

全固态电池中固态电解质复合使用研究进展

段莹莹¹, 梁一林², 陈俊超³, 张果泰³, 吴艺弘¹, 汤卫平^{3*}, 孙淑英¹

1. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237

2. 上海空间电源研究所, 上海 200245

3. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240

* 联系人, E-mail: tangweiping@sjtu.edu.cn

2025-04-03 收稿, 2025-05-19 修回, 2025-08-01 接受, 2025-08-19 网络版发表

国家自然科学基金(92372103)资助

摘要 全固态电池因其高能量密度、高安全性和长循环寿命被视为下一代储能技术的核心, 而固态电解质(SSEs)的性能优化是推动其商业化的关键. 单一组分固态电解质(如聚合物、氧化物或硫化物)受限于材料本征特征, 难以兼顾高离子电导率、宽电化学窗口和机械稳定性等多重需求. 复合固态电解质通过多组分协同效应突破单组分材料的性能桎梏, 已成为学术界和产业界研究热点. 本文系统性地将复合固态电解质分为填充结构和层状结构两类, 从材料设计、界面工程及性能调控机制等维度综述其研究发展, 并基于当前挑战提出未来发展方向, 为高性能复合电解质的研发提供理论支撑和技术参考.

关键词 固态电池, 复合固态电解质, 填充结构, 层状结构

随着全球能源结构转型和“双碳”目标深入推进, 高能量密度、高安全性能的储能技术已经成为新能源产业发展的核心驱动力^[1]. 传统锂离子电池虽具备能量密度高、循环寿命长等优势, 但液态电解质的本征缺陷(如热失控风险、能量密度瓶颈)严重制约了进一步应用. 全固态锂电池采用不易燃固态电解质替代液态体系, 不仅可规避热失控风险, 同时兼容高比能负极^[2-4], 成为突破现有技术局限的关键路径.

固态电解质作为全固态电池的核心组件, 需同时满足多项指标: 高离子电导率、宽化学稳定性及优异机械强度及界面兼容性. 如表1所示, 现有单组分固态电解质体系均存在显著性能短板^[5]: 聚合物电解质(如PEO)柔性优异但室温离子电导率低($>10^{-5}$ S/cm); 氧化物电解质(如 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)化学稳定性高, 但电极/电解质界面阻抗大($>500 \Omega/\text{cm}^2$)^[6]; 硫化物电解质(如 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)具备超离子导特性($>10^{-3}$ S/cm), 但空气敏感

限制加工和稳定性.

为突破单组分材料的性能局限, 通过多相协同设计合成复合固态电解质, 结合组分互补、结构优化和界面修饰策略, 成为解决离子传输、机械强度及界面兼容性等问题的核心途径. 复合设计需遵循以下关键原则: (1) 化学相容性, 选择相互间无副反应的固态电解质, 避免界面分解; (2) 离子传输连续性, 如氧化物主要传导锂离子, 柔性电解质优化界面接触, 可形成连续的 Li^+ 传输网络; (3) 机械性能平衡, 兼顾刚性适应电池充放电过程体积变化以及柔性抑制锂枝晶生长, 提升电池安全性.

根据固态电解质复合的形态结构, 最常见的是填充结构和层状结构(图1). 填充结构中, 固态电解质A和B通过特定手法相互混合/复合; 层状结构中, 不同固态电解质独立层堆叠而成. 这两类不同的复合方式发挥着不同的作用. 本文将聚焦填充结构和层状结构两类

引用格式: 段莹莹, 梁一林, 陈俊超, 等. 全固态电池中固态电解质复合使用研究进展. 科学通报, 2026, 71: 2124-2134

Duan Y, Liang Y, Chen J, et al. Composite utilization of solid-state electrolytes in all-solid-state batteries (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 2124-2134, doi: 10.1360/CSB-2025-0432

表1 单组分固态电解质分类及在复合电解质中的作用

Table 1 Classification of single-component solid-state electrolytes and their roles in composite electrolytes

分类	代表材料	优势	劣势	在复合电解质中的作用
聚合物	聚环氧乙烷(PEO) 聚偏氟乙烯(PVDF) 聚丙烯腈(PAN)	柔性好 易加工 低界面阻抗	低室温电导率 热稳定性差	柔性基质分散 延缓锂枝晶生长
氧化物	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ $\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	高化学稳定性 高机械强度 强空气稳定性	高界面阻抗 高烧结温度	刚性支撑 宽电化学窗口适配
硫化物	Li_3PS_4 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	高离子电导率 低温可加工性 良好界面接触	空气敏感 窄电化学窗口	快速离子传输 软界面接触
卤化物	Li_3YCl_6 LiAlCl_4	宽电化学窗口 可溶液加工	对空气/水敏感 低机械强度	作为界面修饰层降低电极/ 电解质界面阻抗

复合策略, 展开系统性探讨。

1 聚合物/无机复合固态电解质

聚合物/无机复合电解质通过有机-无机界面协同效应, 兼具聚合物基体的柔软特性和无机电解质的高离子电导率特性, 是当前复合电解质研究的重点方向。聚合物/无机复合固态电解质由聚合物、锂盐和无机固态电解质填料组成, 复合固态电解质设计中, 需遵循“互补性”原则, 以实现性能协同优化: 如氧化物的高机械强度和宽电化学窗口可弥补聚合物电解质的力学短板, 聚合物的柔韧性和低界面阻抗可改善氧化物与电极的接触; 硫化物可提供高离子电导率但稳定性差, 聚合物可形成包覆层抑制副反应。

表S1总结了聚合物/无机复合电解质电化学性能的典型示例, 其性能优化依赖复合结构设计: 填充结构中, 借助纳米尺度填料在聚合物基体中构建连续锂离子传输网络, 层状结构中依赖异质层堆叠(如三明治构型)实现电极/电解质界面物理隔离和电化学兼容性调控, 聚合物/无机电解质复合电解质更适合开发高能量密度电

池^[7], 为材料选择和设计提供参考。

1.1 填充结构聚合物/无机复合电解质

填充结构的构建一方面依赖机械混合工艺实现多相界面精准调控, 实验表明, 不同研磨方式(如手动研磨、变速球磨、高能球磨)产生的剪切力和冲击力差异会直接影响填料的粒径和分散性以及复合电解质的最终性能^[8], 相关工艺参数涉及研磨时间、球料比和能量输入强度等, 小尺寸填料颗粒可使接触压力分布更均匀^[9]。此外, 复合均匀性可通过扫描电子显微镜-能谱(SEM-EDS)面扫和X射线散射(SAXS)定量表征, 为工艺参数调控提供反馈, 建立工艺参数-分散均匀性-电化学性能的对对应关系。

