

柔性硫化物固态电解质研究进展

胡江奎^{1,2}, 袁 洪^{1,2}, 赵辰孜³, 卢 洋³, 孙 硕³, 黄佳琦^{1,2}

(1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081; 2. 北京理工大学前沿交叉科学研究院, 北京 100081;

3. 清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘 要: 采用固态电解质的固态锂电池有望从根本上提高电池的安全性能及能量密度, 被认为是最具应用前景的下一代电池技术之一。在诸多固态电解质中, 硫化物固态电解质由于超高的离子电导率被认为最具实用化前景, 但固态电解质膜易碎、难以加工等问题严重阻碍了其在固态电池中的应用。近年来, 大量研究成果表明在固态电解质中引入柔性聚合物或柔性支撑载体等可以实现固态电解质膜的柔性化, 从而可以解决固态电解质在规模化、薄膜化制备过程中脆裂问题。因此, 固态电解质柔性化是推动固态电池工业化的重要解决方案之一。首先介绍了硫化物固态电解质的理化性质及发展历程, 随后, 总结了聚合物自支撑方法与柔性骨架支撑策略在固态电解质柔性化方面的研究进展, 并分别讨论了湿法和干法工艺在硫化物固态电解质柔性化方面的技术特点和优劣, 最后对未来发展进行了展望, 旨在进一步推动固态锂电池迈向实用化。

关键词: 硫化物电解质; 固态电解质; 柔性; 固态锂电池

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0110-11

网络出版时间: 2021-12-28



Research Progresses on Flexible Sulfide Solid Electrolytes

HU Jiangkui^{1,2}, YUAN Hong^{1,2}, ZHAO Chenzi³, LU Yang³, SUN Shuo³, HUANG Jiaqi^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Advanced Research Institute of Multidisciplinary Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

3. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Solid-state lithium batteries with solid electrolytes are expected to enhance the battery safety and energy density as one of the most promising next-generation batteries. Among various solid-state electrolytes, sulfide solid electrolyte is considered as promising candidate due to its ultra-high ionic conductivity. However, its large-scale production is restricted due to its fragility and difficulty in processing, which affects its application in solid-state batteries. Recent work indicates that the flexibility of solid electrolytes can be realized *via* introducing flexible polymers or supporting frameworks in solid electrolytes membranes, constituting a solution to the embrittlement challenge in large-scale and thin-film electrolyte preparations. Therefore, developing flexible solid electrolytes is one of the important strategies to promote the industrialization of solid-state batteries. This review introduced the physical/chemical properties and development of sulfide solid electrolytes, summarized the related research work on polymer self-supporting method and flexible skeleton-supporting method in the flexibility of solid electrolytes, and discussed the technical characteristics and advantages/disadvantages of wet/dry processes in the flexible sulfide solid electrolyte preparation, respectively. In addition, the future development aspects were also given to promote the practical application of solid-state lithium batteries.

Keywords: sulfide electrolytes; solid-state electrolyte; flexibility; solid-state lithium batteries

收稿日期: 2021-08-18。 修订日期: 2021-09-15。

基金项目: 国家自然科学基金(22075029); 山西省科技重大专项(20191102003); 北京市自然科学基金(JQ20004)。

第一作者: 胡江奎(1994—), 男, 博士研究生。

通信作者: 袁 洪(1989—), 男, 博士, 研究员;

黄佳琦(1984—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-08-18. Revised date: 2021-09-15.

First author: HU Jiangkui (1994—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 1319849472@qq.com

Correspondent author: YUAN Hong (1989—), male, Ph.D., Professor;
HUANG Jiaqi (1984—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yuanhong@bit.edu.cn (YUAN Hong);

jquang@bit.edu.cn (HUANG Jiaqi)

近年来, 能源与环境问题逐渐成为社会关注焦点。2020 年 9 月, 我国提出力争 2030 年前二氧化碳排放量达到峰值, 2060 年前实现碳中和。为了实现“双碳”目标, 开发绿色清洁的新能源成为了必然的发展趋势。目前, 锂离子电池在推动能源转型、促进清洁能源高效利用方面占据着重要地位^[1-2]。但目前商业化的锂离子电池能量密度已接近其理论极限, 且液态有机电解质存在易燃烧、易腐蚀、易泄露等一系列安全隐患^[3-4]。全固态锂电池使用固态电解质替代可燃液态有机电解液, 有望从根本上解决电池的安全性问题。另外, 由于固态电解质可以匹配高电压正极和高容量(3 860 mA·h/g)、低电势(-3.04 V vs. 标准氢电极)金属锂负极, 从而能够使全固态锂电池获得更高的能量密度^[5-7]。

固态电解质是固态锂电池的核心。区别于传统液态离子电池, 全固态锂电池使用固态电解质作为离子传输载体。目前研究较多的固态电解质主要分为 3 类: 聚合物、氧化物、硫化物固态电解质。聚合物固态电解质成膜性好、柔韧性高、与电极接触紧密、与现有生产设备兼容性好, 但其室温离子电导率低、电化学窗口窄、机械性能有限, 在室温一般需要与微量有机电解液结合使用才能满足实际需求, 但这样可能降低电池安全性。氧化物固态电解质稳定性较好, 能兼容商用氧化物正极材料, 但其晶界阻抗较高且与电极材料的界面接触性能较差, 常用于固液混合体系。硫化物固态电解质自身塑性好, 可以在压力下与电极材料有更好的接触, 且离子电导率更高, 已接近商用电解液的水平, 是最有可能用于固态锂电池的电解质材料之一, 但其空气稳定性差、化学及电化学稳定性差, 制备环境苛刻^[8-12]。因此, 对固态电解质进行合理化构筑是实现全固态锂电池实用化的关键。

在实用化场景, 固态电解质需要在基本性能与生产工艺上同时满足实际要求。基本性能方面, 固态电解质需要满足高离子电导率(工作温度离子电导率大于 10^{-3} S/cm)、低电子电导率(一般要小于 10^{-5} S/cm 才能避免电池内部短路)、宽的电化学窗口(大于 4.5 V)及优良的热稳定性等要求^[13]。在生产工艺角度, 需要制备工艺简单、兼容现有生产设备及易于在电池中装配等^[14-15]。目前, 硫化物固态电解质的基本性能已基本能够满足实用化的要求(如 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 和 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 室温离子电导率分别到达了 0.012 S/cm 和 0.025 S/cm), 但其易碎、难以匹配卷对卷工艺等, 这导致硫化物电解质难以

