第 49 卷第 7 期
2021 年 7 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 7
July，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200906

综 合 评 述

锂金属电池用复合固体电解质及其界面研究进展

王国需，刘 洪，梁宇皓，王秉尧，范丽珍

(北京科技大学新材料技术研究院，北京 100083)

摘 要：相比于液态锂电池，固态锂金属电池由于电解质不易燃、不挥发而具有更高的安全性。此外，固态电解质能够有效抑制锂枝晶的生长，使基于高能量密度的锂金属作为负极材料成为可能。但是，固态锂金属电池存在着界面阻抗大、固体电解质/电极兼容性差、电解质离子电导率低及电化学窗口较窄等问题。因此，开发高性能的柔性固体电解质对推动固态锂金属电池的发展起着重要作用。本工作总结了固态锂金属电池中聚合物与不同类型填料复合最新研究进展及复合固体电解质匹配电极材料时存在的界面阻抗大问题与解决策略。

关键词：固态锂金属电池；复合固体电解质；填料；界面

中图分类号：O646；TM911　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)07–1263–15

网络出版时间：2021–06–25



Research Progress of Composite Solid Electrolytes and Their Interface for Lithium Metal Batteries

WANG Guoxu, *LIU Hong*, *LIANG Yuhao*, *WANG Bingyao*, *FAN Lizhen*

(Institute of Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Solid state lithium metal batteries have extremely high safety, due to the non-flammable and non-volatile characteristics, which makes it possible to use high energy density lithium metal as negative electrode. However, there are still several challenges in the industrialization of solid state lithium metal batteries, such as high interface impedance, poor solid electrolyte/electrode compatibility, low electrolyte ionic conductivity and narrow electrochemical window. Therefore, the development of flexible solid electrolytes with high performance has become an important research topic, in terms of accelerating the development of solid state lithium metal batteries. Here, the latest research progress of composite solid electrolytes in solid state lithium metal batteries and the interface problems and solutions of composite solid electrolyte matching electrode materials will be comprehensively described.

Keywords: solid state lithium metal batteries; composite solid electrolytes; fillers; interface

伴随着人们生活水平的不断提高，对能源装置的安全性及能量密度提出了更高的要求，尤其是在可移动电子设备、电动汽车和大规模储能等领域。锂离子电池作为新型可充电储能装置，具有体积小、能量密度高和循环性能好等优点。然而，传统的液态锂离子电池，在极端或者短路的条件下，容易引发爆炸甚至火灾。另外，高容量的锂金属负极材料在液态锂电池中容易带来“枝晶”或者“死锂”等问题。锂离子电池电解质的固态化，不仅可以解决传统液态锂电池易燃易爆的问题，而且可以实现与高容量的金属锂负极和高压的正极材料相匹配，有望从根本上解决液态锂电池存在的安全及能量密度无法大幅提升的问题。

固体电解质可以分为陶瓷固体电解质、聚合物固体电解质和复合固体电解质[1]。其中，陶瓷固体电解质中的氧化物电解质有着高的离子电导率和良好的稳定性。但是其和电极材料接触时，存在严重的刚性界面，导致锂离子在界面处传输能力差、界

收稿日期：2020–12–06。　修订日期：2021–01–25。
基金项目：国家自然科学基金(51872027)。
第一作者：王国需(1987—)，男，博士研究生。
通信作者：范丽珍(1975—)，女，教授。

Received date: 2020–12–06.　Revised **date:** 2021–01–25.
First author: WANG Guoxu (1987–), male, Doctoral candidate.
E-mail: 18714232750@163.com
Correspondent author: FAN Lizhen (1975–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: fanlizhen@ustb.edu.cn

面阻抗大。另外，像含有高价态元素(Ge^{4+}、Ti^{4+}等)的 NASICON、反钙钛矿固体电解质与锂金属接触时，由于锂金属的强还原性而容易与电解质发生剧烈的副反应，造成界面兼容性差[2]。陶瓷固体电解质中的硫化物电解质有着高的锂离子电导率、热稳定性和易加工性的优点，但是其化学稳定性较差，容易与空气中的水和氧气发生反应，释放出 H_2S 毒性气体[3]。同氧化物固体电解质一样，硫化物固体电解质和正负极材料之间同样表现较差的界面兼容性[2]。聚合物固体电解质有着良好的界面相容性和机械加工性，易于大规模制备[4–5]。但是，其热稳定性和机械稳定性差，室温下离子电导率低等缺点，限制了它们的应用。目前为止，没有单纯的一种固体电解质能够满足高安全、高比能和长寿命固态锂电池开发的需要。复合固体电解质不仅兼顾了聚合物固体电解质良好的粘附性、无机固体电解质高的离子电导率和机械稳定性，而且易于实现卷对卷规模化制备[6–7]，成为固体电解质最具有发展潜力的体系之一。

本综述将从复合电解质所用聚合物基体种类、不同类型填料特点、固体电解质/电极界面问题进行阐述，重点阐述不同类型填料复合对电解质性能的影响。

1 聚合物基体

复合固体电解质常用的聚合物基体有聚醚类(PEO)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚偏氟乙烯–六氟丙烯(PVDF–HFP)、聚离子液体及其衍生物等一系列聚合物载体[8]。

PEO 基体因其链段上的氧原子有强的供电子特性，容易使锂盐当中的 Li^+和 PEO 链段中的氧原子发生络合作用，从而促进 Li^+的解离。另外，PEO 中的氧化乙烯链段具有较好的运动能力，在电场的作用下，Li^+从一个配位点迁移至下一个配位点(图 1)，形成了 Li^+在 PEO 基体内的传输[9–10]。然而 PEO 是半结晶态聚合物，既含有晶相结构又含有非晶相结构，室温下结晶度较高。Li^+与氧原子的络合主要发生在非晶区，晶相结构中链段运动困难。因此，室温下 PEO 的导锂能力较差。为提高 PEO 室温下的离子电导率，通常通过共聚[11]、共混[12]、交联[11]等方法针对聚合物基体结构进行改性，降低聚合物当中结晶相所占比例，提高链段的运动能力，从而实现提高电解质离子电导率的目的。此外，PEO 在高电位电极材料一侧极易被氧化分解，使其难以匹配高压正极材料[13–14]。PEO 作为固态聚合物电解质，虽然和锂负极有着良好的界面相容性，往往需要在较高温度下运行保证高的离子电导率，此时熔融态 PEO 的机械强度不足以抑制锂枝晶的生长[15]。引入无机填料颗粒构建有机–无机复合固体电解质的方式，不仅能有效地降低 PEO 的结晶度，而且可以显著提升复合电解质的机械性能、热稳定性和锂离子迁移数等，有效抑制锂枝晶的生长。

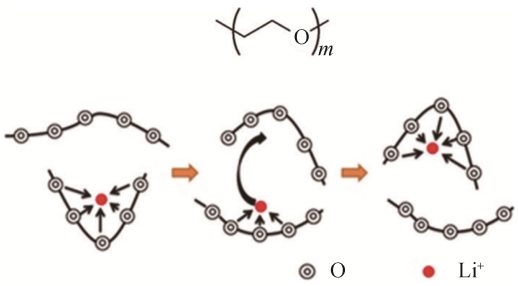


图 1 PEO 的结构单元及其导电机理示意图[10]

Fig. 1 Diagrams of the constitutional units of PEO and proposed migration mechanism of lithium ions in PEO electrolyte[10]

PAN 合成工艺相对简单，是一种具有优良抗氧化性能力的高分子聚合物，聚合物当中的 N 原子同样可以提供孤对电子，与 Li^+发生络合作用。与 PEO 相比，氮原子的电负性要小于氧原子，因此与 Li^+的相互作用要小于 PEO[16]。耐热性及电化学稳定性好，并且不易燃，但由于 PAN 链段中强极性基团—C≡N 与锂金属兼容性差，接触时界面处会发生严重的钝化现象[17]。此外，该聚合物结构规整，容易形成结晶，成膜后脆性大，进一步限制了其应用；常通过和其他聚合物共混、引入增塑剂或者和无机填料复合来提升电解质的机械性能和电化学性能[18]。

具有半晶态的聚偏氟乙烯(PVDF)由于其较强极性吸电子基团(—C—F)、较高的介电常数及较低的玻璃化转变温度，有助于锂盐的解离，提升体系中锂离子的浓度[19]。和 PEO 相比，PVDF 有着更好的热稳定性、电化学稳定性和机械性能[20–21]，但是由于 PVDF 半晶态的性质，在干燥条件下仍被认为是一种不良的锂离子导体，导致其离子电导率仍然较低，单纯的聚合物固体电解质往往无法满足商业化生产的需要。另外，Li 与 F 具有强烈的反应活性，容易生成 LiF 等杂质。因此，在该聚合物体系中，常通过引入增塑剂或无机填料来改善 PVDF 基聚合物电解质的结构和性能，从而提升固态锂电池的性能。为了降低结晶度，通常将六氟丙烯(HFP)引入到

PVDF 聚合物链中，从而提高所得聚偏氟乙烯–六氟丙烯(PVDF–HFP)固体电解质的离子电导率。基于 PVDF 或者 PVDF-HFP 两种聚合物基体都有着良好的独立成膜性能，但机械强度相对较低，难以抑制锂枝晶的生长。解决该问题常用的一种有效方法是将无机填料添加到 PVDF 或者 PVDF-HFP 聚合物基体中以形成固体复合电解质。

