

宋彦,马静,秦恩博,等. 聚合物固态电解质的研究进展[J]. 盐湖研究, 2024, 32(6): 94-104.

Song Y, Ma J, Qin E B, et al. Research progress of polymer solid electrolyte[J]. Journal of Salt Lake Research, 2024, 32(6): 94-104.

DOI: 10.3724/j.ahy.2024029

CSTR: 32273.14.j.ahy.2024029

聚合物固态电解质的研究进展

宋彦^{1#}, 马静^{1#}, 秦恩博¹, 李楠¹, 刘国栋¹, 王青磊^{1*}, 上官雪慧^{1*},
贾国风^{2*}, 李法强^{1*}

(1. 临沂大学材料科学与工程学院, 山东 临沂 276005;

2. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 锂电池已广泛应用于各个领域, 尤其是新能源汽车产业的飞速发展, 对锂电池的安全性和能量密度提出了更高的要求。目前商业化的锂电池普遍采用以碳酸酯有机溶剂和锂盐为主的液态电解质, 但存在易泄漏、易燃烧, 甚至爆炸等安全隐患, 严重阻碍了高性能锂电池的发展。相比于液态电解质, 聚合物固态电解质能够有效克服上述液态电解质的缺陷, 具有安全性好、电池能量密度高等优点。聚合物基质材料是聚合物固态电解质的关键, 研发高性能聚合物固态电解质已成为研究人员关注的焦点。基于此, 文章主要综述了聚合物固态电解质的发展历程及分类, 重点总结了聚环氧乙烷(PEO)及其衍生物、聚碳酸酯(PPC)、聚丙烯腈(PAN)、聚硅氧烷(PDMS)、聚偏氟乙烯(PVDF)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等基质材料的研究现状、优缺点及改性策略。此外, 对有机无机复合固态电解质进行了阐述。最后, 展望了聚合物固态电解质的发展趋势。

关键词: 锂电池; 固态电解质; 聚合物电解质; 复合固态电解质

中图分类号: O646.21

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2024)06-0094-11

随着国家“碳达峰”“碳中和”战略目标的提出, 大力发展清洁能源、推动新能源汽车产业发展已成为全社会共识。发展锂离子电池对缓解能源和环境危机、带动新旧动能转换、实现“双碳”战略目标具有重要意义。然而, 商用液态锂电池目前存在能量密度低、安全性差等缺陷。相比之下, 固态锂电池兼具高安全和高能量密度, 已成为我国能源转型、实现“双碳”目标的有效举措^[1]。

固态电解质是发展固态锂电池的关键议题, 目前主要分为无机固态电解质和聚合物固态电解质。无机固态电解质电极界面阻抗大、加工工艺不成熟, 在应用领域仍存在诸多限制。聚合物固态电解质与电极界面接触良好、易于加工, 在实现高比能固态锂

电池产业化方面具有明显优势, 研发高性能聚合物固态电解质也成为研究人员关注的焦点。

聚合物固态电解质主要由两部分组成, 锂盐和聚合物基质。其中, 聚合物是锂离子运动的载体, 锂盐是载流子。理想的锂盐应具备较低的晶格能, 便于解离。聚合物应具备较高的介电常数, 以促进离子的解离和运输。常见的聚合物基质材料主要包括: 聚环氧乙烷(PEO)及其衍生物、聚碳酸酯(PPC)、聚丙烯腈(PAN)、聚硅氧烷(PDMS)、聚偏氟乙烯(PVDF)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等。每种聚合物固态电解质体系都具有自己的优势和劣势, 理想的聚合物固态电解质至少应满足以下条件: ①较高的室温离子电导率($\geq 1.0 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$); ②较好

收稿日期: 2023-06-01; 修回日期: 2023-08-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(22209065); 青海省中央引导地方科技发展资金项目(2025年度张丽娟); 山东省自然科学基金项目(ZR2024ME183; ZR2021QE039; ZR2021QE149); 山东省高等学校青年创新团队人才引育计划(鲁教科函[2021]51号); 临沂大学校级教改目录(JG2022M41)

第一作者: 宋彦(2002-), 女, 本科生, 新能源材料与器件专业。Email: 1330271054@qq.com;

马静(2001-), 女, 本科生, 新能源材料与器件专业。Email: 201854849@qq.com。

通信作者: 王青磊(1988-), 男, 讲师, 博士, 主要从事聚合物固态电解质研究工作。Email: jushilei@126.com;

上官雪慧(1990-), 女, 副教授, 博士, 主要从事聚合物固态电解质研究工作。Email: shangguanxuehui@lyu.edu.cn;

贾国风(1986-), 女, 副研究员, 博士, 主要从事新能源材料研究工作。Email: gjfia@isl.ac.cn;

李法强(1975-), 男, 教授, 博士, 主要从事新能源材料研究工作。Email: lifaqiang@lyu.edu.cn。

的机械强度(≥ 30 MPa);③较高的电化学稳定性(≥ 4.0 V vs. Li/Li^+);④较好的热稳定性(≥ 150 $^{\circ}\text{C}$);⑤较高的锂离子迁移数;⑥良好的电极兼容性。因此,研发高性能聚合物固态电解质一直是关注的焦点^[2]。

基于此,本文详细总结了聚合物固态电解质的发展历程及分类。从研究现状、优缺点及改性策略等角度分别阐述了基于PEO及其衍生物、PPC、PAN、PDMS、PVDF和PMMA等基质聚合物固态电解质的研究进展。此外,对有机无机复合固态电解质的研究进展也进行了相关阐述。最后,总结与展望了聚合物固态电解质的发展趋势,为高性能聚合物固态电解质的发展提供了思路。

1 PEO及其衍生物基固态电解质

1.1 概述

PEO是被研究最早、最广泛的基质,其一般结构式为 $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ 。分子量小于 $20\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的又简称聚乙二醇(polyethylene glycol(PEG)),分子量大于 $20\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的为PEO^[3]。

1.2 现状

PEO具有介电常数高($\epsilon=8$)、对 Li^+ 溶解/解离能力强、便于加工等优势,但其室温结晶度高(70%~85%)。主流观点认为非晶相有利于离子的运输,如图1(a)中PEO非结晶相区域的醚氧原子与 Li^+ 形成配位,通过反复的配位-解离过程传输锂离子。极少数人员持相反的观点,认为晶相有利于离子传输[图1(b)]^[4]。通常认为,PEO结晶区域链段运动减慢,不利于离子的迁移。PEO基电解质主要缺陷如下:(1)室温离子电导率低($10^{-6}\sim 10^{-8}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$);(2)电化学窗口窄(< 4.0 V);(3)机械强度低;(4)可燃性。

1.3 改性策略

(1) 共混能够有效破坏PEO分子链的规则排列,降低PEO的结晶度,提高其离子电导率和尺寸稳定性。其优点是制备简单,易于调控各组分的物理特性。Wieczore等^[7]向PEO- LiClO_4 体系中混入高分子量的PMMA,发现PMMA能够有效抑制PEO的结晶度,提高了其离子电导率。Rocco等^[8]制备了PEO共混聚(甲基乙烯基醚-马来酸)(PMVE-Mac)固态电解质,研究发现PEO与PMVE-Mac之间的氢键作用抑制了PEO的结晶,增大了电解质体系的共混自由体积和链段运动性,PEO-PMVE-Mac-7.5 wt% LiClO_4

