科学通报 2018 年 第 63 卷 第 22 期：2280 ~ 2295
评 述
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

PEO 基聚合物电解质在锂离子电池中的研究进展

孙宗杰，丁书江*

西安交通大学理学院应用化学系，西安 710049
* 联系人，E-mail: dingsj@xjtu.edu.cn

2018-04-18 收稿，2018-05-25 修回，2018-05-28 接受，2018-06-25 网络版发表
国家自然科学基金(51773165)、西安交通大学青年拔尖支持计划和电力设备电气绝缘国家重点实验室开放课题(EIPE18205)资助

摘要 聚合物固态电解质是解决目前商用锂离子电池安全问题的一个有效途径，其中，聚环氧乙烷(PEO)最早被提出用作聚合物电解质．因其具有良好的机械性能、电化学稳定性与热稳定性，在几十年的聚合物固态电解质的研究过程中一直是被关注的热点，但常温下低的离子电导率限制了其实际应用．本文从PEO基聚合物电解质所存在的问题出发，分别介绍了几种提高离子电导率的方法，对其研究进展进行了综述，最后总结了PEO基聚合物电解质在锂离子电池中的应用，并对未来的发展方向进行了展望．

关键词 锂离子电池，聚合物固态电解质，聚环氧乙烷，能量储存，全固态

锂离子电池自1991年进入市场以来，已被广泛地应用于便携式电子设备领域．由于国家大力推进电动汽车、混合动力汽车的发展，作为电动汽车核心部件的动力电池，具有举足轻重的地位．目前在电动汽车中的锂离子电池仍然使用液态电解质，但是由于其低沸点与易燃性，在实际的使用过程中有爆炸着火的隐患[1~3]．固态电解质克服了液体电解质在加工、安全及使用寿命等方面的问题，代替原有的隔膜和电解液来确保锂离子电池的结构更加完善和安全，在近些年的研究中得到了快速的发展[4~6]．

锂离子电池属于“摇椅式电池”，由锂离子在电池的正负极之间来回穿梭移动和在正负极活性材料上的脱出和嵌入来完成充放电过程，其基本工作原理如图1所示．在充电过程中，自由电子不能穿过隔膜，而从外部电路的正极流向负极，同时锂离子在电解质中由正极迁移至负极，得到电子并发生氧化还原反应，放电过程与其相反．电解质在其中起到传输锂离子并阻隔电子的作用，目前普遍使用的电解质体系采用有机溶剂溶解锂盐的方案，并使用隔膜防止正负极直接接触造成短路．虽然液态电解质能够提供高的锂离子传输速率，但使用的有机溶剂沸点较低，具有易燃性，在安全方面存在不容忽视的问题．而固态电解质避免使用有机溶剂，同时具有良好的机械强度，能够很好地解决传统锂离子电池中的安全问题．

固态电解质可分为有机固态电解质与无机固态电解质(inorganic solid electrolytes, ISEs)．无机固态电解质虽然具有较高的离子电导率，但其机械强度差，界面问题严重，在实用化之前仍然有非常多的问题要解决．有机固态电解质可分为凝胶聚合物电解质(gel polymer electrolytes, GPEs)与聚合物固态电解质(solid polymer electrolytes, SPEs)．凝胶电解质通常通过在高分子在电解液中溶胀制备，锂离子在其中的传输主要依靠凝胶中的有机电解液，因此仍然有一定的安全隐患．固体聚合物电解质完全凭借锂离子在高分子中的迁移实现离子传输，因此提高了电池安全性能，并且由于其良好的界面相容性、机械性能和柔韧性，被认为有希望在未来投入实际应用．

引用格式：孙宗杰，丁书江. PEO 基聚合物电解质在锂离子电池中的研究进展. 科学通报, 2018, 63: 2280–2295
Sun Z J, Ding S J. PEO-based polymer electrolytes in lithium ion batteries (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 2280–2295, doi: 10.1360/N972018-00374

© 2018《中国科学》杂志社

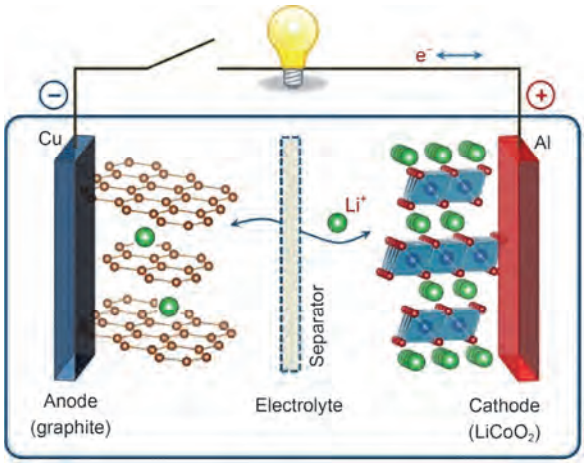

图 1 (网络版彩色)PEO锂离子电池($LiCoO_2/Li^+$电解质/石墨)的示意图[7]

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of the first Li-ion battery ($LiCoO_2/Li^+$ electrolyte/graphite)[7]

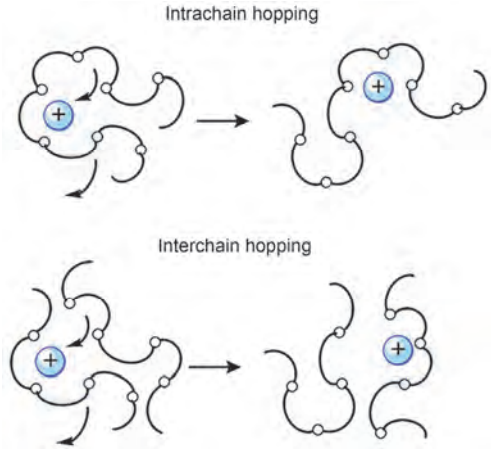

图 2 (网络版彩色)PEO基质中的离子传输机制[13]

Figure 2 (Color online) Ion transport mechanism in PEO matrix[13]

聚合物固态电解质主体材料主要包括聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚环氧乙烷(PEO)等. PEO中环氧乙烷(EO)单元具有高链柔性, 有利于传输Li^+. 此外, PEO具有较高的介电常数和较强的Li^+溶剂化能力, 是研究最为广泛的聚合物电解质体系.

在高于聚合物主体的熔融温度(T_m)时, 离子可以在由聚合物主体的自由体积提供的空间中移动, 展现出较好的离子电导率, 但此时的聚合物呈现出融化或者无定形态, 力学强度降低. 而在低于熔融温度条件下离子电导率低, 不能满足正常的工作要求. 因此如何解决这两方面性能之间的矛盾是聚合物电解质研究的关键所在.

在PEO基的聚合物电解质中, 锂离子通过与有机碳酸酯络合类似的方式和PEO链段上的醚氧原子配位, 随着锂-氧(Li–O)键的断裂/形成, Li^+在高分子的链内或链间发生迁移, 伴随配体(醚氧原子)连续的分段重排导致锂离子的长程位移(图2). 但常温下, Li^+的传输受限于PEO低的离子电导率(10^{-7} S/cm), 难以满足正常的锂离子电池的充放电要求. 尽管有研究表明, 晶态PEO比非晶态PEO有更高的离子电导率[8,9], 但通常认为, PEO中的结晶区是抑制离子传输的关键[10~12], 因此PEO基聚合物电解质的设计原则一般是通过抑制结晶来提高非晶相的百分比. 为了提高PEO基聚合物电解质常温下的离子电导率, 并使其具有良好的机械性能, 相关的改性方法主要包括: 增塑、无机填料、高分子共混等.

1 增塑作用

PEO基聚合物固态电解质中的离子电导率主要由非晶区的离子传输贡献, 根据离子导电机理, 通过增加PEO链段的运动能力可以改善聚合物的离子电导率. 因此, 提高聚合物电解质在室温下离子电导率的一种方法是加入增塑剂.

1.1 离子液体型增塑剂

离子液体(ionic liquids, ILs)是完全由离子组成的液体, 一般由大的阴离子和较小的阳离子构成. 由于具有良好的热稳定性和电化学稳定性, 高离子电导率, 可忽略的蒸气压和不可燃性, 离子液体通常作为一种优良的塑化添加剂用来提高PEO基聚合物电解质的离子电导率. Yang课题组[14]通过溶液浇铸法制备含1-丁基-4-甲基吡啶鎓双(三氟甲磺酰基)酰亚胺(BMPyTFSI)离子液体的新型凝胶聚合物电解质. 聚合物电解质电化学稳定性和界面稳定性由于BMPyTFSI的加入显著改善, 40℃时离子电导率达到6.9×10^{-4} S/cm. Yang课题组[15]还研究和比较了两种离子液体1-乙基-3-甲基咪唑-双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺(EMITFSI)和*N*-甲基正丙基哌啶鎓-双(三氟甲磺酰基)酰亚胺($PP_{13}TFSI$)作为塑化成分的电解质系统. 其研究结果表明, EMITFSI和$PP_{13}TFSI$与环氧乙烷的结合能够改变聚集相结构并产生更多的非晶相, 可以削弱Li^+和$TFSI^-$的结合能力, 产生更多自由移动的Li^+. Sutto[16]研究了三烷基咪唑鎓酰亚胺基离子液体添加

的聚合物电解质的电化学行为. 阳离子为1,2-二甲基-3-*n*-R-咪唑鎓离子液体[R=丙基(MMPI)和丁基(MMBI)], 阴离子为双(三氟甲磺酰基)酰亚胺(TFSI)或双(全氟乙磺酰)亚胺(PFESI). 最近, Hassoun课题组[17]报道了以SiO_2和*N*-烷基-正丁基吡咯烷鎓双(三氟甲磺酰基)酰亚胺($Pyr_{A,4}$TFSI)离子液体作为添加剂的PEO基聚合物电解质. 与传统的PEO-Li盐电解质相比, 该聚合物电解质的Li/$LiFePO_4$电池的循环测试展现出了优越性能.

