

## 无溶剂法制备固态电解质膜的研究进展

陈佳栋<sup>1</sup>, 潘瀚庆<sup>\*</sup>

(福州大学物理与信息工程学院, 微纳器件与太阳能电池研究所, 福建 福州 350108)

**摘要:**传统锂离子电池面临着液态电解液泄漏和易燃等安全问题的挑战。采用固态电解质替换液态电解液可以实现锂离子电池的高安全性和高能量密度。然而,传统的固态电解质膜的制备方法,具有复杂的制备过程以及较高的能耗,为其实际应用增添了挑战。无溶剂法制备固态电解质膜省去了传统制备工艺中的溶剂干燥、溶剂回收等步骤,具有节约能源和环境友好的优点。然而,这项制备固态电解质膜的技术在储能领域的应用尚不成熟,有待于进一步的研究和发展。本综述总结了无溶剂法制备聚合物、无机和复合固态电解质膜的研究进展并阐述了无溶剂制备固态电解质膜这项技术在商业化的过程中面临的挑战,最后对这项技术未来在全固态电池中的实际应用做出展望。

**关键词:**无溶剂法, 固态电解质, 全固态电池 (ASSBs)

中图分类号:TM912

文献标志码:A

## Research progress of solvent-free preparation of solid electrolytes membrane

CHEN Jiadong<sup>1</sup>, PAN Hanqing<sup>\*</sup>

(Institute of Micro-Nano Devices and Solar, Cells College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350108, China)

**Abstract:** Conventional lithium-ion batteries are facing challenges safety issues such as liquid electrolyte leakage and flammability. The high safety and energy density of lithium-ion batteries can be achieved by replacing liquid electrolytes with solid electrolytes. However, the traditional preparation method of solid electrolytes membrane has a complex preparation process and high energy consumption, which adds challenges to its practical application. The preparation of solid electrolytes membrane by solvent-free method has the advantages of energy saving and environment friendly, which saves the solvent drying and solvent recovery steps in the traditional preparation process. However, the application of this technology to prepare solid electrolytes membrane in the field of energy storage is still immature and needs further research and development. This review summarizes the research progress of solvent free preparation of polymer, inorganic and composite solid electrolytes membrane, expounds the challenges faced by solvent free

收稿日期:2024-01-31; 修订日期:2024-03-06

作者简介:陈佳栋(1998-),男,硕士在读,主要研究方向为微电子材料与器件(E-mail:211120058@fzu.edu.cn).

通信作者:潘瀚庆(1997-),男,博士在读,主要研究方向为微电子材料与器件(E-mail:phq19971001@163.com).

preparation of solid electrolytes membrane in the commercialization process, and finally forecasts the practical application of this technology in all solid state batteries in the future.

**Key words:** solvent-free method, solid electrolyte, All solid state battery (ASSBs)

## 0 引言

在过去的二十年里,锂离子电池在电子交通工具、便携式电子设备以及新能源储能领域中扮演着越来越重要的角色。然而,随着行业需求的不断增长,目前商用液态锂离子电池的诸多问题也显现了出来:首先,传统液态电解液多使用有机溶剂,具有可燃性,容易引发安全事故;其次,液态电解液中存在锂枝晶和副反应等问题,影响着电池的循环寿命;此外,液态电池能量密度已经逐渐接近其理论极限。在这种情况下,解决上述液态电解液存在问题的一个有效策略就是制备固态电解质来代替液态电解液及隔膜,发展具有高安全性、高能量密度的全固态电池(ASSBs)。

固态电解质(SSEs)要实现实际的应用,需满足以下条件:(1)薄膜制备方法简单以便匹配电池生产技术;(2)高离子电导率和较小的厚度以确保正极和负极之间快速离子传输;(3)较宽的电化学窗口匹配锂金属负极和不同的正极材料;(4)与电极材料的化学兼容和紧密接触<sup>[1-5]</sup>。一般来说,固态电解质主要可分为聚合物固态电解质和无机陶瓷固态电解质两大类。无机陶瓷固态电解质通常具有高的Li离子导电性、极高的热稳定性和高的电化学稳定性<sup>[6,7]</sup>。无机陶瓷固态电解质也能有效抑制锂枝晶的形成和生长,然而,其机械性能很差(脆且易碎),与正负极接触时,通常会产生较大的界面阻抗,从而影响电池的性能<sup>[8]</sup>。聚合物固态电解质能提供一个稳定的界面和较小的界面阻抗,并且其机械性能良好,可用于制备柔性电池。但其缺点是离子电导率较低,热稳定性较差。

