



## แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนแบบของแข็งทั้งหมด All Solid-State Li-ion Batteries

ปุรุเมธ พิพิชวรกุล<sup>1</sup> และ นงลักษณ์ มีทอง<sup>1, 2\*</sup>

<sup>1</sup>หลักสูตรวัสดุศาสตร์และนาโนเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อำเภอเมือง จังหวัดขอนแก่น 40002

<sup>2</sup>สถาบันวิจัยและนวัตกรรมวัสดุนาโนเพื่อพลังงาน มหาวิทยาลัยขอนแก่น อำเภอเมือง จังหวัดขอนแก่น 40002

\*Corresponding Author, E-mail: nonmee@kku.ac.th

Received: 3 January 2019 | Revised: 27 May 2019 | Accepted: 27 August 2019

### บทคัดย่อ

แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนเป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เนื่องจากมีความหนาแน่นพลังงานสูงเมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ชนิดตะกั่ว-กรดหรือแบตเตอรี่โลหะหนักอื่น ๆ อย่างไรก็ตาม แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่ใช้สารละลายอินทรีย์เป็นอิเล็กโทรไลต์ยังคงมีผลกระทบต่อความปลอดภัยในการใช้งาน เนื่องจากอาจเกิดการรั่วไหลของอิเล็กโทรไลต์หากใช้งานไม่ถูกต้อง ซึ่งส่งผลให้เกิดการระเบิดจากการสัมผัสกันของขั้วบวกและขั้วลบ ดังนั้นการแทนที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วยสารอนินทรีย์ของแข็ง สามารถกำจัดข้อเสียด้านความปลอดภัยในการใช้งานของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนออกไปได้ อีกทั้งแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนแบบของแข็งทั้งหมดยังสามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิและความต่างศักย์ที่กว้าง ถึงแม้ว่าแบตเตอรี่ชนิดนี้จะมีความปลอดภัยสูง แต่ก็ขึ้นอยู่กับชนิดของสารอนินทรีย์ของแข็งที่นำมาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ที่มีข้อดี ข้อเสีย และข้อจำกัดการใช้งานที่แตกต่างกัน ดังนั้นการเลือกใช้อิเล็กโทรไลต์ในแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนแบบของแข็งทั้งหมดจึงขึ้นอยู่กับการใช้งานที่มีสภาวะแวดล้อมและความต้องการคุณสมบัติของแบตเตอรี่ที่แตกต่างกัน

### ABSTRACT

Lithium-ion batteries (LIBs) are widely used as energy storage due to their high energy density compared to lead-acid batteries and other heavy-metal batteries. However, current LIBs use flammable organic solvents and conductive salts as electrolytes resulting in safety concerns. Replacement of liquid electrolytes with inorganic solid electrolytes can address these safety issues. This technology is called an “all solid-state LIBs” and can be applied over a wide range of temperatures and voltage. Although these batteries are very safe, the performance of a particular battery depends on the type of solid inorganic electrolyte used. Each electrolyte has advantages and disadvantages. Therefore, the choice of electrolytes for all solid-state lithium-ion batteries depends on the environment in which they will operate and the specific battery requirements.

**คำสำคัญ:** แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนแบบของแข็งทั้งหมด อิเล็กโทรไลต์แบบของแข็ง ของแข็งอนินทรีย์

**Keywords:** All solid-state Li-ion batteries, Solid electrolyte, Solid inorganic

1. บทนำ

แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนมีการใช้งานอย่างแพร่หลายเช่น ในโทรศัพท์มือถือ คอมพิวเตอร์ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ยานยนต์ไฟฟ้า เป็นต้น อย่างไรก็ตาม แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนแบบดั้งเดิมยังมีปัญหาด้านความปลอดภัยเนื่องจากใช้สารละลายอินทรีย์ที่ไวไฟสูงเป็นส่วนประกอบของอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งง่ายต่อการระเบิดหากใช้งานไม่ถูกต้อง เพื่อแก้ปัญหาด้านความปลอดภัยนี้ แบตเตอรี่แบบของแข็งทั้งหมด (All solid-state batteries, ASSBs) จึงได้รับความสนใจและถูกพัฒนาทั่วโลก และในอนาคตอันใกล้ลิเทียมไอออนที่ใช้สารละลายอินทรีย์จะถูกแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็งอินทรีย์ที่มีความเสถียรทางความร้อนสูงกว่าและปลอดภัยสูง

แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนแบบของแข็งทั้งหมด มีความแตกต่างจากแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน ดังรูปที่ 1 (Zheng et al., 2018) การใช้ของแข็งอินทรีย์เป็นอิเล็กโทรไลต์และแผ่นกั้นขั้วแบตเตอรี่ ส่งผลให้แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนแบบของแข็งทั้งหมดมีสมบัติที่ดีขึ้น ได้แก่ มีสมบัติทางกลที่ดีขึ้น ทนต่ออุณหภูมิได้ดี สามารถประกอบเป็นเซลล์แบตเตอรี่ได้ง่าย เนื่องจากไม่มีอิเล็กโทรไลต์เหลวเป็นส่วนประกอบ ทำให้มีความเสถียรทางเคมีไฟฟ้าและสามารถใช้งานร่วมกับวัสดุแคโทดที่มีช่วงความต่างศักย์สูงเพื่อเพิ่มความหนาแน่นพลังงานของแบตเตอรี่ได้ (450 Wh·kg<sup>-1</sup> (Birke, 2018)) อย่างไรก็ตาม ของแข็งอินทรีย์ที่นำมาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ยังมีค่าการนำไอออนที่ต่ำและมีข้อจำกัดอื่น ๆ ขึ้นกับชนิดของสารซึ่งยังต้องพัฒนาต่อไป

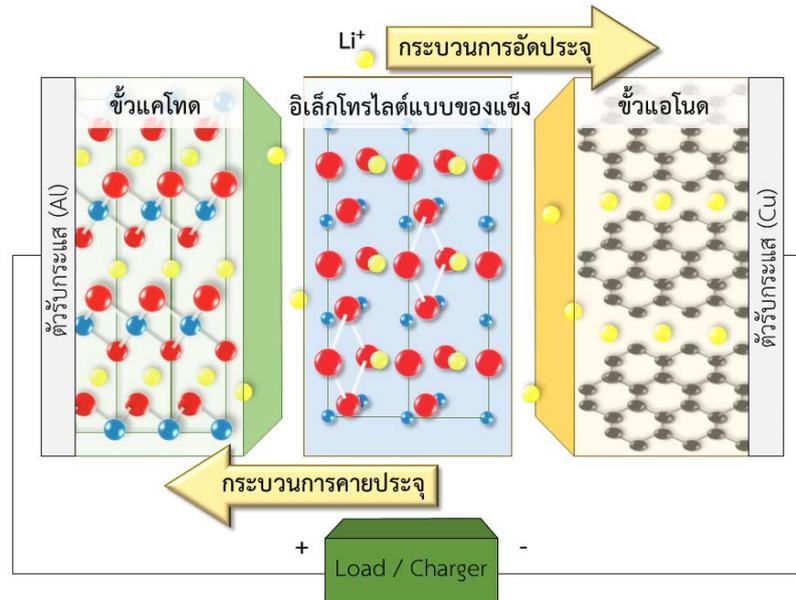


รูปที่ 1 แสดงข้อดีและข้อเสียของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนในปัจจุบันและแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนแบบของแข็งทั้งหมด

