



固态电解质的研究进展 及其优化策略

引言

锂离子电池（**Lithiumion batteries, LIBs**）作为能量储存的重要器件，具有高的能量和功率密度，优异的可循环性和可靠性，已经广泛应用到人们的日常生活，如手机、电脑、相机、汽车等领域。特别是近年来，在电动汽车的推动下，人们致力于开发更高比能量密度、更长循环寿命和更安全性的**LIBs**。然而，基于石墨负极的锂离子电池最高能量密度不超过**300 W h / kg**，很难满足人们日益增长的物质需求。因此，高能量密度的锂金属、锂-硫和锂-氧电池研究引起了人们的广泛关注。其中，锂金属负极具有超高的理论能量密度（**3860 m A · h / g**）、低密度和最低的电化学势（**-3.04 V**），被认为是下一代锂离子电池的最佳负极材料。但是电池的安全性同样不可忽视，当前商业化的**LIBS**主要使用的是液态电解质，具有热不稳定性、挥发性和易燃性，易出现着火和爆炸等安全问题。此外，在充放电过程中，锂枝晶形成造成**LIBS**短路问题同样值得关注。

引言

固态电解质（**Solid-state electrolytes, SSEs**）因具有高的热稳定性和不可燃性，可作为液态电解质的最佳替代方案，解决其安全性问题。高机械强度和致密的**SSEs**可以与锂金属负极材料结合，使高能量密度锂金属电池的应用成为可能。近年来，不同类型的**SSEs**被开发，如氧化物基**SSEs**、硫化物基**SSEs**和聚合物基**SSEs**，以及氢化物和卤化物**SSEs**等。然而，单一的**SSEs**因其各自特征受限，大大限制了他们的广泛应用。如大部分氧化物基**SSEs**和聚合物基**SSEs**相比于液态电解质而言，在室温下表现出较低的离子电导率。常见的氧化物基 **SSEs**离子电导率在室温下约为 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。而聚合物基**SSEs**（如聚环氧乙烷，简称PEO）离子电导率在室温下约为 $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。此外，刚性的**SSEs**和固态电极间的接触差以及与电极间易发生副反应形成新界面相，往往造成较高的界面电阻问题，是限制**SSEs**应用的主要原因。

引言

在传统LIBs中，锂枝晶生长将造成电池短路和故障。Monroe-Newman准则认为聚合物剪切模量高于锂金属两倍时，可抑制锂枝穿透。根据该准则，许多无机 SSEs的硬度远高于锂金属，可以解决锂枝穿透问题，但有研究表明，在SSEs / 固态电极不良接触界面以及晶界和缺陷处仍观察到了锂枝晶生长。针对以上问题，由两种或两种以上组分组合形成的复合固态电解质（Compositesolid electrolyte,CSE)被广泛开发和研究，旨在弥补和综合各组分的缺点和优点，以推动和加快全固态锂电池（(All solidstate lithium batteries, ASSLIBs）应用的步伐。本综述讨论了ASSLIBSs中不同类型固态电解质的最新研究进展以及各自所面临的挑战，并提出了相应的优化解决策略。此外，还简要讨论了基于CSE的ASSLIBSs的应用研究进展。



一、固态电解质分类

固态电解质作为ASSLIBs的核心部件，主要起到离子传递和对正负极物理隔离的作用，其性能直接影响锂电池的使用。常见的SSEs主要包括氧化物基SSEs、硫化物基SSEs、聚合物基SSEs以及CSE。

一、固态电解质分类

1.1 氧化物基固态电解质

氧化物基SSEs，根据其结构特征，可分为 NASICON型、石榴石和钙钛矿型。其中，NASICON型SSEs具有机械强度高、化学稳定性好、电化学窗口宽、室温离子电导率好（ $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$ ）等优点，是目前研究最为广泛的SSEs之一，其通式为 $\text{Na}_{1+x} \text{Zr}_2 \text{Si}_x \text{P}_{3-x} \text{O}_{12}$ （ $0 \leq x \leq 3$ ，NZSP），结构模型如图 1 a -c所示。值得注意的是，NZSP在空气中稳定、可加工，有助于工业化生产。另外，与溶剂化的Li⁺在有机液态电解质中的传递不同，Li⁺在SSEs中的传导主要通过晶格迁移，这就是为什么与液态电解质相比，SSEs通常表现出更高Li⁺迁移数（接近1）的原因。正因为如此，一些SSEs的离子传导能力远超过于液态电解质。然而，刚性的NASICON与固体电极间存在固-固接触不良造成较高的界面电阻，极大地限制了ASSLIBs的性能。有关研究表明，可通过界面工程改性来提高界面亲密接触。

