

超薄硫化物固态电解质膜的研究与开发进展

余灿文¹, 刘心怡¹, 张柏松¹, 姜益栋¹, 邓永红^{1,2}, 许晓雄², 池上森^{1,2}

(1. 南方科技大学材料科学与工程系, 广东 深圳 518055; 2. 南方科技大学创新创业学院, 广东省电驱动力能源材料重点实验室, 广东 深圳 518055)

摘 要: 以固态电解质 (SSEs) 代替传统有机液态电解质的全固态锂电池 (ASSLBs) 具有优异的安全性和高的能量密度, 是最有潜力的下一代储能电池。在 SSEs 中, 硫化物电解质具有高离子导电性、低活化能和良好的机械性能而备受关注, 开发超薄硫化物 SSEs 膜可以有效提升 ASSLBs 的能量密度。然而, 硫化物粉末颗粒成膜后, 薄膜强度低和力学性能差, 限制了电解质超薄膜和 ASSLBs 的研究开发进展, 使得制备具有一定力学性能的超薄硫化物 SSEs 膜成为挑战。本文介绍几种常见的硫化物 SSEs 合成方法及其应用进展, 综述硫化物薄膜干法和湿法工艺合成, 薄膜合成过程中黏结剂选择, 薄膜致密化策略以及 SSEs 薄膜与正负极接触稳定性, 探讨材料、制造工艺和系统集成相关的挑战并提出应对这些挑战的策略, 强调硫化物 SSEs 薄膜在实现高比能 ASSLBs 的关键作用。

关键词: 全固态锂电池; 硫化物电解质; 超薄膜制备; 黏结剂; 界面稳定性

中图分类号: TM911.3 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)06-1577-23

网络出版时间: 2025-05-19



锂离子电池 (LIBs) 凭借其优异性能在电动汽车、规模与局域储能和消费电子等领域越来越广泛的应用, 已成为当代新能源领域的重要发展方向。然而, 随着科技进步与需求升级, 传统液态 LIBs 的性能, 比如能量密度已趋近于当前材料体系下的理论极限, 大约在 220~300 (W·h)/kg^[1]。与此同时, LIBs 采用的液态电解质具有可燃性, 会导致电池的安全隐患, 也严重限制了其在特殊场合的应用^[2]。因此, 研发兼具高能量密度与更高安全性能的 ASSLBs 成为破解上述难题的重要途径。

在高比能固态电池的研究探索中, 高性能 SSEs 材料的合成是研究的关键。按照固态电解质材料性质不同主要分为聚合物电解质, 氧化物电解质, 卤化物电解质和硫化物电解质 4 类。传统的聚合物电解质因为室温离子电导率低、电化学窗口窄, 严重制约了其应用^[3]。氧化物电解质通常由高刚性的陶瓷或玻璃陶瓷构成, 其粉体材料具有较大的杨氏模量。在高温烧结之后氧化物电解质会形成大量晶界

导致离子电导率降低, 显著增加采用此类电解质材料的电池内阻, 严重影响电池的电化学性能。此外, 氧化物电解质陶瓷片具有较高的脆性, 易发生破碎或开裂, 限制了其加工性能和应用领域能^[4]。卤化物电解质尽管在室温下具有较高的离子电导率, 但其对湿度异常敏感特性严重影响组装电池的性能和寿命, 电极材料界面稳定性差容易导致电池性能衰减^[5]。相比之下, 硫化物电解质凭借其比肩液态 LIBs 电解质的离子电导率, 低活化能以及优异的加工性能而备受关注。选择合适加工方法可使硫化物 SSEs 的离子传导率达 20 mS/cm 以上, 远超众多液态电解质^[6-7]。设计合成高离子电导率和优异界面稳定性的硫化物 SSEs, 可提高全固态锂电池的循环稳定性和充放电倍率性能。遗憾的是, 基于硫化物 ASSLBs 的电解质层或固态薄膜, 其厚度通常大于 100 μm 才可避免电池循环过程中锂枝晶穿透以及 SSEs 层破裂导致短路。近年来, 超薄硫化物 SSEs 膜的开发受到广泛关注, 其制备技术取得显著

收稿日期: 2024-12-31。 修订日期: 2025-01-20。

基金项目: 国家自然科学基金(22279051); 国家重点研发计划(2022YFB3807700)。

第一作者: 余灿文(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 许晓雄(1979—), 男, 博士, 教授。

池上森(1983—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-12-31. Revised date: 2025-01-20.

First author: YU Canwen (1998-), male, Master candidate.

E-mail: yucw@mail.sustech.edu.cn

Correspondent author: XU Xiaoxiong (1979-), male, Ph.D., Professor.

CHI Shangsen (1983-), male, Ph.D., associate Professor.

E-mail: xuxx@sustech.edu.cn; chiss@sustech.edu.cn

进展。相比于传统厚膜，超薄硫化物 SSEs 膜可以显著降低电池非活性物质含量，提高电池能量密度；还可以提高 Li^+ 传输效率，降低电解质面电阻和电池内阻，提升电池循环性能和倍率性能。当硫化物 SSEs 层厚度小于 $100\ \mu\text{m}$ 时，需要加入黏结剂而导致其电导率小于 $1\ \text{mS/cm}$ 。因此，基于硫化物电解质高离子电导率、高强度、高韧性和超薄化电解质膜的开发是高比能硫化物 ASSLBs 的发展方向。

本文聚焦硫化物 SSEs 超薄膜在高比能 ASSLBs 中的关键应用，介绍硫化物 SSEs 应用进展及其合成方法，综述硫化物 SSEs 薄膜干法和湿法工艺合成，薄膜合成过程中黏结剂选择，薄膜致密化策略以及 SSEs 薄膜与正负极接触稳定性，分析制备高离子电导率和优异机械性能超薄隔膜的关键因素，探讨与材料、制造工艺和系统集成相关的挑战并提出应对这些挑战的策略。

1 硫化物 SSEs

硫化物 SSEs 因其出色的柔韧性和高离子电导率特性，在固态电池领域展现出了独特的优势^[8]。硫化物电解质材料的发展历程，标志着其从低导电性能至高导电性能的显著跃进

1.1 硫化物 SSEs 发展史

硫化物 SSEs 的研究活动始于 20 世纪 80 年代，

彼时主要聚焦于多组分玻璃相化合物的探索，这类材料在常温条件下的离子电导率通常不超过 $1\ \text{mS/cm}$ 。1981 年，Souquet 等^[9]在由 GeS_2 与 Li_2S 、 Na_2S 、 Ag_2S 等构成的玻璃相体系中，首次观测到离子传导现象，并深入分析了 $\text{M}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 体系中的玻璃形成机理及离子传导性质。然而，随着 LIB 商业化步伐的加快，SSEs 的研究在 90 年代后遭遇了一段停滞期。直至 1990 年，日本学者 Kanno 等^[10]取得了突破性进展成功合成 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ ，将 SSEs 在室温下的离子电导率提升至大于 $1\ \text{mS/cm}$ 的水平激发了科学界对 SSEs 研究的热情，也为后续科研工作的推进奠定了重要基础。此后，研究重心逐渐转移到锂基硫化物材料上，诸如 LGPS ($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$) 和 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 等，这些硫化物因其室温下展现出的卓越电导性能，超越了众多液态电解质，从而在固态电池研究领域备受瞩目。至 2014 年， $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 合成条件优化，电导率达到 $17\ \text{mS/cm}$ ，理论电导率更是高达 $72\ \text{mS/cm}$ 。到 2018 年，在得益于先进材料工程和对复杂晶体离子传输结构的探索，硫化物 SSEs 电导率达到了 $21\ \text{mS/cm}$ 。在 2023 年，材料设计策略的创新以及新离子传输框架设计使得硫化物 SSEs 电导率更是达到了 $32\ \text{mS/cm}$ 。随着导电性和稳定性的不断提高，硫化物 SSEs 已成为下一代电池最有前途的候选材料之一，可提供更安全、更高效的储能解决方案^[11]。

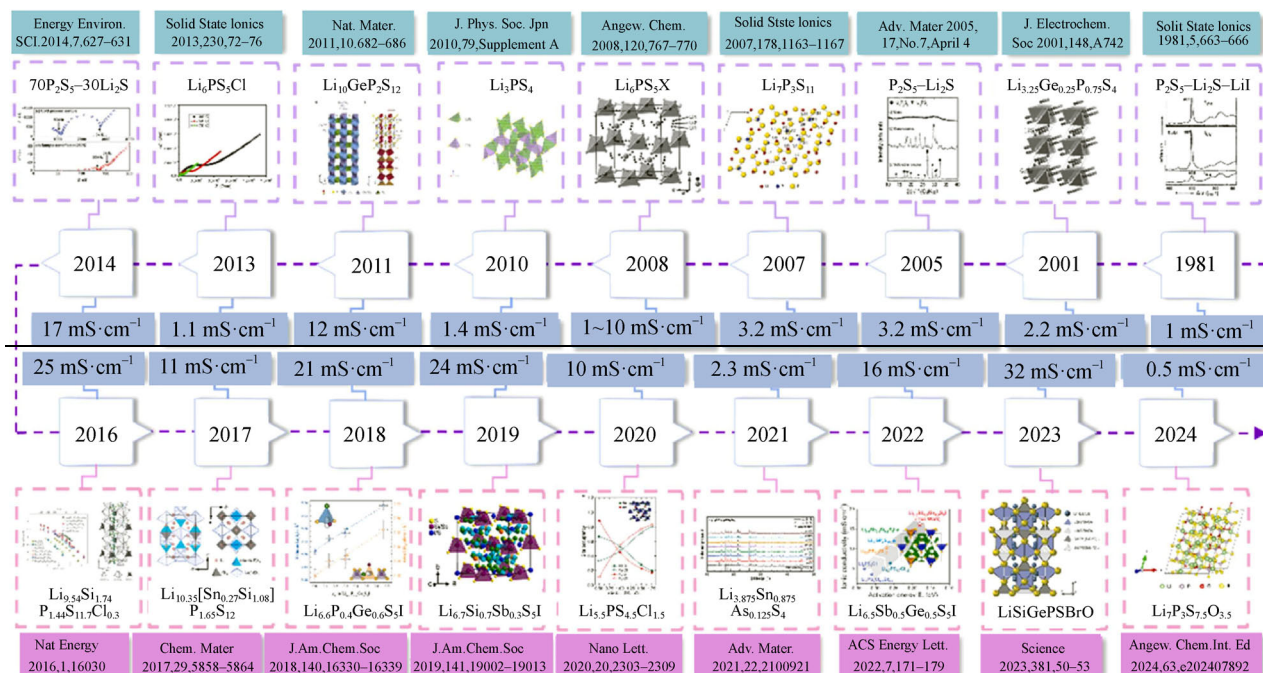


图1 典型硫化物 SSEs 的研究进展^[12]

Fig. 1 Research progress on typical sulfide SSEs^[12]

1.2 不同类型的硫化物 SSEs

随着研究的不断深化, 硫化物电解质被进一步细化为 5 大类别: 玻璃相、玻璃陶瓷、*thio*-LISICON 型、LGPS 型以及锂银锗硫型。在表 1 中总结了几种典型硫化物 SSEs 的特征参数。

1.2.1 玻璃相 玻璃相硫化物电解质具有各向同性的 Li^+ 传播路径, 晶界电阻易消除, 与正负极材料的兼容性均较好, 因而在 ASSLBs 利用率高, 但玻璃相电解质低离子电导率性质使电池性能受限。玻璃相硫化物主要由 Li_2S 、 GeS_2 和 SiS_2 等关键组分构

成, 如典型的 $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{S}_5$ 玻璃体系中, 不同的 Li_2S 含量等导致不同的晶相结构。 Li_2S 含量较少时体系以双四面体 $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ 单元为主导, 而 Li_2S 含量较多时则玻璃晶相中单四面体 PS_4^{3-} 中占主导地位 (见图 2a)。为了进一步优化离子电导性能, 研究者们采取了多种策略, 如调整组分比例^[13]、引入卤化物盐 (如 LiCl 、 LiBr) 或锂氧酸盐 (如 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) 等^[14]。通过巧妙地引入 LiCl , 可以将玻璃相硫化物的离子电导率提升至 1.3 mS/cm , 为玻璃相硫化物在固态电池领域的应用开辟了新路径。

表 1 典型硫化物电解质的特征参数

Table 1 Characteristic parameters of typical sulfide electrolytes

Types	SSE	Activation energy/(J·mol ⁻¹)	Ionic conductivity/(mS·cm ⁻¹)	Electrochemical window / V vs. Li/Li ⁺ [30]	Reference
Glasses	37Li ₂ S–18P ₂ S ₅ –45LiI	3.0×10 ⁴	1.0	0.0–2.0	[31]
	57Li ₂ S–38SiS ₂ –5Li ₄ SiO ₄	3.6×10 ⁴	2.0		[31]
Glass ceramic	70Li ₂ S–30P ₂ S ₅	1.2×10 ⁴	3.2	1.7–2.4	[32]
	Li ₇ P ₃ S ₁₁	3.1×10 ⁴	1.0	2.3–2.4	[33]
<i>Thio</i> -LISICON	Li _{3.25} Ge _{0.25} P _{0.75} S ₄	2.0×10 ⁴	2.2	1.7–2.2	[34]
	Li _{3.4} Si _{0.4} P _{0.6} S ₄	2.8×10 ⁴	0.6		[10]
LGPS-type	Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂	2.4×10 ⁴	12.0	1.7–2.2	[35]
	Li _{10.35} Ge _{1.35} P _{1.65} S ₁₂	2.6×10 ⁴	14.0		[36]
	Li ₁₀ Ge(Sb _{0.075} P _{0.925}) ₂ S ₁₂	2.6×10 ⁴	17.0		[37]
Argyrodite-type	Li ₆ PS ₅ Cl	3.2×10 ⁴	4.7	1.7–2.1	[38]
	Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{1.5}	2.8×10 ⁴	9.4	1.7–2.1	[26]
	Li _{5.3} PS _{4.3} Cl _{1.7}	2.1×10 ⁴	17.0		[39]
	Li _{5.3} PS _{4.3} ClBr _{0.7}	1.5×10 ⁴	24.0		[40]

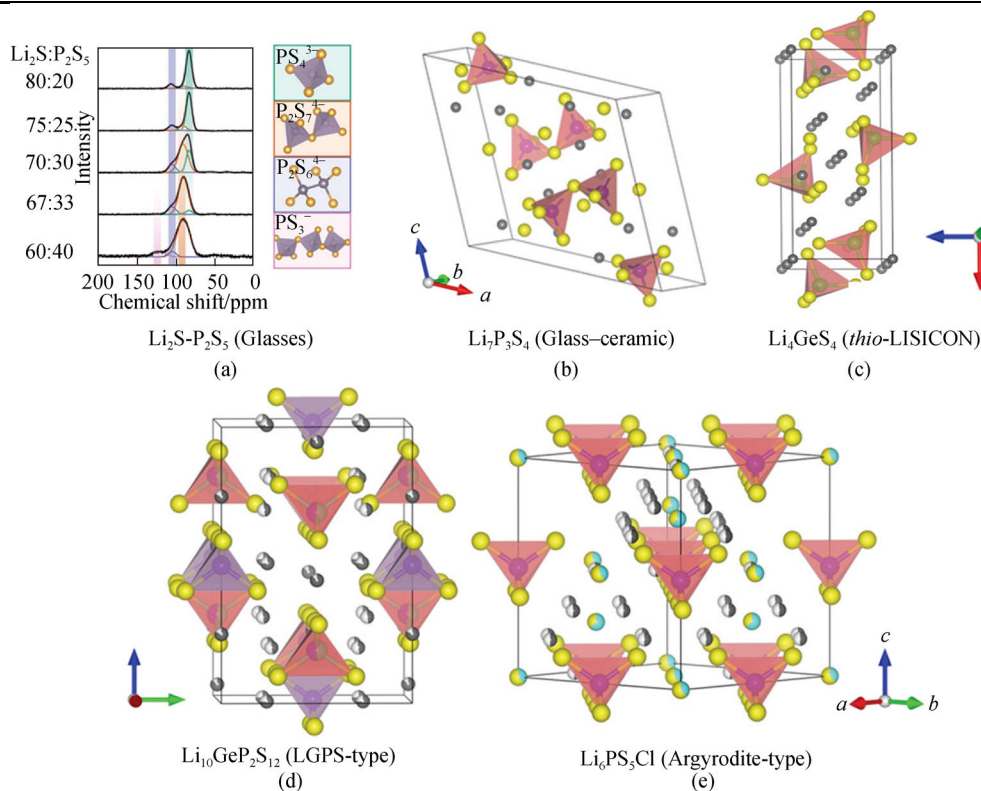


图 2 典型硫化物电解质晶体结构^[29]