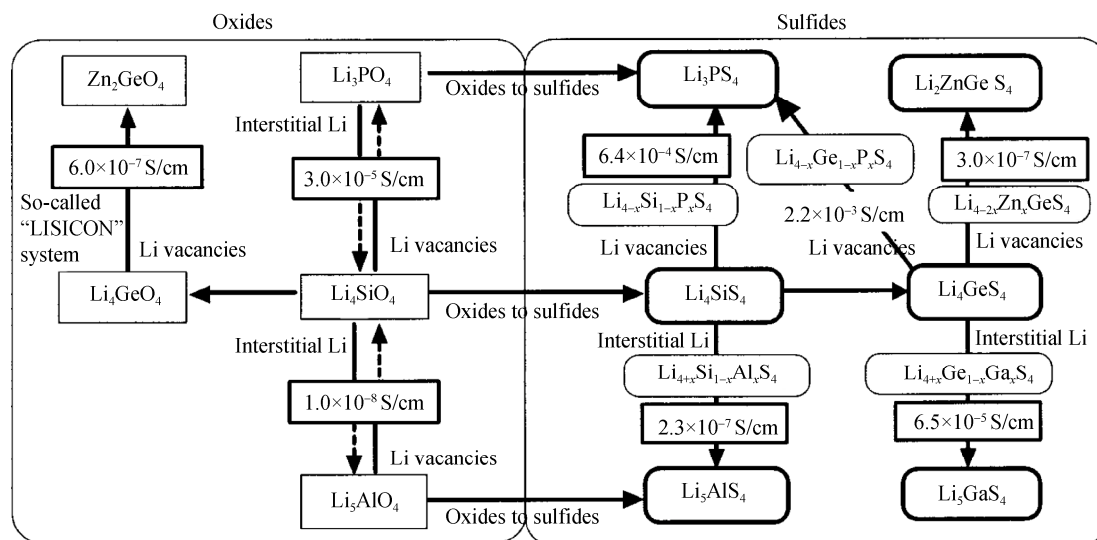
大面积制备, 影响了其进一步放大生产。

电解质柔性化是实现固态电解质大规模、薄膜化生产的主要策略之一。柔性化概念在可穿戴电子设备中已经被广泛应用, 具有可弯折、可塑形、厚度薄、易携带、一体化等优势, 在能源器件领域具有独特的地位^[16-17]。常规固态电解质由于由刚性较强的无机粉体组成, 自身弹性差, 颗粒之间结合能力弱, 从而机械强度低, 易于破损, 难以完整地操作加工。将柔性化概念引入到固态电解质后, 柔性成分有望改善固态电解质的强度, 增加电解质颗粒之间的黏附性以提升固态电解质的韧性、弹性, 同时不损失无机固态电解质的高离子电导率的优势。因此, 固态电解质柔性化既能解决无机固态电解质易碎、难以加工等问题, 有利于实现电解质的批量化制备; 又可以降低其在电池中的装配难度, 实现固态锂电池的高效生产。因此, 制备柔性固态电解质具有重要意义。

硫化物固态电解质是综合性能极佳的电解质材料, 但实现硫化物固态电解质的柔性化制备面临着诸多挑战。柔性化策略的设计及柔性化工艺路线的选择是目前亟需解决的问题。本文拟从介绍硫化物固态电解质的特点及研究进展出发, 对相关的柔性化制备策略、工艺路线设计及其在固态电池中的应用等方面进行总结归纳, 为硫化物全固态锂电池的实用化研究提供参考。

1 硫化物固态电解质

相比于氧化物固态电解质, 硫化物固态电解质的离子传导能力更高, 这取决于硫化物固态电解质的元素与微观组成。如图 1 所示, 通过用硫元素取代氧化物电解质中的氧元素即可得到硫化物电解质^[18-19]。相比于 O^{2-} , S^{2-} 具有更大的离子半径和极化度, 因此硫化物固态电解质具有更高的离子电导率^[20]。硫化物固态电解质按照晶型可分为: 玻璃(非晶体)、玻璃陶瓷(微晶玻璃)、陶瓷(晶体)固态电解质。玻璃态电解质没有明显的结晶现象, 内部排布无序, 合成方法通常有 2 种: 高温淬火法和高能球磨法^[21-22]。玻璃陶瓷电解质是在玻璃态的基础上进行结晶化得到的, 由晶体和玻璃体共同组成, 是提高低电导样品电导率的有效方法^[23-24]。晶体硫化物固态电解质具有固定的晶体结构, 按照结构通常可以分为硫银锗矿型(Argyrodite)、硫代超快离子导体型(Thio-LISICON)和 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)型^[25]。

图1 LISICON 型氧化物及硫化物材料设计理念^[19]Fig. 1 Design concept of LISICON-type oxide and sulfide materials^[19]

20 世纪 80 年代,人们首先开发了 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 等具有锂离子传导能力的玻璃态固态电解质材料^[26],但其室温离子电导率仅为 10^{-4} S/cm。此后,开始了在玻璃态固态电解质中进行磷酸盐和硅酸盐的掺杂研究,其中在 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 玻璃电解质中掺杂 Li_3PO_4 室温离子电导率最高可达 6.9×10^{-4} S/cm。Kanno 等^[19]报道了 Thio-LISICON 型电解质材料 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$,这种材料晶体结构包含 PS_4 和 GeS_4 四面体,离子处于两者之间,其室温离子电导率可达 2.2×10^{-3} S/cm。Mizuno 等^[27]通过实验合成了玻璃陶瓷电解质材料 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$,其离子电导率达到了 3.2×10^{-3} S/cm。之后通过对该电解质合成工艺进行优化,将其离子电导率提高到了 1.7×10^{-2} S/cm^[28]。 Ag_8GeS_6 (空间群 $F43m$) 是第 1 个发现的硫银锗矿型材料。由于高度无序的阳离子排列,这种材料具有高的离子导电率和 Ag^+ 迁移率,其中 Cu 可以取代 Ag,并且仍然保持硫银锗矿结构。 Li^+ 的半径与 Cu^+ 接近,因此可以部分或全部取代其在硫银锗矿中的位置。受此启发,Deiseroth 等^[29]合成了硫银锗矿型的电解质材料 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)。该类材料中 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 的室温离子电导率最高,可达 3.0×10^{-3} S/cm^[30]。Kamaya 等^[31]合成了一种具有三维锂离子传输通道的硫化物固态电解质 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS),其室温离子电导率可达 1.2×10^{-2} S/cm。LGPS 具有 c 轴方向的一维离子传输通道和 Oab 平面上的二维扩散通道,非常有利于锂离子的传输,这也是该电解质材料离子电导率高的主要原因。Kato 等^[32]与日本丰田汽车公司共同研发出的固态电解质 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$,具有 LGPS 型的

晶体结构,室温离子电导率高达 2.5×10^{-2} S/cm,相比于 LGPS,离子电导率提升了 1 倍。按晶体结构分类,不同硫化物固态电解质离子电导率汇总如表 1。

表 1 硫化物固态电解质离子的室温电导率(σ_{RT})Table 1 Ionic conductivities at room temperature (σ_{RT}) of sulfide solid electrolytes

Material	$\sigma_{\text{RT}}/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	Reference
$\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ glass	5.3×10^{-4}	[33]
$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glass	9.2×10^{-5}	[21]
$\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ glass	4.0×10^{-5}	[33]
$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ glass	6.5×10^{-4}	[23]
$\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ glass	1.8×10^{-3}	[26]
$\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ glass	1.7×10^{-3}	[34]
$\text{LiSnS}_4-\text{LiI}$ glass	2.1×10^{-4}	[33]
Li_3PS_4 glass-ceramic	1.0×10^{-4}	[28]
$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ glass-ceramic	1.7×10^{-2}	[28]
80 Li_2S -20 P_2S_5 glass-ceramic	1.7×10^{-4}	[35]
95(0.8 Li_2S -0.2 P_2S_5)-5 LiI glass-ceramic	2.7×10^{-3}	[35]
9 Li_2S -3 P_2S_5 - Ni_3S_2 glass-ceramic	2.0×10^{-3}	[35]
Argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	3.0×10^{-3}	[30]
Argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$	0.9×10^{-3}	[30]
Argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$	4.6×10^{-7}	[36]
Argyrodite Li_7PS_6	1.6×10^{-6}	[37]
Argyrodite $\text{Li}_7\text{Ge}_3\text{PS}_{12}$	1.1×10^{-4}	[38]
Argyrodite $\text{Li}_{6.35}\text{P}_{0.65}\text{Si}_{0.35}\text{S}_5\text{Br}$	2.4×10^{-3}	[39]
Argyrodite $\text{Li}_{6.6}\text{P}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{S}_5\text{I}$	5.4×10^{-3}	[40]
Thio-LISICON $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$	2.2×10^{-3}	[19]
Thio-LISICON analogue Li_4SnS_4	7.0×10^{-5}	[41]
Thio-LISICON analogue $\text{Li}_{11}\text{AlP}_2\text{S}_{12}$	8.0×10^{-4}	[42]
Thio-LISICON analogue $\text{Li}_{3.833}\text{Sn}_{0.833}\text{As}_{0.166}\text{S}_4$	1.4×10^{-3}	[43]
$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	1.2×10^{-2}	[31]
LGPS analogue $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$	4.0×10^{-3}	[44]
LGPS analogue $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$	2.3×10^{-3}	[45]
LGPS analogue $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$	2.5×10^{-2}	[32]

LGPS is $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$.

