

锂离子电池凝胶电解质研究进展*

袁 鸽^{1,2,3,4,5}, 王梦琨^{1,2,3,4}, 熊 莲^{1,2,3,4}, 张海荣^{1,2,3,4†}, 陈新德^{1,2,3,4†}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640;
3. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640;
4. 中科院广州能源所盱眙凹土研发中心, 江苏 盱眙 211700; 5. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 锂离子电池 (LIB) 是日常生活中最常见的便携式储能设备。然而, 传统的锂离子电池多使用液态电解质 (LE), 存在易泄漏、易燃易爆且有毒等危险, 其安全性日益受到关注。与 LE 相比, 凝胶聚合物电解质 (GPE) 安全性更好且其电化学性能最接近 LE, 成为近年来电解质方面的研究重点。本文综述了近年来国内外 GPE 在 LIB 方面的研究进展, 总结了传统聚合物基质采用交联、共聚或共混改性以提高电解质电化学性能及改善安全性方面的研究, 并介绍了可再生、可降解的高分子材料在 LIB 方面的应用, 旨在为研究功能性更强的 GPE 及高性能电极材料的研究提供参考。

关键词: 锂离子电池; 凝胶电解质; 聚合物

中图分类号: TK-9

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2095-560X.2020.04.011

Research Advances on Gel Electrolytes for Lithium Ion Batteries

YUAN Ge^{1,2,3,4,5}, WANG Meng-kun^{1,2,3,4}, XIONG Lian^{1,2,3,4},
ZHANG Hai-rong^{1,2,3,4}, CHEN Xin-de^{1,2,3,4}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou 510640, China;
3. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China;
4. R&D Center of Xuyi Attapulgit Applied Technology, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Xuyi 211700, Jiangsu, China; 5. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Lithium ion battery (LIB) has become energy storage devices everywhere in daily life. However, their safety has been receiving increasing attention due to the issue of leakage, flammability and toxicity of liquid electrolyte (LE). Compared with LE, gel polymer electrolytes (GPE) have better safety and their electrochemical performance is closest to LE, which has become the focus of electrolyte research in recent years. Herein, the research progress of GPE for LIB in recent years was overviewed; the cross-linking, copolymerization or blending modification on the base of traditional polymers was summarized to prepare polymer matrices with better electrochemical properties, which can effectively improve lithium dendrite, and obtain higher safety; the application progress of renewable and degradable polymer materials in LIB was introduced. This work may provide some reference for the research of multifunctional GPE and high-performance electrode materials.

Key words: lithium ion battery; gel electrolyte; polymer

0 引 言

随着电动汽车及便携式电子产品等在日常生活中的普及, 人类对储能设备的要求越来越高。在诸多的储能装置中, 锂离子电池 (lithium ion battery, LIB) 具有能量密度大、无记忆效应、环境

友好且自放电小等优点, 已成为目前国内外应用最广泛的一类储能装置^[1-6]。电解质作为 LIB 中极为重要的组成部分之一, 其对 LIB 的安全性和电化学性能都有极大的影响。液态电解质 (liquid electrolyte, LE) 具有极高的离子电导率和对电极的极佳润湿性等优点, 是目前应用最为广泛的电解质。但是, LE

* 收稿日期: 2020-03-17

修订日期: 2020-04-09

基金项目: 淮安市政府招标项目 (HAZC2018010036)

† 通信作者: 张海荣, E-mail: zhanghr@ms.giec.ac.cn; 陈新德, E-mail: chenxd@ms.giec.ac.cn

也存在易泄漏、腐蚀性强、易燃易爆等缺点,由其导致的锂离子电池的安全事故频发。为了解决 LE 的安全性问题,研究人员一直致力于寻找能够替代 LE 的高安全性的电解质材料。具有微孔结构的聚合物电解质由于电化学稳定窗口宽、可塑性强和良好的热稳定性成为目前的研究热点,有望逐步替代

LE^[7-10]。聚合物电解质一方面由于其表面均匀微孔的存在,锂离子流可以平缓通过电解质(如图 1 所示);另一方面聚合物网络结构为固态电解质界面膜(solid electrolyte interface, SEI)提供了支撑,使其不易被破坏,因此聚合物电解质可以有效地抑制锂枝晶的形成,避免造成电池短路危及人身安全^[11]。

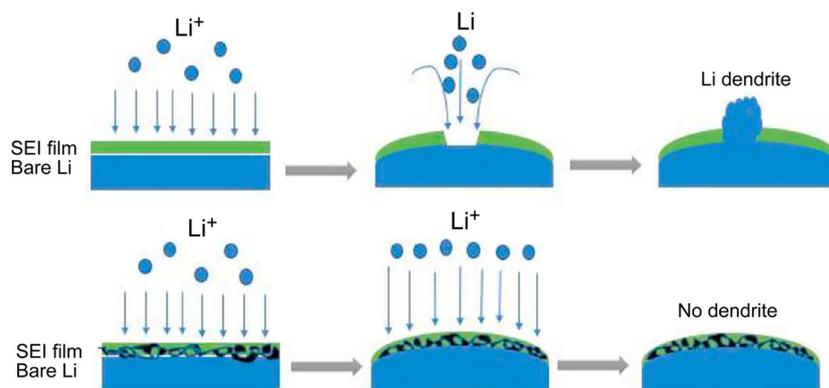


图 1 抑制锂枝晶形成机理示意图^[11]: 液态电解质(上); 聚合物电解质(下)

