

锂离子电池用聚合物/无机复合固态电解质研究进展

严明保,尹剑锋,张桂珍*

(华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心,聚合物成型加工工程教育部重点实验室,
广东省高分子先进制造技术及装备重点实验室,广东 广州 510640)

摘要:全固态锂离子电池由于具有安全性高、能量密度高等优势,已成为未来锂离子电池发展的必经之路。作为全固态锂离子电池的核心部件,聚合物/无机复合固态电解质同时拥有无机固态电解质和固态聚合物电解质的许多优异性能,但其也面临着诸多挑战,包括室温离子电导率低于 10^{-3} S/cm 和界面阻抗大等。本文综述了聚合物/无机复合固态电解质的聚合物基体选择,探究了无机填料的种类及其改性方法,以及总结了复合固态电解质膜的制备工艺并对其未来可能的发展方向进行展望。

关键词:锂离子电池;复合固态电解质;无机填料;离子电导率

引言

随着化石能源的供需矛盾日益突出,开发高效清洁的绿色新能源成为发展的必然趋势。锂离子电池作为一种新储能设备,因其质量轻、能量密度高和对环境友好等优异的性能受到广泛关注,在新能源产业中占据重要地位。但目前广泛应用的液态锂离子电池存在着诸多问题,其中能量密度低和安全问题尤为突出^[1]。而全固态锂离子电池具有无液态电解质泄漏、能抑制锂枝晶的生长和可直接使用金属锂做负极等优点,能够大幅度提升锂离子电池的安全性和能量密度,有望为电动汽车和智能电网提供新兴的能量存储系统^[2~3]。固态电解质作为全固态锂离子电池的核心部件,其性能的优劣将直接影响电池性能的好坏。固态电解质按其组分的不同可分为无机固态电解质、固态聚合物电解质和复合固态电解质。其中,无机固态电解质包括氧化物和硫化物两种类型^[4~8]。无机固态电解质具有大的离子电导率($10^{-3} \sim 10^{-2}$ S/cm)、高的机械性能、良好的热稳定性和能抑制锂枝晶等优点,但同时也存在与电极的界面接触效果差、界面阻抗大、成膜性差以及制备成本高等问题^[9]。而固态聚合物电解质加工性能良好、柔韧性高和与电极界面接触紧密,但通过聚合物基体的非晶区链段运动来传递锂离子(Li^+)的迁移机理使得其室温离子电导率低并且机械性能较差,不能满足电池的实际需要^[10]。近十几年,为了提高固态聚合物电解质的室温离子电导率,研究学者将无机填料添加到聚合物基体中^[11~13],在聚合物/无机复合固态电解质的制备和改性方面做了大量工作。聚合物/无机复合固态电解质有望综合无机填料和聚合物材料的优点,是最具发展潜力的一类固态电解质。本文将从聚合物/无机复合固态电解质的聚合物基体选择和无机填料的种类及改性方法两个方面探究复合固态电解质的研究进展,并总结复合固态电解质膜的制备工艺及其未来可能的发展方向。

1 聚合物基体选择

自从 Fenton 等^[14]和 Wright 等^[15]提出离子导电固体复合物和 Armand 等^[16]建议将其用作电化学

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.05.004

收稿:2020-00-00;修回:2020-00-00;

基金项目:广东省自然科学基金面上项目(2021A1515012609),广东省普通高校特色创新项目(2020KTSCX007),东莞市研究生联合培养(实践)工作站(201907105026),东莞市引进创新科研团队(2020607105006);

作者简介:严明保(1995-),男,硕士,研究方向为聚合物/无机复合固态电解质膜热熔制备及其性能研究。E-mail:1351051734@qq.com。张桂珍(1984-),女,博士,副教授,研究方向为聚合物成型加工新理论与新装备研究;

* 通讯联系人,E-mail:guizhenzhang@scut.edu.cn。

装置的固体电解质之后,固态聚合物电解质得到充足的发展。作为电解质的重要组分,聚合物基体应具有一定的机械强度、良好的 Li^+ 溶解能力以及化学、热力学稳定性和高链柔性等。目前常用的聚合物基体有聚环氧乙烷(Polyethylene Oxide, PEO)^[17]、聚丙烯腈(Polyacrylonitrile, PAN)^[18,19]、聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl Methacrylate, PMMA)^[20,21]、聚氯乙烯(Polyvinyl Chloride, PVC)^[22]、聚碳酸亚乙酯(Polyethylene Carbonate, PEC)^[23]、聚偏氟乙烯(Polyvinylidene Fluoride, PVDF)^[24]等,它们的优缺点如表 1 所示。其中,PEO 因具有较高的介电常数、—O—基团与 Li^+ 络合能力强和能提供较多 Li^+ 供体数以及较强的 Li^+ 溶解能力和高链柔性而受到研究学者的青睐,基于 PEO 的聚合物电解质是目前研究最为广泛的。

表 1 聚合物基体优缺点
Table 1 Advantages and disadvantages of polymer matrix

基体	结构式	优点	缺点
PEO		—O—基团与 Li^+ 络合能力强、 Li^+ 供体数多、高介电常数、高链柔性、强 Li^+ 溶剂化能力	半结晶聚合物、机械性能较差
PAN		氮原子与 Li^+ 相互作用较弱、 Li^+ 迁移数高	强极性基团—CN 与锂负极相容性差、力学特性差
PMMA		—COO—基团与 Li^+ 络合促进锂盐解离	力学特性差、离子电导率低
PVDF		强极性基团—CH ₂ —CF ₂ —有利于促进锂盐解离	高结晶性不利于锂离子传导

固态聚合物电解质具有许多优异性能,已被研究的部分聚合物电解质电化学性能如表 2 所示^[17,25~40],但存在的室温离子电导率低和机械性能较差等问题,严重限制了它的实际应用。目前国内外研究学者通常采用添加无机填料的方式,来提高聚合物固态电解质的综合性能,对聚合物/无机复合固态电解质进行了系列研究。

2 无机填料种类及改性方法

无机材料往往具有较高的机械强度、耐磨性和化学、热力学稳定性。自从 Croce F 等^[41]在 1998 年首先将无机材料 TiO_2 和 Al_2O_3 添加到 PEO- LiClO_4 体系中制备复合固态电解质,发现其在 30°C 具有 $\sim 10^{-5}\text{ S/cm}$ 的优异离子电导率之后,研究学者对聚合物/无机复合固态电解质的研究全面展开。在固态聚合物电解质中添加无机填料可以显著提高电解质的机械强度,一定程度上降低聚合物基体的结晶度,提高电解质的离子电导率和 Li^+ 迁移数。目前已被研究的无机填料包括惰性填料 Al_2O_3 ^[42]、 SiO_2 ^[43~45] 和 Fe_3O_4 ^[46] 等,活性填料 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)^[47,48], $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ (LSPS)^[49], $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)^[50], $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$ (LLTO)^[51] 和 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)^[52] 等,其首次研究时间顺序如图 1 所示^[53~62]。

聚合物/无机复合固态电解质可以通过无机填料、聚合物与无机填料的界面以及聚合物基体三种通道传递 Li^+ ^[63]。含低浓度无机填料的复合固态电解质主要以聚合物与无机填料的界面传递 Li^+ ,而含高浓度无机填料的复合固态电解质主要以无机导电填料网络传递 Li^+ ^[64]。显然,增加无机填料的含量及创