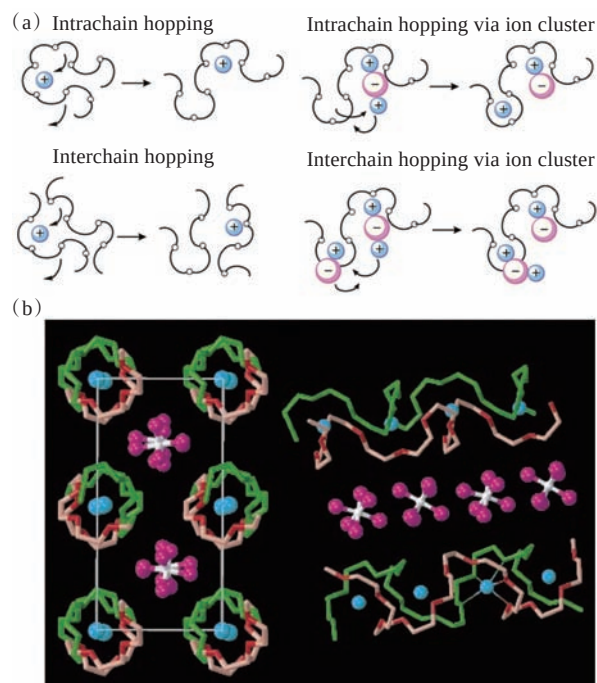


图1 PEO电解质中离子的传输机理(a)非晶相,(b)晶相^[5,6]

Fig. 1 The mechanism of ion transport in PEO electrolyte (a) amorphous phase, (b) crystalline phase^[5,6]

体系室温离子电导率接近 $1.0\times 10^{-5}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,电化学稳定窗口达到4.5 V。

(2) 共聚也是克服PEO基电解质缺陷的策略,包括线性共聚和接枝共聚,共聚物能够继承各自嵌段的优点,可以通过调控各组分的比例优化固态电解质的综合性能。Watanabe等^[9]合成了具有梳状结构的聚(环氧乙烷-co-2,2-甲氧基乙氧基缩水甘油醚),研究发现接枝的梳状侧链有效地提高了PEO的离子电导率,源于醚侧链辅助离子的快速传输。Bergfelt等^[10]通过原子转移自由基聚合制备三嵌段共聚物,聚甲基丙烯酸苄酯-聚(低聚乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸酯-聚甲基丙烯酸苄酯,甲基丙烯酸苄酯作为骨架链段,增强了固态膜的机械强度。

(3) 交联网络能够有效提高聚合物的尺寸稳定性。Daigle等^[11]通过乙二醇作为桥梁合成了甲基丙烯酸缩水甘油酯与聚乙二醇甲基丙烯酸甲酯的交联共聚物,其杨氏模量达到1 GPa。Khurana等^[12]设计合成了具有交联网络的聚醚电解质PEO-PE-PEG(PE为聚乙二醇),其25 $^{\circ}\text{C}$ 下离子电导率达到 $1.0\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,对锂枝晶有很好的抑制作用。

(4) 塑化剂能够提高PEO电解质的离子电导率。常用的塑化剂包括有机碳酸酯溶剂、丁二腈(SN)等。Cha等^[13]合成了基于PEO和聚(N,N-二甲氨基甲基

丙烯酸乙酯)的复合电解质,研究发现加入四乙二醇二甲醚或者碳酸乙烯酯时,其电解质的离子电导率可达 $4.7 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C), 远远高于未加任何塑化剂时的离子电导率 ($1.0 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。Echeverri 等^[14]系统研究了 PEO/SN/LiTFSI 自支撑固态膜,通过优化其离子电导率达到 $2.9 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)。

(5) 无机填料 (Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 等)能够有效提高 PEO 的机械强度和离子电导率。Li 等^[15]在 PEO 电解质中原位生成 SiO_2 , 其电解质的离子电导率达到 $1.2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (60 °C), 同时其电化学窗口拓展至 5.5 V。无机填料表面含有各种路易斯酸碱基团,与 PEO 路易斯酸碱相互作用,能够降低 PEO 的结晶度,提高离子电导率和电化学稳定窗口。

因此,PEO 基电解质的改性策略为:(1) 通过接枝、共聚、共混、添加塑化剂或者填料等方法抑制结晶度,提高离子电导率;(2) 引入耐高电压的基团或者通过分子间相互作用拓展电化学窗口;(3) 通过共混、共聚、交联的方法提高机械强度;(4) 引入阻燃添加剂或者在结构链段中引入阻燃性嵌段降低可燃性。

2 PPC 基固态电解质

相对于 PEO,聚碳酸酯具有高的介电常数。强极性的碳酸酯基团能够有效降低阴阳离子的相互作用,减少离子聚集,提高载流子数量,增强离子电导率。此外,聚碳酸酯基电解质具有较高的电化学稳定窗口,能够匹配高电压正极材料。目前,已开发的聚碳酸酯主要包括:聚碳酸亚乙烯酯(PVC)、聚碳酸乙烯酯(PEC)、聚碳酸丙烯酯(PPC)、聚三亚甲基碳酸酯(PTMC)等。然而,聚碳酸酯基固态电解质和锂金属的兼容性差,容易解聚,自支撑成膜能力还需提高。刚柔并济策略无疑是一种应用前景广阔的手段^[16]。

(1) PVC

PVC 是液态电解质中常用的添加剂,能够促进固态电解质界面膜(SEI)的形成,提高电池的循环寿命和库伦效率。Shriver 等^[17]首次合成了 PVC 和聚(1,3-二氧戊环-2-4,5,二草酸)(PVICOX),与三氟甲基磺酸锂(LiCF_3SO_3)结合后室温离子电导率分别达到 $1.0 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; PVICOX 较大的自由体积更有利于 Li^+ 的传输;但是复杂的合成工艺需要进一步优化。2016 年,崔等^[18]基于原位聚

合策略制备了 PVC-LiDFOB 电解质,室温离子电导率达到 $2.2 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, LiCoO_2/Li (2.5 ~ 4.3 V) 电池 50 °C、0.1C、150 次循环后容量保持率为 84%。Itoh 等^[19]将甲氧基低聚(乙烯氧基)乙基乙烯醚与 VC 共聚,引入侧链 EO 结构,有效提高了 PVC 的离子电导率,优化后离子电导率高达 $1.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (30 °C)。