另一方面依赖多维填料的形貌设计, 研究表明, 填料几何维度直接影响锂离子传输路径的连续性, 不同形状的无机填料可通过排列提供长渗透网络, 促进锂离子传导, 提高扩散速率, 从而形成快速的锂离子传导途径^[7]。

1.1.1 0D纳米颗粒填料

0D纳米颗粒因合成简便和高比表面积特性在复合电解质中研究和应用最为广泛, 无机电解质颗粒与锂盐一起被引入聚合物电解质中, 以改善其机械性能、离子电导率和电化学稳定性。其作用机制包括: (1) 抑制聚合物链结晶。纳米颗粒通过物理阻碍作用降低聚合物基体结晶度, 拓宽锂离子迁移通道, Zhong等人^[10]证明 SiO_2 纳米颗粒与PEO复合可在强Lewis酸碱和弱氢键的协同作用下降低PEO结晶度, 达到 $1.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 的高离子电导率和4.8 V vs. Li/Li^+ 的宽电化学窗口; (2) 渗流效应优化。Zhang等人^[11]证实, $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO)纳米颗粒(40 nm)与PEO复

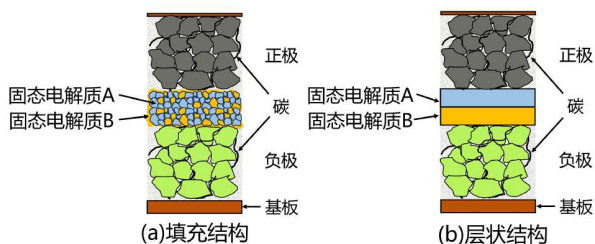


图1 复合固态电解质结构分类示意图。(a) 填充复合电解质结构; (b) 层状复合电解质结构

Figure 1 Schematic classification of composite solid electrolyte structures. (a) Filler-type composite electrolyte structure; (b) lamellar composite electrolyte structure

合后, 30℃离子电导率可达 2.1×10^{-4} S/cm, 较微米级填料提升近两个数量级, 纳米级填料通过缩短锂离子扩散路径而显著提升传输效率^[12]. (3) 界面相容性增强. Lü等人^[13]在LLZTO颗粒表面引入硅烷偶联剂(GPTMS), 再与PEO共混以获得复合电解质PEO:LLZTO@GPTMS, 30℃离子电导率达 2.31×10^{-4} S/cm, 对称电池和固态电池的循环寿命更长.

1.1.2 1D纳米线填料

与0D颗粒相比, 1D纳米线因其独特几何特性在聚合物/无机复合电解质体系中展现出显著界面优化效应. 高纵横比的纳米线填料可降低聚合物基质的结晶度, 并构建长程连续离子传输途径^[14], 桥接颗粒间隙, 减少颗粒间接触阻抗. 如图2(a)所示, Liu等人^[15]对比 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ (LLTO)纳米线(140 nm)和纳米颗粒(~50 nm)的性能差异, 相同含量(15wt%)下, 纳米线填料使PAN/ LiClO_4 复合电解质的离子电导率从 2.1×10^{-7} S/cm提升至 2.4×10^{-4} S/cm, 这归因于纳米线在基体中形成的快速导电网络. Yang等人^[16]利用固态⁶Li NMR波谱研究了复合电解质PAN- $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)的电导率增强机制和Li传输机制, Li^+ 更优先通过LLZO修饰的PAN区域, 而非PAN基体区域, 线填料可为 Li^+ 导电提供更好的表面通路^[17].

1.1.3 2D纳米片填料

2D纳米片具有超薄结构(厚度<5 nm), 通过超大比表面积强化聚合物基质和填料界面相互作用^[18]. Song等人^[19]采用氧化石墨烯(GO)模板共沉淀法合成石榴石纳米片, 制备示意图见图2(b), 并将其分散在PEO- LiClO_4 基体中制备新型复合固态电解质, 含有15wt%石榴石纳米片的复合电解质室温离子电导率达 3.6×10^{-4} S/cm, 较纯聚合物体系提升3个数量级. 纳米片的层状堆叠结构不仅提供连续锂离子传输路径, 还可通过内部机械互联结构提升电解质强度和稳定性.

1.1.4 3D网络填料

3D网络结构通过自支撑框架同步优化离子传输与力学性能, Li^+ 不仅可以通过聚合物基体传输, 还可以通过无机陶瓷网络传输, 自支撑框架通过三维互联结构同步提升力学强度和离子传输效率, 无需额外复合填料与聚合物基体, 避免工艺复杂和填料团聚问题. Xie等人^[20]以细菌纤维素作为模板制备LLZO三维网络, 浸润PEO及双三氟甲烷磺酰亚胺锂盐(LiTFSI)后得到复合电解质, LLZO网络通过延长锂离子传输路径, 使离子电导率达 1.12×10^{-4} S/cm, 并可抑制锂枝晶生长(图2(c)). 此外, Bao等人^[21]在 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LLZO)陶瓷骨架中原位固化乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