Swenson课题组[18]针对离子液体如何改变离子传导机制进行了研究. 结果表明, 由聚合物动力学可得出在较低的离子液体浓度的范围下, 离子的电导率与链段的松弛过程密切相关, 但在较高的离子液体浓度下, 其电导率又与离子液体的黏度和浓度相关, 展现出复杂的离子传输机制. Zhang课题组[19]合成了含有离子液体接枝氧化物纳米颗粒(IL@NPs)的聚(环氧乙烷)(PEO)基固态聚合物电解质(solid-state polymer electrolytes, SSPES), 在低温下显示出高离子电导率, 将其应用在Li-S电池中(图3), 具有出色的稳定性和电化学性能.

1.2 有机溶剂

低分子量的PEO(PEG)作为增塑剂能被直接加聚合物电解质中来提高其离子电导率[20], 但其问题在于PEG的羟基端可能会与锂金属发生反应, 导致电池中存在一定的界面问题. Yang等人[21]同时考虑了单甲氧基聚(乙二醇)(MMPEG)、二甲氧基聚(乙二醇)(DMPEG)等增塑剂的效果, 主要采用锂处理的聚乙二醇作为添加剂, 发现其能有效地提高PEO聚合物的电导率. Chintapalli和Frech[22]报道了四甘醇(TEG)和四甘醇二甲醚(TEGDME)对$(PEO)_x$-$LiCF_3SO_3$聚合物电解质体系的影响, 塑化剂的添加使其室温电导率上升了3个数量级. John课题组[23]引入两种离子液体, 1-丁基-3-甲基咪唑/1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺, 在聚乙二醇中原位形成有机-无机二氧化硅纳米粒子来增强混合复合聚合物电解质的电导率. 包含300 M_W聚乙二醇和55%的1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺的复合电解质具有1.24×10^{-3} S/cm的高电导率.

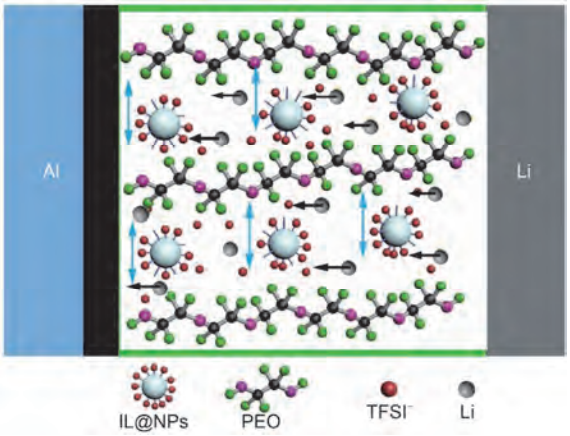

图 3 (网络版彩色)采用IL@NPS作为填料的聚合物固态Li-S电池的示意图. 阴极由硫、氮掺杂碳纳米片(N-doped carbon nanosheets)基质和PEO黏合剂组成, 其中还加入了LiTFSI和IL@ NPS[19]

Figure 3 (Color online) Schematic of solid-state Li-S cell using IL@NPS as a filler. The cathode consists of sulfur, nitrogen-doped carbon nanosheets substand PEO. LiTFSI and IL@ NPS are also added[19]

除此之外, 在锂离子电池中使用的溶剂碳酸亚乙酯(EC)[22]、碳酸亚丙酯(PC)[24]等有机溶剂具有较高的相对介电常数, 可以增强盐离子对的离解, 因此也被广泛用作基于PEO的电解质中的增塑剂. Dong课题组[25]报道了增塑剂碳酸亚乙酯(EC)对交流阻抗谱和离子电导率的影响, 由于PEO的链段柔韧性的增加, 室温下的离子电导率随着EC浓度的增加而增加. 对于低浓度样品, 低温范围内电导率的温度依赖性遵循阿仑尼乌斯型, 但当浓度大于20%时, 电导率的温度依赖性符合所有温度范围内的vogel-tamman-fulcher(VTF)方程. Wu和Wick[26]通过分子动力学和改变连接性的蒙特卡洛模拟计算研究了增塑剂对PEO-LiTFSI电解质离子电导率的作用, 结果表明加入碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯增塑剂, 离子导电率适度提高. 然而, 随着增塑剂的添加, Li^+的扩散没有显著增加, 并且大部分的导电率增加是由$TFSI^-$提供. 碳酸丙烯酯的加入似乎产生包括碳酸丙烯酯, 锂和$TFSI^-$簇的结构域, 增加了$TFSI^-$的扩散系数. 冠醚作为改性碳酸脂增塑剂也可以导致电导率的提高, Nagasubramanian和Di Stefano[27]研究了12-冠-4(2-酮-4-(2,5,8,11-四氧杂癸基)-1,3-二氧戊环)对PEO-LiX (X=CF_3SO_3, BF_4, ClO_4)配合物的电导率和界面动力学的影响, 当12-冠-4比率保持在0.003时体系能获得最大电导率, 此外, 掺入12-冠-4的样品在电池中产生较低的电荷转移电阻. 碳酸二甲酯(DME)和碳酸二乙酯(DEC)等低分子量有机溶剂也被用来作电解质增塑剂[28], 关于塑化PEO电解质的电导率的研究主要是降低玻璃化转变温度和提高离子电导率.

最近Arora课题组[29]通过添加二甲基乙酰胺(DMA)作为增塑剂，通过三氟甲磺酸(HCF_3SO_3)与PEO络合获得的聚合物电解质的离子电导率增加. 此外还加入了纳米尺寸的气相二氧化硅(SiO_2)，提高了其机械强度，同时增加塑化聚合物电解质的离子电导率. Sengwa等人[30]通过以蒙脱石无机纳米填料，聚乙二醇作为增塑剂，制备了基于PEOPMMA基质包含三氟甲磺酸锂($LiCF_3SO_3$)盐的电解质. 其(PEO-PMMA)-$LiCF_3SO_3$-10wt% PEG-3wt% MMT的混合体系在30℃下的电导率为1.20×10^{-5} S/cm，证明其具有在全固态离子传导设备中应用的潜在可能.

1.3 酯类增塑剂

邻苯二甲酸酯类化合物作为传统塑料行业广泛使用的增塑剂，也被用作增强PEO基电解质电导率和降低其结晶度的添加剂. Radhakrishna课题组[31]研究了邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二甲酯(DMP)作为增塑剂添加到PEO基聚合物电解质中的电化学性能. 结果表明$(PEO)_8LiClO_4$∶DOP(99.9∶0.1, w/o)电解质的离子电导率在室温下为9.76×10^{-5} S/cm，相较于常温下未添加增塑剂的体系提高了1个数量级.

虽然液体增塑剂的加入能使导电性得到改善，但电解质的机械性能也会遭到破坏，这会使得电池在循环性能和安全性方面出现严重的问题. 琥珀腈(SN)作为一种固体有机非离子塑料材料，在室温下能溶解锂盐形成溶液. 2007年Fan等人[32]以琥珀腈作为增塑剂制备了PEO基复合聚合物电解质膜，获得了电导率和机械性能的“双赢”. Kyu课题组[33]系统研究了由PEO/SN/LiTFSI组成的聚合物电解质膜，分析了PEO/SN/LiTFSI三元相图，对聚合物的离子电导率进行了优化，发现SN不仅是良好的增塑剂，而且也有助于LiTFSI盐的充分电离，在起到增塑作用的同时，又不会对聚合物的机械性能产生较大的影响. 利用在塑化聚合物中添加无机纳米填料也可以使其机械性能得到一定的提高，关于具体的无机填料对于聚合物电解质性能的影响，将在下一节进行讨论.

2 纳米无机填料

向聚合物固态电解质中添加纳米无机颗粒已有很长的历史，一般来说研究的方向主要针对纳米颗粒的性质和大小. 早期关于纳米颗粒掺杂的研究对象主要是不能传输锂离子的“惰性填料”，一方面提高了聚合物电解质的机械性能，另一方面纳米掺杂有助于抑制聚合物的结晶，增强PEO链段的运动能力，从而提高电解质的离子电导率. 近年来，由于无机固态电解质的不断发展，众多研究者也将这种自身可以传输锂离子的“活性填料”与聚合物复合，在降低聚合物结晶程度的同时，有望进一步提高其离子电导率. 纳米无机作为改性手段，即可以单独使用也可与其他方法组合，如无机填料通常与其他增塑剂(例如有机溶剂)一起使用，协同增强离子电导率，同时保持电解质的机械和热稳定性.

2.1 惰性填料

自1982年Weston和Steele[34]首次将惰性填料α-Al_2O_3添加到$(PEO)_8$-$LiClO_4$体系中显著增强其机械性能和离子电导率以来，在30多年的聚合物电解质发展过程中，金属氧化物最早被加入到聚合物电解质中，对这类填料的研究已经比较充分，已经被研究的金属氧化物包括TiO_2[35]，Al_2O_3[35~38]，SiO_2[39~44]，ZrO_2[45]，CuO[46]，ZnO[47,48]，CeO_2[49,50]，Fe_3O_4[51]，CdO[52]等，这些纳米颗粒通常起到的作用是降低聚合物的结晶度同时增强其机械性能，调控纳米掺杂的大小和比例一般能将电解质的电导率提高1~2个数量级. 在具体氧化物对于电解质的影响因素方面，Dissanayake[53]通过对PEO∶LiTFSI∶Al_2O_3, PEO∶LiTf∶Al_2O_3和PEO∶LiTf∶SiO_2 3种体系进行研究，发现电导率增强是由于填料表面基团(H/OH)和离子物质之间的路易斯酸碱基相互作用而产生了有利于离子转运的附加位点和较好的传导途径. Wieczorek等人[54,55]认为，氧化物填料作为路易斯酸将与Li^+的路易斯酸性质竞争，并且会与PEO链形成新的络合物，这样的行为降低了聚合物的结晶趋势并促进了整体机械稳定的结构. 此外，填料表面还能提供新的离子传导通路，这将极大促进电解质的离子传输速率. 一般目前仅仅是对单一填料进行变量控制，研究形成的复合电解质的性能，但关于不同纳米填料对于聚合物性能影响的规律研究较少，通常认为主要的影响因素是填料的粒度与极性等.

