

• 综述 •

固态聚合物电解质研究进展

王岱, 田雷*, 朱才镇*, 徐坚

(深圳大学化学与环境工程学院, 低维材料基因工程研究院, 深圳 518060)

摘要: 开发下一代高安全且高能量密度能源体系是新能源产业进一步蓬勃发展的关键。将易燃易爆的液态电池替换为固态电池是一项极具前景的工作。在固态电解质中, 聚合物电解质由于其高安全性、粘弹性及其良好的界面相容性等成为广泛研究的对象。但是在室温下其离子电导率仍然偏低, 需要在高温下才能达到一定的电池性能。因此, 在提升聚合物电解质常温离子电导率的同时, 还需要进一步研究和改善电解质/电极之间的界面问题, 降低界面阻抗。本文从固态聚合物的优缺点出发, 介绍了不同固态聚合物电解质的性能及其离子传输机理, 展望了固态聚合物电解质的最新研究进展和发展方向。

关键词: 固态电池; 聚合物电解质; 离子传输; 电化学性能

The Research Progress of Solid Polymer Electrolyte

WANG Dai, TIAN Lei*, ZHU Cai-zhen*, XU Jian

(College of Chemical and Environmental Engineering, Low-dimensional Materials Genome Initiative, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: The development of the next generation of high-security and high-energy-density energy systems is the key to the further vigorous development of the new energy industry. Among them, the replacement of flammable and explosive liquid batteries with solid-state batteries is a very promising work. Among solid-state electrolytes, polymer electrolytes have been widely studied due to their high safety, viscoelasticity, and good interfacial compatibility. However, its ionic conductivity is still low at room temperature, and a certain battery performance needs to be achieved at high temperature. Therefore, while improving the ionic conductivity of polymer electrolytes at room temperature, it is necessary to further study and improve the interface between the electrolyte/electrode and reduce the interface impedance. Based on the advantages and disadvantages of solid-state polymers, the properties and ion transport mechanisms of different solid-state polymer electrolytes are reviewed, and the latest research progress and development direction of solid-state polymers are prospected.

Keywords: Solid-state battery; Polymer electrolyte; Ion transport; Electrochemical performance

1 固态聚合物电解质概述

1.1 固态电解质需求分析

全球现代化的发展欣欣向荣, 但是对能源的消耗陡然增长, 这要求人们开发出具有高能量密度和高安全性的储能装置^[1~10]。统计数据表明, 目前世界上大部分能源来自于化石燃料, 加工使

用过程中避免不了二氧化碳等其他温室气体的排放, 随之而来的是温室效应等一系列的环境危机。为了控制二氧化碳的排放量, 实现“双碳”目标, 作为一种驱动消费电子产品和电动汽车的能源存储系统, 锂电池因其具有卓越的能量和功率密度已经被广泛应用在各行各业^[11]。

电池能量密度随着生产、生活的需要而在不

收稿: 2022-09-13; 修回: 2022-10-12

* 通讯联系人: 田雷, E-mail: leitian@szu.edu.cn; 朱才镇, E-mail: czzhu@szu.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.06.003

断地提升和突破。但是电池在使用中的安全问题也更为频繁出现。仅从目前的商业化电池占比来看,锂离子电池还是以易燃易爆的有机液体作为电解液,大部分以液态电池为主。它们易产生锂枝晶等问题并极易引发一系列爆炸、自燃等安全问题^[12,13]。一旦电池循环过程中发生短路,电池内部短时间内就会放出大量的热,从而达到有机电解液的燃点使其燃烧并引发严重安全事故。如图 1 所示,新能源汽车在充电或者高温的情况下发生的自燃事故。除了上述基本缺陷,传统的液态电池还存在如下问题:(1)电化学窗口偏窄,目前由于生产生活的需要,电池需要在高压运行,负极需要锂金属来提供高比容量,但是传统液态电池难以与它们相匹配;(2)电池中还存在着除了锂离子之外的其他载流子,当工作运行的功率较大时,离子浓度梯度会逐渐上升,导致电池内阻升高、电池性能下降;(3)正常工作的温度范围窄,在 0~40 ℃ 之间;(4)容易与负极材料发生副反应,造成电池容量的损耗^[14]。

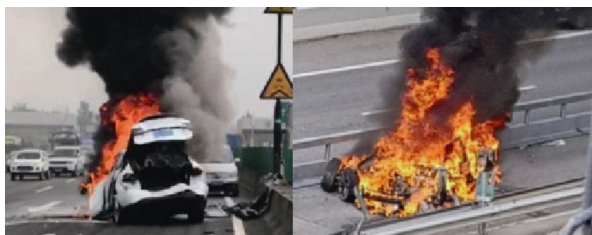


图 1 电动汽车自燃事故^[13]

Figure 1 Electric vehicle spontaneous combustion accident^[13]

目前,采用固体电解质代替液体电解质是解决电池安全问题的根本途径。固态锂电池所具有的高安全性、高能量密度、低自放电、耐高温等优点,极大地避免了液态电池在运行过程中带来的副作用,提高了电池的服役寿命和安全性。因此,大力发展固态电池是时代所需。而在众多类型的固态电解质中,固态聚合物电解质由于其价格便宜、环境友好、不易泄漏等优点而被广泛关注,且聚合物电解质可供研究的基体也更为丰富。

1.2 常见固态聚合物电解质介绍

固态聚合物电解质种类较多,如常见的有聚氧乙烯(PEO)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚偏氟乙烯(PVDF)和聚偏氟乙烯六氟丙烯(PVDF-HFP)等^[15],其结构式如图 2 所示。

