

共混过渡层对非对称填料复合固态电解质的优化及其性能研究

孙浩宁, 王积辉, 张润华, 张欣雨, 陈家豪, 侯淇文, 刘 争*

五邑大学应用物理与材料学院, 广东 江门

收稿日期: 2026年4月4日; 录用日期: 2026年5月4日; 发布日期: 2026年5月15日

摘要

针对传统复合固态电解质界面阻抗大、力学性能与界面相容性平衡困难以及抑制锂枝晶能力不足等瓶颈问题, 本文提出并构筑了一种具有非对称填料设计的复合固态电解质(T-AFCSE)。该体系以柔韧性更佳的聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)和聚氧化乙烯(PEO)作为复合聚合物基体, 针对正负极不同的界面需求, 在负极侧引入PEO/LATP体系以优化界面传导与润湿性, 在正极侧采用HFP/LLZTO体系以增强机械强度与抗氧化稳定性。特别地, 本文通过构筑一层PVDF-HFP/PEO共混过渡层, 结合冷等静压与热压工艺成功消除了异质电解质间的物理界面, 实现了分子链段的物理缠结与电化学势的平缓过渡。实验结果表明, T-AFCSE在50°C下的离子电导率高达 3.11×10^{-4} S/cm, 显著优于单一填料层及无过渡层的双层结构, 同时将电化学稳定窗口扩展至5.1 V。在循环性能方面, 组装的锂对称电池在0.1 mA/cm²电流密度下能够平稳循环超过2000小时且无短路迹象, 展现出极强的抑制锂枝晶穿透能力。此外, 组装的Li|T-AFCSE|LFP电池在50°C、0.1 C倍率下循环100圈后, 放电比容量仍维持在136 mAh/g, 容量保持率达82%。

关键词

非对称结构, 共混过渡层, 复合固态电解质

Optimization and Performance Study of Asymmetric Filler Composite Solid Electrolytes via a Blended Transition Layer

Haoning Sun, Jihui Wang, Runhua Zhang, Xinyu Zhang, Jiahao Chen, Qiwen Hou, Zheng Liu*

School of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen Guangdong

Received: April 4, 2026; accepted: May 4, 2026; published: May 15, 2026

*通讯作者。

文章引用: 孙浩宁, 王积辉, 张润华, 张欣雨, 陈家豪, 侯淇文, 刘争. 共混过渡层对非对称填料复合固态电解质的优化及其性能研究[J]. 材料科学, 2026, 16(5): 79-86. DOI: 10.12677/ms.2026.165101

Abstract

To address the bottlenecks of conventional composite solid electrolytes, such as high interfacial resistance, the trade-off between mechanical strength and interfacial compatibility, and poor lithium dendrite suppression, this paper proposes and constructs a composite solid electrolyte with an asymmetric filler design (T-AFCSE). Using the highly flexible poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) and poly(ethylene oxide) (PEO) as the blended polymer matrix, the system is functionally customized for different electrode interfaces: the PEO/LATP system is introduced on the anode side to optimize interfacial conduction and wetting, while the PHFP/LLZTO system is employed on the cathode side to enhance mechanical strength and antioxidant stability. Specifically, a PVDF-HFP/PEO blended transition layer was designed and combined with cold isostatic pressing and hot pressing processes to successfully eliminate the rigid physical interface between the heterogeneous electrolytes, achieving molecular chain entanglement and smooth electrochemical potential transition. Experimental results demonstrate that the T-AFCSE exhibits a high ionic conductivity of 3.11×10^{-4} S/cm at 50°C, significantly outperforming single-filler layers and dual-layer structures without a transition layer, while extending the electrochemical stability window to 5.1 V. Regarding cycling performance, the assembled Li symmetric cells can cycle stably for over 2000 hours at a current density of 0.1 mA/cm² without short-circuiting, showing excellent dendrite suppression capabilities. Furthermore, the Li|T-AFCSE|LFP battery maintains a discharge specific capacity of 136 mAh/g after 100 cycles at 50°C and 0.1 C, with a capacity retention of 82%.

