

应用于全固态锂电池的复合固态电解质研究进展

习磊, 张德超, 刘军

(华南理工大学材料科学与工程学院 广东省先进能源材料重点实验室, 广东 广州 510641)

摘要: 基于固态电解质和锂金属负极的全固态锂离子电池能量密度高、安全性好, 能够有效地抑制锂枝晶生长并改善电池的本征安全性。固态电解质作为全固态电池的关键材料, 成为近年来的研究热点。目前, 通过在聚合物基体中添加无机填料得到的复合固态电解质具有优异的力学性能和电化学性能, 实现了对单一固态电解质体系的“取长补短”, 被视为最具前景的电解质材料。在复合固态电解质中, 无机填料与聚合物基体的两相界面对锂电池的离子电导率有重要贡献, 但两相界面的增加受到无机填料渗流阈值的影响。因此, 从填料的形貌、排列方式等方面优化渗流结构是进一步提高离子电导率的关键。基于以上问题, 总结了各单一类型固态电解质以及复合固态电解质的特点及其导电机理, 并基于不同维度的无机填料分析了复合固态电解质研究中的渗流结构设计思路、方法优劣及性能变化, 并展望了复合固态电解质未来研究重点。

关键词: 全固态锂电池; 复合固态电解质; 无机填料; 两相界面; 渗流结构

中图分类号: TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)08-0607-11

Research Progress of Composite Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries

XI Lei, ZHANG Dechao, LIU Jun

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Advanced Energy Storage Materials, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: The all-solid-state lithium batteries using solid electrolytes and metallic lithium anode exhibit high energy-density and safety, and excellent ability to inhibit the growth of lithium dendrite and improve the intrinsic safety of batteries. Solid-state electrolytes as the key material have become one of the research hotspots for the past few years. The composite solid-state electrolytes obtained by dispersing inorganic fillers in the polymer matrix are the most promising electrolytes, because of their excellent mechanical and electrochemical properties. In the composite electrolytes, the interface between ceramic fillers and polymer matrixes exhibit a huge contribution to the ionic conductivity. However, the increase of the two-phase interface has a percolation threshold with the content increase of fillers. Therefore, it is important to optimize the percolation structure, dimension and arrangement of the fillers for the further improvement of the ionic conductivity. Herein, this paper summarizes the characteristics and Li-ion conductive mechanism of several solid electrolytes and composite solid electrolytes, analyzes different research ideas of percolation structure, methods and the performance of the composite solid electrolytes based on different dimensional inorganic fillers. At last, the bottleneck of designing percolation structures with inorganic fillers and the goal of future researches are prospected.

Key words: all-solid-state lithium batteries; composite solid electrolytes; inorganic fillers; two phase interface; percolation structure

1 前言

锂离子电池(lithium ion batteries, LIBs)具有能量密度高、工作电压高、响应速度快、效率高等优点, 是储能领域的重要技术之一。但只有发展能量密度更高、成本更低、工作寿命更长、安全性更好的锂离子电池才能满足电网级能量储存和现代化电动汽车日益增长的需求^[1]。提高电池包能量密度的方法是在模组有限的空间内放入更多的电池单体, 如比亚迪的“刀片电池”、宁德时代的

收稿日期: 2020-12-21 修回日期: 2021-08-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(51771076); 广东省“珠江人才计划”项目(2017GC010218); 广东省重点研发计划项目(2020B0101030005); 广东省基础与应用基础研究粤佛联合重点项目(2020B151512004)

第一作者: 习磊, 男, 1999生, 硕士研究生

通讯作者: 刘军, 男, 1982生, 教授, 博士生导师,

Email: msjliu@scut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202012023

无模组 (cell to pack, CTP) 方案; 而提高电池单体能量密度极具前景的策略之一就是使用质量更轻的锂金属 (相对原子质量为 6.941, 密度为 $0.534 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 作为负极材料。

锂金属作为负极材料具有高达 $3860 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的理论比容量, 是石墨负极的 10 倍; 同时有最低的电极电势 ($-3.04 \text{ V vs. Li/Li}^+$), 是下一代可充电电池最有前景的电极材料^[2]。但使用液态电解液的锂离子电池, 不可避免地存在热失控问题, 是近年来大多数纯电动汽车发生严重自燃、爆炸事故的罪魁祸首。一方面, 目前商用锂离子电池使用的电解液一般由有机碳酸酯类有机溶剂与锂盐组成, 这些有机溶剂包括碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC) 和碳酸乙烯酯 (EC) 等, 在使用时均存在氧化分解、挥发和泄漏的风险^[3]; 另一方面, 活泼的锂金属在循环过程中容易与电解液发生副反应, 持续消耗电解液和电极材料, 在电池容量下降的同时诱生锂枝晶, 进而造成严重的安全问题。目前电池单体的热失控难以杜绝, 而电池管理系统的热-机-电设计也仅能预防热失控的产生和蔓延^[4], 因此从兼顾高能量密度和本征安全性两方面出发, 应发展以锂金属作为负极, 使用稳定、不燃烧的固态电解质的全固态锂离子电池^[5]。

单一固态电解质体系难以得到实际应用的原因是: 无机固态电解质较脆且与电极接触性差, 导致界面阻抗较高; 而聚合物电解质易变形且电导率过低^[6]。通过在聚合物基体中添加无机填料得到的复合固态电解质实现了对单一固态电解质体系的“取长补短”, 能够兼顾优秀的力学性能和电化学性能。一般认为, 在复合固态电解质中, 无机填料与聚合物基体的两相界面有较高离子电导率。但两相界面的增加存在渗流效应——当无机填料的含量超过渗流阈值后复合固态电解质的离子电导率出现大幅下降, 只有设计不同维度的填料、不同填料的排列方式, 进而优化渗流结构、提高渗流阈值, 才能进一步提高电解质离子电导率。基于以上问题, 本文概述了常用固态电解质的特点及其导电机理, 并基于不同维度无机填料的渗流结构的设计对复合固态电解质研究进展进行综述, 分析不同设计思路、方法的优劣, 总结了目前无机填料渗流结构设计的瓶颈, 对未来研究重点进行了展望。

2 固态电解质概述

使用固态电解质的全固态锂离子电池的结构与传统锂离子电池的类似, 由正极、固态电解质、负极 3 部分组成。正极为商用化程度较高的 LiCoO_2 、 LiFePO_4 等材料, 负极则为锂金属薄片或锂箔。固态电解质是全固态

锂离子电池的核心, 使用时有较高的性能要求: ①高离子电导率, 大于 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; ②厚度控制在 $100 \mu\text{m}$ 以下, 满足柔性电池的需求; ③良好的热稳定性和化学稳定性, 不燃烧, 安全性好, 可在较宽的温度范围内使用; ④电化学性质稳定且具有较宽的电化学窗口, 不与电极材料发生副反应而遭到破坏, 可以与高电压窗口的正极材料如 LiCoO_2 、三元正极匹配使用, 在提升全固态电池输出电压的同时提高电池能量密度^[7]; ⑤具有稳定且接触性好的界面, 可以有效降低电极-电解质之间的界面阻抗及电池内阻^[6]; ⑥有优异的力学性能, 可以抑制锂枝晶生长^[8]; ⑦具有较长的使用寿命^[9]。

高性能的固态电解质不但可以提高电池的能量密度, 而且能改善电池本征的安全性问题, 得到更高效、更安全、长使用寿命的全固态电池。固态电解质种类众多, 性能差异较大, 根据组成成分可分为 4 大类——氧化物固态电解质、硫化物固态电解质、聚合物固态电解质以及复合固态电解质。

2.1 氧化物固态电解质

氧化物固态电解质离子电导率高, 电化学窗口宽, 可在较大温度范围内工作, 并且有极高的力学强度, 可以有效地抑制锂枝晶的生长。典型的高离子电导率晶态氧化物固态电解质有钙钛矿型的锂镧钛氧、石榴石型的锂锆氧和钠超离子导体型的磷酸锂铝^[10]。这些晶态无机固态电解质中离子的迁移和传输以晶体中的点缺陷为基础。