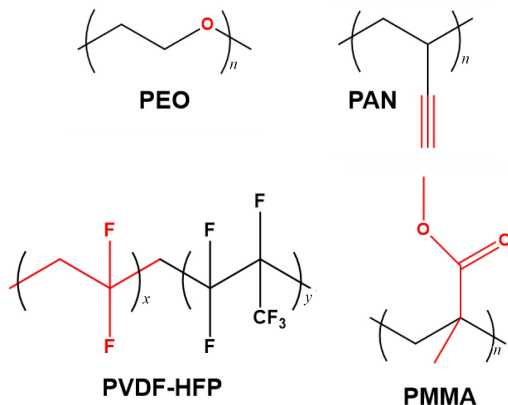


图 2 各种聚合物电解质的结构式

Figure 2 The structure of polymer electrolyte

PEO 是一种热塑性结晶水溶性聚合物,其解离锂盐的能力强,而且与锂金属相容性好,稳定性强,价格也比较低廉,所以是研究最为广泛的一类聚合物电解质。1973 年,Wright 等^[16]首次发现了 PEO 基的碱金属盐配合物具有离子导通的效果。随后 Armand 等测试出 PEO/锂盐固体电解质在室温下的离子电导率,其数值很低,仅为 $10^{-5} \sim 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,经过分析后,判断其主要原因是 PEO 的结晶度很高,抑制了锂离子在电解质中的传输。通常采用共混、共聚、交联和掺杂无机填料(如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 和 BaTiO_3)等方法进行优化和改进^[17~19],但采用上述方法的改善效果有限。

PAN 是由丙烯腈单体自由基聚合而成的一种稳定性好、耐热性强、阻燃性好的聚合物。其缺点就是强度太低,很脆,易破碎,不能单独用来成型作为聚合物电解质的基体材料,需要与其他强度较高的材料共聚或者共混来制备所需的电解质。PAN 与 PEO 相比,锂离子的迁移数较大,可以达到 0.5 左右,分解电压也很高,可达 4.3~5.0 V。这是由于 PAN 基团上没有氧原子,其分子链上的 N 与锂离子的相互作用比较弱^[20,21]。

PMMA 中含有羧基侧基,它能与碳酸盐增塑剂发生很强的相互作用并且吸附大量的液态电解液,具有很强的兼容性和很高的亲和力。这使得聚合物的溶剂保持能力和室温离子电导率更高,与锂电极界面相容性好,但机械强度较差。聚甲基丙烯酸甲酯凝胶-聚合物电解质体系的导电效应主要是锂离子在增塑剂富集相中的迁移,而聚甲基丙烯酸甲酯仅起到支撑骨架的作用。实验测试证实了 PMMA 的官能团与电解质锂盐之间没有

明显的相互作用。PMMA 通常通过共混、共聚、交联和添加纳米粒子来改性,以提高机械性能、离子电导率和界面性能^[22]。

由于 PVDF 分子结构很规整,不利于锂离子的传导。为了解决这些问题,可以将偏氟乙烯(VDF)和六氟丙烯(HFP)共聚,得到 P(VDF-HFP)共聚物,使结晶度降低,而且离子电导率和机械强度比原来更高,同时通过削弱原来分子链中的反应活性使电极与电解质间的界面稳定性得到改善^[23]。

1.3 凝胶聚合物固态电解质

1973 年, Parker 和 Wright^[16] 报道了碱金属盐与聚环氧乙烷(PEO)的晶体配合物和硫氰酸钾配合物的电导率。随后, Feuillade 和 Perche^[24] 采用在聚合物电解质中加入增塑剂的方法制备凝胶电解质,该方法不仅显著提高了室温下的离子电导率,而且表现出更高的安全性,有力地促进了凝胶聚合物电解质的发展。

凝胶电解质中主要成分有聚合物网络、电解质盐及其他成分。其中,聚合物网络作为主体材料,为电解质提供机械强度,而溶剂可以溶解电解质盐,从而实现锂离子的分段运动。凝胶电解质结合了固态电解质和液态电解质各自的优点,进一步降低了电解质的安全性问题,同时也保证了界面接触的平整性,以此来保证其离子电导率保持在高的水平,既可以抑制锂枝晶的生长、提高电池的安全性,又可以保证与液态电解液相近的室温离子电导率和界面阻抗^[25]。此外,凝胶聚合物电解质始终具有较好的灵活性和可加工性,更有利于储能器件的大规模生产^[26]。

水凝胶是一类具有三维网络结构,且亲水性能较好的凝胶,它可以在水中迅速溶胀,并保持溶胀的状态而不溶解^[27]。如果要提升其力学性能,可以将其改造成交联的两性离子水凝胶^[28]。由于水凝胶中强共价键与弱可逆相互作用之间的协同效应,交联后的水凝胶能够表现出类似弹性体的性质。Liu 等^[29] 将共价交联的聚丙烯酰胺(PAAM)和 Al^{3+} 离子交联的海藻酸盐合成为交联聚合物(Al-海藻酸盐/PAAM)的水凝胶,此水凝胶不仅代替了隔膜的作用,且还具有可变形性。同时,其机械强度和韧性也达到了相当高的水准,在面对外部冲击时可以有效地保护电极。

Jamalpou 等^[30] 利用原子转移自由基聚合合法制备了有机-无机杂化材料,并通过相转化法将其

与 PVDF 结合制备得到 PVDF 基纳米复合凝胶聚合物电解质。杂化材料的加入降低了电解质的结晶度,增加了与液体电解质的亲合力,从而提高了凝胶聚合物电解质的吸收率和离子导电性。在 25 °C 时离子电导率可达到 $2.63 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Xu 等以 PVDF、热塑性聚氨酯(TPU)和聚丙烯碳酸酯(PPC)为基体,通过静电纺丝方法纺成膜,并将其浸泡在液态电解质中,使其成为凝胶电解质。该 TPU 的硬段作为一种嵌段聚合物,能够提供支撑功能,确保凝胶电解质具有良好的拉伸强度、弹性和耐磨性^[31]。

