

## 全固态锂离子电池正极与石榴石型 固体电解质界面的研究进展

李栋<sup>1,2</sup>, 雷超<sup>1,2</sup>, 赖华<sup>3</sup>, 刘小林<sup>1,2</sup>, 姚文俐<sup>1,2</sup>, 梁彤祥<sup>1</sup>, 钟盛文<sup>1,2</sup>

(江西理工大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 江西省动力电池及材料重点实验室; 3. 资源环境与工程学院, 赣州 341000)

**摘要:** 全固态锂离子电池具有高安全性、高能量密度、宽使用温度范围以及长使用寿命等优势, 在动力电池汽车和大规模储能电网领域具有广阔的应用前景。作为全固态电池的重要组成部分, 无机固体电解质尤其是石榴石型固态电解质在室温下锂离子电导率可达  $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 且对金属锂相对稳定, 在全固态电池的应用中具有明显的优势。然而正极与石榴石型固体电解质间接触性能以及界面的稳定性差, 使得电池表现出高的界面阻抗、低的库伦效率和差的循环性能。本文以全固态锂离子电池正极与石榴石型固体电解质界面为研究对象, 分析了正极/固体电解质的界面特性以及界面研究中存在的问题, 综述了正极复合、界面处理工艺、界面层引入等界面调控和改性的方法, 阐述了优化正极与石榴石型固体电解质界面结构, 改善界面润湿性的解决思路, 提出了未来全固态锂离子电池发展中有待进一步改进的关键问题, 为探索全固态锂离子电池的实际应用提供了借鉴。

**关键词:** 无机固体电解质; 复合电解质; 界面润湿性; 界面阻抗; 界面改性; 综述

中图分类号: TM911 文献标识码: A

## Recent Advancements in Interface between Cathode and Garnet Solid Electrolyte for All Solid State Li-ion Batteries

LI Dong<sup>1,2</sup>, LEI Chao<sup>1,2</sup>, LAI Hua<sup>3</sup>, LIU Xiao-Lin<sup>1,2</sup>, YAO Wen-Li<sup>1,2</sup>,  
LIANG Tong-Xiang<sup>1</sup>, ZHONG Sheng-Wen<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. Jiangxi Key Laboratory of Power Battery and Materials, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 3. School of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

**Abstract:** All-solid-state lithium battery (ASSLB) with inorganic solid state electrolytes is one of promising candidates for electric vehicles and large-scale smart grids for storage of alternative energy resources due to their benefits in safety, energy density, operable temperature range, and longer cycle life. As the key component in ASSLB, inorganic lithium-ion-based solid-state electrolytes (SSEs), especially the garnet-type solid electrolytes that own ionic conductivities in the order of  $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  at room temperature and are relative safe vs. Li metal, have obvious advantages in ASSLB. However, interfacial instability and their poor solid-solid contact between garnet and cathode result in high interfacial resistance, low efficiency, and poor cycle performance. Based on these understandings and analyses of interface characteristics and issues, this work presents a brief review on modification of interface, covering composite cathode, composite electrolyte, interface engineering, and interface layer. Some approaches of improving interface

收稿日期: 2018-10-31; 收到修改稿日期: 2019-01-15

基金项目: 国家自然科学基金(51874151); 江西省教育厅一般项目(GJJ170510); 江西省科技支撑计划项目(20151BBE50106) National Natural Science Foundation of China (51874151); General Program by Jiangxi Provincial Department of Education (GJJ170510); Science and Technology Support Project of Jiangxi Province (20151BBE50106)

作者简介: 李栋(1982-), 男, 博士, 讲师. E-mail: libehave@jxust.edu.cn

wettability and future research directions of ASSLB are given as well, which endeavor to realize the practical applications of ASSLB.

**Key words:** inorganic solid state electrolyte; composite electrolyte; interfacial wettability; interfacial impedance; interface modification; review

全固态锂离子电池在解决传统锂离子电池使用温度范围窄、能量密度低、使用寿命短、安全等级低等关键问题的同时,有望大幅降低电池制造成本、有效改善电池的安全性问题,在动力电池和大容量新型储能方面具有广阔的应用前景<sup>[1-8]</sup>。

固体电解质作为全固态锂离子电池的重要组成部分,其性能的优劣很大程度上制约着全固态电池实际应用的发展<sup>[9-12]</sup>。固体电解质分为无机固体电解质和聚合物固体电解质。相对于聚合物固体电解质容易结晶、适用温度范围窄以及力学性能提升难的问题,无机固体电解质能在宽的温度范围内保持良好的化学稳定性、电化学稳定性、力学性能和更高的安全特性<sup>[13-16]</sup>。图 1 为室温下,不同结构类型无机固体电解质的离子电导率,从图中可以看出类 Lisicon 型以及 Argyrodite 型的固体电解质具有与液体电解质相近的电导率<sup>[17]</sup>,但这些含硫化合物存在对水分比较敏感、化学稳定性欠佳、易挥发、难以合成所需计量化合物<sup>[18]</sup>和电压窗口窄<sup>[19]</sup>等问题,在全固态电池的应用中受到较大的限制。具有高电导率的石榴石型电解质,如  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ <sup>[20-23]</sup>(LLZO)以及元素掺杂后的 LLZO 室温电导率可达  $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  数量级<sup>[24]</sup>,与金属 Li 有相对稳定的界面,且在空气中也有着良好的化学稳定性,因而石榴石型电解质在全固态电池研究和开发中有着良好的应用前景。目前,电极与固体电解质间的高界面阻抗使得全固态锂离子电池的容量、倍率和循环性能都不理想。

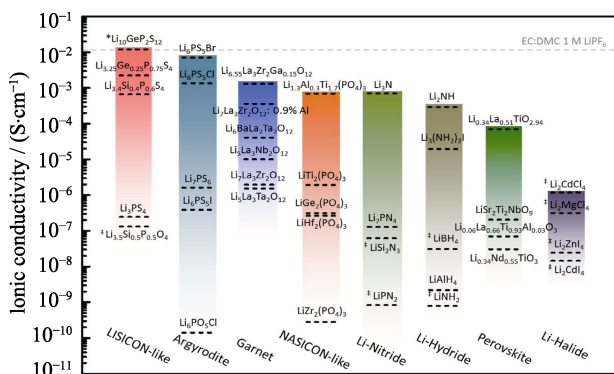


图 1 室温下不同类型固体电解质的电导率<sup>[17]</sup>

Fig. 1 Conductivity of different types of solid electrolytes at room temperature<sup>[17]</sup>

全固态电池体系的界面主要包括正极/固体电解质界面和负极/固体电解质界面<sup>[25-30]</sup>,本文以正极与 LLZO 石榴石型固体电解质界面为研究对象,从正极/石榴石型固体电解质的界面特性、界面研究中存在的问题、以及界面改性等方面进行概述。

