

## 储能专利

# 基于专利的无机固态锂电池电解质技术发展研究

周洪<sup>1,2</sup>, 魏凤<sup>1,2</sup>, 吴永庆<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院武汉文献情报中心, 湖北 武汉 430071; <sup>2</sup>科技大数据湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430071; <sup>3</sup>中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201899))

**摘要:** 商业化的锂电池大多采用液态电解质作为电解质体系, 存在电化学和热稳定性不足、安全性差等问题。无机固态电解质取代传统的液体电解质, 可以解决传统锂电池的安全性问题, 并具有高电化学稳定性、高机械强度等优点, 是当前储能领域的研究热点。本文以全球无机固态电解质专利为研究对象, 采用专利数据挖掘方法, 梳理了主要机构技术布局、竞争优势、核心技术、最新技术发展趋势, 提出了关注国家重大需求、加快关键技术研发、重视专利保护战略等建议。

**关键词:** 无机固态电解质; 硫化物电解质; 氧化物电解质; 专利分析; 文本挖掘

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2019.0244

中图分类号: TM 912

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2020) 03-1001-07

## Research on the development of inorganic solid-state electrolyte for lithium battery based on patent analysis

ZHOU Hong<sup>1,2</sup>, WEI Feng<sup>1,2</sup>, WU Yongqing<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>Wuhan Library and Intelligence Centre of Chinese Academy of Science, Wuhan 430071, Hubei, China; <sup>2</sup>Hubei Key Laboratory of Science and Technology Big Data, Wuhan 430071, Hubei, China; <sup>3</sup>Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China)

**Abstract:** Commercial lithium-ion batteries mostly use liquid electrolytes as electrolyte systems, which have problems such as insufficient electrochemical stability, low thermal stability and poor safety. The inorganic solid-state electrolyte has been a research hotspot in the current energy storage field because of its advantages of high electrochemical stability, high mechanical strength and so on. In this paper, the global patents in the field of inorganic solid-state electrolyte are taken as the research objects. By using patent data mining method, the technical layout, competitive advantage and core technology of the main institutions, and the development trend of the latest technology of sulfide electrolyte and oxide electrolyte are analyzed. Finally, suggestions were put forward to pay attention to the major needs of the country, accelerate the research and development of key technologies, and attach importance to the patent protection strategy.

**Key words:** inorganic solid-state electrolyte; sulfide electrolyte; oxide electrolyte; patent analysis

锂电池不仅在消费电子和通信领域已经得到广泛应用, 同时在电动汽车、智能电网等领域有广阔的发展前景<sup>[1-3]</sup>。目前, 绝大多数锂电池采用液态电

解质, 尽管液体电解质具有高导电性和极好电极表面润湿性的优点, 但存在电化学和热稳定性不足、安全性差等问题<sup>[6-7]</sup>。用固体电解质代替液体电解质

收稿日期: 2019-10-31; 修改稿日期: 2019-12-05。

基金项目: 中国科学院文献情报中心青年人才领域前沿个人项目(019QNGR001); 中国科学院武汉文献情报中心一三五择优项目—“面向

研究所需求的知识产权分析解决方案(Y8KZ391006)。

第一作者及联系人: 周洪(1987—), 男, 助理研究员, 研究方向为标准和专利分析、计算情报研究, E-mail: zhohu@mail.whlib.ac.cn。

可以克服液体电解质的上述问题,并为开发新的电池化学方法提供了可能<sup>[8-9]</sup>。随着便携式电子设备、电动汽车和电网储能系统的电池需求升级和增长,全固态锂电池作为极具潜力的下一代电池,正成为研究和应用的热点<sup>[10-12]</sup>。

固态电解质是全固态锂电池的核心组件,具有高锂离子电导率、良好力学性能、优良电化学及热稳定性、与电极材料相容等特点的固态电解质,是发展全固态锂电池的必要条件<sup>[13-15]</sup>。目前,已报道的固体电解质包括钙钛矿型、石榴石型、钠超离子导体(NASICON)型、LISICON(锂超离子导体)型等氧化物<sup>[16-17]</sup>,  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ 等硫化物<sup>[18-19]</sup>,以及聚环氧乙烷、聚碳酸酯、聚硅氧烷等聚合物<sup>[20-22]</sup>。无机固体电解质距离商业化应用较近,其中硫化物电解质具有较高的离子电导率、易于形成骨架结构、电化学稳定性好等优点,受到学术界和商业界的极大关注<sup>[23]</sup>。同时,石榴石型氧化物电解质因其较高的离子电导率<sup>[24]</sup>,相对好的稳定性和宽的电化学窗口,有望成为理想的固态电解质材料<sup>[25-26]</sup>。