Keywords

Asymmetric Structure, Blended Transition Layer, Composite Solid Electrolyte

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着电动汽车及大规模储能系统对能量密度和安全性能要求的不断提高, 开发高安全性固态电池已成为二次电池领域的研究热点。传统锂离子电池主要使用有机液体电解质, 在极端条件下易发生电解液泄漏、起火甚至爆炸。固态电解质(SSE)以其不可燃、无泄漏以及宽电化学窗口等优势, 被认为是解决电池安全问题的根本途径[1] [2]。

目前, 固态电解质主要分为无机陶瓷电解质和聚合物电解质。陶瓷电解质(如石榴石型 LLZTO 和 NASICON 型 LATP)具有较高的离子电导率和优异的机械强度, 但其脆性大, 与电极间的物理接触较差, 导致界面阻抗过高[3] [4]。相比之下, 聚合物电解质(如 PEO、PVDF)具有良好的加工柔韧性和界面浸润性, 但其常温电导率较低, 且难以有效抑制锂枝晶的穿透。通过将无机填料引入聚合物基体中制备复合固态电解质(CSEs), 能够结合两者的优点, 同时提升电解质的力学性能与电化学稳定性[5] [6]。在聚合物基体的选择上, 聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)因其较低的结晶度和优异的抗氧化性, 在提升电解质柔韧性方面展现出显著优势[7]。而聚氧化乙烯(PEO)则因其独特的醚键结构, 对锂金属负极具有更好的兼容性。研究发现, 通过不同聚合物的共混改性, 可以进一步调控电解质的微观形貌与离子传导路径[8]。

然而,单一组分的复合电解质往往难以同时兼顾正极的高压稳定性与负极的枝晶抑制能力。此外,多层结构电解质虽能实现功能分区,但层与层之间的异质界面往往存在严重的相容性问题,增加了内部阻抗。针对上述挑战,本文设计并制备了一种具有非对称填料结构的新型复合固态电解质(T-AFCSE)。该体系在靠近负极侧采用 PEO/LATP 组分以优化界面动力学,在靠近正极侧采用 HFP/LLZTO 组分以增强结构强度与耐压性。特别地,本文通过构筑一层 PVDF-HFP/PEO 共混过渡层,利用分子链段的物理缠结消除了异质电解质间的明显物理界面,实现了性能的平滑过渡。本文系统探讨了这种非对称结构设计对电池循环稳定性及倍率性能的影响,为高性能固态锂电池的界面工程提供了新的思路。

2. 实验部分

在氩气气氛手套箱中,分别配制三类前驱体浆料:首先,将 PVDF-HFP 与 LiTFSI(质量比 1:0.3)溶于 DMF 中,加入 5 wt% LiDFOB 与 15 wt% LLZTO 填料,60℃搅拌 18 h 获得 HFP/LLZTO 浆料;其次,按 4:2:1 的质量比将 PEO、PVDF-HFP 与 LiTFSI 共溶于 DMF,经 60℃搅拌 12 h 制得共混过渡层浆料;最后,按 EO:Li 摩尔比 16:1 将 PEO 与 LiTFSI 溶于乙腈,并引入 5 wt% SN 与 50 wt% LATP 填料,搅拌 12 h 制备 PEO/LATP 浆料。制备时,将 HFP/LLZTO 浆料涂覆于 PTFE 板并真空干燥成膜,随后依次在其表面浇铸共混过渡层与 PEO/LATP 层,经分步静置与 50℃真空干燥 24 h 后,所得复合膜在 100 MPa 下进行冷等静压预处理,并最终在 50℃、10 MPa 下热压 1 h 以优化界面接触,获得具有非对称结构的 T-AFCSE;对照组 AFCSE 除不含过渡层外,其余工艺参数保持一致。

3. 结果与讨论

T-AFCSE 薄膜横截面 SEM 如图 1(a)所示,可以看到该薄膜结构层次分明且层与层之间紧密贴合、无缝隙,这表明冷等静压与热压工艺成功消除了内部的物理界面。更为直观的是其横截面的 EDS 元素分布如图 1(b)所示,能够代表 LATP 粒子的 P 与 Al 元素高度富集于薄膜的上半层(即 PEO 侧),而能够代表 LLZTO 粒子的 La 与 Ta 元素则精准且密集地分布于薄膜的下半层(即 PVDF-HFP 侧)。这种特征元素泾渭分明却又在界面处良好衔接地分布,不仅从微观成分上完美印证了非对称双填料结构的成功构筑,更直观地展示了过渡层在实现不同组分完美融合中所起到的关键桥梁作用。