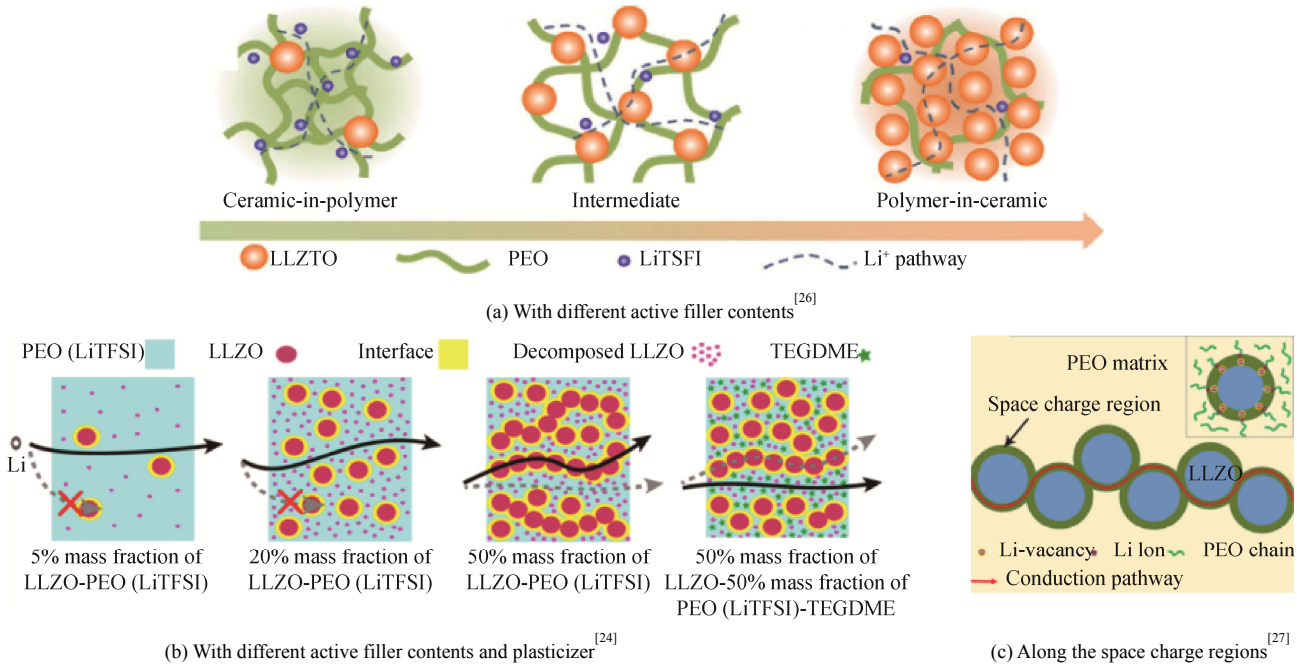
PMMA 是一种非晶型高分子聚合物，其电化学稳定性良好，和金属锂之间存在好的相容性，但 PMMA 存在着独立成膜性能差、离子电导率较低，不过链段中的—COO—对有机碳酸酯类液态电解质有着良好的亲和力，可以显著降低体系的漏液现象，从而提升电解质安全使用性。因此，常通过和其他聚合物基体共混后，浸泡液态电解质中形成凝胶电解质体系，或者通过其他聚合物基体以及无机填料共混的方式来增强电解质的机械性能。

除上述聚合物基体外，聚碳酸乙烯酯(PEC)、聚碳酸亚乙烯酯(PVCA)、聚三亚甲基碳酸酯(PTMC)、聚碳酸丙烯酯(PPC)等一些无定型结构的聚合物电解质也受到研究者的广泛关注。

2　复合电解质中离子传输机制

室温下，聚合物基体往往有着高的结晶度、低的离子电导率和差的机械性能，引入固体填料是常用的改性方式之一。根据填料是否具有离子传导能力，可以分为惰性填料和活性填料。无论是惰性填料还是活性填料，它们的引入都能够机械地扰乱聚合物链的有序性，降低聚合物基体的结晶度和玻璃化转变温度，提升聚合物链段的运动能力，从而提升电解质的离子电导率；陶瓷填料往往有着高的机械性能和良好地抗氧化能力，而聚合物基体的机械性能和抗氧化能力一般较差，复合后通过两者之间的相互作用，可以有效改善电解质的力学性能和抗氧化稳定性[22]，但关于复合后电解质抗氧化能力得以提升的机理研究较少；填料表面的官能团发挥路易斯酸的作用，可以和锂盐相互作用，促进锂盐解离[23]。引入活性填料时，和惰性填料与聚合物复合相同，活性填料同样起到降低聚合物结晶度和提升聚合物电解质机械性能的作用。除此之外，活性填料在特定的条件下还可以参与锂离子的传递。锂离子在复合电解质的传递主体可能是聚合物、界面、活性陶瓷电解质或者三者结合[24–25]，使得复合电解质的锂离子传输机制复杂化。

对于低陶瓷含量的复合电解质，活性填料所起到的作用类似于惰性填料，主要是降低聚合物的结晶度和提升其机械强度的作用，离子传输主要集中于聚合物基体。陶瓷含量不断提升时，锂离子在复合电解质的传输路径也随之改变。文献[26]提出了“ceramic-in-polymer”和“polymer-in-ceramic”概念。在 LLZTO-PEO-LiTFSI 的复合体系中，随着陶瓷含量的不断提升，锂离子传递逐渐从聚合物主体过渡至陶瓷及界面传递[26]，如图 2a。ZHENG 等[24]利用



(a) With different active filler contents[26]

(b) With different active filler contents and plasticizer[24]

(c) Along the space charge regions[27]

图 2　活性填料复合电解质中离子传导途径示意图

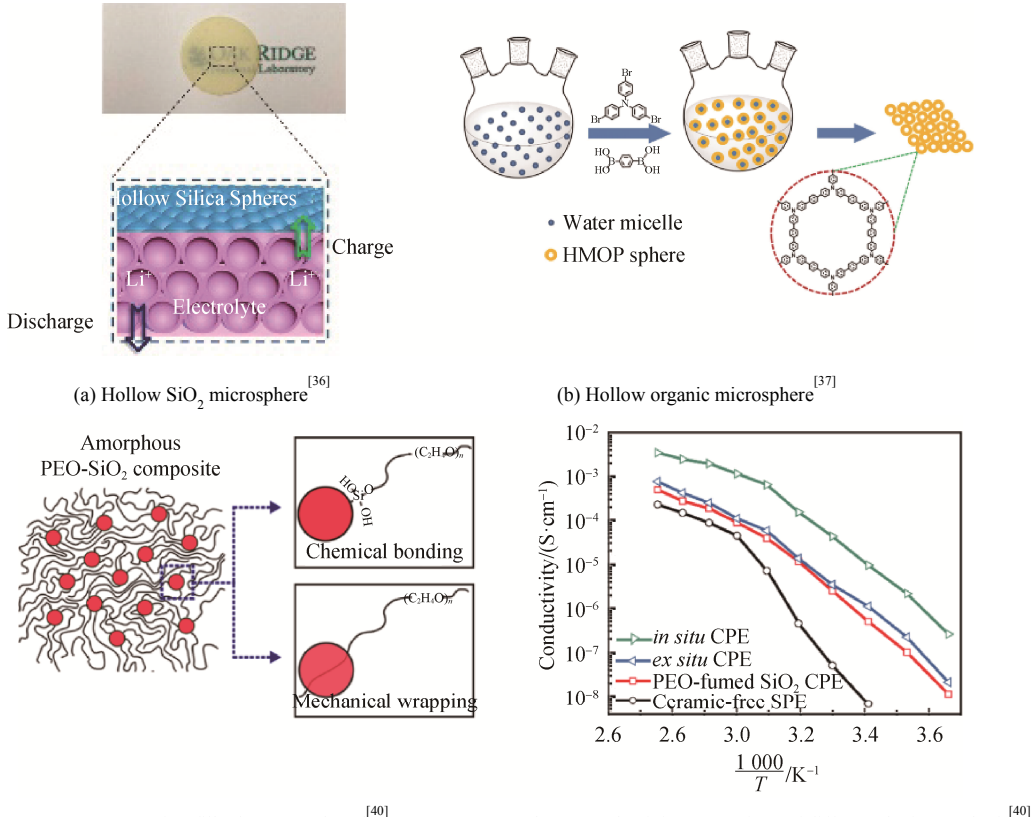
Fig. 2　Schematic illustration of the ionic conduction pathway in the composite electrolyte with active fillers

NMR 技术证明了锂离子在复合电解质 LLZO–PEO/LiTFSI 中，随着陶瓷含量的提升，锂离子的传输路径逐渐由聚合物过渡到陶瓷电解质。向复合体系中引入增塑剂后，锂离子传输路径又由陶瓷电解质转移至聚合物电解质，如图 2b。因此，陶瓷电解质的含量对复合电解质中锂离子的传输有着重要的影响。另外，研究人员还发现，在聚合物和活性填料表面界面处可以形成空间电荷区域，如图 2c。LLZO 晶格位点中的 Li^+趋于移动到空间电荷表面，造成晶格当中形成负电荷空位和空间电荷区域表面富集正电荷。当单个粒子所形成的空间电荷区域相互连接时，可以形成连通的锂离子快速传输路径。此时，复合固体电解质的离子电导率将显著提高。即使 LLZO 含量超过渗滤阈值，空间电荷区域的连续路径仍可以视为锂离子运输的快速通道[27]。

聚合物–活性填料复合电解质在什么条件下能够获得最优的性能，目前并无规律可循。因为填料的形貌、大小、维度，锂盐种类等因素，都可能导致所得性能差别。如在纳米线 LLTO-PAN 复合电解质中，15%(质量分数)时电导率最高[28]。然而，对于 LAGP-PEO 复合电解质，80%的 LAGP 电导率最高[29]。

3 聚合物与惰性填料复合

Weston 和 Steele 成为最早将无机填料引入到聚合物体系中的研究团队[30]。他们把约 300 目无机填料 α-Al_2O_3 引入到 PEO/$LiClO_4$ 中。发现 10% (体积分数) α-Al_2O_3 尽管对聚合物离子电导率的提升影响微不足道，但是温度超过 100 ℃时，在改善聚合物电解质机械性能方面发挥着重要的作用。随着研究的发展，不同类型的惰性填料(SiO_2[31]、TiO_2[32]、ZrO_2[33]、MOF[34]等)被引入到聚合物基体中。相比于微米级无机惰性填料，纳米化的惰性填料在改善聚合电解质离子电导率、抗氧化能力和提高离子迁移数等方面有着更显著的影响。DISSANAYAKE 等[35]研究发现，相同条件下，4 种粒径 Al_2O_3 填料中，5.8 nm 最小粒径的 Al_2O_3 有着最高的比表面，使得聚合物和填料表面路易斯酸位之间有着较强的相互作用，显著降低了 PEO 的结晶度，促进锂盐的解离，提升了电解质的离子电导率。为了进一步提升电池的能量密度降低复合电解质的质量，与空心惰性无机填料(空心 SiO_2[36]、Al_2O_3[36]等)复合，如图 3a。除此之外，ZHOU 等[37]利用有机介孔空心纳米球作为填料构建的复合电解质膜(图 3b)，有着机械强度高、热