Fig. 2 Crystal structure of typical sulfide electrolytes^[29]

1.2.2 玻璃陶瓷 玻璃陶瓷则是一种通过在玻璃基体中嵌入晶体相而形成的复合材料 (见图 2b)。在特定的条件下, 这些亚稳态晶体能够表现出卓越的导电性能, 通过调控材料的成分和热处理工艺, 可以显著提升导电率。Johnson 等^[15]对锂铝硅酸盐玻璃与玻璃陶瓷的电导率进行了深入研究, 发现成核剂的加入能够有效促进样品的结晶过程, 从而大幅提高电导率。这些材料的导电性能随着温度的升高而逐渐增强, 在 65 °C 时玻璃陶瓷的电导率达到了 2.1 mS/cm。此外, 研究者们还通过优化材料成分、进行元素替换、设计复合结构以及调控结晶等手段, 进一步提升了玻璃陶瓷的电导性能, 为其在固态电池等领域的应用奠定了坚实基础^[16]。尽管玻璃-陶瓷相硫化物离子电导率优于玻璃相电解质, 但其合成步骤复杂, 容易导致低离子电导率晶相结构产生以及其他杂质引入, 目前在离子电导率、界面稳定性等方面的综合性能仍无法达到 ASSLBs 实际要求。

1.2.3 thio-LISICON 型 thio-LISICON 型材料是在 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 体系中发现的一种具有高离子电导率的硫化物 (见图 2c), 通过 S 取代 $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 中的 O 而得到。S 的电负性低于 O, 半径更大, 可导致电解质中 Li^+ 结合能下降而拓宽 Li^+ 传输通道, 通常具有比氧化物 LISICON 更高的离子电导率, 但其离子电导率低, 通常在 1 mS/cm 以下。Kanno 等^[17]报道了这类材料, 随后 Murayama 等^[10]通过部分替代 Al^{3+} 或 P^{5+} , 将 $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 在 27 °C 时的导电率提升至 0.6 mS/cm。thio-LISICON 型材料具有高电化学稳定性和与含硫电极的良好界面相容性, 在锂硅硫化物体系中也展现出了巨大的应用潜力^[18]。总之, thio-LISICON 在多种全固态电池配置中均展现出了卓越的电导率和稳定性, 针对该类材料的研究范围正在不断扩大, 其在固态电池等领域的应用前景十分广阔。

1.2.4 LGPS 型 LGPS 型硫化物 SSEs 以 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 为典型代表 (见图 2d), 具备三维晶体结构特征, 为 Li^+ 的快速迁移提供了有利条件, 但 LGPS 硫化物中 Ge 元素价格偏高, 实现实际应用成本高。关于 LGPS 及其改性材料的研究, 主要聚焦于选择低价元素替换、材料合成技术的优化、晶体结构的深入分析以及离子传输机制的探索^[19]。通过采用 Si 或 Sn 元素替代 Ge, 既有效降低了成本, 又维持了稳定的电导率性能^[20]。Kuhn 团队^[21]发现 $\text{Li}_{11}\text{Si}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ 的离子电导率与 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 相当, 并且表现出更高的 Li^+ 扩散速率, 然而, 其高压合成条件限制了大规模商业

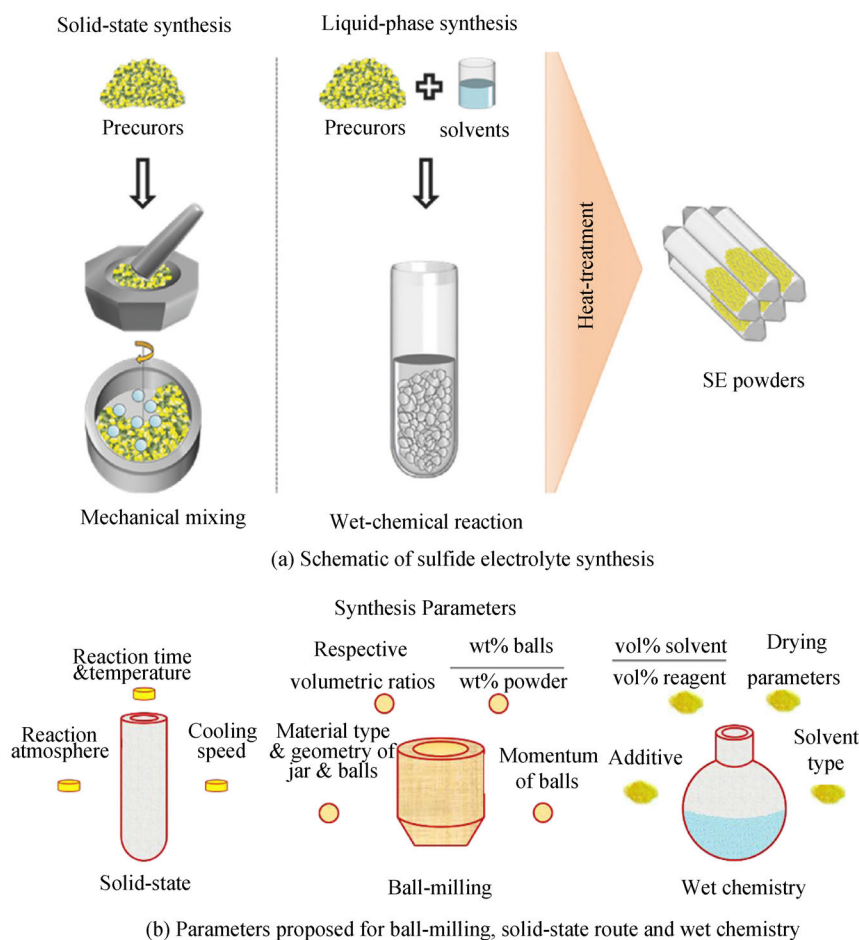
化应用的可能性。相比之下, $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 因具有更高的经济性和易于规模化合成的特点, 成为了一种更具吸引力的选择。此外, 通过 O 取代 S 的策略开发的 $\text{Li}_{9.42}\text{Si}_{1.02}\text{P}_{2.1}\text{S}_{9.96}\text{O}_{2.04}$ (LSiPSO) 材料, 其晶胞中的 O 原子主要占据 $\text{P}_2[\text{S/O}]_4$ 四面体的顶点位置, O 掺杂显著增强了材料的电化学稳定性。尽管掺 O 导致离子电导率略有下降, 但 LSiPSO 仍保持 10 mS/cm 的高离子电导率^[22], 这些对材料合成方法、晶体结构特征以及离子传输性能的系统研究, 不仅揭示了 LGPS 型 SSEs 在固态电池领域的广泛应用潜力, 也为后续的材料性能优化和电池系统设计提供了重要指导。

1.2.5 锂银锗硫型 锂银锗硫型 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ 具有室温高离子电导率和成本低的特点, 是非常有实际应用前景的硫化物 SSEs, 尽管其空气稳定性较差。此类硫化物具有 $F\bar{4}3m$ 空间群的立方结构, 卤素阴离子 X^- 占据面心立方晶格 (4a) 的位置, 与八面体位上的孤立 PS_4 四面体 (P 在 4b) 和一半四面体位上的自由 S (4d) 相结合, Li^+ 则随机分布在四面体间隙中 (见图 2e)。围绕阴离子位点的相互连接的路径, 体系中存在三维 Li^+ 扩散路径^[23]。 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 和 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 离子电导率可达 1.9 mS/cm 和 6.8 mS/cm, 因为 S^{2-} 和 X^- 位点之间的部分交换, S^{2-}/X^- 阴离子的无序性促进了 Li^+ 的扩散^[24]。而对于 I^- (2.2 Å) 的半径较大不能与 S^{2-} (1.8 Å) 交换, 形成了更有序的阴离子框架而具有更高的活化能垒和更低的长程离子导电性^[25]。Nazar 等^[26]制备了富含 Cl^- 的 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ 离子电导率可达 9.4 mS/cm, 进一步烧结致密化后离子的电导率高达 12 mS/cm, $\text{S}^{2-}/\text{Cl}^-$ 位点的高度无序改变了阴离子电荷状态并引发更快的 Li^+ 扩散。此外, 用 Ge^{4+} 、 Si^{4+} 和 Sb^{5+} 对 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 进行异价掺杂能够扩大晶胞和提升 Li^+ 浓度。Kraft 等^[27]发现 $\text{Li}_{6.6}\text{Ge}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{S}_5\text{I}$ 离子电导率可达 18 mS/cm, Zhou 等^[28]发现 $\text{Li}_{6.6}\text{Si}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{S}_5\text{I}$ 的离子电导率可达 24 mS/cm, 因为除了阴离子无序的影响之外, 晶胞中额外增加的 Li^+ 促进了长程扩散。

1.3 硫化物 SSEs 合成方法

在硫化物 SSEs 的制备工艺中, 不同的合成方法对其结构与离子电导率的影响显著, 选择合适的合成方法并优化工艺参数^[41–42]。目前, 主流的制备策略包括固相合成法、机械化学合成法以及液相合成法 (见图 3a 和图 3b)。

1.3.1 固相合成法 固相合成法是制备硫化物 SSEs 应用最广泛的方法, 利用高温热处理促使化学

图 3 硫化物电解质合成工艺^[41-42]Fig. 3 Process of synthesizing sulfide electrolytes^[41-42]

键的断裂以及原子重新排列。首先将前驱体粉末进行充分手动或者机械研磨处理,在真空或惰性气体的保护下,对混合物进行高温烧结合成硫化物电解质。烧结过程中的各项关键参数,如烧结温度、退火时间、升降温速率等均对电解质有显著影响。Yu 等^[38]通过直接退火混合前驱体的方式合成 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, Li^+ 电导率为 5 mS/cm , 延长退火时间和减缓冷却速率有助于提高材料的结晶度优化离子电导率。此外淬火技术可以有效地保留高温原子构型而进一步提升 SSEs 的综合性能。固相合成法也存在一定的局限性,如耗时较长,在实际工业生产中能耗高。

1.3.2 机械化学合成法 机械化学合成法通过机械力作用如球磨促进化学反应而形成 SSEs 结构^[43]。Moritz 等^[44]对 Li_3PS_4 机械化学合成过程进行研究,分析调整旋转速度、研磨介质尺寸及填充比例等关键参数的影响,结果表明,使用较大的研磨介质 (10 mm)、最高的旋转速度 (1200 r/min) 以及中等的填充比例 (0.3) 时,可以在 3 h 内完成合成过程,同时保证 SSEs 离子电导率和产量。此外, Li_3PS_4 的机械化学合成

会形成玻璃相结构,在高应力条件下,部分产物能够转化为晶态 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 。机械化学合成法适合在实验室合成高性能 SSEs,在实际工业生产中应用有限,因为需要的能耗比固相合成更高,耗时更长。

1.3.3 液相合成法 液相合成法是将原料分散或溶解于溶剂中通过化学方法制备硫化物 SSEs,所合成的电解质均一,成分可控,合成反应时间短,可大规模生产^[43,45]。根据原料的溶解状态,液相法可细分为悬浮液型、溶液型和混合型 3 种。悬浮液型液相法,即将不溶或难溶的原料分散在溶剂 (如四氢呋喃、乙腈、乙酸乙酯等) 中形成均匀的颗粒混合物,在搅拌下缓慢形成前驱体,随后通过分离溶剂和热处理步骤得到硫化物电解质^[46-47]。Ohsaki 等^[48]采用湿法研磨和溶解-沉淀过程制备细小 Li_2S 颗粒,并通过液相振荡法合成了高离子导电性的尺寸均一的纳米级 Li_3PS_4 颗粒。溶液型液相法是通过选择适当溶剂溶解原料后,后蒸发溶剂而获得原子级混合前驱体,经过热处理后得到 SSEs。Lim 等^[49]利用强亲核试剂 LiSEt 与 P_2S_5 反应,形成了可溶性的中间体

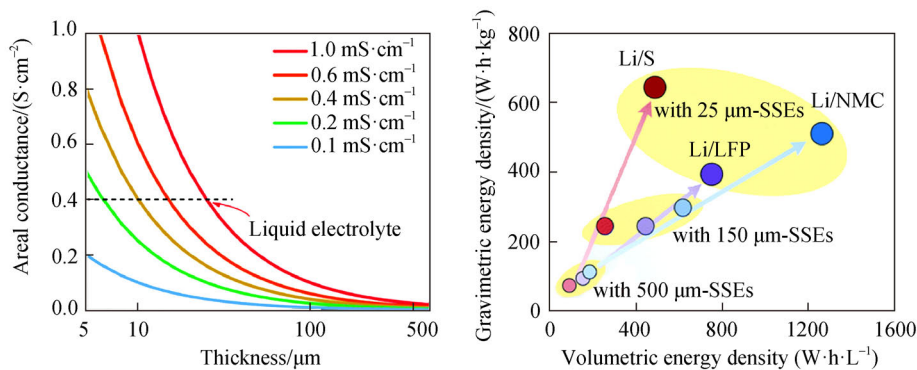
$\text{LiSEt} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$, 并进一步与 Li_2S 反应, 成功生成了导电的 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 电解质, 其离子电导率在室温下约为 0.1 mS/cm 。同样, Subramanian^[50]通过溶解前驱体、去除溶剂和热处理 3 个步骤制备 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ 电解质, 25°C 时离子电导率为 2.9 mS/cm 。混合型液相法则介于悬浮液型和溶液型之间, 通常只有部分反应物能够溶于溶剂中。制备过程与溶液型类似, 反应物经过充分的分散和溶解后, 通过溶剂蒸发得到混合均匀的电解质前驱体, 最后再经过高温处理即可获得目标电解质。液相法在制备硫化物 SSEs 方面展现出了显著优势, 避免了传统机械球磨法的复杂性和高能耗, 适合大规模生产。然而, 该方法也存在一些不足之处, 如反应机理尚不明晰、包括引入杂质、离子电导率有待提高、工艺尚不成熟以及产量较低等, 这些问题仍需进一步深入研究并寻求解决方案。

2 硫化物 SSEs 薄膜的制备

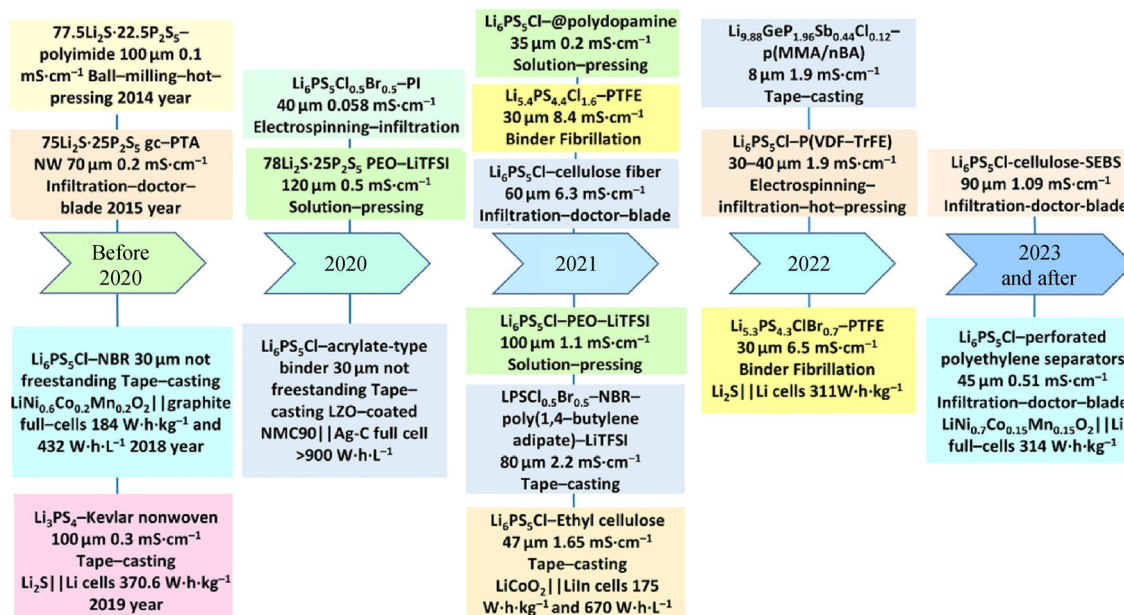
ASSLBs 在放电过程中不可避免的会有锂金属沉积导致锂枝晶产生, 为避免锂枝晶的穿透导致 SSEs 层的破裂, SSEs 层的厚度通常在 $100 \mu\text{m}$ 以上。然而, 更薄的 SSEs 层可以减少全固态锂电池的非活性含量, 降低电解质层的离子电阻, 显著提高固态电池能量密度。