2 硫化物固态电解质柔性化策略

对于硫化物固态电解质及全固态电池的研究目前仍以模型电池为主, 制备方法多为干粉冷压, 具体的电池装配流程(图 2): 首先将电解质粉体加入模型电池中加压成型, 然后将电极材料分别压入电解质两侧^[46]。该方法可以使电解质颗粒接触更加紧密, 但制备工序相对繁琐且无法实现电解质的大面积、轻薄化制备, 最终导致无法发挥全固态锂电池

高能量密度的优势^[14]。提高硫化物固态电解质的柔性有利于实现其规模化制备及应用。目前提出的柔性化策略主要分为 2 种: 1) 将电解质与聚合物黏结剂进行复合制备自支撑固态电解质。该策略简单易行, 有利于实现电解质的规模化、轻薄化制备; 2) 将电解质与柔性骨架结合制备“刚柔并济”的骨架支撑固态电解质。该策略能够大幅提高电解质的机械性能, 可以降低其在电池中的装配难度, 实现固态锂电池的高效生产。

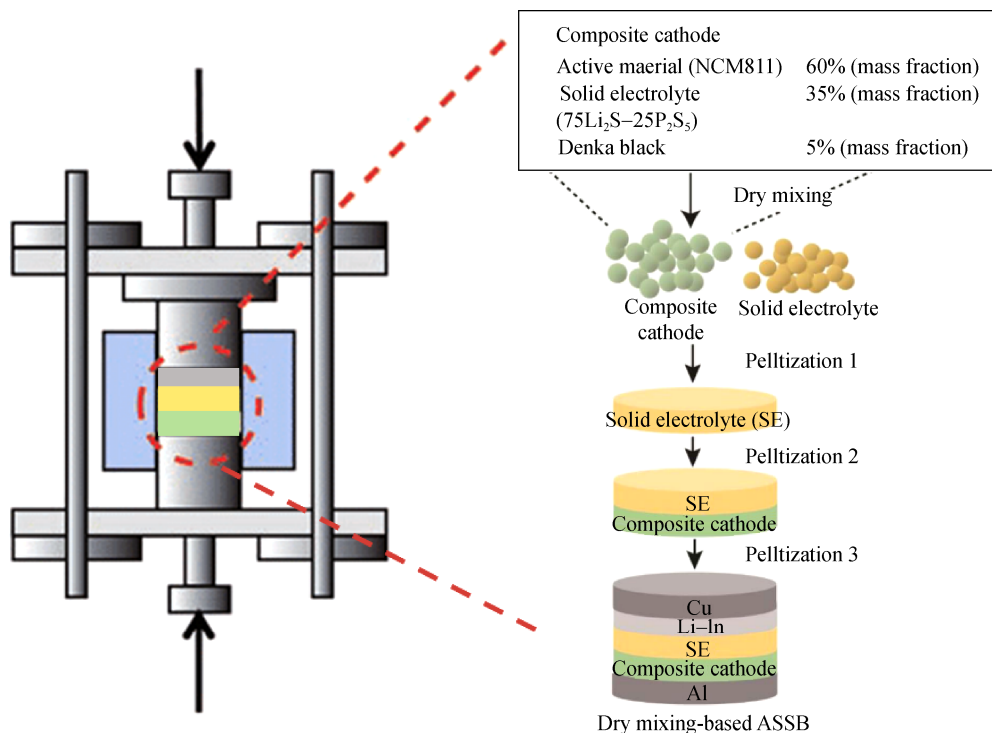


图 2 全固态锂电池干粉冷压工艺流程^[46]

Fig. 2 Fabrication procedures of the all solid-state battery (ASSB) fabricated by dry mixing processes^[46]

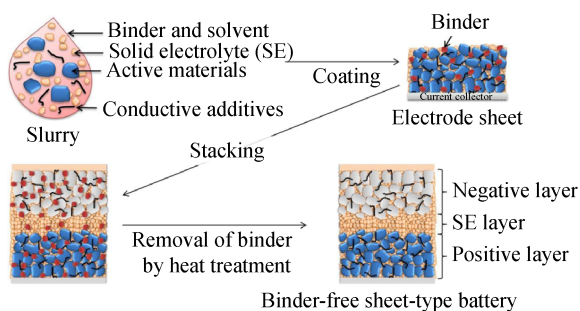
2.1 自支撑柔性硫化物固态电解质

通过将电解质浆料涂布在基底材料上, 经过干燥后可以从基底上剥离下来成自支撑膜。Tan 等^[47]利用二甲苯溶剂与氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 (SEBS) 黏结剂制备了自支撑 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 固态电解质膜。该电解质膜厚度约为 $50\text{ }\mu\text{m}$, 室温离子电导率可达 $7\times 10^{-4}\text{ S/cm}$ 且对金属锂较稳定, 组装的锂对称电池在 $1.1\text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$ 的电流密度下可稳定循环 2000 h。硫化物电解质膜制备过程中使用的非极性溶剂往往沸点较低, 挥发较快, 容易造成电解质分散不均。通过使用沸点不同的 2 种溶剂有利于改善这一问题。Lee 等^[48]利用无水二甲苯和异丁酸异丁酯双溶剂体系, 搭配丙烯酸酯型黏结剂制备出了厚度为 $40\text{ }\mu\text{m}$ 、室温离子电导率为 $1.31\times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 的

$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 柔性固态电解质膜。该电解质膜匹配 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 正极和 Ag-C 负极组装的全固态锂电池获得了高达 $942\text{ W}\cdot\text{h/L}$ 的能量密度, 且能够保持稳定循环 1000 余次。降低黏结剂的用量条件是充分发挥硫化物电解质高离子电导率优势的方法之一。Hippauf 等^[49]报道了通过具有低黏结剂用量的自支撑硫化物固态电解质及复合电极, 其中, 硫化物固态电解质制备时, 先将 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 电解质粉体 (98.5%, 质量分数) 和聚四氟乙烯 (PTFE) (0.15%) 在研钵中进行混合研磨, 使 PTFE 在剪切力的作用下充分纤维化, 然后通过热压得到了室温离子电导率为 $2.7\times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 的硫化物电解质膜。Yamamoto 等^[50]报道了第 1 个无黏结剂自支撑电解质膜的制备方法(图 3)。这种方法的关键是使用基于挥发性聚碳

酸丙烯酸酯(PPC)的黏结剂。通过热处理方法去除黏结剂后,由于活性材料与电解质的接触面积增加,电池展示出了更好的倍率性能及更高的容量保持率。

自支撑膜的制备简单、高效,可以兼容现有生产设备,有利于电解质的规模化制备。但为了充分发挥硫化物电解质高离子电导率的优势,需要尽量降低黏结剂的用量,这会导致电解质机械强度降低,增加了其在电池中的装配难度。



PPC is poly propylene carbonate.

