

构建面向商用全固态电池的复合固态电解质

刘 洪¹, 武 倩¹, 任耀宇¹, 张 雪², 南策文¹

(1. 清华大学材料学院, 新型陶瓷材料全国重点实验室, 北京 100084;

2. 清陶(昆山)能源发展集团股份有限公司, 江苏 昆山 215300)

摘 要: 全固态锂电池有望解决锂离子电池的安全风险, 并实现更高的能量密度, 成为业界重点发展方向之一。开发兼具高室温离子电导率、低成本、高化学/电化学稳定性、高机械强度及高可加工性的固态电解质材料是推动全固态锂电池实现大规模工业化生产的关键。本文重点讨论了目前单一类型固态电解质(包括氧化物、硫化物、卤化物及聚合物)在商业化应用中面临的挑战。在此基础上, 提出了 SHOP 型(S、H、O 和 P 分别代表硫、卤素、氧和聚合物)复合固态电解质, 以平衡商业化所需的性能要求, 并阐述了该类型电解质在全固态锂电池工业化生产中的潜力与发展方向。

关键词: 全固态锂电池; 无机固态电解质; 聚合物电解质; SHOP 型电解质

中图分类号: O646; TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)06-1510-10

网络出版时间: 2025-05-19



近年来, 新能源汽车的快速发展对动力电池的能量密度提出了更高的要求。《中国制造 2025》指出, 到 2025 年中国动力电池的能量密度应达到 400 W·h/kg, 2030 年, 则要求突破 500 W·h/kg。然而, 受限于石墨负极较低的理论比容量等, 当前商用锂离子动力电池的能量密度已接近理论极限, 仅通过优化材料组合和改进集成工艺已难以实现显著提升, 无法满足市场对更高能量密度电池的迫切需求^[1]。同时, 易燃电解液使锂离子动力电池面临热失控、起火、爆炸等安全隐患, 严重威胁人民生命财产安全^[2]。因此, 开发高能量密度、高安全性的动力电池已成为新能源领域亟待解决的“瓶颈”问题, 研发性能更加优异的电池体系已迫在眉睫。

全固态锂电池采用不易燃的固态电解质替代电解液和隔膜, 可显著降低安全隐患, 提升电池安全性并延长使用寿命^[3-4]。同时, 高机械强度的固态电解质有助于抑制锂枝晶的生长, 使得高理论比容量的金属锂(3860 mA·h/g)作为负极成为可能, 进而大幅提升电池的能量密度^[5-6]。此外, 固态电解质宽的工作温度范围使全固态锂电池可简化热管理系统,

进一步降低制造成本和提高能量密度^[7-8]。总之, 全固态锂电池可以从根本上解决锂离子动力电池的安全性问题并实现更高能量密度已成为业内共识。

固态电解质是全固态锂电池技术的核心, 直接影响电池的功率密度、能量密度、循环寿命等关键性能指标^[4,9]。因此, 能否实现全固态锂电池的大规模低成本生产, 取决于固态电解质材料的选择。目前, 固态电解质材料主要包括无机电解质和有机聚合物电解质, 其中无机电解质可进一步细分为氧化物、硫化物和卤化物^[8,10-11]。然而, 至今尚无一种固态电解质能够完全满足工业化生产的所有要求, 关键挑战在于如何平衡高室温离子电导率、低成本、良好的化学/电化学稳定性、高热稳定性、优良的可加工性与高机械强度等性能需求^[12]。有机-无机复合电解质作为应对这一挑战的有效策略, 通过融合无机与聚合物电解质的优势, 能够更好地满足上述要求^[13]。然而, 开发适用于工业化生产的复合固态电解质, 仍需寻找无机与聚合物组分的最佳组合^[1]。

本文重点讨论单一类型固态电解质在工业化应用中面临的挑战, 并提出了 SHOP 型复合固态电

收稿日期: 2024-12-27。 修订日期: 2025-02-16。

基金项目: 国家重点研发项目(2023YFB2503902); 国家自然科学基金(52402275, 52388201); 北京市自然科学基金(2244094)。

第一作者: 刘 洪(1993—), 男, 博士。

通信作者: 任耀宇(1985—), 男, 副研究员。

Received date: 2024-12-27. Revised date: 2025-02-16.

First author: LIU Hong (1993—), male, Ph.D.

E-mail: liuhongth@mail.tsinghua.edu.cn

Correspondent author: Ren Yaoyu (1985—), male, associate Professor.

E-mail: renyaoyu@mail.tsinghua.edu.cn

质的概念(其中 S、H、O 和 P 分别代表硫化物、卤化物、氧化物和聚合物),旨在通过多组分协同优化实现性能的全面提升。与此同时,还详细阐述了 SHOP 型固态电解质在全固态锂电池工业化应用中的潜在优势与未来发展方向,为相关研究与技术开发提供了重要参考。

1 固态电解质概述

氧化物电解质具有宽的电化学窗口、优异的热稳定性和较低的空气敏感性等优势^[14]。然而,氧化物电解质在商业化应用中仍面临若干挑战:相较于有机电解液,氧化物电解质的离子电导率较低。此外,要获得致密的陶瓷电解质,通常需要较高的烧结温度(超过 1000 °C),且其内在硬而脆的特性使其难以缓冲循环过程中电极材料的体积变化,导致在正负极界面处产生非常大的传质阻抗,从而对电池的生产、组装等环节提出了严格的要求,极大地增加生产及组装成本及工艺的复杂性^[15]。同时,晶界处高的电子电导率($10^{-8}\sim 10^{-7}$ S/cm)会诱导锂枝晶的成核与生长,进而导致电池性能的快速衰退及短路^[16]。

硫化物电解质具有超高的离子电导率、低加工温度和优异的可塑性等特性,被视为当前最有希望应用于全固态电池的无机电解质体系,但在实际应用过程中仍面临着一些挑战。首先,硫化物电解质化学稳定性差,对 H₂O 和 O₂ 敏感。即使空气中存在微量水分也会引发硫化物电解质的自发水解反应,导致不可逆的结构破坏、离子电导率的降低及有毒 H₂S 气体的产生^[17]。其次,硫化物电解质电化学窗口窄,在匹配高压正极和金属锂负极时会发生氧化还原分解^[18]。一方面,大多数硫化物电解质在低电位时会被还原和高电位下被氧化,从而形成低 Li⁺ 传导的界面相^[19];另一方面,由于电化学势不匹配,氧化物正极和硫化物电解质匹配时可能会在界面处形成高界面阻抗的空间电荷层^[20]。此外,考虑到全固态锂电池的大规模生产,硫化物具有延展性,无需高温共烧结,仅通过简单的冷压便可实现紧密的界面接触。不过,过高的堆叠压力(>100 MPa)可能会限制其实际加工和应用^[13,21]。最后,当前无论是合成哪种硫化物电解质,都需要使用昂贵的 Li₂S,这使得硫化物电解质原材料的成本远高于商业化应用所需的要求^[22]。

