

原位聚合制备聚合物电解质用于锂金属电池的研究进展

谢清水,张世禹,张成锟,胡欣超,彭栋梁*

(厦门大学材料学院,福建 厦门 361005)

摘要: [背景] 聚合物电解质(PE)由于其良好的热稳定性、高柔韧性以及可加工性,成为固态电解质理想材料之一. 原位聚合技术能增强电极-电解质的界面相容性,革新传统 PE 的制备方法,已广泛应用于 PE 的制备. [进展] 本文阐述了原位聚合制备 PE 的最新研究进展,探讨了不同原位聚合工艺制备 PE 的优缺点,比较了不同单体通过原位聚合制备 PE 的差异,综述了原位聚合设计 PE 在离子电导率、机械性能、高电压稳定性和阻燃性能等方面的改性方法. [展望] 基于上述研究进展,总结了原位聚合制备的 PE 在锂金属电池应用中所面临的问题和发展方向. 由于各类电解质固有的局限性,研究者需要更深入地思考如何选择合适的方案对 PE 进行改性,为高能量密度固态锂金属电池的研发提供指导.

关键词: 聚合物电解质;原位聚合;锂金属电池;电化学性能

中图分类号:TM912

文献标志码:A

文章编号:0438-0479(2025)01-0001-15

Research progress in preparation of polymer electrolytes by *in-situ* polymerization for lithium metal batteries

XIE Qingshui, ZHANG Shiyu, ZHANG Chengkun, HU Xinchao, PENG Dongliang*

(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: [Background] Lithium-ion batteries, as a mature secondary energy storage system, have been widely used in various fields of daily life, such as portable electronic devices, electric vehicles, and smart grids. Lithium metal is an excellent candidate for an advanced battery anode due to its high theoretical specific capacity and low redox potential. However, a significant concern lies in the potential safety risks associated with lithium metal batteries (LMBs), such as fire and explosions. Solid-state electrolytes, serving as an important component in solid-state LMBs, play a critical role in enhancing the safety and cycling stability of the batteries. Among the various types of solid-state electrolytes, polymer electrolytes (PE) are one of the most promising options due to their flexibility, machinable property and light weight. However, the practical application of PE in solid-state polymer-based LMBs (SSPLMBs) is hindered due to its low ionic conductivity at room temperature, narrow electrochemical window, and insufficient compatibility between cathode and anode interfaces. [Progress] Although the flexibility of the polymer ensures good interface contact between the electrode and electrolyte, PE prepared using traditional technology struggle to fully wet the electrode material, thereby failing to completely overcome issues such as low ionic conductivity and high interface impedance. Therefore, establishing an integrated solid-solid interface holds significant importance for SSPLMBs. *In-situ* polymerization, an emerging synthesis method of PE, facilitates the conversion of liquid precursors into PE directly within the battery. The liquid precursor completely permeates the gaps between cathode particles, ensuring continuous liquid-solid interface contact. Subsequently, the cohesive solid-solid interface is formed through *in-situ* polymerization, optimizing the interface contact between the PE and the electrode. The thermal stability, mechanical properties, and electrochemical performance of PE can be tailored through the interaction of monomers and functional additives during the

收稿日期:2024-06-23 录用日期:2024-10-01

基金项目:国家自然科学基金(52272240, U22A20118)

*通信作者: dlpeng@xmu.edu.cn

引文格式:谢清水,张世禹,张成锟,等. 原位聚合制备聚合物电解质用于锂金属电池的研究进展[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2025, 64(1): 1-14, 62.

Citation: XIE Q S, ZHANG S Y, ZHANG C K, et al. Research progress in preparation of polymer electrolytes by *in-situ* polymerization for lithium metal batteries[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2025, 64(1): 1-14, 62. (in Chinese)



polymerization process. Nevertheless, different polymer substrates exhibit different intrinsic defects. Strategies such as copolymerization, blending, and crosslinking are adopted to mitigate the inherent defects of various polymers. Recent researches have extensively explored polymer chain design and modification methods based on *in-situ* polymerization. This review focuses on recent advancements in preparing PE via *in-situ* polymerization, evaluates the strengths and weaknesses of various fabrication methods, and analyzes the characteristic of PE synthesized through *in-situ* polymerization using different monomers. Furthermore, the review summarizes strategies to enhance PE performance in terms of ion conductivity, mechanical strength, high voltage stability, and flame retardancy.

[Perspective] As a novel manufacturing process of PLMBs, *in-situ* polymerization effectively addresses the interface issues between electrodes and electrolytes, offering significant advantages and promising applications in solid-state battery preparation. However, achieving advanced and practical PLMBs via *in-situ* polymerization remains a multidisciplinary challenge. Battery operating conditions, electrode compatibility, and energy density requirements must be carefully considered, alongside the battery's demands on electrolyte performance and environmental safety when selecting a PE substrate. Moreover, high-scale production of PE is still challenging due to uneven temperatures and large differences in polymerization across different locations. Improving polymer uniformity and material yield are pivotal steps towards achieving the commercialization of LPMBs. In addition, the *in-situ* polymerization process is disordered, and polymerization rate and finally polymer structure have a great impact on electrolyte performance. However, controlling these aspects remains difficult. It is urgent to develop relevant monitoring methods to explore and deeply understand the polymerization behavior and structural evolution during the process. In conclusion, this review summarizes the challenges and future directions for developing PE via *in-situ* polymerization. Given the inherent constraints of diverse electrolytes, researchers must devote great efforts to develop effective strategy to design advanced PE, ultimately promoting their application in high-safety, high-energy-density lithium batteries.

Keywords: polymer electrolyte; *in-situ* polymerization; lithium-metal battery; electrochemical performance

锂离子电池作为一种成熟的二次储能系统,已广泛应用于日常生活各领域,如便携式电子设备、电动汽车和智能电网等^[1].然而,目前锂离子电池能量密度仍然难以满足电动汽车、电子产品等日益增长的能源需求.因此,迫切需要开发具有更高能量密度的电池体系.锂金属拥有超高的理论比容量,被视为下一代电池最有前景的负极材料.然而由于锂金属具有强的还原性,易与电解液发生不良的界面反应,形成不稳定的固体电解质界面膜,并且锂金属负极存在锂枝晶刺穿隔膜造成的电池短路风险,使锂金属电池(LMB)面临严重的安全隐患.有机液体电解质(LE)具有易挥发性和易燃性,是LMB发生电解液泄漏、火灾和爆炸等安全问题的根本原因^[2-5].将锂金属负极与固态电解质结合是改善LMB安全性、提高电池能量密度的有效方法.理想的固态电解质应具备高的离子电导率、低的电子电导率、优异的化学/电化学稳定性、优异的机械性能及加工性能^[6].与传统电解液相比,固态电解质具有更宽的电化学稳定窗口和更高的热稳定性;此外,其较高的机械模量能有效抑制锂枝晶的不可控生长^[7].常见的固态电解质主要分为聚合物电解质(PE)和无机陶瓷电解质,不同电解质的特性如图1^[8]所示,其中PE拥有良好的柔韧性,能与电极保持良好的界面接触,是开发高能量密度和高安全性LMB的理想方案^[9-10].

传统制备PE的工艺称为非原位聚合工艺,是在

电池外通过相转化、固溶、静电纺丝等方法制备电解质薄膜,并将其作为自支撑电解质组装成电池.虽然采用非原位聚合工艺制备的PE薄膜具有较好的柔韧性和机械强度^[11-14],但是制备的电解质结晶度较高,离子电导率较差.同时,PE薄膜用于电池组装时无法渗透到复合电极内部的孔隙,使得电池内部具有较大的界面阻抗,特别是在高负载量的条件下,上述问题更为突出.因此,构筑一体化的固-固界面对构建电化学性能优异的SSPLMB具有重要意义.原位聚合作为一种新型PLMB的制造方式,可以在电池内部将液相前驱体转化为固态聚合物,液相前驱体能充分浸润正极颗粒之间的空隙,保留液-固界面紧密接触的优势,原位聚合后形成一体化的固-固界面保证了PE与电极之间的良好接触,以达到快速传输离子的目的^[15].

本文基于现有原位聚合制备PE取得的重要研究进展,讨论了采用原位聚合工艺制备PE用于LPMB的设计原则,重点介绍不同单体原位聚合的特性,最后总结和思考如何针对不同应用场景选择合适的原位聚合方案设计SSPLMB,推动PE在高能量密度固态锂电池中的应用.

1 原位聚合工艺

为克服非原位聚合工艺带来的不良界面接触及有机溶剂挥发等问题,科研人员提出了原位聚合策

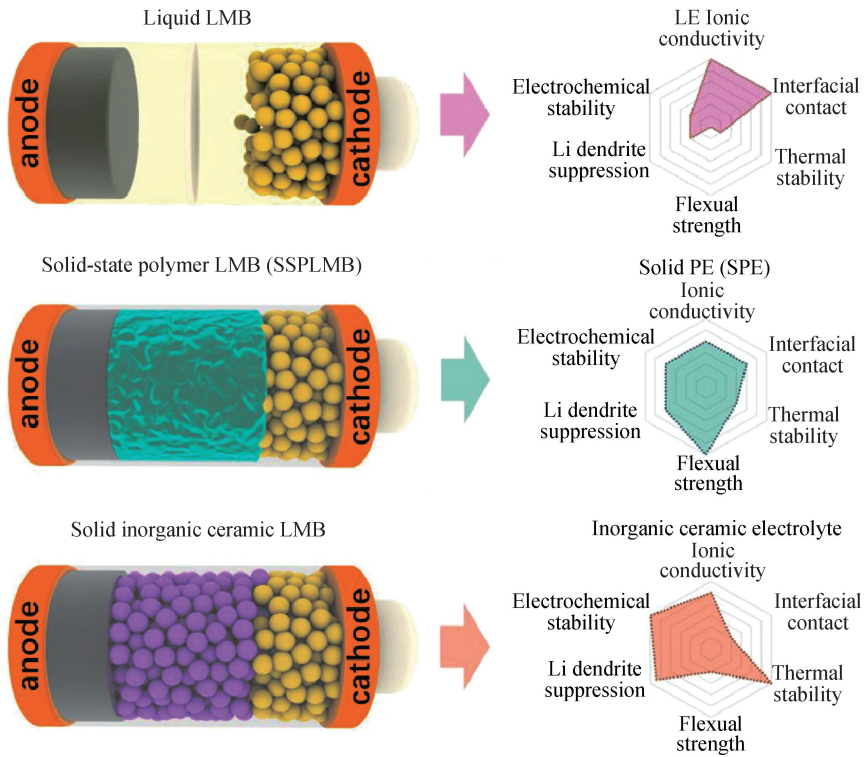


图 1 LE、固态 PE 与无机陶瓷电解质的性能对比^[8]

Fig. 1 Comparison of the properties of LE, solid PE and inorganic ceramic electrolyte^[8]

略:将聚合物前驱体注入电池内部,通过液态前驱体渗透进入复合正极的孔隙内,使前驱体与电极产生良好的界面接触;组装成电池后通过引发单体聚合,将液态前驱体转化为固态或凝胶态^[16-19]. 原位聚合工艺通常以隔膜辅助法和原位浇筑法应用于电池中.

