

锂离子电池中有机-无机复合固态电解质的研究进展

贾婉卿, 孙 歌, 姚诗余, 陈 楠, 杜 菲

(新型电池物理与技术教育部重点实验室, 吉林大学物理学院, 长春 130012)

摘 要: 在新一代储能领域中, 相比于传统的有机液态电池, 全固态电池具有安全性高、能量密度高和循环寿命长等优势, 对其电解质的研究更是关注的重点。有机-无机复合固态电解质结合了无机固态电解质高强度、高稳定性、高离子电导率与聚合物固态电解质的质软、易加工的优势, 是目前最有潜力的电解质体系。对锂离子固态电解质的基础进行了简介, 并着重对有机-无机复合电解质存在的问题(离子电导率、固固界面、电化学窗口及两相相容性)及优化策略进行总结, 最后对复合电解质面临的关键挑战和未来发展趋势进行了展望。

关键词: 锂离子电池; 固态电解质; 有机-无机复合固态电解质; 离子电导率; 固固界面

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0121-13

网络出版时间: 2021-12-27



Research Progress of Organic-Inorganic Composite Solid Electrolyte for Lithium Ion Batteries

JIA Wanqing, SUN Ge, YAO Shiyu, CHEN Nan, DU Fei

(Key Laboratory of Physics and Technology for Advanced Batteries, Ministry of Education, College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Compared with conventional organic liquid electrolyte batteries, all-solid-state batteries for next-generation energy storage have attracted recent attention due to their advantages of high safety, high energy density and long cycle life. Organic-inorganic composite solid electrolytes as the most promising electrolyte systems have some advantages of inorganic solid electrolytes with a high strength, a high stability and a high ionic conductivity, and some advantages of solid polymer electrolytes for softness and easy processing as well. This review introduced the fundamentals of Li-ion solid-state electrolytes, and discussed some problems of organic-inorganic composite solid electrolytes (*i.e.*, ionic conductivity, solid-solid interface, electrochemical window and compatibility between organic and inorganic compounds) and optimization strategies. In addition, some challenges and future development on organic-inorganic composite solid electrolytes were also described.

Keywords: lithium ion battery; solid-state electrolyte; organic-inorganic composite solid electrolyte; ionic conductivity; solid-solid interface

1 锂离子固态电解质基础简介

作为第四次工业革命的重要支撑, 锂电池具有能量密度高、循环寿命长以及对环境友好等优点, 被广泛应用到笔记本电脑、手机、数码相机、小

型电子器材、汽车、航天、机电以及军事通讯等领域, 推动着人类向着可持续发展、低碳清洁文明的时代迈进^[1-4]。2019 年, 诺贝尔化学奖授予了 John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham 和 Akira Yoshino, 以表彰锂电池对人类社会发展的贡献。

收稿日期: 2021-07-30。 修订日期: 2021-09-11。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51972142)。

第一作者: 贾婉卿(1997—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 杜 菲(1979—), 男, 博士, 教授;

姚诗余(1990—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2021-07-30. Revised date: 2021-09-11.

First author: JIA Wanqing (1997—), female, Master candidate.

E-mail: jiaqw19@mails.jlu.edu.cn

Correspondent author: DU Fei (1979—), male, Ph.D., Professor;

YAO Shiyu (1990—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: dufei@jlu.edu.cn; yaoshiyu@jlu.edu.cn

但传统锂电池存在易漏液、易燃、易爆等安全问题^[5]。同时, 锂负极表面生长的枝晶易刺穿隔膜, 造成电池短路, 引发热失控^[6]。使用不可燃、高弹性模量的固态电解质代替有机液态电解液构筑全固态锂离子电池, 不仅可以避免有机液态电解液所带来的安全隐患, 防止枝晶刺穿隔膜造成电池短路, 解决电池的安全问题, 还能减轻电池重量, 提升电池能量密度。因此, 开发高效适用的固态电解质材料对于锂电池的发展具有非常重要的意义, 是目前最具开发前景的研究热点。

要开发性能优异的固态电解质首先需了解其基本性质及相关评价标准。根据电池的实际应用需求, 应用在锂电池中的固态电解质应满足以下条件^[7]:

1) 高离子电导率(室温下高于 10^{-4} S/cm)和电子绝缘, 以促进 Li^+ 的传输、阻碍电子的传输; 2) 高的离子迁移数, 以防止浓差极化导致不均匀的锂沉积; 3) 优异的力学性能, 以抑制锂枝晶的生长、容纳充放电时电极的体积变化; 4) 稳定且宽的电化学窗口, 以匹配合适的高压正极材料; 5) 良好的化学稳定性和热稳定性, 以防止电极副反应, 保证高温下电池稳定工作; 6) 简单、低成本的制备过程。

目前, 可将固态电解质分为 3 类: 无机固态电解质、有机聚合物固态电解质和有机-无机复合固态电解质^[8]。

无机物固态电解质通常表现出较高的离子电导率($10^{-2} \sim 10^{-4}$ S/cm)、较高的离子迁移数(t 接近 1) 和更好的力学性能以及稳定性, 主要包括氧化物与硫化物 2 类固态电解质。氧化物固态电解质典型代表有 Garnet 型的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)^[9]、NASICON 型的 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)^[10] 以及钙钛矿型的 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{1/3+x}\text{TiO}_3$ (LLTO)^[11]。氧化物固态电解质优点包括宽的电化学窗口、自放电低、热稳定性高以及高的弹性模量, 由于其刚性大, 电极与电解质界面接触为点对点接触, 接触面积小, 导致界面阻抗大; 此外, 其合成所需温度高, 造成能源消耗高; 晶界电阻大, 离子传输困难, 造成电解质电导率低。这些问题都制约了氧化物固态电解质的实际应用^[12]。典型的硫化物电解质代表有玻璃陶瓷相的 Li-P-S (Li_3PS_4 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$)、Argyrodite 型的 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X 为 Cl、Br、I)、thio-LISICON 的 Li_4SnS_4 以及 $\text{Li}_{11-x}\text{M}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{S}_{12}$ (M 为 Ge、Sn、Si) 型的 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ^[13]。相比于氧化物固态电解质, 硫化物电解质质软, 与电极之间界面接触面积大; 其离子电导率最高可达 10^{-2} S/cm, 可媲美液态电解液; 且

其制备所需温度低, 对能源的消耗少。但硫化物电解质的电化学窗口低, 无法匹配高压电极材料^[14]; 空气中稳定性差, 易与水发生反应生成 H_2S 有毒气体^[15]; 且硫化物电解质与金属锂负极的界面稳定性差, 易发生副反应, 生成界面副产物, 影响离子和电子的传输, 从而影响电池的整体性能^[16]。

有机聚合物固态电解质包括聚环氧乙烷 (PEO)^[17]、聚丙烯腈(PAN)^[18]、聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)^[19]等聚合物材料, 其优点为柔韧性好, 与电极接触面积大, 成本低、易制备等。然而, 聚合物熔点低, 室温下易结晶, 结晶区域内的分子链运动受到阻碍, 导致离子传输困难, 离子电导率低($10^{-7} \sim 10^{-5}$ S/cm), 无法满足实际应用的要求^[8, 20–22]。目前, 普遍认为聚合物电解质中的离子传输发生在玻璃相转变温度(T_g)及以上的无定形区域^[23]。因此, 对于聚合物电解质来说, 增加聚合物链段的运动能力以及无定形区域数量是提高电导率的关键因素。

为了提升聚合物电解质的离子导电率, Weston 和 Steele^[24]报道了利用纳米尺寸的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为填料对聚合物电解质改性的工作。在此之后, 使用不同无机物来对聚合物电解质性能改善的研究不断增多。这类电解质中同时存在有机与无机成分, 因此被归类命名为有机-无机复合固态电解质。有机-无机复合电解质的无机填料可分为 2 类: 惰性填料和活性填料。通常把无法传导离子的无机物称为惰性填料, 其机理是通过抑制聚合物的结晶, 降低结晶度, 使得聚合物链段运动更活跃, 从而提高离子电导率, 活性填料则为可进行离子传导的无机物。活性填料不仅可降低聚合物的结晶度, 当添加的量达到一定程度时, 离子也可以通过无机部分进行传导, 活性填料本身就可作为固态电解质使用, 当引入聚合物体系中可进一步提高其整体性能^[25]。相比于惰性填料, 活性填料提升电解质性能的优势更显著, 因此受到了更多的讨论与关注。表 1 列举了在复合电解质中常用的无机填料。