本文聚焦全球无机固态电解质相关专利,围绕

专利技术特点、专利权人技术布局、研发重心、核心技术、技术空白等内容开展相关分析,对硫化物电解质和氧化物电解质最新技术的特点进行了整理,并对近年来新出现技术和机构进行了梳理。本文选择德温特创新索引(Derwent Innovations Index, DII)作为专利检索数据库,检索数据日期为1963年1月至2019年10月1日。

## 1 技术专利发展概况

无机固态电解质技术专利在2008年后得到快速发展,特别是2016年以来,专利数量急速增长,每年申请量超过400件(基于优先权专利),进入快速发展期。日本、韩国、美国、中国等4国的专利申请量占有专利申请量的96.6%,是全球无机固态电解质技术开发的主要国家,其发展趋势如图1所示。日本、韩国、美国开展相关研究较早,2008—2014年专利申请量呈快速增长趋势;中国虽然起步较晚,但2016年以来发展速度位居全球第一,专利总量位居全球第二,仅次于日本,是近年来推动相关技术发展的重要力量。

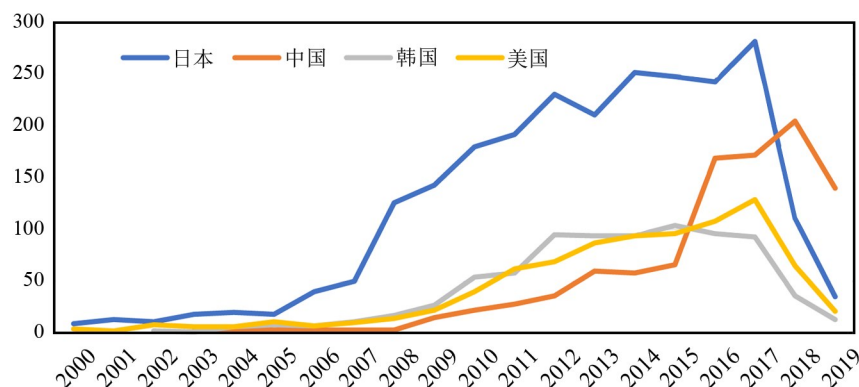


图1 无机固态电解质技术专利申请数量的年度分布(由于从专利申请到公开存在约18个月的滞后,2018年和2019年的数据仅作参考)

Fig.1 Annual distribution of patent applications for inorganic solid electrolyte technology

基于无机固态电解质技术专利的摘要文本数据,在文本挖掘和词权重特征提取的基础上,通过 $t$ 分布随机邻域嵌入( $t$ -SNE)算法和DBSCAN聚类算法,构建无机固态电解质技术专利的可视化图谱,如图2所示。可视化图谱从一定程度上能够反映专利技术结构和研究热点,其中每个点代表1件专利,点的颜色代表所属的技术领域。从图中可知,钙钛矿型、NASICON型、LISICON型、含聚合物型等电解质专利申请量位居首位,为1016件;薄膜、基底专利为593件;含氢、氯、溴、碘等元

素的硫化物电解质专利为362件,含磷、硅、硼等元素的硫化物电解质专利为317件;无机固态电解质电池专利为423件;石榴石型电解质专利181件;涂层、混合、黏结、干燥、浆料等工艺的专利为122件。

从全球主要研发机构来看,硫化物电解质技术备受关注,丰田汽车公司、出光兴产公司、住友电工公司、三星电子公司、LG化学公司等日韩机构积极布局,拥有较多专利,如表1所示。氧化物电解质方面,石榴石型的专利较多,NGK公司、丰

