

固态锂/钠离子电解质膜制备技术进展

苏 航^{1,2}, 唐 函^{1,2}, 苏 韵³, 容晓晖^{1,2}, 胡勇胜^{1,2}(1. 中国科学院物理研究所, 北京 100190; 2. 长三角物理研究中心有限公司, 江苏 溧阳 213300;
3. 军事科学院防化研究院, 北京 102205)

摘 要: 全固态电池有望实现超越液态电池的能量密度, 并提供更高的安全性, 已成为当前研究的热点领域。作为全固态电池的核心组件之一, 固体电解质膜的厚度、离子传输能力、机械性能、化学/电化学稳定性等性能对全固态电池的性能起着至关重要的作用。本文总结了现有固体电解质膜的加工方法, 根据电解质膜加工技术对溶剂的使用情况, 分为湿法制备、干法制备、干/湿法均可制备等 3 类加工技术, 详细介绍了所制备的固态电解质膜的厚度、离子电导率、机械性能、电池性能、大规模加工潜力等关键技术指标, 并对不同制备工艺面临的挑战和未来的发展方向进行了总结和展望。

关键词: 固体电解质膜; 干法制备; 湿法制备; 大规模生产

中图分类号: TM911.3 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)06-1600-24

网络出版时间: 2025-05-16



由于绿色发展的需要, 碳达峰、碳中和(“双碳”)成为国家重大战略, 而能源领域是实现“双碳”战略目标的关键领域。二次电池作为绿色储能中至关重要的一部分, 广泛应用于电子产品、可穿戴设备和电动汽车以及大规模储能电站, 极大的提升了我们的生活质量。但目前商业化的电池主要以有机液态电池为主, 有机易燃电解液的存在不仅对电池的安全性能带来了极大的威胁, 还限制了电池能量密度的提升。

全固态电池由于使用不含有电解液的固体电解质, 极大的提升了其安全性能; 通过对固体电解质材料或结构设计使其匹配高比能的正负极材料, 从而提升电池能量密度也是全固态电池的终极目标之一。在固态电池中, 碱金属离子在正负极之间进行可逆的脱出和嵌入, 固体电解质作为中间的桥梁, 既隔开了正负极防止短路, 又可浸润正负极促进离子导通, 具有至关重要的作用。现阶段, 固体电解质主要分为聚合物固体电解质、无机固体电解质和

复合固体电解质 3 大类。固体电解质膜的电化学性能、离子传输性能、与正负极的界面反应等对固态电池的性能具有重要影响。良好的固体电解质需要同时具备高离子电导率和低电子电导、较宽的电化学窗口、低界面阻抗、合适的厚度和韧性等性能。如何通过加工工艺上的改进, 制备出适用于固态电池的薄固体电解质膜, 既可以降低膜厚度, 提升固态电池的能量密度; 又可以实现高机械强度、高离子电导率等就显得至关重要。本综述主要从固体电解质的干法制备、湿法制备以及干/湿法均可制备等 3 个方面入手, 全面具体地介绍现有固体电解质膜加工技术的相关报道, 以期对固体电解质膜的大规模生产提供指导和启发。

1 干法制备

干法制备由于可控性强、易于放大等优势, 广泛运用于无机固体电解质的制备, 也可用于复合固体电解质的制备。常用的干法制备方法主要有纤化-

收稿日期: 2024-12-05。 修订日期: 2025-01-08。

基金项目: 国家自然科学基金(92372116, 22422906, 52394170, 52394172, 52394174); 北京市自然科学基金(JQ24006); 中国科协青年人才托举工程(2022QNRC001); 中国博士后科学基金(2024T171193, 2024M764314)。

第一作者: 苏 航(2000—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 容晓晖(1990—), 男, 博士, 特聘研究员;

胡勇胜(1976—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2024-12-05. Revised date: 2025-01-08.

First author: SU Hang(2000—), female, Master candidate.

E-mail: suhang22@mailsucas.ac.cn

Correspondent author: RONG Xiaohui(1990—), male, Ph.D., distinguished Research Fellow.

HU Yongsheng(1976—), male, Ph.D., Research Fellow.

E-mail: rong@iphy.ac.cn; yshu@iphy.ac.cn

压制法和沉积法。纤化-压制法的加工过程为先将材料与黏结剂通过手动或者机械方式混合均匀,再通过辊压等方法压制成膜;沉积法的加工过程主要是在惰性气氛下,在微观尺度上成膜,主要用于薄膜的制备。由于干法加工不引入溶剂,因此具有周期短、操作简单、环保等优势,在固体电解质膜的制备中运用广泛。

1.1 纤化-压制法

纤化-压制法就是首先将电解质材料混合均匀,然后加入黏结剂将它们粘合在一起制备成混合物的团聚物,再将其挤出或轧制成自支撑膜,最后将自支撑薄膜放置于 2 个辊之间辊压获得均匀、致密的固体电解质膜。其中,混合材料一般使用机械方法如高能球磨机进行,或使用研钵手动研磨,辊压过程可以选择热压或冷压。这种方法在控制膜厚度上具有一定的优势,并且对于大规模批量生产具有十分重要的意义。

在无机固体电解质的制备上, Sun 等^[1]利用 0.5%(质量分数)的聚四氟乙烯(PTFE)和 99.5%固体电解质粉末在玛瑙研钵中混合成可延展且有弹性的薄片,再于室温下辊压进一步调节其厚度(见图 1a),该团队利用此方法可将卤化物固体电解质 Li_3InCl_6 、硫化物固体电解质 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、氧化物固体电解质 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LLZTO)等多种电解质材料分别制备成 15~20 μm 的大片膜($8\times 6\text{ cm}^2$),其中, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ($2.4\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) 固体电解质膜和 Li_3InCl_6 ($1.5\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) 固体电解质膜的室温离子电导率达 $1\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上。利用其组装的 $\text{Li}_3\text{InCl}_6|\text{LiCoO}_2|\text{Li}_3\text{InCl}_6+\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}|\text{Graphite}@\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 全固态软包电池初始容量为 $121.2\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, Coulombic 效率为 71.8%, 循环 50 次后容量保持在 $83.1\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Ci 等^[2]于 2023 年报道了利用该方法制备的硫化物固体电解质 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 的工作,与上述方法不同,该工作首先将 PTFE (0.2%, 质量分数)与 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (99.8%)进行机械球磨,再于 80 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下热辊压(见图 1b)。所得的固体电解质膜厚度约为 40 μm , 离子电导率高达 $8.4\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。利用干法正极 ($\text{LiNbO}_3|\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$)和该固体电解质膜组装成的全固态电池,室温 1 C 循环 1000 圈后放电比容量 $120\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (86.4%)。Bao 等^[3]采用了预混合和机械研磨的方法,解决了石榴石电解质高硬度对生产不利的问题。随后该团队使用 3% PTFE 和 97% LLZTO 制备出了超薄石榴石电解质膜(约为 20 μm 厚)(见图 1c)。组装扣式电池时,在此电解质膜中加

入 15 μL 电解液[(1 mol/L LiPF_6 在 (EC : PC : FEC = 47.5% : 47.5% : 5% FEC 中, 体积分数)]。用以润湿固体电解质膜。浸润后的固体电解质膜室温离子电导率可达 $6.65\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 锂离子迁移数为 0.83。使用该电解质膜组装成的磷酸铁锂半电池在 0.1 C 放电容量可达 $162\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外,将该固体电解质膜与商业 PP 隔膜作为对比试验,燃烧测试结果表明,PTFE-LLZTO 电解质膜没有燃烧,具有优异的热稳定性和阻燃性。Yao 等^[4]利用 $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$ 电解质粉体(25 $^{\circ}\text{C}$ 电导率为 $1.08\times 10^{-2}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 99.8%, 质量分数)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 、室温电导率为 $8.4\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的硫化物电解质薄膜(见图 1d)。并使用该固体电解质膜组装了以 NCM 为正极、 $\text{Li}@\text{Al}_2\text{O}_3$ 为负极的全固态电池。该电池表现出稳定的循环性能,放电比容量达 $135.3\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ($1.4\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$), 150 次循环的容量保持率为 80.2%。

该方法在制备复合聚合物电解质也有应用。为了提高传统浇筑法制备的聚环氧乙烷(PEO)电解质膜本身的离子电导率较低、机械强度较差的问题, Liang 等^[5]提出了一种无溶剂热压法得到机械坚固的 PEO 基固体聚合物电解质的方法(图 1e)。该团队采用 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 和 NaClO_4 作为复合物,使得 PEO 聚合物的结晶度降低,基于该固体聚合物电解质的全固态钠离子电池具有较高的离子电导率(60 $^{\circ}\text{C}$, $4.42\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)和循环稳定性(0.5 C, 100 周后容量保持为 97.1%),无机填料的添加也有效减轻了电解质高温下的分解,提高了固体电解质膜的热稳定性; Fan 等^[6]使用该方法制备出了三维 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ (LLZTO)自支撑网络,再将丁二腈 (SN)-双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)混合后灌注其中,制备出了有机-无机复合固体电解质膜。由于较高的氧化物含量 80.4%和灌注工艺,该电解质兼具高安全性和易加工的特性(见图 1f),燃烧测试结果表明,尽管 SN20-LiTFSI 成分消失了,但 3D-PTFE-LLZTO 框架在燃烧测试过程中仍然保留了其结构,具有优异的热稳定性;此外,该结构有效的增加了有机-无机界面的接触和锂离子传输通道,室温离子电导率可达 $1.2\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。Lai 等^[7]综合了机械混合和热挤出的方法,按照 75.00 : 18.23 : 6.77 的质量比将 LLTO 纳米颗粒、PEO 粉末和 LiTFSI 机械混合,再送入微型混合机(见图 1g)。最终在合适的温度、转速、挤出压力下,制备出了长 38.7m 的热挤压复合固体电解质膜。由于加工过程无溶剂,该复合固体电

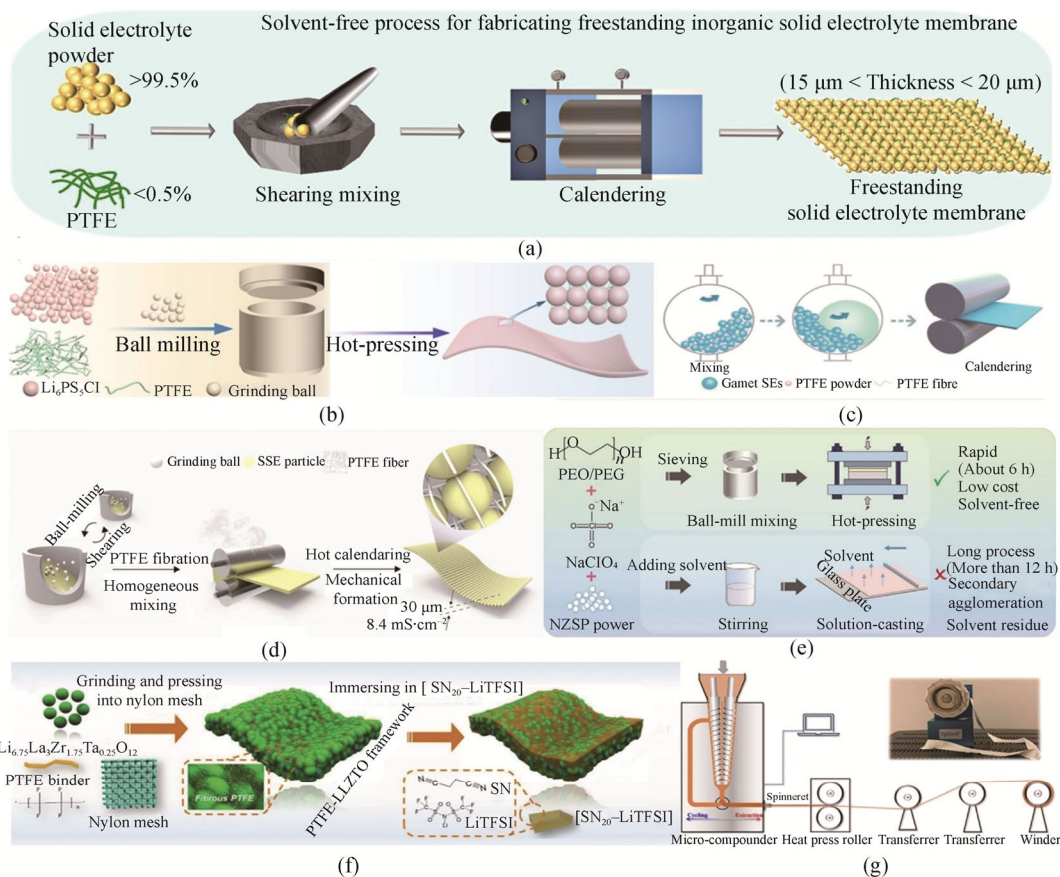


图 1 (a) 使用研钵研磨-辊压制备无机固体电解质膜的方法示意图^[1]。在仅 0.5%(质量分数) PTFE 纤维化的基础上, 99.5% 固体电解质粉末交织成可延展且有弹性的薄片, 并通过卷对卷压制进一步压制成具有所需厚度的独立膜; (b) 使用球磨-热压制备硫化物固体电解质膜的方法示意图^[2]。将 Li₆PS₅Cl 颗粒和 PTFE 在惰性气氛中球磨实现纤维化, 再于 80 °C 反复滚压获得固体电解质膜; (c) 球磨-辊压法制备石榴石固体电解质膜的流程图^[3]。使用常规固态烧结反应制备固体电解质粉末, 再将石榴石粉末和 PTFE 粉末预混合、研磨, 然后在室温下压延以生成石榴石固体电解质膜; (d) 球磨-热辊压法制备固体电解质膜的流程图^[4]。以固体电解质粉末(99.8%)和 PTFE 粉末(0.2%)为起始材料, 采用球磨工艺混合并剪切 PTFE 纤维, 形成支撑固体电解质颗粒的基质。均匀混合物经 80 °C 热压延后, 可机械成型为特定厚度的薄膜; (e) 球磨-热压法制备 PEO 基复合固体电解质膜^[5]。将热压法和溶液流延法制备 PEO 基 CPE 的工艺进行比较; (f) 纤维化-压制法制备复合电解质膜的流程图^[6]。通过 PTFE 黏合剂将 LLZTO 互连形成 3D 框架, 再将 PTFE-LLZTO 框架压入尼龙网中, 并浸入熔化的锂盐-丁二腈混合物, 以获得机械坚固、不易燃、薄且柔性的复合电解质膜; (g) 机械混合-热挤压法制备固体电解质膜的流程图^[7]。将原材料加工成粉末并使用粉末混合机预混合均匀后, 将混合物送入微混炼机中, 通过该机器原位熔化, 然后挤出形成膜(以 430 mm·min⁻¹ 的缠绕速度运行 90 min, 制备出长度为 38.7 m 的膜)

Fig. 1 (a) Schematic diagram of preparation of inorganic solid electrolyte film by mortar grinding and roller pressing^[1] On the basis of only 0.5% PTFE fibrosis, 99.5%(mass fraction) solid electrolyte powder is interwoven into a stretchable and elastic sheet, which is further pressed by roll-to-roll pressing into an independent film with the required thickness; (b) Schematic diagram of the method of preparing sulfide solid electrolyte film by ball milling and hot pressing^[2] Li₆PS₅Cl particles and PTFE were ball milled in an inert atmosphere to achieve fibrosis, and then rolled repeatedly at 80 °C to obtain solid electrolyte film; (c) Flow chart of preparation of garnet solid electrolyte film by ball milling and roll pressing^[3] The solid electrolyte powder is prepared using a conventional solid-state sintering reaction, and then the garnet powder and PTFE powder are pre-mixed, ground, and then rolled at room temperature to produce the garnet solid electrolyte film; (d) Flow chart of solid electrolyte film preparation by ball milling and hot roll pressing^[4] Using solid electrolyte powder (99.8%) and PTFE powder (0.2%) as starting materials, PTFE fibers were mixed and cut by ball milling process to form a matrix supporting solid electrolyte particles. After the uniform mixture is calendared at 80 °C, the film of specific thickness can be mechanically formed; (e) Preparation of PEO based composite solid electrolyte film by ball milling and hot pressing^[5] The preparation of PEO based CPE by hot pressing method and solution casting method was compared; (f) Flow chart of preparation of composite electrolyte film by fibrillation-pressing method^[6] The LLZTO was interconnected through a PTFE binder to form a 3D frame, and the PTFE-LLZTO frame was pressed into a nylon mesh and immersed in a molten lithium salt-butadionitrile mixture to obtain a mechanically robust, non-flammable, thin, and flexible composite electrolyte film; (g) Flow chart of preparation of solid electrolyte film by mechanical mixing and hot extrusion^[7] After the raw material is processed into powder and pre-mixed evenly using a powder mixer, the mixture is fed into a micro-mixer, through which it is in-situ melted and then extruded to form a film. (Running at a winding speed of 430 mm·min⁻¹ for 90 min, a film with a length of 38.7 m was prepared)