通过聚合物和无机填料的协同作用, 有机-无机复合固态电解质将无机固体电解质的高强度、高稳定性、高离子电导率的优点与聚合物固体电解质的质软、易加工的优势进行了结合, 使得其在离子电导率、电化学稳定性和机械性能等方面都有较大的提升。目前, 无论是无机物固态电解质还是有机聚合物固态电解质, 都无法完全满足固态锂电池实际应用的需求。结合 2 种固态电解质优点的有机-无

机复合电解质将成为未来固态金属锂电池领域的研发趋势^[26-27]。

本文对全固态锂电池中有机-无机复合固态电解质的研究进展进行了综述, 着重从提升离子电导率、电化学窗口、界面问题以及两相不兼容问题等方面论述了有机-无机复合固态电解质的优化策略, 并对复合电解质面临的关键挑战和未来发展趋势进行了展望。

表 1 室温下复合电解质中常用的无机填料

Table 1 Common inorganic fillers in composite electrolyte at room temperature

Inorganic Filler	Polymer	Conductivity $\times 10^6/(S\cdot cm^{-1})$	Reference
Al ₂ O ₃	PEO	4.8	[28]
ZrO ₂	PEO	200.0	[29]
Y ₂ O ₃ /ZrO ₂	PAN	11.0	[30]
SiO ₂	PEO	100.0	[31]
TiO ₂	PEO	10.0	[32]
BaTiO ₃	PEO	5200.0	[33]
Mg ₂ B ₂ O ₅	PEO	153.0	[34]
MOF-5	PEO	31.6	[35]
Ca-CeO ₂	PEO	130.0	[36]
LLZO	PAN	131.0	[37]
LLZTO	PVDF	500.0	[38]
LLZO	PVDF-HFP	110.0	[39]
LAGP	PEO/PEG	167.0	[40]
LATP	PDMS/PEGDA	2.4	[41]
78Li ₂ S-22P ₂ S ₅	PEO	531.0	[42]
LGPS	PEO	11.8	[43]
LSPS	PVCA	200.0	[44]

2 锂离子有机-无机复合固态电解质的优化策略

2.1 离子电导率

在全固态锂电池中, 离子电导率反映了电池中离子传输的能力, 是评价固态电解质性能的重要参数。固态电解质的离子电导率一般来说要达到 $10^{-4} S/cm$, 才能保证其在全固态电池中具有良好的电化学性能^[45]。有机-无机复合电解质由无机材料与有机聚合物电解质 2 种组分组成。惰性填料无法传输离子, 活性填料(无机电解质)的离子电导率

可达到 $10^{-3} S/cm$, 而聚合物电解质的离子电导率在 $10^{-7} \sim 10^{-5} S/cm$ 之间^[22, 46-48], 组分间的离子导电率差别很大。同时, 复合电解质中两相的离子传输特性与机制也存在很大的差别。要提高有机-无机复合电解质的离子电导率, 一方面需要探明复合电解质中离子的传输机理, 另一方面需要探索出最优的两相复合方式。

2.1.1 离子传输机理 目前研究认为, 离子主要通过 3 类传输路径在有机-无机复合电解质中传输: 离子通过聚合物进行传输、离子通过无机活性填料进行传输、离子在聚合物和无机填料的界面处进行传输。

当离子通过聚合物进行传输时, 其导电原理与聚合物导电原理相同。图 1 为聚合物电解质 2 种区域中的导电机理图^[49]。非晶相区域中, 聚合物中一些极性基团, 例如: $-O-$ 、 $-N-$ 、 $-C\equiv N$ 等能够提供孤对电子, 可与 Li^+ 形成微弱的络合物, 并通过聚合物链的链段运动, 推动了 Li^+ 的运动, 从而进行 Li^+ 的传输^[50] (图 1a)。而在晶相区域内, Li^+ 会在聚合物高分子链所形成的螺旋孔道内通过空位扩散^[51] (图 1b)。 Li^+ 在晶相中受限于通道直径、晶区分子链段活动弱、通道外阴离子 Coulombic 力等影响, 导致 Li^+ 的传输速度相对于在非晶相内非常慢^[52]。因此, 促进聚合物非晶相的形成是优化聚合物中离子传输的主要策略。

当无机相为活性填料时, 其材料本质使得其具有传输离子的能力。活性填料可进行离子输运, 因此对于使用活性填料的复合电解质来说, 研究清楚离子传输路径显得尤为重要。在报道的活性填料中, 石榴石型(Garnet)、钙钛矿型(Perovskite)、NASICON 型和硫化物的研究最为广泛^[53]。Zheng 等^[54]利用同位素标记和高分辨率固态 Li NMR 标记了 Li^+ , 研究了 Li^+ 更倾向于通过 LLZO 陶瓷相扩散, 而通过界面或 PEO 聚合物相传输的比例很小。Zheng 等^[55]利用固态核磁共振比较了充放电循环前后 ^6Li 和 ^7Li 的变化, 揭示了 Li^+ 在 LLZO/PEO (LiTFSI)复合电解质中的运动轨迹。当添加质量分数为 50%的 LLZO 时, 循环后的 LLZO 的 ^6Li 峰强度增加了 27.2%, 证明此时绝大多数的 Li^+ 经过 LLZO 形成的渗流网络进行传输, 只有小部分的 Li^+ 通过有机相进行传输。Zhu 等^[56]认为其制备的 PEO/LiTFSI/Li_{0.33}La_{0.557}TiO₃ 复合电解质电导率较高的原因除了质量分数为 15% 的 Li_{0.33}La_{0.557}TiO₃ 的加入可抑制 PEO 的结晶以外, 还由于 LLTO 具有丰富的空位, 而 Li^+ 也可通过替换

附近的空位沿着 LLTO 的空位跳跃传输。以上这些报道可以说明,当聚合物与无机活性填料进行复合时,无机活性填料可以提供离子的传输路径。另外,Liu 等^[41]制备出一种无需添加锂盐,仅利用聚合物 PEGDA 和活性填料 LATP 进行复合就可进行离子传导的电解质。Zhang 等^[57]在不添加锂盐制备

的复合电解质方面也做了工作。他们仅将纳米颗粒 LLZTO 与 PEO 进行复合,得到的复合电解质在 30 °C 时电导率可达 2.1×10^{-4} S/cm,高于 PEO 的电导率。这说明无机活性填料不仅可以作为复合电解质中的离子传输路径,还可以作为锂源为复合电解质提供 Li^+ 。

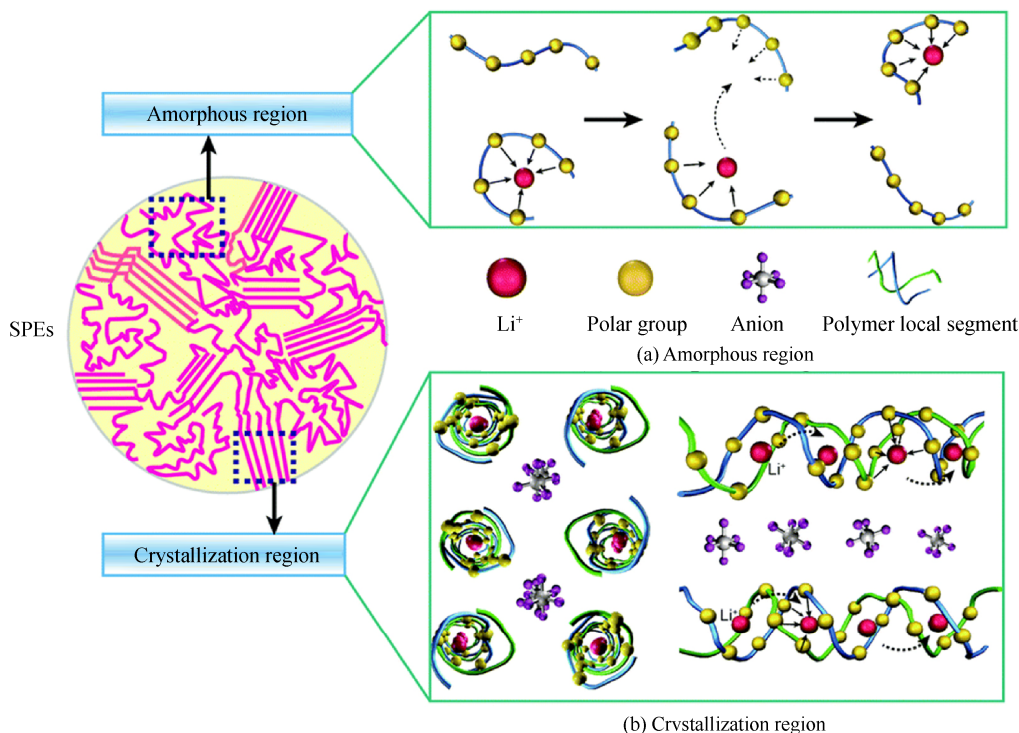


图 1 聚合物电解质 2 种区域中的导电原理示意图^[49]

