

· 综述 ·

固态锂电池聚合物电解质研究进展

樊晓红, 邓丁榕, 吴启辉

(集美大学海洋装备与机械学院, 福建 厦门 361021)

[摘要] 聚合物作为一种固态电解质具有优良的力学和机械性能, 它的性质很大程度上决定了固态锂电池的电化学性能。对部分近期比较热门的聚合物电解质的研究进展进行简要总结, 将不同聚合物电解质的性能和优缺点进行比较和讨论, 并且对聚合物电解质的研究发展进行展望。

[关键词] 固态锂电池; 聚合物电解质; 能量密度; 安全性

[中图分类号] TQ317.4; TQ152

Recent Research Progress on Polymer Electrolyte for Solid-State Lithium Batteries

FAN Xiaohong, DENG Dingrong, WU Qihui

(School of Mechanical and Energy Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: As a solid electrolyte, polymer has excellent mechanical and mechanical properties, which largely determines the electrochemical performance of solid state lithium battery. The research progress of some popular polymer electrolytes in recent years is briefly summarized. The properties, advantages and disadvantages of different polymer electrolytes are compared and discussed, and the research and development of polymer electrolytes are prospected.

Keywords: solid-state lithium batteries; polymer electrolyte; energy density; safety

0 引言

锂离子电池已经被广泛应用于日常生活的诸多方面。随着手提电子产品和新能源汽车的发展, 对锂离子电池能量密度和安全性能提出了更高的要求^[1-4]。近年来, 锂离子电池正从存在严重安全隐患的液态电池向安全性能更强、加工性能更好的固态锂电池方向发展^[5]。其原因是固态锂电池能够相对有效地抑制锂枝晶生长, 使锂金属负极应用成为可能, 从而可以降低电池非活性物质质量, 提升电池能量密度, 有望将现有能量密度 300 Wh/kg 的锂离子电池提升至 500 W·h/kg 的固态锂金属电池。

固态电解质是固态锂电池的核心部分, 电解质材质很大程度上决定了固态锂电池的各项性能参数, 如功率密度、循环稳定性、安全性能、高低温性能以及循环寿命等^[6-10]。按照固态电解质材料的不同, 其通常可分为聚合物、氧化物和硫化物三种体系, 其中聚合物电解质属于有机电解质, 氧化物和硫化物属于无机陶瓷电解质。聚合物材料生产工艺接近现有设备^[11], 氧化物离子导电率高于聚

[收稿日期] 2121-02-28

[基金项目] 国家自然科学基金(22005118, 2272062)

[作者简介] 樊晓红(1974—), 女, 讲师, 从事高分子材料合成与加工研究。通信作者: 吴启辉(1974—), 男, 教授, 博导, 从事能源材料与工程研究。E-mail: qihui.wu@jmu.edu.cn

合物, 但和固态电极接触性有待改善, 硫化物离子导电率最高, 但空气稳定性较差。固态氧化物电解质是最早被研究的^[12-13], 目前比较流行的氧化物材料主要是锂镧锆氧和磷酸钛铝锂等^[14-15]。硫化物固态电解质从玻璃向硫化锂和五硫化二锂^[16-17], 逐渐转向纯晶向固态电池材料, 其锂离子导体可达 $2.2 \text{ mS/cm}^{[16-17]}$ 。

基于“刚柔并济”的设想, 聚合物固态电解质具有如下优点^[18-20]: 1) 具备优良的力学性能、尺寸热稳定性、机械性能和加工性能; 2) 聚合物电解质与锂金属匹配性好, 可有效抑制锂金属枝晶生长和粉化等关键问题。在聚合物电解质中, 锂离子位于聚合物分段链的配位中心, 聚合物链经历局部节段运动, 锂离子借助分段链运动, 可以从一个配位位点跳到另一个配位位, 从而点实现锂离子迁移^[21]。基于目前聚合物电解质的研究现状, 本文重点对聚环氧乙烷 (PEO)、聚碳酸酯 (聚碳酸乙烯酯 (PEC)、聚三亚甲基碳酸酯 (PTMC)) 及其它几种典型固态聚合物电解质的研发进展进行阐述。

1 固态聚合物电解质

1.1 聚环氧乙烷 (PEO)

PEO 的化学结构为 $\text{H} - (\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n - \text{OH}$, 采用不同的制备工艺可以制备不同分子量的聚合物^[22]。1973 年, Fenton 等^[23]发现 PEO 可以传导碱金属离子, 同年 Wright 等^[24]也发现 PEO/盐络合物显示出离子传导特性。从此, PEO 基固态聚合物电解质得到了迅猛发展^[25-26]。2012 年法国的出租车和公共汽车出现了 PEO 体系全固态商用电池。

纯 PEO 室温离子电导率仅约为 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ S/cm}^{[27]}$ 。电导率较低的原因主要归结于 PEO 结晶度高, 限制了聚合物链段的局部松弛运动, 进而阻碍了锂离子在聚合物中离子配位点之间的快速迁移。PEO 属于双离子导体, 锂离子电导率主要来源于特定的分子结构, 其中环氧乙烷基团 (EO) 单元为锂的高配位体与 EO 链段中的醚氧 ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) 络合与解络合, 实现锂离子迁移。但由于锂离子与醚氧的作用力较强, 因此阴离子移动更快, 降低了锂离子电导率的贡献和迁移率^[28]。PEO 的玻璃相转变温度 (T_g) 为 60°C , 当温度大于 60°C 时聚合物会产生大量的非晶相, 传导锂离子的能力会大幅度提高, 从而大大提高锂离子电导率。