到目前为止,制备SSEs膜的方法一般有两种:高真空沉积和流延成型<sup>[9]</sup>。高真空沉积技术由于成本高、生产效率低,难以实现大容量全固态软包电池的大规模生产。流延的方法已经广泛应用于制备无机陶瓷膜。然而,这个过程使用的极性溶剂和粘结剂不利于SSEs。除此之外,去除流延过程中使用的溶剂是一项艰巨的任务,会导致固态电池应用更加复杂,成本高,风险高<sup>[10]</sup>。无溶剂法制备SSEs膜相比上述两种传统SSEs膜的制备方法有较大的优

势。首先,无溶剂法省去了流延过程中溶剂混合、涂层干燥和溶剂回收等步骤,大大缩短了生产过程,从而降低了能耗成本。其次,无溶剂法多用到热压,可以提升ASSBs的压实度,从而提升其能量密度。最后,无溶剂法制备SSEs不涉及溶剂干燥及溶剂回收过程,其对于环境更加友好,更符合可持续发展观念。

综上所述,无溶剂法制备固态电解质具有较好的前景和研究价值,值得广大科学研究者对其进行孜孜不倦的探索。

## 1 无溶剂法制备不同的固态电解质膜

### 1.1 固态聚合物电解质(SPEs)

无溶剂法是源于早期将盐直接融入熔融聚合物或是融入环境温度下为液态的低分子量SPEs中。SPEs由于其制备工艺简单、成本低廉和易于改性等特性备受学术圈的青睐。无溶剂法制备SPEs的原理主要是利用聚合物电解质的柔韧性和粘性成膜。无溶剂法制备固态聚合物电解质,主要是将一种或多种聚合物和一些功能添加剂,通过混合器使聚合物和功能添加剂充分搅拌混合,最后再通过热压或是热挤压的方式将这种具备柔韧性和粘性的混合物压成平整的固态聚合物电解质膜。为了获得较好的机械强度,传统的SPEs一般选取高分子量的聚合物为主体结构,但高分子量SPEs结构中的结晶区域较多,从而其聚合物链运动受阻,表现出的电化学结果为离子电导率低,这极大的限制了其应用。因此,大规模的聚合物固态电池制备和SPEs的机械强度、常温下的高结晶度改善,探索绿色高效的制备方法和纤维增强复合工艺是研究人员的努力方向。

2020年,Zhang等<sup>[11]</sup>设计并实现了一种三明治状的纳米纤维网络增强PCL/TMP共混聚合物固态电解质(PPT-CPE)。这种聚合物固态电解质是通过简单的“无溶剂”铸造路线制备的,在此过程中避免了使用有毒溶剂。所制备的PPT-CPE聚合物固

态电解质在 30 °C 时具有  $0.215 \text{ mS cm}^{-1}$  的高离子电导率,宽电化学窗口可达 4.9 V,并且至少在 80 °C 时具有优异的热稳定性。2023, Hashimoto 等<sup>[12]</sup> 制造了一种具有与传统电解质相当的离子电导率和高杨氏模量和断裂能的 SPEs。使用 PEO 的结晶和聚集的连续相来增强杨氏模量(分别为 70 和 10 MPa)。这种机制通常会导致聚合物断裂和裂纹扩展,从而损害材料的拉伸性和韧性。其利用碳化硅和聚合物中的强化机理,成功地设计了具有高杨氏模量(10 MPa)和断裂能( $> 50 \text{ MJ m}^{-3}$ )的高韧性和刚性 SPEs。