Fig. 1 Schematic of conduction mechanism in two kinds of solid polymer electrolytes^[49]

除了聚合物与无机活性填料,目前有大量研究表明有机-无机复合电解质中还存在第 3 种离子传输路径,即有机相和无机相的界面处的快速离子传输界面。有机无机快速离子传输界面区的形成主要有 4 种原因。首先,无机填料的引入会打乱聚合物链的有序排列,导致聚合物与无机填料界面处形成较多的无定形区域,从而有利于离子的传输。Lin 等^[58]采用原位合成的方法,通过原位水解使生成的直径为 12 nm 的无机惰性填料 SiO_2 纳米球与 PEO 链之间产生了很强的相互作用,明显的抑制了 PEO 的结晶,从而促进了聚合物离子传导的链段运动,提高了电解质的离子电导率;Wan 等^[59]将无机活性填料 LLZO 制备成纳米线与 PEO (LiTFSI) 进行复合,发现具有大的比表面积的 LLZO 纳米线可以显著降低聚合物电解质的结晶度,从而提高复合电解质导电率。其次,无机填料表面的碱性或酸性基团会与锂盐相互作用,促进锂盐的解

离,导致界面附近游离 Li^+ 的增加。例如 Xu 等^[60]报道了 $\text{PEO/Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{Zr}_{1/4}\text{O}_3$ 复合电解质,发现锂盐阴离子基团 TFSI^- 中的 F 元素会与无机填料的 Ta 元素产生强相互作用,从而改善了复合电解质界面上的 Li^+ 输运。除此以外,Hu 等^[61]巧妙地运用同步电纺纺法,基于快速界面传导机理,获得电导率为 1.16 mS/cm 和面电导高达 464 mS/cm² 的复合电解质,并发现无机惰性填料酸性氧化物 ZrO_2 与锂盐的阴离子 ClO_4^- 之间存在 Lewis 酸碱相互作用,从而导致界面处流动的 Li^+ 浓度升高,进一步提高导电性能。Wu 等^[62]联合报道了惰性填料 Li^+ 绝缘氧化物 $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ (GDC) 和活性填料 perovskite 型氧化物 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.55}$ (LSGM) 作为无机填料来与 PEO 复合。他们发现这 2 种材料的本体和颗粒表面的氧空位增加了氧化物表面与 Li 盐阴离子基团之间的相互作用,从而提高 Li^+ 的迁移率,提高了复合电解质电导率。此外,无机填料表面的酸性基团

会与聚合物的极性基团相互作用, 从而减弱了界面处 Li^+ 与极性基团的络合作用, 使得界面处 Li^+ 传输得到提升。Wu 等^[63]还合成制备了一种活性填料 NASICON 型离子导体 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 与 PEO 进行复合, 发现微米尺度的 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 颗粒表面的(012)晶面上的配位不饱和 Li^+ 可以与 PEO 中的极性基团—O—相互作用, 从而降低了聚合物中 Li^+ 与 PEO 中的一O—结合。通过固态核磁共振发现与—O—结合的 Li^+ 数量明显减少, 游离的 Li^+ 数量增多。这一现象导致了 Li^+ 在 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3/\text{PEO}$ 界面上的快速传导, 增加了复合电解质整体的离子电导率。最后, 无机填料和有机物两相之间会有空间电荷层的形成, 从而促进界面离子传输^[64-66]。例如, Li 等^[66]制备了 Ga 掺杂的 LLZO(Ga-LLZO)活性填料与 PEO 进行复合。在实验方面利用 TEM 检测出了 PEO 基体与 Ga-LLZO 纳米颗粒界面形成了约 3nm 的空间电荷区。理论方面采用相场模拟验证了空间电荷区。还使用随机电阻器模型, 通过 Monte Carlo 模拟对复合聚合物电解质中的 Li^+ 传输进行了模拟, 表明增强的离子电导率可归因于空间电荷区域中的离子传导和空间电荷区域的渗滤。以上研究发现, 快速离子传输界面对有机-无机复合电解质离子传输性能的提升起着重要的作用, 进一步发展快速离子传输界面对于复合电解质的发展具有重要意义。

2.1.2 复合方式 研究表明, 有机-无机复合电解质中两相的复合方式对于其离子电导率有着很大的影响。因此寻找两相最优复合方式是提高复合电解质离子电导率的有效手段。

无机填料的加入可以抑制聚合物的结晶度, 增加聚合物链段运动。从而提高复合电解质的离子电导率^[67-68]。研究表明, 无机填料的浓度会对复合电解质的电导率产生较大影响。Wang 等^[69]研究了添加 LATP 量的大小对 $\text{PEO}(\text{LiClO}_4)\text{-LATP}$ 复合电解质的影响。通过对添加了质量分数为 5%~40% LATP 的复合电解质的热性能和离子电导率进行分析发现, 当添加的 LATP 质量分数为 15% 时, 复合电解质室温下的离子电导率最高, 为 $2.63 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 。且玻璃化转变温度(T_g)最小, 证明无机填料的加入抑制了 PEO 的结晶度。Chen 等^[70]合成了不同 LLZTO 含量的 PEO-LLZTO 复合电解质。按添加无机填料量的多少, 将复合电解质分成 3 类: 陶瓷在聚合物相中(CIP, 10%)、陶瓷和聚合物二者含量相当(Intermediate, 50%)和聚合物在陶瓷相中(PIC, 80%)。在 30 °C 时, 添加质量分数为 10% 的 LLZTO

复合电解质离子电导率最高, 为 $1.17 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 且此时添加的 LLZTO 的量处于渗流阈值。除此以外, Pareek 等^[71]向 PVDF (LiTFSI)中添加不同比例的 NASICON 型无机填料 $\text{LiSnZr}(\text{PO}_4)_3$ (质量分数为 0~20%)获得不同电导率的复合电解质。研究发现, 当添加质量分数为 15% 的 $\text{LiSnZr}(\text{PO}_4)_3$ 时, 室温下 Li^+ 电导率最高, 为 $5.76 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。

不仅无机填料在聚合物基体中的浓度会影响复合电解质的离子导电率, 其几何结构也会对复合电解质的离子传输能力产生影响。目前, 在复合电解质中所报道的不同几何结构的无机填料包括零维填料纳米粒子、一维填料纳米线与纳米管、二维填料纳米片与三维填料结构。零维填料具有更大的比表面积, 其高宽比较小, 不易形成连续的渗流通道与界面, Li^+ 传输需要克服纳米粒子之间低电导率区域所产生的阻碍。一维与二维的填料具有大的高宽比, 可形成长程连续的界面或填料渗流通道, 提供更多的 Li^+ 传输通道, 提升复合电解质的离子电导率^[72]。例如, Liu 等^[73]利用静电纺丝将 LLTO 设计成一维纳米线结构与 PAN 进行复合, 并对比了一维纳米线与零维纳米颗粒对复合电解质电导率的影响, 发现当将无机填料形貌设计为一维纳米线时, 可与 PAN 之间形成一个连续的 Li^+ 传输界面。最终室温下复合电解质的电导率可达 $2.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。Tang 等^[74]添加了质量分数为 10% 的蛭石片(VS)作为无机填料与 $\text{PEO}(\text{LiTFSI})$ 进行复合。由于加入了二维 VS, 复合电解质形成了连续贯穿的界面通道, 表现出了优异的性能。在室温下复合电解质的离子电导率为 $1.89 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, Li^+ 转移数为 0.47。尽管一维与二维的填料可形成长程连续的界面或渗流通道, 但无机相在复合体系中仍然难以形成如聚合物所形成的完全导通的连续相。如果引入三维无机填料, 复合电解质中将形成有机相、无机相和有机-无机界面相 3 种连续相, 为 Li^+ 的传输建立了三相渗流传输网络, 更有利于提高离子电导率。此外, 与零维、一维、二维填料相比, 三维填料也能显著提高复合电解质的机械强度。Lin 等^[75]将 SiO_2 设计为相互连接的 3D 刚性介孔气凝胶结构。这种设计不仅能提供大而连续的表面使得吸附锂盐中的阴离子能力增强, 解离出更多的 Li^+ , 提高复合电解质的离子电导率, 还可以将 SiO_2 作为加强整个复合材料机械性的刚性骨架, 增加了复合电解质的机械刚性。复合电解质具有约 0.43 GPa 的弹性模量, 比一般的 PEO 基电解质整整高出 1 个数量级。其硬度也显著

