₃^[93-94]。得到的电池结构完整,电极与电解质接

触良好(图6)。电池复合电极的厚度虽然达到几百微米,但仍能实现接近理论值的充放电容量。

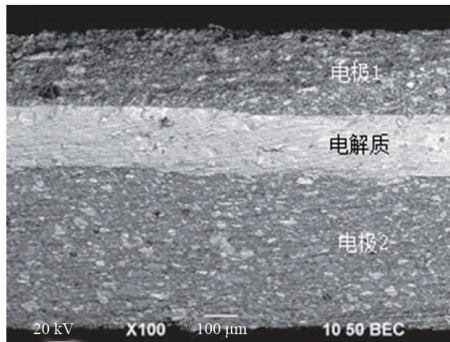


图6 SPS制备的基于NASICON结构电解质的全固态锂电池截面SEM^[93]

Fig. 6 SEM image of the cross section of the NASICON-based all-solid-state lithium battery manufactured by SPS

2005年,日本的东京都立大学的Kanamura小组开始尝试设计以钙钛矿结构材料为电解质的全固态电池。经过一系列的结构改良,电池性能逐渐得到提高^[95-97]。然而,受到电解质总电导率低的限制,电池的总体性能始终较低。

基于石榴石结构固态电解质的全固态锂电池研究始于2010年^[98]。前期的电池原型主要采用薄膜正极。2013年,日本丰田公司报道了一款电极厚度约10 μm的电池原型,正极材料通过Li₃BO₃的助烧作用与电解质结合^[93]。2014年,该公司又报道了一款通过将正极与电解质低温共烧形成的电池原型,电极厚度仍约为10 μm^[100]。同年,韩国科学家采用SPS工艺制备了基于石榴石结构固态电解质的全固态电池^[101]。然而,受石榴石结构电解质材料烧结活性的限制,电池的制备仍需在较高温度(900℃)下完成,电池性能仍不理想。2016年,任耀宇曾与合作者设计制成基于高电导率石榴石结构电解质的全固态电池,正极中加入导电玻璃(ITO)作为电子导电网络,在增加电极厚度(大于30 μm,即负载更多正极活性物质)的情况下仍能获得较高容量(以LiCoO₂为正极活性物质室温下放电容量可达到100 mA·h/g)^[102]。

2010年,美国University of Dayton Research Institute的Kumar小组首次报道了一款全固态锂-空气电池原型^[103],电解质采用NASICON结构的玻璃-陶瓷材料,电解质与电极之间采用聚合物连接,以获得良好的界面接触。该电池在较高温度(75~85℃)下可实现多次充放电循环。随后,该小组以及日本的Zhou小组也基于NASICON结构电解质尝试了多种电池结构^[104-108],电池性能有所提高,但仍存在功率密度低、循环性能差等问题。

目前锂-空气电池的研究仍处于早期阶段,很多科学问题尚不明确,如正极反应机理、充放电过程速率限制因素等;有关全电池的报道,特别是固态电池,仍定位于概念演示^[103,105,108-109]。但从另一个角度,固态电解质,特别是氧化物和

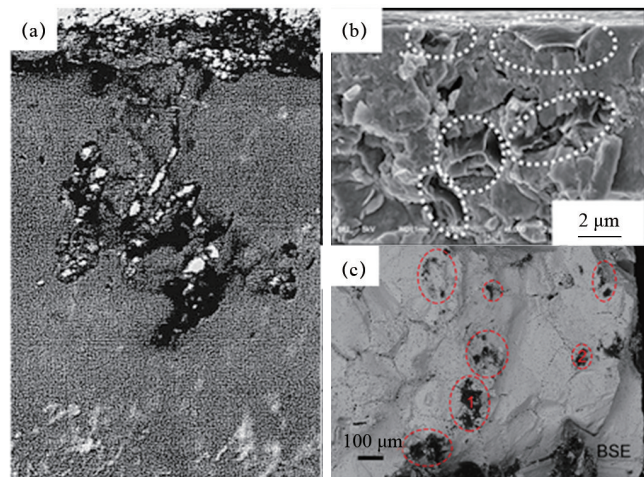
聚合物较高的稳定性,又为锂-空气电池的研究提供了稳定的平台^[110-112]。