表 2 已被研究的部分聚合物电解质电化学性能

Table 2 The electrochemical properties of polymer electrolytes

序号	聚合物基体	锂盐	温度/℃	离子电导率 S/cm	文献
1	PEO	LiTF	40	10^{-4}	17
2	PEO	LiTF	60	5.2×10^{-5}	25
3	PEO	LiClO ₄	25	$\sim 10^{-5}$	26
4	PEO	LiBOB	20	$\sim 10^{-4}$	27
5	PEO/PMAA	LiClO ₄	60	1.3×10^{-5}	28
6	PEO/PVDF	LiClO ₄	30	2.6×10^{-5}	29
7	PEO	LiClO ₄	40	$\sim 10^{-4}$	30
8	PAN	LiClO ₄	室温	5.7×10^{-4}	31
9	PAN-PEO	LiClO ₄	25	6.8×10^{-4}	32
10	PAN/PVC	LiClO ₄	30	7.0×10^{-5}	33
11	PEO/PMMA	LiCF ₃ SO ₃	室温	2.6×10^{-4}	34
12	PMMA/PEGMe	LiClO ₄	室温	6×10^{-5}	35
13	PEO/PMMA	LiClO ₄	30	1.4×10^{-4}	36
14	PEO/PMMA	LiClO ₄	室温	2.5×10^{-4}	37
15	PEO/PVDF-HFP	LiClO ₄	室温	2.4×10^{-4}	38
16	PMHS/PEO	LiTFSI	80	2.0×10^{-2}	39
17	TPU/PEO	LiTFSI	60	5.3×10^{-4}	40

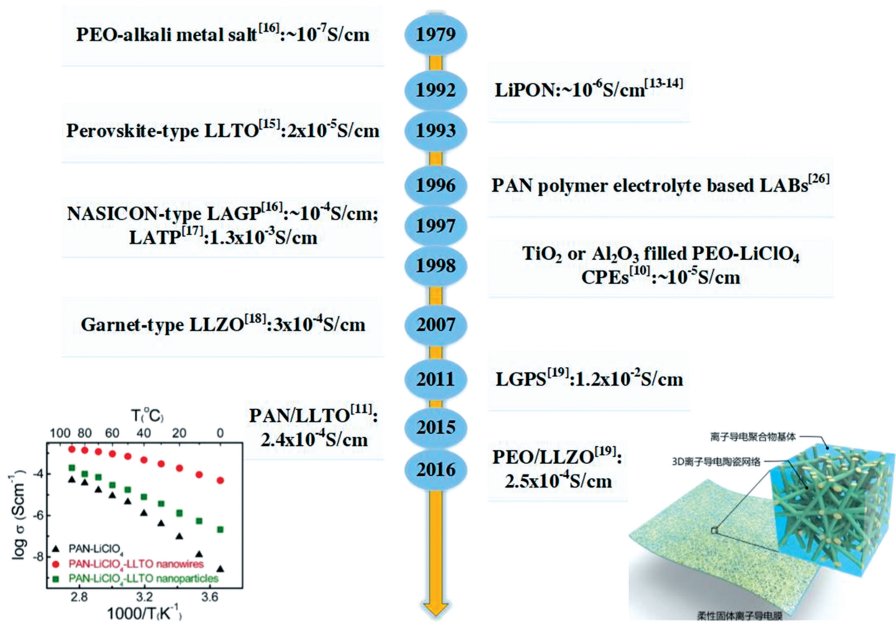


图 1 无机材料与聚合物/无机复合固态电解质发展的简要时间表

Figure 1 A brief timetable for the development of inorganic materials and polymer/inorganic composite solid electrolytes

建连续的聚合物与无机填料界面和连续的无机导电填料网络有利于提高复合固态电解质的离子电导率，进而改善电池整体性能。近三年报道的部分聚合物/无机复合固态电解质电化学性能如表 3 所示^[65~95]，按无机填料在聚合物基体中的存在形状，可以分为零维颗粒、一维线状、二维片状和三维网络状等结构形

式,而且随着一维、二维到三维导电陶瓷网络的创建,导电填料形成的锂离子传输通道越来越多,聚合物/无机复合固态电解质的离子电导率得到有效改善。

表 3 近三年报道的部分复合固态电解质
Table 3 Some composite solid electrolytes reported in the past three years

基体	无机填料	温度/℃	离子电导率 S/cm	年份	文献
PAN+LiClO ₄	0D LLZTO	40	2.2×10^{-4}	2018	65
PEO/PPC+LiTFSI	0D LAGP	60	8.4×10^{-4}	2018	66
PVCA+LiDFOB	0D LSPS	室温	2×10^{-4}	2018	67
PVDF-HFP	0D LLZO	25	1.1×10^{-4}	2018	68
PEO+LiTFSI	0D LATP	室温	1.2×10^{-5}	2019	69
PEO+LiTFSI	0D LLZNO	60	1.4×10^{-3}	2019	70
PVDF+LiClO ₄	0D LLZO	室温	2.6×10^{-4}	2019	71
PVDF-HFP+LiTFSI+PI	0D LATP	室温	$\sim 10^{-4}$	2019	72
PEO/PVDF+LiTFSI	0D LLZO	30	4.2×10^{-5}	2020	73
PVDF	0D LIPSCI	25	1×10^{-3}	2020	74
PVDF+LiTFSI+PI	0D LLZTO	室温	1.2×10^{-4}	2020	75
PEO+LiTFSI	0D LAGP	室温	4.4×10^{-5}	2020	76
PVDF+LiClO ₄	0D LLTO	室温	2.4×10^{-3}	2020	77
PEO+LiTFSI	1D LLTO	60	3.6×10^{-4}	2018	78
PEO+LiTFSI	1D LLTO	室温	2.4×10^{-4}	2018	79
PMMA+LiClO ₄	1D LLZN	室温	2.2×10^{-5}	2019	80
PEO/PPC+LiTFSI	1D LLTO	60	4.7×10^{-4}	2019	81
PEO+LiTFSI	1D LAGP	60	1.1×10^{-3}	2019	82
PEO+LiClO ₄	1D LLTO	60	4.0×10^{-4}	2019	83
PEO+LiTFSI	1D LLZTO	25	2.1×10^{-4}	2020	84
PEO+LiTFSI	2D VS	25	2.9×10^{-5}	2018	85
PEC+LiFSI	2D LiMNT	25	3.5×10^{-4}	2019	86
PEO+LiClO ₄	2D Garnet Nanosheets	室温	3.6×10^{-4}	2019	87
PEO+LiTFSI	3D PAN/LATP	60	6.5×10^{-4}	2018	88
PEO+LiTFSI	3D LLZO	60	$\sim 10^{-3}$	2018	89
PEO	3D LLTO	室温	8.8×10^{-5}	2018	90
PEO+LiTFSI	3D LLZO	30	1.2×10^{-4}	2019	91
PEO+LiTFSI	3D LLZO	室温	8.9×10^{-5}	2019	92
PEO+LiClO ₄	3D LLZAO	30	2.3×10^{-5}	2019	93
PEO+LiTFSI	3D LiCGC	20	3.5×10^{-5}	2020	94
SN+LiTFSI	3D LLZTO	室温	1.2×10^{-4}	2020	95

2.1 零维颗粒

零维颗粒加入到聚合物基体中主要是通过阻碍链段的重构,从而降低基体结晶度和增加非晶区百分比来提高电解质的离子电导率。2018 年 Zheng 等^[64]的研究表明,在 LLZO-PEO 复合固态电解质体系中随着 LLZO 含量的增加,Li⁺传输路径逐渐从 PEO 的非晶区相转变为由松散连接的 LLZO 颗粒组成