(2) PEC

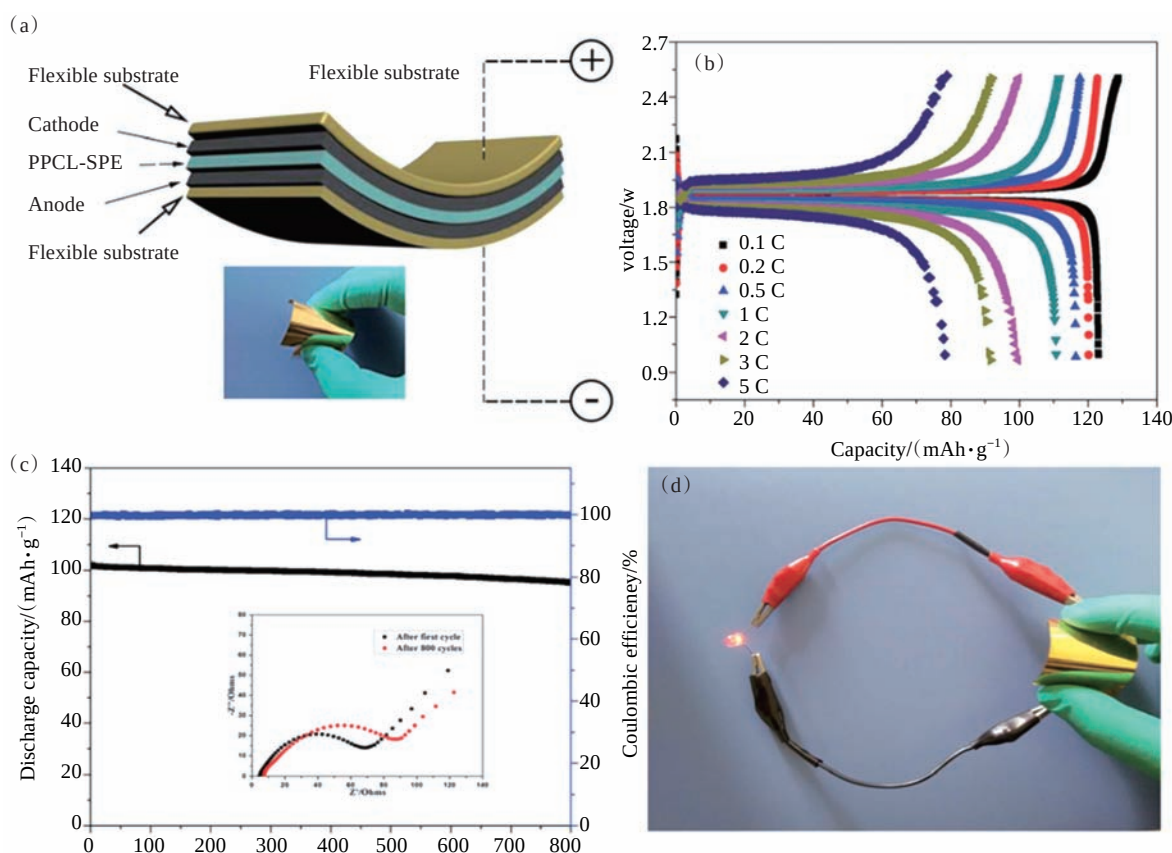
一般通过碳酸乙烯酯(EC)在碱性条件下开环聚合^[20],或者环氧单体和二氧化碳在氧化锌催化剂下开环聚合制备 PEC^[21]。Tominaga 等^[22]首次研究了 PEC-Li 电解质的离子传输行为,发现对于高氯酸锂(LiClO_4)和 LiCF_3SO_3 ,离子电导率随着锂盐浓度的增加先增加后减小,而 T_g 一直增加,这种趋势和 PEO 基电解质类似;然而对于四氟硼酸锂(LiBF_4)、双(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiTFSI)和双(氟磺酰亚胺)锂(LiFSI),离子电导率随着锂盐浓度的增加一直增加, T_g 一直减小。2014 年,Tominaga 等^[23]又发现高浓度锂盐的 $\text{PEC}_{1.43}\text{LiFSI}$ (70 mol% LiFSI) 电解质的 t_{Li^+} 达到 0.71,明显高于低浓度锂盐 $\text{PEC}_{3.23}\text{LiFSI}$ (31 mol% LiFSI) 电解质 (0.38); 当加入 1 wt% TiO_2 后, $\text{PEC}_{0.53}\text{LiFSI}$ (188 mol% LiFSI) 电解质的 t_{Li^+} 由 0.54 增加至 0.81,离子电导率达到 $1.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (40 °C)。LiFePO₄/PEC-LiFSI (80 wt%)/Li 电池 30 °C、0.1 C 下比容量达到 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[24]。

(3) PPC

PPC 是环氧丙烷和 CO_2 共聚的产物。为了加强其机械强度,Zhang 等^[25]采用刚柔并济的策略,使用纤维素作为刚性骨架的 PPC 电解质 20 °C 时离子电导率达到 $3.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,较高的离子电导率归功于 PPC 的无定型结构。同时,4.3 V $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{PPC}/\text{Li}$ 电池室温下表现出稳定的长循环性能和倍率性能。为进一步提高 PPC 的离子电导率和电化学窗口,Zhang 等^[26]制备了 PPC-LLZTO 完全自支撑复合电解质,20 °C 时离子电导率达到 $5.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,电化学窗口拓展至 4.6 V, $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池呈现了稳定的长循环性能和安全特性(图 2)。

(4) PTMC

环状三甲基碳酸酯在辛酸锡催化剂下开环聚合即可得到 PTMC^[27]。Smith 等^[28]报道的 PTMC-LiClO₄ 体系离子电导率可达到 $3.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (90 °C); PTMC-LiBF₄ 体系离子电导率达到 $3.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (95 °C),且电化学窗口为 4.5 V。2014 年,Sun 等^[27]



(a) 全固态 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池示意图; (b) 不同倍率下的充放电曲线; (c) 长循环性能曲线, 插图为首圈和 800 圈充放电循环后的阻抗谱图; (d) 电池弯曲柔性测试点亮 LED 灯, 温度为 20°C

图 2 $\text{LiFePO}_4/\text{PPC-LLZTO}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池的电池性能^[26]

Fig. 2 The battery performance of $\text{LiFePO}_4/\text{PPC-LLZTO}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cell^[26]

的研究发现 PTMC-LiTFSI 电解质 60°C 时离子电导率达到 $1.0 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 电池 0.2 C 下比容量达到 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Mindemark 等^[29]的研究表明, 向 PMC 中加入适量的聚己内酯能够明显提高其离子电导率和电池性能。

因此, 聚碳酸酯基团的引入能够有效地提高聚合物电解质的介电常数, 促进锂盐的解离, 提高其离子电导率。同时较高的电化学稳定性能够有效拓展聚合物电解质的电化学窗口, 改善同高电压正极的兼容性。

3 PAN 基固态电解质

PAN 结构式为 $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}\equiv\text{N}))_n-$, $\text{C}\equiv\text{N}$ 是强吸电子基团, 具有较高的电化学稳定性, 较高的介电常数 (例如乙腈 $\epsilon=36.6$) 有利于锂盐的解离。此外, 其热稳定性好、对电解液吸收能力强, 因此 PAN 聚合物

是固态和凝胶电解质的理想对象^[30]。然而, PAN 基固态电解质室温离子电导率低、成膜性差, PAN 基凝胶电解质与锂金属阳极接触后会发生严重的钝化^[31]。

(1) 采用共聚策略, 引入导离子嵌段可以有效地提高 PAN 基固态电解质的离子电导率。Kuo 等^[32]设计合成了基于 PAN-PEO 的共聚交联网络, 不仅提高了电解质的离子电导率, 还提高了电解液的吸液量, 基于 PAN-PEO 凝胶电解质 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 电池 1 C 下比容量达到 $149 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 100 次循环后几乎没有容量衰减。

(2) 提高锂盐的浓度可以提高 PAN 基固态电解质的离子电导率。Sun 等^[33]研究发现 PAN- LiCF_3SO_3 体系, 当锂盐含量由 $\text{N/Li}=12/1$, 增加至 $\text{N/Li}=1.2/1$ ($70 \text{ wt}\% \text{ LiCF}_3\text{SO}_3$), 其离子电导率增加 5 个数量级 ($\sim 1.0 \times 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 至 $\sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。这表明微观相分离材料中的连通性效应可能影响载流子的

长距离迁移。Forsyth等^[34]研究了PAN-LiCF₃SO₃电解质自由体积与离子电导率间的关系。添加锂盐至45 wt%的过程,体系的自由体积一直增加;当锂盐质量百分浓度高于45~70 wt%时,体系的自由体积几乎保持不变。此外,在较高的锂盐浓度下,离子电导率的渗流机制是主导的,一旦锂盐的浓度超过连通性渗流极限,锂盐就成为连续的,发挥“溶剂”的作用。大量实验结果表明,高盐体系中存在一种“熔盐”域的渗流路径^[35],而低浓度体系中则存在孤立的团簇或溶剂化离子^[30, 33]。