4 存在的问题

将固态电解质引入锂电池是为了突破目前有机电解液存在的种种限制,提高电池的能量密度、功率密度、工作温度范围和安全性。然而,真正实现这些目标,仍需首先解决现有电解质材料本身以及与电极界面存在的一些问题。

提高能量密度,需要采用低电位、大容量负极材料(如金属锂),以及高电位(如5 V正极材料),或大容量正极材料(如单质硫或氧气)。对于高电压的情况,聚合物和硫化物有限的电化学窗口往往难以直接应用^[46,113]。硫化物本身也存在与氧化物电极材料及金属锂不兼容的问题^[113-115]。对于与氧化物电极的兼容问题,目前的解决办法是在电极表面包裹一层氧化物,如LiNbO₃^[116]。用该方法得到的高电势正极材料(LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄)与Li₁₀GeP₂S₁₂电解质之间兼容性良好^[117]。有趣的是,实验中发现负极采用金属锂也能与电解质兼容,与此前报道不同。作者认为是电解质表面形成了SEI层,阻挡了与金属锂的反应,但并未给出直接证据。然而,新的问题是硫化物在5 V的高电压下会被乙炔黑分解。乙炔黑作为电子导电添加剂被加入正极,是否有合适的替代品尚需进一步研究。对于采用大容量正极材料的情况,单质硫本身的绝缘性和嵌锂后较大的体积膨胀效应等问题仍无法得到较好解决。用氧气作为电极材料存在的问题是:放电产物(Li₂O₂)堵塞氧气通道,导致放电过电势增加,电池能量效率下降;Li₂O₂为绝缘体,在后续的充电过程中无法被完全分解,电池容量下降。

提高电池功率密度、扩展电池工作温度,主要依赖于电解质电导率的提高。这些方面对于目前电导率较低的聚合物体系仍是一大挑战。此外,聚合物、硫化物和氧化物在大电流密度(0.5 mA/cm²)下都有可能被锂枝晶贯穿(图7),使



(a) 聚合物^[121]; (b) 硫化物^[58]; (c) 氧化物^[118]

图7 不同固态电解质中的锂枝晶

Fig. 7 Lithium dendrites in different types of solid electrolytes

电池发生短路^[58,118-119]。对于聚合物,Chazalviel等认为,大电流情况下,阴阳离子不同的传输状态会在锂负极附近的电解质中形成一个较大的电场,加速锂的不均匀沉积,产生锂枝晶^[119-121]。Newman等则从力学角度考虑,认为电解质的剪切模量需高于7 GPa才能抑制锂枝晶的生长^[122]。但这都无法解释硫化物和氧化物等剪切模量较大的无机材料中产生锂枝晶的现象。一种直观的解释认为,锂枝晶在无机材料中是沿着致密化后残留的孔洞和晶界生长^[58,118,123]。然而,锂枝晶的生长机理仍不清楚。此外,锂金属电极在循环过程中易粉化而失去充放电活性。在大电流放电时,锂金属和电解质,特别是和无机电解质之间的界面会产生孔洞而造成电阻增加。这些问题有待解决。

电池的安全性方面。硫化物主要存在与空气中水反应生成有毒H₂S气体的问题^[124]。虽然已有缓解的措施^[115,125-126],但对于实用化来说,结果仍不理想。

5 结论

全固态电池的发展主要依赖于固态电解质材料的发展,于20世纪中叶出现以后,经历了缓慢的发展时期,如今迎来了快速发展的黄金时期。目前,具有潜力的固态电解质材料可分为聚合物、硫化物和氧化物。其中,基于前2种材料的体型电池以及基于氧化物的薄膜电池已经率先进入商业化应用阶段。然而,全固态锂电池最终实现锂电池高能量密度、高功率、宽的工作温度范围和高安全性的目标,成为广泛应用于电动汽车、大规模储能电站、微型电子电路和可穿戴器件的电源类型,仍有一些问题有待解决。由于3种电解质材料各有所长,又各有所短,很难做到一种类型材料解决所有问题。因此,在设计全固态电池的结构时,需综合考虑所选材料、特别是固态电解质的物理化学性质及处理工艺,配合使用3种材料,发挥各自所长,并针对细分领域的实际需求开发不同功能的电池,才更有可能尽早实现全固态锂电池的市场渗透,为利用清洁能源造福人类贡献关键的力量。

参考文献(References)

[1] Dunn B, Kamath H, Tarascon J-M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 928-935.
 [2] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652-657.
 [3] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(1): 19-29.
 [4] Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 587-603.
 [5] Fergus J W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(15): 4554-4569.
 [6] Croce F, Appetecchi G B, Persi L, et al. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries[J]. *Nature*, 1998, 394(6692): 456-458.
 [7] Mizuno F, Hayashi A, Tadanaga K, et al. New, highly ion-conductive crystals precipitated from Li₂S-P₂S₅ glasses[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(7): 918-921.