卤化物电解质体系兼具氧化物耐高电压和硫化物高离子电导率及塑性变形能力的优势特性,但以

下问题严重限制了其实际应用:1)高成本。当前绝大多数卤化物电解质都需要使用稀土氯化物或昂贵的 InCl₃ 合成,其价格介于 320.33 \$/kg (YCl₃)和 28 635.19 \$/kg (LuCl₃)之间,进而导致相应的电解质合成成本不低于 196.31 \$/kg (Li₃YCl₆)^[23],唯一的例外是最近报道的 Li₂ZrCl₆ 电解质,其可以由低成本的 LiCl (5.88 \$/kg)和 ZrCl₄ (12.52 \$/kg)直接合成,总体材料成本远低于 50 \$/kg^[24],然而, Li₂ZrCl₆ 的离子电导率较低,室温下仅为 4×10^{-4} S/cm。虽然已尝试通过不同方法(如金属元素掺杂)来提高 Li₂ZrCl₆ 的离子电导率,但如果不大量引入昂贵的元素(如 In、Er、Sc 等),其室温下的离子电导率仍将维持在 10^{-3} S/cm 以下的水平^[23];2)与锂金属负极界面稳定性差,副反应严重,卤化物固态电解质结构式中心元素一般为高价金属阳离子,在低电压环境下或者直接接触锂负极会导致高价金属阳离子被还原,造成电池内阻急剧增加,继而导致全电池失效^[25-26];3)化学稳定性差,由于卤化物电解质(如 Li—M—Cl 体系, M 为 In、Sc、Y 等)具有极强的亲水性,会与潮湿空气发生不可逆化学反应并生成水合物 MCl₃·xH₂O 和 LiCl·xH₂O,而其中的 MCl₃·xH₂O 会进一步转化为离子绝缘的 M₂O₃ 和腐蚀性的 HCl^[27]。

聚合物电解质具有高力学柔性、黏弹性和易成膜性等诸多优点,能够显著降低电极与电解质之间的界面电阻,并可适配液态锂离子电池规模生产中的卷对卷组装工艺,被认为是最具潜力的电解质之一^[28-29]。然而,面向工业化实际应用仍存在一些挑战,尤其是其较低的室温离子电导率和差的热力学稳定性,这可能限制电池在宽温度范围内的性能表现^[30]。此外,聚合物电解质的低机械强度容易导致界面失效,而溶剂残留则可能诱导锂枝晶的生长,增加短路和安全风险^[31]。

2 复合固态电解质

基于上述分析,至今尚无一种固态电解质能够完全满足工业规模化生产所需的各项要求,关键挑战在于如何平衡高室温离子电导率、高热稳定性、低成本、易加工等商业化应用所需的性能特征。将聚合物固态电解质与无机固态电解质相结合以实现优势互补,从而制备出综合性能更加优异的复合固态电解质成为当前的研究热点^[1,32]。这种复合材料的开发,不仅要求精心选择无机组分和聚合物组分的最佳组合,还需要对电解质材料进行精细的设计和优化^[15]。基于此,人们正在探索将硫化物(S)、氧

化物(O)和卤化物(H)等无机组分巧妙地结合在一起,形成含 S、H 及 O 中的 2 种或 3 种元素构成的新型无机固态电解质(见图 1)^[33–35]。尤其是硫卤氧(SHO)型无机固态电解质,它有望兼具硫化物、氧

化物、卤化物电解质三者的优点,进而全面提升当前无机电解质的综合性能。在此基础上,进一步与聚合物(P)电解质复合,所形成的 SHOP 型复合固态电解质有望更好地满足工业化生产的需求。