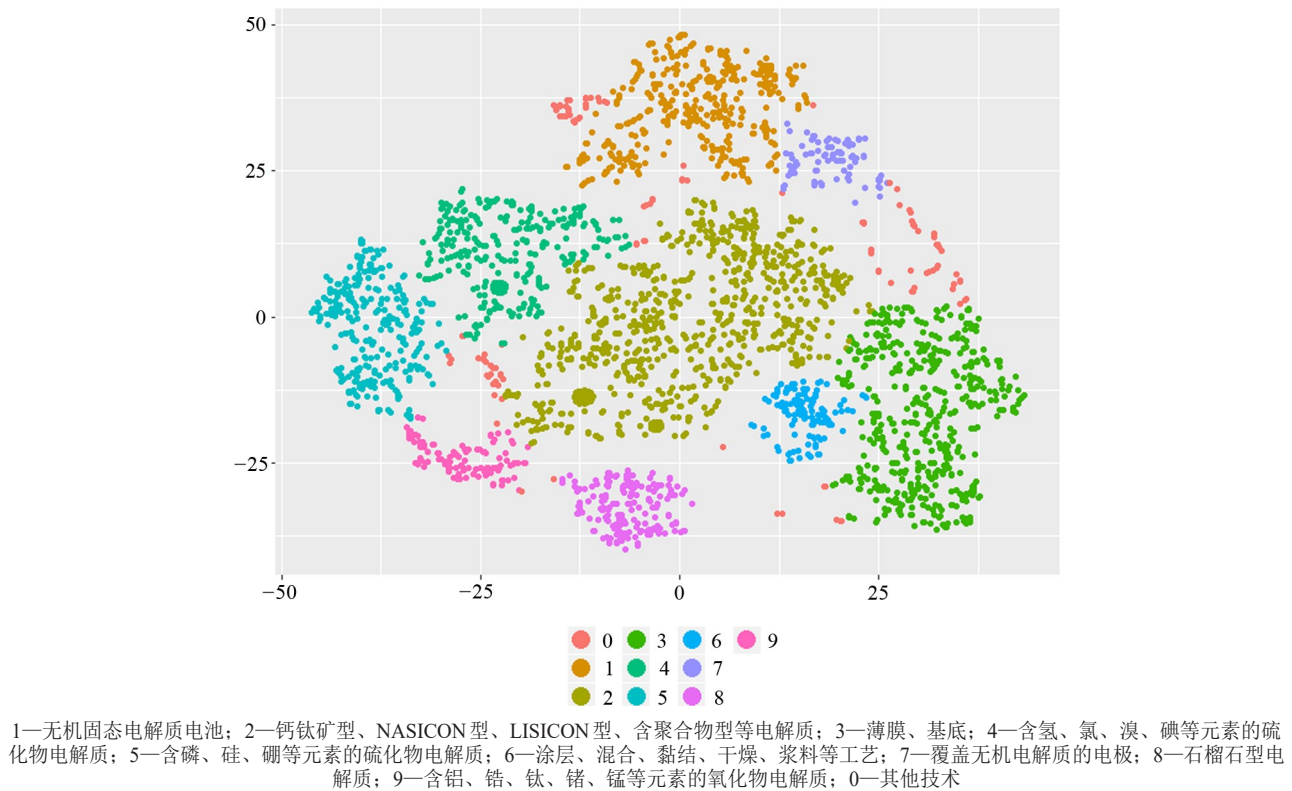


图2 无机固态电解质技术专利的可视化图谱

Fig.2 Visualization map of inorganic solid electrolyte technology patent

表 1 无机固态电解质的类型、特点<sup>[27]</sup>和主要研发机构概况

Table 1 Types, characteristics <sup>[27]</sup> and main R & D institutions of inorganic solid electrolyte					
类 型	材 料	导电率/S·cm <sup>-1</sup>	优 点	缺 点	主要研发机构（括号内数字为相关专利数量）
氧化物电 解质	钙钛矿型	10 <sup>-5</sup> ~10 <sup>-3</sup>	高化学和电化学稳定性；高机械强度；高电化学氧化电压	不灵活；大规模生产成本高	NGK 公司（14）；比亚迪公司（6）；精工爱普生公司（6）；溧阳天目先导电池材料科技有限公司（6）
	石榴石型				NGK 公司（31），丰田汽车公司（23），QuantumScape 公司（23），三星电子公司（13），村田制作所（8），精工爱普生公司（8）
	NASICON 型				村田制作所（17）；丰田汽车（9）；NGK 公司（7）
	LISICON 型				溧阳天目先导电池材料科技有限公司（5）；出光兴产公司（3）；LG 化学公司（3）
硫化物电 解质	LiPON 薄膜	10 <sup>-6</sup>	循环寿命长；阴极材料稳定	大规模生产成本高	富士胶片公司（7）；Sakti3 公司（4）