1.1 隔膜辅助法

隔膜辅助法是原位聚合制备 PE 最常见的制造工艺[图 2(a)],是通过在正负极之间添加隔膜作为支撑

材料,防止电解质聚合前电池正负极接触短路. 隔膜辅助法通常适用于聚合后含较多增塑剂或机械性能较差的 PE. 由于隔膜辅助法是在组装成电池后再引发聚合,因此需要选择对正负极材料稳定的单体,并要求聚合过程中不会产生过多的气体及其他副产物,防止电池内部的压强增大或副产物堆积. 然而,隔膜辅助法不可避免地需要使用聚丙烯/聚乙烯、纤维素、玻璃纤维等不导离子的惰性支撑材料,增加了质量,一定程度上降低了电池的能量密度.

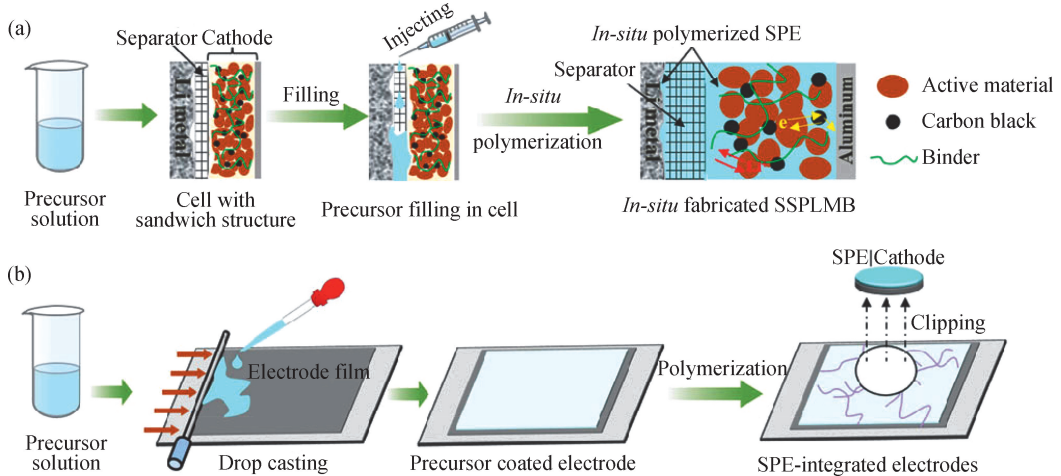


图 2 隔膜辅助法(a)和原位浇筑法(b)示意图^[10]

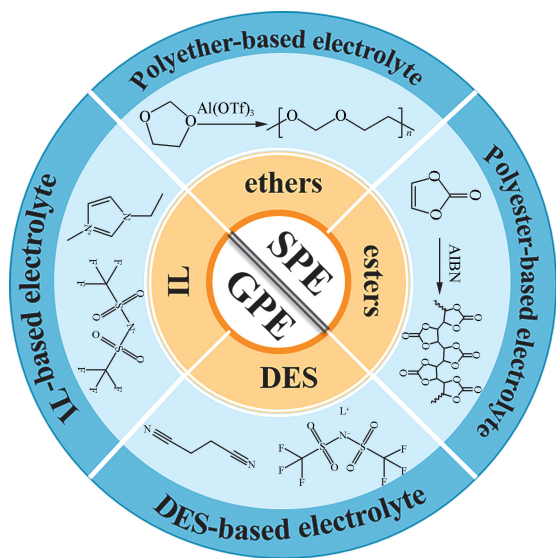
Fig. 2 Schematic diagrams of separator assisted method (a) and *in-situ* casting method (b)^[10]

1.2 原位浇筑法

原位浇筑法是将前驱体溶液涂覆在正极或负极侧,随后引发聚合反应制备复合电极-电解质膜,再将电极-电解质膜组装成 SSPLMB[图 2(b)]. 原位浇筑法能避免单体或低聚物与正极材料或锂金属之间的副反应,也可避免惰性离子导体作为支撑材料导致电池能量密度降低的问题. 使用原位浇筑法要求所合成的 PE 具有较大的机械强度和致密度,防止正负极在电池制备过程中接触导致短路.

2 常见 PE 类型

原位聚合制备的 PE 根据其是否含有增塑剂通常可分为两大类: SPE 和凝胶 PE(GPE). 根据极性基团、主链功能单元及增塑剂种类的不同将 PE 分为 4 类:聚醚基(polyether-based)SPE、聚酯基(polyester-based)SPE、深共晶溶剂基(DES-based)GPE 和离子液体基(IL-based)GPE(图 3).



AIBN, 偶氮二异丁腈.

图 3 不同类型的 PE

Fig. 3 Different types of PE

2.1 常见 SPE

SPE 一般由醚类或酯类单体经原位聚合得到,其中醚类单体通常具有较高的锂盐溶解能力和离子电导率. 较低的黏度使得醚类单体能充分润湿电极,保证电极-电解质界面接触良好;然而醚类单体的化学稳定性较差,无法匹配高电压正极材料. 酯类单体具有较高的化学稳定性和热稳定性,能够搭配高电压正极

材料以提高电池能量密度;但酯类单体的黏度较高,并且酯类聚合物的成膜性和机械性能较差.

2.1.1 聚醚基 SPE

1973 年 Fenton 等^[20]首次发现聚环氧乙烷(PEO)能够传输 Li^+ ,从此 PEO 作为聚醚基 SPE 的代表得以迅猛发展. 聚醚基 SPE 具有很高的机械强度,使其能够形成柔性的自支撑 SPE 膜. 以 PEO 为例,聚醚基电解质的离子传输机制为聚合物中极性醚氧键与 Li^+ 络合,利用分子链的蠕动将 Li^+ 输运到下一个醚氧键位点,从而实现离子传输^[21-23]. 然而,分子链的蠕动主要发生在聚合物链的非结晶区域,而大分子质量的 PEO 在室温下呈半结晶状态,且分子链蠕动缓慢,因此室温下 PEO 的离子电导率较低^[12,24-25]. 此外,聚醚基 SPE 的电化学稳定窗口较窄^[26],在较高充电截止电压下容易发生不可逆的氧化分解,造成界面副产物堆积、正极-电解质界面层变厚,从而阻碍 Li^+ 的传输. 近年来,科研人员在优化聚醚基 SPE 室温离子电导率和电化学稳定窗口上取得重要进展. Zhao 等^[27]利用 $\text{Al}(\text{OTf})_3$ 的 Al^{3+} 攻击 1,3-二氧环戊烷(DOL)环上的氧原子,诱导 DOL 开环聚合,使得环状结构转变为线性结构;在室温下,聚 DOL 的长链形式保持无定形状态,从而实现室温下超过 1 mS/cm 的高离子电导率. Huang 等^[28]采用三氟化硼(BF_3)作为引发剂,通过原位聚合制备了聚四氢呋喃基电解质,有效改善了界面接触;同时, BF_3 能够螯合 ClO_4^- 促进锂盐的解离,提高离子迁移数,从而增强离子电导率. Liu 等^[29]将 DOL 替换成 1,3-二氧六环,通过调控醚类单体的链结构提高电解质的抗氧化性能,制备得到的钴酸锂(LiCoO_2 , LCO) || Li 电池在 $2.8 \sim 4.5 \text{ V}$ 的电压范围循环 150 圈后容量保持率达 92.9%.