(a) Hollow SiO_2 microsphere[36] (b) Hollow organic microsphere[37]

(c) SiO_2 filler by *in situ* doped[40] (d) Ion conductivity comparison of different doping methods[40]

图 3 聚合物和惰性填料复合

Fig. 3 Polymer composite with inert fillers

稳定性好的特点，可阻挡金属锂/钠金属枝晶的生长。

采用浇铸方式所制备的复合电解质膜，填料往往无法均匀分散在聚合物基体中。当填料含量超过一定量时，极容易发生团聚，反而影响了锂离子的快速传输，造成复合电解质离子电导率的降低[38–39]。Cui 等[40]采用在聚合物体系中原位合成陶瓷填料颗粒的方法(图 3c)制备了复合电解质。该方法制备的直径为 12 nm 的单分散 SiO_2 纳米球与 PEO 链之间有着较强的相互作用，明显抑制了 PEO 的结晶，促进了聚合物链段的运动，从而促进了 Li^+的传输，30 ℃时可以达到 4.4×10^{-5} S/cm(图 3d)。

4　聚合物与活性填料复合

活性填料主要分为氧化物活性填料和硫化物活性填料。其中，氧化物活性填料研究较多的是晶态石榴石型[41–43]、NASICON 型[44–45]、钙钛矿型[46–47]、LISICON 型[48]等和非晶态 LiPON 薄膜型[49]。硫化物活性填料主要是 thio-LISICONs[50]和 Argyrodites 型[51]。对于实验室研究，往往需要将陶瓷电解质粉体压制成片后在高温下烧结。但是，对于大规模的工业生产，由于烧结及后期处理过程中陶瓷片易断裂，这种方法不合适。因此，未来固体电解质实用化的发展方向之一，是活性固体电解质填料与聚合物的结合，它可以结合快离子导体离子导电率高的优点，解决界面接触不良的问题。

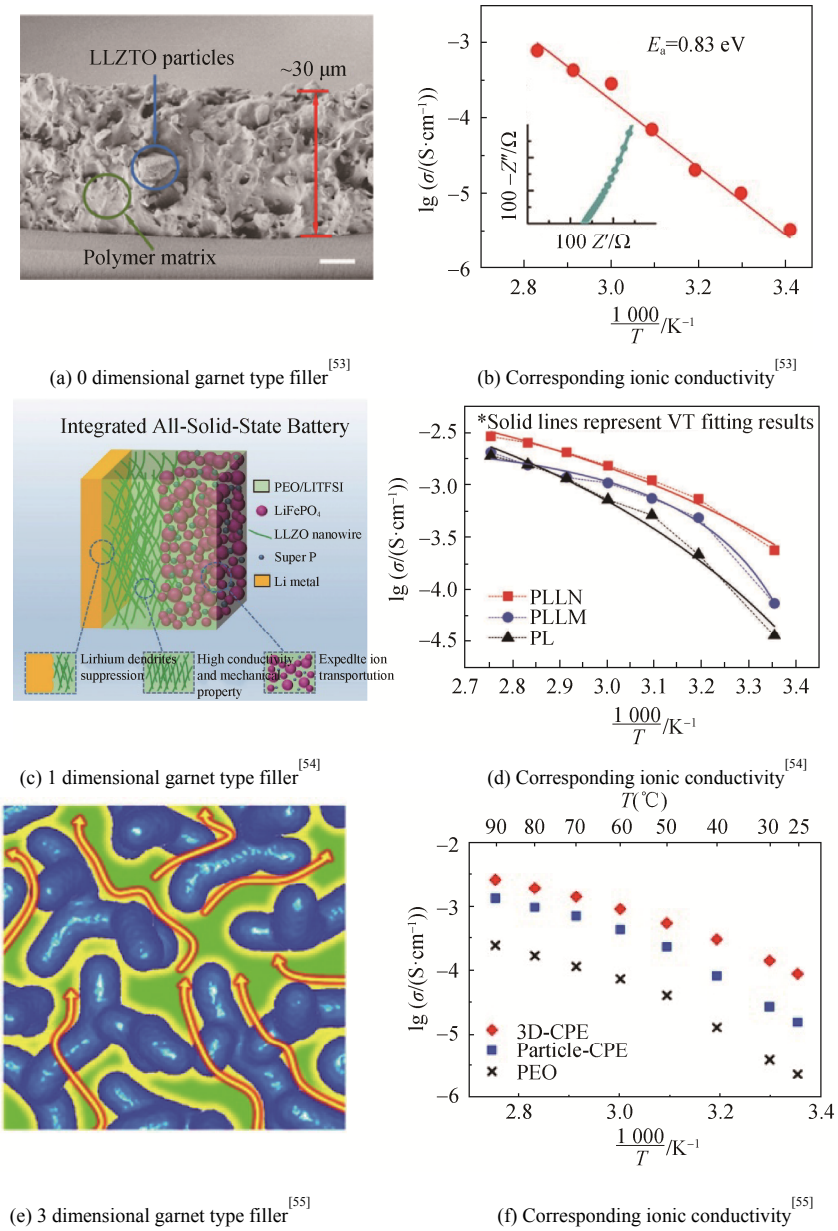
4.1　聚合物与石榴石结构固体电解质复合

2003 年，Thangadurai 等[41]合成石榴石型固体电解质 $Li_5La_3M_2O_{12}$ (M=Nb、Ta)，$Li_5La_3M_2O_{12}$ 材料的室温离子电导率约为 10^{-6} S/cm。2007 年，Murugan 等[42]利用 Zr^{4+}全部取代 $Li_5La_3M_2O_{12}$ (M=Nb、Ta)中的 M，制备了 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO)固体电解质，室温离子电导率达到 2.44×10^{-4} S/cm。相比于 $Li_5La_3M_2O_{12}$ (M=Nb、Ta)，LLZO 的室温离子电导率提升了两个数量级，其主要原因在于半径较小的 Zr^{4+}取代 M 位后，所形成的锂离子传输通道尺寸，更有利于锂离子的传输。LLZO 有四方相和立方相，立方相 LLZO 锂离子电导率比四方相 LLZO 高 2 个数量级。这是因为立方相 LLZO 在 *a*, *b*, *c* 3 个方向上都有均匀分布的锂离子扩散通道，而四方相 LLZO 只有 *a*, *b* 2 个方向上有二维锂离子扩散通道[52]。很多研究者利用立方相的 LLZO 作为填料与聚合物复合，目的在于性质稳定的 LLZO 不仅能提升聚合物固体电解质机械性能，而且在特定条件下，LLZO 内部可以形成新的离子传输通道。

填料的维度、质量等能够对复合固体电解质的性能产生明显影响。其中，研究最多的是聚合物与 0 维 LLZO 颗粒填料的复合。在聚合物为主体的复合固体电解质中，一般当填料能够形成有效的渗流网络时，复合电解质的离子电导率可以显著提高。ZHAO 等[53]制备了聚氧化乙烯(PEO)–锂双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺(LiTFSI)–$Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{12}$ 陶瓷粒子复合固体电解质膜(图 4a)。复合固体电解质有效地固定阴离子，使锂离子传输过程中实现均匀分布。一方面，活性陶瓷填料起到了阻止枝晶的刚性作用；另一方面，聚合物–锂盐基底作为软性部分来适应电极的变化，以保持紧密接触的界面和足够的跨边界离子输运。在陶瓷含量为 40%的复合电解质中，室温下的离子电导率达到 1.12×10^{-5} S/cm (图 4b)。和颗粒填料相比，1 维填料更易提供的局部连续传导路径，从而使复合固体电解质展示更高的离子电导率。WAN 等[54]采用 PEO 与 10% LLZO 纳米线复合，有效地提升了复合电解质的离子导电性和机械强度(图 4c~图 4d)。由于无机固体电解质颗粒的团聚，聚合物电解质和无机固体电解质的简单组合并不总是增强电解质的离子导电性。优异的无机固体电解质填料的形态，可以在充放电循环中使锂离子在正负极之间快速传输。3 维结构无机固体电解质填料和聚合物的结合，提供了另一种在固体电解质中实现锂离子快速传输的可能性。Bae 等[55]采用纳米结构的水凝胶为模板，制备了 3 维互连的石榴石多孔框架结构，孔结构中引入聚合物 PEO 构建复合固体电解质。该复合电解质在室温电导率达到 8.5×10^{-5} S/cm，在 60 ℃时提高到约 10^{-3} S/cm(图 4e~图 4f)。

4.2　聚合物与 NASICON 固体电解质复合

1976 年，Goodenough 和 Hong 提出了 NASICON 型固体电解质 $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ $(0<x<3)$[44–45]。NASICON 型电解质通式可以表示成 $M[A_2B_3O_{12}]$，分子式中，M, A, B 分别对应一价、四价和五价离子。晶体的 3 维结构由 AO_6 八面体和 BO_4 四面体通过共顶点的氧原子连接[56]。后来研究者用 Li^+替代结构中的 Na^+，然而其离子电导率较低，主要是因为 Li^+的尺寸小于 Na^+，原本适合于 Na^+传导的通道对于 Li^+不合适，导致电解质材料的离子电导率较低[57]。改进方法是在不改变 NASION 晶体结构的前提下，对骨架中的离子用适当尺寸的离子进行替换，从而得到适合于 Li^+传输通道。$Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP)与 $Li_{1+x}Al_yGe_{2-y}(PO4)_3$ (LAGP)由于其高的离



(a) 0 dimensional garnet type filler[53] (b) Corresponding ionic conductivity[53]

(c) 1 dimensional garnet type filler[54] (d) Corresponding ionic conductivity[54]

(e) 3 dimensional garnet type filler[55] (f) Corresponding ionic conductivity[55]

图 4 不同维度的 garnet 型活性填料复合电解质及对应离子电导率

Fig. 4 Composite electrolytes with different dimensions of garnet type active fillers and corresponding ionic conductivity

子电导率和空气稳定性，是目前研究较多的 2 种 NASION 型固体电解质。然而，由于电解质中 Ti^{4+}、Ge^{4+}高价态元素的存在，使得其易与还原性极强的金属锂发生反应。因此，很多研究者通过与聚合物复合的形式，将 NASICON 型固体电解质高的离子电导率和聚合物电解质对锂金属稳定、良好的柔性结合起来。