	二元硫化物	10 <sup>-7</sup> ~10 <sup>-3</sup>	高导电率；良好的机械强度和机械柔韧性；较低的晶界电阻	低氧化稳定性；对湿气敏感；与阴极材料的相容性差	丰田汽车公司（262）；出光兴产公司（147）；住友电工公司（64）；三星电子公司（60）；
	Li <sub>2</sub> S-P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> 等；三元硫化物Li <sub>2</sub> S-P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> -MS <sub>x</sub> 等				LG 化学公司（46）；富士胶片公司（43）；Nanotek 公司（34）；松下公司（31）

田汽车公司、QuantumScape 公司、三星电子公司等机构积极布局；钙钛矿型、NASICON 型也有较多国外机构进行技术布局。

2 主要机构的技术布局

从专利数量来看，无机固态电解质技术专利研

发主要机构为丰田汽车公司、出光兴产公司、住友电工公司、NGK 公司、松下公司等日本企业，三星电子公司、LG 化学公司、现代汽车公司等韩国企业，QuantumScape 公司、Nanotech 公司等美国企业。日本、韩国企业在无机固态电解质技术上保持国际领先态势，代表主流技术的发展趋势。主要机



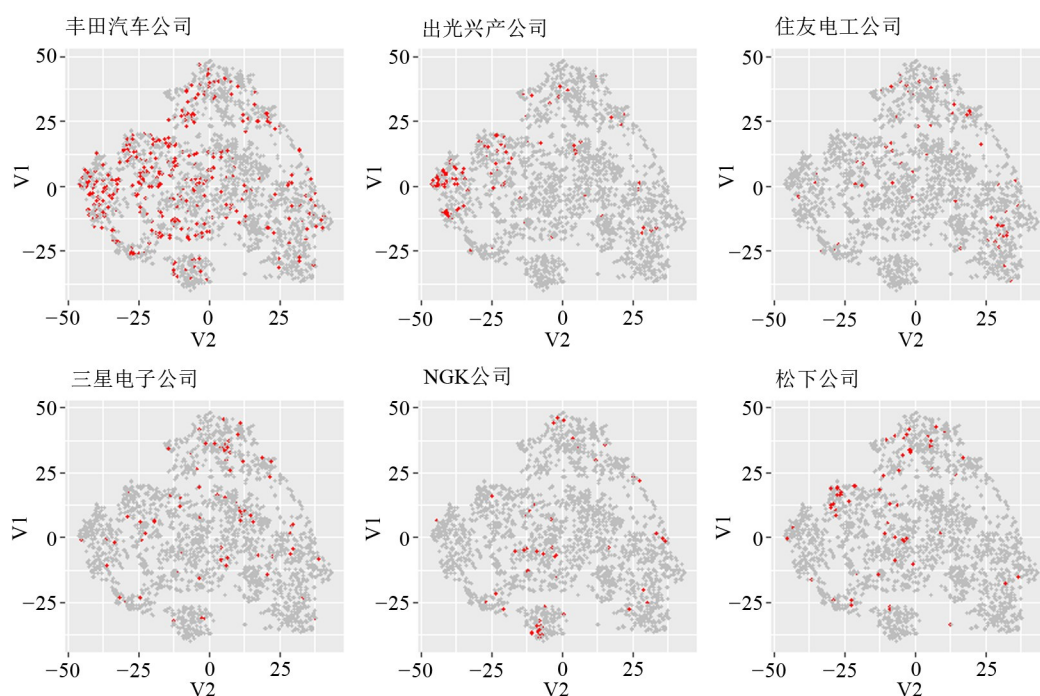


图3 主要机构技术布局的可视化图谱

Fig.3 Visual map of technical layout of main mechanisms

构技术布局的可视化图谱如图3所示,图中红点表示该机构的相关专利。本文在可视化图谱的基础上,综合考虑专利被引次数、保护区域、技术用途、技术优势等信息,对主要机构的专利技术布局 and 核心技术进行梳理。