## 1 正极/石榴石型固体电解质界面特性以及研究中存在的问题

### 1.1 正极/电解质界面接触性能以及循环过程中的结构稳定性

石榴石型固体电解质具有高的弹性模量<sup>[31]</sup>,导致电解质/正极接触面积较小,并在界面处形成一定的结构缺陷(如:空隙<sup>[32]</sup>、裂纹<sup>[33]</sup>),制约了锂离子在界面上的传输速率,形成了高的界面阻抗。另外,电池在充放电循环过程中,电极材料与固体电解质自身结构的变化和界面区域第三相的形成,导致界面处产生一定的结构应力,随着循环的进行,应力累加使界面断裂、分离,最终导致全固态电池失效<sup>[34-35]</sup>。

### 1.2 正极与电解质界面的化学稳定性

正极与电解质界面的化学稳定性影响着全固态电池体系的结构稳定性、电化学性能和使用寿命。正极与电解质界面的化学稳定性主要受制于电解质自身的化学稳定性以及与正极材料的化学匹配性两个方面:

① 在潮湿的空气中,LLZO 表面层与水分发生  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  交换,生成氢氧化锂,并进一步与  $\text{CO}_2$  反应,形成  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  高阻抗相<sup>[36-44]</sup>;另外,潮湿空气中的  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  均可诱导 LLZO 发生四方-立方相变,在材料体相形成混合相,抑制  $\text{Li}^+$  的传输<sup>[44]</sup>。

② 在全固态电池的制备和使用过程中,正极材料与 LLZO 电解质差的化学相容性,会在界面上形成高阻抗第三相<sup>[45-47]</sup>。Kim 等<sup>[46]</sup>利用脉冲激光沉积(PLD)工艺在  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  上沉积一层  $\text{LiCoO}_2$ ,发现 Co、La 和 Zr 元素在  $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  界面处发生扩散,生成了  $\text{La}_2\text{CoO}_4$  高阻相。清华大学南策文课题组<sup>[48]</sup>在正极与固体电解质片共加热优化界面结构的过程中,发现电解质  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$  与正极材料  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  (NCM)和  $\text{LiCoO}_2$

(LCO)有着良好的高温稳定性,而与  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和  $\text{LiFePO}_4$  (LFP)的相容性则相对较差。Miara 等<sup>[49]</sup>研究发现  $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$  (LLZTO)在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  时与正极材料  $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$  以及  $\text{LiCoMnO}_4$  均在高温下反应生成新相。这些新相的存在增加了固态电池中复合正极的界面阻抗,是界面稳定性差的另一个主要原因。

### 1.3 正极/电解质界面的电化学稳定性

充放电倍率、使用电压范围和循环寿命是衡量电池性能优劣的重要指标。工作电压和充放电倍率分别从材料热力学和锂离子扩散动力学两个方面影响正极与电解质之间的界面稳定性。高充放电倍率会引起负极极片上锂枝晶的生长,导致全固态电池的短路,而对于正极与电解质界面性能的影响则相对较小。工作电压对于正极/电解质界面稳定性的影响主要表现为:随着电池充电电压的升高,正极/电解质的相间电势增大,正极与电解质界面区域的荷电粒子微观结构发生重排,使界面结构变得不稳定。从热力学角度分析,两种物质混合过程势必会引起体系吉布斯自由能降低,正极与固体电解质形成界面相的过程同样会在一定程度上降低该体系的能量,吉布斯自由能降低得越多,形成界面相的驱动力就会越大,界面越不稳定。通过对不同电压正极与固体电解质界面相形成能的计算,能够有效预测界面的电化学稳定性,如:Miara 等<sup>[50]</sup>采用第一性原理对 LCO、 $\text{LiMnO}_2$ (LMO)和 LFP 阴极与电解质 LLZO,  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ (LLTO)在不同电压范围内的界面反应能量进行计算(图 2),结果表明:LLZO|LCO

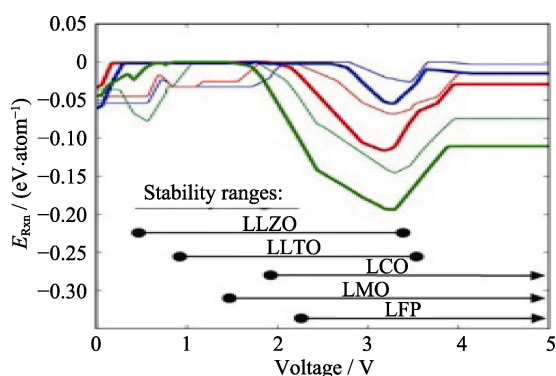


图 2 0到5 V(vs. Li), 电解质/正极界面相形成能[蓝色, LCO; 红色, LMO; 绿色, LFP; 粗线, LLZO; 细线, LLTO], 计算得到的材料内在稳定窗口如图中底部行线所示<sup>[50]</sup>

Fig. 2 Driving force for interphase formation between electrolyte, and cathode, with varying voltage from 0 to 5 V vs lithium metal [Legend: blue, LCO; red, LMO; green, LFP; thick line, LLZO; thin line, LLTO]. The calculated intrinsic stability windows are marked along the bottom for reference<sup>[50]</sup>

界面最为稳定,而 LLZO|LFP 界面最易反应形成其它相。对于界面电化学稳定性也可直接组装全固态电池,测试其不同电流、电压下的界面结构,研究其界面的电化学稳定性<sup>[51-52]</sup>。

## 2 正极/LLZO 电解质界面改性

针对正极/LLZO 电解质界面存在的问题,改性的方法有:正极复合、界面处理工艺优化、界面层引入以及电解质复合等。

### 2.1 复合正极

区别于传统锂离子电池正极,在全固态电池的正极组成中引入高电导率的石榴石型固体电解质粉、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}(\text{LiTFSI})$ <sup>[53]</sup>、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ <sup>[54]</sup>、 $\text{In}_2\text{O}_5\text{Sn}$ <sup>[54]</sup>、丁二腈(SCN)<sup>[55]</sup>、 $\text{In}_{2(1-x)}\text{Sn}_{2x}\text{O}_3$ <sup>[56]</sup>等形成复合正极,在提升正极电导率的同时,能够改善正极与石榴石型固体电解质片之间的界面相容性、降低界面阻抗。青岛大学郭向欣课题组<sup>[53]</sup>将碳包覆的 LFP 与 LiTFSI、聚偏氟乙烯(PVDF)为复合正极浆料涂覆在固体电解质一侧形成了紧密接触的正极/LLZTO 界面(图 3), LiTFSI 与 LFP 的质量百分比为 75%时获得了最佳的电化学性能。电池首次放电比容量由未改性的 $\sim 5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 提升为  $150\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[53]</sup>。该课题组<sup>[55]</sup>还使用具有优异可塑性和扩散性的 SCN 构造 LFP:KB:PVDF:LiTFSI-SCN 柔性复合正极,改善了正极/电解质界面接触性能,缩短了锂离子在界面