2. ส่วนประกอบและหลักการทำงาน

แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนแบบของแข็งทั้งหมดมีส่วนประกอบคล้ายกับแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนที่ใช้ในปัจจุบัน เช่น ขั้วแอโนดสามารถใช้กราไฟท์ หรือโลหะลิเทียมเคลือบบนแผ่นทองแดง ขั้วแคโทดสามารถใช้วัสดุจำพวกออกไซด์ เช่น LiCoO<sub>2</sub>, LiMnO<sub>2</sub> เคลือบอยู่บนแผ่นอะลูมิเนียม แต่แตกต่างกันตรงที่อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้สารละลายอินทรีย์จะถูกแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็งอินทรีย์

หลักการทำงานของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนแบบของแข็งทั้งหมดเหมือนกับแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนที่ใช้ในปัจจุบัน ในระหว่างการอัดประจุ (charge) ลิเทียมไอออนจะเคลื่อนที่ออกจากขั้วแคโทดและส่งผ่านอิเล็กโทรไลต์แข็งไปยังขั้วแอโนด และอิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากขั้วบวกไปขั้วลบผ่านวงจรไฟฟ้า ขณะคายประจุ (discharge) ปฏิกิริยาจะเกิดในทางตรงกันข้าม (Meethong, 2010) ดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 แสดงส่วนประกอบและหลักการทำงานของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนแบบของแข็งทั้งหมดทั้งกระบวนการอัดประจุและกระบวนการคายประจุ

### 3. อิเล็กโทรไลต์แบบของแข็ง

สารอินทรีย์ที่นำมาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์แบบของแข็งควรมีค่าการนำไอออนสูงกว่า  $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิห้องสามารถนำไฟฟ้าได้เล็กน้อยและมีช่วงความเสถียรทางเคมีไฟฟ้าในช่วงความต่างศักย์สูง มีราคาถูกลงและสามารถประกอบเป็นเซลล์แบตเตอรี่ในระดับอุตสาหกรรมได้ง่าย

อิเล็กโทรไลต์แบบของแข็งมีหลายประเภทโดยแต่ละประเภทมีหลายโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 3 และมีคุณสมบัติที่แตกต่างกัน ดังนี้

#### 3.1 สารประกอบออกไซด์ (Oxide-type)

โครงสร้างแบบ NASICON มีชื่อย่อมาจาก Sodium superionic conductor ที่มีสูตรโครงสร้างทั่วไปคือ  $\text{AM}_2(\text{PO}_4)_3$  โดยที่ A คือ ไอออนของธาตุอัลคาไลน์ ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) M คือ ไอออนของธาตุโลหะทรานซิชันที่มีประจุ +4 ( $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ) มีโครงสร้างผลึกแบบบรอมโบฮีดรอล (rhombohedral) เช่น  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (LZP) (Xu et al., 2017),  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (LTP) และ  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  (LGP) (Xu et al., 2017) ซึ่งวัสดุ  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  (Fu, 1997) ถูกศึกษาครั้งแรกพบว่ามีค่าการนำไอออนอยู่ในช่วง  $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิห้อง อย่างไรก็ตามวัสดุ  $\text{GeO}_2$  มีราคาแพงจึงจำเป็นต้องหาวัสดุอื่นเช่น  $\text{TiO}_2$  หรือ  $\text{ZrO}_2$  มาทดแทนซึ่งส่งผลให้ค่าการนำไอออนลดลง

โครงสร้างแบบ LISICON มีชื่อย่อมาจาก lithium superionic conductor ที่มีสูตรโครงสร้างทั่วไปคือ  $\text{Li}_{16-2x}\text{D}_x(\text{TO}_4)_4$  โดยที่ D คือ ไอออนของธาตุที่มีประจุ +2 ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) T คือ ไอออนของธาตุโลหะทรานซิชันที่มีประจุ +4 ( $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ) และ  $0 < x < 4$  เช่น  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  ที่แสดงค่าการนำไอออนสูงถึง  $1.25 \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$  (Hong, 1978) แต่มีค่าการนำไอออนประมาณ  $10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งถือว่าต่ำเกินกว่าจะใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์แบบของแข็ง วัสดุนี้จึงถูกปรับปรุงด้วยวิธีต่าง ๆ เพื่อหวังเพิ่มค่าการนำไอออน เช่น การเจือด้วยแคตไอออน (Cation) ในวัสดุต่าง ๆ เช่น  $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$  (Kuwano and West, 1980),  $\text{Li}_{3.75}\text{Si}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{4.25}\text{Si}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{Al}_{0.33}\text{Si}_{0.33}\text{P}_{0.33}\text{O}_4$  และ  $\text{Li}_4\text{Al}_{0.33}\text{Si}_{0.17}\text{Ge}_{0.17}\text{P}_{0.33}\text{O}_4$  (Deng et al., 2017) และการเจือด้วยแอนไอออน (Anion) ในวัสดุต่าง ๆ เช่น  $\text{Li}_{10.42}\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{Cl}_{0.08}\text{O}_{11.92}$  และ  $\text{Li}_{10.42}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{Cl}_{0.08}\text{O}_{11.92}$  (Song et al., 2015) ที่แสดงค่าการนำไอออนเพิ่มขึ้นแต่ยังอยู่ในระดับ  $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิห้อง

ถึงแม้ว่าโครงสร้างนี้จะมีการศึกษาอย่างมากมาย แต่ค่าการนำไอออนที่อุณหภูมิห้องก็ยังอยู่ในเกณฑ์ที่ค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับอิเล็กโทรไลต์แบบของแข็งชนิดอื่น

**โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite)** มีสูตรโครงสร้างทั่วไปคือ  $ABO_3$  โดยที่ ตำแหน่ง A คือ ไอออนของธาตุที่มีประจุ +2 ตำแหน่ง B คือ ไอออนของธาตุโลหะทรานซิชันที่มีประจุ +4 ( $Ti^{4+}$ ) เช่น  $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$  (LLTO) เป็นวัสดุชนิดแรกที่ถูกพัฒนาขึ้น มีค่าการนำไอออนประมาณ  $2 \times 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$  ที่อุณหภูมิห้อง (Inaguma et al., 1993) จึงมีการศึกษาการเจือเพื่อเพิ่มค่าการนำไอออนของวัสดุ เช่น การเจือด้วยแคทไอออนในวัสดุต่าง ๆ เช่น  $Li_{0.33}La_{0.555}Nd_{0.005}TiO_3$  (Teranisi et al., 2013),  $La_{0.53}Sr_{0.03}Li_{0.36}TiO_3$  (Orrantia et al., 2003),  $Li_{0.5}La_{0.5}Ge_{0.008}Ti_{0.992}O_3$  (Chung et al., 1998) และ  $Li_{0.36}La_{0.56}Ti_{0.97}Al_{0.05}O_3$  (Orrantia et al., 2003) เป็นต้น และการเจือด้วยแอนไอออนในวัสดุต่าง ๆ เช่น  $Li_{0.33}La_{0.543}TiO_{2.949}F_{0.051}$  (Okumura et al., 2011) และ  $Li_{0.33}La_{0.56-y}TiO_{3-3y}Al_yO_{3-y}F_y$  ( $y = 0.02$ ) (Okumura et al., 2009) ซึ่งสามารถเพิ่มค่าการนำไอออนบริเวณเกรนได้ในระดับ  $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$  แต่อย่างไรก็ตามค่าการนำไอออนรวมของวัสดุนี้ยังคงอยู่ในช่วง  $10^{-5} S \cdot cm^{-1}$  เนื่องจากค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนต่ำประมาณ  $10^{-5} S \cdot cm^{-1}$  จึงได้มีการศึกษาผลของขอบเกรนโดยการเจือด้วยซิลิกา ( $SiO_2$ ) (Mei et al., 2008) หรือ ลิเทียมแลนทานัมเซอร์โคเนต (Lithium lanthanum zirconate; LLZO) (Chen et al., 2012) ซึ่งพบว่าช่วยเพิ่มค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนและค่าการนำไอออนรวมได้ถึง  $1.2 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$  ที่อุณหภูมิห้อง