丰田汽车公司拥有546件专利,位居全球第一,技术布局广泛,在硫化物电解质材料和制备方法上布局较多,在石榴石型氧化物、无机固态电解质电池等方面也专利布局。技术主要用于电动汽车、电话和数据传输系统,关注电池的稳定性、耐用性、耐水性、能量密度和输出。硫化物电解质核心技术包括:①材料:两种金属及硫的三元硫化物、锂锗镓或硫化锌的三元硫化物、含磷或锗作为骨架元素的硫化物、含卤素的硫化物、含氯或溴的硫化物等;②制备:硫化物制备方法、机械研磨罐内表面附着物质的消除方法、制备分散介质浆料的方法;以及硫化物固态电解质材料与外部空气接触形成氧化层,提高电池的耐水性和稳定性。氧化物电解质核心技术为高锂离子电导率的石榴石型氧化物,理论密度达到 $1 \times 10^{-5}$  S/cm以上,相对密度为70%以上。

出光兴产公司拥有192件专利,位居全球第二,主要布局硫化物电解质材料和制备方法上,特

别是含磷、硅、硼等元素的硫化物电解质。技术主要用于电动汽车、汽车电子,并涉及家用电力存储设备、高温电站大规模电池,关注稳定性、安全性、高电容和高输出特性。硫化物电解质核心技术包括:①材料:主要成分为锂磷硫的玻璃陶瓷、主要成分为碱金属元素和磷硫卤素的硫化物、含锂磷硫和13~16族其他元素的硫化物等;②制备:硫化锂与选自硫化磷、硫化锗、硫化硅或硫化硼的化合物与烃溶剂接触来制备电解质、硫化锂和选自五硫化二磷、单体磷或单体硫熔融反应后急冷制备电解质、氢氧化锂和硫化氢制备纯净硫化锂,以及机械研磨和玻璃化硫化锂原材料获得直径140nm或更小晶体的方法。

住友电工公司拥有116件专利,关注硫化物电解质和薄膜,但近年来专利申请数量较少。技术主要用于电气电子设备、便携式设备、电动汽车等,关注电极层短路解决方案、电池可操作性、能量密度、耐热安全性。核心技术包括含抑制硫化硅与金属锂反应的电解质、抑制锂离子界面附近不均匀分布的缓冲层、避免电解质层内形成针孔导致短路的电极层布置,以及利用汽相沉积法在加热基底元件上制备电解质薄膜。

三星电子公司拥有96件专利,关注硫化物电

解质和无机固态电解质电池。技术主要用于便携式电子设备、电气应用、电动汽车，关注高温低温特性、充放电速率、能量输出、延长循环寿命。核心技术包括锂硫电池、含黏合剂和固体电解质的隔板、陶瓷固体电解质、金属有机骨架等。

NGK 公司拥有 87 件专利，关注石榴石型或石榴石型晶体结构的陶瓷材料，钙钛矿型电解质上也有专利布局。技术主要用于数字计算机、电动汽车，关注稳定性、安全性。核心技术包括用作固体电解质材料的陶瓷材料、含锂镧锆氧铝的石榴石型电解质、磷酸化合物电解质等。

松下公司拥有 86 件专利，近三年专利申请数量迅速增加，关注硫化物和薄膜电池。技术主要用于手机、个人电脑、便携式设备等，关注改善电解质导电性、持久的储存性能，提高电池高温稳定性、耐用性、高容量和低内阻、充放电特性等。核心技术包括集成 IC 卡和 RFID 标签的全固态薄膜电池、锂电池氮化物层、过渡金属硫化物、电池薄膜等。

QuantumScape 公司拥有 30 件专利，关注石榴石型氧化物电解质，特别是石榴石薄膜的烧结制备方法。技术主要用于电化学储存、电气应用。核心技术包括防止石榴石材料薄膜烧结中变形的办法、含镧锂锆组合物的石榴石材料、嵌入有机材料的石榴石材料薄膜、独立式烧结石榴石薄膜等。