针对 PEO 基固态聚合物电解质常温离子电导率低的问题, 科研人员主要从抑制聚合物结晶、降低 T_g 、增加载流子浓度和提高锂离子迁移数等方面展开了一系列研究, 主要包括: 采用新型的锂盐来提高锂离子迁移速率, 对 PEO 链段采用接枝、交联等方法来降低结晶相的生成^[29], 同时将 EO 与其它聚合物单体进行共聚提高其离子电导率^[30]。

为同时提高电导率和机械强度, 采用嵌段共聚物 (BCP) 将 PEO 导电区块和机械强度较高的“硬”区块结合, 依靠自组装形成离子传输通道, 是目前研究广泛且最具潜力的方法之一。但是, 传统 BCP 中使用的 PEO 通常需要具有较高的分子量, 以保证形成相分离的纳米结构来提供锂离子通道, 进而带来了分子链运动能力低、熔点高; 以及随之而来的高工作温度 ($\geq 60^\circ\text{C}$) 等问题。

一个在诸多领域广为需要, 但至今并未解决的问题是寻找和设计可以在室温下工作的固态聚合物电解质。近日, 耶鲁大学钟明江团队利用 PEO 与聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 的高不相容性, 使用超短链 PEO 和 PDMS 构建混合接枝嵌段共聚物 (mGBCP), 得到具有不同相分离纳米结构的固态锂离子导体, 实现了室温下聚合物基固态电解质中锂离子的高效传输, 其电导率高达 $0.2 \text{ mS/cm}^{[31]}$ 。通过连接两个不同侧链的支化大分子单体 (BMM) 的开环易位聚合 (ROMP), 决定微相结构的两个嵌段以类交替形式构成了 mGBCP 的侧链。凭借其骨架的界面稳定作用和对混合熵的抑制, 低分子量 BMM 的无序结构可转化为有序纳米结构。研究表明, 将 mGBCP 中被固定的部分 PEO 侧链替换成能相对自由运动的线性 PEO 链, 可以显著提高其在室温下的电导率, 同时保持其粘弹性 (固态属性) 不受影响, 锂离子电导率随游离 PEO 短链质量分数的增加呈单调递增趋势, 有序的纳米结构不仅为 mGBCP 基固态电解质提供了离子运输通道, 同时在保持机械强度方面起到十分关键的作用^[32]。中国科学院

过程工程研究所的张锁江团队采用原位偶联反应的方法（如图 1 所示），用 3-氯丙基三甲氧基硅烷为桥联剂（CTMS），将无机固态电解质 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ （LGPS）与聚合物固态电解质聚乙二醇（PEG）和 PEO 通过化学键有效结合，设计制备出性能优异的柔性有机/无机复合固态电解质，该电解质有良好的界面相容性，在室温下具有较高的电导率（0.9 mS/cm）、良好的空气稳定性、较高的锂离子迁移数（0.68）和优异的锂金属相容性。采用该聚合物电解质制备的锂金属对称电池可在室温下长时间稳定循环（> 6700 h），组装成的全固态锂金属电池表现出较高的循环稳定性和库仑效率^[33]。沈阳材料科学国家研究中心利用多硫化锂的穿梭效应，通过原位电化学还原聚（乙二醇）甲基丙烯酸酯（PEGMA）与硫的共聚物，制备了 S_4Li 接枝的 PEO 基固态电解质，有效改善了界面稳定性，提升了锂离子的传输速率^[34]。