## 1.2 无机固态电解质 (ISEs)

对于无机电解质来说,因为本身的离子电导率较高,在提升电池的循环和倍率性能上有着明显的优势,但是由于其粘性和柔韧性较差一般来说无法独自成膜,通常需要加入少量(小于 5% 质量分数)的粘合剂来使其成膜。其制备流程与 SPEs 类似,都是通过均匀混料后热压的方式来成膜的。但是,制备 ISEs 膜的过程中 ISEs 和粘合剂的选择尤为关键。

ISEs 的选择:尽管有多种选择,但应该使用具有高离子电导率的 ISEs 材料来促进膜内离子的传输。显然,加入聚合物粘结剂会影响离子电导率,但不应显著降低。ISEs 的化学稳定性也很重要。硫化物具有柔韧性,可以通过添加少量(甚至低至 0.5%)聚合物粘合剂转化为薄膜。为了保持 ISEs 固有的高离子电导率,包括尽可能少的聚合粘合剂是有利的。相反,基于氧化物的 ISEs(如石榴石和 NASICON 型 SSEs)可能需要更多的聚合粘合剂,这可能会损害它们的离子电导率。当考虑化学稳定性时,硫化物基 ISEs 与极性粘合剂的不相容性和潮湿工作环境中的不稳定性是其使用的一个限制。然而,对于其他类型的 ISEs(如 NASICON 型 SSEs)来说,就不存在这个问题。总的来说,硫化物 SSEs 是迄今为止在无溶剂 ISEs 膜制造中使用最广泛的电解质,这可能是由于它们与氧化物 SSEs 相比具有优异的延展性。一般来说,电解质膜取决于具体的应用要求。如果高离子电导率与锂负极的相容性至关重要,硫化物电解质可能更合适。另一方面,如果化学稳定性和加工灵活性是最重要的,氧化物电解质可能是更好的选择。

粘合剂的选择:在 ISEs 膜的无溶剂制造中,粘合剂在提供 ISEs 膜结构的机械完整性和离子导电性方面起着至关重要的作用。在 ISEs 膜的无溶剂制备中,粘合剂的纤维性对提高膜的机械完整性和离子电导率至关重要。由粘合剂形成的纤维网提高了机械性能,如抗拉强度和柔韧性,这在 ISEs 膜中尤为重要,因为它们需要承受处理、组装和操作条件,而不会发生变形或断裂。常用的纤维化粘合剂是聚四氟乙烯 (PTFE) 和其他单体(如乙烯、六氟丙烯)和四氟乙烯的共聚物。2021 年, Jiang 等<sup>[13]</sup> 用聚四氟乙烯 (PTFE) 开发了一种无溶剂法制备具有高离子电导率( $0.36 \text{ mS cm}^{-1}$ )的薄硫化物电解质( $100 \mu\text{m}$ )的方法。制备的 C-( $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ) LGPS 电解质膜具有良好的可操作性,离子电导率高,固态电池的能量密度高。同时,通过原位聚合的中间层可以提高锂负极与硫化物电解质之间的界面性能。结果表明,薄 C-LGPS// $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ //Li 电池在室温下具有  $138 \text{ mAh g}^{-1}$  的高放电比容量和良好的循环稳定性。在 2021 年, Wang 等人<sup>[4]</sup> 利用少量的聚四氟乙烯 (PTFE) 用无溶剂法制备了自支撑无机电解质薄膜,利用聚四氟乙烯 (PTFE) 纤维化技术,将具有代表性的硫化物电解质  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、卤化物电解质  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  和氧化物电解质 LLZTO 制备成厚度为 15–20  $\mu\text{m}$  的大片状膜( $8 \times 6 \text{ cm}^2$ ),装配了双层  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  和  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  膜的全固态软包电池在 0.1 C 下可提供  $124.3 \text{ mAh g}^{-1}$  的高容量,始库仑效率为 89.4%。此外,使用 20  $\mu\text{m}$  的 LLZTO 膜作为陶瓷分离器,具有高容量  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  电极( $> 3 \text{ mAh cm}^{-2}$ )的固态软包电池具有出色的循环稳定性和前所未有的安全性。