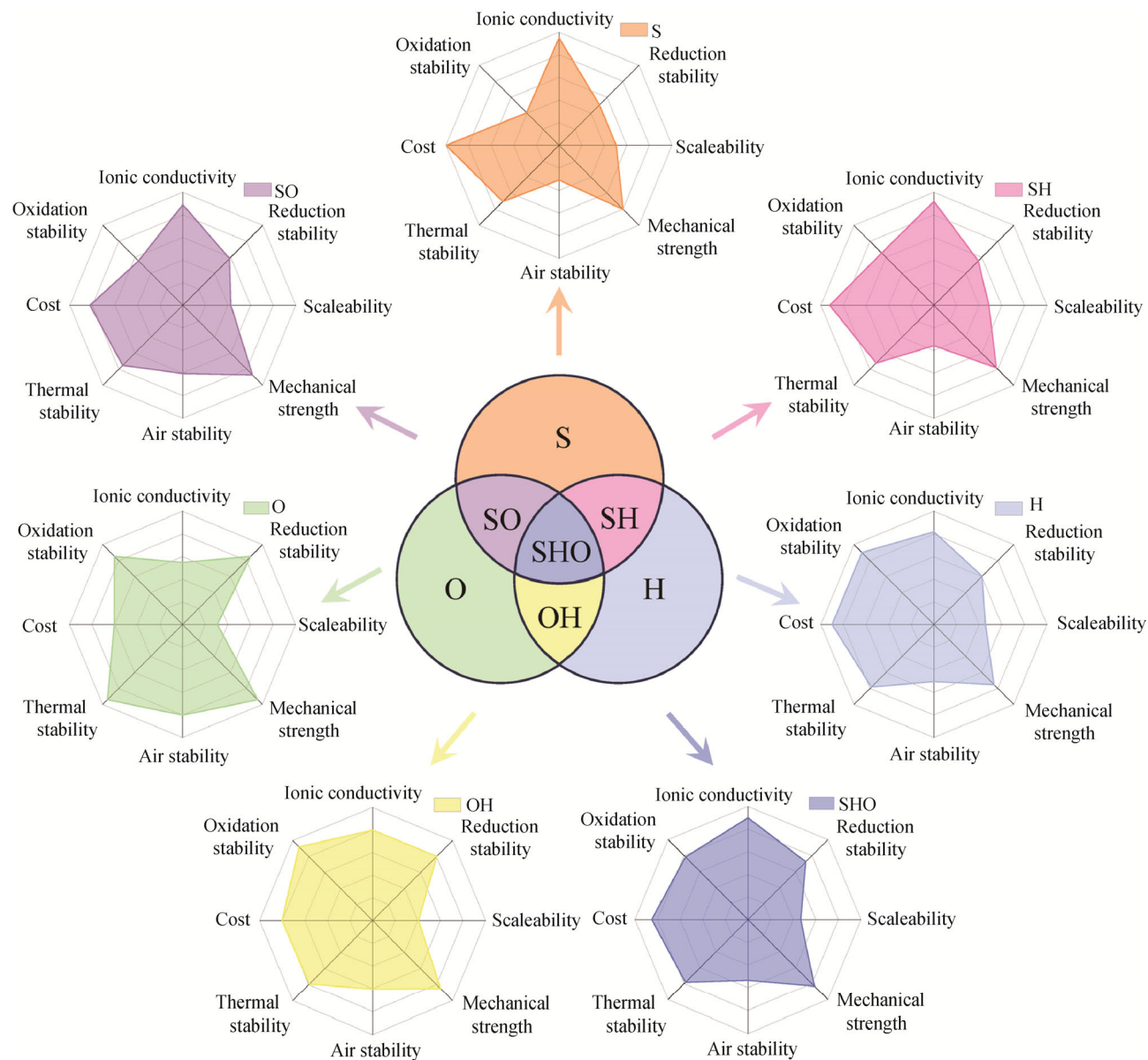


图 1 各类无机固态电解质性能特点对比图

Fig. 1 Comparison of the performance characteristics of various inorganic solid-state electrolytes

S is sulfides; O is oxides; H is halides and P is polymers.

2.1 SHO 型无机固态电解质

研究表明,引入 S 元素到氧化物电解质中,可通过多种优化途径显著提升其性能。如图 2 所示,相比于 O^{2-} , S^{2-} 具有更大的离子半径,增加了晶格畸变,扩宽 Li^+ 的传输通道,从而降低了 Li^+ 迁移的势垒^[36]。此外, S 的电负性较低,削弱了 Li^+ 与骨架

结构的相互作用,显著提升了自由 Li^+ 浓度^[37]。因此,通过对氧化物电解质进行 S 掺杂,所形成的硫氧化物(SO)电解质具有更高的离子电导率。如 Kızılaslan 等^[34]通过用 S 代替 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ 中的部分 O,成功制备出具有 NASICON 结构的 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}P_3O_{12-x}S_x$ 。这种 SO 型电解质既保留了

氧化物电解质优异的空气稳定性, 又实现了较高的离子电导率(5.21×10^{-4} S/cm)。类似地, S 元素的引入同样能提升卤化物电解质的离子电导率。如 Tian 等^[35]研究发现, 通过用 S^{2-} 部分替代 Li_2ZrCl_6 中的 Cl^- , 所形成的 $Li_{2.2}ZrCl_{5.8}S_{0.2}$ 硫卤化物(SH)电解质不仅继承了卤化物电解质耐高电压特性, 还可以实现离子电导率的显著提升(8.4×10^{-4} S/cm)。因此, 不管是氧化物电解质抑或是卤化物电解质, S 元素的引入都能够显著提升其离子电导率。此外, S 元素掺杂至氧化物电解质中还可以降低其晶格刚性, 使电解质在加工过程中表现出更好的延展性或柔韧性^[36]。这种改善主要归因于 S 的引入会在电解质内部形成较弱的离子键或者共价键, 使晶格内部在外力作用下更容易出现滑移或变形, 从而赋予了材料更好的加工性^[38]。

卤素离子(特别是 F^- 和 Cl^-)具有更高的氧化还原电位(见图 2), 可赋予电解质更高的耐氧化能力

(见图 3)^[39]。如 Yan 等^[40]研究表明, 在 $Li_{5.7}PS_{4.7}Cl_{1.3}$ 上掺杂 F 能显著扩大其电化学窗口, 从而在匹配高电压正极组装成全固态电池时显示出更为优异的电化学性能。同时, 将卤元素(如 F 或 I)引入至电解质中还能提升抗还原能力。Sun 等^[41]通过对硫化物电解质进行氟化, 所制备的 SH 型 $Li_6PS_5Cl_{0.3}F_{0.7}$ 电解质展现出了优异 Li 金属相容性。得益于原位形成的富 LiF 界面, 基于 $Li_6PS_5Cl_{0.3}F_{0.7}$ 电解质组装的 Li 对称电池展现了超高的临界电流密度(6.37 mA/cm²)和循环稳定性(1.27 mA/cm² 下稳定循环 1000 h)。除此之外, 卤素的引入还能提高离子电导率。对于硫化物电解质而言, 卤素(如 Br^- 和 I^-)具有相对较大的离子半径, 与 Li^+ 的库仑力相较于 S^{2-} 与 Li^+ 的库仑力弱, 进而在电解质内部具有更快的离子传输动力学^[36]。同时, 当用大离子半径的卤素离子代替 S^{2-} 时, 晶格极化会增大, 而极化程度更高的阴离子会导致晶格软化, 进而使得 Li^+ 的离子传输能垒大幅度降低^[42]。

Standard redox potential/eV (Acidic environment)	Atomic electronic configuration	Electronegativity (Pauling scale)	Crystal radius
2.870 F^-	[He] $2s^2 2p^5$	3.98	119 pm
1.358 Cl^-	[Ne] $3s^2 3p^5$	3.16	167 pm
1.230 O^{2-}	[He] $2s^2 2p^4$	3.44	126 pm
1.080 Br^-	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$	2.96	182 pm
0.536 I^-	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^5$	2.66	206 pm
0.142 S^{2-}	[Ne] $3s^2 3p^4$	2.58	170 pm

图 2 S^{2-} 与 O^{2-} 和 H^- (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) 离子化学性质的比较^[36]

Fig. 2 Chemical properties of S^{2-} compared with those of O^{2-} and H^- (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) anions^[36]

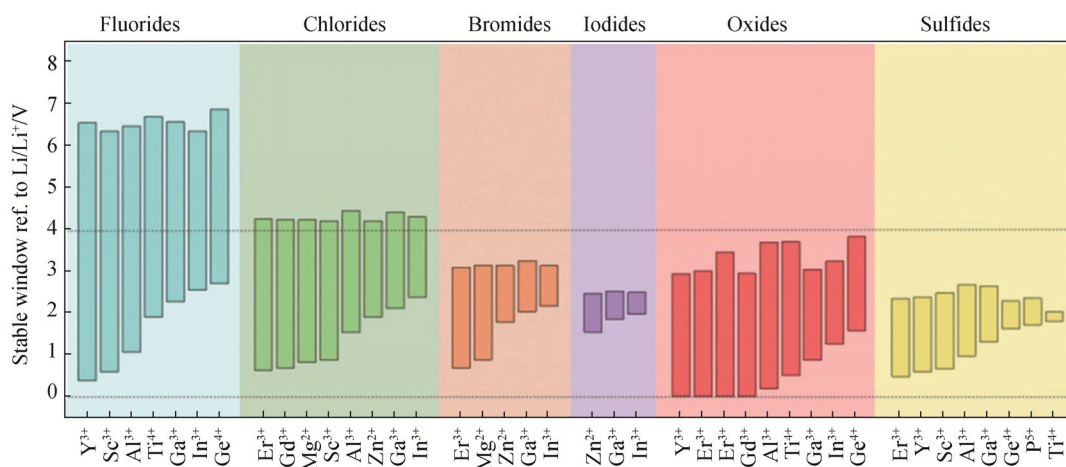


图 3 三元氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氧化物和硫化物的热力学本征电化学窗口计算结果^[39]