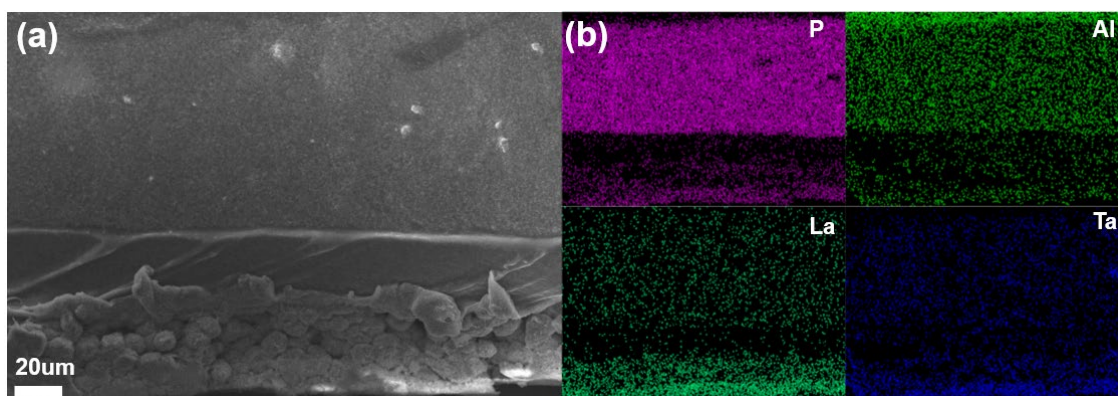


Figure 1. (a) SEM image of the T-AFCSE film cross-section and (b) the corresponding EDS image
图 1. (a) T-AFCSE 薄膜横截面的 SEM 图像以及 (b) 相应的 EDS 图像

通过热重分析(TGA)对所制备的 T-AFCSE 及对照组的热稳定性及组分含量进行了深入探讨,测试结果如图 2 所示。在 150℃以下出现的轻微失重主要归因于样品表面残留溶剂的蒸发或吸附水的脱出。对

热重数据进一步分析发现,不同体系在高温下的稳定性存在显著差异。其中, HFP/LLZTO 表现出最优异的热安全性能,其质量损失为 5 wt%时对应的温度约为 380°C,远高于其他体系。这表明以 PVDF-HFP 为基体的电解质在高温环境下具有更宽的安全工作窗口。相比之下, PEO/LATP 样品在约 300°C时开始发生剧烈失重,这对应于聚氧化乙烯(PEO)高分子链段以及锂盐的热降解过程。此外,从图中 600°C时的残余质量百分比可以定量验证无机填料的负载量。PEO/LATP 的最终残留量约为 50 wt%,与其初始投料比高度吻合,而 HFP/LLZTO 的残余质量百分比十分接近 15 wt%,证实了无机活性填料 LLZTO 在聚合物基体中的精确占比,这种良好的热稳定性不仅能有效抑制极端条件下的热失控,也为固态电池的高温应用奠定了基础。