2.1 硫化物 SSEs 薄膜研究进展

高性能电解质的评判标准不仅局限于超过 1 mS/cm 的离子导电性、对锂枝晶生长的强抑制能力、低于 $50 \text{ \$/kg}$ 的成本效益, 还涵盖了良好的空气稳定性与设备兼容性, 这些特性对于降低制造成本、实现大规模生产至关重要^[52–54]。此外, 降低硫化物 SSEs 厚度与提高离子电导率同样重要。由图 4a 可见, 离子电导率为 1 mS/cm 的硫化物材料, 当其厚度



(a) Variation of ionic conductivity with thickness of SSEs (left) and energy density of solid-state lithium battery varies with the thickness of solid electrolyte (right)



(b) A brief chronology of the development of some important events in sulfide-based composite solid electrolyte films for ASSBs

图 4 硫化物 SSEs 薄膜研究进展^[42,51]

Fig. 4 Progress on sulfide SSEs films^[42,51]

为 $50\mu\text{m}$ 时, 即可保持与液态电解质相当的电导性能。此外, ASSLBs 的电池级能量密度也与 SSEs 的厚度成反比。据报道, 对于 $\text{Li} \parallel \text{SSEs} \parallel \text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811) 软包电池, 设置硫化物 SSEs 厚度为 $150\mu\text{m}$ 时, 其能量密度仅约为 $250(\text{W}\cdot\text{h})/\text{kg}$ 和 $600(\text{W}\cdot\text{h})/\text{L}$, 而当其 SSEs 厚度降低为 $25\mu\text{m}$ 时, 能量密度高达约 $500(\text{W}\cdot\text{h})/\text{kg}$ 和 $1200(\text{W}\cdot\text{h})/\text{L}$ [51]。

图 4b 简要描绘硫化物 SSEs 薄膜重要事件时间线。通过干 (湿) 混合-冷压制备的复合硫化物 SSEs 薄膜通常不具柔韧性, 厚度在 $60\mu\text{m}$ 以上且离子导电性一般低于 $2\text{mS}/\text{cm}$, 这种方法不适合大规模工业化应用。通过将硫化物浆料涂覆在无纺布或使用电纺丝-渗透-热压技术制备的薄膜, 其离子导电性相对较高可达 $2\text{mS}/\text{cm}$, 且较有较好的机械性能, 不足的是厚度仍大于 $30\mu\text{m}$ 。与湿法相比, 通过干法制备的膜的离子导电性可以甚至达到 $8\text{mS}/\text{cm}$ 以上, 但是干法制备的硫化物薄膜其厚度难以降低到 $20\mu\text{m}$ 以下。可以使用浇筑法来制备 $8\sim 70\mu\text{m}$ 厚度可控, 离子电导率为 $1\sim 2\text{mS}/\text{cm}$ 的硫化物 SSEs 薄膜。因此, 这种方法成为了大规模生产超薄复合电

解质膜的一种极具前景的途径。在未来, 选择使用更高粘性的黏结剂来减少黏结剂的使用量, 使用离子导电性更高的硫化物电解质 ($>10\text{mS}/\text{cm}$) 以及改进制膜技术, 进一步优化硫化物电解质膜的离子导电性和机械性能, 实现高能量硫化物固态锂电池的商业化。

2.2 湿法制膜

湿法制备 SSEs 薄膜具有成本低、操作简单和产量大等特点, 被广泛应用于工业生产。然而, 湿法制膜中所使用溶剂会对硫化物 SSEs 产生不同程度的影响。以 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 为例, 最直观的是表现是在 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 分散在不同溶剂中时会有不同的颜色表现 (见图 5a), 电解质结构中的 $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ 会与溶剂发生反应形成 $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ 和 PS_4^{3-} 导致电解质结构变化而离子电导率降低 (见图 5b 和图 5c) [55]。湿法制膜过程通常包括 3 个关键步骤: 将 SSEs 和黏结剂均匀分散在溶剂中, 形成均匀的浆料; 使用涂布法等技术使浆料成膜; 最后从形成的膜中去除溶剂。湿法制备复合 SSEs 薄膜主要包括湿混-冷 (热) 压、浇筑法和渗透法。

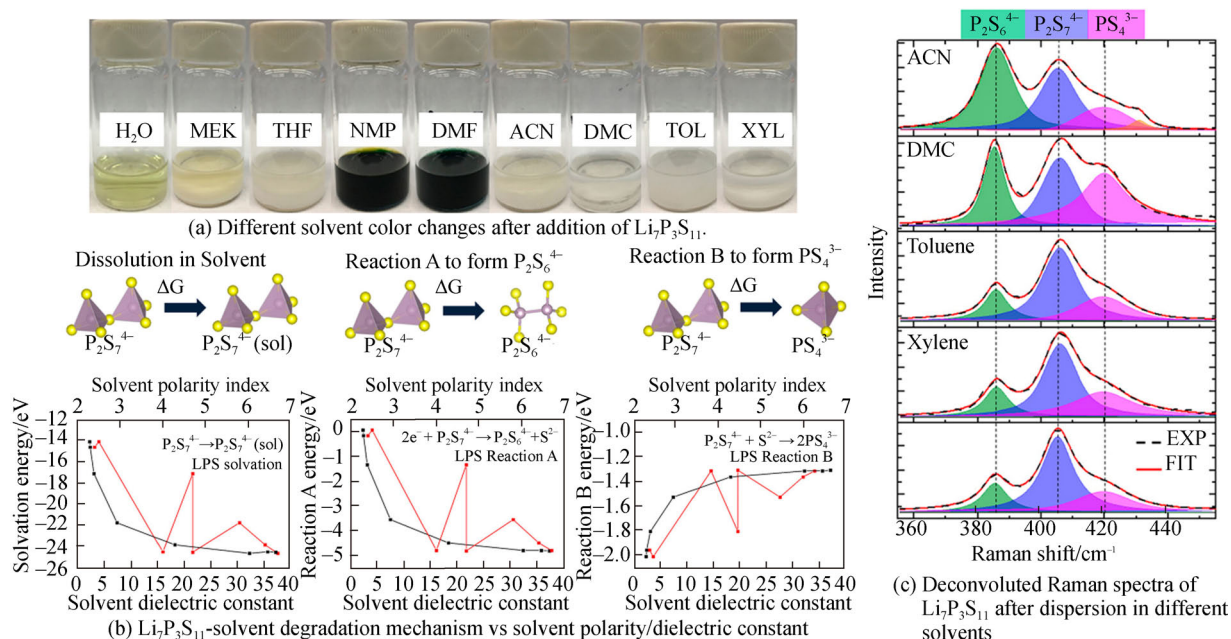


图 5 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 在不同溶剂中的反应 [55]

Fig. 5 Reactions of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ in different solvents [55]

2.2.1 湿混-冷 (热) 压 湿混-冷 (热) 压是实验室常用的一种方法。如图 6a 所示, 首先, 将聚合物黏结剂溶解在甲苯等有机溶剂中, 然后加入硫化物电解质, 蒸发溶剂。最后, 将得到的复合电解质粉末在一定的温度和压力下冷压 (或热压) 成独立的颗粒。通过湿法混合, 聚合物黏结剂的均匀

分散性将得到有效改善, 从而获得离子电导率低于 $1\text{mS}/\text{cm}$ 和厚度不超过 $100\mu\text{m}$ 的电解质膜 [56]。湿混-冷 (热) 压法虽然在实验室中得到广泛应用, 但在实际应用中仍面临许多障碍。压实过程中压力过大可能导致电解质膜变形甚至破裂, 而压力过低则会导致电解质粉末的粘结较弱而机械力学性能较差。此

外, 用该方法制备的复合电解质膜在尺寸方面具有局限性, 更大的尺寸需要更大吨位的压力机。因此, 这种制备方法很大程度上受到所用设备能力的限制, 目前仍难以实现工业化大规模生产硫化物电解质薄膜。

2.2.2 浇注法 浇注法是一种大规模制备复合 SSEs 薄膜的有效方法。如图 6b 所示, 将黏结剂溶解到溶剂中形成溶液, 将硫化物加入到溶液中并混合以形成硫化物电解质浆液。然后将粘度调整后的浆料均匀地浇铸在基材上, 然后通过干燥将溶剂从浆料中除去而得到电解质薄膜。该方法能够精确控制电解质薄膜厚度, 并且制造工艺相对成熟、简单, 适合大规模生产。然而, 该方法通常只能使用非极性溶剂 (如甲苯和二甲苯), 极性溶剂分子 (如二甲基甲酰胺和乙腈) 中具有孤对电子的羟基和氨基等基团会对硫化物进行亲核进攻, 导致硫化物电解质分解和离子电导率降低^[57]。因此, 浇注法通常只使

用低极性或非极性的溶剂, 只有少数能在低极性或非极性溶剂中溶解的黏结剂, 如丁腈橡胶和 SBR^[58]。此外, 硫化物 SSEs 颗粒在浇筑过程中容易被聚合物包裹, 这导致复合膜的离子电导率较低。

2.2.3 渗透法 在浇注成膜过程中, 硫化物 SSEs 颗粒通常被黏结剂包裹, 阻碍 Li^+ 在硫化物颗粒之间的传导, 而导致离子电导率的降低。渗透法能够构建三维 Li^+ 传输通道, 使得 Li^+ 具有连续的传递路径, 这种方法包括 2 种类型 (见图 6c): 一种是将聚合物渗透到三维硫化物框架中; 而另一种是将硫化物渗透到由聚合物黏结剂形成的三维网络中。对于以硫化物为骨架, 聚合物黏结剂为填料的复合电解质膜, 具体的制备过程是将聚合物单体渗透到三维硫化物框架中, 然后进行原位聚合, 形成独立的硫化物/聚合物复合膜。由于硫化物电解质颗粒形成了良好的三维网络, 使得 Li^+ 不仅可以快速扩散通过硫化物结构, 而且可以沿硫化物/聚合物界面扩散^[59]。对于

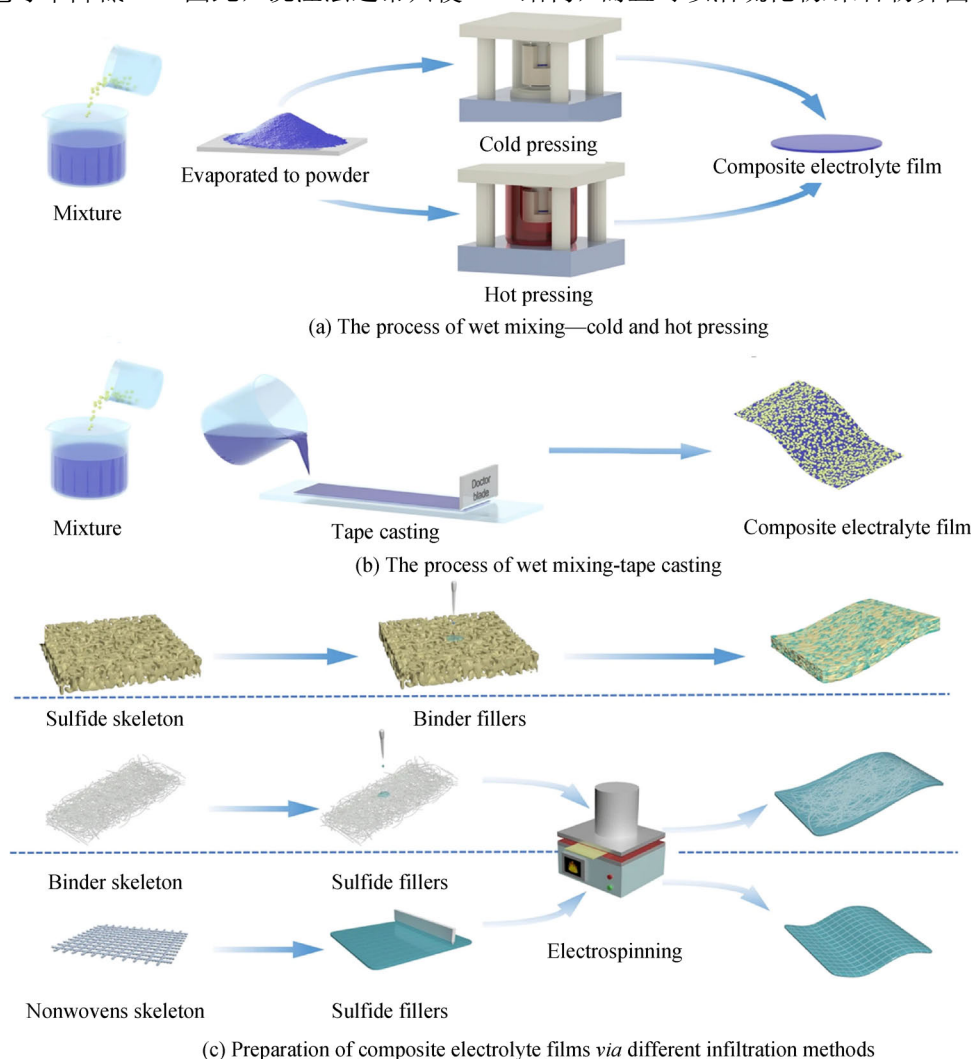


图 6 湿法制备硫化物电解质膜工艺^[61]

Fig. 6 Wet preparation of sulfide electrolyte membrane process^[61]

以聚合物粘合剂为骨架和硫化物为填料的复合电解质膜, 该方法是将硫化物电解质悬浮液渗透到聚合物骨架中, 然后通过冷压或热压形成薄膜。聚合物黏结剂骨架通常有 2 种选择: 一种是商用无纺布; 另一种是通过静电纺丝技术合成的三维纤维网络^[60]。渗透法通过引入柔性聚合物框架, 可以减小 SSEs 层的厚度, 同时获得优异的机械性能和较高的室温离子电导率。

2.3 干法制膜

在湿法液相合成过程中, 常用低极性溶剂溶解

硫化物 SSEs 和黏结剂, 溶剂通常会与电解质反应导致合成的薄膜离子电导率下降。此外, 硫化物 SSEs 容易被黏结剂包裹, 阻碍了硫化物颗粒之间的离子传输, 导致复合电解质膜的离子电导率低。相比之下, 干法制膜工艺能避免溶剂对电解质影响、黏结剂使用量、工艺简便容易实现、能耗低等优点, 能最大程度保持硫化物高离子电导率而引起了业界的广泛关注。如图 7 所示, 目前制备复合电解质膜的方法主要有粉末压片、粉末喷涂和黏结剂原纤化 3 种。

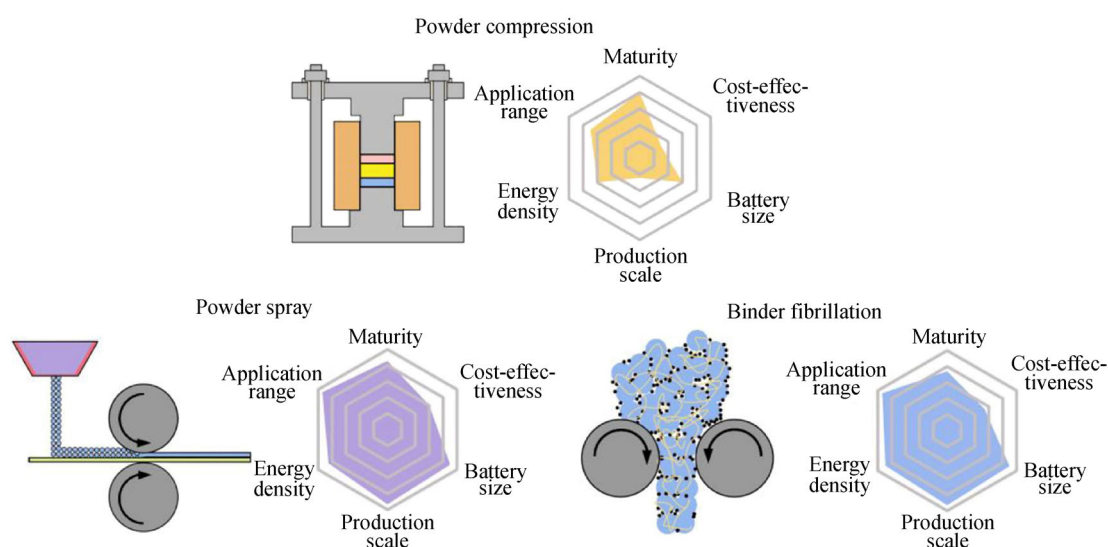


图 7 干法制备硫化物电解质膜工艺^[65]

Fig. 7 Dry preparation of sulfide electrolyte membrane process^[65]

