

层状结构硅酸盐矿物基复合固态电解质研究进展

张建强¹, 韩文强^{1,2}, 杨燕飞², 张俊平²

(1. 兰州理工大学石油化工学院, 兰州 730050; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所资源化学与能源材料研究中心, 甘肃省黏土矿物重点实验室, 兰州 730000)

摘 要: 固态锂电池因其高能量密度和安全性成为新一代关键储能技术。复合固态电解质作为较具商业化前景的固态电解质, 其性能突破是促进固态锂电池发展的关键。层状结构硅酸盐矿物因具有独特的纳米结构、高比表面积和可控的化学性质, 在提升复合固态电解质的离子电导率、力学性能和界面稳定性方面展现出巨大潜力。本文首先系统探讨了层状结构硅酸盐矿物的结构特性及其功能化对复合固态电解质的离子传输、界面稳定及力学性能等性能的影响; 深入分析了层状结构硅酸盐矿物晶体结构、微观形貌及表界面性质对复合固态电解质离子迁移机制、力学性能增强机制及界面稳定性调控机制的影响规律。在此基础上, 综述了近年来层状结构硅酸盐矿物及其功能化改性在复合固态电解质领域中的最新研究进展。最后, 基于对现有研究的系统梳理与综合分析, 归纳了当前层状结构硅酸盐矿物复合固态电解质研究存在的关键科学问题与技术挑战, 提出了未来研究重点与发展方向, 旨在为高性能层状结构硅酸盐矿物复合固态电解质的设计与应用提供科学依据和技术参考。

关键词: 层状结构硅酸盐矿物; 复合固态电解质; 离子电导率; 力学性能; 界面稳定性

中图分类号: P579; TQ152 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)12-3634-16

网络出版时间: 2025-11-06



固态锂电池作为新一代储能技术, 是实现“双碳”目标的重要技术支撑, 也是突破传统锂电池能量密度和安全性受限等技术瓶颈的关键突破口。相较于传统电解液, 固态电解质能有效避免电解液渗漏、易燃等问题, 从而大幅提高电池的安全性能^[1-4]。根据材料组成, 固态电解质通常可分为 3 大类: 聚合物固态电解质、无机固态电解质以及有机-无机复合固态电解质。复合固态电解质因具有良好的商业化应用前景, 得到了广泛研究。然而, 当前复合固态电解质在实际应用中仍存在以下 3 大关键瓶颈问题亟待突破: 1) 离子传输动力学限制, 大多数复合固态电解质的室温离子电导率($10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)较液态电解质(约 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)低 1~4 个数量级, 严重制约了固态锂电池的倍率性能和低温性能^[5-6]; 2) 力学性能差, 尽管部分复合固态电解质具有较高的杨氏模量, 但微观缺陷处的局部电流集中仍会导致锂枝晶的成核与扩展, 引发内部短路风险^[7-9];

3) 固-固界面相容性问题, 电极和复合固态电解质界面存在的物理接触缺陷和化学副反应会导致界面阻抗持续增大, 严重影响固态锂电池的循环寿命及稳定性^[10-11]。

蒙脱石、凹凸棒石、埃洛石等层状结构硅酸盐矿物是一类具有独特纳米结构的天然硅酸盐材料, 在中国储量丰富、成本低廉且易于获取^[12-16]。蒙脱石(MMT)等黏土矿物通常具有高比表面积、高阳离子交换容量以及离子吸附性能良好等优点^[14, 17], 在功能材料构筑及催化、吸附、储能等领域具有较大的应用潜力。近年来, 层状结构硅酸盐矿物作为功能材料在复合固态电解质领域展现出独特优势^[18]:

1) 层状结构硅酸盐矿物独特结构为离子提供了良好的传输通道, 部分层状结构硅酸盐矿物甚至展现了离子导体特性; 2) 层状结构硅酸盐矿物作为无机填料, 可通过 Lewis 酸碱作用促进锂盐解离, 同时抑制聚合物结晶度, 有效提高复合固态电解质的离子

收稿日期: 2025-06-27。 修订日期: 2025-07-28。

基金项目: 国家自然科学基金(22305255, 22275200); 甘肃省拔尖领军人才; 甘肃省重点研发计划-工业领域(25YFGA010)。

第一作者: 张建强(1976—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 杨燕飞(1988—), 男, 博士, 副研究员;

张俊平(1980—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2025-06-27. Revised date: 2025-07-28.

First author: ZHANG Jianqiang (1976—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: fzu101@163.com

Correspondent author: YANG Yanfei (1988—), male, Ph.D., Associate Professor.

ZHANG Junping (1980—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yangyf@licp.cas.cn; jpzhang@licp.cas.cn

电导率^[19]; 3) 层状结构硅酸盐矿物的高模量和热分解温度可显著提高复合固态电解质的力学性能和热稳定性^[20]。

尽管层状结构硅酸盐矿物能有效改善复合固态电解质的性能, 但对于层状结构硅酸盐矿物的功能化设计及其在电池中的作用机理研究较少。本文系统综述了层状结构硅酸盐矿物复合固态电解质的最新研究进展, 深入分析了层状结构硅酸盐矿物的结构特性(如层间距、表面官能团、离子交换容量)与离子传输性能之间的关系; 阐明了层状结构硅酸盐矿物在复合固态电解质中的多尺度调控作用(包括锂盐解离促进、界面稳定化及力学性能增强效应)。本文旨在通过解析层状结构硅酸盐矿物的结构与性能之间的关系, 为设计新型高性能复合固态电解质提供理论依据和设计思路。同时, 针对目前存在的问题和挑战, 也探讨了解决方案和未来发展方向, 以促进层状结构硅酸盐矿物在复合固态电解质中的进一步研究和应用。

1 层状结构硅酸盐矿物的结构特性与功能化

1.1 层状结构硅酸盐矿物的基本结构与分类

层状结构硅酸盐矿物根据晶体结构特征主要分为片状形貌^[21]和纤维状形貌^[22]两大类。层状结构硅酸盐矿物的离子传输特性与纤维状层状结构硅酸盐矿物的力学增强效应, 为改善复合固态电解质的离子电导率和力学性能等奠定了基础。

1.1.1 片状层状结构硅酸盐矿物 片状层状结构硅酸盐矿物具有典型的 2:1(T-O-T 型)或 1:1 型层状结构(T-O 型), 其结构单元由[SiO₄]四面体(T)与[AlO₆]八面体(O)通过共价键连接而成, 这类片状层状结构硅酸盐矿物的层间域通常含有可交换的阳离子(如 Na⁺、Ca²⁺等), 使其具有优异的阳离子交换容量和可调控的层间距, 这种独特的结构特征赋予其优异的离子交换性能, 为构建锂离子的快速传输通道提供了保障, 在复合固态电解质领域展现出了重要潜力。

MMT 作为蒙皂石族矿物的典型代表, 其化学通式为(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)₂(Si₄O₁₀)(OH)₂·nH₂O, 具有 T-O-T 型层状结构, 由 2 层[SiO₄]四面体片夹一层[AlO₆]八面体片构成, 层间通过弱范德华力结合^[23-24]。根据 MMT 层间所含的主要阳离子类型, 通常可将其细分为钠基 MMT(Na-MMT)^[25]、钙基 MMT(Ca-MMT)^[26]和锂基 MMT(Li-MMT)^[27]。MMT 具

有较高比表面积、阳离子交换容量以及低层间离子迁移能垒等特性^[18,28]。

蛭石(VM)化学通式为(Mg,Ca)_{0.30-0.45}(H₂O)_n(Mg,Fe,Al)₃[(Si,Al)₄O₁₀](OH)₂, 同样具有 T-O-T 型层状结构且含 Mg²⁺主导的八面体片, 其独特的层间水分子排列方式使其在加热时表现出显著的热膨胀特性。这种特殊性质使其层间距可在 1.4~2.8 nm 范围内动态变化, 为离子传输提供了可调控的纳米通道^[29-30]。同时其较高的阳离子交换容量和良好的热稳定性使其在构筑宽温域复合固态电解质方面具有独特优势。

1.1.2 纤维状层状结构硅酸盐矿物 纤维状层状结构硅酸盐矿物具有一维链状或中空纳米管状结构^[31], 这类片状层状结构硅酸盐矿物的高长径比和丰富的表面硅羟基使其在聚合物复合固态电解质中表现出显著的力学性能增强效应和界面结合能力, 这些具有纤维状形态的片状层状结构硅酸盐矿物能显著提升复合材料的力学性能及离子传输性能。

凹凸棒石(ATP)化学通式为(Al₂Mg₂)Si₈O₂₀(OH)₂(OH₂)₄·4H₂O, 其晶体结构表现为[Si₈O₂₀]⁸⁻带状单元通过 Mg²⁺/Al³⁺八面体连接形成贯穿孔道, 展现了直径 20~50 nm、长度 0.5~1.0 μm 的一维纳米纤维结构^[32-34], 这种独特的纳米结构使其具有多孔结构、高比表面积、出色的吸附性能以及良好的化学和热稳定性, 使其在复合固态电解质中既能增强力学性能也可以促进离子传输^[35-36]。

埃洛石(HNT)化学通式为 Al₂Si₂O₅(OH)₄·nH₂O, 具有独特的多层纳米管状结构(外径 5~20 nm, 长度 0.5~10.0 μm)^[37], 其管壁由外层[SiO₄]四面体片和内层[AlO₆]八面体片卷曲形成, 表面富含 Si-O-Si 和 Si-OH 官能团^[38]。虽然比表面积相对较低, 但其特殊的空心管状结构以及带电性能可作为离子传输通道或功能性物质载体, 在高性能复合固态电解质的开发中独具优势。

海泡石(SPT)化学通式为 Si₁₂O₃₀Mg₈(OH,F)₄(OH₂)₄·8H₂O, 晶体结构特征表现为[SiO₄]四面体带连续排列而[MgO₆]八面体带呈间断分布, 展现了直径 10~30 nm、长度 0.2~4.0 μm 的一维纳米纤维状形态, 表面具有平均孔径为 0.54 nm 的规则孔道结构。因此, 这种特殊结构赋予其高比表面积(122 m²·g⁻¹)和丰富的表面硅羟基, 但 SPT 纤维之间强烈的氢键作用易导致团聚现象^[18]。

1.2 功能化改性技术

片状层状结构硅酸盐矿物的功能化改性技术通

过系统提升其离子传输、界面稳定性及力学性能等关键指标,在复合固态电解质领域中发挥着重要作用。根据改性手段的不同及其作用机制,现有改性技术可分为表面功能化、插层改性和结构掺杂(见图1)。这些技术可以单独使用,也可以协同作用,通过“表面–界面–体相”三重结构的多层次调控,显著提升片状层状结构硅酸盐矿物复合固态电解质的综合性能(见表1)。

1.2.1 插层改性 插层改性技术通过将特定离子或分子引入片状层状结构硅酸盐矿物层间结构,调控其层间距和电荷分布,从而增强复合固态电解质中聚合物链段运动能力并提升离子电导率的有效策略。通过优化插层物质的种类和插层方式,可以有效改善片状层状结构硅酸盐矿物在复合固态电解质中的功能化表现。

溶剂插层技术通过溶剂分子与层状材料的相互作用实现层间膨胀,为离子传输提供更宽广的通道。为解决聚氧化乙烯(PEO)复合固态电解质的离子传

输慢和氧化稳定性差的问题,Zhang等^[39]创新性地 将双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂(LiTFSI)与丁二腈共插层至 MMT 层间,构建了能够与 PEO 末端羟基相互作用的 MMT 离子导体(见图 2a),显著提高了 PEO