解质膜的拉伸强度可达 3.85 MPa, 接近使用溶液浇筑法制备的固体电解质膜的 3 倍。使用该固体电解质膜制备的锂对称电池在 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的稳定电流密度下可运行超过 3700 h, 证明了其优异的稳定性。

1.2 沉积法

沉积法是在基体上沉积气相物质获得薄膜的一种方法, 主要分为气相沉积(包括物理气相沉积、化学气相沉积)和原子层沉积等。该方法便于在分子尺度上对固体电解质膜进行调控, 可以更加精细的控制膜厚度, 但该方法能耗高且对设备和环境要求相对较高。

1.2.1 气相沉积 气相沉积主要分为物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)2 类。物理气相沉积通常指通过溅射、蒸发、脉冲激光沉积等方式获得薄膜的方法。其中, 溅射、蒸发可以用于大尺寸薄膜的制备, 而脉冲激光沉积则主要用于小基体器件的加工(见图 2a)。Bates 等^[8]利用射频磁控溅射(RF)的方法, 通过在氮气气氛中溅射 Li_3PO_4 获得非晶态的 $\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{3.9}\text{N}_{0.17}$ 固体电解质, 该电解质与锂金属负极具有较好的稳定性, 25°C 离子电导率为 $2 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。但使用该方法制备固体电解质膜的相关研究较少。Wu 等^[9]报道了一种基于大气等离子喷涂(APS)的锂离子固态电解质 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)薄膜制备方法, 成功制备出了 30~300 μm 厚度范围的薄膜。其中厚度为 300 μm 的 LLZO 薄膜的弯曲强度为 157 MPa, 具有较好的柔韧性。该固体电解质在室温下(25°C)具有 $3.82 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的高锂离子电导率, 使用该薄膜组装的 $\text{Li} | \text{LLZO}(\text{两侧均涂覆 PEO}) | \text{Li}$ 对称电池(75°C)在 $0.05 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 平均过电位为 55 mV; 组装的 $\text{Li} | \text{LLZO}(\text{两侧均涂覆 PEO}) | \text{LiFePO}_4$ 电池均表现出稳定的循环性能, 在 0.05 C 循环时, 极化很小, 首周放电容量达 $110 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这种加工方法在退火过程中, 坩埚中的铝元素与 LLZO 薄膜中的锂元素之间发生反应掺入 Al 元素。而铝和氧会聚集在晶粒之间的第二相中形成共晶相, 这种共晶相有助于加速 LLZO 的致密化。当退火温度升高时, 横截面将变得更致密, 缺陷更少。未退火的 LLZO 薄膜的相对密度为 90.97%, 经过退火处理(1100°C 保温 11 h)后提高到 97.22%, 因此控制退火温度和时间的增加, 可以有效提高 LLZO 薄膜的相对密度。此方法在固态电解质膜生产中表现出可扩展性, 适合大规模的生产与制造。脉冲

激光沉积技术(PLD)在合成纳米薄膜材料的形貌、结构、性能调控等方面具有一定优势。由于该方法使用的能量为激光, 因此其具有速度快、无需真空氛围、可调控多组分等特点。因此, 该方法的应用相对更加广泛(见图 2b)。目前脉冲激光沉积制备固体电解质膜主要分为 2 类: 一种是直接作为固体电解质使用的薄膜材料; 另一种是作为固体电解质与电极材料的中间层发挥功能, 起到界面调控的作用。关于制备固体电解质膜方面, Naoaki 等^[10]利用该方法制备出了 Li_3PO_4 薄膜固体电解质, 室温离子电导率为 $4.0 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 利用该材料组装成 $\text{Li} | \text{Li}_3\text{PO}_4 | \text{LiCoO}_2$ 薄膜电池在 $44 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流下循环 1000 周后几乎没有容量衰减, 具有较长的循环寿命和较高的循环稳定性。实验发现, 这种制膜技术只有激光能量密度大于 $15 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 氮的掺入才会发生。较低的能量密度导致氧气的散射从而引起磷酸锂薄膜中氮交换不充分, 对材料的电导率会产生影响。

Saccoccio 等^[11]首次在氧化镁的(100)基底上沉积 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)固体电解质薄膜, 并且探究了激光通量、沉积温度对材料性能的影响。结果表明, 在低至 50°C 时进行薄膜沉积, 除了表面存在非晶态 Li_2CO_3 外, 整个薄膜都形成纯立方相的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)。该研究还发现沉积温度和激光通量会影响薄膜的生长速率, 但几乎不影响离子电导率。

而化学气相沉积是将气相物态的反应物随着载气引至反应腔体内发生化学反应, 再通过温度梯度将气相的产物沉积, 从而获得熔点较高物质的一种薄膜制备方法(见图 2c~图 2d)。利用这种方法制备二维无机固体电解质膜较为常见。早在 2016 年, Loho 等^[12]就使用 CO_2 激光辅助化学气相沉积(LA-CVD)的方法制备出了室温下离子电导率为 $4.2 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的石榴石型 LLZO 固体电解质膜。该团队在合适的温度和氧分压下获得了高质量的四方结构氧化物固体电解质膜, 离子电导率也较其他方法制备的材料高出约 1 个数量级。气溶胶辅助化学气相合成方法在 NASICON 型的 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) 和 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)无机固体电解质中也成功实现。该方法对合成条件控制有着较高的要求。薄膜材料的主相主要受氧分压与沉积温度影响。较低温度下生成的薄膜是非晶态的, 因此, 晶相薄膜需要在如 973、1073 K 的较高沉积温度下生长; 降低氧分压, 在 973 K 和 8% O_2 的合成条件下, 会有

烧绿石型 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 杂质相的生成, 从而阻碍锂离子运动, 导致锂离子电导率降低以及活化能增加。因

此, 只有在 973 K 和 40% O_2 的优化条件下才能生长薄膜。

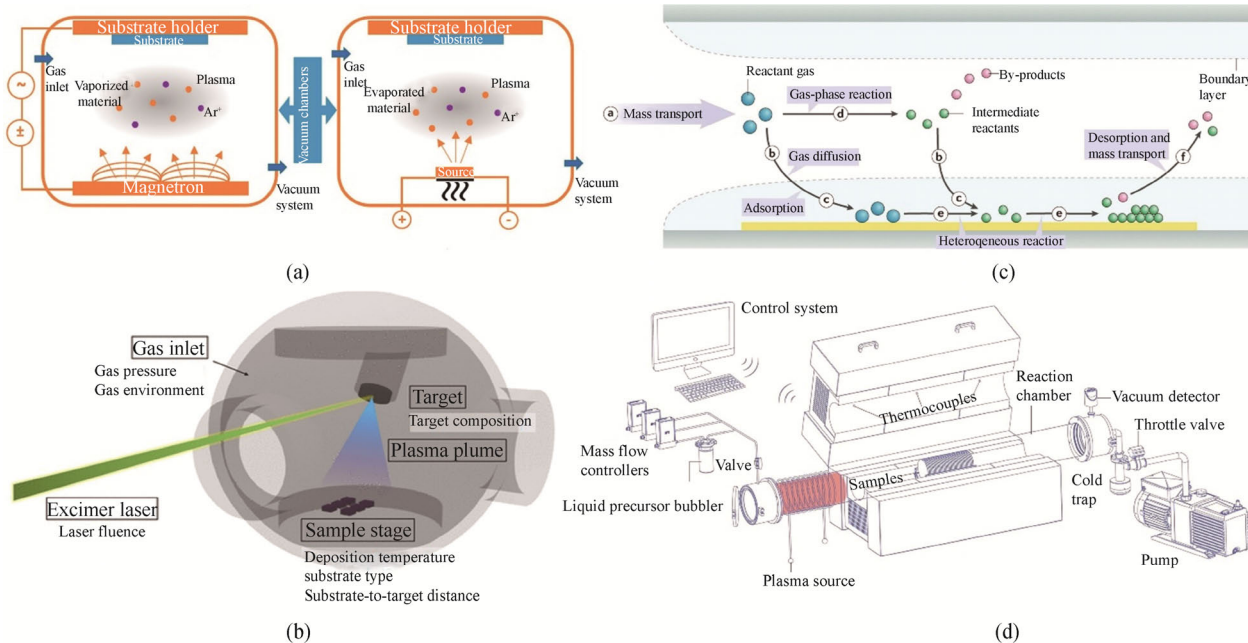


图 2 (a)物理气相沉积原理图^[16]。2 种传统 PVD 工艺的示意图: 左图为溅射; 右图使用电离氩 (Ar^+) 气体蒸发; (b)脉冲激光沉积方法示意图^[17]。用于制造薄膜材料的 PLD 设备示意图, 包括 PLD 室和激光路径; (c)化学气相沉积原理示意图^[18]。典型的 CVD 反应系统; (d)化学气相沉积设备示意图^[18]。反应室内石墨烯生长过程的基本步骤示意图

Fig. 2 (a) Schematic diagram of physical vapor deposition^[16] Diagram of two traditional PVD processes: Sputtering on the left; The image on the right shows vaporization of gas using ionized argon (Ar^+); (b) Schematic diagram of pulsed laser deposition method^[17] Schematic diagram of PLD setup for manufacturing thin film materials, including PLD chamber and laser path; (c) Schematic diagram of chemical vapor deposition principle^[18] Typical CVD reaction system; (d) Schematic diagram of chemical vapor deposition equipment^[18] Diagram of the basic steps of the graphene growth process in the reaction chamber

与上述研究不同, Li 等^[13]利用化学气相沉积法将一系列由甲基丙烯酸羟乙酯和乙二醇二丙烯酸酯组成的纳米级共聚物薄膜沉积到不同三维形状的电极材料上, 获得图案化的聚合物固体电解质薄膜。通过共聚物的交联密度和所选择电极材料的极性工艺参数的调节, 最终获得了室温 $(6.1 \pm 2.7) \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的离子电导率的聚合物电解质薄膜。

1.2.2 原子层沉积(ALD) 原子层沉积(ALD)技术可以逐层生长单原子层, 因此, 具有出色的厚度控制精度。利用该方法所制备薄膜具有较好的均匀性, 即使在高纵横比结构中也能实现出色的阶梯覆盖。此外, 该方法还具有低损伤的优势, 可以适配低温工艺, 适用于多种材料。

Kozen 等^[14]在 2015 年首次报道原子层沉积技术在制备氮氧化磷锂 LiPON ($\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$)固体电解质中的应用, 并系统研究了氮气含量对薄膜结晶态的影响, 利用数学公式给出了材料离子电导率与氮含量的关系。Gregorczyk 等^[15]在 300 °C 生长出离子电

导率为 $(6.51 \pm 0.36) \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (35 °C) 的 LiPON 薄膜, 利用该电解质组装出 $\text{LiCoO}_2 | \text{Li}_2\text{PO}_2\text{N} | \text{Si}$ 固态电池工作电流最高可达 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。此外, 利用该方法也成功制备出一种低杂质含量、可调成分和自限性的铝掺杂的 LLZO 薄膜, 将该材料作为涂层应用于电池界面工程具有重要的开发潜力。

1.3 直接辊压成型法

区别于干法制备技术, 直接辊压成型法主要适用于具有一定粘弹性的固体电解质材料。特别是无机卤化物和硫化物固体电解质中。

Jung 等^[19]在 2021 年报道了一种柔韧的无机固体电解质材料, 该固体电解质主要有 F、Ga 和不同的卤素组成, 通过调节不同组分的比例, 可利用机械化学方法获得粘弹态的材料(见图 3a)。其中, $3\text{LiCl}-\text{GaF}_3$ 在室温下具有 $3.6 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的高锂离子电导率、优异的机械性能(储能模量和损耗模量 $< 1 \text{ MPa}$)和低于 -50 °C 的玻璃化转变温度。使用该固体电解质组装的 $\text{Li} | \text{LLZTO} | 3\text{LiCl}-\text{GaF}_3 \text{ SE film} |$

NCM111 固态电池, 在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、电流密度 $0.6\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、电压范围为 $2.85\sim 4.05\text{ V}$ 的条件下进行恒流充放电测试, 首次充电容量可达 $2.84\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ (即 $160\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。但由于固体电解质膜与电极材料间副反应的存在, 该电池在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 循环 100 次后, 仅保留 45% 的容量。

随后 Zhang 等^[20]在 2022 年报道了一种卤化物基深共晶固体电解质, 该固体电解质由 LiCl 、 AlF_3 和 GaF_3 组成, 通过简单的球磨方法制备获得新型黏性的卤化物基深共晶固体电解质 (见图 3b)。该研究发现材料的黏性特征随 $\text{AlF}_3/\text{GaF}_3$ 比例的变化显着: GaF_3 比例越高, 阴离子和阳离子之间的相互作用越强, 从而共晶反应越明显。其中, $2\text{LiCl}-0.5\text{AlF}_3-0.5\text{GaF}_3$ (AG55) 在所制备的样品中具有最高室温离子电导率, 约 $1.6\times 10^{-2}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。此外, 该材料还可作为电极中的添加剂使用。掺入 AG55 的 LFP-30% 压制后, 比不含 AG55 材料的正极压实颗粒密度提高, 没有任何孔隙或裂缝。该材料不仅可以改善电极的离子传输性能, 实现活性材料和添

加剂之间的软面接触, 还可以作为缓冲区以减轻电化学反应过程中的体积膨胀。但该工作也未在全固态电池中运用。

2023 年, Dai 等^[21]报道了一类粘弹性无机玻璃 (VIGLAS), 通过简单地用氧代替四氯铝酸盐中的氯来充当固体电解质。随着氧含量的增加, 含氧四氯铝酸盐在室温下会从脆性熔盐转变为韧性玻璃 (见图 3c)。该材料对 Li^+ 和 Na^+ 均具有高离子电导率 ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时约为 $1\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 与 4.3 V 高电压正极材料具有优异的化学机械兼容性。此外, 该固体电解质材料的熔化温度低于 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, 可以完全渗透到电极材料中, 从而获得优异的离子渗透和可扩展性。在全固态电池的应用上, 该材料可实现无压锂基和钠基固态电池 ($<0.1\text{ MPa}$)。组装的 $\text{Li}|\text{LLZTO}|\text{LAC075-NCM622}$ 电池和 $\text{Na}|\text{NASICON}|\text{NAC075-Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ (NVOFP) 电池在没有施加额外压力的情况下进行测试。电池在 1 C 下充电至 4.3 V , 并在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 循环 600 次。Li 电池的初始放电容量为 $173\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环后保留

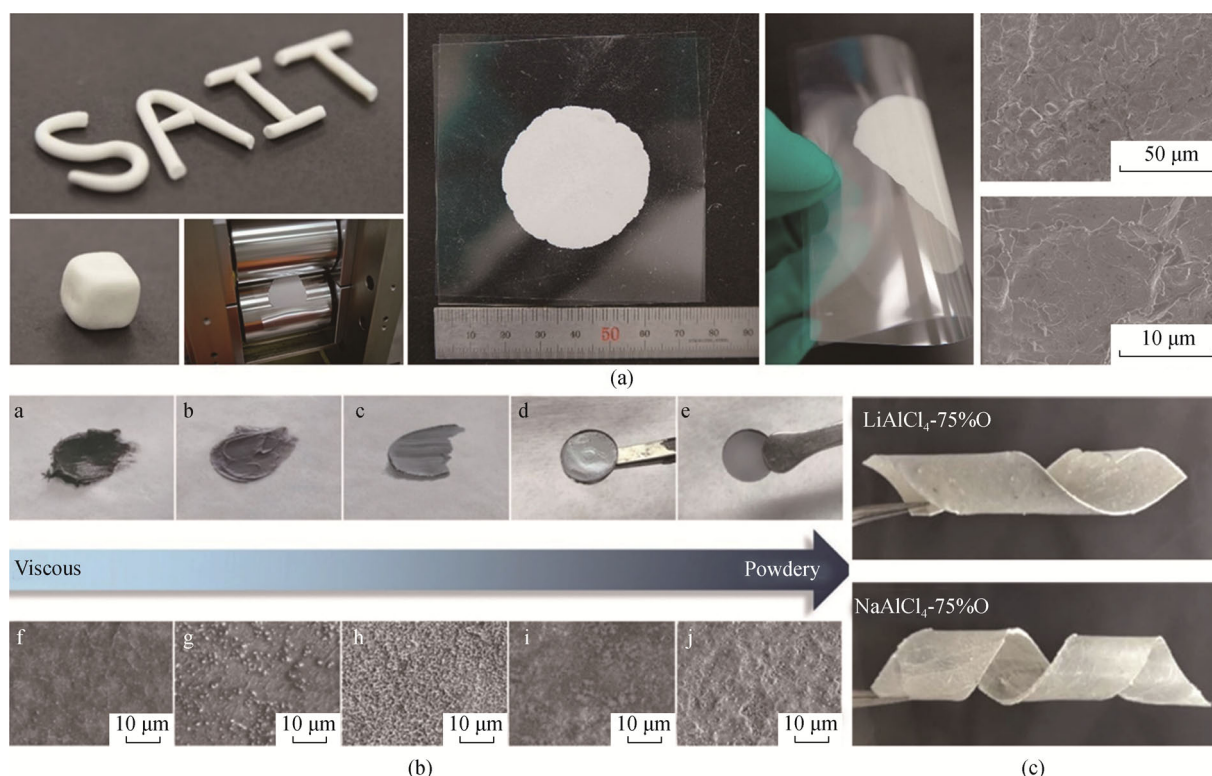


图 3 (a) $x\text{LiCl}-\text{GaF}_3$ ($1 \leq x \leq 4$) 复合材料的柔韧特性^[19]; (b) 所制备 $\text{LiCl}-x\text{AlF}_3-(1-x)\text{GaF}_3$ 样品在室温下的成型性质, (a-e 为光学照片和 f-j 为 SEM 照片。(其中 AG55 (a, f)、AG64 (b, g)、AG73 (c, h)、AG82 (d, i) 和 AG91 (e, j))。^[20]; (c) 通过直接辊压法获得的 $\text{LiAlCl}_4-75\%\text{O}$ ($\text{LiAlCl}_{2.5}\text{O}_{0.75}$, O/Al 比为 75%, LACO75) 和 $\text{NaAlCl}_4-75\%\text{O}$ ($\text{NaAlCl}_{2.5}\text{O}_{0.75}$, O/Al 比为 75%, NACO75) 的卷绕膜^[21]