1.4 聚合物固态电解质的设计标准

聚合物与固态电解质的性能直接决定了固态电池自身的性能。如果要使得固态电池用于生产实践,则需要满足以下几点:(1)其在室温下的离子电导率要达到 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的数量级;(2)需要有较高的离子迁移数,如果离子迁移数很低,会导致电池浓差极化,功率密度降低,影响电池的性能;(3)化学稳定性、电化学稳定性及热稳定性要好。与金属锂及正极材料的化学性质稳定,且不与水、二氧化碳等反应;(4)有足够的机械强度和柔性抑制锂枝晶生长,同时能够满足固态电池装配的需要^[32]。

1.5 聚合物固态电解质面临的挑战与发展方向

固态电池与液态电池相比有许多优点:(1)固态电池中不含或者仅含少量的有机液态电解液,不存在易燃易爆的风险;(2)固态电解质代替了原有的隔膜与电解液,体积减小了很多,提高了电池的能量密度;(3)固态电池可稳定工作的温度范围比液态电池宽,可在极高或者低温的环境下运行,满足人们不同场景的应用需求;(4)一般固态电解质的电化学窗口较宽,可以使电解质适配高压的正极以获得更好的电池性能;(5)大部分固态电解质电化学稳定性高,它们与正负极之间发生的副反应很少且缓慢,在反应中能保证正常的充放电循环;(6)有机固态电解质的机械性能和可加工性能好,容易加工成所需的形状^[33~35]。除上述特点外,固态聚合物电池还具有高灵活性、重量轻、生产成本低、延展性好等独特优势而使其脱颖而出。

另一方面,在生产过程中,固态电池加工过程简单,与传统锂电相比缺少注入电解液的环节,减少了电池的净重和体积,输出的能量更大,便于锂

离子的转移,效率更高。全固态电池自身的安全性高,能量密度也有很大的提升。而且用固体替代液体电解质使电池的结构优化,加工更加简便,同时也可解除结构和安全方面的限制。固体电解质的阻燃性为安全问题和显著的环境兼容性提供了根本解决方案^[36]。此外,固态电解质的使用寿命往往更长,因为他们在操作过程中经受较少的磨损和撕裂,更能抵御冲击和振动,并能在较大的温度范围内工作,最高可达 200 ℃。

固态电池虽然较液态电池具有诸多优点,但同时也存在亟待解决的问题,如图 3 所示^[37]。(1) 固态电池再循环过程中的电化学稳定性亟待解决;(2) 在室温或常温下,由于固体电解质持续接触而在电极-电解质界面上产生的应力往往会降低电池的寿命;(3) 界面阻抗过大。离子在固体物质中传输动力学较低,且很难实现快充,在充电过程会造成能量损失。

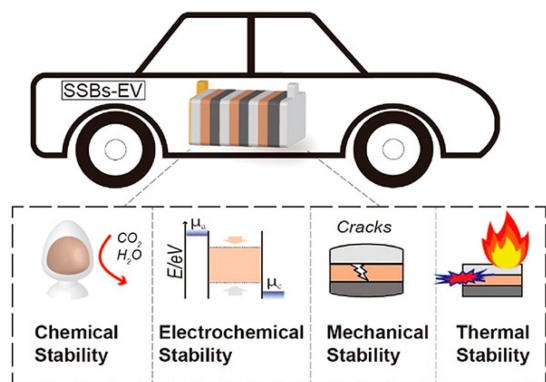


图 3 固态电池开发所面临的挑战^[37] (2020 American Chemical Society 版权许可)

Figure 3 The challenges of solid-state battery development (Reprinted with permission from Ref. [37]; Copyright 2020 American Chemical Society)

在今后的研究中,应着重解决低温下离子电导率低、界面阻力大、制备条件苛刻等问题,主要挑战和策略包括:(1)设计具有特殊结构的聚合物电解质以提高离子导电性;(2)简化制备工艺,避免高温处理工艺对实际应用的影响;(3)研发出与电极具有界面相容的聚合物电解质。另一方面,可以考虑将无机填料与聚合物固态电解质进行掺杂,来进一步弥补聚合物固态电池的固有缺陷。其中要实现聚合物固态电解质和有机-无机复合电解质的商业化,需要重点研究以下几个方面:(1)开发一种更简单、更快的制备方法;(2)寻找具有特殊结构的新型聚合物电解质,优化锂离子扩

散路径;(3)通过寻找合适的锂盐和其他添加剂(包括其他新型电解质)来提高室温下的离子电导率;(4)通过修饰电解液/电极界面或添加界面过渡层,在电解液/电极界面上形成良好的相容性,提高界面稳定性,降低界面电阻;(5)通过改善阳极界面或结构,设计新的电解质与阳极结合方法(如开发各种材料沉积和涂层技术),抑制锂枝晶生长。最后,电极/电解质界面接触问题对全固态电解质的实际工业应用也是一个巨大的挑战。相容性差是固态电解质与电极之间的通病,远远不如液态电解质,改进方法主要如下:(1)采用人工涂层提高界面稳定性,减少电阻层;(2)增大电极与电解质之间的有效接触面积,构造一个良好的电极-电解质的界面^[38]。以上便是聚合物固态电解质以后的发展方向与工业化的改进策略。

2 离子在固态电解质中的传输机制

无机的电解质主要靠晶体中的点缺陷来进行锂离子的传导。基于点缺陷的机制又可以分为空位机制和非空位机制。空位机制就是锂离子能够通过两个相邻空位之间的交换来实现扩散的过程。肖特基缺陷(Schottky defect)和弗伦克尔缺陷(Frenkel defect)是离子扩散最基础的机制。除此之外,还包括很多其他机制:双空位扩散机制、空隙取代交换机制等。为了使离子快速导通,此种结构需要具备以下 3 种条件:(1)可移动的离子占据可用等价位点的数量必须要多于可移动离子数量;(2)可用共价位点之间的迁移阻碍的能量应该低于离子在位点之间迁移的能量;(3)可用位点需要具有连续性,形成一个固定连续的扩散路径。