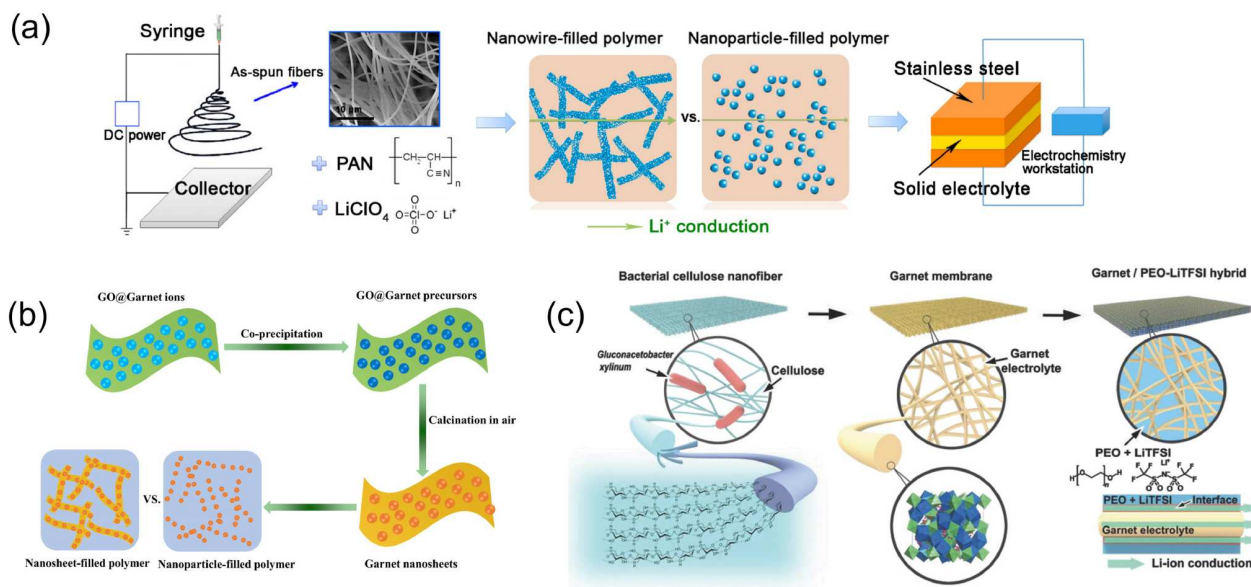


图2 复合电解质微观结构设计及离子传输机制. (a) 陶瓷纳米线填充复合电解质合成及离子传输途径比较^[15]; (b) 石榴石纳米片/颗粒复合电解质性能对比^[19]; (c) 细菌纤维素模板法复合电解质合成及离子传输路径^[20]
Figure 2 Microstructural design of composite electrolytes and ion transport mechanisms. (a) Synthesis of ceramic nanowire-filled composite electrolyte and comparison of ion transport pathways^[15]. (b) Performance comparison of garnet nanosheet/nanoparticle composite electrolytes^[19]. (c) Synthesis of composite electrolyte using bacterial cellulose as template and its ion transport pathway^[20]

(ETPTA)合成聚合物电解质,更大程度利用了LLZO与ETPTA的协同作用,构造快速锂离子传输、锂金属界面稳定的复合电解质,室温离子电导率可达 1.19×10^{-3} S/cm,锂对称电池在 0.3 mA/cm^2 稳定循环超过1000 h.

1.2 层状结构聚合物/无机复合电解质

相较于填充结构的无序混合,层状结构通过功能分区,采用梯度设计法(如正极侧采用高离子导电层、负极侧匹配高机械强度层),主要针对固-固界面难题,通过异质层堆叠策略解决界面接触差与枝晶穿透问题,实现“高离子导-高强度-高兼容性”协同.

1.2.1 三明治结构优化界面阻抗

复合固态电解质侧的聚合物层可以明显改善界面阻抗,也可利用良好柔性具备枝晶抑制能力和界面的良好接触^[22]或缓解副反应^[23].例如,Zhang等人^[24]在电解质/Li界面引入新型多功能保护层,由LLZTO填料和聚离子液体电解质(HILP)组成,HILP表现强亲锂性,热稳定性好,可实现跨界面锂传输,界面问题得到极大改善.Li等人^[25]使用LiF改性 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LLZT),提升了石榴石电解质对潮湿空气的稳定性,锂对称电池具有较低的界面电阻为 $345 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$,以交联聚乙烯氧化物(CPEO)-LiTFSI作为缓冲层制备全固态Li/CPEO-LiTFSI/LLZT-2LiF/LiFePO₄电池,缓冲层可有效被锂金属润湿并抑制锂枝晶生长,较LLZT全固态电池总电阻更低,且具有高库仑效率和长循环寿命.Wang等人^[26]利用外层PEO层柔性包裹刚性 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP),设计PEO/LATP/PEO三明治结构,并组装如图3(a)所示的固态电池,界面阻抗从60000 Ω 降至270 Ω ,室温离子电导率提升至 4×10^{-5} S/cm,外层PEO改善界面接触,中

间层LATP提供高离子导和电化学窗口.Lei等人^[27]进一步开发双层电解质,其中PLA层(PVDF/LATP/LiTFSI)适配正极,PLB层(PVDF/h-BN/LiTFSI)以隔离LATP和锂金属,抑制锂枝晶,组装的全固态电池在250次循环后仍保持>85%的容量保持率.

1.2.2 不对称结构抑制锂枝晶生长

如图3(b)所示,Duan等人^[28]提出超薄不对称层状电解质(ASE)($<36 \text{ } \mu\text{m}$),负极侧采用7.5 nm聚乙二醇甲基丙烯酸酯(PEGMEA)改性的致密LLZO刚性陶瓷层($5.7 \text{ } \mu\text{m}$),正极侧为柔性聚合物电解质PEGMEA层($5.4 \text{ } \mu\text{m}$),刚性层可抑制枝晶,柔性层保障离子传输,可满足锂金属和正极侧需求,获得无枝晶锂负极和低界面电阻,该设计使锂电池在 0.1 mA/cm^2 下稳定循环3200 h,组装的LiFePO₄/ASE/Li电池在120次循环中容量保持率达94.5%,库仑效率超过99.8%.

Xie等人^[29]提出在复合电解质PVDF-HFP/LLZTO两侧均涂覆PEO-LiTFSI,最佳离子电导率 3.3×10^{-4} S/cm,优于非层状(2.9×10^{-6} S/cm),除了提高导电性外,PEO-LiTFSI层还改善了复合材料的机械性能、电化学窗口以及界面性能.为解决 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)与锂金属化学不稳定以及界面相容性差问题,Zha等人^[30]合成了原位Janus LAGP,阴极侧加入琥珀腈层(SN)促进离子在界面和内部传输,阳极侧添加聚合物夹层改善界面副反应并抑制枝晶生长.类似以上的三明治层状结构通过多层功能协同(如外层柔性聚合物改善界面接触,内部刚性层阻断枝晶),可同时解决界面阻抗和枝晶问题;而传统双层电解质因结构单一,通常仅优化单侧界面.受此启发,Kobayashi^[31]提出了将无机电解质放置在正极界面,PEO基聚合物电解质(SPE)靠近负极

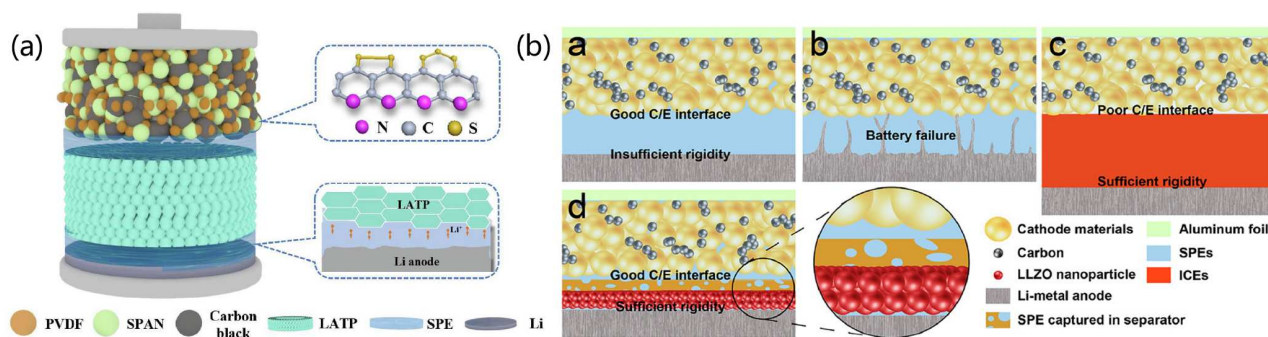


图3 固态电池多层电解质结构设计及界面稳定性。(a) PEO/LATP/PEO三明治结构固态Li-S电池模型示意图^[26], (b) 聚合物/无机/层状电解质电池结构及聚合物层枝晶问题^[28]