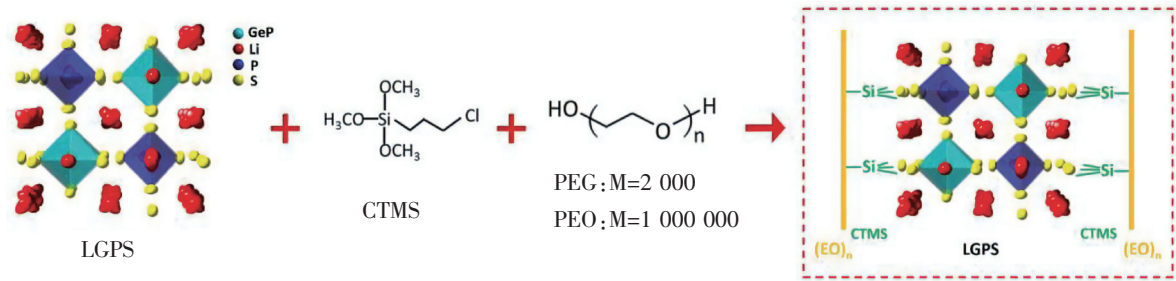


图 1 复合固态电解质的制备示意图

Fig.1 The schematic diagram of preparation of solid eleatolyte composite

PEG 能够提供丰富—OH 与 CTMS 发生化学反应，同时适当分子量的 PEG 具有比 PEO 更高的离子迁移能力和锂离子迁移数^[33]。

美国德雷塞尔大学 Li 课题组通过互穿交联 PEO 网络方式合成固态聚合物电解质^[35]。该方法通过添加少量聚碳酸丙烯酯，从而提高 PEO 聚合物离子导电率和链柔性，同时锂离子迁移数提升 3 倍。从锂离子传输的微观尺度出发，以有机小分子丁二腈（SN）替代常规的无机填料，通过调控 SN 和 EO 的摩尔比，在有效抑制 PEO 结晶，并弱化 EO 与锂离子结合力的基础上，实现了离子传输尺度上均质且快速的离子通路的形成，这样可以提升离子电导率 2 个数量级，固态电池在室温和低温也表现出优异的电化学性能^[36]。如图 2 所示，足够数量的 SN 可以和 PEO 构建具有连续和快速的 Li^+ 传输通道的均相固态聚合物电解质（Homo-SPE），这样使得 PEO 和 SN 在 Li^+ 结合位点尺度上形成连续复合结构，从而产生连续的快速 Li^+ 传输通道，提高离子电导率。

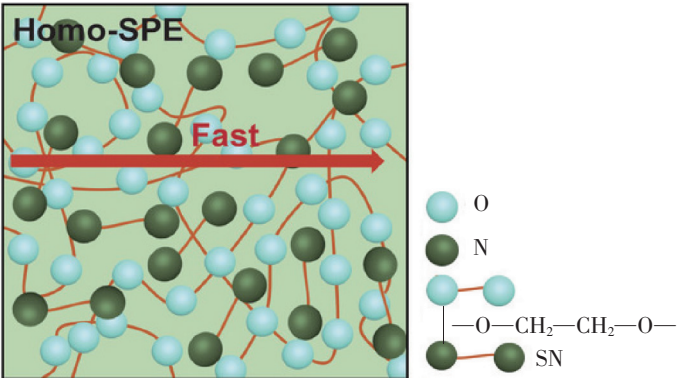


图 2 PEO 基电解质快速离子导体示意图

Fig.2 The schematic diagram of fast ionic conductor for PEO-based electrolyte

多孔 PI 聚酰亚胺（PI）薄膜具有高模量、不可燃、机械强度高等优点，可以抑制锂晶枝的生成。比利时 it4ip 公司采用径迹蚀刻加工技术得到多孔 Kapton PI 膜，与 PEO/LITFSI 合成复合固体电解质，基于该电解质的固态锂离子电池在 60 ℃ 下具有良好的循环性能，并能承受弯曲、切割和钉子穿透等滥用测试，能量密度为 246 W · h/kg，与液体电解质电池相当^[18]。PI/DBDPE 膜具有热稳定性、不可燃性和高机械强度，Cui 团队^[38]以多孔 PI 作为机械增强框架材料，添加阻燃剂（十溴二苯乙烷，DBDPE）和离子导电聚合物电解质（PEO/LITFSI），该物质与传统的隔膜/液体电解质相比，具有更高的能量密度，该团队制成的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 全电池在 60 ℃ 下表现出高倍率性能（在 1 C 下为

131 mA · h/g) 和循环性能 (在 C/2 倍率下, 300 个循环)。值得一提的是, 即使在火焰下测试, 该聚合物固态电解质制成的软包电池仍能正常工作。

1.2 聚碳酸酯

目前用于锂离子电池电解液的有机溶剂主要有环状碳酸酯和线型碳酸酯, 而聚碳酸酯可以看做是由多个具有高介电常数的碳酸酯重复单元组成, 因此被认为是一类可能实现高性能的聚合物电解质材料。碳酸酯基与锂离子的配位强度弱于 PEO 中 EO 基与锂离子的配位强度, 因此锂离子易于移动。聚碳酸酯可以通过羰基中的氧与锂离子结合, 锂离子的迁移同样遵循动态渗流模型。但聚碳酸酯中羰基对锂离子的配位作用要弱于 PEO 电解质中的 EO 基, 使得锂离子有更高的迁移自由度和迁移率。脂肪族聚碳酸酯类是一种新型的固态聚合物电解质, 由于其无定形结构, 柔性链段含有强极性碳酸酯基团和高介电常数, 因此, 在离子电导体、电化学稳定性和热稳定性方面有了很大的提高^[39]。上海科技大学物质学院刘巍课题组在高性能全固态锂电池的固体聚合物电解质方面取得重要进展^[40]。他们突破传统制备方法, 利用立体光固化成型 (SLA) 3D 打印技术, 以聚乙二醇二丙烯酸酯为聚合物基体原料, 3D 打印出一种具有三维表面结构的聚合物固态电解质, 使界面处的比表面积增大了 95%, 显著优化了电极与聚合物固态电解质之间的界面接触, 大大降低了界面阻抗。SLA 3D 打印技术为高性能的全固态锂电池提供了新的研究途径, 有希望应用于下一代的能量存储领域。脂肪族聚碳酸酯是聚合物电解质的首选, 包括聚三亚甲基碳酸酯 (PTMC)、聚碳酸乙烯酯 (PEC)、聚碳丙烯酯 (PPC)、聚碳酸亚乙烯酯 (PVC) 等。本文只对 PEC 和 PTMC 进行简要描述。