ถึงแม้ว่า LLTO จะมีค่าการนำไอออนรวมที่ยังอยู่ในเกณฑ์ที่ต่ำ แต่เมื่อพิจารณาที่ตัววัสดุแล้วพบว่ามีความการนำไอออนสูง อีกทั้งยังมีความแข็งแรงและเสถียรต่อความร้อน วัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ LLTO นี้จึงเป็นวัสดุที่มีความน่าสนใจในการพัฒนาต่อเพื่อศึกษาวิธีการเพิ่มค่าการนำไอออนบริเวณขอบเกรนของวัสดุได้

**โครงสร้างแบบการ์เนท (Garnet)** มีสูตรโครงสร้างทั่วไปคือ  $Li_xLa_3(XO_4)_3$  โดยที่ X คือ ไอออนของโลหะทรานซิชัน Zr, Nb, Ta เช่น  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ,  $Li_5La_3Ta_2O_{12}$  และ  $Li_5La_3Nb_2O_{12}$  (Zeng et al., 2015) ซึ่ง  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  (LLZ) ถูกศึกษาเพื่อใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์แบบของแข็งเป็นครั้งแรก ซึ่งมีค่าการนำไอออนประมาณ  $3 \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$  ที่อุณหภูมิห้อง (Murugan et al., 2007) ซึ่งถือว่ามีความที่อยู่ในเกณฑ์ของการนำมาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์แบบของแข็งที่ควรมีค่าการนำไอออนสูงกว่า  $10^{-4} S \cdot cm^{-1}$  วัสดุนี้จึงถูกศึกษาเพื่อปรับปรุงค่าการนำไอออนด้วยวิธีการเจือที่

ไอออนตำแหน่ง  $La^{3+}$  หรือ  $M^{5+}$  เช่น  $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$  (Zeng et al., 2015),  $Li_{5.5}La_3Nb_{1.75}In_{0.25}O_{12}$  (Thangadurai and Weppner, 2006),  $Li_{6.5}La_3Nb_{1.25}Y_{0.75}O_{12}$  (Narayanan et al., 2012),  $Li_{6.24}La_3Zr_2Al_{0.24}O_{11.98}$  (Rangasamy et al., 2012),  $Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$  (Ohta et al., 2011),  $Li_{7.1}La_3Zr_{1.95}Ca_{0.05}O_{12}$  (Song et al., 2016) และ  $Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{12}$  (Allen et al., 2012) ซึ่งค่าการนำไอออนที่ได้ก็ยังคงอยู่ในระดับ  $10^{-4} S \cdot cm^{-1}$  เนื่องจากวัสดุโครงสร้างแบบการ์เนทที่มีวัฏภาคลูกบาศก์ (cubic) มีค่าการนำไอออนที่สูงกว่าวัฏภาคเตตระโกนอล จึงจำเป็นต้องศึกษาวิธีการทำให้วัฏภาคลูกบาศก์ของโครงสร้างการ์เนทเสถียรมากขึ้น ซึ่งพบว่า มีเพียงวัสดุ  $Li_{6.65}Ga_{0.15}La_3Zr_{1.90}Sc_{0.10}O_{12}$  (Buannic et al., 2017) ที่แสดงค่าการนำไอออนสูงที่สุด  $1.8 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$  ที่อุณหภูมิห้อง เนื่องจากการเจือด้วยธาตุ Ga ช่วยเพิ่มความเสถียรของวัฏภาคลูกบาศก์ได้

แต่อย่างไรก็ตามโครงสร้างนี้ยังไม่เสถียรในบรรยากาศเนื่องจากเกิดปฏิกิริยากับความชื้นและ  $CO_2$  เป็นวัฏภาคเจือปน  $LiOH \cdot H_2O$  และ  $La(OH)_3$  (Ying and McGinn, 2013) ก่อตัวขึ้นบริเวณขอบเกรน (Ahn et al., 2014) ซึ่งส่งผลต่อค่าการนำไอออนที่ลดลง ดังนั้นการเพิ่มความเสถียรของ LLZO ในบรรยากาศจึงเป็นสิ่งสำคัญอย่างยิ่ง

### 3.2 สารประกอบซัลไฟด์ (Sulfide-type)

**โครงสร้างแบบซัลไฟด์** มีสูตรโครงสร้างทั่วไป คือ  $(100-x)Li_2S-xP_2S_5$  เช่น  $Li_3PS_4$  ( $x = 25$ ) (Liu et al., 2013) และ  $Li_7P_3S_{11}$  ( $x = 30$ ) (Zhang et al., 2017) ซึ่งแสดงค่าการนำไอออนสูงประมาณ  $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$  ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งถือว่ามีความเหมาะสมสำหรับนำไปประยุกต์ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์แบบของแข็ง จึงมีการศึกษาเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของวัสดุโดยการเจือในวัสดุต่าง ๆ เช่น  $9Li_2S-3P_2S_5-1Ni_3S_2$  (Park et al., 2017),  $Li_7P_{2.9}S_{10.85}Mo_{0.01}$  (Xu et al., 2017),  $Li_7P_{2.9}Mn_{0.1}S_{10.7}O_{0.3}$  (Xu et al., 2017),  $90(0.7Li_2S-0.3P_2S_5)-10LiBr$  (Ujji et al., 2014) และ  $95(0.8Li_2S-0.2P_2S_5)-5LiI$  (Ujji et al., 2013) เป็นต้น ซึ่งยังมีค่าการนำไอออนอยู่ในระดับ  $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$  ที่อุณหภูมิห้อง

ต่อมาจึงมีการศึกษาการเจือด้วย  $GeS_2$ ,  $SiS_2$ ,  $SnS_2$  หรือ  $Al_2S_3$  (Minami et al., 2010) จึงเกิดเป็นโครงสร้าง  $Li_2S-M_xS_y-P_2S_5$  เช่น  $Li_{10}GeP_2S_{12}$  (Kamaya et al., 2011),  $Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$  (Kato et al., 2016) และ  $Li_{10.35}[Sn_{0.27}Si_{1.08}]P_{1.65}$

$S_{12}$  (Sun et al., 2017) เป็นต้น ซึ่งเป็นวัสดุที่แสดงค่าการนำไอออนที่อุณหภูมิห้องประมาณ  $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ซึ่งถือเป็นค่าที่สูงมากเมื่อเปรียบเทียบกับอิเล็กโทรไลต์แบบของแข็งชนิดอื่น ๆ

ถึงแม้ว่าอิเล็กโทรไลต์ชนิดซัลไฟด์จะมีค่าการนำไอออนสูง อย่างไรก็ตามอิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้ไม่เสถียรในบรรยากาศเนื่องจากเกิดปฏิกิริยากับความชื้น ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างและเกิดแก๊ส  $\text{H}_2\text{S}$  เมื่อสัมผัสกับความชื้นภายในอากาศ

### 3.3 สารประกอบไนไตรด์ (Nitride-type)

โครงสร้างแบบ LiPON มีชื่อย่อมาจาก lithium phosphorus oxynitride มีโครงสร้างแบบออสซิลฐาน LiPON สังเคราะห์โดยใช้คลื่นความถี่วิทยุ (RF) magnetron sputtering กับ  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  และ  $\text{Li}_2\text{O}$  ในชั้นบรรยากาศ  $\text{N}_2$  บริสุทธิ์ อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็งนี้มีค่าการนำไอออนประมาณ  $2 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ที่  $25^\circ\text{C}$  (Bates et al., 1993) เป็นฟิล์มบาง