Fig. 1 Schematic illustration of the mechanism to inhibit the Li dendrite formation^[11]: liquid electrolytes (upper); polymer electrolytes (under)

聚合物电解质制备的凝胶聚合物电解质(gel polymer electrolytes, GPE)结合了 LE(高温离子电导率和良好的界面相容性)和全固态电解质(良好的机械性能和较高的热稳定性等)的优点,成为目前最有前景的新一代可应用于高性能储能装置的电解质^[1,10,12-14]。GPE 是由具有给电子基团的聚合物基质、锂盐和低分子有机溶剂(增塑剂)复合而成的凝胶型体系,聚合物与金属阳离子形成络合物,其络合程度及存在形式和状态对 GPE 的性能有至关重要的影响^[15]。按照有效介质理论,影响 GPE 的导电性及机械性能的主要因素是温度和组成,工作温度升高,GPE 中的结晶相减少,非晶相的连续性增加,聚合物分子柔性增大,从而使锂离子的传导更容易,离子电导率升高;但是由于 LIB 工作温度的不可控,现在的研究一般是通过改变 GPE 的组成来调控其各项性能。本文首先对改性传统聚合物基质的研究成果进行总结,并对新型凝胶电解质基质的最新研究成果进行综述。

1 传统凝胶电解质基质的发展

传统的聚合物基质主要包括聚环氧乙烷(polyethylene oxide, PEO)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile, PAN)和聚偏二氟乙烯(poly-

vinylidene difluoride, PVDF)等,这些聚合物基质制备的 GPE 各具特点。大量的研究表明,单一的聚合物基质制备的 GPE 性能并不理想,一般采用共混、共聚或交联等方法对聚合物基质进行改性,以达到实际应用要求。以下对不同的聚合物基质进行分述。

1.1 PEO 系凝胶电解质

PEO 是目前研究时间最长的一种聚合物基质,其导电性主要是由非晶区的链段运动带来的,链段上的氧醚键可以与锂盐形成络合物,促进锂盐的解离,但当引入小分子有机溶剂后,其机械性能降低,且作为一种室温下的高结晶度物质,以 PEO 为基质的 GPE 的离子电导率较低。

LI 等^[12]将 PEO 与乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯进行紫外交联,得到了室温下离子电导率为 3.3×10^{-3} S/cm、离子迁移系数为 0.76 的 GPE,该电解质表现出极好且稳定的循环性能,由其组装成的锂离子电池在 0.5 C 下经历 500 个充放电循环后的容量保持率仍然高达 81%,LI 等还发现将 PEO 与其他聚合物进行交联可以有效提高 PEO 系 GPE 的电化学性能及机械强度等。TAN 等^[16]制备了 PMMA/PEO 共混凝胶电解质,通过引入纳米级 MnO_2 来降低聚合物的玻璃化转变温度(T_g)(图 2),研究发现纳米级 MnO_2 可以有效地抑制 GPE 在室温下的结晶, Li^+ 的传导发生在非晶区的高弹态, T_g 越低,意味着低

温时体系非晶相比重越高, 链段运动加剧, 从而使离子电导率越高, 该 GPE 在室温下的最高离子电导率达到 $5.79 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。XIAO 等^[17]将聚苯乙烯 (polystyrene, PS) 和 PEO 利用原位超交联技术制备得到 PS-PEO-PS 三嵌段共聚物复合材料, 这种技术可以很好地巩固孔结构, 提高复合膜的热稳定性, 而且基于此复合材料制备的 GPE 组装成的半电池有极好的循环性能和倍率性能, 这些结果表明基于傅克反应的超交联可构建高耐热 LIB 聚合物电解质。

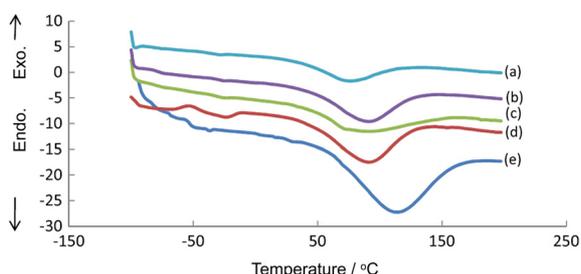


图2 添加不同纳米 MnO_2 填料凝胶电解质 (80wt.% PMMA, 20wt.% PEO, 10wt.% LiClO_4 , 20wt.% EC) DSC 热分析图^[16]: (a) 5wt.% MnO_2 ; (b) 10wt.% MnO_2 ; (c) 15wt.% MnO_2 ; (d) 20wt.% MnO_2 ; (e) 25wt.% MnO_2

Fig. 2 DSC thermograms of various nano-sized MnO_2 filler composition in GPE (80wt.% PMMA, 20wt.% PEO, 10wt.% LiClO_4 , 20wt.% EC)^[16]: (a) 5wt.% MnO_2 ; (b) 10wt.% MnO_2 ; (c) 15wt.% MnO_2 ; (d) 20wt.% MnO_2 ; (e) 25wt.% MnO_2

1.2 PMMA 系凝胶电解质

PMMA 的来源广泛, 工业化成本较低, 在室温下属于非结晶聚合物, 且由于其主链中羰基的存在, 与电解液的相容性较好。以 PMMA 为基质制备的聚合物电解质可以吸收大量电解液, 从而得到离子