提高(约 170 MPa)。制备出的复合电解质在 30 °C 时电导率为 6×10^{-4} S/cm。

活性填料的取向优化也会对离子电导率的提升有所帮助。与随机的纳米线相比,将纳米线设计成排列有序的结构,可以保证线与线之间不会发生交叉重叠,更有助于离子的传输。Liu 等^[76]利用光刻的方法将随机无序的纳米线设计成排列有序的结构。与随机分散的纳米线相比,排列整齐的纳米线将复合电解质的电导率提高了一个数量级。此外,他们还测得 Li^+ 通过纳米线和聚合物之间界面进行传输的面电导率可达 1.26×10^{-2} S/cm,这足以与液态电解质的电导率相媲美。Wang 等^[40]通过冰模板法设计了垂直定向排列的 LAGP,然后将其烧结去除杂质,使 LAGP 陶瓷更好地结合在一起。之后将 PEO 填充到 LAGP 中。最终在室温下复合电解质获得了 1.67×10^{-4} S/cm 的高离子电导率,是将 LAGP 随机分散在聚合物中的复合电解质的 6.9 倍。

无机填料对 Li^+ 的运输并非总是起促进作用的。当二者之间的作用力很强时,无机填料可能会阻碍 Li^+ 的运输。例如,带负电的蒙脱石(MMT)表面对 Li^+ 输运有抑制作用。但向其中加入离子液体后,其可与 MMT 表面的阴离子相互作用,使得 MMT 与 Li^+ 的相互作用减弱,增强了 Li^+ 的输运^[77]。

2.2 电化学窗口

电化学窗口指的是电解质不会发生电化学反应的稳定电势区间,是衡量电解质稳定性的一个重要指标。目前,为了追求高能量密度电池体系,具有高工作电压的高镍正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NCM) 被应用在锂的复合固态电解质电池体系当中。但复合电解质,特别是其中的聚合物组分的电化学窗口较窄,难与高电压正极材料匹配^[8, 78]。因此,拓宽复合电解质的电化学窗口也是研究的难点之一。

高电压稳定意味着电解质的所有组分的最高占有轨道(HOMO)能级或价带必须同时低于正极电位(μ_c)^[79–81]。因此使用一些低 HOMO 能级的聚合物^[81]可直接拓宽复合电解质电化学窗口。研究表明将复合电解质中聚合物部分更换成为 HOMO 能级较低的耐高压材料,例如: PAN^[82]、PVDF^[83–84]、PVDF-HFP^[39]等,可提高复合电解质的工作电压。Hu 等^[85]制备出以多孔聚酰亚胺(PI)膜作为主体,聚偏二乙烯(PVDF)聚合物作为基体,同时添加了 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ (LLZTO)纳米颗粒和 LiTFSI 的三维纤维网络的复合电解质。室温下复合电解质

的电导率为 1.85×10^{-4} S/cm。通过线性扫描伏安法(LSV)测定其可承受的上限电压稳定在 4.8V。将 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 作为正极材料组装的软包电池也展示出了良好的循环稳定性(在 0.1 C 的电流密度下,经过 80 圈的循环后容量仍为 152.6 mA·h/g,容量保持率可达 94.9%)。Duan 等^[86]设计了一种异质多层固态电解质。在这种异质多层电解质中,可抗氧化的 PAN/LAGP 在正极一侧而抗还原的聚乙二醇丙二酸酯(PEGDA)在金属锂负极一侧。PAN/LAGP 复合不同于一般的复合方式,主要区别在于复合电解质两面的 LAGP 含量有所不同:面向正极侧是耐高压的 PAN 富集,而靠近 PEGDA 侧的是 LAGP 富集。通过采用多种不同的电极-电解质界面将固态电解质的电化学稳定窗口拓宽到了 5 V。与高镍正极 NCM622 和 NCM811 正极相匹配时,也表现出了优异的高压电化学性能和长循环寿命。在组装的 NCM622/Li 电池中,以 0.1 C 的电流密度可提供 180 mA·h/g 的可逆容量。以 0.5 C 的密度循环 270 圈后容量保持率仍可达到 81.5%,Coulombic 效率为 99.8%。当与 NCM811 正极匹配时,电池可在 0.5 C 下提供 175 mA·h/g 的容量。以 0.2C 的电流密度循环可获得初始容量为 184 mA·h/g,经过 175 圈循环后容量保持率仍为 94.4%。

2.3 固固界面

除了电解质本身固有性能(如离子电导率、迁移数等)外,全固态电池的性能还受到电解质与电极之间的固固界面问题影响,包含固固界面接触不良、界面副反应、空间电荷层和锂枝晶等问题^[87]。电解质与电极之间固固界面接触不良使得电池的界面阻抗增大,离子传输受到阻碍,从而导致电池极化大、倍率能力差以及寿命短。界面反应则会生成界面副产物,从而导致界面不稳定与界面阻抗增大。由电极、电解质化学势不匹配形成的空间电荷层会造成载流子在界面重排,从而影响界面乃至整个电池中的离子传输。此外, Li^+ 在充放电过程中在金属锂和电解质界面处不均匀沉积会导致枝晶生长,造成安全隐患。因此,研究清楚界面问题,并提出适当的解决策略是发展全固态电池的重点及难点之一。

2.3.1 固固界面接触 在固态电池中,电解质与电极之间为点对点接触,不能像液态电池一样可实现电解液对电极内部活性物质的充分浸润。界面接触不充分会造成较高的界面阻抗以及界面处离子传输受阻。一般在制备固态电池的流程中,需要分别

制备电极和电解质, 然后在组装过程中分层叠压, 最后通过加压实现紧密接触。这种方式获得的界面接触仍较差, 造成所组装的固态电池无法满足实际应用需求。所以解决电极与电解质之间物理接触问题是实现全固态电池应用的最基本问题。

Chen 等^[88]在正极($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$)和复合电解质界面引入了与电解质组成结构相同的缓冲层, 设计了正极/电解质一体化结构。这种结构保证了正极和电解质二者之间紧密接触, 同时避免了由于正极材料与电解质材料之间热膨胀系数的不同导致的界面的断层现象, 为正极材料在充放电过程中的体积变化提供缓冲空间。将改性后的复合电解质与 NCM622 匹配所组装的电池表现出良好的倍率性能和循环性能。在 1 C 电流密度下进行 200 次循环后容量可保持在 100 mA·h/g。Wan 等^[59]将 LLZO 纳米线均匀地分散在 PEO-LiTFSI (PL) 内部从而形成了复合电解质体系(PLLN), 用 PL 代替原本的 PVDF 作为正极黏结剂使用。在高温下正极中的 PL 和电解质 PLLN 熔融使得正极和电解质形成一体化。这种方式有效降低了正极与电解质界面处的阻抗。此外, 一体化结构能够适应电化学循环过程中的正极体积变化, 增强正极与电解质接触稳定性。Cheng 等^[89]采用溶剂蒸发制备了纳米线与 rGO 复合膜, 之后将聚合物电解质(PEO+LiTFSI)倾倒在正极膜一侧构筑具有梯度的正极复合膜。在这种独特的梯度正极中, 2 个 PEO 梯度分布界面被构造成 2 个表面的界面缓冲层。具有离子导电性的聚合物一侧与复合电解质(PEO-LLZTO)紧密接触, 而具有电子导电性的另一侧作为集流体可进行快速的电子传输。此外, 内部正极材料被 rGO 和复合电解质均匀包覆, 使正极与电解质之间的点对点接触变为大面积接触, 为快速离子传输提供了连续通道, 减小了界面阻抗。在室温下进行 100 次循环后, 改性后的电池可提供 200 mA·h/g 的比容量。

2.3.2 空间电荷层 在全固态电池中, 电极与电解质界面除了存在固固界面接触不良的问题, 还存在一个非常重要的空间电荷效应问题。当电极与电解质接触时, 两相材料的化学势不匹配会造成界面处载流子的移动与重新排列, 形成空间电荷层。即使解决了固固界面的界面接触与界面反应问题, 空间电荷层问题仍然是全固态锂电池中不可避免的问题, 近年来得到了越来越多的关注。目前在无机固态电解质领域所报道的空间电荷层的问题较多, 特别是在硫化物无机电解质与氧化物正极之间。所用