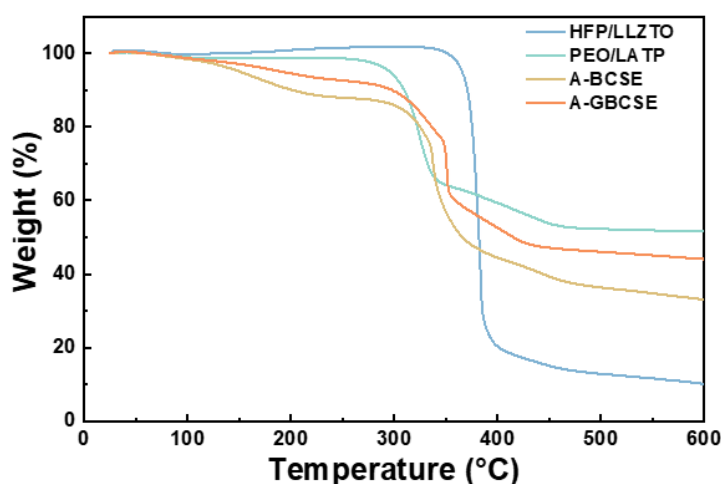
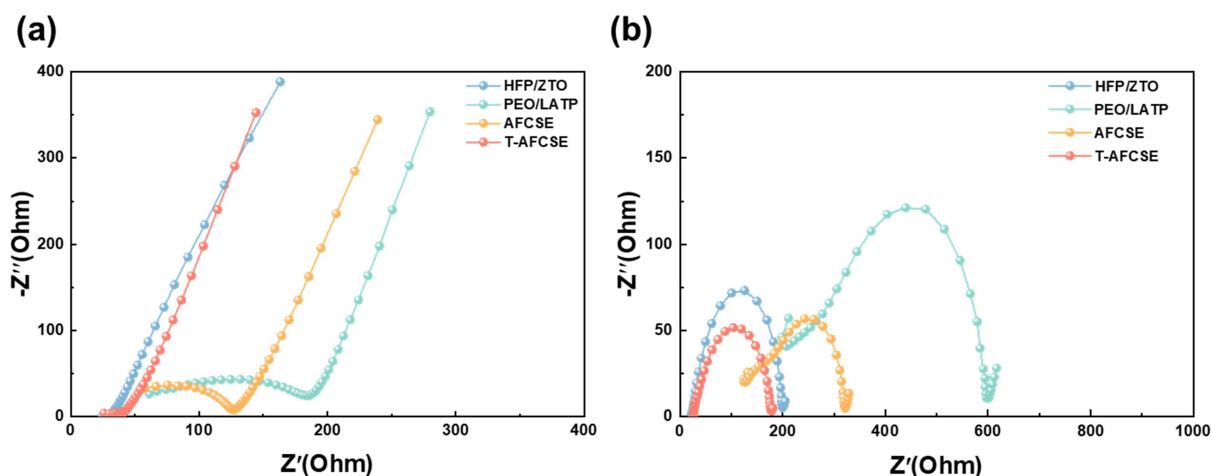


Figure 2. TGA curves of the T-AFCSE and control groups
图 2. T-AFCSE 及对照组的 TGA 曲线

为了研究 HFP/PEO 过渡层对非对称填料复合电解质离子传输能力的影响,本文接下来在 50°C 条件下对 T-AFCSE 以及对照组进行了电化学阻抗谱(EIS)测试,如图 3(a)所示,对应的离子电导率如表 1 所示,在 50°C 下, T-AFCSE 展现出最优的离子传导性能,其离子电导率高达 3.11×10^{-4} S/cm,显著优于单一填料层 HFP/LLZTO (2.02×10^{-4} S/cm)及 PEO/LATP (0.405×10^{-4} S/cm)。从图中可以看出, T-AFCSE 的高频区半圆直径明显小于无过渡层的双层结构 AFCSE (0.78×10^{-4} S/cm),这直接证明了通过 PVDF-HFP/PEO 共混过渡层的引入,成功消除了异质聚合物界面间的突变势垒,实现了分子链段的物理缠结与电化学势的平缓过渡。此外,结合 LLZTO 与 LATP 的非对称空间分布及 LiDFOB 对界面 SEI 的修饰作用, T-AFCSE 不仅在体相中构建了连续高效的锂离子传输网络,更有效降低了层间接触阻抗,这种设计为兼顾高电导率与优异的界面稳定性提供了一种行之有效的策略。为了进一步探究过渡层对电解质与金属锂负极界面接触特性的影响,本研究测试了各样品在 50°C 下的锂对称电池 EIS,如图 3(b)。结果表明, T-AFCSE 展现出最小的初始界面阻抗,其曲线高频区半圆直径显著小于 AFCSE 及其他对照组。在 50°C 环境下, PEO 分子链的运动能力得到增强,而 T-AFCSE 凭借其 HFP/PEO 过渡层设计,不仅在宏观上实现了层间的紧密结合,更在微观上促进了锂离子在异质界面处的快速电荷转移。此外,由于 HFP/LLZTO 层中 LiDFOB 的存在,在静态热处理过程中有助于在锂负极表面诱导形成性质稳定的初始 SEI 层,从而降低了离子跨越界面的阻力。相比之下, AFCSE 较大的阻抗半圆反映出缺乏过渡层导致的层间接触应力以及离子传输路径的不连续性。这一结果证实了 T-AFCSE 的设计在提升整体电导率的同时,也显著改善了高温下电解质与锂金属的界面相容性。