โครงสร้างแบบ  $\text{Li}_3\text{N}$  เตรียมได้โดยปฏิกิริยาของลิเทียมริบไบน์บริสุทธิ์ในบรรยากาศไนโตรเจนตามด้วยการอัดและเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $750^\circ\text{C}$  ในบรรยากาศไนโตรเจน (Boukamp and Huggins, 1976) อิเล็กโทรไลต์แข็งชนิด  $\text{Li}_3\text{N}$  ที่ได้แสดงค่าการนำไอออนประมาณ  $2 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ที่  $25^\circ\text{C}$  แต่อย่างไรก็ตาม  $\text{Li}_3\text{N}$  อาจเกิดปฏิกิริยากับขั้วแคโทดเมื่อใช้งานที่ความต่างศักย์สูงกว่า  $1.74 \text{ V vs. Li/Li}^+$  จึงไม่เหมาะสมสำหรับการใช้งานที่ต้องการแบตเตอรี่ที่มีกำลังไฟฟ้าสูง

ตารางที่ 1 ข้อดีข้อเสียของวัสดุอิเล็กโทรไลต์ของแข็งชนิดต่าง ๆ ดัดแปลงจาก (Manthiram et al., 2017)

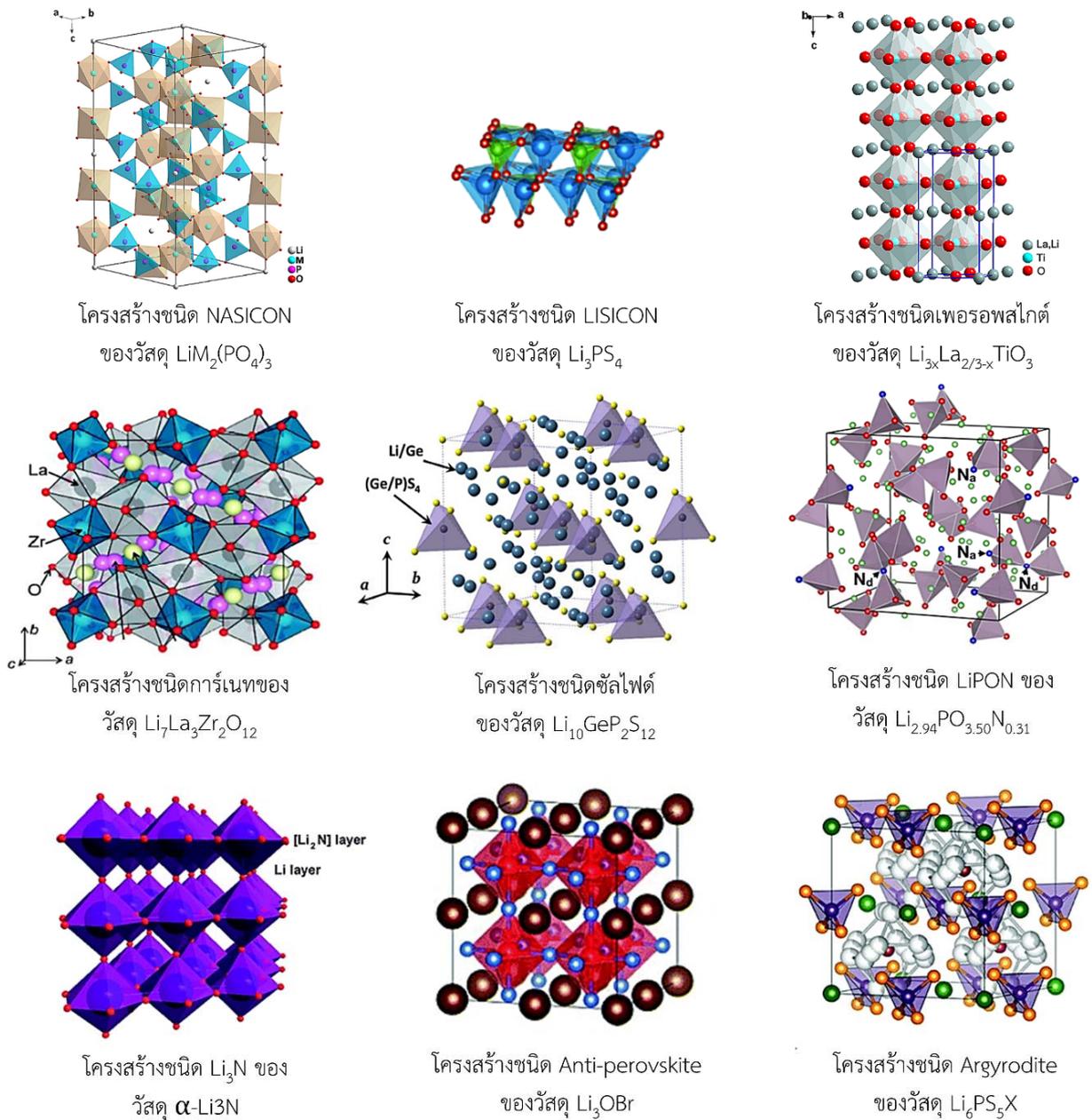
	ชนิด	ตัวอย่าง	ข้อดี	ข้อเสีย
Oxide	NASICON	$\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$	<ul style="list-style-type: none"> <li>การนำไอออนสูง</li> <li>ความเสถียรทางเคมีและเคมีไฟฟ้าที่ดี</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>วัตถุดิบ (<math>\text{GeO}_2</math>) มีราคาแพง</li> </ul>
	LISICON	$\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$	<ul style="list-style-type: none"> <li>ความเสถียรทางเคมีและเคมีไฟฟ้าสูง</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>การนำไอออนต่ำเมื่อเทียบกับ อิเล็กโทรไลต์อื่น ๆ</li> </ul>
	Perovskite	$\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$	<ul style="list-style-type: none"> <li>การนำไอออนในบัลก์สูง</li> <li>ความแข็งแรงเชิงกลสูง</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ไม่เสถียรต่อโลหะลิเทียมที่ความต่างศักย์ต่ำ</li> <li>การนำไอออนที่ขอบเกรนต่ำ</li> </ul>
	Garnet	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>การนำไอออนสูง</li> <li>เสถียรต่อโลหะลิเทียม</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ไม่เสถียรเมื่อสัมผัสกับความชื้นหรือ <math>\text{CO}_2</math> ในอากาศ</li> </ul>
Sulfide	Thio-LISICON	$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>การนำไอออนสูง</li> <li>ความแข็งแรงเชิงกลดีและสามารถยืดหยุ่นได้</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ไม่เสถียรเมื่อสัมผัสกับความชื้นและออกซิเจน</li> <li>ความสามารถในการเข้ากันได้กับขั้วแคโทดต่ำ</li> </ul>
Nitride	LiPON	$\text{Li}_3\text{PO}_4$ ในบรรยากาศ $\text{N}_2$	<ul style="list-style-type: none"> <li>เสถียรต่อโลหะลิเทียม</li> <li>เข้ากันได้ดีกับวัสดุแคโทด</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ราคาแพงไม่เหมาะสำหรับการผลิตระดับอุตสาหกรรม</li> </ul>
	$\text{Li}_3\text{N}$	$\text{Li}_3\text{N}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>การนำไอออนสูง</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ช่วงความเสถียรทางเคมีไฟฟ้าต่ำ</li> </ul>
Halid	Anti-perovskite	$\text{Li}_3\text{OCl}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>เสถียรต่อโลหะลิเทียม</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ไม่เสถียรเมื่อสัมผัสกับความชื้น</li> </ul>
	Argyrodite	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>ความแข็งแรงเชิงกลดีและสามารถยืดหยุ่นได้</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>การนำไอออนต่ำ</li> </ul>