一、固态电解质分类

如FU等通过SiO₂对金属Na复合改性降低金属Na表面张力以提高界面接触（图1d、图1e），使得Na | NASICON间界面电阻从1658Ω降低到101Ω。此外，还可以通过构建多孔的固态电解质和界面缓冲层，分别提高电极与SSEs间的接触面积和改善两者间亲密接触，从而达到降低界面电阻的目的。

尽管如此，在充放电过程中，电极材料的体积变化易导致刚性的SSEs与固态电极之间失去接触，这极大地提高了SSEs与电极间的界面电阻。最近，有关研究者认为，可以通过在SSEs与电极之间构建一层柔且高离子导电层来解决这个问题。如GU等在Li_{1.51}Al_{10.5}Ge_{1.5}Si_{0.01}P_{2.99}O₁₂（LAGP-Si）与锂金属负极间构建的聚（乙二醇）甲基醚甲基丙烯酸酯（PEGMEM）界面缓冲层，大大降低了界面电阻。锂枝晶生长也是氧化物基SSEs面临主要的挑战之一，由于氧化物基SSEs本身存在的晶界和孔陷或者与固态电极间接触不良导致锂枝晶易生长。

一、固态电解质分类

而且，有关研究报道通过时间分辨操作中子深度剖析技术表明，石榴石型（LLZO）高电子导电性可能也是造成锂枝晶形成的主要原因之一。如WANG等通过对 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 掺杂镧系离子（ Pr^{3+} ， Eu^{3+} 和 Lu^{3+} ）改性，大大降低了NASICON的电子电导率，提高了抗锂枝晶生长的能力。此外，也有研究报道，通过加入添加剂如 MgF_2 、 TiO_2 ，可以有效抑制晶界、微裂纹和微孔处的锂枝晶生长。X射线光电子能谱证明在 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ （NZSP）电解质晶界内和表面构建 TiO_2 相，能够有效抑制锂枝晶生长（图1f）。尽管如此，当电流密度超过临界电流密度时， Li^+ 从Li负极传输的速率将超过在界面处补充的Li原子速率，导致在Li负极界面处形成空隙，造成锂枝晶形成，这将会刺穿SSEs，从而造成电池短路。