的解决方案也大都利用高离子电导率的无机材料对正极材料进行包覆, 对有机-无机复合电解质中存在的空间电荷问题研究较少。以下总结的几篇有机-无机复合电解质中空间电荷的研究工作主要发现, 通过有机无机复合的方式可以创造或者削弱界面处的空间电荷效应, 构筑最优的空间电荷层, 从而促进 Li^+ 的传输。

正如 2.1.1 离子传输机理部分所总结, 当无机填料和聚合物两相复合时, 有机-无机界面会有空间电荷层的形成, 促进界面离子传输。Li 等^[66]制备了 Ga 掺杂的 LLZO(Ga-LLZO)活性填料与 PEO 进行复合, 发现增强的离子电导率可归因于 PEO 基体与 Ga-LLZO 纳米颗粒界面形成的空间电荷区域中的离子传导和空间电荷区域的渗滤。当空间电荷效应太明显, 对电池中离子传输起到阻碍作用时, 也可通过有机无机复合的方式削弱空间电荷层, 提高离子传输。Liang 等^[90]采用溶胶-凝胶法将离子导体 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 包覆到 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622) 上, 并利用原子力显微镜(AFM)测量了界面电势。研究发现 LATP 的引入使正极与互穿网络结构聚(醚-丙烯酸酯)电解质之间的平均电势由原来的 0.280 V 降低至 0.214 V。电解质与电极之间的界面处电势梯度降落, 从而削弱了空间电荷层, 减轻了极化, 最终提高了循环稳定性和动力学性能。除此以外, 该团队还在 LATP 陶瓷电解质 2 侧分别涂覆了聚合物 PAN 与 PEO, 获得具有不对称界面的复合电解质。利用 COMSOL 多物理场软件模拟了不同 Li^+ 迁移数下受电场驱动作用下的阴阳离子分布。发现低离子迁移数的双层聚合物电解质中具有更多的自由阴离子。在充电过程中, 负极与电解质界面处会产生空间电荷层, 增大 Li^+ 迁移的难度, 加剧界面极化, 诱导锂枝晶的形成。具有高 Li^+ 迁移数的 LATP 的存在, 可消除阴离子迁移造成的巨大空间电场, 从而稳定界面^[91]。通过有机-无机复合方式, 可以构筑最优的空间电荷层, 提升电池性能。

2.3.3 界面反应 在全固态锂电池中, 金属锂具有低电位和高比容量等优点, 是一种理想的负极材料。但金属锂负极的还原性强, 容易与固态电解质发生界面反应, 生成副产物, 最终形成副产物界面层。这类副产物界面层可以传导离子或电子, 并且继续向电解质一侧生长, 从而改变电池的整体性能, 引起严重的自放电现象。带有多价阳离子的无机电解质容易与金属锂发生界面反应。例如硫化物电解

质与金属锂会发生反应产生 Li_2S 、 Li_3P 等副产物^[92]。氧化物电解质与金属锂也会发生反应生成一些电子绝缘的物质^[92]。稳定性较差的聚合物电解质也容易与金属锂发生界面反应^[8]。丙烯腈(PAN)作为电解质在室温下可达到 10^{-4} S/cm ，其在接触金属锂时会发生严重的钝化。另外，全固态锂电池中的正极材料工作电压不够宽，也容易发生化学或电化学过程所引发的界面反应。例如硫化物电解质与正极材料发生反应生成硫单质及过渡金属硫化物等；氧化物电解质与 LiCoO_2 发生反应生成 O_2 或离子绝缘体的氧化物^[92]。全固态锂电池中的界面反应会产生副产物，从而增加界面电阻，造成电池容量损失。因此，开发新材料、新方法避免界面反应的发生对于提高电池性能具有重要意义。

PVDF 具有不易燃、高安全性的优势，是一种很有前景的聚合物电解质^[83–84, 93]，将其与无机填料 LLZTO 进行复合具有一定的优势^[38, 94]。有研究发现^[95]由于 PVDF 与 Li 金属接触时会发生严重脱氢氟化作用，生成黑褐色物质。具体反应如下： $-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3- + 2\text{Li} = -(\text{CH}=\text{CF}-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}=\text{CF})- + 2\text{LiF} + \text{H}_2$ 。颜色的变化和相关反应表明 PVDF 基复合电解质的不稳定性，当复合电解质与金属 Li 接触时，这种现象加剧^[84, 93]。基于此问题，Bag 等^[96]通过向复合电解质 PVDF/ $\text{Li}_{6.5}\text{La}_{2.5}\text{Ba}_{0.5}\text{ZrTaO}_{12}$ (LLZBTO) 中加入 LiF 来稳定负极。利用 XPS 来分析 LiF 所起到作用。恒流充放电后 CH_2 和 CF_2 基团峰强度明显降低，从而证实了 H 和 F 原子的损失。这一结果得到了 EDAX 的进一步证明：未改性的电解质的 C 和 F 的原子比从 1.36 降低到 0.63，氟原子数的增加与 PVDF 的键断裂有关。而改性后电解质的 CH_2 和 CF_2 基团峰强度下降幅度小于未改性的。EDAX 结果也表明改性 CPE 的 C 和 F 的原子比由 1.36 降至 0.97。LiF 的加入防止了 C—F 键从聚合物结构中分离出来，并使其在反应过程中保持稳定。然而脱氢氟化也可以起到积极的效果。Zhang 等^[38]发现当 PVDF 与 LLZTO 进行复合之后，聚合物电解质的膜颜色由无色透明变为深褐色，发生了某些反应导电膜颜色变化。该团队通过一系列实验证据以及理论计算证明了 LLZTO 中的 La 原子会与 DMF 的 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 基团相互作用，导致电子聚集在 N 原子周围。DMF 中 N 原子电子富集造成了类似碱的环境，其行为类似于 Lewis 碱基，诱导 PVDF 部分脱氢氟化。该反应促进了 PVDF 和 LLZTO 无机填料之间的相互作用，从而加速了离子迁移，提高了离子电

导率。PEO 与 LLTO 复合制备的复合电解质具有较高的离子电导率。由于金属锂具有较高的还原性，可使得复合电解质中的活性填料 LLTO 中的 Ti 被还原($\text{Ti}^{4+} + \text{Li} \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{Li}^+$)，导致严重的副反应。Liu 等^[97]制备了一种柔性的 PEO/PEO-LLTO/PEO 复合电解质。这种对称电解质的结构设计避免金属锂与 LLTO 直接接触，抑制了界面反应。由该复合电解质组装成的 Li 对称电池在 60°C 稳定循环 400 h。PAN 在接触金属锂时会发生严重的钝化，Yu 等^[98]提出了一种多层设计 PAN-LATP/PEO-SN 电解质的方法(简称 LDPPCCE)用于高压全固态锂电池。设计目的主要是在负极侧使用对金属锂稳定的 PEO，避免复合电解质中的有机相 PAN 与金属锂直接接触，防止 PAN 的钝化反应。制备出的双层复合电解质具有较高的电导率($1.32 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$)和宽的电化学窗口(0~5V)。这种构建对正负极分别稳定的双层复合电解质方法也可应用于 Na 电中^[99]。

2.3.4 锂枝晶 虽然复合电解质继承了无机物较高的剪切模量，但锂枝晶仍然可以沿着质软的聚合物部分生长，甚至会刺穿电解质薄膜造成电池短路。只有当固态电解质的剪切模量大于金属锂(3.4 GPa)的 2 倍时^[100]，才可依靠自身的刚性避免锂枝晶生长造成的短路问题。一般的复合电解质很难拥有如此大的剪切模量。可从复合电解质的结构入手，对其结构进行设计来解决枝晶问题。

Sun 等^[101]通过添加高浓度的锂盐和塑化剂以及调控 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZT) 的用量，再利用真空抽滤、浇铸、固化以及后续压实等步骤制备了一种具有梯度结构的复合固态电解质。室温下该复合电解质的离子电导率可达 $2.73 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ，其极限氧化分解电位也可稳定在 4.77 V 左右。通过 COMSOL 多物理场模拟发现，具有高介电常数的 PVDF 框架与高离子导-低电子导的 LLZTO 层协同促进电解质中的电场的均匀分布，调控有效离子束流在界面处的稳定沉积，实现了金属锂的稳定剥离/电镀。利用该复合电解质组装的 NCM622/Li 电池在循环 270 次后容量保持率为 85.4%。而 $\text{Li}||\text{Li}$ 对称电池也在 0.5 mA/cm^2 的电流密度下实现了 4 800 h 以上稳定的锂电镀/剥离，没有枝晶和短路的发生。Huo 等^[102]研究发现含有小颗粒尺寸 LLZTO 的 CIP 电解质具有更高的离子电导率，而含有大颗粒尺寸 LLZTO 的 PIC 电解质具有更高的机械性能。在较高的温度下(55°C)电解质膜对于 Li 枝晶的抑制能力取决于自身的机械强度；而室温下则

