

有机-无机复合固态电解质在锂电池中的应用研究进展

邢学奇, 倪 雨, 王泽楷, 卢宏宇, 姜晓霞, 白 宁

(国家电投集团科学技术研究院有限公司, 北京 102209)

摘 要: 高离子导电率、宽电化学窗口、高锂离子选择性和良好机械性能的固态电解质是高性能固态电池的核心。复合固态电解质具有良好的电化学性能和优异的机械性能, 是目前固态电解质研究的主要方向之一。本综述总结了复合固态电解质的组成, 锂离子的传输途径, 重点阐述了每类复合固态电解质的制备、离子电导率和电池性能的研究进展; 并探讨了复合固态电解质耐受锂金属还原性和高压正极氧化性的双层或多层结构设计。最后, 概述了复合固态电解质面临的主要问题, 指出高离子导电率和低界面阻抗的复合固态电解质仍是未来的主要研究内容。

关键词: 复合固态电解质; 固态锂电池; 填料; 离子电导率; 锂离子传输机理

中图分类号: O646; TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)01-0240-15

网络出版时间: 2023-11-16



锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长和经济性好等优点, 占据了绝大部分电化学储能市场份额, 已成为储能领域的主要技术之一。然而, 由于传统的锂离子电池使用有机液态电解液, 存在易漏液、易燃和易爆等安全问题。另外, 负极锂金属在液态电解液中容易形成锂枝晶, 会刺穿隔膜, 导致电池短路, 引发电池热失控^[1]。这些问题已成为传统锂离子电池发展的瓶颈。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建的固态锂离子电池, 即使在极端条件下(例如冲击、穿刺、高温等)也能保持较好的稳定性, 同时也可以抑制锂枝晶的生长。此外, 固态锂离子电池还具有高安全性、高能量密度、低自放电、耐高温等优点, 能从本质上解决有机液态电解液带来的安全问题^[2]。因此, 高安全的固态锂电池被认为是下一代电化学储能技术之一, 也是未来储能技术极具潜力的发展方向。

固态电解质是固态锂电池的核心部件, 其性能直接影响固态锂电池的功率密度、循环稳定性、安全性、高低温性和使用寿命等关键指标, 因此开发高性能的固态电解质材料对于固态锂电池的发展具有非常重要的意义。固态电解质一般需要满足高离子导电率、宽电化学窗口、高锂离子迁移数、优异的机械性能和环境友好等要求^[3]。固态电解质通常

可以分为 3 种类型: 有机聚合物固态电解质、无机固态电解质和有机-无机复合固态电解质。有机聚合物固态电解质具有柔韧性好, 机械加工性能好, 成本低等优点。然而, 室温下聚合物电解质易结晶, 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^[4]。无机物固态电解质主要包括氧化物、硫化物与卤化物 3 类。氧化物固态电解质具有宽的电化学窗口、热稳定性好以及高的弹性模量等优点。但由于其刚性大, 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^[5]。相比于氧化物固态电解质, 硫化物固态电解质质地较软, 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。但硫化物电解质的电化学窗口窄, 无法匹配高压电极材料; 在空气中稳定性差, 易与水发生反应生成 H_2S 有毒气体; 硫化物电解质与金属锂负极的界面稳定性差, 易反应生成界面副产物, 影响离子和电子的传输^[6]。卤化物固态电解质具有电化学窗口宽、室温离子电导率较高以及与氧化物正极良好的兼容性等优势, 但是其制备成本较高且与金属锂负极的兼容性差^[7]。

收稿日期: 2023-03-27。 修订日期: 2023-05-06。

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFE0108200); 国家电力投资集团公司技术预研项目(C-JGKJ-202201-SYY11)。

第一作者: 邢学奇(1985—), 男, 博士, 高级工程师。

Received date: 2023-03-27. Revised date: 2023-05-06.

First author: XING Xueqi (1985—), male, Ph.D., Senior Engineer.

E-mail: xixuqi@tju.edu.cn

复合固态电解质通常是由无机固态电解质和有机聚合物复合制备的电解质, 其结合了无机固态电解质的高离子电导率和机械强度与有机固态电解质的电化学稳定性和良好的界面兼容性优势, 具有高锂离子导电率、高电化学和热力学稳定性、良好界面相容性, 以及抑制锂枝晶生长的能力, 是目前固态电解质研究的热点之一。

本综述将从复合固态电解质的组成, 常见类型的复合固态电解质, 以及复合电解质的结构设计和离子传输机理进行概述, 重点阐述常见类型复合固态电解质的组成, 结构设计, 制备和性能。

1 复合固态电解质的组成

复合固态电解质一般是由有机聚合物基体、无

机填料和锂盐三部分组成。有机聚合物基体起到“骨架”作用, 同时具有一定的柔韧性, 能降低电极/电解质的界面阻抗, 使得复合固态电解质的规模制造加工更加容易。在聚合物基体中加入填料, 可以降低聚合物的结晶度, 使聚合物链段运动活跃, 扩大无定形相区, 利于 Li^+ 的迁移, 提高复合固态电解质的离子导电率。锂盐通常在复合固态电解质中解离形成可迁移的 Li^+ , 也可以降低复合固态电解质中晶态区域的比例, 促进 Li^+ 的传输。

1.1 有机聚合物基体

复合固态电解质常用的有机聚合物基体有聚氧乙烯(PEO)、聚丙烯腈(PAN)、聚偏氟乙烯(PVDF)和聚偏氟乙烯六氟丙烯(PVDF-HFP)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等, 其结构式如图 1 所示。

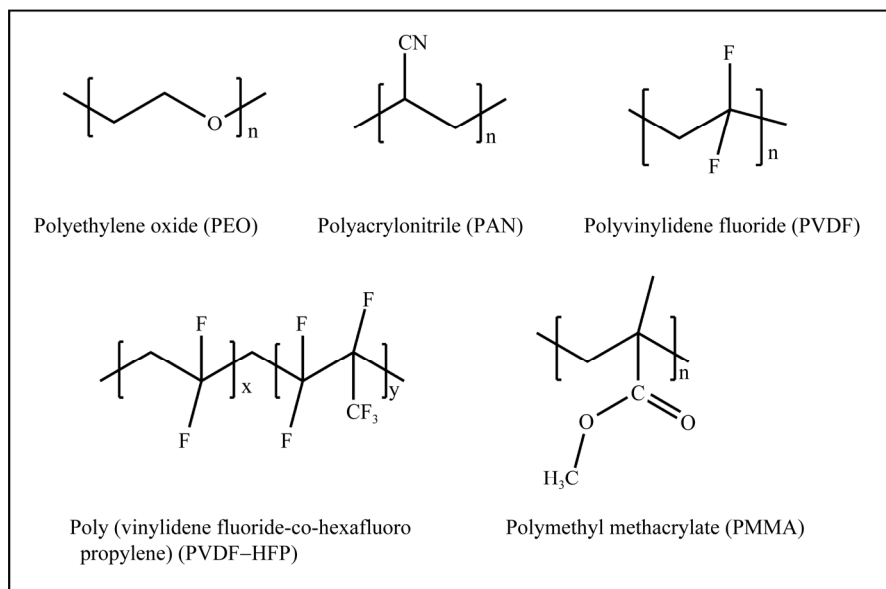


图 1 常用有机聚合物基体的结构式

Fig. 1 Structure of common organic polymer matrix

PEO 是一种半晶态的水溶性聚合物, 具有稳定性好, 价格低廉的优点。其主要通过非晶相区链段上的 O 原子与 Li^+ 络合与解络合, 实现 Li^+ 的传导, 因此室温下 PEO 的离子电导率仅为 $10^{-5} \sim 10^{-8} \text{ S/cm}$ 。通过交联、共聚和共混等可以增加 PEO 聚合物中非晶相区的比例, 改善链段的运动能力, 提高离子电导率。PEO 与锂金属相容性较好, 但是容易被高电位电极材料氧化分解, 难以匹配高电压正极材料^[8]。

PAN 是一种由丙烯腈单体经自由基聚合反应得到的高分子聚合物, 具有耐热性好、不易燃和抗氧化能力强的优点, 与高压正极材料相容性好。但是该聚合物的力学性能较差, 强度低, 脆性大^[9]。此外, PAN 聚合物链段中的强极性基团—CN 与锂金

属相容性差, 二者接触时会发生钝化现象。

PVDF 是一种由 1, 1-二氟乙烯单体聚合得到的半晶态聚合物。该聚合物有强吸电子基团— CF_2 和较高的介电常数, 有利于锂盐解离。同时, 其拥有机械性能好、热稳定性高和成膜性能优异的特点。由于 PVDF 的结构对称且排列规整, 结晶度高, 导致其室温下离子电导率较低。在引入六氟丙稀(—HFP)基团后获得的 PVDF-HFP, 增加了聚合物的非晶相区域, 具有较高的室温离子电导率、较低的玻璃化转变温度和优异的耐热性等优点。虽然 PVDF 和 PVDF-HFP 聚合物的成膜性能较好, 但是其机械强度相对较低, 无法抑制锂枝晶的生长^[9]。

PMMA 是一种非晶型高分子聚合物。其含有的

—COO—极性基团一方面可以提供孤对电子能与 Li^+ 络合, 促进锂盐解离; 另一方面能吸附碳酸酯类液态电解质, 可以降低电池漏液现象的发生。PMMA 聚合物的电化学稳定性良好, 与金属锂相容性好, 但是其机械性能较差^[8]。

1.2 无机填料

根据是否传导离子, 无机填料可以分为惰性填料和活性填料。常用的惰性填料有金属氧化物(如 SiO_2 ^[10]、 Al_2O_3 ^[11]、 ZrO_2 ^[12]、 TiO_2 ^[13]等)、矿物质(蒙脱石、高岭石等)^[14]和碳材料^[15]等类型。