(3) 添加塑化剂可以有效地提高PAN基固态电解质的离子电导率。Ahmad等^[36]向PAN-LiCF₃SO₃体系中分别加入EC和PC,其室温最高离子电导率分别达到 $1.3 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $8.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,这源于EC具有较高的介电常数,促进了锂盐的解离。Wang等^[37]系统阐述了聚合物、锂盐和增塑剂三者的相互作用。认为在塑化的PAN基电解质中至少存在三种Li⁺的相互作用:(1)聚合物电解质中,凝胶态的Li⁺占主导;(2)室温下PAN链段运动很慢,对Li⁺电导率的贡献很少;(3)与增塑剂分子结合的Li⁺,其中Li⁺与增塑剂中的C=O基团或S=O基团结合。此外,增塑剂应该具备强大的竞争能力,能够解耦PAN-Li⁺的配位作用,但是这种能力也不能太大,以避免强大的Li⁺-增塑剂-阴离子配位。

(4) 添加无机填料可以有效地提高PAN基固态电解质的离子电导率。一般认为无机填料能够降低聚合物的结晶度,增加链段的运动^[38]。Chen-Yang等^[39]详细研究了PAN-LiClO₄- α -Al₂O₃体系,发现 T_g 随着 α -Al₂O₃含量的增加而增加,表明材料的自由体积降低了, α -Al₂O₃没有起到增塑剂的作用。FTIR提供的信息表明, α -Al₂O₃显著减弱了PAN的CN与Li⁺之间的配位作用,有助于Li⁺-ClO₄⁻的解离。陶瓷填料对复合聚合物电解质各组分间的相互作用及其微观结构有重要影响。Chen等^[40]基于路易斯酸碱相互作用,提出酸性纳米氧化物表面的Li⁺与H、碱性纳米氧化物表面的ClO₄⁻与O之间的竞争有助于Li⁺-ClO₄⁻离子对的分离。同时,这种竞争也减弱了Li⁺-CN的相互作用,整体增加了电解质中自由电荷载流子的含量,提高了电解质的离子电导率(图3)。

因此,聚丙烯腈基团的引入能够有效地提高聚合物电解质的介电常数,促进锂盐的解离,提高其离子电导率。聚丙烯腈的刚性骨架,能够提高聚合物

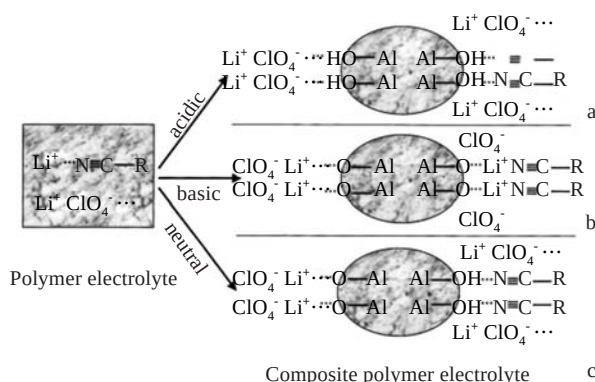


图3 PAN电解质与 α -Al₂O₃之间的路易斯酸碱作用^[40]

Fig. 3 Lewis acid-base interaction between PAN electrolyte and α -Al₂O₃^[40]

电解质的成膜能力和热尺寸稳定性。此外,较高的电化学稳定性能够有效拓展聚合物电解质的电化学窗口,改善同高电压正极的兼容性。

4 PDMS基固态电解质

硅氧烷具有结构多样性、高的化学稳定性和热稳定性,灵活的Si-O-Si骨架导致较低的 T_g 和无毒性,显示了作为固态电解质基质的潜能。目前硅氧烷基电解质的室温离子电导率达到 $6.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,同时电化学稳定窗口达到5 V。然而,硅氧烷基聚合物具有两个本质的缺陷:(1)离子绝缘的骨架;(2)对离子化合物溶解度很低。为了弥补上述不足,通常采用共聚、接枝、交联、共混的策略对其改性,设计新型的硅氧烷基电解质^[41]。

硅氧烷基电解质主要包括聚硅氧烷、倍半硅氧烷和低聚硅氧烷电解质。聚硅氧烷由无机骨架($\cdots \text{Si-O-Si-O-Si-O} \cdots$)和连接Si的有机侧链组成,结构式为 $[\text{R}_2\text{SiO}]_n$ (R为有机侧链)。倍半硅氧烷的结构式为 $[\text{RSiO}_{1.5}]_n$,主要包括笼状多面倍半硅氧烷(POSS)、原位形成倍半硅氧烷(iFODs)和梯状倍半硅氧烷(LPSQs)^[42]。此外,一系列低聚硅氧烷也被开发为锂电池的溶剂。

(1) 聚硅氧烷

聚硅氧烷具有灵活的Si-O-Si骨架,然而其存在两个固有的缺点:离子绝缘骨架和对离子化合物的溶解性差。为了弥补这些不足,一般采取共聚、接枝、交联、共混等策略对其修饰改性。早在1984年,Watanabe等^[43]首先通过二甲基二氯硅烷与乙二醇的缩聚反应合成了一种共聚物P(DMS-co-nEO),并报

道了P(DMS-co-nEO)的 T_g 在 $-103\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,远低于PEO($\sim -66\text{ }^{\circ}\text{C}$)。基于上述合成方法,Fonseca等^[44]进一步证明了以P(DMS-co-nEO)为基础的电解质,在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、5 wt% LiClO_4 存在下,离子电导率达到 $2.6 \times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,电化学稳定窗口约为5 V。

为了进一步提高离子电导率,在侧链引入短EO链段。一系列基于聚硅氧烷的线性单梳状聚合物(D_nN_m)比上述共聚物具有更高的离子电导率,其最高的离子电导率达到 $6.0 \times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (D_nN_3)^[45]。尽管它们的离子电导率很高,但上述材料侧链接枝方式基于Si-O-C基团,易水解。为了减少水解问题,B. Oh^[46]和Zhang等^[47]通过丙基键(称为“间隔键”,即Si-C-C-C基团接枝)合成了一系列具有短EO侧链的梳状聚硅氧烷(D_nS_m),其离子电导率约为 $1.0 \times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。同时,他们的研究表明:在相同锂盐浓度下,间隔型硅氧烷(D_nS_m)电解质的离子电导率低于非间隔型硅氧烷

(D_nS_m)基电解质。这可能是由于间隔键($-(\text{CH}_2)_3-$)的存在,使聚合物极性减少,黏度增加,从而降低了离子电导率。此外,这些聚合物电解质的电化学特性也取决于EO链段的长度以及锂盐的种类。

交联网状结构能够有效地提高聚硅氧烷电解质的机械强度,即使在高温下也表现出优异的尺寸稳定性和机械强度。从制备方法上看,目前报道的交联聚硅氧烷基聚合物主要通过自由基聚合、硅氢化反应、溶胶-凝胶法等几种交联策略来获得^[42]。

(2) 倍半硅氧烷

化学分子式为 $[\text{RSiO}_{1.5}]_n$ 的倍半硅氧烷是纳米结构有机-无机杂化材料中最引人注目的例子之一,其中R是一个氢原子或一个有机官能团,如烷基、烷基烯基、丙烯酸酯、羟基和环氧基等。倍半硅氧烷主要分为四种类型:随机型、梯型、笼型和部分型倍半硅氧烷(图4)。