1.2.1 聚碳酸乙烯酯 (PEC)

重复单元中仅含有 2 个亚甲基基团的 PEC 是结构最简单的脂肪族聚碳酸酯, 其含有一种低供体浓度的官能团, 可以降低聚合物链与锂离子之间的配位键合作用, 提高离子电导率。但由于碳酸乙烯酯 (EC) 具有较好的稳定性, PEC 很难通过 EC 的开环反应进行可控聚合, 现通常利用二氧化碳和环氧乙烷可控合成高分子量的 PEC^[40]。Kimura 等^[41-47]多年来对 PEC 电解质进行了比较系统的研究, 他们通过添加不同种类及不同浓度锂盐, 如 LiBF_4 、 LiBETI 和 LiTFSI 等, 这些电解质会表现出与 PEO 电解质完全不同的性质, 即随着锂盐含量的增加会导致电解质的 T_g 降低, 离子电导率升高。由此推断, 在 PEC 和 PEO 电解质中, 离子的传导机理是不一样的, 他们使用 PEC/双 (氟磺酰) 亚胺锂 (LiFSI) 体系, 并研究了其中机理^[44]。结果表明, 在 PEO 电解质中锂离子会与 EO 的氧原子形成准交联结构, 而随着锂离子浓度的增加, 会产生更多的交联点, 阻碍了链段的运动, 造成 T_g 升高。PEC 电解质中加入少量 LiFSI 时, 可以观察到其 T_g 略有增加, 其原理与 PEO 电解质相似。然而, 随着更多 LiFSI 的加入, 电导率和 T_g 的变化趋势与 PEO 电解质明显不同, 这是因为在 PEC 电解质中锂离子与聚合物链上羰基形成的配位结构比较弱, 锂离子会有更强的自由迁移能力, 不易形成稳定的准交联结构。此外, FSI^- 阴离子作为增塑剂破坏了已经形成的准交联结构, 降低了电解质的 T_g 。

Tominaga 等^[42]报道了由 PEC 和 LiFSI 组成的新型固态聚合物电解质, 评估了 TiO_2 纳米粒子对聚合物体系的影响。Okumura 等^[49]研究发现 PEC - LiTFSI 聚合物电解质的锂离子迁移数 (t_{Li}) 为 0.4, 是 PEO 基聚合物电解质的 4 倍。当 LiTFSI 浓度增加到 0.2 mol/L 时, PEC - LiTFSI 聚合物的离子电导率在 20 °C 可以达到 0.47 mS/cm⁻¹, 但其机械强度会随之下降, 从而影响电池的安全性能。

1.2.2 聚三亚甲基碳酸酯 (PTMC)

作为低 T_g 脂肪族聚碳酸酯 PTMC 是十分具有吸引力的聚合物电解质基体。Smith 等^[49-52]首先研究了 PTMC 与不同锂盐如 LiCF_3SO_3 、 LiCl_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiPF_6 等复合的聚合物电解质, 发现其具有与 PEO 基聚合物电解质类似的性质, 电解质的 T_g 随着锂盐添加量的增加而增加, 在适当的盐浓度下达到最高的离子电导率。将 PTMC 与 LiSbF_6 混合得到透明的固态聚合物电解质, 随着 LiSbF_6 浓度

的升高, 其 T_g 和离子电导率都会逐渐降低。该固态电解质的电化学窗口大于 5 V, 但在室温下较低的离子电导率限制了它的使用^[49]。Barbosa 等^[50] 将 PTMC 与 LiPF_6 混合得到了机械强度高、电化学窗口宽 (4.5 V)、灵活性高、透明、完全无定型的聚合物电解质。

对 T_g 进行研究发现: 当 $n > 15$ ($\text{P}(\text{TMC})_n\text{LiPF}_6$) 时, T_g 变化不够显著, 只有当 $n < 15$, T_g 随着盐含量的增加才会显著增加, 当 $n = 5$, T_g 可达到最小值, 这说明离子和聚合物链之间的相互作用主要发生在锂盐浓度较高时。Barbosa 等对该电解质电导率进行了研究, 发现当温度达到 98 °C 时, 电导率可以达到最大 $4.79 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$, 室温下可达到 $1.78 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$, 对比之前文献报道的 $\text{PEO}_n\text{LiPF}_6$ 基电解质体系^[46], 其离子电导率在室温下会明显高于 PEO 基电解质, 但是当温度达到 70 °C 时, 离子电导率就会明显低于 PEO 基固态聚合物电解质。Smith 等^[52] 受此启发, 将催化聚合反应得到的 PTMC 分别与 LiCF_3SO_3 和 LiClO_4 混合, 合成了具有优异电化学性能的聚合物电解质。对于 $\text{PTMC/LiCF}_3\text{SO}_3$ 体系, 离子电导率随着 LiCF_3SO_3 浓度的增加而增加。当 $n = 12$ 时, (TMC)_n LiCF_3SO_3 离子电导率达到最高, 之后离子电导率逐渐降低, 原因可能是聚合物-锂盐的相互作用增大限制了高分子链段的运动, 从而导致离子电导率的降低。对于 PTMC/LiClO_4 体系, 离子电导率在 $T = 95 \text{ °C}$ 、 $n = 2$ 时 (TMC)_n LiClO_4 可以达到最高 ($3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$), 并且大于 LiCF_3SO_3 的离子电导率。