锂盐是聚合物固体电解质的重要组成部分,会在正负极表面形成保护层,影响锂电池的容量、循环性能、能量密度和安全性能. 将锂盐用作引发剂可避免添加其他引发剂的不良副作用,是一种提高 SPE 与电极相容性的有效策略. Yu 等^[30]利用 LiPF_6 作为引发剂诱导 DOL 进行原位开环聚合,制备得到的聚 DOL 电解质具有优良的离子电导率($-30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时为 1 mS/cm),且与正极表现出较好的界面相容性. Liu 等^[31]通过添加商业 LiPF_6 引发混合 LE 中的 DOL 进行阳离子开环聚合反应,制备了新型准固体 GPE,其中单体 DOL 的转化率高达 91%,证明了 LiPF_6 的高引发效率. 除 LiPF_6 外,其他锂盐也可引发聚合反应. Liu 等^[32]在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下使用二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)引发 DOL 的开环聚合;同时, LiDFOB 参与形成电极-电解质界面膜,增

强了电解质的抗氧化能力。

2.1.2 聚酯基 SPE

聚酯基 SPE 也是常用的 SPE 之一,代表材料如聚碳酸乙烯酯、聚碳酸丙烯酯、聚碳酸亚烯乙酯(PVEC)等,其中环状碳酸酯的研究最为广泛^[33-34]。与聚醚基 SPE 相比,环状碳酸酯具有更高的介电常数和更好的锂盐溶解能力,其碳酸酯基团($-\text{O}-\text{C}=\text{O}-\text{O}-$)可以显著提高电池的 electrochemical 性能和热稳定性。

碳酸亚乙烯酯(VC)作为一种广泛使用的成膜添加剂同样被应用于 PE,以应对更极端的 electrochemical 工况^[35-40]。Chai 等^[41]采用简单的 AIBN 催化 VC 发生原位聚合成功制备了一种新型聚 VC 基电解质 PVCA [图 4(a)]; VC 的 $\text{C}=\text{C}$ 双键红外峰完全消失,表明该电解质的聚合转化率较高[图 4(b)]。PVCA 拥有较宽的 electrochemical 窗口(4.5 V vs Li/Li^+)和较高的离子电导率(9.82×10^{-5} S/cm, 50 °C),组装的 PVCA 基固态 LCO || Li 电池在 0.1 C 的电流密度下循环 150 圈后容量保持率达 93.5%,表现出优异的循环性能^[25]。Lin 等^[42]采用原位聚合设计了一种用于 PLMB 的 PVEC 电解质,该电解质具有高的离子电导率(2.1×10^{-3} S/cm, 25 °C)和宽 electrochemical 窗口(4.5 V vs Li/Li^+); 电解质中的离子传输主要通过与 $-\text{C}=\text{O}$ 双键基团的偶联/解偶实现, $-\text{C}-\text{O}$ 基团也可以辅助离子传输。Shan 等^[43]通过 VEC 和 4-苯乙炔磺酰基(三氟甲磺酰基)亚胺锂(LiSTFSD)离子型单体原位聚合[图 4(c)],制备了具有高锂离子迁移数的 PE。 Li^+ 与 STFSI^- 阴离子和双(三氟甲基磺酰基)亚胺锂(LiTFSI)中 TFSI^- 的结合能相近,因此与 LiTFSI 共聚能促进锂盐的解离,提高锂离子迁移数,同时电解质还可在负极侧诱导 Li^+ 均匀沉积,抑制锂枝晶的形成^[43]。

2.2 常见 GPE

GPE 一般由聚合物网络和高离子电导率增塑剂组成。其中,不可燃的 DES 具有较强的抗氧化能力,能够搭配高电压正极;但 DES 由强极性物质组成,对锂金属负极稳定性较差,限制了其在 LMB 中的应用。IL 是一种完全由离子组成的液相材料,具有优异的热稳定性,热分解温度高达 400 °C^[44-46]。由于自身结构不同,不同 IL 的特性也各不相同。根据所选增塑剂的不同,将原位聚合设计的 GPE 分为 DES 基 GPE 与 IL 基 GPE。

2.2.1 DES 基 GPE

DES 是一类近似 IL 的溶剂,具有优异的热稳定性和难挥发性等优点^[47-48],逐渐成为新一代绿色溶

剂。Huang 等^[48]首先发现丁二腈(SN)与 LiTFSI 由于存在分子间氢键相互作用,形成共晶溶剂,导致材料的熔点低于单个组分的熔点,使其在室温下能保持液态。然而由于 SN 的强极性,SN 基 DES 存在与锂金属相容性较差等问题,在实际应用时,将 DES 与原位聚合相结合是一种可行的方案。DES 有助于提高离子电导率,同时聚合物网络可以缓解锂金属与共晶溶剂之间的副反应并提供良好的机械性能。Lee 等^[49]通过聚合诱导相分离方法,采用聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)为交联剂,将 SN 基 DES 嵌入丙烯酸丁酯(BA)弹性体,制备了双连续结构塑晶嵌入弹性体电解质 PCEE; PCEE 兼顾高离子电导率(在 20 °C 时达 1.1 mS/cm)、低界面阻抗、高锂离子迁移数($t_{\text{Li}^+} = 0.75$)、优异的机械性能和 electrochemical 稳定性,并且其独特的弹性结构能有效适应充放电过程中锂金属的体积变化。Han 等^[50]通过精确调控弹性体和 DES 的体积比,研究 PCEE 结构与性能之间的构效关系,制备了离子电导率和机械性能可调的 PCEE [图 4(d)],其中 BA 交联弹性体提供机械支撑,DES 则作为离子传输的纳米通道,因此 PCEE 的离子电导率随着 DES 占比的增加而升高,而机械性能随着 DES 占比的增加而减弱。从上述结果可知,原位聚合过程中前驱体的成分比例优化是调节 DES 基 GPE 离子电导率和机械性能的重要方式。

2.2.2 IL 基 GPE

IL 基 GPE 作为一种由 IL 单体衍生的新型导离子聚合物,同时具有 IL 和聚合物的优异性能,因此 IL 基 GPE 通常表现出高的离子电导率(室温下大于 10^{-3} S/cm)、优异的热稳定性(300 °C 以上)、良好的 electrochemical 稳定性(大于 5.0 V vs Li/Li^+)、优异的机械性能和加工性能。IL 用于 GPE 可提高材料的安全性和耐高温性,其独特的塑化效果有助于解决电极-电解质界面相容性差的问题。Fu 等^[51]以聚(二烯丙基二甲基铵)双(氟磺酰基)亚胺为聚合物基质,N-丁基-N-甲基吡咯烷鎓双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺 IL 为增塑剂,与双(氟磺酰基)酰亚胺锂结合设计了一种聚 IL(PIL)的 GPE [图 4(e)]。与典型的聚合物基质相比,带正电荷的聚(二烯丙基二甲基铵)双(氟磺酰基)亚胺链降低了 Li^+ 与聚合物的配位强度,从而促进了 Li^+ 的高效率迁移。组装的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ || Li 电池在 0.1 C、截止电压 4.4 V 的条件下,初始放电比容量达 185 mAh/g,循环 120 圈后容量保持率为 84%。Chen 等^[46]发现 IL 基聚合物具有多功能性,可用于多种电池化学体系(包括 Li、Na 和 K),且具有高的金属离子电导率和迁移数。

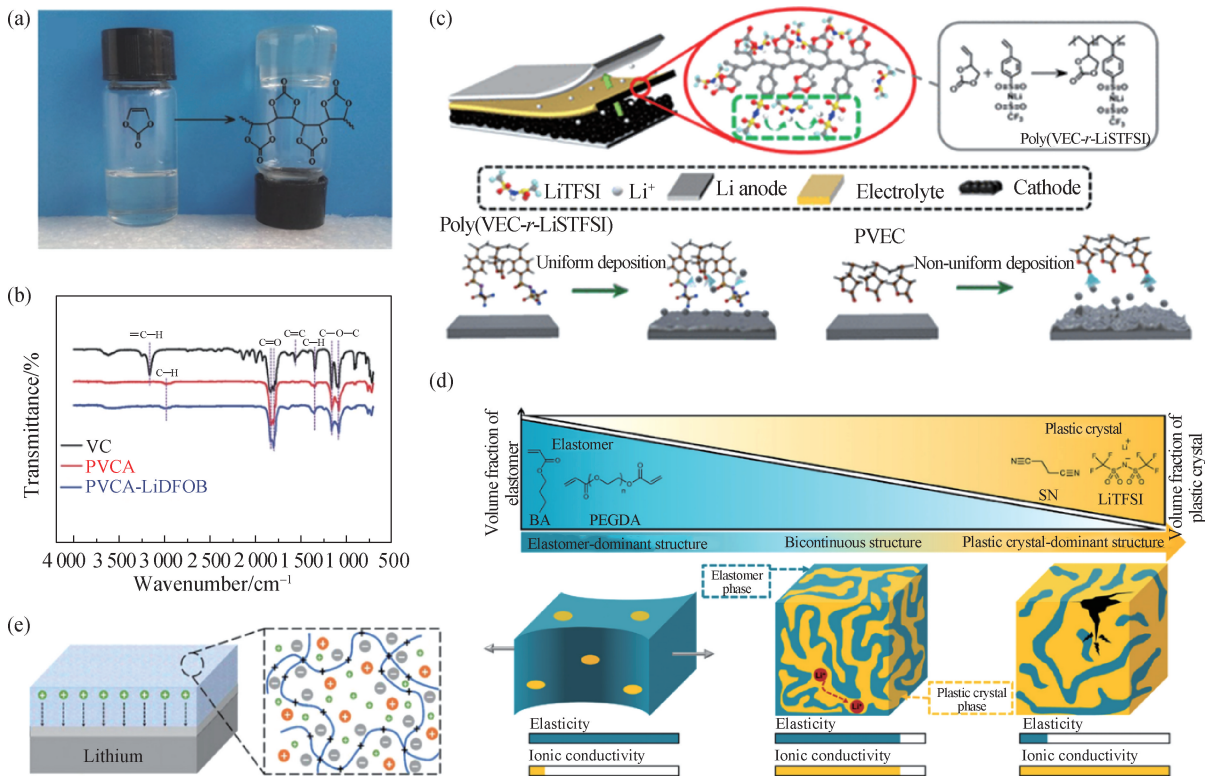


图 4 VC 原位热聚合照片^[41] (a), VC 及 PVCA 的傅里叶变换红外光谱图^[41] (b), 聚(VEC-*r*-LiSTFSI)的合成及在聚(VEC-*r*-LiSTFSI)和 PVEC 中锂离子的沉积示意图^[43] (c), PCEE 的构效关系^[50] (d), PIL-IL 电解质结构示意图^[51] (e)
 Fig. 4 Photograph of *in-situ* thermal polymerization of VC^[41] (a), FT-IR spectra of VC and PVCA^[41] (b), synthesis of poly(VEC-*r*-LiSTFSI) and schematic illustration of the deposition of Li⁺ in poly(VEC-*r*-LiSTFSI) and PVEC^[43] (c), schematic illustration of the structure-property relationships of PCEE^[50] (d), structure schematic of the PIL-IL^[51] (e)

3 高性能 SPE 的设计

原位聚合使用的单体一般都具有高反应活性,通过单体与功能性添加剂之间的相互作用,可以调控其离子电导率、热稳定性、机械性能及电化学性能.不同聚合物基质的本征缺陷不同,针对不同聚合物基质进行改性,需要从聚合物自身入手,调控聚合物的结构以提高 PE 的安全性和电化学性能^[52-54].共聚、共混和交联等策略被广泛用于提高 SPE 的性能^[55-60].例如:使用的聚合物的电化学稳定窗口较窄,在高电压下容易氧化分解,可以通过共混的方式将无机填料掺入 SPE 中,或通过共聚引入抗氧化官能团进行修饰改性^[61-63];针对成膜性和机械性能差的 SPE,可以通过交联聚合等方式提高聚合物基质的强度,抑制锂枝晶的刺穿.