2.1.1 钙钛矿型

锂镧钛氧 LLTO ($\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\square_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.16$), \square 为空位) 是用 Li^+ 、 La^{3+} 共同取代钛酸盐 ATiO_3 中的 A 位点碱土金属离子得到的钙钛矿型无机固态电解质, 图 1a 为 LLTO 的晶体结构^[11]。在 LLTO 中, 离子电导率来源于 Li^+ 穿过 4 个 TiO_6 八面体构成的间隙迁移到相邻 A 位点空位^[12]。因此其体相离子电导率取决于 A 位点掺杂的碱土金属的离子半径、 Li^+ 和空位的总浓度 (载流子有效浓度) 以及 Ti—O 键的性质。比如用 Sr^{2+} 部分取代 La^{3+} 可以提高 LLTO 离子电导率; 当 $x = 0.11$ 时, 此时 LLTO 有最合适的 Li^+ 与空位浓度, 室温下离子电导率达到了 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 而快速冷却得到的高温稳定立方相 LLTO, Li^+ 、 La^{3+} 的分布较四方相中更加均匀, Li^+ 迁移的阻碍较少, 有相对更高的离子电导率。但是 LLTO 与还原性强的金属锂负极接触时不稳定, 容易发生 Li^+ 的嵌入, 导致 Ti^{4+} 向 Ti^{3+} 还原, 使电子电导率显著上升^[11,13]。解决方法之一是在 LLTO 与锂金属电极的界面处进行界面修饰, 如覆盖极薄的 PEO 聚合物层, 避免直接接触的同时仍可以保持较好的电化学性能^[14]。

2.1.2 石榴石型

锂镧锆氧 LLZO ($\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, $x = 3 \sim 7$) 是 Li、La、Zr 分别取代 $\text{A}_3\text{B}_2(\text{XO}_4)_3$ 中的 X、A、B 位点金属离子得到的石榴石型无机固态电解质, 其离子电导率的高低取决于 Li^+ 含量、相结构以及元素掺杂。在 LLZO 一个晶胞 (图 1b) 内共有 3 个四面体间隙和 6 个八面体间隙。当 $x=3$ 时, Li^+ 均处于四面体间隙, 八面体间隙无 Li^+ 占据。Li-Li 间距受较强的 Li—O 键影响而比较大, 导致位于四面体间隙的 Li^+ 难以迁移, 此时固态电解质离子电导率较低^[15]。在 $\text{Li7}(x=7)$ 体系中, Li^+ 的含量提高促进 Li^+ 占据八面体间隙, 而在四面体间隙的 Li^+ 数量减少并出现 Li^+ 空位, 这时 Li7 体系有最佳杂质原子/空穴占比, 离子电导率达到了 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。在 LLZO 的两种相结构中, 低温稳定的四方相由于迁移能垒较高, 离子电导率在 $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右, 约比高温稳定的立方相低 2 个数量级^[16]。而在元素掺杂方面, 用 Al^{3+} 对 Li^+ 位点掺杂可以得到更加稳定的立方相 LLZO, 降低 LLZO 煅烧温度的同时避免了 Li 的挥发和杂相 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的形成; 用 Ta^{5+} 对 Zr^{4+} 位点进行掺杂可以得到离子电导率更高的 LLZTO, 这是由于 Ta 的电负性 (1.5) 大于 Zr 的 (1.2), Ta^{5+} 取代部分 Zr^{4+} 后配位形成的 Ta—O 键强于 Zr—O 键, 使得 TaO_6 八面体结构小于 ZrO_6 八面体结构, LLZO 晶格发生了畸变, Li^+ 传输通道变宽, 离子迁移的能垒降低, 使电解质离子电导率有明显提升^[15]。

2.1.3 钠超离子导体型

$\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Zr}$ 等) 是在钠离子固态电解质 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 基础上, 由 Li^+ 取代 Na^+ 得到的钠超离子导体型无机固态电解质。在 $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶体结构中, MO_6 八面体与 PO_4 以共顶点的形式形成三维的 Li^+ 传输通道^[17]。常见的钠超离子导体型锂离子固态电解质为 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, 但由于其孔隙率较高而导致离子电导率低的问题使其难以实际应用^[18]。大量研究指出, 通过 Al^{3+}

或 Ga^{3+} 对 Ti^{4+} 进行部分取代可以提高晶格中 Li^+ 浓度并促使 Li^+ 存在于空位中, 进而提高电解质离子电导率。 Al^{3+} 掺杂后的 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 晶体结构如图 1c 所示^[19], 其中 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的室温离子电导率达到了 $7.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。但由于 Al^{3+} 掺杂后 LATP 的烧结性能降低, 且固相法制备 LATP 的方法存在长时间高温引起的能源消耗、杂质相生成和 Li 损耗等问题^[20], 出于降低烧结温度和时间的考虑, 目前 LATP 的合成方法主要是溶胶凝胶法^[21]。

2.2 硫化物固态电解质

硫化物固态电解质根据原子排列有序度可以分为 3 类——玻璃态、微晶玻璃态和晶态。以晶态硫化物固态电解质为例, 晶体中的 S^{2-} 相对于 O^{2-} 而言, 具有更大的离子半径, 可以增加晶格体积, 使 Li^+ 的传输通道变宽、迁移能垒下降; 而且 S^{2-} 的电负性更小, 极化作用更大, 对配位 Li^+ 的吸引和束缚更弱, 可增大自由载流子浓度^[22]。因此理论上, 硫化物固态电解质具有比 LLTO、LLZO、LATP 等氧化物固态电解质更高的离子电导率。 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) 是具有 thio-LISICON 结构的硫化物固态电解质, 如图 1d 所示, 在 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 的晶体结构中, 沿 c 轴有一维的 Li^+ 传输通道^[23]。 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 是目前室温离子电导率最高的晶态固态电解质, 离子电导率达到了 $1.2 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 可以媲美液态电解质^[24]。

虽然硫化物固态电解质在室温下有较高的离子电导率, 但其化学稳定性较差。一方面, 硫化物固态电解质与还原性强的锂金属负极和高电压平台的氧化物正极接触时极易发生分解^[25], 并且在极性溶剂中的稳定性差; 另一方面, 硫化物固态电解质暴露在空气中会产生 H_2S 有毒气体^[26]。为了改善硫化物电解质的空气稳定性, Liang 等^[27] 使用 Sb^{5+} 部分掺杂取代 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 中的 P^{5+} 得到了 $\text{Li}_{10}\text{Ge}(\text{P}_{0.925}\text{Sb}_{0.075})_2\text{S}_{12}$ 固态电解质, 该固态电解质表现出优异的空气稳定性和更高的离子电导率 ($1.73 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

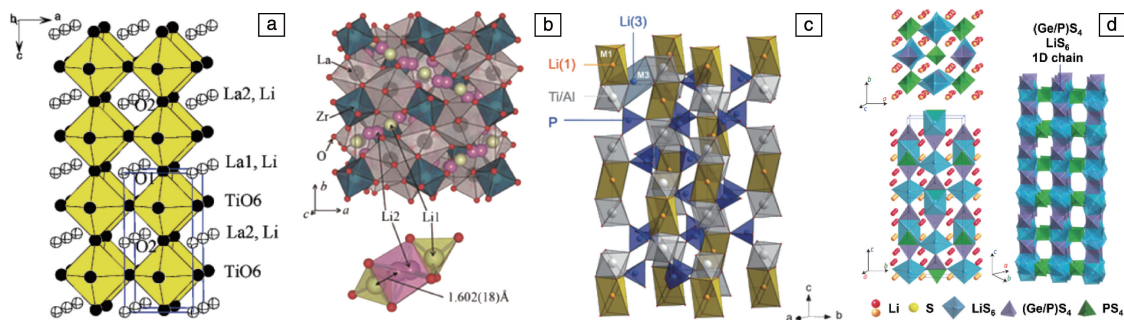


图1 几种无机固态电解质的晶体结构: (a) $x=0.11$ 时的四方相 LLTO^[11]; (b) 立方相 LLZO^[16]; (c) LATP^[19]; (d) LGPS^[23]