2.3.1 粉末压片 粉末压缩因其工艺简单和成本效益而被广泛使用在实验室规模的复合 SSEs 薄膜制备中。该方法包括通过球磨将聚合物黏结剂与硫化物电解质干混合, 然后冷 (热) 压形成厚度为 60~100 μm 的复合电解质膜。然而, 这种方法制备薄膜弹性模量低、柔韧性差、易开裂, 受使用模具尺寸限制, 难以大规模产业化应用。粉末压片使用的刚性模具和以及单向压片存在应力和密度分布不均、导致成膜后低密度及高孔隙率。此外, 聚合物黏结剂容易聚集, 阻碍离子传递, 导致离子电导率下降, 制备的复合 SSEs 膜通常具有约 0.1 mS/cm 的低离子电导率^[62-63]。进一步提高电解质膜的离子电导率, 可以采用热压的方法对电解质膜进行致密化处理, 这就要求电解质膜具有良好的热稳定性和力学性能。

2.3.2 粉末喷涂 粉末喷涂已经被广泛用于商业化制备 SSEs 薄膜。首先, 将硫化物电解质和聚合物黏结剂粉末均匀混合, 利用针电极和对电极之间发生静电放电使得混合物粉末带电, 将粉末沉积在

对电极上。最后, 将沉积的粉末轧制成致密的复合电解质膜。粉末喷涂的 2 种常用技术是静电喷涂 (PES) 和静电圆柱体法 (EDM)^[64]。静电喷涂技术主要受充电电压、喷气压力、喷枪电极尖端与集流器距离等参数的影响。目前, 粉末喷涂主要应用于制备复合电极, 在制备解质薄膜领域报道有限, 因为使用粉末喷涂技术制备电解质薄膜时难以实现薄膜厚度的精确控制, 而对于全固态锂电池, 不均匀的电解质膜厚度会严重影响到电池的比容量和质量能量密度以及循环稳定性。此外, 粉末喷涂通常需要使用相对大量的黏结剂 (>5.0 %, 质量分数), 熔融后的黏结剂会粘附在硫化物颗粒表面, 形成绝缘层, 阻碍 Li^+ 在硫化物电解质中的传导。选择具有强附着力的黏结剂有助于减少黏结剂的使用量, 提高复合电解质膜的离子导电性。

2.3.3 黏结剂原纤化 黏结剂原纤化法仅使用少量的黏结剂便可与硫化物成膜, 是近年来新发展起来的一种干法制膜工艺。首先, 将硫化物电解质与

黏结剂混合均匀, 通过研磨等方法对混合物施加额外的剪切力以诱导黏结剂聚合物纤维化, 形成聚合物纤维化网络结构作为硫化物电解质的支撑物。由于硫化电解质在纤维网络中均匀分布, 可减弱甚至避免黏结剂团聚引起的 Li^+ 传导通路堵塞。此外, 热轧可以减少孔隙率, 进一步提高离子电导率。目前黏结剂纤维化的步骤主要是人工处理的, 实现大规模产业化应用仍需要进一步的研究来揭示黏结剂原纤化的潜在机制。

2.4 黏结剂选择

实现高能量密度硫化物 ASSLBs, 要求研发具有与液态电解质相当甚至更高离子电导率的硫化物 SSEs 作为离子导电成分, 合适黏结剂的选择也至关重要。由图 8a 可见, 在制备硫化物 SSEs 薄膜时, 选择合适的黏结剂将会对硫化物 SSEs 薄膜的电导率, 机械性能和 Li 金属负极接触界面效应产生积极影响。目前所使用的大多数黏结剂均属于惰性黏结

剂, 电解质成膜后在不同程度上阻碍 Li^+ 传递; Li^+ 传导型黏结剂即为黏结剂中含有锂盐如 LiTFSI , 此类黏结剂在成膜后能保持 Li^+ 的传递; PTFE 是干法制膜中应用最广泛的黏结剂; 下面简要综述惰性黏结剂、 Li^+ 传导型黏结剂、PTFE 及其他类型黏结剂, 在表 2 中总结了几种类型黏结剂制备硫化物电解质的成膜情况。

2.4.1 惰性黏结剂 惰性黏结剂通常具有良好的延展性和稳定性, 与电解质成膜后而具有较好的机械性能和化学稳定性, 目前制膜工艺主要使用惰性黏结剂, 例如氢化丁腈橡胶 (HNBR)、苯乙烯丁二烯橡胶 (SBR) 和乙基纤维素等。这些黏结剂会在一定程度上阻碍 Li^+ 在电解质中的传输, 导致离子电导率下降。Choi 等^[66]将 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ 与聚合物黏结剂 PEP-MNB 在庚烷中混合形成浆料, 除去溶剂后热压得到 $70\ \mu\text{m}$ 电解质膜, 薄膜离子电导率仅约为 $0.2\ \text{mS/cm}$, 而原始 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ 离子电导率可达 $1.4\ \text{mS/cm}$ 。Inada 等^[67]

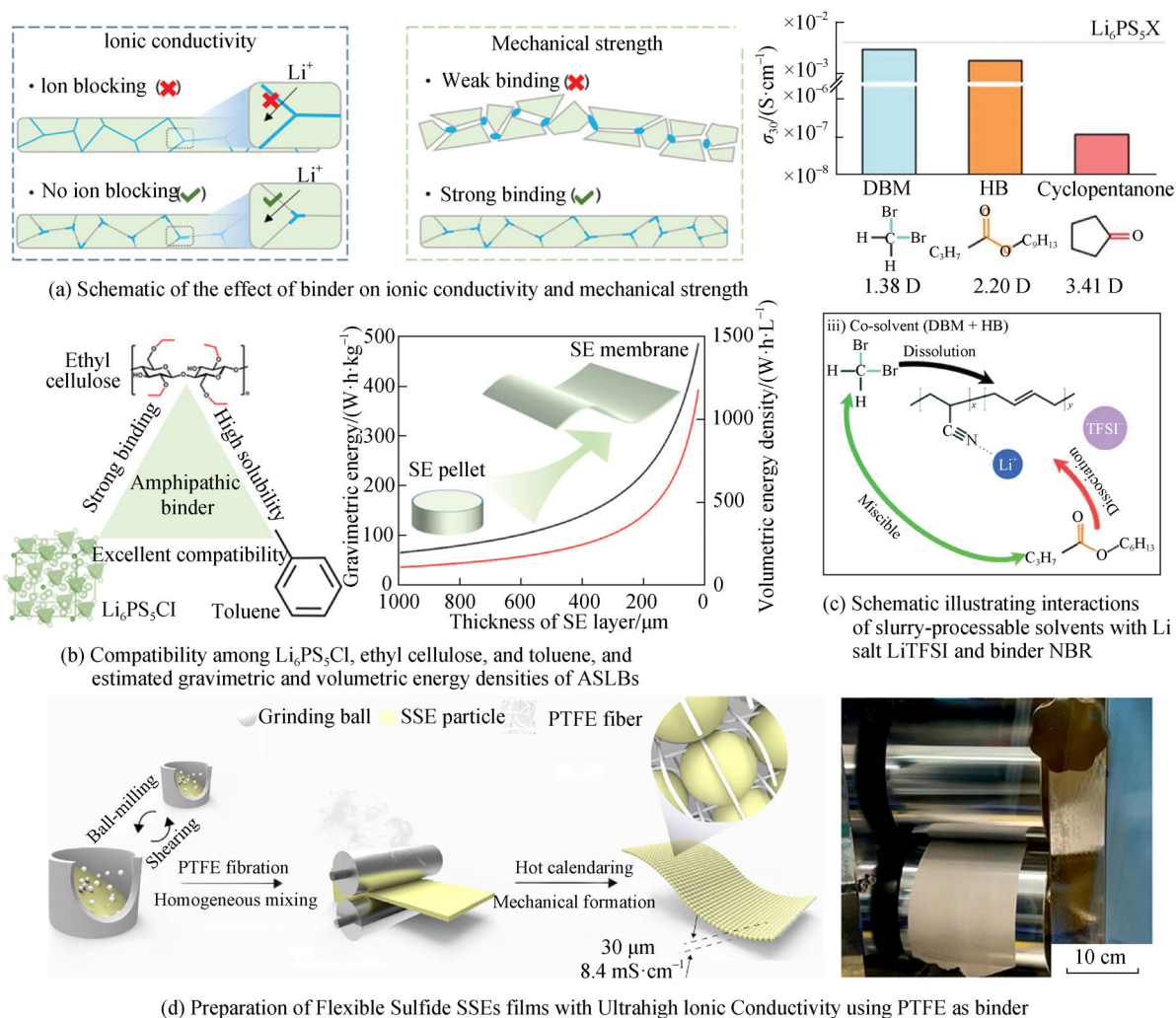


图 8 制备硫化物电解质薄膜的黏结剂选择^[57,71,79]

Fig. 8 Selection of binders for the preparation of sulfide electrolyte films^[57,71,79]

表 2 不同黏结剂制备 SSEs 薄膜
Table 2 Summary of the typical SSEs membranes prepared by different binders

Binder type	SSE	Binder	w(Binder)/%	Solvent	Ionic conductivity /(mS·cm ⁻¹)	Thickness/ μ m	Reference
Inert binders	Li ₆ PS ₅ Cl	Ethylcellulose	2.0	Toluene	1.7	47	[71]
	Li ₆ PS ₅ Cl	XNBR	5.0	Toluene	0.4	47	[85]
	Li ₆ PS ₅ Cl	P(VDF-TrFE)	21.0	Toluene	1.2	30	[72]
	Li ₆ PS ₅ Cl	NBR	5.0	Toluene-isobutyl isobutyrate	1.1	50	[86]
	Li ₆ PS ₅ Cl _{0.5} Br _{0.5}	PI	3.3~3.6	EtOH	0.1	40	[87]
	Li ₆ PS ₅ Cl	Acrylate type	1.0	Xylene-isobutyl isobutyrate	1.3	40	[88]
	Li ₆ PS ₅ Cl	Xolydopamine			0.2	35	[89]
	78Li ₂ S-22P ₂ S ₅	Aramid fibers	10.0		2.4	100	[63]
	Li ₇ P ₂ S ₈ I	PEP-MNB	3.0	Heptane	1.0	70	[66]
	Li _{5.4} PS _{4.4} Cl _{1.6}	PTFE	0.2		8.4	30	[79]
	Li ₆ PS ₅ Cl	PTFE	0.5		1.7	20	[90]
	Li ₁₀ GePS ₁₂	PTFE	1.0		0.7	100	[81]
	Li ₆ PS ₅ Cl	PTFE	0.8		1.4	48	[91]
	75Li ₂ S-25P ₂ S ₅	PTFE	23.0		0.1	150	[92]
	Li ₆ PS ₅ Cl	PTFE	0.3		2.5	150	[93]
Li ⁺ conducting binders	Li ₆ PS ₅ Cl	NBR-Li(G3)TFSI	50.0	DBM	3.3	70	[75]
	78Li ₂ S-22P ₂ S ₅	PVDF-LiTFSI	3.0	Ethyl acetate	0.7	121	[74]
	Li ₆ PS ₅ Cl	PEO-SiO ₂ -LiClO ₄	5.0	ACN	0.3	65	[94]
	Li ₆ PS ₅ Cl	Li ₆ PS ₅ Cl @polydopamine		Chloro-benzene	0.2	35	[95]
	Li ₆ PS ₅ Cl _{0.5} Br _{0.5}	NA-LiTFSI	3.5	Benzyl acetate	2.2	80	[96]
Others	Li _{3.25} Ge _{0.25} P _{0.75} S ₄	PEO-Pyr _{1,4} TFSI	12.0		0.2	35	[97]
	Li ₃ PS ₄			Toluene	0.2	70	[98]
	B-Li ₃ PS ₄			ACN	0.1	8~50	[99]
	Li ₆ PS ₅ Cl	CEL		Chloroform	6.3	60	[73]
	Li _{9.88} GeP _{1.96} Sb _{0.04} S _{11.88} Cl _{0.12}	CEL		Chloroform	6.3	60	[73]

XNBR carboxylated nitrile butadiene rubber; P(VDF-TrFE) poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene); NBR nitrile butadiene rubber; PEP-MNB poly(ethylene-co-propylene-co-5methylene-2-morbomene); PTFE polytetrafluoroethylene; NA-LiTFSI, nitrile-butadiene rubber-poly (1,4-butylene adipate)-LiTFSI; CEL cellulose fiber; DBM dibromomethane; ACN acetonitrile; w—Mass fraction.

用 5% SBR-硅橡胶黏结剂和 95% 的 Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄ 电解质颗粒溶于庚烷中形成浆料，以制备厚度为 100 μ m 电解质膜，测得电导率为 0.5 mS/cm。Zhao 等^[68]使用 p(PMMA/nBA) 作为黏结剂，利用涂布法制备超薄 Li_{9.88}GeP_{1.96}Sb_{0.04}S_{11.88}Cl_{0.12} 电解质膜，测得其厚度仅为 8 μ m，这是目前报道过的最薄的硫化物 SSEs 薄膜，测得薄膜离子电导率可达 1.9 mS/cm，界面阻抗仅为 1860 mS。同时使用 Li_{9.88}GeP_{1.96}Sb_{0.04}S_{11.88}Cl_{0.12} 电解质膜的组装固态锂电池具有卓越的循环稳定性和倍率性能。Wang 等^[56]选择 PVDF 作为黏结剂，研究了 PVDF 含量对所得 SSEs 膜的微观结构、形态、离子导电性和活化能的影响，通过湿法制备了一系列厚度约为 120 μ m，离子电导率为 1 mS/cm 的 LPSCI/PVDF

电解质膜，对锂金属负极具有较好的接触稳定性。Sakuda 等^[69]以苯乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物 (SBS) 为黏结剂，苯甲醚为溶剂，按照比例 97% 的 Li₃PS₄ 电解质颗粒和 3% SBS 的制备了厚度为 25 μ m 的电解质膜，在 25 $^{\circ}$ C 测得电导率为 0.4 mS/cm。通过湿法制备了硫化物 SSEs 膜，通常需要选择在低极性溶剂中具有一定溶解度的黏结剂，而非极性聚合物黏结剂与适当极性官能团的结合能够提高粘合剂的机械强度，使得黏结剂与 SSEs 颗粒保持界面接触。Riphaus 等^[70]研究了 Li₁₀SnP₂S₁₂ 电解质与各种黏结剂之间的相互作用，发现与聚异丁烯(PIB)、聚醋酸乙烯酯(PEVA)、SBR 或 PMMA 黏结剂相比，HNBR 具有更高的离子电导率和更好的成膜能力。除了离子电导

率外, SSEs 薄膜的高机械强度是实现良好循环稳定性的另一个重要因素。乙基纤维素因其优异的机械拉伸强度而受到广泛关注, 但在非极性溶剂中的溶解度差, 乙基纤维素结构中存在羟基基团, 能够与硫化物电解质反应。为了解决这一问题, Cao 等^[71]通过将乙基纤维素中部分羟基转化为乙基, 增强硫化物稳定性, 同时乙基纤维素中的硫原子和硫化物 SSEs 之间可以形成类似氢键的硫桥而产生相互作用力, 因而乙基纤维素相比于其他黏结剂, 跟硫化物电解质有更强的接触性能的粘附力(见图 8b), 因而硫化物薄膜具有更优异的机械强度, 测得致密化的 LPSCI SSEs 膜厚度仅为 47 μm , 其抗拉伸强度可达 495 kPa, 测得离子电导率可保持 1.7 mS/cm 的离子电导率, 将电解质薄膜组装 ASSLBs ($\text{In-Li} \parallel \text{LPSCI} \parallel \text{Li}_3\text{InCl}_6\text{-LiCoO}_2$) 能够达到 175 (W·h)/kg 和 670 (W·h)/L 的电池级能量密度。通过使用粘附力更强的黏结剂的混匀成浆料, 制造出更厚的电池电极和更薄的电解质膜, 可以实现更高的能量密度。在硫化物电解质薄膜中构建三维框架结构中能够最大程度避免 Li^+ 传递受惰性黏结剂到影响, 是制备具有高电导率和高机械稳定性的 SSEs 薄膜的有效方法。Liu 等^[72]通过静电纺丝制备了具有多孔结构的聚偏氟乙烯-共三氟乙烯 (P(VDF-TrFE)) 三维框架, 将 LPSCI 浆液渗透到 P(VDF-TrFE) 框架中, 然后进行溶剂蒸发和热压使 LPSCI 电解质颗粒能够完全接触, 形成离子导电通道, 测得柔性 SSEs 膜离子电导率为 1.2 mS/cm, 厚度为 30~40 μm , 在 1 mA/cm 下循环 20000 次后, 全固态电池 ($\text{Li-In} \parallel \text{SSEs} \parallel \text{LiNbO}_3 @ \text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) 的容量保持率为 71%。Zhu 等^[73]将纤维素原纤化, 将硫化物 SSEs 浆液浸涂到纤维素纤维中, 两者形成良好的界面接触, 形成连续稳定的离子输送通道, 获得厚度为 60 μm 的 LPSCI 电解质薄膜, 离子电导率为 6.3 mS/cm。组装软包电池 ($\text{Li} \parallel \text{LPSCI} \parallel \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{15}$) 的初始放电容量为 148 (mA·h)/g, 在 0.1 C 下循环 50 次后放电容量保持率接近 100%。