Table 1. Parameters of ionic conductivity of T-AFCSE and the control group**表 1.** T-AFCSE 及对照组离子电导率的参数

	电解质厚度 L (mm)	阻抗 R (Ω)	接触面积 S (mm ²)	离子电导率 σ (S/cm)
PVDF/LLZTO	0.133	33	201	2.02×10^{-4}
PEO/LATP	0.152	187	201	0.405×10^{-4}
AFCSE	0.205	131	201	0.78×10^{-4}
T-AFCSE	0.255	40	201	3.11×10^{-4}

**Figure 3.** EIS spectra of (a) SS|T-AFCSE|SS and (b) Li|T-AFCSE|Li and the control group at 50°C**图 3.** (a) SS|T-AFCSE|SS 与 (b) Li|T-AFCSE|Li 及对照组在 50°C 下的电化学阻抗

为评估不同组分电解质薄膜的电化学氧化稳定性, 采用线性扫描伏安法(LSV)在 50°C 进行了测试。对于双层结构的 AFCSE 与 T-AFCSE, 将富含 PVDF-HFP 的一侧与工作电极(不锈钢)接触, 以表征其抗氧化性能。将富含 PEO 的一侧与参比电极(金属锂)接触。测试电压范围设定为 3.0~6.0 V (vs. Li/Li⁺), 测试结果如图 4 所示, PEO/LATP 复合单膜的电化学稳定窗口相对较窄, 在约 3.8V 时即出现明显的氧化分解电流, 这主要是因为 PEO 聚合物基体中醚键(C-O-C)较弱的本征抗氧化能力, 尽管引入了 50 wt% 的 LATP 活性填料, 但仍无法从根本上改变聚合物基体在高电压条件下的热力学不稳定性。相比之下, PVDF-HFP/LLZTO 复合单膜表现出优异的耐高压氧化性能, 其氧化分解电位提升至约 4.8 V。这种优异的高压稳定性主要源于含氟聚合物骨架较深的电子能级, 以及 15 wt% LLZTO 无机陶瓷颗粒表面路易斯酸碱位点对游离阴离子(如 TFSI⁻)的吸附与锚定作用, 从而有效抑制了高电压下界面的氧化反应活性。对于采用简单物理叠加方式制备的 AFCSE, 尽管其正极接触侧同样为耐高压的 PVDF-HFP 组分, 但其氧化击穿电压却下降至约 4.5 V, 该现象表明传统物理压合双层膜在层间存在明显缺陷, 两层薄膜之间刚性的物理界面会引发较大的接触阻抗与局部极化, 在高压电场作用下进一步造成界面处电场分布畸变, 从而加速聚合物局部区域的非均匀降解并导致提前击穿。值得注意的是, 在引入 PVDF-HFP/PEO 共混过渡层后, T-AFCSE 的电化学稳定窗口得到显著拓宽, 其氧化分解电位高达 5.1 V。这一结果有力证明, 过渡结构不仅能够从根本上消除层间物理界面引起的电场畸变、缓解局部极化, 还能够有效整合双侧材料的性能优势, 即 PVDF-HFP 侧优异的高电压稳定性和 PEO 侧良好的界面柔性。T-AFCSE 所展现出的优异抗氧化能力表明该电解质能够满足 4.5 V 级高能量密度固态电池的实际应用需求, 显示出良好的应用前景。

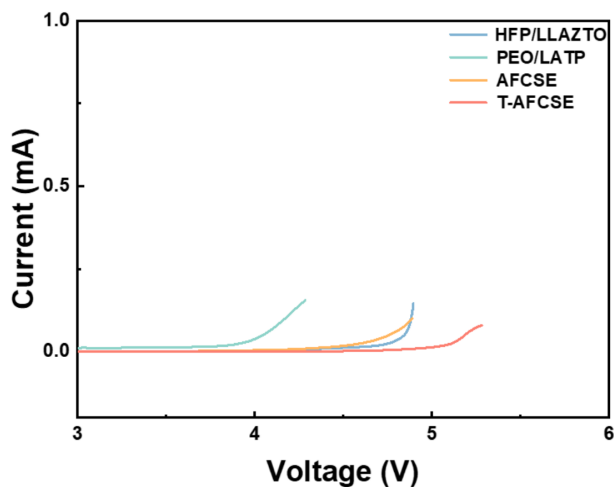


Figure 4. Comparison chart of LSV between T-AFCSE and the control group
图 4. T-AFCSE 以及对照组的 LSV 对比图