Fig. 3 (a) Pliable characteristics of $x\text{LiCl}-\text{GaF}_3$ ($1 \leq x \leq 4$) composite. ^[19]; (b) Formability of as-prepared samples at room temperature. a-e) Optical photographs and f-j) SEM images for AG55 (a, f), AG64 (b, g), AG73 (c, h), AG82 (d, i), and AG91 (e, j), respectively. ^[20]; (c) Winding membranes of $\text{LiAlCl}_4-75\%\text{O}$ ($\text{LiAlCl}_{2.5}\text{O}_{0.75}$, O/Al ratio of 75%, LACO75) and $\text{NaAlCl}_4-75\%\text{O}$ ($\text{NaAlCl}_{2.5}\text{O}_{0.75}$, O/Al ratio of 75%, NACO75) obtained by the rolling process^[21]

125 mA·h·g⁻¹, 而 Na 电池的初始放电容量为 127 mA·h·g⁻¹, 容量保持率为 83.5%。随后电池在 30 °C、0.1 C 条件下循环 100 次, 容量保持率分别为 96.0%和 93.1%。此外, 还测试了具有商用厚阴极的电池。活性质量负载为 22.2 mg·cm⁻² 和 23.9 mg·cm⁻² 的 Li | LLZTO | LAC075–NCM622 电池和 Na | NASICON | NAC075–NVOF 电池在 0.1 C 和 60 °C 循环, 稳定循环 3 周后, 电池表现出 178 mA·h·g⁻¹ 和 124.7 mA·h·g⁻¹ 的比容量, 最终循环 100 圈后的容量保持率分别为 86.1% 和 90.6%。

2 湿法制备

湿法制备固体电解质膜主要指在制备过程中引入了溶剂。这种制备方法是將液态前驱体经过一系列的加工处理从而获得固体电解质。通常会使用磁力搅拌、超声等方法使得浆料混合均匀, 因此湿法制备的固体电解质膜在均匀性上更具优势。但由于该方法存在液体到固体的固化过程, 就会导致工艺更加烦琐、污染大、厚度难以控制。湿法制备工艺主要包括溶液浇筑法、流延法、冷冻干燥、丝网印刷等技术。此外, 一些加工技术如原位聚合, 既可以使用溶剂, 又可以不使用溶剂, 将在下一个部分讨论, 在该部分就不再赘述。

2.1 溶液浇筑法

溶液浇筑法是一种非常普遍的固体电解质加工技术, 可以通过调节浆料的成分、比例和浓度等来对所制备的固体电解质膜进行调节。其加工过程主要为将混合均匀后的浆料浇筑到 PTFE 的模具上, 经过一系列烘干获得固体电解质膜。该方法主要用于合成聚合物固体电解质和复合固体电解质膜。

对于聚合物固体电解质, Madsen 等^[22]报道了一种溶液浇筑法制备的分子离子复合材料(MIC), 将离子液体(IL)和聚(2,2'-二磺酰基-4,4'-联苯胺对苯二甲酰胺)(PBDT)混合制备了均匀、柔韧、厚度可调($\geq 40 \mu\text{m}$)的复合电解质膜(图 4a), 利用该材料组装的钠对称电池在 60 °C 可稳定循环超过 500 h。Cao 等^[23]通过均相酯化反应用邻苯二甲酸酐替代纤维素的羟基, 将纤维素转化为具有优越机械性能和电化学性能的纤维素邻苯二甲酸酯(CP)大分子, 将合成得到的 CP 与锂盐(如 LiTFSI)混合, 通过溶液浇筑法制备成薄膜, 随后在特定的塑化剂(如碳酸乙烯酯和丙烯腈的混合溶剂)中进行浸泡和干燥得到固态电解质膜。该固体电解质膜具有较高的离子电

导率 $1.09 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 离子迁移数为 0.81, 且较为柔韧(12 MPa), 引入邻苯二甲酸基团提高了该电解质的机械性能, 可以确保与锂离子的有效多氧交互作用, 从而创建快速离子传输通道, 促进了分子间氢键的形成。该工作揭示了纤维素在电池应用中的巨大潜力, 为开发可持续的固态电解质开辟了一条新路径。

对于复合固体电解质, Yao 等^[24]则将微量的离子液体耦合到含有 80% Na_{3.4}Zr_{1.9}Zn_{0.1}Si_{2.2}P_{0.8}O₁₂ 氧化物电解质的聚环氧乙烷基聚合物中, 25 °C 条件下离子电导率为 $1.48 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (图 4b)。该复合电解质膜在连续点燃 6 s 后仍能保持整体结构, 具有优异的热稳定性。利用该电解质膜组装的 Na₃V₂(PO₄)₃(NVP) 半电池具有 109.4 mA·h·g⁻¹ 的初始放电容量, 25 °C 条件下 0.2 C 循环 150 次后容量保持率为 85.4%。组装成的软包电池也具有良好的安全性能。

在固态电池中, 陶瓷电解质表面的钝化电阻层可能会影响电池的性能发挥。Xiao 等^[25]使用溶液浇筑的方法提出了一种基于温和液相化学反应和随后的自组装的界面重构策略。将 LLZTO 粉末与琥珀酸酐(SA)在乙腈中混合, 然后在 60 °C 搅拌 12 h, 实现了 LLZTO 的界面重构。具体制备方法为先使用 SA 与 Li₂CO₃ 的摩尔比为 2:1(SA 略过量)制备 NaOH/Li₂CO₃ 复合电解质。然后将混合物加入到 PEO 和 LiTFSI 中(EO:Li⁺=10:1), 其中, PEO、LiTFSI、LLZTO 和 SA 的质量比为 12.000:8.000:3.000:0.069。将浆料在 60 °C 搅拌 12 h, 然后倒入 PTFE 模具中, 在 80 °C 干燥 24 h。最后将制备好的样品在 60 °C 热压 10 s, 得到厚度约 50 μm 的复合电解质。获得的 PEO/LLZTO@SALi (PLS) 固态电解质膜表现出较高的室温离子电导率 ($1.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)、较宽的电化学窗口 (4.8 V)、高锂离子迁移数 (0.37) 以及不可燃性(CSE 在连续点燃 6 s 后仍能保持原来形状)。组装成的 Li | Li 对称电池与锂金属的相容性良好 (0.2 mAh·cm⁻² 条件下可稳定循环 2000 h)。此外, 组装的 Li | PLS CPE | LiFePO₄ 电池在室温下经过 1400 次循环后仍具有 84.3% 的超高容量保持率。这项工作通过溶液浇筑前的搅拌过程, 调控了无机陶瓷填料的界面, 从而推动了高性能复合固体电解质的设计。

此外, 溶液浇筑法在卤化物和硫化物中也有应用。卤化物无机固体电解质层通常通过冷压成型, 因此通过工艺改进制备厚度薄的固体电解质层来提高电池的能量密度和倍率性能就显得十分必要。Li 等^[26]通过将 ZrO₂ 骨架浸泡到 LiCl 和 InCl₃ 的混合溶液, 再经过热处理, 成功制备出超薄全无机卤化物

固态电解膜(LZ-ISE), 该膜的厚度可控, 最薄可达 25 μm , 在 LZ-ISE 膜中 Li_3InCl_6 粉末作为锂离子导体, 而 ZrO_2 纳米纤维骨架作为惰性材料。相比冷压成型法, 溶液浇筑法制备的电解质膜厚度大幅度减小, 使得电解质膜的锂离子传输阻抗大幅度下降。

此外, 由于卤化物电解质本身的柔软特性, LZ-ISE 膜与复合正极紧密接触, 不需要任何润湿剂或界面修饰。以 LZ-ISE 电解质膜组装 NCM811 | LZ-ISE | LiIn 全电池, 该电池在 0.2 C 循环条件下循环 200 圈后容量保持率仍在 80% 以上。

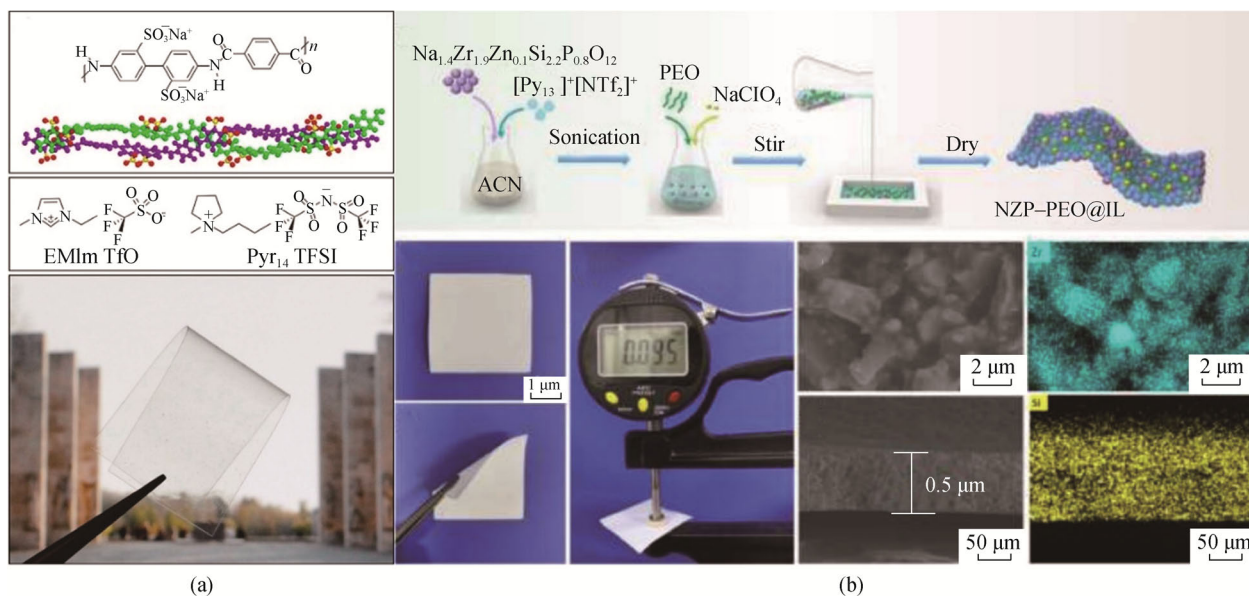


图 4 (a) PBDT 的化学结构和 PBDT 双螺旋结构、EMIm TfO 和 Pyr14 TFSI ILs 的化学结构、含有 20% PBDT 和 80%(质量分数) Pyr14 TFSI 的膜图像^[22]; (b) NZP-PEO@IL 复合电解质膜制备过程示意图及其在机械变形下的光学照片、厚度测试、顶部表面 SEM 照片和 Zr 元素相应的 EDS 谱、截面 SEM 照片和 Si 元素相应的 EDS 谱^[24]

Fig. 4 (a) Chemical structure of PBDT and PBDT double helix structure, chemical structure of EMIm TfO and Pyr14 TFSI ILs, membrane image containing 20% PBDT and 80%(mass fraction) Pyr14 TFSI ^[22]; (b) Schematic diagram of the preparation process of NZP-PEO@IL composite electrolyte film, optical photos under mechanical deformation, thickness test, SEM images of the top surface, EDS images corresponding to Zr elements, SEM images of cross sections and EDS images corresponding to Si elements ^[24]

利用溶液浇筑法也可以改善硫化物固态电解质中电化学性能和粘附性能的兼容性。Ouyang 等^[27]提出了一种新颖的“极性-非极性协同”精细调节策略, 设计出一种乙烯-甲基丙烯酸甲酯(EMA)共聚物黏结剂, 并将其应用到了湿法硫化物固态电解质的制备当中, 通过调整极性组和非极性组的比例, 使得黏结剂可以有效溶解在甲苯基浆料中, 同时也确保了 EMA 黏结剂与 SE 颗粒之间的良好粘附。具体方法为将 EMA 聚合物黏结剂溶解在甲苯溶剂中形成澄清溶液, 然后加入硫化物固态电解质, 球磨均匀后, 将浆料倒在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜上, 通过刮刀调整厚度, 随后在 60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 24 h 以去除甲苯溶剂, 从而得到大面积的硫化物固体电解质膜。使用 EMA 黏结剂制备的固体电解质膜展现出超薄的厚度(36 μm)、柔韧性和卓越的离子导电性($1.43 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。装配有该固体电解质膜的全固

态电池在 0.5 C 循环条件下经过 120 次循环后, 展现出 92.9% 的出色容量保持率。该工作为制造高质量的硫化物固体电解质膜提供了新思路 and 方向。

2.2 流延法

流延法是一种常用的固体电解质加工技术。其加工过程主要为将混合均匀后的浆料, 利用刮刀等在基底上刮涂获得一定厚度的湿膜, 再经过烘干获得固体电解质膜。由于该方法中刮刀和基底的面积均可调控, 所制备的膜厚度也可调, 因此易于大规模生产。此外, 流延法使用范围较广, 在氧化物、聚合物电解质的制备中均有研究。

流延法制备的氧化物固体电解质膜可以显著的降低膜厚度, 从而提高固态电池的能量密度。Wang 等^[28]利用流延法获得了 25 μm 厚度的 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ (LLTO) 固体电解质膜(图 5a), 室温离子电导率可达 $2.0 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 弯曲强度可达 264 MPa, 远超传统冷

压法制备膜的性能。Wu 等^[29]利用该方法制备了复合聚合物电解质膜，其在传统的 PEO 浆料中加入了氟化氮化硼(F-BN)纳米片填料(Fig.5b)，该填料有效的降低了 PEO 聚合物基质的结晶度，该方法制备的复合电解质膜在 30 °C 时离子电导率为

$1.1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，锂离子迁移数为 0.56，电化学窗口为 4.78 V，组装的磷酸铁锂(LFP)半电池实现了 $142 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高容量，在 5 C 循环 500 次后，容量保持率高达 82.4%。为了降低固态电池的界面电阻，Chang 等^[30]直接将约 20 μm 厚复合电解质浆料流延