活性填料主要有氧化物、硫化物和卤化物等类型。氧化物活性填料按照晶型又可以分为钙钛矿型、石榴石型和 NASICON 型等。典型代表有钙钛矿型的 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (LLTO), 石榴石型的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO), 以及 NASICON 型的 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)。硫化物活性填料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 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)。卤化物活性填料的化学通式为 Li_qMX_b (其中 M 为金属元素, X 为 F、Cl、Br、I)。依据过渡金属元素对 Li^+ 的取代量, 常见的卤化物填料可以分为 3 类: Li_qMCl_6 、 Li_qMCl_4 和 Li_qMCl_8 (M 为过渡金属元素), 其中, Li_qMCl_6 类填料室温离子电导率表现较好, 可以达到 10^{-3} S/cm ^[7]。目前基于卤化物填料的复合固态电解质文献报道还很少。

1.3 锂盐

依据锂盐解离后阴离子种类的差异, 复合固态电解质中常用的锂盐可以分为 2 大类: 无机型锂盐和有机型锂盐。 LiPF_6 ^[16]、 LiBF_4 ^[12]、 LiClO_4 ^[17] 和 LiAsF_6 ^[18] 等是无机型锂盐, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI)^[19]、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ^[20] 和 LiCF_3SO_3 ^[21] 等是有机型锂盐。

2 复合固态电解质的研究进展

2.1 基于惰性填料的复合固态电解质

惰性填料在复合固态聚合物中的主要作用是通过路易斯酸碱作用促进锂盐解离、降低聚合物的结晶度来提高离子电导率, 还能提高复合电解质的热稳定性和机械性能。同时, 惰性填料制备过程简单, 成本低廉, 受到研究者的关注。

2.1.1 金属氧化物 Al_2O_3 是最早报道的惰性填料。Weston 等^[22]首次将 10% (质量分数) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (约 48 μm) 加入到 PEO/LiClO₄ 电解质中, 发现聚合物电解质的离子电导率几乎没有提升, 但是在温度超过

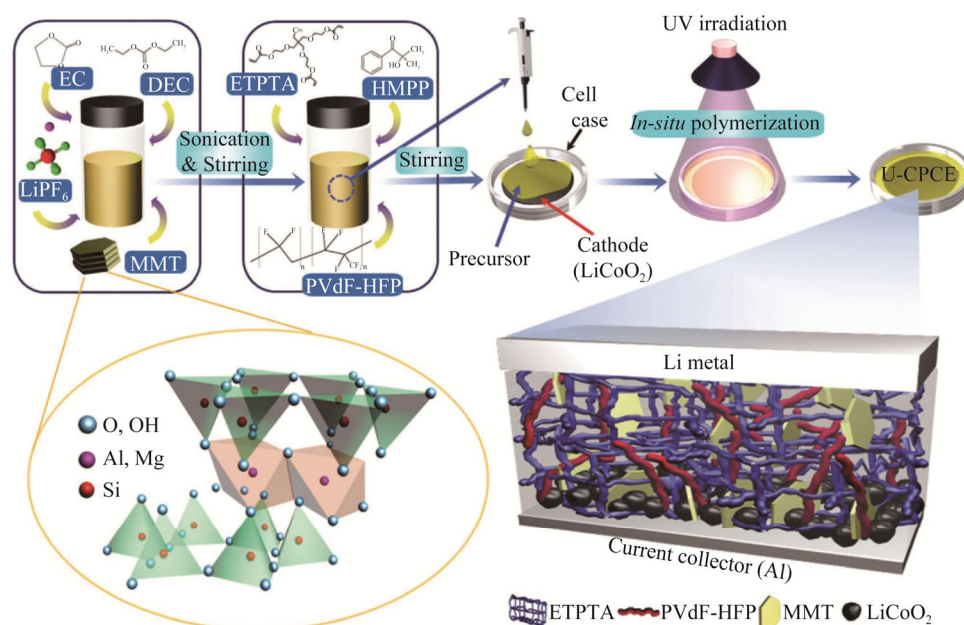
100 $^{\circ}\text{C}$ 时, 能有效改善聚合物电解质的机械性能。 Al_2O_3 填料的粒径和形状会影响聚合物电解质的性能。Dissanayake 等^[21]研究了 4 种不同粒径的 Al_2O_3 填料对聚合物电解质(PEO)₉LiCF₃SO₃ 的影响。在相同条件下, 发现粒径为 5.8 nm 的 Al_2O_3 具有 150 m^2/g 的最大比表面积, 对电解质离子电导率的提升最大。这主要是由于聚合物和填料表面的 Lewis 酸位之间相互作用, 降低了聚合物 PEO 的结晶度, 进而促进了锂盐的解离。Utpalla 等^[23]通过比较粉末 Al_2O_3 和纳米棒 Al_2O_3 与 PEO/LiTFSI 制备的复合电解质的电导率, 发现前者的电导率明显低于后者, 主要因为前者不存在较大自由体积的相间区域, 不利于离子的传输。 SiO_2 也是一种常用的填料。Jiang 等^[24]通过添加疏水性的 SiO_2 在聚氨酯丙烯酸酯(PUA)-LiTFSI 电解质中, 可以使聚合物电解质的离子电导率增加 1 倍。添加质量分数为 9.1% 的亲水性 SiO_2 能使电解质的弹性模量增加 1.5 倍。当添加超过质量分数为 9.1% 的纳米尺寸的 SiO_2 粉末可以显著改善电解质和金属锂负极的界面稳定性。将 10% (质量分数) SiO_2 纳米线材料加入到聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP)中, 可以使复合聚合物电解质膜承受 27.8 MPa 的最大应力, 制备的凝胶聚合物电解质拥有高达 $1.08 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 的离子电导率和 4.8 V 的电化学窗口^[25]。这主要是由于 SiO_2 纳米线材料具有一维取向的空间电荷层, 有良好的导电路径, 可以和聚合物链之间相互作用, 容易形成三维网络的空间结构。

TiO_2 作为一种无机惰性填料也被研究。将纳米 TiO_2 添加到 PVDF-HFP 中, 能改善聚合物电解质的离子电导率和电化学稳定性, 以及与金属锂负极的相容性等^[26]。为了克服纳米 TiO_2 在聚合物中的团聚问题, Cao 等^[27]用 TiO_2 溶胶和 PMMA 混合后, 原位结晶制备了易于分散的纳米晶体 TiO_2 -PMMA。将纳米晶体添加到以聚乙烯(PE)为支撑层的 PVDF-HFP 聚合物中, 得到了一种离子电导率和电化学稳定性优异的复合聚合物电解质。在全电池测试中, 该复合电解质和表现出良好的倍率性能, 这可能与纳米填料的高度分散和良好的界面相容性有关。通过对 TiO_2 填料表面的修饰也有助于提升 TiO_2 的分散均匀度。Zhao 等^[28]通过在 TiO_2 纳米纤维表面涂敷一层有机物聚多巴胺(PDA), 用以修饰 TiO_2 纳米纤维的表面, 使其更容易 PEO 溶液润湿, 降低团聚的发生。利用修饰过的 TiO_2 纳米纤维加入到 PEO/LiTFSI 中, 获得了 PEO-LiTFSI- TiO_2 @PDA 复

合电解质。该复合电解质的电导率为 $3.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 电化学窗口达到 5 V, 锂离子迁移数 0.19 (55 °C)。ZrO₂ 也是一种常用的填料。Xiao 等^[29]利用静电纺丝和电喷雾技术制备了一种多层聚乙烯醇 (PVC)/ZrO₂ 复合电解质。PVA-ZrO₂ 复合电解质表现出较好的热阻(面收缩率在 160 °C 为 0%)、离子电导率 ($2.19 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$)、电解液湿润性(吸附率达到 350%)和抗拉强(14.5 MPa), 并且具有较低的界面阻抗和良好的倍率性能。除此之外, ZnO^[30]、Fe₃O₄^[31] 和 BaTiO₃^[32] 等金属氧化物也被用于无机惰性填料研究。

2.1.2 黏土材料 黏土材料是一类由硅酸盐矿物在地球表面风化后形成的具有层状结构的矿物质。黏土的层状结构使其具备了高的比表面积和离子交

换的能力, 有助于改善电解质中锂盐的溶解度, 建立离子的传输通道和降低聚合物的结晶度。蒙脱石 (MMT) 是被研究的最多的一种黏土材料。Xie 等^[16]利用纳米 MMT 通过溶液溶液浇筑的方法制备了一种 PVC/PVDF/LiTFSI/MMT 聚合物电解质。该电解质的室温离子电导达到 $1.67 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, Li⁺ 迁移数达到 0.67, 但是容量保持率表现较差。Jeon 等^[15]将经过有机修饰的 MMT 加入乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (ETPTA)/PVDF-HFP/LiPF₆ 中, 通过紫外交联技术制备了一种复合聚合物电解质。MMT 加入改变了聚合物局部的结晶度, 增加了离子的导电区域, 使室温离子电导最高达到 $1.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ (图 2)。同时, 该聚合物电解质有助于抑制锂枝晶的形成, 具备稳定的循环充放电性能。



EC is ethylene carbonate; DEC is diethyl carbonate; MMT is montmorillonite; ETPTA is ethoxylated trimethylolpropane triacrylate; HMPP is 2-hydroxy-2-methylpropionophenone; U-CPCE is UV-crosslinked composite polymer-clay electrolyte.