3.1 高强度和高离子电导率 SPE 的设计

离子电导率和机械性能是 SPE 设计中需要考虑

的关键因素,对电池的电化学性能和安全性有直接且重要的影响^[34,64-66].研究表明,离子传输主要发生在聚合物基质的无定形区域^[21],然而在高聚合度的聚醚基电解质中,其长程有序结构会导致结晶度增加,阻碍 Li⁺ 传输,从而降低电解质的离子电导率和 Li⁺ 迁移数.通过聚合物交联或与无机填料复合是解决该问题的有效方法^[28,67].Mu 等^[68]通过 DOL 和缩水甘油醚氧丙基笼多面体倍半硅氧烷原位共聚,制备有机/无机高度交联 PE(HCPE).如图 5(a)和(b)所示,PS 作为杂交中心和交联剂,PS 的末端通过环氧乙烷的开环与 DOL 链连接,PS 的 8 个顶点与 16 条 DOL 链相连形成单元结构,单元相连形成一个巨大的三维(3D)杂化交联网络,其中疏水性 PS 结构在亲水 PDOL 网络中充当枢纽,并与线状 PDOL 交联形成空间网络.交联结构能够降低聚合物的结晶度,产生更多容纳盐的自由空间,有利于提高离子电导率和锂传输动力学性能;同时,交联网络增强了分子间的相互作用,提高了电解质的机械性能,因此制备的 HCPE 在 30 °C 下的

离子电导率高达 2.22×10^{-3} S/cm, 且具有超高的 Li^+ 迁移数 ($t_{\text{Li}^+} = 0.88$) 和宽的电化学窗口 (5.2 V vs Li/Li^+)^[68]. Ma 等^[69] 基于丙烯酸酯-2-甲基-丙烯酸-2-环氧乙烷-乙酯-甲基丙烯酸甲酯 (AMM) 的 C=C 双键与开环聚合制备双交联聚合网络, 捕获 1 mol/L LiPF_6 溶解于碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) (体积比为 1:1) 电解液, 制备了聚 AMM (PAMM) 凝胶电解质 [图 5(c)]; 利用酸酐和丙烯酸酯之间的协同作用提升了离子电导率 (6.79×10^{-4} S/cm)、电化学窗口 (5 V vs Li/Li^+) 及其与锂金属负极的界面相容性; 形成的交联结构提高了电解质的机械强度, 将 PAMM 电解质的拉伸机械强度从 10.2 MPa 提高至 27.5 MPa.

制备有机-无机复合固体电解质也是提高 SPE 机械性能、离子电导率及抗氧化能力的有效方法之一. 无机填料的加入可以降低聚合物的结晶度, 同时活性无机填料具有良好的导离子性, 能够提高电解质的离子电导率, 填料与聚合物之间的相互作用有利于提高

电解质的抗氧化能力. Zhai 等^[70] 将锂镧锆氧 (LLZO) 无机陶瓷颗粒与高浓度离子凝胶复合, 制备了高电压单离子导体新型复合电解质 [图 5(d)]; 陶瓷-离子凝胶界面的强化学相互作用解决了复合电解质中聚合物和离子凝胶之间不混溶的问题, 避免了溶剂和助溶剂的使用 [图 5(e)]; LLZO 的加入抑制了电解质中聚合物的结晶, 将电解质的离子电导率从 2.60×10^{-3} S/cm 提高至 6.30×10^{-3} S/cm. Wang 等^[71] 在 PVEC 中加入 SiO_2 纳米颗粒制备了一系列复合固体电解质, 并通过理论计算和实验结果揭示了局部分子间相互作用对其抗氧化能力和锂离子迁移的影响. 该研究表明: SiO_2 纳米颗粒与 PVEC 聚合物链之间形成大量氢键, 增强了聚合物链与 SiO_2 之间的相互作用, 提高了聚合物机械强度; 同时, 由于局部分子间的氢键相互作用, 离子迁移路径发生变化, 由原本的聚合物偶合/解耦的离子迁移转变为聚合物内部与无机填料界面协同传输的离子迁移, 从而提高了离子电导率, 因此制备的复合固体电解质具有高达 5.0 V (vs Li/Li^+) 的宽

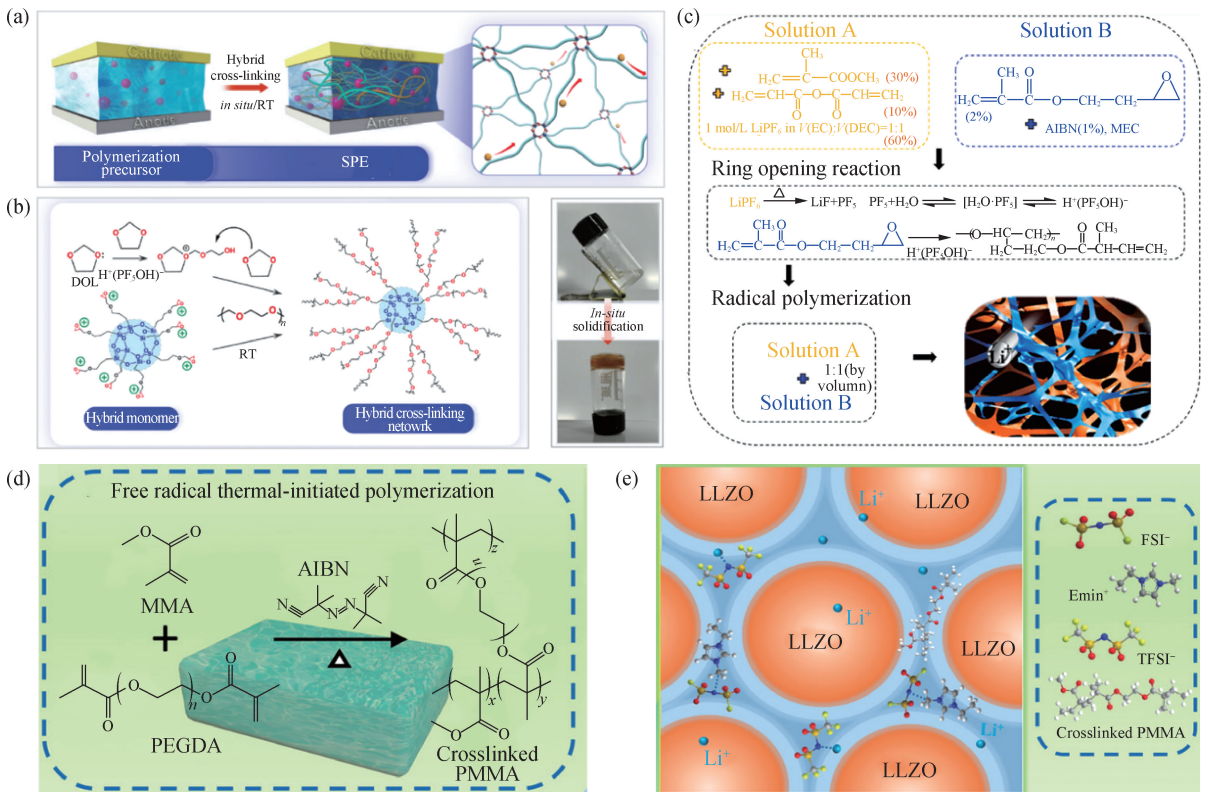


图 5 室温原位聚合杂化交联 SPE 设计原理^[68] (a), HCPE 的合成反应及光学图像^[68] (b), 交联 PAMM 电解质反应^[69] (c), 甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 单体、PEGDA 交联剂和碳酸甲酯 (MEC)、AIBN 的热引发自由基聚合 (d) 和电解质的网络结构示意图^[70] (e)

Fig. 5 The design principle of the *in-situ* polymerized hybrid cross-linked SPE at room temperature (RT)^[68] (a), reaction and optical photograph for the synthesis of HCPE^[68] (b), reaction of the cross-linked PAMM electrolyte^[69] (c), thermally initiated radical polymerization of methylmethacrylate (MMA) monomer, PEGDA crosslinker and methyl ethyl carbonate (MEC), AIBN (d) and the network structure of the electrolyte^[70] (e)

电化学窗口和 1.35×10^{-3} S/cm 的高离子电导率。

Wang 等^[72]采用分子工程设计策略开发了一种具有宽电化学窗口、高离子电导率和高力学性能的共晶溶剂基 PE(ASPE)。PEGDA 和 2-(3-(6-甲基-4-氧代-1,4-二氢嘧啶-2-基)脲基)甲基丙烯酸乙酯(UpyMA)的共聚反应,将 N-甲基脲和 LiTFSI 之间的 DES 分子固定在双交联网络中;在聚合物链中引入 UpyMA 增强了其与 N-甲基脲分子间氢键的相互作用,使得 ASPE 的抗拉强度提高至 17.6 MPa,拉伸应变可达 290.1%,远高于原始样品 ASPE(16.2 MPa, 72.9%)。由于氢键的存在,分子间相互作用力增大,同时氢键产生的配位分子屏蔽作用使未溶剂化的 PEGDA 醚基团部分失活,进一步拓宽了其电化学窗口(5.2 V vs Li/Li⁺)。