在聚合物电解质中,微观离子的运输与聚合物链在玻璃化转变温度以上的分段运动有关。链的节段运动可以为与极性基团配位的锂离子的跳跃创造自由体积。在聚合物链的链段运动过程中,锂离子可以从一个配位点跳到另一个配位点^[39]。

固态聚合物电解质有一套独特的离子传输机制,如图 4 所示,与传统液态电池有所不同。聚合物电解质中不含有机溶剂,所以其离子迁移的效果主要取决于聚合物主体材料自身性质的影响。在玻璃化转变温度以上的时候,聚合物会发生晶相转变,此时主要由非晶相组成,同时这种结构赋予了电解质很高的离子电导率。所以聚合物 PEO 由于其低的玻璃化转变温度而成为电解质的主要研究材料。同时,低分子量的溶剂如果浸润在聚

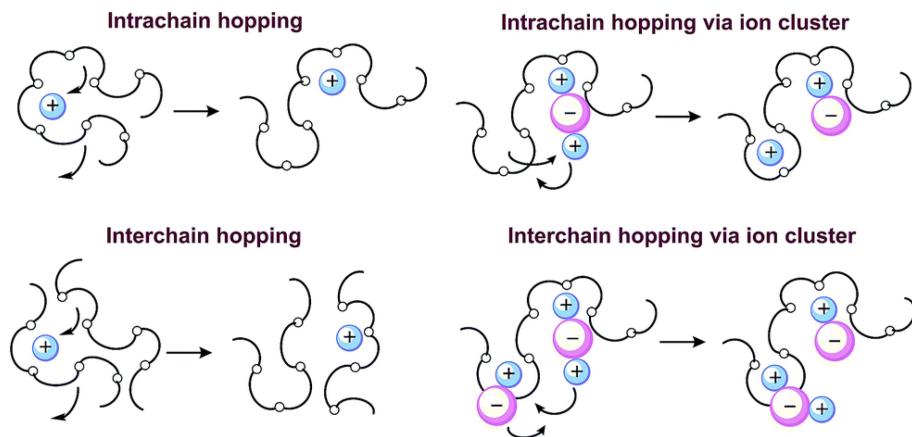


图4 PEO中离子传输机制^[41](2015 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 4 The transport mechanism of ion in PEO (Reprinted with permission from Ref. [41]; Copyright 2015 The Royal Society of Chemistry)

合物电解质中会显著提升电解质的离子传输效果,这是由于溶剂会在聚合物中进行扩散,且聚合物本身的链段运动也会促进离子传输^[40,41]。

对于非晶态有机聚合物电解质,由于缺乏结构-性质的相关性,离子传导的机制更为复杂。离子电导率一般使用沃格尔-塔姆曼-富尔彻(VTF)模型来对其进行描述,它随温度变化的关系如下:

$$\sigma_i = \sigma_0 T^{-\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{B}{T - T_0}\right] \quad (1)$$

其中 σ_0 为指数前因子, B 为活化能, T_0 为参考温度。在固体聚合物电解质(SPE)中,人们普遍认为离子的传导是 Li^+ 与聚乙炔氧化物(PEO)链上醚氧的络合,它有助于锂离子通过PEO中的柔性结构运输。所以结晶度非常影响固态电解质的离子电导率。众所周知,PEO在室温下是一种半结晶聚合物,因此离子电导率较低($\approx 10^{-6} \sim 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。通常情况下,加入增塑剂形成交联或嵌段聚合物,或加入无机陶瓷材料以降低聚合物的结晶度,从而来增加聚合物链运动。在固体电解质中,通常用阿伦尼乌斯公式来描述无机固体电解质中离子传递机理。离子电导率与温度的关系如下:

$$\sigma = A \exp\left[-\frac{E_a}{K_b T}\right] \quad (2)$$

A 为指数前因子, E_a 为激活电导率的能量(活化能), K_b 为玻尔兹曼常数,离子电导率与温度成正比,与活化能成反比。

由于无机晶体固体电解质通常以多晶的形式存在, Li^+ 的转移主要通过两个过程:体迁移和跨晶界迁移。一般来说,整体缺陷可以加速锂离子

的扩散,其中涉及三种机制,即直接间隙机制、间接间隙机制和集体转移机制。集体迁移也被称为非缺陷扩散,因为不涉及空位或间隙原子。非缺陷扩散通常比缺陷扩散需要更高的活化能。空位扩散是指原子从正常晶格点到相邻空位的交换,因此与空位缺陷的浓度直接相关。由于空位辅助扩散在原子跳跃过程中涉及较小的晶格应变,因此比非空位扩散容易得多。

3 固态聚合物电解质界面性能

固态电池与商品化液体电池的电解质与电极的界面形式截然不同。界面对于电子与离子在不同组分的传输具有至关重要的作用。一种是固-固界面,另一种是固-液界面。由此可见,离子在固态介质中通过界面传输要复杂的多,如界面接触、枝晶生长、扩散作用等在固态电池的运行过程中普遍存在^[42],如图5所示。

固-固界面的不完全接触是固态电池亟需解决的问题。例如接触损失在电池制造过程中就已经出现,并可能在循环过程中进一步加深恶化。而在原子的尺度上保持接触是获得最佳性能的首选。但是,由于颗粒-颗粒接触和孔隙的存在,原子尺度上的接触在实践中难以实现。

电极与固态聚合物电解质之间的界面性能与液态电池之间还是存在诸多相似之处。其中凝胶聚合物电解质接触情况较为简单,在其充放电过程中会存在着有机增塑剂分子在电极表面氧化/还原沉积形成固体电解质界面膜(SEI膜),聚合物基体由于其电化学惰性不会参与相关的反应。电极与全固态聚合物电解质相接触的界面情况很复