Figure 3 Multilayer electrolyte structure design for solid-state batteries and interfacial stability. (a) Schematic model of a solid-state Li-S battery assembled with a sandwich-structured PEO/LATP/PEO composite electrolyte^[26]. (b) Battery structure with polymer/inorganic/lamellar electrolytes and dendrite issues in the polymer layer^[28]

侧, 利用放电等离子烧结和静电喷雾沉积法制备(Li, La)TiO₃/SPE复合电解质, 组装的全固态电池LiMn₂O₄/(Li, La)TiO₃/SPE/Li在60℃下循环50次, 相对容量保持在60%以上。

层状结构在循环中易发生界面剥离, 且层厚度增加将显著降低体积能量密度, 规模化应用也受限于工艺复杂度与界面接触失效风险。

1.3 离子传导机制总结

无机填料(如硫化物、氧化物)与聚合物基体复合时, 离子传导主要依赖渗流效应、界面相互作用、多维传输路径的协同以及热力学共同作用。

渗流效应在填料添加量达到渗流阈值时起主导作用, 添加量范围为10wt%~30wt%, 但过量添加容易引发聚集现象^[32], 导致应力分布不均和电化学性能劣化^[33], 严重影响纳米填料的有效性。界面相互作用则通过无机填料表面基团与聚合物基体或锂盐之间的Lewis酸碱相互作用^[34], 促进锂盐解离并降低聚合物结晶度, 且复合电解质表面会存在表面配位作用^[35]。多维纳米填料的形态差异也可影响传导路径的连续性。熵效应^[36,37]的作用也不可忽视, 它源于复合体系中无序度增加, 体系结晶度显著下降, 非晶区扩大, 为锂离子迁移提供了更多传输位点, 锂离子迁移活化能降低也显著提升了载流子迁移率。

上述机制并非独立存在, 复合固态电解质的离子传导途径是多种效应协同作用的结果, 其核心在于通过组分复合与结构设计优化锂离子的迁移路径和动力学行为, 未来需借助原位电化学原子力显微镜(EC-AFM)或固态核磁共振(NMR)技术, 实时观测锂离子分布及界面演化, 多尺度量化模拟结合分子动力学阐明传导机制。

2 无机/无机复合固态电解质

无机/无机复合固态电解质通过多组分协同设计, 结合硫化物、氧化物及卤化物的特性互补, 突破单组分材料性能瓶颈。例如, 硫化物的高离子电导率(10⁻³ S/cm), 氧化物的机械强度(>10 GPa)及卤化物的宽化电化学窗口(>5 V)可通过复合策略实现协同增效, 为全固态电池的工程化提供新思路。

2.1 填充结构无机/无机复合电解质

填充结构复合固态电解质通过将硫化物、氧化物

或卤化物等功能性填料均匀分散于基体中, 构建连续离子传输通道并增强机械稳定性。如表2所示, 通过精确调控填料与基体的混合比例, 可显著优化复合电解质的综合性能。

2.1.1 同类/异类电解质填料复合

同类复合: Hung和Mohanty^[38]创新性地采用LATP和LLZO共混策略, 通过烧结温度调控(1300℃降低至800℃)获得高致密度(88.4%)复合电解质, 提升离子电导率至1.3×10⁻⁶ S/cm, 制备流程如图4(a)所示。

异类复合: 无机/无机复合可提升离子电导率, Rangasamy等人^[39]率先提出Li₃PS₄(LPS)和LLZO的机械混合策略, 构建“硬氧化物-软硫化物”复合体系, LPS在LLZO表面形成柔性包覆层, 厚度约为50 nm, 可填充氧化物颗粒间隙; 离子电导率提升至5.6×10⁻⁴ S/cm(图4(b))。Park等人^[41]等人进一步优化LLZO-Li₆PS₅Cl体系复合比例, LLZO:Li₆PS₅Cl质量比为4:6时存在优异三维互穿网络, 离子电导率可达1.27×10⁻³ S/cm, 较纯LLZO提升4个数量级。无机电解质之间的复合还可降低界面阻抗并抑制锂枝晶, Zou等人^[42]在Li₆PS₅Cl中引入5wt% Li_{6.5}La₃Zr_{1.5}Ta_{0.5}O₁₂(LLZTO)填料, 离子电导率可提升至5.4×10⁻⁴ S/cm, 锂对称电池在0.103 mA/cm²的电流密度下稳定循环100 h, 界面阻抗小于50 Ω, 纯硫化物体系在39 h内因枝晶短路失效。Nie等人^[46]报道冷烧结工艺制备LATP/Li₃InCl₆复合材料(图4(c)), 卤化物的塑性变形能力能够有效桥接氧化物颗粒边界, 增强复合电解质中的锂传导, 离子电导率提升至1.4×10⁻⁴ S/cm, 对称电池在电流密度为0.103 mA/cm²可循环超过1600 h。

2.1.2 非离子导体填料复合

Hood等人^[40]发现, 将惰性氧化物Al₂O₃或SiO₂引入硫化物电解质β-Li₃PS₄中, 填料尺寸和质量占比的优化均显著提升离子电导率, 其机制归因于填料表面的空间电荷效应, 但过量添加会因阻塞效应导致离子传输路径断裂。

填充结构通过组分协同与界面设计显著提升性能, 但其离子电导率受限于填料分散均匀性, 且高比例硫化物复合易引发化学副反应。

2.2 层状结构无机/无机复合电解质

针对复合固态电解质的界面优化研究, Shin等人^[47]通过构建Li₃PS₄/LGPS双层异质结构电解质, 利用Li₃PS₄改善LGPS与负极的界面兼容性, 其梯度复合策略可显著降低电解质/电极界面处的晶界阻抗, 提升循

表 2 填充结构无机/无机复合固态电解质混合比例及性能

Table 2 Filler composition ratios and performance metrics of inorganic/inorganic composite solid-state electrolytes