[8] 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.
 [9] Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, et al. A lithium superionic conductor[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(9): 682-686.
 [10] Frechette V D, Kreidl N. Borate glasses: structure, properties, applications[M]. Plenum Publishing Corporation, 1978.
 [11] Charles R J. Some structural and electrical properties of lithium silicate glasses[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1963, 46(5): 235-238.
 [12] Kuchler R, Kanert O, Rückstein S, et al. Correspondence between nuclear spin relaxation and ionic conduction in lithium germanate glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1991, 128(3): 328-332.
 [13] Pradel A, Pagnier T, Ribes M. Effect of rapid quenching on electrical properties of lithium conductive glasses[J]. *Solid State Ionics*, 1985, 17(2): 147-154.
 [14] Charles R J. Metastable liquid immiscibility in alkali metal oxide-silica systems[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1966, 49(2): 55-62.
 [15] Tuller H L, Button D P, Uhlmann D R. Fast ion-transport in oxide glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1980, 40(1-3): 93-118.
 [16] Magistris A, Chiodelli G, Villa M. Lithium borophosphate vitreous electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 1985, 14(1/3): 87-91.
 [17] Chowdari B V R, Radhakrishnan K. Ionic conductivity studies of the vitreous Li₂O-P₂O₅-Ta₂O₅ system[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1989, 108(3): 323-332.
 [18] Kim C E, Hwang H C, Yoon M Y, et al. Fabrication of a high lithium ion conducting lithium borosilicate glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, 357(15): 2863-2867.
 [19] Bates J B, Dudney N J, Gruzalski G R, et al. Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films[J]. *Solid State Ionics*, 1992, 53-56, Part 1: 647-654.
 [20] 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.
 [21] Jackson B J H, Young D A. Ionic conduction in pure and doped single-crystalline lithium iodide[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1969, 30(8): 1973-1976.
 [22] Alpen U V, Rabenau A, Talat G H. Ionic conductivity in Li₃N single crystals[J]. *Applied Physics Letters*, 1977, 30(12): 621-623.
 [23] Hong H Y P. Crystal structure and ionic conductivity of Li₁₄Zn(GeO₄)₄ and other new Li⁺ superionic conductors[J]. *Materials Research Bulletin*, 1978, 13(2): 117-124.
 [24] Bruce P G, West A R. Ionic conductivity of LISICON solid solutions, Li_{2-2x}Zn_{1-x}GeO₄[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1982, 44(3): 354-365.
 [25] Bruce P G, West A R. Ion trapping and its effect on the conductivity of LISICON and other solid electrolytes[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1984, 53(3): 430-434.
 [26] Kuwano J, West A R. New Li⁺ ion conductors in the system, Li₄GeO₄-Li₃VO₄[J]. *Materials Research Bulletin*, 1980, 15(11): 1661-1667.
 [27] Briant J L, Farrington G C. Ionic conductivity in lithium and lithium-sodium beta alumina[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1981, 128(9): 1830-1834.
 [28] Aono H, Sugimoto E, Sadaoka Y, et al. Ionic conductivity of solid elec-