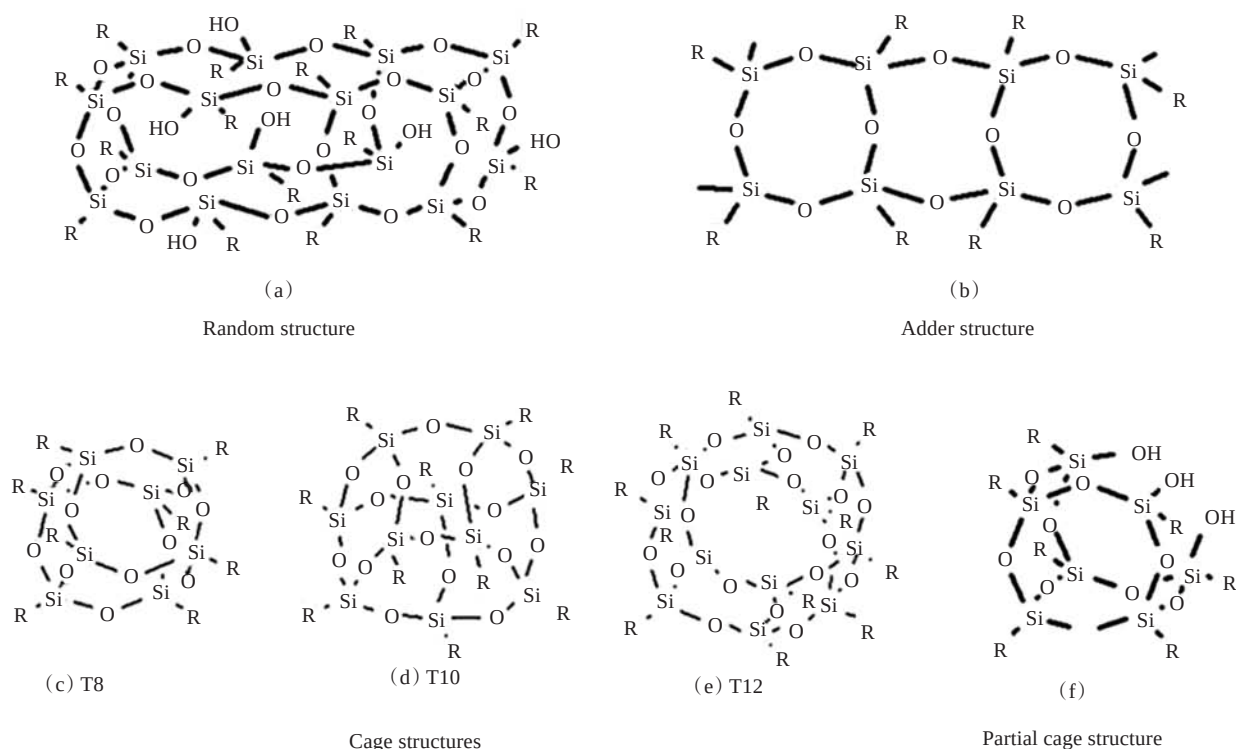


图4 倍半硅氧烷的结构^[42]

Fig. 4 The structures of silsesquioxanes^[42]

(3) 低聚硅氧烷

一些低聚硅氧烷如环硅氧烷、四硅氧烷、三硅氧烷和含有不同长度EO链的二硅氧烷已被用作锂电池溶剂,与聚硅氧烷电解质相比,这些低黏度的低聚硅氧烷电解质具有更高的离子导电率,但由于醚

基的抗氧化性较低,氧化分解电压一般低于4.5 V (vs. Li/Li^+)。为了拓展它们的电化学窗口,最近Jeschke和Pohl等合成了具有氨基甲酸酯和氰基的二硅氧烷^[48,49]。研究表明,含氨基甲酸盐的二硅氧烷在室温下电化学稳定性可达4.5 V,离子电导率可

达 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [48]。氟功能化的二硅氧烷-LiTFSI 电解质对铝集流体腐蚀有抑制作用,其电化学稳定窗口拓展至 5.6 V (vs. Li/Li⁺) [49]。

因此,硅氧烷基团的引入能够有效地提高聚合物电解质的热稳定性和电化学稳定性,然而目前对于硅氧烷基电解质的研究相对较少。

5 PVDF 基固态电解质

PVDF 结构式为 $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n-$, 由于强吸电子基团 C-F 存在,使其具有较高的电化学稳定性,较高的介电常数 ($\epsilon=8.4$) 有利于锂盐的解离。与 PEO 相比, PVDF 具有更好的热稳定性、电化学稳定性和力学性能。PVDF 对液态电解质的亲和力较强,长期以来一直被用于锂电池凝胶聚合物电解质的制备 [50]。PVDF 也具有较好的黏结性能,一直被用作锂电池的黏结剂 [51]。

然而,半结晶的 PVDF 基质,离子传导能力差, Li 与 F 具有较强的反应活性,容易生成 LiF 等杂质,适量的 LiF 有助于稳定界面,但过多的 LiF 反而增大了界面阻抗,对电池体系是不利的。为了降低结晶度,经常在 PVDF 聚合物链中引入六氟丙烯 (HFP),制备聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP, $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n-(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3))_m-$) 或者引入塑化剂以提高 PVDF 基固态电解质的离子电导率 [52]。与无机填料或者无机固态电解质复合也能够有效加强 PVDF 基固态电解质的机械强度、提高其离子电导率 [53]。为改善与锂金属的兼容性,锂盐的选择很重要,南策文院士课题组 [54] 报道了 PVDF-LiFSI 体系能够原位形成镶嵌结构稳定均匀的纳米级界面层,有效地抑制了锂枝晶, 4.2 V LiCoO₂/Li 电池 200 个循环几乎没有衰减。PVDF 基质自身也是可燃的,与阻燃剂共混或者在分子链中引入阻燃性的嵌段可有效降低燃烧性 [55]。

因此,含氟基团的引入能够有效地提高聚合物电解质的吸电子能力,改善其氧化稳定性 [56]。同时,也能提高其热稳定性和力学性能。然而,除 PVDF 和 PVDF-HFP 体系外,由于合成条件苛刻、合成工艺困难等原因,氟代聚合物的报道相对较少。

6 PMMA 基固态电解质

PMMA 结构式为 $-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3))_n-$ 。

PMMA 基电解质对 Li 电极的反应性较小。PMMA 侧链上的极性羰基可以与 Li⁺ 形成配位键,导致快速的离子传输 [57]。同时,侧链的羰基与碳酸酯类增塑剂中的氧有很强的相互作用力,能够包容大量的液态电解质,容易作为凝胶电解质基质,形成的凝胶电解质与金属锂电极的界面阻抗低,具有较好的界面稳定性。

1985 年, Iijima 和 Toyoguchi [58] 首次报道了 PMMA 基凝胶电解质,其室温离子电导率达到了 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。然而,室温较低的离子电导率、自身的脆性限制了其作为自支撑全固态电解质的使用。PMMA 在有机碳酸酯类电解液中也有一定的溶解性,可以通过共聚、共混(聚合物和填料)、接枝、交联等方法对其改性,提高其力学性能、室温离子电导率等综合性能 [59]。Song 等 [60] 制备了一种由 PVDF-HFP、PMMA、Li_{1.3}Al_{0.7}Ti_{1.7}(PO₄)₃ 和 SN 组成的新型固态电解质,其中 PMMA 作为聚合物基体以改善 SN 的润湿性。由于 PMMA 的加入,固态电解质的室温离子电导率得到提升,获得了与锂金属负极间更好的界面接触以及更稳定的固态电解质界面。