单组分固态电解质		复合固态电解质			参考文献
固态电解质	离子电导率(S/cm)	样品简称和质量比例	复合方法	离子电导率(S/cm)	
Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂		LLZO-LATP 50:50	球磨	1.3×10 ⁻⁶	[38]
Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃		LLZO/LPS 40:60	混合	5.36×10 ⁻⁴	[39]
Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	1.6×10 ⁻⁴	LZNO/LPS 90:10	球磨	2.44×10 ⁻⁴	[40]
Li ₃ PS ₄	4.0×10 ⁻⁴	LLZO-LPSC 40:60	球磨	1.27×10 ⁻³	[41]
Li ₆ ZnNb ₄ O ₁₄	3.28×10 ⁻⁴	LLZTO-Li ₆ PS ₅ Cl 5:95	球磨	5.4×10 ⁻⁴	[42]
β-Li ₃ PS ₄	1.6×10 ⁻⁴	TaLZ/LPSC 20:80	球磨	4.42×10 ⁻⁴	[43]
Li _{6.3} La ₃ Zr _{1.65} W _{0.35} O ₁₂	1.4×10 ⁻⁷	LATP/LPS 20:80	研磨 球磨	3.35×10 ⁻³	[44]
Li ₆ PS ₅ Cl	2.92×10 ⁻³	LPS/LLZO 70:30	球磨	1.7×10 ⁻⁴	[45]
Li _{6.5} La ₃ Zr _{1.5} Ta _{0.5} O ₁₂		LATP/Li ₃ InCl ₆ 80:20	研磨	1.4×10 ⁻⁴	[46]
Li ₆ PS ₅ Cl	2.6×10 ⁻⁴				
Li _{6.4} La ₃ Zr _{1.4} Ta _{0.6} O ₁₂					
Li ₆ PS ₅ Cl	1.31×10 ⁻³				
Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃					
Li ₈ P ₂ S ₉					
Li ₃ PS ₄	4.1×10 ⁻⁵				
Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	>1×10 ⁻⁴				
Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃					
Li ₃ InCl ₆					

环寿命. Ji等人^[48]创新性地 在锂负极和Li₃InCl₆界面上设计插入Li₆PS₅Cl缓冲层, 研究表明该界面修饰能抑制Li₃InCl₆与金属锂的还原分解反应, 锂对称电池在1000次循环后仍具有稳定较低过电位.

曹迎倩团队^[49]开发的硫化物-卤化物异质堆叠电解质表现出独特优势: 正极侧卤化物电解质Li₃InCl₆通过其高离子迁移数实现均匀锂离子流分布, 负极侧硫化物电解质Li₆PS₅Cl凭借其高剪切模量和高离子电导率协同抑制锂枝晶生长. 基于此结构的全固态电池循环3000次仍能保持80%初始容量, 5 C容量保持率超过80%.

然而, 异质层状电解质体系仍面临界面反应动力学挑战. 但层状界面易发生化学副反应, Kim等人^[50]通过原位X射线光电子能谱表征等技术发现Li₃YCl₆/Li₆PS₅Cl界面在循环中生成了副产物, 界面阻抗显著增加. 针对此问题, 研究者提出需通过热力学筛选^[51], 并结合原子层沉积技术构筑界面缓冲层, 提升界面兼容性.

2.3 其他新型复合策略

除填充和层状结构外, 核壳结构也逐渐成为研究

热点. 例如, 许晓雄等人^[52]通过雾化LLZO颗粒, 使粉末吸附并沉积在不同的硫化物电解质表面, 表面包覆壳层厚度2~500 nm, 氧化物电解质层的存在, 可抑制硫化物与锂金属的副反应, 保证空气稳定性, 降低与正极材料接触时被氧化的概率. 姚霞银等人^[53]通过在硫化物颗粒表面包覆卤化物壳层, 可提升离子电导率至5.8×10⁻³ S/cm, 锂对称电池在室温下可循环1600 h, 可提升全固态电池的长循环稳定性.

2.4 离子传导机制总结

无机-无机复合电解质可通过多尺度、多维度的离子传输途径显著提升离子电导率, 核心机制包括以下几方面: (1) 不同相之间的界面处会形成高离子迁移率的快速通道, 无机固态电解质复合时, 界面处的无序结构会降低离子扩散能垒, 促进Li⁺沿界面传导; (2) 通过构建互穿网络结构(如纳米颗粒复合体系), 可在材料内部形成连续的三维离子传输路径; (3) 多相复合还可能诱导界面空间电荷层重构, 通过能带匹配效应驱动离子定向迁移, 纳米化策略可显著增大界面接触面积, 如高导硫化物与高强度氧化物复合时,