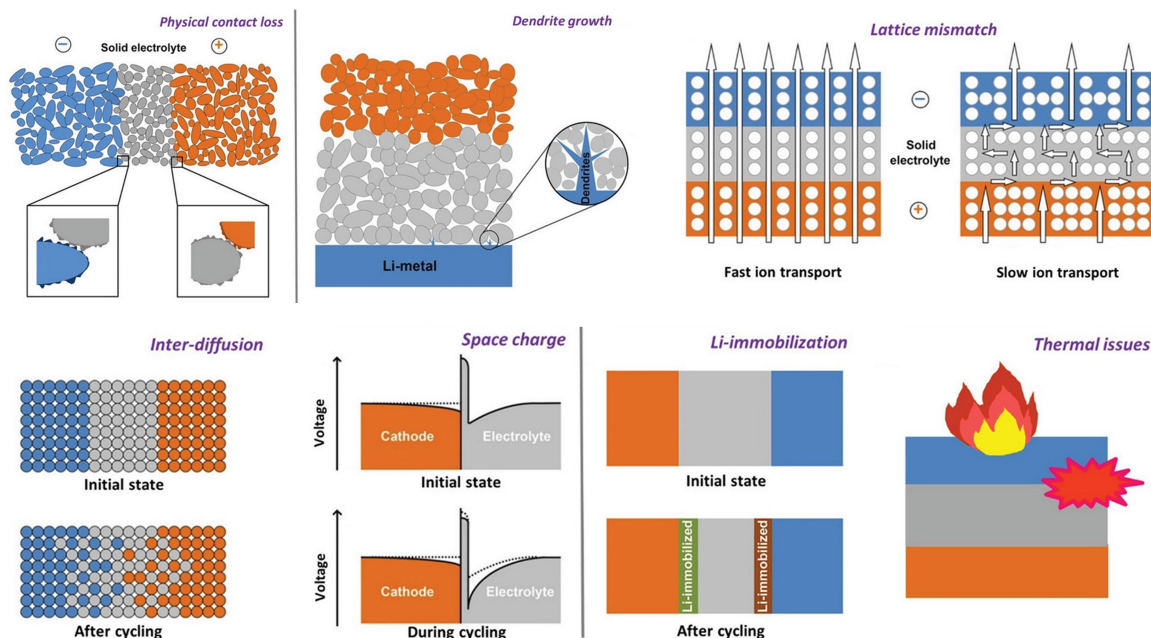


图 5 典型的固态电池界面问题^[42] (2021 John Wiley & Sons 版权许可)

Figure 5 Interface problems in solid-state battery (Reprinted with permission from Ref. [42]; Copyright 2021 John Wiley & Sons)

杂,有如下问题:

(1) 全固态电解质不会润湿电极的表面,不会达到像液态电池那样的界面接触水平,导致电极与全固态电解质之间的接触状况不是很理想,固/固界面阻抗增大。

(2) 全固态电解质的界面稳定性不太好。这是由于电解质与电极材料之间存在电势差,界面的元素容易扩散,生成界面相,导致锂离子的传导受阻。

(3) 全固态聚合物电解质与电极材料之间存在着界面应力。在充放电过程中,电极材料的体积会随着电化学反应的进行发生变化,进而导致在电极/全固态聚合物电解质接触的界面上产生应力,致使固/固界面接触恶化,电池内阻增大^[43,44]。

综上三方面的问题共同导致了电极与全固态聚合物电解质界面阻抗远高于电极/有机电解液界面阻抗,导致固态电池达不到液态电池的标准,因此,优化电极/全固态聚合物电解质界面接触与性能,是提升全固态电池整体性能的重中之重。

在界面循环过程中,枝晶的问题也同样严重。锂枝晶所带来的缺陷主要有两方面:一方面,在循环过程中电极和电解质之间的接触会由于锂枝晶的生长而变得不稳定,固体电解质界面上形成的 SEI 膜会因此受到影响而被破坏,严重情况下会造

成隔膜被刺穿而导致锂离子电池内部短路,造成电池发热而引起自燃或爆炸;另一方面,电池放电时,由于负极表面不均匀的应力、电荷分布和锂枝晶的存在,金属锂的不均匀剥离将导致负极“粉化”与生成“死锂”,从而形成电池容量的不可逆损失。

4 固态聚合物电解质增强与改进策略

4.1 共聚

共聚是采用不同单体的共聚形成共聚物,打乱聚合物内部的结晶,从而大大提升链段的运动能力,使复合电解质兼有不同聚合物的优良特征,从而使聚合物电解质的性能得到增强。Ji 等^[45]将 PE 与 PEO 共聚,PEO 部分负责传导离子,PE 部分用来提升电解质的机械性能,使电导率和机械性能得到兼顾,随着 PE 含量升高,电解质电导率越高,PE 含量为 80% 时,在 25 °C 时锂离子电导率高达 $3.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Balsara 等^[46]合成利用 PS 和 PEO 共聚,形成 PS-PEO 的嵌段共聚物,PS 负责提升机械强度,PEO 负责提升离子电导率,是抑制锂电池中枝晶生长问题的良好解决办法。

4.2 共混

将两种或多种共混可以集中各自的优点,同时减少各自的结晶,增加电导率。Sengwa 等^[47]通过共混 PEO 与 PMMA,得到复合电解质,既提高

了 PMMA 的柔韧性,同时使 PEO 的结晶度大幅降低,二者的协同效应提升了整体的离子电导率。当 PEO 含量为 92 wt% 时,在 30 °C 时电导率达到了 $2.02 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (相对两种纯电解质电导率提升了 10~100 倍)。Zhang 等^[48] 通过以 5:1 的质量比共混 PEO 和 PCA,继而涂布在纤维素膜上,得到的复合电解质在 20 °C 的离子电导率为 $1.3 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 具有较宽的电化学窗口 (4.6 V)。