YANG L 等[58]制备了由 0 维无机固态颗粒 70% LATP、15% PEO 和 15%硼化聚乙二醇组成的柔性复合固体电解质膜，如图 5a。这种膜在 60 电导率可达 2.5×10^{-4} S/cm(图 5b)，对锂金属具有好的稳定性，这可归因于其设计良好的组合成分：致密的无机锂离子导电层为膜提供了良好的机械强度，并在物理上阻碍了锂枝晶的自由生长；而平面硼化聚乙二醇低聚物的加入不仅破坏了 PEO 结构的结晶性，使其具有良好的离子导电性，而且促进了界面间的软接触。此外，通过将该膜应用于 $LiFePO_4$/Li 电池并在 60 ℃测试其恒电流循环性能，在 0.1C 和 2C 下分别提供 158.2 和 94.2 mAh/g 的容量。Fan 课题组采用静电纺丝技术制备了 1 维 LATP 纳米线，然后再与 PEO 复合成膜，该复合固体电解质膜不仅抑制了锂枝晶的生长，而且在锂对称电池 0.3 mA/cm^2 电流密度下表现了良好的安全性和稳定性(图 5c~图 5d)[59]。在理想的情况下，离子传输路径越直，越利

于快速传输[25]。和 garnet 型固体电解质不同，NASICON 电解质对水和空气有着良好的稳定性。ZHAI 等[60]利用冰模板法制备了垂直排列多孔的 3 维 LATP 固体电解质，和 PEO 复合后，电解质在保持柔韧性的同时最大限度地提高了离子导电性。这种垂直排列的结构有着连续的离子传输通道，其电导率达到 0.52×10^{-4} S/cm，是随机分散纳米颗粒复合电解质的 3.6 倍(图 5e~图 5f)。

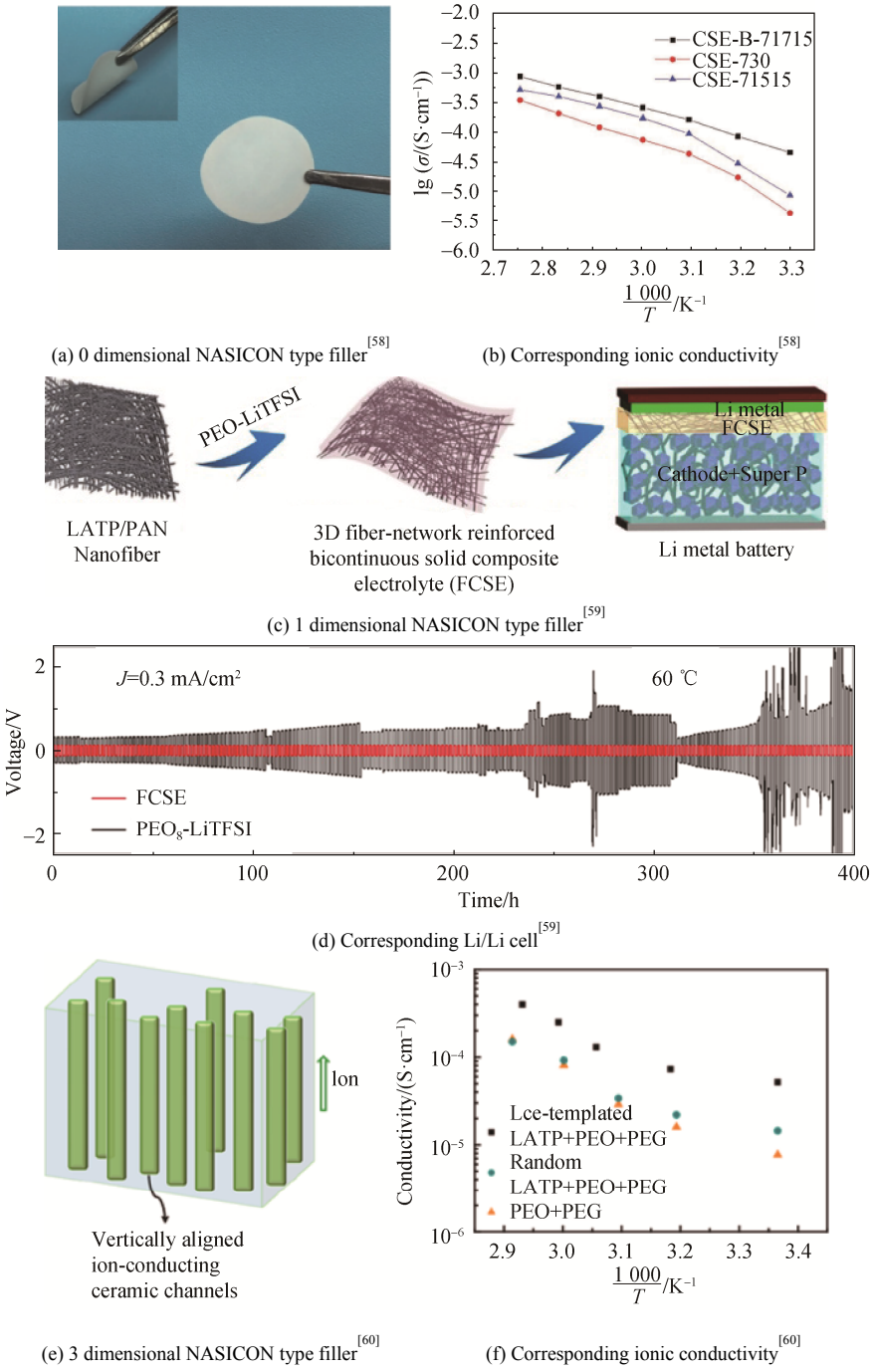


图 5　不同维度的 NASICON 型活性填料复合电解质及对应电化学性能

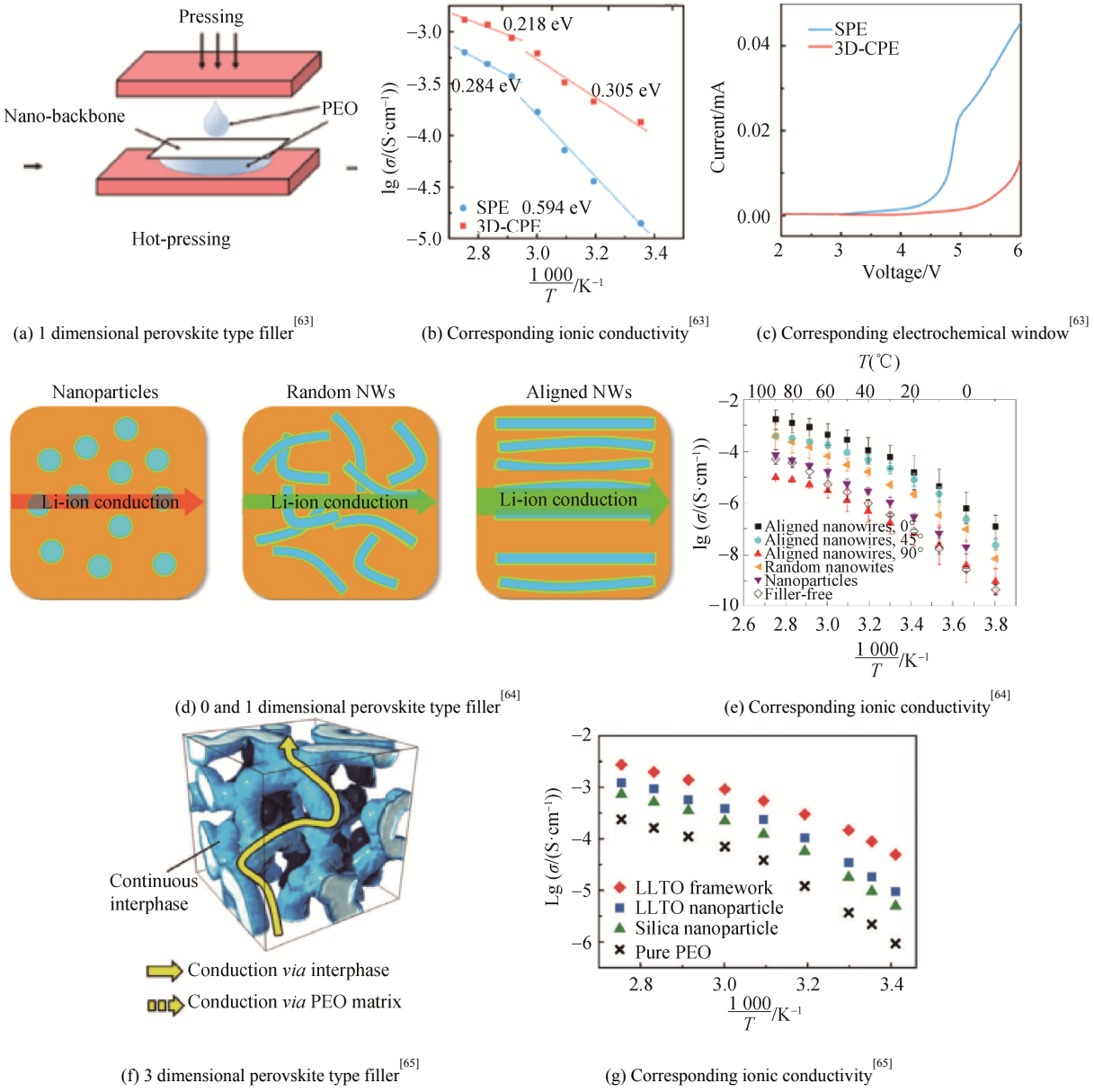
Fig. 5　Composite electrolytes with different dimensions of NASICON type active fillers and corresponding electrℂhemical performances

4.3　聚合物与钙钛矿结构固体电解质复合

钙钛矿结构固体电解质结构通式为 $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ ($0.04<x<0.17$，LLTO)[46–47]，分子式为 ABO_3，由共顶点的 BO_6 八面体构成。当 x=0.11 时，电解质室温离子电导率可以达到 10^{-3} S/cm[61]，然而，由于大的晶界阻抗致使电解质的总电导率下降 2 个数量级[62]。对电解质改性的方法常用元素替换和元素掺杂的方式。同 LATP 相同，由于电解质内部