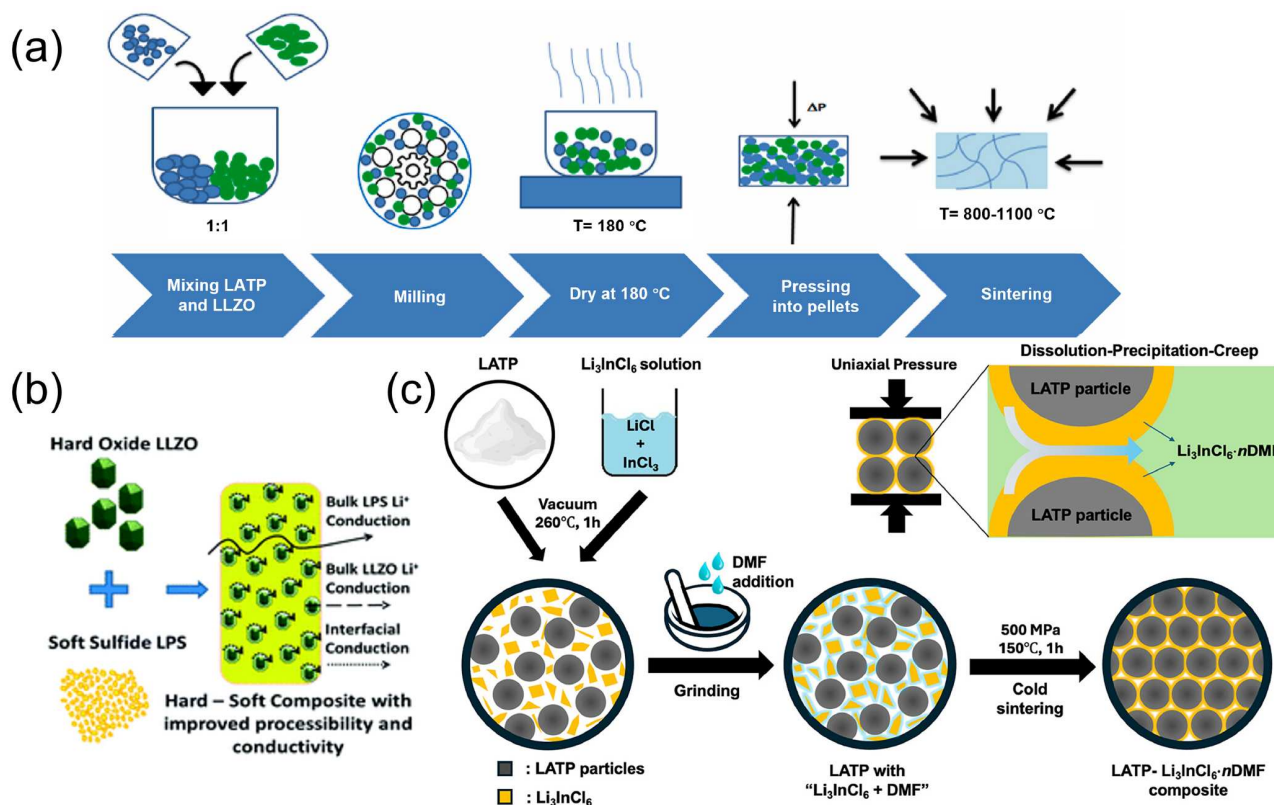


图4 无机-无机复合固态电解质材料体系及制备策略。(a) LLZO-LATP复合电解质制备^[38]；(b) LLZO-LPS复合电解质制备及离子传输途径^[39]；(c) LATP- Li_3InCl_6 - $n\text{DMF}$ 复合电解质制备^[46]
Figure 4 Material systems and preparation strategies for inorganic-inorganic composite solid electrolytes. (a) Preparation of LLZO-LATP composite electrolyte^[38]; (b) preparation of LLZO-LPS composite electrolyte and ion transport pathways^[39]; (c) preparation of LATP- Li_3InCl_6 - $n\text{DMF}$ composite electrolyte^[46]

一方面氧化物可抑制硫化物与锂金属的副反应，硫化物可补偿氧化物低室温电导率，且硫化物可充当氧化物间隙并形成连续导电电路径，不同无机填料表面也会形成空间电荷层^[39]，驱动锂离子沿界面富集区域迁移。

3 复合结构适配的正负极材料体系说明

复合固态电解质的结构设计还需与电极材料特性匹配，以充分发挥其性能优势。填充结构和层状结构分别适配不同电极体系：填充复合结构通常应用于需要高离子电导率但机械强度不足的情况，因其多相均匀复合的特点，适配高镍三元正极(如NCM811、NCA)和锂金属负极体系，填充结构中连续的无机填料网络可提供高离子导，适配高镍材料的高容量需求，同时复合电解质中柔性电解质可有效缓解负极体积膨胀。层状复合结构通过层间设计优化界面接触，其功能分区更适配高压正极(如 LiCoO_2 、富锂锰基材料)和硅碳负极

体系，正极侧电解质层可降低界面阻抗，适配高压正极需求，负极侧电解质层可优化锂沉积均匀性，未来研究可进一步探索核壳结构，以拓展复合电解质在多元化电极体系中的应用。

4 结论与展望

表3系统比较了填充型、层状和核壳复合固态电解质的结构-性能关系。现阶段主要集中在实验室水平开发，其规模化制备仍受限于三大核心矛盾：(1) 超薄化与机械完整性的协同调控；(2) 宽温度适应性与高离子电导率的兼容设计；(3) 电极/电解质界面动态接触阻抗与长期化学稳定性的平衡机制。

多尺度协同设计可能是复合固态电解质未来的发展方向之一。(1) 材料创新：开发兼具高离子电导率、自修复能力与宽电化学窗口的新型复合材料；(2) 界面工程：结合机器学习指导的界面修饰和模拟，构建低阻抗高稳定性异质界面；(3) 工艺革新：发展低冷烧结、

表3 不同复合结构固态电解质的性能汇总

Table 3 Performance summary of solid electrolytes with different composite structures

结构分类	优势	劣势	电化学性能提升作用	代表材料
填充结构	工艺简单, 成本低; 高比表面积提升电导率	填料易团聚; 界面相容差	离子导 $>10^{-4}$ S/cm; 机械强度增强	LLTO/PAN/LiClO ₄ Li ₆ PS ₅ Cl-LLZTO
层状结构	抑制枝晶; 界面稳定性高	工艺复杂; 热膨胀系数差异导 致界面剥离; 厚度较大	循环寿命 >1000 次; 耐高压 >4.5 V	PEO-LiTFSI/PVDF-HFP/LLZTO Li ₃ InCl ₆ /Li ₆ PS ₅ Cl
核壳结构	界面副反应少; 离子导显著提升	合成工艺复杂; 壳层厚度控制难度大	高界面兼容性; 长循环稳定性	LLZO@Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂

低温纺丝等低温成型技术, 推动超薄高致密电解质的
批量制备. 未来研究需深度融合多尺度理论模拟与高

通量实验验证, 推动复合电解质从实验室原型向产业
化应用跨越.

参考文献

- Zhu Z, Jiang T, Ali M, et al. Rechargeable batteries for grid scale energy storage. *Chem Rev*, 2022, 122: 16610–16751
- Janek J, Zeier W G. A solid future for battery development. *Nat Energy*, 2016, 1: 16141
- Manthiram A, Yu X, Wang S. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. *Nat Rev Mater*, 2017, 2: 16103
- Wang L, Zhang X, Wang T, et al. Ameliorating the interfacial problems of cathode and solid-state electrolytes by interface modification of functional polymers. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1801528
- Famprikis T, Canepa P, Dawson J A, et al. Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries. *Nat Mater*, 2019, 18: 1278–1291
- Wang Y Q, Chen J C, Zhu Y Z, et al. Research progress in lithium-ion solid electrolytes of oxides (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2025, 70: 1177–1190 [王雅秋, 陈俊超, 朱彦者, 等. 氧化物系锂离子固态电解质研究进展. *科学通报*, 2025, 70: 1177–1190]
- Zhang X, Cheng S, Fu C, et al. Advancements and challenges in organic–inorganic composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries. *Nano-Micro Lett*, 2024, 17: 2
- Ferrer-Nicomedes S, Mormeneo-Segarra A, Vicente-Agut N, et al. Fine-tuning the microstructure for improved performance in cold-sintered Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ composite solid electrolytes. *Ceramics Int*, 2024, 50: 44330–44338
- Cheng A, Sun L, Menga N, et al. Interfacial performance evolution of ceramics-in-polymer composite electrolyte in solid-state lithium metal batteries. *Int J Eng Sci*, 2024, 204: 104137
- Xu Z, Yang T, Chu X, et al. Strong Lewis acid–base and weak hydrogen bond synergistically enhancing ionic conductivity of poly(ethylene oxide) @SiO₂ electrolytes for a high rate capability Li-metal battery. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 10341–10349
- Zhang J, Zhao N, Zhang M, et al. Flexible and ion-conducting membrane electrolytes for solid-state lithium batteries: dispersion of garnet nanoparticles in insulating polyethylene oxide. *Nano Energy*, 2016, 28: 447–454
- Bruce P, Scrosati B, Tarascon J. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2930–2946
- Lü H, Chen X, Sun Q, et al. Uniform garnet nanoparticle dispersion in composite polymer electrolytes (in Chinese). *Acta Phys-Chim Sin*, 2024, 40: 52–53 [吕寒梅, 陈昕, 孙麒富, 等. 纳米石榴石固体电解质粉体在聚合物电解质中的均匀分散. *物理化学学报*, 2024, 40: 52–53]
- Guo Y, Zhao E, Su W, et al. One-dimensional LAMP nanofiber reinforced PEO solid composite electrolyte for all-solid-state lithium-ion batteries with excellent cycling performance. *Chem Eng J*, 2025, 511: 162127
- Liu W, Liu N, Sun J, et al. Ionic conductivity enhancement of polymer electrolytes with ceramic nanowire fillers. *Nano Lett*, 2015, 15: 2740–2745
- Yang T, Zheng J, Cheng Q, et al. Composite polymer electrolytes with Li₇La₃Zr₂O₁₂ garnet-type nanowires as ceramic fillers: mechanism of conductivity enhancement and role of doping and morphology. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 21773–21780
- Liu W, Lee S W, Lin D, et al. Enhancing ionic conductivity in composite polymer electrolytes with well-aligned ceramic nanowires. *Nat Energy*, 2017, 2: 17035
- Shim J, Kim D G, Kim H J, et al. Novel composite polymer electrolytes containing poly(ethylene glycol)-grafted graphene oxide for all-solid-state lithium-ion battery applications. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 13873–13883
- Song S, Wu Y, Tang W, et al. Composite solid polymer electrolyte with garnet nanosheets in poly(ethylene oxide). *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 7163–7170
- Xie H, Yang C, Fu K K, et al. Flexible, scalable, and highly conductive garnet-polymer solid electrolyte templated by bacterial cellulose. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1703474
- Bao C, Zheng C, Wu M, et al. 12 μm-thick sintered garnet ceramic skeleton enabling high-energy-density solid-state lithium metal batteries. *Adv*