3.2 耐高电压 SPE 的设计

使用锂金属负极搭配高电压正极材料(如层状三元正极、富锂锰基正极等)可以大幅提高电池的能量密度。然而,大多数 SPE 在高电压下易发生氧化分解^[73-74],因此开发具有高氧化稳定性的 SPE 成为推进高能量密度锂电池发展的关键^[75]。Tang 等^[76]通过紫外光引发吡咯基 IL、VEC 单体和多氟交联剂共聚制备 SPE[图 6(a)];聚合物网络中多氟基团的吸电子作用有助于提高电解质的耐氧化性,得到的 P(IL-OFHDODA-VEC)电解质拥有高达 5.08 V(vs Li/Li⁺)的电化学窗口[图 6(b)];同时多氟交联剂分解产生富含 LiF 的负极-电解质界面层,能够有效抑制界面副反应,防止 SPE 的连续分解^[60,77]。组装的 LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O₂ | P(IL-OFHDODA-VEC) | Li 电池在 0.2 C、截止电压 4.5 V 的充放电测试中循环 200 圈后容量保持率为 90%^[76]。

VC 和 VEC 等环状碳酸盐由于其介电常数高,对锂盐具有出色的溶解能力;但 PVCA 和 PVEC 的电化学窗口通常低于 4.4 V(vs Li/Li⁺),较难匹配高电压正极材料。PVEC 氧化电位低的主要原因是单体在聚合过程中存在自抑制作用,导致聚合物分子质量较低。Wang 等^[78]通过自由基共聚,设计了一系列由 VEC、甲基丙烯酸三氟乙酯和 1,4-丁二醇二丙烯酸酯组成的共聚物 P(VEC-co-TFEMA)。甲基丙烯酸三氟乙酯和 1,4-丁二醇二丙烯酸酯与 VEC 具有较高的共聚活性,不仅增加了 P(VEC-co-TFEMA)共聚物的分子质量,高电负性的氟原子能降低共聚物的最高占据分子轨道能级,同时含氟单体的分解能在正极侧形成富含 LiF 的正极-电解质界面层^[5,73,75,77]。因此,制备得到的 P(VEC-co-TFEMA)电解质表现出宽电化学窗

口(5.7 V vs Li/Li⁺)。Wang 等^[79]利用二氟草酸硼酸阴离子(DFOB⁻)和 TFSI⁻阴离子调控聚合物链构型,改变了 PE 在电极界面的分解行为。DFOB⁻和 TFSI⁻锂盐阴离子在正极表面优先分解,形成富含无机物的正极-电解质界面层,阻止电子传输,抑制 PE 的氧化反应,降低 Li⁺传输能垒[图 6(c)],因此组装的 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂(NCM811) || Li 电池表现出优异的电化学稳定性。Wang 等^[80]通过 VC 与 4-乙炔基三氟甲苯(TF3)共聚制备了耐高电压 PE(MDPE)。由于苯环分散电子的影响,MDPE 电子受体分布更加均匀,从而改善了离子在聚合物链段中的迁移[图 6(d)和(e)];VC 与 TF3 形成的共轭结构能够阻止电解质的分解,拓宽了 PVC-TF3 的能带;同时 TF3 的分解产物中 LiF 含量较高,抑制了电子传输和正极-电解质界面的进一步氧化,因此制备的 MDPE 在 60 °C 下具有较宽的电化学窗口(4.9 V vs Li/Li⁺)、高的离子电导率(约为 10^{-4} S/cm)和离子迁移数($t_{Li^+} = 0.76$)^[72]。

超支化、星形、梳状和刷状等非线性拓扑结构具有高度分支的特征。Zhang 等^[81]通过诱导聚乙二醇二缩水甘油醚(PEGDGE)两端的半胱氨酸和环氧化物基团中的硫醇与胺基之间发生反应,合成了一种新型的超支化聚[半胱氨酸-共聚(乙二醇)二缩水甘油醚]。得益于阴离子与超支化聚合物链之间的络合,该 PE 获得了相对较宽的电化学窗口(4.8 V vs Li/Li⁺)。Wang 等^[82]通过原子转移自由基聚合制备了超支化聚苯乙烯,并通过阴离子交换法制备了一种具有 TFSI⁻的超支化星形 PIL 用作锂离子 PE;这种 PIL 电解质的氧化电位高达 4.9 V(vs Li/Li⁺),表现出优异的电化学稳定性。拓扑结构中,具有多支链和三维球形结构的含氟聚合物是设计 SPE 的首选,它们表现出线性均聚物无法拥有的特殊物理性质和电化学行为。Su 等^[83]基于原子转移自由基聚合设计合成了以 β -环状糊精(β -CD)为核心、21 个聚(2,2,2-三氟乙基甲基丙烯酸酯)为支链的含氟聚合物(21- β -CD-g-PTFEMA)。支链上的含氟单体降低了电解质的最高占据分子轨道能级,提高了其抗氧化能力;在 21- β -CD-g-PTFEMA 侧链的 C—F 键与 PEO 的 OH 键形成氢键,有效抑制了 PEO 与电极之间的副反应,含氟大分子聚合物的加入使得电解质的电化学窗口由 3.8 V 提升至 4.7 V(vs Li/Li⁺)。此外,拓扑结构聚合物中包含的大量含氟刚性基团,以及 PEO 与 21- β -CD-g-PTFEMA 的氢键相互作用,有利于形成复杂的交联网络,增强电解质强度与韧性的同时限制了锂盐阴离子的传输。

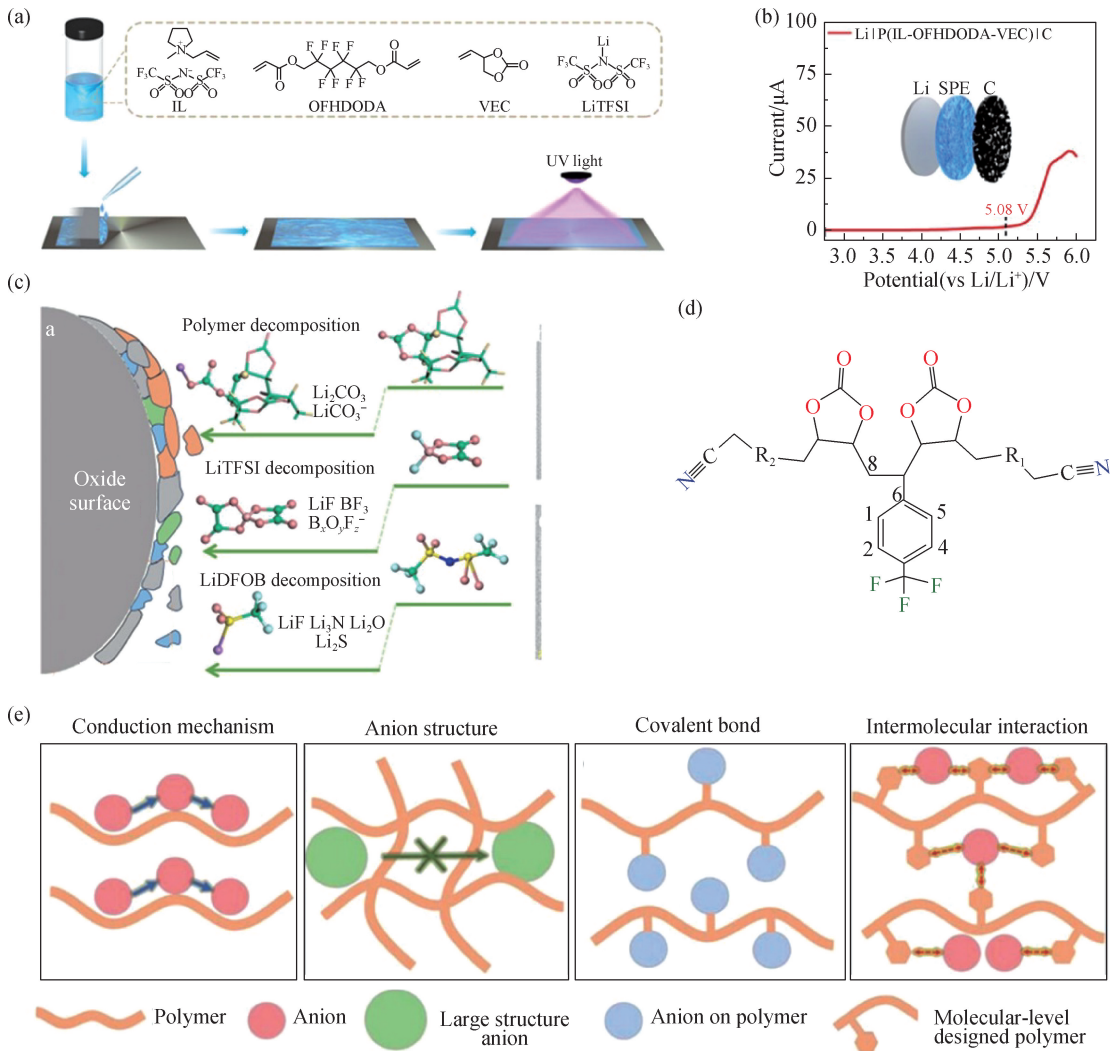


图 6 P(IL-OFHDODA-VEC) 电解质的制备过程^[76] (a), Li|P(IL-OFHDODA-VEC)|C 电池的线性扫描伏安曲线^[76] (b), 电解质 | NCM811 界面的结构演变^[79] (c), 新型分子级设计的聚合物^[80] (d), 聚合物中阴离子的传导机制和增加锂离子迁移数的策略^[80] (e)
 Fig. 6 Schematic illustration of the preparation of P(IL-OFHDODA-VEC) electrolyte^[76] (a), linear sweep voltammetry curve of Li|P(IL-OFHDODA-VEC)|C cell^[76] (b), interface structural evolution between the electrolytes and NCM811^[79] (c), the polymer structure from the molecular-level design^[80] (d), the conduction mechanism of anions in polymers and strategies to increase t_{Li^+} ^[80] (e)

3.3 阻燃 SPE 的设计

原位聚合会在电池内部残留部分可燃单体, 并且聚合物大多由 C、H、O 等元素组成, 因而多数 SPE 仍有燃烧的风险, 在枝晶刺穿导致电池短路等情况下容易引发电池热失控起火. 因此, 制备安全耐用的 SPE 仍是一个巨大挑战^[84]. 醚基电解质的低黏度和高离子电导率有助于离子快速传导, 同时醚基电解质与锂金属负极具有高度相容性, 能够抑制枝晶的不可控生长. 然而, 醚基溶剂的沸点低, 发生热失控时将带来较大的安全风险. Wang 等^[78] 提出了一种优化醚基电解质的通用策略, 在实现电解质阻燃的同时提高电极的

兼容性: 该策略将丁烯氧基环三磷腈 (BCPN) 的原位聚合应用于多种醚类电解液中制备 GPE, 聚合后的 BCPN 受热时会释放 PO· 自由基, 在加热时可以捕获乙醚热分解产生的气态氢、氧自由基, 从而阻断放热链式反应; 同时, BCPN 自身分解产生惰性气体, 进一步抑制燃烧. 此外, 聚合后残留的少量 BCPN 单体可作为高效的正极-电解质界面膜形成添加剂, 促进正极表面 Li₃PO₄ 的形成, 进一步抑制正极上的电解质氧化分解, 防止其结构恶化.