电导率高、与电极的界面相容性好的 GPE。但 PMMA 系聚合物膜的机械强度差, 其应用受到了一定限制。

SHI 等^[11]制备了 PEO/PMMA/P(VDF-HFP) 共混凝胶电解质, 通过引入其他柔性聚合物来改善 PMMA 较差的机械性能, 同时加入纳米级无机填料提高 GPE 的离子电导率, 制备了循环稳定性良好、离子迁移系数最高达到 0.86 的 GPE。他们还发现, 聚合物共混可有效地解决 PMMA 系凝胶电解质机械性能较差的问题, 同时有效地提高其综合性能。此外, 无机填料的引入也可以改善 PMMA 系凝胶电解质的电化学性能, 但纳米粒子在共混时容易团聚, 分散不均, 往往得不到理想的结果。为解决纳米粒子的团聚问题, 本课题组^[9]在天然一维纳米材料凹凸棒石表面引入可参与聚合反应的官能团, 实现了填料和聚合物在分子级别的杂化复合, 制备了有机凹凸棒石改性 PMMA 材料 [p(OPal-MMA)] (图 3)。在此基础上, 将 p(OPal-MMA) 与 PVDF 进行共混改性, 得到的凝胶电解质电化学稳定窗口超过 4.7 V (vs. Li/Li^+), 且最高离子电导率达 $4.93 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ^[18]。此外, HOSSEINIOUN 等^[19]将 MMA 和聚乙二醇二甲基丙烯酸酯在低挥发性的液态电解质中原位交联, 然后又以双乙二酸硼酸锂、1-丙烯 1,3-磺内酯及碳酸亚乙烯酯为添加剂制备得到自立式弹性凝胶。这种 GPE 在室温下离子电导率为 $3.9 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 通过降低前驱体的黏度使得聚合反应发生以前有效润湿电极材料, 提高了 GPE 与电极之间的相容性, 提高了基于此 GPE 组装的半电池的运行稳定性。

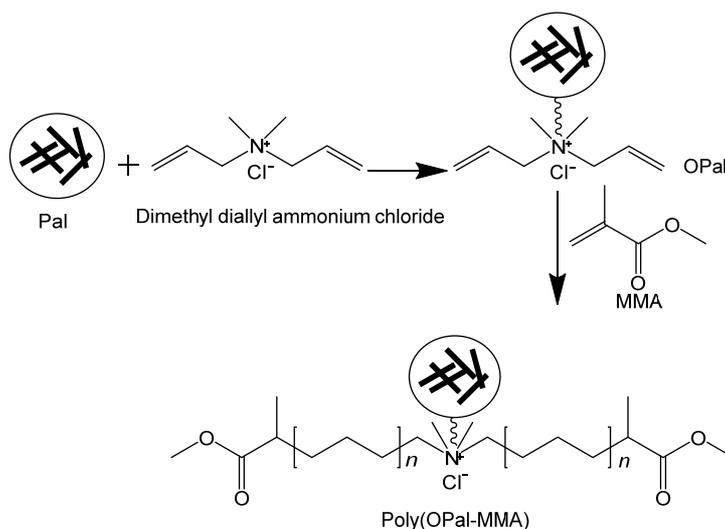


图3 p(OPal-MMA)的聚合过程及聚合物膜的制备流程^[9]

Fig. 3 The polymerization process of p(OPal-MMA) and preparation process of polymer film^[9]

1.3 PAN 系凝胶电解质

PAN 是一种具有极佳物理化学性能的非晶态聚合物, 广泛应用于制造纤维, 其成膜性能良好且电化学稳定窗口较宽, 以 PAN 为基质制备的 GPE 的电化学性能及机械强度接近应用要求, 但 PAN 体系负极界面的不稳定性严重影响了 LIB 的使用寿命, 限制了其应用。

WANG 等^[20]利用长链 PAN 聚合物和短链三乙二醇二乙酸-2-丙烯酸丁酯制备了具有互穿交联网络的柔性 GPE, 这种线性聚合物和交联单体的协同作用, 不仅保证了 GPE 骨架的稳定性, 而且使液体电解质能够牢固保留在聚合物基质中, 显著提高 GPE 的机械性能以及对电极的界面稳定性。LIU 等^[21]合成聚(丙烯腈-笼状倍半硅氧烷) [P(AN-POSS)], 并作为新型凝胶电解质基质(图 4c)。研究表明, 得到的 GPE 表现出优良的电化学性能, 如室温下最高离子电导率为 6.06×10^{-3} S/cm, 与电极的界面具有极佳的相容性, 电化学稳定窗口达 5.7 V (vs. Li/Li⁺)。

BI 等^[22]以同轴静电纺丝技术合成核(PAN)-壳(PMMA)作为凝胶电解质基质, 这种核-壳的搭配, 使得聚合物膜的吸液率和保持率均很高, 电化学测试结果表明, 该凝胶电解质最高的离子导电率达到 5.1×10^{-3} S/cm、与锂电具有良好的稳定性和相容性, 保证了 LIB 的长期存储及使用。HUAI 等^[23]以聚乙烯醇-聚丙烯腈(polyvinyl alcohol-polyacrylonitrile, PVA-PAN)交联复合材料为聚合物基质, 采用气相法制备了聚合物/陶瓷相(纳米 SiO₂)分离多孔膜, 陶瓷相从聚合物基体中分离出来, 分散在孔隙中。将多孔膜浸泡在液体电解质中, 纳米 SiO₂ 与液体电解质混合, 形成大量可供导电的离子通道孔隙, 该 GPE 最高离子电导率达 1.9 mS/cm, 电化学稳定窗口超过 5.0 V (vs. Li⁺/Li), 基于其组装的半电池表现出良好的循环性能。这种将聚合物与无机材料复合, 形成以无机纳米材料为中心的交联网络, 可以同时提高 GPE 的离子电导率和机械强度。