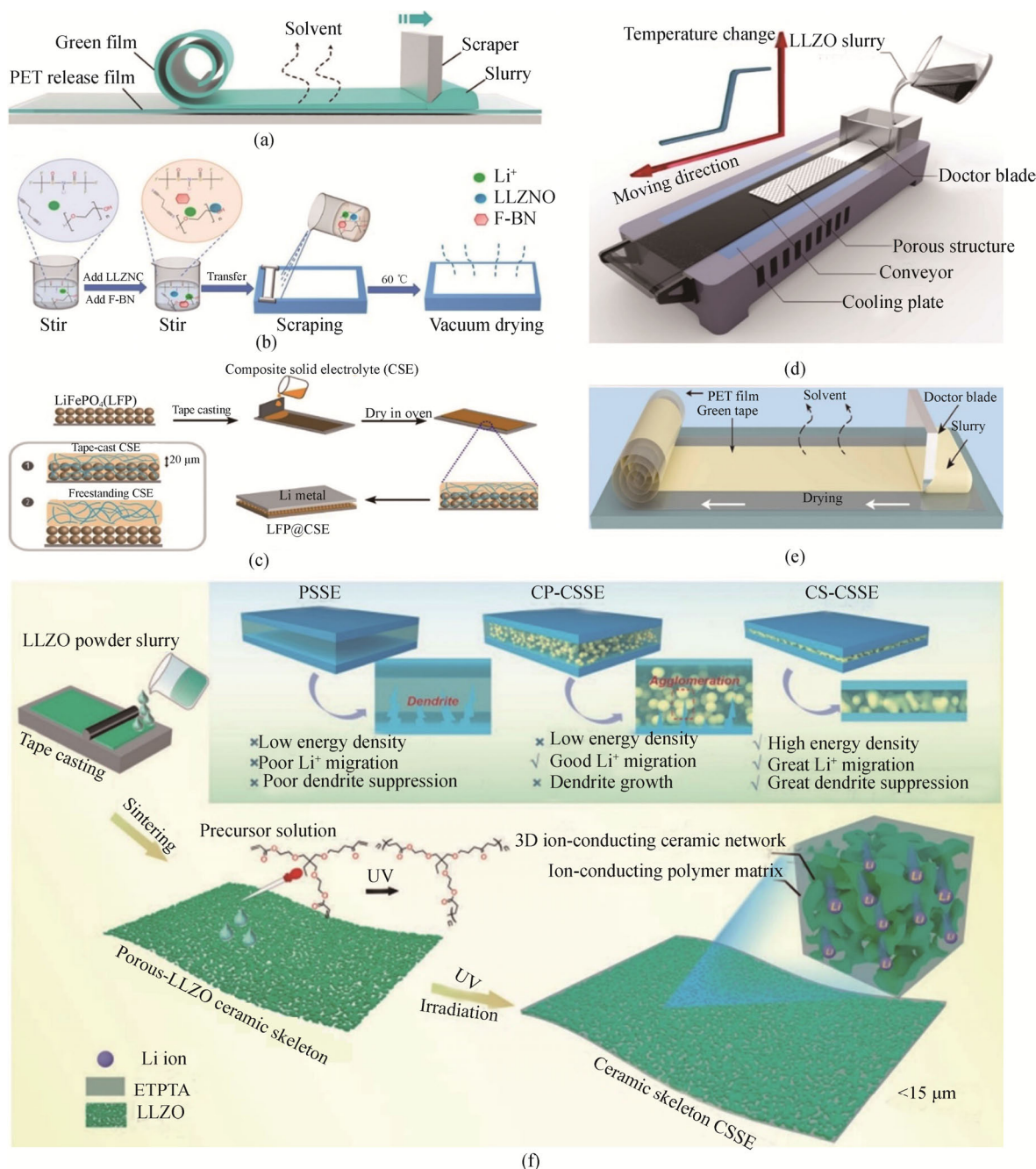


图 5 (a)使用流延法制备 LLTO 薄膜的示意图^[28]; (b) F-BN 复合固体电解质膜制备流程图^[29]; (c)流延成型电解质/正极复合薄膜制造方法流程图^[30]; (d) 冷冻流延成型装置示意图^[31]; (e) 采用流延法制备 LLZTO 电解质膜的示意图^[32]; (f)采用流延法原为固化制备复合固体电解质膜的示意图^[33]

Fig. 5 (a) Schematic diagram of LLTO thin film preparation using the casting method^[28]; (b) Flow chart of F-BN composite solid electrolyte film preparation^[29]; (c) Flow chart of manufacturing method for casting electrolyte/positive composite film^[30]; (d) Schematic diagram of cryocast forming device^[31]; (e) Schematic diagram of LLZTO electrolyte film prepared by the casting method^[32]; (f) Schematic diagram of preparation of composite solid electrolyte film by casting method for curing^[33]

至正极极片上(图 5c), 使得浆料渗透正极, 促进锂离子传输并且保证了正极材料与电解质膜的紧密接触。作者还选择 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_{12}$ 作为该复合电解质中的无机填料, 有效的提升了离子电导率和充放电性能。

除此之外, 该方法还常与其他技术连用, 从而更好地提升固体电解质膜的性能。Doeff 等^[31]使用水冷流延成型(FTC)的方法, 制备了具有低弯曲度孔道的 LLZO 支架(图 5d), 通过调节固含量来调节成膜的特性, 以便更好的与正极材料复合。Wang 等^[32]发明了一种快速锂补偿技术, 他们将超快高温烧结(UHS)技术与流延成型工艺相结合, 获得了具有高表面平整度的 $40\text{ }\mu\text{m}$ 厚度的 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO)薄膜(图 5e), 经过 10 s 的超快高温烧结后, 离子电导率达 $4.3\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 是未烧结材料的 2 倍; 流延法还可以与原位固化技术结合使用。Wen 等^[33]首先采用流延法制备了柔性、自支撑的 LLZO 陶瓷骨架。然后通过陶瓷骨架(CS-CSSE)中原位紫外固化乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(ETPTA), 获得了具有 3D 互连结构的 $12\text{ }\mu\text{m}$ 厚 CSSE(图 5f)。该设计可以避免 LLZO 陶瓷颗粒分布不均匀并调节离子的迁移, 交联的 ETPTA 聚合物电解质有助于降低界面阻抗。此外, 连续的两相界面还可以为 Li^+ 提供快速的传输通道。CS-CSSE 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时表现出优异的锂离子迁移数(0.83)和离子电导率($1.19\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。安全性对于固态电池来说也非常关键。由于陶瓷骨架具有出色的热稳定性, 靠近火源时, 该复合电解质不可燃, 当火源移开时, 复合电解质也不会自燃, 即使在外部火源持续燃烧的情况下, CS-CSSE 也能保持结构完整性, 具有较好的安全性能。利用该电解质膜制备的 $\text{Li}|\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 电池在 0.1 C 时表现出 $185.4\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高放电比容量和大于 99% 的平均库仑效率。软包电池表现出 $376\text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1186\text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高能量密度。该工作融合了流延法与原位固化, 为高能量密度固态电池中的应用提供了新见解。

2.3 冷冻干燥

冷冻真空干燥是一种相对稳定、缓慢的干燥过程。该方法首先将含水或其他溶剂的物质冷冻成固态冰晶, 再真空升华去除溶剂, 从而获得干燥的物质。该方法由于其良好的孔隙铸造能力在制备固体电解质膜上获得了广泛研究。

Bao 等^[34]将壳聚糖和柠檬酸交联后的基体膜进行冷冻干燥, 该方法使得材料内部产生丰富的互连开

孔和三维(3D)网络结构(图 6a), 从而具有优异的电解液负载量(596%)和高离子电导率($7.7\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 为混合超级电容器提供宽的工作电压以及 $100.5\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量和稳定的循环寿命(1000 次循环后 93%)。Jia 等^[35]利用该方法在聚合物电解质中构筑了多维度的锂离子传输通道, 通过聚合物之间的自组装构建微观的锂离子传输路径, 利用冷冻干燥铸造宏观通道(图 6b), 将室温离子电导率提升至 $2.5\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 该工作为聚合物电解质结构设计提供了新见解。

除了构筑孔道结构外, 冷冻干燥技术在粒径控制、溶剂回收等方面也有相关研究。Wu 等^[36]首次将冷冻干燥技术用于硫化物固体电解质的制备中, 所获材料中粒径 200 nm 以下颗粒占比 80% (图 6c), 有效的解决了水合法、球磨法中粒径过大导致的介面接触问题。利用该固体电解质制备的全固态电池具有优异的电化学性能, 在 $20\text{C}/9.98\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流倍率/密度下具有 30 000 次循环的超长寿命。Li 等^[37]利用冷冻干燥技术制备了局部高浓度电解质膜, 巧妙地解决了二甲基亚砜(DMSO)溶剂和锂金属不兼容的问题(图 6d)。利用冷冻干燥技术可将挥发的各种溶剂收集起来, 避免了环境污染问题。

与上述工作不同, Gong 等^[38]通过调节溶剂中水和乙醇的比例, 来控制冷冻干燥过程中冰晶的体积膨胀问题(图 6e), 从而将陶瓷骨架控制在合理的尺寸和结构, 有利于粉末的压实和烧结, 该工作对冷冻干燥技术的机理进行了更深入研究, 对今后冷冻干燥工艺的开发具有重要意义。

2.4 丝网印刷

丝网印刷技术是指将油墨刮涂至丝网上, 丝网印版的部分网孔能透过油墨, 漏印在承印物上, 其余部分的网孔堵死, 不能透过油墨即为空白, 这样就能得到预设的图案。这种方法设计灵活、结构简单、一致性好, 并且根据需要可以印制多电极系统和不同的样式, 因此, 在电极制备中得到了广泛的运用。

在固体电解质膜制备上, 由于该方法需要使用液体状的油墨, 因此凝胶状态的电解质浆料相对合适。但传统的电解液易挥发不利于浆料调控, 而离子液体不易挥发。Hersam 等^[39]将六方氮化硼纳米片与咪唑鎓离子液体在乳酸乙酯中混合后作为浆料, 利用丝网印刷的工艺制备了离子凝胶电解质, 该复合电解质膜室温离子电导率 $> 1\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 刚性机械模量 $> 1\text{ MPa}$, 利用该工艺还可进一步制备全丝网印刷锂离子电池。

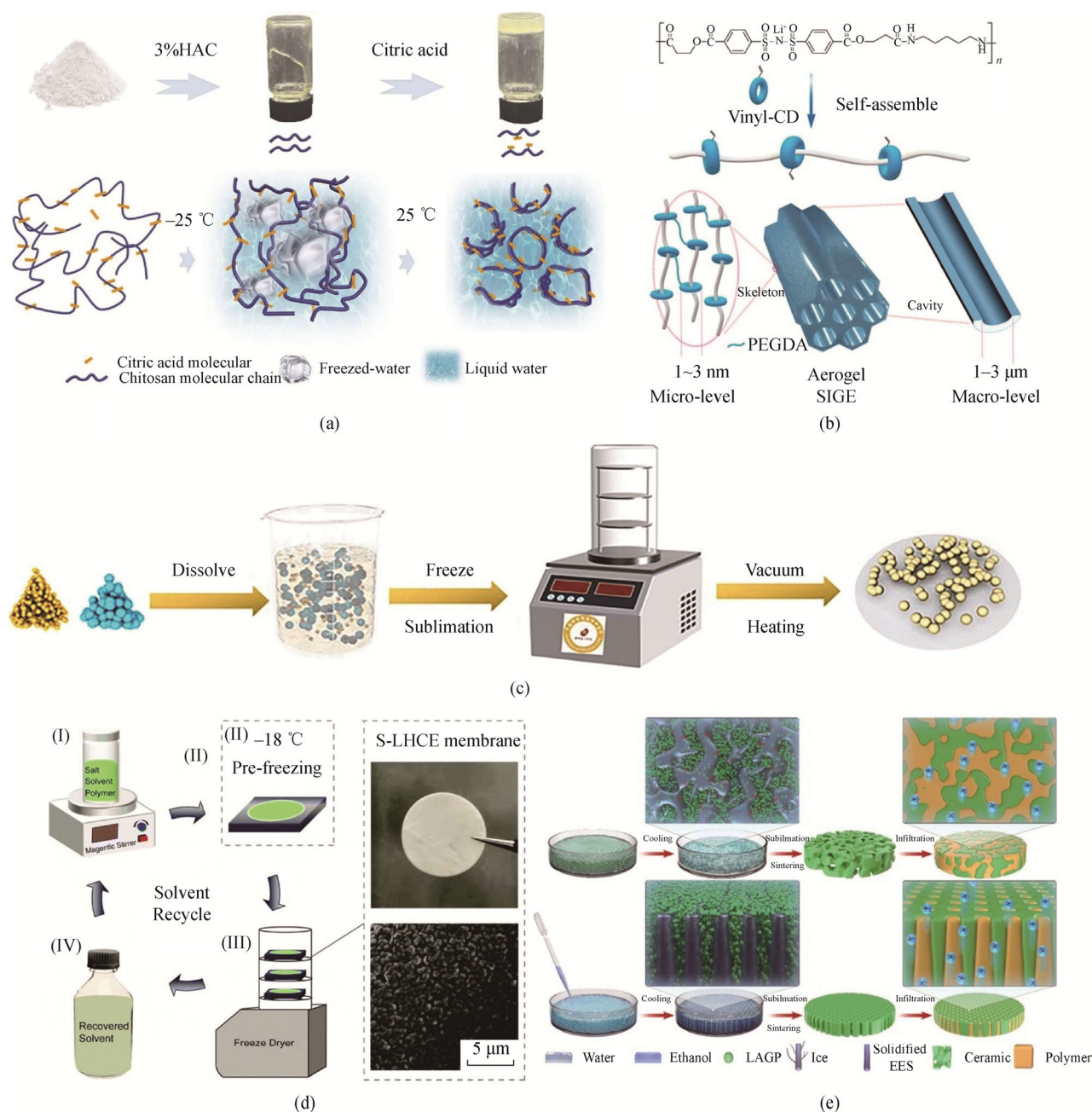


图 6 (a) 壳聚糖与柠檬酸的化学交联工艺和冻融辅助冷冻干燥过程^[34]; (b) 含有磺酰亚胺锂的聚合物链的分子结构以及多尺度通道锂离子传输方案^[35]; (c) Li_3InCl_6 SEs 的冷冻干燥合成路线^[36]; (d) 制造凝固局部高浓度电解质(S-LHCE)膜的过程示意图以及 S-LHCE 的数码照片和 SEM 照片^[37]; (e) LAGP/PEO 复合材料的结构设计和构建机理(放大图中的红色箭头代表挤压力)^[38]

Fig. 6 (a) chemical crosslinking process of chitosan and citric acid and freeze-thaw assisted freeze-drying process^[34]; (b) Molecular structure of polymer chains containing lithium sulfonimide and multi-scale channel lithium ion transport schemes^[35]; (c) Freeze-drying synthesis route of Li_3InCl_6 SEs^[36]; (d) Schematic diagram of the process of manufacturing solidified locally concentrated electrolyte (S-LHCE) film and digital and SEM images of S-LHCE^[37]; (e) Structural design and construction mechanism of LAGP/PEO composites (the red arrow in the enlarged image represents extrusion pressure)^[38]

该方法也可用于制备固体电解质界面层, Liu 等^[40]利用丝网印刷构建了 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}(\text{CGO})$ 和 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}(\text{NYS})$ 组成的稳定的复合界面, 其中 CGO 可以传导氧离子来填充界面反应产生的氧空位, 阻碍电子传导, 从而抑制界面副反应和枝晶生长。组装的

$\text{Na} | \text{NYS} | \text{Na}$ 对称电池可以在 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下稳定循环 3000 h 而不发生短路。

由于该方法应用简便, 易于大规模生产, 并且可以与现有的卷对卷工艺进行兼容, 未来有望进行更深入广泛的研究。

3 干/湿法均可制备

3.1 静电纺丝

静电纺丝技术因其易于控制孔结构、易于加工、适用于多种材料而受到广泛关注。其加工过程包括将原材料放入注射剂中,并在外部施加高压,使注射器端口处的液滴拉长成 Taylor 锥体,然后在电场力的影响下喷出。通过参数调整和干燥处理,得到所需的物料结构。此外,静电纺丝技术可以有效地结合溶液涂层和溶胶-凝胶等其他工艺,使其成为制备固体电解质材料的热门选择。

利用静电纺丝技术可以精确地将材料控制到纳米尺度。Chan 等^[41]利用这种方法制备了 LLZO 纳米线,通过尺寸调节改变表面能,使得高电导率的立方相 LLZO 能够在室温下稳定存在而不需要传统的外界掺杂,静电纺丝技术还可以调节孔隙结构,该课题组成功合成了 LLTO 的纯相多晶纳米线,该纳米线具有更高的密度和更小的孔隙,与传统的溶胶凝胶法制备的材料相比,不仅增强了离子传输能力($10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),同时缩短了合成时间(1000 °C 煅烧仅 3 h)。

利用静电纺丝技术也有望实现无机固体电解质的大规模生产。对于大面积的无机薄膜制备,柔韧性是亟待解决的问题,Ding 等^[42]提出了陶瓷电解质在聚合物纳米纤维模板下低温共烧结,并成功制备了柔软、轻质、低密度、高阻燃的氧化物固体电解质软膜(图 7a),无论是性质还是加工方法,都为大规模生产提供了重要参考。但对于大规模生产,传统的单针静电纺丝方法已不能满足生产效率的要求,因此 Chan 等^[43]提出使用双绞线喷丝器进行无针静电纺丝(图 7b)。该方法对前驱体溶液的黏度要求较低,电纺丝初级产品的产出量较大(约 1 g/h)。该方法为高通量静电纺丝初级产品的大规模制备提供了有力的实验依据。

以上工作主要是静电纺丝在无机固体电解质中的应用,对于聚合物电解质,典型的工作是 Cui 等^[44]通过静电纺丝技术合成了一种既耐高温又具有优异延展性的聚合物电解质膜(图 7c)。该材料由聚丙烯腈(PAN)、PEO 和锂盐组成,在循环中可形成稳定的固体电解质界面。使用该聚合物电解质组装的锂锂对称电池能够在 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的电流密度下连续循环超过 300 h,且工作温度有望提升至 120~150 °C。