在前驱体中加入磷酸三甲酯 (TMP)、磷酸三乙酯 (TEP)、磷酸三丁酯和磷酸三苯酯等阻燃溶剂也是提

高 PE 热安全性的有效方案. Zhou 等^[85]将 TMP 加入 PE 前驱体中,通过乙酸乙酯来调节聚丙烯酸丁酯(PBA)在混合溶剂中的溶解度,采用原位聚合开发了 PBA 基的不易燃弹性准固态电解质.热失控时,TMP 会产生自由基 P·,清除燃烧产生的 H·或 O·自由基,从而终止自由基的链式反应,达到阻燃作用.然而,过度使用具有低介电常数的传统阻燃添加剂会抑制锂盐的溶剂化,且此类添加剂容易在负极表面不可逆地分解,造成副产物堆积和负极表面固体电解质界面膜不断增厚,阻碍 Li⁺传输,导致电化学性能快速衰减. Tang 等^[76]通过 DOL 和 TEP 的原位开环聚合设计制备了一种阻燃 GPE,即 PDOL-TEP[图 7(a)].如图 7(b)所示,添加氟代碳酸亚乙烯酯(FEC)的 PDOL 电解质在接触明火后迅速燃烧,并在 5 s 后完全燃烧;相反地,添加 TEP 的 PDOL 电解质在接触火焰时不会发生剧烈燃烧,且电解质的火焰在 5 s 后熄灭且体

积无明显收缩,证明 TEP 具有优异的阻燃性能^[86].氟化电解质在高电压下具有高稳定性,并且能减少氢自由基的数量,防止自由基扩散,从而使电解质具有不易燃的特性,进一步提高了电池的安全性. Wang 等^[87]通过四丙烯季戊四醇(PETEA)和 1,1,1,3,3,3-六氟异丙基丙烯酸酯(HFA)原位聚合制备了氟化凝胶 PE(FGPE);氟元素的存在使 FGPE 具有不易燃的特性,在 FGPE 的燃烧测试中,电解质离开火源就自行熄灭;同时得益于含氟官能团的引入,锂金属负极和 FGPE 之间还形成了富 LiF 的固体电解质界面层,提高了界面稳定性[图 7(c)].类似地, Xu 等^[88]将氟化电解质与 TEP 相结合,以 Li_{6.4}Ga_{0.2}La₃Zr₂O₁₂(LLZO-Ga)作为引发剂和导离子填料,诱导聚(偏二氟乙烯-co-六氟丙烯)(PVDF-HFP)链的原位交联制备了一种阻燃 GPE[图 7(d)和(e)].该电解质在约 528 °C 的燃烧试验中无燃烧现象,表现出优良的阻燃性.

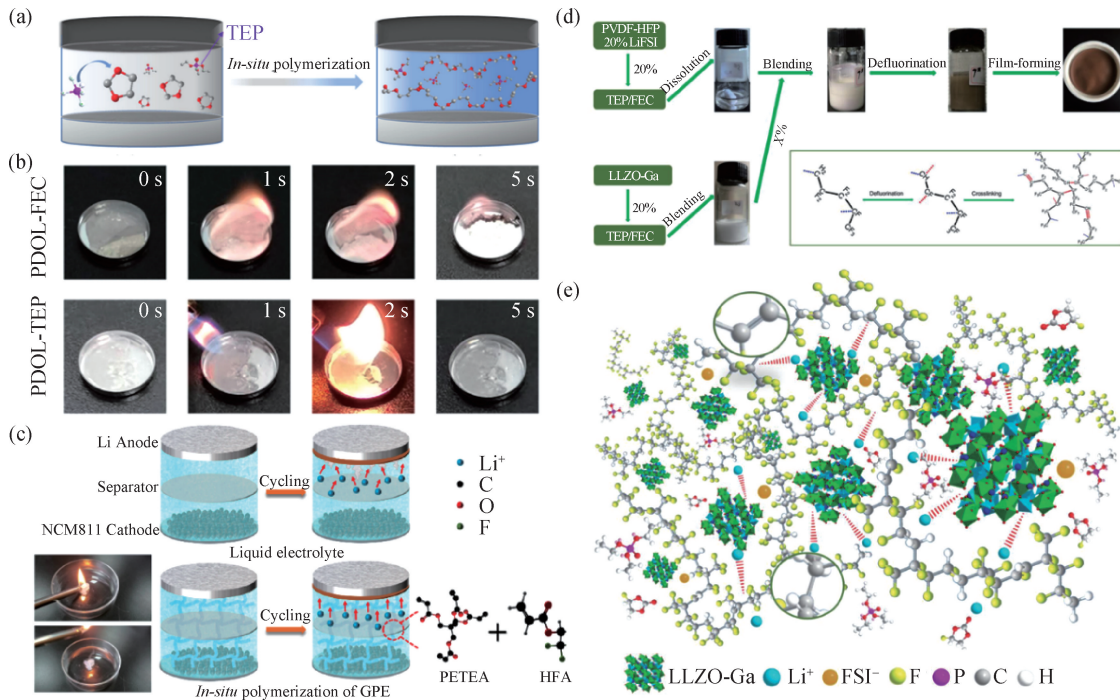


图 7 PDOL-TEP 电解质原位聚合过程^[76] (a), PDOL-TEP 和 PDOL-FEC 电解质的可燃性测试^[86] (b), LE 和 FGPE 电池示意图和可燃性测试^[87] (c), GPE 原位制备工艺^[88] (d) 与 GPE 可能的复合结构^[88] (e)

Fig. 7 The *in-situ* polymerization process of PDOL-TEP electrolyte^[76] (a), PDOL-TEP and PDOL-FEC electrolyte flammability test^[86] (b), schematic diagram and flammability test of LE and FGPE^[87] (c), the *in-situ* preparation process of GPE^[88] (d) and possible composite structure of GPE^[88] (e)

4 总结与展望

原位聚合工艺因能改善电极-电解质的界面接触等优势受到广泛关注,在锂离子电池、锂硫电池、锂空

气电池中具有巨大的应用前景.然而如何利用原位聚合制备先进实用的 SSPLMB 是一个多学科问题,仍面临巨大的挑战.因此,本文对近年来采用原位聚合工艺制备应用于 LMB 的高性能 PE 工作进行了总结.

采用原位聚合工艺设计 SPE 时,应当充分考虑电

池的使用环境、正负极匹配、能量密度等因素。在 SPE 基质的选择上,需要考虑电池对电解质性能的要求、电解质与正负极之间的相容性、使用环境的安全问题等。由于各类电解质固有的局限性(如机械性能较差、离子电导率较低、电化学窗口较窄等),往往无法同时实现所需性能。因此,研究者需要更深入地思考如何选择合适的方案(如共聚、交联、填料等)对 SPE 进行改性。未来对于原位聚合的研究工作,可从以下 4 个方面入手:

1) 探索新型 PE。目前大多数 SPE 在低温下的离子电导率低,只有部分 GPE 能够满足低温的应用要求,迫切需要探索具有优良低温电化学性能的新型 PE 体系。聚合物的开发应采取前瞻性方法,人工智能和计算模拟作为不可或缺的工具,在新型高分子材料的开发和预测方面或将大有帮助。

2) 原位聚合生产工艺优化。现有原位聚合工艺大多为实验室规模,当 PE 商业化宏量生产时,将面临材料受热不均、不同位置聚合条件差异大、聚合速度不可控等诸多工艺问题。宏量生产时,不可避免会存在残留的单体,聚合过程中单体残余量、聚合速率、聚合物最终结构等对电解质性能具有较大影响,且残余的单体、引发剂等能与高活性锂金属负极反应,会降低 PLMB 的循环稳定性。因此,如何提高聚合均匀性,控制材料良品率将是 PE 实现商业化的必经之路。

3) 提高前驱体的浸润性。原位聚合过程中,前驱体与材料之间的浸润性会影响电解质与电极之间的界面接触,对最终的电极-电解质界面产生影响,若浸润性不足,活性物质使用率将有所下降。因此,需要提高前驱体与电极材料之间的浸润性,形成一体化的固-固界面,增强 SPE 与电极之间的接触,提升离子的传输速度。

4) 表征方法开发。原位聚合过程是无序的,因此原位聚合无法实现聚合物链定向设计。亟需开发原位聚合过程监测方法,了解过程中的聚合行为及结构演变,为原位聚合过程的单体含量变化以及副反应提供数据支撑。

总体而言,要想实现 PE 的全方面提升,需要合理设计聚合物的结构和官能团。例如通过共聚、交联、离子交换法等设计特殊结构的聚合物单体或交联剂,实现聚合物结构优化(如超支化结构、球状结构等)增强 PE 的机械性能,提高离子传导效率,同时借助单体共聚或交联剂等引入特定官能团(含氟基团、卤素等)增强 PE 的电化学稳定性并达到阻燃效果。原位聚合作为一种新型方法,具有广阔的前景,但也存在严峻的