### 3.4 สารประกอบฮาไลด์ (Halide-type)

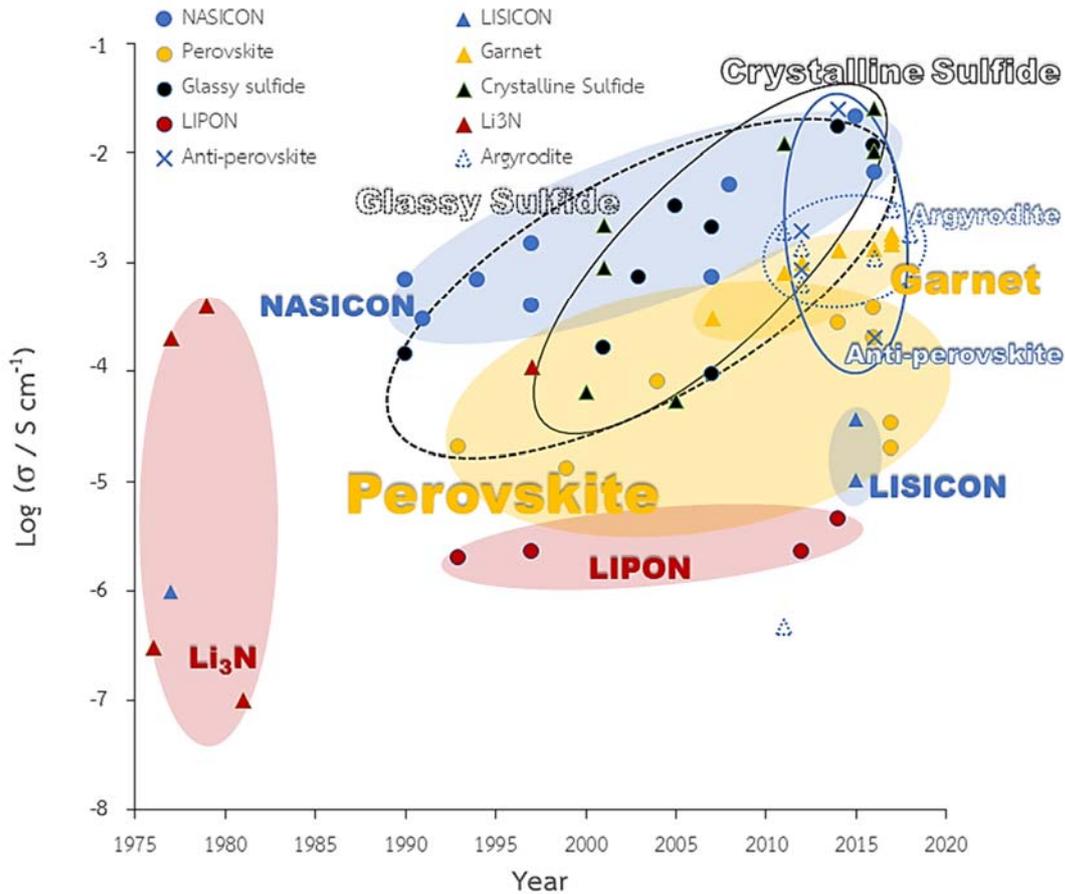
โครงสร้างแบบ Anti-perovskite ได้รับการออกแบบและสังเคราะห์โดยการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์จาก  $\text{A}^+ \text{B}^{2+} \text{X}_3^-$  เป็น  $\text{A}^- \text{B}^{2-} \text{X}_3^+$  โดยที่ตำแหน่งของ A เป็นอะตอมฮาโลเจน (F, Cl, Br, I) ตำแหน่ง B คือออกซิเจนและตำแหน่งของ X คือลิเทียม (Zhao and Daemen, 2012) เช่น  $\text{Li}_3\text{OCl}$  และ  $\text{Li}_3\text{OBr}$  แสดงค่าการนำไอออนประมาณ  $8.5 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์แบบของแข็งได้ แต่อย่างไรก็ตามวัสดุนี้เป็นวัสดุที่ดูความชื้นมากจึงต้องอยู่ภายในบรรยากาศแก๊สเฉื่อย ซึ่งยากต่อการผลิตอิเล็กโทรไลต์แบบของแข็งในระดับอุตสาหกรรม

โครงสร้างแบบ Argyrodite มีสูตรโครงสร้างทั่วไปคือ  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  (X = Cl, Br, I) แสดงค่าการนำไอออนอยู่ในช่วง  $10^{-4}$ - $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ที่  $25^\circ\text{C}$  เนื่องจากการแพร่ของลิเทียมไอออนใช้พลังงานกระตุ้นต่ำ และความไม่เป็นระเบียบของ  $\text{S}^{2-}/\text{Cl}^-$  หรือ  $\text{S}^{2-}/\text{Br}^-$  จึงส่งผลต่อการเพิ่มสภาพคล่องตัวของลิเทียมไอออน (Deiseroth et al., 2008) แต่วัสดุนี้มีซัลเฟอร์เป็นส่วนประกอบจึงไม่สามารถสัมผัสกับอากาศได้ ซึ่งเป็นข้อจำกัดต่อการประยุกต์ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์แบบของแข็งในอุตสาหกรรม

อิเล็กโทรไลต์แบบของแข็งแต่ละชนิดมีข้อดีและข้อเสียที่แตกต่างกัน ซึ่งสรุปไว้ในตารางที่ 1 ดังนี้



รูปที่ 3 แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกของอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ (Awaka et al., 2011; Gregory, 2008; Kim and Siegel, 2019; Kraft et al., 2017; Lacivita et al., 2018; Muy et al., 2018; Ren et al., 2015; Shoji et al., 2019)

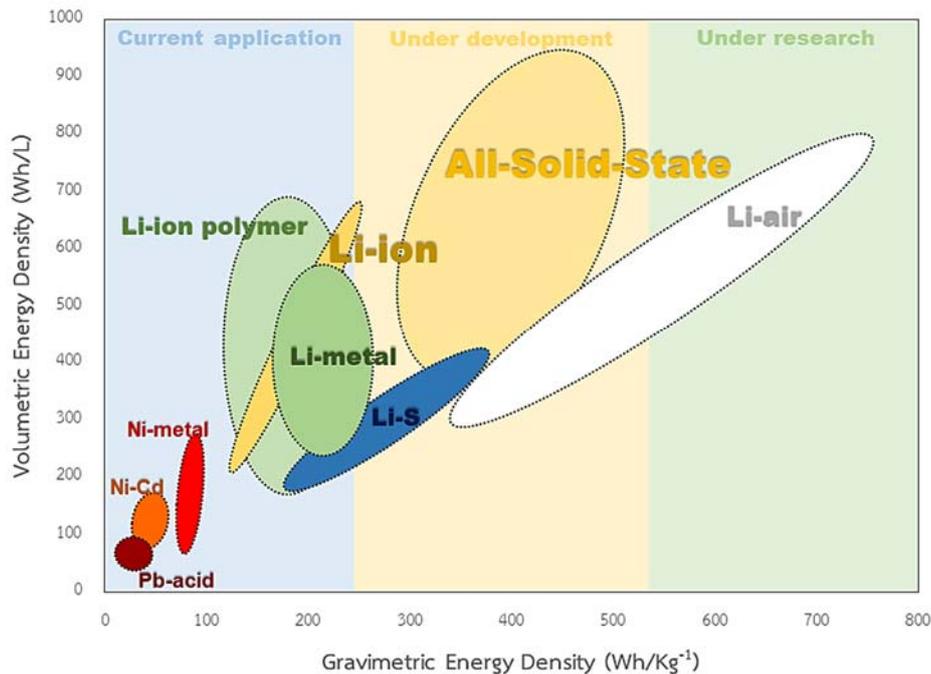


รูปที่ 4 ค่าการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์แบบของแข็งชนิดต่าง ๆ ตัดแปลงจาก (Zheng et al., 2018)