的渗透网络(如图 2a)所示),同时活性 Li^+ 浓度增加。但零维颗粒在聚合物基体中分散效果差,容易团聚并形成许多结晶的聚合物区域,从而导致通过增加填料含量来提高电解质离子电导率的改性方法功效降低^[96]。

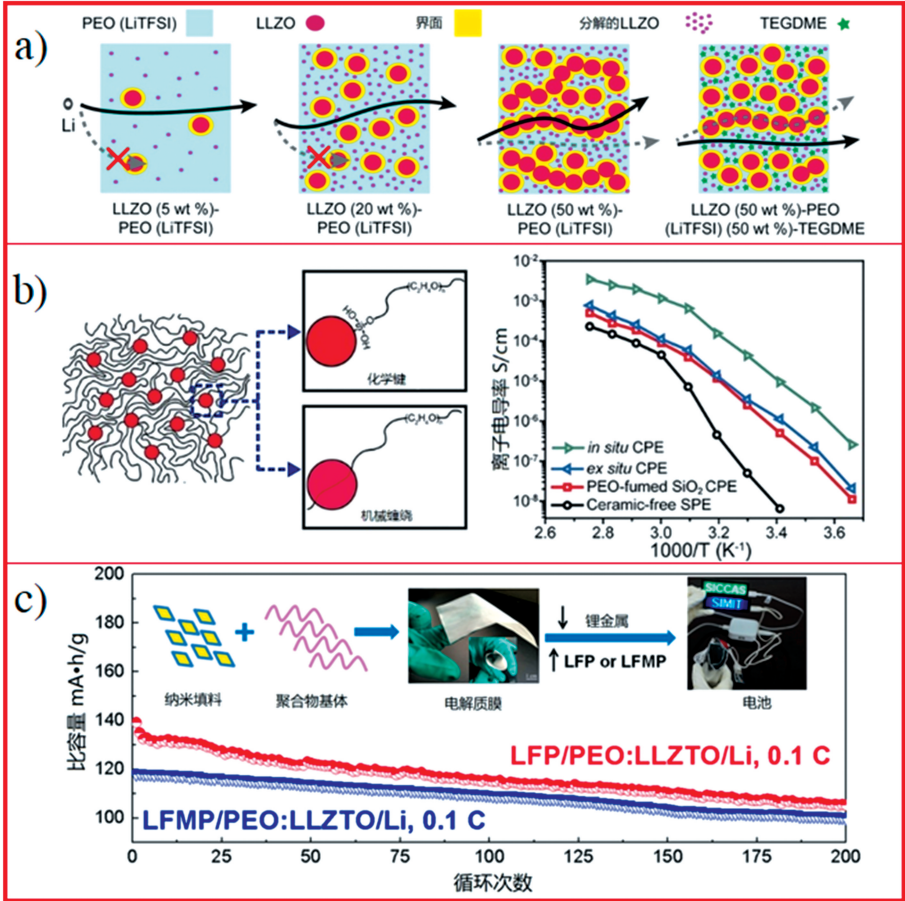


图 2 a) 不同 LLZO 含量的电解质的 Li^+ 传导机理示意图^[64]; b) PEO/ MUSiO_2 NPs 相互作用机理示意图^[97];
c) PEO/LLZTO 固态电解质示意图^[106]

Figure 2 a) Diagram of Li^+ conduction mechanism of electrolytes with different LLZO contents^[64];
b) Diagram of PEO/ SiO_2 interaction mechanism^[97]; c) Diagram of PEO/LLZTO solid electrolyte^[106]

为了解决聚合物基体高结晶度、陶瓷填料团聚以及弱的聚合物-陶瓷相互作用限制离子电导率提高的这一难点问题, Lin 等^[97]在 2015 年采用原位水解法在聚合物电解质中原位合成直径为 12nm 的单分散 SiO_2 微球, 聚合物链和 SiO_2 之间强化学/机械相互作用机理如图 2b) 所示。原位水解法制备的 SiO_2 纳米球可以显著抑制聚合物基体结晶, 促进聚合物分子链段运动和提高锂盐的解离度。通过该方法制备的聚合物/无机复合固态电解质的离子电导率和电化学稳定窗口大幅度提升, 在 60°C 具有 $1.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 的离子电导率和高达 5.5V 的电化学稳定窗口, 组装的全固态锂离子电池具有优异的倍率性能和良好的循环性能。

Wang 等^[98]在 2017 年将活性填料 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 和两种惰性填料 TiO_2 、 SiO_2 分别混合到 PEO 电解质中, 发现与含惰性填料的体系相比, 虽然含 LATP 纳米颗粒体系的结晶度和玻璃化转变温度更高, 但离子电导率却是最高, 其中含 10% (wt) LATP 纳米颗粒的复合固态电解质具有最高的离子电导率, 在 20°C 达 $1.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 比纯聚合物电解质的离子电导率高 1~2 个数量级。这一结果表明聚合物/无机复合固态电解质离子电导率提高的主要原因不是结晶度受到抑制, 而是 Li^+ 在填料颗粒周围相间区域

内的转运,从而在低纳米颗粒负载下实现了渗滤,并且这种相间结构的发展受 LATP 填料活性性质的影响。常用的活性填料颗粒还包括 LGPS^[99]、LAGP^[100] 和 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO)^[101] 等。

另外,无机填料颗粒的粒径对离子电导率也有重要影响^[102]。聚合物和填料之间的相互作用被认为是偶极-偶极相互作用,并且这种相互作用随着填料粒径的减小而增加。与微米级填料相比,纳米级填料具有更大的比表面积,能大幅增加聚合物-填料相互作用导电界面和导电路径^[103,104],有利于 Li^+ 的快速传导。Bhattacharyya 等^[107]提出,渗滤效应是提高离子电导率的主要原因,并且渗滤阈值随填料粒径的减小而降低。2016 年 Zhang 等^[106]研究了采用不同粒径的 LLZTO 与不含锂盐的 PEO 混合制备的聚合物/无机复合固态电解质(如图 2c)所示),研究发现含有直径为 43nm 的 LLZTO 颗粒的电解质在 30℃ 具有 $2.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 的离子电导率,比微米级的大近两个数量级,并且电化学稳定窗口大于 4.7V, Li^+ 转移数为 0.46,表明该膜适用于 SSLB。

2.2 一维线状

与零维颗粒填料相比,一维线状填料与聚合物基体具有更大的接触面积,并且具有高纵横比的纳米线填料还可以创建连续的离子传输路径,减少颗粒与颗粒之间的大交叉连接,从而大大提高电解质的离子电导率。2015 年 Liu 等^[61]首次报道了陶瓷纳米线填料可以促进固态电解质离子传导网络(如图 3a 所示)的形成,将离子电导率提高三个数量级。掺有 15wt% LLTO 纳米线的复合固态电解质在室温下具有 $2.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 的离子电导率,电化学稳定窗口也比没有填料的电解质高。2016 年他们还通过静电纺丝法成功制备了具有不同 Y_2O_3 掺杂剂和不同直径的 YSZ 纳米线,并将其掺入 PAN- LiClO_4 体系中制备聚合物/无机复合固态电解质,复合固态电解质结构(如图 3b 所示),通过研究发现 YSZ 纳米线具有许多带正电的氧空位,这些空位充当路易斯酸位点以吸引锂盐的阴离子,从而释放出更多的 Li^+ ,并且流动的 Li^+ 可以沿着 YSZ 纳米线传输,进而提高电解质的离子转移数,在 30℃ 测得的离子电导率为 $1.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$,比常规无填料电解质高两个数量级^[107]。