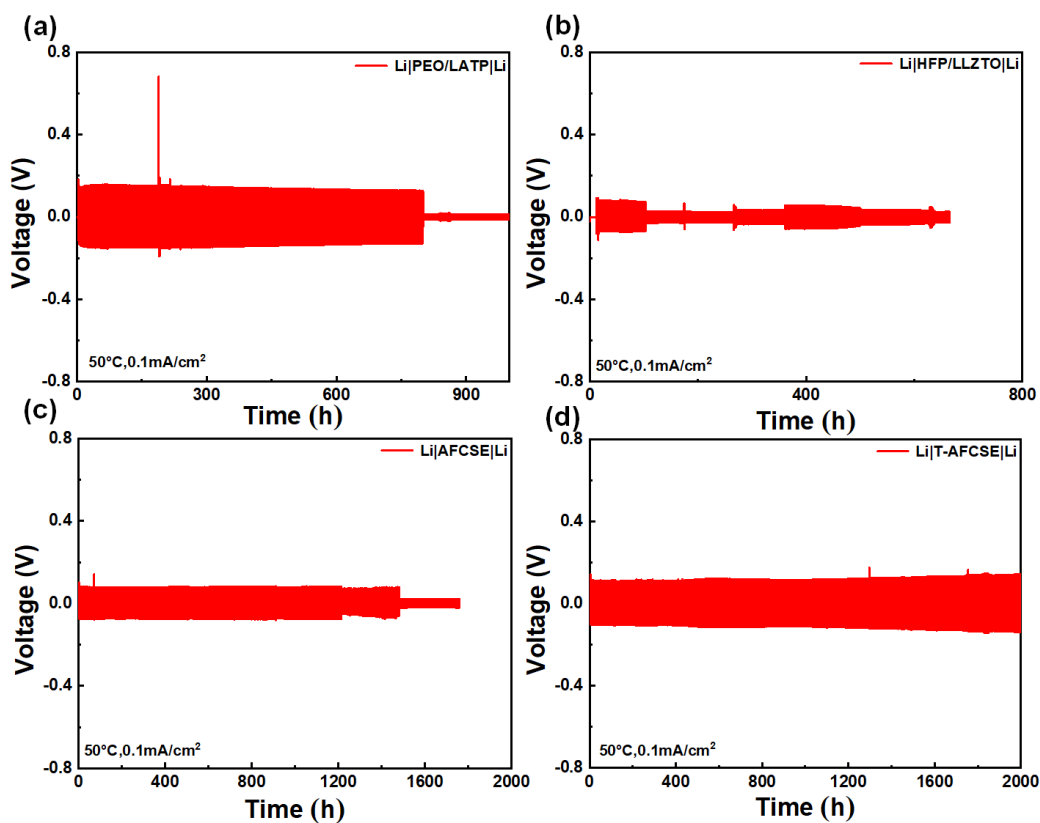


Figure 5. Comparison chart of the long-term cycling performance of different electrolytes in Li||Li symmetric cells
图 5. 不同电解质在 Li||Li 对称电池中的长循环性能对比图

为了深入评估 T-AFCSE 对锂枝晶生长的抑制能力以及与锂金属负极的长期界面稳定性, Li|T-BCSE|Li 以及对照组的恒电流充放电循环测试结果如图 5 所示, 在 0.1 mA/cm^2 的电流密度下, 单一组分的 PEO/LATP 和 HFP-LLZTO 均在 700 小时内表现出明显的界面恶化或短路。简单复合的 AFCSE 虽然延长了失效时间, 但界面处的应力集中导致电压波动显著, 在 1200 小时出现短路。而采用非对称设计的 T-AFCSE 平稳循环

超过 2000 小时，极化曲线平滑且无明显衰减。这表明本研究构筑的 T-AFCSE 非对称结构，相较于传统组分及简单物理复合体系，实现了循环性能的跨越式提升。其核心优势在于通过 HFP/PEO 混合过渡层有效消除了两相电解质间明显的物理界面，从而在负极侧形成了柔性润湿与电解质内部高强度机械阻隔的平滑过渡，有力支撑了 T-AFCSE 作为高安全性固态电池关键材料的可靠性与应用潜力。