2.4.2 Li^+ 传导型黏结剂 引入 Li^+ 导电聚合物可以有效填补电解质颗粒之间的间隙, 确保黏结剂和硫化物颗粒成膜后 Li^+ 传输不受影响, 降低电荷转移电阻, 并改善黏结剂与电解质的界面接触。但目前 Li^+ 传导材料成本较高导致商业化应用受限, 且部分材料的稳定性较差, 目前可选择的 Li^+ 传导材料较少。使用交联聚合物基质与 Li^+ 导电聚合物结合可以在硫化物 SSEs 颗粒之间形成 Li^+ 传导网络, 从而形

成具有高离子传导性的硫化物/聚合物复合电解质膜。Zhang^[74]通过液相法制备 PEO-PVDF 和 $78\text{Li}_2\text{S}-22\text{P}_2\text{S}_5$ 复合硫化物电解质薄膜, 交联聚合物基体黏合剂 PEO-PVDF 形成离子传导网络, 具有较好的机械性能, 在电解质中加入 LiTFSI 可加强 Li^+ 在聚合物黏结剂的传输, 使电导率提高 2 倍。

此外, 利用溶剂离子液体如三乙二醇二甲醚 (G3) 赋予聚合物黏结剂 Li^+ 导电能力的研究也在进行。三乙二醇二甲醚对硫化物 SSEs 的正电荷元素 (P 和 Ge) 的亲核攻击, 会导致硫化物电解质中 Li^+ 传递活性减弱。但是, 利用三乙二醇二甲醚离子液体与 Li 盐强配位特性, 将三乙二醇二甲醚与黏结剂和 Li 盐的结合可以制备具有 Li^+ 传导性能的黏结剂。例如, Oh 等^[57]通过在 NBR 中引入 $\text{Li}(\text{G3})\text{TFSI}$ 离子液体, 获得了具有高离子电导率的 NBR 基黏结剂, 然后制备了厚度为 70 μm , 离子电导率为 3.3 mS/cm 的柔性 LPSCI 电解质薄膜。 $\text{Li}(\text{G3})\text{TFSI}$ 离子液体的加入使 $\text{Li-In} \parallel \text{SSEs} \parallel \text{LiFePO}_4$ 固态电池能量密度可达到 234 (W·h)/kg, 高于商用 Li^+ 电池, 其能量密度约为 100~200 (W·h)/kg。Yoon 等^[75]采用共溶剂法, 利用极性较低的二溴甲烷和极性较高的丁酸己酯协同溶解丁腈橡胶 NBR 和 LiTFSI, 调整丁腈橡胶和丁酸己酯比例可以最大程度的保留 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 的离子电导率 (见图 8c)。此外, $\text{Li}(\text{G3})\text{TFSI}$ 离子液体对 PMMA, PEO 和聚苯乙烯 (PS) 等也表现出良好的适应性^[76-77]。

2.4.3 PTFE 黏结剂 PTFE 黏结剂是干法制备电解质薄膜中应用最广泛的黏结剂之一。PTFE 具有良好的柔韧性和低回弹性, 分子链之间的 van der Waals 力较低, 在较小的剪切力 (研磨) 作用下易发生原纤化。聚合物分子量越大, 原纤化后纤维越长, PTFE 纤维和电解质粉末颗粒更容易相互缠绕, 再用辊压机冷 (热) 压成薄膜 (见图 8d)。当使用平均分子量超过 500 万的黏结剂时, 超高分子量 PTFE 黏结剂可以形成坚固的纤维交联网络结构, 在保持电解质成膜性能的同时减少黏结剂的用量。硫化物 SSEs 颗粒柔软, 与 PTFE 黏结剂具有良好的相容性。Hipauf 等^[78]利用含量约为 0.1% 的 PTFE 与 99.9% 的 LPSCI 电解质, 通过冷压法制备了厚度为 150 μm 、离子电导率为 2.7 mS/cm 的硫化物薄膜。Zhang 等^[79]采用高离子电导率的 $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$ 电解质与纤维状 PTFE 网络中, 采用热压工艺制备厚度 30 μm 电解质膜, 在室温下离子电导率高达 8.4 mS/cm, 这是目前所报道过离子电导率最高的硫化物 SSEs 膜。Chen

等^[80]通过辊压工艺将 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 玻璃陶瓷和 PTFE 混合并纤维化, 将混合物辊压制成多孔陶瓷薄膜, 然后涂覆上聚合物电解质来桥接无机陶瓷颗粒, 从而得到含有高达 80% 陶瓷含量的复合 SSEs 膜。复合电解质膜的室温离子电导率高达 0.9 mS/cm , 同时聚合物离子液体的掺入使电解质膜表面变得光滑, 有利于降低界面阻抗, 实现均匀的锂沉积。为了进一步提高硫化物 SSEs 膜的机械性能, Jiang 等^[81]将尼龙筛网与 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 和 PTFE 黏结剂结合, 构建了自支撑的硫化物 SSEs 膜。PTFE 作为结合剂, 将硫化物电解质颗粒紧密地连接在一起, 尼龙网在提高了 SSEs 的机械强度和可操作性, 硫化物 SSEs 厚度约为 $100\text{ }\mu\text{m}$, 室温下离子电导率为 3.6 mS/cm , 组装的电池 ($\text{Li} \parallel \text{SSEs} \parallel \text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) 具有 $138(\text{mA}\cdot\text{h})/\text{g}$ 的高初始放电容量, 并在 50 次循环中保持了 88% 的容量保留率。然而, 当前的 PTFE 干法工艺面临一些挑战, 如活性材料易脱落、PTFE 与电极材料及电解质之间可能发生的副反应, 以及 PTFE 物料在加工过程中的均匀混合问题, 这些因素限制了 PTFE 在实际生产中的广泛应用。展望未来, 持续创新和研发新型黏结剂材料, 以及针对干法工艺设备的优化, 将是推动干法工艺实现大规模工业化应用的关键所在。

2.4.4 其他类型黏结剂 在成膜过程中不使用粘合剂可以最大限度地保持硫化物 SSEs 的离子电导率。Yamamoto 等^[82]提出, 利用脂肪族聚碳酸酯黏结剂, 在制备正极和 SSEs 膜后, 在 $225\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 30 min 可挥发除去脂肪族聚碳酸酯黏结剂, 电解质薄膜表现出接近无黏结剂的低阻抗值。Wang^[83]制备了 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 电解质纳米片分散在乙腈中得到悬浮液。控制悬浮液浓度, 利用蒸发诱导自组装特性获得了 $8\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 范围内厚度可调的 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 电解质薄膜, 保持了高离子电导率并对锂金属负极具有良好的界面稳定性。Lim 等^[84]通过诱导可溶性多硫化物与 P_2S_5 在惰性二甘醇二甲醚溶剂反应, 在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 形成厚度为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的致密 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 膜, 与锂金属具有良好的界面接触。此外, Zhang 等^[73]设计了一种机械柔韧和化学相容的纤维素纤维骨架 (CEL), 将硫化物 SSEs 颗粒喷涂到在 CEL 骨架上, 所制备的 SSEs 薄膜具有优异的柔韧性和三维离子导电骨架, 测得电解质薄膜厚度为 $60\text{ }\mu\text{m}$, 离子电导率 6.3 mS/cm 。当前对此类黏结剂的研究较少, 可选用黏结剂种类较少, 黏结剂的作用机理不明, 通常采用湿法制模工艺而受溶剂影响, 实际应用有限。

2.5 薄膜的新型加工技术与致密化策略

探寻创新的薄膜加工技术, 选择合适的黏结剂和溶剂合成硫化物 SSEs 薄膜以制备出性能更为卓越的薄膜。Kim 等^[100]采用 NBR 与二甲苯的特定配比, 成功制备出电导率超过 1 mS/cm 的硫化物 SSEs 薄膜。此外, 共溶剂策略也被广泛应用于提升锂盐溶解度及浆料均匀性方面, 取得了显著成效^[101]。尽管这些创新技术已初步展现出提升硫化物电解质薄膜性能的巨大潜力, 但要实现大规模生产, 仍需进一步的研究与优化。具体而言, 需深入探究不同溶剂、黏结剂及填料组合对薄膜性能的内在影响机制; 同时, 开发更为高效、环保的无溶剂工艺及支架辅助技术, 以满足大规模生产的迫切需求。通过这些不懈的努力, 硫化物 SSEs 薄膜的性能将得到显著提升, 进而推动其在电池等领域的广泛应用。

在硫化物 SSEs 的制备过程中, 致密化技术对于提升电池性能具有至关重要的作用。随着制造工艺的持续精进, SSEs 已从传统的颗粒结构逐步演变为高通量的薄膜结构, 这一转变极大地促进了电池效能的提升。尽管浆料工艺因其高效率和显著提升 SSEs 机械性能而受到广泛关注, 但在实际应用中, 该工艺却遭遇了与常用溶剂和粘合剂兼容性差的挑战, 这直接影响了薄膜的离子电导率, 导致其降低^[102]。为解决这一问题, 无溶剂工艺如热压成型和干膜制备等创新技术应运而生, 这些工艺能够有效消除溶剂带来的负面影响, 从而进一步提升 SSEs 薄膜的性能。

在干法制备工艺中, 黏结剂纤维化成膜技术作为一种前沿技术, 其核心在于将活性物质与导电添加剂粉末进行精细混合。此过程采用特殊改性 PTFE 作为黏结剂, 在强烈的剪切力作用下, 各组分得以充分混合并形成团聚体。在这一过程中, PTFE 微球逐渐转化为细长的原纤维, 这些原纤维如同骨架一般, 有效地支撑起电极粉末, 使得整个电极结构更加稳固^[103]。由图 8a 可见, 在制备过程中首先需将各个组分进行精确计量与混合, 以确保它们能够均匀分布。加入经过特殊改性的 PTFE 黏结剂, 并通过搅拌与捏合的方式, 使其与电极粉末充分结合, 形成块状结构。利用或轧制工艺, 将块状结构转化为具有特定厚度与均匀性的自支撑膜^[101]。然而, 这一纤维化过程的成功与否, 不仅取决于原料的选择与配比, 更与所采用的设备及工艺参数的设定密切相关。若设备性能不佳或工艺参数设置不当, 可能会导致混合与剪切操作无法达到理想状态, 进而影响到电极的

性能。若混合不充分,可能会导致粉末在膜中的分布不均匀,从而影响到电池的放电性能;而若剪切

不充分,则可能导致 PTFE 微球无法完全转化为原纤维,进而削弱电极的机械强度与稳定性^[104]。

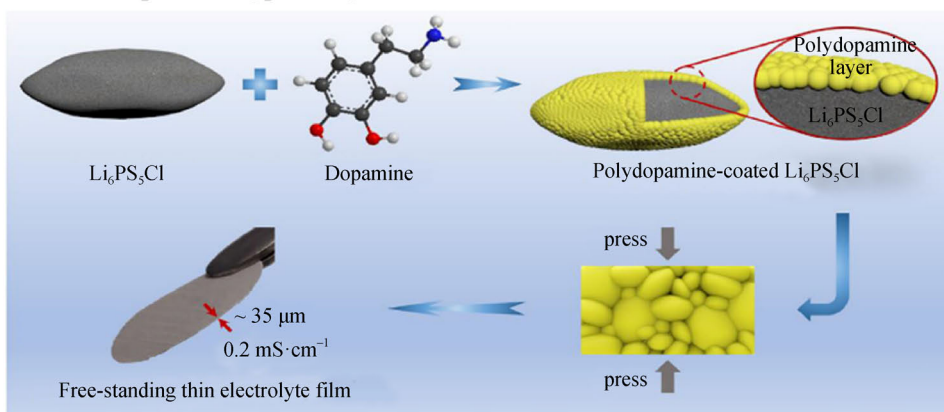
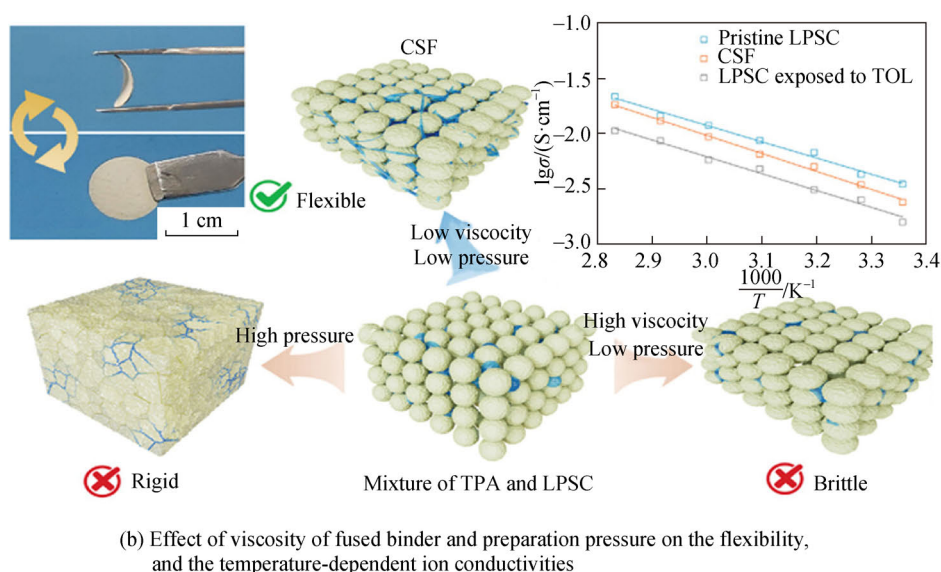
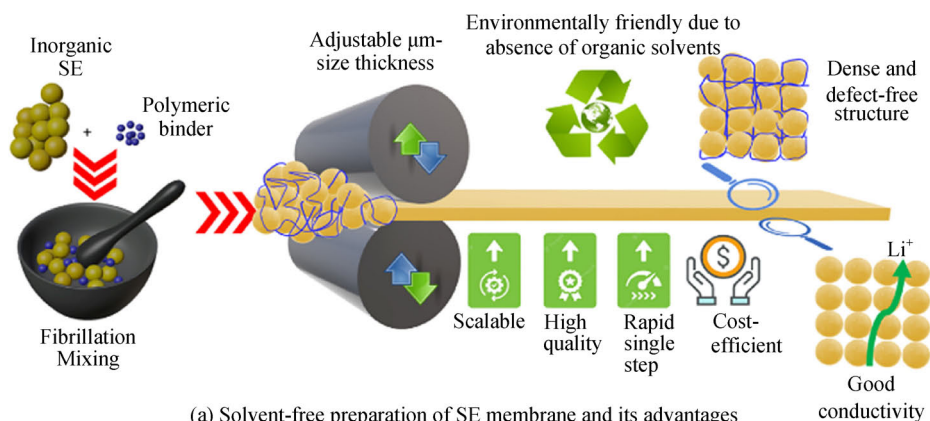


图9 硫化物 SSEs 薄膜致密化策略^[89,103,105]

Fig. 9 Strategies for densification of SSEs film^[89,103,105]

尽管超薄的 SSEs 层有助于降低面积比电阻,提升离子传输效率,从而提高电池性能,但超薄 SSEs 层也往往伴随着机械强度的下降和短路风险的增加^[51]。因此,如在性能与安全性之间找到平衡,

成为当前研究的重点。硫化物电解质同样面临这一挑战。为解决这一问题,研究者们正在积极探索通过干法中的纤维化成膜技术来减薄 SSEs 层,并努力提升薄膜的机械性能和稳定性。Cao 等^[105]以