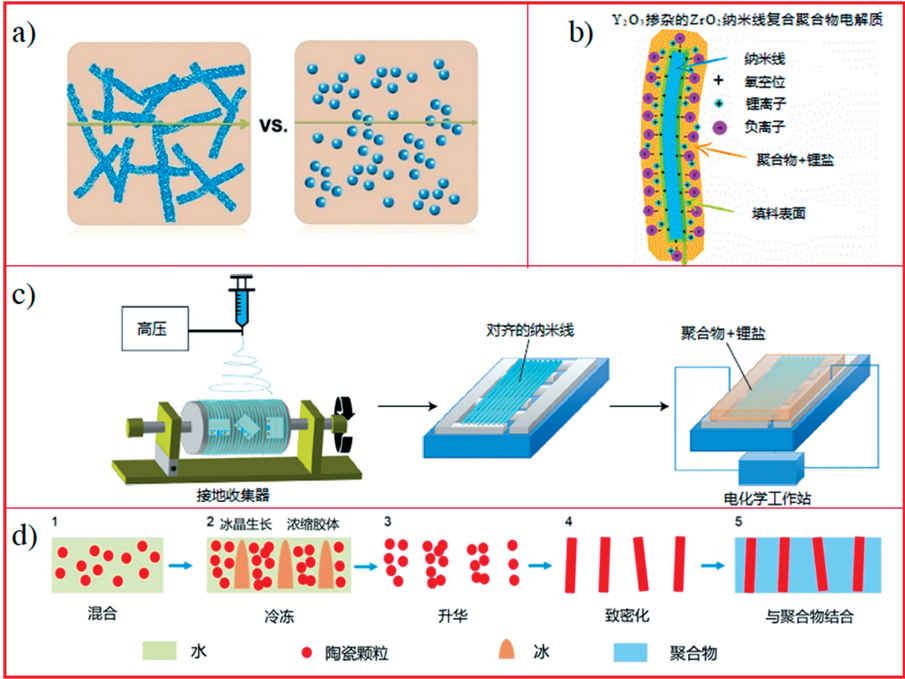


图 3 a) LLTO/PAN- LiClO_4 复合固态电解质^[61]; b) YSZ/PAN- LiClO_4 复合固态电解质^[107];

c) 不同取向的 LLTO 纳米线制备工艺^[108]; d) 冰模板工艺流程图^[109]

Figure 3 a) LLTO/PAN- LiClO_4 composite solid electrolyte^[61]; b) YSZ/PAN- LiClO_4 composite solid electrolyte^[107];

c) Preparation process of LLTO nanowires with different orientations^[108]; d) Flow chart of ice template process^[109]

但如果一维线状填料平行于电解质表面,则不利于 Li^+ 的传输。2017 年 Liu 等通过静电纺丝法(如图 3c 所示)制备了具有 $0^\circ\pm5^\circ$ 、 $45^\circ\pm9^\circ$ 和 $90^\circ\pm8^\circ$ 等不同取向角的 LLTO 纳米线,发现复合固态电解质的离子电导率随着所含纳米线角度的变化而变化^[108]。对于含长轴与电极方向平行的 90° 纳米线的电解质,离子电导率非常低,在 30°C 仅有 $1.8\times10^{-7}\text{S/cm}$ 。而含有 45° 和 0° 纳米线电解质的离子电导率则分别为 $2.2\times10^{-5}\text{S/cm}$ 和 $5.0\times10^{-5}\text{S/cm}$,作者分析发现离子电导率改善是由于良好排列的纳米线提供了快速的离子传导路径且没有在纳米线表面上形成交叉结,并且传输距离越短,离子电导率越高。同年 Zhai 等^[109]通过冰模板工艺(如图 3d 所示)制备了具有垂直排列和连接的 LATP 的柔性聚合物/无机复合固态电解质。垂直排列的离子导电陶瓷网络提供快速的 Li^+ 传输路径,聚合物基体则为电解质提供柔韧性和机械支撑。制备的电解质在室温下具有 $5.2\times10^{-5}\text{S/cm}$ 的离子电导率,是含有随机分散的 LATP 纳米颗粒电解质的 3.6 倍。与纯聚合物电解质相比,该电解质在 180°C 时还显示出较高的几何稳定性和更好的电化学稳定性。

2.3 二维片状

二维片状纳米填料如石墨烯^[110]、氮化硼^[111]和过渡金属二硫属元素化物^[112]等因其超薄结构以及高度的各向异性和化学功能等特点被广泛研究^[113,114]。即使只是添加少量二维片状纳米材料作为功能性填料,其异常大的相互作用表面积也能提供与聚合物基体有效的界面相互作用,并且二维片状纳米填料层与层之间只允许与之亲和的锂离子进入,而较大的阴离子基团则不能进入,进而增加了锂盐的解离度,大幅提高聚合物/无机复合固态电解质的物理和电化学性能^[115,116]。

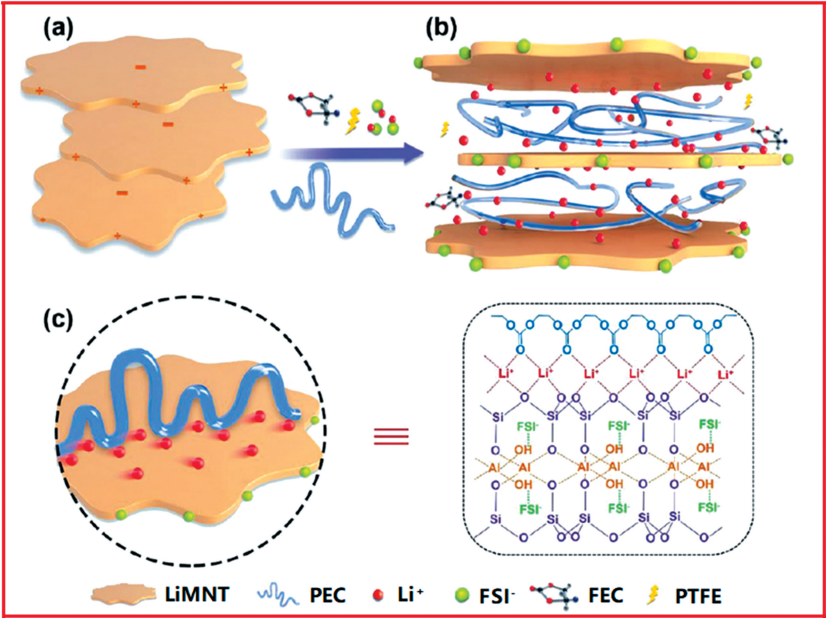


图 4 PEC-LiMNT CSE 插层提高 Li^+ 转移数的机理示意图^[118]

Figure 4 Diagram of the mechanism of PEC-LiMNT CSE intercalation to increase the number of Li^+ transfers^[118]