图 2 紫外交联法制备复合固态电解质膜的过程示意图^[15]

Fig. 2 Schematic illustration of the preparation of the composite solid-state electrolyte (CSSE) membrane using ultraviolet (UV)-crosslinked method^[15]

2.1.3 碳材料 碳材料作为良好的电子导体, 广泛用于电池的电极。研究表明, 在聚合物电解质中添加适量电子导体材料可以改善其性能。例如, Appetecchi 等^[33]将的高比表面积碳材料(体积分数 1.5%)加入到 PEO/LiCF₃SO₃ 聚合物电解质中, 制备的复合聚合物电解质表现出优良的离子电导和界面稳定性。Wang 等^[34]研究了碳纳米管和富勒烯 2 种碳材料对超支化星形聚合物超支化聚苯乙烯-(聚甲基丙烯酸甲酯-b-聚乙二醇甲基丙烯酸甲酯)₃₀ [HBPS-(PMMA-b-PPEGMA)₃₀]/LiTFSI 聚合物电解质的影

响, 发现 2 种复合电解质的热稳定性和界面稳定性都得到了增强; 碳纳米管复合电解质表现出较高的离子电导率和比容量, 而富勒烯复合电解质在电池循环稳定性方面表现较好。碳量子纳米(CQDs)是一种颗粒直径在 2~3 nm 的新型的 0 维碳纳米材料。将 CQDs 添加到 PEO/LiClO₄ 聚合物电解质中发现, CQDs 不仅能改善复合电解质的离子电导率, 还能提高电池循环的稳定性和倍率性能^[35]。这可能与高度分散的 CQDs 提供了众多强 Lewis 酸性位点有助于锂盐的解离和降低聚合物的结晶度有关。

2.2 基于活性填料的复合固态电解质

在复合固态电解质中添加一定比例的活性填料，不仅可以增加聚合物的非结晶区域，还可以使部分 Li^+ 通过无机固态电解质进行传导，能显著提升固态电解质的性能，受到了研究者的更多关注。

2.2.1 钙钛矿型复合固态电解质 钙钛矿型氧化物填料是一种面心立方结构的碱土金属钛酸盐，通式为 ABO_3 ，8 个 BO_6 八面体堆积形成晶体的骨架，A 位处于 8 个 BO_6 八面体的中心，由碱土金属离子如 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Li^+ 、 La^+ 等占据， Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Hf^{4+} 等占据每个八面体的中心位点 B。典型的钙钛矿型填料是 LLTO，其具有电化学窗口宽和空气稳定性好的优点，但是 LLTO 的晶界离子电导率较低，并且 Ti^{4+} 在低电位下与金属锂电极无法形成稳定界面。为了解决上述问题，研究者设计制备了不同结构的 LLTO 纳米材料，并将其与聚合物复合，得到能够与锂电兼容的复合电解质。例如，Li 等^[17]

利用一种具有仿生细胞结构的一维 LLTO 纳米线，加入到 PVDF/ LiClO_4 中，构造了一种具有超薄柔韧结构的复合膜 PVDF/LLTO/ LiClO_4 (图 3a~图 3c)。该复合膜在室温的离子电导率是 $5.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ，电化学稳定窗口为 5.2 V，机械强度是 10 MPa。组装 $\text{Li}|\text{PVDF/LLTO-15\%}/\text{Li}^+|\text{LiFePO}_4(\text{LFP})$ 全固态电池进行测试，在 0.2 C 下经过 200 次循环，负极未发现有死锂或者锂枝晶生成，每个循环的 Coulomb 效率接近 100%，这些结果表明该复合膜具有良好的稳定性(图 3d)。Zhu 等^[36]研究了将 LLTO 纳米线加入 PEO/ LiTFSI 中，通过溶液浇筑法也制备了 PEO/LLTO/ LiTFSI 复合电解质。含量为 5% (质量分数) LLTO 的 PEO/LLTO/ LiTFSI 复合电解质的室温离子电导率为 $5.53 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ，电化学窗口为 4.75 V。基于 LFP|Li 的全电池测试结果显示，在 0.5 C 和 60 °C，经过 100 次循环后放电容量保持率为 94%。

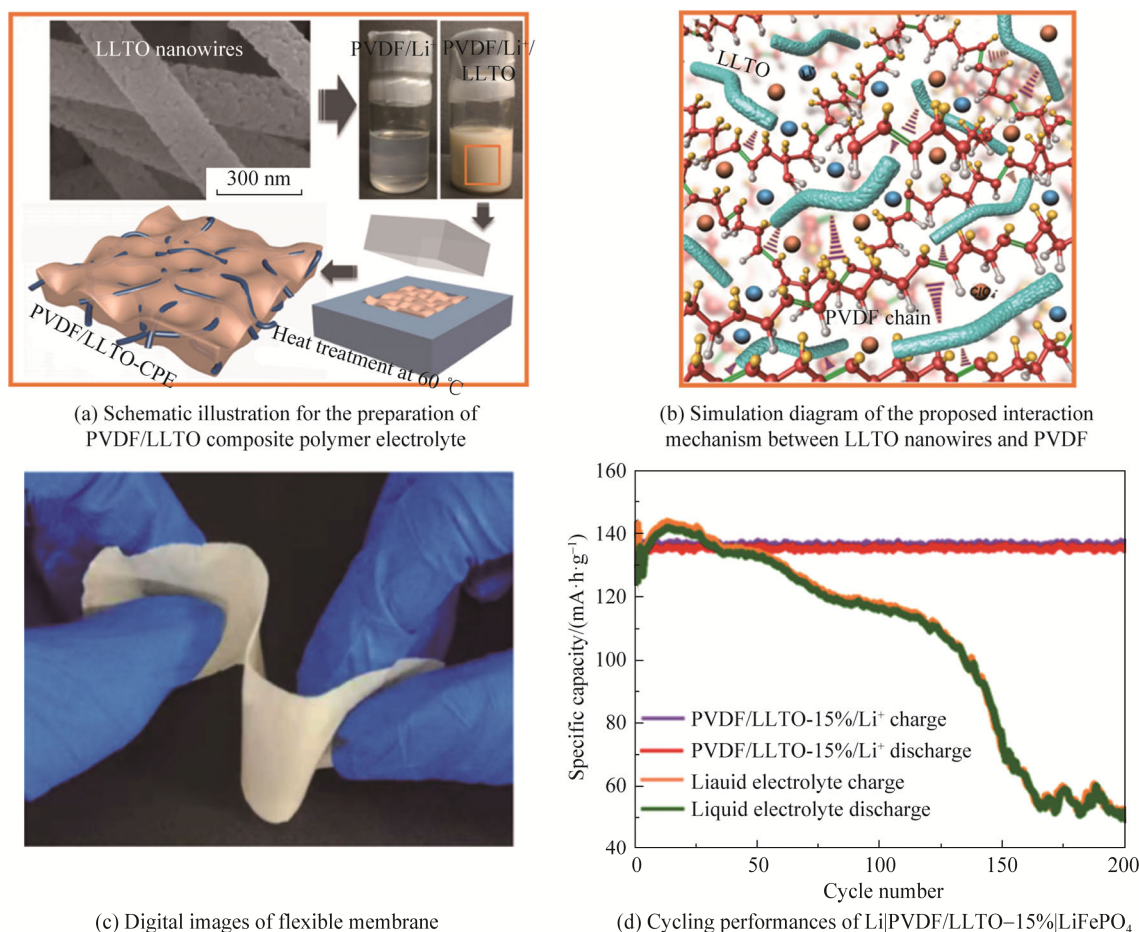


图 3 PVDF/LLTO 复合电解质的制备过程示意图和电池性能测试^[17]

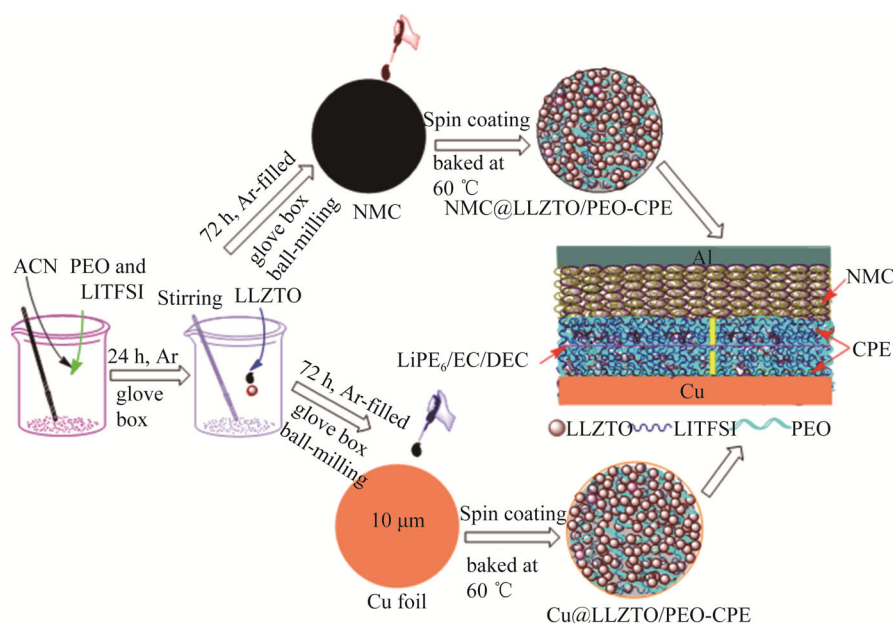
Fig. 3 Schematic diagram of the preparation of the PVDF/ $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (LLTO) composite polymer electrolyte (CPE) and the battery performance test^[17]

2.2.2 石榴石型复合固态电解质 石榴石型氧化物填料为面心立方的 $\text{Ia}\bar{3}d$ 空间群结构，结构通式为

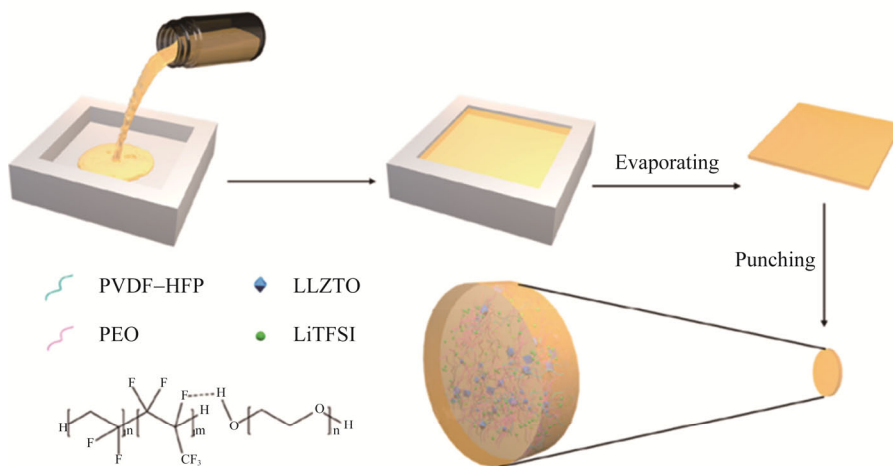
$\text{Li}_{3+x}\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_{12}$ ，其中 A 和 B 分别为八配位和六配位阳离子， AO_8 和 BO_6 共面交错连接构成了晶体的三