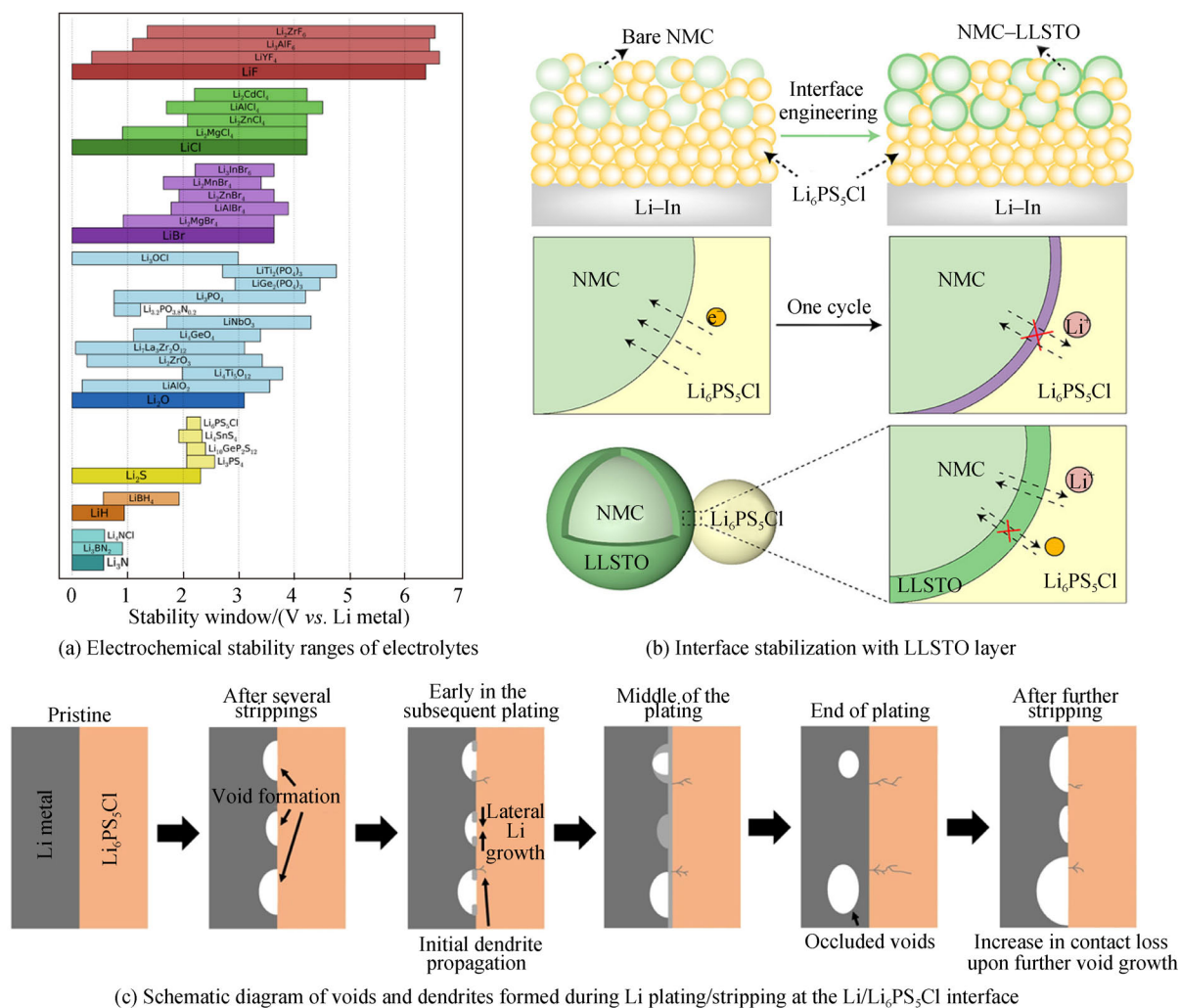
$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 为原料, 通过热压 ($< 5 \text{ MPa}$), 在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 黏性状态下构建热塑性聚酰胺 (TPA) 黏结剂的渗透网络, 制备出厚度为 $25 \text{ }\mu\text{m}$ 超薄 LPSC 膜 (见图 8b)。该硫化物复合膜具有优异的机械性能、离子电导率 (2.1 mS/cm) 和独特的应力耗散, 可促进界面稳定。将硫化物 SSEs 薄膜与高容量正极 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 相结合, 所组装 ASSLBs ($\text{Li-In} \parallel \text{SSEs} \parallel \text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$) 的质量能量密度和体积能量密度分别达到了 $390 \text{ (W}\cdot\text{h)/kg}$ 和 $1020 \text{ (W}\cdot\text{h)/L}$ 。另一项研究则通过将聚多巴胺层涂覆在 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 颗粒上, 有效改善了颗粒的表面粘附性和离子传导性, 采用冷压技术形成厚度为 $35 \text{ }\mu\text{m}$ 的薄膜 (见图 8c)^[89]。组装的电池 ($\text{Li} \parallel \text{SSEs} \parallel \text{Co}_3\text{S}_4$) 在 0.1 C 和 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 经过 100 次循环后仍能保持 $485 \text{ (mA}\cdot\text{h)/g}$ 的放电容量, 容量保持率为 78%。这一研究通过减少电解质层的厚度和重量, 实现了高达 $284 \text{ (W}\cdot\text{h)/kg}$ 的全电池能量密度, 为硫化物电解质在高性能电池中的应用提供了新的思路。此外, 支架辅助技术在提升薄膜机械强度方面展现出了巨大的应用潜力。通过结合多孔支架与 SSEs, 可以进一步增强薄膜的机械性能。尽管当前在离子导电性方面仍存在一定的局限性, 但随着研究的持续深入, 这一技术有望在不久的将来实现更为显著的突破。Zhu 等^[106]采用了一种创新的自限策略, 利用纤维素纤维作为结构支撑骨架, 开发出了一种厚度仅为 $60 \text{ }\mu\text{m}$ 的 SSEs 膜。该膜在保持超薄厚度与柔韧性的同时, 展现出了高达 6.3 mS/cm 的离子电导率。在与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 正极和 In-Pd 合金负极材料相匹配时, 该 SSEs 膜均表现出了稳定的性能和高倍率能力。这些研究成果不仅彰显了超薄 SSEs 层在提升电池性能方面的巨大潜力, 还为 ASSLBs 的商业化应用开辟了新的路径。

3 硫化物 SSEs 薄膜界面稳定性

在硫化物 SSEs 膜集成到 ASSLBs 的过程中, 界面稳定性成为了确保电池性能的关键因素, 特别是在复合正极与锂金属负极的界面问题上, 硫化物 SSEs 与正极材料之间的氧化还原反应、硫化物 SSEs 与锂金属之间的金属间化合物反应等, 界面副反应会导致离子电导率降低、界面电阻增大、电池容量衰减等^[107]。以高压型插层氧化物正极材料为例, 如 NCM811 和 LiCoO_2 , 它们虽然能够提供较高的能量密度, 但在与硫化物电解质结合时, 往往会发生化学和机械失效 (见图 10a)^[108]。正极的体积变

化会破坏电极与电解质之间的紧密接触, 而硫化物电解质在特定条件下还可能自发分解, 形成阻碍离子传输的绝缘层^[109-110], 这些问题严重制约了 ASSLBs 的性能提升, 研究者们提出了多种复合正极的优化设计策略, 例如在复合活性材料 (CAM) 表面施加一层具有高离子导电性和电化学稳定性的涂层 (见图 10b), 如 LiNbO_3 或 LiTaO_3 , 可以显著减少界面反应, 降低阻抗, 从而提升电池的性能^[111]。采用非晶态 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 涂层后, 电池的比容量和循环稳定性均得到了显著提升。此外, Zhao 等^[112]还报道了 1 种由还原氧化石墨烯 (rGO) 和聚苯胺 (PANI) 包覆的硫复合材料 (rGO@PANI@S), 这种独特的双壳结构能够有效抑制硫在充放电过程中的体积膨胀, 并减少多硫化物的溶解和迁移。该复合材料中硫的含量高达 74%, 并且在经过 100 次循环后, 仍能保持 $812 \text{ (mA}\cdot\text{h)/g}$ 的可逆容量, 显示出卓越的电化学性能。这种双壳涂层结构进一步增强了 ASSLBs 的整体性能, 使得电池在长时间循环后仍能维持较高的容量和效率。

在复合正极的优化中, 除了涂层策略外, 对成分的优化同样重要, 通过优化正极材料的成分和结构, 例如, 采用小尺寸颗粒、单晶颗粒等, 可以减少界面副反应的发生。通过合理调整 CAM 与硫化物电解质之间的比例, 可以有效提升 CAM 的利用效率, 同时确保良好的离子导电性能^[113]。当 CAM 与硫化物电解质的配比达到一个恰当的水平时, 电池的整体性能会达到最优状态。Cronau 等^[114]指出, 使用小尺寸的 CAM 颗粒能够显著提升 CAM 与 SSEs 之间的接触质量, 进而实现更高的比容量和更低的过电位。他们采用湿法球磨工艺制备了 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ 电解质颗粒, 并通过优化球磨时间至 2h, 使得实验室制备的全固态电池在室温和 0.6 C 的循环速率下, 展现出了接近理论值的容量利用率和低过电位。此外, 单晶 CAM 因其更高的离子扩散系数和在循环过程中无明显裂纹的特性, 有助于维持高效的离子传输, 进而提升电池的充放电速率^[115]。然而, 尽管碳添加剂能够增强电子导电性, 但它也可能加速硫化物 SSEs 的自分解过程。因此, 研究者们正在积极探索改性策略以减轻其负面影响, 如通过包覆或掺杂等方法来稳定硫化物 SSEs 的结构。理想的包覆材料应兼具出色的离子传导性能和电子绝缘特性, 以防止电解质在与活性物质接触时发生氧化分解反应, 同时还应具备一定的弹性, 以适应正极材料在循环过程中的体积变化^[116]。

图 10 硫化物电解质薄膜界面稳定性^[108,111,117]Fig. 10 Interfacial stability of sulfide electrolyte films^[108,111,117]

在负极材料中, 锂金属因其超高理论容量和最低氧化还原电位而被认为是最有前途的高能 ASSLBs 负极材料。然而, 与锂金属作负极材料存在锂枝晶、界面副反应、循环过程中锂金属体积变化严重等问题。Kasemchainan 等^[117]中研究了 Li/Li₆PS₅Cl 界面在电镀/剥离过程中空隙和枝晶的形成机制 (见图 10c)。锂金属经过多次剥离后形成空隙, 在随后的电镀过程中, 电解液表面的锂薄膜横向生长, 在空隙边缘与电解液相接处成核, 导致电镀极化程度低, 形成闭塞空隙, 尽管有些空洞会在电镀时消除, 但闭塞空洞会在后续剥离时重新打开, 导致空洞累积和循环接触损失增加。这会增加剥离极化, 导致电镀时出现树枝状空洞。当电流密度比它更快地从负极界面剥离锂时, 则在多次剥离后形成空洞, 并在随后的循环中进一步积累, 从而提高界面处的局部电流密度, 最终导致锂枝晶形成

和电池失效。除了结构变化外, 界面副反应通常还会改变负极界面的组成, 例如在 Li/Li₁₀GeP₂S₁₂ 中硫化物电解质被 Li 还原会形成 Li₃P、Li₂S 和 Li-Ge 合金 3 种物质, 而导致离子电导率降低。在金属锂和硫化物电解质间设计合适的固体电解质界面层 (SEI) 可以防止 Li 枝晶的生长和界面副反应, 如 LiF 和 LiI, 由于其高界面能、低 Li⁺扩散能和低电子导电性, 能够稳定硫化物电解质体系与锂负极界面^[118]。引入聚合物、无机物、复合材料构建界面缓冲层也是提高硫化物基电解质与金属锂之间界面相容性的另一种可行策略, 既避免硫化物电解质与锂金属的直接接触, 缓冲充放电过程中的应力应变。Yao 等^[119]在 Li₁₀GeP₂S₁₂ 与 Li 负极界面间引入 Li₂S-P₂S₅-P₂O₅ 玻璃材料, 以限制界面副反应发生。用其他高能负极材料替代 Li 金属同样可解决 Li 枝晶生长不可控、界面副反应和无限体积变化等问题。Li-In 合金具有

良好的延展性和相对稳定的电化学电位 (0.60 V vs. Li^+/Li), 比金属锂更高的化学扩散系数, 有利于 Li^+ 向电极表面扩散, 调节界面处的离子通量, 从而抑制枝晶形成。然而, 合金的高密度和高氧化还原电位会大大降低电池的能量密度。此外, 硅 (Si) 同样理想的锂负极替代材料, 具有 3590 (mA·h)/g 的超高理论容量, 低成本, 高丰度和环保性质, 电化学还原电位 (0.4 V vs. Li^+/Li) 具有防止 Li 枝晶形成风险的能力。然而, Si 负极导电性较差, 体积膨胀大, 目前仍缺乏硫化物 Si 负极与硫化物电解质组装 ASSLBs 电池相关研究。最近, Tan 等^[120]证明微米级 Si 颗粒具有足够的电子导电性 (0.03 mS/cm), 并且在锂化过程中形成了连续的离子传导路径, 使用无碳微米尺寸复合硅负极的 ASSLBs 在 5 mA/cm² 下稳定运行超过 500 次循环, 提供 11 (mA·h)/cm² 的电池容量。Cao 等^[121]报道了纳米 Si 颗粒 (50~100 nm) 有效缓冲充电过程中的体积膨胀, 与 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 电解质和碳导电作为负极的耦合, 可以形成致密均匀的复合负极结构而使 ASSLBs 具有良好的机械完整性, 具有 2067 (mA·h)/g 的高可逆容量, 并在 0.5 mA/cm² 保持 200 次循环稳定。

4 结论与展望

作为新兴的下一代电池技术, 硫化物 ASSLBs 展现出极为广阔的应用前景。然而, 其商业化道路上仍布满挑战与难题。本文概述了硫化物电解质在 ASSLBs 中的发展历程, 并详细介绍了常见硫化物电解质的晶体结构及其电导率参数, 为设计高室温离子导电性的复合电解质超薄膜提供了理论依据, 此外, 文中还探讨了硫化物基复合电解质薄膜的制备方法, 包括干法和湿法 2 大类。其中, 湿法涉及湿混合-冷 (热) 压、浇筑法及渗透法; 干法则包括粉末压片、粉末喷涂和黏结剂原纤化技术。本文综述了硫化物 SSEs 薄膜制备中使用的黏结剂, 并阐述了这些复合电解质薄膜在硫化物 ASSLBs 中的应用。通过不懈探索新材料和技术, 并在性能、安全性与成本之间寻求平衡, 研究者正逐步推进 ASSLBs 技术的成熟与进步。展望未来, 伴随技术进步与成本降低, 硫化物全固态锂电池有望在电动汽车和智能电网储能等领域得到广泛应用, 为人类可持续发展贡献巨大力量。

尽管硫化物 SSEs 膜在 ASSLBs 应用上已取得显著成就, 但 ASSLBs 整体性能相较于商用 LIBs 仍有差距。制备 SSEs 膜的主要挑战在于实现膜厚

度、机械性能与高电导率之间的平衡。此外, 实现电解质薄膜的大规模生产与产业化应用也是一项艰巨的任务。未来, 高性能硫化物 SSEs 薄膜的开发应着重关注以下几个方面, 以促进高比能固态电池的实际应用与产业化进程。

4.1 高性能硫化物 SSEs 薄膜要求

硫化物 SSEs 隔膜应满足以下性能要求: 具有优异的离子电导率, 保证固态电池中的低界面电阻, 便于 Li^+ 通过 SSEs 层的快速运输; 具有优异的电子绝缘性, 有效分离正极和负极, 防止锂枝晶生长, 避免电池短路; 薄膜化学稳定性好, 特别是与正极材料和锂金属的相容性好; 薄膜具有良好的均匀性, 保证各组分含量的一致性, 保证与电极的界面接触稳定; 具有优异的机械性能, 可抑制毛刺、颗粒和枝晶的渗透; 具有适当的厚度, 降低电池的阻抗, 提高能量密度。

4.2 选择高性能硫化物 SSEs 薄膜的关键材料

选择合适的硫化物 SSEs 对于制成薄膜后产品的离子电导率和机械性能具有决定性作用。因此, 研发既具备高离子电导率又具有卓越化学稳定性的 SSEs 成为当务之急。这要求对 SSEs 的化学组成进行精确调整, 并提升其对抗多种因素 (例如有机溶剂、粘合剂、支撑结构以及大气条件) 的能力。鉴于 SSEs 薄膜在长期循环使用中可能面临断裂或锂枝晶生长的风险, 优化 SSEs 颗粒的尺寸和硬度等物理属性显得尤为重要。电解质粒径不仅显著影响薄膜的微观结构, 还深刻影响着 Li^+ 在薄膜中的传输效率、薄膜的机械性能以及电池的整体性能。在制备电解质超薄膜时, 通常需要将电解质粒径控制在微米级别甚至纳米级别。然而, 较小尺寸的电解质颗粒容易发生团聚, 这会导致薄膜的均匀性下降, 进而降低其机械性能和韧性。此外, 较小尺寸的电解质颗粒会增加电解质层中的晶界数量, 从而降低离子电导率。相比之下, 较大粒径的电解质在成膜后通常具有更高的致密化程度、更少的晶界和更小的面电阻, 有利于实现更快的 Li^+ 传输速率。然而, 大颗粒电解质成膜的厚度受限于单颗粒的尺寸, 这给薄膜的超薄化制备带来了挑战。因此, 选择合适的研磨设备, 如行星式球磨机和振动球磨机, 并精确控制研磨时间和研磨介质, 是有效将粉体研磨至所需均匀粒径的关键步骤。