在凝胶聚合物电解质中,单离子导体凝胶聚合物电解质可以有效地调节阴离子迁移,促进锂离子传

输,从而降低极化,提高离子电导率。Cheng 等^[45]通过静电纺丝技术开发了一种单离子导体聚合物电解质(图 7d)。这种材料比传统的隔膜具有更好的性能,如更高的孔隙度、更好的电解质润湿性、更好的热稳定性和低水分敏感性。利用此膜作为隔膜,碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)和盐作为电解液制备的磷酸铁锂半电池在 1 C 倍率和室温下循环 1000 次后容量为 $100 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,具有优异的循环性能。

静电纺丝法也是合成复合电解质的常用方法,利用静电纺丝法合成的复合电解质大致可分为 3 种:第 1 种是聚合物与陶瓷材料的复合,如在陶瓷材料中加入聚合物或在聚合物材料中加入陶瓷;第 2 种涉及不同聚合物材料的复合;第 3 种类型为准固态电解质。

本文主要介绍在不同维度进行结构设计的复合电解质,以期今后的工作提供更多的启发。静电纺丝是合成一维纳米材料的主要技术,然而,在一维材料上进行的大部分工作只集中在获得不确定排列结构上,而没有通过实验设计实现可控的纤维排列。Cui 等^[46]的研究证明了通过静电纺丝在聚合物电解质中添加排列良好的陶瓷纳米线的优势(图 7e)。与随机排列的陶瓷纳米线相比,规则排列材料的离子电导率提高了 10 倍,该方法也提高了电池的长循环稳定性。

除了一维材料外,静电纺丝技术还可以创造包括壳芯结构在内的多维结构,增强了比表面积,便于与其他材料接触。Kang 等^[47]通过用钴酸镧(LaCoO_3)纳米线合成树突状磺化聚醚砜纳米纤维膜,开发了一种树突状复合电解质。这种三维结构提供了丰富的有机-无机界面,有利于锂离子的运输。纽扣电池和软包电池测试均显示了该材料的优异性能。Guo 等^[48]设计了不对称双层复合电解质膜(图 7f)。上层为抗氧化静电纺丝聚丙烯腈,吸收阴离子,促进锂离子传输;下层为聚乙烯氧化物和石榴石复合层,具有高离子电导率,还可防止上层电解质与负极金属发生反应。从空间维度上改善了电池性能。

静电纺丝技术已广泛应用于钠离子电池电极材料的生产。有几篇综述全面总结了其在该应用中的应用。然而,关于静电纺丝技术制备钠离子电池固体电解质的研究并不多见。只有少数文章介绍了这种方法。关于静电纺丝制备钠离子电池固体电解质的研究主要分为 2 大类:一类为含有溶剂体系;另一类为无溶剂体系。

含溶剂法的相关文献报道如表 1 所示。

表 1 钠离子电池中使用含有溶剂的静电纺丝技术文献报道

Table 1 A literature report on the use of solvent-containing electrospinning techniques in sodium ion batteries

Material	Electrospinning solution	Annealing	Electrochemical performance	Reference
PVDF	DMSO/acetone (7:3, V/V)	60 °C/12 h in vacuum	$9.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$	[49]
5% in mass [C2mpyr][BF4]/PVDF	DMF/acetone (1:1 by weight)	55 °C/48 h in vacuum	2 orders of magnitude higher than that of the pure PVDF fibers.	[50]
PVDF (19% in mass)	DMSO/acetone	120 °C/12 h in vacuum	$1.08 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$	[51]
P(VdF-co-HFP)	Acetone/DMAc (7:3, V/V)	60 °C/24 h in vacuum	$1.13 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$	[52]
11% (in mass) PVDF	Acetone/N,N-dimethylformamide (1:1, V/V)	50 °C/24 h in vacuum	$4.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$	[53]

对于无溶剂体系, 研究人员已经开发出各种类型的具有高离子迁移率的聚合物电解质膜。Wullen 等^[54]合成了由 PEO 和四氟硼酸钠组成的复合电解质膜。他们添加 SN 作为增塑剂, 以增强材料的柔韧性并增加离子电导率($10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 328 K)。Liu 等^[55]通过将 PEO 基质注入电纺丝纤维框架并将其与 3D 金属有机骨架

(MOF)结合, 开发了一种改进的聚合物电解质体系。MOF 结构不仅为钠离子输送提供了通道, 还通过其表面的阳离子基团调节了钠离子的分布。该创新技术在 NVP 正极钠金属电池中进行了测试, 在低功率下获得了 $117.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高放电容量, 并且在 1 C 倍率下循环 1000 次后有 78.2% 的高容量保持率。

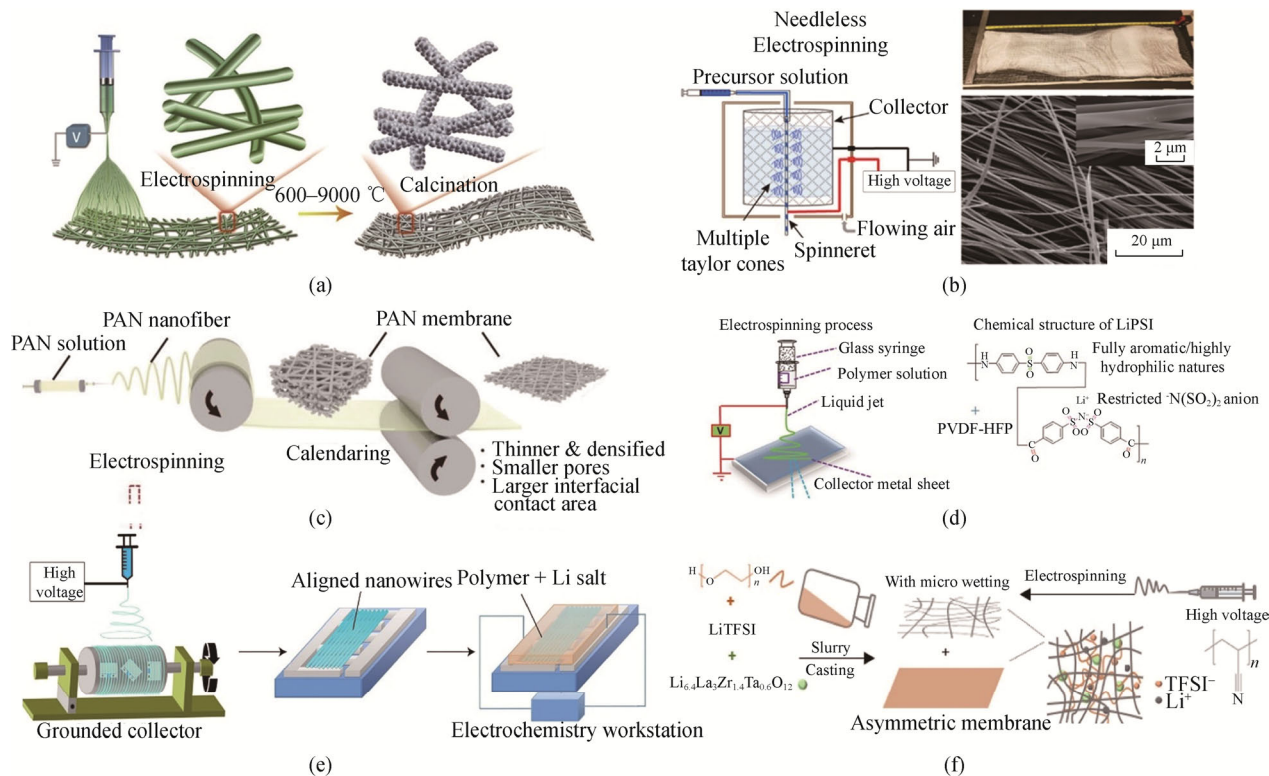


图 7 (a)使用溶胶-凝胶静电纺丝后煅烧制造先进锂电池陶瓷纳米纤维隔膜的示意图^[42]; (b)基于 Holopainen 等报道的设计构建的无针静电纺丝反应器示意图及其制备的 LLZO 纳米纤维垫的照片、SEM 照片(插图显示纳米带形态的放大视图)^[43]; (c)静电纺丝制备 PAN 膜的示意图^[44]; (d)用作锂离子电池中的单离子导电聚合物电解质纳米纤维膜的制备和组成示意图^[45]; (e)排列纳米线复合聚合物电解质的合成方法及形貌^[46]; (f)不对称膜的静电纺丝制备工艺示意图^[48]。

Fig. 7 (a) Schematic diagram of manufacturing advanced lithium battery ceramic nanofiber diaphragm by calcination after sol-gel electrospinning^[42]; (b) Schematic diagram of the needle-free electrospinning reactor designed and constructed based on the report of Holopainen et al., photos and SEM images of the LLZO nanofiber mat prepared (illustration showing a magnified view of the nanoribbon morphology)^[43]; (c) Schematic diagram of the preparation of PAN film by electrospinning^[44]; (d) Preparation and composition diagram of nanofiber membrane used as a single-ion conductive polymer electrolyte in lithium-ion batteries^[45]; (e) Synthesis method and morphology of arrayed nanowire composite polymer electrolyte^[46]; (f) Schematic diagram of electrospinning process for asymmetric film preparation^[48]

静电纺丝技术虽然有众多优势,但其依旧存在高能耗和其他环境问题,在大规模工业生产中的应用仍存在一定限制。未来的研究应着眼于通过参数调节和材料更新来提高产率,致力于实现绿色生产。

3.2 3D 打印

3D 打印由于其成本低、速度快且成型性好,逐步成为一种重要的固体电解质加工方法。该技术主要依据三维 CAD 数据通过逐层材料累加的方法来制造所需的材料部件。在电池研究领域,熔融沉积成型(FDM)、选择性激光烧结(SLS)、墨水直写技术(DIW)、喷墨打印(IJP)等 3D 打印技术的运用较为广泛。由于硫化物和卤化物固体电解质的空气稳定性较差,限制了其在 3D 打印技术中的应用,但氧化物固体电解质、聚合物固体电解质却在 3D 打印领域激起了极大的研究兴趣。

基于氧化物的固体电解质因其不易燃和良好的电化学稳定性而被广泛应用于全固态电池中,如石榴石型 LLZO。然而,传统的粉末压制方法生产的电解质几乎都是平面形状,导致其厚度较大而具有较高的体电阻。再加上不良的电极-电解质界面接触导致电池具有高面积比电阻(ASR),导致电池整体电阻值较高。为了解决这一问题,Dennis 等^[56]使用油墨打印了多种结构的 LLZO 固体电解质。图 8a 显示了这一过程。这种薄而复杂的电解质膜结构有效降低了电池的面积比电阻(循环前电池的 EIS 测量面积比电阻为 $38 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)。而在 0.1 和 $0.33 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度条件下, $\text{Li} | 3\text{D-printed LLZO} | \text{Li}$ 对称电池的平均过电势为 2.3 和 7.2 mV ,这 2 个值都对应于 $22 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的面积比电阻,低于循环前测得的 EIS。此外,连续分层和结构化的电解质结构也有效阻止了枝晶的传播。然而,这项工作仅使用 3D 打印来调整电解质形态来降低界面电阻,并没有从材料设计上改善氧化物基电解质柔韧性差的问题。因此,如何利用 3D 打印技术提高氧化物基电解质的柔韧性是必要的。Hu 等^[57]利用苯乙烯-丁二烯共聚物(SBC)填充立方相石榴石 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ (c-LLZO),利用 3D 打印技术成功制备出瓦片-灌浆模式的柔性电解质膜(图 8b)。同样,作者通过组装对称电池并在 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 恒定电流密度下测试复合电解质的性能,平滑且稳定的曲线反映出了该复合电解质膜具有良好的结构完整性,这项工作也给出了柔性 SSE 膜的一种新的设计方法。

除了氧化物基固体电解质以外,3D 打印技术在聚合物固体电解质中也得到了广泛的研究,但是 3D 打印的纯聚合物电解质的性能并不突出,需要与其他材料结合形成复合聚合物电解质才能更好的发挥不同组分的优势,进而提升固体电解质的综合性能。Zekoll 等^[58]介绍了模板法 3D 打印构筑双连续结构的固体电解质(图 8c),其使用 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)陶瓷材料作为高离子电导率的模板,然后用聚丙烯(PP)或环氧聚合物填充构建聚合物微通道并调节复合电解质柔韧性。该电解质室温离子电导率可达 $1.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,既保留了氧化物的高离子电导率又保留了聚合物的柔韧性。

在如何增强电解质与电极的界面性能方面,3D 打印技术也发挥了相应的作用。Reza 等^[59]利用直接墨水书写技术,在高温下制备了陶瓷-聚合物-离子液体复合的固态电解质(图 8d)。该电解质与电极紧密接触形成薄界面,从而降低了界面电阻,并实现了 $0.78 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的离子电导率。此外,Sang 等^[60]通过紫外(UV)固化辅助印刷凝胶复合电解质(GCEs),该凝胶复合电解质表现出优异的柔韧性、循环性能和不可燃性(与碳酸盐电解质对比,阻燃性能有明显提升),也显著降低了双极性电池的界面电阻。Durstock 等^[61]采用了干相转换法实现固体电解质中受控且均匀的孔隙率(图 8e),采用独特的混合溶剂系统造孔,并将氧化铝纳米颗粒引入 PVDF 基质中,使得该复合电解质在保证良好的倍率性能同时,还具有良好的浸润性和热稳定性。由于该加工技术普适性,该方法也可扩展到印刷电极的制备。

尽管 3D 打印技术在锂离子电池上得到了广泛的研究,然而它在钠离子电池中受到的关注相对较少。Banks 等^[62]首次提出了使用热塑性材料的全 3D 打印钠离子电池。虽然它的具体容量不如传统油墨打印,但这项作为未来 3D 打印技术的材料选择提供了一个开创性的概念。针对低比容量的挑战,Wu 等^[63]通过调整 3D 打印油墨的黏度和电导率,开发出了厚度为 $1200 \mu\text{m}$ 的 3D 电极结构(图 8f),能够将电池的面积比容量增加到 $4.5 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。虽然已经有一些关于 3D 打印钠离子电池正负极和微电池的报道,但对钠离子电池固体电解质的研究依旧匮乏。未来,希望通过调整油墨成分、改进打印方式等进一步优化 3D 打印制造固体电解质的工艺,并争取提升全固态电池的性能,发现新的机制。

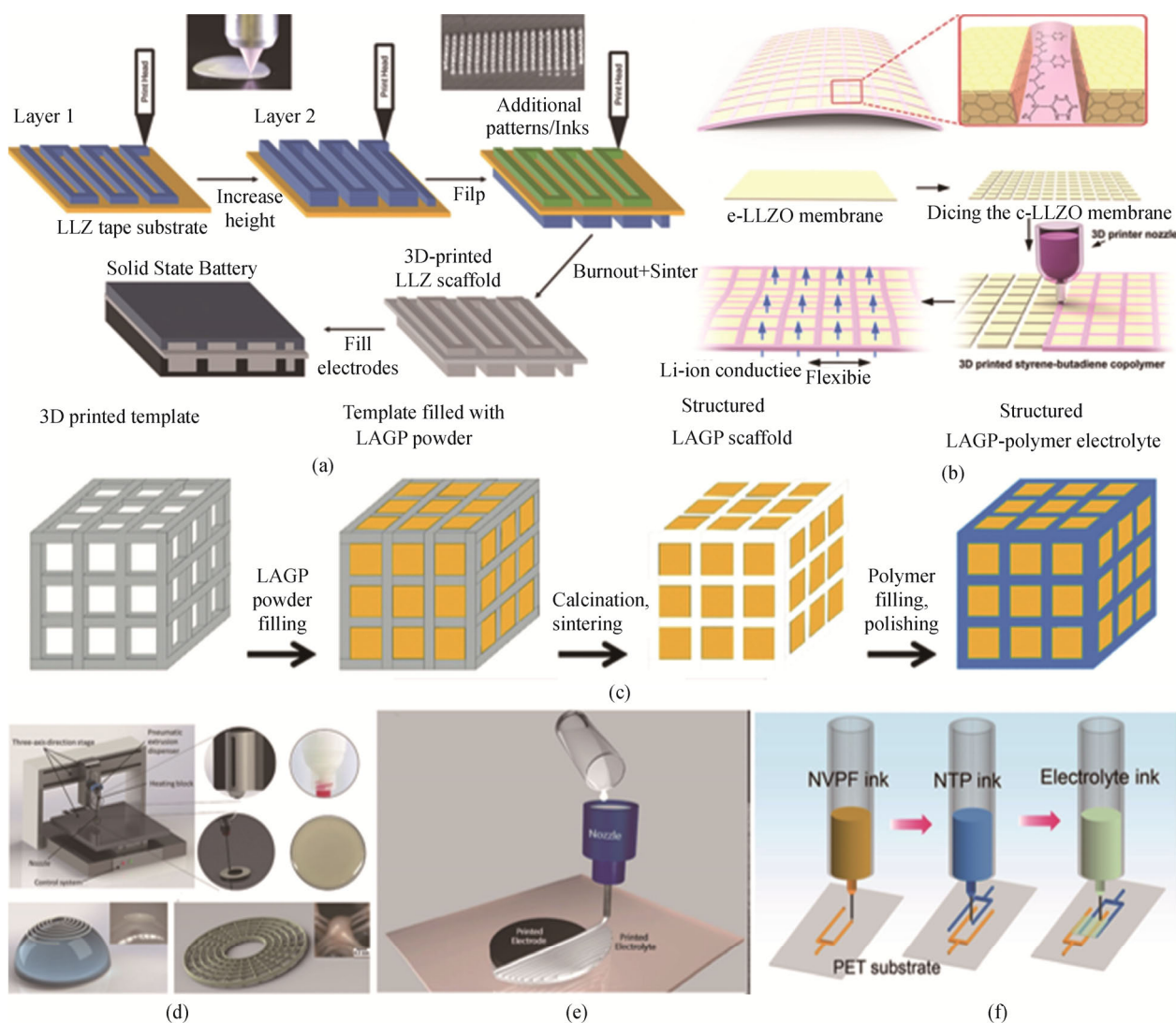


图 8 (a) 3D 打印固体电解质结构的过程示意图^[56]; (b) 柔性 c-LLZO 复合电解质制备流程示意图。将 1 块 c-LLZO 膜切成直径优化的方形芯片。然后, SBC 墨水从 3D 打印机喷嘴中挤出, 将相邻的 c-LLZO 芯片牢固地粘合在一起。由此产生的瓷砖灌浆结构膜保留了 SSE 的现有优点, 同时还表现出良好的灵活性^[57]; (c) 用于合成结构化混合电解质的模板程序示意图, 以立方体微结构为例^[58]; (d) 高温直接墨水书写系统和固体电解质墨水制造过程示意图^[59]; (e) 丝状印刷过程制备印刷电极膜组件(PEMA)的示意图^[61]; (f) 含水 NVPF 和 NTP 微电极墨水和离子凝胶电解质墨水用于 3D 打印 NVPF/IE/NTP NIMB/EC^[63]