7 其他基质固态电解质

表 1 总结了上述聚合物基质材料的优缺点及改性策略。除上述聚合物基质外,聚氯乙烯 (PVC, $\epsilon=3$) 也是一种广泛使用的聚合物,其价格远远低于 PEO、PVDF、PVDF-HFP、PAN 和 PMMA。H 和 Cl 原子之间的偶极-偶极相互作用,使其具有良好的机械稳定性,同时其在液态电解质中的溶解度较低,也经常被用作凝胶电解质基质。聚磷腈基电解质,类似于聚硅氧烷,聚磷腈基聚合物由无机骨架 $-\text{P}=\text{N}-$ 和连接 P 的有机侧链组成,结构式为 $([\text{R}_2-\text{P}=\text{N}-])_n$ (R 为有机侧链)。聚磷腈基聚合物具有多种取代基共价结合于高分子骨架上,显示了结构多样性,同时灵活的骨架导致较低的 T_g [5]。塑晶基固态电解质(以丁二腈为主)也引起了研究人员的关注,展示出较高的室温离子电导率和较宽的电化学窗口。但塑晶基固态电解质一般具有较差的机械强度,往往通过共混、原位(或光)聚合、刚柔并济的策略进行改性 [30, 61]。单离子导体基聚合物电解质具有较高的 t_{Li^+} , 有效降低了浓差极化,但其往往具有较低的离子电导率 [62]。

表1 聚合物基质材料性能对比
Table 1 The performance comparison of polymer matrix materials

基 质	优 点	缺 点	改性策略
PEO 及其衍生物	较高的介电常数($\epsilon = 8$)、 Li^+ 溶解/解离能力强、便于加工	室温离子电导率低、电化学窗口窄、机械强度低、可燃性	共混、共聚、交联网络、塑化剂、无机填料
PPC	高介电常数、较高的电化学稳定窗口	和锂金属的兼容性差、容易解聚、成膜性差	共聚、交联网络、“刚柔并济”策略
PAN	较高的介电常数($\epsilon = 36.6$)、热稳定性好、对电解液吸收能力强	室温离子电导率低、成膜性差、钝化锂金属	共聚、高锂盐策略、塑化剂、无机填料
PDMS	结构多样性、高的化学稳定性和热稳定性	离子绝缘的骨架、对离子化合物溶解度低	共聚、接枝、交联、共混
PVDF	较高的介电常数($\epsilon = 8.4$)、热稳定性高、电化学稳定性高、力学性能较强	室温离子电导率低	高锂盐策略、无机填料
PMMA	和锂金属的兼容性好	室温离子电导率低	塑化剂、无机填料

8 有机无机复合固态电解质

近几年,有机无机复合固态电解质受到了越来越多的关注,其继承了无机固态电解质和有机固态电解质各自的优点^[57,63]。一般,无机填料分为惰性填料和活性填料。惰性填料为自身不参与离子运输的无机物,如 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 等;活性填料为自身能够传导离子的无机物,如 Li_3N 、LLZTO、LiGePS等。相对于惰性填料,活性填料的复合电解质表现出更为优异的性能。

近几年,原位聚合^[64]、三明治结构^[65-67]、多孔结构^[68]以及3D渗流网络的^[69]复合固态电解质表现出较高的离子电导率,较宽的电化学窗口和较好的高电压循环性能。Zhao等^[70]报道了一种柔性阴离子固定化的PEO/LLZTO复合电解质,用作无枝晶锂金属阳极。Cui等^[68]发现,在30℃下,定向排列的无机导锂离子纳米线复合电解质的离子电导率为 $6.05 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,比随机排列纳米线和纳米颗粒的复合电解质高出一个数量级。Yu等^[69]发现具有渗流网络的LLTO复合电解质离子电导率在室温下可提高至 $8.8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Guo^[65,66]和Xu^[67]设计了适用于高电压LMBs的多层复合电解质。

因此,相对于聚合物固态电解质,有机无机复合固态电解质既继承了聚合物固态电解质的优点,也结合了无机固态电解质的优势。复合固态电解质的发展无疑是未来聚合物固态电解质发展的一个方向^[71]。

9 结 语

目前,聚合物基固态电解质是构建高安全锂电

池最有前景的电解质之一,该类电解质将有望取代液态电解质,满足发展高安全、高比能锂电池的需求。聚合物固态电解质的优势在于本身聚合物基体的机械稳定性、不易泄漏、界面稳定性以及柔韧性等,但由于其室温离子电导率较低,限制了其进一步发展。为此,开发高性能聚合物固态电解质,并使其在室温下具有优良的电化学性能尤为重要。本文主要总结了几种常见的聚合物固态电解质的研究现状,针对缺陷总结了相应的解决策略。

在今后的研究中,可以结合物理和化学改性方法,采用共聚、共混、接枝、交联等手段,或添加塑化剂及无机填料等方式,对材料进行改性,以提升其力学性能、室温离子电导率以及电化学窗口等综合性能。同时,也可借助大数据计算技术,初步了解并筛选出具有优良性能的聚合物结构,随后进行精确的合成工作。随着高安全、高性能锂电池的发展及市场需求,开发高性能的多功能性聚合物电解质迫在眉睫^[3]。

总的来说,室温下具有优异的电化学性能(离子电导率高、电化学窗口宽、循环稳定性好),同时具有良好界面稳定性的高性能聚合物固态电解质是未来研究方向之一,将有助于高安全、高比能固态锂电池的发展。

近几年,基于原位聚合策略合成的PEO基聚合物固态电解质取得了很大突破,有效地降低了界面阻抗,便于大规模实际生产^[53,72]。此外,基于原位聚合的功能性电解质^[73](如:防热冲击电解质^[72]、热响应型电解质^[74]、自修复型电解质、锂保护电解质^[75])也取得了很大进展。

参考文献

[1] Wang Q, Dong T, Zhou Q, et al. An in-situ generated composite solid-state electrolyte towards high-voltage lithium metal batter-