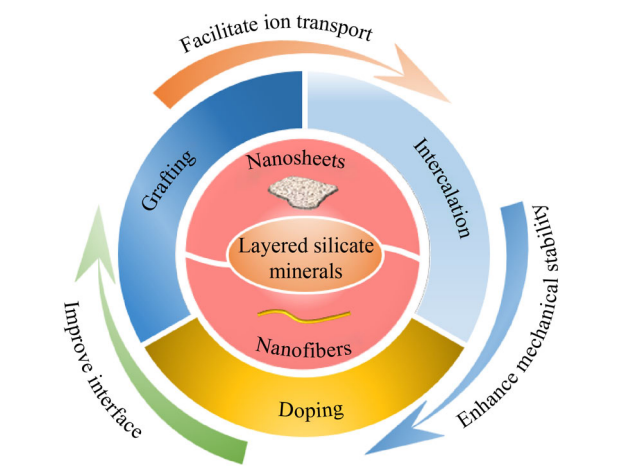


图1 层状结构硅酸盐矿物复合固态电解质概述
Fig. 1 Outline of Layered Silicate Mineral based Composite solid-state electrolytes

表1 功能化改性技术电化学性能对比表									
Table 1 Comparative analysis of electrochemical properties resulting from different functionalization and modification strategies									
Modification technology	Composite solid-state electrolyte	$\sigma \times 10^4 / (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	$T / ^\circ\text{C}$	t_{Li^+}	Batteries	Rate/C	Cycle life	Capacity retention rate/%	Reference
Intercalation modification	PEO/MMT	1.89	30	0.75	LFP–Li	1.0	400	89.00	[39]
	PVA/Li–MMT	1.38	30	0.38	LFP–Li	0.5	400	94.70	[40]
	PEC/MMT	3.5	25	0.83	LFP–Li	0.5	200	91.90	[43]
	PVDF/Ag–MMT				LFP–Li	1.0	500	82.00	[45]
	PEO/MMT	7.15	60	0.56	LFP–Li	0.5	1200	73.30	[56]
	PEGDA/MMT	10.6	RT	0.79	LFP–Li	0.3	400	98.00	[57]
	PEO/MMT	10.5	60	0.57	LFP–Li	1.0	200	87.60	[64]
	PVDF–HFP/MMT	23.3	25		LFP–Li		2000	90.00	[79]
Functional design	PVDF/ATP	1.2	RT	0.54	NCM–Li	0.3	200	97.00	[20]
	SPVA/ABPBI–MMT	75.0	140						[51]
	PEO/HNT	1.11	25	0.4	Li–S	0.1	100	87.00	[59]
	PDOL/SiO ₂ –MMT	5.58	30	0.58	NCM–Li	0.5	150	92.60	[53]
	PEO/HNT	7.15	25	0.60	LFP–Li	0.1	100	82.02	[61]
	PEO/SNFs@MMT	4.9	30	0.63	LFP–Li	1.0	500	99.10	[62]
	PVDF/ATP	16.1	25	0.83	Li–S	1.0	500	90.44	[68]
	VM	13.5	100	0.89	NCM–Li	0.2	100	92.00	[84]
	PVDF/VM	1.77	RT	0.68	LFP–Li	1.0	150	93.00	[85]
	PVDF/HNT	3.5	30	0.37	LFP–Li	1.0	250	99.00	[76]
Unmodified	PVDF–HFP/HNT	12.3	RT	0.57	LFP–Li	0.5	1000	79.00	[77]
	PEO/MMT	1.89	25	0.5	LFP–Li	0.5	200	82.00	[80]
	PVDF–HFP/MMT	19.9	30	0.73	LFP–Li	0.5	200	99.70	[81]
	PEO/ATP	4.56	RT	0.84	LFP–Li	0.2	500	80.00	[82]

复合固态电解质的离子电导率、 Li^+ 转移数和氧化稳定性。 Li^+ 等^[40]将锂基离子液体插入到 Li-MMT 层状结构中, 构筑了一种具有快速离子传输性能的纳米填料(见图 2b)。得益于层间限域效应与离子液体的协同作用, 所制备的复合固态电解质在 30 °C 展现了优异的离子电导率($1.38 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。Zhang 等^[41]进一步采用机械化学法将质子型离子液体的阴阳离子同步引入 MMT 层间, 不仅使层间距从 1.2 nm 扩展至 1.8 nm, 更赋予材料可设计的离子传输特性与优异的分散性。

聚合物插层技术是通过将高分子链嵌入黏土矿物层间, 形成纳米复合材料^[42]。例如, Nan 等^[43]采用溶液浇铸热压法开发了一种具有高 Li^+ 转移数的聚碳酸乙烯酯插层 Li-MMT 复合固态电解质(见图 2c)。 Yang^+ 等^[44]通过超声辅助将聚乙烯醇(PVA)插入 MMT 层间并原位交联, 制备了单层 MMT-PVA 超薄涂层。将其应用于固态锂硫电池, 有效抑制了多硫化物穿梭, 改善了电池的循环稳定性。

离子交换是通过调控层间电荷环境优化离子传输动力学。例如, Zhang 等^[45]通过 Ag^+ 交换 MMT 层间的 Na^+ 、 Ca^{2+} 等阳离子, 制备了银基 MMT(Ag-MMT)。 Ag^+ 的引入不仅增强了层间负电荷, 还通过原位 Li-Ag 合金化形成了亲锂位点, 降低锂成核势垒, 进一步促进了 Li^+ 的快速传输和均匀沉积。

1.2.2 表面功能化 层状结构硅酸盐矿物的表面功能化是提升复合固态电解质性能的有效策略之一。通过化学接枝、官能团修饰或表面活性剂改性等方法^[46-47], 可以调控层状结构硅酸盐矿物的表面化学性质及反应活性, 从而优化其电化学性能^[48-49]。近年来, 层状结构硅酸盐矿物的功能化改性在复合固态电解质领域取得了显著进展。

Chang 等^[50]通过在 MMT 纳米片上生长碳纳米管(CNT), 制备了 CNT-MMT 杂化纳米填料, 该材料显著增强了聚合物的力学性能。 Karl^+ 等^[51]通过 3-氨基丙基三乙氧基硅烷对 MMT 进行氨基化($\text{NH}_2\text{-MMT}$), 随后通过琥珀酸酐开环反应将其转化为羧基化 MMT(O-MMT), 最终将其与 3,4-二氨基苯甲酸缩聚, 制得了聚(2,5-苯并咪唑)接枝的 MMT 材料(ABPBI-MMT)。该功能化材料经磷酸掺杂技术, 展现出优异的高温离子传输性能。

通过表面改性, MMT 的层状结构及表面电荷

特性为其功能化提供了独特优势。 Miao^+ 等^[52]发现, 采用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)与阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠共同修饰于 MMT, 不仅显著提升了复合材料的耐热稳定性, 还改善了其在聚合物基体中的分散性。 Zhang^+ 等^[53]采用溶胶凝胶法将 SiO_2 纳米粒子均匀接枝到 MMT 表面, 制得了 $\text{SiO}_2\text{-MMT}$ 纳米材料, 将其掺入聚(1,3-二氧戊环)(PDOL)中, 制得复合固态电解质(见图 2d)。 $\text{SiO}_2\text{-MMT}$ 纳米材料因 SiO_2 提供的大量吸附位点, 可通过 Lewis 酸碱作用锚定多硫化锂, 抑制了锂硫电池中聚硫化物的“穿梭效应”, 有效提高了复合固态电解质的离子电导率。

1.2.3 结构掺杂 结构掺杂是一种重要的层状结构硅酸盐矿物改性方法, 通过将异质元素或化合物引入层状结构硅酸盐矿物的晶体结构, 调控其晶体构型、电子结构及光学特性。通过在晶体结构中掺入金属元素或其他化合物, 不仅可以选择性去除特定元素, 还能显著优化层状结构硅酸盐矿物的物理化学性质。 Wang^+ 等^[54]提出了一种“结构掺杂”策略, 通过引入离子半径相近的金属离子(如 Co^{2+} 替代 Mg^{2+})精准占据尖晶石结构的特定位点, 实现对材料性能的调控^[55]。这种通过调控掺杂离子种类和配位环境以改善材料结构和功能的方法, 尽管在固态电解质领域尚未报道, 但具有潜在的应用前景与启发意义。

本节系统阐述了层状结构硅酸盐矿物(包括片状层状硅酸盐如 MMT、VM, 纤维状层状硅酸盐如 ATP、HNT、SPT)的独特结构优势及其在固态电解质中的关键作用。通过研究人员精心设计的改性策略, 这些天然矿物材料展现出卓越的离子传输特性。

1) 插层改性技术: 通过精确调控层间距和层间电荷分布, 不仅显著提升了 Li^+ 传输通道的规整性, 同时实现了 Li^+ 转移速度的大幅提升; 2) 表面功能化技术: 采用分子级精准修饰策略, 在改善填料分散性的同时, 构建了稳定的界面相, 通过引入特定官能团, 可显著增强界面锂离子传输动力学; 3) 结构掺杂技术: 通过原子尺度掺杂调控, 可定向优化层状结构硅酸盐矿物的本征物理化学性质, 如调控表面酸碱性、电荷密度等关键参数。这些创新改性策略不仅实现了“结构-性能”的精准调控, 也建立了“组成-结构-界面-性能”的多级构效关系, 为开发高性能复合固态电解质提供了系统的解决方案。