主要受到电解质和 Li 负极界面接触的影响。兼顾了离子电导率、柔韧性和机械性能的同时, 其团队结合了 CIP 与 PIC 2 种电解质的优点, 设计了一种“三明治”结构的电解质膜(PIC-5 μm 夹层夹在 2 个 CIP-200 nm 薄层之间)(图 2)。结合这种

“外柔内刚”的分级电解质既实现了抑制枝晶生长又保证了界面接触。该复合电解质具有较高的拉伸强度(12.7 MPa)。将这种复合电解质运用在 Li 对称电池和 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 全电池上具有优异的室温电化学性能。

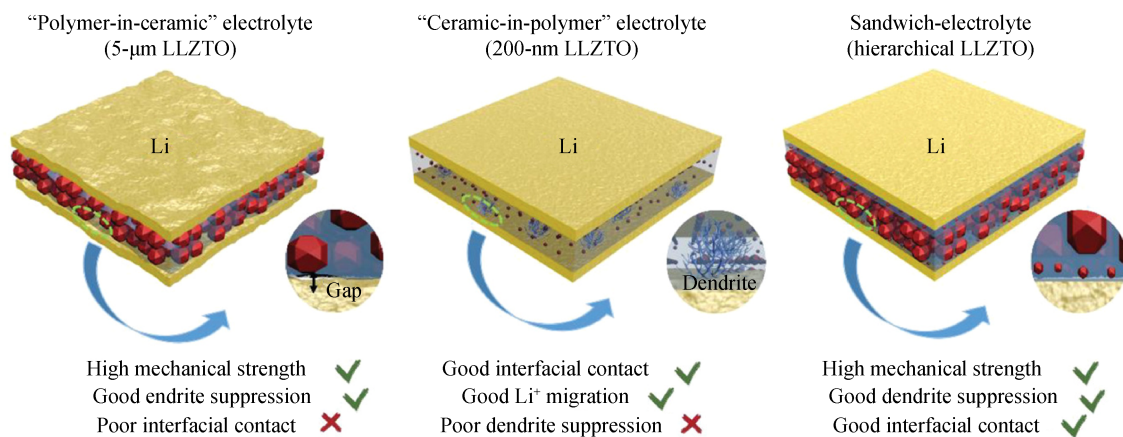


图 2 PIC-5 μm 、CIP-200 nm 和分层夹层型复合电解质的示意图^[102]

Fig. 2 Schematic illustration of the PIC-5 μm , CIP-200 nm, and hierarchical sandwich-type composite electrolytes^[102]

2.4 两相相容性

在传统的合成复合电解质过程中, 难免会出现填料团聚问题, 这将削弱填料与聚合物基体之间的相互作用。随着填料含量的增加, 填料的团聚问题更加严重, 影响 Li^+ 的传输, 阻止电导率的进一步提高。Cao 等^[103]发现纳米颗粒的分散性会直接影响复合电解质的性质。无机物和有机物是 2 种不同的相, 因此很难将无机相均匀分散到有机相中。Lin 等^[58]创新性地提出了在聚合物基体中原位生成无机填料, 从而制备复合电解质的方法。通过原位水解正硅酸四乙酯(TEOS)生成的 SiO_2 纳米球直径仅为 12 nm, 均匀的分散在聚合物中。其与 PEO 链之间产生了很强的相互作用, 抑制了 PEO 的结晶, 从而提高了电解质的离子电导率。

活性填料也可利用原位合成的方式均匀分散在聚合物中。Li 等^[104]从多硫化锂, 磷硫化物和亚乙基硫(ES)的溶液中合成独立的超薄(60 μm)复合电解质膜。多硫化物触发 ES 的原位聚合和 Li_3PS_4 的形成使得无机填料与聚合物之间相容能力增加, 无机填料颗粒之间不会产生团聚现象。低温电子显微镜证实了 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 和 PES(聚乙撑硫醚)的均匀纳米分布。制备出的电解质室温下电导率为 $2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。Pan 等^[105]受到 H 键和 Li 键之间相似性的启发, 利用硅烷偶联剂 CTMS 作为助剂, 将无机相 LGPS 与有机相 PEG/PEO 通过化学键连接起

来, 解决了两相不相容的问题。陶瓷与聚合物在复合电解质膜中通过增强化学键结合, 为 Li^+ 的传输提供了一条高速传输通道。复合电解质表现出优异的空气稳定性, 使其可在空气中处理。最后得到的复合电解质室温下离子电导率为 $9.83 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, Li^+ 迁移数为 0.68。

3 结论与展望

全固态锂电池有望从根本上提升液态锂电池的安全性和能量密度, 在过去几十年, 研究取得了较大进展。获得高性能的固态电解质是发展全固态锂电池的关键。本综述首先对锂离子固态电解质的基础知识进行了简要介绍, 总结了固态电解质的基本性质及评价标准, 对无机固态电解质与有机聚合物固态电解质的基本性质及优缺点进行了概述, 进一步介绍了有机-无机复合固态电解质的基本性质和其相对于以上 2 种单一组分固态电解质的优势。接下来从离子电导率、电化学窗口、固固界面问题、两相相容性等 4 个方面着重总结了有机-无机固态电解质面临的关键问题, 并针对这些关键问题相应的优化策略进行了综述。

尽管锂离子有机-无机复合固态电解质已取得很大研究进展, 但要想实现其在全固态锂电池中的应用还面临着一系列的挑战。在未来的发展中还需重点对以下问题开展研究:

1) 有机–无机复合固态电解质在离子电导率方面仍无法到达应用层面的要求。当聚合物电解质与活性填料(无机电解质)复合时, 电解质性能的提升更加显著。但聚合物电解质与无机电解质离子电导率存在量级上的差别, 离子传输机理的研究仍然不够深入。两相在离子传输中扮演的具体角色, 以何种方式复合才能形成最优的离子传输路径、达到理想的离子电导率这些问题仍需要进一步深入进行研究。

2) 固固界面问题始终是全固态电池中的关键性挑战。对于有机–无机复合固态电解质, 固固界面接触不良、锂枝晶、界面反应等问题是目前研究的热点, 并已开发出一系列有效的优化方法。复合电解质中包含有机和无机两相, 使得两相间、两相与电极间的界面情况变得更为复杂, 要减小界面电阻、实现理想的界面接触仍然是一大挑战。特别是对于界面空间电荷层效应的研究更是缺乏。

参考文献:

- ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652–657.
- DUNN B, KAMATH H, TARASCON J-M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 928–935.
- LIU T, YUAN Y, TAO X, et al. Bipolar electrodes for next-generation rechargeable batteries[J]. *Adv Sci*, 2020, 7(17): 2001207.
- TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 359–367.
- CHENG F, LIANG J, TAO Z, et al. Functional materials for rechargeable batteries[J]. *Adv Mater*, 2011, 23(15): 1695–715.
- ZHANG R, LI N W, CHENG X B, et al. Advanced micro/nanostructures for lithium metal anodes[J]. *Adv Sci*, 2017, 4(3): 1600445.
- WANG H, SHENG L, YASIN G, et al. Reviewing the current status and development of polymer electrolytes for solid-state lithium batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 33: 188–215.
- LI S, ZHANG S Q, SHEN L, et al. Progress and perspective of ceramic/polymer composite solid electrolytes for lithium batteries[J]. *Adv Sci*, 2020, 7(5): 1903088.
- MURUGAN R, THANGADURAI V, WEPPNER W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Angew Chem Int. Ed*, 2007, 46(41): 7778–7781.
- KOTOBUKI M, KOISHI M. Preparation of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte via a sol–gel route using various Al sources[J]. *Ceram Int*, 2013, 39(4): 4645–4649.
- ZHANG Q, SCHMIDT N, LAN J, et al. A facile method for the synthesis of the $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ solid state electrolyte[J]. *Chem Commun*, 2014, 50(42): 5593–5596.
- ZHANG Z, SHAO Y, LOTSCH B, et al. New horizons for inorganic solid state ion conductors[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(8): 1945–1976.
- ZHANG Q, CAO D, MA Y, et al. Sulfide-based solid-state electrolytes: synthesis, stability, and potential for all-solid-state batteries[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(44): 1901131.
- 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 Interf*, 2015, 7(42): 23685–23693.
- MURAMATSU H, HAYASHI A, OHTOMO T, et al. Structural change of Li_2S – P_2S_5 sulfide solid electrolytes in the atmosphere[J]. *Solid State Ionics*, 2011, 182(1): 116–119.
- WENZEL S, SEDLMAIER S J, DIETRICH C, et al. Interfacial reactivity and interphase growth of argyrodite solid electrolytes at lithium metal electrodes[J]. *Solid State Ionics*, 2018, 318: 102–112.
- FENTON D E, PARKER J M, WRIGHT P V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide)[J]. *Polymer*, 1973, 14(11): 589.
- WANG Z, HUANG B, HUANG H, et al. Investigation of the position of Li^+ ions in a polyacrylonitrile-based electrolyte by Raman and infrared spectroscopy[J]. *Electrochim Acta*, 1996, 41(9): 1443–1446.
- CAPIGLIA C, SAITO Y, KATAOKA H, et al. Structure and transport properties of polymer gel electrolytes based on PVdF–HFP and $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 131(3): 291–299.
- SUN C, LIU J, GONG Y, et al. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 33: 363–386.
- ZHAO Y, WANG L, ZHOU Y, et al. Solid polymer electrolytes with high conductivity and transference number of Li ions for Li-based rechargeable batteries[J]. *Adv Sci*, 2021, 8(7): 2003675.
- FAN L Z, HE H, NAN C W. Tailoring inorganic–polymer composites for the mass production of solid-state batteries[J]. *Nat Rev Mater*, 2021, 6: 1003–1019.
- LOPEZ J, MACKANIC D G, CUI Y, et al. Designing polymers for advanced battery chemistries[J]. *Nat Rev Mater*, 2019, 4(5): 312–330.
- 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(1): 75–79.
- ZHOU Q, MA J, DONG S, et al. Intermolecular chemistry in solid polymer electrolytes for high-energy-density lithium batteries[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(50): 1902029.
- 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.
- CHEN Long, CHI Shangsen, DONG Yuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(1): 21–34.
- 王国需, 刘洪, 梁宇皓, 等. 锂金属电池用复合固体电解质及其界面研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1263–1277.
- WANG Guoxu, LIU Hong, LIANG Yuhao, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(7): 1263–1277.
- YAP Y L, YOU A H, TEO L L, et al. Inorganic filler sizes effect on ionic conductivity in polyethylene oxide (PEO) composite polymer electrolyte[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2013, 8(2): 2154–2163.

- [29] CROCE F, SETTIMI L, SCROSATI B. Superacid ZrO₂-added, composite polymer electrolytes with improved transport properties[J]. *Electrochem Commun*, 2006, 8(2): 364–368.
- [30] LIU W, LIN D, SUN J, et al. Improved lithium ionic conductivity in composite polymer electrolytes with oxide-ion conducting nanowires[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(12): 11407–11413.
- [31] NAN C W, FAN L, LIN Y, et al. Enhanced ionic conductivity of polymer electrolytes containing nanocomposite SiO₂ particles[J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 91(26): 266104.
- [32] CROCE F, APPETECCHI G B, PERSI L, et al. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries[J]. *Nature*, 1998, 394(6692): 456–458.
- [33] ITOH T, ICHIKAWA Y, UNO T, et al. Composite polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide), hyperbranched polymer, BaTiO₃ and LiN(CF₃SO₂)₂[J]. *Solid State Ionics*, 2003, 156(3): 393–399.
- [34] SHENG O, JIN C, LUO J, et al. Mg₂B₂O₅ nanowire enabled multifunctional solid-state electrolytes with high ionic conductivity, excellent mechanical properties, and flame-retardant performance[J]. *Nano Lett*, 2018, 18(5): 3104–3112.
- [35] YUAN C, LI J, HAN P, et al. Enhanced electrochemical performance of poly(ethylene oxide) based composite polymer electrolyte by incorporation of nano-sized metal-organic framework[J]. *J Power Sources*, 2013, 240: 653–658.
- [36] CHEN H, ADEKOYA D, HENCZ L, et al. Stable seamless interfaces and rapid ionic conductivity of Ca–CeO₂/LiTFSI/PEO composite electrolyte for high-rate and high-voltage all-solid-state battery[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(21): 2000049.
- [37] YANG T, ZHENG J, CHENG Q, et al. Composite polymer electrolytes with Li₇La₃Zr₂O₁₂ Garnet-Type Nanowires as Ceramic Fillers: Mechanism of Conductivity Enhancement and Role of Doping and Morphology[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(26): 21773–21780.
- [38] ZHANG X, LIU T, ZHANG S, et al. Synergistic coupling between Li_{6.75}La₃Zr_{1.75}Ta_{0.25}O₁₂ 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.
- [39] ZHANG W, NIE J, LI F, et al. A durable and safe solid-state lithium battery with a hybrid electrolyte membrane[J]. *Nano Energy*, 2018, 45: 413–419.
- [40] WANG X, ZHAI H, QIE B, et al. Rechargeable solid-state lithium metal batteries with vertically aligned ceramic nanoparticle/polymer composite electrolyte[J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 205–212.
- [41] LIU X, PENG S, GAO S, et al. Electric-field-directed parallel alignment architecting 3D lithium-ion pathways within solid composite electrolyte[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(18): 15691–15696.
- [42] ZHANG Y, CHEN R, WANG S, et al. Free-standing sulfide/polymer composite solid electrolyte membranes with high conductance for all-solid-state lithium batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 25: 145–153.
- [43] ZHAO Y, WU C, PENG G, et al. A new solid polymer electrolyte incorporating Li₁₀GeP₂S₁₂ into a polyethylene oxide matrix for all-solid-state lithium batteries[J]. *J Power Sources*, 2016, 301: 47–53.
- [44] JU J, WANG Y, CHEN B, et al. Integrated interface strategy toward room temperature solid-state lithium batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(16): 13588–13597.
- [45] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(3): 587–603.
- [46] APPETECCHI G B, CROCE F, HASSOUN J, et al. Hot-pressed, dry, composite, PEO-based electrolyte membranes: I. Ionic conductivity characterization[J]. *J Power Sources*, 2003, 114(1): 105–112.
- [47] CHEN H-W, LIN T-P, CHANG F-C. Ionic conductivity enhancement of the plasticized PMMA/LiClO₄ polymer nanocomposite electrolyte containing clay[J]. *Polymer*, 2002, 43(19): 5281–5288.
- [48] CHO T H, TANAKA M, ONISHI H, et al. Battery performances and thermal stability of polyacrylonitrile nano-fiber-based nonwoven separators for Li-ion battery[J]. *J Power Sources*, 2008, 181(1): 155–160.
- [49] CHEN R, QU W, GUO X, et al. The pursuit of solid-state electrolytes for lithium batteries: from comprehensive insight to emerging horizons[J]. *Mater Horizons*, 2016, 3(6): 487–516.
- [50] YOUNG W S, KUAN W F, EPPS I, THOMAS H. Block copolymer electrolytes for rechargeable lithium batteries[J]. *J Polymer Sci Part B: Polym Phys*, 2014, 52(1): 1–16.
- [51] GADJOUROVA Z, ANDREEV Y G, TUNSTALL D P, et al. Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes[J]. *Nature*, 2001, 412(6846): 520–523.
- [52] 鲍俊杰. 全固态锂电池用聚氨酯基固态聚合物电解质的制备与性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
- BAO Junjie. Solid polymer electrolyte based on polyurethane for all-solid-state lithium batteries(in Chinese, dissertation). Hefei: University of Science and Technology of China, 2018
- [53] XI G, XIAO M, WANG S, et al. Polymer - based solid electrolytes: material selection, design, and application[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 31(9): 2007598.
- [54] ZHENG J, TANG M, HU Y Y. Lithium Ion Pathway within Li₇La₃Zr₂O₁₂-polyethylene oxide composite electrolytes[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2016, 55(40): 12538–12542.
- [55] ZHENG J, HU Y Y. New insights into the compositional dependence of Li-ion transport in polymer-ceramic composite electrolytes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(4): 4113–4120.
- [56] ZHU P, YAN C, DIRICAN M, et al. Li_{0.33}La_{0.557}TiO₃ ceramic nanofiber-enhanced polyethylene oxide-based composite polymer electrolytes for all-solid-state lithium batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(10): 4279–4285.
- [57] ZHANG J, ZHAO N, ZHANG M, et al. Flexible and ion-conducting membrane electrolytes for solid-state lithium batteries: Dispersion of garnet nanoparticles in insulating polyethylene oxide[J]. *Nano Energy*, 2016, 28: 447–454.
- [58] LIN D, LIU W, LIU Y, et al. High ionic conductivity of composite solid polymer electrolyte *via* in situ synthesis of monodispersed SiO₂ nanospheres in poly (ethylene oxide)[J]. *Nano Lett*, 2016, 16(1): 459–465.
- [59] WAN Z, LEI D, YANG W, et al. Low Resistance-integrated