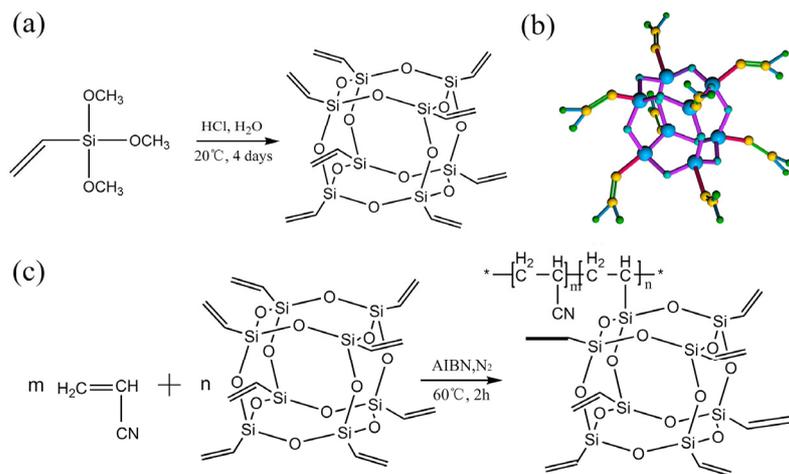


图 4 (a) POSS 的合成反应; (b) POSS 的结构模型; (c) P(AN-POSS)的合成反应^[21]

Fig. 4 (a) Synthetic method of POSS; (b) structural model of POSS; (c) synthesis reaction of P(AN-POSS)^[21]

1.4 PVDF/P(VDF-HFP)系凝胶电解质

PVDF 系聚合物拥有良好的机械强度、化学稳定性、电化学稳定性、热稳定性和对电解液良好的亲和性, 且具有较高的介电常数, 使其在锂盐电离方面具有较大优势, 提高载流子浓度^[24]。但 PVDF 的结构比较规整易形成结晶结构, 不利于锂离子传导。

JEONG 等^[25]将 Al₂O₃ 与聚偏氟乙烯-六氟丙烯 [P(VDF-HFP)] 共混形成复合涂层涂敷在商业聚乙烯(polyethylene, PE)隔膜两侧, Al₂O₃ 的引入提高了 P(VDF-HFP) 基 GPE 的离子电导率, 证明了这种三明治结构的电解质具有良好的热稳定性, 能很好

地阻止电池因电解质受热收缩引起的短路; JEONG 等还考察了微孔复合涂层的热收缩和电化学性能与溶剂-非溶剂混溶性的关系(图 5)。共混可以克服单一聚合物性能上的不足, 但材料之间的相容性能对复合材料的性能有很大的影响。通过化学交联得到的 GPE 的结构会更为稳定, 陈益奎等^[26]采用热交联法, 将 PVDF、PEO、交联剂以及气相 SiO₂ 在溶剂中分散均匀, 通过控制实验条件仅对 PVDF 进行交联, 形成的立体网络使电解质膜具有较好的机械强度, 而未发生交联反应的 PEO 吸收了大量的电解液, 形成凝胶, 保证了较高的离子电导率, 且其在

电池中的循环性能极佳。GPE 的离子电导率一般是由其摄入的液态电解质的量决定的,但这往往是以低安全性为代价来解决这个问题, HU 等^[27]制备了不可燃、热稳定性好、可控性强且与液态电解质亲和力极强的聚离子液体 (poly ionic liquid, PIL), 然后将其与柔性聚合物 P(VDF-HFP) 进行共混改性, P(VDF-HFP)改善了 PIL 极差的机械性能, 由此制备的凝胶电解质在室温下的最高离子电导率可达到 $1.78 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 值得注意的是, 当充放电倍率分别达到 1 C 和 4 C 时, 其电池容量在 200 个循环后仍可达到 138.4 mA·h/g 和 125.4 mA·h/g (电极材料为 LiFePO_4), 良好的电化学性能和较高的安全性使得该 GPE 具有很大的应用潜力。

综上所述, 对于传统聚合物基质的改性主要集中在合成共聚物或交联物, 与其他高聚物或无机填料共混以及在增塑剂及锂盐的调配方面等。共混引入无机填料后可以抑制聚合物的结晶, 提高非晶相的连续性, 促进离子传导, 提高离子电导率, 同时

也可以提高聚合物基质的机械性能, 这也是目前所有改性方式中成本最低, 且最为便利的一种。交联一般分为化学交联和物理交联。化学交联是通过光或热引发, 聚合物主链之间通过形成共价键构成空间网络, 拥有固定的交联数, 且其值不会随环境条件的变化而改变。物理交联则是聚合物主链分子通过非化学键作用力相互缠结或形成局部结晶, 温度升高或时间过长都会导致其作用力减弱。相比之下, 化学交联并不会形成结晶, 几乎不增加无意义的体积分数, 因此就提高导电性能和机械强度而言, 化学交联的优势更明显。电解质盐的选择往往也很重要, 由于 Li^+ 半径较小, 如果对阴离子半径很大, 则所形成的盐解离能小而容易电离, 离子迁移就会更容易, 直观表现为离子电导率的提高; 对于小分子溶剂, 一般要求其聚合物基质混溶效果好, 物理化学性质稳定, 更重要的是不能与电池材料发生反应。就目前看来, 为得到效果理想的 GPE 体系, 需要采用多种改性方式进行组合。