为了验证过渡层设计对非对称填料复合固态电解质在实际应用性能的提升作用，本研究组装了 Li|T-AFCSE|LFP 电池并在 50°C 环境下对其进行了长循环及倍率性能测试。图 6(a)~(b)展示了该电池在 0.1 C 下的恒电流充放电曲线及循环性能。实验结果表明，T-AFCSE 初始放电比容量能够达到 165.5 mAh/g。在连续循环 100 圈后，其放电比容量仍维持在 136 mAh/g，容量保持率为 82%，展现出良好的循环稳定性。我们又对 T-AFCSE 电池探究在 0.05 C 至 0.5 C 不同电流倍率下的性能表现，结果如图 6(c)~(d)所示。在 0.05 C 至 0.5 C 的倍率循环过程中，电池展现出梯次分布的稳定容量，即便在 0.5 C 的较高倍率下，电池仍能保持 122.4 mAh/g 的放电比容量。值得注意的是，当电流倍率从高倍率重新恢复至 0.05 C 时，电池的比容量能够回升至 161.4 mAh/g，与初始水平基本持平。这一高度可逆的容量恢复能力有力地证明了该电解质具有优异的倍率性能。以上测试结果表明，共混过渡层的设计发挥了双重优化作用：一方面，富含 PEO 的结构改善了电解质与 LFP 正极及 Li 负极的界面润湿性，有效降低了界面传荷阻抗。另一方面，非对称结构的设计缓解了在高电流密度运行下的离子浓度极化现象。

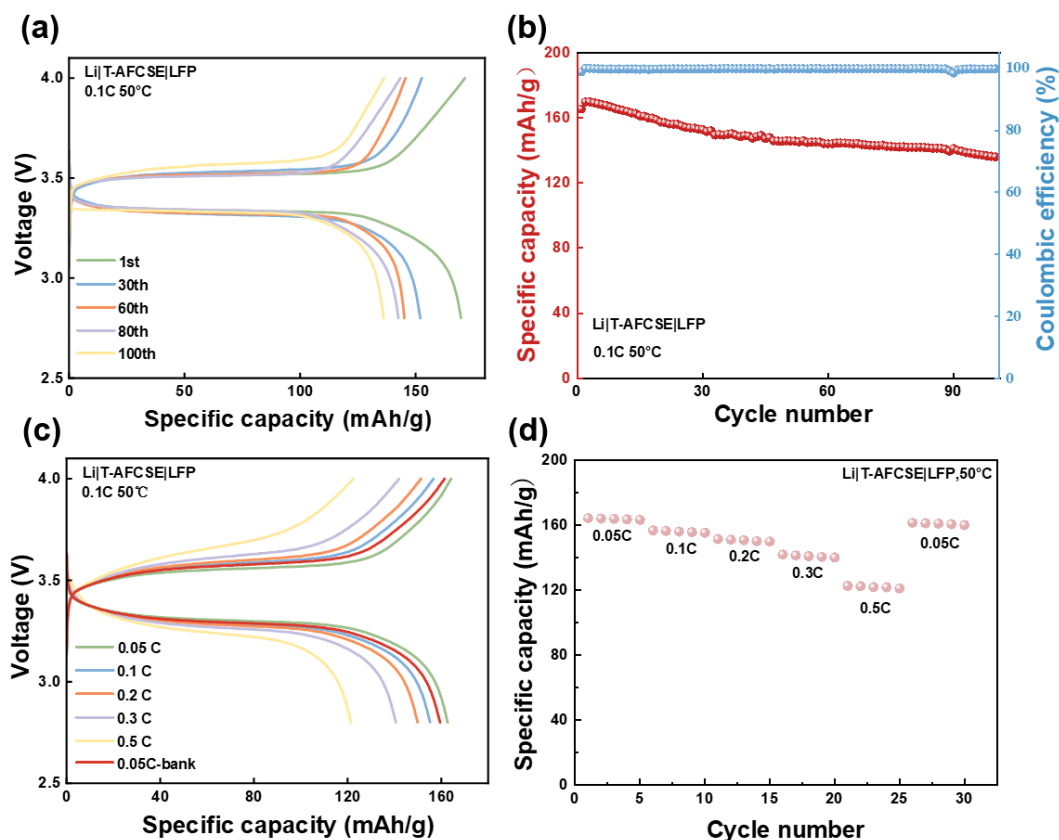


Figure 6. (a) The charge-discharge curves and (b) the cycling stability and Coulombic efficiency diagram of the Li|T-AFCSE|LFP battery at a rate of 0.1 C; (c) The charge-discharge curves and (d) the rate performance of the Li|T-AFCSE|LFP battery at different rates