2014 年 Yuan 等^[117]把具有超大表面积、出色机械性能和电绝缘特性的 2D 单原子厚度氧化石墨烯当作填料制备 PEO- LiClO_4 -GO 聚合物/无机复合固态电解质。含 1% (wt)GO 的复合固态电解质比纯聚合物电解质的离子电导率提高两个数量级($\sim10^{-5}\text{S/cm}$),并且具有优异的机械性能,抗张强度提高了 260%以上。2019 年 Chen 等^[118]通过溶液涂覆和热压法相结合,以层状锂蒙脱石、聚碳酸亚乙酯、LiFSI、高压 FEC 添加剂和 PTFE 粘结剂为原料,制备了具有超高 Li^+ 迁移数的插层复合固态电解质,电解质离子传导机理如图 4 所示。采用该方法制备出来的复合固态电解质在 25°C 时具有 $3.5\times10^{-4}\text{S/cm}$ 的离子电导率和 4.6V 的电化学稳定窗口,并且 Li^+ 迁移数高达 0.83。

2.4 三维网络状

由互连的纳米纤维形成的 3D 陶瓷网络也能提供连续且自支撑的 Li^+ 传导路径, Li^+ 可以通过聚合物基体或者导电陶瓷网络进行传输,还可以通过丰富的聚合物-陶瓷界面进行转运,传递路径的增加提高了复合固态电解质的离子电导率。

2016 年 Kun (Kelvin) Fu 等^[51]通过静电纺丝和高温退火工艺制备了 3D 石榴石纳米纤维网络并将其当作填料制备复合固态电解质(如图 5a 所示)。3D 石榴石纳米纤维网络能提供长距离的 Li^+ 传递路径并增强聚合物基质。制备出来的电解质在室温下具有 $2.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 的离子电导率,并且在重复进行锂剥离/镀覆过程中能有效阻隔对称 Li/SPE/Li 电池中的树枝状晶体。2018 年 Lin 等^[119]以相互连接的 SiO_2 气凝胶骨架和高导电性交联 PEO 制备了聚合物/无机复合固态电解质,电解质具体结构(如图 5b 所示)。相互连接的 SiO_2 气凝胶不仅充当了增强整个复合材料的强大骨架,而且还提供了大而连续的表面以实现强阴离子吸附,从而在整个复合材料上产生了高导电性,制备出来的电解质在 30°C 具有 0.43 GPa 的高模量和 $6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 的高离子电导率,组装的 Li-LFP 电池在 15°C 的低温下在 0.4 C 仍有 $105 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的高比容量。2018 年 Zekoll 等^[120]通过 3D 打印和填充等方式制备了具有 3D 双连续陶瓷和聚合物微通道的结构化复合固态电解质(如图 5c 所示)。该电解质在室温下具有 $1.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 的离子电导率,并证实了有序陶瓷和聚合物混合电解质可以具有优异的机械性能,而不会降低离子电导率。

2020 年 Jiang 等^[95]用丁二腈固体电解质填充由 PTFE 粘合剂相互连接的 3DLLZTO 自支撑框架,从而获得基于石榴石的聚合物/无机复合固态电解质,复合固态电解质的具体制备过程(如图 5d 所示)。制备出来的电解质在室温下具有 $1.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 的离子电导率, 4.8 V 的宽电化学稳定窗口和 0.53 的高 Li^+ 转移数,表明该电解质特别适合在高安全性、高能量、耐用的固态锂离子电池中应用。

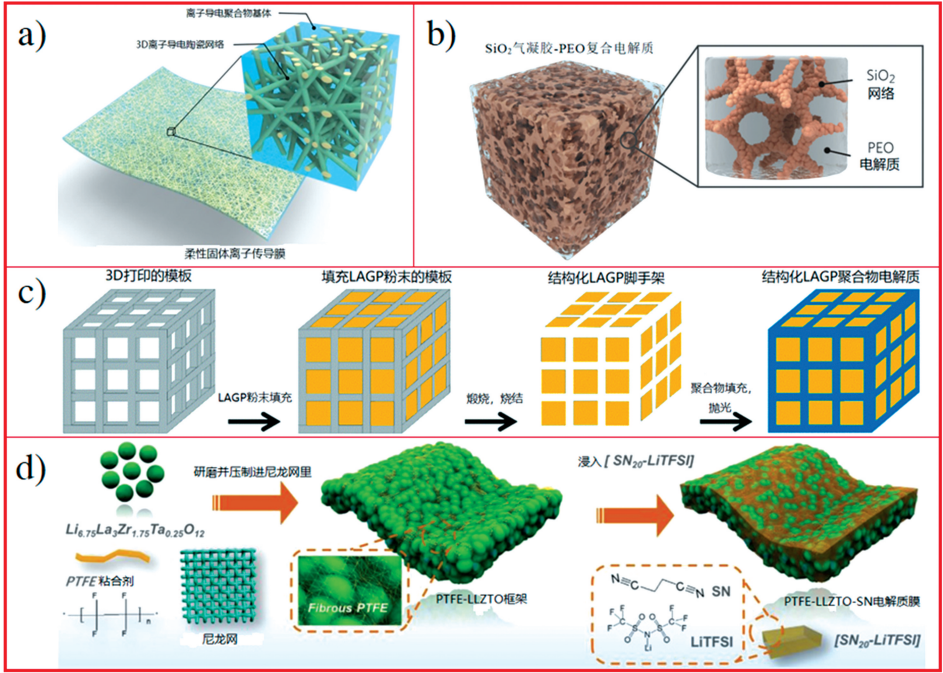


图 5 a) 3DLLZO/PEO 复合固态电解质^[51]; b) SiO_2 /PEO 复合固态电解质^[119]; c) 用于合成结构化复合固态电解质的模板程序示意图^[120]; d) PTFE-LLZTO-SN 电解质的制备机理示意图^[95]

Figure 5 a) 3DLLZO/PEO composite solid electrolyte^[51]; b) SiO_2 /PEO composite solid electrolyte^[119]; c) Diagram of a template program for synthesizing structured composite solid electrolyte^[120]; d) Diagram of the preparation mechanism of PTFE-LLZTO-SN electrolyte^[95]

把无机填料添加到聚合物固态电解质中制备聚合物/无机复合固态电解质的研究包含了零维颗粒、一维线状、二维片状和三维网络状填料,研究重点在于探究通过加入填料来降低聚合物基体的结晶度、提高非晶区百分比、锂盐解离度和链段的运动能力,或创建新的快 Li^+ 传输通道,从而制备出满足需求的聚合物/无机复合固态电解质。

3 复合固态电解质膜的制备方法

聚合物/无机复合固态电解质的制备方法不仅决定了电解质本身的性能,还通过影响电解质-电极的界面接触效果来影响组装出来的电池性能的好坏。聚合物/无机复合固态电解质通常是通过采用有机溶剂浇铸/涂布或热模压的方式制备。其中,有机溶剂浇铸法具体制备过程如图 6 所示。

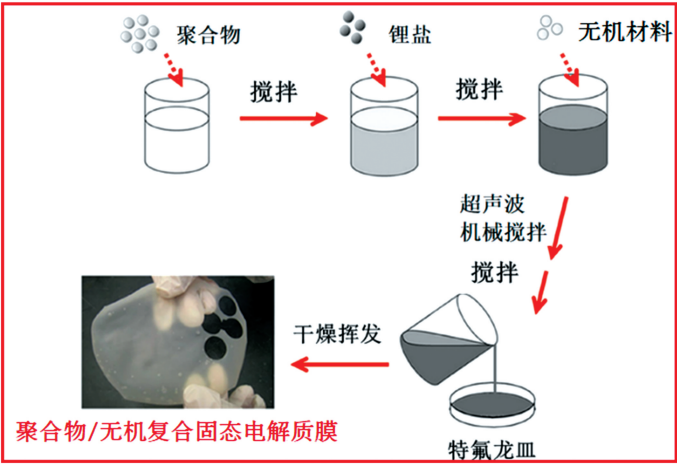


图 6 溶液浇铸法制备聚合物/无机复合固态电解质过程示意图

Figure 6 Diagram of preparing polymer/inorganic composite solid electrolyte by solution casting method