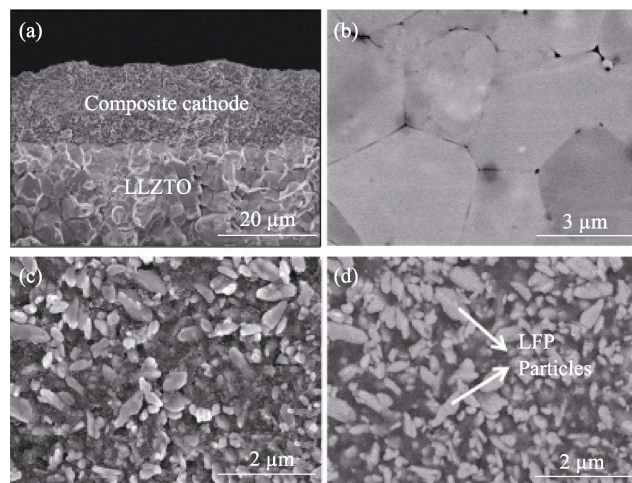


图 3 (a)复合阴极/LLZTO 电解质界面的 SEM 照片;(b) LLZTO 电解质表面的 SEM 照片;在(c)二次电子和(d)背散射电子下的复合阴极的 SEM 照片<sup>[53]</sup>

Fig. 3 (a) Typical scanning electron microscope (SEM) image of the interface between composite cathodes and LLZTO electrolyte; (b) SEM image for the surface of LLZTO ceramic; SEM images of the composite cathodes which were measured in (c) the second-electron and (d) the back-scatter-electron mode<sup>[53]</sup>



处的迁移距离,降低了电池的界面电阻。添加 7.5mol% 的 SCN 改性后,电池首次放电比容量由  $93.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  提升至  $149.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 100 次循环后仍然保持  $143.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的容量。清华大学南策文课题组<sup>[56]</sup>将  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{In}_{2(1-x)}\text{Sn}_{2x}\text{O}_3$  (质量比为 54 : 27 : 9) 复合正极浆料通过流延成型在 LLZO-Ta 电解质上,退火处理后有效改善了复合阴极和电解质之间界面接触性能。宁波材料所韩伟强课题组<sup>[57]</sup>将 56wt% 纳米固体电解质粉加入多孔结构的正极材料中(图 4)改善正极与石榴石电解质的界面接触。组装的 Li/LLZO/LFP 电池在室温下展现出良好的循环性能和优异的倍率性能,首次放电比容量高达  $160.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 循环 100 次后仍能保持  $136.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Wakayama 等<sup>[58-59]</sup>以聚苯乙烯-4-乙烯吡啶共聚物(PS-P4VP)作为基底材料,再与 LCO 和 10.6wt% 的 LLZO 先驱体粉末混合,蒸发溶剂后高温煅烧,制备了  $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  纳米复合材料,该纳米复合材料具有大的界面表面积,很好地改善了复合正极与电解质片界面的接触性能。改善后的 LCO/LLZO/Li 全固态电池在  $48^\circ\text{C}$  下首次放电比容量为  $134 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 100 次循环后容量保持率为 98% 左右。

在活性物质中引入高电导率物质形成复合正极能够有效改善界面的润湿性,降低界面阻抗<sup>[60]</sup>,但复合正极材料中活性物质所占整个正极质量的比例偏低,不利于全固态电池容量和能量密度的提升。

## 2.2 界面处理工艺优化

由于正极与石榴石型电解质固-固接触面积小,润湿性差,在界面处易形成气孔、裂纹等缺陷导致高的界面阻抗。通过界面处理工艺,如:电解质片上原位生长电极层<sup>[56]</sup>、脉冲激光沉积(PLD)<sup>[46,61]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[62]</sup>、共烧结<sup>[47,52,56]</sup>等方法能有效改善正极与石榴石型电解质界面结构,降低界面阻抗。Park

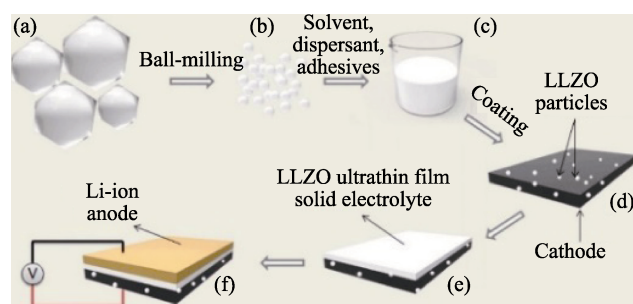


图4 ASSLB的合成过程示意图<sup>[57]</sup>

Fig. 4 Schematic illustration of the synthesis procedure<sup>[57]</sup>

(a) Microscale LLZO particles; (b) Nanoscale LLZO particles; (c) Nanoscale LLZO slurry; (d) Cathode layer of LFP; (e) LLZO film; (f) All-solid-state battery of Li/LLZO/LFP

等<sup>[52]</sup>将 LCO 与 LLZO 共烧,发现温度高于  $500^\circ\text{C}$  时,界面区域元素的相互扩散形成了界面第三相。为了抑制共烧过程中界面第三相的形成,Ohta 等<sup>[47]</sup>将  $\text{Li}_{6.8}(\text{La}_{2.95}, \text{Ca}_{0.05})(\text{Zr}_{1.75}, \text{Nb}_{0.25})\text{O}_{12}$  电解质粉、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成的混合物在 10 MPa 下压制成片,空气气氛下,  $790^\circ\text{C}$  保温 40 h 获得了高致密的固体电解质片。该电解质片与 LCO 共烧结在改善界面物理接触性能的同时,消除了界面之间的副反应,但组装成的全固态电池仍然存在高的界面阻抗,其首次放电比容量为  $78 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 由于电池极化较大,导致电池电位逐渐下降直至失效。为避免高温处理 ( $>500^\circ\text{C}$ ) 过程中界面元素的扩散<sup>[63]</sup>, Ohta 等<sup>[61]</sup>采用 PLD 工艺构建  $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$  界面,以锂为负极,制备了全固态电池。室温下,测得  $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$  的界面阻抗约为  $170 \Omega\cdot\text{cm}^2$ , 电池的首次放电比容量为  $129 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[61]</sup>, 100 次循环后放电比容量为  $127 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率约为 98%, 循环后正极与固体电解质的界面处没有明显的元素扩散现象,表现出良好的结构稳定性和电化学稳定性。

优化界面的处理工艺中,PLD 能够精确控制沉积层的厚度,强化界面接触效果,有效降低界面阻抗,优化电池性能,但成本较高,且不适于大规模生产应用。共烧结、原位生长电极层等难以控制界面层的组成、结构和形貌,为获得接触良好、结构稳定的低阻抗界面,简单、低成本、易操控的界面处理工艺有待进一步开发。