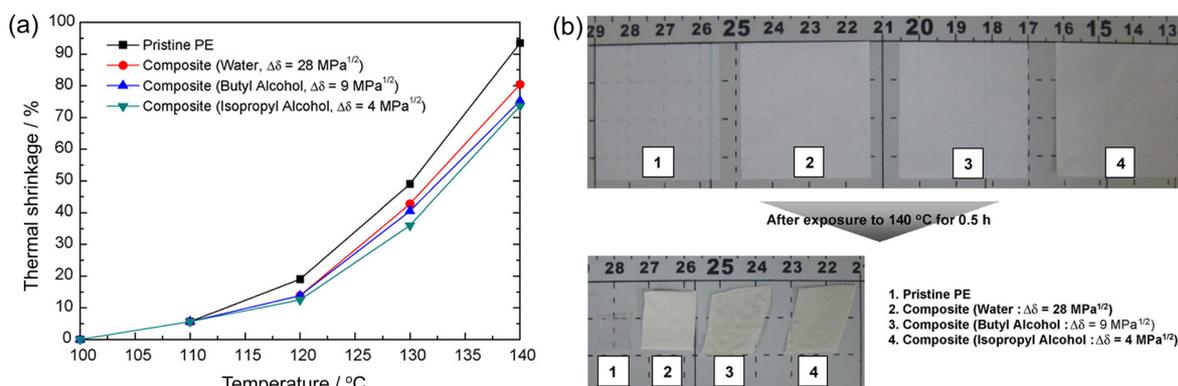


图5 (a) 聚合物膜收缩率随热处理温度的变化 (热处理时间 0.5 h); (b) 不同聚合物膜在热处理前后的宏观形貌 (140°C 下处理半小时)^[25]

Fig. 5 (a) Thermal shrinkage of polymer film as a function of heat-treatment temperature for 0.5 h; (b) photographs of polymer film and pristine PE separator before/after heat treatment at 140°C for 0.5 h^[25]

2 新型可降解生物基凝胶电解质基质

随着绿色环保、可持续发展理念的深入, 高效可降解材料近年来愈发受到科研人员的关注, 生物可降解材料被认为是取代传统聚合物制备 GPE 的理想材料^[10,28]。纤维素作为最丰富的天然可再生高分子材料之一, 其来源广泛、无毒且价格低廉; 另外, 纤维素自身具有良好的热稳定性及化学稳定性, 丰富的羟基使其对液体电解质具有较强的亲和力, 这些优势使得纤维素成为近年来 GPE 基质的研究热点^[29-35], 目前已有多种纤维素被用于凝胶电解质基

质研究。此外, 大豆分离蛋白 (soybean protein isolate, SPI) 是存在于各类豆制品中的一种丰富的可再生资源, 其成本低、生物可降解、环境友好, 且其分子结构中包含的众多官能团有望用于锂离子的传递。然而, 纤维素和 SPI 的脆性极大, 成膜性较差, 难以进行加工, 是限制其商业化应用的主要障碍, 目前多用其他柔性聚合物共混改善其成膜性。

2.1 纤维素系凝胶电解质基质

SONG 等^[36]将马铃薯淀粉与纤维素复合制备了最高离子电导率为 $1.27 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 、离子迁移数为 0.79 的 GPE, 其结构如图 6 所示。随着淀粉含量的

增加,纤维素电解质的机械性能得到了改善,但是电化学性能却被抑制,这是由于高黏度淀粉作为粘结剂增强了复合膜的力学性能,但另一方面降低了复合膜的孔隙率,导致吸液率减少,进而使其一系列电化学性能减弱。LIU 等^[37]将纤维素与聚氨酯复合制备出热塑性聚氨酯(thermoplastic polyurethane, TPU)基凝胶电解质,TPU是由软相和硬相组成,含醚键的多元醇组成的软相能够与碱金属盐溶剂

化,这有利于抑制阳、阴离子的结合,并促进 Li^+ 的转运^[38],硬相产生的物理交联点,保持了 TPU 良好的强度及成膜性^[39]。由该凝胶电解质组装的 LIB 在高温下(80°C)表现出极佳电化学性能,当充放电倍率为 2 C 时,经 200 个充放电循环后,其电池容量为 128.2 mA·h/g(电极材料为 LiFePO_4),容量保持率为 95%,这意味着该凝胶电解质有望用于高性能锂离子电池。

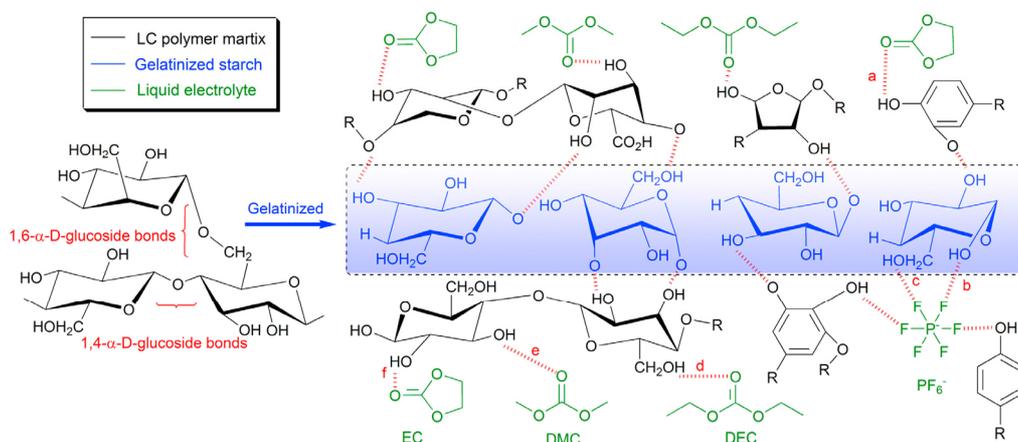


图 6 淀粉纤维素复合凝胶电解质氢键结构^[36]