2019 年,华南理工大学的王海辉教授团队通过有机溶剂双层涂布的方式制备了具有正极支撑的固态电解质膜(如图 7 所示)^[121]。他们先在集流体上涂布制备具有多孔结构的正极层,再在正极层上涂布固态电解质浆料,在涂布的过程中部分固态电解质浆料在重力作用下进入到正极层的空隙中。通过该方法可以同时制备固态电解质和正极,能够大幅度提高固态电解质和正极的界面接触效果,降低界面阻抗。

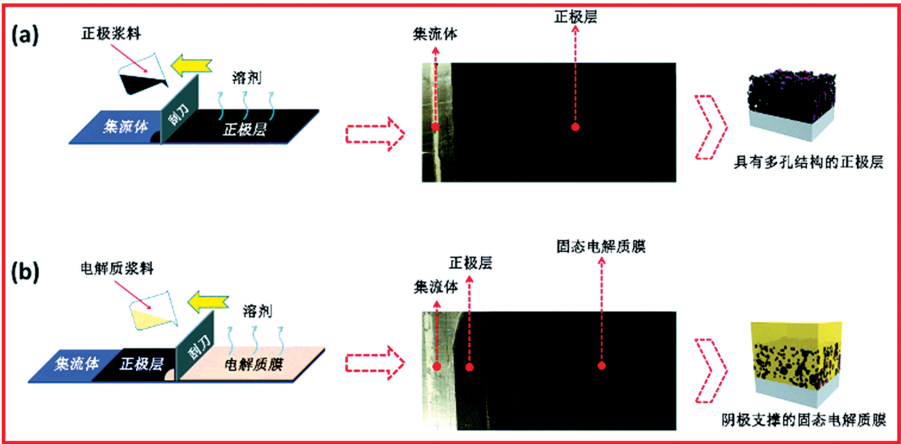


图 7 利用双层涂布制备具有正极支撑的固态电解质的流程示意图^[121]

Figure 7 Diagram of preparing a solid electrolyte with positive electrode support by double-layer coating^[121]

而热模压技术是由 Vincent 等^[122]在 1986 年提出的一种无需有机溶剂制备固态电解质的技术。该技术是通过物理方法将聚合物、锂盐和其他材料充分混合,然后将混合均匀的材料加热至聚合物基体的熔融温度,经过压膜机热压,即可得到高质量的固态电解质膜。2018 年,John B Goodenough 教授和范丽珍教授联合报道了通过机械搅拌的方式混合 PEO-LiTFSI-LLZTO 材料体系,然后利用热模压成型技术制备不同导电陶瓷粉末含量的聚合物/无机复合固态电解质的研究^[123],制备出来的电解质膜离子电导率在 55℃ 超过 $\sim 10^{-4}$ S/cm。

2019 年斯坦福大学的崔屹教授创新性的通过在 8.6 μm 厚的纳米多孔 PI 膜中填充 PEO/LiTFSI 制备了一种用于全固态锂离子电池的超薄、高性能聚合物-聚合物复合固态电解质^[124],电解质的制备示意图(如图 8a 所示)。电解质中垂直排列的纳米通道可以增强电解质的离子电导率(在 30℃ 时为 2.3×10^{-4} S/cm),同时,具有不可燃和高机械强度特性的 PI 膜主体可以防止锂枝晶的渗透,组装出来的电池在超过 1000h 的循环之后仍未短路。

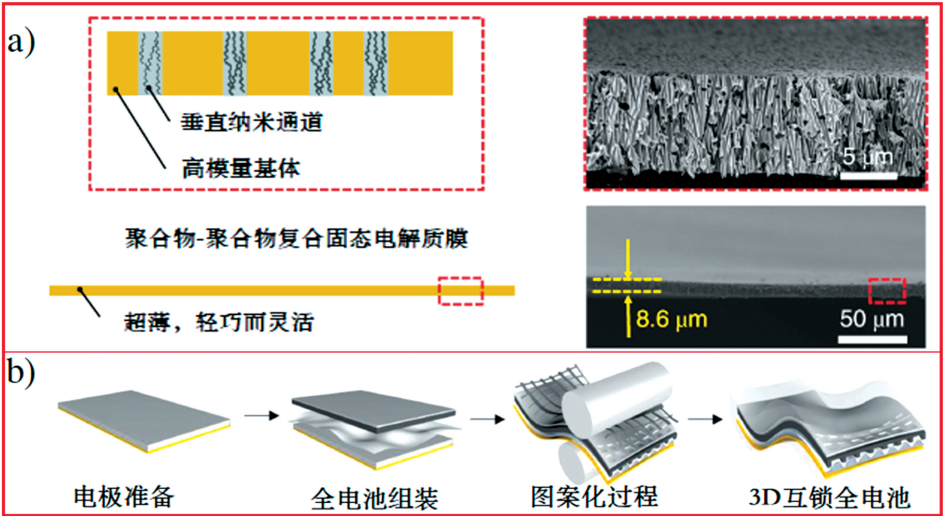


图 8 a) PI-PEO/LiTFSI 复合固态电解质的制备示意图^[124];b) 图案化工艺制备 3D 联锁 LIB^[125]

Figure 8 a) Diagram of preparing PI-PEO/LiTFSI composite solid electrolyte^[124];
b) 3D interlocking LIB prepared by patterning process^[125]

通过有机溶剂浇铸/涂布的方式制备聚合物/无机复合固态电解质存在对环境不友好、制造成本高、生产效率低和电解质膜平整性差等问题,并且电解质中会残留有机溶剂。但无需有机溶剂的热模压技术则存在材料体系混合效果差、生产效率低等问题,并且通过分别制备聚合物/无机复合固态电解质和电极,再经过机械冷压的方式组装出来的全固态锂离子电池电解质-电极界面接触效果差、界面阻抗大,电池的整体性能不理想。为了解决界面接触效果差这一问题,Cha 等^[125]在常规 LIB 配置中通过一步图案化工艺(如图 8b 所示)制备了一种灵活的 3D 联锁 LIB。图案化 LCO 阴极和石墨阳极在紧密组装的全电池中表现出良好的结合性能,在 5000 次弯曲循环后,3D 联锁结构的内阻没有增加。但该方法增加了电池制备工序,生产成本低。未来聚合物/无机复合固态电解质的制备方法研究重点在于寻找一种无需有机溶剂且能高效连续、同时制备聚合物/无机复合固态电解质和电极的大规模生产制备方法。

4 结束语

聚合物/无机复合固态电解质作为锂离子电池的重要组件,其性能的优劣对电池整体性能的好坏有着直接的影响。现已针对其室温离子电导率低和界面阻抗大等问题进行了广泛的研究,改性的策略主要集中在通过加入不同形状的无机填料来降低聚合物基体的结晶度、提高非晶区百分比和链段运动能力以