- ies[J]. *Science China Chemistry*, 2022, 65(5): 934-942.
- [2] 王青磊, 王涵, 马静, 等. 聚环氧乙烷聚合物固态电解质的现状及改性策略[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(4): 164-172.
 - [3] Xiong Z, Wang Z, Zhou W, *et al.* 4.2V polymer all-solid-state lithium batteries enabled by high-concentration PEO solid electrolytes[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 57: 171-179.
 - [4] Christie A M, Lilley S J, Staunton E, *et al.* Increasing the conductivity of crystalline polymer electrolytes[J]. *Nature*, 2005, 433: 50-53.
 - [5] Xue Z, He D, Xie X. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(38): 19218-19253.
 - [6] Macglashan G S, Andreev Y G, Bruce P G. Structure of the polymer electrolyte poly(ethylene oxide)₆:LiAsF₆[J]. *Nature*, 1999, 398(6730): 792-794.
 - [7] Wiczeorek W, Such K, Florjanczyk Z, *et al.* Polyether, polyacrylamide, LiClO₄ composite electrolytes with enhanced conductivity[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1994, 98: 6840-6850.
 - [8] Rocco A M, Da Fonseca C P, Pereira R P. A polymeric solid electrolyte based on a binary blend of poly(ethylene oxide), poly(methyl vinyl ether-maleic acid) and LiClO₄[J]. *Polymer*, 2002, 43(13): 3601-3609.
 - [9] Watanabe M, Endo T, Nishimoto A, *et al.* High ionic conductivity and electrode interface properties of polymer electrolytes based on high molecular weight branched polyether[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81(9): 786-789.
 - [10] Bergfelt A, Rubatat L, Brandell D, *et al.* Poly(benzyl methacrylate)-poly[(oligo ethylene glycol) methyl ether methacrylate] triblock-copolymers as solid electrolyte for lithium batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2018, 321: 55-61.
 - [11] Daigle J C, Asakawa Y, Vijh A, *et al.* Exceptionally stable polymer electrolyte for a lithium battery based on cross-linking by a residue-free process[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 332: 213-221.
 - [12] Khurana R, Schaefer J L, Archer L A, *et al.* Suppression of lithium dendrite growth using cross-linked polyethylene/poly(ethylene oxide) electrolytes: A new approach for practical lithium-metal polymer batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(20): 7395-7402.
 - [13] Cha E H, Macfarlane D R, Forsyth M, *et al.* Ionic conductivity studies of polymeric electrolytes containing lithium salt with plasticizer[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(2): 335-338.
 - [14] Echeverri M, Kim N, Kyu T. Ionic conductivity in relation to ternary phase diagram of poly(ethylene oxide), succinonitrile, and lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide blends[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(15): 6068-6077.
 - [15] Lin D, Liu W, Liu Y, *et al.* High ionic conductivity of composite solid polymer electrolyte via in situ synthesis of monodispersed SiO₂ nanospheres in poly(ethylene oxide)[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(1): 459-465.
 - [16] Zhou Q, Zhang J, Cui G. Rigid-flexible coupling polymer electrolytes toward high-energy Lithium batteries[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2018, 303(11): 1800337.
 - [17] Wei X, Shrive D F. Highly conductive polymer electrolytes containing rigid polymers[J]. *Chemistry of Materials*, 1998, 10: 307-2308.
 - [18] Chai J, Liu Z, Ma J, *et al.* In situ generation of poly(vinylene carbonate) based solid electrolyte with interfacial stability for LiCoO₂ Lithium batteries[J]. *Advanced Science*, 2016: 1600377.
 - [19] Itoh T, Fujita K, Inoue K, *et al.* Solid polymer electrolytes based on alternating copolymers of vinyl ethers with methoxy oligo(ethyleneoxy)ethyl groups and vinylene carbonate[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 112: 221-229.
 - [20] Kwon S J, Kim D G, Shim J, *et al.* Preparation of organic/inorganic hybrid semi-interpenetrating network polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide-co-ethylene carbonate) for all-solid-state lithium batteries at elevated temperatures[J]. *Polymer*, 2014, 55(12): 2799-2808.
 - [21] Nakamura M, Tominaga Y. Utilization of carbon dioxide for polymer electrolytes [II]: Synthesis of alternating copolymers with glycidyl ethers as novel ion-conductive polymers[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 57: 36-39.
 - [22] Tominaga Y, Nanthana V, Tohyama D. Ionic conduction in poly(ethylene carbonate)-based rubbery electrolytes including lithium salts[J]. *Polymer Journal*, 2012, 44(12): 1155-1158.
 - [23] Tominaga Y, Yamazaki K. Fast Li-ion conduction in poly(ethylene carbonate)-based electrolytes and composites filled with TiO₂ nanoparticles[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(34): 4448-4450.
 - [24] 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]. *Electrochemistry Communications*, 2016, 66: 46-48.
 - [25] Zhang J, Zhao J, Yue L, *et al.* Safety-reinforced poly(propylene carbonate)-based all-solid-state polymer electrolyte for ambient-temperature solid polymer lithium batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(24): 1501082.
 - [26] Zhang J, Zang X, Wen H, *et al.* High-voltage and free-standing poly(propylene carbonate)/Li_{6.75}La₃Zr_{1.75}Ta_{0.25}O₁₂ composite solid electrolyte for wide temperature range and flexible solid lithium ion battery[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(10): 4940-4948.
 - [27] Sun B, Mindemark J, Edström K, *et al.* Polycarbonate-based solid polymer electrolytes for Li-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2014, 262: 738-742.
 - [28] Silva M M, Barros S C, Smith M J, *et al.* Characterization of solid polymer electrolytes based on poly(trimethylenecarbonate) and lithium tetrafluoroborate[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(12): 1887-1891.
 - [29] Mindemark J, Sun B, Torma E, *et al.* High-performance solid polymer electrolytes for lithium batteries operational at ambient temperature[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 298: 166-170.
 - [30] Hu P, Chai J, Duan Y, *et al.* Progress in nitrile-based polymer electrolytes for high performance lithium batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(26): 10070-10083.
 - [31] Groce F, Gerace F, Dautzenberg G, *et al.* Synthesis and characterization of highly conducting gel electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 1994, 39(14): 2187-2194.
 - [32] Kuo P L, Wu C A, Lu C Y, *et al.* High performance of transferring lithium ion for polyacrylonitrile-interpenetrating cross-linked polyoxyethylene network as gel polymer electrolyte[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(5): 3156.
 - [33] Ferry A, Edman L, Forsyth M, *et al.* Connectivity, ionic interac-