จากรูปที่ 4 แสดงให้เห็นถึงค่าการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์แข็งที่ได้รับการรายงานมา จะเห็นได้ว่า อิเล็กโทรไลต์ประเภทซัลไฟด์มีค่าการนำไอออนสูงที่สุด แต่ไม่เสถียรเมื่อสัมผัสกับความชื้นและออกซิเจนในอากาศ ดังนั้นอิเล็กโทรไลต์ประเภทออกไซด์ที่ถึงแม้จะมีค่าการนำไอออนต่ำกว่า ก็คงยังได้รับความสนใจในการพัฒนามาใช้งานในแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนแบบของแข็งทั้งหมด เนื่องจากมีความเสถียรต่ออากาศมากกว่าอิเล็กโทรไลต์ประเภทซัลไฟด์ และค่าการนำไอออนสูงกว่า  $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิห้อง อีกทั้งยังสังเคราะห์และประกอบแบตเตอรี่ได้ง่าย

#### 4. ความก้าวหน้าของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนแบบของแข็งทั้งหมดในระดับอุตสาหกรรม

เทคโนโลยีการกักเก็บพลังงานด้วยปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าอย่างแบตเตอรี่ นั้น ได้มีการวิจัยและพัฒนาประสิทธิภาพของแบตเตอรี่มาอย่างต่อเนื่อง จากรูปที่ 5 จะเห็นถึงการพัฒนาของแบตเตอรี่ชนิดต่าง ๆ ในปัจจุบันแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนมีการใช้งานมากที่สุด แต่ทว่าในอนาคตแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนจะถูกแทนที่ด้วย แบตเตอรี่ลิเทียมซัลเฟอร์ (lithium-sulfur battery) แบตเตอรี่แบบของแข็งทั้งหมด (all-solid-state battery) และแบตเตอรี่ลิเทียมอากาศ (lithium-air battery) ซึ่งเป็นแบตเตอรี่ที่ตอบโจทย์การใช้งานที่เน้นด้านความปลอดภัยและความหนาแน่นพลังงานสูง



รูปที่ 5 แสดงความหนาแน่นพลังงานของแบตเตอรี่ชนิดต่าง ๆ ที่มีการใช้งานในปัจจุบันและที่อยู่ภายใต้การวิจัยและพัฒนา ดัดแปลงจาก (Birke, 2018; Chung and Manthiram, 2019)

แบตเตอรี่ลิเทียมชนิดของแข็งทั้งหมดได้เริ่มมีการพัฒนาในระดับอุตสาหกรรมโดยบริษัทต่าง ๆ (Sun et al., 2017) เช่น บริษัท Fuji film พัฒนาลีเทียมโพลีเมอร์ชนิดซิลิโคน นอกจากนี้ยังมีสถาบันวิจัย Samsung Yokohama ได้ผลิตแบตเตอรี่ของแข็งทั้งหมดโดยใช้โพลีเมอร์ชนิดซิลิโคน ประกอบด้วย Ni-Co-Mn/Li-P-S/แกรไฟต์ มีความจุไฟฟ้า 2,000 mAh และความหนาแน่นพลังงานถึง 175 Wh·kg<sup>-1</sup> (newenergy-leander, 2016)

ในปี พ.ศ. 2558 ที่งานประชุมแบตเตอรี่ในประเทศไทย ญี่ปุ่น ครั้งที่ 56 บริษัท Sony ได้แสดงแบตเตอรี่ลิเทียมแบบของแข็งทั้งหมดที่มีความยืดหยุ่นโดยใช้โพลีเมอร์ชนิด LiPON และฟิล์มบาง Li<sub>x</sub>M<sub>y</sub>PO<sub>z</sub> เป็นขั้วแคโทด (Yomogida, 2015) แบตเตอรี่สามารถทำเป็นรูปทรงพิเศษและทำงานที่อุณหภูมิห้องได้

ในปี พ.ศ. 2559 กลุ่มวิจัย Kanno ที่สถาบันเทคโนโลยีโตเกียว ร่วมกับ Toyota Motor Corporation และองค์กรวิจัย High Energy Accelerator (Kato et al., 2016) ได้พัฒนา

เซรามิกอิเล็กโทรไลต์ 2 ชนิดคือ Li<sub>9.54</sub>Si<sub>1.74</sub>P<sub>1.44</sub>S<sub>11.7</sub>Cl<sub>0.3</sub> และ Li<sub>9.6</sub>P<sub>3</sub>S<sub>12</sub> ที่มีค่าการนำไอออน 2.5×10<sup>-2</sup> S·cm<sup>-1</sup> และ 1.0×10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup> ที่อุณหภูมิห้องตามลำดับ แบตเตอรี่ที่ใช้โพลีเมอร์อิเล็กโทรไลต์เหล่านี้สามารถทำงานอย่างสม่ำเสมอในช่วงอุณหภูมิ -30 ถึง 100 °C ได้ แบตเตอรี่มีความสามารถของรอบการใช้งานเป็นเวลานาน (ความจุไฟฟ้ายังคงเหลือเกือบ 100% หลังจากผ่านการใช้งาน 1000 รอบ)

นอกจากนี้ยังมีบริษัท Toshiba ผลิตและจำหน่าย อิเล็กโทรไลต์ของแข็งชนิดต่าง ๆ เช่น Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>, Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (LiPON) เป็นต้น (Toshiba Manufacturing Co., n.d.)

## 5. ปัญหาของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนแบบของแข็งทั้งหมด

แบตเตอรี่ลิเทียมชนิดของแข็งทั้งหมดยังคงมีผลกระทบต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ในด้านต่าง ๆ ซึ่งจำเป็นต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมดังรูปที่ 6



รูปที่ 6 แสดงปัญหาและผลกระทบของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนแบบของแข็งทั้งหมด ดัดแปลงจาก (Yao et al., 2015)

6. สรุป

แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนแบบของแข็งทั้งหมดเป็นแบตเตอรี่ที่มีความปลอดภัยสูง มีช่วงอุณหภูมิในการใช้งานที่กว้าง มีความเสถียรทางเคมีไฟฟ้าสูง อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ชนิดนี้ยังคงขึ้นกับอิเล็คโทรไลต์ของแข็งอินทรีย์ที่นำมาใช้งาน ซึ่งมีข้อจำกัดในการใช้งานที่แตกต่างกัน เช่น

1. อิเล็คโทรไลต์ชนิด NASICON, LISICON และ Thio-LISICON มีราคาแพง เนื่องจากมีธาตุ Ge เป็นส่วนประกอบ
2. อิเล็คโทรไลต์ชนิด Garnet, Thio-LISICON, Antiperovskite และ Argyrodite ไม่เสถียรเมื่อสัมผัสกับความชื้นหรือออกซิเจนในอากาศ
3. อิเล็คโทรไลต์ชนิด LISICON และ LiPON เป็นอิเล็คโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำไอออนต่ำ
4. อิเล็คโทรไลต์ชนิด  $Li_3N$  มีช่วงความเสถียรทางเคมีไฟฟ้าต่ำ

อย่างไรก็ตามแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนแบบของแข็งทั้งหมดยังคงต้องคำนึงถึงรอยต่อระหว่างขั้วอิเล็คโทรดและอิเล็คโทรไลต์แข็ง ซึ่งสามารถปรับปรุงเพื่อลดความต้านทานภายในเซลล์แบตเตอรี่ ส่งผลให้แบตเตอรี่แสดงประสิทธิภาพได้ดียิ่งขึ้น

เอกสารอ้างอิง

Ahn, C. W., Choi, J. J., Ryu, J., Hahn, B. D., Kim, J. W., Yoon, W. H., Choi, J. H., Lee, J. S. and Park, D. S. (2014). Electrochemical properties of  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ -based solid state battery. *Journal of Power Sources* 272: 554–558.