## 2.3 界面层的引入

在正极和电解质界面之间引入过渡层(如  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ <sup>[52,64]</sup>、 $\text{Nb}$ <sup>[65]</sup>、 $\text{Ta}$ <sup>[65]</sup>、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ <sup>[54,66-67]</sup>、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ <sup>[68]</sup>、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ <sup>[69]</sup>), 形成两个新的界面,能够较好地改善原有正极/电解质的界面相容性,抑制界面高阻相的生成,提高界面的结构稳定,降低界面电阻。Kato 等<sup>[65]</sup>利用 PLD 技术在 LCO/LLZO 界面处引入一层  $\sim 10 \text{ nm}$  的 Nb 层(图 5), 在  $600^\circ\text{C}$  的  $\text{O}_2$  气氛下热处理 2 h 形成 Li-Nb-O 无定形界面层,使得 LCO/LLZO 界面电阻从  $2600 \Omega\cdot\text{cm}^2$  降低到  $150 \Omega\cdot\text{cm}^2$ , 改性后的全固态电池首次放电比容量由未改性的  $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  提升至  $140 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Li-Nb-O 无定形界面层在降低界面阻抗方面起到三种混合作用:抑制非锂元素的相互扩散和界面相的形成;消除 LLZO 和 LCO 界面原子尺度上的缺陷;Li-Nb-O 无定形层具有较高的  $\text{Li}^+$  电导率,便于  $\text{Li}^+$  在界面处的快速移动。清华大学南策文课题组<sup>[56]</sup>在  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$  表面涂覆一层 Li-Ti-O,  $700^\circ\text{C}$

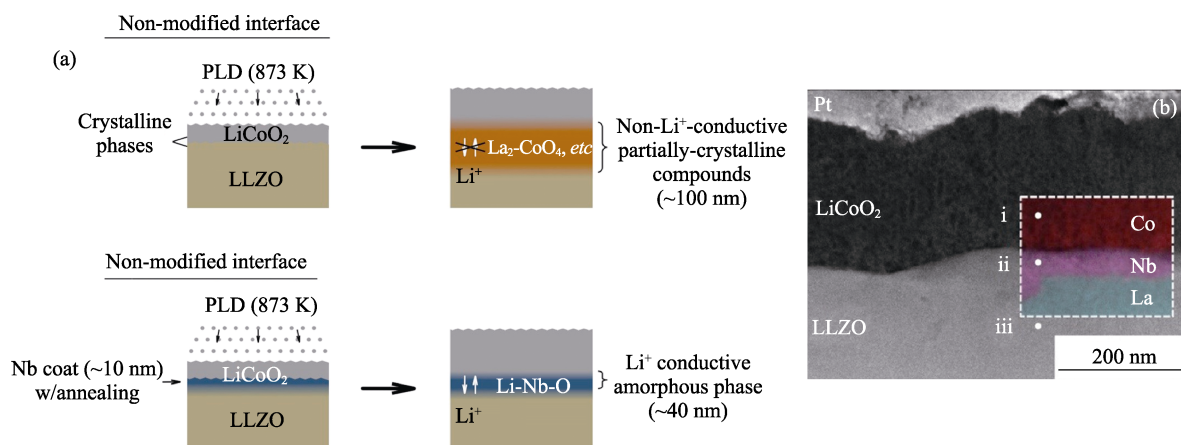


图 5 (a)界面引入 Nb 层改性前后的 LLZO/LiCoO<sub>2</sub> 界面示意图; (b) Nb 层改性后 LLZO/LiCoO<sub>2</sub> 界面的截面-HAADF-STEM 照片, 虚框为元素分布图<sup>[65]</sup>

Fig. 5 (a) Schematic illustrations of non-modified and Nb-modified LLZO/LiCoO<sub>2</sub> interfaces. The mutual diffusion between LLZO and LiCoO<sub>2</sub> produces non-Li<sup>+</sup>-conductive phases such as a crystalline La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> phase. Nb-modified LLZO/LiCoO<sub>2</sub> interface suppresses the mutual diffusion and produce Li<sup>+</sup>-conductive amorphous phase; (b) Cross-sectional-HAADF-STEM image of a Nb-modified interface between LLZO and LiCoO<sub>2</sub><sup>[65]</sup>. EDX elemental mappings in (b) for Co (red), Nb (purple), and La (green) are overlaid in the dashed-line-enclosed region. The top Pt is a protective layer for FIB processes

热处理后表面原位形成了 Li[Ti<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.9</sub>]<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石, 提升了界面锂离子的传输速率, 降低了界面阻抗, 电池放电比容量由未改性的 112.7 mAh·g<sup>-1</sup> 提高到 123.3 mAh·g<sup>-1</sup>。另外, 将聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP) 作为固体电解质和固体电极之间的夹层, 构建成石榴石/PVDF-HFP/电极结构<sup>[70]</sup>, 使石榴石电解质与正极的界面阻抗由  $6.5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  降至  $248 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 也起到了良好的界面改性效果。

界面层的引入, 本质上改变了原有的正极/电解质界面结构, 形成了正极/界面层/电解质的三明治结构, 起到两种较好的效果: 第一, 为正极与电解质界面提供了缓冲区, 改善界面的相容性; 第二, 能够抑制和引导正极、电解质之间的元素互扩散, 改善界面层的锂离子扩散速率, 降低界面阻抗。但目前对于引入界面层的成分和结构的选择、界面层与正极和电解质的相容性有待深入理解和系统性地研究。

## 2.4 复合型固体电解质

### 2.4.1 LLZO-聚合物复合型

将聚合物(如: 聚乙烯(PEO)<sup>[71-72]</sup>、PVDF<sup>[73]</sup>、PVDF-HFP<sup>[74-75]</sup>、聚丙烯腈(PAN)<sup>[76]</sup>、聚碳酸丙烯酯(PPC)<sup>[76-77]</sup>)与石榴石型固体电解质复合形成柔性复合型电解质, “软化”电解质界面, 增大正极与固体电解质的接触面积, 有效降低了界面阻抗。郭向欣课题组<sup>[71]</sup>将 LLZTO 纳米颗粒作为填料分散在 PEO 中, 形成 40 μm 厚的柔性复合电解质膜, 增加了正极/电解质的界面接触面积, 有效降低了界面阻抗; 但随着聚合物不可避免的分解, PEO:

LLZTO 膜结构遭到破坏, 电池结构稳定性恶化。清华大学南策文课题组<sup>[72]</sup>将 PEO 同时引入到正极与固体电解质中, 制备出了具有良好柔韧性的 PEO: In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Sn:LFP 复合正极与 PEO:Al-LLZTO 复合固体电解质, 在复合正极与复合电解质间形成了无孔隙的致密界面, 如图 6 所示。以锂为负极, 组装成的全固态电池具有 155 mAh·g<sup>-1</sup> 的高放电比容量, 在受到恶劣条件(反复弯曲, 甚至在放电过程中切割成小块)时仍能正常工作, 表现出优良的电化学性能和物理稳定性。采用 PVDF 制备的石榴石型复合电解质也能够有效改善正极与电解质之间的界面结构和界面接触性能<sup>[73]</sup>, 如: 由 PVDF 基体和 Li<sub>6.75</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.75</sub>Ta<sub>0.25</sub>O<sub>12</sub> 填料组成的柔性复合膜, 在环境温度下表现出优异的电化学性能、机械性能和