图3 湿法制备自支撑硫化物电解质^[50]

Fig. 3 Preparation of self-supporting sulfide electrolyte by wet processes^[50]

2.2 骨架支撑柔性硫化物固态电解质

虽然自支撑电解质在实际应用中易于放大,但这些电解质的机械强度有进一步提升的空间。将柔性骨架与固态电解质结合可以获得薄且机械性能优良的电解质膜。Nam等^[51]报道了一种薄的可弯曲硫化物固态电解质(Li_3PS_4 或 $\text{Li}_{10}\text{GP}_2\text{S}_{12}$)薄膜,该电解质薄膜由机械柔性的对苯二甲酰对苯二胺无纺布骨架(PPTA-NW)加固(图4a)。固态电解质薄膜 $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-NW-Li}_3\text{PS}_4$ (厚度约为70 μm),离子电导率(30 $^{\circ}\text{C}$)为 $2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。相比之下, $\text{Li}_{10}\text{GP}_2\text{S}_{12}\text{-NW-Li}_{10}\text{GP}_2\text{S}_{12}$ 薄膜(厚度约为90 μm),离子电导率为 $3.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。使用该电解质薄膜组装的 $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 全固态电池的电池能量密度增加了约3倍(达到44 $\text{W} \cdot \text{h/kg}$)。Zhu等^[52]提出了一种自限制策略,采用纤维素膜(CEL)作为自限制骨架,利用硫化物电解质颗粒与CEL之间的相互作用,制备得到了60 μm 的柔性 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 膜,该电解质膜的室温离子电导率可达 $6.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,且具有优异的机械性能(图4b)。自限制策略制备得到的固态电解质膜,由于固态电解质颗粒与骨架的相互作用更强,因此得到的薄膜厚度主要由多孔的自限制骨架决定,当CEL骨架被一层固态电解质(SSE)颗粒完全包裹后,厚度将不随固态电解质浆料浇筑量的增加而增加。电解质膜可以应用于全固态锂硫电池、金属锂电池

等,在模具电池和软包电池测试中均表现出了优异的循环和倍率性能。为了进一步提升柔性硫化物固态电解质的机械性能,Jiang等^[53]利用微量聚四氟乙烯(PTFE)黏结剂与 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)粉体复合再辊压入尼龙网中制得LGPS电解质薄膜。干法合成的电解质厚度在100 μm 左右,内部有尼龙网作为支撑。虽然离子电导率相比于LGPS固体电解质有所下降,但在室温仍然高达 $3.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。薄的LGPS不仅可以降低原料成本和电解质阻抗,同时还可以提高电池的能量密度(图4c)。制备的 $\text{LiNbO}_3@ \text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2|\text{C-LGPS}|\text{Li}$ 电池展示出了良好的比容量(138 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$)和循环性能。

柔性骨架的引入可以在降低电解质厚度的同时提升其机械力学性能,有利于降低其在电池中的装配难度,实现固态锂电池的高效生产。但由于大部分骨架不能传导锂离子,从而使电解质的离子电导率有一定程度的降低。

实际上,自支撑和骨架支撑这2种策略均能实现硫化物固态电解质的柔性化制备。自支撑策略可以在充分发挥硫化物固态电解质高离子电导率优势的基础上,实现电解质的轻薄化制备。而通过引入柔性骨架则可以使电解质的机械性能得到进一步提升,从而降低其在电池中的装配难度,有利于实现固态锂电池的高效生产。

3 柔性硫化物固态电解质制备工艺

柔性化策略实现的工艺路线分为2类:1)湿法制备硫化物固态电解质,即通过引入溶剂,先将电解质配成浆料,然后经过涂覆、干燥得到大面积、柔性硫化物电解质膜;2)干法制备硫化物固态电解质,即电解质制备过程中不引入任何溶剂,直接通过特殊的黏结剂将电解质粉体粘连在一起形成大面积、柔性硫化物电解质膜。

3.1 湿法工艺

湿法工艺是传统锂离子电池电极制备的方法,该方法同样适用于固态电解质的制备。通过将电解质粉体制成浆料,然后经涂布、干燥成电解质薄膜,从而实现电解质的规模化制备。该方法通常材料成本低、效率高,但硫化物固态电解质反应活性较高,会与极性溶剂发生反应^[54–57],进而影响电解质的制备及性能发挥。因此,寻找能与硫化物电解质兼容的溶剂是湿法工艺最为关键的一步。Yamamoto等^[50]在研究工作中提到溶剂选择的指标主要有2个:1)溶剂的供体数量小于9,这样可以防止硫

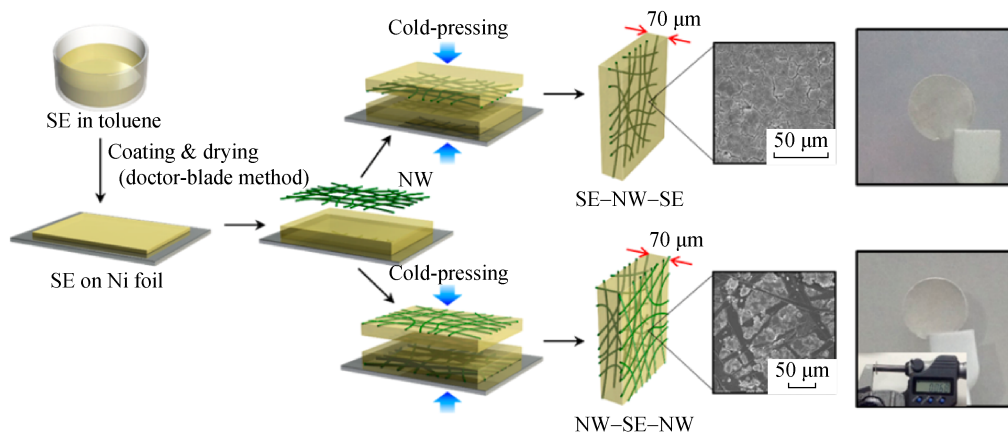
化物电解质与溶剂发生反应。硫化物电解质(Li_3PS_4)和各种溶剂之间的化学稳定性可以通过颜色变化和离子电导率变化来评估(图 5a); 2) 合适的蒸气压, 蒸气压会影响电解质成膜, 如: 高蒸汽压的溶剂由于蒸发过快导致电解质难成膜, 造成内部出现较多孔洞缺陷, 因此需要选用低蒸汽压溶剂(沸点 $98.5 \sim 155.0^\circ\text{C}$)。

此外, 合适的黏结剂需要满足以下 4 个要求:

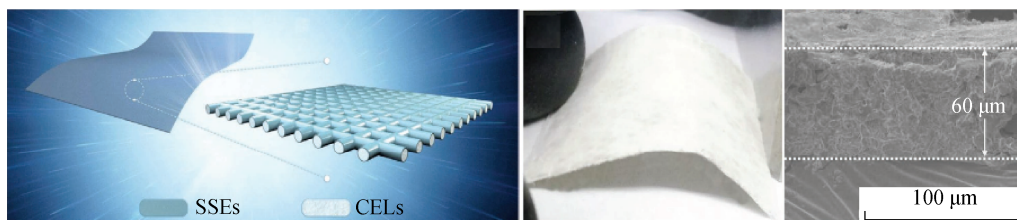
1) 能够溶解于对硫化物电解质稳定的溶剂; 2) 与电解质呈惰性, 避免电解质溶解或者分解; 3) 具有良好的黏结性; 4) 能够尽可能地保持电解质的

离子电导率(图 5b)。表 2 为目前报道的湿法制备柔性硫化物固态电解质膜的电解质、黏结剂和溶剂组合。

尽管湿法工艺能够较好兼容现有生产设备, 有利于实现电解质的规模化制备, 但是湿法工艺仍有很多不足之处: 1) 有机溶剂的大量使用不符合绿色、环保发展理念; 2) 溶剂的回收环节增加了生产能耗, 提高了生产成本; 3) 与硫化物电解质材料兼容性较差, 导致溶剂、黏结剂选择受限。因此, 硫化物固态电解质的湿法制备仍然需要进一步探索和优化。