液相法制备的电解质膜往往离子电导率降低, 这通常是由于溶剂中的有机基团未能完全移除或溶剂与电解质发生反应所致。选择恰当的溶剂是维持

电解质电化学性能的关键所在。溶剂的极性是衡量其与 SSEs 兼容性的主要标准,这与 SSEs 的官能团和分子结构紧密相关。此外,系统研究溶剂的物理和化学性质,如沸点、闪点、蒸气压、介电常数等,对于制备均匀的薄膜至关重要。

黏结剂的作用在于提供电解质颗粒之间的凝聚力,从而维持薄膜的机械完整性。然而,非极性或低极性溶剂中粘合剂的溶解度受限,这限制了其在电解质薄膜浆料加工中的应用。低极性官能团粘合剂的选择可能会削弱 SSEs 颗粒间的凝聚力。此外,黏结剂的离子绝缘特性可能会阻碍 Li^+ 在 SSEs 颗粒晶界的传输,进而降低离子电导率。因此,理想的粘合剂应能在保持与电解质牢固粘附的同时,促进 Li^+ 的传导并确保稳定性。理想的黏结剂应具备以下特性:易于溶解于与电解质反应性最小的非极性或低极性溶剂;具有足够的柔韧性和弹性,以适应变形并保持离子传输路径的连续性,能够承受电池充放电循环过程中的应力和应变,最大程度减少裂纹和颗粒脱落等机械故障;同时,粘合剂应展现出卓越的热稳定性,以确保干燥后 SSEs 膜具有强劲的附着力。

4.3 实现规模化生产关键点

目前,硫化物 ASSLBs 商业化道路上仍面临着诸多挑战,例如薄膜性能、界面稳定性、规模化生产等。未来,需要针对这些问题进行深入研究,并提出具体的解决方案,以推动硫化物全固态锂电池技术的成熟与进步。

通过材料设计,开发具有更高离子电导率、更低活化能和更高化学稳定性的硫化物电解质材料,例如采用新型阴离子、掺杂、复合等策略。控制粉体粒径和形貌,以优化薄膜的微观结构和离子传输路径,提高薄膜的离子电导率和机械强度;控制粉体粒径和形貌,以优化薄膜的微观结构和离子传输路径,提高薄膜的离子电导率和机械强度。探索新的薄膜制备方法,例如无溶剂法制备、溶液法制备、喷雾干燥法等,以提高薄膜的性能和均匀性。采用热压、冷压、溶胶-凝胶法等方法,提高薄膜的致密性,降低孔隙率,从而提高薄膜的离子电导率和机械强度。

通过成分优化、表面处理、包覆等方法,提高复合正极材料与硫化物电解质的界面稳定性,例如开发具有高离子扩散系数和低膨胀系数的正极材料;探索新型负极材料,例如硅基负极、锂金属负极、锂金属合金负极等,以解决锂枝晶生长和界面

副反应等问题。通过引入 SEI 前驱体或设计新型 SEI 材料,构建稳定的 SEI 层,以提高硫化物全固态锂电池的循环稳定性和倍率性能。

研发自动化、高效率的薄膜制备设备,以提高生产效率和降低生产成本;优化薄膜生产流程,例如原料配比、溶剂选择、工艺参数控制等,以提高薄膜的质量和稳定性;通过材料替代、工艺改进、设备升级等措施,降低硫化物全固态锂电池的生产成本,使其更具市场竞争力;建立完善的硫化物全固态锂电池产业链,包括原材料供应、薄膜制备、电池组装、测试评价等环节,以促进硫化物全固态锂电池的产业化应用。

参考文献:

- [1] DEISS E, WOKAUN A, BARRAS J L, et al. Average voltage, energy density, and specific energy of lithium-ion batteries: Calculation based on first principles[J]. *J Electrochem Soc*, 144(11): 3877–3881.
- [2] DENG K R, ZENG Q G, WANG D, et al. Nonflammable organic electrolytes for high-safety lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 32: 425–447.
- [3] DENG K R, QIN J X, WANG S J, et al. Effective suppression of lithium dendrite growth using a flexible single-ion conducting polymer electrolyte[J]. *Small*, 2018: e1801420.
- [4] KHARTON V V, MARQUES F M B, ATKINSON A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: A brief review[J]. *Solid State Ion*, 2004, 174(1/4): 135–149.
- [5] 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.
- [6] LAU J, DEBLOCK R H, BUTTS D M, et al. Sulfide solid electrolytes for lithium battery applications[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(27): 1800933.
- [7] STETTNER T, WALTER F C, BALDUCCI P A. Imidazolium-based protic ionic liquids as electrolytes for lithium-ion batteries[J]. *Batter Supercaps*, 2019, 2(1): 55–59.
- [8] AIHARA Y, ITO S, OMODA R, et al. The electrochemical characteristics and applicability of an amorphous sulfide-based solid ion conductor for the next-generation solid-state lithium secondary batteries[J]. *Front Energy Res*, 2016, 4: 18.
- [9] SOUQUET J L, ROBINEL E, BARRAU B, et al. Glass formation and ionic conduction in the $\text{M}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$) systems[J]. *Solid State Ion*, 1981, 3: 317–321.
- [10] 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.
- [11] ZHOU J B, CHEN P, WANG W, et al. $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ electrolyte for all-solid-state lithium-ion batteries: Structure, synthesis, and applications[J]. *Chem Eng J*, 2022, 446: 137041.
- [12] XU C, CHEN L Q, WU F. Unveiling the power of sulfide solid electrolytes for next-generation all-solid-state lithium batteries[J]. *Next Mater*, 2025, 6: 100428.

- [13] RIBES M, BARRAU B, SOUQUET J L. Sulfide glasses: Glass forming region, structure and ionic conduction of glasses in Na_2S - XS_2 ($\text{X}=\text{Si}$; Ge), Na_2S - P_2S_5 and Li_2S - GeS_2 systems[J]. *J Non Cryst Solids*, 1980, 38: 271–276.
- [14] WEPPNER W. Engineering of solid state ionic devices[J]. *Ionics*, 2003, 9(5): 444–464.
- [15] JOHNSON R T, BIEFELD R M, KNOTEK M L, et al. Ionic conductivity in solid electrolytes based on lithium aluminosilicate glass and glass–ceramic[J]. *J Electrochem Soc*, 123(5): 680–687.
- [16] SHAO Y J, ZHONG G M, LU Y X, et al. A novel NASICON-based glass–ceramic composite electrolyte with enhanced Na-ion conductivity[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 23: 514–521.
- [17] KANNO R, MURAYAMA M. ChemInform abstract: Lithium ionic conductor thio-LISICON. The Li_2S - GeS_2 - P_2S_5 system[J]. *ChemInform*, 2001, 32(42): no.
- [18] KOBAYASHI T, IMADE Y, SHISHIHARA D, et al. All solid-state battery with sulfur electrode and thio-LISICON electrolyte[J]. *J Power Sources*, 2008, 182(2): 621–625.
- [19] KATO Y, HORI S, KANNO R. $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -type superionic conductors: Synthesis, structure, and ionic transportation[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(42): 2002153.
- [20] KATO Y, SAITO R, SAKANO M, et al. Synthesis, structure and lithium ionic conductivity of solid solutions of $\text{Li}_{10}(\text{Ge}_{1-x}\text{M}_x)\text{P}_2\text{S}_{12}$ ($\text{M}=\text{Si}$, Sn)[J]. *J Power Sources*, 2014, 271: 60–64.
- [21] KUHN A, GERBIG O, ZHU C B, et al. A new ultrafast superionic Li-conductor: Ion dynamics in $\text{Li}_{11}\text{Si}_2\text{PS}_{12}$ and comparison with other tetragonal LGPS-type electrolytes[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16(28): 14669–14674.
- [22] KIM K H, MARTIN S W. Structures and properties of oxygen-substituted $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12-x}\text{O}_x$ solid-state electrolytes[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(11): 3984–3991.
- [23] RAYAVARAPU P R, SHARMA N, PETERSON V K, et al. Variation in structure and Li^+ -ion migration in argyrodite-type $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br , I) solid electrolytes[J]. *J Solid State Electrochem*, 2012, 16(5): 1807–1813.
- [24] RAO R P, ADAMS S. Studies of lithium argyrodite solid electrolytes for all-solid-state batteries[J]. *Phys Status Solidi A*, 2011, 208(8): 1804–1807.
- [25] VAN LANGEVELDE P H, KATSOUNAROS I, KOPER M T M. Electrocatalytic nitrate reduction for sustainable ammonia production[J]. *Joule*, 2021, 5(2): 290–294.
- [26] ADELI P, BAZAK J D, PARK K H, et al. Boosting solid-state diffusivity and conductivity in lithium superionic argyrodites by halide substitution[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(26): 8681–8686.
- [27] KRAFT M A, OHNO S, ZINKEVICH T, et al. Inducing high ionic conductivity in the lithium superionic argyrodites $\text{Li}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ for all-solid-state batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(47): 16330–16339.
- [28] ZHOU L D, ASSOUD A, ZHANG Q, et al. New family of argyrodite thioantimonate lithium superionic conductors[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(48): 19002–19013.
- [29] 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.
- [30] ZHU Y Z, HE X F, MO Y F. First principles study on electrochemical and chemical stability of solid electrolyte–electrode interfaces in all-solid-state Li-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(9): 3253–3266.
- [31] HIRAI K, TATSUMISAGO M, MINAMI T. Thermal and electrical properties of rapidly quenched glasses in the systems Li_2S - SiS_2 - Li_xMO_y ($\text{Li}_x\text{MO}_y=\text{Li}_4\text{SiO}_4$, Li_2SO_4)[J]. *Solid State Ion*, 1995, 78(3/4): 269–273.
- [32] MIZUNO F, HAYASHI A, TADANAGA K, et al. High lithium ion conducting glass–ceramics in the system Li_2S - P_2S_5 [J]. *Solid State Ion*, 2006, 177(26/32): 2721–2725.
- [33] XU R C, XIA X H, YAO Z J, et al. Preparation of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ glass–ceramic electrolyte by dissolution–evaporation method for all-solid-state lithium ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 219: 235–240.
- [34] KANNO R, MURAYAMA M. Lithium ionic conductor thio-LISICON: The Li_2S - GeS_2 - P_2S_5 system[J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(7): A742.
- [35] KAMAYA N, HOMMA K, YAMAKAWA Y, et al. A lithium superionic conductor[J]. *Nat Mater*, 2011, 10(9): 682–686.
- [36] HORI S, SUZUKI K, HIRAYAMA M, et al. Synthesis, structure, and ionic conductivity of solid solution, $\text{Li}_{10+\delta}\text{M}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ ($\text{M}=\text{Si}$, Sn)[J]. *Faraday Discuss*, 2014, 176(0): 83–94.
- [37] 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.
- [38] YU C, GANAPATHY S, HAGEMAN J, et al. Facile synthesis toward the optimal structure–conductivity characteristics of the argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ solid-state electrolyte[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(39): 33296–33306.
- [39] FENG X Y, CHIEN P H, WANG Y, et al. Enhanced ion conduction by enforcing structural disorder in Li-deficient argyrodites $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Cl}_{1+x}$ [J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 30: 67–73.
- [40] PATEL S V, BANERJEE S, LIU H Y, et al. Tunable lithium-ion transport in mixed-halide argyrodites $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{ClBr}_x$: An unusual compositional space[J]. *Chem Mater*, 2021, 33(4): 1435–1443.
- [41] KUDU Ö U, FAMPRIKIS T, FLEUTOT B, et al. A review of structural properties and synthesis methods of solid electrolyte materials in the Li_2S - P_2S_5 binary system[J]. *J Power Sources*, 2018, 407: 31–43.
- [42] PARK K H, BAI Q, KIM D H, et al. Design strategies, practical considerations, and new solution processes of sulfide solid electrolytes for all-solid-state batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(18): 1800035.
- [43] SCHLEM R, BURMEISTER C F, MICHALOWSKI P, et al. Energy storage materials for solid-state batteries: Design by mechanochemistry[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(30): 2101022.
- [44] HOFER M, GRUBE M, BURMEISTER C F, et al. Effective mechanochemical synthesis of sulfide solid electrolyte Li_3PS_4 in a high energy ball mill by process investigation[J]. *Adv Powder Technol*, 2023, 34(6): 104004.
- [45] MIURA A, ROSERO-NAVARRO N C, SAKUDA A, et al. Liquid-phase syntheses of sulfide electrolytes for all-solid-state lithium battery[J]. *Nat Rev Chem*, 2019, 3: 189–198.
- [46] PHUC N H H, TOTANI M, MORIKAWA K, et al. Preparation of Li_3PS_4 solid electrolyte using ethyl acetate as synthetic medium[J]. *Solid State Ion*, 2016, 288: 240–243.
- [47] LIU Z C, FU W J, ANDREW PAYZANT E, et al. Anomalous high ionic conductivity of nanoporous $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ [J]. *J Am Chem Soc*, 2013,