无机填料的大小也会对复合电解质电导率的提高产生影响. Hanapei课题组[56]研究了无机填料尺寸对PEO复合聚合物电解质中离子电导率的影响，报道了以Al_2O_3(<10 μm)作为填料的电解质薄膜具有高

达2.970×10^{-5} S/cm的电导率，而以Al_2O_3(<50 nm)作为填料所制备的薄膜电导率仅有4.843×10^{-6} S/cm. 结果表明，具有微米级无机填料的复合聚合物电解质薄膜具有更平滑的表面形态和更好的离子电导率. 同样地，Cheng课题组[62]对比了两种粒径不同的TiO_2填料(5和25 nm)加入聚乙二醇甲基醚甲基丙烯酸酯(PEGMEMA，M_n=300/475/1100)中的影响(图4). 添加25 nm的TiO_2相比5nm能更好地降低聚合物电解质体系活化能，并且通过掺入25 nm的TiO_2能获得更高的锂离子转移数(0.57/0.61在M_n=300/475时). 这些实验证明，复合聚合物电解质系统的离子电导率不是填料颗粒尺寸的简单单调函数，例如填料和聚合物之间的相互作用以及填料颗粒在聚合物体系中的分散程度等因素也可能对体系的电导率具有显著的影响(表1).

一般认为提高电导率的主要因素在于聚合物结晶度的降低，填料在分子水平上的作用很少. 但也有研究表明，阳离子(锂离子)在颗粒表面的传输速度更快，这同样是离子电导率提高的原因之一. 例如Jiang和Wagner[63]的研究讨论了在纳米颗粒表面空间电荷层，形成源于由第二相与基体之间的界面处的缺陷反应形成薄的非晶相，这种形成的空间电荷层有利于锂离子的传输. 除此之外，Wagner课题组[64]还以一种新方法推导结合了渗流模型与空间电荷层模型. 这是第一次系统地分析了复合电解质离子电导率增强的原因. 他们认为导电率的提高与第二相颗粒和基体颗粒的大小直接相关，具有理想随机分布的第二相的理论最佳含量为40%(体积百分比)，此种情况下有最大的离子电导率，随着基质颗粒或第二相颗粒的非理想随机分布的推出，推导了基于渗流模型的解析解. 理论计算结果与实验数据很好地吻合，可以在整个范围内很好地描述LiI/Al_2O_3和CuCl/Al_2O_3系统的混合基体. 但对于偏移40%(体积百分比)最佳含量的填料混合产生最高电导率的原因还不能很好的解释，猜测是由基体颗粒或第二相颗粒的不均匀分布造成的，并且这种不均匀分布会导致电导率的增强.

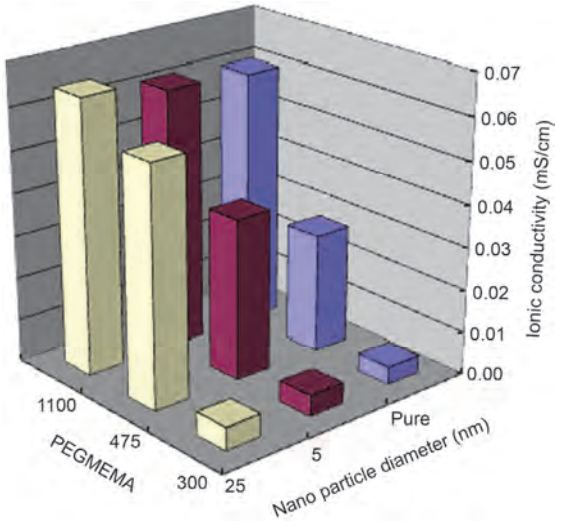

图 4 (网络版彩色)聚丙烯酸酯分子量及TiO_2纳米颗粒直径对固体聚合物电解质离子电导率的影响[62]

Figure 4 (Color online) Effect of the molecular weight of polyacrylate and the diameter of TiO_2 nanoparticles on the ionic conductivity of solid polymer electrolytes[62]

表 1 通过无机惰性填料改性手段制备的复合电解质典型实例

Table 1 Examples of PEO-based polymer electrolytes prepared via inorganic passive filler

无机填料	锂盐	离子电导率(S/cm)	温度(℃)
Al_2O_3[56]	$LiCF_3SO_3$	4.8×10^{-6}	25
TiO_2[35]	$LiClO_4$	~10^{-5}	30
SiO_2[39]	$LiClO_4$	~10^{-4}	50
ZrO_2[45]	$LiBF_4$	2.0×10^{-4}	60
$LiAlO_2$[57]	$LiClO_4$	9.8×10^{-5}	25
$MgAl_2O_4$[58]	$LiPF_6$	2.0×10^{-5}	60
MOF-5[59]	$LiN(SO_2CF_3)_2$	3.2×10^{-5}	25
$BaTiO_3$[60]	$LiN(CF_3SO_2)_2$	5.2×10^{-3}	80
GO[61]	$LiClO_4$	2.5×10^{-4}	60

通常情况下，混入电解质的氧化物通常是以纳米或是微米大小的颗粒，混合手段一般是简单将氧化物颗粒分散到聚合物当中. 近年提出了许多区别于单纯混合的思路，Cui课题组[65]认为纳米线可以提供一个更连续的离子传导通路，相对于孤立的纳米颗粒，纳米线能够产生有效的渗流网络(图5). 其研究团队通过静电纺丝成功地制备了Y_2O_3掺杂的ZrO_2[66]纳米线，观察到聚合物的结晶度的降低和复合电解质电导率的上升. 同时纳米线表面上带有正电荷自由氧空位可以促进锂盐的电离，释放更多游离的锂离子. 结果显示，7% Y_2O_3(摩尔百分比)掺杂的纳米线的复合聚合物电解质展现出最大的游离Li^+浓度，并且在30℃下达到1.07×10^{-5} S/cm的电导率.

以上研究表明，在考虑填料种类以及表面电性的同时，材料的形貌对电导率的影响也是不容忽视的，毫无疑问，构建一维、二维结构的填料对于增强

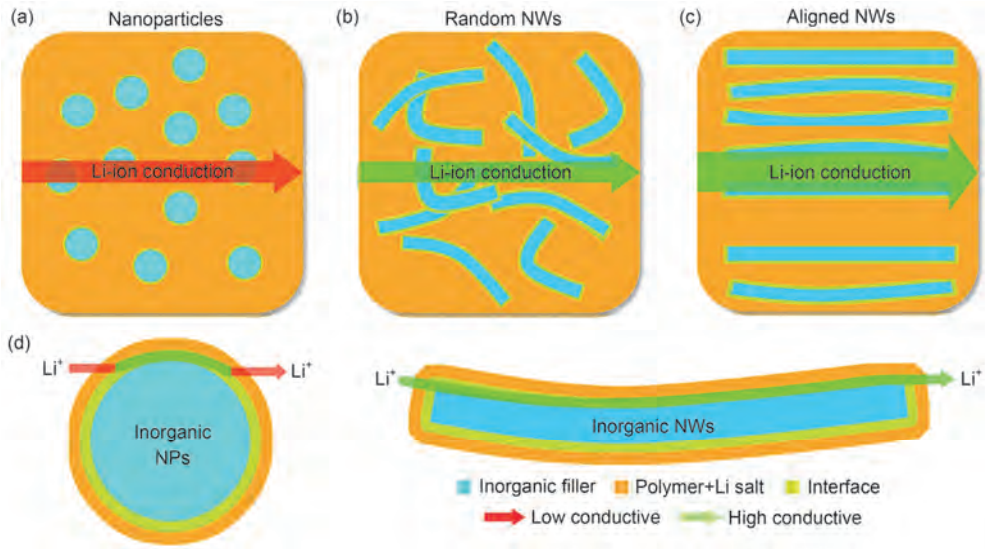

图 5 (网络版彩色)锂离子传导通路. (a) 纳米颗粒中; (b) 随机排列纳米线中; (c) 有序排列纳米线复合聚合物电解质中. (d) 无机纳米粒子(NPs)和纳米线(NWs)的表面区域充当锂离子传导的高速通道[65]

Figure 5 (Color online) Lithium ion-conducting pathways in nanoparticles (a), randomly aligned nanowires (b), ordered aligned nanowires composite polymer electrolytes (c). (d) The surface area inorganic nanoparticles (NPs) and nanowires (NWs) acts as a high-speed channel for lithium ion conduction[65]

复合电解质的性能有帮助. Tao课题组[67]制备了$Mg_2B_2O_5$的纳米线, 使其作为复合电解质中的填料, 得到了具有良好电性能与机械性能的复合电解质, 并且还具有一定的阻燃性能, 分析认为离子电导率升高是归因于改善PEO链的运动和Li^+在$Mg_2B_2O_5$界面的快速迁移. 此外, $Mg_2B_2O_5$和$TFSI^-$阴离子中的-SO_2-相互作用也有利于电导率的提升. 对于纳米填料的形貌与维度的研究必然成为今后复合电解质的热点.

现有的制备金属氧化物-聚合物复合电解质的方法是将预制陶瓷颗粒与聚合物混合. 然而, 由于纳米填料的凝聚, 导致聚合物中仍然有大面积的结晶区域存在, 再加上相对较弱的聚合物-填料相互作用, 使得离子电导率的进一步提高成为挑战. 因此, 提高纳米材料的分散程度, 增强填料与聚合物之间的相互作用也会成为今后研究的重要方向. 高分子作为一种具有一定尺度的物质, 能够插层进入到一些二维材料(BN, 石墨烯)中, 再经过超声[68,69]、剪切剥离[70,71]等处理方式, 能够获得可以稳定存在的二维材料-聚合物复合体系, 可以预见到这种制备手段在聚合物电解质中具有广泛的应用前景. 此外, 摒弃将填料加入聚合物基体的方法, 通过原位制备的方法, 能在聚合物中合成具有良好分散程度的纳米颗粒, 通常这种颗粒还具有一定的表面官能团, 能够加强与聚合物之间的作用, 而通过静电纺丝等技术也能制备具有自支撑结构的离子传输网络, 再将聚合物添加到骨架结构中, 就能获得同时具有良好离子传输能力与机械强度的复合电解质. Liu等人[72]通过紫外线照射单体原位合成聚合物基质, 并且通过溶胶-凝胶法原位生成二氧化硅. 实验结果表明, 当使用原位形成的SiO_2时, 离子电导率有略微的降低, 但Li^+的迁移率有所提高. 这可以归因于颗粒上的OH基团, 阳离子和阴离子以及聚合物骨架上的醚氧原子之间的化学相互作用, 这些相互作用导致锂离子流动性的增加和阴离子流动性的降低. Cui课题组[73]通过原位水解在PEO中产生单分散的12 nm直径的SiO_2纳米球, 这种方式制备的纳米填料和聚合物间展现出更强的化学/机械相互作用(图6), 显著地抑制了PEO的结晶并促进了聚合物的离子传导的分段运动, 此外还可以改善$LiClO_4$的解离. 原位水解的SiO_2进一步提高了离子电导率(60 ℃为1.2×10^{-3} S/cm, 30 ℃为4.4×10^{-5} S/cm), 并且电化学稳定窗口达到5.5 V.