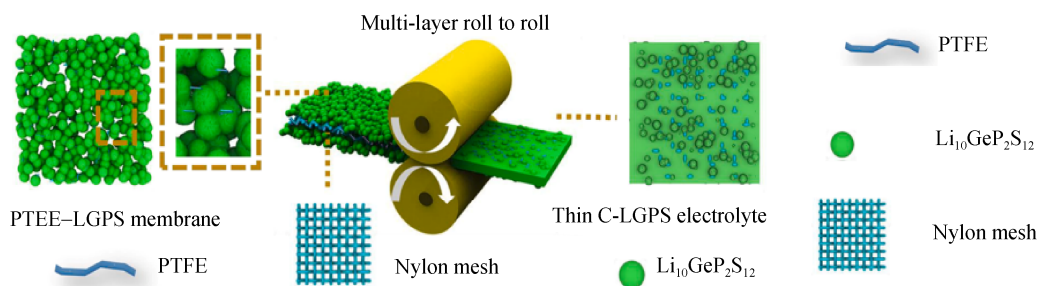


(a) Schematic diagram of the fabrication of bendable sulfide poly(paraphenyleneterephthalamide) nonwoven (PPTA-NW) films by wet processes and SEM images and photographs of the electrolyte^[51]



CELs is cellulose skeleton.

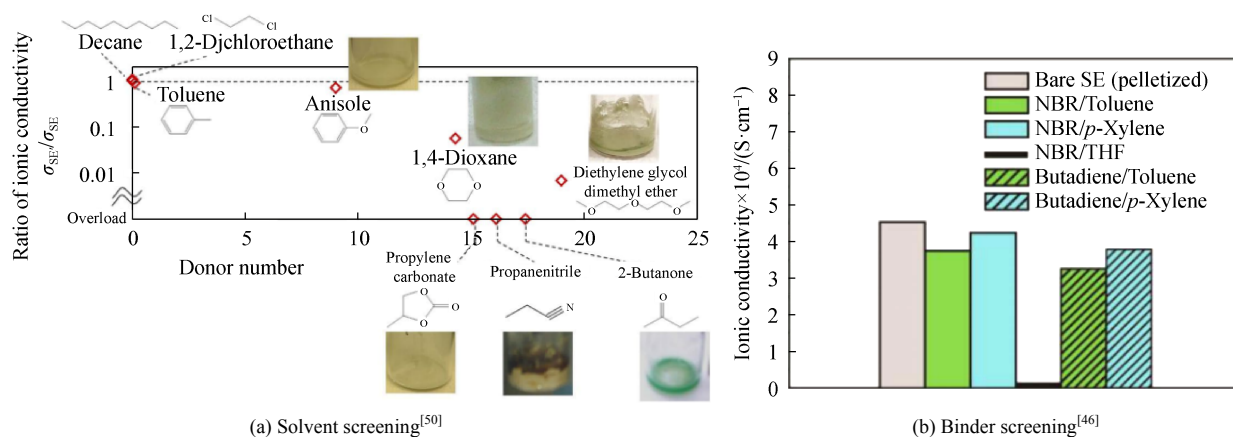
(b) Schematic diagram of the free-standing and flexible solid state electrolyte (SSE) film by wet processes and digital photograph and SEM image of the electrolyte^[52]



PTFE is polytetrafluoroethylene.

(c) Schematic illustration for the preparation process of LGPS electrolytes by dry processes^[53]

图 4 骨架支撑硫化物电解质制备
Fig. 4 Preparation of framework-enhanced sulfide electrolyte



NBR is nitrile butadiene rubber; THF is tetrahydrofuran.

图5 湿法工艺溶剂和黏结剂筛选
Fig. 5 Wet process solvent and binder screening

表2 湿法制备硫化物固态电解质工艺参数

Table 2 Parameters for wet process of sulfide solid-state electrolytes

Sulfide solid-state electrolyte	Proportion	Binder	Proportion	Solvent	$\sigma_{RT}/(S \cdot cm^{-1})$	Reference
0.01Li ₃ PO ₄ -0.63Li ₂ S-0.36SiS ₂	96.0% (volume fraction)	SBR	4.0% (volume fraction)	Toluene	7×10^{-5}	[58]
Li _{3.25} Ge _{0.25} P _{0.75} S ₄	95.0% (volume fraction)	SBR	5.0% (volume fraction)	Toluene	3.5×10^{-5}	[58]
Li _{3.25} Ge _{0.25} P _{0.75} S ₄	95.0% (volume fraction)	Silicone rubber	5.0% (volume fraction)	N-heptane	5×10^{-4}	[58]
0.01Li ₃ PO ₄ -0.63Li ₂ S-0.36SiS ₂ or Li _{3.25} Ge _{0.25} P _{0.75} S ₄		Silicone rubber		N-heptane	10^{-4}	[59]
Li _{3.25} Ge _{0.25} P _{0.75} S ₄	95.0% (volume fraction)	Silicone rubber	5.0% (volume fraction)	N-heptane		[60]
Li ₂ S-P ₂ S ₅ (8:2, mole ratio)	98.0% (mass fraction)	Hydrocarbon	2.0% (mass fraction)	Xylene		[61]
Glass-ceramic Li ₃ PS ₄				Toluene	7.3×10^{-4}	[62]
Tetragonal Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂				Toluene	4×10^{-3}	[62]
75Li ₂ S-25P ₂ S ₅	97.0% (mass fraction)	NBR	3.0% (mass fraction)			[46]
75Li ₂ S-25P ₂ S ₅	97.0% (mass fraction)	SBS	3.0% (mass fraction)	Anisole	330 MPa: 1×10^{-4} 410 MPa: 2×10^{-4}	[63]
Li ₆ PS ₅ Cl	98.5% (mass fraction)	NBR	1.5% (mass fraction)	Xylene		[64]
Li ₃ PS ₄ glass	100.0% (mass fraction)	PPC	3.0% (mass fraction)	Anisole		[50]
Li ₇ P ₂ S ₈ I	97.0% (mass fraction)	PEP-MNB	3.0% (mass fraction)	Heptane	3.63×10^{-5}	[65]
Li ₆ PS ₅ Cl	98.0% (mass fraction)	SBS-COOH	2.0% (mass fraction)	P-xylene	10^{-3}	[65]
Li ₁₀ SnP ₂ S ₁₂	97.5% (mass fraction)	HNBR	2.5% (mass fraction)	Toluene	3×10^{-4}	[66]
Glass-Ceramic Li ₇ P ₃ S ₁₁	95.0% (mass fraction)	SEBS	5.0% (mass fraction)	P-xylene	7×10^{-4}	[67]
Li ₆ PS ₅ Cl	99.0% (mass fraction)	Acrylate-type binder	1.0% (mass fraction)	Xylene and isobutyl isobutyrate	1.31×10^{-3}	[48]

SBR is polymerized styrene butadiene rubber; SBS is styrenic block copolymers; NBR is nitrile butadiene rubber; PEP-MNB is poly (ethylene-co-propylene-co-5 methylene-2-morbornene); HNBR is hydrogenated nitrile rubber; SEBS is styrene ethylene butylene styrene; σ_{RT} is ionic conductivity at room temperature.