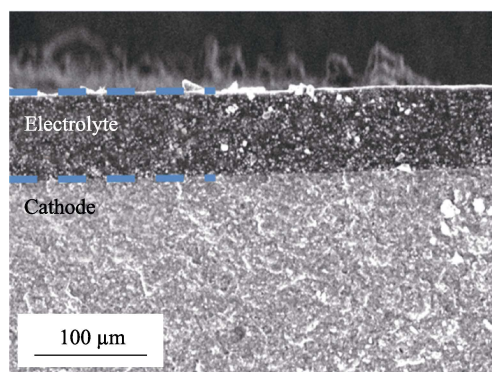


图 6 含 15wt% 聚合物的 LFP 复合阴极与 LLZTO 复合电解质的界面 SEM 照片<sup>[72]</sup>

Fig. 6 SEM image of the interface between LFP composite cathode containing 15wt% polymer and the LLZTO composite electrolyte<sup>[72]</sup>



良好的热稳定性。与 PVDF 相比, PVDF-HFP 具有电子吸附效应官能团和低结晶度, 呈现出更高的电导率。中科院北京纳米能源与系统研究所孙春文课题组<sup>[74]</sup>将  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  作为填料与 PVDF-HFP 复合, 制备出的复合电解质膜与正极材料具有良好的界面接触性能和低的固/固界面阻抗, 能够卷绕、弯曲, 表现出优越的机械性能。郭向欣课题组<sup>[76]</sup>尝试用 PPC 与 5wt% 的  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$  电解质复合 (PPCL-SPE), 制得的复合型电解质表现出良好的机械强度 (6.8 MPa)、优异的柔韧性以及在 20 °C 下良好的倍率 (5C) 性能, 对称 Li/PPCL-SPE/Li 电池以  $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度循环 1000 h 后也没有发现锂枝晶形成。基于此复合电解质的 LFP/PPCL-SPE/Li 全固态电池在 1C 倍率下循环 200 次后仍具有 95% 的容量保持率, 采用  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  负极的 LFP/PPCL-SPE/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  在 1C 倍率下首次放电比容量为  $110 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 循环 800 次后容量保持率为 95%。随后该课题组<sup>[77]</sup>采用 PPC/(16wt%) LLZTO/LiTFSI 复合电解质、Si 负极、LFP 正极组装的全电池在室温下, 0.1C 循环 100 次后, 容量保持率为 82.6%。

#### 2.4.2 LLZO-液态电解质复合型

LLZO-液态电解质复合电解质中包含少量离子液体或者液体电解质, 其中液体电解质充当润湿剂, 通过增强正极与 LLZO 型电解质界面浸润性来改善界面接触性能。离子液体与液体电解质不同的是, 通过离子液体浸润的正极与 LLZO 型电解质, 仍然表现出固态电解质的状态。为进一步改善全固态电池的性能, 郭向欣课题组<sup>[78]</sup>在 LLZO 与 PEO 复合电解质中加入离子液体(IL)润湿界面 (PEO/LLZTO@IL), 获得了具有低界面阻抗的复合膜, 表现出较好的电化学稳定性和高容量保持率, 组成的 LFP/PEO/LLZTO@IL/Li 固态电池 (图 7) 首次放电比容量达  $133.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。北京大学潘锋课题组<sup>[79]</sup>将含有  $\text{Li}^+$  的离子液体封装于金属有机框架 (MOF) 中, 形成离子导体 (LIM), 再将 LLZO 粉与 20wt% LIM 简单混合后, 获得了具有 5.2 V 宽电化学窗口、离子电导率为  $1.0\times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  的复合电解质。研究表明: 将 LIM

离子导体引入正极时, LIM 通过其三维开放的晶体结构为原子尺度上的 LLZO 和正极颗粒提供了丰富的接触点, 在电池内部建立高效的  $\text{Li}^+$  传输网络, 显著降低了全固态电池的界面阻抗。组装后的电池具有良好的倍率性能和循环稳定性, 循环 150 次后容量保持率为 97%。

在固体电解质中引入用于传统锂离子电池体系中的少量液态电解液, 形成固-液混合型的电解质, 在改善固体电解质/电极界面相容性的同时, 也可以有效降低界面阻抗, 改善全固态电池的电化学性能。本课题组<sup>[80]</sup>采用  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$  和常规碳酸盐基液态电解液组成复合电解质, 加入少量的 *n*-BuLi, 制备出的  $\text{LiFePO}_4$ /复合电解质/L 全固态电池, 以  $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  循环 200 次后, 容量保持率约为 87%, 继续以  $200 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  循环 200 次后的容量保持率为 99% (以  $200 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  下的首次放电容量为基准)。

复合电解质在改善与正极材料界面润湿性、降低界面阻抗的同时, 具备良好的柔韧性和机械加工性能。目前, 采用复合电解质组装的全固态电池, 在使用过程中为避免复合电解质产生结构退化, 多数情况下对电池的使用温度和电压有一定的要求, 限制了全固态电池性能的发挥, 因而, 电化学循环过程中复合电解质结构的稳定性还需更进一步的改善。

### 3 结论与展望

石榴石型固体电解质具有高的离子电导率, 良好的化学稳定性以及宽的电化学窗口, 在全固态电池中的应用前景广阔。然而, 固态电解质与电极之间差的界面润湿性能、高阻抗界面相以及界面结构应力使得石榴石型全固态电池的放电比容量低、倍率性能差、循环寿命短, 成为制约石榴石型全固态电池应用的瓶颈。目前改性的方法有: 在活性材料中引入高电导率物质形成复合正极、优化界面处理工艺、引入界面过渡层、制备石榴石复合电解质等。界面改性研究已取得了显著的成果, 全固态电池性能见表 1, 但仍有很多关键性的问题有待解决:

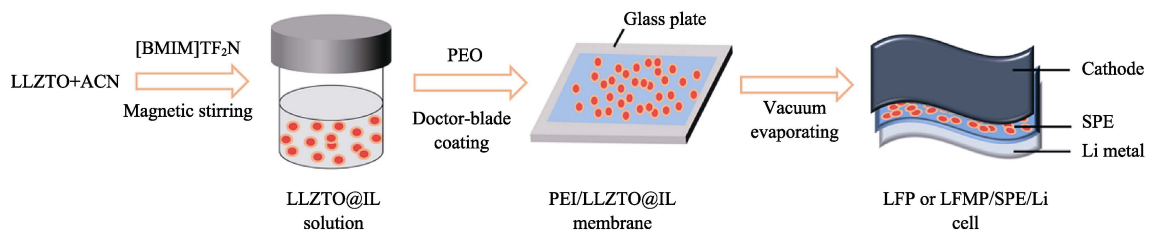


图 7 PEO/LLZTO@IL 膜合成和全固态电池示意图<sup>[78]</sup>

Fig. 7 Solid-state LFP or LFMP/Li cells using PEO/LLZTO@IL membranes<sup>[78]</sup>