Fig. 8 (a) Schematic diagram of 3D printing of solid electrolyte structure^[56]; (b) Schematic diagram of the preparation process of flexible c-LLZO composite electrolyte. A piece of c-LLZO membrane is cut into a square chip with an optimized diameter. The SBC ink is then extruded from the 3D printer nozzle to firmly glue the adjacent c-LLZO chips together. The resulting ceramic tile grout structural film retains the existing advantages of SSE while showing good flexibility^[57]. (c) Schematic diagram of template procedures for the synthesis of structured mixed electrolytes, using cubic microstructures as an example^[58]; (d) Schematic diagram of high temperature direct ink writing system and solid electrolyte ink manufacturing process^[59]; (e) Schematic diagram of the preparation of the printed electrode film assembly (PEMA) by the filamentous printing process^[61]; (f) Water-containing NVPF and NTP microelectrode inks and ionic gel electrolyte inks for 3D printing NVPF/IE/NTP NIMB/EC^[63]

3.3 原位固化

原位固化技术是制备固态电解质的一种常用的方法, 这种方法通过化学反应在原位(操作者要求的目标位置)生成固态电解质。区别于在别的地方生成后再转移到目标位置, 这种方法具有在指定位置精确生成固态电解质的优势, 从而可控地调节固态电

解质的性能。其根据化学反应的引发手段主要可分为光引发原位固化和热引发原位固化。通过原位固化法生成的固态电解质能够更好地满足电池性能的需求, 改善固态电池的界面, 从而推动固态电池技术的发展。

3.3.1 热引发 热引发的原位固化所需要的化学

反应是通过加热引发的。在这种情况下, 前体物质需要被加热到一定温度, 以触发化学反应并生成固态电解质。热引发原位固化法比光引发更容易实施, 但可能需要较长的反应时间, 并且对温度和反应条件的精确把控要求较高。

原位热固化技术可以应用于有机-无机复合固态电解质的制备。该方法能够很好地将聚合物与无机材料复合制备高离子电导率的固态电解质, 与电极界面形成很好的接触, 极大地缓解电解质与电极的界面问题, 提高电池的性能。通常

热固化的原材料采用的是聚合物单体, 由于聚合物本身离子电导率较低缘故, 很多研究通过将较高离子电导率的无机材料与其复合得到一种既具有高离子电导率, 又兼具良好柔性的复合固体电解质。如 Yan 等^[64-65]在三维框架结构的 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (p-LATP) 内部孔道灌注聚乙二醇甲醚丙烯酸酯, 在加热 60°C 加热 24 h 进行原位聚合, 得到 3D 无机-有机复合结构的固态电解质 (图 9a), 该固态电解质具有较高的离子电导率 (室温 $2.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 和较低的阻抗, 通过这种方法

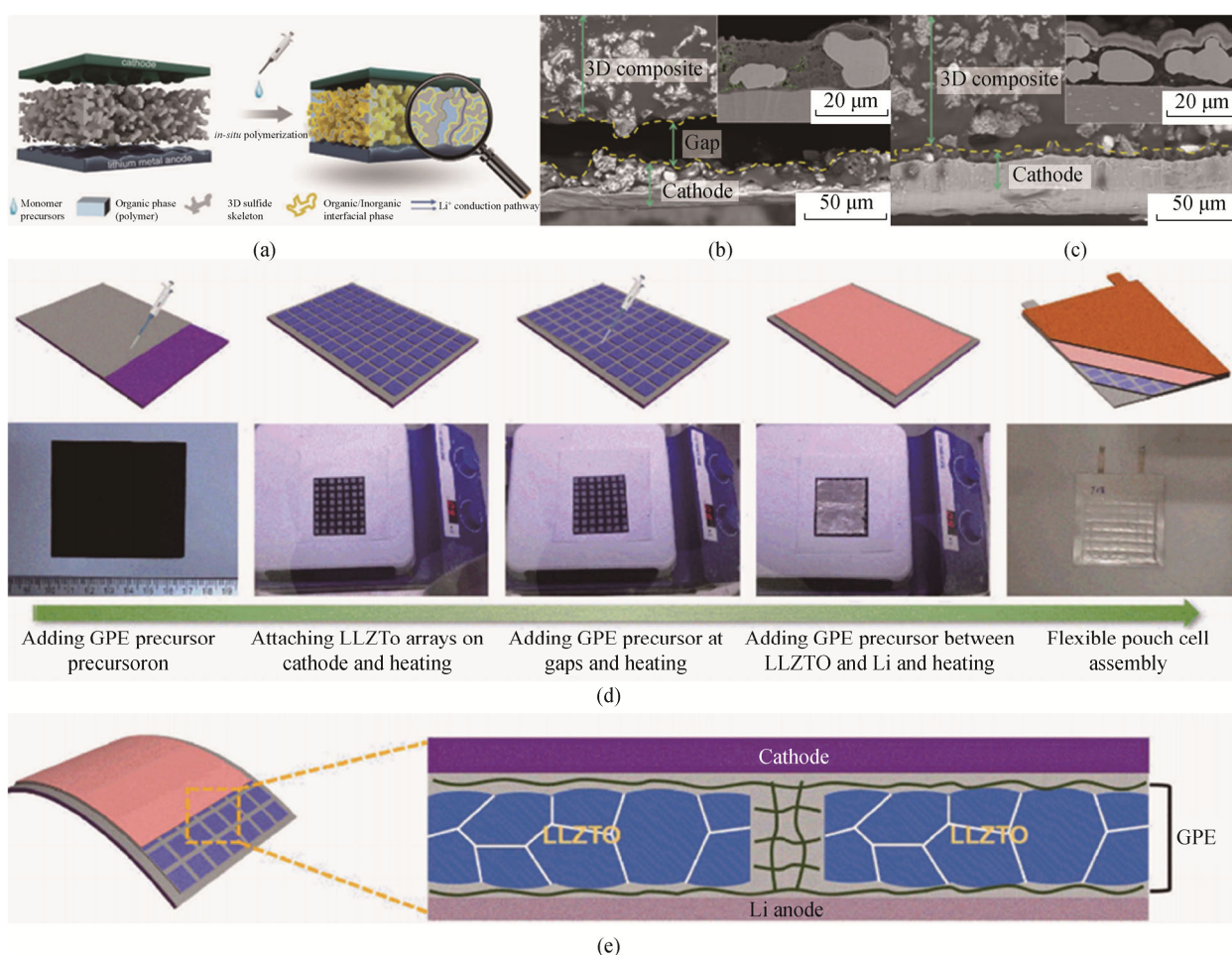


图 9 (a)具有 3D 结构的 LPSCI 中 PEGMEA 的原位固化 ASLB 示意图^[65]; (b)非原位^[64]; (c)原位固化的 LiCoO_2 ||3D 复合材料||Li SSLBs 的横截面 SEM 照片^[64]。发现非原位固化的固态电解质与正极接触界面存在较大的间隙, 不利于离子传导, 界面电阻较大, 而原位固化的固态电解质与正极有良好的界面接触; (d)LLZTO 两侧原位热固化 GPE 组装软包电池示意图^[67]。首先将 GPE 前体溶液均匀滴加在正极材料上覆盖上一层, 然后将 LLZTO 周期分组加在 GPE 上加热后, 在 LLZTO 之间的沟隙中滴加好 GPE, 并加热固化, 最后在 LLZTO 和 Li 负极之间加入 GPE 并加热固化。LFMP||GPE||LLZTO||GPE||Li 软包电池内部示意图^[67]

Fig. 9 (a) *In situ* curing ASLB diagram of PEGMEA in LPSCI with 3D structure^[65]; (b) Not *in situ*^[64]; (c) SEM diagram of cross section of *in situ* cured LiCoO_2 ||3D composite ||Li SSLBs^[64]. It is found that there is a large gap between the solid electrolyte and the positive electrode, which is not conducive to ion conduction, and the interface resistance is larger, while the solid electrolyte and the positive electrode have good interface contact. (d) Schematic diagram of soft pack batteries assembled by *in-situ* thermal curing GPE on both sides of LLZTO^[67]. First, the GPE precursor solution was uniformly dripped onto the positive electrode material to cover it with a layer, and then LLZTO cycle groups were added to the GPE after heating, GPE was dripped into the gap between LLZTO and heated curing, and finally GPE was added between the LLZTO and Li negative electrode and heated curing. LFMP||GPE||LLZTO||GPE||Li Internal diagram of a soft pack battery^[67]

组装的原位 LiCoO_2 | 3D Composite SSE | Li 电池具有优异性能, 这种特殊结构抑制了 LATP 与金属锂的副反应同时使得电解质与正极接触更加紧密, 极大地改善了电极与电解质的界面性能。Wang 等^[65]使用类似的方法成功在具有三维框架结构的 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (p-LPSCI) 中原位聚合 PEGMEA, 得到了室温离子电导率为 $4.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的复合固体电解质(图 9b), 将其应用于电池中表现出了出色的性能。类似的工作还有很多, 如在三维 LLTO/LLZO 框架原位聚合 PEO, 这些工作完美发挥了原位固化的优势, 充分地将有机聚合物与无机 3D 材料复合, 形成快速离子导通通道同时又很好地修饰了电解质/电极界面, 为后续电池界面改性提供了思路。

原位热固化技术还可应用在正极侧和电解质之间形成聚合物固态电解质增强界面, 减小界面电阻, 实现单边增强界面接触的固态电池。其中, Ma 等^[66]在制备出超薄 $23 \mu\text{m}$ 自支撑聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)-锂双(三氟甲烷磺酰亚胺)(PVDF-HFP-LiTFSI)膜的基础上, 在该膜与正极侧之间实现了聚(乙二醇)二丙烯酸酯(PEGDA)的热引发固化(图 9c), 聚合的 PEGDA 很好地填补修复了 LFP 正极由于电池组装压实带来的孔洞和裂缝, 同时更好地将膜与正极结合粘附在一起, 极大地减小了界面电阻, 避免了由于正极的断裂和正极/电解质界面存在较多空隙带来的电池容量快速衰减的问题, 提高了电池的循环和倍率性能。

为了更好地改善无机固体电解质与电极界面的接触, 可以通过在无机固态电解质两侧表面同时进行聚合物电解质热固化, 相当于原本无机固态电解质与正负极之间分别形成了一层热固化的聚合物层, 可以很好地改善固态电解质原本的柔性。Guo 等^[67]提出了一种在 LLZTO 两侧实现 ETPTA 单体与锂盐(LiPF_6)原位热聚合(图 9d), 形成一种 GPE | 无机物电解质 | GPE 的包层结构并组装了 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ (LFMP) | GPE | LLZTO | GPE | Li 电池, 在 30°C 条件下表现出了出色的循环性能, 循环 200 次后容量保持率为 80.2% (图 9e)。在负极侧, 原位固化的锂盐均匀分布在 ETPTA 中, 确保了 Li^+ 的均匀沉积/剥离, 从而形成了坚固的固体电解质界面(SEI)并抑制了枝晶的形成。在正极侧, 正极颗粒被固化电解质完全包围, 增强了锂离子的传输, 降低了界面电阻。在 $1.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 具有坚固 SEI 层的对称电池可稳定循环超过 400 h。因此通过原位固化 GPE, 提供了一种解决无机固态电

解质刚脆性问题的新策略, 实现了具有双边增强界面的柔性固态电池。

3.3.2 光引发 光引发的原位固化所需的化学反应是通过光照引发的。通常, 将反应物单体与对光敏感的前体物质(例如含光敏感基团的化合物)混合在一起, 然后通过光的照射来引发化学反应, 从而生成固态电解质。光引发原位固化法通常具有反应速度快、控制精确等优点。

固态电池中枝晶的生长问题是限制电池发展的重要问题之一, 聚合物电解质虽然有优异的机械性能和界面, 并且易于与高离子电导率的无机电解质进行复合, 但是聚合物链段内钠离子分布不均匀容易引发枝晶的生长。为了解决此类问题, Tian 等^[68]使用 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSPO)和 PVDF-HFP 通过静电纺丝的方法制备出了一种具有互联结构的三维纤维膜, 紧接着将含有 ETPTA 的前体溶液注入到膜的孔隙中进行紫外光固化得到了一类新型复合准固态电解质(CQSSE)。这类 CQSSE 拥有连续丰富的离子传输界面, 可以很好地调节钠离子的分布, 从而抑制枝晶生长(图 10a)。该固体电解质膜在室温下具有出色的离子电导率 $4.1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 钠离子迁移数达到 0.54。使用该复合固态电解质膜装配的电池具有很好的性能, NVP | CQSSE | Na 在 2100 次循环中容量衰减极低, 每次循环衰减大约 0.0077%。原位光固化的应用可以实现固态电池高性能和稳定性, 也为后续抑制枝晶生长提供了新的思路。

Gao 等^[69]提出了一种无溶剂紫外固化的方法, 这种方法无需注入电解质、浸泡和干燥, 也省去了热引发方法的一些耗时步骤, 仅仅花费了 30 s 就将由双(三氟甲基磺酰基)-酰亚胺和四甘醇二甲醚组成的溶剂化 IL 和 ETPTA 在紫外光条件下形成均匀的 SIL 基凝胶聚合物电解质(图 10b~图 10c)。这类电解质具有热稳定性好, 柔韧性好, 室温离子电导率高等特点, 能耐热到 216°C , 室温离子电导率高达 $0.63 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。用这种聚合物电解质组装的电池 $\text{Li} | \text{SGPE} | \text{LiFePO}_4$ 具有较好的循环性能, 750 次循环后的容量保持率为 99.7%, 平均 Coulombic 效率为 99.7%。同时由于该电解质具有较好的柔性, 也可将其应用到软包电池之中, 通过在电极表面原位固化电解质形成紧密接触的电极/电解质界面, 使软包全电池在切割/弯曲条件下仍然能够稳定工作。SPGE 作为一种透明、低成本、收缩性小、固化速度快、机械强度好的感光材料, 有望为 3D 打印提供新的灵感。