### 3 专利技术发展趋势

2016 年以来，全球无机固态电解质技术的专利数量快速增加，日本、韩国主要企业持续加强研发。2016 年以来新出现专利如图 4 所示，可以看出硫化物电解质、石榴石型电解质、钙钛矿型电解质等技术得到大力发展，值得注意的是，涂层、混合、黏结、干燥、浆料等工艺近几年得到快速发展。本节结合可视化图谱、重点机构专利信息解读、新出现机构专利信息解读，梳理相关专利技术的最新发展趋势。

丰田汽车公司最新技术主要集中在硫化物电解质上，包括：①材料：锂铝钛硫代磷酸酯化合物、硫代磷酸钛酸锂钛锆化合物、含锂磷氧化物复合物的硫化物、含锂铝硅化物组合物的硫化物电解质、锂锆磷硫化物电解质、硫化锂-五硫化二磷-碘化锂-溴化锂基硫化物电解质、硫化锂-金属硫化物-

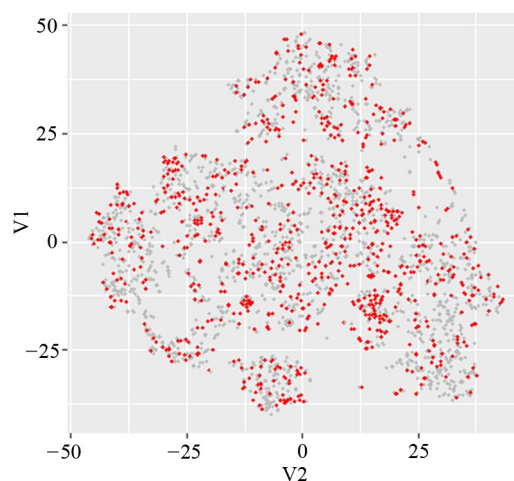


图4 2016年以来新出现专利的可视化图谱  
Fig.4 Visualization map of new patents since 2016

硫化磷基硫化物电解质、具有特定 X 射线衍射图案的硫化物电解质，以及在表面积  $1.06 \sim 1.22 \text{ m}^2/\text{g}$ 、厚度  $15 \sim 25 \text{ nm}$  的硫化物电解质；②制备：硫化物粗粒材料加入醚化合物、破碎介质使粗粒材料雾化、硫化锂和溴化锂混合粉碎后加入硫化磷和碘化锂、硫化铋和醚化合物添加到合成的硫化物玻璃进行研磨和烧结、未固化的热固性树脂填充固化方法、固态锂电池再生方法等。此外，丰田汽车公司的含铈酸镧或钽的结晶氧化物、锂镍锰氧化物层等氧化物技术也得到较快发展。

出光兴产公司的最新专利技术主要集中在硫化物电解质上，特别是硫化物电解质的制备方法，包括：①材料：具有特定衍射峰的硫化物电解质、具有优异固体颗粒间结合性的硫化物电解质、制造硫化物电解质的碱金属卤化物、含硫化锂和卤化锂的含硫配合物、银辉石型晶体结构硫化物、菱锰矿型晶体结构硫化物；②制备：在不存在溶剂（或非水溶剂）的情况下碱金属硫化物和卤素化合物反应形成硫化物电解质、制备具有菱铁矿晶体结构的结晶硫化物固体电解质、在多轴混炼机中形成无定形固体电解质、多轴捏合机使多种固体原料反应的方法、硫化锂混合物与二氧化碳接触的方法、静电丝网印刷形成电解质层的制造方法、锂硫磷原料的热处理方法等。

三星电子公司在氧化物和硫化物都有所涉及，包括①氧化物电解质材料：含有锂或钠的复合氧化物、具有 I-4 晶体结构的电解质；②硫化物电解质材料：含有正极活性物质和硫化锂和/或五硫化磷

的硫基固体电解质、含锂硫磷和特定元素的硫化物电解质、菱锰矿晶体结构硫化物；③制备：含锂离子导电固态电解质涂层表面的制备、具有界面算术平均粗糙度低的硫化物电解质的制备。