图 6. Li|T-AFCSE|LFP 电池在 0.1 C 倍率下的(a) 充放电曲线与(b) 循环稳定性及库仑效率图；Li|T-AFCSE|LFP 电池在不同倍率下的(c) 充放电曲线与(d) 倍率性能

4. 结论

本文针对传统复合固态电解质界面阻抗大及锂枝晶抑制能力差等问题,利用 PEO 和具有更佳柔韧性的 PVDF-HFP 作为聚合物基体,采用溶液浇铸法与原位过渡层技术,成功构筑了具有共混过渡层的非对称填料复合固态电解质(T-AFCSE)。在微观结构设计上,该体系在负极侧引入 PEO/LATP 以提升界面传导与浸润性,在正极侧采用 HFP/LLZTO 以增强抗氧化性与机械强度,并通过内部的 HFP/PEO 共混过渡层消除层间刚性物理界面,实现了从负极侧柔性润湿到支撑侧高模量的平滑过渡。这种结构与界面的双重优化显著降低了接触阻抗,使其在 50℃ 下的离子电导率跃升至 3.11×10^{-4} S/cm,在实际电池应用中,组装的锂对称电池在 0.1 mA/cm² 下能够平稳循环超过 2000 h 且无短路迹象,表现出极强的抑制锂枝晶穿透能力。此外,组装的 Li|T-AFCSE|LFP 电池在 50℃、0.1 C 倍率下循环 100 圈后,放电比容量仍保持在 136 mAh/g,容量保持率达 82%,并展现出优异的倍率性能和容量恢复能力。综上所述,本文提出的非对称填料与共混过渡层协同设计策略,有效解决了聚合物电解质力学性能与界面相容性之间的矛盾,为实现高安全、长寿命固态电池提供了扎实的实验支撑与理论依据。

参考文献

- [1] 宋鑫,高志浩,骆林,等.全固态锂电池有机-无机复合电解质研究进展[J].复合材料学报,2023,40(4):1857-1878.
- [2] 贾婉卿,孙歌,姚诗余,等.锂离子电池中有机-无机复合固态电解质的研究进展[J].硅酸盐学报,2022,50(1):121-133.
- [3] Murugan, R., Thangadurai, V. and Weppner, W. (2007) Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type Li₇La₃Zr₂O₁₂. *Angewandte Chemie International Edition*, **46**, 7778-7781. <https://doi.org/10.1002/anie.200701144>
- [4] Xue, X.-L., Zhang, X.-X., Lin, J.-H., et al. (2020) Effects of Bulky LATP in PEO-Based Hybrid Solid Electrolytes. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, **39**, 1941-1948.
- [5] 马静媛,李妍,周晗洁,等.PEO基有机/无机复合固态电解质的研究进展[J].无机盐工业,2025,57(3):1-8.
- [6] Wu, Y., Li, Y., Wang, Y., Liu, Q., Chen, Q. and Chen, M. (2022) Advances and Prospects of PVDF Based Polymer Electrolytes. *Journal of Energy Chemistry*, **64**, 62-84. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.04.007>
- [7] Jie, J., Liu, Y., Cong, L., Zhang, B., Lu, W., Zhang, X., et al. (2020) High-Performance PVDF-HFP Based Gel Polymer Electrolyte with a Safe Solvent in Li Metal Polymer Battery. *Journal of Energy Chemistry*, **49**, 80-88. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.01.019>
- [8] Zhou, S., Zhong, S., Dong, Y., Liu, Z., Dong, L., Yuan, B., et al. (2023) Composition and Structure Design of Poly(Vinylidene Fluoride)-Based Solid Polymer Electrolytes for Lithium Batteries. *Advanced Functional Materials*, **33**, Article ID: 2214432. <https://doi.org/10.1002/adfm.202214432>