Fig. 1 Crystal structures of several inorganic solid electrolytes: (a) tetragonal $\text{Li}_{0.11}\text{La}_{2.89}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLTO) when $x = 0.11$ ^[11]; (b) cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)^[16]; (c) $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)^[19]; (d) $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)^[23]

2.3 聚合物固态电解质

聚合物固态电解质一般由聚合物基体和锂盐两部分组成,其质轻、具有一定的柔韧性且成膜性好、与锂金属负极的界面接触性较好、界面阻抗低、有较宽的电化学窗口^[6]。常用的聚合物基体有聚环氧乙烷(PEO)、聚丙烯腈(PAN)、聚碳酸丙烯酯(PPC)、聚乙烯醇(PVA)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等。

图 2 为典型的聚合物固态电解质离子导电机理的示意图,聚合物链段上的极性基团(如含氧基团醚基、羰基等)通过络合 Li^+ 而使锂盐溶解在聚合物基体中, Li^+ 的迁移则随着聚合物链段的运动而运动,或通过聚合物链段内或链段间的络合/解离过程实现在聚合物非晶区的迁移^[28]。因此,提高聚合物固体电解质离子电导率的关键是增加聚合物中自由 Li^+ 的数量、提高聚合物链段的运动性(降低聚合物结晶度)。

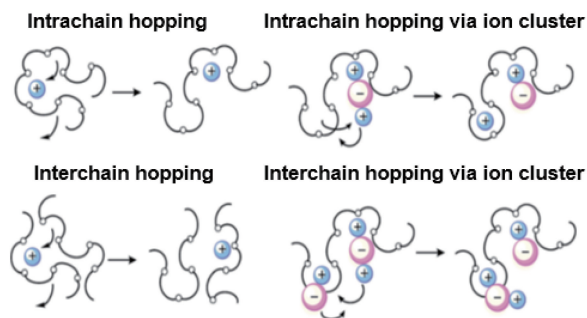


图 2 聚合物固体电解质离子导电机理示意图^[28]

Fig. 2 Schematic illustration of the ionic conducting in polymer solid electrolytes^[28]

2.3.1 PEO

PEO 固态电解质中含有醚基官能团,可以溶解锂盐并与 Li^+ 络合,但 PEO 介电常数小、极性较弱,锂盐加入后仍以离子对的形式存在而不解离,载流子浓度低;PEO 在室温下的结晶度高,聚合物链段的运动性不足;这两点共同导致 PEO 固态电解质离子电导率在室温下仅有 $10^{-6} \sim 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。对室温下易结晶 PEO 进行改性处理可以明显降低其结晶度和玻璃化转变温度,提高其介电常数^[29],增强锂盐的溶解能力,最终提高 PEO 聚合物固态电解质的离子电导率。交联、共聚、加入 PEG 等小分子增塑剂均是对 PEO 的改性方法。但 PEO 与高压正极材料接触时会发生氧化反应;增塑剂的使用会明显降低 PEO 聚合物电解质的力学性能,且使其与锂金属负极接触时存在不稳定性^[30]。

2.3.2 PPC

PPC 是一种脂肪族聚合物,一方面,PPC 的单体中有极性极强的碳酸酯基团,介电常数高,能够溶解较多

的锂盐并充分与 Li^+ 络合;另一方面,PPC 有较长 C 原子链,属于无定型结构,链段容易发生内旋转,这使得 PPC 室温下的结晶度较 PEO 更低^[31]。Zhang 等^[32]以纤维素作为骨架、PPC 作为 Li^+ 传导的聚合物基体,合成的“刚柔并济”聚合物固态电解质室温电导率达到了 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,超越了目前大部分的聚合物电解质。除此之外,PPC 还具有热稳定性高、电化学窗口宽等优点,但 PPC 与其他脂肪族聚碳酸酯相比,玻璃化转变温度略高^[31]。

目前聚合物固态电解质面临的主要问题是离子电导率较低且难与力学性能达到平衡——离子电导率的提高伴随着力学性能的下降。例如在高温工况($60 \sim 90^\circ\text{C}$)下,聚合物固态电解质离子电导率提高,但低熔点聚合物会出现熔化而流动,失去其作为隔膜的功能。

2.4 复合固态电解质

单一的无机固态电解质或聚合物固态电解质体系难以满足全固态锂金属电池对固态电解质的高要求^[7]。将聚合物基体和无机陶瓷填料复合后得到的复合固态电解质(composite solid electrolytes, CSEs)能够对两种体系“取长补短”,表现出较好的综合性能。聚合物基体的选择大同小异,多为 PEO;而加入聚合物中的无机填料种类较多,主要可以分为惰性填料——非锂离子导体(SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 等)和活性填料——锂离子导体(LLZO、LLTO、LATP、LGPS 等)两大类。

一般认为,在填料/聚合物复合固态电解质中, Li^+ 至少有两种传输路径:①含有锂盐的聚合物基体;②填料与聚合物基体的两相界面。一方面,填料的加入破坏了聚合物基体的链段排列结构,并促进了聚合物链段的弛豫和节段运动,最终表现为聚合物基体的熔点(T_m)、玻璃化转变温度(T_g)以及结晶度的下降;另一方面,填料的酸性表面与聚合物基体中的锂盐存在路易斯酸碱对效应,促进了锂盐的进一步解离,提高了聚合物中自由 Li^+ 浓度,而且该路易斯酸碱对效应在填料和聚合物的连续两相界面表现更为明显^[33]。除此之外,活性填料有更复杂且特殊的导电行为,首先由于其本身就是 Li^+ 的传输路径;其次活性填料与聚合物形成的两相界面存在由 Li^+ 迁移至晶体表面的缺陷反应形成的空间电荷区,连续的空间电荷区也是 Li^+ 的传输路径^[34](如图 3 所示)。因此,使用活性填料由于可以获得更多的 Li^+ 传输路径,相比惰性填料对复合固态电解质离子电导率的提升效果更明显。

综上所述,提高复合固态电解质离子电导率的关键在于提高填料与聚合物基体的接触面积,以获得更多界面,从而获得更多的 Li^+ 传输路径。控制填料的尺寸和含量,设计填料在聚合物基体内的渗流结构,连接或分散

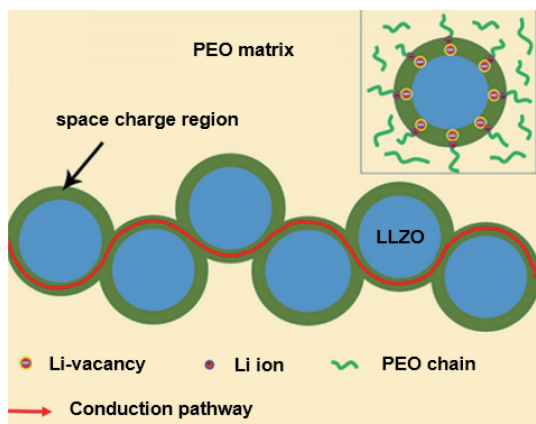
图 3 填料与基体界面空间电荷区的 Li^+ 传输通道示意图^[34]

Fig. 3 Schematic illustration of the fast ionic conduction pathway along the space charge regions^[34]

填料, 以及避免复合固态电解质出现团聚和气孔均是行之有效的方法。

3 多维度无机填料复合固态电解质

基于复合固态电解质的导电机理, 选择不同填料和基体的组合开展研究已取得较多的成果, 而使用不同维度的填料并设计其在聚合物基体内的排列方式则是近年来的研究热点, 不同维度填料与不同的排列方式组合带来了不同的渗流结构, 多维度地影响着复合固态电解质的离子电导率。