- trolytes based on lithium titanium phosphate[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137(4): 1023-1027.
- [29] Inaguma Y, Chen L Q, Itoh M, et al. High ionic-conductivity in lithium lanthanum titanate[J]. *Solid State Communications*, 1993, 86(10): 689-693.
- [30] Murugan R, Thangadurai V, Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_5\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(41): 7778-7781.
- [31] Li Y, Han J T, Wang C A, et al. Optimizing Li^+ conductivity in a garnet framework[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(30): 15357-15361.
- [32] Fenton D E, Parker J M, Wright P V. Complexes of alkali-metal ions with poly(ethylene oxide)[J]. *Polymer*, 1973, 14(11): 589.
- [33] Feuillade G, Perche P. Ion-conductive macromolecular gels and membranes for solid lithium cells[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1975, 5(1): 63-69.
- [34] Manuel Stephan A. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(1): 21-42.
- [35] Meyer W H. Polymer electrolytes for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 1998, 10(6): 439-448.
- [36] Marcinek M, Syzdek J, Marczewski M, et al. Electrolytes for Li-ion transport-review[J]. *Solid State Ionics*, 2015, 276(0): 107-126.
- [37] Nan C W, Fan L, Lin Y, et al. Enhanced ionic conductivity of polymer electrolytes containing nanocomposite SiO_2 particles[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91(26): 266104.
- [38] Walls H J, Zhou J, Yerian J A, et al. Fumed silica-based composite polymer electrolytes: synthesis, rheology, and electrochemistry[J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 89(2): 156-162.
- [39] Dai Y, Wang Y, Greenbaum S G, et al. Electrical, thermal and NMR investigation of composite solid electrolytes based on PEO, LiI and high surface area inorganic oxides[J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43(10-11): 1557-1561.
- [40] Tang C, Hackenberg K, Fu Q, et al. High ion conducting polymer nanocomposite electrolytes using hybrid nanofillers[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(3): 1152-1156.
- [41] Angulakshmi N, Kumar R S, Kulandainathan M A, et al. Composite polymer electrolytes encompassing metal organic frame works: a new strategy for all-solid-state lithium batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(42): 24240-24247.
- [42] Liu W, Liu N, Sun J, et al. Ionic conductivity enhancement of polymer electrolytes with ceramic nanowire fillers[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(4): 2740-2745.
- [43] Villaluenga I, Wujcik K H, Tong W, et al. Compliant glass-polymer hybrid single ion-conducting electrolytes for lithium batteries[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2016, 113(1): 52-57.
- [44] Fu K, Gong Y, Dai J, et al. Flexible, solid-state, ion-conducting membrane with 3D garnet nanofiber networks for lithium batteries[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2016, 113(26): 7094-7099.
- [45] Zhang J, Zhao N, Zhang M, et al. Flexible and ion-conducting membrane electrolytes for solid-state lithium batteries: dispersion of garnet nanoparticles in insulating polyethylene oxide[J]. *Nano Energy*, 2016, 28: 447-454.
- [46] Yue L, Ma J, Zhang J, et al. All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2016, 5: 139-164.