Ti^{4+}的存在，使其难以与锂匹配，严重限制了其实际应用。

WANG 等[63]利用热压法制备了 LLTO 纳米线和 PEO 复合物电解质(图 6a)，研究了锂盐浓度对复合电解质导电性能的影响，在室温下获得了高达 1.8×10^{-4} S/cm 离子电导率(图 6b)和 4.5 V 的电化学窗口(图 6c)。LIU 等[64]证明了具有随机分散的 LLTO 纳米线为填料的复合固体电解质与纯聚合物固体电解质、LLTO 颗粒为填料复合固体电解质相比，可显著提高其离子电导率。而有序排列的无机 LLTO 纳米线为填料的复合固体电解质在 30 ℃条件下显示出 6.05×10^{-5} S/cm 的离子导电性，比随机排列 LLTO 纳米线的复合电解质高 1 个数量级(图 6d, e)。高浓度纳米填料的团聚是锂离子导电性的主要障碍。BAE 等[65]设计了 1 种 3 维纳米结构的水凝胶衍生 $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$ (LLTO)骨架，用作高性能复合聚合物电解质的三维纳米填料(图 6f)。研究表明：LLTO 骨架的预渗流结构使复合电解质在室温下锂离子电导率提高到 8.8×10^{-5} S/cm(图 6g)，明显高于颗粒填料复合或纯聚合物固体电解质。



(a) 1 dimensional perovskite type filler[63] (b) Corresponding ionic conductivity[63] (c) Corresponding electrochemical window[63]

(d) 0 and 1 dimensional perovskite type filler[64] (e) Corresponding ionic conductivity[64]

(f) 3 dimensional perovskite type filler[65] (g) Corresponding ionic conductivity[65]

图 6 不同维度的钙钛矿型活性填料复合电解质及对应电化学性能

Fig. 6 Composite electrolytes with different dimensions of perovskite type active fillers and corresponding electr℃hemical performances

4.4 聚合物与硫化物固体电解质复合

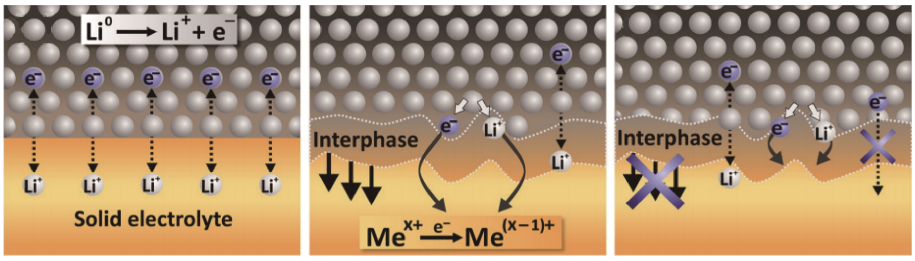
硫化物电解质因其超高的锂离子电导率、良好的加工性能及宽的电化学窗口成为当前最具有潜力的固体电解质。目前，硫化物电解质大致可分为 3

类：硫化物玻璃电解质(Li_2S–P_2S_5)、硫化物玻璃陶瓷电解质(Li_7PS_{11})及硫化物陶瓷电解质($Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$；$0<X<1$)[66]。近年来，硫化电解质的电导率得到了空前的提升，甚至达到液体电解质水平。然而，硫化物对水、空气及许多常见的有机溶剂不稳定，限制了其应用。通常采用直接冷压的方式，但是这种方法所制备的电解质往往需要较厚才能保证电池不短路。较厚的硫化物电解质严重限制了电池质量能量密度的提升，同时也不适用于规模化的卷对卷制备[67]。常采用非极性或者极性较小的溶剂将聚合物和硫化物均匀混合后刮涂成膜[67–68]，聚合物和硫化物混合后干法热压成膜[69]，或者借助一些多孔聚合物基底制备成膜的方式，制备具有一定机械强度、薄的硫化物复合固体电解质膜[70]。

Nam 等[68]使用丁腈橡胶(NBR)作为黏合剂，使用二甲苯作为溶剂，直接将浆料涂覆在电极材料表面，整个固体电解质的厚度在 30 μm 左右。通过这种方式使电极和电解质之间形成更好地接触，提高了固体电解质离子导电性。WANG 等采用湿法预先将 Li_6PS_5Cl/PVDF 混合，然后再进行热压成膜。系统地研究了 PVDF 含量对 LPSCl/PVDF 电解质微观结构、形貌和离子电导率的影响[69]。Kim 等[70]将 Li_6PS_5[Cl，Br]溶到乙醇中后，借助具有良好的机械强度、高孔隙率和高热稳定性的聚亚酰胺纤维膜为支撑骨架，制备了单离子导体的硫化物电解质膜。通过这种方式所制备的电解质膜的厚度控制在 40~70 μm，$Li_6PS_5Cl_{0.5}Br_{0.5}$ 的离子电导率达到 2×10^{-3}S/cm。

5　界面问题

固体电解质和锂金属的接触形成中间界面层有 3 种不同的形式[71]。第 1 种形式热力学稳定界面，固体电解质完全不与锂金属发生反应，形成稳定的离子导体界面层，如图 7a。第 2 种形式是热力学不稳定界面，如图 7b。反应所生成的界面层为混合导体界面层，界面层可能继续向电解质一侧生长，这种形式的界面层容易造成电池的自放电。如果分解产物是锂离子导体和电子绝缘体，则形成稳定的固体电解质中间相，如图 7c。LATP、LLTO 和 LAGP 等含有高价态阳离子，与锂接触会发生反应，形成 1 个不稳定的界面，最终导致陶瓷片中微裂纹形成，界面的粉碎造成阻抗随时间急剧增加。电解质和正极之间的界面问题，除了界面电阻大问题外，还存在着空间电荷层和元素互扩散等问题[6]。固体电解质(尤其是无机固体电解质)与电极接触不良是造成界面阻抗大的主要原因。在反复充放电过程中，正负极电极材料的体积变化会导致电极与固体电解质之间失去有效接触，从而限制了锂离子在界面区域的传导和电池的后续循环性能。和无机固体电解质相比，虽然复合电解质界面问题可以大大减小，但是仍存在着离子传输较为困难的问题。在使用的复合电解质的固态电池体系中，关于界面问题常通过少量液体润湿、层状复合电解质设计、电池集成方式设计及使用增塑剂等方式解决。



(a) Non-reactive and thermodynamically stable interface　(b) Reactive and mixed conducting interphase　(c) Reactive and metastable SEI

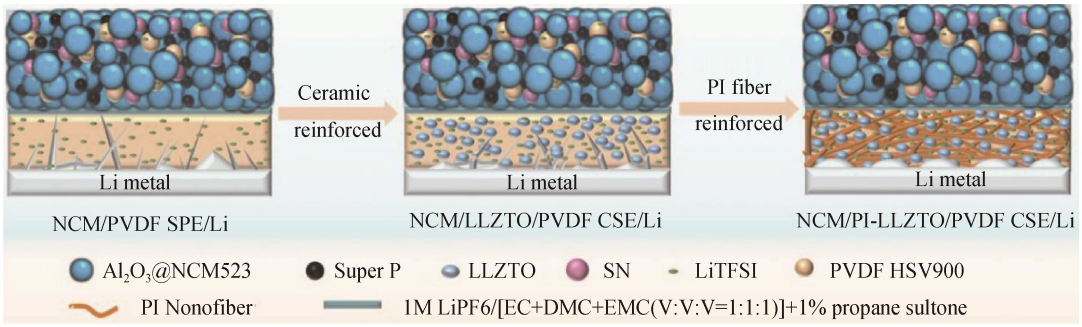
图 7　金属锂/固体电解质界面类型[71]

Fig. 7　Types of interfaces between lithium metal and solid electrolytes[71]

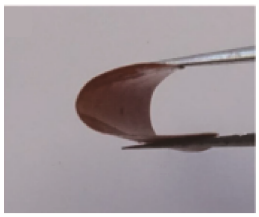
5.1　少量液体润湿

由于固体电解质及电极材料的浸润性和流动性较差，难以实现好的界面接触和浸润，导致在固态电池中贫乏的锂离子传输通道。为了加快离子在界面处的快速传输的同时，还能保证电池的安全性，常采用界面处液体润湿的方式，界面处形成固-液混合，减小离子界面处的传输阻抗。近期，Fan 课题组借助具有机械强度的多孔聚酰亚胺薄膜，制备了 LLZTO 和 PVDF 复合高强度电解质膜(图 8a)，为解决复合电解质和电极间的固-固不良接触，在复合电解质/正极界面加入少量的液体电解质(~4 μL/cm^2)，显著降低了界面阻抗，提升了电池性能[72]。除了电解液，热稳定性较好的离子液体也常被用作界面润湿剂。LI 等[73]制备了一种由无机陶瓷颗粒($Li_{6.75}La_3$

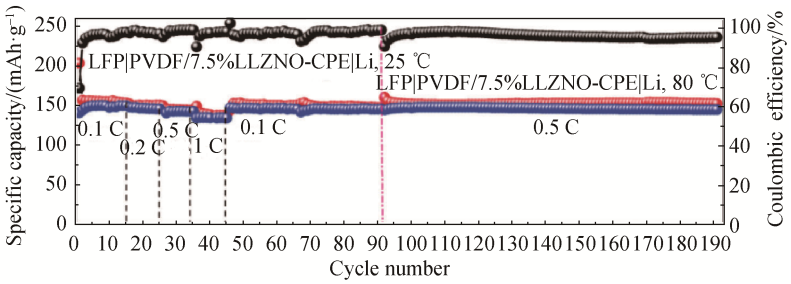
$Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$，LLZNO)、PVDF 和 $LiClO_4$ 组成复合电解质膜(图 8b)。利用界面化学反应的强耦合效应和 LLZNO 与 PVDF 的协同效应，离子液体润湿的 LLZNO 基复合电解质 $LiFePO_4$/Li 固态锂电池界面，无论是在室温、80 ℃、甚至是 120 ℃条件下，都表现了良好的电化学性能，如图 8c。



(a) Liquid electrolyte wetted[72]



(b) Ionic liquid wetted[73]



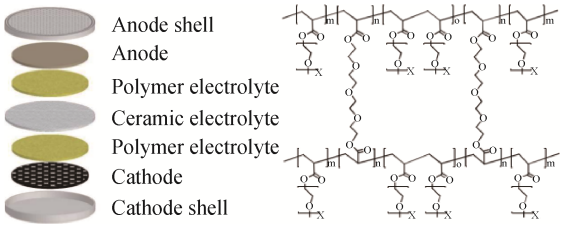
(c) Corresponding electrochemical performance[73]