4.3 加入增塑剂

增塑剂的原理是增加聚合物的塑性,通过大幅降低聚合物结晶度,使聚合物电解质的离子电导率得到提升。有机溶剂、离子液体和小分子量的固体有机物是最常见的三种增塑剂。有机溶剂本身具有易挥发、反应活性强和易燃等特点,因此不适合加入到聚合物电解质中。Kelly 等在 PEO-LiCF₃SO₃ 体系中加入 PEG 作为增塑剂制备了一种聚合物电解质。当 PEG 含量为 65% 时,离子电导率超过 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,但他们同样发现锂金属与 PEG 末端的羟基会发生反应。Chen 等^[49] 在 PEO-LiTFSI-LGPS 体系加入了琥珀腈(SN)作为增塑剂制备了一种全新的复合电解质体系。研究发现,SN 的加入量为 10% 时,复合电解质得到了最高的室温离子电导率 ($9.1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 和较宽的电化学窗口 (5.5 V)。Singh 等^[50] 在 PEO-LiTFSI 体系将[BMP]TFSI 作为增塑剂加入,制得的聚合物电解质能在 340~360 °C 间保持良好的热稳定性能。当[BMP]TFSI 加入量达到 30% 时,得到了较高的室温离子电导率 ($2.5 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 且电化学窗口较宽 (5.2 V) 的复合电解质。

4.4 加入无机填料

无机填料分为惰性与非惰性,这主要是根据其离子电导率进行区分。但它们都可以通过与聚合物基体进行复合来增强原电解质的强度以及电导率^[51,52]。顾名思义,惰性材料基本不参与锂离子的运输;而活性材料则是对锂离子传输率很高的材料。除此之外,无机填料也可以根据形貌进行分类,可分为颗粒状和线状的填料。总而言之,添加填料的主要目的就是为提升固态复合电解质的电化学性能,如离子电导率,还可以进一步促使聚合物的结晶度降低,提升阳离子转移数,还能在一定程度上增强电解质与电极界面之间的稳定性^[53~55]。

5 结论与展望

目前,由于大部分新能源汽车搭载的是传统的液态电池,在充电过热、太阳暴晒还有其他恶劣的环境条件下,容易发生自燃自爆等安全事故,并且其环境适应性很差。为了应对下一代新能源革命,安全问题不应该成为制约其发展的障碍,所以由液态电池向固态电池的转变是时代所需,更是当下亟需突破解决的问题。

聚合物固态电解质仍然面临着巨大的挑战,需要进一步解决如下问题:

(1) 需要进一步研制出能够适配高压的电解质。传统的聚合物电解质固有的缺点就是电化学窗口比较窄,抗氧化能力差,界面锂离子传输能力较差。例如醚氧键有限的氧化稳定性,PEO 聚合物电解质和高压正极 (>4 V) 无法兼容,所以固态电池很难适配高压正极。虽然已经提出了诸多策略,如超浓缩电解质、全氟电解质、双层聚合物电解质等。但聚合物电解质的电化学窗口的扩宽仍然存在着巨大的挑战。

(2) 能够在高负载下运行的电解质也亟需开发。随着新能源行业的兴起,人类生产生活中各个方面对于电池续航的要求也越来越高,正极的负载也越来越高,但是目前大部分的电解质都无法适配高负载的正极。而阴极的少量活性材料负载限制了固态电池的能量密度增强。为了提高能量密度,必须使用高负载的阴极材料,例如富锂、无钴、高镍等,朝此类方向研究更加符合商业化的需求。

(3) 虽然固态电池中的电解质相较于液态电池的电解质来说流动性弱,安全性有所提升,但是大部分聚合物固态电解质还具有可燃性,即当火灾发生时,电池还是具有一定的安全隐患。如果能够开发出“阻燃”类型的固态电解质,在火灾发生的时候可在一定程度上抑制火势的蔓延,安全性得到进一步提升。

(4) 电池中的正极、电解质等材料如果不回收或者直接丢弃,会造成资源的浪费和环境的污染。在研制出高性能电池的同时,其回收技术也需要同步进行探索。此举有助于电池的回收利用,减少成本,走持续发展道路。

参考文献:

[1] Liu, N.; Lu, Z. D.; Zhao, J.; McDowell, M.