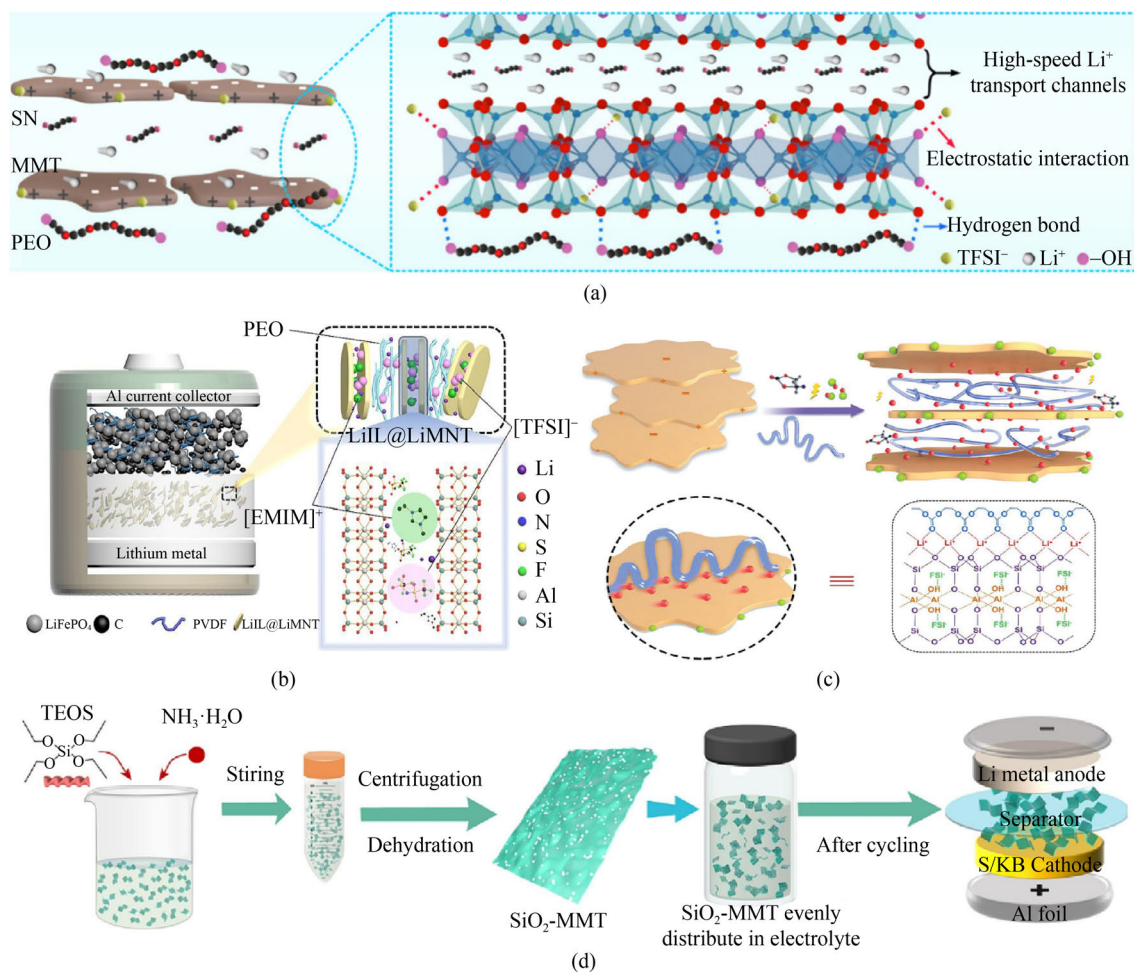


图 2 (a) MMT 与 TFSI⁻ 和 PEO 相互作用机制的示意图^[39]; (b) 固态锂金属电池和 LiIL@Li-MMT 的结构示意图, 放大部分展示了复合固态电解质和 LiIL@Li-MMT 的结构^[40]; (c) [EMIM]⁺ 和 [TFSI]⁻ 在 Li-MMT 层间的随机分布^[43]; (d) SiO₂-MMT 复合固态电解质的原位合成路线示意图^[53]

Fig. 2 (a) Schematic illustration of the interaction mechanisms of MMT with TFSI⁻ and PEO^[39]; (b) Schematic illustration showing the architecture for SSLMB with a magnification showing composite solid-state electrolytes (CSEs) and the structures of LiIL@Li-MMT^[40]; (c) The [EMIM]⁺ and [TFSI]⁻ in space-filling model are randomly displayed in the layer of Li-MMT^[43]; (d) Schematic illustration of the *in-situ* synthesis route of PDOL/SiO₂-MMT CSE^[53]

2 层状结构硅酸盐矿物在复合固态电解质中的作用机理

2.1 离子传输机制

2.1.1 层间通道对离子的传输作用 层状结构硅酸盐矿物层间通道在离子传输中扮演着至关重要的角色。MMT 等层状结构硅酸盐矿物具有典型的层状硅酸盐结构, 层间富含可交换阳离子(如 Na⁺、Ca²⁺)。通过离子交换策略引入 Li⁺ 可构建高效的 Li⁺ 传输通道。

研究表明, 调控层间距对优化离子传输至关重要。Yang 等^[56]通过使用 CTAB 中的阳离子(CTAB⁺)交换 MMT 层间的 Na⁺, 使得 MMT 层间距从 1.46 nm 扩展至 1.97 nm。层间距增加为 Li⁺ 提供了快速、高效的传输通道, 显著提升了离子电导率($7.15 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)

和 Li⁺ 转移数(0.56)。这一结果证明了层间距的调控对离子传输的关键作用。进一步研究发现, MMT 的层状结构及其高介电特性能够在局部区域形成电场, 促进 LiTFSI 的解离, 释放更多的自由 Li⁺。这些解离后的 Li⁺ 可沿扩展的层间通道快速迁移, 从而显著提升离子传输效率(见图 3a)^[57]。此外, 阳离子交换效应对离子传输具有关键作用。黏土的阳离子交换容量直接影响 Li⁺ 浓度。有研究显示, 当 MMT 层间的 Ca²⁺ 被 Li⁺ 取代, 层间静电势降低, 促进了 Li⁺ 传输^[58], 这一现象揭示了阳离子种类对离子传输动力学的重要性, 为设计高性能层状结构硅酸盐矿物复合固态电解质提供了重要理论依据。

2.1.2 界面调控对离子的传输作用 层状结构硅酸盐矿物独特的表面化学特性及其界面调控能

力,可显著提升复合固态电解质的 Li^+ 传输动力学。

在复合固态电解质体系中,层状结构硅酸盐矿物通过其表面 Lewis 酸碱作用促进锂盐的解离,同时作为交联中心降低聚合物基体的结晶度^[59-60],这一双重作用机制不仅增加了自由 Li^+ 浓度,还增强了聚合物分子链段的运动能力,从而显著提升离子传输性能。例如, Yang 等^[61]采用无溶剂法制备了一种柔性的 PEO/HNT 复合固态电解质。在此体系中, HNT 与 LiTFSI 之间的相互作用降低了 Li^+ 溶剂化程度,从而增加了自由 Li^+ 数量,促进了 Li^+ 快速传输。经过优化后的复合固态电解质[10% (质量分数) HNT]在 25 °C 时表现出良好的离子电导率($7.15 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)、高 Li^+ 转移数(0.60)及宽电化学电压窗口(5.5 V vs. Li^+/Li)。

此外,层状结构硅酸盐矿物表面带有的负电荷可通过库仑相互作用与 Li^+ 结合,能够有效削弱 Li^+ 与聚合物官能团(如 PEO 中的醚氧基)及锂盐阴离子(如 TFSI⁻)之间的相互作用^[19]。这种界面效应有效减少了 Li^+ 的迁移能垒,提高了可迁移 Li^+ 的浓度及其传输速率。基于 HNT 独特的双电荷表面(外层硅氧表面带负电,内层铝羟基表面带正电), Miller 等^[59]研究了 HNT 作为复合固态电解质填料在固态锂硫电池中的应用。在复合固态电解质中, HNT 通过表面电荷的差异选择性吸附 LiTFSI, Li^+ 被吸附于外层负电表面, TFSI⁻ 被吸附于内层正电表面。此电荷分离作用减少了离子对的重新结合,增加了自由 Li^+ 浓度,从而显著提高了离子电导率(25 °C 时达 $1.11 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)和 Li^+ 转移数(0.40)。综上所述,精确调控层状结构硅酸盐矿物表面和界面特性,可以设计、合成新型的纳米复合材料,从而最大化其在复合固态电解质中的应用效果^[62]。

2.2 力学性能增强机制

2.2.1 层状结构硅酸盐矿物的补强效果 层状结构硅酸盐矿物作为无机填料,在复合固态电解质中提供了有效的机械支撑。层状结构硅酸盐矿物的独特结构使其能够显著增强复合固态电解质的力学性能,尤其是在层状材料的形态下。例如,层状结构硅酸盐矿物纳米片层可以像“砖瓦”一样镶嵌在聚合物基体中,形成坚固的“骨架”,从而增强电解质的力学性能^[19, 63]。

为解决层状结构硅酸盐矿物较差的分散性对复合固态电解质力学性能的影响, He 等^[64]以水替代传统有机溶剂作为分散介质,既解决了 Li-MMT 在有机溶剂中分散性差的难题,也显著降低了制备成本

和环境污染。Li-MMT 在水中能够自发剥离为单分散的纳米片,从而显著改善 Li-MMT 在复合固态电解质分散的均匀程度,改善了固态电解质的力学性能(弹性模量为 43.43 MPa),抑制了锂枝晶生长。在 $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下, Li||Li 电池实现了 4000 h 稳定循环,远超传统乙腈基电解质(734 h)。

纤维结构的层状结构硅酸盐矿物能够在低浓度下形成互连网络,从而增强力学性能。虽然聚偏氟乙烯(PVDF)基聚合物电解质具有较高的离子电导率,但其强度较弱。为了解决这一问题, Yang 等^[20]引入了 ATP 纳米棒作为陶瓷填料,形成复合固态电解质(见图 3c)。通过范德华力、化学键合及机械互锁作用,纳米棒的交联网络结构显著提高了电解质的刚性和韧性。添加 5% 的 ATP 后,弹性模量从 9.0 MPa 增加至 96 MPa,屈服应力提高了 200%,从而有效抑制了锂枝晶穿刺,延长了固态锂电池的循环寿命(200 次循环后,容量保持率为 97%)。Huang 等^[65]采用真空过滤技术成功制备了细菌纤维素 BC/HNT 复合膜。HNT 的引入显著提升了复合膜的机械强度。当 BC 与 HNT 的比例达到 150:1 时,所制备的 BC/HNT 复合膜展现出卓越的力学性能,其拉伸强度高达 84.4 MPa。

2.2.2 应力分布优化 在复合固态电解质中引入层状结构硅酸盐矿物能够显著改善材料的应力分布特性。这种优化效应主要源于层状结构硅酸盐矿物颗粒与聚合物基体之间的多尺度相互作用机制,涵盖了纳米尺度和微米尺度的多重应力调控。在纳米尺度上,层状结构硅酸盐矿物的刚性结构通过界面耦合作用,促使应力场重新分布;在微米尺度上,层状结构硅酸盐矿物网络结构实现了应力的有效传递和耗散,进一步优化了复合固态电解质中的应力分布。这种多级应力调控机制有效避免了局部应力集中,从而有效提升复合固态电解质的力学性能,包括抗拉伸强度、抗压缩模量以及断裂韧性等重要指标。Andreas 等^[66]对不同层状结构硅酸盐矿物材料的作用机制进行了系统研究,探索了层状结构硅酸盐矿物的结构形成机制、纳米层状排列、变形行为与力学性能(如刚度、强度、韧性)之间的关联。研究发现,云母具有接近天然珍珠层的超高刚度(约 40 GPa)和强度(>200 MPa);锂皂石(LAP)通过纳米黏土片层滑移和塑性变形,在提升韧性的同时保持较高的机械强度。上述研究表明,层状结构硅酸盐矿物的层状结构和粒子形态对复合材料的应力分布和力学性能起到了至关重要的作用。

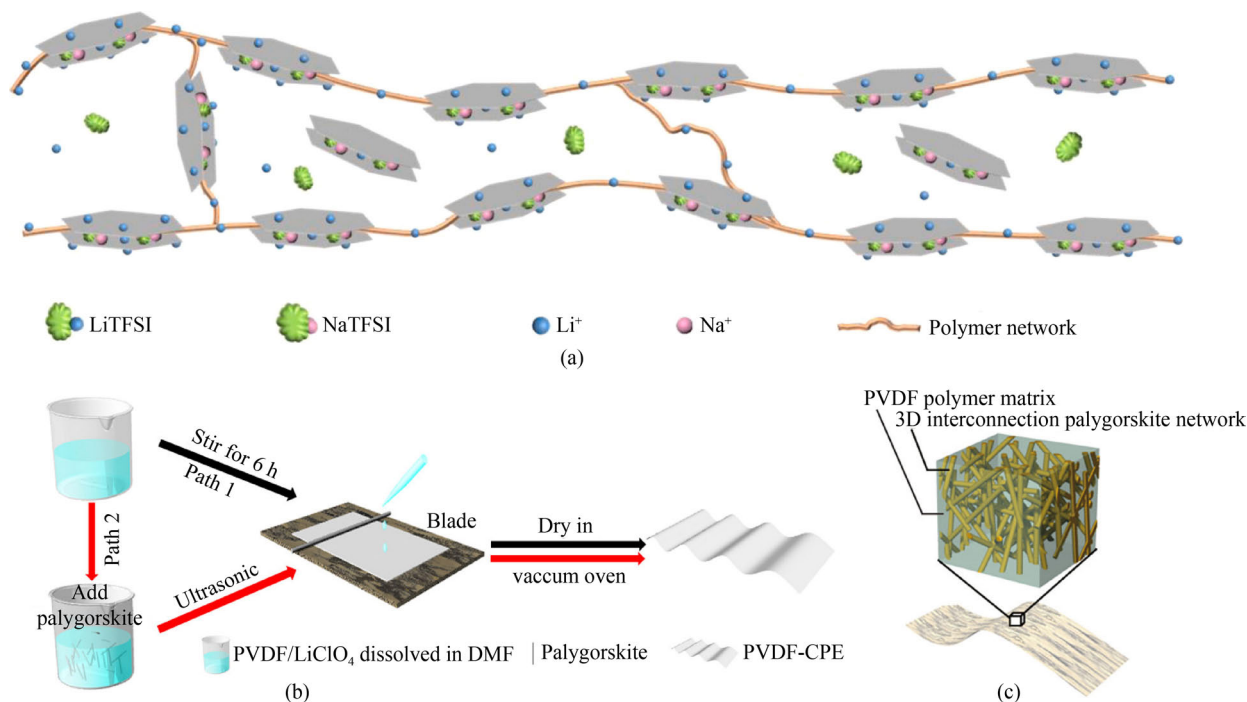


图3 (a) Li^+ 传输机制示意图^[57]; (b) PVDF/ATP 复合固态电解质合成过程示意图; (c) ATP 增强复合固态电解质机械性能作用机制图^[20]