## 1.3 复合固态电解质

复合固态电解质的制备原理主要是利用聚合物电解质的粘性,将具备高离子电导率的无机纳米或者微米级固态电解质与其制成复合固态电解质膜。复合固态电解质中的聚合物(一般为聚环氧乙烷 PEO 和聚偏氟乙烯 PVDF 等)相对于 ISEs(一般为 PTFE 和其共聚物等)的种类有所不同,占比也会偏高。而 SPEs 主要包括聚合物本身和少量的功能添加剂。复合固态电解质的制备过程首先是对于聚合物和无机电解质的选择,选择好合适的原料后,接着将原料在混合器中混合,待其充分混合后将混合物

热压成膜。无机电解质具有较高的锂离子电导率,超高的热稳定性和高的电化学稳定性,良好的正极适配性,也能有效抑制锂枝晶的形成和生长。然而,它们的力学性能较差(易碎易碎),聚合电解质具有良好的力学性能和柔韧性,但是通常聚合物电解质在室温下的结晶度较高,表现为其离子电导率较低。由无机纳米颗粒和聚合物锂盐基体组成的复合电解质综合了无机电解质高离子电导率和聚合物电解质柔韧性良好、界面接触稳定的优点,因此复合电解质相对于单一的无机或者是聚合物电解质来说也相对有前景和研究价值。因此,广大研究者对于固态电解质的研究也相对集中于复合固态电解质,因此关于无溶剂法制备复合固态电解质的研究相较于无溶剂法制备 ISEs 和 SPEs 的研究也相对较多。

在 2019 年, Piana 等<sup>[14]</sup>报道了一种混合固体聚合物电解质(HSPE)的 LAGP 无机电解质的结合的复合固态电解质,使用无溶剂改性新工艺,大大提高了工艺效率,满足了绿色化工的要求。所制备的电解质在 70 °C 时具有高达 0.83 mS cm<sup>-1</sup> 的离子电导率,具有较好的电化学稳定性。2020 年, Zhuang 等<sup>[15]</sup>采用无溶剂热压法制备了商业亚微米 Li<sub>6.75</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.75</sub>Ta<sub>0.25</sub>O<sub>12</sub>(LLZTO)复合电解质膜,其研究发现,在 PEO-LiTFSI 基电解质中加入 LLZTO 可以有效降低 PEO 的结晶度,提高复合固体电解质膜的离子电导率、电压窗口、力学性能和界面稳定性。在 55 °C 时,复合电解质膜的最大离子电导率为 0.303 mS cm<sup>-1</sup>,全固态 LiFePO<sub>4</sub>/Li 电池的比容量高达 155.8 mAh g<sup>-1</sup>。在 0.1 C 倍率下,表现出优异的循环性能和倍率性能。2020 年, Jiang 等<sup>[16]</sup>通过简单的研磨方法,无需任何溶剂,制备了由聚四氟乙烯(PTFE)粘结剂连接的三维 Li<sub>6.75</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.75</sub>Ta<sub>0.25</sub>O<sub>12</sub>(LLZTO)自支撑框架,随后,通过将琥珀腈固体电解质填充到柔性三维 LLZTO 框架中,制备了石榴石基复合电解质。复合电解质具有 0.12 mS cm<sup>-1</sup> 的高温离子电导率,组装的磷酸铁锂(LFP)电池具有良好的长期稳定性。2022 年, Chen 等<sup>[17]</sup>开发了一种新型的可扩展的无溶剂策略来制备独立的 Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>(LGPS)薄膜。LGPS 陶瓷和离子液体基固态聚合物电解质 PIL-SPE 结合时,高陶瓷含量的复合固体电解质室温离子电导率为 0.91 mS cm<sup>-1</sup>。各种表征结果表明,该有机相不仅降低了电解质与电极之间的界面阻抗,而且抑制了锂负极与 LGPS 电解质之间有害

的界面侧反应。结果表明,这种复合固态电解质(LGPS)使对称 Li|Li 电池具有优异的 Li 剥离/镀可逆性。采用这种复合固态电解质(LGPS)与 Li 金属负极和各种正极(磷酸铁锂和 PAN-S)耦合的全固态电池在室温下具有良好的电化学稳定性。