维骨架, O 构成的八面体空位和四面体空位填充在骨架间隙内。但该类氧化物填料在空气中不稳定, 会在填料表面生成不导电的 Li_2CO_3 层, 不利于 Li^+ 的传输。常用的石榴石型填料为 LLZO 和 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO)。依据文献[4]报道的 LLZO 和 LLZTO 几何结构的不同, 可以分为零维纳米粒子、一维纳米线与纳米管、二维纳米片和三维结构。零维纳米结构的 LLZO 和 LLZTO 具有大的比表面积, 但无法形成连续的渗流通道。例如, Zegeye 等^[37]将零维 LLZTO 粉末分散到 PEO/LiTFSI

的乙腈溶液中, 通过把电解质溶液旋涂到正极片或者铜片上, 设计制备了一种在 $7\sim 10\ \mu\text{m}$ 的超薄 PEO/LLZTO/LiTFSI 复合电解质膜(图 4a)。然后, 把涂有该复合电解质膜的正极和铜片模压在一起, 构建了电解质膜厚度为 $15\sim 20\ \mu\text{m}$ 的纽扣电池。测试结果显示, 该复合电解质膜的室温离子电导率为 $4.76\times 10^{-4}\ \text{S/cm}$, 电化学稳定窗口为 $4.75\ \text{V}$ 。通过镍钴锰酸锂(NMC)作为正极的无负极电池测试, 发现在 $0.2\ \text{mA/cm}^2$ 和 $55\ ^\circ\text{C}$, 经过 65 个充放电循环, 电池的平均 Coulomb 效率为 98.8%, 容量保持率为



(a) Schematic design of an ultrathin laminated solid-state LLZTO/PEO-CSSE on both anode and cathode surfaces^[37]



(b) Schematic diagram of the CSSE films preparation process and hydrogen bond between PEO and PVDF-HFP^[38]

ACN is acetonitrile; NCM is $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$; CPE is composite polymer electrolytes.

图 4 PEO/LLZTO/LiTFSI 和 PEO/PVDF-HFP/LLZTO/LiTFSI 复合固态电解质膜的制备过程示意图

Fig. 4 Schematic diagrams of the PEO/ $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO)/ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI) and PEO/PVDF-HFP/LLZTO/LiTFSI CSSE membrane preparation process

41.2%。Huang 等^[38]报道了利用 LLZTO 粉末作为填料, 用 PEO 和 PVDF-HFP 作为混合聚合物基体, 通过溶液浇筑的方法制备一种 PEO/PVDF-HFP/LLZTO/LiTFSI 复合聚合物膜(图 4b)。当复合物中 LLZTO 的质量分数是 10% 时, 复合电解质膜展现出良好的电化学性能, 其中电导率为 1.05×10^{-4} S/cm (在 35 °C 时), 电化学窗口为 5.2 V, 锂离子的迁移数为 0.52 (在 60 °C 时)。电池测试结果显示, 60 °C 时, 电池在 0.5 C 下的初始放电比容量达到 133.4 mA·h/g; 在经过 200 次的充放电循环后, 电池的放电容量保持率为 99.4%。

与零维结构相比, 一维和二维纳米结构的 LLZO 和 LLZTO 拥有大的高宽比, 能形成长程可连续的界面或通道, 有利于 Li^+ 的传输, 进而提升复合电解质的离子电导率。例如, Wan 等^[39]将静电纺丝制备的纳米线 LLZO, 加入到 PEO/LiTFSI 的乙腈溶液中获得 PEO/LLZO/LiTFSI 复合电解质。该复合电解质(含有质量分数 10% LLZO)的室温离子电导率为 2.39×10^{-4} S/cm。LFP/Li 测试结果显示, 在 0.1 C 和 60 °C, 经过 120 次循环, 电池的放电容量为 162.7 mA·h/g, 容量保持率为 91.7%; 在 0.5 C 时, 经过 70 次循环, 电池的放电容量为 158.8 mA·h/g, 容量保持率为 97.4%。Fan 等^[40]研究了将纳米纤维 LLZTO 添加到 PEO/LiTFSI 后, 制备了 LLZTO 为 10% (质量分数) 的 PEO/LLZTO/LiTFSI 复合电解质。

测试结果显示, 设计的复合电解质的室温离子电导率为 2.13×10^{-4} S/cm, Li^+ 转移数为 0.57, 电化学稳定窗口为 4.9 V。经过 LFP/Li 全电池测试发现, 在 0.2 C 下, 电池的初始容量为 125.8 mA·h/g; 室温循环 60 次后, 容量保持率为 94.9%。虽然一维和二维纳米结构可以形成连续通道, 但是无法形成完全导通的连续相。三维纳米结构可以形成立体的网状结构, 建立有机相、无机相和有机-无机界面相三相网状传输通道, 更有助于改善离子电导率。例如, Wu 等^[41]通过静电纺丝制备了珊瑚状的 LLZO 填料, 将其加入到 PVDF/ LiClO_4 后得到了一种三维结构的 PVDF/LLZO/ LiClO_4 复合电解质(图 5a)。该复合电解质的电化学窗口为 4.7 V, 离子迁移数为 0.47, 室温离子电导率为 1.51×10^{-4} S/cm。使用该三维结构的电解质构建了 LFP/Li 全电池, 测试结果显示, 在 1 C 下经过 200 次循环后, 电池的容量保持率为 95.2%, 且倍率性能优异(图 5b)。Wang 等^[42]利用硅烷偶联剂对 LLZTO 的表面进行修饰, 与聚丙烯腈复合后通过静电纺丝制备出了 3D 结构纳米纤维框架。在涂敷 PEO-丁二腈(SN)-LiTFSI 溶液后, 制备了室温下一种离子电导率为 1.58×10^{-4} S/cm 的 3D 结构的复合固态电解质。利用该 3D 复合膜组装的 Li|NCM811 电池性能测试结果显示, 0.3 倍率下, 经过 100 次循环, 电池容量保持率为 84.74%。

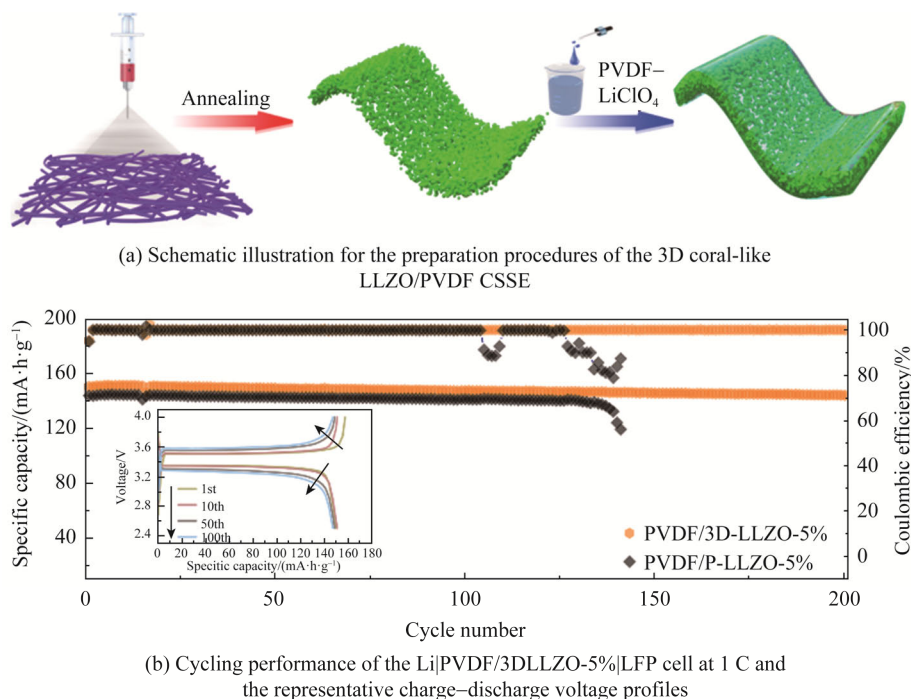


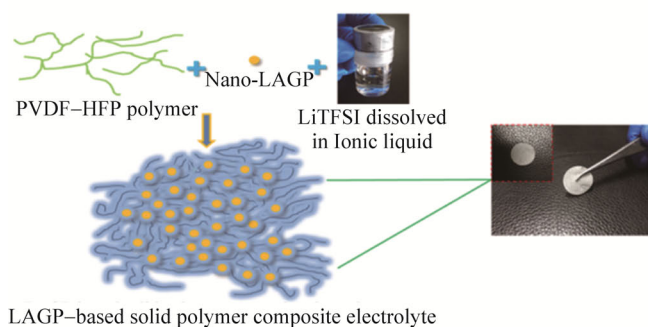
图 5 LLZO/PPVDF 复合聚合物电解质的制备过程示意图和循环性能曲线^[41]

Fig. 5 Schematic illustration of the preparation of the LLZO/PVDF CSSE, and the curves of cycling performance^[41]