由于聚己内酯 (PCL) 的 T_g 较低, Mindemark 等^[53] 通过开环反应将 TMC 与 CL 共聚, 发现随着 CL 含量的增加, 可以实现电解质 T_g 的降低和离子电导率的提升。Sun 等^[54] 对 PTMC 和 $\text{P}(\text{TMC}-\text{CL})$ 的离子迁移行为进行了实验研究和理论计算, 发现 $\text{P}(\text{TMC}-\text{CL})$ 电解质的离子迁移率高于 PTMC。这一研究表明, 多官能团的协同作用对聚合物电解质性能的提高有着积极的作用。

1.3 其它聚合物电解质

刘军教授课题组以静电纺丝制备的聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP)/聚丙烯腈 (PAN)/聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP) 三明治结构的纳米纤维膜为支撑骨架, 以聚己内酯二醇 (PCL) 为聚合物电解质基体, 通过引入磷酸三甲酯 (TMP) 增塑剂来降低聚合物基体的结晶度, 提升其锂离子电导率, 采用一种创新的无溶剂法制备得到复合型固态电解质膜 PPT-CPE^[55]。

马来酸酐 (MA) 由于其独特的结构, 可以在电池的正负极形成稳定的 SEI 膜。其与 VC 一样, 分子中也有环状双键, 所以将 MA 通过聚合反应得到 PMA 基聚合物电解质也越来越受到研究者关注^[56]。MA 由于脆性较大, 所以需要经过特殊的处理。最近 Cui 课题组^[57] 将 $\text{P}(\text{MVE}-\text{MA})$ 聚合物电解质浇筑在纤维素骨架上, 得到刚柔并济的 PMM-CPE 电解质膜 (如图 3 所示)^[52]。

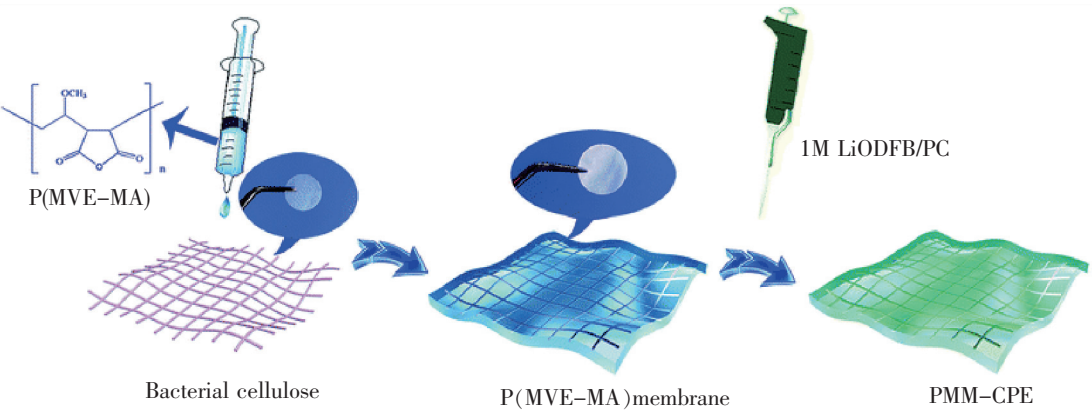


图 3 PMM-CPE 固态电解质制备示意图

Fig.3 The schematic diagram of prearion of PMM-CPE solid electrolyte

纤维素可以作为骨架支持 P (MVE - MA) 聚合物, 而 P (MVE - MA) 作为柔性聚合物可以有效地传导锂离子, 电化学窗口可达 5.2 V, 室温离子电导率为 2.83×10^{-3} S/cm。在 60℃ 高温下可以稳定循环 700 周, 容量保持率达 85%。

林欣蓉课题组利用电子效应调控 MOF 及电解质的孔道大小和极性, 报道了一种负载胺官能化的全固态纳米聚合物电解质 (UIO - 66 - NH₂@P)。这种新型纳米聚合物电解质显著增强了锂电沉积的稳定性, 在上百个充放电循环和长达 1500 h 的剥离沉积下均未出现锂离子电沉积不稳定迹象, 极大抑制了锂枝晶的生长, 并且循环性能比传统的 PEO 聚合物电解质延长了数十倍。通过对照实验发现, 相反电子效应的聚合物电解质具有明显的反向性能, 验证了合理分子设计对 MOFs 孔隙中锂离子的沉积行为和锂离子电池的循环性能具有重要的调控作用。鉴于固态电解质体系丰富的结构 - 性能关系, 此基于电子效应的新发现可为新型电解质材料设计及优化带来新的契机^[58]。