- 135(3): 975–978.
- [48] OHSAKI S, YANO T, HATADA A, et al. Size control of sulfide-based solid electrolyte particles through liquid-phase synthesis[J]. Powder Technol, 2021, 387: 415–420.
- [49] LIM H D, YUE X J, XING X, et al. Designing solution chemistries for the low-temperature synthesis of sulfide-based solid electrolytes[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(17): 7370–7374.
- [50] SUBRAMANIAN Y, RAJAGOPAL R, RYU K S. High ionic-conducting Li-argyrodites synthesized using a simple and economic liquid-phase approach and their application in all solid-state-lithium batteries[J]. Scr Mater, 2021, 204: 114129.
- [51] WU J Y, YUAN L X, ZHANG W X, et al. Reducing the thickness of solid-state electrolyte membranes for high-energy lithium batteries[J]. Energy Environ Sci, 2021, 14(1): 12–36.
- [52] WANG D H, CHEN D Y, HOOD Z D, et al. An air-stable Na_3SbS_4 superionic conductor prepared by a rapid and economic synthetic procedure[J]. Angew Chem Int Ed, 2016, 55(30): 8551–8555.
- [53] WANG S, ZHANG Y B, ZHANG X, et al. High-conductivity argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ solid electrolytes prepared via optimized sintering processes for all-solid-state lithium-sulfur batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(49): 42279–42285.
- [54] 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.
- [55] TAN D H S, BANERJEE A, DENG Z, et al. Enabling thin and flexible solid-state composite electrolytes by the scalable solution process[J]. ACS Appl Energy Mater, 2019, 2(9): 6542–6550.
- [56] WANG S, ZHANG X, LIU S J, et al. High-conductivity free-standing $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ /poly(vinylidene difluoride) composite solid electrolyte membranes for lithium-ion batteries[J]. J Materiomics, 2020, 6(1): 70–76.
- [57] OH D Y, NAM Y J, PARK K H, et al. Excellent compatibility of solvate ionic liquids with sulfide solid electrolytes: Toward favorable ionic contacts in bulk-type all-solid-state lithium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2015, 5(22): 1500865.
- [58] INADA T, TAKADA K, KAJIYAMA A, et al. Fabrications and properties of composite solid-state electrolytes[J]. Solid State Ion, 2003, 158(3/4): 275–280.
- [59] 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.
- [60] XU R C, YUE J, LIU S F, et al. Cathode-supported all-solid-state lithium-sulfur batteries with high cell-level energy density[J]. ACS Energy Lett, 2019, 4(5): 1073–1079.
- [61] LI S H, YANG Z H, WANG S B, et al. Sulfide-based composite solid electrolyte films for all-solid-state batteries[J]. Commun Mater, 2024, 5: 44.
- [62] YERSAK T, SALVADOR J R, SCHMIDT R D, et al. Hot pressed, fiber-reinforced $(\text{Li}_2\text{S})_{70}(\text{P}_2\text{S}_5)_{30}$ solid-state electrolyte separators for Li metal batteries[J]. ACS Appl Energy Mater, 2019, 2(5): 3523–3531.
- [63] CHOMETON R, DESCHAMPS M, DUGAS R, et al. Targeting the right metrics for an efficient solvent-free formulation of PEO: LiTFSI: $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ hybrid solid electrolyte[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2023, 15(50): 58794–58805.
- [64] JIANG Z, PENG H L, LI J R, et al. A facile path from fast synthesis of Li-argyrodite conductor to dry forming ultrathin electrolyte membrane for high-energy-density all-solid-state lithium batteries[J]. J Energy Chem, 2022, 74: 309–316.
- [65] LI Y X, WU Y J, WANG Z X, et al. Progress in solvent-free dry-film technology for batteries and supercapacitors[J]. Mater Today, 2022, 55: 92–109.
- [66] CHOI S J, LEE S H, HA Y C, et al. Synthesis and electrochemical characterization of a glass-ceramic $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ solid electrolyte for all-solid-state Li-ion batteries[J]. J Electrochem Soc, 2018, 165(5): A957–A962.
- [67] INADA T, KOBAYASHI T, SONOYAMA N, et al. All solid-state sheet battery using lithium inorganic solid electrolyte, thio-LISICON[J]. J Power Sources, 2009, 194(2): 1085–1088.
- [68] ZHAO X L, XIANG P, WU J H, et al. Toluene tolerated $\text{Li}_{9.88}\text{GeP}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{S}_{11.88}\text{Cl}_{0.12}$ solid electrolyte toward ultrathin membranes for all-solid-state lithium batteries[J]. Nano Lett, 2023, 23(1): 227–234.
- [69] SAKUDA A, KURATANI K, YAMAMOTO M, et al. All-solid-state battery electrode sheets prepared by a slurry coating process[J]. J Electrochem Soc, 2017, 164(12): A2474–A2478.
- [70] RIPHAUS N, STROBL P, STIASZNY B, et al. Slurry-based processing of solid electrolytes: A comparative binder study[J]. J Electrochem Soc, 2018, 165(16): A3993–A3999.
- [71] CAO D X, LI Q, SUN X, et al. Amphipathic binder integrating ultrathin and highly ion-conductive sulfide membrane for cell-level high-energy-density all-solid-state batteries[J]. Adv Mater, 2021, 33(52): e2105505.
- [72] LIU S J, ZHOU L, HAN J, et al. Super long-cycling all-solid-state battery with thin $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ -based electrolyte[J]. Adv Energy Mater, 2022, 12(25): 2270105.
- [73] ZHU G L, ZHAO C Z, PENG H J, et al. A self-limited free-standing sulfide electrolyte thin film for all-solid-state lithium metal batteries[J]. Adv Funct Mater, 2021, 31(32): 2101985.
- [74] ZHANG Y B, CHEN R J, WANG S, et al. Free-standing sulfide/polymer composite solid electrolyte membranes with high conductance for all-solid-state lithium batteries[J]. Energy Storage Mater, 2020, 25: 145–153.
- [75] OH D Y, NAM Y J, PARK K H, et al. Slurry-fabricable Li^+ -conductive polymeric binders for practical all-solid-state lithium-ion batteries enabled by solvate ionic liquids[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(16): 1802927.
- [76] GULLBREKKEN Ø, KVALVÅG SCHNELL S. Coupled ion transport in concentrated PEO–LiTFSI polymer electrolytes[J]. New J Chem, 2023, 47(44): 20344–20357.
- [77] SUN W Q, MA C H, DONG F L, et al. Poly(lactic acid) block improves ambient-temperature ionic conductivity of pentablock copolymer electrolyte[J]. J Power Sources, 2024, 591: 233901.
- [78] HIPPAUF F, SCHUMM B, DOERFLER S, et al. Overcoming binder limitations of sheet-type solid-state cathodes using a solvent-free dry-film approach[J]. Energy Storage Mater, 2019, 21: 390–398.
- [79] 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.
- [80] CHEN D Q, HU C J, CHEN Q, et al. High ceramic content composite solid-state electrolyte films prepared via a scalable solvent-free process[J]. Nano Res, 2023, 16(3): 3847–3854.
- [81] 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.
- [82] YAMAMOTO M, TERAUCHI Y, SAKUDA A, et al. Binder-free sheet-type all-solid-state batteries with enhanced rate capabilities and high energy densities[J]. *Sci Rep*, 2018, 8(1): 1212.
- [83] WANG H, HOOD Z D, XIA Y N, et al. Fabrication of ultrathin solid electrolyte membranes of β -Li₃PS₄ nanoflakes by evaporation-induced self-assembly for all-solid-state batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(21): 8091–8096.
- [84] LIM H D, LIM H K, XING X, et al. Solid electrolyte layers by solution deposition[J]. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 5(8): 1701328.
- [85] KIM S, CHART Y A, NARAYANAN S, et al. Thin solid electrolyte separators for solid-state lithium–sulfur batteries[J]. *Nano Lett*, 2022, 22(24): 10176–10183.
- [86] EMLEY B, LIANG Y L, CHEN R, et al. On the quality of tape-cast thin films of sulfide electrolytes for solid-state batteries[J]. *Mater Today Phys*, 2021, 18: 100397.
- [87] KIM D H, LEE Y H, SONG Y B, et al. Thin and flexible solid electrolyte membranes with ultrahigh thermal stability derived from solution-processable Li argyrodites for all-solid-state Li-ion batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(3): 718–727.
- [88] LEE Y G, FUJIKI S, JUNG C, et al. High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver-carbon composite anodes[J]. *Nat Energy*, 2020, 5: 299–308.
- [89] LIU G Z, SHI J M, ZHU M T, et al. Ultra-thin free-standing sulfide solid electrolyte film for cell-level high energy density all-solid-state lithium batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 38: 249–254.
- [90] 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.
- [91] JI W X, ZHANG X X, ZHENG D, et al. Practically accessible all-solid-state batteries enabled by organosulfide cathodes and sulfide electrolytes[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(27): 2202919.
- [92] W-HITELEY J M, TAYNTON P, ZHANG W, et al. Ultra-thin solid-state Li-ion electrolyte membrane facilitated by a self-healing polymer matrix[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(43): 6922–6927.
- [93] VILLALUENGA I, WUJCIK K H, TONG W, et al. Compliant glass–polymer hybrid single ion-conducting electrolytes for lithium batteries[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113(1): 52–57.
- [94] LUO S, WANG Z, FAN A, et al. A high energy and power all-solid-state lithium battery enabled by modified sulfide electrolyte film[J]. *J. Power Sources*, 2021, 485: 229325.
- [95] LIU G, SHI J, ZHU M, et al. Ultra-thin free-standing sulfide solid electrolyte film for cell-level high energy density all-solid-state lithium batteries[J]. *Energy Storage Mater.*, 2021, 38: 249–254.
- [96] OH D Y, KIM K T, JUNG S H, et al. Tactical hybrids of Li⁺-conductive dry polymer electrolytes with sulfide solid electrolytes: Toward practical all-solid-state batteries with wider temperature operability[J]. *Mater. Today*, 2022, 53: 7–15.
- [97] LI M, FRERICHS J E, KOLEK M, et al. Solid-state lithium–sulfur battery enabled by thio-LiSICON/polymer composite electrolyte and sulfurized polyacrylonitrile cathode[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(14): 1910123. DOI: 10.1002/adfm.201910123
- [98] NAM Y J, CHO S J, OH D Y, et al. Bendable and thin sulfide solid electrolyte film: A new electrolyte opportunity for free-standing and stackable high-energy all-solid-state lithium-ion batteries[J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(5): 3317–3323.
- [99] TAN D H S, WU E A, NGUYEN H, et al. Elucidating reversible electrochemical redox of Li₆PS₅Cl solid electrolyte[J]. *ACS Energy Lett.*, 2019, 4(10): 2418–2427.
- [100] KIM K T, KWON T Y, JUNG Y S. Scalable fabrication of sheet-type electrodes for practical all-solid-state batteries employing sulfide solid electrolytes[J]. *Curr. Opin. Electrochem.*, 2022, 34: 101026.
- [101] NIKODIMOS Y, IHRIG M, TAKLU B W, et al. Solvent-free fabrication of freestanding inorganic solid electrolyte membranes: Challenges, progress, and perspectives[J]. *Energy Storage Mater.*, 2023, 63: 103030. DOI: 10.1016/j.ensm.2023.103030
- [102] LEE K, KIM S, PARK J, et al. Selection of binder and solvent for solution-processed all-solid-state battery[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, 164(9): A2075.
- [103] OH H, KIM G S, HWANG B U, et al. Development of a feasible and scalable manufacturing method for PTFE-based solvent-free lithium-ion battery electrodes[J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 491: 151957.
- [104] WANG X, CHEN S, ZHANG K, et al. A polytetrafluoroethylene-based solvent-free procedure for the manufacturing of lithium-ion batteries[J]. *Materials*, 2023, 16(22).
- [105] HU L, REN Y, WANG C, et al. Fusion bonding technique for solvent-free fabrication of all-solid-state battery with ultrathin sulfide electrolyte[J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(29): 2401909.
- [106] WANG C, HUANG D, LI S, et al. Three-dimensional-percolated ceramic nanoparticles along natural-cellulose-derived hierarchical networks for high Li⁺ conductivity and mechanical strength[J]. *Nano Lett.*, 2020, 20(10): 7397–7404.
- [107] JIANG W, YAN L, ZENG X, et al. Adhesive sulfide solid electrolyte interface for lithium metal batteries[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(49): 54876–54883.
- [108] RICHARDS W D, MIARA L J, WANG Y, et al. Interface stability in solid-state batteries[J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(1): 266–273.
- [109] XU Z, WANG X, WANG Z, et al. Interface problems, modification strategies and prospects of Ni-rich layered oxide cathode materials in all-solid-state lithium batteries with sulfide electrolytes[J]. *J. Power Sources*, 2023, 571: 233079.
- [110] CHENG Z, LIU T, ZHAO B, et al. Recent advances in organic–inorganic composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries[J]. *Energy Storage Mater.*, 2021, 34: 388–416.
- [111] CAO D, ZHANG Y, NOLAN A M, et al. Stable thiophosphate-based all-solid-state lithium batteries through conformally interfacial nanocoating[J]. *Nano Lett.*, 2020, 20(3): 1483–1490.
- [112] ZHAO B, JIANG Y, XIE J, et al. A double-shelled structure confining sulfur for lithium–sulfur batteries[J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 811: 151434.
- [113] MING L, LI L, WEI C, et al. Superionic lithium argyrodite-type sulfide electrolyte with optimized composite cathode fabrication enabling stable All-solid-state Batteries[J]. *Appl. Mater. Today*, 2024, 40: 102410.
- [114] CRONAU M, DUCHARDT M, SZABO M, et al. Ionic Conductivity versus particle size of ball-milled sulfide-based solid electrolytes: Strategy towards optimized composite cathode performance in all-solid-state batteries[J]. *Batter. Supercaps*, 2022, 5(6): e202200041.
- [115] TREVISANELLO E, RUESS R, CONFORTO G, et al. Polycrystalline and single crystalline NCM cathode materials-quantifying particle

- cracking, active surface area, and lithium diffusion[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2021, 11(18): 2003400.
- [116] CULVER S P, KOERVER R, ZEIER W G, et al. On the functionality of coatings for cathode active materials in thiophosphate-based all-solid-state batteries[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9(24): 1900626.
- [117] KASEMCHAINAN J, ZEKOLL S, SPENCER JOLLY D, et al. Critical stripping current leads to dendrite formation on plating in lithium anode solid electrolyte cells[J]. *Nat. Mater.*, 2019, 18(10): 1105–1111.
- [118] WENZEL S, SEDLMAIER S J, DIETRICH C, et al. Interfacial reactivity and interphase growth of argyrodite solid electrolytes at lithium metal electrodes[J]. *Solid State Ion.*, 2018, 318: 102–112.
- [119] WU J, LIU S, HAN F, et al. Lithium/sulfide all-solid-state batteries using sulfide electrolytes[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(6): 2000751.
- [120] TAN D H S, CHEN Y T, YANG H, et al. Carbon-free high-loading silicon anodes enabled by sulfide solid electrolytes[J]. *Science*, 2021, 373(6562): 1494–1499.
- [121] CAO D, SUN X, WANG Y, et al. Bipolar stackings high voltage and high cell level energy density sulfide based all-solid-state batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 48: 458–465.

Development and Research Process of Ultra-Thin Sulfide Solid-State Electrolyte Film

YU Canwen¹, LIU Xinyi¹, ZHANG Baisong¹, JIANG Yidong¹, DENG Yonghong^{1,2}, XU Xiaoxiong², CHI Shangsen^{1,2}

(1. Department of Materials and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, Guangdong, China; 2. School of Innovation and Entrepreneurship, Southern University of Science and Technology, Guangdong Provincial Key Laboratory of Energy Materials for Electric Power, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, Guangdong, China)

Extended Abstract

Sulfide solid-state electrolytes (SSEs) emerge as a promising candidate for replacing conventional liquid electrolytes in all-solid-state lithium batteries (ASSLBs). With their inherent advantages of high ionic conductivity, low activation energy, and good mechanical properties, sulfide SSEs hold a great potential for achieving high safety and energy density in next-generation energy storage devices. Unfortunately, the electrolyte layers or solid-state films of sulfide-based ASSLBs typically require a thickness of greater than 100 μm to prevent lithium dendrite penetration and SSEs layer fracture, leading to short circuits during battery cycling. Ultra-thin sulfide SSEs films have attracted recent attention. Compared to conventional thick films, ultra-thin sulfide SSEs films can significantly reduce the non-active material content in batteries, thereby improving energy density. They can also enhance Li^+ transport efficiency, lower electrolyte surface resistance and battery internal resistance, and improve battery cycling performance and rate performance. Some binders need to be added when the thickness of the sulfide SSEs layer is less than 100 μm , resulting in a conductivity of less than 1.0 mS/cm. Therefore, the development of ultra-thin SSEs films with high ionic conductivity, high strength, high toughness, and based on sulfide electrolytes is a key direction for high-energy-density sulfide ASSLBs. This review represents recent development on sulfide SSEs, focusing on material development, synthesis methods, film preparation, binder selection, densification strategies, and interface stability.

This review introduces the significant advancements of sulfide SSEs in recent years. Various types of sulfide SSEs with superior properties are developed, including glass, glass-ceramics, *thio*-LISICON, LGPS, and argyrodite-type materials. These materials exhibit diverse structures and properties, and the ion conductivity and stability of sulfide SSEs are continuously improved through various strategies, such as component optimization, element substitution, and crystal structure engineering. Several methods exist for synthesizing sulfide SSEs, each with its advantages and disadvantages. Solid-state synthesis, mechanochemical synthesis, and liquid-phase synthesis are the most commonly used methods.

Developing thin and flexible sulfide SSEs films is crucial for achieving high energy density in ASSLBs. Wet processes such as slurry casting, spin coating, and dip coating are commonly used, but can be limited by solvent compatibility and film uniformity. Dry processes like powder pressing, powder spraying, and binder fiberization offer advantages in terms of film quality and process efficiency, but require further development for large-scale production. These dry methods offer a potential for minimizing solvent effects and improving film performance *via* directly depositing the SSEs powder onto the substrate without solvents. The choice of binder plays a vital role in film properties. Inert binders like ethylcellulose and SBR provide good mechanical strength, but can hinder Li^+ transport. Li^+ conducting binders like LiTFSI and PVDF offer an improved ion conductivity, but require careful optimization of processing conditions. PTFE is a popular option for dry film fabrication due to its low percolation threshold and good mechanical properties. The selection of binder depends on the specific application requirements and the desired trade-off among ion conductivity, mechanical strength, and interface stability.

Densification techniques like hot pressing and cold pressing are essential for achieving high ion conductivity and mechanical strength in sulfide SSEs films. These techniques improve the packing density and reduce the porosity of the films, leading to enhanced ion transport and mechanical properties. Also, innovative approaches like solvent-free synthesis and the use of reinforcing structures like fibers are explored to further enhance film properties and address the challenges associated with conventional wet processes. Ensuring interface stability between sulfide SSEs films and electrode materials is crucial for the battery performance.

Sulfide SSEs can react with both cathode materials and lithium metal, leading to interface issues such as decreased ion conductivity, increased interface resistance, and battery capacity degradation. Strategies to address these challenges include surface modification of electrode materials, component optimization, and the use of interlayer materials like precursors of solid electrolyte interface (SEI). These approaches can improve the compatibility between sulfide SSEs and electrode materials and reduce the occurrence of interface reactions.

Summary and Prospects While significant progress is made in sulfide SSEs research, some challenges are related to film properties, interface stability, and large-scale production remain. Future efforts should focus on several key areas, i.e., developing new sulfide SSEs materials with higher ionic conductivity, lower activation energy, and better chemical stability through material engineering and structure optimization; optimizing particle size and morphology to achieve optimal film properties and Li^+ transport efficiency, which can be achieved through controlled synthesis and particle size engineering techniques; exploring new techniques like solvent-free synthesis, solution processing, and additive manufacturing to improve film performance, uniformity, and scalability; developing strategies to improve interface stability between sulfide SSEs films and electrode materials, including the use of interlayer materials, surface modification, and SEI engineering techniques; and implementing efficient and cost-effective production processes to enable commercialization of sulfide SSEs for ASSLBs, which requires the development of automation, high-throughput equipment, and optimization of production parameters. ASSLBs have a potential to revolutionize the energy storage landscape *via* addressing these challenges and continuously advancing sulfide SSEs technology, paving a way for a sustainable future with cleaner and more efficient energy storage solutions. The development of high-performance sulfide SSEs films is crucial for achieving this vision and unlocking the full potential of ASSLBs in various applications, including electric vehicles, grid-scale energy storage and portable electronics.

Keywords all-solid-state lithium batteries; sulfide electrolyte; ultra-thin film fabrication; binder; interface stability