除金属氧化物之外, 铁电材料由于晶体结构的因素, 在某些晶格中即使没有外加电场的影响, 正负电荷的中心也不重合, 因此在晶体中存在自发的极化, 并且外加电场可以改变电解质的极化程度. 铁电

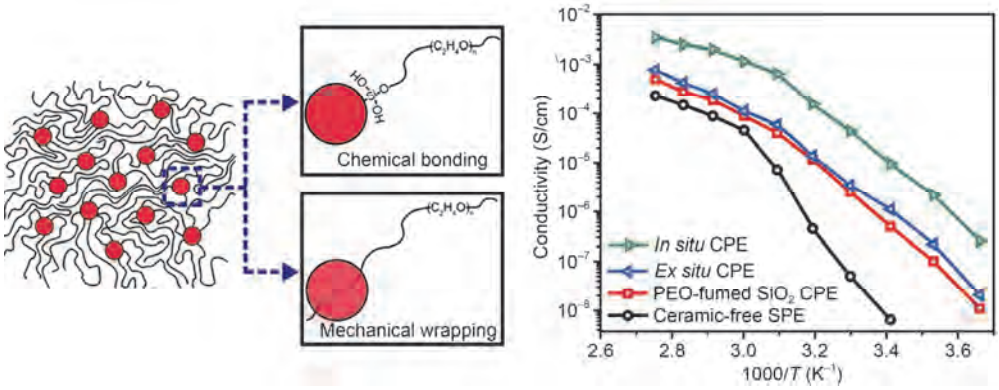

图 6 (网络版彩色)通过原位制备SiO_2聚合物复合电解质展现出更高的离子电导率[73]

Figure 6 (Color online) *In situ* prepared SiO_2 polymer composite electrolyte prepared shows higher ionic conductivity[73]

材料通常具有很高的介电常数，因此也被用来加入到聚合物电解质中促进Li盐电离，从而提高复合电解质的电导率．Yamamoto课题组[74]将铁电材料$BaTiO_3$添加到$(PEO)_8LiClO_4$体系中，在1.4%(质量百分比)的$BaTiO_3$(粒径0.6~1.2 μm)掺杂度下获得了最高的电导率，并且$BaTiO_3$的添加使得体系在高温下的电导率得到了提高，这表明铁电材料的自发极化促进了锂盐的解离，并且即使对于少量的$BaTiO_3$也可以产生更多的非晶相，之后$PbTiO_3$[75]和$LiNbO_3$[75]也被作为填料添加到聚合物体系中．进一步地，Yamamoto课题组[60]优化了$BaTiO_3$填料的配比，30℃下获得了2.6×10^{-4} S/cm及80℃下5.2×10^{-3} S/cm的电导率，并且优化的复合聚合物电解质在室温下显示出4.0 V的电化学稳定窗口．此外一些非金属氧化物填料如$MgAl_2O_4$[58]，$LiAlO_2$[57,76]，SiC[77]，Si_3N_4[77]，BN[77]，ZnS[78]等也被用作PEO中添加剂来改善电解质的电导率．这类填料一般通过Lewis酸碱作用提升锂离子在聚合物中的解离，进一步提高锂离子迁移数从而达到提升电导率的目的．

碳基材料通常具有良好的导电性而被认为不适宜加入到电解质中，但最近的一些研究将碳材料改性或降低填料比例也能得到具有较高离子电导率并且电子绝缘的聚合物电解质，最典型的二维碳基材料氧化石墨烯(graphene oxide, GO)[61,79,80]在电解质中的应用受到人们的广泛关注．Wang课题组[61]制备了经氧化石墨烯(GO)改性的聚环氧乙烷基固体电解质膜．在PEO基质中实现了均匀的分散．在294 K下，在0.6%(质量百分比)的负载下，电解质膜的离子电导率提高了70倍．优越的离子传输能力归因于氧化石墨烯的均匀分布并在EO/GO界面上提供互连通道以进行快速离子传输．碳纳米管(carbon nanotube, CNT)由于具有良好的电子传输性能，直接应用在聚合物电解质中有可能直接造成短路，Tang等人[81]利用黏土层对碳纳米管进行包裹，有效杜绝了正负极导通的风险，并且采用这种混合纳米填料的电解质的锂离子电导率提升了几乎两个数量级，在5%(质量百分比)的混合浓度下，聚合物的拉伸强度增加了160%，展现出非常好的机械性能．Zhou等人[82]通过对多壁碳纳米管的官能团化，有效地提高聚合物电解质的离子电导率，提升程度取决于官能化聚合物的负载量．电导率的提升可以归因于PEO的结晶度的下降和官能团化的多壁碳纳米管与PEO和$LiClO_4$之间的路易斯酸碱相互作用，这种相互作用可以降低聚合物电解质的结晶度，降低活化能，并增加盐的离解度，从而间接提高锂离子电导率．碳基材料在复合电解质中的研究重点与在电极材料中的研究相反，阻绝电子传输是研究此类电解质的关键，一般通过降低填料百分比，对碳基材料改性使其不能传输电子等方法制备复合电解质．可以预见到，介于导体与绝缘材料之间的半导体材料作为新型填料由于具有一定的离子传输能力以及电子绝缘性，将会对聚合物复合电解质的电学性能的提高起到巨大的帮助．

金属-有机骨架(MOF)是具有无机-有机杂化性能，高比表面积和有序的微孔结构的材料之一．由于其独特的性质，MOF已被应用于诸如气体吸附，催化和药物输送等领域．MOF-5($(Zn_4O(1,4\text{-苯二甲酸})_3)$)作为一种标志性的MOF材料，是一种理想的PEO基电解质材料．Liu课题组[59]首先将MOF-5作为一种新型

的填料改善聚合物的电学性质，在10%(质量百分比)MOF-5混合情况下获得了3.16×10^{-5} S/cm的室温离子电导率. 推测离子电导率改善有两个原因. 主要表现为MOF-5表面的路易斯酸性位点与PEO链和锂盐相互作用，阻碍了PEO的结晶，有利于在填料表面形成类似PEO_6:Li^+结构的Li^+传输通道，这种相互作用也会增加盐的电离；并且MOF-5的添加降低了固态电解质的极化，提高了电池的循环容量. 在这之后又有以MIL-53(Al)[83]，Cu-BDC MOF[84]，Ni-3-(BTC)(2)-MOF[85]，Mg-BTC MOF[86]等作为填料加入到PEO中的研究，通常认为电解质电导率的提升主要由MOF表面的路易斯酸基团与PEO和锂盐的相互作用贡献，而对离子传输机理并没有更深入的研究.

2.2 活性填料

近年来，除聚合物电解质外，也有较多关于无机固态电解质方面应用的研究，如石榴石型的$Li_7La_3Zr_2O_{12}$[87~89]，硫化物$Li_{10}SnP_2S_{12}$[90]，$Li_{10}GeP_2S_{12}$[91]及$Li_xLa_{2/3-x/3}TiO_3$(LLTO)[92]，$Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$(LAGP)[93]等. 这些无机物本身就能传输锂离子，在室温下具有10^{-4} S/cm或者更高的电导率，并且通常还具有较高的电化学稳定窗口. 但这些快离子导体合成繁琐、成本高、质地脆，在加工过程中容易被破坏，此外固-固接触会导致更为严重的界面问题. 因此，研究者结合聚合物电解质和无机固态电解质的优点，将两者复合，保留了聚合物电解质良好的机械性能和易于加工的特性，同时将无机固态电解质高电导率的优点融合到复合电解质中，为提高聚合物电解质性能提供了新的设计思路.

Lee课题组[94]通过在PEO基质中掺入52.5%的$Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZO)颗粒，在55 ℃时获得4.42×10^{-4} S/cm的高电导率. Li课题组[95]通过将$Li_{6.4}La_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}$(LLZTO)混入不含锂盐的PEO中制备复合电解质膜，在30℃下电导率为2.1×10^{-4} S/cm，60℃时电导率为5.6×10^{-4} S/cm，电化学稳定窗口达到了4.7 V，并且SEM中可观察到，这种不含锂盐的电解质膜有效地抑制了锂枝晶的生长，在$LiFePO_4$-CPE-Li电池体系中，展现出345 Wh/kg的能量密度. Goodenough课题组[96]摒弃了将无机陶瓷添加到聚合物中的手段，由“将陶瓷填入到聚合物”到“将聚合物填入陶瓷”，通过热压方法制备了聚环氧乙烷/石榴石的复合电解质. 在55℃下能获得高于10^{-4} S cm的高离子电导率，在固态$LiFePO_4$|Li电池具有优异的循环稳定性和高放电容量(139.1 mAh/g，100次循环后容量保持率为93.6%)，为将来设计复合电解质提供了新的思路. 最近，Cui课题组[97]报道了以Pechini溶胶凝胶法一步合成Al^{3+}/Nb^{5+}共掺杂的立方相LLZO纳米粒子和LLZO纳米粒子填充的多孔碳泡沫(LLZO@C)(图7). 与不含填料的样品相比，LLZO纳米颗粒填充的PEO电解质显示出良好的电导率，并且基于LLZO@C的硫磺复合阴极在37℃下提供大于900 mAh/g的比容量，在50和70℃下分别具有1210和1556 mAh/g的高容量. 此外，固态锂电池表现出高的库伦效率，并显示出非常稳定的循环性能. Judez等人[98]采用LiFSI替换一般在聚合物电解质中能提供高离子电导率的LiTFSI盐，在Li-S电池中的测试结果显示使用LiFSI的全固态电池循环性能显著提升，并且可以提供800 mAh/g的初始比容量，这些结果表明，基于LiFSI的SPE是用于固态Li-S电池的高性能的电解质材料.