NGK公司的最新专利技术主要集中在氧化物电解质上，包括锂磷氮氧化物固体电解质、石榴石型或石榴石型晶体结构的传导性陶瓷烧结体、含镧锆镁的导电陶瓷材料、含羧酸锂盐的固体电解质。此外，NGK公司还开发了正极层上形成固体电解质的检查方法、全固态锂电池的短路检查方法、全固态电池在数据备用系统的应用等新技术。

2016年以来，我国机构的无机固态电解质专利申请数量快速增长，发展速度位居全球第一。比亚迪、宁德时代等传统锂电企业和哈尔滨理工大学、中国科学院物理研究所等科研机构加快无机固态电解质专利技术布局，并涌现出成都亦道科技合伙企业、清陶（昆山）新能源材料研究院有限公司、溧阳天目先导电池材料科技有限公司、蜂巢能源科技有限公司等一批新兴企业。

比亚迪最新技术主要集中在电解质材料上，包括硫化物固态电解质、含锂磷硫的硫化物固体电解质、具有氟化改性层的固体电解质层、含聚合物和无机填料的电解质等硫化物电解质，以及钠超离子导体型无机电解质、钙钛矿型无机电解质、含锂磷金属配合物组成的非晶态无机电解质等氧化物电解质，此外还研发了固体电解质黏合剂、电解质核壳结构等技术。

哈尔滨理工大学最新技术关注电解质制备和界面，包括：①材料：锂铝钛磷酸盐复合粉末、具有对称梯度孔结构的陶瓷材料；②制备：锂硫电池层压工艺、低温高密度石榴石固体电解质的制备方法、硫化物固态电解质液相合成法、全固态锂硫纽扣电池制备；③界面：添加磷化物抑制界面锂枝晶的方法、增大界面接触面积的修饰方法。

中国科学院物理研究所关注氧化物材料，包括含平面三角形基团的锂碳硼氧化物固体电解质材料、锂铝硫氧化物、氮化铜改性锂电池材料、水系固态电解质层涂覆浆料等，此外还开发了水性黏合剂、碳基界面层、复合隔板等技术。

成都亦道科技合伙企业关注石榴石型离子化合物、抗钙钛矿型锂离子化合物等氧化物固态电解质，并开发了有机-无机混合固体电解质热挤压和

涂覆制备方法、固态电解质膜的热处理方法、聚合物锂盐复合膜等技术。

中国科学院青岛生物能源与过程研究所开发了耐高压多级结构化复合固体电解质、有机无机复合全固态电解质、高离子传导性柔性硫化物固体电解质膜，降低活性颗粒和固态电解质之间的界面阻抗、自控温度系统等技术。

## 4 结 语

本文聚焦无机固态电解质技术，基于专利数据挖掘方法，梳理相关技术的发展态势、发展动向，挖掘主要机构的技术布局、技术优势、核心技术、最新技术，希望能为我国相关技术的研发创新、市场开拓及商业应用提供参考借鉴。

(1) 瞄准国家重大需求和应用空白领域，积极开展技术布局。面向国家安全、电动汽车、智能电网等国家重大需求，把握航空、海洋、雷达等国外机构较少布局的应用领域，通过合理利用专利空白点、汲取有价值的失效专利、加大技术研发创新等途径，有针对性的开发高离子电导率的无机固态电解质，加快专利布局，突破国外机构的专利围堵。

(2) 完善固态电解质生产工艺，加强关键技术研发。围绕现有锂电池产业链，加强固体电解质电导率提升、电解质结构和组成优化、降低界面阻力、组件性能表征等技术的研发，全面提高能量密度、循环寿命、稳定性、安全性等性质，并进一步降低生产成本。

(3) 重视全球专利布局，探索潜在国外市场。强化全球专利保利意识，重视PCT专利申请，积极布局国外市场，建立良好的全球专利保护网。积极探索并尝试进入海外潜在市场，通过专利战略提升相关锂电开拓国际市场的能力。

## 参 考 文 献

- [1] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 359-67.
- [2] CHU S, MAJUMDAR A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future[J]. *Nature*, 2012, 488(7411): 294-303.
- [3] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 587-603.
- [4] MANTHIRAM A, CHUNG S, ZU C. Lithium-sulfur batteries: Progress and prospects[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(12): 1980-2006.
- [5] 李泓, 许晓雄. 固态锂电池研发愿景和策略[J]. *储能科学与技术*, 2016, 5(5): 607-614.