图 8 复合电解质匹配正负极构成的固态电池中少量液体润湿界面

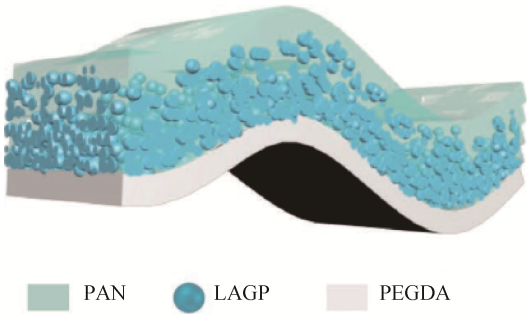
Fig. 8 Wetted interface of a small amount of liquid in solid batteries composed of a composite electrolytes matching positive and negative electrodes

5.2 层状复合电解质设计

在高能量密度的固态锂金属电池中，除了严重的界面阻抗问题外，还存在负极侧因电解质强度较低导致的难以抑制锂枝晶生长和正极侧因电解质抗氧化能力较差导致的在高电位易被分解的问题。针对正负极侧界面问题，ZHOU 等[74]设计了一种结合了陶瓷和聚合物优点的聚合物/陶瓷电解质/聚合物“三明治”复合固体电解质。在这种“三明治”结构中，由于盐阴离子转移受阻，Li/聚合物界面的双层电场减小。聚合物层粘附/润湿锂金属表面，使界面锂离子通量更加均匀，如图 9a。通过层状电解质的结构设计，在解决界面问题的同时，可以实现复合电解质的电化学窗口及机械强度的双向提升，从而在保证电池安全性前提下提升电池的能量密度。DUAN 等[75]设计了一种非对称的多层固体电解质。耐氧化聚 PAN 与正极接触，耐还原聚乙二醇二丙烯酸酯与锂金属负极接触，中间层用 PAN@LAGP (80%)柔性、高强度的复合电解质，如图 9b。该设计将固体电解质的电化学窗口拓宽到 5 V，克服了界面不稳定性问题。在 2 mA/cm^2 的电流密度下，锂对称电池在 1 000 h 内保持稳定的极化小于 40 mV，有效地抑制了枝晶的形成。



(a) Polymer/ceramic/polymer[74]



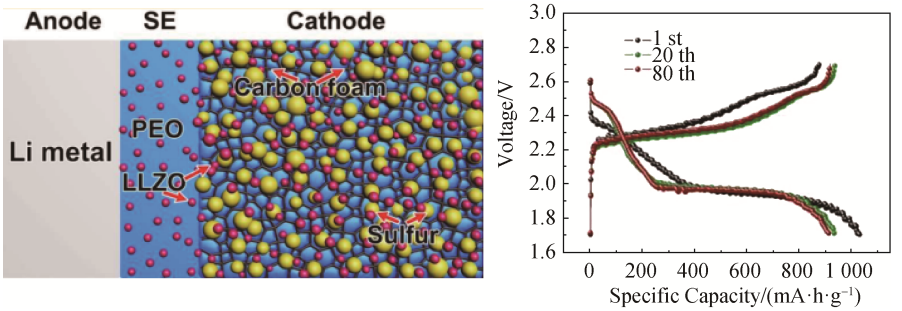
(b) Polymer/composite electrolyte/polymer[75]

图 9 层状复合固体电解质

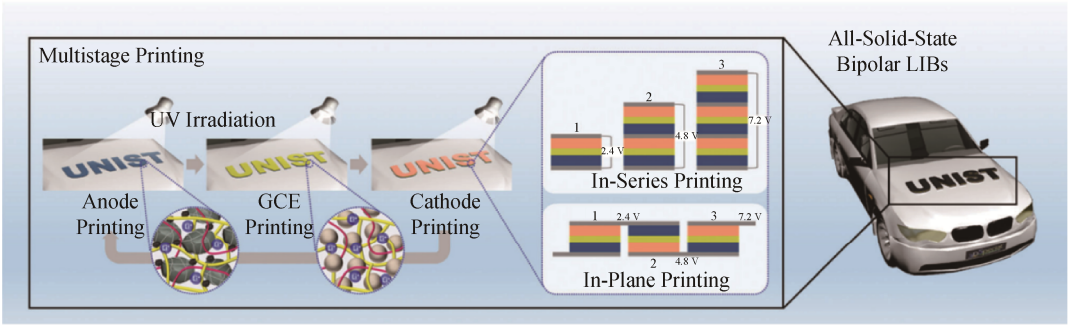
Fig. 9 Layered solid state composite electrolyte

5.3　电池的集成方式设计

复合固体电解质前驱体浆料电极涂覆、印刷技术及原位固化等集成方式可以有效降低界面阻抗。在电解质流延态时进行集成，能实现电解质和电极颗粒之间的贯通，在电极内部及界面处形成连续离子传输通道，加快离子传输。TAO 等[76]将电解质前驱体液直接涂覆在正极材料表面，然后和金属锂负极组装固态锂-硫电池(图 10a)，有效降低了界面阻抗，在 37 ℃时，比容量可达 900 mAh/g 以上，如图 10b。KIM 等[77]利用印刷技术开发了 1 种柔性双极固态锂电池，将电极浆料和复合电解质前驱体层层印刷涂覆，电解质原位固化后，实现电解质和电极材料的紧密接触，如图 10c。



(a) Composite electrolyte coating on positive material[76]　(b) Corresponding electrochemical performance[76]



(c) Printing technology integration[77]

图 10　固态锂电池集成方式降低界面阻抗

Fig. 10　Integration of solid-state lithium battery reduces the interface impedance

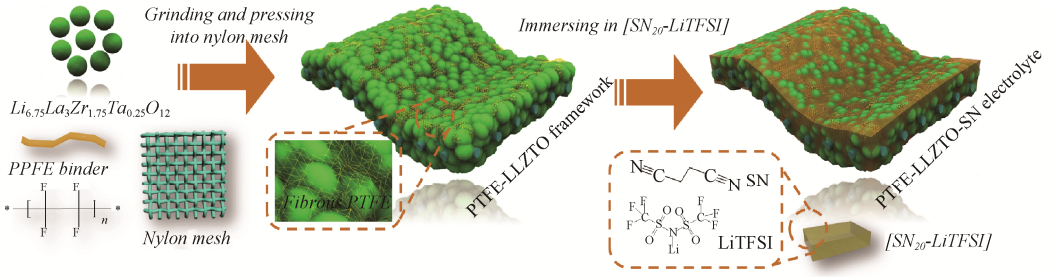
5.4　引入增塑剂

由于固体电解质与电极材料之间的 Li^+输运动力学差，导致界面阻抗大，限制了电池活性材料的有效负载和能量密度。为了解决界面问题并获得更高的能量密度，室温下一些黏度较大的导锂性物质常被用作复合固体电解质的增塑剂[78–80]。它们的引入不仅能够增强复合电解质的柔性，降低电解质/电极间的界面阻抗，而且在电解质内部能够形成有效的锂离子传输网络，加速锂离子的传输。近期，Fan 课题通过无溶剂的简单研磨成膜方法，制备了由聚四氟乙烯黏合剂连接的 3D LLZTO 自支撑框架。随后，用丁二腈增塑剂填充柔性 3D LLZTO 骨架，得到了石榴石基复合电解质[81]，如图 11a。相互连接的 LLZTO 粒子与丁二腈之间的连续 Li^+转移通道，软电解质/电极界面共同促进了锂对称电池良好的长期稳定性，如图 11b。WANG 等[82]报道了一种基于离子液体浸渍金属–有机骨架(Li–IL@MOF)新型固体电解质(SLE)，如图 11c，它具有优异的电化学性能，包括 3.0×10^{-4} S/cm 的高室温离子电导率(图 11d)，对 Li 金属和活性电极均具有良好的相容性和低界面阻抗。Li–IL@MOF–SLE 进一步集成到可再充电的 $Li/LiFePO_4$ 固态锂电池中，具有 25 mg/cm^2 的高活性负载，并且电池在–20 ℃到 150 ℃的宽温度范围内表现出显著的性能(图 11e)。

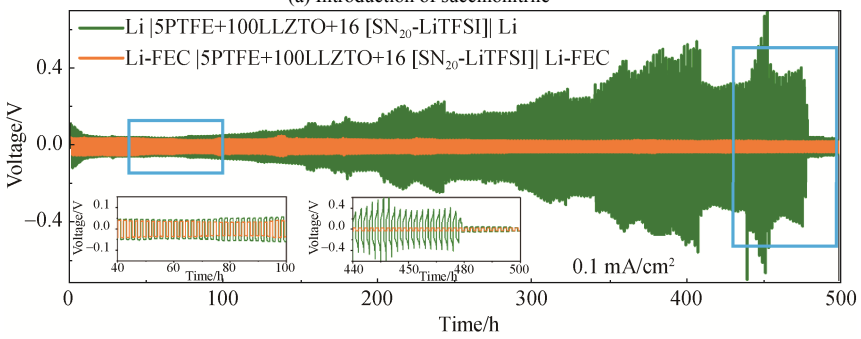
6　结论与展望

固态锂电池具有极高的安全性，能够大幅度提升搭载固态锂电池汽车的安全性，使锂金属作为负极材料成为可能。在聚合物电解质中加入无机填料制备复合电解质，不仅可以提高聚合物电解质的离子导电性，而且其机械强度和稳定性也有显著提高。本研究综述了复合固体电解质常用

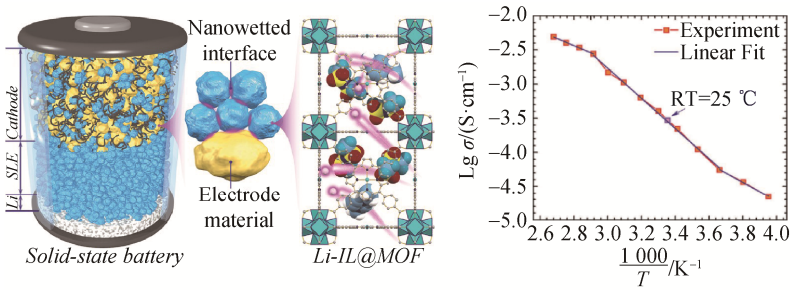
的聚合物基体及其特征，总结了在复合电解质中导锂机制及活性填料的特点、形状、维度、质量等对电解质性能的影响。针对复合固体电解质/电极存在的界面问题，对常采用的解决方法进行了阐述。基于对现有固态锂电池及其关键材料的研究和了解，复合电解质具有诸多优点，是工业固体电解质的发展方向。不过，在实现工业化的进程中仍面临着诸多问题和挑战。本综述在总结复合固体电解质和界面问题进展的基础上，提出可能的主要发展方向：