香港城市大学支春义教授^[59]报道了一种原位聚合的无定形固体聚 (1, 3 - 二氧戊烷) 电解质, 其在室温下表现出 19.6 mS/cm 的高锂离子电导率, 低界面阻抗, 超 1800 h 的可逆镀锌/剥离循环, 均匀无枝晶锌沉积以及非干性。结果显示, 该聚合物电解质可以完全暴露在开放大气中的 in - plane 交指结构器件中, 并稳定工作 30 d 以上, 几乎没有重量损失和电化学性能衰减。此外, 夹层结构装置在发生火灾的情况下可正常工作 40 min 以上。同时, 使用原位形成的 SPE 界面阻抗和容量在经过各种弯曲测试后几乎保持不变, 这是柔性/耐磨器件的关键指标。

北京科技大学范丽珍团队^[60]采用无溶剂的简单研磨方法制备了三维 Li_{6.75}La₃Zr_{1.75}Ta_{0.25}O₁₂ (LLZTO) 自支撑骨架, 随后, 用丁二腈固态电解质填充柔性 3D - LLZTO 骨架, 得到了石榴石基复合电解质。由于石榴石陶瓷质量高 (80.4%) 和 PTFE 粘结剂的高耐热性, 这种复合电解质膜具有不燃性和优异的高加工性, 其电化学窗口为 4.8 V, 离子迁移数高达 0.53。相互连接的 LLZTO 颗粒和丁二腈之间的连续锂离子转移通道, 以及柔性电解质/电极界面共同实现了高的室温离子导电性 (1.2×10^{-4} S/cm) 和锂对称电池的长循环稳定性。此外, 由薄复合电解质制备的 LiFePO₄ | Li 和 LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ | Li 电池的放电比容量分别为 153 和 158 mA · h/g, 并且在室温下具有良好的循环稳定性。

2 展望

下一代安全、高能密度锂金属电池迫切需要具有不燃性、高离子导电性、低界面电阻和良好加工性能的固态电解质。结合“刚柔并济”的设计理念, 通过多元协同体系, 有效构筑出综合性能优异的低温固态聚合物电解质迫在眉睫。

综合目前文献报道, 今后聚合物电解质发展主要有以下几个方面:

- 1) 在保证机械强度下, 降低聚合物链段的分子链长度, 提高流动性;
- 2) 在分子链段中引入超离域基团, 可有效提高温室下的离子电导率;
- 3) 引入低 T_g 柔性骨架可促进链的运动, 进而提高锂离子迁移数;
- 4) 引入疏水性模块保证机械强度的同时, 也可诱导自组装形成较多的锂离子通道;
- 5) 添加交联活性位点, 允许自组装后再进行交联;
- 6) 在不影响锂离子传递的情况下, 适当加入塑化剂, 降低结晶度, 提高电导率;
- 7) 通过原位修饰形成的快速传导锂离子的人工固体电解质界面层缓解电解质和电极之间引力^[61], 从而提升电池界面安全性、界面稳定性和相容性。

[参考文献]