- [47] Fan L Z, Hu Y S, Bhattacharyya A J, et al. Succinonitrile as a versatile additive for polymer electrolytes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(15): 2800-2807.
- [48] Zhang Z, Sherlock D, West R, et al. Cross-linked network polymer electrolytes based on a polysiloxane backbone with oligo(oxyethylene) side chains: synthesis and conductivity[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(24): 9176-9180.
- [49] Zhang H, Li C, Piszcz M, et al. Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: advances and perspectives[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(3): 797-815.
- [50] Wong D H C, Thelen J L, Fu Y, et al. Nonflammable perfluoropolyether-based electrolytes for lithium batteries[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2014, 111(9): 3327-3331.
- [51] Liu S, Imanishi N, Zhang T, et al. Lithium dendrite formation in Li/poly(ethylene oxide) - lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and N-methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide/Li cells[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157(10): A1092-A1098.
- [52] Rea J R, Foster D L, Mallory P R, et al. High ionic conductivity in densified polycrystalline lithium nitride[J]. *Materials Research Bulletin*, 1979, 14(6): 841-846.
- [53] Whittingham M S, Huggins R A. Beta-Alumina-Prelude to a revolution in solid state electrochemistry[M]//Roth R S, JR. S J S. The 5th Materials Research Symposium on "Solid State Chemistry". National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland; National Bureau of Standards Special Publication. 1972: 139-154.
- [54] Kanno R, Murayama M. Lithium ionic conductor thio-LISICON: the $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ system[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(7): A742-A746.
- [55] Bron P, Johansson S, Zick K, et al. $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$: an affordable lithium superionic conductor[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(42): 15694-15697.
- [56] Kuhn A, Gerbig O, Zhu C, et al. A new ultrafast superionic Li-conductor: ion dynamics in $\text{Li}_{11}\text{Si}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ and comparison with other tetragonal LGPS-type electrolytes[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(28): 14669-14674.
- [57] Kato Y, Hori S, Saito T, et al. High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors[J]. *Nature Energy*, 2016, 1: 16030.
- [58] Nagao M, Hayashi A, Tatsumisago M, et al. In situ SEM study of a lithium deposition and dissolution mechanism in a bulk-type solid-state cell with a $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ solid electrolyte[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(42): 18600-18606.
- [59] Marchand R. Nitrogen-containing phosphate glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1983, 56(1-3): 173-178.
- [60] Larson R W, Day D E. Preparation and characterization of lithium phosphorus oxynitride glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1986, 88(1): 97-113.
- [61] Yu X H, 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.
- [62] Thangadurai V, Narayanan S, Pinzaru D. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(13): 4714-4727.
- [63] Stramare S, Thangadurai V, Weppner W. Lithium lanthanum titanates: A review[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(21): 3974-3990.
- [64] Anantharamulu N, Rao K K, Rambabu G, et al. A wide-ranging re-