表 1 以  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  石榴石型固体电解质组装的全固态电池性能  
Table 1 Performances of ASSLBs based on garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolytes

Electrolyte	Ion conductivity/ ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	Cathode material	Interface Engineering	Test condition	Discharge capacity ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Ref.
$\text{Li}_{6.20}\text{Ga}_{0.30}\text{La}_{2.95}\text{Rb}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	1.62	$\text{LiFePO}_4$	Coating	$60\text{ }^\circ\text{C}$ , $5\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 2.8–4.0 V	152(1 <sup>st</sup> ), 110(20 <sup>th</sup> )	[24]
$\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$	1.60	$\text{LiFePO}_4$	Coating	$60\text{ }^\circ\text{C}$ , 0.05C 2.76–4.00 V	150(1 <sup>st</sup> ), 140(100 <sup>th</sup> )	[53]
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	2.40	$\text{LiFePO}_4$	Coating	$25\text{ }^\circ\text{C}$ 0.1C	160.4 (1 <sup>st</sup> ), 136.8 (100 <sup>th</sup> )	[57]
$\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$	1.67	$\text{LiCoO}_2$	PLD	$25\text{ }^\circ\text{C}$ , $3.5\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 2.5–4.2 V	129 (1 <sup>st</sup> ), 127(100 <sup>th</sup> )	[61]
$\text{Li}_{6.8}(\text{La}_{2.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25})\text{O}_{12}$	0.36	$\text{LiCoO}_2$	Co-sintering	$1\ \mu\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ , 3.0–4.2 V	78(1 <sup>st</sup> )	[47]
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (1.7wt% Al, 0.1wt% Si)	0.68	$\text{LiCoO}_2$	PLD	$1\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 3.2–4.2 V	80 (1 <sup>st</sup> )	[65]
$\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$	1.23	$\text{LiCoO}_2$	Screen-printing	$25\text{ }^\circ\text{C}$ , $10\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 3.00–4.05 V	85(1 <sup>st</sup> )	[64]
$\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$	~1.00	$\text{LiCoO}_2$	Coating+ co-sintering	$5\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	101.3(1 <sup>st</sup> )	[54]
$\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$	0.74	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	Tape casting	$80\text{ }^\circ\text{C}$ , $5\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 3.0–4.6 V	123.3 (1 <sup>st</sup> ), 76.6 (5 <sup>th</sup> )	[56]
$\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	0.50	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Coating	$95\text{ }^\circ\text{C}$ , $2\text{--}8\ \mu\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 1.0–2.5 V	15(1 <sup>st</sup> )	[81]

1) 不同种类活性材料与石榴石型固体电解质界面润湿性差的微观机制还不清楚。

2) 复合正极材料中, 活性物质仅占复合正极质量的 50%左右, 比例偏低, 不利于全固态电池容量和能量密度的提升。在不降低电池电导率的同时增加正极活性物质的含量是全固态电池应用的关键之一。

3) 对于界面层成分和结构的选择以及界面层与正极、电解质的界面相容性缺乏深入理解和系统性的研究。

4) 实际应用中, 固体电解质片薄且韧性较差。引入聚合物形成的柔性复合电解质膜能够大幅改善石榴石型固体电解质的柔韧性, 但聚合物导电性能较差, 且玻化温度高容易析晶, 因而对于电池的使用温度有一定的要求, 限制了全固态电池的应用环境。

尽管以石榴石型固体电解质组装成的全固态锂电池存在着诸多问题, 但随着正极与石榴石固体电解质界面局域结构、锂离子输运机制等研究的不断深入, 具有宽电压窗口、高能量密度、高安全性的石榴石型全固态锂电池的应用前景将更加广阔。

## 参考文献:

- [1] QIU Z P, ZHANG Y J, XIA S B, *et al.* Research progress on interface properties of inorganic solid state lithium ion batteries. *Acta Chim. Sinica*, 2015, **73**(10): 992–1001.
- [2] XU X X, LI H. A review of solid-state lithium batteries. *Energ. Stor. Sci. Technol.*, 2018, **7**(1): 1–7.
- [3] KIM J G, SON B, MUKHERJEE S, *et al.* A review of lithium and non-lithium based solid state batteries. *J. Power Sources*, 2015, **282**: 299–322.
- [4] MAUGER A, ARMAND M, JULIEN C M, *et al.* Challenges and issues facing lithium metal for solid-state rechargeable batteries. *J. Power Sources*, 2017, **353**: 333–342.
- [5] SUN C, LIU J, GONG Y, *et al.* Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries. *Nano Energy*, 2017, **33**: 363–386.
- [6] TAKADA K. Progress and prospective of solid-state lithium batteries. *Acta Mater.*, 2013, **61**(3): 759–770.
- [7] MEESALA Y, JENA A, CHANG H, *et al.* Recent advancements in Li-ion conductors for all-solid-state Li-ion batteries. *ACS Energy Lett.*, 2017, **2** (12): 2734–2751.
- [8] KERMAN K, LUNTZ A, VISWANATHAN V, *et al.* Review-practical challenges hindering the development of solid state Li ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, **164**(7): A1731–A1744.
- [9] CHEN L, CHI S S, DONG Y, *et al.* Research progress of key materials for all-solid-state lithium batteries. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2018, **46**(1): 21–34.
- [10] KAZUNORI TAKADA. Progress in solid electrolytes toward realizing solid-state lithium batteries. *J. Power Sources*, 2018, **394**: 74–85.
- [11] CHENG J, LI H, WANG C. Recent progress in solid-state electrolytes for alkali-ion batteries. *Sci. Bull.*, 2017, **62**(21): 1473–1490.
- [12] ZHENG F, KOTOBUKI M, SONG S, *et al.* Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2018, **389**: 198–213.
- [13] ZHU Y, HE X, MO Y. Origin of outstanding stability in the lithium solid electrolyte materials: insights from thermodynamic analyses based on first-principles calculations. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**(42): 23685–23693.