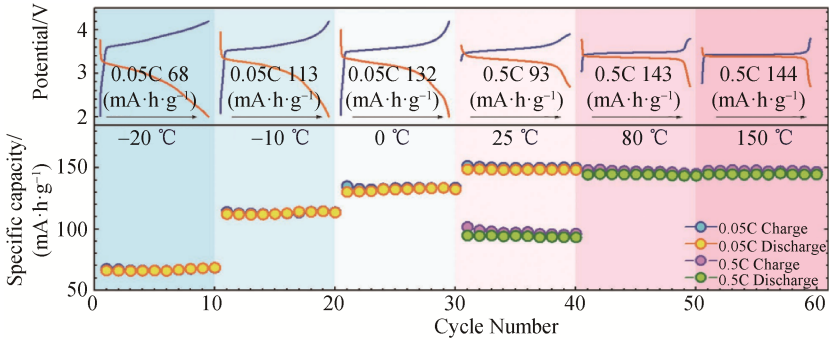
(a) Introduction of succinonitrile[81]



(b) Corresponding Li–FEC/Li–FEC cell[81]



(c) Introduction of ionic liquid[82] (d) Corresponding ionic conductivity[82]



(e) Corresponding electrochemical performance[82]

图 11 复合固体电解质中引入增塑剂降低界面阻抗

Fig. 11 Introduction of plasticizer into composite solid electrolyte reduces the interface impedance

1) 优化复合固体电解质中各组分比例：结合密度泛函理论计算与高通量技术对电解质材料进行筛选，针对不同复合固体电解质体系自身的优缺点进行结构、成分调控。

2) 复合固体电解质的离子电导率需要进一步提升。目前，复合电解质的离子电导率总体还远低于液体电解质，进一步提升复合固体电解质的离子电导率对提升固态锂电池的性能至关重要。开发具有高离子导电性和与无机填料强相互作用的新型聚合物基体是研究方向。

3) 复合固体电解质的导锂机制需要有进一步的认识。虽然在某些特定条件下的导锂机制有了初步的认识，但是具有普适性的导锂机制尚未明确提出。因此，通过实验和计算相结合的方式，进一步探究在复合电解质体系中的导锂机制。

4) 优化复合固体电解质/电极界面。复合固体电解质/电极接触欠佳的界面阻碍了 Li^+的传输，长而曲折的离子通道降低了离子传输效率。因此，需要进一步提升复合固体电解质/电极的接触面积，优化 Li^+的传输通道，提高了固态锂电池的循环性能和倍率能力。

5) 固态锂电池的一体化组装：借鉴液态锂离子电池的组装经验，设计和开发满足固态锂电池的涂布、叠层、辊压、卷绕、组装的一体化卷对卷集成技术。

尽管对复合固体电解质的研究已经取得了很大的进展，但在实际应用中仍面临很大的挑战。未来开发能制锂枝晶生长、具有高离子电导率和“刚柔并济”的超薄复合固体电解质，是有效解决界面问题、大幅度提升固态锂电池能量密度和真正实现商业化应用面临的共同挑战。

参考文献:

[1] FAN L Z, CHEN L, CHI S, et al. Research progress of key materials for all-solid-state Lithium batteries[J]. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(1): 1–14.

[2] XIAO Y, WANG Y, BO S H, et al. Understanding interface stability in solid-state batteries[J]. Nat Rev Mater, 2020, 5(2): 105–126.

[3] JANEK J, ZEIER W G. A solid future for battery development[J]. Nat Energy, 2016, 1(9): 16141.

[4] ZHANG Q Q, SU X, LU Y X, et al. A composite solid-state polymer electrolyte for solid-state sodium[J]. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(7), 939-946.

[5] TAN S J, ZENG X X, MA Q, et al. Recent advancements in polymer-based composite electrolytes for rechargeable lithium batteries[J]. Electrochem Energy Rev, 2018, 1(2): 113–138.

[6] XIA S, WU X, ZHANG Z, et al. Practical challenges and future perspectives of all-solid-state lithium-metal batteries[J]. Chemistry, 2019, 5(4): 753–785.

[7] CROCE F, APPETECCHI G B, PERSI L, et al. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries[J]. Nature, 1998, 394, 456–458.

[8] LIANG J, LUO J, SUN Q, et al. Recent progress on solid-state hybrid electrolytes for solid-state lithium batteries[J]. Energy Storage Mater, 2019, 21: 308–334.

[9] WRIGHT PETER V. Polymer electrolytes-the early days[J]. Electrochim Acta, 1998, 43(10–11), 1137–1143.

[10] LIU J, XU J, LIN Y, et al. All-solid-state lithium ion battery: research and industrial prospects[J]. Acta Chim Sin, 2013, 71(06): 869–878.

[11] MURATA K, IZUCHI S, YOSHIHISA Y. An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries[J]. Electrochim Acta, 2000, 45: 1501–1508.

[12] BRANDELL D, KASEM GI H, TAMM T, et al. Molecular dynamics modeling the Li-polystyrene TFSI/PEO blend[J]. Solid State Ionics, 2014, 262: 769–773.

[13] QIU J, LIU X, CHEN R, et al. Enabling stable cycling of 4.2 V high-voltage all-solid-state batteries with PEO-based solid electrolyte[J]. Adv Funct Mater, 2020, 1909392.

[14] YAN C, ZHU P, JIA H, et al. Garnet-rich composite solid electrolytes for dendrite-free, high-rate, solid-state lithium-metal batteries[J]. Energy Storage Mater, 2020, 26: 448–456.

[15] XUE Z, HE D, XIE X. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(38): 19218–19253.

[16] WANG S H, KUO P L, HSIEH C T, et al. Design of poly(acrylonitrile)-based gel electrolytes for high-performance lithium ion batteries[J]. ACS Appl Mater Inter, 2014, 6(21): 19360–19370.

[17] ALARCO P J, ABU-LEBDEH Y, ABOUIMRANE A, et al. The plastic-crystalline phase of succinonitrile as a universal matrix for solid-state ionic conductors[J]. Nat Mater, 2004, 3(7): 476–481.

[18] ZHANG X, XU B Q, LIN Y H, et al. Effects of $Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{12}$ on chemical and electrochemical properties of polyacrylonitrile-based solid electrolytes[J]. Solid State Ionics, 2018, 327: 32–38.

[19] ZHANG M Y, LI M X, CHANG Z, et al. A sandwich PVDF/HEC/PVDF gel polymer electrolyte for lithium ion battery[J]. Electrochim Acta, 2017, 245: 752–759.

[20] ZHANG X, LIU T, ZHANG S, et al. Synergistic coupling between $Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{12}$ and poly(vinylidene fluoride) induces high ionic conductivity, mechanical strength, and thermal stability of solid composite electrolytes[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(39): 13779–13785.

[21] YAO P, ZHU B, ZHAI H, et al. PVDF/Palygorskite Nanowire composite electrolyte for 4 V rechargeable lithium batteries with high energy density[J]. Nano Lett, 2018, 18(10): 6113–6120.

[22] CHEN R, LI Q, YU X, et al. Approaching practically accessible solid-state batteries: stability issues related to solid electrolytes and interfaces[J]. Chem Rev, 2020, 120(14): 6820–6877.

[23] WANG W, ALEXANDRIDIS P. Composite polymer electrolytes: nanoparticles affect structure and properties[J]. Polymers, 2016, 8(11): 387.

[24] ZHENG J, HU Y Y. New insights into the compositional dependence of Li-ion transport in polymer–ceramic composite electrolytes[J]. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(4): 4113–4120.

[25] WANG C, FU K, KAMMAMPATA S P, et al. Garnet-type solid-state

electrolytes: materials, interfaces, and batteries[J]. Chem Rev, 2020, 120(10): 4257–4300.

[26] CHEN L, LI Y, LI S P, et al. PEO/garnet composite electrolytes for solid-state lithium batteries: From “ceramic-in-polymer” to “polymer-in-ceramic”[J]. Nano Energy, 2018, 46: 176–184.

[27] LI Z, HUANG H M, ZHU J K, et al. Ionic conduction in composite polymer electrolytes: case of PEO: Ga-LLZO composites[J]. ACS Appl Mater Inter, 2018, 11(1): 784–791.

[28] LIU W, LIU N, SUN J, et al. Ionic conductivity enhancement of polymer electrolytes with ceramic nanowire fillers[J]. Nano Lett, 2015, 15(4): 2740–2745.

[29] JUNG Y C, LEE S M, CHOI J H, et al. All solid-state lithium batteries assembled with hybrid solid electrolytes[J]. J Electrochem Soc, 2015, 162(4): A704–A710.

[30] WESTON, J E, STEELE, B C H. Effects of inert fillers on the mechanical and electrochemical properties of lithium salt-poly(ethylene oxide) polymer electrolytes[J]. Solid State Ionics, 1982, 7: 75–79.

[31] HUANG H, DING F, ZHONG H, et al. Nano-SiO_2-embedded poly(propylene carbonate)-based composite gel polymer electrolyte for lithium–sulfur batteries[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(20): 9539–9549.

[32] TOMINAGA Y, YAMAZAKI K. Fast Li-ion conduction in poly(ethylene carbonate)-based electrolytes and composites filled with TiO_2 nanoparticles[J]. Chem Commun, 2014, 50: 4448–4450.

[33] CROCE F, SETTIMI L, SCROSATI B. Superacid ZrO_2-added, composite polymer electrolytes with improved transport properties[J]. Electrochem Commun, 2006, 8(2): 364–368.

[34] LI W, ZHANG S, WANG B, et al. Nanoporous adsorption effect on alteration of the Li(+) diffusion pathway by a highly ordered porous electrolyte additive for high-rate all-solid-state lithium metal batteries[J]. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(28): 23874–23882.

[35] DISSANAYAKE M A K L, JAYATHILAKA P A R D, BOKALAWALA R S P, et al. Effect of concentration and grain size of alumina filler on the ionic conductivity enhancement of the $(PEO)_9LiCF_3SO_3$:Al_2O_3 composite polymer electrolyte[J]. J Power Sources, 2003, 119–121: 409–414.