- tions, and migration in a fast-ion-conducting polymer-in-salt electrolyte based on poly(acrylonitrile) and LiCF_3SO_3 [J]. Journal of Applied Physics, 1999, 86(4): 2346-2348.
- [34] Forsyth M, Sun J, Macfarlane D R, *et al.* Compositional dependence of free volume in PAN/ LiCF_3SO_3 polymer-in-salt electrolytes and the effect on ionic conductivity[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2000, 38(2): 341-350.
- [35] Sun M, Zeng Z, Zhong W, *et al.* In situ prepared "polymer-in-salt" electrolytes enabling high-voltage lithium metal batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(21): 11732-11741.
- [36] Ahmad A, Isa K B M, Osman Z. Conductivity and structural studies of plasticized polyacrylonitrile (PAN) -lithium tri fl ate polymer electrolyte films[J]. Sains Malaysiana, 2011, 40(7): 691-694.
- [37] Wong Z, Huang B, Huang H, *et al.* A vibrational spectroscopic study on the interaction between lithium salt and ethylene carbonate plasticizer for PAN-based electrolytes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(5): 1510-1514.
- [38] Zhang J, Zeng Y, Li Q, *et al.* Polymer-in-salt electrolyte enables ultrahigh ionic conductivity for advanced solid-state lithium metal batteries[J]. Energy Storage Materials, 2023, 54: 440-449.
- [39] Chen-Yang Y W, Chen H C, Lin F J, *et al.* Polyacrylonitrile electrolytes: 1. A novel high-conductivity composite polymer electrolyte based on PAN, LiClO_4 and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. Solid State Ionics, 2002, 150(3): 327-335.
- [40] Wang Z, Hu Y, Chen L. Some studies on electrolytes for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2005, 146(1): 51-57.
- [41] Zhang Q, Liu K, Ding F, *et al.* Recent advances in solid polymer electrolytes for lithium batteries[J]. Nano Research, 2017, 10(12): 4139-4174.
- [42] Wang Q, Zhang H, Cui Z, *et al.* Siloxane-based polymer electrolytes for solid-state lithium batteries[J]. Energy Storage Materials, 2019, 23: 466-490.
- [43] Nagaoka K, Naruse H, Shinohara I, *et al.* High ionic conductivity in poly(dimethyl siloxane-co-ethylene oxide) dissolving lithium perchlorate[J]. Journal of Polymer Science Polymer Letters Edition, 1984, 22(22): 659-663.
- [44] Fonseca C P, Neves S. Characterization of polymer electrolytes based on poly(dimethyl siloxane-co-ethylene oxide)[J]. Journal of Power Sources, 2002, 104(1): 85-89.
- [45] Khan I M, Yuan Y, Fish D, *et al.* Comblike polysiloxanes with oligo(oxyethylene) side chains. Synthesis and properties[J]. Macromolecules, 1988, 21(9): 2684-2689.
- [46] Oh B, Vissers D, Zhang Z, *et al.* New interpenetrating network type poly(siloxane-g-ethylene oxide) polymer electrolyte for lithium battery[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119-121: 442-447.
- [47] Zhang Z, Lyons L J, Jin J J, *et al.* Synthesis and ionic conductivity of cyclosiloxanes with ethyleneoxy-containing substituents[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(23): 5646-5650.
- [48] Jeschke S, Gentshev A C, Wiemhöfer H D. Disiloxanes with cyclic or non-cyclic carbamate moieties as electrolytes for lithium-ion batteries[J]. Chemical Communications, 2013, 49(23): 1190-1192.
- [49] Pohl B, Hiller M M, Seidel S M, *et al.* Nitrile functionalized disiloxanes with dissolved LiTFSI as lithium ion electrolytes with high thermal and electrochemical stability[J]. Journal of Power Sources, 2015, 274: 629-635.
- [50] Manuel Stephan A. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries[J]. European Polymer Journal, 2006, 42(1): 21-42.
- [51] Chen H, Ling M, Hencz L, *et al.* Exploring chemical, mechanical, and electrical Functionalities of binders for advanced energy-storage devices[J]. Chemical Reviews, 2018, 118(18): 8936-8982.
- [52] Liu Q, Liu Y, Jiao X, *et al.* Enhanced ionic conductivity and interface stability of hybrid solid-state polymer electrolyte for rechargeable lithium metal batteries[J]. Energy Storage Materials, 2019, 23: 105-111.
- [53] Xu D, Su J, Jin J, *et al.* In situ generated fireproof gel polymer electrolyte with $\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ as initiator and ion-conductive filler[J]. Advanced Energy Materials, 2019: 1900611.
- [54] Zhang X, Wang S, Xue C, *et al.* Self-suppression of lithium dendrite in all-solid-state lithium metal batteries with poly(vinylidene difluoride)-based solid electrolytes[J]. Advanced Materials, 2019, 31(11): 1806082.
- [55] Kim S, Han T, Jeong J, *et al.* A Flame-retardant composite polymer electrolyte for lithium-ion polymer batteries[J]. Electrochimica Acta, 2017, 241: 553-559.
- [56] Nguyen H T T, Nguyen D H, Zhang Q C, *et al.* Facile Li^+ transport in interpenetrating O- and F-containing polymer networks for solid-state lithium batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2023: 2213469.
- [57] Dirican M, Yan C, Zhu P, *et al.* Composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2019, 136: 27-46.
- [58] Iijima T, Toyoguchi Y, Eda N. Quasi-solid organic electrolytes gelatinized with poly methylmethacrylate and their applications for lithium batteries[J]. Denki Kagaku, 1985, 53(8): 619-623.
- [59] Wang R-Y, Jeong S, Ham H, *et al.* Superionic bifunctional polymer electrolytes for solid-state energy storage and conversion[J]. Advanced Materials, 2023, 35(4): 2203413.
- [60] Song H, Xue S, Chen S, *et al.* Polymeric wetting matrix for a stable interface between solid-state electrolytes and Li metal Anode[J]. Chinese Journal Of Structural Chemistry, 2022, 41(5): 2205048-2205054.
- [61] Zhou D, He Y B, Liu R, *et al.* In Situ Synthesis of a hierarchical all-solid-state electrolyte based on nitrile materials for high-performance lithium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(15): 1500353.
- [62] Zhang H, Li C, Piszcz M, *et al.* Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: Advances and perspectives[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46: 797-815.
- [63] Lü F, Wang Z, Shi L, *et al.* Challenges and development of composite solid-state electrolytes for high-performance lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2019, 441: 227175.
- [64] Ju J, Wang Y, Chen B, *et al.* Integrated interface strategy toward room temperature solid-state lithium batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(16): 13588-13597.
- [65] Liang J Y, Zeng X X, Zhang X D, *et al.* Engineering janus interfaces of ceramic electrolyte via distinct functional polymers for stable high-voltage Li-metal batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(23): 9165-9169
- [66] Duan H, Fan M, Chen W P, *et al.* Extended electrochemical win-

- dow of solid electrolytes via heterogeneous multilayered structure for high-voltage lithium metal batteries[J]. *Advanced Materials*, 2019; 1807789.
- [67] Huo H, Chen Y, Luo J, *et al.* Rational design of hierarchical “ceramic-in-polymer” and “polymer-in-ceramic” electrolytes for dendrite-free solid-state batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019; 1804004.
- [68] Wan J, Xie J, Kong X, *et al.* Ultrathin, flexible, solid polymer composite electrolyte enabled with aligned nanoporous host for lithium batteries[J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(7): 705-711.
- [69] Bae J, Li Y, Zhang J, *et al.* A 3D Nanostructured hydrogel-framework-derived high-performance composite polymer lithium-ion electrolyte [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(8): 2096-2100.
- [70] Zhao C Z, Zhang X Q, Cheng X B, *et al.* An anion-immobilized composite electrolyte for dendrite-free lithium metal anodes[J]. *Proceedings of the National academy of Sciences of the United States of America*, 2017, 114(42): 11069-11074.
- [71] 田宋炜, 周丽雪, 张秉乾, 等. 聚环氧乙烷聚合物电解质基高电压固态锂金属电池的研究进展[J]. *化学学报*, 2022, 80(10): 1410-1423.
- [72] Zhou Q, Dong S, Lv Z, *et al.* A temperature-responsive electrolyte endowing superior safety characteristic of lithium metal batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10: 1903441.
- [73] Zhao Q, Liu X, Stalin S, *et al.* Solid-state polymer electrolytes with in-built fast interfacial transport for secondary lithium batteries[J]. *Nature Energy*, 2019, 4: 365-373.
- [74] Zhou H, Liu H, Li Y, *et al.* In situ formed polymer gel electrolytes for lithium batteries with inherent thermal shutdown safety features [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(28): 16984-16991.
- [75] Zhou D, Tkacheva A, Tang X, *et al.* Stable conversion chemistry-based lithium metal batteries enabled by hierarchical multifunctional polymer electrolytes with near-single ion conduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(18): 6001-6006.

Research Progress of Polymer Solid Electrolyte

SONG Yan^{1#}, MA Jing^{1#}, QIN Enbo¹, LI nan¹, LIU Guodong¹,

WANG Qinglei^{1*}, SHANGGUAN Xuehui^{1*}, JIA Guofeng^{2*}, LI Faqiang^{1*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Linyi University, Linyi, 276005, China;

2. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China)

Abstract: Lithium batteries have been widely used in various fields of society. It is noted that the rapid development of the new energy vehicle industry puts forward higher requirements for the safety and energy density of lithium batteries. However, currently commercial lithium batteries generally use liquid electrolytes composed of carbonate organic solvents and lithium salts, which exhibits potential safety hazards such as easy leakage, flammability and even explosion, seriously hindering the development of high-performance lithium batteries. Compared with liquid electrolytes, polymer solid electrolytes can effectively overcome the above-mentioned defects of liquid electrolytes, and possess the advantages of good safety and high battery energy density. The polymer matrix material is the key to polymer solid electrolytes, and the development of high-performance polymer solid electrolytes has become the focus of systematic study by researchers. Based on this, the history and classification of polymer solid electrolytes were reviewed in this paper, focusing on research status, advantages/disadvantages and modification strategies of matrix materials such as polyethylene oxide (PEO) and its derivatives, polycarbonate, polyacrylonitrile (PAN), polysiloxane (PDMS), polyvinylidene difluoride (PVDF), polymethacrylate (PMMA) and others. In addition, the organic-inorganic composite solid electrolytes were expounded. Finally, the development trend of polymer solid electrolytes were prospected.

Key words: Lithium battery; Solid state electrolyte; Polymer electrolyte; Composite solid state electrolyte