Fig. 3 Calculated thermodynamics intrinsic electrochemical windows of ternary fluorides, chlorides, bromides, iodides, oxides, and sulfides^[39]

如在硫化物电解质中观察到添加 LiCl、LiBr、LiI 等可以有效提高基础相的离子电导率^[3]。对于氧化物电解质而言, 引入卤元素可以显著降低晶界阻抗, 进而实现离子电导率的显著提升。Rui 等^[43]证实 LLZO 电解质中引入少量的 F 元素, 可以诱导陶瓷晶粒在烧结过程中沿一定有利的结晶取向生长, 使其晶界几乎被完全去除。所制备的氧卤化物(OH)显示出可忽略的晶界阻抗, 离子电导率达 5×10^{-4} S/cm。此外, 引入卤元素也可提升氧化物电解质体相离子电导率。Wei 等^[44]提出以 LiCl 作为掺杂剂制备了 OH 型 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{P}_3\text{O}_{11.9}\text{Cl}_{0.1}$ 电解质。其中, Cl^- 的引入不仅可以减小 c 轴的长度, 同时还可以在电解质内部形成弱的 Li—Cl 键, 降低了 Li^+ 的扩散能垒, 从而使电解质的体相离子电导率达到 2.13×10^{-3} S/cm。

O 元素具有比 S 元素更高的氧化还原电位(见图 2), 将其引入到硫化物电解质(对应于 SO 型电解质), 可以在工业化大规模生产所要求的氧化还原稳定性、化学稳定性等方面带来显著提升。尽管硫化物电解质在离子电导率方面优势明显, 但几乎所有的硫化物电解质都表现出较窄的电化学窗口, 如 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、和 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 的电化学稳定窗口均位于 1.7~2.3 V 之间^[45]。基于 O^{2-} 的取代有助于在硫化物电解质与电极界面之间生成稳定的钝化层, 从而提高电解质的电化学稳定性^[46-47]。此外, O 元素的引入同样被证明可提高其硫化物电解质在潮湿空气中的化学稳定性^[6]。如 Sun 等^[48]通过 O^{2-} 部分代替 S^{2-} , 制备了一种 SO 型的 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12-x}\text{O}_x$ 电解质。该电解质不仅继承了硫化物电解质高离子电导率的特性(8.4×10^{-3} S/cm), 同时还展现出了优异的空气稳定性。此外, O 掺杂剂可以减少前驱体 Li_2S 的使用, 进而解决硫化物电解质材料成本过高的问题^[22]。当前, 合成大多数硫化物电解质的原材料通常至少含有 30%(质量分数)的 Li_2S , 而 Li_2S 成本超过 650 \$/kg, 导致电解质相应的原材料总成本不低于 195 \$/kg, 远高于实现商业化所需要的 <50 \$/kg。基于此, Ma 等^[22]直接以成本低廉的 Li_2O 完全代替 Li_2S , 合成了成本仅 14.42 \$/kg(不到其他硫化物固态电解质原材料成本的 8%)的 SO 型 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{7.5}\text{O}_{3.5}$ 电解质。然而, O 元素的引入限制了 Li^+ 在晶相中的快速传输, 导致 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{7.5}\text{O}_{3.5}$ 的室温离子电导率仅为 4.58×10^{-4} S/cm。与在硫化物电解质中的作用不同, O 元素可以通过改变卤化物电解质的晶体结构来提升其离子电导率。Wang 等^[23]发现通过在三方结构的

Li_2ZrCl_6 掺入少量的元素 O, 可形成更有利于离子传输的单斜(C2/m)结构的 $\text{Li}_3\text{Zr}_{0.75}\text{OCl}_4$, 从而将离子电导率提升至 1.3×10^{-3} S/cm。除改变晶体结构外, O 元素掺杂卤化物电解质还可以改变其结晶状态, 增加电解质的非晶化^[49-50]。Ma 等^[51]将 Li_2O 引入 Li_2ZrCl_6 中, 制备新型氧卤化物 $\text{Li}_{1.75}\text{ZrCl}_{4.75}\text{O}_{0.5}$, 室温离子电导率为 2.42×10^{-3} S/cm。 $\text{Li}_{1.75}\text{ZrCl}_{4.75}\text{O}_{0.5}$ 结构中非晶结构占比超过 80%, 离子排列非常不规则。这种不规则的离子排列为 Li^+ 创造更多通路, 从而降低了离子传导所需的活化能。此外, 与硫化物电解质类似的是, O 元素的引入同样有助于卤化物电解质电化学稳定性的提升^[52]。Yu 等^[53]发现随着 O 掺杂含量的增加, $\text{Li}_{3+x}\text{InCl}_{6-x}\text{O}_x$ 电解质的氧化分解电流逐渐减小, 起始氧化电位向高电位移动, 氧化稳定性得到显著提升。

基于上述分析, 通过在电解质中掺入 S、O、或卤族(H)元素所形成的 SO、SH、OH 型电解质可以实现相应 2 种电解质优异性能的结合。基于此, 由 S、H、O 元素结合所形成的硫卤氧型(SHO)电解质材料有望兼具硫化物、氧化物、卤化物三者的优点, 性能获得综合提升以更加满足市场的严苛要求。从单个元素来看, S 赋予电解质高离子电导率和更高的可塑性, 有助于降低迁移能垒并改善界面接触; H 可扩展电化学窗口并优化 Li^+ 迁移通道, 使其适配高压正极材料; O 则以其优异的化学稳定性、机械强度和热稳定性, 提升材料的安全性和长期循环性能, 同时因其丰富的自然储量和低的原料成本, 显著降低电解质材料的整体制造费用^[22]。从整体来看, 同时在电解质中引入 S、H、O 等元素能够增加成分复杂性, 从而改变其构型熵及相应的电化学性能。最近, 受高熵设计理念的启发, Kanno 等^[54]通过在 LGPS 中掺杂 Br 和 O 元素, 制备了 SHO 型固态电解质 $\text{Li}_{9.54}[\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}]_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.1}\text{Br}_{0.3}\text{O}_{0.6}$ (见图 4), 离子电导率高达 3.2×10^{-2} S/cm。成分复杂性带来的阴离子高度无序化显著降低了 Li^+ 的扩散能垒, 从而将其离子电导率提升至目前固态电解质报道的最高水平。这种熵增加诱导离子电导率的提升可平衡一些高电负性元素(如 F^- 、 O^{2-})带来的损失, 进而实现综合性能的全面提升。因此, 通过结合 3 种电解质的优势, SHO 电解质不仅在性能上有望实现高离子电导、宽电化学窗口和优异的化学稳定性、热力学稳定性的平衡, 还在经济性上展现出推动全固态锂电池产业化的潜力。