Fig. 6 Hydrogen bond structure of starch cellulose composite gel electrolyte^[36]

2.2 纤维素衍生物系凝胶电解质基质

羟乙基纤维素(hydroxymethyl cellulose, HEC)作为一种水溶性的纤维素衍生物,由其制备的高密度膜热分解温度可达 280°C,可以很好地保障 LIB 的安全性能。LI 等^[40]以高密度的 HEC 为主体,制备了机械性能良好且安全性能高的凝胶电解质,但是其离子电导率较低。ZHANG 等^[10]在一层极薄的 HEC 层两侧涂敷 PVDF 涂层,这种三明治的结构很好地改善了 HEC 的机械性能,且复合材料制备的 GPE 的吸液率及离子电导率均为纯 HEC 的两倍以上。ZHU 等^[41]利用羧甲基纤维素制备了离子电导率高、热稳定性及机械性能极佳的 GPE。CHEREDDY 等^[42]利用溶剂化离子液体 $[\text{G}_4\text{Li}]^+[\text{TFSI}]^-$ 对甲基纤维素进行改性,并制备了载液量极高,室温下离子电导率高于 10^{-4} 且具有良好机械性能的 GPE,由该 GPE 组装的 $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ 半电池以充放电倍率 0.5 C 循环 100 圈时其库伦效率保持在 98%~99%,且电池容量保持在 125 mA·h/g 以上。

2.3 SPI 系凝胶电解质基质

JI 等^[43]将 SPI 与具有相似螺旋结构的柔性聚合

物 PEO 共混,改善 SPI 的成膜性,得到的 GPE 在室温下为非结晶物,离子电导率较高,且其机械性能良好。ZHU 等^[44]利用聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)来改善 SPI 的成膜性,由于两种物质之间形成的氢键,复合 GPE 的离子电导率及界面阻抗均得到明显改善,但其组装的半电池循环性能较差。ZHU 等^[45]制备了以简单煅烧的商品化碳纺织品为中间层,用静电纺丝技术将 SPI/PVA 复合物与中间层紧密结合,这种组合很好地阻止了杂质通过 GPE,抑制了不可逆副反应的发生,即抑制了穿梭效应(shuttle effect),促进了锂离子的传递,该 GPE 的离子电导率高,化学稳定性高,且循环性能极好。

从物理及化学性能方面来看,纤维素及 SPI 等可再生物质经过改性后可以得到热稳定性良好、机械性能佳且电化学性能出众的凝胶电解质基质;从经济及环境方面来看,可再生物质的应用不仅减轻了使用传统聚合物对于环境的压力,而且低成本使得其工业化生产可能性增大。然而,这些可再生材料制备的 GPE 电化学性能与传统聚合物材料相比仍有一定差距,在绿色环保与高性能之间需要找到一个平衡点才能更好地发展新型电解质基质。

3 总结与展望

GPE 具有优异的电化学性能及高安全性, 将是取代 LE 成为应用于高性能 LIB 的理想材料。GPE 结合了全固态电解质和液态电解质的优点, 既具有全固态电解质的内聚性, 又具有液态电解质的扩散性; 然而, 大量液态增塑剂的加入虽然提高了 GPE 的离子电导率, 却牺牲了聚合物基质的化学稳定性, 降低了 GPE 的安全性和使用寿命。这种矛盾使目前研究的 GPE 难以匹配高性能的 LIB, 针对 GPE 的研究尚停留在实验室阶段。目前来看, 以传统聚合物基质 [PEO、PMMA、PAN、PVDF/P(VDF-HFP)] 为主体的 GPE 性能最为优良, 除了上述几种传统聚合物基质外, 近年来, 聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇等常被作为聚合物基质。此外, 随着绿色环保理念深入人们的生活, 新型的绿色可再生聚合物基质成为近年来的研究热点。然而至今尚未发现综合性能特别理想的聚合物基质, 这也就意味着 GPE 离实际应用还有很长一段路要走。在实际应用中, GPE 必须具有良好的综合性能, 如良好的机械和热稳定性、良好的电化学性能、低成本和环保; 此外, 随着高性能储能设备的发展, LIB 正负极材料出现了多元化趋势, 不断有性能更优良的材料出现, 而 GPE 的发展是明显落后的。长远来看, GPE 不仅要成为具有良好电化学性能和热稳定性的元件, 而且还需与新一代高性能电极材料匹配, 组成新一代的高性能储能设备。因此, 多功能性 GPE 是未来高性能电解质的发展方向, 也最有可能成为下一代广泛应用的电解质。

参考文献:

- [1] ZHU M, WU J X, WANG Y, et al. Recent advances in gel polymer electrolyte for high-performance lithium batteries[J]. *Journal of energy chemistry*, 2019, 37: 126-142. DOI: 10.1016/j.jechem.2018.12.013.
- [2] CHIANG Y M. Building a better battery[J]. *Science*, 2010, 330(6010): 1485-1486. DOI: 10.1126/science.1198591.
- [3] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652-657. DOI: 10.1038/451652a.
- [4] TOMASZEWSKA A, CHU Z Y, FENG X N, et al. Lithium-ion battery fast charging: a review[J]. *eTransportation*, 2019, 1: 100011. DOI: 10.1016/j.etrans.2019.100011.
- [5] RYOU M H, LEE Y M, PARK J K, et al. Mussel-inspired polydopamine-treated polyethylene separators for high-power Li-Ion batteries[J]. *Advanced materials*, 2011, 23(27): 3066-3070. DOI: 10.1002/adma.201100303.
- [6] ZHU Y S, WANG F X, LIU L L, et al. Cheap glass fiber mats as a matrix of gel polymer electrolytes for lithium ion batteries[J]. *Scientific reports*, 2013, 3(1): 3187. DOI: 10.1038/srep03187.
- [7] SONG J Y, WANG Y Y, WAN C C. Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of power sources*, 1999, 77(2): 183-197. DOI: 10.1016/S0378-7753(98)00193-1.
- [8] CHOUDHURY S, TU Z Y, NIJAMUDHEEN A, et al. Stabilizing polymer electrolytes in high-voltage lithium batteries[J]. *Nature communications*, 2019, 10(1): 3091. DOI: 10.1038/s41467-019-11015-0.
- [9] TIAN L L, XIONG L, CHEN X F, et al. Enhanced Electrochemical Properties of Gel Polymer Electrolyte with Hybrid Copolymer of Organic Palygorskite and Methyl Methacrylate[J]. *Materials*, 2018, 11(10): 1814-1822. DOI: 10.3390/ma11101814.
- [10] ZHANG M Y, LI M X, CHANG Z, et al. A sandwich PVDF/HEC/PVDF gel polymer electrolyte for lithium ion battery[J]. *Electrochimica acta*, 2017, 245: 752-759. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.05.154.
- [11] SHI J, XIONG H G, YANG Y F, et al. Nano-sized oxide filled composite PEO/PMMA/P(VDF-HFP) gel polymer electrolyte for rechargeable lithium and sodium batteries[J]. *Solid state ionics*, 2018, 326: 136-144. DOI: 10.1016/j.ssi.2018.09.019.
- [12] LI W Y, PANG Y, LIU J Y, et al. A PEO-based gel polymer electrolyte for lithium ion batteries[J]. *RSC advances*, 2017, 7(38): 23494-23501. DOI: 10.1039/C7RA02603J.
- [13] CAO J, WANG L, FANG M, et al. Interfacial compatibility of gel polymer electrolyte and electrode on performance of Li-ion battery[J]. *Electrochimica acta*, 2013, 114: 527-532. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.10.052.
- [14] CAPIGLIA C, SAITO Y, YAMAMOTO H, et al. Transport properties and microstructure of gel polymer electrolytes[J]. *Electrochimica acta*, 2000, 45(8/9): 1341-1345. DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00342-4.
- [15] 王庆伟, 谢德民. 凝胶电解质的研究进展[J]. *化学进展*, 2002, 14(3): 167-173. DOI: 10.3321/j.issn:1005-281X.2002.03.002.
- [16] TAN S M, JOHAN M R. Effects of MnO₂ nano-particles on the conductivity of PMMA-PEO-LiClO₄-EC polymer electrolytes[J]. *Ionics*, 2011, 17(6): 485-490. DOI: 10.1007/s11581-011-0541-7.
- [17] XIAO Q, DENG C, WANG Q, et al. In situ cross-linked gel polymer electrolyte membranes with excellent thermal stability for lithium ion batteries[J]. *ACS omega*, 2019, 4(1): 95-103. DOI: 10.1021/acsomega.8b02255.
- [18] TIAN L L, WANG M K, XIONG L, et al. Preparation and performance of p(OPal-MMA)/PVDF blend polymer membrane via phase-inversion process for lithium-ion batteries[J]. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2019, 839: 264-273. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.03.034.
- [19] HOSSEINIOUN A, PAILLARD E. *In situ* crosslinked PMMA gel electrolyte from a low viscosity precursor solution for cost-effective, long lasting and sustainable lithium-ion batteries[J]. *Journal of membrane science*, 2020, 594: 117456. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117456.
- [20] WANG Q J, SONG W L, FAN L Z, et al. Effect of polyacrylonitrile on triethylene glycol diacetate-2-propenoic acid butyl ester gel polymer electrolytes with interpenetrating crosslinked network for flexible lithium ion batteries[J]. *Journal of power sources*, 2015, 295: 139-148. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.152.
- [21] LIU B, HUANG Y, CAO H J, et al. A novel porous gel polymer electrolyte based on poly(acrylonitrile-polyhedral