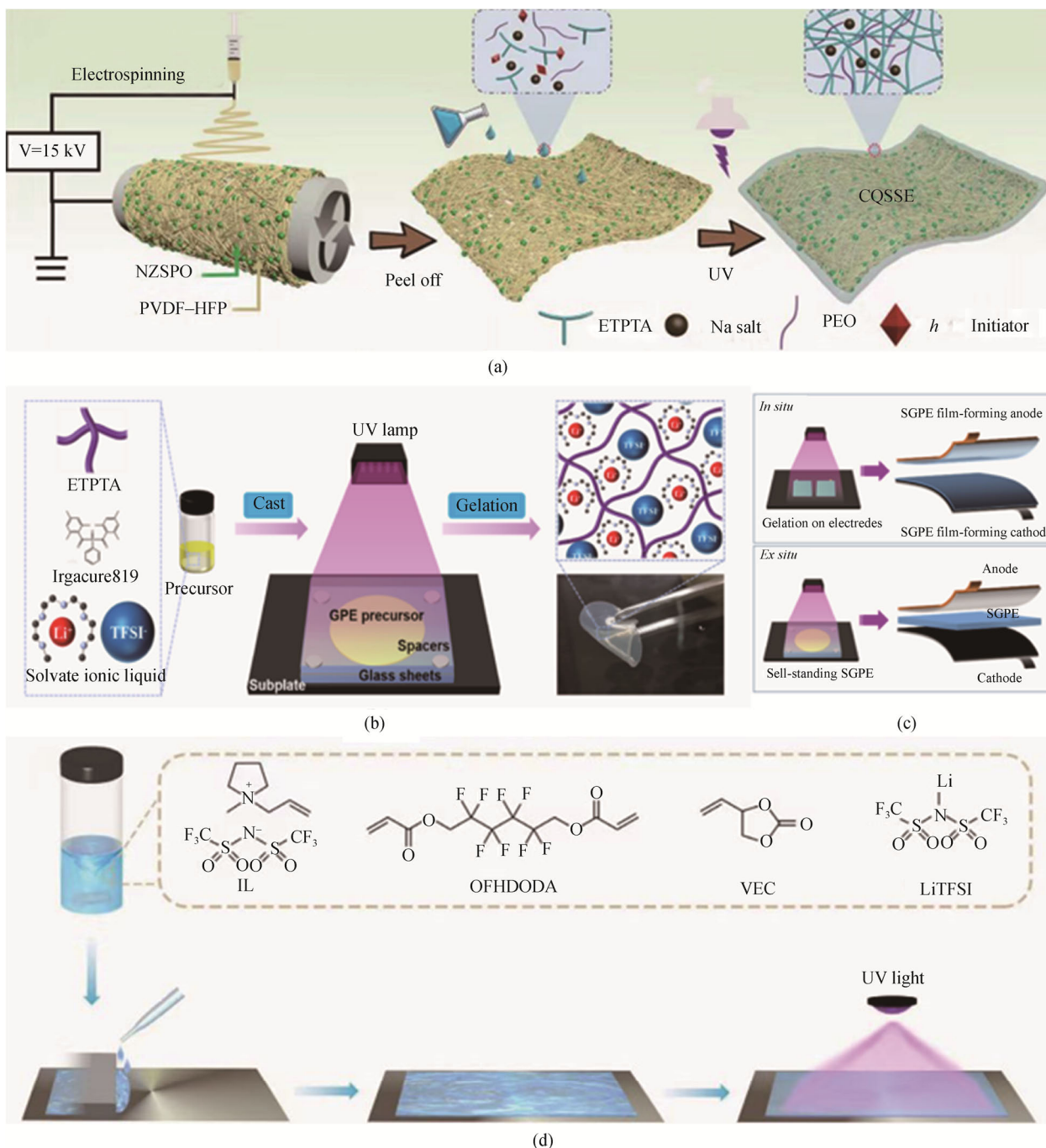


图 10 (a) CQSSE 的制备过程如图所示。首先将 NZSPO 和 PVDF-HFP 溶液电纺丝得到具有 3D 互连结构的纳米纤维膜, 然后将含有 PEO、ETPTA、LE 的前体溶液注入其中, 最后进行原位光聚合^[68]; (b) SGPE 制备示意图。插图含 15 % (质量分数) ETPTA 的柔性 SGPE^[69]; (c) 原位和非原位聚合过程示意图^[69]。原位法: 在电极上直接进行紫外线固化, 形成表面兼容薄膜; 非原位法: 先形成自立薄膜, 然后将其组装起来; (d) P(IL-OFHDODA-VEC) 制备示意图^[70]

Fig. 10 (a) Preparation process of CQSSE is shown in the figure. Firstly, NZSPO and PVDF-HFP solution were electrospun to obtain nanofiber film with 3D interconnect structure, then precursor solutions containing PEO, ETPTA and LE were injected into it, and finally *in-situ* photopolymerization was carried out^[68]; (b) SGPE preparation diagram. Illustration of flexible SGPE with 15 % (in mass) ETPTA^[69]; (c) Schematic diagram of *in-situ* and *in-situ* polymerization processes^[69]. *In situ* method: UV curing is performed directly on the electrode to form a surface compatible film; *Non-in-situ* method: first form self-supporting film, and then assemble it; (d) P(IL-OFHDODA-VEC) preparation diagram^[70]

Tang 等^[70]通过紫外光固化的方法引发吡咯基 IL、乙烯基碳酸乙烯酯(VEC)单体和多氟交联剂的共聚来制备聚合物固态电解质(图 10d), 这种多氟

交联的聚合物固态电解质表现出优异的机械化学性能, 室温条件下离子电导率为 $1.37 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 电化学窗口较宽(5.08 V), 这些特性使得使用这种

固态电解质组装的 Li | SPE | NCM523 电池具有较好的电化学抗氧化的特性, 充电截止电压可以达到 4.5 V 之高, 在 0.5 C 的电流密度下放电比容量高达 $164.19\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环性能稳定, 200 次循环后比容量为 $146.96\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 并且交联结构增强了机械模量, 有效抑制锂枝晶的生长。

4 结论

全固态电池的发展对固体电解质的加工制造提出了新的要求和挑战。本文相对全面且系统介绍了固体电解质的加工技术, 包括干法制备、湿法制备以及干/湿法均可制备的方法。干法制备主要利用球磨、辊压等技术, 加工过程无需引入溶

剂, 避免了复杂繁琐的加工过程, 高效环保, 且所制备的膜厚更容易控制; 湿法制备主要使用磁力搅拌、超声等方法使得浆料混合均匀, 再通过溶液浇筑、流延、冷冻干燥等方法挥发溶剂后成膜。湿法制备的优势主要体现为所制固体电解质膜更加均匀可控。对于干/湿法均可制备的方法, 主要包括 3D 打印、静电纺丝等非原位的加工技术以及光固化、热固化等原位聚合技术。其中 3D 打印技术可塑形性高, 便于对固态电池结构进行设计; 静电纺丝在固体电解质膜基体制备上十分便利, 原位固化则可以实现良好的界面性能, 且能更好的融合电池加工技术。相关方法总结对比如下表 2 所示。

表 2 固态锂/钠离子电解质膜制备技术对比
Table 2 Comparison of the preparation technology of solid-state lithium/sodium ion electrolyte membranes

Method classification	Method name	Method introduction	Suitable electrolyte system	Ionic conductivity of solid electrolyte membrane		Advantage	Challenge	Reference
Dry preparation	Fibrillation-pressing method	Firstly, the electrolyte material is mixed evenly, and then the binder is added to bond them together to prepare a mixture of aggregates, and then the self-supporting film is extruded or rolled into a self-supporting film. Finally, the self-supporting film is placed between two rollers and rolled to obtain a uniform and dense solid electrolyte film.	Inorganic solid electrolytes (halides, sulfides, oxides), composite electrolytes (mainly oxides and polymers)	Halide, sulfide solid electrolyte: $10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$; Composite electrolyte: $10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$		Control film thickness, mass production	Ball mill and other equipment energy consumption	[1–7]
	Deposition method	Deposition method is a method to obtain thin films by depositing vapor substances on the substrate, which is mainly divided into vapor deposition (including physical vapor deposition, chemical vapor deposition) and atomic layer deposition	Oxide solid electrolyte	Oxide solid electrolyte: $10^{-5}\text{--}10^{-7}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$		Fine control of film thickness	High energy consumption and high requirements on the device and environment	[8–15]
	Direct roll forming method	It is mainly suitable for solid electrolyte materials with certain viscoelasticity	Halide solid electrolyte with viscoelastic state	$10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$		Easy to process, high ionic conductivity	The range of applicable materials is narrow, and it is only suitable for viscoelastic electrolyte materials	[19–21]
Wet preparation	Solution casting method	The evenly mixed slurry is poured onto the PTFE mold, and a solid electrolyte film is obtained after a series of drying	Polymer solid electrolyte, composite solid electrolyte film (mainly polymer combined with other inorganic electrolytes)	$10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$		Good uniformity, simple operation	Volatile solvents pollute the environment, long film-making cycle, and are not conducive to large-scale production	[22–27]

(Continued Table 1)

Method classification	Method name	Method introduction	Suitable electrolyte system	Ionic conductivity of solid electrolyte membrane	Advantage	Challenge	Reference
Wet preparation	Tape casting method	The evenly mixed slurry is scraped and coated on the substrate with a scraper to obtain a certain thickness of wet film, and then the solid electrolyte film is obtained by drying.	Oxide solid electrolyte, polymer solid electrolyte, composite solid electrolyte	10^{-3} – 10^{-5} S·cm ⁻¹	Easy to large-scale production, easy to use with other technologies such as freeze-drying, in-situ curing, etc	Volatile solvents pollute the environment	[28–33]
	Freeze-drying method	First, the substance containing water or other solvents is frozen into solid ice crystals, and then vacuum sublimation removes the solvent, thereby obtaining a dry substance	Sulfide solid electrolyte, polymer solid electrolyte	10^{-3} – 10^{-4} S·cm ⁻¹	Good pore casting ability	Environmental pollution, small solvent selectivity, not conducive to large-scale production	[34–38]
	Screen printing method	The ink is scraped onto the screen, and some of the mesh of the screen plate can pass through the ink and leak on the substrate, and the rest of the mesh is blocked and cannot pass through the ink, which is blank, so that the preset pattern can be obtained	Polymer solid electrolyte, oxide solid electrolyte	10^{-3} – 10^{-4} S·cm ⁻¹	Flexible design, simple structure, good consistency, easy to large-scale production	There is little research on batteries	[39–40]
Dry/wet preparation	Electrospinning method	The raw material is placed into the injection and high pressure is applied externally to elongate the droplet at the port of the syringe into a Taylor cone, which is then ejected under the influence of an electric field force. Through parameter adjustment and drying treatment, the required material structure was obtained	Inorganic solid electrolyte, polymer solid electrolyte, composite solid electrolyte (mainly polymer and oxide composite, different polymer composite and polymer and additives mixed gel polymer electrolyte)	10^{-3} – 10^{-6} S·cm ⁻¹	Easy to control the hole structure, easy to process, suitable for a variety of materials, easy to use with other processes	Large environmental pollution is not conducive to large-scale production	[41–55]
	3D printing method	Based on 3D CAD data, the required material components are manufactured by adding material layer by layer	Oxide solid electrolyte, polymer solid electrolyte, composite solid electrolyte	10^{-4} S·cm ⁻¹	Low cost, fast speed and good formability	High requirements on material stability and slurry properties	[56–63]
	In-situ polymerization method	A solid electrolyte is generated in situ (the target location required by the operator) by a chemical reaction	Organic-inorganic composite solid electrolyte, polymer solid electrolyte	10^{-4} S·cm ⁻¹	Electrolyte can be generated in situ to improve the battery interface performance	Consistency of film making is difficult to control, the polymerization uniformity is poor, and there are monomer residues	[64–70]

除了加工制造层面的工艺问题,理论计算方法也为固态电解质的设计提供了重要的支持。常用于

电池材料领域的理论计算方法,如密度泛函理论(DFT)、第一性原理计算和分子动力学模拟等,这些

方法能够通过计算预测材料的晶体结构、导电性和稳定性等性能,为实验设计提供指导,尤其是在筛选新型电解质材料方面,理论计算为材料的初步筛选提供了高效的手段。在固态电解质的研究中,电化学窗口(ESW)是一个至关重要的参数,它决定了电解质的工作稳定性。Lin 等^[71]提出了一种高精度的 ESW 预测方法,能通过分析分解产物的电子电导率动态确定合适的分解途径,进而预测固态电解质的电化学窗口。这种方法通过高通量计算,得到了 328 种潜在锂离子导体的 ESW,获得的结果与实验数据相吻合,为未来固态电解质材料的开发提供了更加准确的理论依据。尽管这些理论计算为固态电解质的设计提供了重要的指导,但由于计算过程中涉及到许多近似假设,实际情况可能与预测存在差异,实验验证仍然是推动固态电解质研究的关键,好的策略是通过合理的计算模拟科学预测可能具有优异性能的固态电解质,然后通过本文提到的各种工艺手段和方法将其进行合成验证。许多研究团队已开始将计算与实验结合,利用快速烧结等工艺技术方法来验证计算预测的材料。如 Wang 等^[72]通过 DFT 计算筛选了几种新型石榴石型固态电解质,并成功通过快速烧结技术合成了这些材料。研究表明, $\text{Li}_{6.5}\text{Nd}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ 材料具有优异的相稳定性和离子电导率,证明了理论计算与快速实验验证相结合的有效性,为未来高性能固态电解质的设计与开发提供了新的思路和方法。固态电解质的研究仍面临许多挑战,未来的研究需要解决如何设计和优化新型 SSE 材料、扩大机器学习在 SSEs 研究中的应用、发展多尺度建模和模拟、以及探索超越锂离子电池的固态电解质等问题^[73]。

关于实现固体电解质膜的大规模生产和落地,仍需要相关基础科研单位和企业进一步研究和尝试。本文从以下几个方面进行展望:

1) 实现膜厚度与机械性能兼顾。将膜厚度做薄从而实现高能量密度是全固态电池重要目标之一。但膜厚度的降低可能使得枝晶更容易刺穿从而导致短路。因此,通过引入高机械强度的聚合物、添加无机填料、辊压等压实方法提高薄膜的机械性能有待进一步系统的研究。

2) 降低生产成本,提高制备效率。聚合物加工合成通常涉及相对复杂的化学反应过程;此外电池材料对无水、无氧的环境要求也普遍较高。从原材料到生产环境再到生产流程步骤都需要不断优化,从而降低生产成本,提高生产效率。

3) 推进薄膜制备由实验室到工业化的进程。实验室层面的基础研究由于规模小,相对更加容易实现。组装的扣式电池面积小,因此,其一致性相对更好控制。但将其放大后难免会遇到各种各样的问题,如何解决湿法中如浆料脱泡、黏度控制的问题;干法中的均一性问题;以及新材料与现有加工设备适配的问题,都有待持续验证。

4) 理论计算与工艺生产紧密结合且相互反馈,为固态电解质的开发提供更加精确和高效的路径。

总之,获得超薄、电化学性能优异、界面稳定,且成本低、易于大规模生产制备的固体电解质膜仍有很长的路要走。工艺的进步也离不开新材料的研发和生产设备的更新。因此,融合材料研发、工艺设计、生产加工互动互联,真正做到产学结合,以期尽早掌握全固态电池的主动权十分必要。

参考文献:

- [1] WANG C H, YU R Z, DUAN H, et al. Solvent-free approach for interweaving freestanding and ultrathin inorganic solid electrolyte membranes[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(1): 410–416.
- [2] LI J W, LI Y Y, ZHANG S N, et al. Long cycle life all-solid-state batteries enabled by solvent-free approach for sulfide solid electrolyte and cathode films[J]. *Chem Eng J*, 2023, 455: 140605.
- [3] LI Q L, LI Y Q, CHEN H, et al. Dry approach production of a garnet solid electrolyte membrane for lithium batteries[J]. *Inorg Chem Front*, 2023, 10(20): 6023–6031.
- [4] 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.
- [5] ZHAO L Q, HOU M J, REN K, et al. Hot-pressing enhances mechanical strength of PEO solid polymer electrolyte for all-solid-state sodium metal batteries[J]. *Small Methods*, 2024, 8(10): e2301579.
- [6] JIANG T L, HE P G, WANG G X, et al. Solvent-free synthesis of thin, flexible, nonflammable garnet-based composite solid electrolyte for all-solid-state lithium batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(12): 1903376.
- [7] LI Z, ABOALSAUD A M, LIU X W, et al. Scalable fabrication of solvent-free composite solid electrolyte by a continuous Thermal-Extrusion process[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 628: 64–71.
- [8] BATES J B, DUDNEY N J, GRUZALSKI G R, et al. Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films[J]. *Solid State Ion*, 1992, 53: 647–654.
- [9] WU Y L, WANG K Y, LIU K, et al. Rapid processing of uniform, thin, robust, and large-area garnet solid electrolyte by atmospheric plasma spraying[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(30): 2300809.
- [10] NAOAKI K, NAOYA I, YOSHINARI T, et al. Characterization of thin-film lithium batteries with stable thin-film Li_3PO_4 solid electrolytes fabricated by arfexcimer laser deposition [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 157(4): A521–A527.