挑战。相关领域的研究人员有必要在材料的选择和方案设计上投入更多精力,推进 PE 在高安全、高能量密度锂电池中的应用。

参考文献:

- [1] TARASCON J M. Key challenges in future Li-battery research[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical, and Engineering Sciences, 2010, 368(1923): 3227-3241.
- [2] YANG K, ZHAO L, AN X F, et al. Determining the role of ion transport throughput in solid-state lithium batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(24): e202302586.
- [3] LIN L, LIU F, YAN X L, et al. Dendrite-free reverse lithium deposition induced by ion rectification layer toward superior lithium metal batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(40): 2104081.
- [4] LIN L, LIU F, ZHANG Y G, et al. Adjustable mixed conductive interphase for dendrite-free lithium metal batteries[J]. ACS Nano, 2022, 16(8): 13101-13110.
- [5] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(3): 587-603.
- [6] 黄晓, 吴林斌, 黄祯, 等. 锂离子固体电解质研究中的电化学测试方法[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(2): 479-500.
- [7] BARAI P, HIGA K, SRINIVASAN V. Lithium dendrite growth mechanisms in polymer electrolytes and prevention strategies[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(31): 20493-20505.
- [8] WANG H C, GAO H W, CHEN X X, et al. Linking the defects to the formation and growth of Li dendrite in all-solid-state batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(42): 2102148.
- [9] LIU Q, WANG L, HE X M. Toward practical solid-state polymer lithium batteries by *in situ* polymerization process: a review[J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(30): 2300798.
- [10] LI S, ZHANG S Q, SHEN L, et al. Progress and perspective of ceramic/polymer composite solid electrolytes for lithium batteries[J]. Advanced Science, 2020, 7(5): 1903088.
- [11] WU L, PEI F, CHENG D M, et al. Flame-retardant polyurethane-based solid-state polymer electrolytes enabled by covalent bonding for lithium metal batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(16): 2310084.
- [12] LIN Z Y, GUO X W, YANG Y B, et al. Block copolymer electrolyte with adjustable functional units for solid polymer lithium metal battery[J]. Journal of Energy

- Chemistry, 2021, 52: 67-74.
- [13] ZHANG P, WANG H, LEE Y G, et al. Tape-cast water-stable NASICON-type high lithium ion conducting solid electrolyte films for aqueous lithium-air batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(7): A1265-A1271.
- [14] 崔言明, 张秩华, 黄园桥, 等. 全固态锂电池的电极制备与组装方法[J]. 储能科学与技术, 2021, 10(3): 837-847.
- [15] 李文涛, 钟海, 麦耀华. 锂二次电池中的原位聚合电解质[J]. 化学进展, 2020, 33(6): 988-997.
- [16] WU B B, WANG S Y, LOCHALA J, et al. The role of the solid electrolyte interphase layer in preventing Li dendrite growth in solid-state batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(7): 1803-1810.
- [17] MIAO X G, WANG H Y, SUN R, et al. Interface engineering of inorganic solid-state electrolytes for high-performance lithium metal batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(11): 3780-3822.
- [18] PERVEZ S A, CAMBAZ M A, THANGADURAI V, et al. Interface in solid-state lithium battery: challenges, progress, and outlook [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(25): 22029-22050.
- [19] 苑志祥, 张浩, 胡思伽, 等. 离子聚合原位固态化构建高安全锂电池固态聚合物电解质的研究进展[J]. 化学学报, 2023, 81(8): 1064-1080.
- [20] FENTON D E, PARKER J M, WRIGHT P V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide) [J]. Polymer, 1973, 14(11): 589.
- [21] MEYER W H. Polymer electrolytes for lithium-ion batteries [J]. Advanced Materials, 1998, 10(6): 439-448.
- [22] NIE K H, HONG Y S, QIU J L, et al. Interfaces between cathode and electrolyte in solid state lithium batteries: challenges and perspectives [J]. Front Chem, 2018, 6: 616.
- [23] TIAN Z C, KIM D. Long-cycling lithium polymer battery enabled by interface integration between cathode and solid electrolyte [J]. Energy Storage Materials, 2022, 53: 264-272.
- [24] REN N Q, SONG Y X, TAO C, et al. Effect of the soft and hard segment composition on the properties of waterborne polyurethane-based solid polymer electrolyte for lithium ion batteries [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2018, 22(4): 1109-1121.
- [25] JI X X, ZENG H H, GONG X J, et al. A Si-doped flexible self-supporting comb-like polyethylene glycol copolymer (Si-PEG) film as a polymer electrolyte for an all solid-state lithium-ion battery [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(46): 24444-24452.
- [26] YANG X F, JIANG M, GAO X J, et al. Determining the limiting factor of the electrochemical stability window for PEO-based solid polymer electrolytes: main chain or terminal —OH group? [J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(5): 1318-1325.
- [27] 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(5): 365-373.
- [28] HUANG S Q, CUI Z L, QIAO L X, et al. An *in-situ* polymerized solid polymer electrolyte enables excellent interfacial compatibility in lithium batteries [J]. Electrochimica Acta, 2019, 299: 820-827.
- [29] LIU Y, ZOU H Q, HUANG Z L, et al. *In situ* polymerization of 1, 3-dioxane as a highly compatible polymer electrolyte to enable the stable operation of 4.5 V Li-metal batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2023, 16(12): 6110-6119.
- [30] YU J, LIN X D, LIU J P, et al. *In situ* fabricated quasi-solid polymer electrolyte for high-energy-density lithium metal battery capable of subzero operation [J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(2): 2102932.
- [31] LIU F Q, WANG W P, YIN Y X, et al. Upgrading traditional liquid electrolyte via *in situ* gelation for future lithium metal batteries [J]. Science Advances, 2018, 4(10): eaat5383.
- [32] LIU Y L, XU Y L, WANG J, et al. Lithium salt-regulated dual-stabilized elastomeric quasi-solid electrolyte for high-voltage lithium metal batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(15): 8308-8319.
- [33] LI P Y, WANG S Y, HAO J J, et al. Efficiencies of various *in situ* polymerizations of liquid electrolytes and the practical implications for quasi solid-state batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(38): e202309613.
- [34] ZHANG J J, ZHAO J H, YUE L P, 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.
- [35] FASULO F, MUÑOZ-GARCÍA A B, MASSARO A, et al. Vinylene carbonate reactivity at lithium metal surface: first-principles insights into the early steps of SEI formation [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(11): 5660-5669.
- [36] DORRIS K L, BOGGS J E, DANTI A, et al. Infrared and Raman spectra of vinylene carbonate [J]. The Journal of Chemical Physics, 1967, 46(3): 1191-1193.

- [37] MICHAN A L, PARIMALAM B S, LESKES M, et al. Fluoroethylene carbonate and vinylene carbonate reduction: understanding lithium-ion battery electrolyte additives and solid electrolyte interphase formation[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(22): 8149-8159.
- [38] TEUFL T, PRITZL D J, HARTMANN L, et al. Implications of the thermal stability of FEC-based electrolytes for Li-ion batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2023, 170(2): 020531.
- [39] OTA H, SAKATA Y, OTAKE Y, et al. Structural and functional analysis of surface film on Li anode in vinylene carbonate-containing electrolyte[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151(11): A1778.
- [40] WANG Y X, NAKAMURA S, KEN T, et al. Theoretical studies to understand surface chemistry on carbon anodes for lithium-ion batteries: how does vinylene carbonate play its role as an electrolyte additive? [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(16): 4408-4421.
- [41] CHAI J C, LIU Z H, MA J, et al. *In situ* generation of poly(vinylene carbonate) based solid electrolyte with interfacial stability for LiCoO₂ lithium batteries [J]. *Advanced Science*, 2017, 4(2): 1600377.
- [42] LIN Z Y, GUO X W, WANG Z C, et al. A wide-temperature superior ionic conductive polymer electrolyte for lithium metal battery [J]. *Nano Energy*, 2020, 73: 104786.
- [43] SHAN X Y, MOREY M, LI Z X, et al. A polymer electrolyte with high cationic transport number for safe and stable solid Li-metal batteries [J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(12): 4342-4351.
- [44] ZHOU D, LIU R L, ZHANG J, et al. *In situ* synthesis of hierarchical poly(ionic liquid)-based solid electrolytes for high-safety lithium-ion and sodium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 33: 45-54.
- [45] MA X Y, YU J T, HU Y, et al. Ionic liquid/poly(ionic liquid)-based electrolytes for lithium batteries [J]. *Industrial Chemistry & Materials*, 2023, 1(1): 39-59.
- [46] CHEN F F, WANG X E, ARMAND M, et al. Cationic polymer-in-salt electrolytes for fast metal ion conduction and solid-state battery applications [J]. *Nature Materials*, 2022, 21(10): 1175-1182.
- [47] ALARCO P J, ABU-LEBDEH Y, ABOUIMRANE A, et al. The plastic-crystalline phase of succinonitrile as a universal matrix for solid-state ionic conductors [J]. *Nature Materials*, 2004, 3(7): 476-481.
- [48] HUANG J, GUO X Y, XU T Y, et al. Ionic deep eutectic solvents for the extraction and separation of natural products[J]. *Journal of Chromatography A*, 2019, 1598: 1-19.
- [49] LEE M J, HAN J, LEE K, et al. Elastomeric electrolytes for high-energy solid-state lithium batteries[J]. *Nature*, 2022, 601(7892): 217-222.
- [50] HAN J, LEE M J, LEE K, et al. Role of bicontinuous structure in elastomeric electrolytes for high-energy solid-state lithium-metal batteries [J]. *Advanced Materials*, 2022, 35(1): 2205194.
- [51] FU C Y, HOMANN G, GRISSA R, et al. A polymerized-ionic-liquid-based polymer electrolyte with high oxidative stability for 4 and 5 V class solid-state lithium metal batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(27): 2200412.
- [52] SONG Y D, JIANG Y X, DENG L J, et al. Self-repairable and flexible polymer network electrolyte with enhanced lithium ion conduction for lithium metal batteries[J]. *Chemistry*, 2022, 28(72): e202202717.
- [53] FU F, ZHENG Y, JIANG N, et al. A dual-salt PEO-based polymer electrolyte with cross-linked polymer network for high-voltage lithium metal batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 137776.
- [54] WANG Y, WANG G X, HE P G, et al. Sandwich structured NASICON-type electrolyte matched with sulfurized polyacrylonitrile cathode for high performance solid-state lithium-sulfur batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 393: 124705.
- [55] MA C, CUI W F, LIU X Z, et al. *In situ* preparation of gel polymer electrolyte for lithium batteries: progress and perspectives[J]. *InfoMat*, 2021, 4(2): e12232.
- [56] ZHANG D S, PENG L Y, TENG K X, et al. Self-assembly regulated singlet oxygen generation of heavy-atom-free organic chromophores [J]. *ACS Materials Letters*, 2023, 5(1): 180-188.
- [57] CHEN L, LI W X, FAN L Z, et al. Intercalated electrolyte with high transference number for dendrite-free solid-state lithium batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(28): 1901047.
- [58] JIANG Y X, SONG Y D, CHEN X, et al. *In situ* formed self-healable quasi-solid hybrid electrolyte network coupled with eutectic mixture towards ultra-long cycle life lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 52: 514-523.
- [59] GENG Z, HUANG Y L, SUN G C, et al. *In-situ* polymerized solid-state electrolytes with stable cycling for Li/LiCoO₂ batteries [J]. *Nano Energy*, 2022, 91: 106679.
- [60] LI J, ZHANG H T, CUI Y Y, et al. Constructing