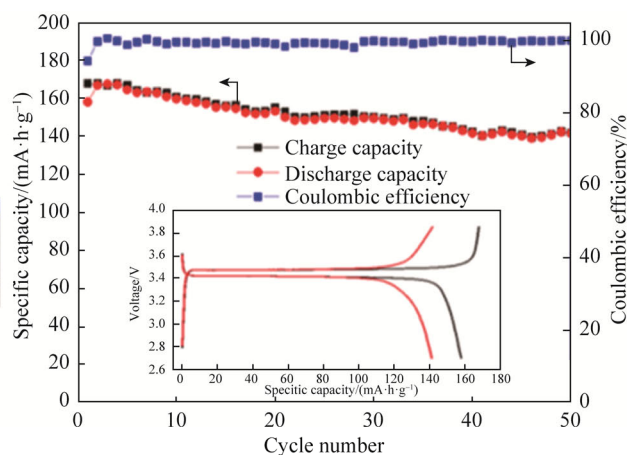
2.2.3 NASICON 型复合固态电解质 NASICON 型氧化物填料的结构通式为 $AM_2(PO_4)_3$, A 为 Li 和 Na 元素, M 为 Ge, Ti, Zr 等元素, 其三维晶体结构由 2 个 MO_6 八面体与 3 个 PO_4 四面体通过共顶点连接形成。LATP 和 $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ (LAGP) 是研究较多的两种 NASICON 结构填料, 具有良好的空气稳定性和电导率, 但是由于含有高价的 Ti^{4+} 、 Ge^{4+} , 容易与金属负极锂发生反应。因此, 研究者将 LATP 和 LAGP 与有机聚合物复合, 不仅可以提高对金属锂的稳定性, 还可以增加电解质的柔性。例如, Yu 等^[43]将 LATP 纳米颗粒加入到 PEO/ $LiCF_3SO_3$ 中, 通过浆液浇筑法获得了一种 PEO/LATP/ $LiCF_3SO_3$ 复合电解质。测试结果显示, 该复合电解质与正极 LFP 和负极金属锂表现出很好的兼容性, 离子电导率为 1.6×10^{-4} S/cm (在 60 °C)。全电池 $Li|PEO-LiCF_3SO_3-LATP|LFP$ 测试结果显示, 在 0.5 C 和 60 °C, 经过 1000 次循环, 电池的 Coulomb 效率稳定在 98.85%~99.90%, 容量保持率为 70%。Liang 等^[44]通过浸涂方法获得了一种 PVDF-HFP/LAGP 复合电解质膜。该膜的室温离子电导率 3.18×10^{-3} S/cm, 电化学窗口为 5.3 V, 锂离子迁移数为 0.61。对称电池在 2 mA/cm² 下的测试结果显示, PVDF-HFP/LAGP 复合电解质膜与金属 Li 的界面有着很好的兼容性。组装的 NCM811|PVDF-HFP/LAGP|Li 全电池, 在 0.2 C 倍率下, 经过 500 次循环, 电池的放电容量保持率为 84.5%。

LATP 和 LAGP 活性填料的含量对复合电解质电导率的有较大影响, 但是不同复合电解质的最佳填料浓度因其材料、结构等不同而有很大的变化。例如, Zhao 等^[45]研究了不同含量 LAGP 对

PEO/LAGP/LiTFSI 复合电解质影响。当 LAGP 的含量为 20% (质量分数) 时, PEO/LAGP/LiTFSI 复合电解质在 60 °C 的离子电导率为 6.76×10^{-4} S/cm, 电化学窗口为 5.3 V。LFP|Li 全电池在 1 C 倍率下经过 50 次循环, 容量保持率为 90% (在 60 °C)。Huang 等^[46]也研究了不同含量纳米 LAGP 对聚丙烯氧化物(PPO)电解质的影响。当 LAGP 的质量分数为 75% 时, PPO/LAGP/LiTFSI 复合电解质的室温离子电导率最高为 3.46×10^{-4} S/cm, 锂离子迁移数和稳定电化学窗口分别为 0.83 V 和 4.78 V。该复合电解质可承受高达 40 MPa 的拉伸应力和 46% 的应变, 可在高达 200 °C 的高温工作环境下使用。组装的 NCM622|Li 电池在 0.3 C 倍率下经过 220 次循环充放电测试, 容量保持率为 80%。Guo 等^[47]采用溶液浇筑法, 将纳米 LAGP 添加到聚合物 PVDF-HFP 和离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑啉双(三氟甲基磺酰基)亚胺 (EMITFSI)/LiTFSI 中, 制备了一种 PVDF-HFP/EMITFSI/LAGP/LiTFSI 复合电解质(图 6a)。含有 50%~60% (质量分数) LAGP 的复合电解质表现出最高的室温离子电导率, 在 9.2×10^{-4} S/cm 和 9.6×10^{-4} S/cm 之间。LFP|Li 电池在 0.05 C 倍率下的初始放电容量是 157.8 mA·h/g, 经过 50 个充放电循环, 仍能维持 141.3 mA·h/g 放电容量, 容量保持率为 89.5% (图 6b)。Liang 等^[48]进一步提高了填料的含量, 当 PVDF 和 LATP 的质量比为 1:9 时, 复合电解质的室温离子电导率可达 6.26×10^{-4} S/cm。使用浸润电解液活化后的 PVDF/LATP/ $LiPF_6$ 膜组装了 $LiMn_2O_4|PVDF/LATP/LiPF_6|Li$ 电池, 在经过 200 次循环充放电后, 其放电容量保持率为 91.4%。



(a) Schematic illustration for the synthesis of PVDF-HFP/EMITFSI/LiTFSI/LAGP and photograph of the membrane



(b) Cycling performance of LFP/Li at 0.05 C, insets indicate charge and discharge profiles

图 6 PVDF-HFP/EMITFSI/LiTFSI/LAGP 固态复合电解质的制备示意图和电池循环性能测试^[47]

Fig. 6 Schematic diagram for the synthesis of PVDF-HFP/1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl) imide (EMITFSI)/LiTFSI/ $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ (LAGP) CSSE and the cycling performance test of battery^[47]

2.2.4 硫化物型复合固态电解质 硫化物型填料是 S 元素将氧化物固态填料中的 O 元素取代后得到的。由于 S^{2-} 比 O^{2-} 具有较大的离子半径和极化度，能形成较大的传输通道，对 Li^+ 的束缚小，有利于 Li^+ 的传输，因此硫化物固态填料比氧化物填料的离子电导率高。但是，由于硫化物填料能与空气中的 H_2O 发生反应，易生成 H_2S ，导致其在空气中的稳定性较差，因而，制备工艺比较复杂，制备成本较高。研究者将硫化物填料加入到聚合物中，形成复合电解质，既可以利用硫化物填料的高导电率，也能提高其稳定性。例如，Zhao 等^[49]将硫化物活性填料 LGPS 加入到 PEO 中，制备了一种在空气中稳定的 PEO/LGPS/LiTFSI 复合电解质膜。该含有 1% (质量分数) LGPS 的复合物电解质在室温显示出最高的离子电导率是 $1.18 \times 10^{-5} S/cm$ 。在 LFP|Li 全电池测试中也展现出较好的容量保持率和倍率性能。为了使 LGPS 分散更均匀，利用 3-氯丙基三甲氧基硅烷(CTMS)作为耦合剂，将填料 LGPS 与聚合物 PEO 通过反应生成的化学键连接起来，形成了均一的柔

性复合 PEO-CTMS/LGPS/LiTFSI 膜^[50]。该复合膜的室温离子电导率 $9.83 \times 10^{-4} S/cm$ ， Li^+ 迁移数为 0.68。电池测试结果表明，经过在 0.5 C 下循环 150 次后，容量保持率仍然有 91%。

除了常见的 LGPS 硫化物陶瓷填料外，研究较多的硫化物填料还有硫化物玻璃陶瓷填料。例如，Zhang 等^[51]将硫化物玻璃陶瓷填料 $78Li_2S-22P_2S_5$ 加入到聚合物 PVDF/LiTFSI 中，通过液相法制备了一种厚度约为 120 μm 的自支撑结构复合膜。该 PVDF/ $78Li_2S-22P_2S_5$ /LiTFSI 复合膜的室温离子电导率最高达到了 $7.07 \times 10^{-4} S/cm$ ；经过 100 次全电池循环测试，电池对的容量保持率为 93.2%。Self 等^[52]利用填料 Li_3PS_4 和 PEO 一步法制备了 PEO/ Li_3PS_4 复合电解质。研究发现，溶液和热处理条件对 Li_3PS_4 结构影响显著； Li_3PS_4 的含量 1%~5% (质量分数)时可以保证复合复合电解质有一个合理的锂离子电导率，最高可达到 $1.1 \times 10^{-4} S/cm$ (在 80 $^{\circ}C$)。

为了便于比较，表 1 总结了部分基于活性填料复合固态电解质的电化学性质。

表 1 部分基于活性填料复合固态电解质的电化学性质
Table 1 Electrochemical properties of some active filler-based composite solid electrolytes

Filler type	Composite solid-state electrolyte	(Ionic conductivity/($S \cdot cm^{-1}$))/Temperature	Electrochemical window (vs. Li/Li^+)/V	Reference
Perovskite	PVDF/LLTO/ $LiClO_4$	$5.8 \times 10^{-4}/RT$	5.20	[17]
	PEO/LLTO/LiTFSI	$5.53 \times 10^{-4}/RT$	4.75	[36]
Garnet	PEO/LLZTO/LiTFSI	$4.76 \times 10^{-4}/RT$	4.75	[37]
	PEO/PVDF-HFP/LLZTO/LiTFSI	$1.05 \times 10^{-4}/35^{\circ}C$	5.20	[38]
	PEO/LLZO/LiTFSI	$2.39 \times 10^{-4}/RT$	5.30	[39]
	PEO/LLZTO/LiTFSI	$2.13 \times 10^{-4}/RT$	4.90	[40]
	PVDF/LLZO/ $LiClO_4$	$1.51 \times 10^{-4}/RT$	4.70	[41]
	PAN-Succinonitrile(SN)/LLZTO/LiTFSI	$1.58 \times 10^{-4}/RT$	5.10	[42]
	PEO/ $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP)/ $LiCF_3SO_3$	$1.6 \times 10^{-4}/60^{\circ}C$		[43]
NASCION	PVDF-HFP/LAGP	$3.18 \times 10^{-3}/RT$	5.30	[44]
	PEO/20% (in mass)LAGP/LiTFSI	$6.76 \times 10^{-4}/60^{\circ}C$	5.30	[45]
	PPO/LAGP/LiTFSI	$3.46 \times 10^{-4}/RT$	4.78	[46]
	PVDF-HFP/EMITFSI/LAGP/LiTFSI	$9.6 \times 10^{-4}/RT$	4.80	[47]
	PVDF/LATP/ $LiPF_6$	$6.26 \times 10^{-4}/RT$	5.50	[48]
	PEO/ $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS)/LiTFSI	$1.18 \times 10^{-5}/RT$		[49]
Sulfide	PEO-(3-chloropropyl) trimethoxysilane (CTMS)/LGPS/LiTFSI	$9.83 \times 10^{-4}/RT$		[50]
	PVDF/ $78Li_2S-22P_2S_5$ /LiTFSI	$7.07 \times 10^{-4}/RT$		[51]
	PEO/ Li_3PS_4	$1.1 \times 10^{-4}/80^{\circ}C$		[52]

RT is room temperature.