3.1 零维无机填料

Chen 等^[35]通过热压方式制备了一系列由不同质量分数(10%~80%)的 LLZTO 颗粒随机分散在 PEO-LiTFSI 基体中的复合固态电解质。随着 LLZTO 含量上升, 离子电导率呈先上升后下降的趋势, 在 LLZTO 含量为 10% 时有最大的离子电导率(30 °C 时为 $1.17 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。但当含量达到 30% 及以上时, 离子电导率甚至低于无填料样品。这是因为随着 LLZTO 含量上升, PEO 基体、两相界面和 LLZTO 填料等方面 Li^+ 传输路径增加; 但当 LLZTO 含量超过渗流阈值时便会出现填料团聚, 造成有机-无机界面的阻抗急剧提高, 导致离子电导率下降。

Liu 等^[36]通过外加交流电场的方式将平均直径为 2 μm 的 LATP 颗粒垂直排列在无锂盐的 PEGDA@PDMS 的基体中。研究中, LATP 颗粒在基体中保持垂直排列并且水平方向有部分连接, 形成了类三维的 Li^+ 传输通道(图 4a)。该 LATP 颗粒垂直排列的复合固态电解质离子电导率达到了 $2.4 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 高于 LATP 颗粒随机分布的样品($8.0 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。但聚合物基体无锂盐添加及活性填料没有紧密接触且质量分数仅有 4%, 是该复合固态电解质离子电导率较低的原因。

Zhai 等^[37]使用冰柱模板法(图 4b), 制备了垂直排列的连续 LATP 结构, 并与 PEO/PEG-LiClO₄ 基体复合。与同等质量分数(40%)但填料随机分散的复合电解质相比, 这种垂直排列的 LATP 结构对复合电解质的离子电导率提升影响较大(室温下由 $1.5 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提升至 $5.2 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。但是冰柱模板法是不施加额外压力的方法, 烧结后的 LATP 结构中颗粒之间缺少良好且紧密的接触, 使得该结构类似于垂直排列的颗粒团聚, 颗粒间较差的界面阻碍了 Li^+ 的传输, 使电解质离子电导率仍不够理想。

综上所述, 一方面, 活性填料颗粒在聚合物基体含量过高会由于渗流效应导致复合电解质离子电导率下降, 但填料含量过低也难以显著提高离子电导率; 另一方面, 相比活性填料随机分布, 活性填料颗粒垂直排列的复合固态电解质的离子电导率仅能提高 3 倍左右, 这是因为颗粒间缺少紧密连接以及规则的有机-无机界面较少。因此, 使用比表面积更大的一维纳米材料则可以同时解决以上两个问题, 是进一步提高离子电导率的有效方法。

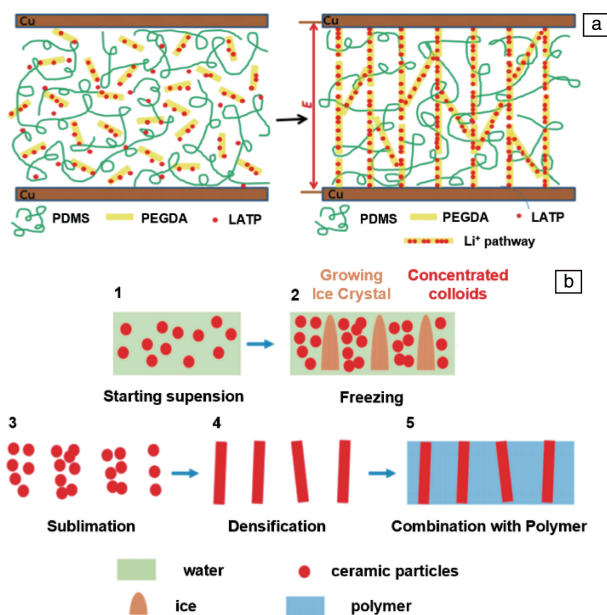


图 4 电场控制 LATP 平行排列制备 3D LATP@PEGDA@PDMS 示意图(a)^[36]; 冰柱模板法示意图(b)^[37]

Fig. 4 Schematic illustrations of electric-field-directed parallel alignment architecting 3D lithium-ion pathways (a)^[36] and ice templating process (b)^[37]

3.2 一维无机填料

一维活性填料通常指的是纳米线、纳米棒。更大的长径比带来的更大比表面积使纳米线能够提供更多的有机-无机界面, 增加 Li^+ 的传输路径。Wan 等^[38]的研究表明, 直径 10~200 nm 的 LLZO 纳米线的比表面

积($2.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)约为直径 $3 \sim 5 \text{ }\mu\text{m}$ 的 LLZO 颗粒的比表面积($0.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)的 5 倍。

Liu 等^[39]通过静电纺丝制备了直径为 138 nm 的 LLTO 纳米线,并通过搅拌的方式将纳米线与 PAN-LiClO₄ 基体复合得到含有 15% LLTO 纳米线(质量分数)的固态电解质,在室温下的离子电导率达到了 $2.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,相较于无添加的样品,离子电导率提升了 3 个数量级。但当填料含量提升至 20% 时,离子电导率出现大幅下降。并且,该研究指出 5%~20% 的 LLTO 纳米线加入对 PAN 基体的结晶度均没有明显影响。他们还发现,活性填料纳米线通过搅拌的方式加入 PAN 基体中会使得填料随机、无序地分布,纳米线高的比表面积总伴随着高表面能,驱使纳米线发生团聚。锂盐不均匀的解离、纳米线的团聚以及 PAN 与 LLTO 出现了相分离,最终导致了复合电解质离子电导率下降。

Zhu 等^[40]制备的 LLTO 纳米线与 PEO-LiTFSI 的复合固态电解质也表现出类似的结果,与 Liu 等^[39]的研究共同说明了使用一维纳米线代替纳米级/微米级活性填料颗粒是获得更高的离子电导率的可行方法。虽然两人的研究中,关于活性填料对聚合物结晶度的影响的观点存在分歧(可能由于聚合物基体不同而产生),但实际上,由于活性填料的加入,复合固态电解质的离子电导率远大于聚合物基体的,达到了 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 水平,此时结晶度的变化对复合固态电解质的离子电导率影响较小。

Liu 等^[41]在前面工作^[39]的基础上,假设将无序分散在聚合物基体中的纳米线(图 5a)调整为平行于 Li⁺ 传输方向排列(图 5b)将显著提高离子电导率。首先是以纳米线本体作为模型,验证理论是否成立。他们通过静电纺丝卷绕收集得到了 3 种与 Li⁺ 传输方向成不同角度(0° 、 45° 、 90°)的 LLTO 纳米线阵列, 0° 和 45° 如图 5c 和 5d 所示,其中 0° 表示与 Li⁺ 传输方向平行并且与 Pt 电极垂直。在 30°C 下,纳米线与 Li⁺ 传输方向成 0° 时,复合电解质有最高的离子电导率 $6.05 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 90° 时仅有 $1.78 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,与无填料添加的对照组样品结果相近;而 45° 时为 $2.24 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,略低于 0° 样品。测试结果很好地说明,与 Li⁺ 传输方向平行排列的纳米线有最短的 Li⁺ 传输路径,有最高的离子电导率。

纳米线填料与聚合物基体复合是获得一维两相界面的方法之一。Zhang 等^[33]以阳极氧化铝(anodized aluminum oxide, AAO)作为模板,将 PEO-LiTFSI 的聚合物基体渗入其中得到复合固态电解质(图 6)。研究中的 AAO 模板孔隙率高达 50%,孔的长径比大且为纳米尺度,使其与 PEO 基体复合后可以形成一维、垂直电解质表面、平行于 Li⁺ 传输方向的界面 Li⁺ 传输路径,具有一维的渗