- all-solid-state battery achieved by $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ nanowire upgrading polyethylene oxide (PEO) composite electrolyte and PEO cathode binder[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(1): 1970006
- [60] XU H, CHIEN P H, SHI J, et al. High-performance all-solid-state batteries enabled by salt bonding to perovskite in poly(ethylene oxide)[J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2019, 116(38): 18815–18821.
- [61] HU C, SHEN Y, SHEN M, et al. Superionic conductors *via* bulk interfacial conduction[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(42): 18035–18041.
- [62] WU N, CHIEN P-H, QIAN Y, et al. Enhanced surface interactions enable fast Li^+ conduction in oxide/polymer composite electrolyte[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(10): 4131–4137.
- [63] WU N, CHIEN P H, LI Y, et al. Fast $\text{Li}(+)$ conduction mechanism and interfacial chemistry of a NASICON/polymer composite electrolyte[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(5): 2497–2505.
- [64] BROGIOLI D, LANGER F, KUN R, et al. Space-charge effects at the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ /poly(ethylene oxide) interface[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2019, 11(12): 11999–12007.
- [65] JIANG S, WAGNER J B. A theoretical model for composite electrolytes—I. Space charge layer as a cause for charge-carrier enhancement[J]. *J Phys Chem Solids*, 1995, 56(8): 1101–1111.
- [66] 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 Interfaces*, 2019, 11(1): 784–791.
- [67] WALLS H J, RILEY M W, SINGHAL R R, et al. Nanocomposite electrolytes with fumed silica and hectorite clay networks: passive versus active fillers[J]. *Adv Funct Mater*, 2003, 13(9): 710–717.
- [68] CROCE F, CURINI R, MARTINELLI A, et al. Physical and chemical properties of nanocomposite polymer electrolytes[J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103(48): 10632–10638.
- [69] WANG Y J, PAN Y, KIM D. Conductivity studies on ceramic $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ -filled PEO-based solid composite polymer electrolytes[J]. *J Power Sources*, 2006, 159(1): 690–701.
- [70] 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.
- [71] PAREEK T, DWIVEDI S, AHMAD S A, et al. Effect of NASICON-type $\text{LiSnZr}(\text{PO}_4)_3$ ceramic filler on the ionic conductivity and electrochemical behavior of PVDF based composite electrolyte[J]. *J Alloys Compounds*, 2020, 824: 153991
- [72] LI Z, SHA W X, GUO X. Three-dimensional garnet framework-reinforced solid composite electrolytes with high lithium-ion conductivity and excellent stability[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(30): 26920–26927.
- [73] 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.
- [74] TANG W, TANG S, GUAN X, et al. High - performance solid polymer electrolytes filled with vertically aligned 2D materials[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(16): 1900648
- [75] LIN D, YUEN P Y, LIU Y, et al. A silica-aerogel-reinforced composite polymer electrolyte with high ionic conductivity and high modulus[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(32): e1802661.
- [76] 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
- [77] CARDOSO J, MAYRÉN A, ROMERO-IBARRA I C, et al. Nanocomposite polymer electrolytes based on poly(poly(ethylene glycol)methacrylate), MMT or ZSM-5 formulated with LiTFSI and PYR11TFSI for Li-ion batteries[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(9): 7249–7259.
- [78] YU X, MANTHIRAM A. A review of composite polymer-ceramic electrolytes for lithium batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 34: 282–300.
- [79] NIE K, HONG Y, QIU J, et al. Interfaces between cathode and electrolyte in solid state lithium batteries: challenges and perspectives[J]. *Front Chem*, 2018, 6(616): 616–635.
- [80] GOODENOUGH J B. Electrochemical energy storage in a sustainable modern society[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(1): 14–18.
- [81] ZHOU Q, MA J, DONG S, et al. Intermolecular chemistry in solid polymer electrolytes for high-energy-density lithium batteries[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(50): e1902029.
- [82] 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.
- [83] 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.
- [84] ZHANG X, LIU T, ZHANG S, et al. Synergistic coupling between $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ 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.
- [85] 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.
- [86] 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.
- [87] ZHU X, WANG K, XU Y, et al. Strategies to boost ionic conductivity and interface compatibility of inorganic - organic solid composite electrolytes[J]. *Energy Stor Mater*, 2021, 36: 291–308.
- [88] CHEN H, LIU Q Y, JING M X, et al. Improved interface stability and room-temperature performance of solid-state lithium batteries by integrating cathode/electrolyte and graphite coating[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(13): 15120–15127.
- [89] CHENG Y, SHU J, XU L, et al. Flexible nanowire cathode membrane with gradient interfaces and rapid electron/ion transport channels for solid - state lithium batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(12): 2100026
- [90] LIANG J Y, ZENG X X, ZHANG X D, et al. Mitigating interfacial potential drop of cathode–solid electrolyte *via* ionic conductor layer to enhance interface dynamics for solid batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(22): 6767–6770.
- [91] LIANG J Y, ZENG X X, ZHANG X D, et al. Engineering janus interfaces of ceramic electrolyte via distinct functional polymers for

- stable high-voltage li-metal batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(23): 9165–9169.
- [92] ZHENG C, LI L, WANG K, et al. Interfacial reactions in inorganic all-solid-state lithium batteries[J]. *Batteries Supercaps*, 2020, 4(1): 8–38.
- [93] YU J, KWOK S C T, LU Z, et al. A ceramic-PVDF composite membrane with modified interfaces as an ion-conducting electrolyte for solid-state lithium-ion batteries operating at room temperature[J]. *Chem Electro Chem*, 2018, 5(19): 2873–2881.
- [94] XU D, SU J, JIN J, et al. In situ generated fireproof gel polymer electrolyte with $\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ as initiator and ion-conductive filler[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(25): 1900611.
- [95] YUAN Y, WU F, BAI Y, et al. Regulating Li deposition by constructing LiF-rich host for dendrite-free lithium metal anode[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 16: 411–418.
- [96] BAG S, ZHOU C, KIM P J, et al. LiF modified stable flexible PVDF-garnet hybrid electrolyte for high performance all-solid-state Li-S batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 24: 198–207.
- [97] LIU K, ZHANG R, SUN J, et al. Polyoxyethylene (PEO)|PEO-perovskite|PEO composite electrolyte for all-solid-state lithium metal batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(50): 46930–46937.
- [98] YU X, LI J, MANTHIRAM A. Rational design of a laminated dual-polymer/polymer-ceramic composite electrolyte for high-voltage all-solid-state lithium batteries[J]. *ACS Mater Lett*, 2020, 2(4): 317–324.
- [99] YU X, XUE L, GOODENOUGH J B, et al. Ambient - temperature all-solid-state sodium batteries with a laminated composite electrolyte[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 31(2): 2002144.
- [100] LV F, WANG Z, SHI L, et al. Challenges and development of composite solid-state electrolytes for high-performance lithium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2019, 441: 227175.
- [101] SUN J, HE C, YAO X, et al. Hierarchical composite-solid- electrolyte with high electrochemical stability and interfacial regulation for boosting ultra-stable lithium batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 31(1): 2006381.
- [102] HUO H, CHEN Y, LUO J, et al. Rational design of hierarchical “ceramic-in-polymer” and “polymer-in-ceramic” electrolytes for dendrite-free solid-state batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(17): 1804004.
- [103] CAO J, WANG L, SHANG Y, et al. Dispersibility of nano- TiO_2 on performance of composite polymer electrolytes for Li-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 111: 674–679.
- [104] LI Y, WANG X, ZHOU H, et al. Thin solid electrolyte layers enabled by nanoscopic polymer binding[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(3): 955–961.
- [105] PAN K, ZHANG L, QIAN W, et al. A Flexible Ceramic/polymer hybrid solid electrolyte for solid-state lithium metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(17): e2000399.