3.2 干法工艺

鉴于硫化物电解质对溶剂的高敏感特性，在电解质制备过程中避免溶剂的引入对于降低硫化物材料的使用难度，发挥材料高离子电导率的本征优势有重大意义。基于此，研究人员提出了干法制备硫化物固态电解质的实验策略。所谓干法工艺就是在电解质制备过程中不使用任何溶剂，直接将电解质

材料与黏结剂进行混合，再进行加压成型。干法工艺中黏结剂的选择比较关键，目前可以达到干法黏接效果的主要包括聚四氟乙烯(PTFE)和聚环氧乙烷(PEO)2种。PTFE在剪切力的作用下会纤维化，从而将电解质材料粘连在一起。PEO熔点较低(50~70℃)，通过简单的热压工艺可将其与电解质材料压制成柔性薄膜。

Zhang 等^[68]通过工艺优化(图 6a), 利用 $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$ 电解质粉体(99.8%, 质量分数, 下同)及 PTFE(0.2%)作为原料, 通过低速球磨-加热辊压的机械化方法制备出了厚度 30 μm 、室温离子电导率为 $8.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 的硫化物电解质薄膜。应用于 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ -金属锂全固态锂电池表现出稳定的循环性能, 放电比容量达 135.3 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ($1.4 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$), 150 次循环的容量保持率为 80.2%。Li 等^[69]通过干法工艺制备了 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ (88%)/PEO(12%)复合电解质。制备工艺如图 6b 所示, 将 LiTFSI、Pyr_{1.4}TFSI 塑化的 PEO 与 LGPS 进行混合, 然后经过一步热压即可得到柔性硫化物电解质膜。所得的 LGPS/PEO 复合电解质不仅具有高离子电

导率($0.42 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$)和锂离子迁移数(0.87), 而且与硫化聚丙烯腈(S/PAN)正极相结合组装的固态锂硫电池展示出了出色的倍率性能, 在 0.2 C 和 0.5 C 倍率下容量分别为 1 183 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 和 719 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 并且可以在 0.1 C 稳定循环 50 次, 保持容量为 588 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。

相比于湿法工艺, 干法工艺优势众多: 1) 干法工艺与硫化物固态电解质材料兼容性较好, 从而更有利于发挥硫化物电解质的性能优势; 2) 因为避免了溶剂使用, 干法工艺更加环保、能耗大幅降低; 3) 由于简化了材料的制备流程并减少了溶剂的回收环节使得材料的制造成本大幅降低。鉴于此, 干法工艺受到了科研界及产业界越来越多的关注。2 种工艺路线特点对比汇总如表 3。

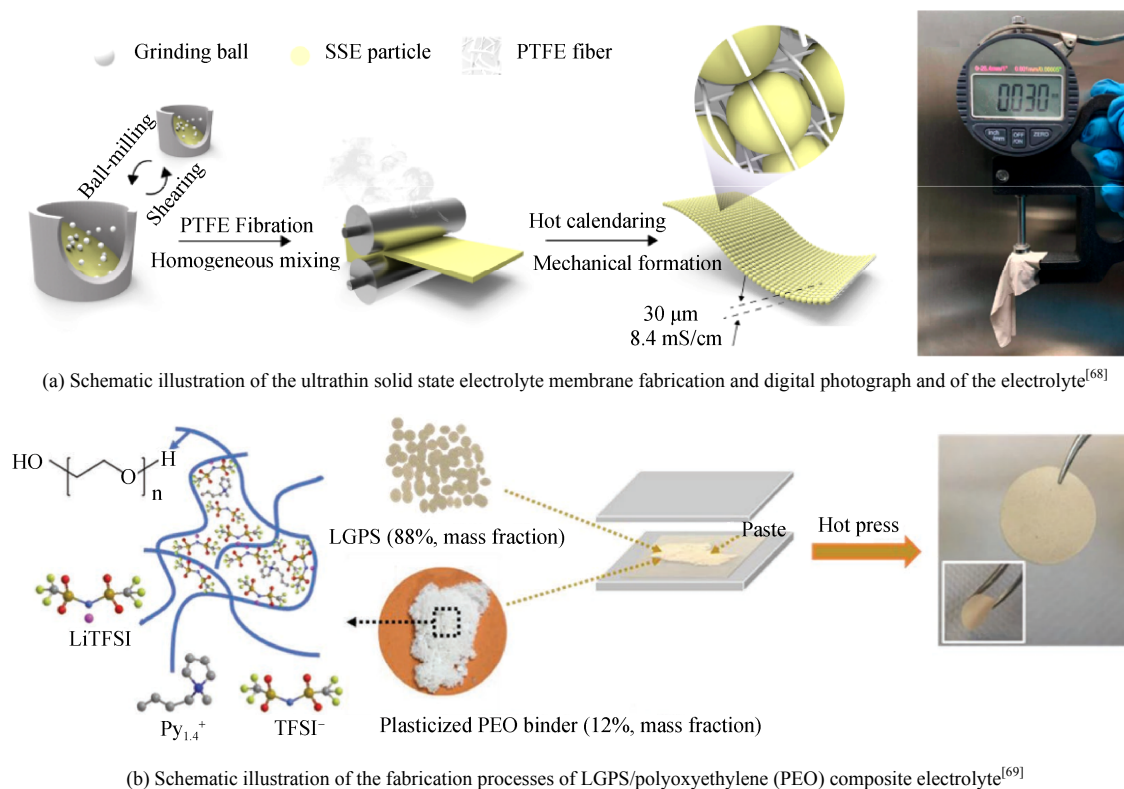


图 6 干法制备自支撑硫化物电解质
Fig. 6 Preparation of self-supporting sulfide electrolytes by dry processes

表 3 湿法干法工艺特点对比

Table 3 Comparison of wet and dry process characteristics

Process	Process method	Environment	Efficiency	Cost	Performance
Wet process	Slurry preparation	Solvent pollution	Low	High (Machines&energy)	Low compatibility
	Casting				
	Pressing				
	Drying				
	Solvent recycling				
Dry process	Mixing	Solvent-free, environmental-friendly	Relatively high	Low	High compatibility
	Extrusion				
	Pressing				

2 种工艺路线均适用于柔性硫化物电解质的制备,但目前的研究工作仍以湿法工艺探究为主,且大部分局限于分散溶剂和黏结剂的筛选。干法工艺有望从根本上解决湿法工艺中溶剂、黏结剂与硫化物电解质兼容性差的问题,且可以避免黏结剂在电解质厚度方向的梯度分布,达到更好的黏接效果。另外,干法电解质中黏结剂为局部分散,有利于降低锂离子传输曲折度,从而可以最大程度发挥电解质的导锂性能。

4 总结与展望

固态电解质中,硫化物电解质离子电导率高,可加工性强,是目前实现锂电池全固态化的重要支撑。硫化物电解质粉体机械性能差,难以实现大面积、薄膜化制备,限制了其实用化进程。通过硫化物固态电解质柔性化有望解决目前挑战,对于实现其规模制备和产业应用有重要意义。本文介绍了硫化物固态电解质的设计理念,总结了相关的柔性化策略及制备工艺路线选择。

硫化物固态电解质柔性化策略主要有 2 种: 1) 引入黏结剂,即将电解质与黏结剂进行复合制备自支撑固态电解质。该策略简单易行,有利于实现电解质的规模化、轻薄化制备; 2) 引入柔性骨架,即将电解质与柔性骨架结合制备“刚柔并济”的骨架支撑固态电解质。该策略能够大幅提高电解质的机械性能,可以降低其在电池中的装配难度,实现固态锂电池的高效生产。

湿法与干法是实现硫化物固态电解质柔性化的主要工艺方法。对于湿法工艺,需要筛选合适的溶剂及黏结剂组合来实现湿法制备柔性硫化物固态电解质。合适的溶剂需要满足 2 点要求: 溶剂的供体数量小于 9,这样可以防止硫化物电解质与溶剂发生反应; 选用低蒸汽压溶剂(沸点 98.5~155.0 °C),控制溶剂挥发速率,有利于电解质成膜。合适的黏结剂需要能够溶解于对硫化物电解质稳定的溶剂; 与电解质呈惰性,避免电解质溶解或者分解; 具有良好的黏结性; 并能够尽可能地保持电解质的离子电导率。湿法工艺可以兼容现有生产设备,但制备流程繁琐、能耗大、成本高、黏结用量大,不利于发挥硫化物材料本征高离子电导率的优势。