Fig. 3 (a) Schematic illustration of the Li^+ transport mechanism^[57]; (b) A Schematic diagram of the synthesis of PVDF/ATP CSE and (c) mechanism by which ATP enhances the mechanical properties of CSE^[20]

离子电导率与力学性能之间的平衡面临巨大挑战, 两者很难同时达到最佳状态。Choudhary 等^[67]深入研究了 MMT 在聚合物电解质中的结构形态对复合固态电解质综合性能的影响。研究发现, 嵌入型结构的 MMT 更有利于提升离子导电性, 因为这种结构有助于离子在电解质中快速传输。剥离型结构的 MMT 虽然在增强力学性能方面表现出色, 但其电导率较低, 限制了其在高性能电解质中的应用潜力。通过对层状结构硅酸盐矿物结构形态的精确设计与调控, 有望实现复合固态电解质的性能优化, 既能保持较高的离子电导率, 又能确保优异的力学性能, 这将推动复合固态电解质的快速发展。

2.3 界面稳定性调控机制

2.3.1 固/固界面优化 层状结构硅酸盐矿物在复合固态电解质中表现出优异的界面稳定性, 能够有效抑制电解质与电极之间的不良反应, 防止有害物质在界面处的生成和积累。例如, Ding 等^[57]将 MMT 纳米片与聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯和聚(乙二醇)二丙烯酸酯通过紫外光原位交联, 形成三维互穿网络结构, 并保留少量液态电解质以优化界面接触。研究表明, MMT 纳米片凭借其高比表面积和亲液特性, 显著促进了聚合物前驱体在电极孔隙中的充分浸润。在复合固态电解质中, 纳米片有助于形成连续的离子传输通道, 减小了界面阻抗, 优化固/

固界面的稳定性。

2.3.2 固体电解质界面(SEI)膜 层状结构硅酸盐矿物因其独特的纳米结构和表面化学性质, 在构筑 SEI 膜方面具有独特的优势。

层状结构硅酸盐矿物可诱导形成具有纳米级均匀性和厚度可控的人工 SEI 膜。例如, Li 等^[58]通过层间离子交换技术, 将 Li-MMT 纳米片用作锂金属负极的人工 SEI 层。得益于 Li-MMT SEI 提供的快速 Li^+ 通道及 Li^+ 储存功能, 实现了均匀、稳定的锂沉积/剥离过程, 且在整个过程中未观察到锂枝晶形成, 为锂金属负极的保护提供了新的视角。Zhang 等^[45]通过层间离子交换技术, 设计了 Ag-MMT 基人工 SEI 膜, 进一步证明了层状结构硅酸盐矿物在可控构筑 SEI 膜方面的独特优势, 这种结构凭借其独特的性质, 能够通过库仑力有效地促进 Li^+ 的脱溶剂过程, 从而降低脱溶剂能垒, 优化了 Li^+ 传输与沉积行为, 该结构有效抑制了锂枝晶的不可控生长, 显著提升了固态锂电池的倍率性能和循环稳定性。

层状结构硅酸盐矿物也可作为复合固态电解质的纳米填料, 其表面官能团能够选择性吸附电解液组分, 有效调控 SEI 膜的化学组成。例如, Zhang 等^[68]将 ATP 引入 PVDF 聚合物膜中, 可形成多级孔结构, 实现电解液的高保留率, 促进了富含 LiF 的 SEI 膜在锂金属负极表面的原位形成, 显著改善了锂金属

电池的循环稳定性。

层状结构硅酸盐矿物的二维层状结构也为 Li^+ 的传输提供了独特的调控效应。其层间纳米限域效应能够有效促使 Li^+ 在电极表面均匀沉积与剥离。例如, 基于 Li^+ 传输和空间分布效应的理论分析, Zhang 等^[69]采用 LAP 与 PVA 之间的交联反应, 制备了超薄、快速离子传输性能的纳米复合薄膜。该薄膜有效调控了 Li^+ 在锂金属负极表面的均匀沉积, 显著改善了锂金属电池的循环稳定性。

综上所述, 层状结构硅酸盐矿物通过两大核心机制提升复合固态电解质性能: 在离子传输方面, 层状结构硅酸盐矿物的层间通道(如阳离子交换、层间距调控)和独特的界面效应(如 Lewis 酸碱作用、表面电荷调控)协同优化了 Li^+ 的传输动力学, 显著提高了电导率和 Li^+ 转移数。在力学增强方面, 层状结构硅酸盐矿物作为无机填料(纳米片层、纤维网络)有效提升了电解质的弹性模量和增强了其学性能, 并通过多级应力调性抑制了锂枝晶的生长。然而, 离子电导率与力学性能之间的平衡仍需要精细调控。此外, 层状结构硅酸盐矿物在优化固/固界面接触和构筑稳定的 SEI 膜方面也展现出巨大的潜力。层状结构硅酸盐矿物独特的多尺度结构与表面化学特性为复合固态电解质多功能化构筑提供了坚实的理论基础, 并展现了广泛的应用前景。

3 层状结构硅酸盐矿物在复合固态电解质中的研究进展

根据材料组成, 固态电解质通常可分为 3 大类: 聚合物固态电解质、无机固态电解质和有机-无机复合固态电解质^[70]。尽管层状结构硅酸盐矿物是一种非 Li^+ 导体材料, 但因其独特纳米结构、表面活性位点等, 在复合固态电解质的研究中得到了广泛关注。目前, 层状结构硅酸盐矿物在复合固态电解质中的研究主要聚焦在以下 2 个方面, 层状结构硅酸盐矿物复合固态电解质体系和层状结构硅酸盐矿物功能化及其复合固态电解质体系。下面主要从这 2 个方面分析层状结构硅酸盐矿物对复合固态电解质及电池性能的影响。

3.1 层状结构硅酸盐矿物复合固态电解质

近年来, 基于层状结构硅酸盐矿物的复合固态电解质的研究取得了显著进展。多种层状结构硅酸盐矿物(包括 MMT、HNT、SPT 和 ATP 等)作为填料, 在提升复合固态电解质的综合性能方面展现出独特优势^[71-74]。这些天然层状结构硅酸盐矿物材料

因其独特的纳米结构和表面特性, 被认为是构建高性能复合固态电解质的理想选择。

研究表明, 将层状结构硅酸盐矿物纳米材料均匀分散于聚合物基体中, 可实现双重功能: 一方面构建纳米级离子传输通道, 另一方面增强材料的力学性能^[75]。例如, Chen 等^[76]制备了 PVDF/HNT 复合固态电解质。由于 HNT 的外表面负电荷和高比表面积促进了 Li^+ 在聚合物基体中的快速转移, PVDF/HNT 复合固态电解质呈现高离子电导率($3.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 30°C)。基于该复合固态电解质的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ 电池在 1 C 倍率下的首次放电容量可达 $71.9 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 250 次循环后容量仍然可达 $73.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。随后, Zhang 等^[77]进一步证实了 HNT 在改善离子电导率传输效率方面的能力。研究表明, 聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP)/HNTs 复合固态电解质不仅展示出高离子电导率($1.23 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)和 Li^+ 转移数(0.57), 而且具有优异的力学性能。结果表明, 该复合固态电解质显著改善了固态锂电池的循环稳定性, 在 $0.15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下可稳定运行 800 h。LFP/Li 电池 1000 次循环后容量保持率达 76%。除 HNT 外, 一维 ATP 也被证实能有效改善复合固态电解质的离子电导率、力学性能和电化学氧化稳定性^[78]。此外, Angaiah 等^[79]以 MMT 作为纳米填料, 采用静电纺丝技术制备了 PVDF-HFP/MMT 复合固态电解质。研究发现, 采用 5% 的 MMT 制得的 PVDF-HFP/MMT 复合固态电解质展现了良好的离子电导率($2.3 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 25°C)和电化学稳定性(3.1 V vs. Li^+/Li)。

尽管层状结构硅酸盐矿物可有效改善复合固态电解质离子传输和力学性能等综合性能, 但层状结构硅酸盐矿物在聚合物基体中的随机排列, 会形成大量的异质结, 导致 Li^+ 传输能垒增加。为此, Luo 等^[80]以 VM 作为填料, 采用温度梯度冷冻法制备了垂直排列 VM 片层, 随后通过浇筑制备了具有定向、连续、贯通的聚合物-填料界面的 PEO 基复合固态电解质(图 4a)。该复合固态电解质在 25°C 条件下实现了 $1.89 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的高离子电导率, Li^+ 转移数接近 0.5。同时, Li/Li 电池可稳定循环 1300 h 且展示出较低过电位, LFP/Li 电池在 0.5 C 倍率下循环 200 次后容量保持率为 82%。随后, Liu 等^[81]设计了一种具有双通道 Li^+ 传输机制的垂直排列复合固态电解质(见图 4b)。该工作进一步验证了垂直取向 MMT 纳米片层结构在优化复合电解质性能方面的多重优势, 包括提升离子电导率、提高 Li^+ 转移数、改善机械强度及拓宽电化学窗口等。在该体系中,

定向排列的 PVDF-HFP 聚合物与 Li-MMT 片层协同构建了一维 Li^+ 快速传输通道,同时通过聚合碳酸乙烯亚乙酯基电解质中离子对的特殊排布,形成了独特的 Li^+ 跳跃式传输路径,该复合固态电解质在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 展现出 $1.99\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的超高离子电导率和 0.73 高 Li^+ 转移数。基于该 Li-MPSE 复合固态电解质组装的 LFP||Li 电池在 0.5 C 倍率下稳定循环 200 次后容量保持率高达 99.7%。同时,软包电池也表现出卓越的电化学性能与安全特性。为了进一

步促进 Li^+ 传输, Weng 等^[82] 采用定向冷冻技术制备垂直排列的 ATP 阵列,形成连续的 Li^+ 传输路径,结合紫外光引发的原位聚合,实现了聚合物与无机填料的紧密结合,增强了复合固态电解质的机械强度和界面相容性(见图 4c)。这种方法有效提高了离子电导率($4.56\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)和 Li^+ 转移数(0.84),拓宽了电化学窗口($5.0\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$)。组装的 LFP||Li 电池展现出良好的循环稳定性,500 次循环后容量保持率为 $140.03\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