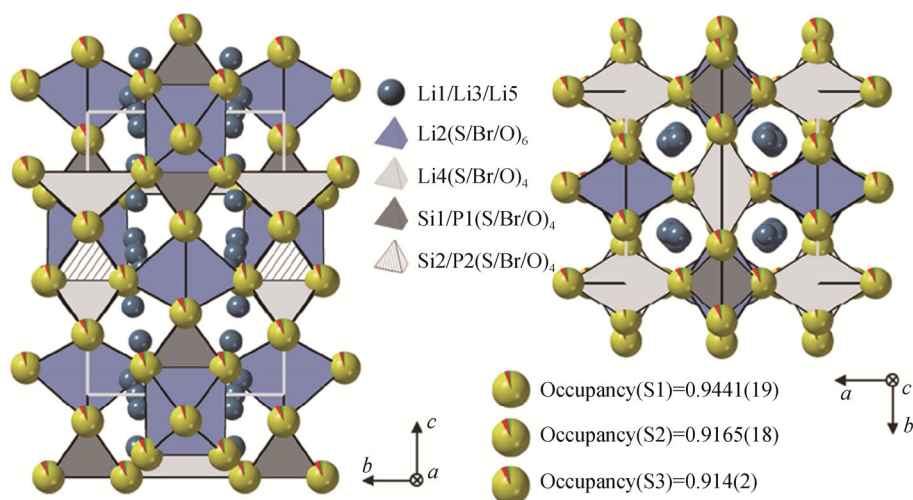


图 4 $\text{Li}_{9.54}[\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}]_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.1}\text{Br}_{0.3}\text{O}_{0.6}$ 的晶体结构^[54]
Fig. 4 Crystal structure of $\text{Li}_{9.54}[\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}]_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.1}\text{Br}_{0.3}\text{O}_{0.6}$ ^[54]

2.2 SHOP 型复合固态电解质

如图 5 所示, 聚合物电解质(P)与 SHO 无机电解质的比较表明, 单独使用聚合物或 SHO 型电解质仍难以满足大规模生产所需要的多方面的要求^[1]。对于聚合物电解质, 尽管在加工性上具有显著优势, 但其离子电导率较低且在高电压和热力学性能差, 限制了其在全固态电池中的应用^[55]。相比之下, SHO 型电解质虽然有望结合硫化物、卤化物、氧化物三者的优点, 但无机固态电解质固有的脆性问题仍然存在, 无法适配规模生产中的卷对卷组装工艺, 加工难度较大, 这些限制使得单一材料无法满足商

业化全固态锂电池所需的综合性能^[56]。因此, 将聚合物电解质与 SHO 型电解质相结合, 取各自优势, 克服无机和聚合物单一组分的缺陷, 形成 SHOP 型电解质成为一种较理想的解决方案。

SHOP 电解质有望结合聚合物电解质的柔性、可加工性、低成本与 SHO 电解质高离子电导率、热稳定性和机械强度, 从而实现了性能的显著提升。在 SHOP 电解质中, 聚合物电解质组分赋予了 SHOP 电解质较强的柔韧性, 使其能够适应电池工作过程中不断变化的应力, 同时能够有效降低电池在充放电循环中的机械损伤。此外, 聚合物的

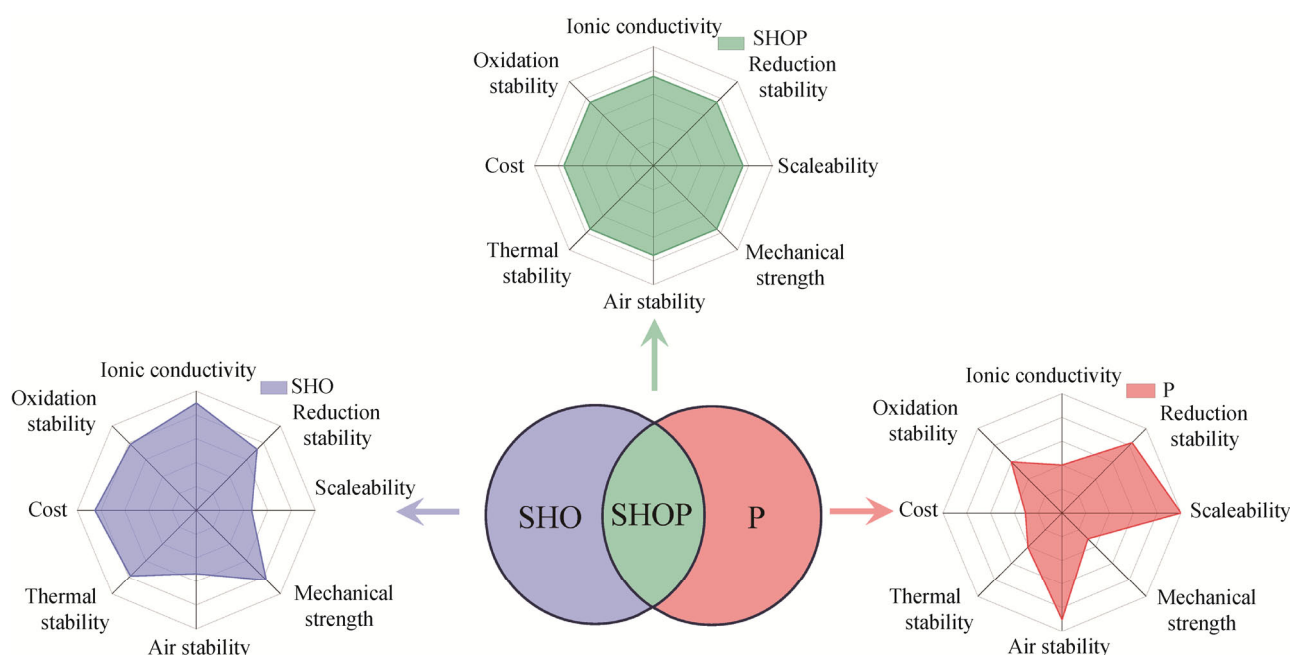


图 5 SHO、聚合物(P)和 SHOP 型电解质性能特点对比图
Fig. 5 Comparison of the performance characteristics of various types of solid electrolytes