一、固态电解质分类

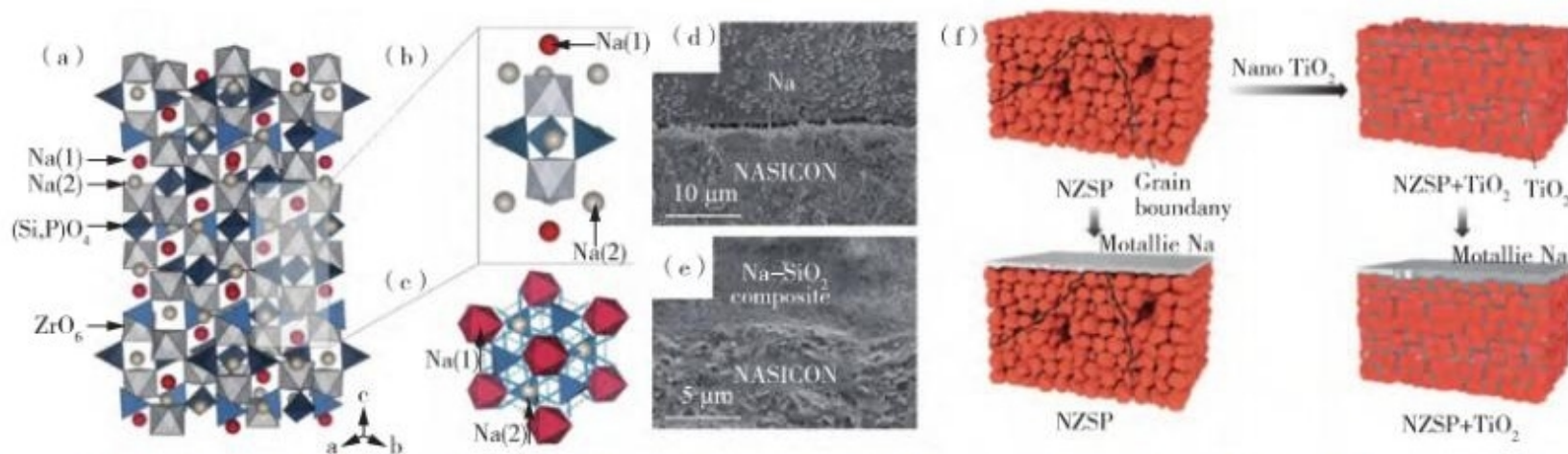


图 1 (a) 菱形 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 结构的示意图；(b) 菱形单元内的 Na(1) 和 Na(2) 排列的放大视图；(c) 沿 c 轴向下的视图（版权 2020, American Chemical Society）；(d) Na | NASICON 界面横截面 SEM 图像；(e) SiO_2 对金属 Na 改性后 Na- SiO_2 | NASICON 界面横截面 SEM 图像（版权 2019, American Chemical Society）；(f) TiO_2 作为 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 中的第二相示意图（版权 2022, Wiley-VCH）。

一、固态电解质分类

总之，氧化物基SSEs可以通过合理的手段降低其与电极间界面电阻和抑制锂枝晶生长，有望实现高安全性和高比容量的ASSLIBs应用。尽管如此，其界面电阻、锂枝晶生长和临界电流密度问题仍未达到人们希望的水平，有待进一步的开发和研究。

一、固态电解质分类

1.2 硫化物基固态电解质

硫化物基SSEs根据其结构可分为无定型、结晶型和玻璃陶瓷型三大类。与氧化物基SSEs相比，硫化物基SSEs具有接近液态电解质出色的离子电导率和高能量密度。如 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 的离子电导率高达 $1.2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ ， $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{C}_{10.3}$ 的离子电导率为 $2.5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。此外，硫化物基SSEs的柔软性能够与电极形成良好的接触，表现出更低的晶界和界面电阻。然而，正如预期的那样，刚性固-固界面间产生的界面电阻仍存在。与此同时，在任何单一的SSEs系统中，无法避免在充/放电过程中活性物质体积变化导致界面接触变差问题。此外，硫化物基SSEs还存在空气稳定性差、电化学窗口窄和副反应等问题，大大限制了在ASSLIBs中的应用。

一、固态电解质分类

针对以上问题，有关研究报道可通过对活性物质改性、界面缓冲层构筑以及硫化物基SSEs改性来解决。如CHEN等通过深度分辨X射线吸收光谱技术，证实了在充放电过程中， LiCoO_2 阴极和 $80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ 电解质间产生新产物相，导致界面电阻变高，通过脉冲激光沉积法在 $\text{LiCoO}_2 | 80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ 界面间引入 Li_3PO_4 中间缓冲层来抑制反应产物层的形成，大大降低了界面阻力（图2a, b）。SUN等通过 TiNb_2O_7 涂层和Ti掺杂 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 单晶(DC-TNO @ SCNCM) 的组合来实现高度稳定的界面，其中， TiNb_2O_7 涂层可避免硫化物基SSEs的分解，Ti掺杂SCNCM可实现强Ti-O的形成，其可以稳定晶格氧，进一步避免电化学氧化硫化物电解质以形成氧化的含硫和磷产物。

一、固态电解质分类

硫化物基SSEs与金属锂负极的不相容性导致不良的界面电阻和快速的锂枝晶生长，是阻碍其商业应用的另一个原因。对此，常采用的方法是构筑界面缓冲层、电解质元素掺杂与锂负极改性。其中，良好的界面缓冲层（如 Al_2O_3 、聚碳酸亚丙酯（PPC）、 $Li_x SiO_y$ 等）设计可以有效避免电解质的副反应，同时抑制锂枝晶形成。如CHEN等受生物学领域中缓释药物载体的启发，通过PPC和双（三氟甲磺酰基）酰亚胺锂（LiTFSI）逐渐与Li负极相互作用以提高其亲密接触，降低Li/SSEs界面电阻。而且通过持续释放效应，原位形成超稳定的富含LiF固体电解质界面，可以有效地抑制锂枝晶形成（图2c）。

综上所述，尽管硫化物基SSEs相比于氧化物基SSEs，能够与电极表现出较好地接触，但硫化物基SSEs仍然存在界面不匹配问题。同时，在充放电过程中，仍难以缓冲电极材料的体积变化。因此，确保SSEs与活性材料的良好接触、防止SSEs/电极界面副反应和提高其稳定性，可结合现有表征技术从原理上深入研究，对于构建高性能的ASSLIBs意义重大。