干法工艺省去了溶剂的引入及去除的过程,从而简化了制备流程、降低了能耗及成本,同时具备实现电解质薄膜化制备、批量化制备的潜力,有较好的产业化应用前景。另外,干法工艺可以在低黏

结剂用量的条件下实现较好的黏接效果,有利于发挥硫化物电解质高离子电导率的优势。目前干法柔性化固态电解质的研究蓬勃发展,需进一步探究干法策略实践形式、探索合适的黏结剂种类并优化现有的干法工艺路线。

除了实现薄膜化、柔性化之外,硫化物电解质的产业化应用仍需考虑以下几方面的问题:

1) 湿空气敏感。硫化物电解质对水分具有高反应性,将其暴露在空气中会恶化离子传导性能。因此,加工和处理硫化物的惰性气氛需要特别考虑,高质量的干室环境不仅是保持产品质量所必需的,也是避免释放有毒 H_2S 气体所必需的。

2) 电化学窗口窄。理论和实验结果都表明硫化物电解质的本征热力学电化学窗口很窄。当前,大部分的正极材料和负极材料的电极电势都在硫化物电解质的稳定窗口外。当工作电压大于电解质稳定窗口时,硫化物电解质会发生氧化还原分解,导致电极内部离子传输受阻,电池性能衰减。

3) 正负极兼容性差。金属锂负极和高电压氧化物正极是高比能固态电池的重要材料基础。然而,硫化物电解质与金属锂和氧化物正极材料兼容性差,易于与金属锂和氧化物正极发生化学反应,形成一层中间界面层,钝化界面的离子和电子的传输。因此,提高硫化物电解质与正负极的兼容性是硫化物电解质在固态电池中应用的关键。

尽管硫化物固态电解质展现出了非常大的应用前景,但是仍存在着很多的问题亟需解决。因此,在保证硫化物电解质高离子电导率的基础上,实现电解质的薄膜化、柔性化,同时提升其湿空气稳定性、以及化学与电化学稳定性将极大地促进硫化物电解质的规模化制备及固态电池的产业化进程。

参考文献:

- [1] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 359–367.
- [2] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652–657.
- [3] XU K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries[J]. *Chem Rev*, 2004, 104(10): 4303–4417.
- [4] QUARTARONE E, MUSTARELLI P. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: Recent advances and perspectives[J]. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(5): 2525–2540.
- [5] ZHOU D, LIU R L, HE Y B, et al. SiO_2 hollow nanosphere-based composite solid electrolyte for lithium metal batteries to suppress lithium dendrite growth and enhance cycle life[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(7): 1502214.
- [6] MANTHIRAM A, YU X W, WANG S F. Lithium battery chemistries

- enabled by solid-state electrolytes[J]. *Nat Rev Mater*, 2017, 2(4): 1–16.
- [7] 李泓, 许晓雄. 固态锂电池研发愿景和策略[J]. *储能科学与技术*, 2016, 5(5): 607–614.
- LI Hong, XU Xiaoxiong. *Energ Stor Sci Technol* (in Chinese), 2016, 5(5): 607–614.
- [8] LU Y, ZHAO C Z, YUAN H, et al. Critical current density in solid-state lithium metal batteries: Mechanism, influences, and strategies[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(18): 2009925.
- [9] FERGUS J W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2010, 195(15): 4554–4569.
- [10] HU J K, HE P G, ZHANG B C, 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.
- [11] ZHANG B C, CHEN L, HU J K, et al. Solid-state lithium metal batteries enabled with high loading composite cathode materials and ceramic-based composite electrolytes[J]. *J Power Sources*, 2019, 442: 227230.
- [12] 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.
- [13] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(3): 587–603.
- [14] XU L, LU Y, ZHAO C Z, et al. Toward the scale-up of solid-state lithium metal batteries: The gaps between lab-level cells and practical large-format batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(4): 2002360.
- [15] FAN L Z, HE H C, NAN C W. Tailoring inorganic-polymer composites for the mass production of solid-state batteries[J]. *Nat Rev Mater*, 2021, 6(11): 1003–1019.
- [16] LIU W, SONG M S, KONG B, et al. Flexible and stretchable energy storage: Recent advances and future perspectives[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(1): 1603436.
- [17] CHA H, KIM J, LEE Y, et al. Issues and challenges facing flexible lithium-ion batteries for practical application[J]. *Small*, 2018, 14(43): 1702989.
- [18] 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.
- [19] KANNO R, MARUYAMA M. Lithium ionic conductor thio-LISICON the $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ system[J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(7): A742–A746.
- [20] ZHENG N F, BU X H, FENG P Y. Synthetic design of crystalline inorganic chalcogenides exhibiting fast-ion conductivity[J]. *Nature*, 2003, 426(6965): 428–432.
- [21] HAYASHI A, HAMA S, MINAMI T, et al. Formation of superionic crystals from mechanically milled $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glasses[J]. *Electrochem Commun*, 2003, 5(2): 111–114.
- [22] UJIIE S, HAYASHI A, TATSUMISAGO M. Structure, ionic conductivity and electrochemical stability of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ -LiI glass and glass-ceramic electrolytes[J]. *Solid State Ionics*, 2012, 211: 42–45.
- [23] MINAMI K, HAYASHI A, TATSUMISAGO M. Mechanochemical synthesis of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glass electrolytes with lithium salts[J]. *Solid State Ionics*, 2010, 181(33/34): 1505–1509.
- [24] MINAMI K, MIZUNO F, HAYASHI A, et al. Lithium ion conductivity of the $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glass-based electrolytes prepared by the melt quenching method[J]. *Solid State Ionics*, 2007, 178(11/12): 837–841.
- [25] MURAYAMA M, KANNO R, KAWAMOTO Y, et al. Structure of the thio-LISICON, Li_4GeS_4 [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 154: 789–794.
- [26] KENNEDY J H, YANG Y. A highly conductive Li^+ -glass system: $(1-x)(0.4\text{SiS}_2-0.6\text{Li}_2\text{S})-x\text{LiI}$ [J]. *J Electrochem Soc*, 1986, 133(11): 2437–2438.
- [27] MIZUNO F, HAYASHI A, TADANAGA K, et al. New, highly ion-conductive crystals precipitated from $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glasses[J]. *Adv Mater*, 2005, 17(7): 918–921.
- [28] SEINO Y, OTA T, TAKADA K, et al. A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries[J]. *Energ Environ Sci*, 2014, 7(2): 627–631.
- [29] DEISEROTH H J, KONG S T, ECKERT H, et al. $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$: A class of crystalline Li-rich solids with an unusually high Li^+ mobility[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(4): 755–758.
- [30] KRAFT M A, CULVER S P, CALDERON M, et al. Influence of lattice polarizability on the ionic conductivity in the lithium superionic argyrodites $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(31): 10909–10918.
- [31] KAMAYA N, HOMMA K, YAMAKAWA Y, et al. A lithium superionic conductor[J]. *Nat Mater*, 2011, 10(9): 682–686.
- [32] KATO Y, HORI S, SAITO T, et al. High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors[J]. *Nat Energy*, 2016, 1(4): 1–7.
- [33] PARK K H, BAI Q, KIM D H, et al. Design strategies, practical considerations, and new solution processes of sulfide solid electrolytes for all-solid-state batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(18): 1800035.
- [34] WADA H, MENETRIER M, LEVASSEUR A, et al. Preparation and ionic-conductivity of new $\text{B}_2\text{S}_3-\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}$ glasses[J]. *Mater Res Bull*, 1983, 18(2): 189–193.
- [35] ZHENG F, KOTOBUKI M, SONG S F, et al. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2018, 389: 198–213.
- [36] RAO R P, ADAMS S. Studies of lithium argyrodite solid electrolytes for all-solid-state batteries[J]. *Phys Status Solidi A*, 2011, 208(8): 1804–1807.
- [37] DEISEROTH H J, MAIER J, WEICHERT K, et al. Li_7PS_6 and $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$): Possible three-dimensional diffusion pathways for lithium ions and temperature dependence of the ionic conductivity by impedance measurements[J]. *Chem*, 2011, 637(10), 1287–1294.
- [38] INOUE Y, SUZUKI K, MATSUI N, et al. Synthesis and structure of novel lithium-ion conductor $\text{Li}_7\text{Ge}_3\text{PS}_{12}$ [J]. *J Solid State Chem*, 2017, 246: 334–340.
- [39] MINAFRA N, CULVER S P, KRAUSKOPF T, et al. Effect of Si substitution on the structural and transport properties of superionic Li-argyrodites[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(2): 645–651.
- [40] KRAFT M A, OHNO S, ZINKEVICH T, et al. Inducing high ionic conductivity in the lithium superionic argyrodites $\text{Li}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ for all-solid-state batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(47): 16330–16339.
- [41] KAIB T, HADDADPOUR S, KAPITEIN M, et al. New lithium chalcogenidotetrelates, Li_4SnS_4 : Synthesis and characterization of the Li^+ -conducting tetralithium ortho-sulfidostannate Li_4SnS_4 [J]. *Chem Mater*, 2012, 24(11): 2211–2219.
- [42] ZHOU P, WANG J, CHENG F, et al. A solid lithium superionic conductor $\text{Li}_{11}\text{AlP}_2\text{S}_{12}$ with a thio-LISICON analogous structure[J]. *Chem Commun*, 2016, 52(36): 6091–6094.