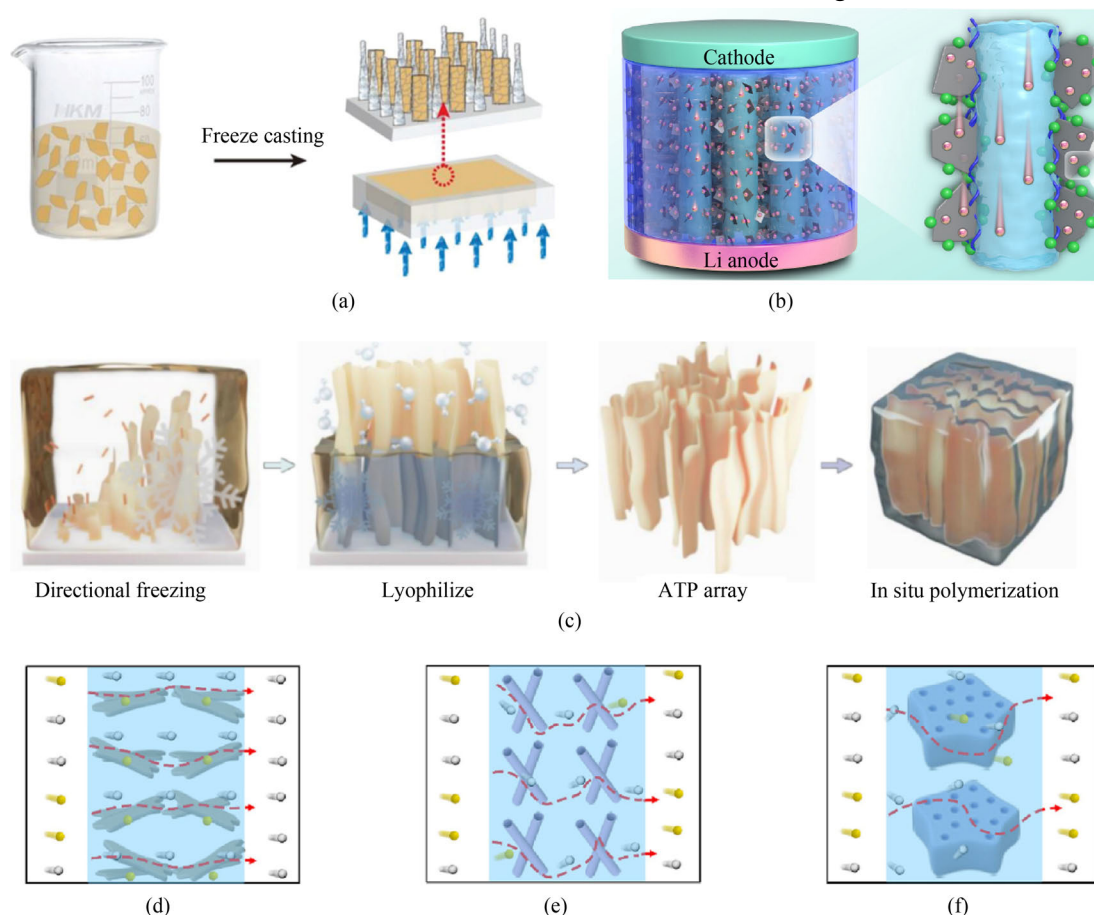


图 4 (a) 温度梯度冷冻法诱导 VM 垂直排列示意图^[80]; (b) Li-MPSE 复合固态电解质中双通道 Li^+ 传输机制示意图^[81]; (c) VATPMs 制备示意图^[82]; (d) 离子在 PEO/LAP, PEO/HAL 和 PEO/DAO 复合固态电解质中的传输示意图^[83]

Fig. 4 (a) Schematic of vertical temperature gradient freezing of VM dispersion in a Teflon mold^[80]; (b) Schematic illustration of dual Li^+ transportation channels in the Li-MPSE^[81]; (c) VATPMs preparation process^[82]. Schematic illustration of ion transport behaviors in (d) PEO/LAP, (e) PEO/HAL, and (f) PEO/DAO CSEs^[83]

尽管层状结构硅酸盐矿物已被证实能显著提升复合固态电解质的离子电导率和电化学稳定性,但其微观形貌与复合固态电解质性能之间的关系仍不明确。针对这一科学问题, Zhang 等^[83] 系统研究了不同结构层状结构硅酸盐矿物对 PEO 基复合固态电解质的 Li^+ 电导率、 Li^+ 转移数及氧化稳定性的影响(见图 4d)。不同于传统填料,一维 HAL 纳米管和二维 LAP 纳米片凭借其特殊几何形貌,在 PEO 基体中构建了独特的 Li^+ 传输通道。其中,二维 LAP

纳米片对 PEO 基电解质的性能提升最为显著:在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下, PEO/LAP 复合固态电解质的离子电导率可达 $1.67\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, Li^+ 转移数为 0.72, 电化学电压窗口拓宽至 $4.7\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ 。基于该电解质组装的固态锂金属电池,无论是 LFP 还是 NCM 正极,均表现出优异的循环稳定性。采用 PEO/LAP 复合固态电解质的软包电池即使在极端损伤条件下仍能维持正常工作。这种优异性能源于 LAP 独特的二维纳米片结构,其不仅能构建高效快速的 Li^+ 传输通道,

还能促进锂盐解离, 从而产生更多可自由移动的 Li^+ 。

3.2 层状结构硅酸盐矿物功能化及其复合固态电解质

层状结构硅酸盐矿物因其易于功能化等优点, 成为构建高性能复合固态电解质的理想功能化填料。通过表面接枝无机纳米材料或聚合物链, 不仅能优化复合固态电解质的 Li^+ 传输动力学, 还可显著提升复合固态电解质的柔韧性和宽温域适应性, 为高安全性、高性能固态电池的开发奠定基础。例如, Zhang 等^[53]在 MMT 表面接枝 SiO_2 合成了 SiO_2 -MMT 纳米填料, 并将其掺入聚合物基体中, 制得了多功能 PDOL/ SiO_2 -MMT 复合固态电解质。MMT 的天然层状结构提供了高效 Li^+ 传输通道, 而 SiO_2 修饰进一步增强了界面 Li^+ 传输动力学。在 30 °C 条件下, 该复合固态电解质表现出高离子电导率($5.58 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)和 Li^+ 转移数(0.58)。此外, 该复合固态电解质能够促进 Li^+ 均匀沉积, 并形成稳定的 SEI 膜, 从而有效抑制锂枝晶生长。在 $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下, 锂对称电池可实现 1200 h 稳定循环。与 LFP 和高电压 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 正极匹配时均展现出卓越的电化学性能, 进一步证实了其在下一代固态电池中的实际应用潜力。尽管纳米填料的加入可以一定程度上促进离子传输, 但传统纳米填料在聚合物基体中难以形成连续的有机-无机界面相, 这严重制约了高性能复合固态电解质的开发。为此, Zhang 等^[62]利用甲基三氯硅烷在甲苯中的水解缩合反应, 制备了一种类神经元结构的 SNFs@MMT 纳米填料, 构建了适用于宽温域锂金属电池的 PEO 基复合固态电解质(PEO/SNFs@MMT)。通过改变甲苯中的水浓度, 可有效调控 SNFs@MMT 的纳米结构。当水分含量为 120×10^{-6} 时, 制得的 SNFs@MMT 填料可显著增加 PEO 复合固态电解质的离子电导率($4.9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 30 °C)和 Li^+ 转移数(0.63)。采用该复合固态电解质与 LFP 或 NCM 正极组装而成的固态锂金属电池在 0~50 °C 的宽温度范围内表现出卓越的循环稳定性(见图 5c)。此外, 装有可规模化制备的复合固态电解质的软包电池在空气中经过反复弯曲、折叠、切割甚至冲孔后仍能继续工作, 证明了其良好的安全性能。上述优异的性能主要是因为 SNFs@MMT 纳米填料能在复合固态电解质中不同方向上形成长程连续通道, 实现 Li^+ 快速传输; 同时, 可通过 Lewis 酸碱相互作用促进锂盐解离。此外, 类神经元结构可有效促进 SNFs@MMT 在 PEO 基体

中的均匀分散, 最大化增强复合固态电解质的力学性能。类似地, Jiang 等^[84]也构建了适用于宽温域的固态锂金属电池。他们通过对 VM 纳米片进行表面功能化引入 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ 基团, 调控纳米通道的静电环境, 优化离子液体的排列和结晶行为。制备的复合固态电解质在极端温度(-40 °C 至 100 °C)下表现出高离子电导率($0.09 \sim 1.35 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。组装的 LFP||Li 和 NCM 811||Li 电池在 -20 °C 至 60 °C 范围内循环稳定, 软包电池在 -20 °C 和 60 °C 条件下循环 50 次后容量保持率分别达 98% 和 97%。在此基础上, 针对传统复合固态电解质室温离子电导率低的问题, Wang 等^[85]也通过同样的方法将 PVDF 限制在 $-\text{NH}_2$ 修饰的 VM 层状框架的通道内, 利用纳米限域效应和通道壁的静电相互作用诱导 PVDF 形成 β 构象, 从而构建连续的 Li^+ 传输路径(见图 5a)。该复合固态电解质在室温下的离子电导率高达 $1.77 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 组装的 LFP||Li 电池在 1 C 倍率、25 °C 条件下循环 150 次后容量保持率为 93%, 展现出优异的循环稳定性。

Jacob 等^[51]将聚(2,5-苯并咪唑)(ABPBI)接枝在 MMT 纳米片上, 合成了 ABPBI-MMT 功能化纳米填料。随后采用溶液浇铸法制备了磺化聚乙烯醇/ABPBI-MMT 复合固态电解质, 该复合固态电解质在 140 °C 条件下获得了高达 $1.57 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的离子电导率。Zhang 等^[86]通过异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷的烷氧基团与 LAP 表面的羟基发生反应, 形成化学键合, 引入活性位点。将改性后的 LAP 与 1,3-二氧戊环(DOL)分散在乙腈溶液中, 水解生成的羧酸提供质子, 引发 DOL 开环聚合, 形成 PDOL 链, 接枝到 LAP 表面。由于 LAP 的负电性表面通过静电作用促进锂盐解离, PDOL 的醚氧链提供快速离子传输路径。得益于此, 由该复合固态电解质组装的 LFP||Li 电池在 1 C 倍率下展现出 $137 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量, 且在 400 次循环后仍具有 98.5% 的容量保持率。为了解决传统聚甲基丙烯酸甲酯基固态电解质强度低、成膜性差的问题, Chen 等^[87]使用有机改性的 ATP 与甲基丙烯酸甲酯(MMA)通过溶液聚合法制备了无机-有机杂化聚合物[P(ATP-MMA)]。然后将 PVDF 与 P(ATP-MMA)混合, 显著改善了复合固态电解质的力学性能(拉伸强度从 1.56 MPa 提升至 20.79 MPa), 并获得了高孔隙率(57.73%)和离子电导率($4.93 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。此外, 该复合固态电解质展现出宽电化学稳定窗口(4.7 V vs. Li^+/Li), 组装的 LFP||Li 锂金属电池在循环中库仑效率稳定在 98.5% 以上。