良好加工性还使得 SHOP 电解质在生产过程中具有较高的可操作性,能够与现有的卷对卷工艺相兼容。而 SHO 组分则赋予了 SHOP 电解质高离子导电性、高热力学稳定性及电化学稳定性^[57–58]。同时,与单一类型电解质(如 S 或 H)相比,SHO 电解质可能获得更好的溶剂兼容性^[59],因此也更适用于制备复合固态电解质膜常用的湿法工艺。因此,将聚合物电解质与 SHO 电解质相结合,形成的 SHOP 电解质可以平衡商业化所需的性能要求,有望成为未来电池系统中不可或缺的关键材料。SHOP 电解质的提出不仅为全固态锂电池技术提供了新的思路,也为储能技术的发展提供了强有力的支持。通过进一步优化 SHOP 电解质的成分和生产工艺,未来有望在更广泛的应用场景中发挥作用,推动高效、安全、低成本且长寿命的全固态锂电池的普及。

3 总结与展望

本文概述了包括氧化物、硫化物、卤化物、聚合物 4 种单一类型的固态电解质在工业化大规模生产和应用方面存在的挑战。在此基础上,提出了 SHOP 型复合电解质概念用于平衡商业可行性所需的性能特征。SHOP 电解质能够兼具聚合物的加工灵活性、低成本和无机电质的高电导率、高热稳定性和高机械强度等特性,有望满足大规模生产全固态锂电池对固态电解质的严格要求。

尽管 SHOP 型电解质表现出诸多优势,未来研究仍需着力于以下几个方向:1)深化基础成分与结构研究:系统研究不同组分对复合电解质性能的影响,明确各成分的最佳配比和作用机制,同时,深入研究这些成分在复合结构中的相互作用和协同效应,以实现电解质微观结构的精细调控;2)探究介观尺度电化学特性:从介观尺度上深入研究 SHOP 型复合电解质的电化学窗口、热力学稳定性及离子传输机制,特别关注溶剂与无机电解质的化学反应问题,以及锂盐、聚合物与无机电解质的不兼容问题。通过理论分析和预实验筛选,选择出与无机电解质兼容性较好的溶剂体系,以减少不良反应的发生。系统探究包括锂盐种类、浓度以及聚合物链结构、官能团等因素对无机电解质的影响,优化锂盐和聚合物的选择,以及如何通过界面修饰等手段改善它们的兼容性,从而确保 SHOP 型复合固态电解质的稳定性和性能;3)推进宏量制备与低成本应用:优化 SHO 和 SHOP 型电解质的合成工艺,

开发低成本、高产率的制备方法。此外,建立小规模应用示范线,以验证电解质在实用设备中的性能和可行性,为后续商业化应用奠定坚实基础。通过这些关键方向的深入研究和持续创新,有望为固态电解质领域的发展注入新动力,进而推动全固态锂电池技术的突破和广泛应用。

参考文献:

- [1] FAN L Z, HE H C, NAN C W. Tailoring inorganic–polymer composites for the mass production of solid-state batteries[J]. *Nat Rev Mater*, 2021, 6: 1003–1019.
- [2] WANG J, FENG X N, YU Y Z, et al. Rapid temperature-responsive thermal regulator for safety management of battery modules[J]. *Nat Energy*, 2024, 9: 939–946.
- [3] LIU H, LIANG Y H, WANG C, et al. Priority and prospect of sulfide-based solid-electrolyte membrane[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(50): e2206013.
- [4] MIAO X, GUAN S D, MA C, et al. Role of interfaces in solid-state batteries[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(50): e2206402.
- [5] LIU H, LI D B, DONG C X, et al. Generalized interphase design for stabilized Li/inorganic electrolyte interfaces[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(38): 2402064.
- [6] LIU H, ZHU Q S, WANG C, et al. High air stability and excellent Li metal compatibility of argyrodite-based electrolyte enabling superior all-solid-state Li metal batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(32): 2203858.
- [7] TAN D H S, MENG Y S, JANG J. Scaling up high-energy-density sulfidic solid-state batteries: A lab-to-pilot perspective[J]. *Joule*, 2022, 6(8): 1755–1769.
- [8] YU D F, YUAN H C, WEN K H, et al. A CuS-based composite cathode with a high areal capacity for sulfide-based all-solid-state batteries[J]. *Nano Energy*, 2024, 127: 109767.
- [9] WANG C, ZHAO X X, LI D B, et al. Anion-modulated ion conductor with chain conformational transformation for stabilizing interfacial phase of high-voltage lithium metal batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(19): e202317856.
- [10] LI S Y, ZHANG J H, ZHANG S C, et al. Cation replacement method enables high-performance electrolytes for multivalent metal batteries[J]. *Nat Energy*, 2024, 9: 285–297.
- [11] ZHANG S M, ZHAO F P, CHANG L Y, et al. Amorphous oxyhalide matters for achieving lithium superionic conduction[J]. *J Am Chem Soc*, 2024, 146(5): 2977–2985.
- [12] SONG Y B, BAECK K H, KWAK H, et al. Dimensional strategies for bridging the research gap between lab-scale and potentially practical all-solid-state batteries: The role of sulfide solid electrolyte films[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(32): 2301142.
- [13] THOMAS F, MAHDI L, LEMAIRE J, et al. Technological advances and market developments of solid-state batteries: A review[J]. *Materials*, 2024, 17(1): 239.
- [14] DING D C, TAO H C, FAN X M, et al. A hybrid LiCl/Li₆Sn conductive interlayer to unlock the potential of solid-state lithium metal batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(29): 2401457.
- [15] ZHAO N, KHOKHAR W, BI Z J, et al. Solid garnet batteries[J]. *Joule*, 2019, 3(5): 1190–1199.
- [16] HUNNESTAD K A, SCHULTHEIS J, MATHISEN A C, et al.