及提高锂盐解离度和创建新的快 Li^+ 传输通道等方面。但以上方法都只是停留在某一阶段,我们应从电解质的离子传导机理到其制备方法以及全电池的组装整个过程进行综合考虑,探究设计一种具有快速 Li^+ 传输网络的聚合物/无机复合固态电解质材料体系,并通过能大规模生产的方法实现电解质和电极的同时生产制备。只有通过电池的机理到生产制备整个过程进行综合考虑,制备出来的电池整体性能才能满足实际需要。

参考文献:

- [1] Lin D C, Liu Y Y, Cui Y. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(3):194~206.
- [2] Park O K, Lee S, Cho J, et al. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(5):1621~1633.
- [3] Yue L P, Ma J, Cui G L, et al. *Energy Storage Materials*, 2016, 5:139~164.
- [4] Yu X H, Bates J B, Hart F X, et al. *ChemInform*, 1997, 28(22):524~532.
- [5] Adachi G Y, Imanaka N, Tamura S. *Chemical Reviews*, 2002, 102(6):2405~2430.
- [6] Jian Z, Hu Y S, Ji X, et al. *Advanced Materials*, 2017, 29(20):1601925.
- [7] Thangadurai V, Narayanan S, Pinzaru D. *Chemical Society Reviews*, 2014, 45(34):4714~4727.
- [8] Seino Y, Nakagawa M, Senga M, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(6):2756~2761.
- [9] Gao Z H, Sun H B, Fu L, et al. *Advanced Materials*, 2018, 30(17):1705702.
- [10] Sun C W, Liu J, Gong Y D, et al. *Nano Energy*, 2017, 33:363~386.
- [11] Zhu P, Yan C Y, Dirican M, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6:4279~4285.
- [12] Cheng S H, He K Q, Liu Y, et al. *Electrochimica Acta*, 2017, 253:430~439.
- [13] Yang L Y, Wang Z J, Feng Y C, et al. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7:1701437~1701445.
- [14] Fenton D E, Parker J M, Wright P V. *Polymer*, 1973, 14(11):589.
- [15] Wright P V. *Polymer International*, 1975, 7(5):319~327.
- [16] Armand M, Duclot M, Chabagno J. 1979.
- [17] Bandara L R A K, Dissanayake M A K L, Mellander B E. *Electrochimica Acta*, 1998, 43:1447~1451.
- [18] Huang H, Chen L Q, Huang X J, Xue R J. *Electrochimica acta*, 1992, 37(9):1671~1673.
- [19] Zhou Y F, Xie S, Ge X W, et al. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2004, 34(11):1119~1125.
- [20] Appetecchi G B, Croce F, et al. *Electrochimica Acta*, 1995, 40(8):991~997.
- [21] Alamgir, M. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140(6):96~97.
- [22] Tominaga Y, Yamazaki K. *Chemical Communications*, 2014, 50(34):4448~4450.
- [23] Morpurgo M, Kachensky D, et al. *Bioconjugate Chemistry*, 1996, 7(3):363~368.
- [24] Niedzicki L, Kuziak K, et al. *Journal of power sources*, 2009, 192(2):612~617.
- [25] Michael M S, Prabakaran S R S, et al. *Solid State Ionics*, 1997, 98:167~174.
- [26] Wu X L, Xin S, Seo H H, Kim J, et al. *Solid State Ionics*, 2011, 186:1~6.
- [27] Tsuchida E, Ohno H, Tsunemi K, et al. *Solid State Ionics*, 1983, 11(3):227~233.
- [28] Jacob M M E, Prabakaran S R S, Radhakrishna S. *Solid State Ionics*, 1997, 104:267~276.
- [29] Wang G X, Yang L, Wang J Z, et al. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2005, 5(7):1135~1140.
- [30] Chenyang Y W, Lin F J, et al. *Solid State ionics*, 2002, 150(3):327~335.
- [31] Fang Y, Yang H, et al. *Materials Chemistry & Physics*, 2005, 89:390~394.
- [32] Rajendran S, Babu R, Sivakumar P. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 113(3):1651~1656.
- [33] Wang Z, Huang B, Huang H, et al. *Electrochimica acta*, 1996, 41(9):1443~1446.
- [34] Yap Y L, You A H, Teo L L. *Ionics*, 2019, 25:3087~3098.
- [35] Mh L, Ey K, Sb R, et al. *Solid State Ionics*, 1996, 85:91~98.
- [36] Lim Y, Jung H A, Hwang H. *Energies*, 2018, 11(10).
- [37] Zhang A L, Cao F Y, Na G Z, et al. *Ionics*, 2016, 22:2103~2112.
- [38] P Pradeepa P, Edwinraj S, Sowmya G, et al. *Materials Science & Engineering B*, 2016, 205:6~17.
- [39] Li Y J, Fan C Y, Zhang J P, et al. *Dalton Transactions*, 2018, 47:14932.
- [40] Tao C, Gao M H, Bao J J, et al. *Electrochimica Acta*, 2017, 257: 31~39.
- [41] Croce F, Appetecchi G B, Persi L, et al. *Nature*, 1998, 394:456~458.