- [Energy Mater](#), 2023, 13: 2204028
- 22 Zheng C, Lu Y, Chang Q, et al. High-performance garnet-type solid-state lithium metal batteries enabled by scalable elastic and Li^+ -conducting interlayer. [Adv Funct Mater](#), 2023, 33: 2302729
- 23 Li M, Shi L, Jin J, et al. A sandwich-structured ceramic-gel hybrid electrolyte to realize practical long cycle life Li-air batteries. [Mater Today Energy](#), 2023, 36: 101361
- 24 Zhang S, Sun Q, Martinez-Alanis P R, et al. Towards flame retardant high-performance solid-state lithium metal batteries: poly(ionic liquid)-based lithiophilic ion-conductive interfaces and humidity tolerant binders. [Nano Energy](#), 2025, 133: 110424
- 25 Li Y, Xu B, Xu H, et al. Hybrid polymer/garnet electrolyte with a small interfacial resistance for lithium-ion batteries. [Angew Chem Int Ed](#), 2017, 56: 753–756
- 26 Wang Y, Wang G, He P, et al. Sandwich structured NASICON-type electrolyte matched with sulfurized polyacrylonitrile cathode for high performance solid-state lithium-sulfur batteries. [Chem Eng J](#), 2020, 393: 124705
- 27 Lei C, Li J, Tan Z, et al. Double-layer electrolyte boosts cycling stability of all-solid-state Li metal batteries. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2023, 15: 31572–31583
- 28 Duan H, Yin Y X, Shi Y, et al. Dendrite-free Li-metal battery enabled by a thin asymmetric solid electrolyte with engineered layers. [J Am Chem Soc](#), 2018, 140: 82–85
- 29 Xie Z, Wu Z, An X, et al. A sandwich-type composite polymer electrolyte for all-solid-state lithium metal batteries with high areal capacity and cycling stability. [J Membrane Sci](#), 2020, 596: 117739
- 30 Zha W, Ruan Y, Wen Z. A Janus $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ with high critical current density for high-voltage lithium batteries. [Chem Eng J](#), 2022, 429: 132506
- 31 Kobayashi Y. All-solid-state lithium secondary battery with ceramic/polymer composite electrolyte. [Solid State Ion](#), 2002, 152-153: 137–142
- 32 Andreev O L, Druzhinin K V, Shevelin P Y, et al. Influence of solid electrolyte particles size on ionic transport in model composite system (PVdF-HFP- $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$). [Ionics](#), 2013, 19: 33–39
- 33 Wang W, Yi E, Fici A J, et al. Lithium ion conducting poly(ethylene oxide)-based solid electrolytes containing active or passive ceramic nanoparticles. [J Phys Chem C](#), 2017, 121: 2563–2573
- 34 Wiczcerek W, Zalewska A, Raducha D, et al. Composite polyether electrolytes with Lewis acid type additives. [J Phys Chem B](#), 1998, 102: 352–360
- 35 Yang Y, Jiang F, Li Y, et al. A surface coordination interphase stabilizes a solid-state battery. [Angew Chem Int Ed](#), 2021, 60: 24162–24170
- 36 Almond D, West A. Entropy effects in ionic conductivity. [Solid State Ion](#), 1986, 18-19: 1105–1109
- 37 Wiczcerek W. Entropy effects on conductivity of the blend-based and composite polymer solid electrolytes. [Solid State Ion](#), 1992, 53-56: 1064–1070
- 38 Hung I M, Mohanty D. Preparation and characterization of LLZO-LATP composite solid electrolyte for solid-state lithium-ion battery. [Solid State Commun](#), 2023, 364: 115135
- 39 Rangasamy E, Sahu G, Keum J K, et al. A high conductivity oxide-sulfide composite lithium superionic conductor. [J Mater Chem A](#), 2014, 2: 4111–4116
- 40 Hood Z D, Wang H, Li Y, et al. The “filler effect”: a study of solid oxide fillers with $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ for lithium conducting electrolytes. [Solid State Ion](#), 2015, 283: 75–80
- 41 Park Y S, Lee J M, Yi E J, et al. All-solid-state lithium-ion batteries with oxide/sulfide composite electrolytes. [Materials](#), 2021, 14: 1998
- 42 Zou C, Yang L, Luo K, et al. Ionic conductivity and interfacial stability of $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl-Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ composite electrolyte. [J Solid State Electrochem](#), 2021, 25: 2513–2525
- 43 Xiong B, Zhang J, Nian Q, et al. Long-life all-solid-state batteries enabled by cold-pressed garnet composite electrolytes with enhanced Li^+ conduction. [Angew Chem](#), 2025, 137: e202413502
- 44 Zhang G, Yang Z, Ma Y. Effect of mixing strategy on electrochemical performance of oxide/sulfide solid electrolyte (in Chinese). [Acta Chim Sin](#), 2023, 81: 1387–1393 [张冠华, 杨子涵, 马越. 混合工艺对氧化物/硫化物复合固态电解质电化学性能的影响. [化学学报](#), 2023, 81: 1387–1393]
- 45 Gerstenberg J, Steckermeier D, Kwade A, et al. Effect of mixing intensity on electrochemical performance of oxide/sulfide composite electrolytes. [Batteries](#), 2024, 10: 95
- 46 Nie B, Wang T W, Lee S W, et al. Cold sintering halide-in-oxide composite solid-state electrolytes with enhanced ionic conductivity. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2024, 16: 67635–67641
- 47 Shin B R, Nam Y J, Oh D Y, et al. Comparative study of $\text{TiS}_2/\text{Li-In}$ all-solid-state lithium batteries using glass-ceramic Li_3PS_4 and $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ solid electrolytes. [Electrochim Acta](#), 2014, 146: 395–402
- 48 Ji W, Zheng D, Zhang X, et al. A kinetically stable anode interface for Li_3YCl_6 -based all-solid-state lithium batteries. [J Mater Chem A](#), 2021, 9: 15012–15018