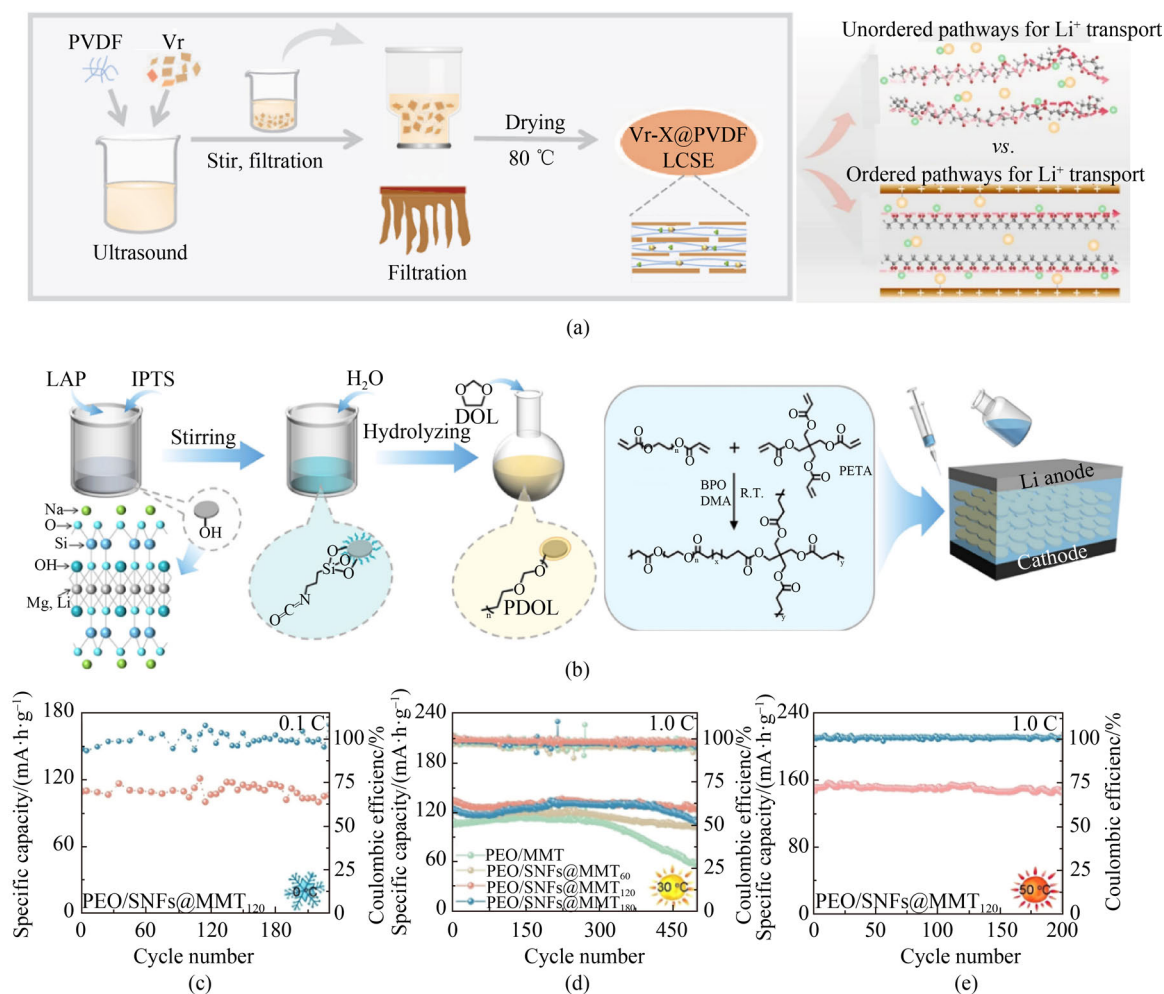


图 5 (a) VM-NH₂@PVDF 复合固态电解质制备过程^[85]; (b) LAP 表面接枝工艺及电池组装示意图^[86]; (c) Li|PEO/SNFs@MMT|LFP 电池在 0, (d) 30 °C 和 (e) 50 °C 条件下的循环稳定性^[62]

Fig. 5 (a) The fabrication process of VM-NH₂@PVDF CSE^[85]; (b) Process for the surface grafting of LAP and battery assembling^[86]. Cycling stability of the solid-state Li|LFP batteries with PEO/SNFs@MMT CSEs at (c) 0 °C, (d) 30 °C and (e) 50 °C^[62]

本节系统总结了层状结构硅酸盐矿物作及其功能化纳米材料在复合固态电解质中的最新研究进展。主要突破体现在以下几个方面：通过利用层状结构硅酸盐矿物独特的纳米结构，构建高效的 Li⁺传输通道，显著提升了离子电导率和 Li⁺迁移数；通过表面修饰(如官能团接枝、聚合物改性)或结构调控(如垂直排列)优化了界面相容性、力学强度及电化学稳定性，有效抑制了锂枝晶的生长，并拓宽了工作温域；赋予复合固态电解质优异的循环性能和高安全性。当前研究表明，层状结构硅酸盐矿物在提升复合固态电解质综合性能方面具有巨大的潜力，特别是在解决离子传递和界面稳定性方面，展现出明显优势。然而，层状结构硅酸盐矿物微观形貌/表面性质与性能之间的精准构效关系，以及规模化制备工艺，仍是未来研究的关键挑战。

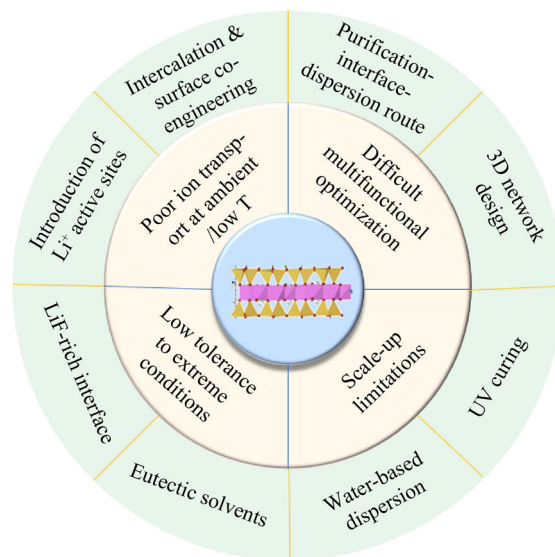


图 6 未来层状结构硅酸盐矿物在复合固态电解质中的发展方向

Fig. 6 Future development directions of Layered silicate mineral based composite solid-state electrolytes

4 总结与展望

层状结构硅酸盐矿物凭借其独特的层状/纤维状形态、可调的化学特性及在自然界中储量丰富的优势,在复合固态电解质领域展现出广阔应用前景。研究表明,通过插层改性、表面功能化及结构掺杂等策略,可显著提升层状结构硅酸盐矿物基复合固态电解质的离子传输效率、力学性能及界面稳定性,为解决传统复合固态电解质的低电导率与界面兼容性问题提供了创新解决方案。

尽管层状结构硅酸盐矿物复合固态电解质展示了广阔的应用前景,但其实际应用仍面临若干关键的科学问题与技术挑战,具体如下:

1) 材料成分复杂性与结构稳定性不足:作为来源广泛的天然材料,层状结构硅酸盐矿物在化学组成与晶体结构上存在明显的批次差异,成分复杂、均一性差,导致其在复合体系中的稳定性与重复性难以保障。此外,层状结构硅酸盐矿物具有较高的比表面能,易发生团聚,从而导致离子传输通道不连续、应力分布不均匀等问题,严重影响复合固态电解质的离子电导率和界面相容性。特别值得关注的是,层状结构硅酸盐矿物中常见的杂质离子(如 Fe^{3+} 、 Ca^{2+})多以异位形式固溶于晶体格位,难以通过常规物理或化学手段有效去除。这些不可控杂质不仅可能形成离子捕获位点,引发副反应,还会破坏电解质与电极之间的界面匹配,成为制约其电化学性能提升的关键瓶颈。目前相关研究多集中于表征与性能评估,对于杂质调控的机制研究及工程解决方案仍较为匮乏,亟须在未来研究中深入突破。

2) 室温/低温下离子传输受限机制:层状结构硅酸盐矿物(如 MMT)的层状结构能够为 Li^+ 提供传输路径,但其层间距通常较小($<2\text{ nm}$),限制了离子电导率的提升。且层状结构硅酸盐矿物与聚合物基体间的界面相容性差,可能形成高阻抗界面,进一步阻碍离子传输。 Li^+ 传输机制在多相微环境下尚不明晰,限制了室温/低温下高电导率电解质的开发。

3) 多性能协同优化难度大:按照目前的策略,往往提升离子电导率的同时会降低力学性能。尽管增强力学性能有助于提高结构稳定性,但可能降低电极-电解质界面稳定性。这种性能间的制约使得高离子电导率($>10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)、良好力学性能及界面稳定性的协同优化变得非常困难。

4) 极端工况适应性不足:如在低温(如 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$)下,聚合物基体结晶和层状结构硅酸盐矿物层收缩破坏离子传输通道,导致离子电导率显著下降;在

高电压($>5\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$)下,过渡金属杂质和表面羟基氧化引发电解质分解和不稳定 SEI 生成,增加界面阻抗,影响与高电压电极的匹配。

5) 规模化制备困难大:层状结构硅酸盐矿物的剥离和功能化需要严格工艺控制,增加了生产成本。实验室制备与工业化生产之间在批次稳定性、良品率和工艺可行性方面存在显著差异。

针对这些关键问题与技术挑战,未来层状结构硅酸盐矿物复合固态电解质的研究应致力于跨学科协同创新,重点突破以下几个关键方向:

1) 多级纯化-界面修饰-可控分散的协同策略:构建以“多级纯化-界面修饰-可控分散”为核心的协同优化策略显得尤为关键。通过多学科融合的方法解决原材料的成分异质性与团聚倾向,有望将复合材料的离子电导率波动控制在 $\pm 5\%$ 以内,为其在固态电池中的规模化应用奠定技术基础。例如,可采用酸洗、络合联用的多步骤纯化工艺,引入兼具螯合和分散功能的双效界面修饰剂(如含磷酸基团的硅烷偶联剂),以有效捕获晶格杂质并抑制团聚。同时,结合超临界 CO_2 辅助剥离技术,实现层状结构硅酸盐矿物片层的纳米级分散,构建连续且均匀的离子传输网络,从而显著提升复合固态电解质的结构均匀性和功能稳定性。

2) 层状结构硅酸盐矿物表界面协同调控:发展“插层改性-表面工程”协同策略,通过离子液体等小分子材料扩展层间距,结合硅烷偶联剂接枝或原子转移自由基聚合构建表面功能化层,促进锂盐解离并调控有机-无机界面,提升离子传输速率。此外,引入亲 Li^+ 活性位点(如 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 等)可优化离子传输通道,提高界面相的离子传输效率。

3) 三维网络结构设计:通过整合不同微观形貌的层状结构硅酸盐矿物,采用磁场诱导或流延成型技术实现片层有序排列,构建三维网络结构复合体系,提升离子传输、机械强度和界面稳定性。

4) 极端工况适应性设计:为满足低温和高电压工况需求,未来应开发宽温域适应性的电解质。在低温下,可通过引入 LiTFSI -有机小分子共晶溶剂抑制聚合物结晶,并通过表面功能化提升低温离子传输效率及电化学稳定性。在高电压下,可通过 F^- 取代表面羟基,并结合含氟添加剂构建富氟化锂界面相,提升高电压稳定性并优化与高电压正极的匹配性。

5) 绿色规模化制备工艺:开发水基分散与紫外光固化结合的绿色工艺,通过调控层状结构硅酸盐

矿物的 Zeta 电位实现稳定分散, 并采用卷对卷涂布技术降低成本, 同时建立在线监测体系确保批次一致性。

参考文献:

- [1] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(3): 587–603.
- [2] ZENG X Y, LIU X W, ZHU H R, et al. Advanced crosslinked solid polymer electrolytes: Molecular architecture, strategies, and future perspectives[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(46): 2402671.
- [3] XIONG C Y, MENG Y F, WANG Y, et al. Lean-solvent solid electrolytes for safer and more durable lithium batteries: A crucial review[J]. *Energy Environ Sci*, 2025, 18(4): 1612–1629.
- [4] LI S M, HONG H, LI D D, et al. Designing zwitterionic bottlebrush polymers to enable long-cycling quasi-solid-state lithium metal batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(5): e202409500.
- [5] ZHENG Y, YAO Y Z, OU J H, et al. A review of composite solid-state electrolytes for lithium batteries: Fundamentals, key materials and advanced structures[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(23): 8790–8839.
- [6] LI S, ZHANG S Q, SHEN L, et al. Progress and perspective of ceramic/polymer composite solid electrolytes for lithium batteries[J]. *Adv Sci*, 2020, 7(5): 1903088.
- [7] WANG C H, DENG T, FAN X L, et al. Identifying soft breakdown in all-solid-state lithium battery[J]. *Joule*, 2022, 6(8): 1770–1781.
- [8] GU J B, CHEN X X, HE Z F, et al. Decoding internal stress-induced micro-short circuit events in sulfide-based all-solid-state Li-metal batteries *via* operando pressure measurements[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(47): 2302643.
- [9] ZHANG Z, WANG X, LI X, et al. Review on composite solid electrolytes for solid-state lithium-ion batteries[J]. *Mater Today Sustain*, 2023, 21: 100316.
- [10] 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.
- [11] LI W H, LI M S, WANG S, et al. Superionic conducting vacancy-rich β - Li_3N electrolyte for stable cycling of all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Nat Nanotechnol*, 2025, 20: 265–275.
- [12] ZENG Z H, DONG Y, YUAN S H, et al. Natural mineral compounds in energy-storage systems: Development, challenges, prospects[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 45: 442–464.
- [13] YANG C H, GAO R J, YANG H M. Application of layered nanoclay in electrochemical energy: Current status and future[J]. *EnergyChem*, 2021, 3(5): 100062.
- [14] LV P Z, LIU C Z, RAO Z H. Review on clay mineral-based form-stable phase change materials: Preparation, characterization and applications[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 68: 707–726.
- [15] 王春源, 黄杜斌, 宋波涛, 等. 硅藻土涂层改性锌负极及其在锂离子电池中的应用[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(6): 1909–1915.
WANG Chunyuan, HUANG Dubin, SONG Botao, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2020, 39(6): 1909–1915.
- [16] UMMARTYOTIN S, BUNNAK N, MANUSPIYA H. A comprehensive review on modified clay based composite for energy based materials[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2016, 61: 466–472.
- [17] 邢学奇, 倪雨, 王泽楷, 等. 有机–无机复合固态电解质在锂电池中的应用研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(1): 240–254.
XING Xueqi, NI Yu, WANG Zekai, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(1): 240–254.
- [18] LAN Y, LIU Y Y, LI J W, et al. Natural clay-based materials for energy storage and conversion applications[J]. *Adv Sci*, 2021, 8(11): e2004036.
- [19] SHUKLA N, THAKUR A K. Ion transport model in exfoliated and intercalated polymer–clay nanocomposites[J]. *Solid State Ion*, 2010, 181(19–20): 921–932.
- [20] YAO P C, ZHU B, ZHAI H W, et al. PVDF/palygorskite nanowire composite electrolyte for 4 V rechargeable lithium batteries with high energy density[J]. *Nano Lett*, 2018, 18(10): 6113–6120.
- [21] HAO X M, ZHU J, JIANG X, et al. Ultrastrong polyoxazole nanofiber membranes for dendrite-proof and heat-resistant battery separators[J]. *Nano Lett*, 2016, 16(5): 2981–2987.
- [22] VEBLEN D R, BUSECK P R, BURNHAM C W. Asbestiform chain silicates: New minerals and structural groups[J]. *Science*, 1977, 198(4315): 359–365.
- [23] FU D Q, LIN G, CHEN X D, et al. Mechanically reinforced PVdF/PMMA/SiO₂ composite membrane and its electrochemical properties as a separator in lithium-ion batteries[J]. *Energy Technol*, 2018, 6(1): 144–152.
- [24] MEMON S A, LIAO W Y, YANG S Q, et al. Development of composite PCMs by incorporation of paraffin into various building materials[J]. *Materials*, 2015, 8(2): 499–518.
- [25] CHEN W Q, SEDIGHI M, CURVALLE F, et al. Elevated temperature effects ($T > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) on the interfacial water and microstructure swelling of Na-montmorillonite[J]. *Chem Eng J*, 2024, 481: 148647.
- [26] LIAO H Y, ZHANG H Y, HONG H Q, et al. Novel cellulose aerogel coated on polypropylene separators as gel polymer electrolyte with high ionic conductivity for lithium-ion batteries[J]. *J Membr Sci*, 2016, 514: 332–339.
- [27] CHEN W, HU Y, LV W Q, et al. Lithiophilic montmorillonite serves as lithium ion reservoir to facilitate uniform lithium deposition[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 4973.
- [28] 孟贵林, 杨燕飞, 王万凯, 等. 黏土矿物纳米材料在锂电池隔膜和固态电解质中的应用研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(6): 2167–2180.
MENG Guilin, YANG Yanfei, WANG Wankai, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2022, 41(6): 2167–2180.
- [29] QIN Y, LENG G H, YU X, et al. Sodium sulfate–diatomite composite materials for high temperature thermal energy storage[J]. *Powder Technol*, 2015, 282: 37–42.
- [30] WU F X, LV H F, CHEN S Q, et al. Natural vermiculite enables high-performance in lithium–sulfur batteries *via* electrical double layer effects[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(27): 1902820.
- [31] CHEN Q Z, ZHU R L, LIU S H, et al. Self-templating synthesis of silicon nanorods from natural sepiolite for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(15): 6356–6362.
- [32] LAN Y, CHEN D J. Fabrication of nano-sized attapulgite-based aerogels as anode material for lithium ion batteries[J]. *J Mater Sci*, 2018, 53(3): 2054–2064.
- [33] SUN L, SU T T, XU L, et al. Preparation of uniform Si nanoparticles for high-performance Li-ion battery anodes[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18(3): 1521–1525.
- [34] 王爱勤, 王文波, 郑易安, 等. 凹凸棒棒晶束解离及其纳米功能复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [35] WU J Y, WANG Y H, WU Z X, et al. Adsorption properties and

- mechanism of sepiolite modified by anionic and cationic surfactants on oxytetracycline from aqueous solutions[J]. *Sci Total Environ*, 2020, 708: 134409.
- [36] 王爱勤, 牟斌, 张俊平, 等. ATP 新型功能材料及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2021.
- [37] JEE S C, KIM M, SHINDE S K, et al. Assembling ZnO and Fe₃O₄ nanostructures on halloysite nanotubes for anti-bacterial assessments[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 509: 145358.
- [38] SHARMA B, SUNG J S, KADAM A A, et al. Adjustable n-p-n gas sensor response of Fe₃O₄-HNTs doped Pd nanocomposites for hydrogen sensors[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 530: 147272.
- [39] WANG W K, YANG Y F, ZHANG J P. Boosting Li⁺ conductivity and oxidation stability of solid polymer electrolytes using a sustainable montmorillonite-based ion conductor[J]. *Nano Lett*, 2025, 25(10): 3867–3874.
- [40] LI F G, ZHOU B Y, HE J, et al. Polyethylene oxide-Based solid electrolytes with fast Li-ion transport channels constructed from 2D montmorillonite for solid-state lithium-metal batteries[J]. *Chem Eng J*, 2024, 488: 150700.
- [41] DU X X, KANG Z K, ZHANG X. Ionic liquid functionalized binary montmorillonite nanomaterials as water-based lubricant additives for steel/steel contact[J]. *Nanoscale*, 2025, 17(2): 1039–1052.
- [42] WANG H, ZHANG C R, JIANG L S, et al. Straightforward preparation of Ca-bentonite/polymer nanocomposite by confining salt-resistant copolymers into montmorillonite interlayers[J]. *Polymer*, 2022, 263: 125519.
- [43] CHEN L, LI W X, FAN L Z, et al. Intercalated electrolyte with high transference number for dendrite-free solid-state lithium batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(28): 1901047.
- [44] ZHANG Y, HUA Y C, ZHAO G Q, et al. Separators modified with ultrathin montmorillonite/polymer nanocoatings achieve dendrite-free lithium deposition at high current densities[J]. *Nano Lett*, 2024, 24(29): 8834–8842.
- [45] FENG Y, ZHONG B D, ZHANG R C, et al. Achieving high-power and dendrite-free lithium metal anodes via interfacial ion-transport-rectifying pump[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(12): 2203912.
- [46] COROBEA M C, CAPEK I, IANCHIS R, et al. Silica nanowires obtained on clay mineral layers and their influence on mini-emulsion polymerisation[J]. *Appl Clay Sci*, 2014, 95: 232–242.
- [47] ZHOU P F, GU Q, ZHOU S, et al. A novel montmorillonite clay-cetylpyridinium chloride material for reducing PFAS leachability and bioavailability from soils[J]. *J Hazard Mater*, 2024, 465: 133402.
- [48] PANG X, SHI B B, LIU Y W, et al. Phosphorylated covalent organic framework membranes toward ultrafast single lithium-ion transport[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(52): e2413022.
- [49] PAN K C, ZHANG L, QIAN W W, et al. A flexible ceramic/polymer hybrid solid electrolyte for solid-state lithium metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(17): e2000399.
- [50] LI Y D, CHEN J L, QIN Y N, et al. Simultaneous production of hydrogen and nanocarbon from decomposition of methane on a nickel-based catalyst[J]. *Energy Fuels*, 2000, 14(6): 1188–1194.
- [51] ALTAF F, BATOOL R, GILL R, et al. Synthesis and electrochemical investigations of ABPBI grafted montmorillonite based polymer electrolyte membranes for PEMFC applications[J]. *Renew Energy*, 2021, 164: 709–728.
- [52] ZHANG Z P, ZHANG J C, LIAO L B, et al. Synergistic effect of cationic and anionic surfactants for the modification of Ca-montmorillonite[J]. *Mater Res Bull*, 2013, 48(5): 1811–1816.
- [53] LIN G J, YANG T Q, ZHANG H Y, et al. SiO₂-Decorated-Montmorillonite reinforced Poly(1, 3-dioxolane) as a multifunctional solid electrolyte for High-Performance lithium batteries[J]. *Chem Eng J*, 2024, 488: 151161.
- [54] ZHANG A J, MU B, LI H M, et al. Cobalt blue hybrid pigment doped with magnesium derived from sepiolite[J]. *Appl Clay Sci*, 2018, 157: 111–120.
- [55] ZHANG A J, MU B, HUI A P, et al. A facile approach to fabricate bright blue heat-resisting paint with self-cleaning ability based on CoAl₂O₄/Kaolin hybrid pigment[J]. *Appl Clay Sci*, 2018, 160: 153–161.
- [56] XIA Y, YIN S W, LIU Y N, et al. Organic montmorillonite modified polyethylene oxide based polymer electrolyte for dendrite-free flexible solid-state lithium metal batteries[J]. *J Power Sources*, 2024, 616: 235137.
- [57] WANG Y, LI X Y, QIN Y Y, et al. Local electric field effect of montmorillonite in solid polymer electrolytes for lithium metal batteries[J]. *Nano Energy*, 2021, 90: 106490.
- [58] NAN Y, LI S M, HAN C, et al. Interlamellar lithium-ion conductor reformed interface for high performance lithium metal anode[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(25): 2102336.
- [59] LIN Y, WANG X M, LIU J, et al. Natural halloysite nano-clay electrolyte for advanced all-solid-state lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 31: 478–485.
- [60] YANG L, YANG X, XIA F, et al. Recent progress on natural clay minerals for lithium-sulfur batteries[J]. *Chem Asian J*, 2023, 18(16): e202300473.
- [61] YANG Z T, ZHANG Z, LIU Y, et al. Enhancement mechanism of the comprehensive performance of all-solid-state polymer electrolytes by halloysite nanotubes: Construction of efficient lithium-ion conduction channels[J]. *J Power Sources*, 2024, 603: 234391.
- [62] WANG W K, YANG Y F, YANG J, et al. Neuron-like silicone Nanofilaments@Montmorillonite nanofillers of PEO-based solid-state electrolytes for lithium metal batteries with wide operation temperature[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(34): e202400091.
- [63] THACKERAY M M, WOLVERTON C, ISAACS E D. Electrical energy storage for transportation: Approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(7): 7854–7863.
- [64] PEI X, WEI W F, HE G. Water as dispersion medium to fabricate homogeneous nano-hectorite solid-state electrolyte for suppressing lithium dendrite[J]. *J Materiomics*, 2024, 10(2): 463–470.
- [65] HUANG C H, JI H, GUO B, et al. Composite nanofiber membranes of bacterial cellulose/halloysite nanotubes as lithium ion battery separators[J]. *Cellulose*, 2019, 26(11): 6669–6681.
- [66] DAS P, MALHO J M, RAHIMI K, et al. Nacre-mimetics with synthetic nanoclays up to ultrahigh aspect ratios[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 5967.
- [67] DHATARWAL P, SENGWA R J, CHOUDHARY S. Effect of intercalated and exfoliated montmorillonite clay on the structural, dielectric and electrical properties of plasticized nanocomposite solid polymer electrolytes[J]. *Compos Commun*, 2017, 5: 1–7.
- [68] YANG Y F, WANG W K, LI M S, et al. Plant leaf-inspired separators with hierarchical structure and exquisite fluidic channels for dendrite-free lithium metal batteries[J]. *Small*, 2023, 19(35): e2301237.