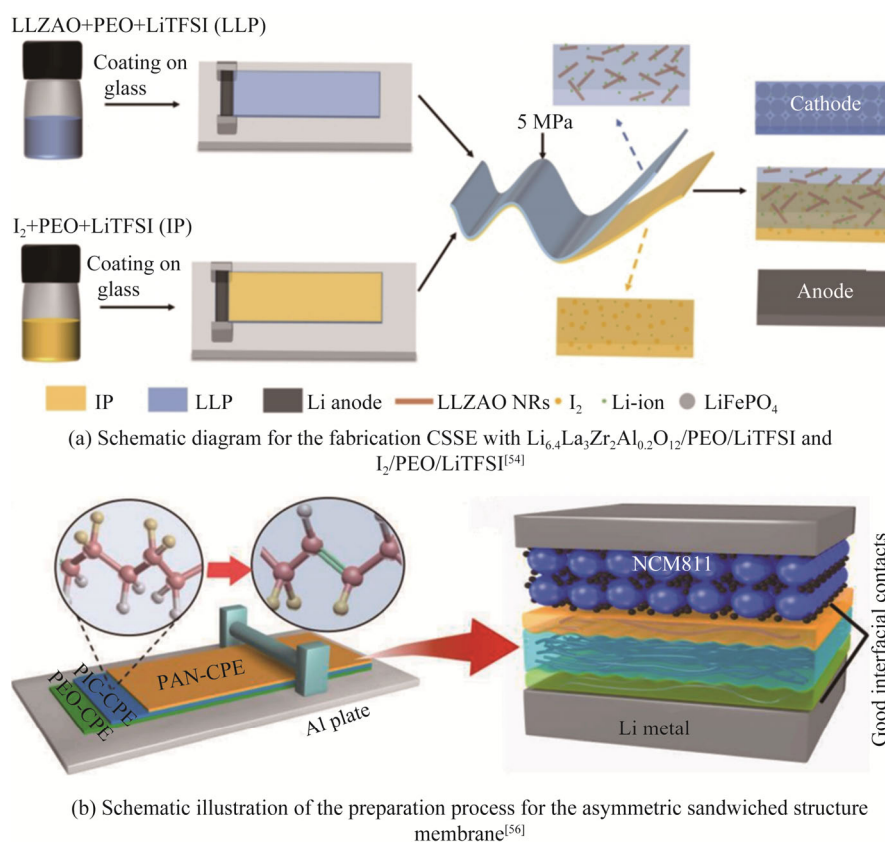
2.3 复合固态电解质层状结构设计

采用高电压的正极材料与锂金属构成的电池体系成为提升固态锂电池能量密度重要途径。但是单一的复合固态电解质无法满足既承受高电压正极的

氧化又耐受负极锂金属的还原，同时还具备足够宽的电化学窗口。因此，借助聚合物和无机固态电解质的不同特性，设计制备双层或者多层复合固态电解质结构是解决这一问题的有效方案。Yao 等^[53]设

计制备了一种双层复合固态电解质, 其中与正极接触的是抗高压氧化的 PVDF-HFP/10% (质量分数) LATP 层, 与负极锂金属接触的是耐受还原的 PEO/5% (质量分数) LATP 层, 二者通过热压结合在一起。PVDF-HFP 层和 PEO 层之间通过氢键形成稳定的界面接触。该双层复合固态电解质室温下的离子电导率为 1.49×10^{-4} S/cm, 锂离子转移数 0.43, 电化学窗口 4.82 V。组装的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2|\text{Li}$ 电池在 0.2 C 的倍率下循环 100 次后, Coulomb 效率接近 100%, 容量保持率为 85%。相似地, Zhang 等^[54] 使用 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.2}\text{O}_{12}/\text{PEO}/\text{LiTFSI}$ 复合电解质与正极接触, $\text{I}_2/\text{PEO}/\text{LiTFSI}$ 与负极金属锂接触, 将二者层压后获得了一种异质双层的固态复合电解质(图 7a)。其中, $\text{I}_2/\text{PEO}/\text{LiTFSI}$ 复合电解质中的填料 I_2 可以与金属锂形成含有 LiI 的高离子导电固体电解质相界面(SEI)层, 可以有效地抑制锂枝晶的产生。即使锂枝晶能够穿透 SEI 层, 金属锂也会被填料 I_2 所吸收。组装的 LFP|Li 固态电池初始容量可达到 $166.52 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 在 0.2 C 倍率下循环 500 次后仍然保持 $146.20 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的容量, 显示出较好的循环稳定性。为了能同时降低正负极的副反应和抑制锂枝晶,

Li 等^[55]将 75% (质量分数) LLTO/PVDF (LLTO-75) 作为中间层, 15% (质量分数) LLTO/PVDF (LLTO-15)覆盖其两侧, 制备了一种超薄($9.6 \mu\text{m}$)“三明治”夹层结构的复合固态电解质。LLTO-15 层的柔性可以很好克服电极和电解质接触问题, LLTO-75 层的机械强度可以有效抑制锂枝晶的形成。该结构的复合固态电解质具有高的室温离子电导率(4.7×10^{-4} S/cm)优异的机械强度(7.2 MPa)。用 LFP|Li 电池测试结果显示, 电池在 1 C 倍率下循环 1 000 次后, Coulomb 效率仍大于 99.7%, 容量保持率为 91.7%。随后 Li 等^[56]又设计制备了一种非对称“三明治”结构的复合固态电解质, 其中与正极和负极接触的分别是抗氧化的 PAN 聚合物层和抗还原的 PEO 聚合物层, 中间层是 PVDF/80% (质量分数) LLTO 层(图 7b)。高含量填料 LLTO 的中间层有助于增加机械强度, 提高离子导电率, 还能抑制锂枝晶地生长。该非对称结构复合固态电解质的离子电导率为 2.81×10^{-4} S/cm, 电化学窗口为 4.92 V。组装的 NCM811|Li 电池在 0.5 C 倍率下循环 500 次后, Coulomb 效率为 99.2%, 容量保持率为 88%。



PIC is polymer-in-ceramic.

图 7 双层和非对称三明治结构的固态复合电解质制备示意图

Fig. 7 Schematic diagram for the preparation of CSSE with double-layer and asymmetric sandwich structures

3 复合固态电解质中离子传输机理

目前, 锂离子在复合固态电解质中的传输路径认为有 3 种: 有机聚合物路径、无机填料路径以及聚合物和无机填料表面形成的界面空间电荷区域路径(图 8)^[57]。在聚合物中, 锂离子的传输机理遵循自由体积理论, 主要通过聚合物非结晶区域的有机链段运动实现, 类似于“跳跃迁移”式的传输。因此, 增加聚合物中无定形区域是改善聚合物中离子传输的主要方法。添加无机填料到聚合物中可以有效降低聚合物的结晶区域和玻璃态转变温度, 增加离子传输的无定形区域并加速有机链段的移动。同时, 填料表面的 Lewis 酸性基团可以促进锂盐的解离, 有利于提高离子电导率和迁移数。

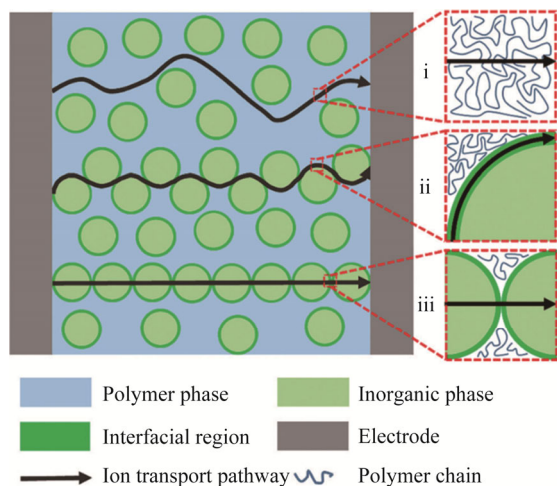


图 8 Li^+ 在复合固态电解质中可能的传输途径^[57]

Fig. 8 Possible lithium-ion transport pathways in composite solid-state electrolytes^[57]

由于惰性填料中不含有 Li^+ , 是离子的绝缘体, 不能提供离子的传输通道。活性填料具有高的离子电导率, 能在复合固态电解质中为离子提供传输通道。活性填料中锂离子的传输机制与石榴石型、钙钛矿型、Na 快离子和硫化物型无机固态电解质的传输机理相同, 主要遵循直接间隙机理和空位机理。在由聚合物和无机填料组成的复合电解质中, 由于聚合物和活性填料在物理和化学性质上的显著差异, 二者之间的界面还可以形成传输锂离子的空间电荷区域。Wu 等^[58]报道利用无机惰性填料 $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.55}$ 的氧空位可以增加与聚合物 PEO 的界面作用, 进而改善锂离子的传输, 增加了室温复合电解质的离子电导率。Yang 等^[59]利用核磁共振谱证实 LLZO 纳米线可以与聚合物 PAN 发生界面作用, 促进锂盐的解离, 降低聚合

物的结晶度, 形成 LLZO/PAN 界面锂离子传输通道。由于锂离子在复合固态电解质的有机-无机界面处的传输机理比较复杂, 目前还缺乏系统性的理解。

4 结论

高安全和高能量密度的固态锂离子电池是有广阔应用前景的下一代电池体系。高性能的固态电解质是固态锂电池的核心。通过在有机聚合物基体中添加不同类型填料降低聚合物的结晶度, 制备的复合固态电解质具有离子电导率高、电化学窗口宽、机械性能强以及界面兼容性好等优势。双层或者多层结构设计的复合固态电解质能有效提升耐受锂金属还原性和高压正极氧化性的能力, 使其能适用于更高电压的固态电池体系。锂离子在复合固态电解质中有 3 条传输途径, 活性填料和聚合物之间的界面可以形成传输锂离子的空间电荷层。虽然复合固态电解质无论在科学研究方面还是在实际工业应用方面都取得了很大的进展, 但是在离子电导率、锂离子传输机制、界面兼容性和抑制锂枝晶等方面仍面临着诸多挑战。这些问题是未来研究工作需要重点考虑的内容:

1) 有机-无机复合固态电解质的室温离子电导率仍然偏低, 需要进一步提升。复合固态电解质的室温离子电导率与有机聚合物电解质相比有一定的提升, 但是仍无法满足实际应用层面的要求, 需要进一步提升复合电解质的室温离子电导率。

2) 锂离子在复合电解质中的传输机理研究的还不够深入, 尚未形成能够指导复合电解质设计和制备的普适性原理。虽然有研究者提出了锂离子在复合电解质中的传输途径, 但是这些认识还不够透彻, 需要进一步深入探索锂离子的传输机理。

3) 界面问题仍是复合电解质的重大挑战。相比无机电解质, 复合电解质与电极的固固界面问题有一定的改善, 但是仍然面临着锂枝晶, 电极/电解质界面反应问题, 以及复合电解质内部可能存在两相或多相的复杂界面接触情况, 这些问题还需要更加深入的研究。

参考文献:

- [1] ZHANG Z, WANG X, LI X, et al. Review on composite solid electrolytes for solid-state lithium-ion batteries[J]. Mater Today Sustain, 2023, 21: 100316.
- [2] 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.