- LI Hong, XU Xiaoxiong. R&D vision and strategies on solid lithium batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2016, 5(5): 607-614.
- [6] PATIL A, PATIL V, DONG W S, et al. Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries[J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43(8/9): 1913-1942.
- [7] QUARTARONE E, MUSTARELLI P. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: Recent advances and perspectives[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(5): 2525-2540.
- [8] GOODENOUGH J B, PARK K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1167-1176.
- [9] KATO Y, HORI S, SAITO T, et al. High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(4): doi: 10.1038/nenergy.2016.30.
- [10] 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.
- [11] HU Y S. Batteries: Getting solid[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(4): doi: 10.1038/nenergy.2016.42.
- [12] MAUGER A, ARMAND M, JULIEN C M, et al. Challenges and issues facing lithium metal for solid-state rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 353: 333-342.
- [13] GAO Z, SUN H, FU L, et al. Promises, challenges, and recent progress of inorganic solid-state electrolytes for all-solid-state lithium batteries [J]. *Advanced Materials*, 2018: doi: 10.1002/adma.201705702.
- [14] 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.
- [15] FERGUS J W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(15): 4554-4569.
- [16] GOODENOUGH J B, HONG Y P, KAFALAS J A. Fast Na<sup>+</sup>-ion transport in skeleton structures[J]. *Materials Research Bulletin*, 1976, 11 (2): 203-220.
- [17] 杨建峰, 李林艳, 吴振岳, 等. 无机固态锂离子电池电解质的研究进展 [J]. *储能科学与技术*, 2019, 8(5): 829-837.
- YANG Jianfeng, LI Linyan, WU Zhenyue, et al. Progress of inorganic solid electrolyte for lithium ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2019, 8(5): 829-837.
- [18] YAMAMOTO H, MACHIDA N, SHIGEMATSU T. A mixed-former effect on lithium-ion conductivities of the Li<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> amorphous materials prepared by a high-energy ball-milling process[J]. *Solid State Ionics, Diffusion & Reactions*, 2004, 175(1-4): 707-711.
- [19] LIN Z, LIU Z, DUDNEY N J, et al. Lithium superionic sulfide cathode for all-solid lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(3): 2829-2833.
- [20] FENTON D E, PARKER J M, WRIGHT P V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide)[J]. *Polymer*, 1973, 14(11): 589-589.
- [21] OKUMURA T, NISHIMURA S. Lithium ion conductive properties of aliphatic polycarbonate[J]. *Solid State Ionics*, 2014, 267: 68-73.
- [22] 张建军, 董甜甜, 杨金凤, 等. 全固态聚合物锂电池的科研进展、挑战与展望[J]. *储能科学与技术*, 2018, 7(5): 861-868.
- ZHANG Jianjun, DONG Tiantian, YANG Jinfeng, et al. Research progress, challenge and perspective of all-solid-state polymer lithium batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2018, 7(5): 861-868.
- [23] SUN C, LIU J, GONG Y, et al. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 33: 363-386.
- [24] DEVIANNAPOORANI C, DHIVYA L, RAMAKUMAR S, et al. Lithium ion transport properties of high conductive tellurium substituted Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> cubic lithium garnets[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 240: 18-25.
- [25] LI Y, WANG Z, LI C, et al. Densification and ionic-conduction improvement of lithium garnet solid electrolytes by flowing oxygen sintering[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 248: 642-646.
- [26] 李栋, 雷超, 赖华, 等. 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[J]. *无机材料学报*, 2019, 34(7): 694-702.
- LI Dong, LEI Chao, LAI Hua, et al. Recent advancements in interface between cathode and garnet solid electrolyte for all solid state Li-ion batteries[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, 34(7): 694-702.
- [27] MANTHIRAM A, YU X, WANG S. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2 (4): doi: 10.1038/natrevmats.2016.103.