## 2 挑战

目前无溶剂工艺正处在研究探索阶段,材料选择方面还需要优化,成本也是必须考虑在内的。再者,因为使用无溶剂工艺,界面不像液态电解液一样,其湿润性较差。离子电导率的优化和界面接触改善问题将会是其应用实践过程中的重大挑战。(1)材料选择:寻找合适的 SSEs 具有高离子电导率,良好的机械性能和化学稳定性是一个重大挑战。SSEs 膜需要表现出高离子导电性,以促进离子传输,同时机械坚固,以承受设备运行过程中经历的应力和应变。此外,对于各种电解质的优缺点我们都需要根据实际情况考虑,无机陶瓷固态电解质离子电导率较高,但其机械性能较差,如果需要高离子电导率,我们就需要考虑加适量的粘合剂,使其达到一个可以成膜的临界点,使其具有较高的离子电导率且能应用到实际。(2)成本考虑:SSEs 膜的制备成本较高。开发高效、经济的制造方法以及使用低成本、易获取的原材料,对于提升 SSEs 膜的商业可行性至关重要。尽管热压法成本低,但在熔体加工和熔体插入无溶剂制造方法的情况下,该工艺比使用溶剂的传统铸造方法成本更高。这些具体方法的成本差异主要是由于需要专门的设备和对操作人员的培训。(3)离子电导率优化:与其他铸造方法一样,在无溶剂制造的 SSEs 膜中实现高离子电导率是具有挑战性的。与液态电解液相比,在无溶剂制造方法中加入聚合物粘合剂通常会导致 Li 离子迁移率降低,电荷转移较慢,从而限制了 ASSBs 的整体性能。例如,在 Jiang 等人<sup>[16]</sup>的研究中,他们使用无溶剂方法制备石榴石基 SSEs 膜时,将 PTFE 的含量从 1.96% 提高到 7.41%。随着聚四氟乙烯含量的增加,观察到膜的离子电导率明显降低,表明使用过量的聚合物粘合剂会显著阻碍离子电导率。(4)界面工程:SSEs 与电极材料之间的界面对器件性能起着至关重要的作用。实现良好的界面相容性和最小化界面阻力对高效的锂离子传输和电化学反应至关重要。然而,与大多数 SSEs 一样,无溶剂制备的 SSEs

膜也存在界面相容性差的问题,这可能会影响 ASSBs 的性能。电化学稳定性和可靠性:SSEs 膜应在(甚至恶劣的)操作条件下表现出长期的稳定性和可靠性,包括高温和各种循环机制。确保 SSEs 膜的结构和化学稳定性是一个重大的挑战。

由于无溶剂加工技术仍处于起步阶段,很难达到与传统铸造方法相同的质量水平和一致性,因此企业可能会犹豫是否改用无溶剂加工法。然而,不可否认的是,无溶剂制造带来的的好处,包括更清洁和更可持续的过程,远远超过了过程优化的挑战。总的来说,研究人员和行业专业人士应该通过各种方法来应对这些挑战,包括开发新的 SSEs 材料、界面工程技术、优化制造工艺以及跨科学学科的合作。这些努力旨在推进无溶剂制备 SSEs 膜的领域,并使固态能量存储和转换装置得到广泛应用。

### 3 总结与展望

本文主要介绍了无溶剂法制备 SSEs 材料的选择和无溶剂法制备聚合物、无机、复合固态电解质目前的研究进展以及阐述了无溶剂制备 SSEs 技术在未来发展过程存在的一些挑战,目的是让读者对这种节约成本和环境友好的制膜技术有一个较为详细的了解。无溶剂法虽然目前离商业化还很遥远,但已有很多研究证明其在固态电解质膜的制备方面是可行的,更重要的是,该技术对比于传统的固态电解质膜制备方法更符合可持续发展的观念,值得广大研究者对其进行孜孜不倦的探索。