- T.; Lee, H. W.; Zhao, W. T.; Cui, Y. A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes. *Nat. Nanotechnol.*, **2014**, 9(3), 187-192.
- [2] Evers, S.; Nazar, L. F. New approaches for high energy density lithium-sulfur battery cathodes. *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46(5), 1135-1143.
- [3] Selvan, R. K.; Zhu, P.; Yan, C.; Zhu, J. D.; Dirican, M.; Shanmugavani, A.; Lee, Y. S.; Zhang, X. W. Biomass-derived porous carbon modified glass fiber separator as polysulfide reservoir for Li-S batteries. *J. Colloid Interface Sci.*, **2018**, 513, 231-239.
- [4] Yanilmaz, M.; Lu, Y.; Zhu, J. D.; Zhang, X. W. Silica/polyacrylonitrile hybrid nanofiber membrane separators *via* sol-gel and electrospinning techniques for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, **2016**, 313, 205-212.
- [5] Liu, N.; Wu, H.; McDowell, M. T.; Yao, Y.; Wang, C. M.; Cui, Y. A yolk-shell design for stabilized and scalable li-ion battery alloy anodes. *Nano Lett.*, **2012**, 12(6), 3315-3321.
- [6] Chan, C. K.; Peng, H. L.; Liu, G.; McIlwrath, K.; Zhang, X. F.; Huggins, R. A.; Cui, Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat. Nanotechnol.*, **2008**, 3(1), 31-35.
- [7] Zhang, D. Z.; Ren, Y. Y.; Hu, Y.; Li, L.; Yan, F. Ionic liquid/poly(ionic liquid)-based semi-solid state electrolytes for lithium-ion batteries. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2020**, 38(5), 506-513.
- [8] Johns, M. Compositional effect of ZrO₂ nanofillers on a PVDF-co-HFP based polymer electrolyte system for solid state zinc batteries. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2016**, 34(3), 332-343.
- [9] Liu, N.; Hu, L. B.; McDowell, M. T.; Jackson, A.; Cui, Y. Prelithiated silicon nanowires as an anode for lithium ion batteries. *ACS Nano*, **2011**, 5(8), 6487-6493.
- [10] Wu, W. J.; Shi, J.; Liang, Y. H.; Liu, F.; Peng, Y.; Yang, H. B. A low-cost and advanced SiO_x-C composite with hierarchical structure as an anode material for lithium-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17(20), 13451-13456.
- [11] Lin, D. C.; Liu, Y. Y.; Chen, W.; Zhou, G. M.; Liu, K.; Dunn, B.; Cui, Y. Conformal lithium fluoride protection layer on three-dimensional lithium by nonhazardous gaseous reagent Freon. *Nano Lett.*, **2017**, 17(6), 3731-3737.
- [12] Chen, C. J.; Hu, L. B. Nanocellulose toward advanced energy storage devices: structure and electrochemistry. *Acc. Chem. Res.*, **2018**, 51(12), 3154-3165.
- [13] 陈泽宇, 熊瑞, 孙逢春. 电动汽车电池安全事故分析与研究现状. *机械工程学报*, **2019**, 55(24), 93-104.
- [14] Goodenough, J. B.; Park, K. S. The Li-ion rechargeable battery: a perspective. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(4), 1167-1176.
- [15] Zhao, Q.; Stalin, S.; Zhao, C. Z.; Archer, L. A. Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries. *Nat. Rev. Mater.*, **2020**, 5(3), 229-252.
- [16] Fenton, D. E.; Parker, J. M.; Wright, P. V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer*, **1973**, 14(11), 589.
- [17] Croce, F.; Appetecchi, G. B.; Persi, L.; Scrosati, B. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature*, **1998**, 394(6692), 456-458.
- [18] Sun, H. Y.; Sohn, H. J.; Yamamoto, O.; Takeda, Y.; Imanishi, N. Enhanced lithium-ion transport in PEO-based composite polymer electrolytes with ferroelectric BaTiO₃. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, 146(5), 1672-1676.
- [19] Ahn, J. H.; Wang, G. X.; Liu, H. K.; Dou, S. X. Nanoparticle-dispersed PEO polymer electrolytes for Li batteries. *J. Power Sources*, **2003**, 119-121, 422-426.
- [20] Akashi, H.; Sekai, K.; Tanaka, K. I. A novel fire-retardant polyacrylonitrile-based gel electrolyte for lithium batteries. *Electrochimica Acta*, **1998**, 43(10-11), 1193-1197.
- [21] Wang, S. H.; Kuo, P. L.; Hsieh, C. T.; Teng, H. Design of poly(acrylonitrile)-based gel electrolytes for high-performance lithium ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6(21), 19360-19370.
- [22] Saikia, D.; Kumar, A. Ionic transport in P(VDF-HFP)-PMMA-LiCF₃SO₃-(PC + DEC)-SiO₂ composite gel polymer electrolyte. *Eur. Polym. J.*, **2005**, 41(3), 563-568.
- [23] Yang, C. C.; Lian, Z. Y.; Lin, S. J.; Shih, J. Y.; Chen, W. H. Preparation and application of PVDF-HFP composite polymer electrolytes in LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ lithium-polymer batteries.

- Electrochim. Acta*, **2014**, 134, 258-265.
- [24] Feuillade, G.; Perche, P. Ion-conductive macro-molecular gels and membranes for solid lithium cells. *J. Appl. Electrochem*, **1975**, 5(1), 63-69.
- [25] Liu, T. T.; Zhang, J. J.; Han, W.; Zhang, J. N.; Ding, G. L.; Dong, S. M.; Cui, G. L. Review—*in situ* polymerization for integration and interfacial protection towards solid state lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, **2020**, 167(7), 070527.
- [26] Zhou, D.; Liu, R. L.; He, Y. B.; Li, F. Y.; Liu, M.; Li, B. H.; Yang, Q. H.; Cai, Q.; Kang, F. Y. SiO₂ Hollow nanosphere-based composite solid electrolyte for lithium metal batteries to suppress lithium dendrite growth and enhance cycle life. *Adv. Energy Mater.*, **2016**, 6(7), 1502214.
- [27] Loh, X. J. Supramolecular host-guest polymeric materials for biomedical applications. *Mater. Horiz.*, **2014**, 1(2), 185-195.
- [28] Gong, J. P. Materials both tough and soft. *Science*, **2014**, 344(6180), 161-162.
- [29] Liu, Z. X.; Liang, G. J.; Zhan, Y. X.; Li, H. F.; Wang, Z. F.; Ma, L. T.; Wang, Y. K.; Niu, X. R.; Zhi, C. Y. A soft yet device-level dynamically super-tough supercapacitor enabled by an energy-dissipative dual-crosslinked hydrogel electrolyte. *Nano Energy*, **2019**, 58, 732-742.
- [30] Jamalpour, S.; Ghahramani, M.; Ghaffarian, S. R.; Javanbakht, M. The effect of poly(hydroxyl ethyl methacrylate) on the performance of PVDF/P(MMA-*co*-HEMA) hybrid gel polymer electrolytes for lithium ion battery application. *Polymer*, **2020**, 195, 122427.
- [31] Xu, J. L.; Liu, Y. W.; Cao, Q.; Jing, B.; Wang, X. Y.; Tan, L. A high-performance gel polymer electrolyte based on poly(vinylidene fluoride)/thermoplastic polyurethane/poly(propylene carbonate) for lithium-ion batteries. *J. Chem. Sci.*, **2019**, 131(6), 49.
- [32] 董常熠, 于德梅. 固态电解质中的聚合物复合体系研究进展. *材料工程*, **2022**, 50(4), 15-35.
- [33] 陆嘉晟, 陈嘉苗, 何天贤, 赵经纬, 刘军, 霍延平. 锂电池用无机固态电解质. *化学进展*, **2021**, 33(8), 1344-1361.
- [34] Fan, L.; Wei, S. Y.; Li, S. Y.; Li, Q.; Lu, Y. Y. Recent progress of the solid-state electrolytes for high-energy metal-based batteries. *Adv. Energy Mater.*, **2018**, 8(11), 1702657.
- [35] Sun, C. W.; Liu, J.; Gong, Y. D.; Wilkinson, D. P.; Zhang, J. J. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries. *Nano Energy*, **2017**, 33, 363-386.
- [36] Yang, Y.; Zheng, G. Y.; Cui, Y. Nanostructured sulfur cathodes. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(7), 3018-3032.
- [37] Chen, R. S.; Li, Q. H.; Yu, X. Q.; Chen, L. Q.; Li, H. Approaching practically accessible solid-state batteries: stability issues related to solid electrolytes and interfaces. *Chem. Rev.*, **2020**, 120(14), 6820-6877.
- [38] Xu, W.; Wang, J. L.; Ding, F.; Chen, X. L.; Nasybulin, E.; Zhang, Y. H.; Zhang, J. G. Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7(2), 513-537.
- [39] Manthiram, A.; Yu, X. W.; Wang, S. F. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. *Nat. Rev. Mater.*, **2017**, 2, 16103.
- [40] Yu, Z. J.; Zhang, X. Y.; Fu, C. K.; Wang, H.; Chen, M.; Yin, G. P.; Huo, H.; Wang, J. J. Dendrites in solid-state batteries: ion transport behavior, advanced characterization, and interface regulation. *Adv. Energy Mater.*, **2021**, 11(18), 2003250.
- [41] Xue, Z. G.; He, D.; Xie, X. L. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(38), 19218-19253.
- [42] Chen, C. G.; Jiang, M.; Zhou, T.; Rajmakers, L.; Vezhlev, E.; Wu, B. L.; Schüllli, T. U.; Danilov, D. L.; Wei, Y. J.; Eichel, R. A.; Notten, P. H. L. Interface aspects in all-solid-state Li-based batteries reviewed. *Adv. Energy Mater.*, **2021**, 11(13), 2003939.
- [43] Takada, K.; Ohno, T. Experimental and computational approaches to interfacial resistance in solid-state batteries. *Front. Energy Res.*, **2016**, 4, 10.
- [44] Han, F. D.; Yue, J.; Chen, C.; Zhao, N.; Fan, X. L.; Ma, Z. H.; Gao, T.; Wang, F.; Guo, X. X.; Wang, C. S. Interphase engineering enabled all-ceramic lithium battery. *Joule*, **2018**, 2(3), 497-508.
- [45] Ji, J. Y.; Keen, J.; Zhong, W. H. Simultaneous improvement in ionic conductivity and mechanical properties of multi-functional block-copolymer modified solid polymer electrolytes for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, **2011**, 196(23), 10163-10168.