- [14] ZHONG S W, HUANG B. Effects of excess lithium salt on properties of perovskite-type solid electrolyte  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{Hf}_{1/4}\text{O}_3$ . *Nonferr. Metal. Sci. Eng.*, 2017, **8(1)**: 70–74.
- [15] XU C, LUO J B, PENG W W, *et al.* SPS sintering and properties of NASICON type solid electrolyte  $\text{Li}_{1.1}\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{1.9}(\text{PO}_4)_3$ . *Nonferr. Metal. Sci. Eng.*, 2018, **9(1)**: 66–70.
- [16] LUO J B, LI T T, YOU W X, *et al.* Preparation of  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{Hf}_{1/4}\text{O}_3$  perovskite solid electrolyte by hot pressing sintering. *Nonferr. Metal. Sci. Eng.*, 2018, **9(4)**: 66–69.
- [17] BACHMAN J C, MUY S, GRIMAUD A, *et al.* Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: mechanisms and properties governing ion conduction. *Chem. Rev.*, 2016, **116(1)**: 140–162.
- [18] LIN Z J, HE X M, LI J J, *et al.* Recent advances of all solid state polymer electrolyte for Li-ion batteries. *Prog. Chem.*, 2006, **18(4)**: 459–466.
- [19] RICHARDS W D, MIARA L J, WANG Y, *et al.* Interface stability in solid-state batteries. *Chem. Mater.*, 2016, **28**: 266–273.
- [20] DUAN H, ZHENG H, ZHOU Y, *et al.* Stability of garnet-type Li ion conductors: an overview. *Solid State Ionics*, 2018, **318**: 45–53.
- [21] CHAN C K, YANG T, WELLER J M. Nanostructured garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ : synthesis, properties, and opportunities as electrolytes for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2017, **253**: 268–280.
- [22] RAMAKUMAR S, DEVIANNAPOORANI C, DHIVYA L, *et al.* Lithium garnets: synthesis, structure,  $\text{Li}^+$ , conductivity,  $\text{Li}^+$ , dynamics and applications. *Prog. Mater. Sci.*, 2017, **88**: 325–411.
- [23] LIU Q, GENG Z, HAN C, *et al.* Challenges and perspectives of garnet solid electrolytes for all solid-state lithium batteries. *J. Power Sources*, 2018, **389**: 120–134.
- [24] WU J F, PANG W K, PETERSON V K, *et al.* Garnet-type fast Li-ion conductors with high ionic conductivities for all-solid-state batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9(14)**: 12461–12468.
- [25] HAN X, GONG Y, FU K K, *et al.* Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries. *Nat. Mater.*, 2017, **16(5)**: 572–579.
- [26] FU K K, GONG Y, LIU B, *et al.* Toward garnet electrolyte-based Li metal batteries: an ultrathin, highly effective, artificial solid-state electrolyte/metallic Li interface. *Sci. Adv.*, 2017, **3(4)**: e1601659.
- [27] WANG C, GONG Y, LIU B, *et al.* Conformal, nanoscale ZnO surface modification of garnet-based solid state electrolyte for lithium metal anodes. *Nano Lett.*, 2016, **17(1)**: 565–571.
- [28] TIAN Y, DING F, ZHONG H, *et al.*  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ @amorphous  $\text{Li}_3\text{OCl}$  composite electrolyte for solid state lithium-metal batteries. *Energy Storage Mater.*, 2018, **14**: 49–57.
- [29] GAO Z H, SUN H B, FU L, *et al.* Promises, challenges, and recent progress of inorganic solid-state electrolytes for all-solid-state lithium batteries. *Adv Mater.*, 2018, **30(17)**: 1705702–1–27.
- [30] ZHENG B, WANG H, MA J, GONG Z, YANG Y. A review of inorganic solid electrolyte/electrode interface in all-solid-state lithium batteries. *Sci. Sin. Chim.*, 2017, **47(5)**: 579–593.
- [31] YU S, SCHMIDT R D, GARCIA-MENDEZ R, *et al.* Elastic properties of the solid electrolyte  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}(\text{LLZO})$ . *Chem. Mater.*, 2016, **28(1)**: 197–206.
- [32] ZHAN X, LAI S, GOBET M P, *et al.* Defect chemistry and electrical properties of garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20(3)**: 1447–1459.
- [33] LIU T, ZHANG Y, CHEN R, *et al.* Non-successive degradation in bulk-type all-solid-state lithium battery with rigid interfacial contact. *Electrochem. Commun.*, 2017, **79**: 1–4.
- [34] YAMADA H, ITO T, HONGAHALLY BASAPPA R, *et al.* Influence of strain on local structure and lithium ionic conduction in garnet-type solid electrolyte. *J. Power Sources*, 2017, **368**: 97–106.
- [35] BUCCI G, SWAMY T, CHIANG Y M, *et al.* Modeling of internal mechanical failure of all-solid-state batteries during electrochemical cycling, and implications for battery design. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5(36)**: 19422–19430.
- [36] CHENG L, CRUMLIN E J, CHEN W, *et al.* The origin of high electrolyte-electrode interfacial resistances in lithium cells containing garnet type solid electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16(34)**: 18294–18300.
- [37] CHENG L, WU C H, JARRY A, *et al.* Interrelationships among grain size, surface composition, air stability, and interfacial resistance of Al-substituted  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolytes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7(32)**: 17649–19655.
- [38] SHARAFI A. Impact of air exposure and surface chemistry on  $\text{Li}-\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  interfacial resistance. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5(26)**: 13475–13487.
- [39] AHN C W, CHOI J J, RYU J, *et al.* Electrochemical properties of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -based solid state battery. *J. Power Sources*, 2014, **272**: 554–558.
- [40] XIA W, XU B, DUAN H, *et al.* Reaction mechanisms of lithium garnet pellets in ambient air: the effect of humidity and  $\text{CO}_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, **100**: 2832–2839.
- [41] KANG S G, SHOLL D S. First-principles study of chemical stability of the lithium oxide garnets  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M}=\text{Zr}$ ,  $\text{Sn}$ , or  $\text{Hf}$ ). *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118(31)**: 17402–17406.
- [42] HOFSTETTER K, SAMSON A J, NARAYANAN S, *et al.* Present understanding of the stability of Li-stuffed garnets with moisture, carbon dioxide, and metallic lithium. *J. Power Sources*, 2018, **390**: 297–312.
- [43] 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. Power Sources*, 2013, **239(10)**: 326–331.
- [44] WANG Y X, LAI W. Phase transition in lithium garnet oxide ionic conductors  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ : the role of Ta substitution and  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  exposure. *J. Power Sources*, 2015, **275**: 612–620.
- [45] TIAN Y, SHI T, RICHARDS W D, *et al.* Compatibility issues between electrodes and electrolytes in solid-state batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2017, **10**: 1150–1166.
- [46] KIM K H, IRIYAMA Y, YAMAMOTO K, *et al.* Characterization of the interface between  $\text{LiCoO}_2$ , and  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , in an all-solid-state rechargeable lithium battery. *J. Power Sources*, 2011, **196(2)**: 764–767.
- [47] 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. Power Sources*, 2014, **265**: 40–44.
- [48] REN Y, LIU T, SHEN Y, *et al.* Chemical compatibility between garnet-like solid state electrolyte  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ , and major commercial lithium battery cathode materials. *J. Materiomics*, 2016, **2(3)**: 256–264.
- [49] MIARA L, WINDMÜLLER A, TSAI C L, *et al.* About the compatibility between high voltage spinel cathode materials and solid oxide electrolytes as function of temperature. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8(40)**: 26842–26850.
- [50] MIARA L J, RICHARDS W D, WANG Y E, *et al.* First-principles studies on cation dopants and electrolyte|cathode interphases for lithium garnets. *Chem. Mater.*, 2015, **27(11)**: 4040–4047.
- [51] HÄNSEL C, AFYON S, RUPP J L. Investigating the all-solid-state batteries based on lithium garnets and a high potential cathode- $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ . *Nanoscale*, 2016, **8(43)**: 18412–18420.
- [52] PARK K, YU B C, JUNG J W, *et al.* Electrochemical nature of the cathode interface for a solid-state lithium-ion battery: interface between  $\text{LiCoO}_2$  and garnet- $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . *Chem. Mater.*, 2016,