[36] ZHANG J, BAI Y, SUN X G, et al. Superior conductive solid-like electrolytes: nanoconfining liquids within the hollow structures[J]. Nano Lett, 2015, 15(5): 3398–3402.

[37] ZHOU W, GAO H, GOODENOUGH J B. Low-cost hollow mesoporous polymer spheres and all-solid-state lithium, sodium batteries[J]. Adv Energy Mater, 2016, 6(1): 1501802.

[38] CHEN L, LI W, FAN L Z, et al. Intercalated electrolyte with high transference number for dendrite-free solid-state lithium batteries[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(28): 1901047.

[39] FU K K, GONG Y, DAI J, et al. Flexible, solid-state, ion-conducting membrane with 3D garnet nanofiber networks for lithium batteries[J]. P Natl Acad Sci USA, 2016, 113(26): 7094–7099.

[40] LIN D, LIU W, LIU Y, et al. High ionic conductivity of composite solid polymer electrolyte via in situ synthesis of monodispersed SiO_2 nanospheres in poly(ethylene oxide)[J]. Nano Lett, 2016, 16(1): 459–465.

[41] THANGADURAI V, KAACK H, WEPPNER W J F. Novel fast lithium ion conduction in garnet-type $Li_5La_3M_2O_{12}$ (M=Nb, Ta)[J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86(3): 437–440.

[42] MURUGAN R, THANGADURAI V, WEPPNER W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $Li_{(7)}La_{(3)}Zr_{(2)}O_{(12)}$[J]. Angew Chem Int Ed, 2007, 46(41): 7778–7781.

[43] ZHAO N, KHOKHAR W, BI Z, et al. Solid garnet batteries[J]. Joule, 2019, 3(5): 1190–1199.

[44] GOODENOUGH J B, HONG H Y P, KAFALAS J A. Fast Na^+-ion transport in skeleton structures[J]. Mat Res Bull, 1976, 11: 203–220.

[45] Hong H Y P. Crystal structures and crystal chemistry in the system $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$[J]. Mater Res Bull, 1976, 11: 173–182.

[46] WU J F, GUO X. Origin of the low grain boundary conductivity in lithium ion conducting perovskites: $Li_{3x}La_{0.67-x}TiO_3$[J]. Phys Chem Chem Phys, 2017, 19(8): 5880–5887.

[47] WU J-F, GUO X. Size effect in nanocrystalline lithium-ion conducting perovskite: $Li_{0.30}La_{0.57}TiO_3$[J]. Solid State Ionics, 2017, 310: 38–43.

[48] Hong H Y P. Crystal structures and ionic conductivity of $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$ and other new Li^+ superionic conductors[J]. Mater Res Bull, 1976, 13: 117–124.

[49] 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[J]. ACS Appl Mater Inter, 2015, 7(42): 23685–23693.

[50] ZHOU P, WANG J, CHENG F, et al. A solid lithium superionic conductor $Li_{11}AlP_2S_{12}$ with a thio-LISICON analogous structure[J]. Chem Commun, 2016, 52(36): 6091–6094.

[51] KRAFT M A, OHNO S, ZINKEVICH T, et al. Inducing High Ionic Conductivity in the Lithium Superionic Argyrodites $Li_{6+x}P_{1-x}Ge_xS_5I$ for all-solid-state batteries[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140(47): 16330–16339.

[52] LIU Q, GENG Z, HAN C, et al. Challenges and perspectives of garnet solid electrolytes for all solid-state lithium batteries[J]. J Power Sources, 2018, 389: 120–134.

[53] ZHAO C Z, ZHANG X Q, CHENG X B, et al. An anion-immobilized composite electrolyte for dendrite-free lithium metal anodes[J]. P Natl Acad Sci USA, 2017, 114(42): 11069–11074.

[54] WAN Z, LEI D, YANG W, et al. Low resistance-integrated all-solid-state battery achieved by $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ nanowire upgrading polyethylene oxide (PEO) composite electrolyte and peo cathode binder[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(1): 1805301.

[55] BAE J, LI Y, ZHAO F, et al. Designing 3D nanostructured garnet frameworks for enhancing ionic conductivity and flexibility in composite polymer electrolytes for lithium batteries[J]. Energy Storage Mater, 2018, 15: 46–52.

[56] CRETIN M, FABRY P. Comparative study of lithium ion conductors in the system $Li_{1+x}Al_xA_{2-x}^{IV}(PO_4)_3$ with A^{IV}=Ti or Ge and $0 \leqslant x \leqslant 0.7$ for Use as Li^+ sensitive membranes[J]. J Eur Ceram Soc, 1999, 19: 2931–2940.

[57] ZHENG H H, QU Q T, LIU Y W, et al. Chinese J Power Sources, 2007, 31(5): 349–353.

[58] YANG L, WANG Z, FENG Y, et al. Flexible composite solid electrolyte facilitating highly stable “soft contacting” Li-electrolyte interface for solid state lithium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(22): 1701437.

[59] LI D, CHEN L, WANG T, et al. 3D fiber-network-reinforced bicontinuous composite solid electrolyte for dendrite-free lithium metal batteries[J]. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(8): 7069–7078.

[60] ZHAI H, XU P, NING M, et al. A flexible solid composite electrolyte with vertically aligned and connected ion-conducting nanoparticles for

lithium batteries[J]. Nano Lett, 2017, 17(5): 3182–3187.

[61] YOSHIYUKI I, CHEN L, MITSURU I. High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate[J]. Solid State Commun, 1993, 86(10): 689–693.

[62] Ban C W, CHOI G M. The effect of sintering on the grain boundary conductivity of lithium lanthanum titanates[J]. Solid State Ionics, 2001, 140: 285–292.

[63] WANG X, ZHANG Y, ZHANG X, et al. Lithium-salt-rich PEO/$Li_{0.3}La_{0.557}TiO_3$ interpenetrating composite electrolyte with three-dimensional ceramic nano-backbone for all-solid-state lithium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(29): 24791–24798.

[64] LIU W, LEE S W, LIN D, et al. Enhancing ionic conductivity in composite polymer electrolytes with well-aligned ceramic nanowires[J]. Nat Energy, 2017, 2(5): 17035.

[65] BAE J, LI Y, ZHANG J, et al. A 3D Nanostructured hydrogel-framework-derived high-performance composite polymer lithium-ion electrolyte[J]. Angew Chem Int Ed, 2018, 57(8): 2096–2100.

[66] LAU J, DEBLOCK R H, BUTTS D M, et al. Sulfide solid electrolytes for lithium battery applications[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(27): 1800933.

[67] CAO D, ZHAO Y, SUN X, et al. Processing strategies to improve cell-level energy density of metal sulfide electrolyte-based all-solid-state Li metal batteries and beyond[J]. ACS Energy Lett, 2020, 5(11): 3468–3489.

[68] NAM Y J, OH D Y, JUNG S H, et al. Toward practical all-solid-state lithium-ion batteries with high energy density and safety: Comparative study for electrodes fabricated by dry- and slurry-mixing processes[J]. J Power Sources, 2018, 375: 93–101.

[69] WANG S, ZHANG X, LIU S, et al. High-conductivity free-standing Li_6PS_5Cl/poly(vinylidene difluoride) composite solid electrolyte membranes for lithium-ion batteries[J]. J Materiomics, 2020, 6(1): 70–76.

[70] KIM D H, LEE Y H, SONG Y B, et al. Thin and flexible solid electrolyte membranes with ultrahigh thermal stability derived from solution-processable Li argyrodites for all-solid-state Li-ion batteries[J]. ACS Energy Lett, 2020, 5(3): 718–727.

[71] WENZEL S, LEICHTWEISS T, KR GER D, et al. Interphase formation on lithium solid electrolytes-An in situ approach to study interfacial reactions by photoelectron spectroscopy[J]. Solid State Ionics, 2015, 278: 98–105.

[72] HU J, HE P, ZHANG B, et al. Porous film host-derived 3D composite polymer electrolyte for high-voltage solid state lithium batteries[J]. Energy Storage Mater, 2020, 26: 283–289.

[73] LI R, WU D, YU L, et al. Unitized configuration design of thermally stable composite polymer electrolyte for lithium batteries capable of working over a wide range of temperatures[J]. Adv Energy Mater, 2019, 21(7): 1900055.

[74] ZHOU W, WANG S, LI Y, et al. Plating a dendrite-free lithium anode with a polymer/ceramic/polymer sandwich electrolyte[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(30): 9385–9388.

[75] DUAN H, FAN M, CHEN W P, et al. Extended electrochemical window of solid electrolytes *via* heterogeneous multilayered structure for high-voltage lithium metal batteries[J]. Adv Mater, 2019, 31(12): e1807789.

[76] TAO X, LIU Y, LIU W, et al. Solid-state lithium-sulfur batteries operated at 37 degrees C with composites of nanostructured $Li_7La_3Zr_2O_{12}$/carbon foam and polymer[J]. Nano Lett, 2017, 17(5): 2967–2972.

[77] KIM S H, CHOI K H, CHO S J, et al. Flexible/shape-versatile, bipolar all-solid-state lithium-ion batteries prepared by multistage printing[J]. Energ Environ Sci, 2018, 11(2): 321–330.

[78] LI W, SUN C, JIN J, et al. Realization of the Li^+ domain diffusion effect via constructing molecular brushes on the LLZTO surface and its application in all-solid-state lithium batteries[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(48): 27304–27312.

[79] XU D, SU J, JIN J, et al. In situ generated fireproof gel polymer electrolyte with $Li_{6.4}Ga_{0.2}La_3Zr_2O_{12}$ as initiator and ion-conductive filler[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(25): 1900611.

[80] ZHA W, CHEN F, YANG D, et al. High-performance $Li_{6.4}La_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}$/Poly(ethylene oxide)/Succinonitrile composite electrolyte for solid-state lithium batteries[J]. J Power Sources, 2018, 397: 87–94.

[81] JIANG T, HE P, WANG G, et al. Solvent-free synthesis of thin, flexible, nonflammable garnet-based composite solid electrolyte for all-solid-state lithium batteries[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(12): 1903376.

[82] WANG Z, TAN R, WANG H, et al. A metal-organic-framework-based electrolyte with nanowetted interfaces for high-energy-density solid-state lithium battery[J]. Adv Mater, 2018, 30(2): 1704436.