- [43] SAHU G, LIN Z, LI J, et al. Air-stable, high-conduction solid electrolytes of arsenic-substituted Li_4SnS_4 [J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(3): 1053–1058.
- [44] BRON P, JOHANSSON S, ZICK K, et al. $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$: An affordable lithium superionic conductor[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(42): 15694–15697.
- [45] WHITELEY J M, WOO J H, HU E, et al. Empowering the lithium metal battery through a silicon-based superionic conductor[J]. *J Electrochem Soc*, 2014, 161(12): A1812–A1817.
- [46] LEE K, KIM S, PARK J, et al. Selection of binder and solvent for solution-processed all-solid-state battery[J]. *J Electrochem Soc*, 2017, 164(9): A2075–A2081.
- [47] TAN D H S, BANERJEE A, DENG Z, et al. Enabling thin and flexible solid-state composite electrolytes by the scalable solution process[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2(9): 6542–6550.
- [48] LEE Y-G, FUJIKI S, JUNG C, et al. High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver–carbon composite anodes[J]. *Nat Energy*, 2020, 5(4): 299–308.
- [49] HIPPAUF F, SCHUMM B, DOERFLER S, et al. Overcoming binder limitations of sheet-type solid-state cathodes using a solvent-free dry-film approach[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 21: 390–398.
- [50] YAMAMOTO M, TERAUCHI Y, SAKUDA A, et al. Binder-free sheet-type all-solid-state batteries with enhanced rate capabilities and high energy densities[J]. *Sci Rep*, 2018, 8(1): 1–10.
- [51] NAM Y J, CHO S J, OH D Y, et al. Bendable and thin sulfide solid electrolyte film: A new electrolyte opportunity for free-standing and stackable high-energy all-solid-state lithium-ion batteries[J]. *Nano Lett*, 2015, 15(5): 3317–3323.
- [52] ZHU G L, ZHAO C Z, PENG H J, et al. A self-limited free-standing sulfide electrolyte thin film for all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(32): 2101985.
- [53] JIANG T, HE P, LIANG Y, et al. All-dry synthesis of self-supporting thin $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ membrane and interface engineering for solid state lithium metal batteries[J]. *Chem Eng J*, 2021, 421: 129965.
- [54] YUAN H, NAN H X, ZHAO C Z, et al. Slurry-coated sulfur/sulfide cathode with Li metal anode for all-solid-state lithium-sulfur pouch cells[J]. *Batteries Supercaps*, 2020, 3(7): 596–603.
- [55] ZHOU L, PARK K-H, SUN X, et al. Solvent-engineered design of argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) solid electrolytes with high ionic conductivity[J]. *ACS Energy Lett*, 2018, 4(1): 265–270.
- [56] OH D Y, NAM Y J, PARK K H, et al. Excellent compatibility of solvate ionic liquids with sulfide solid electrolytes: Toward favorable ionic contacts in bulk-type all-solid-state lithium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(22): 1500865.
- [57] WANG Z X, JIANG Y, WU J, et al. Reaction mechanism of $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ system in acetonitrile based on wet chemical synthesis of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ solid electrolyte[J]. *Chem Eng J*, 2020, 393: 124706.
- [58] INADA T, TAKADA K, KAJIYAMA A, et al. Fabrications and properties of composite solid-state electrolytes[J]. *Solid State Ionics*, 2003, 158(3/4): 275–280.
- [59] INADA T, TAKADA K, KAJIYAMA A, et al. Silicone as a binder in composite electrolytes[J]. *J Power Sources*, 2003, 119: 948–950.
- [60] INADA T, KOBAYASHI T, SONOYAMA N, et al. All solid-state sheet battery using lithium inorganic solid electrolyte, thio-LISICON[J]. *J Power Sources*, 2009, 194(2): 1085–1088.
- [61] A rocking chair type all-solid-state lithium ion battery adopting $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$ coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ and a sulfide based electrolyte[J]. *J Power Sources*, 2014, 248: 943–950.
- [62] NAM Y J, CHO S J, OH D Y, et al. Bendable and thin sulfide solid electrolyte film: A new electrolyte opportunity for free-standing and stackable high-energy all-solid-state lithium-ion batteries[J]. *Nano Lett*, 2015, 15(5): 3317–3323.
- [63] SAKUDA A, KURATANI K, YAMAMOTO M, et al. All-solid-state battery electrode sheets prepared by a slurry coating process[J]. *J Electrochem Soc*, 2017, 164(12): A2474–A2478.
- [64] 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(31): 93–101.
- [65] CHOI S J, LEE S H, HA Y C, et al. Synthesis and electrochemical characterization of a glass–ceramic $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ solid electrolyte for all-solid-state Li-ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2018, 165(5): A957–A962.
- [66] RIPHAUS N, STROBL P, STIASZNY B, et al. Slurry-based processing of solid electrolytes: A comparative binder study[J]. *J Electrochem Soc*, 2018, 165(16): A3993–A3999.
- [67] TAN D H S, BANERJEE A, DENG Z, et al. Enabling thin and flexible solid-state composite electrolytes by the scalable solution process[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2(9): 6542–6550.
- [68] ZHANG Z H, WU L P, ZHOU D, et al. Flexible sulfide electrolyte thin membrane with ultrahigh ionic conductivity for all-solid-state lithium batteries[J]. *Nano Lett*, 2021, 21(12): 5233–5239.
- [69] LI M, FRERICHS J E, KOLEK M, et al. Solid-state lithium-sulfur battery enabled by thio-Lisicon/polymer composite electrolyte and sulfurized polyacrylonitrile cathode[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(14): 1910123.