[1] 刘慧英, 朱梓忠. 锂离子电池负极材料 Li₂MgSi 的 Li 脱嵌性质研究 [J]. 集美大学学报 (自然科学版), 2007,

- 12 (1): 28-32.
- [2] CHEN N, ZHANG H Q, LI L, et al. Ionogel electrolytes for high-performance lithium batteries: a review [J]. *Adv. Energy Mater*, 2018, 8(12): 1702675.
- [3] 苟蕾, 赵少攀, 刘鹏刚, 等. 金属有机框架衍生的高性能锂离子电池负极 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合材料 [J]. *无机化学学报*, 2019, 35(10): 1834-1842.
- [4] 李明明, 王瑞琦. 高性能锂电池电极材料的设计与制造——评《锂离子电池电极材料》 [J]. *电池*, 2020, 50(2): 207-208.
- [5] 陈少华, 俞万能, 朱永怀. 全电游船锂电池组健康诊断平台 [J]. *集美大学学报 (自然科学版)*, 2019, 5(24): 364-370.
- [6] LI J C, MA C, CHI M F, et al. D Solid electrolyte: the key for high-voltage lithium batteries [J]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(4): 1401408.
- [7] ROJAE R, CAVALLO S, MOGURAMPELLY S, et al. Shahbazian-yassar highly-cyclable room-temperature phosphorene polymer electrolyte composites for Li metal batteries [J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(32): 1910749.
- [8] 许晓雄, 邱志军, 官亦标, 等. 全固态锂电池技术的研究现状与展望 [J]. *储能科学与技术*, 2013, 2(4): 331-341.
- [9] 陈立泉. 四十年固态锂电池——回顾与展望 [J]. *储能科学与技术*, 2016, 5(5): 605-606.
- [10] 陈卫祥, 杨兰生, 单忠强, 等. 全固态锂电池用聚合物电解质的研究 [J]. *电源技术*, 1996, 2: 50-54.
- [11] 傅桂瑜, 李磊, 林郑忠, 等. 磺胺二甲基嘧啶分子印迹聚合物的吸附性能分析 [J]. *集美大学学报: 自然科学版*, 2020, 3: 180-186.
- [12] 邱振平, 张英杰, 夏书标, 等. 无机全固态锂离子电池界面性能研究进展 [J]. *化学学报*, 2015, 73: 992-1001.
- [13] 范丽珍, 陈龙, 池上森, 等. 全固态锂离子电池关键材料——固态电解质研究进展 [J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(1): 21-34.
- [14] 姜鹏峰, 石元盛, 李康万, 等. 固态电解质锂镧锆氧 (LLZO) 的研究进展 [J]. *储能科学与技术*, 2020, 9(2): 523-537.
- [15] 李资颖, 磷酸钛铝锂固态电解质及其薄膜的制备与性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.
- [16] 孙滢智, 黄佳琦, 张学强, 等. 基于硫化物固态电解质的固态锂硫电池研究进展 [J]. *储能科学与技术*, 2017, 6(3): 464-478.
- [17] 刘娇, 怀永健, 王海文. 无机固态锂离子电池电解质研究进展 [J]. *电源技术*, 2015, 39(10): 2308-2311.
- [18] WAN J, XIE J, KONG X, et al. Ultrathin, flexible, solid polymer composite electrolyte enabled with aligned nanoporous host for lithium batteries [J]. *Nat Nanotechnol*, 2019, 14: 705-711.
- [19] 张鹏, 李琳琳, 何丹农, 等. 锂离子电池凝胶聚合物电解质研究进展 [J]. *高分子学报*, 2011, 2: 125-131.
- [20] 范欢欢, 周栋, 范丽珍, 等. 现场聚合制备锂离子电池用凝胶聚合物电解质研究进展 [J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(2): 134-139.
- [21] BERTHIER C, GORECKI W, MINIER M, et al. Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly (ethylene oxide) adducts [J]. *Solid State Ionics*, 1983, 11(1): 91-95.
- [22] CHEN R S, LI Q H, YU X Q, et al. Approaching practically accessible solid-state batteries: stability issues related to solid electrolytes and interfaces [J]. *Chem Rev*, 2020, 120(14): 6820-6877.
- [23] FENTON D E, PARKER J M, WRIGHT P V. Complexes of alkali metal ions with poly (ethylene oxide) [J]. *Polymer*, 1973, 14(11): 589.
- [24] WRIGHT P V. Electrical conductivity in ionic complexes of poly (ethylene oxide) [J]. *British Polymer J*, 1975, 7(5): 319-327.
- [25] ZHOU D, SHANMUKARAJ D, TKACHEVA A, et al. Polymer electrolytes for lithium-based batteries: advances and prospects [J]. *Chem*, 2019, 5: 2326.
- [26] 赵旭东, 朱文, 李镜人, 等. 全固态锂离子电池用 PEO 基聚合物电解质的研究进展 [J]. *材料导报*, 2014, 28(7): 13-17.

- [27] LIU Y, XU B Q, ZHANG W Y, et al. Composition modulation and structure design of inorganic-in-polymer composite solid electrolytes for advanced lithium batteries [J]. *Small*, 2020, 16(15): 1902813.
- [28] POZYCZKA K, MARANTOWICZ M, DYGAŚ J R, et al. Ionic conductivity and lithium transference number of poly (ethylene oxide): LiTFSI system [J]. *Electrochim Acta*, 2017, 227: 127-135.
- [29] YOUNG W S, ALBERT J N L, SCHANTZ A B, et al. Mixed-salt effects on the ionic conductivity of lithium-doped PEO-containing block copolymers [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(20): 8116-8123.
- [30] ZENG X X, YIN Y X, LI N W, et al. Reshaping lithium plating/stripping behavior via bifunctional polymer electrolyte for room-temperature solid Li metal batteries [J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(49): 15825-15828.
- [31] GUOZH, LE A N, FENG X, et al. Janus graft block copolymers: design of a polymer architecture for independently tuned nanostructures and polymer properties [J]. *Angew Chem Inter Ed*, 2018, 57(28): 8493-8497.
- [32] JI X, CAO M, FU X, et al. Efficient room-temperature solid-state lithium ion conductors enabled by mixed-graft block copolymer architectures [J]. *Giant*, 2020, 3: 100027.
- [33] PANK, ZHANG L, QIAN W, et al. A flexible ceramic/polymer hybrid solid electrolyte for solid-state lithium metal batteries [J]. *Adv Mater*, 2020, 32(17): 2000399.
- [34] SUN C, WANG Z, YIN L, et al. Fast lithium ion transport in solid polymer electrolytes from polysulfide-bridged copolymers [J]. *Nano Energy*, 2010, 75: 104976.
- [35] ZHENG Y W, LI X W, CHRISTOPHER Y. A novel de-coupling solid polymerelectrolyte via semi-interpenetrating network for lithium metal battery [J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 29: 42-51.
- [36] XU S, SUN Z, SUN C, et al. Homogeneous and fast ion conduction of PEO-based solid-state electrolyte at low temperature [J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(51): 2007172.
- [37] CUI Y, WAN J, YE Y, et al. A fireproof, lightweight, polymer-polymer solid-state electrolyte for safe lithium batteries [J]. *Nano Lett*, 2020, 20(3): 1686-1692.
- [38] ZHANG J J, YANG J F, DONG T T, et al. Aliphatic polycarbonate-based solid-state polymer electrolytes for advanced lithium batteries: advances and perspective [J]. *Small*, 2018, 14: 1800821.
- [39] HE Y, CHEN S, NIE L, et al. Stereolithography three-dimensional printing solid polymer electrolytes for all-solid-state lithium metal batteries [J]. *Nano Lett*, 2020, 20(10): 7136-7143.
- [40] XU J, FENG E, SONG J. Renaissance of aliphatic polycarbonates: new techniques and biomedical applications [J]. *J Appl Polymer Sci*, 2014, 131(5): 39822.
- [41] TOMINAGA Y, NANTHANA V, TOHYAMA D. Ionic conduction in poly (ethylene carbonate) -based rubbery electrolytes including lithium salts [J]. *Polymer J*, 2012, 44: 1155.
- [42] TOMINAGA Y, YAMAZAKI K. Fast Li-ion conduction in poly (ethylene carbonate) -based electrolytes and composites filled with TiO₂ nanoparticles [J]. *Chem Commun*, 2014, 50(34): 4448-4450.
- [43] KIMURA K, MATSUMOTO H, HASSOUN J, et al. A quaternary poly (ethylene carbonate) -lithium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide-ionic liquid-silica fiber composite polymer electrolyte for lithium batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2015, 175: 134-140.
- [44] KIMURA J M K, TOMINAGA Y. Correlation between solvation structure and ion-conductive behavior of concentrated poly (ethylene carbonate) -based electrolytes [J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 12385-12391.
- [45] KIMURA K, YAJIMA M, TOMINAGA Y. A highly-concentrated poly (ethylene carbonate) -based electrolyte for all-solid-state Li battery working at room temperature [J]. *Electrochem Commun*, 2016, 66: 46-48.
- [46] MORIOKA T, OTA K, TOMINAGA Y. Effect of oxyethylene side chains on ion-conductive properties of polycarbonate-based electrolytes [J]. *Polymer*, 2016, 84: 21-26.
- [47] MORIOKA T, NAKANO K, TOMINAGA Y. Ion-conductive properties of a polymer electrolyte based on ethylene carbonate/ethylene oxide random copolymer [J]. *Macromolecular Rapid Commun*, 2017, 38(8): 1600652.
- [48] OKUMURA T, NISHIMURA S. Lithium ion conductive properties of aliphatic polycarbonate [J]. *Solid State Ionics*, 2014, 267: 68-73.
- [49] SILVA M M, BARBOSA P, EVANS A, et al. Novel solid polymer electrolytes based on poly (trimethylene carbonate)