流结构。研究人员使用 AlF₃ 对孔径为 200 nm 的 AAO 模板进行表面修饰,增强了填料与聚合物基体的路易斯酸碱对应效应,使复合固态电解质的结晶度进一步降低,在室温下离子电导率达到了 $3.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,略优于该活性填料纳米线与聚合物搅拌混合得到的复合固态电解质。该研究指出,当温度小于 30°C 时,两相界面的 Li⁺ 传输路径对离子电导率起主导作用;温度大于 30°C 时,有无填料的聚合物此时均处于非晶态,具有较高运动性,聚合物链段与 AAO 填料的接触性下降,进而减小了两相界

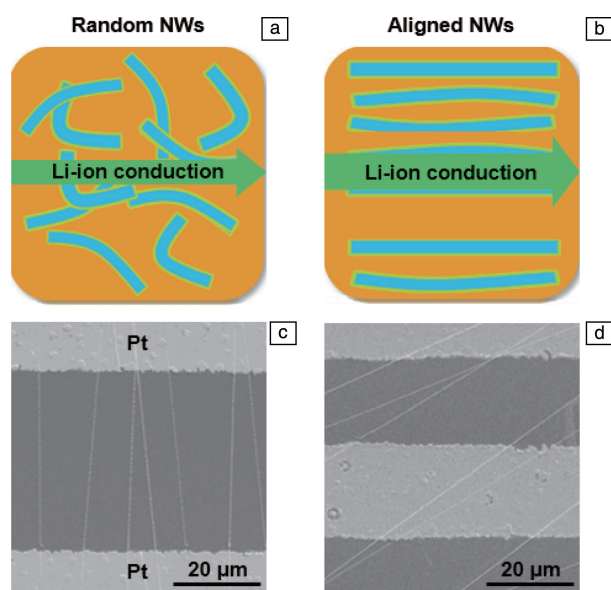


图 5 复合固态电解质中在不同纳米线排列情况下的锂离子传输路径:(a) 随机分散,(b) 平行排列;与锂离子传输路径成 0° (c) 和 45° (d) 平行排列的纳米线 SEM 照片^[41]

Fig. 5 Li⁺ transport pathways of composite solid electrolytes with different nanowire arrangements: (a) random, (b) aligned; SEM images of the aligned nanowires at orientations of 0° (c) and 45° (d) with Li⁺ transport pathway^[41]

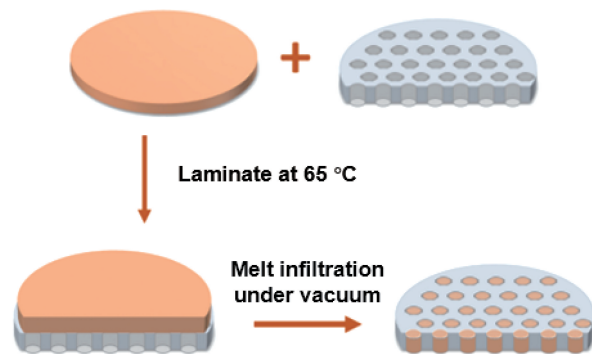


图 6 将聚合物渗入在阳极氧化铝(anodized aluminum oxide, AAO)模板中制备复合固态电解质的示意图^[33]

Fig. 6 Schematic of the template method of fabricating composite electrolyte by infiltrating polymer in AAO framework^[33]

面的厚度,削弱了两相界面 Li^+ 传输路径对离子电导率的贡献。虽然该研究中的 AAO 模板为惰性填料,但制备模板并用模板制备复合固态电解质的方法简易、性价比高,并且相较于 Liu^[41] 更加理想化的研究工作而言更具有实用价值。通过改变聚合物基体的填充形貌实现渗流结构的设计给予我们新的研究思路。

综上所述,当填料与聚合物形成的一维两相界面与 Li^+ 传输方向平行时,复合固态电解质能够获得较高的离子电导率。但目前一维两相界面的应用难点在于:一方面,平行排列且无连通的活性填料纳米线难以大量且高效地制备生产;另一方面,使用 AAO 模板虽然成本低且制备简易,但仍需要对 AAO 模板进行额外的表面修饰,才能使离子电导率达到相同的水平。如何利用活性填料

模板化思维优化渗流结构设计是值得关注的研究方向。

3.3 二维无机填料

一维纳米线平行排列“拼接”的二维纳米片填料可以提供更多的连续离子传输路径。Tang 等^[42] 利用类冰柱模板法制备了垂直于电解质表面平行排列的蛭石片 (vertically aligned vermiculite sheets, VAVS) 填料与 PEO-LiTFSI 基体复合的固态电解质。VS 虽然是无机惰性填料,但天然存在层片状结构,厚度仅有 1.5 nm, 有较大的比表面积 (图 7a)。电化学阻抗谱测试表明,含有 10% VAVS 的复合固态电解质在 25 °C 下离子电导率达到了 $1.89 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 是含普通 VS 的 6.5 倍^[43]。该研究中使用的是惰性填料,两相界面对离子电导率贡献较小,且填料含量仅有 10% 等原因使得离子电导率不够突出。

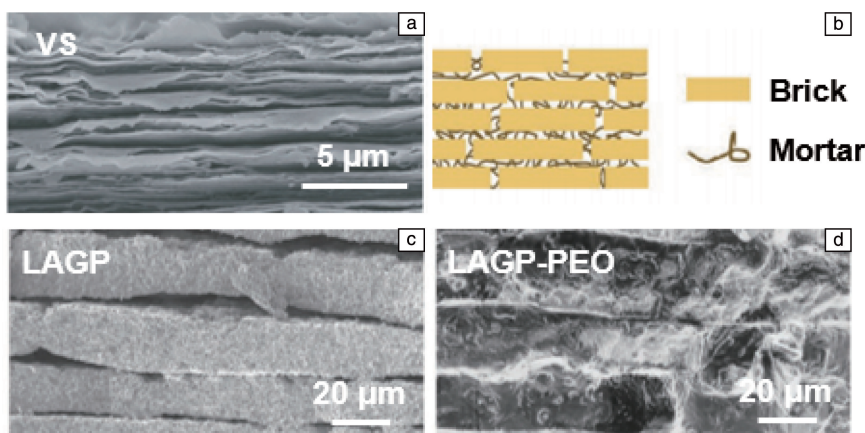


图7 蛭石片 (vermiculite sheets, VS) 横截面 SEM 照片 (a)^[42]; (b) 贝壳的“砖泥堆砌”微观结构示意图, (c) PEO 渗入和热压前的层状 LAGP 片横截面 SEM 照片, (d) 热压后的 LAGP-PEO 膜横截面 SEM 照片^[44]

Fig. 7 Cross-section SEM image of VS film^[42]; Schematic of staggered “brick and mortar” microstructure of nacre (b), cross-section SEM images of layered LAGP tablets before PEO infiltration and hot pressing (c) and an LAGP-PEO composite electrolyte film after hot pressing (d)^[44]

Li 等^[44] 在天然珍珠、贝壳微观结构 (图 7b) 的启发下,将 LAGP 纳米颗粒分散在水中,然后涂覆在聚酯基板上待溶剂挥发,将制得的薄膜叠层后进行烧结 (图 7c),烧结完成后加入 PEO-LiTFSI,最后进行热压使聚合物充分渗入 LAGP 结构的各个位置,得到了 LAGP-PEO 复合固态电解质 (图 7d)。复合电解质的上下两个表面均有聚合物覆盖,有利于减小固/固界面的阻抗。得益于“砖泥堆砌”结构,LAGP-PEO 的弯曲强度和弯曲模量分别达到了 30.4 MPa、7.8 GPa,这是因为当该复合固态电解质受到外界应力时,LAGP 的微米级薄片作为主体提供了强度的基础,而起粘结剂作用的聚合物可以吸收大量的应变能从而提高塑性。使用该复合电解质的软包电池可以工作在 10 N 的三点弯曲载荷下,并在 100 次循环后仍有 90% 以上的容量保持率。电化学阻抗测试表明,LAGP-PEO 电解质在 25 °C 下离子电导率达到了 $1.25 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。该研究中复合固态电解质的制备方法高效