- [46] Gomez, E. D. ; Panday, A. ; Feng, E. H. ; Chen, V. ; Stone, G. M. ; Minor, A. M. ; Kisielowski, C. ; Downing, K. H. ; Borodin, O. ; Smith, G. D. ; Balsara, N. P. Effect of ion distribution on conductivity of block copolymer electrolytes. *Nano Lett.*, **2009**, 9(3), 1212-1216.
- [47] Sengwa, R. J. ; Dhatarwal, P. ; Choudhary, S. Role of preparation methods on the structural and dielectric properties of plasticized polymer blend electrolytes: correlation between ionic conductivity and dielectric parameters. *Electrochimica Acta*, **2014**, 142, 359-370.
- [48] Zhang, J. J. ; Yue, L. P. ; Hu, P. ; Liu, Z. H. ; Qin, B. S. ; Zhang, B. ; Wang, Q. F. ; Ding, G. L. ; Zhang, C. J. ; Zhou, X. H. ; Yao, J. H. ; Cui, G. L. ; Chen, L. Q. Taichi-inspired rigid-flexible coupling cellulose-supported solid polymer electrolyte for high-performance lithium batteries. *Sci. Rep.*, **2014**, 4, 6272.
- [49] Chen, B. ; Huang, Z. ; Chen X. ; A new composite solid electrolyte PEO/Li₁₀GeP₂S₁₂/SN for all-solid-state lithium battery. *Electrochim. Acta*, **2016**, 210, 905-914.
- [50] Gupta, H. ; Shalu, Balo, L. ; Singh, V. K. ; Singh, S. K. ; Tripathi, A. K. ; Verma, Y. L. ; Singh, R. K. Effect of temperature on electrochemical performance of ionic liquid based polymer electrolyte with Li/LiFePO₄ electrodes. *Solid State Ion.*, **2017**, 309, 192-199.
- [51] Li, W. W. ; Zhang, S. P. ; Wang, B. R. ; Gu, S. ; Xu, D. ; Wang, J. N. ; Chen, C. H. ; Wen, Z. Y. Nanoporous adsorption effect on alteration of the Li⁺ diffusion pathway by a highly ordered porous electrolyte additive for high-rate all-solid-state lithium metal batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(28), 23874-23882.
- [52] Zhai, H. W. ; Xu, P. Y. ; Ning, M. Q. ; Cheng, Q. ; Mandal, J. ; Yang, Y. A flexible solid composite electrolyte with vertically aligned and connected ion-conducting nanoparticles for lithium batteries. *Nano Lett.*, **2017**, 17(5), 3182-3187.
- [53] Croce, F. ; Settini, L. ; Scrosati, B. ; Zane, D. Nanocomposite, PEO-LiBOB polymer electrolytes for low temperature, lithium rechargeable batteries. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **2006**, 9(1), 3-9.
- [54] Itoh, T. ; Ichikawa, Y. ; Uno, T. ; Kubo, M. ; Yamamoto, O. Composite polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide), hyperbranched polymer, BaTiO₃ and LiN(CF₃SO₂)₂. *Solid State Ion.*, **2003**, 156(3-4), 393-399.
- [55] Fan, L. Effect of modified SiO₂ on the properties of PEO-based polymer electrolytes. *Solid State Ion.*, **2003**, 164(1-2), 81-86.