- [69] YANG Y F, ZHANG J P. Layered nanocomposite separators enabling dendrite-free lithium metal anodes at ultrahigh current density and cycling capacity[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 37: 135–142.
- [70] YAO P H, YU H B, DING Z Y, et al. Review on polymer-based composite electrolytes for lithium batteries[J]. *Front Chem*, 2019, 7: 522.
- [71] MEJÍA A, DEVARAJ S, GUZMÁN J, et al. Scalable plasticized polymer electrolytes reinforced with surface-modified sepiolite fillers—A feasibility study in lithium metal polymer batteries[J]. *J Power Sources*, 2016, 306: 772–778.
- [72] GONZÁLEZ F, TIEMBLO P, GARCÍA N, et al. High performance polymer/ionic liquid thermoplastic solid electrolyte prepared by solvent free processing for solid state lithium metal batteries[J]. *Membranes*, 2018, 8(3): 55.
- [73] TIAN L L, XIONG L, CHEN X F, et al. Enhanced electrochemical properties of gel polymer electrolyte with hybrid copolymer of organic palygorskite and methyl methacrylate[J]. *Materials*, 2018, 11(10): 1814.
- [74] TIAN L L, XIONG L, HUANG C, et al. Gel hybrid copolymer of organic palygorskite and methyl methacrylate electrolyte coated onto Celgard 2325 applied in lithium ion batteries[J]. *J Appl Polym Sci*, 2019, 136(38): 47970.
- [75] PEI X, MU J L, HONG J H, et al. Solution-processed 2D hectorite nanolayers for high-efficient composite solid-state electrolyte[J]. *Appl Clay Sci*, 2022, 216: 106363.
- [76] LUN P Q, CHEN Z L, ZHANG Z B, et al. Enhanced ionic conductivity in halloysite nanotube-poly(vinylidene fluoride) electrolytes for solid-state lithium-ion batteries[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(60): 34232–34240.
- [77] ZHANG L H, XU X, JIANG S, et al. Halloysite nanotubes modified poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-based polymer-in-salt electrolyte to achieve high-performance Li metal batteries[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 645: 45–54.
- [78] SONG Q Q, LI A J, SHI L, et al. Thermally stable, nano-porous and eco-friendly sodium alginate/attapulgite separator for lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 22: 48–56.
- [79] SOLARAJAN A K, MURUGADOSS V, ANGAIAH S. Montmorillonite embedded electrospun PVdF–HFP nanocomposite membrane electrolyte for Li-ion capacitors[J]. *Appl Mater Today*, 2016, 5: 33–40.
- [80] TANG W J, TANG S, GUAN X Z, et al. High-performance solid polymer electrolytes filled with vertically aligned 2D materials[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(16): 1900648.
- [81] WANG L, YI S Z, LIU Q Q, et al. Bifunctional lithium-montmorillonite enabling solid electrolyte with superhigh ionic conductivity for high-performanced lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 63: 102961.
- [82] LIU X Y, LI Y H, ZHOU Y, et al. Vertical array-induced quasi-solid stretchable polymer electrolytes with high lithium-ion transference[J]. *Chem Eng J*, 2025, 511: 161724.
- [83] WANG W K, YANG Y F, ZHANG J P. Regulating lithium-ion transport in PEO-based solid-state electrolytes through microstructures of clay minerals[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2025, 17(3): 5307–5315.
- [84] ZHANG Y F, HUANG J J, LIU H, et al. Lamellar ionic liquid composite electrolyte for wide-temperature solid-state lithium-metal battery (adv. energy mater. 23/2023)[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(23): 2370100.
- [85] ZHANG X J, ZHANG Y F, ZHOU S Y, et al. Formatted PVDF in lamellar composite solid electrolyte for solid-state lithium metal battery[J]. *Nano Res*, 2024, 17(6): 5159–5167.
- [86] WANG D Y, JIN B Y, HUANG J, et al. Laponite-supported gel polymer electrolyte with multiple lithium-ion transport channels for stable lithium metal batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(27): 32385–32394.
- [87] TIAN L L, WANG M K, XIONG L, et al. Preparation and performance of p(OPal-MMA)/PVDF blend polymer membrane via phase-inversion process for lithium-ion batteries[J]. *J Electroanal Chem*, 2019, 839: 264–273.

Recent Development on Layered Silicate Mineral-Based Composite Solid-State Electrolytes

ZHANG Jianqiang¹, HAN Wenqiang^{1,2}, YANG Yanfei², ZHANG Junping²

(1. College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. Research Center of Resource Chemistry and Energy Materials and Key Laboratory of Clay Mineral of Gansu, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Extended Abstract

Solid-state lithium batteries (SSLBs) represent a transformative advancement in energy storage technology, playing a pivotal role in achieving global “dual carbon” goals. These batteries also offer a significant breakthrough in overcoming the energy density and safety limitations inherent in conventional lithium-ion batteries. Unlike conventional liquid electrolytes, solid electrolytes mitigate some critical issues such as electrolyte leakage and flammability, thus substantially enhancing the safety of SSLBs. Among various solid-state electrolyte candidates, composite solid electrolytes (CSEs) have attracted much attention due to their potential for commercial viability. Nevertheless, three major challenges remain to be addressed for the practical application of CSEs, *i.e.*, (i) limitations in ionic conduction dynamics. Most CSEs exhibit room-temperature ionic conductivities ranging from 10^{-6} to 10^{-3} S·cm⁻¹, which are one to three orders of magnitude lower than those of liquid electrolytes (*i.e.*, $\sim 10^{-2}$ S·cm⁻¹), severely restricting the rate and low-temperature performance of SSLBs; (ii) poor mechanical properties. Despite some CSEs possessing high Young’s moduli, localized current concentration at micro-defects can lead to lithium dendrite formation and propagation, posing a significant risk of internal short circuits; and (iii) solid–solid interfacial compatibility issues. Physical defects and chemical side reactions at the

electrode–CSE interface can lead to continuous increases in interfacial impedance, thereby compromising the cycle life and stability of SSLBs.

Layered silicate minerals, including montmorillonite, attapulgite, and halloysite, are naturally occurring silicates with unique nanoscale structures. These minerals are abundant, cost-effective, and readily available in regions such as China. Layered silicates present a substantial potential for enhancing the ionic conductivity, mechanical properties, and interfacial stability of CSEs due to their high specific surface area, tunable chemical properties, and distinct nano-structural characteristics.

This review systematically explores the structural characteristics of layered silicate minerals and their functionalization strategies to enhance ion transport, interfacial stability, and mechanical properties within CSEs. The crystal structures, micro-morphologies, and surface/interface properties of layered silicates affect ion migration mechanisms, reinforcement of mechanical properties, and regulation of interfacial stability in composite electrolytes. In addition, the review also represents recent advancements on utilizing layered silicate minerals and their functional modifications for improving CSEs.

Layered silicate minerals offer several unique advantages in CSEs, *i.e.*, (i) Their unique structural properties provide excellent pathways for ion conduction, with some even exhibiting inherent ion-conductive behavior; (ii) As inorganic fillers, they promote the dissociation of lithium salts through Lewis acid-base interactions, while suppressing polymer crystallization, significantly boosting the ionic conductivity of the composite electrolyte; and (iii) The high modulus and thermal stability of layered silicate minerals improve the mechanical properties and thermal stability of CSEs.

Summary and Prospects Layered silicate mineral-based composite solid electrolytes have an immense potential for advancing solid-state battery technologies. However, several scientific and technical challenges remain. First, the complexity of material composition and structural stability are key factors that restrict the performance. Variations in the batch-to-batch properties of layered silicate minerals result in compositional inhomogeneity. Furthermore, their high surface energy leads to agglomeration, disrupting ion conduction channels and stress distribution, which negatively impacts ionic conductivity and interfacial compatibility. The presence of impurities in the minerals, which are difficult to eliminate, may also induce side reactions that degrade the electrolyte-electrode interface, hindering performance improvement. Second, ion transport in these materials is constrained by small interlayer spacings and suboptimal interface compatibility, leading to a low ionic conductivity at room and low temperatures. This limits the realization of high conductivity. Moreover, the trade-off between mechanical properties and ionic conductivity complicates the simultaneous enhancement. The electrolyte stability under extreme conditions (such as low temperatures and high-voltage environments) is also a challenge. Polymer crystallization and interlayer contraction at low temperatures significantly reduce conductivity, while high-voltage conditions lead to electrolyte decomposition and electrode compatibility issues.

To overcome these challenges, a future research should focus on the following aspects, *i.e.*, i) Multistage purification and interface modification to address heterogeneity and agglomeration, improving ionic conductivity and stability through interdisciplinary collaboration; ii) Control of interlayer spacing and surface modification, using ionic liquids and silane coupling agents to expand interlayer spacing and enhance interface properties, thereby improving ion transport efficiency; iii) Design of three-dimensional network structures, integrating layered silicate minerals with various morphologies to construct ordered 3D networks, enhancing both the mechanical and electrochemical properties of the composite material; iv) Extreme-condition adaptability, developing stable electrolytes for low-temperature and high-voltage environments through functionalization and additive optimization; and v) Scalable, environmentally friendly fabrication techniques, such as water-based dispersion and UV curing, to reduce production costs and improve batch-to-batch consistency. Layered silicate mineral-based composite solid electrolytes will play a crucial role in the development of solid-state battery technologies and accelerate their commercialization *via* advancing research in these aspects.

Keywords layered silicate mineral; composite solid-state electrolyte; ionic conductivity; mechanical property; interfacial stability