且简易,有大规模应用的可能。

二维无机填料确实能有效地提高复合固态电解质的离子电导率,但目前来看,其与一维纳米线的研究结果差距不大,这主要是因为填料难以在纳米尺度垂直于电解质表面平行排列,与聚合物复合后形成的 Li^+ 传输路径没有明显增加。

3.4 三维无机填料

由于纳米颗粒或纳米线加入聚合物基体中会因为渗流效应而出现团聚,填料含量超过一定值后复合电解质离子电导率会降低。因此,通过直接控制填料在聚合物中的空间位置,构建填料的 3D 框架结构,是避免填料团聚、得到具有更高离子电导率的复合固态电解质的可行方法。

Fu 等^[45] 使用静电纺丝制备了由 LLZO 纳米线相互连通形成的 3D 网络结构,并与 PEO-LiTFSI 基体复合得到固态电解质 (图 8a)。通过热重分析可知该复合固态电解质中的填料含量略高于 20%,同时电化学阻抗谱测试表

明,其在室温下的离子电导率达到了 $2.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,比先前 Liu 等的研究中^[39]无序添加 20% 一维纳米线填料时得到的复合电解质离子电导率高了一个数量级。这得益于纳米线填料连通构成的 3D 网络结构避免了无序团聚。但是由于纳米线之间存在较大连通,使得 Li^+ 传输路径曲折而延长,导致相较于使用垂直于电解质表面平行排列的填料纳米线结构的复合电解质,其离子电导率的提高不明显。

Xie 等^[46]使用细菌纤维素网络作为模板,在其中加入 LLZO 前驱体材料,通过煅烧得到了 LLZO 的纤维网络结构,并与 PEO-LiTFSI 基体复合得到固态电解质(图 8b)。电化学阻抗谱测试表明,该复合固态电解质在室温下的离子电导率为 $1.12 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,略低于 Fu 等^[45]的前期工作,这是因为该研究中的 LLZO 填料网络结构存在较多的相互连通。但值得注意的是,该方法制备的复合固态电解质具有较高的柔韧性,在弯曲前后阻抗几乎没有变化。

Bae 等^[29]制备了 LLTO 的 3D 水凝胶框架,并与 PEO-LiTFSI 基体复合得到固态电解质(图 8c)。热重分析结果表明,该复合固态电解质中 LLTO 水凝胶框架的质量分数达到了 44%,在高填料含量的条件下,该复合固态电解质在 30°C 下的离子电导率为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。该研究指出,使用三维网络结构填料的复合固态电解质同样存在渗流效应,但相较于颗粒填料有更高的渗流阈值。

Li 等^[47]使用泡沫聚氨酯(图 8d)作为模板,制备了 Ga 掺杂 LLZO (Ga-LLZO) 的 3D 网络结构,并与 PEO-LiTFSI 聚合物基体复合得到含有 40% 填料的复合固态电解质,其在 30°C 下的离子电导率为 $1.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。从图 8e 的 SEM 照片中可以看出,该 LLZO 的 3D 结构连续,且存在大量由于使用聚合物泡沫模板带来的填料相互连通结构。其填料结构有良好的支撑性并可以热隔绝保护聚合物,避免聚合物发生熔化和卷曲,最终使整体具有良好的热稳定性和尺寸稳定性。

Wang 等^[48]使用 SeS_2 作为造孔剂,与 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSCl)

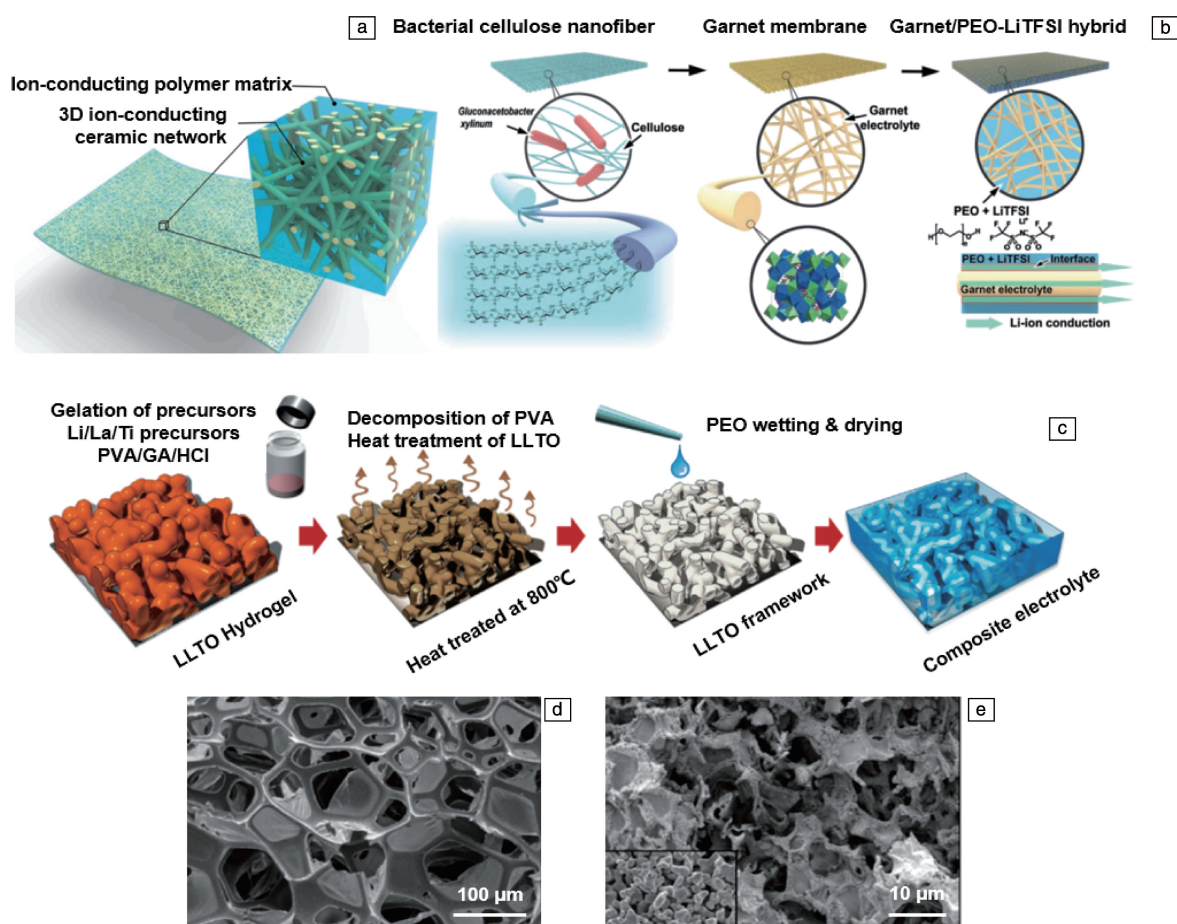


图 8 LLZO/PEO-LiTFSI 复合固态电解质结构示意图(a)^[45];细菌纤维素网络作为模板合成复合固态电解质过程示意图(b)^[46];LLTO 水凝胶框架的复合固态电解质制备过程示意图(c)^[29]; (d) 泡沫聚氨酯模板 SEM 照片, (e) Ga-LLZO 框架 SEM 照片^[47]

Fig. 8 Schematic of the LLZO/PEO-LiTFSI composite solid-state electrolyte (a)^[45]; schematic for the synthesis procedure of the composite electrolyte with BC network as a template(b)^[46]; schematic of the LLTO hydrogel framework synthesis and its composite electrolyte (c)^[29]; SEM image of the polyurethane sponge template(d), SEM image of the polyurethane sponge template^[47]