Cui课题组[65]测试了具有良好取向的复合电解质(PAN-LLTO)的电导率，与随机取向的复合电解质纳米线相比，单一取向纳米线的电导率要高出1个数量级. 电解质电导率的增强归因于在表面没有交叉的纳米线所提供的快速的离子传输通路. 而且通过使用纳米线的结构，聚合物电解质的长期稳定性也得到了改善. 构筑三维离子传输网络成为无机快离子导体与聚合物电解质复合的新设计思路，通常离子传输网络的构建都是与静电纺丝技术相结合. Yang等人[99]通过静电纺丝煅烧的方法制备了结晶良好的四方结构钛酸镧锂(LLTO)，与由常规溶胶凝胶法制备的材料相比，电纺丝制备的结构具有更高的密度、更少的空隙和更高的Li^+电导率(图8). Cui课题组[100]

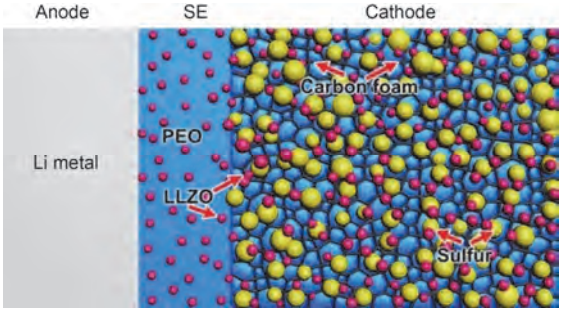

图 7 (网络版彩色)基于LLZO纳米结构的全固态Li-S电池的示意图[97]

Figure 7 (Color online) Schematic of all-solid Li-S battery based on LLZO nanostructures[97]

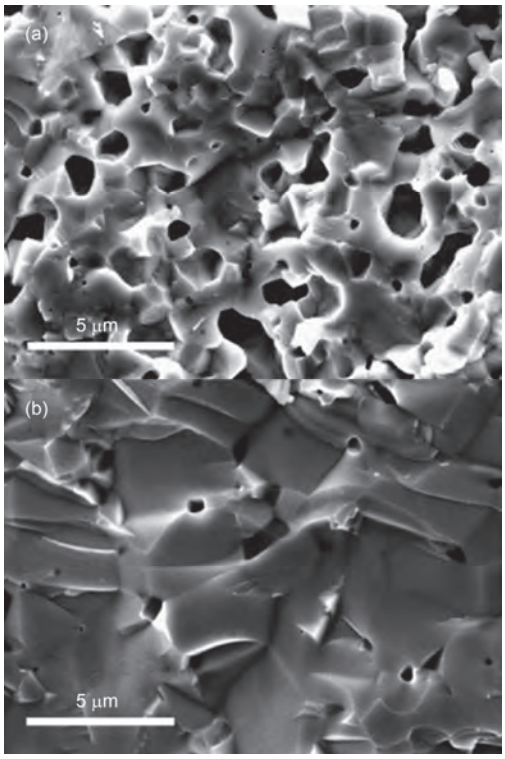

图 8 常规溶胶-凝胶(a)和电纺丝(b)制成的LLTO的横截面SEM图像[99]

Figure 8 Cross-sectional SEM image of LLTO made by sol-gel method (a) and electrospinning (b)[99]

制备了含有15%(质量百分比)LLTO纳米线的复合电解质，与具有相同共混程度的纳米颗粒复合电解质相比，纳米线填充的电解质材料展现出了更好的电学性能，在室温下有2.4×10^{-4} S/cm的离子电导率. 最近，Zhu等人[101]使用静电纺丝技术制备了一维的$Li_{0.33}La_{0.557}TiO_3$陶瓷纳米线，并将其与PEO复合应用于全固态锂离子电池，其在室温下有2.4×10^{-4} S/cm的室温电导率并有高达5.0 V的电压窗口. 由此可见，将活性材料($Li_{0.33}La_{0.557}TiO_3$)制备成一维结构并于有机主体材料相复合可以获得同时具有高离子电导率与柔性的电解质，可以预见到，研究填料形貌、维度对复合电解质性能的影响将是未来复合电解质的研究热点.

除静电纺丝之外，Yu课题组[102]利用水凝胶这一极具潜力的新型材料结合无机固态电解质制备了具有三维骨架结构的石榴石($Li_{6.28}La_3Zr_2Al_{0.24}O_{12}$)结构，并将其与PEO复合，获得的复合电解质即具有良好的界面稳定性，且在室温和高温下能提供较高的离子电导率. 这种新型的三维离子传输网络的制备手段为今后复合电解质的设计开辟了新的思路.

了解复合材料中离子迁移的复杂机制对于有效地设计高性能固体电解质至关重要. 固体核磁技术作为研究Li^+在固态电解质中传输方式的有利手段，受到了研究人员的广泛关注. Zheng和Hu[103]通过固态核磁共振技术研究考察了离子迁移率、离子迁移途径和活性离子浓度3种离子电导率决定因素的组成依赖性(图9). 结果表明，随着LLZO-PEO复合材料中$Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZO)相的份数的增加，离子迁移率下降，离子迁移途径从聚合物转移到陶瓷路线，活性离子浓度增加，研究通过实验解释了离子在复合电解质中的传导过程. 为了探究在含有锂盐和快离子导体中PEO基复合电解质中锂离子的传输机制，Hu课题组[104]又利用1D高分辨率^{6}Li核磁共振技术解析了$Li_7La_3Zr_2O_{12}$-PEO($LiClO_4$)复合电解质中各种Li^+的局部结构环境. 结果表明，锂离子在其中主要由LLZO陶瓷颗粒传输，而不是界面或PEO聚合物相，该研究也表明固态核磁共振对于确定离子传导的影响因素是一个十分关键的研究手段.

3 聚合物共混

聚合物共混是实现高离子电导率、高机械强度、提高热稳定性和电化学窗口的另一有效策略. 与共聚改性的手段相比，聚合物共混技术方便、高效、成本低、易于实现，并且能够克服其他改性方法在实际应用中的种种问题，被认为在实际生产中具有巨大潜力.

Jinisha等人[105]通过混合聚(乙烯基吡咯烷酮)(PVP)，PEO和$LiNO_3$制备了复合电解质，在室温下展现出约1.13×10^{-3} S/cm的高离子电导率. Tao等人[106]将热塑性聚氨酯(TPU)与PEO以1:3的质量比例混合，所制备的电解质具有5.3×10^{-4} S/cm的离子电导率，并且在60℃时电化学稳定性高于5 V(图10). 以该电解质组装的$LiFePO_4$-Li电池在0.2 C的电流密度下，60和80℃时分别展现出140和154 mAh/g的容量，并且在1 C的电流密度下，100次循环之后的容量保持率仍然在90%以上.

Prasanth等人[107]通过静电纺丝的手段将PEO与PVDF的共混物制备成了具有良好的机械强度和孔隙率的纤维膜，其对于有机液态电解质具有良好的吸收作用，制备的聚合物凝胶电解质在室温下展现出4.9×10^{-3} S/cm的离子电导率. 在$LiFePO_4$|SPE|Li的纽

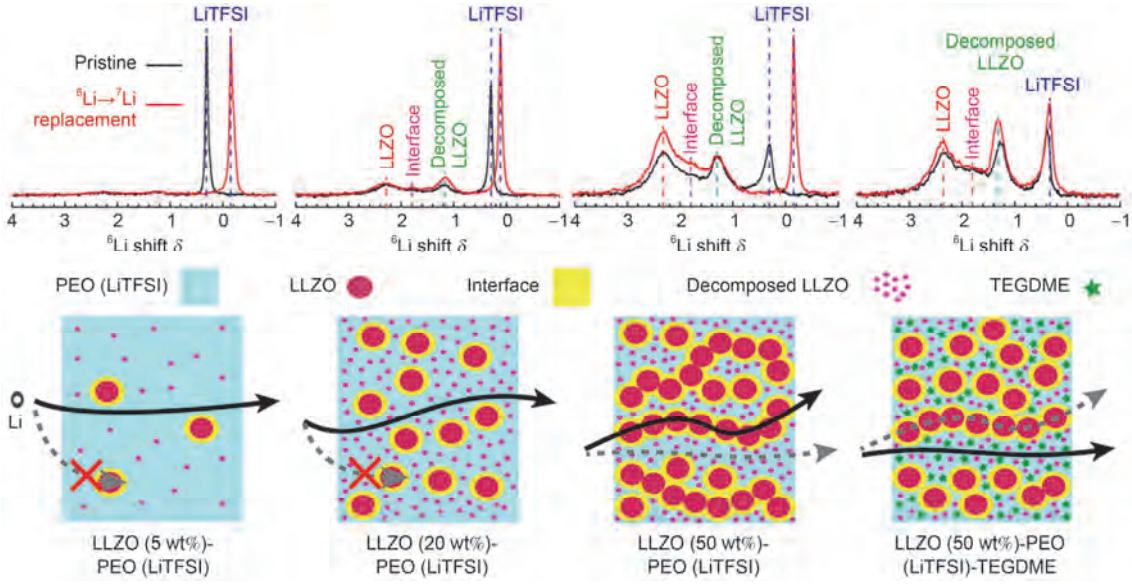

图 9 (网络版彩色)固态核磁反映不同组分复合电解质中离子传导过程[103]

Figure 9 (Color online) Solid-state nuclear magnetic reflect ion conduction in compound electrolytes with different compositions[103]

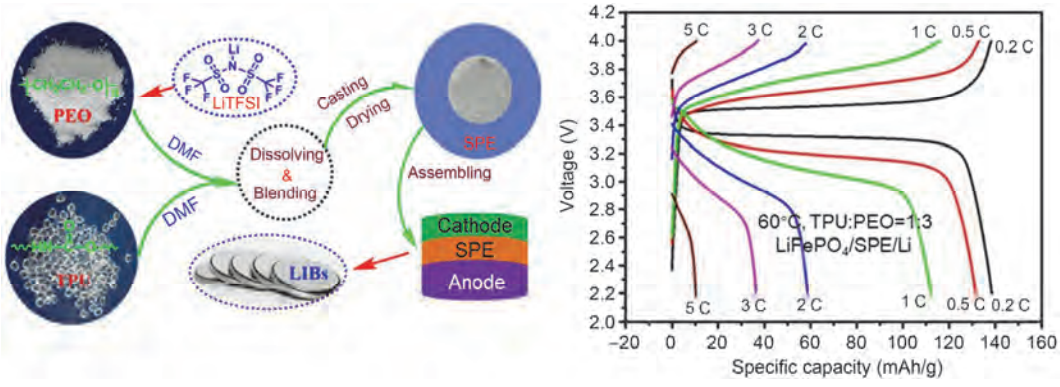

图 10 (网络版彩色)PEO与TPU共混制备聚合物电解质，组装$LiFePO_4$-Li电池在60℃时不同电流密度的充放电曲线[106]

Figure 10 (Color online) Charge-discharge curves of different current densities at 60℃ for $LiFePO_4$-Li batteries prepared by blending PEO and TPU to prepare polymer electrolytes[106]

扣电池体系中也展现出良好的容量与循环稳定性.