- [42] Pitawala H M J C, Dissanayake M A K L, Seneviratne V A. *Solid State Ionics*, 2007, 178:885~888.
- [43] Kim J W, Lee J P, et al. *Journal of Power Sources*, 2003, 119/121:415~421.
- [44] Maitra P, Ding J, Huang H T, et al. *Langmuir*, 2003, 19(21):8994~9004.
- [45] Pandey G P, Hashmi S A, Agrawal R C. *Solid State Ionics*, 2008, 179:543~549.
- [46] Reddy M J, Chu P P, Kumar J S, et al. *Journal of Power Sources*, 2006, 161(1):535~540.
- [47] Buschmann H, DoLle J, Berends S, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(43):19378.
- [48] Thangadurai V, Narayanan S, Pinzaru D. *Chemical Society Reviews*, 2014, 45(34):4714~4727.
- [49] Philipp B, Sebastian J, Klaus Z, et al. *J AM Chem Soc*, 2013, 135:15694~15697.
- [50] Kato Y, Kawamoto k, et al. *Electrochemistry*, 2012, 80:749~751.
- [51] Catti M. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(16):3963~3972.
- [52] Thokchom J S, Kumar B. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(9):2870~2876.
- [53] Bates J B, Dudney N J, Gruzalski G R, et al. *Solid State Ionics*, 1992, 647~654.
- [54] Dudney N J, Bates J B, Zuh R A, et al. *Solid State Ionics*, 1992, 655~661.
- [55] Inaguma Y, Liqun C, Itoh M, et al. *Solid State Communications*, 1993, 86(10):689~693.
- [56] Abraham K M. *Journal of The Electrochemical Society*, 1996, 143:1~5.
- [57] Fu J. *Solid state ionics*, 1997, 104:191~194.
- [58] Fu J. *Solid state ionics*, 1997, 96:195~200.
- [59] Murugan R, Thangadurai V, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46:7778~7781.
- [60] Kamaya N, Yamakawa Y, et al. *Nature Materials*, 2011, 10(9):682~686.
- [61] Liu W, Liu N, Sun J, et al. *Nano Letters*, 2015, 15(4):2740~2745.
- [62] Fu K, Gong Y H, Dai J Q, et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2016, 113(26):201600422.
- [63] Cheng X B, Zhao C Z, Yao Y X, et al. *Chem*, 2019, 5(1):74~96.
- [64] Zheng J, Hu Y Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(4):4113~4120.
- [65] Zhang X, Xu B Q, Nan C W, et al. *Solid State Ionics*, 2018, 327:32~38.
- [66] He Z J, Chen L, Fan L Z, et al. *Journal of Power Sources*, 2018, 392:232~238.
- [67] Wang Z H, Gu H, Wei Z Y, et al. *Ionics*, 2019, 25:907~916.
- [68] Zhang W Q, Nie J H, Sun C W, et al. *Nano Energy*, 2018, 45:413~419.
- [69] Liu L H, Chu L H, Li M C, et al. *Solid State Ionics*, 2019, 331:89~95.
- [70] He K Q, Liu C, et al. *Composites Science and Technology*, 2019, 175:28~34.
- [71] Sun Y, Cheng Y T, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11:12467~12475.
- [72] Gai J L, Guo Y J, et al. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2019, 7:15896~15903.
- [73] Li J, Zhu K J, Wang J, et al. *Ionics*, 2020, 26:1101~1108.
- [74] Wang S, Zhang X, Nan C W, et al. *Journal of Materiomics*, 2020, 6:70~76.
- [75] Hu J K, He P G, Fan L Z, et al. *Energy Storage Materials*, 2020, 26:283~289.
- [76] Cheng J, Hou G M, Sun Q, Ci L J, et al. *Solid State Ionics*, 2020, 345:115156.
- [77] Sivaraj P, Abhilash k, Selvin P C, et al. *Macromolecular Research*, 2020.
- [78] Zhu L, Zhu P H, Shen X Q, et al. *Electrochimica Acta*, 2018, 292:718~726.
- [79] Zhu P, Zhang X W, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6:4279~4285.
- [80] Sun J Q, Wang H Z, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375:121922.
- [81] Zhu L, Zhu P H, Yao S S, Tu F Y, et al. *Int J Energy Res*, 2019, 43:4854~4866.
- [82] Wang X, Zhai H W, Qie B Y, Yang Y, et al. *Nano Energy*, 2019, 60:205~212.
- [83] Song S F, Wu Y M, Tang W P, Hu N, et al. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2019, 7:7163~7170.
- [84] Fan R, Liu C, Lu Z G, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12:7222~7231.
- [85] Tang W T, Zhang C J, Luo J Y, et al. *Adv Energy Mater*, 2018, 8:1800866.
- [86] Chen L, Li W X, Fan L Z, Zhang Q, et al. *Adv Funct Mater*, 2019, 29:1901047.
- [87] Song S F, Wu Y M, Hu N, et al. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2019, 7:7163~7170.
- [88] Li D, Chen L, Fan L Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10:7069~7078.
- [89] Bae J W, Zhao F, Yu G H, et al. *Energy Storage Materials*, 2018, 15:46~52.
- [90] Bae J W, Zhang J, Yu G H, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57:2096~2100.
- [91] Li Z, Sha W X, Guo X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11:26920~26927.

- [92] Li R G, Guo S T, Yu L, Hu X L, et al. *Adv Mater Interfaces*, 2019, 6:1900200.
- [93] Fu X L, Lu Z G, et al. *Composites Science and Technology*, 2019, 184:107863
- [94] Palmer M J, Chen X C, et al. *Energy Storage Materials*, 2020, 26:242~249.
- [95] Jiang T L, Nan C W, Fan L Z, et al. *Adv Energy Mater*, 2020, 10:1903376.
- [96] Liu Y, Hong L. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89(10):2815~2822.
- [97] Lin D C, Liu W, Liu Y, et al. *Nano Letters*, 2015, 16(1):459~465.
- [98] Wang W M, Yi E, Fici A J, et al. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(5):2563~2573.
- [99] Zhao Y R, Wu C, Peng G, et al. *Journal of Power Sources*, 2016, 301:47~53.
- [100] Zhao Y, Huang Z, Chen S, et al. *Solid State Ionics*, 2016, 295:65~71.
- [101] Cheng H S, He K Q, Liu Y, et al. *Electrochimica Acta*, 2017, 253.
- [102] Stephan A M, Nahm K S. *Polymer*, 2006, 47:5952~5964.
- [103] Maier J. *Progress in Solid State Chemistry*, 1995, 23(3):171~263.
- [104] Bruce P G, Tarascon J M et al. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(16):2930~2946.
- [105] Yamada H, Bhattacharyya A, Maier J. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(4):525~530.
- [106] Zhang J, Zhao N, Zhang M, et al. *Nano Energy*, 2016, 28:447~454.
- [107] Liu W, Lin D C, Sun J, et al. *ACS Nano*, 2016, 10(12):11407~11413.
- [108] Liu W, Lee S W, Lin D C, et al. *Nature Energy*, 2017, 2:17035.
- [109] Zhai H W, Xu P Y, Ning M Q, et al. *Nano Letters*, 2017,17:3182~3187.
- [110] Geim A K, Novoselov K S. *Nature Materials*, 2007, 6(3):183~191.
- [111] Dean C R, Meric I, et al. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(10):722~726.
- [112] Wang Q H, Andras K, et al. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(11):699~712.
- [113] Rao C N R, Govindaraj A, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(42):7752~7777.
- [114] Butler S Z, Hollen S M, Cui Y, et al. *ACS Nano*, 2013, 7(4):2898~2926.
- [115] Lim M Y, Kim H J, Baek S J, et al. *Carbon*, 2014, 77:366~378.
- [116] Shim J, Kim H J, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(34):13873.
- [117] Yuan M Y, Tang C Y, et al. *RSC Advances*, 2014, 4(103):59637~59642.
- [118] Chen L, Li W X, Fan L Z, et al. *Adv Funct Mater*, 2019, 29:1901047.
- [119] Lin D C, Yuen P K, Cui Y, et al. *Adv Mater*, 2018, 30:1802661.
- [120] Zekoll S, Bruce P G, et al. *Energy Environmental Science*, 2018, 11(1):185~201.
- [121] Chen X Z, Ding L X, et al. *Energy environmental science*, 2019, 12(3):938~944.
- [122] Gray F M, Maccallum J R, Vincent C A. *Solid State Ionics*, 1986:282~286.
- [123] Chen L, Li Y T, Li S P, et al. *Nano Energy*, 2018, 46:176~184.
- [124] Wan J Y, Kong X, Cui Y, et al. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14:705~711.
- [125] Cha H, Lee Y, Cho J, et al. *Adv Energy Mater*, 2018, 8:1801917.

The Research Progress of Polymer/inorganic Composite Solid Electrolyte for Lithium ion Batteries

YAN Ming-bao, YIN Jian-feng, ZHANG Gui-zhen*

(National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, Key Laboratory of Polymer Processing Engineering, Ministry of Education, Guangdong Provincial Key Laboratory of Technique and Equipment for Macromolecular Advanced Manufacturing, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: All-solid-state lithium-ion batteries have become the only way for the development of lithium-ion batteries in the future due to their advantages of high safety and high energy density. As the core component of all solid-state lithium-ion batteries, polymer/inorganic composite solid electrolytes have many excellent properties of both inorganic solid electrolytes and solid polymer electrolytes, but they also face many challenges, including room temperature ion conductivity lower than 10^{-3} S/cm and the interface impedance is large and so on. This article reviews the choice of polymer matrix for polymer/inorganic composite solid electrolytes, explores the types of inorganic fillers and their modification methods, and summarizes the preparation process of composite solid electrolyte membranes and prospects for its possible future development directions.

Key words: lithium ion battery; Composite solid electrolyte; Inorganic filler; Ionic conductivity