粉末进行混合并高温烧结, SeS_2 挥发后得到多孔的 LPSCI 骨架, 随后再向该骨架中滴入 PEGMEA-LiTFSI/LiDFOB 的聚合物基体, 原位聚合得到复合固态电解质。孔隙率达到 52% 的 LPSCI 骨架与聚合物基体的两相界面面积得到了明显地提升, 复合电解质室温离子电导率达到了 $4.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。并且该原位聚合的方法可以有效地降低电极/电解质的界面阻抗。但使用造孔剂无法使骨架具有规则排列的孔洞, 复合电解质离子电导率提升效果有限。

综上所述, 不同的填料结构设计会影响填料在基体中的渗流阈值, 影响填料在复合固态电解质中的含量, 最终影响离子电导率。表 1 列出了基于不同填料结构设计的复合固态电解质的离子电导率。综合众多研究结果, 可以得到以下结论:

(1) 相较于零维的纳米颗粒, 一维的纳米线、二维的纳米片以及三维的框架均能提供长程且连续的 Li^+ 传输路径; 平行于 Li^+ 传输方向排列的一维纳米线由于能提供最短的 Li^+ 传输路径, 在离子电导率提升方面表现优异, 但纳米线容易相互交错连通, 较难控制纳米线排列方向; 对二维的片状填料很难控制尺寸在纳米尺度, 使得比表面积更大的理论优势更难发挥, 结果导致复合电解质离子电导率提升不明显; 三维的填料结构可以通过模板法高效且简单地制备, 并且调整模板的孔隙度也可以控制填料的含量, 但由于填料三维上相互连通, 离子电导率提升有限。

(2) 基于不同填料结构的复合固态电解质存在不同的渗流效应, 在渗流阈值的范围内尽可能地提高填料含量有利于提高其离子电导率。

表 1 基于不同维度填料的复合固态电解质的离子电导率研究结果

Table 1 The ionic conductivity of composite electrolytes with different dimensional fillers

Fillers dimension	Polymer matrix	Lithium salt	Fillers	Ionic conductivity	Ref.
0D	PEO	LiClO_4	LLZO particles	$9.5 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 20 °C	[6]
	PEO+BPEG	LiTFSI	LATP particles	$2.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 60 °C	[8]
	PEO	—	Ga-LLZO nanoparticles	$7.2 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 30 °C	[34]
	PEO	LiTFSI	LLZTO particles	$1.17 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 30 °C	[35]
	PEGDA@PDMS	—	LATP particles	$2.4 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at RT	[36]
	PEO+PEG	LiClO_4	LATP ice templated particles	$0.52 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at RT	[37]
	PEO	LiTFSI	LLZTO particles	$1.12 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 25 °C	[49]
	PVDF	LiClO_4	LLZTO particles	$5.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 25 °C	[50]
	PPC	LiTFSI	LLZTO particles	$5.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 20 °C	[51]
1D	PEO	LiTFSI	AAO disc modified by AlF_3	$3.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at RT	[33]
	PEO	LiTFSI	LLZO nanowires	$2.39 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at RT	[38]
	PAN	LiClO_4	LLTO nanowires	$2.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at RT	[39]
	PEO	LiTFSI	LLTO nanowires	$2.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at RT	[40]
	PAN	LiClO_4	LLTO aligned nanowires	$6.05 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 30 °C	[41]
	PEO	LiTFSI	LLTO nanowires	$2.3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at RT	[52]
2D	PEO	LiTFSI	Vermiculite aligned nanosheets	$1.89 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 25 °C	[42]
	PEO	LiTFSI	Vermiculite nanosheets	$2.9 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 25 °C	[43]
	PEO	LiTFSI	LAGP sheets stack	$1.25 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 25 °C	[44]
	PAN	LiClO_4	Graphene oxide sheets	$2.2 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 30 °C	[53]
3D	PEO	LiTFSI	LLTO hydrogel framework	$1.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 30 °C	[29]
	PEO	LiTFSI	LLZO nanowires framework	$2.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at RT	[45]
	PEO	LiTFSI	LLZO fibers framework	$1.12 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at RT	[46]
	PEO	LiTFSI	Ga-LLZO framework by polyurethane foam	$1.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 30 °C	[47]
	PEGMEA	LiTFSI/LiDFOB	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ skeleton	$4.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at RT	[48]

4 结 语

本文针对固态电解质在实际工程应用中存在的力学强度低、界面阻抗高、离子电导率低等问题, 对研究中

常用的各类固态电解质的特点及其导电机理进行总结, 并重点综述了基于不同维度无机填料渗流结构设计的复合固态电解质的研究进展, 分析不同研究中复合固态电解质设计的思路、制备方法的优劣以及相应的性能水平,

得到的主要结论如下:

(1) 无机固态电解质在室温下有较高的电导率(大于 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 力学性能好且有较宽的电化学窗口, 但其本质属于陶瓷, 具有硬而脆的特性。在物理层面上, 无机固态电解质与电极接触不良而导致固/固界面阻抗较大; 在化学层面上, 钙钛矿型的 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ 和钠超离子导体型的 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 会与锂金属发生还原反应而提高其电子电导率, 使电池短路; 硫化物电解质化学稳定性差, 与电极接触易分解, 与空气接触易脱硫形成 H_2S 。

(2) 室温下易结晶的聚合物固态电解质离子电导率较低, 仅有 $10^{-6} \sim 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 水平, 但其质轻、柔韧性好、加工性能好、电化学窗口宽。强度、剪切模量等力学性能不高的聚合物固态电解质, 难以抑制锂枝晶的生长。改性及高温均能提高聚合物固态电解质的离子电导率, 但同时严重降低了聚合物的力学性能, 甚至使其失去隔膜的作用。常用的 PEO 还面临着难以匹配高电压正极材料的化学稳定性问题。

(3) 复合固态电解质是“取长补短”的较优选择, 离子电导率达到了 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 其两相界面是室温下 Li^+ 传输的关键路径。填料的渗流结构设计目标是填料在聚合物基体不发生团聚的同时, 尽可能提高填料含量和两相界面面积。

全固态锂离子电池使用固态电解质解决了锂金属负极在液态有机电解液体系中的安全问题, 虽然“取长补短”的有机-无机复合固态电解质有较为优异的性能, 但仍无法满足实际的应用需求, 在今后的研究中应该关注以下几点, 以获得综合性能好且能实际应用的复合固态电解质:

(1) 使用各种三维结构的模板可以十分方便且低成本地控制填料与聚合物基体形成的渗流结构, 得到具有较高离子电导率的复合固态电解质。使用阳极氧化铝模板控制 PEO 聚合物基体的形貌也为今后的研究提供了新思路。