- view on Nasicon type materials[J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(9): 2821-2837.
- [65] Ren Y, Deng H, Chen R, et al. Effects of Li source on microstructure and ionic conductivity of Al-contained $\text{Li}_{0.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(2): 561-572.
- [66] Bernuy L C, Manalastas W, Lopez del Amo J M, et al. Atmosphere Controlled Processing of Ga-Substituted Garnets for High Li-Ion Conductivity Ceramics[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(12): 3610-3617.
- [67] Ni J E, Case E D, Sakamoto J S, et al. Room temperature elastic moduli and Vickers hardness of hot-pressed LLZO cubic garnet[J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(23): 7978-7985.
- [68] Ren Y, Chen K, Chen R, et al. Oxide electrolytes for lithium batteries [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(12): 3603-3623.
- [69] Palacin M R. Recent advances in rechargeable battery materials: A chemist's perspective[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(9): 2565-2575.
- [70] Patil A, Patil V, Wook Shin D, et al. Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries[J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43(8-9): 1913-1942.
- [71] Oudenhoven J F M, Baggetto L, Notten P H L. All-solid-state lithium-ion microbatteries: A review of various three-dimensional concepts [J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(1): 10-33.
- [72] Liang C C, Bro P. A high-voltage, solid-state battery system: I. design considerations[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1969, 116(9): 1322-1323.
- [73] Liang C C, Epstein J, Boyle G H. A high-voltage, solid-state battery system: II. fabrication of thin-film cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1969, 116(10): 1452-1454.
- [74] Owens B B. Solid state electrolytes: overview of materials and applications during the last third of the Twentieth Century[J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 90(1): 2-8.
- [75] Kanehori K, Matsumoto K, Miyauchi K, et al. Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell[J]. *Solid State Ionics*, 1983, 9-10, Part 2: 1445-1448.
- [76] Ohtsuka H, Okada S, Yamaki J-i. Solid state battery with $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ solid electrolyte thin film[J]. *Solid State Ionics*, 1990, 40-41, Part 2: 964-966.
- [77] Akridge J R, Vourlis H. Solid state batteries using vitreous solid electrolytes[J]. *Solid State Ionics*, 1986, 18-19, Part 2(0): 1082-1087.
- [78] Bates J B, Dudney N J, Neudecker B, et al. Thin-film lithium and lithium-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135(1/4): 33-45.
- [79] Wang B, Bates J B, Hart F X, et al. Characterization of thin-film rechargeable lithium batteries with lithium cobalt oxide cathodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143(10): 3203-3213.
- [80] Tarascon J M, Gozdz A S, Schmutz C, et al. Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 1996, 86-88, Part 1: 49-54.
- [81] Lago N, Garcia-Calvo O, Lopez del Amo J M, et al. All-solid-state lithium-ion batteries with grafted ceramic nanoparticles dispersed in solid polymer electrolytes[J]. *Chemoschem*, 2015, 8(18): 3039-3043.
- [82] Sun C, Liu J, Gong Y, et al. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 33: 363-386.
- [83] Zhang J, Zhao J, Yue L, 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(24): 1501082.
- [84] Xu S, Zhang Y, Cho J, et al. Stretchable batteries with self-similar serpentine interconnects and integrated wireless recharging systems[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1543.
- [85] Tatsumisago M, Hayashi A. Sulfide glass-ceramic electrolytes for all-solid-state lithium and sodium batteries[J]. *International Journal of Applied Glass Science*, 2014, 5(3): 226-235.
- [86] Hayashi A, Tatsumisago M. Invited paper: Recent development of bulk-type solid-state rechargeable lithium batteries with sulfide glass-ceramic electrolytes[J]. *Electronic Materials Letters*, 2012, 8(2): 199-207.
- [87] Tatsumisago M, Nagao M, Hayashi A. Recent development of sulfide solid electrolytes and interfacial modification for all-solid-state rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2013, 1(1): 17-25.
- [88] Nagata H, Chikusa Y. A lithium sulfur battery with high power density [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 264: 206-210.
- [89] Ren Y, Liu T, Shen Y, et al. Chemical compatibility between garnet-like solid state electrolyte $\text{Li}_{0.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ and major commercial lithium battery cathode materials[J]. *Journal of Materiomics*, 2016, 2(3): 256-264.
- [90] Kim K H, Iriyama Y, Yamamoto K, et al. Characterization of the interface between LiCoO_2 and $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ in an all-solid-state rechargeable lithium battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(2): 764-767.
- [91] Birke P, Salam F, Döring S, et al. A first approach to a monolithic all solid state inorganic lithium battery[J]. *Solid State Ionics*, 1999, 118(1-2): 149-157.
- [92] Kobayashi E, Plashnitsa L S, Doi T, et al. Electrochemical properties of Li symmetric solid-state cell with NASICON-type solid electrolyte and electrodes[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(7): 894-896.
- [93] Aboulaich A, Bouchet R, Delaizir G, et al. A new approach to develop safe all-inorganic monolithic Li-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(2): 179-183.
- [94] Delaizir G, Viallet V, Aboulaich A, et al. The Stone Age revisited: building a monolithic inorganic lithium-ion battery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(10): 2140-2147.
- [95] Kanamura K, Akutagawa N, Dokko K. Three dimensionally ordered composite solid materials for all solid-state rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146(1-2): 86-89.
- [96] Hara M, Nakano H, Dokko K, et al. Fabrication of all solid-state lithium-ion batteries with three-dimensionally ordered composite electrode consisting of $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ and LiMn_2O_4 [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1): 485-489.
- [97] Kotobuki M, Suzuki Y, Munakata H, et al. Fabrication of three-dimensional battery using ceramic electrolyte with honeycomb structure by