- oligomeric silsesquioxane) with high performances for lithium-ion batteries[J]. *Journal of membrane science*, 2018, 545: 140-149. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.09.077.
- [22] BI H T, SUI G, YANG X P. Studies on polymer nanofibre membranes with optimized core-shell structure as outstanding performance skeleton materials in gel polymer electrolytes[J]. *Journal of power sources*, 2014, 267: 309-315. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.030.
- [23] HUAI Y J, DENG J M, LI R G, et al. Polymer/colloid dual-phase electrolyte membrane for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of solid state electrochemistry*, 2012, 17(1): 209-215. DOI: 10.1007/s10008-012-1877-2.
- [24] STEPHAN A M. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries[J]. *European polymer journal*, 2006, 42(1): 21-42. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.09.017.
- [25] JEONG H S, HONG S C, LEE S Y. Effect of microporous structure on thermal shrinkage and electrochemical performance of Al_2O_3 /poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) composite separators for lithium-ion batteries[J]. *Journal of membrane science*, 2010, 364(1/2): 177-182. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.08.012.
- [26] 陈益奎, 史鹏飞, 张世杰, 等. PVDF-PEO 交联复合型聚合物电解质膜研究[J]. *电源技术*, 2003, 27(6): 509-511. DOI: 10.3969/j.issn.1002-087X.2003.06.008.
- [27] HU Z Y, CHEN J J, GUO Y, et al. Fire-resistant, high-performance gel polymer electrolytes derived from poly(ionic liquid)/P(VDF-HFP) composite membranes for lithium ion batteries[J]. *Journal of membrane science*, 2020, 599: 117827. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.117827.
- [28] XIAO S Y, YANG Y Q, LI M X, et al. A composite membrane based on a biocompatible cellulose as a host of gel polymer electrolyte for lithium ion batteries[J]. *Journal of power sources*, 2014, 270: 53-58. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.058.
- [29] 杜智. 纤维素凝胶聚合物电解质和粘结剂的制备及其在锂离子电池中的应用研究[D]. 海口: 海南大学, 2019.
- [30] WANG Z H, CHIEN W C, YUE T W, et al. Application of heparinized cellulose affinity membranes in recombinant adeno-associated virus serotype 2 binding and delivery[J]. *Journal of membrane science*, 2008, 310(1/2): 141-148. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.10.048.
- [31] ZHOU L, HE J H, ZHANG J, et al. Facile in-situ synthesis of manganese dioxide nanosheets on cellulose fibers and their application in oxidative decomposition of formaldehyde[J]. *The journal of physical chemistry C*, 2011, 115(34): 16873-16878. DOI: 10.1021/jp2050564.
- [32] ZHANG J F, MA C, XIA Q B, et al. Composite electrolyte membranes incorporating viscous copolymers with cellulose for high performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of membrane science*, 2016, 497: 259-269. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.09.056.
- [33] XIAO S Y, WANG F X, YANG Y Q, et al. An environmentally friendly and economic membrane based on cellulose as a gel polymer electrolyte for lithium ion batteries[J]. *RSC advances*, 2014, 4(1): 76-81. DOI: 10.1039/c3ra46115g.
- [34] JIANG G P, ZHANG J, QIAO J L, et al. Bacterial nanocellulose/Nafion composite membranes for low temperature polymer electrolyte fuel cells[J]. *Journal of power sources*, 2015, 273: 697-706. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.09.145.
- [35] DU Z, SU Y Z, QU Y Y, et al. A mechanically robust, biodegradable and high performance cellulose gel membrane as gel polymer electrolyte of lithium-ion battery[J]. *Electrochimica acta*, 2019, 299: 19-26. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.12.173.
- [36] SONG A M, HUANG Y, ZHONG X P, et al. Gel polymer electrolyte with high performances based on pure natural polymer matrix of potato starch composite lignocellulose[J]. *Electrochimica acta*, 2017, 245: 981-992. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.05.176.
- [37] LIU K L, LIU M, CHENG J M, et al. Novel cellulose/polyurethane composite gel polymer electrolyte for high performance lithium batteries[J]. *Electrochimica acta*, 2016, 215: 261-266. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.08.076.
- [38] WU N, JING B, CAO Q, et al. A novel electrospun TPU/PVDF porous fibrous polymer electrolyte for lithium ion batteries[J]. *Journal of applied polymer science*, 2012, 125(4): 2556-2563. DOI: 10.1002/app.36523.
- [39] ZHOU L, CAO Q, JING B, et al. Study of a novel porous gel polymer electrolyte based on thermoplastic polyurethane/poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) by electro-spinning technique[J]. *Journal of power sources*, 2014, 263: 118-124. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.140.
- [40] LI M X, WANG X W, YANG Y Q, et al. A dense cellulose-based membrane as a renewable host for gel polymer electrolyte of lithium ion batteries[J]. *Journal of membrane science*, 2015, 476: 112-118. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.10.056.
- [41] ZHU Y S, XIAO S Y, LI M X, et al. Natural macromolecule based carboxymethyl cellulose as a gel polymer electrolyte with adjustable porosity for lithium ion batteries[J]. *Journal of power sources*, 2015, 288: 368-375. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.04.117.
- [42] CHEREDDY S, AGUIRRE J, DIKIN D, et al. Gel electrolyte comprising solvate ionic liquid and methyl cellulose[J]. *ACS applied energy materials*, 2020, 3(1): 279-289. DOI: 10.1021/acsaem.9b01515.
- [43] JI J Y, LI B, ZHONG W H. An ultraelastic poly(ethylene oxide)/Soy protein film with fully amorphous structure[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(1): 602-606. DOI: 10.1021/ma202347v.
- [44] ZHU M, TAN C Y, FANG Q, et al. High performance and biodegradable skeleton material based on soy protein isolate for gel polymer electrolyte[J]. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 2016, 4(9): 4498-4505. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b01218.
- [45] ZHU M, WANG Y, LONG L, et al. An optimal carbon fiber interlayer integrated with bio-based gel polymer electrolyte enabling trapping-diffusion-conversion of polysulfides in lithium-sulfur batteries[J]. *Chemical engineering journal*, 2019, 370: 1068-1076. DOI: 10.1016/j.cej.2019.03.245.

作者简介:

袁 鸽 (1995-), 女, 硕士研究生, 主要从事锂离子电池应用研究。

张海荣 (1982-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事无机有机杂化高分子材料研究。

陈新德 (1967-), 男, 工学博士, 教授级高级工程师, 主要从事能源化工品制备、非金属矿综合利用研究。