(2) 固态电解质的电化学窗口反映动力学过程, 不能很好地表明电解质的稳定性, 实际应用时应该明确复合固态电解质与电极接触时的热力学稳定性。

(3) 复合固态电解质的力学性能应兼顾强度和柔韧性。强度和剪切模量高的固态电解质可以使制备过程更加便利, 也有更好的尺寸稳定性, 并达到抑制锂枝晶生长的目的。

(4) 对复合固态电解质进行界面修饰可以很好地改善固/固界面的接触性, 从而降低界面阻抗。

(5) 玻璃化转变温度 T_g 和熔点 T_m 共同影响复合固态电解质的工作温度范围, 但填料的加入对 T_g 和 T_m 的影响趋势并不一致, 需要综合考量。

参考文献 References

- [1] ARMAND M, TARASCON J. *Nature*[J], 2008, 451: 652-657.
- [2] XU W, WANG J L, DING F, *et al.* *Energy Environmental Science* [J], 2014, 7: 513-537.
- [3] 张小颂, 夏永高. 储能科学与技术[J], 2018, 7(6): 1016-1029. ZHANG X S, XIA Y G. *Energy Storage Science and Technology*[J], 2018, 7(6): 1016-1029.
- [4] 何向明, 冯旭宁, 欧阳明高. 科技导报[J], 2016, 34(6): 32-38. HE X M, FENG X N, OUYANG M G. *Science & Technology Review*[J], 2016, 34(6): 32-38.
- [5] ZHANG D, XU X, JI S, *et al.* *ACS Applied Material Interfaces* [J], 2020, 12: 21586-21595.
- [6] TAO X, LIU Y, LIU W, *et al.* *Nano Letters*[J], 2017, 17(5): 2967-2972.
- [7] 虞鑫润, 马君, 牟春博, 等. 物理化学学报[J], 2020, 36(X): 1912061. YU X R, MA J, MOU C B, *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica* [J], 2020, 36(X): 1912061.
- [8] YANG L, WANG Z, FENG Y, *et al.* *Advanced Energy Materials* [J], 2017, 7(22): 1701437.
- [9] 任耀宇. 科技导报[J], 2017, 35(8): 26-36. REN Y Y. *Science & Technology Review*[J], 2017, 35(8): 26-36.
- [10] 陈龙, 池上森, 董源, 等. 硅酸盐学报[J], 2018, 46(1): 21-34. CHEN L, CHI S S, DONG Y, *et al.* *Journal of the Chinese Ceramic Society*[J], 2018, 46(1): 21-34.
- [11] STRAMARE S, THANGADURAI V, WEPPNER W. *Chemistry of Materials*[J], 2003, 15(21): 3974-3990.
- [12] TERANISHI T, KOUCHI A, HAYASHI H, *et al.* *Solid State Ionics* [J], 2014, 263: 33-38.
- [13] INAGUMA Y, KATSUMATA T, ITOH M, *et al.* *Solid State Communications*[J], 1993, 86(10): 689-693.
- [14] KOBAYASHI Y, MIYASHIRO H, TAKEUCHI T, *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2002, 152(2): 137-142.
- [15] 姜鹏峰, 石元盛, 李康万, 等. 储能科学与技术[J], 2020, 9(2): 523-537. JIANG P F, SHI Y S, LI K W, *et al.* *Energy Storage Science and Technology*[J], 2020, 9(2): 523-537.
- [16] KAERIYAMA A, MUNAKATA H, KAJIHARA K, *et al.* *ECS Transactions*[J], 2009, 16: 175-180.
- [17] 庞明杰, 王严杰, 曹涯路, 等. 材料科学与工程学报[J], 2005, 123(5): 545-548. PANG M J, WANG Y J, CAO Y L, *et al.* *Journal of Materials Science and Engineering*[J], 2005, 123(5): 545-548.
- [18] AONO H, SUGIMOTO E, SADAOKA Y, *et al.* *Electrochemical Society*[J], 1990, 137(4): 1023-1027.
- [19] EPP V, MA Q, HAMMER E M, *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2015, 17(48): 32115-32121.
- [20] 苏明如, 王志兴, 李新海, 等. 中国有色金属学报[J], 2013, 23(2): 469-473.

- SU M R, WANG Z X, LI X H, *et al.* The Chinese Journal of Non-ferrous Metals[J], 2013, 23(2): 469-473.
- [21] WAETZIG K, ROST A, HEUBNER C, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 818: 153237.
- [22] LAU J, DEBLOCK R H, BUTTS D M, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2018, 8(27): 1800933.
- [23] INAGAKI M, SUZUKI K, KANNO R, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2019, 31(9): 3485-3490.
- [24] KAMAYA N, HOMMA K, YAMAKAWA Y, *et al.* Nature Materials[J], 2011, 10(9): 682-686.
- [25] 刘丽露, 吴凡, 李泓, 等. 硅酸盐学报[J], 2019, 47(10): 1367-1385.
- LIU L L, WU F, LI H, *et al.* Journal of the Chinese Ceramic Society[J], 2019, 47(10): 1367-1385.
- [26] 郑碧珠, 王红春, 马嘉林, 等. 中国科学: 化学[J], 2017, 47(5): 579-593.
- ZHENG B Z, WANG H C, MA J L, *et al.* SCIENTIA SINICA Chimica[J], 2017, 47(5): 579-593.
- [27] LIANG J, CHEN N, LI X, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2020, 32(6): 2664-2672.
- [28] SONG J, WANG Y, WAN C. Journal of Power Sources[J], 1999, 77(2): 183-197.
- [29] BAE J, LI Y, ZHANG J, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2018, 57: 2096-2100.
- [30] 杜奥冰, 柴敬超, 张建军, 等. 储能科学与技术[J], 2016, 5(5): 627-648.
- DU A B, CHAI J C, ZHANG J J, *et al.* Energy Storage Science and Technology[J], 2016, 5(5): 627-648.
- [31] 董甜甜, 张建军, 柴敬超, 等. 高分子学报[J], 2017(6): 906-921.
- DONG T T, ZHANG J J, CHAI J C, *et al.* Acta Polymerica Sinica[J], 2017(6): 906-921.
- [32] ZHANG J, ZHAO J, YUE L, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2015, 5(24): 1501082.
- [33] ZHANG X, XIE J, SHI F, *et al.* Nano Letters[J], 2018, 18(6): 3829-3838.
- [34] LI Z, HUANG H, ZHU J, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2019, 11(1): 784-791.
- [35] CHEN L, LI Y, LI S, *et al.* Nano Energy[J], 2018, 46: 176-184.
- [36] LIU X, PENG S, GAO S, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(18): 15691-15696.
- [37] ZHAI H, XU P, NING M, *et al.* Nano Letters[J], 2017, 17(5): 3182-3187.
- [38] WAN Z, LEI D, YANG W, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2019, 29(1): 1805301.
- [39] LIU W, LIU N, SUN J, *et al.* Nano Letters[J], 2015, 15(4): 2740-2745.
- [40] ZHU P, YAN C, DIRICAN M, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2018, 6(10): 4279-4285.
- [41] LIU W, LEE S W, LIN D, *et al.* Nature Energy[J], 2017, 2: 17035.
- [42] TANG W, TANG S, GUAN X, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2019, 29(16): 1900648.
- [43] TANG W, TANG S, ZHANG C, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2018, 8(24): 1800866.
- [44] LI A, LIAO X, ZHANG H, *et al.* Advanced Materials[J], 2020, 32(2): 1905517.
- [45] FU K K, GONG Y, DAI J, *et al.* Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America[J], 2016, 113(26): 7094-7099.
- [46] XIE H, YANG C, FU K K, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2018, 8(18): 1703474.
- [47] LI Z, SHA W, GUO X. ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2019, 11(30): 26920-26927.
- [48] WANG Y, JU J, DONG S, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2021, 31(28): 2101523.
- [49] ZHAO C, ZHANG X, CHENG X, *et al.* Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America[J], 2017, 144(42): 11069-11074.
- [50] ZHANG X, LIU T, ZHANG S, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2017, 139: 13779-13785.
- [51] ZHANG J, ZANG X, WEN H, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2017, 5(10): 4940-4948.
- [52] ZHU P, YAN C, ZHU J, *et al.* Energy Storage Materials[J], 2019, 17: 220-225.
- [53] JIA W, LI Z, WU Z, *et al.* Solid State Ionics[J], 2018, 315: 7-13.

(本文为本刊约稿, 编辑 惠 琼)



特约撰稿人刘 军

刘 军: 男, 1982 年生, 华南理工大学教授、博士生导师, 国家“海外高层次人才引进计划”青年项目获得者、广东省“珠江人才计划”获得者。主要从事高能量密度固态电池、传统液态

锂离子电池、钠离子电池、锂硫电池等新型储能材料与器件研究, 近年来在 *J. Am. Chem. Soc.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Adv. Mater.*, *Nano Lett.*, *Energy & Environ. Sci.* 等重要学术期刊上

发表论文 120 余篇 (ESI 高被引论文和热点论文 19 篇), 论文总被引 9000 余次, 其中他引 7000 余次, H 指数 50。申请国家发明专利 12 项, 目前已授权 7 项。担任学术期刊 *Nanomate-*

rials, *Rare Metals*, 《中国材料进展》《无机盐工业》《人工晶体学报》等的编委或青年编委。曾获国际先进材料协会 (IAAM) 2020 年度科学家奖、全国优秀博士学位论文提名奖等奖励称号。