- Quantitative mapping of chemical defects at charged grain boundaries in a ferroelectric oxide[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(38): e2302543.
- [17] LUO M, WANG C H, DUAN Y, et al. Surface coating enabling sulfide solid electrolytes with excellent air stability and lithium compatibility[J]. *Energy Environ Mater*, 2024, 7(6): e12753.
- [18] JANG D I, KO H Y, PARK J, et al. Artificial byproduct coatings through a sublimated sulfur vapor reaction to enhance the stability of cathode/sulfide electrolyte interfaces[J]. *ACS Energy Lett*, 2024, 9(12): 5966–5976.
- [19] LIANG F, WANG S Z, LIANG Q, et al. Insight into all-solid-state Li–S batteries: Challenges, advances, and engineering design[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(38): 2401959.
- [20] ZUO T T, RUEB R, PAN R J, et al. A mechanistic investigation of the $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}|\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ interface stability in all-solid-state lithium batteries[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 6669.
- [21] HU X, ZHANG Z J, ZHANG X, et al. External-pressure–electrochemistry coupling in solid-state lithium metal batteries[J]. *Nat Rev Mater*, 2024, 9: 305–320.
- [22] LI H, LIN Q S, WANG J Z, et al. A cost-effective sulfide solid electrolyte $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{7.5}\text{O}_{3.5}$ with low density and excellent anode compatibility[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(37): e202407892.
- [23] WANG J Z, CHEN F, HU L, et al. Alternate crystal structure achieving ionic conductivity above 1 mS cm^{-1} in cost-effective Zr-based chloride solid electrolytes[J]. *Nano Lett*, 2023, 23(13): 6081–6087.
- [24] WANG K, REN Q Y, GU Z Q, et al. A cost-effective and humidity-tolerant chloride solid electrolyte for lithium batteries[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 4410.
- [25] LUO J, SUN Q, LIANG J W, et al. Rapidly *in situ* cross-linked poly(butylene oxide) electrolyte interface enabling halide-based all-solid-state lithium metal batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(9): 3676–3684.
- [26] LUO X M, HE X N, SU H, et al. Effective regulation towards electrochemical stability of superionic solid electrolyte *via* facile dual-halogen strategy[J]. *Chem Eng J*, 2023, 465: 143036.
- [27] TUO K Y, SUN C W, LIU S Q. Recent progress in and perspectives on emerging halide superionic conductors for all-solid-state batteries[J]. *Electrochem Energy Rev*, 2023, 6(1): 17.
- [28] LI B, WANG C H, YU R Z, et al. Recent progress on metal–organic framework/polymer composite electrolytes for solid-state lithium metal batteries: Ion transport regulation and interface engineering[J]. *Energy Environ Sci*, 2024, 17(5): 1854–1884.
- [29] SU X, XU X P, JI Z Q, et al. Polyethylene oxide-based composite solid electrolytes for lithium batteries: Current progress, low-temperature and high-voltage limitations, and prospects[J]. *Electrochem Energy Rev*, 2024, 7(1): 2.
- [30] YANG H, JING M X, WANG L, et al. PDOL-based solid electrolyte toward practical application: Opportunities and challenges[J]. *Nanomicro Lett*, 2024, 16(1): 127.
- [31] NIU B, WANG J, GUO Y L, et al. Polymers for aqueous zinc-ion batteries: From fundamental to applications across core components[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(12): 2303967.
- [32] LIU S J, ZHOU L, ZHONG T J, et al. Sulfide/polymer composite solid-state electrolytes for all-solid-state lithium batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(48): 2403602.
- [33] TANAKA Y, UENO K, MIZUNO K, et al. New oxyhalide solid electrolytes with high lithium ionic conductivity $>10 \text{ mS cm}^{-1}$ for all-solid-state batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(13): e202217581.
- [34] KIZILASLAN A, KIRKBIKAR M, CETINKAYA T, et al. Sulfur doped $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolytes with enhanced ionic conductivity and a reduced activation energy barrier[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22(30): 17221–17228.
- [35] XU D L, HE J S, HE Y Y, et al. Amorphization of halide solid electrolytes for lithium super-ionic conductivity[J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(40): 27694–27702.
- [36] HE B J, ZHANG F, XIN Y, et al. Halogen chemistry of solid electrolytes in all-solid-state batteries[J]. *Nat Rev Chem*, 2023, 7(12): 826–842.
- [37] MURAYAMA M, KANNO R, IRIE M, et al. Synthesis of new lithium ionic conductor thio-LISICON: Lithium silicon sulfides system[J]. *J Solid State Chem*, 2002, 168(1): 140–148.
- [38] JUN K, CHEN Y, WEI G, et al. Diffusion mechanisms of fast lithium-ion conductors[J]. *Nat Rev Mater*, 2024, 9: 887–905.
- [39] WANG S, BAI Q, NOLAN A M, et al. Lithium chlorides and bromides as promising solid-state chemistries for fast ion conductors with good electrochemical stability[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(24): 8039–8043.
- [40] YAN H, YAO J M, YE Z R, et al. Al–F co-doping towards enhanced electrolyte-electrodes interface properties for halide and sulfide solid electrolytes[J]. *Chin Chem Lett*, 2025, 36(1): 109568.
- [41] ZHAO F P, SUN Q, YU C, et al. Ultrastable anode interface achieved by fluorinating electrolytes for all-solid-state Li metal batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(4): 1035–1043.
- [42] KWAK H, WANG S, PARK J, et al. Emerging halide superionic conductors for all-solid-state batteries: Design, synthesis, and practical applications[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(5): 1776–1805.
- [43] CAI L, ZHAO-YIN W, KUN R. High ion conductivity in garnet-type F-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *J Inorgan Mater*, 2015, 30(9): 995–1001.
- [44] KANG J R, GUO X, GU R, et al. Enhanced electrochemical performance of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte by anion doping[J]. *Nano Res*, 2024, 17(3): 1465–1472.
- [45] HAN F D, ZHU Y Z, HE X F, et al. Electrochemical stability of $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ and $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(8): 1501590.
- [46] ZHAO R, HU G T, KMIIEC S, et al. New amorphous oxy-sulfide solid electrolyte material: Anion exchange, electrochemical properties, and lithium dendrite suppression *via in situ* interfacial modification[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(23): 26841–26852.
- [47] GUO Y Y, GUAN H L, PENG W X, et al. Enhancing the electrochemical performances of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ electrolyte through P_2O_5 substitution for all-solid-state lithium battery[J]. *Solid State Ion*, 2020, 358: 115506.
- [48] LIANG J W, CHEN N, LI X N, et al. $\text{Li}_{10}\text{Ge}(\text{P}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{S}_{12}$ lithium-ion conductors with enhanced atmospheric stability[J]. *Chem Mater*, 2020, 32(6): 2664–2672.
- [49] ZHANG S M, ZHAO F P, CHEN J T, et al. A family of oxychloride amorphous solid electrolytes for long-cycling all-solid-state lithium batteries[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 3780.
- [50] DAI T, WU S Y, LU Y X, et al. Inorganic glass electrolytes with polymer-like viscoelasticity[J]. *Nat Energy*, 2023, 8: 1221–1228.
- [51] HU L, WANG J Z, WANG K, et al. A cost-effective, ionically conductive and compressible oxychloride solid-state electrolyte for stable all-solid-state lithium-based batteries[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 3807.