近年来,研究人员一直在追寻对材料和设备到电池性能的无溶剂法制膜技术的深入理解。无溶剂法生产技术省去了传统湿电极工艺的溶剂混合、涂层干燥和溶剂回收等步骤,大大缩短了生产过程,从而降低了能源消耗和设备投资成本。而且,该技术可以大大提高生产效率。然而,无溶剂法制膜技术在能源领域的应用还不成熟,需要进一步发展。首先,无溶剂法目前主要用于制备液态 LIBs 的电极。有必要将其应用扩展到 ASSBs、锂硫(Li-S)电池的电极和电解质膜的制备。此外,还应研究低成本、均匀、高效分散的新材料。为了提高电池的循环稳定性和安全性能,需要开发更精密的能精确控制膜厚的制膜设备。最后但同样重要的是,应该开发具有高离子电导率的粘合剂来改善电极和电解质膜的动力学。随着上述问题的解决,无溶剂法制备固态电

解质将极大地促进储能技术的发展。

#### 参考文献:

- [1] SUN Y K. Promising All-Solid-State Batteries for Future Electric Vehicles [J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(10): 3221-3223.
- [2] Tan D H S, Banerjee A, Chen Z, et al. From nanoscale interface characterization to sustainable energy storage using all-solid-state batteries[J]. Nature nanotechnology, 2020, 15(3): 170-180.
- [3] FAN L-Z, HE H, NAN C-W. Tailoring inorganic-polymer composites for the mass production of solid-state batteries [J]. Nature Reviews Materials, 2021, 6(11): 1003-1019.
- [4] WANG C, YU R, DUAN H, et al. Solvent-free approach for interweaving freestanding and ultrathin inorganic solid electrolyte membranes [J]. ACS Energy Letters, 2021, 7(1): 410-416.
- [5] PANG Y, PAN J, YANG J, et al. Electrolyte/electrode interfaces in all-solid-state lithium batteries: a review [J]. Electrochemical Energy Reviews, 2021, 4: 169-193.
- [6] 李大兵. 有机无机复合固态电解质的合成及电化学性能的研究 [D]. 郑州大学, 2019.
- [7] 严明保, 尹剑锋, 张桂珍. 锂离子电池用聚合物/无机复合固态电解质研究进展 [J]. 高分子通报, 2021, (05): 38-51.
- [8] 郭月. PEO 基聚合物电解质在高能量密度及柔性锂电池中的应用 [D]. 吉林大学, 2022.
- [9] 易永利, 于冉, 戴哲仁等.  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -聚氧化乙烯/聚偏氟乙烯复合固态电解质的制备及全固态电池性能 [J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(07): 1756-1762.
- [10] 黄艾灵. 钛酸锂材料/硫基固态电解质界面研究及在全固态电池中的应用 [D]. 哈尔滨工业大学, 2017.
- [11] Zhang D, Xu X, Ji S, et al. Solvent-free method prepared a sandwich-like nanofibrous membrane-reinforced polymer electrolyte for high-performance all-solid-state lithium batteries [J]. ACS applied materials & interfaces, 2020, 12(19): 21586-21595.
- [12] HASHIMOTO K, SHIWAKU T, AOKI H, et al. Strain-induced crystallization and phase separation used for fabricating a tough and stiff slide-ring solid polymer electrolyte [J]. Science Advances, 2023, 9(47): eadi8505.
- [13] JIANG T, HE P, LIANG Y, et al. All-dry synthesis of self-supporting thin  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  membrane and interface engineering for solid state lithium metal batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 421: 129965.
- [14] PIANA G, BELLA F, GEOBALDO F, et al. PEO/LAGP

- hybrid solid polymer electrolytes for ambient temperature lithium batteries by solvent-free, “one pot” preparation [J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 26: 100947.
- [15] ZHUANG H, MA W, XIE J, et al. Solvent-free synthesis of PEO/garnet composite electrolyte for high-safety all-solid-state lithium batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 860: 157915.
- [16] JIANG T, HE P, WANG G, et al. Solvent-free synthesis of thin, flexible, nonflammable garnet-based composite solid electrolyte for all-solid-state lithium batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(12): 1903376.
- [17] CHEN D, HU C, CHEN Q, et al. High ceramic content composite solid-state electrolyte films prepared via a scalable solvent-free process [J]. *Nano Research*, 2023, 16(3): 3847-3854.