纤维素作为在自然界中广泛存在的天然高分子，可以从植物皮层中大量提取. 在PEO基聚合物电解质中，纤维素的添加通常可以提高其力学性能，同时纤维素上具有的极性基团对于Li盐的解离也具有促进作用. Asghar等人[108]通过将网状纤维素(NC)和聚乙二醇(PEG)混合制备了准固态聚合物电解质. 其中网状纤维素提供物理结构，而PEG/$LiClO_4$复合物提供电解质的电化学性能. 所制备的复合电解质分别具有150℃的热稳定性和4.7 V的电化学稳定性.

Cui课题组[109]受中国太极的启发，提出刚柔耦合的概念，将聚环氧乙烷、聚(氰基丙烯酸酯)以及坚固的纤维素无纺布复合起来，制备了新型的聚合物固态电解质，这种电解质具有良好的机械强度与高达160℃的热稳定性，在60℃下能提供3×10^{-4} S/cm的离子电导率，在Li-$LiFePO_4$半电池中体现出良好的循环稳定性，并提高了锂离子电池的安全性和可靠性.

4 总结与展望

在过去的几十年中，聚合物电解质由于其良好的机械性能，界面接触能力和电化学稳定性，在固态电解质研究过程中受到广泛关注，而在这其中，对

PEO的研究最为深入. 存在的最主要问题在于常温下其离子电导率处于较低水平, 不能在电化学储能器件中得到良好的应用. 通常认为在聚合物中, 非晶区的存在抑制了锂离子在其中的传输, 为了降低PEO的结晶度, 提高聚合物电解质的电导率, 众多学者采取各种手段对PEO进行改性, 都取得了良好的成果.

对比增塑、无机填料、高分子共混3种改性方法, 可以看到, 向聚合物中添加增塑剂虽能有效提高电解质的电导率, 但同时带来的问题是机械性能的下降, 这对于聚合物电解质在锂金属电池中的应用是致命的, 较差的机械性能容易造成锂枝晶生长刺穿电解质, 导致正负极接触短路, 因此单纯使用增塑剂虽然能较好地提高离子电导率, 但安全问题限制了其在锂离子电池当中的应用; 而无机填料能较好地平衡电导率与机械性能的问题, 在提升电导率的同时, 又能保证电解质具有良好的机械性能, 是目前对于PEO基复合电解质研究的重中之重, 然而无机填料手段也具有一定的缺点, 如构建良好的填料-聚合物分散体系是制备此类复合电解质的难点, 设计新型的多维度的离子传输网络也面临巨大挑战, 毫无疑问在未来无机填料将会是复合电解质改性的主导手段; 对比前两种改性方法, 高分子共混具有简便易操作的优点, 在面向产业化时问题较少, 但还是有室温下离子电导率低的问题. 在今后的研究中, 充分发挥高分子共混的优势, 将其与静电纺丝等技术结合起来, 作为一种辅助手段提高复合电解质的性能将会是此类改性方法的主要发展方向.

PEO作为研究最为广泛的聚合物电解质, 在几十年的发展历程中, 涌现出极其丰富的改性手段, 然而至今依然只是对室温下的电导率有一定的提升, 若要满足锂离子电池的正常充放电依然要将使用温度提升至高温(50~70℃), 限制其实际应用的问题依然没有解决, 但近几年关于聚合物电解质的研究也指向了其他材料如PVDF-HFP, PAN, 聚碳酸乙烯酯等, 对PEO的改性手段具有一定的普适性, 同样能应用于其他聚合物电解质主体材料, 拓宽研究范围, 寻找室温可用的复合聚合物电解质将是未来科学界的研究目标. 此外, 目前的研究往往只是以单纯提高离子电导率为目的, 换一种思路, 假如制备的聚合物电解质足够薄, 并且机械性能良好不至于被枝晶刺穿, 那么离子电导率的影响将会因为离子传输路径大大缩短而将变得不再成为决定因素, 因此, 超薄聚合物电解质的制备也将为推进全固态聚合物电池的实用化提供新的思路.

鉴于目前聚合物固态电解质中所存在的问题, 日后的研究方向可能主要集中在: (1) 将本身具有锂离子传输作用的无机固态电解质如$Li_7La_3Zr_2O_{12}$, $Li_{10}SnP_2S_{12}$等与聚合物有效复合, 充分发挥聚合物与无机固态电解质各自的优点, 制备既有良好机械性能又能在室温下具有较高离子电导率的复合电解质; (2) 探究无机填料形貌对于提高复合电解质电导率的影响也将会是人们关注的热点; (3) 众多一维、二维材料由于能够构建离子传输网络, 使锂离子在其中能够沿路径快速传输, 在构建无机-有机复合电解质方面具有巨大的潜力. 随着研究的不断深入, PEO基聚合物电解质有望代替液态电解质, 成为构建下一代安全可靠的锂离子电池的重要基石.

参考文献

1 Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. Nature, 2001, 414: 359–367

2 Armand M, Tarascon J M. Building better batteries. Nature, 2008, 451: 652–657

3 Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries. Chem Mater, 2010, 22: 587–603

4 Manthiram A, Yu X W, Wang S F. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. Nat Rev Mater, 2017, 2: 16103

5 Cheng X B, Zhang R, Zhao C Z, et al. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: A review. Chem Rev, 2017, 117: 10403–10473

6 Lin D C, Liu Y Y, Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. Nat Nanotechnol, 2017, 12: 194–206

7 Goodenough J B, Park K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective. J Am Chem Soc, 2013, 135: 1167–1176

8 Gadjourova Z, Andreev Y G, Tunstall D P, et al. Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes. Nature, 2001, 412: 520–523

9 Fullerton-Shirey S K, Maranas J K. Effect of $LiClO_4$ on the structure and mobility of PEO-based solid polymer electrolytes. Macromolecules, 2009, 42: 2142–2156

10 Meyer W H. Polymer electrolytes for lithium-ion batteries. Adv Mater, 1998, 10: 439–448

11 Quartarone E, Mustarelli P. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: Recent advances and perspectives. Chem Soc Rev, 2011, 40: 2525–2540

12 Thackeray M M, Wolverton C, Isaacs E D. Electrical energy storage for transportation—Approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries. Energ Environ Sci, 2012, 5: 7854–7863

13 Stephan A M. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. Eur Polym J, 2006, 42: 21–42

14 Cheng H, Zhu C, Huang B, et al. Synthesis and electrochemical characterization of PEO-based polymer electrolytes with room temperature ionic liquids. Electrochim Acta, 2007, 52: 5789–5794

15 Zhu C, Cheng H, Yang Y. Electrochemical characterization of two types of PEO-based polymer electrolytes with room-temperature ionic liquids. J Electrochem Soc, 2008, 155: 569–575

16 Sutto T E. The electrochemical behavior of trialkylimidazolium imide based ionic liquids and their polymer gel electrolytes. J Electrochem Soc, 2007, 154: 130–135

17 Wetjen M, Navarra M A, Panero S, et al. Composite poly(ethylene oxide) electrolytes plasticized by *N*-alkyl-*N*-butylpyrrolidinium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide for lithium batteries. ChemSusChem, 2013, 6: 1037–1043

18 Shojaatalhosseini M, Elamin K, Swenson J. Conductivity-relaxation relations in nanocomposite polymer electrolytes containing ionic liquid. J Phys Chem B, 2017, 121: 9699–9707

19 Sheng O W, Jin C B, Luo J M, et al. Ionic conductivity promotion of polymer electrolyte with ionic liquid grafted oxides for all-solid-state lithium-sulfur batteries. J Mater Chem A, 2017, 5: 12934–12942

20 Kelly I, Owen J, Steele B. Mixed polyether lithium-ion conductors. J Electroanal Chem, 1984, 168: 467–478

21 Yang L, Lin J, Wang Z, et al. Effects of plasticizers on properties of poly(ethylene oxide) complex electrolytes. Solid State Ionics, 1990, 40: 616–619

22 Chintapalli S, Frech R. Effect of plasticizers on ionic association and conductivity in the (PEO) $^{9}LiCF_3SO_3$ system. Macromolecules, 1996, 29: 3499–3506

23 Blensdorf T, Joenathan A, Hunt M, et al. Hybrid composite polymer electrolytes: Ionic liquids as a magic bullet for the poly(ethylene glycol)-silica network. J Mater Chem A, 2017, 5: 3493–3502

24 Frech R, Chintapalli S. Effect of propylene carbonate as a plasticizer in high molecular weight PEO $LiCF_3SO_3$ electrolytes. Solid State Ionics, 1996, 85: 61–66

25 Qian X M, Gu N Y, Cheng Z L, et al. Plasticizer effect on the ionic conductivity of PEO-based polymer electrolyte. Mater Chem Phys, 2002, 74: 98–103

26 Wu H, Wick C D. Computational investigation on the role of plasticizers on ion conductivity in poly(ethylene oxide) LiTFSI electrolytes. Macromolecules, 2010, 43: 3502–3510

27 Nagasubramanian G, Di Stefano S. 12-crown-4 ether-assisted enhancement of ionic conductivity and interfacial kinetics in polyethylene oxide electrolytes. J Electrochem Soc, 1990, 137: 3830–3835