一、固态电解质分类

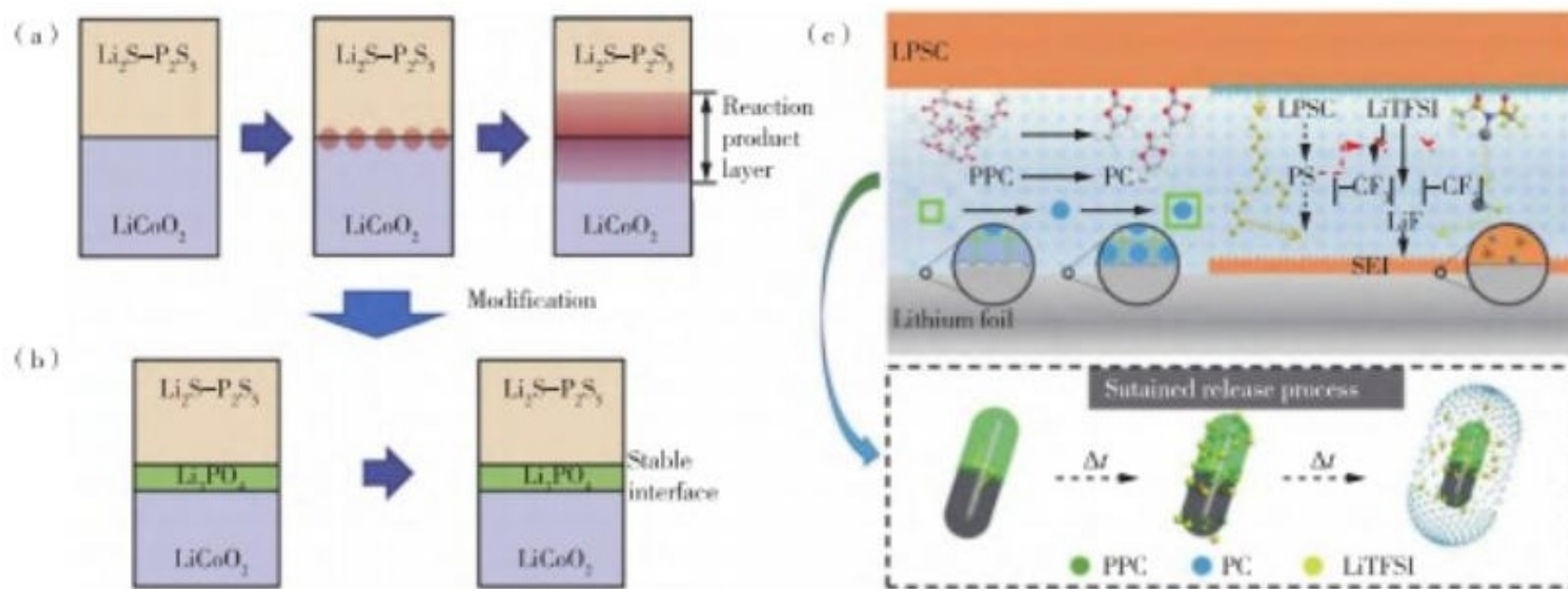


图 2 薄膜电极在充放电过程中(a)无界面修饰和(b)有界面修饰的反应机理^[57] (版权 2018, Elsevier)
(c)聚碳酸亚丙酯在 $\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}$ (LPSC) 和 Li 阳极之间的原位缓释效应示意图^[66] (版权 2022, Wiley-VCH)

一、固态电解质分类

1.3 聚合物基固态电解质

相比于无机陶瓷 SSEs，聚合物基SSEs主要由聚合物基体和锂盐构成，具有高安全性、良好的可加工性和机械顺应性。特别是，聚合物基SSEs良好的黏附性可以补偿充 / 放电过程中电极的体积变化，有利于界面稳定性和界面电荷转移阻力的降低。基于这些优点，自20世纪 70 年代以来，越来越多的聚合物基SSEs被开发。常见的聚合物基体包括聚环氧乙烷（PEO）、聚碳酸丙酯（PPC）、聚丙烯腈（PAN）和聚偏二氟乙烯（PVDF）等。然而，大多数聚合物基SSEs在室温下的离子电导率（ $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ S / cm}$ ）远低于液态电解质和无机陶瓷SSEs。为了增强其离子电导率，在聚合物基体中引入液体增塑剂，可以提高聚合物基SSEs的离子电导率，但代价是削弱了其机械性能。考虑到全固态锂电池体系，液态添加剂在本文中不作论述。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：
<https://d.book118.com/228115074026006111>