- [11] SACCOCCIO M, YU J, LU Z H, et al. Low temperature pulsed laser deposition of garnet $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ films as all solid-state lithium battery electrolytes[J]. *J Power Sources*, 2017, 365: 43–52.
- [12] LOHO C, DJENADIC R, BRUNS M, et al. Garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid electrolyte thin films grown by CO_2 -laser assisted CVD for all-solid-state batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2017, 164(1): A6131–A6139.
- [13] LI W H, BRADLEY L C, WATKINS J J. Copolymer solid-state electrolytes for 3D microbatteries via initiated chemical vapor deposition[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(6): 5668–5674.
- [14] KOZEN A C, PEARSE A J, LIN C F, et al. Atomic layer deposition of the solid electrolyte LiPON[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(15): 5324–5331.
- [15] PEARSE A J, SCHMITT T E, FULLER E J, et al. Nanoscale solid state batteries enabled by thermal atomic layer deposition of a lithium polyphosphazene solid state electrolyte[J]. *Chem Mater*, 2017, 29(8): 3740–3753.
- [16] BAPTISTA A, SILVA F, PORTEIRO J, et al. Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: A critical review on process improvement and market trend demands[J]. *Coatings*, 2018, 8(11): 402.
- [17] SUN H N, KIM H, XU X M, et al. Thin films fabricated by pulsed laser deposition for electrocatalysis[J]. *Renewables*, 2023, 1(1): 21–38.
- [18] SHI Z X, CI H N, YANG X Z, et al. Direct-chemical vapor deposition-enabled graphene for emerging energy storage: Versatility, essentiality, and possibility[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(8): 11646–11675.
- [19] JUNG S K, GWON H, YOON G, et al. Pliable lithium superionic conductor for all-solid-state batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(5): 2006–2015.
- [20] XU R N, YAO J M, ZHANG Z Q, et al. Room temperature halide-eutectic solid electrolytes with viscous feature and ultrahigh ionic conductivity[J]. *Adv Sci*, 2022, 9(35): e2204633.
- [21] DAI T, WU S Y, LU Y X, et al. Inorganic glass electrolytes with polymer-like viscoelasticity[J]. *Nat Energy*, 2023, 8: 1221–1228.
- [22] YU D Y, ZANELOTTI C J, FOX R J, et al. Solvent-cast solid electrolyte membranes based on a charged rigid-rod polymer and ionic liquids[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(7): 6599–6605.
- [23] LI J Y, HU Z Y, ZHANG S D, et al. Molecular engineering of renewable cellulose biopolymers for solid-state battery electrolytes[J]. *Nat Sustain*, 2024, 7: 1481–1491.
- [24] SHEN L, DENG S G, JIANG R R, et al. Flexible composite solid electrolyte with 80 wt% $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{12}$ for solid-state sodium batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 46: 175–181.
- [25] ZHAN X, PANG X K, MAO F Q, et al. Interfacial reconstruction unlocks inherent ionic conductivity of Li–La–Zr–Ta–O garnet in organic polymer electrolyte for durable room-temperature all-solid-state batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(42): 2402509.
- [26] WANG S H, LIAO Y Q, LI S Y, et al. Ultrathin all-inorganic halide solid-state electrolyte membranes for all-solid-state Li-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(6): 2303641.
- [27] LI R, CHEN N, LIU S N, et al. Finely-tuned polar-nonpolar synergistic binder enables ultra-thin sulfide solid electrolyte membrane for all-solid-state batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(49): 2409403.
- [28] JIANG Z Y, WANG S Q, CHEN X Z, et al. Tape-casting $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ ceramic electrolyte films permit high energy density of lithium-metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(6): e1906221.
- [29] WANG L J, SHI H D, XIE Y P, et al. Fluorinated boron nitride nanosheet enhanced ultrathin and conductive polymer electrolyte for high-rate solid-state lithium metal batteries[J]. *Interdiscip Mater*, 2023, 2(5): 789–799.
- [30] RATH P C, JHENG Y S, CHEN C C, et al. Tape-cast Ce-substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ electrolyte for improving electrochemical performance of solid-state lithium batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(42): 22512–22522.
- [31] SHEN H, YI E, HEYWOOD S, et al. Scalable freeze-tape-casting fabrication and pore structure analysis of 3D LLZO solid-state electrolytes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(3): 3494–3501.
- [32] XIANG W Y, MA R T, LIU X Y, et al. Rapid Li compensation toward highly conductive solid state electrolyte film[J]. *Nano Energy*, 2023, 116: 108816.
- [33] BAO C S, ZHENG C J, WU M F, et al. 12 μm -thick sintered garnet ceramic skeleton enabling high-energy-density solid-state lithium metal batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(13): 2204028.
- [34] XU H H, YUE L, TANG Y, et al. Preparation of chitosan and citric acid crosslinked membrane and its application in quasi-solid supercapacitors[J]. *Rare Met*, 2023, 42(2): 430–437.
- [35] MA W C, WU H M, CAI Y F, et al. A flexible single-ion gel electrolyte with a multiscale channel for the high-performance lithium metal batteries[J]. *ACS Mater Lett*, 2022, 4(5): 944–952.
- [36] MA T H, WANG Z X, WU D X, et al. High-areal-capacity and long-cycle-life all-solid-state battery enabled by freeze drying technology[J]. *Energy Environ Sci*, 2023, 16(5): 2142–2152.
- [37] XU S J, XU R G, YU T, et al. Decoupling of ion pairing and ion conduction in ultrahigh-concentration electrolytes enables wide-temperature solid-state batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, 15(8): 3379–3387.
- [38] GONG M, LIANG Y, LI K Y, et al. Solvent volume expansion inhibition during freeze casting and its application in composite solid lithium electrolytes[J]. *Nano Energy*, 2023, 118: 108968.
- [39] HYUN W J, THOMAS C M, CHANEY L E, et al. Screen-printable hexagonal boron nitride ionogel electrolytes for mechanically deformable solid-state lithium-ion batteries[J]. *Nano Lett*, 2022, 22(13): 5372–5378.
- [40] MENG W D, HAN W B, DAI L, et al. Stable anode interface regulation of solid sodium battery through oxygen potential regulation[J]. *Chem Eng J*, 2023, 475: 145984.
- [41] YANG T, GORDON Z D, LI Y, et al. Nanostructured garnet-type solid electrolytes for lithium batteries: Electrospinning synthesis of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ nanowires and particle size-dependent phase transformation[J]. *J Phys Chem C*, 2015, 119(27): 14947–14953.
- [42] YAN J H, ZHAO Y, WANG X, et al. Polymer template synthesis of soft, light, and robust oxide ceramic films[J]. *iScience*, 2019, 15: 185–195.
- [43] ROSENTHAL T, WELLER J M, CHAN C K. Needleless electrospinning for high throughput production of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte nanofibers[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58(37): 17399–17405.
- [44] MA Y X, WAN J Y, YANG Y F, et al. Scalable, ultrathin, and high-temperature-resistant solid polymer electrolytes for energy-dense lithium metal batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(15): 2103720.

- [45] LI C C, QIN B S, ZHANG Y F, et al. Single-ion conducting electrolyte based on electrospun nanofibers for high-performance lithium batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(10): 1803422.
- [46] LIU W, LEE S W, LIN D C, et al. Enhancing ionic conductivity in composite polymer electrolytes with well-aligned ceramic nanowires[J]. *Nat Energy*, 2017, 2(5): 17035.
- [47] YANG Q, DENG N P, ZHAO Y X, et al. Dendritic sulfonated polyethersulfone nanofiber membrane@LaCoO₃ nanowire-based composite solid electrolytes with facilitated ion transport channels for high-performance all-solid-state lithium metal batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2023, 11(6): 2780–2792.
- [48] LI Y, YANG L W, DONG R, et al. A high strength asymmetric polymer–inorganic composite solid electrolyte for solid-state Li-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2022, 404: 139701.
- [49] JANAKIRAMAN S, SURENDRAN A, BISWAL R, et al. Electrospun electroactive polyvinylidene fluoride-based fibrous polymer electrolyte for sodium ion batteries[J]. *Mater Res Express*, 2019, 6(8): 086318.
- [50] WANG X E, ZHU H J, GREENE G W, et al. Enhancement of ion dynamics in organic ionic plastic crystal/PVDF composite electrolytes prepared by co-electrospinning[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(25): 9873–9880.
- [51] JANAKIRAMAN S, SURENDRAN A, BISWAL R, et al. Electrochemical characterization of a polar β -phase poly (vinylidene fluoride) gel electrolyte in sodium ion cell[J]. *J Electroanal Chem*, 2019, 833: 411–417.
- [52] JANAKIRAMAN S, PADMARAJ O, GHOSH S, et al. A porous poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) based separator-cum-gel polymer electrolyte for sodium-ion battery[J]. *J Electroanal Chem*, 2018, 826: 142–149.
- [53] MAKHLOOGHIAZAD F, NTI F, SUN J, et al. Composite electrolytes based on electrospun PVDF and ionic plastic crystal matrices for NaMetal battery applications[J]. *J Phys Mater*, 2021, 4(3): 034003.
- [54] FREITAG K M, WALKER P, NILGES T, et al. Electrospun-sodiumtetrafluoroborate-polyethylene oxide membranes for solvent-free sodium ion transport in solid state sodium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2018, 378: 610–617.
- [55] GUO J H, FENG F, ZHAO S Q, et al. Achieving ultra-stable all-solid-state sodium metal batteries with anion-trapping 3D fiber network enhanced polymer electrolyte[J]. *Small*, 2023, 19(16): 2206740.
- [56] MCOWEN D W, XU S M, GONG Y H, et al. 3D-printing electrolytes for solid-state batteries[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(18): e1707132.
- [57] XIE H, BAO Y H, CHENG J, et al. Flexible garnet solid-state electrolyte membranes enabled by tile-and-grout design[J]. *ACS Energy Lett*, 2019, 4(11): 2668–2674.
- [58] ZEKOLL S, MARRINER-EDWARDS C, OLA HEKSELMAN A K, et al. Hybrid electrolytes with 3D bicontinuous ordered ceramic and polymer microchannels for all-solid-state batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(1): 185–201.
- [59] CHENG M, JIANG Y Z, YAO W T, et al. Elevated-temperature 3D printing of hybrid solid-state electrolyte for Li-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(39): e1800615.
- [60] KIM S H, CHOI K H, CHO S J, et al. Flexible/shape-versatile, bipolar all-solid-state lithium-ion batteries prepared by multistage printing[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(2): 321–330.
- [61] BLAKE A J, KOHLMAYER R R, HARDIN J O, et al. 3D printable ceramic–polymer electrolytes for flexible high-performance Li-ion batteries with enhanced thermal stability[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(14): 1602920.
- [62] DOWN M P, MARTÍNEZ-PERINÁN E, FOSTER C W, et al. Next-generation additive manufacturing of complete standalone sodium-ion energy storage architectures[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(11): 1803019.
- [63] MA J X, ZHENG S H, CHI L P, et al. 3D printing flexible sodium-ion microbatteries with ultrahigh areal capacity and robust rate capability[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(39): e2205569.
- [64] YAN Y Y, JU J W, DONG S M, et al. *In situ* polymerization permeated three-dimensional Li⁺-percolated porous oxide ceramic framework boosting all solid-state lithium metal battery[J]. *Adv Sci*, 2021, 8(9): 2003887.
- [65] WANG Y T, JU J W, DONG S M, et al. Facile design of sulfide-based all solid-state lithium metal battery: *In situ* polymerization within self-supported porous argyrodite skeleton[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(28): 2101523.
- [66] MA J, JIANG H, CHEN L H, et al. Interfacial optimization between cathode and 20 μ m-thickness solid electrolyte membrane *via in situ* polymerization for lithium metal batteries[J]. *J Power Sources*, 2022, 537: 231517.
- [67] BI Z J, HUANG W L, MU S, et al. Dual-interface reinforced flexible solid garnet batteries enabled by *in situ* solidified gel polymer electrolytes[J]. *Nano Energy*, 2021, 90: 106498.
- [68] TIAN W Y, LI Z P, MIAO L C, et al. Composite quasi-solid-state electrolytes with organic–inorganic interface engineering for fast ion transport in dendrite-free sodium metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(13): 2308586.
- [69] GAO X Z, YUAN W, YANG Y, et al. High-performance and highly safe solvate ionic liquid-based gel polymer electrolyte by rapid UV-curing for lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(38): 43397–43406.
- [70] TANG L F, CHEN B W, ZHANG Z H, et al. Polyfluorinated crosslinker-based solid polymer electrolytes for long-cycling 4.5 V lithium metal batteries[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 2301.
- [71] LIN S, LIN Y X, HE B, et al. Reclaiming neglected compounds as promising solid state electrolytes by predicting electrochemical stability window with dynamically determined decomposition pathway[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(45): 2201808.
- [72] WANG R L, PING W W, WANG C W, et al. Computation-guided synthesis of new garnet-type solid-state electrolytes *via* an ultrafast sintering technique[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(46): e2005059.
- [73] ZHENG Z Y, ZHOU J, ZHU Y S. Computational approach inspired advancements of solid-state electrolytes for lithium secondary batteries: From first-principles to machine learning[J]. *Chem Soc Rev*, 2024, 53(6): 3134–3166.

Preparation Technology of Solid-State Lithium/Sodium Ion Electrolyte Membranes

SU Hang^{1,2}, TANG Han^{1,2}, SU Yun³, RONG Xiaohui^{1,2}, HU Yongsheng^{1,2}

(1. Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. Yangtze River Delta Physics Research Center Co. Ltd, Liyang 213300, Jiangsu, China; 3. Beijing Key Laboratory of Advanced Chemical Energy Storage Technology and Materials, Chemical Defense Institute, Academy of Military Sciences, Beijing 102205, China)

Extended Abstract

All-solid-state batteries are expected to achieve higher energy density and provide a higher safety rather than liquid batteries. As one of the core components of the all-solid-state battery, the thickness, ion transport capacity, mechanical properties, chemical/electrochemical stability and other properties of the solid electrolyte film play a crucial role in the performance of the all-solid-state battery. This review summarizes the processing methods of the existing solid electrolyte membrane. According to the solvent usage of the electrolyte membrane processing technology, it can be divided into three types of processing technologies, i.e., wet preparation, dry preparation and dry/wet preparation. The key technical indicators of the prepared solid electrolyte membrane, such as thickness, ionic conductivity, mechanical properties, battery properties and large-scale processing potential, are introduced. In addition, some challenges faced by different preparation processes and the future development direction are also summarized and prospected.

Summary and Prospects The development of all-solid-state batteries puts forward new requirements and challenges for the processing and manufacturing of solid electrolytes. In this review, the processing technology of solid electrolyte in a relatively comprehensive and systematic way (i.e., dry preparation, wet preparation and dry/wet preparation) is introduced. Dry preparation mainly uses ball milling, roll pressing and other technologies, the processing process does not need to introduce solvents, avoid complex and cumbersome processing, efficient and environmentally friendly, and the prepared film thickness is easier to control. Wet preparation mainly uses magnetic stirring, ultrasonic and other methods to make the slurry mixed evenly, and then volatilizes the solvent through solution pouring, casting, freeze drying and other methods to form a film. The advantages of wet preparation are mainly that the prepared solid electrolyte film is more uniform and controllable. Dry/wet preparation mainly includes non-*in-situ* processing technologies such as 3D printing and electrospinning, as well as *in-situ* polymerization technologies such as photocuring and thermal curing. Among them, 3D printing technology has a high shapeability, which is easy to design the solid state battery structure. Electrospinning is convenient in the preparation of solid electrolyte film matrix. *In-situ* curing can achieve good interface properties and better integrate battery processing technology. Despite the existing solid electrolyte processing technologies, further research and attempts are still needed to achieve the large-scale production and landing of solid electrolyte membranes. The following aspects are concerned:

1) To achieve both film thickness and mechanical properties. Making the film thickness thin to achieve a high energy density is one of the important goals of all-solid-state batteries. However, the reduction in film thickness can make it easier for dendrites to Pierce, leading to short circuits. Therefore, the mechanical properties of the films should be improved *via* introducing high mechanical strength polymers, adding inorganic fillers and roller compaction.

2) To reduce production costs and improve preparation efficiency. Polymer synthesis usually involves relatively complex chemical reaction processes. In addition, the battery materials have generally high requirements for anhydrous and anaerobic environments. From raw materials to the production, the process steps need to be continuously optimized to reduce production costs and improve production efficiency.

3) To promote the process of film preparation from the laboratory to industrialization. A basic research in laboratory is relatively easy to achieve due to its small scale. The assembled button battery has a small area, so its consistency is relatively better controlled. However, it will inevitably encounter a variety of problems after enlarging it. Some problems in wet method such as slurry defoaming and viscosity control need to be solved. The uniformity problem in dry method as well as the adaptation of new materials to the existing processing equipment all need to be continuously verified.

4) Theoretical calculation and process production are closely integrated and mutually feedback, providing a more accurate and efficient path for the development of solid electrolytes.

In general, there is still a long way to go to obtain a solid electrolyte film with ultra-thin, excellent electrochemical performance, stable interface, low cost and easy mass production. The progress of the process is also inseparable from the development of novel materials and the update of production equipment. It is thus necessary to integrate material research and development, process design, production and processing interactive interconnection, and truly achieve the combination of production and learning to grasp the initiative of all-solid-state batteries as soon as possible.

Keywords solid electrolyte film; solvent-free dry-film technology; solvent wet-film technology; large-scale production