28 Kelly I, Owen J, Steele B. Poly(ethylene oxide) electrolytes for operation at near room temperature. J Power Sources, 1985, 14: 13–21

29 Kumar R, Sharma S, Pathak D, et al. Ionic conductivity, FTIR and thermal studies of nano-composite plasticized proton conducting polymer electrolytes. Solid State Ionics, 2017, 305: 57–62

30 Sengwa R J, Dhatarwal P, Choudhary S. Effects of plasticizer and nanofiller on the dielectric dispersion and relaxation behaviour of polymer blend based solid polymer electrolytes. Curr Appl Phys, 2015, 15: 135–143

31 Michael M, Jacob M, Prabaharan S, et al. Enhanced lithium ion transport in PEO-based solid polymer electrolytes employing a novel class of plasticizers. Solid State Ionics, 1997, 98: 167–174

32 Fan L Z, Hu Y S, Bhattacharyya A J, et al. Succinonitrile as a versatile additive for polymer electrolytes. Adv Funct Mater, 2007, 17: 2800–2807

33 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. Macromolecules, 2012, 45: 6068–6077

34 Weston J, Steele B. Effects of inert fillers on the mechanical and electrochemical properties of lithium salt-poly(ethylene oxide) polymer electrolytes. Solid State Ionics, 1982, 7: 75–79

35 Croce F, Appetecchi G, Persi L, et al. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. Nature, 1998, 394: 456–458

36 Pitawala H, Dissanayake M, Seneviratne V A. Combined effect of Al_2O_3 nano-fillers and EC plasticizer on ionic conductivity enhancement in the solid polymer electrolyte $(PEO)_9LiTf$. Solid State Ionics, 2007, 178: 885–888

37 Krawiec W, Scanlon L G, Fellner J P, et al. Polymer nanocomposites—A new strategy for synthesizing solid electrolytes for rechargeable lithium batteries. J Power Sources, 1995, 54: 310–315

38 Wieczorek W, Such K, Wycislik H, et al. Modifications of crystalline-structure of PEO polymer electrolytes with ceramic additives. Solid State Ionics, 1989, 36: 255–257

39 Nan C W, Fan L Z, Lin Y H, et al. Enhanced ionic conductivity of polymer electrolytes containing nanocomposite SiO_2 particles. Phys Rev Lett, 2003, 91: 266104

40 Liu Y, Lee J Y, Hong L. Functionalized SiO_2 in poly(ethylene oxide)-based polymer electrolytes. J Power Sources, 2002, 109: 507–514

41 Pandey G P, Hashmi S A, Agrawal R C. Hot-press synthesized polyethylene oxide based proton conducting nanocomposite polymer electrolyte dispersed with SiO_2 nanoparticles. Solid State Ionics, 2008, 179: 543–549

42 Kim J W, Ji K S, Lee J P, et al. Electrochemical characteristics of two types of PEO-based composite electrolyte with functional SiO_2. J Power Sources, 2003, 119: 415–421

43 Johansson P, Ratner M A, Shriver D F. The influence of inert oxide fillers on poly(ethylene oxide) and amorphous poly(ethylene oxide) based polymer electrolytes. J Phys Chem B, 2001, 105: 9016–9021

44 Maitra P, Ding J, Huang H, et al. Poly(ethylene oxide) silananted nanosize fumed silica: DSC and TGA characterization of the surface. Langmuir, 2003, 19: 8994–9004

45 Croce F, Settimi L, Scrosati B. Superacid ZrO_2-added, composite polymer electrolytes with improved transport properties. Electrochem Commun, 2006, 8: 364–368

46 Johan M R, Fen L B. Combined effect of CuO nanofillers and DBP plasticizer on ionic conductivity enhancement in the solid polymer electrolyte PEO-$LiCF_3SO_3$. Ionics, 2010, 16: 335–338

47 Xiong H M, Wang Z D, Xie D P, et al. Stable polymer electrolytes based on polyether-grafted ZnO nanoparticles for all-solid-state lithium batteries. J Mater Chem, 2006, 16: 1345–1349

48 Bhattacharya S, Ghosh A. Effect of ZnO nanoparticles on the structure and conic relaxation of poly(ethylene oxide)-LiI polymer electrolyte nanocomposites. J Nanosci Nanotechnol, 2008, 8: 1922–1926

49 Dey A, Karan S, De S K. Molecular interaction and ionic conductivity of polyethylene oxide-$LiClO_4$ nanocomposites. J Phys Chem Solids, 2010, 71: 329–335

50 Ali T M, Padmanathan N, Selladurai S. Effect of nanofiller CeO_2 on structural, conductivity, and dielectric behaviors of plasticized blend nanocomposite polymer electrolyte. Ionics, 2015, 21: 829–840

51 Reddy M J, Chu P P, Kumar J S, et al. Inhibited crystallization and its effect on conductivity in a nano-sized Fe oxide composite PEO solid electrolyte. J Power Sources, 2006, 161: 535–540

52 Karmakar A, Ghosh A. Ac conductivity and relaxation in CdO doped poly ethylene oxide-LiI nanocomposite electrolyte. J Appl Phys, 2011, 110: 6

53 Dissanayake M. Nano-composite solid polymer electrolytes for solid state ionic devices. Ionics, 2004, 10: 221–225

54 Przyluski J, Siekierski M, Wieczorek W. Effective medium theory in studies of conductivity of composite polymeric electrolytes. Electrochim Acta, 1995, 40: 2101–2108

55 Wieczorek W, Florjanczyk Z, Stevens J. Composite polyether based solid electrolytes. Electrochim Acta, 1995, 40: 2251–2258

56 Yap Y, You A, Teo L, et al. Inorganic filler sizes effect on ionic conductivity in polyethylene oxide (PEO) composite polymer electrolyte. Int J Electrochem Sci, 2013, 8: 2154–2163

57 Masoud E M, El-Bellihi A A, Bayoumy W A, et al. Effect of $LiAlO_2$ nanoparticle filler concentration on the electrical properties of PEO-$LiClO_4$ composite. Mater Res Bull, 2013, 48: 1148–1154

58 Angulakshmi N, Nahm K S, Nair J R, et al. Cycling profile of $MgAl_2O_4$-incorporated composite electrolytes composed of PEO and $LiPF_6$ for lithium polymer batteries. Electrochim Acta, 2013, 90: 179–185

59 Yuan C, Li J, Han P, et al. Enhanced electrochemical performance of poly(ethylene oxide) based composite polymer electrolyte by incorporation of nano-sized metal-organic framework. J Power Sources, 2013, 240: 653–658

60 Itoh T, Ichikawa Y, Uno T, et al. Composite polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide), hyperbranched polymer, $BaTiO_3$ and $LiN(CF_3SO_2)_2$. Solid State Ionics, 2003, 156: 393–399

61 Gao S, Zhong J, Xue G B, et al. Ion conductivity improved polyethylene oxide/lithium perchlorate electrolyte membranes modified by graphene oxide. J Membr Sci, 2014, 470: 316–322

62 Wang F M, Cheng J H, Hwang B J, et al. Combined effects of ceramic filler size and ethylene oxide length on the ionic transport properties of solid polymer electrolyte derivatives of PEGMEMA. J Solid State Electr, 2012, 16: 157–163

63 Jiang S, Wagner J B. A theoretical model for composite electrolytes—I. Space charge layer as a cause for charge-carrier enhancement. J Phys Chem Solids, 1995, 56: 1101–1111

64 Jiang S, Wagner J B. A theoretical model for composite electrolytes—II. Percolation model for ionic conductivity enhancement. J Phys Chem Solids, 1995, 56: 1113–1124

65 Liu W, Lee S W, Lin D C, et al. Enhancing ionic conductivity in composite polymer electrolytes with well-aligned ceramic nanowires. Nat Energy, 2017, 2: 17035

66 Liu W, Lin D C, Sun J, et al. Improved Lithium ionic conductivity in composite polymer electrolytes with oxide-ion conducting nanowires. ACS Nano, 2016, 10: 11407–11413

67 Sheng O, Jin C, Luo J, et al. $Mg_2B_2O_5$ nanowire enabled multifunctional solid-state electrolytes with high ionic conductivity, excellent mechanical properties, and flame-retardant performance. Nano Lett, 2018, 18: 3104–3112

68 Niu L Y, Coleman J N, Zhang H, et al. Production of two-dimensional nanomaterials via liquid-based direct exfoliation. Small, 2016, 12: 272–293

69 Nicolosi V, Chhowalla M, Kanatzidis M G, et al. Liquid exfoliation of layered materials. Science, 2013, 340: 126419

70 Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. Nat Nanotechnol, 2008, 3: 563–568

71 Coleman J N, Lotya M, O'Neill A, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. Science, 2011, 331: 568–571

72 Liu Y, Lee J Y, Hong L. *In situ* preparation of poly(ethylene oxide)-SiO_2 composite polymer electrolytes. J Power Sources, 2004, 129: 303–311

73 Lin D C, Liu W, Liu Y Y, et al. High ionic conductivity of composite solid polymer electrolyte via in situ synthesis of monodispersed SiO_2 nanospheres in poly(ethylene oxide). Nano Lett, 2016, 16: 459–465

74 Sun H Y, Sohn H J, Yamamoto O, et al. Enhanced lithium-ion transport in PEG-based composite polymer electrolytes with ferroelectric $BaTiO_3$. J Electrochem Soc, 1999, 146: 1672–1676

75 Sun H Y, Takeda Y, Imanishi N, et al. Ferroelectric materials as a ceramic filler in solid composite polyethylene oxide-based electrolytes. J Electrochem Soc, 2000, 147: 2462–2467

76 Borghini M C, Mastragostino M, Passerini S, et al. Electrochemical properties of poly(ethylene oxide)-$Li[(CF_3SO_2)_2N]$-γ-$LiAlO_2$ composite polymer electrolytes. J Electrochem Soc, 1995, 142: 2118–2121

77 Kim Y, Lee W, Choi B. Relation between glass transition and melting of PEO-salt complexes. Electrochim Acta, 2000, 45: 1473–1477

78 Dey A, Karan S, De S K. Effect of nanofillers on thermal and transport properties of potassium iodide-polyethylene oxide solid polymer electrolyte. Solid State Commun, 2009, 149: 1282–1287