- [52] CHENG J Y, ZHANG H C, WANG Z X, et al. O^{2-} substituted Li-richened Li_2ZrCl_6 lattice towards superionic conductivity[J]. *J Energy Storage*, 2024, 89: 111700.
- [53] LUO Q Y, LIU C, LI L, et al. O-doping strategy enabling enhanced chemical/electrochemical stability of Li_3InCl_6 for superior solid-state battery performance[J]. *J Energy Chem*, 2024, 99: 484–494.
- [54] LI Y X, SONG S B, KIM H, et al. A lithium superionic conductor for millimeter-thick battery electrode[J]. *Science*, 2023, 381(6653): 50–53.
- [55] JI J W, LIU C Z, ZHOU Z, et al. Uniform boron nitride nanospheres with reactive surface defects for composite solid-state electrolytes[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2024, 7(11): 13230–13240.
- [56] FRANKENBERG F, KISSEL M, BURMEISTER C F, et al. Investigating the production of all-solid-state battery composite cathodes by numerical simulation of the stressing conditions in a high-intensity mixer[J]. *Powder Technol*, 2024, 435: 119403.
- [57] XU J R, LI Y X, LU P S, et al. Water-stable sulfide solid electrolyte membranes directly applicable in all-solid-state batteries enabled by superhydrophobic Li^+ -conducting protection layer[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(2): 2102348.
- [58] KIM K T, WOO J, KIM Y S, et al. Ultrathin superhydrophobic coatings for air-stable inorganic solid electrolytes: Toward dry room application for all-solid-state batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(43): 2301600.
- [59] JUNG W D, JEON M, SHIN S S, et al. Functionalized sulfide solid electrolyte with air-stable and chemical-resistant oxysulfide nanolayer for all-solid-state batteries[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(40): 26015–26022.

Constructing Composite Solid Electrolytes for Commercial All-Solid-State Lithium Batteries

LIU Hong¹, WU Qian¹, REN Yaoyu¹, ZHANG Xue², NAN Cewen¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, State Key Laboratory of New Ceramic Materials, Beijing 100084, China; 2. Qingdao (KunShan) Energy Development Co., Ltd., Kunshan 215300, Jiangsu, China)

Extended Abstract

The rapid advancement of electric vehicles has increasing demands on the energy density of power batteries (i.e., 400 (W·h)/kg in 2025, and 500 (W·h)/kg in 2030). However, the existing lithium-ion batteries have their theoretical energy capacity limits primarily due to the constraints of graphite anodes. Also, the use of flammable electrolytes in lithium-ion batteries poses significant safety risks, making the development of safer and higher-energy-density batteries an urgent necessity. All-solid-state lithium batteries (ASSLBs), which replace liquid electrolytes with non-flammable solid electrolytes, offer a promising solution to these challenges. The use of solid-state electrolytes can enhance battery safety, extend service life, and enable the use of lithium metal anodes, thus increasing energy density *via* eliminating dendrite growth. Moreover, solid-state electrolytes allow for a wider operational temperature range, reducing a need for complex thermal management systems and further improving energy density.

Solid-state electrolytes are central to the performance of ASSLBs, impacting key metrics such as power density, energy density, and cycle life. The success of ASSLBs large-scale production hinges on the selection of appropriate solid-state electrolyte materials. These electrolytes are generally classified into inorganic and organic polymer types. The inorganic group is further subdivided into oxides, sulfides, and halides. Despite significant progress in each of these types, no single electrolyte material meets all the industrial requirements for ASSLB production. The primary challenge lies in balancing high ionic conductivity at room temperature, low cost, good chemical and electrochemical stability, high thermal stability, high mechanical strength, and ease of processing.

In response, composite solid electrolytes with both inorganic and polymer electrolytes emerge as a promising strategy. These materials offer improved performance characteristics *via* leveraging the benefits of both components. However, the challenge remains in selecting and optimizing the right inorganic and polymer combination to achieve the desired balance of properties. This review introduces a concept of SHOP-type composite solid electrolytes, where "S," "H," "O," and "P" represent sulfides, halides, oxides, and polymers, respectively. SHOP-type electrolytes can overcome the limitations of individual materials *via* utilizing synergistic effects between multiple components. The review also explores the potential advantages of SHOP-type composite electrolytes for the industrialization of ASSLBs, highlighting some promising development directions for future research.

Summary and Prospects This review addresses some challenges faced by four major types of single-phase solid-state electrolytes, i.e., oxides, sulfides, halides, and polymers, in large-scale production and application. These challenges stem from the difficulty of balancing the various performance requirements for commercial feasibility. Oxides offer excellent thermal stability and electrochemical windows but suffer from low ionic conductivity and complex processing requirements. Sulfides provide high ionic conductivity but are prone to air sensitivity and narrow electrochemical windows. Halides, while offering high ionic conductivity and electrochemical stability, face high production costs and poor interface stability with lithium metal anodes. Polymers, known for their flexibility and processability, are limited by low ionic conductivity and poor high-voltage stability.

A concept of SHOP-type composite solid electrolytes is proposed to address these challenges. SHOP-type electrolytes provide a balanced solution that meets the demanding requirements for ASSLBs *via* combining the benefits of polymer electrolytes (i.e., processing flexibility and low cost) with the advantages of inorganic electrolytes (i.e., high ionic conductivity, thermal stability, and mechanical strength). These materials offer a potential for improved safety, performance, and scalability in large-scale production, making them highly promising for future energy storage systems.

Despite their numerous advantages, the development of SHOP-type electrolytes still faces several key challenges. Future research should focus on optimizing the composition and structure of composite solid electrolytes. Understanding the interactions between inorganic and polymer components will be crucial to achieving the ideal performance characteristics. Also, the compatibility of SHOP electrolytes with lithium metal anodes and high-voltage cathodes must be further explored to improve battery efficiency and longevity. Another critical area of research is the reduction of production costs, which is achieved *via* selecting sustainable materials and optimizing processing methods. Innovations in fabrication techniques that can lower costs and improve scalability are essential for the widespread adoption of ASSLBs.

Interdisciplinary collaborations also play a vital role in advancing the development of ASSLB technologies. Researchers can overcome the existing barriers and accelerate the transition of ASSLBs from lab-scale to industrial-scale production *via* integrating insights from materials science, electrochemistry, and engineering. Through continuous innovation and optimization, SHOP-type composite solid electrolytes hold a great promise for enabling the widespread adoption of ASSLBs, driving forward the development of high-energy-density, safe, and long-lasting energy storage systems in the future.

Some significant strides are made in the development of solid-state electrolytes, the challenges remain considerable. SHOP-type composite electrolytes with their potential for balanced performance offer a promising path toward the commercial realization of ASSLBs. With further research and development, these materials can significantly contribute to the advancement of next-generation energy storage technologies.

Keywords all-solid-state lithium batteries; inorganic solid-state electrolytes; polymer electrolytes, sulfides, halides, oxides, and polymers electrolytes