- [3] 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.
- [4] ZHENG Y, YAO Y, OU J, et al. A review of composite solid-state electrolytes for lithium batteries: Fundamentals, key materials and advanced structures[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(23): 8790–8839.
- [5] NGUYEN A G, PARK C J. Insights into tailoring composite solid polymer electrolytes for solid-state lithium batteries[J]. *J Membr Sci*, 2023, 675: 121552.
- [6] 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 G, LIU H, LIANG Y, et al. Research progress of composite solid electrolytes and their interface for lithium metal batteries[J]. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(7): 1263–1277.
- [7] LI X, LIANG J, YANG X, et al. Progress and perspectives on halide lithium conductors for all-solid-state lithium batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2020, 13(5): 1429–1461.
- [8] 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.
- [9] DING P, LIN Z, GUO X, et al. Polymer electrolytes and interfaces in solid-state lithium metal batteries[J]. *Mater Today*, 2021, 51: 449–474.
- [10] SHENG L, XIE X, ARBIZZANI C, et al. A tailored ceramic composite separator with electron-rich groups for high-performance lithium metal anode[J]. *J Membr Sci*, 2022, 657: 120644.
- [11] WOO M-H, DIDWAL P N, KIM H-J, et al. Reinforcing effect of single-wall carbon nanotubes on the $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ composite cathode for high-energy-density all-solid-state Li-ion batteries [J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 568: 150934.
- [12] KHOON L T, FUI M-L W, HASSAN N H, et al. In situ sol-gel preparation of ZrO_2 in nano-composite polymer electrolyte of PVDF-HFP/MG49 for lithium-ion polymer battery[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2019, 90(3): 665–675.
- [13] TSENG Y C, RAMDHANI F I, HSIANG S H, et al. Lithium battery enhanced by the combination of *in-situ* generated poly(ionic liquid) systems and TiO_2 nanoparticles[J]. *J Membr Sci*, 2022, 641: 119891.
- [14] SUN H Y, TAKEDA Y, IMANISHI N, et al. Ferroelectric materials as a ceramic filler in solid composite polyethylene oxide-based electrolytes[J]. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(7): 2462–2467.
- [15] JEON Y M, KIM S, LEE M, et al. Polymer-clay nanocomposite solid-state electrolyte with selective cation transport boosting and retarded lithium dendrite formation[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(47): 2003114.
- [16] XIE M, LI L, YUAN K, et al. Preparation and performance evaluation of organophilic nano-montmorillonite conducting polymer electrolyte for all-solid-state lithium ion batteries[J]. *J Mater Sci Mater El*, 2019, 30(3): 2030–2036.
- [17] LI B, SU Q, YU L, et al. Biomimetic PVDF/LLTO composite polymer electrolyte enables excellent interface contact and enhanced ionic conductivity[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 541(4): 148–164.
- [18] SAIKIA D, KUMAR A. Ionic conduction studies in $\text{P}(\text{VDF-HFP})\text{-LiAsF}_6\text{-(PC+DEC)-fumed SiO}_2$ composite gel polymer electrolyte system[J]. *Phys Status Solidi A*, 2005, 202(2): 309–315.
- [19] ZHANG Y, ZHAO Y, GOSSELINK D, et al. Synthesis of poly(ethylene-oxide)/nanoclay solid polymer electrolyte for all solid-state lithium/sulfur battery[J]. *Ionics*, 2015, 21(2): 381–385.
- [20] JUDEZ X, ZHANG H, LI C, et al. Polymer-rich composite electrolytes for all-solid-state Li-S cells[J]. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8(15): 3473–3477.
- [21] 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 $(\text{PEO})_9\text{LiCF}_3\text{SO}_3\text{: Al}_2\text{O}_3$ composite polymer electrolyte[J]. *J Power Sources*, 2003, 119(12): 409–414.
- [22] 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.
- [23] UTPALLA P, SHARMA S K, PRAKASH J, et al. Free volume structure at interphase region of poly(ethylene oxide)- Al_2O_3 nanorods composites based solid polymer electrolyte and its direct correlation with Li ion conductivity[J]. *Solid State Ionics*, 2022, 375: 115840.
- [24] JIANG G, MAEDA S, YANG H, et al. All solid-state lithium-polymer battery using poly(urethane acrylate)/nano- SiO_2 composite electrolytes[J]. *J Power Sources*, 2005, 141(1): 143–148.
- [25] ZHANG P, YANG L C, LI L L, et al. Enhanced electrochemical and mechanical properties of $\text{P}(\text{VDF-HFP})$ -based composite polymer electrolytes with SiO_2 nanowires[J]. *J Membr Sci*, 2011, 379(1): 80–85.
- [26] KIM K M, PARK N G, RYU K S, et al. Characterization of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-based polymer electrolyte filled with TiO_2 nanoparticles[J]. *Polymer*, 2002, 43(14): 3951–3957.
- [27] CAO J, WANG L, HE X, et al. *In situ* prepared nano-crystalline TiO_2 poly(methyl methacrylate) hybrid enhanced composite polymer electrolyte for Li-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(19): 5955–5961.
- [28] ZHAO E, GUO Y, ZHANG A, et al. Polydopamine coated TiO_2 nanofiber fillers for polyethylene oxide hybrid electrolytes for efficient and durable all solid state lithium ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2022, 14(3): 890–897.
- [29] XIAO W, SONG J, HUANG L, et al. PVA- ZrO_2 multilayer composite separator with enhanced electrolyte property and mechanical strength for lithium-ion batteries[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(18, Part A): 29212–29221.
- [30] XIONG H M, WANG Z D, XIE D P, et al. Stable polymer electrolytes based on polyether-grafted ZnO nanoparticles for all-solid-state lithium batteries[J]. *J Mater Chem*, 2006, 16(14): 1345–1349.
- [31] REDDY M J, CHU P P, KUMAR J S, et al. Inhibited crystallization and its effect on conductivity in a nano-sized Fe oxide composite PEO solid electrolyte[J]. *J Power Sources*, 2006, 161(1): 535–540.
- [32] SASIKUMAR M, RAJA M, KRISHNA R H, et al. Influence of hydrothermally synthesized cubic-structured BaTiO_3 ceramic fillers on ionic conductivity, mechanical integrity, and thermal behavior of $\text{P}(\text{VDF-HFP})/\text{PVAC}$ -based composite solid polymer electrolytes for lithium-ion batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122(45): 25741–25752.
- [33] APPETECCHI G B, PASSERINI S. Peo-carbon composite lithium polymer electrolyte[J]. *Electrochim Acta*, 2000, 45(13): 2139–2145.
- [34] WANG A, XU H, LIU X, et al. High electrochemical performances of solid nano-composite star polymer electrolytes enhanced by different carbon nanomaterials[J]. *Compos Sci and Technol*, 2017, 152(2): 68–75.
- [35] MA C, DAI K, HOU H, et al. High ion-conducting solid-state composite electrolytes with carbon quantum dot nanofillers[J]. *Adv Sci*, 2018, 5(5): 984–996.