Allen, J. L., Wolfenstine, J., Rangasamy, E., and Sakamoto, J. (2012). Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ . *Journal of Power Sources* 206: 315–319.

Awaka, J., Takashima, A., Kataoka, K., Kijima, N., Idemoto, Y. and Akimoto, J. (2011). Crystal Structure of Fast Lithium-ion-conducting Cubic  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ . *CHEMISTRY LETTERS* 40(1): 60–62.

Bates, J. B., Dudney, N. J., Gruzalski, G. R., Zuhr, R. A., Choudhury, A., Luck, C. F., and Robertson, J. D. (1993). Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries. *Journal of Power Sources* 43: 103–110.

Birke, K. P. (2018). The Future of the Lithium-ion Battery Assessment Standards on the Test Bench. *ATZ elektronik Worldwide* 13(5): 16–21.

Boukamp, B. A., and Huggins, R. A. (1976). Lithium ion conductivity in lithium nitride. *PHYSICS LETTERS* 58A: 231–233.

- Buannic, L., Orayech, B., López Del Amo, J. M., Carrasco, J., Katcho, N. A., Aguesse, F., Manalastas, W., Zhang, W., Kilner, J. A. and Llordés, A. (2017). Dual Substitution Strategy to Enhance  $\text{Li}^+$  Ionic Conductivity in  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Solid Electrolyte. *Chemistry of Materials* 29(4): 1769–1778.
- Chen, K., Huang, M., Shen, Y., Lin, Y., and Nan, C. W. (2012). Enhancing ionic conductivity of  $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$  ceramics by introducing  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . *Electrochimica Acta* 80: 133–139.
- Chung, H. T., Kim, J. G., and Kim, H. G. (1998). Dependence of the lithium ionic conductivity on the B-site ion substitution in  $(\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5})\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Sn}, \text{Zr}, \text{Mn}, \text{Ge}$ ). *Solid State Ionics*. 107(1–2): 153–160.
- Chung, S. H., and Manthiram, A. (2019). Current Status and Future Prospects of Metal–Sulfur Batteries. *Advanced Materials* 1901125: 39–42.
- Deiseroth, H. J., Kong, S. T., Eckert, H., Vannahme, J., Reiner, C., Zaiß, T., and Schlosser, M. (2008).  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ : A class of crystalline Li-rich solids with an unusually high  $\text{Li}^+$  mobility. *Angewandte Chemie - International Edition* 47: 755–758.
- Deng, Y., Eames, C., Fleutot, B., David, R., Chotard, J. N., Suard, E., Masquelier, C. and Islam, M. S. (2017). Enhancing the Lithium Ion Conductivity in Lithium Superionic Conductor (LISICON) Solid Electrolytes through a Mixed Polyanion Effect. *ACS Applied Materials and Interfaces* 9(8): 7050–7058.
- Fu, J. (1997). Fast  $\text{Li}^+$  ion conducting glass-ceramics in the system  $\text{Li}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\text{GeO}_2\text{P}_2\text{O}_5$ . *Solid State Ionics* 104(3–4): 191–194.
- Gregory, D. H. (2008). Lithium nitrides, imides and amides as lightweight, reversible hydrogen stores. *Journal of Materials Chemistry* 18(20): 2321–2330.
- Hong, H. Y. P. (1978). Crystal structure and ionic conductivity of  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  and other new  $\text{Li}^+$  superionic conductors. *Materials Research Bulletin* 13: 117–124.
- Inaguma, Y., Liqun, C., Itoh, M., Nakamura, T., Uchida, T., Ikuta, H., and Wakihara, M. (1993). High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate. *Solid State Communications* 86(10): 689–693.
- J. Ying & McGinn, P. J. (2013).  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  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. *Journal of Power Sources* 239: 326–331.
- Kamaya, N., Homma, K., Yamakawa, Y., Hirayama, M., Kanno, R., Yonemura, M., Kamiyama, T., Kato, Y., Hama, S., Kawamoto, K. and Mitsui, A. (2011). A lithium superionic conductor. *Nature Materials* 10: 682–686.
- Kato, Y., Hori, S., Saito, T., Suzuki, K., Hirayama, M., Mitsui, A., Yonemura, M., Iba, H. and Kanno, R. (2016). High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors. *Nature Energy* 1: 1–7.
- Kim, K., and Siegel, D. J. (2019). Correlating lattice distortions, ion migration barriers, and stability in solid electrolytes. *Journal of Materials Chemistry A* 7(7): 3216–3227.
- Kraft, M. A., Culver, S. P., Calderon, M., Böcher, F., Krauskopf, T., Senyshyn, A., Dietrich, C., Zevalkink, A., Janek, J. and Zeier, W. G. (2017). Influence of Lattice Polarizability on the Ionic Conductivity in the Lithium Superionic Argyrodites  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). *Journal of the American Chemical Society* 139(31): 10909–10918.
- Kuwano, J., and West, A. R. (1980). Permanent address : Science University of Tokyo, Department of Industrial Chemistry, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan. 1661. *MRS Bull.* 15: 1661–1667.
- Lacivita, V., Artrith, N., and Ceder, G. (2018). Structural and Compositional Factors That Control the Li-Ion Conductivity in LiPON Electrolytes. *Chemistry of Materials* 30(20): 7077–7090. research-article.
- Liu, Z., Fu, w., Payzant, E. A., Yu, X., Wu, Z., Dudney, N. J., Kiggans, J., Hong, K., Rondinone, A. J. and Liang, C. (2013). Anomalous high ionic conductivity of nanoporous  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$ . *Journal of the American Chemical Society* 135(3): 975–978.
- Manthiram, A., Yu, X., and Wang, S. (2017). Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. *Nature Reviews Materials* 2: 1–16.
- Meethong, N. (2010). วัสดุสำหรับแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน. *วารสารเทคโนโลยีวัสดุ* 52–60.
- Mei, A., Wang, X., Feng, Y., Zhao, S., Li, G., Geng, H., Lin, Y. and Nan, C. (2008). Enhanced ionic transport in lithium lanthanum titanium oxide solid state electrolyte by introducing silica. *Solid State Ionics* 179(39): 2255–2259.
- Minami, K., Hayashi, A., and Tatsumisago, M. (2010). Preparation and characterization of lithium ion conducting  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$  glasses and glass-ceramics. *Journal of Non-*