- and lithium hexafluoroantimonate [J]. Solid State Sci, 2006, 8(11): 1318-1321.
- [50] BARBOSA P C, RODRIGUES L C, SILVA M M, et al. Characterization of pTMC_n LiPF₆ solid polymer electrolytes [J]. Solid State Ionics, 2011, 193(1): 39-42.
- [51] RIETMAN E A, KAPLAN M L, CAVA R J. Lithium ion-poly (ethylene oxide) complexes I: effect of anion on conductivity [J]. Solid State Ionics, 1985, 17(1): 67-73.
- [52] SMITH M J, SILVA M M, CERQUEIRA S, et al. Preparation and characterization of a lithium ion conducting electrolyte based on poly (trimethylene carbonate) [J]. Solid State Ionics, 2001, 140(3/4): 345-351.
- [53] MINDEMARK J, TöRMÄ E, SUN B, et al. Copolymers of trimethylene carbonate and ϵ -caprolactone as electrolytes for lithium-ion batteries [J]. Polymer, 2015, 63(20): 91-98.
- [54] SUN B, MINDEMARK J, MOROZOV E V, et al. Ion transport in polycarbonate based solid polymer electrolytes: experimental and computational investigations [J]. Phys Chem Chem Phys, 2016, 18(14): 9504-9513.
- [55] 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 Appl Mater Interfaces, 2020, 12(19): 21586-21595.
- [56] 张建军, 张敏, 唐犇, 等. 马来酸酐及其衍生物用作锂电池关键材料的研究进展与展望 [J]. 中国材料进展, 2018, 11(37): 896-905.
- [57] DONG T, ZHANG J, XU G, et al. A multifunctional polymer electrolyte enables ultra-long cycle-life in a high-voltage lithium metal battery [J]. Energy Environ Sci, 2018, 11: 1197-1203.
- [58] QING X, LI J, WANG Z, et al. A functionalized metal organic framework-laden nanoporous polymer electrolyte for exceptionally stable lithium electrodeposition [J]. Chem Commun, 2020, 56: 15533-15536.
- [59] MA L, CHEN S, LI X, et al. Liquid-free all-solid-state Zn batteries and encapsulation-free flexible batteries enabled by *in situ* constructed polymer electrolyte [J]. Angew Chem Int Ed, 2020, 132(52): 24044-24052.
- [60] 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]. Adv Energy Mater, 2020, 10(12): 2070052.
- [61] WU N, LI Y, DOLOCAN A, et al. *In situ* formation of Li₃P layer enables fast Li⁺ conduction across Li/solid polymer electrolyte interface [J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(22): 2000831.

(责任编辑 陈 敏 英文审校 郑青榕)