- 49 Cao Y Q, Gao X L, Li T L, et al. A composite solid electrolyte membrane and its preparation method and application (in Chinese). PRC Patent, CN116505063A, 2023-07-28 [曹迎倩, 高秀玲, 李天龙, 等. 一种复合固态电解质膜及其制备方法和应用. 中国专利, CN116505063A, 2023-07-28]
- 50 Kim J S, Jung S, Kwak H, et al. Synergistic halide-sulfide hybrid solid electrolytes for Ni-rich cathodes design guided by digital twin for all-solid-state Li batteries. *Energy Storage Mater*, 2023, 55: 193–204
- 51 Jung J Y, Jeong H, Kim Y J, et al. Hierarchically coated halide layers: enhancing the performance at composite cathode interfaces in solid-state Li-metal batteries. *J Mater Chem A*, 2024, 12: 12405–12411
- 52 Xu X X, Chen W L, Tang G S, et al. A core-shell structure sulfide solid electrolyte, preparation method and all-solid-state battery (in Chinese). PRC Patent, CN114976222A, 2022-08-30 [许晓雄, 陈伟林, 唐光盛, 等. 一种核壳结构硫化物固体电解质及制备方法和全固态电池. 中国专利, CN114976222A, 2022-08-30]
- 53 Yao X Y, Jin Y M, Liu G Z. A core-shell sulfide solid electrolyte, preparation method and all-solid-state battery (in Chinese). PRC Patent, CN116072961B, 2023-11-14 [姚霞银, 靳育铭, 刘高瞻. 一种核壳硫化物固体电解质、制备方法及全固态电池. 中国专利, CN116072961B, 2023-11-14]

补充材料

表S1 聚合物/无机复合固体电解质特性

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “全固态电池中固态电解质复合使用研究进展”

Composite utilization of solid-state electrolytes in all-solid-state batteries

Yingying Duan¹, Yilin Liang², Junchao Chen³, Guotai Zhang³, Yihong Wu¹, Weiping Tang^{3*} & Shu-Ying Sun¹¹ School of Resource and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China² Shanghai Institute of Space Power-Sources, Shanghai 200245, China³ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China* Corresponding author, E-mail: tangweiping@sjtu.edu.cn

Developing novel sustainable energy sources and exploring safe and efficient chemical energy storage systems are of significant importance for the development of the new energy industry. Currently, lithium-ion batteries (LIBs), leveraging their relatively highest energy density and mature large-scale manufacturing processes, dominate the markets for portable electronic devices and electric vehicles. However, their performance bottlenecks are becoming increasingly apparent. The traditional liquid organic electrolyte system they rely upon suffers from a series of inherent defects that severely limit their expansion towards higher energy densities and broader, safer application scenarios. These defects are primarily manifested as follows: flammability and explosiveness (low flash point, poor thermal stability) leading to severe safety hazards batteries under abusive conditions are highly prone to thermal runaway, even fire or explosion; Electrolyte leakage risk, which not only pollutes the environment but also causes battery failure; Limited ability of the liquid system to suppress lithium dendrite growth; at high current densities or in later cycles, lithium dendrites easily penetrate the separator, causing short circuits. The aforementioned safety issues, compounded by the poor compatibility of liquid electrolytes with high-voltage cathodes or highly reactive lithium metal anodes (manifested as numerous side reactions and unstable interfaces), severely constrain the further enhancement of battery energy density and the expansion into broader, safer application scenarios. All-solid-state batteries (ASSBs), as next-generation energy storage devices offering high specific energy, high safety, and long cycle life, have garnered significant attention and are a current research hotspot in chemical energy storage. Their core innovation lies in completely abandoning traditional liquid organic electrolytes in favor of entirely solid electrolyte materials. The solid electrolyte itself is non-flammable and leakage-proof, significantly enhancing the battery's intrinsic safety. Simultaneously, its wide electrochemical stability window enables compatibility with higher-voltage cathode materials (such as lithium-rich manganese-based and high-nickel materials) and the most promising high-capacity lithium metal anode (theoretical specific capacity: 3860 mAh/g). This provides the most viable technological pathway for constructing battery systems with energy densities far exceeding current levels (targeting breakthroughs beyond 500 Wh/kg). As the core component of ASSBs, the solid electrolyte must first possess high room-temperature ionic conductivity approaching or even surpassing that of existing liquid electrolytes (typically $>10^{-3}$ S/cm) to ensure usable rate capability and power output. Secondly, it requires excellent chemical and electrochemical interfacial stability with both cathode and anode active materials, forming low-impedance interfaces that remain stable over long-term cycling, thereby avoiding detrimental side reactions and interfacial degradation. Thirdly, it demands outstanding mechanical strength, particularly a sufficiently high shear modulus, to physically block and suppress lithium dendrite penetration, ensuring long-term safe operation. Finally, it must exhibit a sufficiently wide electrochemical stability window to simultaneously withstand the strong oxidizing environment at the high-voltage cathode and the strong reducing environment at the lithium metal anode without decomposing. Among the numerous solid electrolyte material systems, two categories of composite solid electrolytes-layered structures and framework/filler structures-demonstrate significant advantages and immense potential for engineered applications. Leveraging their unique crystal configurations and designable ion transport channels, along with tunable interfacial properties and potential high chemical/electrochemical stability achievable through composite strategies (such as introducing polymers or inorganic fillers), they show great promise in synergistically optimizing key performance indicators: ionic conductivity, interfacial compatibility, mechanical strength, and electrochemical window. Consequently, they have become the paramount focus and a fiercely competitive frontier in current ASSB material development and fundamental mechanism research. Deeply understanding the structure-property relationships, ion transport mechanisms, and interfacial formation and evolution processes within these two special structural categories, and conducting precise structural design and performance optimization based on this understanding, is undoubtedly the key to unlocking the high performance, intrinsic safety, and ultra-long cycle life potential promised by ASSBs. It is also the essential pathway to propel them from the laboratory towards large-scale commercial application.

solid-state batteries, composite solid-state electrolytes, filled structures, layered structuresdoi: [10.1360/CSB-2025-0432](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-0432)