- Crystalline Solids 356(44–49): 2666–2669.
- Morata-Orrantia, A., García-Martín, S., and Alario-Franco, M. Á. (2003). Optimization of Lithium Conductivity in La/Li Titanates. *Chemistry of Materials* 15(21): 3991–3995.
- Murugan, R., Thangadurai, V., and Weppner, W. (2007). Fast lithium ion conduction in garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . *Angewandte Chemie - International Edition* 46: 7778–7781.
- Muy, S., Bachman, J. C., Giordano, L., Chang, H. H., Abernathy, D. L., Bansal, D., Delaire, O., Hori, S., Kanno, R., Maglia, F., Lupart, S., Lamph, P. and Shao-Horn, Y. (2018). Tuning mobility and stability of lithium ion conductors based on lattice dynamics. *Energy and Environmental Science* 11(4): 850–859.
- Narayanan, S., Ramezanipour, F., and Thangadurai, V. (2012). Enhancing Li ion conductivity of garnet-type  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  by Y- and Li-codoping: Synthesis, structure, chemical stability, and transport properties. *Journal of Physical Chemistry C* 116(38): 20154–20162.
- newenergy-leander. (2016). Rapid development of all solid batteries during ten years. Retrieved from <http://www.najiaoluo.com/caijing/170934.html>
- Ohta, S., Kobayashi, T., and Asaoka, T. (2011). High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$  ( $x = 0-2$ ). *Journal of Power Sources* 196(6): 3342–3345.
- Okumura, T., Ina, T., Orikasa, Y., Arai, H., Uchimoto, Y., and Ogumi, Z. (2011). Improvement of lithium ion conductivity for A-site disordered lithium lanthanum titanate perovskite oxides by fluoride ion substitution. *Journal of Materials Chemistry* 21(27): 10061–10068.
- Okumura, T., Yokoo, K., Fukutsuka, T., Uchimoto, Y., Saito, M., and Amezawa, K. (2009). Improvement of Li-ion conductivity in A-site disordering lithium-lanthanum-titanate perovskite oxides by adding LiF in synthesis. *Journal of Power Sources* 189(1): 536–538.
- Park, M., Jung, H. G., Jung, W. D., Cho, S. Y., Yun, B. N., Lee, Y. S., Chol, S., Ahn, J., Lim, J., Sung, J. Y., Jang, Y. J., Ahn, J. P., Lee, J. H. and Kim, H. (2017). Chemically Evolved Composite Lithium-Ion Conductors with Lithium Thiophosphates and Nickel Sulfides. *ACS Energy Letters* 2(8): 1740–1745.
- Rangasamy, E., Wolfenstine, J., and Sakamoto, J. (2012). The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . *Solid State Ionics* 206: 28–32.
- Ren, Y., Chen, K., Chen, R., Liu, T., Zhang, Y., and Nan, C. W. (2015). Oxide Electrolytes for Lithium Batteries. *Journal of the American Ceramic Society* 98(12): 3603–3623.
- Shoji, M., Cheng, E. J., Kimura, T., & Kanamura, K. (2019). Recent progress for all solid state battery using sulfide and oxide solid electrolytes. *Journal of Physics D: Applied Physics* 52(10).
- Song, S., Lu, J., Zheng, F., Duong, H. M., and Lu, L. (2015). A facile strategy to achieve high conduction and excellent chemical stability of lithium solid electrolytes. *RSC Advances* 5(9): 6588–6594.
- Song, S., Sheptyakov, D., Korsunsky, A. M., Duong, H. M., and Lu, L. (2016). High Li ion conductivity in a garnet-type solid electrolyte via unusual site occupation of the doping Ca ions. *Materials and Design* 93: 232–237.
- Sun, C., Liu, J., Gong, Y., Wilkinson, D. P., and Zhang, J. (2017). Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries. *Nano Energy* 33: 363–386.
- Sun, Y., Suzuki, K., Hori, S., Hirayama, M., and Kanno, R. (2017). Superionic Conductors:  $\text{Li}_{10+\delta}[\text{Sn}_y\text{Si}_{1-y}]_1+\delta\text{P}_2-\delta\text{S}_{12}$  with a  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -type Structure in the  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ - $\text{Li}_4\text{SnS}_4$ - $\text{Li}_4\text{SiS}_4$  Quasi-ternary System. *Chemistry of Materials* 29(14): 5858–5864.
- Teranisi, T., Yamamoto, M., Hayashi, H. and Kishimoto, A. (2013). Lithium ion conductivity of Nd-doped (Li, La)TiO<sub>3</sub> ceramics. *Solid State Ionics* 243: 18–21.
- Thangadurai, V., and Weppner, W. (2006). Effect of sintering on the ionic conductivity of garnet-related structure  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  and In- and K-doped  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ . *Journal of Solid State Chemistry* 179(4): 974–984.
- Toshima Manufacturing Co., L. (n.d.). Lithium-ion battery materials. Retrieved from <http://www.material-sys.com/global/content11/>
- Ujje, S., Hayashi, A., and Tatsumisago, M. (2013). Preparation and ionic conductivity of  $(100-x)(0.8\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.2\text{P}_2\text{S}_5) \cdot x\text{LiI}$  glass-ceramic electrolytes. *Journal of Solid State Electrochemistry* 17(3): 675–680.

- Ujje, S., Hayashi, A., and Tatsumisago, M. (2014). Preparation and electrochemical characterization of  $(100 - x)(0.7\text{Li}_2\text{S}-0.3\text{P}_2\text{S}_5)\text{-xLiBr}$  glass-ceramic electrolytes. *Materials for Renewable and Sustainable Energy* 3(1): 1–8.
- Xu, H., Wang, S., Wilson, H., Zhao, F., and Manthiram, A. (2017). Y-Doped NASICON-type  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  Solid Electrolytes for Lithium-Metal Batteries. *Chemistry of Materials* 29(17): 7206–7212.
- Xu, R. C., Xia, X. H., Li, S. H., Zhang, S. Z., Wang, X. L., and Tu, J. P. (2017). All-solid-state lithium-sulfur batteries based on a newly designed  $\text{Li}_7\text{P}_2.9\text{Mn}_{0.1}\text{S}_{10.7}\text{O}_{0.3}$  superionic conductor. *Journal of Materials Chemistry A* 5(13): 6310–6317.
- Xu, R. C., Xia, X. H., Wang, X. L., Xia, Y., and Tu, J. P. (2017). Tailored  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  glass-ceramic electrolyte by  $\text{MoS}_2$  doping, possessing high ionic conductivity for all-solid-state lithium-sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A* 5(6): 2829–2834.
- Yao, X., Huang, B., Yin, J., Peng, G., Huang, Z., Gao, C., Liu, D. and Xu, X. (2015). All-solid-state lithium batteries with inorganic solid electrolytes: Review of fundamental science. *Chinese Physics B* 25(1).
- Yomogida, H. (2015). Sony Develops All-solid-state Battery. Retrieved from [https://tech.nikkeibp.co.jp/dm/atclen/news\\_en/15mk/111400172/?P=2](https://tech.nikkeibp.co.jp/dm/atclen/news_en/15mk/111400172/?P=2)
- Zeng, X., Qiao, S., Shen, H., Zhao, H., Zhu, J., Peng, Q., and Zeng, S. (2015). Maternal N-Carbamylglutamate Supplementation during Early Pregnancy Enhances Embryonic Survival and Development through Modulation of the Endometrial Proteome in Gilts. *The Journal of Nutrition* 145(10): 2212–2220.
- Zhang, Y., Chen, K., Shen, Y., Lin, Y., and Nan, C. W. (2017). Synergistic effect of processing and composition  $x$  on conductivity of  $x\text{Li}_2\text{S}-(100 - x)\text{P}_2\text{S}_5$  electrolytes. *Solid State Ionics* 305: 1–6.
- Zhao, Y., and Daemen, L. L. (2012). Superionic conductivity in lithium-rich anti-perovskites. *Journal of the American Chemical Society* 134: 15042–15047.
- Zheng, F., Kotobuki, M., Song, S., Lai, M. O., and Lu, L. (2018). Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 389: 198–213.