79 Kammoun M, Berg S, Ardebili H. Flexible thin-film battery based on graphene-oxide embedded in solid polymer electrolyte. Nanoscale, 2015, 7: 17516–17522

80 Yuan M Y, Erdman J, Tang C Y, et al. High performance solid polymer electrolyte with graphene oxide nanosheets. RSC Adv, 2014, 4: 59637–59642

81 Tang C Y, Hackenberg K, Fu Q, et al. High ion conducting polymer nanocomposite electrolytes using hybrid nanofillers. Nano Lett, 2012, 12: 1152–1156

82 Zhou D, Mei X G, Ouyang J Y. Ionic conductivity enhancement of polyethylene oxide-$LiClO_4$ electrolyte by adding functionalized multi-walled carbon nanotubes. J Phys Chem C, 2011, 115: 16688–16694

83 Zhu K, Liu Y X, Liu J. A fast charging/discharging all-solid-state lithium ion battery based on PEO-MIL-53(Al)-LiTFSI thin film electrolyte. RSC Adv, 2014, 4: 42278–42284

84 Kumar R S, Raja M, Kulandainathan M A, et al. Metal organic framework-laden composite polymer electrolytes for efficient and durable all-solid-state-lithium batteries. RSC Adv, 2014, 4: 26171–26175

85 Suriyakumar S, Kanagaraj M, Angulakshmi N, et al. Charge-discharge studies of all-solid-state Li/$LiFePO_4$ cells with PEO-based composite electrolytes encompassing metal organic frameworks. RSC Adv, 2016, 6: 97180–97186

86 Angulakshmi N, Kumar R S, Kulandainathan M A, et al. Composite polymer electrolytes encompassing metal organic frame works: A new strategy for all-solid-state lithium batteries. J Phys Chem C, 2014, 118: 24240–24247

87 Murugan R, Thangadurai V, Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. Angew Chem Int Ed, 2007, 46: 7778–7781

88 Buschmann H, Dolle J, Berendts S, et al. Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor "$Li7La_3Zr_2O_{12}$". Phys Chem Chem Phys, 2011, 13: 19378–19392

89 Thangadurai V, Narayanan S, Pinzaru D. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: Critical review. Chem Soc Rev, 2014, 43: 4714–4727

90 Bron P, Johansson S, Zick K, et al. $Li_{10}SnP_2S_{12}$: An affordable lithium superionic conductor. J Am Chem Soc, 2013, 135: 15694–15697

91 Kato Y, Kawamoto K, Kanno R, et al. Discharge performance of all-solid-state battery using a lithium superionic conductor $Li_{10}GeP_2S_{12}$. Electrochemistry, 2012, 80: 749–751

92 Catti M. First-principles modeling of lithium ordering in the LLTO ($Li_xLa_{2/3-x}/3TiO_3$) superionic conductor. Chem Mater, 2007, 19: 3963–3972

93 Thokchom J S, Gupta N, Kumar B. Superionic conductivity in a lithium aluminum germanium phosphate glass-ceramic. J Electrochem Soc, 2008, 155: A915–A920

94 Choi J H, Lee C H, Yu J H, et al. Enhancement of ionic conductivity of composite membranes for all-solid-state lithium rechargeable batteries incorporating tetragonal $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ into a polyethylene oxide matrix. J Power Sources, 2015, 274: 458–463

95 Zhang J, Zhao N, Zhang M, et al. Flexible and ion-conducting membrane electrolytes for solid-state lithium batteries: Dispersion of garnet nanoparticles in insulating polyethylene oxide. Nano Energy, 2016, 28: 447–454

96 Chen L, Li Y, Li S P, et al. PEO/garnet composite electrolytes for solid-state lithium batteries: From “ceramic-in-polymer” to “polymer-in-ceramic”. Nano Energy, 2018, 46: 176–184

97 Tao X, Liu Y, Liu W, et al. Solid-State lithium-sulfur batteries operated at 37℃with composites of nanostructured $Li_7La_3Zr_2O_{12}$/carbon foam and polymer. Nano Lett, 2017, 17: 2967–2972

98 Judez X, Zhang H, Li C, et al. Lithium bis(fluorosulfonyl)imide/poly(ethylene oxide) polymer electrolyte for all solid-state Li-S cell. J Phys Chem Lett, 2017, 8: 1956–1960

99 Yang T, Li Y, Chan C K. Enhanced lithium ion conductivity in lithium lanthanum titanate solid electrolyte nanowires prepared by electrospinning. J Power Sources, 2015, 287: 164–169

100 Liu W, Liu N, Sun J, et al. Ionic conductivity enhancement of polymer electrolytes with ceramic nanowire fillers. Nano Lett, 2015, 15: 2740–2745

101 Zhu P, Yan C, Dirican M, et al. $Li_{0.33}La_{0.557}TiO_3$ ceramic nanofiber-enhanced polyethylene oxide-based composite polymer electrolytes for all-solid-state lithium batteries. J Mater Chem A, 2018, 6: 4279–4285

102 Bae J, Li Y, Zhao F, et al. Designing 3D nanostructured garnet frameworks for enhancing ionic conductivity and flexibility in composite polymer electrolytes for lithium batteries. Energ Stor Mater, 2018, 15: 46–52

103 Zheng J, Hu Y Y. New insights into the compositional dependence of Li-ion transport in polymer-ceramic composite electrolytes. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10: 4113–4120

104 Zheng J, Tang M X, Hu Y Y. Lithium ion pathway within $Li7La_3Zr_2O_{12}$-polyethylene oxide composite electrolytes. Angew Chem Int Ed, 2016, 55: 12538–12542

105 Jinisha B, Anilkumar K, Manoj M, et al. Development of a novel type of solid polymer electrolyte for solid state lithium battery applications based on lithium enriched poly(ethylene oxide) (PEO)/poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) blend polymer. Electrochim Acta, 2017, 235: 210–222

106 Tao C, Gao M H, Yin B H, et al. A promising TPU/PEO blend polymer electrolyte for all-solid-state lithium ion batteries. Electrochim Acta, 2017, 257: 31–39

107 Prasanth R, Shubha N, Hng H H, et al. Effect of poly(ethylene oxide) on ionic conductivity and electrochemical properties of poly(vinylidenefluoride) based polymer gel electrolytes prepared by electrospinning for lithium ion batteries. J Power Sources, 2014, 245: 283–291

108 Asghar A, Samad Y A, Lalia B S, et al. PEG based quasi-solid polymer electrolyte: Mechanically supported by networked cellulose. J Membr Sci, 2012, 421: 85–90

109 Zhang J, Yue L, Hu P, et al. Taichi-inspired rigid-flexible coupling cellulose-supported solid polymer electrolyte for high-performance lithium batteries. Sci Rep, 2014, 4: 6272

Summary for “PEO 基聚合物电解质在锂离子电池中的研究进展”

PEO-based polymer electrolytes in lithium ion batteries

Zongjie Sun & Shujiang Ding*

Department of Applied Chemistry, School of Science, Xi’an Jiaotong University, Xi’an 710049, China
* Corresponding author, E-mail: dingsj@xjtu.edu.cn

Currently, electrolytes used in lithium-ion batteries are flammable and leaky, causing safety problems when used under high temperatures or extreme conditions. Solid electrolytes can fundamentally avoid the occurrence of such issues, at the same time, it can significantly increase the energy density of solid state lithium batteries.

Solid electrolytes are classified into inorganic solid electrolytes and solid polymer electrolytes. Although inorganic solid electrolytes have the high mechanical strength and room temperature ionic conductivity, it has poor flexibility and complicated preparation process. In contrast, solid polymer electrolyte has good elasticity and good interface contact, which can overcome many disadvantages of the inorganic solid electrolyte. Among them, polyethylene oxide (PEO) is first proposed as a polymer electrolyte. Due to its excellent mechanical properties, electrochemical stability and thermal stability, it has been a hot topic for polymer solid electrolytes for decades. However, its low room temperature ionic conductivity limits practical application. Given the problems existing in PEO-based polymer electrolytes, several methods for improving ionic conductivity have been proposed. The primary methods include plasticization, the organic-inorganic composite, and polymer blending.

Comparing these methods, it can be seen that adding plasticizers to the polymer can effectively increase the conductivity of the electrolyte, but at the same time it will cause a decrease in the mechanical properties, and the safety issues limit its application in lithium-ion batteries. Inorganic fillers can balance the problems of ionic conductivity and mechanical properties, but the construction of a good filler-polymer dispersion system is complicated in preparing such composite electrolytes, design a new type of multi-dimensional the ion transport network also face tremendous challenges. Undoubtedly, in the future research, inorganic fillers will be the dominant means in the modification of composite electrolytes. Compared with the former two modification methods, polymer blending is easy to operate and friendly to industry, but low ionic conductivity at room temperature still exist. To give full play to the advantages of polymer blending, using it as an auxiliary means to improve the performance of composite electrolytes will be the primary development direction of such modification methods.

PEO is the most widely studied polymer electrolyte. Even though a large number of modification methods have emerged in its development history, the ionic conductivity at room temperature is still limited to a relatively low level. To meet the needs of the application in lithium-ion batteries, a high operating temperature (50–70℃) is still needed, the biggest problem remains exist. To solve the problems in polymer solid electrolytes, the research directions in the future may mainly focus on: Expanding the modification method of PEO to other polymer electrolyte host materials, broadening the scope of research, and finding the available polymer electrolytes at room temperature. Concerned about the preparation of ultra-thin polymer electrolytes, reducing the ion transmission path to increase the transmission efficiency of lithium ions between positive and negative electrodes. Effectively combines inorganic solid electrolytes and solid polymer electrolytes to give full play to their advantages. In addition, exploring the effect of inorganic filler morphology on the conductivity of the composite electrolyte will also deserve attention. Many one-dimensional, two-dimensional materials can build ion transport networks so that lithium ions can travel rapidly along the path. With the deepening of research, it is expected that PEO-based polymer electrolytes may replace liquid electrolytes and become an essential cornerstone for building the next generation of safe and reliable lithium-ion batteries.

lithium ion battery, solid polymer electrolyte, polyethylene oxide, energy storage, all-solid-state battery

doi: 10.1360/N972018-00374