- sol-gel process[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157(4): A493-A498.
- [98] Kotobuki M, Munakata H, Kanamura 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.
- [99] 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: 53-56.
- [100] Ohta S, Seki J, Yagi Y, et al. Co-sinterable lithium garnet-type oxide electrolyte with cathode for all-solid-state lithium ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 265: 40-44.
- [101] Baek S W, Lee J M, Kim T Y, et al. Garnet related lithium ion conductor processed by spark plasma sintering for all solid state batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 249: 197-206.
- [102] Liu T, Ren Y, Shen Y, et al. Achieving high capacity in bulk-type solid-state lithium ion battery based on $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ electrolyte: Interfacial resistance[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 324: 349-357.
- [103] Kumar B, Kumar J, Leese R, et al. A solid-state, rechargeable, long cycle life lithium-air battery[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(1): A50.
- [104] Kichambare P, Kumar J, Rodrigues S, et al. Electrochemical performance of highly mesoporous nitrogen doped carbon cathode in lithium-oxygen batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(6): 3310-3316.
- [105] Wang Y, Zhou H. To draw an air electrode of a Li-air battery by pencil[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(5): 1704.
- [106] Kichambare P, Rodrigues S, Kumar J. Mesoporous nitrogen-doped carbon-glass ceramic cathodes for solid-state lithium-oxygen batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(1): 49-52.
- [107] Kitaura H, Zhou H. Electrochemical performance and reaction mechanism of all-solid-state lithium-air batteries composed of lithium, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte and carbon nanotube air electrode [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(10): 9077-9084.
- [108] Kitaura H, Zhou H. 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.
- [109] Aleshin G Y, Semenenko D A, Belova A I, et al. Protected anodes for lithium-air batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2011, 184(1): 62-64.
- [110] Hardwick L J, Bruce P G. The pursuit of rechargeable non-aqueous lithium-oxygen battery cathodes[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2012, 16(4): 178-185.
- [111] Hassoun J, Croce F, Armand M, et al. Investigation of the O_2 electrochemistry in a polymer electrolyte solid-state cell[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(13): 2999-3002.
- [112] Suzuki Y, Kami K, Watanabe K, et al. Characteristics of discharge products in all-solid-state Li-air batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2015, 278: 222-227.
- [113] Jung Y S, Oh D Y, Nam Y J, et al. Issues and challenges for bulk-type all-solid-state rechargeable lithium batteries using sulfide solid electrolytes[J]. *Israel Journal of Chemistry*, 2015, 55(5): 472-485.
- [114] Shin B R, Nam Y J, Oh D Y, et al. Comparative study of $\text{TiS}_2/\text{Li-In}$ all-solid-state lithium batteries using glass-ceramic Li_3PS_4 and $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ solid electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 146: 395-402.
- [115] Sahu G, Lin Z, Li J, et al. Air-stable, high-conduction solid electrolytes of arsenic-substituted Li_4SnS_4 [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(3): 1053-1058.
- [116] Ohta N, Takada K, Sakaguchi I, et al. LiNbO_3 -coated LiCoO_2 as cathode material for all solid-state lithium secondary batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(7): 1486-1490.
- [117] Oh G, Hirayama M, Kwon O, et al. Bulk-type all solid-state batteries with 5 V class $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode and $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ solid electrolyte[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(8): 2634-2640.
- [118] Ren Y, Shen Y, Lin Y, et al. Direct observation of lithium dendrites inside garnet-type lithium-ion solid electrolyte[J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, 57: 27-30.
- [119] Rosso M, Gobron T, Brissot C, et al. Onset of dendritic growth in lithium/polymer cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97-98: 804-806.
- [120] Chazalviel J N. Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits[J]. *Physical Review A*, 1990, 42(12): 7355-7367.
- [121] Brissot C, Rosso M, Chazalviel J N, et al. Dendritic growth mechanisms in lithium/polymer cells[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81-82: 925-929.
- [122] Monroe C, Newman J. The impact of elastic deformation on deposition kinetics at lithium/polymer interfaces[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(2): A396-A404.
- [123] Cheng E J, Sharafi A, Sakamoto J. Intergranular Li metal propagation through polycrystalline $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ceramic electrolyte[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 223: 85-91.
- [124] Muramatsu H, Hayashi A, Ohtomo T, et al. Structural change of $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ sulfide solid electrolytes in the atmosphere[J]. *Solid State Ionics*, 2011, 182(1): 116-119.
- [125] 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.
- [126] Ohtomo T, Hayashi A, Tatsumisago M, et al. Suppression of H_2S gas generation from the $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ glass electrolyte by additives[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(11): 4137-4142.

Research progress on all-solid-state lithium batteries

REN Yaoyu

Energy Research Center, University of Maryland, College Park 20740, United States

Abstract The development of automobile, large-scale energy storage, and micro devices requires the ever increasing energy and power density and the improvement of the safety and operation temperature range of the secondary battery. All-solid-state lithium batteries (ASSLBs) draw much attention recently as the most potential electrochemical energy storage device. In this review, the advantages of ASSLBs, i.e., the benefits of incorporating solid electrolytes on the improvement of the safety, energy and power density and expanding the operation temperature and application fields of lithium batteries, are summarized. The requirements for qualified solid electrolytes used as the key material in ASSLBs are also suggested, based on which the advantages and disadvantages of polymer electrolytes and inorganic solid electrolytes (especially sulfides and oxides) are discussed. The three configurations, i.e., thin film, 3D thin film, and bulk type, of ASSLBs are introduced. The history and present status of ASSLBs progressing from the thin film type to the bulk type are reviewed with the focus on the representative prototype batteries developed so far. The barriers associated with solid electrolyte materials that still hinder ASSLBs from achieving high safety, energy and power density are finally indicated.

Keywords all solid state; lithium battery; solid electrolyte; electrochemical energy storage

(编辑 王志敏)