- [36] ZHU L, ZHU P, FANG Q, et al. A novel solid PEO/LLTO-nanowires polymer composite electrolyte for solid-state lithium-ion battery[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 292(6): 718–726.
- [37] ZEGEYE T A, SU W-N, FENTA F W, et al. Ultrathin $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ -based composite solid electrolytes laminated on anode and cathode surfaces for anode-free lithium metal batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3(12): 11713–11723.
- [38] HUANG J, HUANG Y, ZHANG Z, et al. $\text{Li}_{6.7}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{12}$ reinforced PEO/PVDF-HFP based composite solid electrolyte for all solid-state lithium metal battery[J]. *Energ Fuel*, 2020, 34(11): 15011–15018.
- [39] 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): 1805301.
- [40] FAN R, LIU C, HE K, et al. Versatile strategy for realizing flexible room-temperature all-solid-state battery through a synergistic combination of salt affluent PEO and $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ nanofibers[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2020, 12(6): 7222–7231.
- [41] WU M, LIU D, QU D, et al. 3D coral-like LLZO/PVDF composite electrolytes with enhanced ionic conductivity and mechanical flexibility for solid-state lithium batteries[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2020, 12(47): 52652–52659.
- [42] WANG T, LIU X, XIE L, et al. 3D nanofiber framework based on polyacrylonitrile and siloxane-modified $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ reinforced poly(ethylene oxide)-based composite solid electrolyte for lithium batteries[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 945: 168877.
- [43] YU X, MANTHIRAM A. A long cycle life, all-solid-state lithium battery with a ceramic-polymer composite electrolyte[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3(3): 2916–2924.
- [44] LIANG T, LIANG W H, CAO J H, et al. Enhanced performance of high energy density lithium metal battery with PVDF-HFP/LAGP composite separator[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(3): 2578–2585.
- [45] ZHAO Y, HUANG Z, CHEN S, et al. A promising PEO/LAGP hybrid electrolyte prepared by a simple method for all-solid-state lithium batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2016, 295(5): 65–71.
- [46] HUANG Z H, LI J, LI L X, et al. Boosting lithium-ion transport capability of LAGP/PPO composite solid electrolyte via component regulation from 'ceramics-in-polymer' to 'polymer-in-ceramics'[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(18): 25949–25957.
- [47] GUO Q, HAN Y, WANG H, et al. New class of LAGP-based solid polymer composite electrolyte for efficient and safe solid-state lithium batteries[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2017, 9(48): 41837–41844.
- [48] LIANG X, HAN D, WANG Y, et al. Preparation and performance study of a PVDF-LATP ceramic composite polymer electrolyte membrane for solid-state batteries[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(71): 40498–40504.
- [49] ZHAO Y, WU C, PENG G, et al. A new solid polymer electrolyte incorporating $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ into a polyethylene oxide matrix for all-solid-state lithium batteries[J]. *J Power Sources*, 2016, 301(3): 47–53.
- [50] PAN K, ZHANG L, QIAN W, et al. A flexible ceramic/polymer hybrid solid electrolyte for solid-state lithium metal batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 32(17): 380–399.
- [51] 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.
- [52] SELF E C, HOOD Z D, BRAHMBHATT T, et al. Solvent-mediated synthesis of amorphous Li_3PS_4 /polyethylene oxide composite solid electrolytes with high Li^+ conductivity[J]. *Chem Mater*, 2020, 32(20): 8789–8797.
- [53] YAO Z, ZHU K, LI X, et al. Double-layered multifunctional composite electrolytes for high-voltage solid-state lithium-metal batteries[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2021, 13(10): 11958–11967.
- [54] ZHANG Q, YUE B, SHAO C, et al. Suppression of lithium dendrites in all-solid-state lithium batteries by using a janus-structured composite solid electrolyte[J]. *Chem Eng J*, 2022, 443: 136479.
- [55] LI B, SU Q, YU L, et al. Ultrathin, flexible, and sandwiched structure composite polymer electrolyte membrane for solid-state lithium batteries[J]. *J Membr Sci*, 2021, 618: 118734.
- [56] LI B, SU Q, LIU C, et al. Stable interface of a high-energy solid-state lithium metal battery via a sandwich composite polymer electrolyte[J]. *J Power Sources*, 2021, 496: 229835.
- [57] FU J, LI Z, ZHOU X, et al. Ion transport in composite polymer electrolytes[J]. *Mater Adv*, 2022, 3(9): 3809–3819.
- [58] WU N, CHIEN P-H, QIAN Y, et al. Enhanced surface interactions enable fast Li^+ conduction in oxide/polymer composite electrolyte[J]. *Angew Chem Inter Edit*, 2020, 59(10): 4131–4137.
- [59] YANG T, ZHENG J, CHENG Q, et al. Composite polymer electrolytes with $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet-type nanowires as ceramic fillers: Mechanism of conductivity enhancement and role of doping and morphology[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2017, 9(26): 21773–21780.

Research Progress on Application of Organic–Inorganic Composite Solid Electrolyte in Lithium Batteries

XING Xueqi, NI Yu, WANG Zekai, LU Hongyu, JIANG Xiaoxia, BAI Ning
(State Power Investment Corporation Research Institute, Beijing, 102209, China)

Extended Abstract

Solid-state lithium-ion batteries (SSLBs) are one of the most promising next-generation batteries due to their excellent safety, higher energy density and longer cycle life. Solid-state electrolytes (SSEs) with a high ionic conductivity, a wide electrochemical

window, and good mechanical properties are the importance of the high-performance SSLBs. The organic polymer SSEs have some advantages of flexibility and good mechanical property, that makes them almost have no serious interfacial problems. However, the low ionic conductivity is a major drawback for most polymer SSEs. Inorganic SSEs show a high ionic conductivity, a good electrochemical stability, and a high thermal stability, but their main disadvantages are a weak mechanical property (*i.e.*, brittle and fragile), a poor air stability and an inferior compatibility with metal lithium anode. Compared to inorganic and organic polymer SSEs, composite solid-state electrolytes (CSSEs) integrating the merits of organic polymers and inorganic electrolytes exhibit a good electrochemical performance and an excellent interface compatibility, which have attracted extensive attention in the SSEs research. This review detailly summarized the research progress on CSSEs in lithium batteries.

The CSSEs are usually composed of inorganic fillers, organic polymers and lithium salts. The inorganic fillers are classified into inert and active fillers. The inert fillers, such as SiO_2 , Al_2O_3 and TiO_2 , do not transport Li^+ themselves, but can promote the ionic properties of polymer matrices. The active fillers conduct Li^+ themselves including oxides (*i.e.*, perovskite-type, garnet-type, NASICON-type), sulfides, and halides, *etc.*. Lithium salts used for the investigation of CSSEs include LiPF_6 , LiBF_4 and $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2(\text{LiTFSI})$, *etc.*

The first CSSE with an inert filler was prepared *via* introducing an Al_2O_3 into a matrix, thus improving the mechanical property of $\text{LiClO}_4/\text{PEO}$ CSSEs at 100°C . SiO_2 and TiO_2 were a commonly used inert ceramic filler for the fabrication of CSSEs. The content, particle size and shape of metal oxide inert fillers affect the performance of CSSEs. The layered nano-sized claylike montmorillonite (MMT) as a passive filler was doped into polyvinylidene fluoride (PVDF)-hexafluoropropylene (HFP) polymer to prepare a ultraviolet (UV)-crosslinked MMT/PVDF-HFP membrane, having a room-temperature ionic conductivity of $1.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$. Carbon materials were also served as inert fillers to prepare CSSEs.

The CSSEs with active fillers were synthesized *via* adding active fillers to polymers. $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (LLTO) is a typical perovskite-type active filler. The reduction of Ti ions in LLTO with lithium was prevented as combining LLZO with polymers, and the LLZO CSSEs exhibited a wide electrochemical window and a good stability. For instance, a PVDF polymer CSSEs with LLTO nanowires delivers a room temperature ion conductivity of $5.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, an electrochemical window of 5.2 V, and a mechanical strength of 10 MPa. The cell of $\text{Li}|\text{PVDF}/\text{LLTO}-15\%/\text{Li}^+|\text{LiFePO}_4$ (LFP) has a superior Coulomb efficiency of approaching 100% after 200 cycles. The garnet-type active filler $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) and $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO) were divided into zero-dimensional nanoparticles, one-dimensional nanowires and nanotubes, two-dimensional nanosheets, and three-dimensional structures according to the geometric structures. For instance, a LLZTO/PEO CSSEs was prepared by dispersing a zero-dimensional LLZTO powder into acetonitrile solution of PEO/LiTFSI. The room-temperature ion conductivity and electrochemical stability window of LLZTO/PEO CSSEs are $4.76 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ and 4.75 V, respectively. The multi-mixing CSSE membrane consisting of LLZTO, PEO, PVDF-HFP, and LiTFSI has a high ionic conductivity of $1.05 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ at 35°C , an electrochemical window of 5.2 V, and a high Li^+ transference number of 0.52 at 60°C . A three-dimensional PVDF/LLZO/ LiClO_4 CSSEs was obtained by adding 3D coral-like LLZO nanofiller into PVDF/ LiClO_4 . This CSSE membrane structured 3D interconnected framework has an enhanced ionic conductivity of $1.51 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ at room temperature. The assembled battery delivers a capacity retention of 95.2% after 200 cycles at 1 C. The NASICON-type $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) and $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) ceramics as active fillers were added into PEO and PVDF-HFP polymers. A PVDF-HFP/LiTFSI CSSE containing 50% (in mass fraction) LAGP displays the maximum ionic conductivity of 9.2×10^{-4} to $9.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ at room temperature. After 50 cycles, the cell with PVDF-HFP/50% LAGP/LiTFSI CSSE remains 141.3 mA·h/g and a capacity retention rate of 89.5%.

Besides, sulfide fillers were investigated. However, sulfides are instability in air because it intrinsically tends to react with moisture to generate toxic H_2S gas. The CSSEs prepared with sulfide fillers improve asulfide stability and offer a high ion conductivity. For instance, adding sulfide active filler $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) to PEO polymer can prepare a PEO/LGPS/LiTFSI CSSE membrane with a stability in air. The CSSE has an ionic conductivity of $1.18 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ at room temperature. After 150 cycles at 0.5 C, the cells using PEO/LGPS/LiTFSI as a membrane demonstrates superior capacity retention and rate performance.

To meet high-voltage cathodes and lithium metal, CSSEs with bi-layered or multi-layered structures maximize the synergistic effect of each layer without or withless sacrificing their properties, particularly for adjustable interphase. A bi-layer structure used $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.2}\text{O}_{12}/\text{PEO}/\text{LiTFSI}$ and $\text{I}_2/\text{PEO}/\text{LiTFSI}$ CSSE layers to contact with cathode and anode, respectively. After 500 cycles at 0.2 C, the LFP||Li cell maintains a specific capacity of 146.20 mA·h/g. A sandwich structure CSSE with PAN/PVDF-80% (in mass) LLTO/PEO was prepared by a casting method, having an ionic conductivity of $2.81 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ and an electrochemical window of 4.92 V. The assembled battery delivers the Coulomb efficiency of 99.2% and a capacity retention rate of 88% at 0.5 C after 500 cycles.

The mechanism of ion transport in CSSEs has not yet clarified due to its complexity. The current well-known ion transport

pathways in CSSEs include polymer matrix, inorganic active fillers and interfacial regions between polymer matrix and active fillers. Among them, the ion-transport pathway at the interfaces is relatively complex, and more efforts are needed to reveal the mechanism.

Summary and prospects CSSEs have attracted great attention for the development of SSLBs because they can improve ionic conductivity and enhance the mechanical strength and stability of the SSEs by incorporating inorganic fillers into polymer electrolytes. Recent research progress on the CSSEs were summarized. The main components of the key materials of CSSEs, *i.e.*, inert and active fillers in the polymer matrix, were classified and summarized. The advanced structures of CSSEs to withstand lithium metal reduction and high-voltage positive electrode oxidation were explored. In addition, the possible mechanism of ion conductivity in CSSEs was also discussed. Although CSSEs were used in battery applications, they still had some challenges in ion conductivity, lithium-ion transport mechanism, and interface compatibility. Some key issues need to be considered for the future studies, *i.e.*, further increasing in the room-temperature ionic conductivity of CSSEs, understanding of ion conduction mechanism in different types of CSSEs, and optimizing the interphase between the solid electrolytes and the electrodes.

Keywords composite solid electrolytes; solid lithium battery; filler; ionic conductivity; lithium-ion transport mechanism