- interfacial gradient layers and enhancing lithium salt dissolution kinetics for high-rate solid-state batteries [J]. *Nano Energy*, 2022, 102: 107716.
- [61] PAN K C, ZHANG L, QIAN W W, et al. A flexible ceramic/polymer hybrid solid electrolyte for solid-state lithium metal batteries[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(17): e2000399.
- [62] ZHANG C K, ZHANG S Y, ZHANG Y G, et al. Regulating Lewis acid-base interaction in poly(ethylene oxide)-based electrolyte to enhance the cycling stability of solid-state lithium metal batteries[J]. *Small Structures*, 2024, 5(1): 2300301.
- [63] DUAN H, FAN M, CHEN W P, et al. Extended electrochemical window of solid electrolytes via heterogeneous multilayered structure for high-voltage lithium metal batteries[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(12): e1807789.
- [64] YUAN B H, ZHAO B, WANG Q, et al. A thin composite polymer electrolyte with high room-temperature conductivity enables mass production for solid-state lithium-metal batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 47: 288-296.
- [65] LIU Y, WANG L, LIU L W, et al. A highly ion-conductive solid polymer electrolyte with good thermal stability and nonflammability for all-solid-state Li metal batteries[J]. *Energy Technology*, 2023, 11(4): 2201312.
- [66] DONG T T, ZHANG H R, HU R X, et al. A rigid-flexible coupling poly(vinylene carbonate) based cross-linked network: a versatile polymer platform for solid-state polymer lithium batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2002, 50: 525-532.
- [67] KIM W, CHO J J, KANG Y K, et al. Study on cycling performances of lithium-ion polymer cells assembled by *in situ* chemical cross-linking with star-shaped siloxane acrylate[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 178(2): 837-841.
- [68] MU K X, WANG D, DONG W L, et al. Hybrid crosslinked solid polymer electrolyte via *in-situ* solidification enables high-performance solid-state lithium metal batteries[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(47): e2304686.
- [69] MA Y, MA J, CHAI J C, et al. Two players make a formidable combination: *in situ* generated poly(acrylic anhydride-2-methyl-acrylic acid-2-oxirane-ethyl ester-methyl methacrylate) cross-linking gel polymer electrolyte toward 5 V high-voltage batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(47): 41462-41472.
- [70] ZHAI Y F, HOU W S, TAO M M, et al. Enabling high-voltage "superconcentrated ionogel-in-ceramic" hybrid electrolyte with ultrahigh ionic conductivity and single Li⁺-ion transference number [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(39): e2205560.
- [71] WANG Y T, WU L Q, LIN Z Y, et al. Hydrogen bonds enhanced composite polymer electrolyte for high-voltage cathode of solid-state lithium battery [J]. *Nano Energy*, 2022, 96: 107105.
- [72] WANG H C, SONG J, ZHANG K, et al. A strongly complexed solid polymer electrolyte enables a stable solid state high-voltage lithium metal battery [J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(12): 5149-5158.
- [73] AMANCHUKWU C V, YU Z A, KONG X, et al. A new class of ionically conducting fluorinated ether electrolytes with high electrochemical stability [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(16): 7393-7403.
- [74] LIN Z Y, GUO X W, ZHANG R, et al. Molecular structure adjustment enhanced anti-oxidation ability of polymer electrolyte for solid-state lithium metal battery [J]. *Nano Energy*, 2022, 98: 107330.
- [75] TAN S, JI Y J, ZHANG Z R, et al. Recent progress in research on high-voltage electrolytes for lithium-ion batteries [J]. *ChemPhysChem*, 2014, 15(10): 1956-1969.
- [76] TANG L F, CHEN B W, ZHANG Z H, et al. Poly-fluorinated crosslinker-based solid polymer electrolytes for long-cycling 4.5 V lithium metal batteries [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 2301.
- [77] YANG Q F, HU J L, MENG J W, et al. C-F-rich oil drop as a non-expendable fluid interface modifier with low surface energy to stabilize a Li metal anode [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(6): 3621-3631.
- [78] WANG Y, CHEN S S, LI Z Y, et al. *In-situ* generation of fluorinated polycarbonate copolymer solid electrolytes for high-voltage Li-metal batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 45: 474-483.
- [79] WANG C, ZHAO X X, LI D B, et al. Anion-modulated ion conductor with chain conformational transformation for stabilizing interfacial phase of high-voltage lithium metal batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(19): e202317856.
- [80] WANG C, LIU H, LIANG Y H, et al. Molecular-level designed polymer electrolyte for high-voltage lithium-metal solid-state batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(3): 2209828.

- Materials, 2023, 58: 271-278.
- [111] XU G Y, SUN G G. Mg²⁺ doped Na₃V₂(PO₄)₃/C decorated with graphene sheets: an ultrafast Na-storage cathode for advanced energy storage [J]. Ceramics International, 2016, 42(13): 14774-14781.
- [112] ZHAO L N, ZHAO H L, DU Z H, et al. Delicate lattice modulation enables superior Na storage performance of Na₃V₂(PO₄)₃ as both an anode and cathode material for sodium-ion batteries; understanding the role of calcium substitution for vanadium [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(16): 9807-9814.
- [113] HU P, ZHU T, CAI C C, et al. Sodium ion storage in Na₄MnV(PO₄)₃@C free-standing electrode[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(52): 2208051.
- [114] XI Y K, WANG X X, WANG H, et al. Optimizing the electron spin states of Na₄Fe₃(PO₄)₂P₂O₇ cathodes via Mn/F dual-doping for enhanced sodium storage [J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34 (16): 2309701.
- [115] YIN Y M, XIONG F Y, PEI C Y, et al. Robust three-dimensional graphene skeleton encapsulated Na₃V₂O₂(PO₄)₂F nanoparticles as a high-rate and long-life cathode of sodium-ion batteries [J]. Nano Energy, 2017, 41: 452-459.
- [116] SARACIBAR A, CARRASCO J, SAUREL D, et al. Investigation of sodium insertion-extraction in olivine Na_xFePO₄ (0 ≤ x ≤ 1) using first-principles calculations [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18 (18): 13045-13051.
- [117] JIAN Z L, HAN W Z, LU X, et al. Superior electrochemical performance and storage mechanism of Na₃V₂(PO₄)₃ cathode for room-temperature sodium-ion batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2013, 3 (2): 156-160.
- [118] LI Q, LIU Z G, ZHENG F, et al. Identifying the structural evolution of the sodium ion battery Na₂FePO₄F cathode [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 130(37): 12094-12099.

(责任编辑:徐婷婷)

[上接第 14 页]

- [81] ZHANG M, YU S R, MAI Y Y, et al. A single-ion conducting hyperbranched polymer as a high performance solid-state electrolyte for lithium ion batteries [J]. Chemical Communications, 2019, 55(47): 6715-6718.
- [82] WANG A L, XU H, LIU X, et al. The synthesis of a hyperbranched star polymeric ionic liquid and its application in a polymer electrolyte [J]. Polymer Chemistry, 2017, 8(20): 3177-3185.
- [83] SU Y, RONG X H, GAO A, et al. Rational design of a topological polymeric solid electrolyte for high-performance all-solid-state alkali metal batteries [J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 4181.
- [84] WANG Q S, MAO B B, STOLIAROV S I, et al. A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2019, 73: 95-131.
- [85] ZHOU G D, LIN X D, LIU J P, et al. *In situ* formation of poly (butyl acrylate)-based non-flammable elastic quasi-solid electrolyte for dendrite-free flexible lithium metal batteries with long cycle life for wearable devices [J]. Energy Storage Materials, 2021, 34: 629-639.
- [86] TANG W H, ZHOU T T, DUAN Y, et al. Nonflammable *in situ* PDOL-based gel polymer electrolyte for high-energy-density and high safety lithium metal batteries [J]. Carbon Neutralization, 2024, 3(3): 386-395.
- [87] WANG F H, ZHONG J, GUO Y Q, et al. Fluorinated nonflammable *in situ* gel polymer electrolyte for high-voltage lithium metal batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(33): 39265-39275.
- [88] XU D, SU J M, JIN J, et al. *In situ* generated fireproof gel polymer electrolyte with Li_{6.4}Ga_{0.2}La₃Zr₂O₁₂ as initiator and ion-conductive filler [J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(25): 1900611.

(责任编辑:徐婷婷)