- 28(21):** 8051–8059.
- [53] DU F, ZHAO N, LI Y, *et al.* All solid state lithium batteries based on lamellar garnet-type ceramic electrolytes. *J. Power Sources*, 2015, **300**: 24–28.
- [54] 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. Power Sources*, 2016, **324**: 349–357.
- [55] HE M, CUI Z, HAN F, *et al.* Construction of conductive and flexible composite cathodes for room-temperature solid-state lithium batteries. *J. Alloys Compd.*, 2018, **762**: 157–162.
- [56] LIU T, ZHANG Y, ZHANG X, *et al.* Enhanced electrochemical performance of bulk type oxide ceramic lithium battery enabled by interface modification. *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**: 4649–4657.
- [57] YAN X F, LI Z B, WEN Z Y, *et al.* Li/Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>/LiFePO<sub>4</sub> all-solid-state battery with ultrathin nanoscale solid electrolyte. *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121(3)**: 1431–1435.
- [58] 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. *Chem. Mater.*, 2016, **28(12)**: 4453–4459.
- [59] WAKAYAMA H, KAWAI Y. Effect of LiCoO<sub>2</sub>/Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> ratio on the structure and electrochemical properties of nanocomposite cathodes for all-solid-state lithium batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**: 18816–18822.
- [60] GAI J, ZHAO E, MA F, *et al.* Improving the Li-ion conductivity and air stability of cubic Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> by the co-doping of Nb, Y on the Zr site. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, **38(4)**: 1673–1678.
- [61] OHTA S, KOBAYASHI T, SEKI J, *et al.* Electrochemical performance of an all-solid-state lithium ion battery with garnet-type oxide electrolyte. *J. Power Sources*, 2012, **202(1)**: 332–335.
- [62] KOTOBUKI M, MUNAKATA H, KANAMURA K, *et al.* Compatibility of Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> solid electrolyte to all-solid-state battery using Li metal anode. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157(10)**: A1076–A1079.
- [63] LIU B, FU K, GONG Y, *et al.* Rapid thermal annealing of cathode-garnet interface toward high temperature solid state batteries. *Nano Lett.*, 2017, **17(8)**: 4917–4923.
- [64] OHTA S, KOMAGATA S, SEKI J, *et al.* All-solid-state lithium ion battery using garnet-type oxide and Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, solid electrolytes fabricated by screen-printing. *J. Power Sources*, 2013, **238(28)**: 53–56.
- [65] KATO T, HAMANAKA T, YAMAMOTO K, *et al.* In-situ Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>/LiCoO<sub>2</sub> interface modification for advanced all-solid-state battery. *J. Power Sources*, 2014, **260(16)**: 292–298.
- [66] OHTA N, TAKADA K, ZHANG L, *et al.* Enhancement of the high-rate capability of solid-state lithium batteries by nanoscale interfacial modification. *Adv. Mater.*, 2006, **18(17)**: 2226–2229.
- [67] KITAURA H, HAYASHI A, TADANAGA K, *et al.* Improvement of electrochemical performance of all-solid-state lithium secondary batteries by surface modification of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, positive electrode. *Solid State Ionics*, 2011, **192(1)**: 304–307.
- [68] SAKUDA A, KITAURA H, HAYASHI A, *et al.* Improvement of high-rate performance of all-solid-state lithium secondary batteries using LiCoO<sub>2</sub> coated with Li<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub> glasses. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2008, **11(1)**: A1–A3.
- [69] JIN Y, LI N, CHEN C H, *et al.* Electrochemical characterizations of commercial LiCoO<sub>2</sub> powders with surface modified by Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nanoparticles. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, **9(6)**: A273–A276.
- [70] LIU B, GONG Y, FU K, *et al.* Garnet solid electrolyte protected Li-metal batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9(22)**: 18809–18815.
- [71] 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. *Nano Energy*, 2016, **28**: 447–454.
- [72] CHEN R J, ZHANG Y B, LIU T, *et al.* Addressing the interface issues in all-solid-state bulk-type lithium ion battery via an all composite approach. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9(11)**: 9654–9661.
- [73] ZHANG X, LIU T, ZHANG S, *et al.* Synergistic coupling between Li<sub>6.75</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.75</sub>Ta<sub>0.25</sub>O<sub>12</sub> and poly(vinylidene fluoride) induces high ionic conductivity, mechanical strength and thermal stability of solid composite electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139(39)**: 13779–13785.
- [74] ZHANG W, NIE J, LI F, *et al.* A durable and safe solid-state lithium battery with a hybrid electrolyte membrane. *Nano Energy*, 2018, **45**: 413–419.
- [75] YOSHIMA K, HARADA Y, TAKAMI N. Thin hybrid electrolyte based on garnet-type lithium-ion conductor Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>, for 12V-class bipolar batteries. *J. Power Sources*, 2016, **302**: 283–290.
- [76] ZHANG J, ZANG X, WEN H, *et al.* High-voltage and free-standing poly(propylene carbonate)/Li<sub>6.75</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.75</sub>Ta<sub>0.25</sub>O<sub>12</sub> composite solid electrolyte for wide temperature range and flexible solid lithium ion battery. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5(10)**: 4940–4948.
- [77] HUO H, SUN J, CHEN C, *et al.* Flexible interfaces between Si anodes and composite electrolytes consisting of poly(propylene carbonates) and garnets for solid-state batteries. *J. Power Sources*, 2018, **383**: 150–156.
- [78] HUO H, ZHAO N, SUN J, *et al.* Composite electrolytes of polyethylene oxides/garnets interfacially wetted by ionic liquid for room-temperature solid-state lithium battery. *J. Power Sources*, 2017, **372**: 1–7.
- [79] WANG Z, WANG Z, YANG L, *et al.* Boosting Interfacial Li<sup>+</sup> transport with a MOF-based ionic conductor for solid-state batteries. *Nano Energy*, 2018, **49**: 580–587.
- [80] XU B, DUAN H, LIU H, *et al.* Stabilization of garnet/liquid electrolyte interface using superbase additives for hybrid Li batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9(25)**: 21077–21082.
- [81] JAN V D B, AFYON S, RUPP J L M. Interface-engineered all-solid-state Li-ion batteries based on garnet-type fast Li<sup>+</sup> conductors. *Adv. Energy Mater.*, 2016, **6(19)**: 1600736–1–11.