

聚环氧乙烷聚合物电解质基高电压固态锂金属电池的研究进展

田宋炜^{†,a,b} 周丽雪^{†,a,c} 张秉乾^{†,a,b} 张建军^{*,a} 杜晓璠^a 张浩^{a,b}
胡思伽^a 苑志祥^a 韩鹏献^a 李素丽^d 赵伟^d 周新红^{*,b} 崔光磊^{*,a}

(^a 中国科学院青岛生物能源与过程研究所 青岛储能产业技术研究院 青岛 266101)

(^b 青岛科技大学 化学与分子工程学院 青岛 266042)

(^c 中国科学院大学 材料与光电研究中心 北京 100049)

(^d 珠海冠宇电池股份有限公司 珠海 519180)

摘要 采用液态碳酸酯电解质的锂离子电池在遭遇极端工况时, 极易发生泄露、燃烧、甚至爆炸等重大安全事故。相比, 聚环氧乙烷(PEO)固态聚合物电解质可以显著提升锂电池的安全性, 并且其优异的可塑性使其可以被制成特定形状进而满足特殊领域的差异化需求; 更为重要的是: PEO 固态聚合物电解质与锂金属负极兼容性好。然而, PEO 固态聚合物电解质电化学氧化窗口低, 难以匹配高电压正极材料(≥ 4 V), 极大限制了其在高电压、高能量密度固态聚合物锂电池中的进一步应用。近期经过国内外科研工作者在 PEO 固态聚合物电解质结构设计、PEO 端羟基改性、含硼锂盐引入、功能型粘结剂设计开发以及正极界面层构筑等方面所做出的不懈努力, PEO 固态聚合物电解质基高电压固态锂金属电池取得了系列化重大科研进展。基于此, 本综述主要从以下八个方面: (1)高电压正极片表面修饰超薄聚合物层、(2)高电压正极颗粒包覆、(3)对碳黑颗粒进行包覆、(4)使用富含羧基的粘结剂、(5)不对称固态聚合物电解质结构设计、(6)正极界面原位形成耐高电压界面层、(7)醚氧官能团(-OCH₃)封端 PEO, 提升其本征耐高电压性能、(8)含硼锂盐做添加剂, 详细综述了采用 PEO 固态聚合物电解质构建的高电压固态锂金属电池所取得的最新研究进展以及相应的高电压固态锂金属电池界面稳定作用机制。最后还对未来 PEO 固态聚合物电解质在高电压固态锂金属电池方面所存在的巨大挑战和发展趋势进行了详细展望和总结阐述。

关键词 固态聚合物电解质; 聚环氧乙烷; 高电压; 锂金属电池; 界面稳定性

Key Advances of High-voltage Solid-state Lithium Metal Batteries Based on Poly(ethylene oxide) Polymer Electrolytes

Tian, Songwei^{†,a,b} Zhou, Lixue^{†,a,c} Zhang, Bingqian^{†,a,b} Zhang, Jianjun^{*,a} Du, Xiaofan^a
Zhang, Hao^{a,b} Hu, Sijia^a Yuan, Zhixiang^a Han, Pengxian^a Li, Suli^d Zhao, Wei^d
Zhou, Xinhong^{*,b} Cui, Guanglei^{*,a}

(^a Qingdao Industrial Energy Storage Research Institute, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China)

(^b School of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong, China)

(^c Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(^d Zhuhai CosMX Battery Co., Ltd, Zhuhai 519180, Guangdong, China)

Abstract Traditional lithium-ion batteries employing carbonate-based liquid electrolytes might suffer from safety hazards such as leakage, combustion and explosion under abused conditions. In comparison, poly(ethylene oxide) (PEO) based solid-state polymer electrolytes can significantly enhance the safety performance of lithium batteries owing to their intrinsic safety. In addition, PEO can also be made into specific shapes to meet the harsh requirements of special fields owing of their excellent plasticity. More importantly, PEO-based solid-state polymer electrolytes possess superior interfacial compatibility with lithium metal anodes, endowing PEO a very promising solid polymer electrolyte (SPE) for solid-state lithium metal batteries. However, the low electrochemical oxidation potential of PEO-based solid polymer electrolytes makes them chal-

* E-mail: zhang_jj@qibebt.ac.cn; zhousinhong@qust.edu.cn; cuigl@qibebt.ac.cn; Tel.: 0532-80662746; Fax: 0532-80662744

† These authors contributed equally to this work

Received July 18, 2022; published September 9, 2022.

Project supported by the Key-Area Research and Development Program of Guangdong Province (No. 2020B090919005), the National Natural Science Foundation of China (No. 52073298), the Youth Innovation Promotion Association of CAS (No. 2020217) and the Natural Science Foundation of Shandong Province (No. ZR2019BEM037).

项目受广东省重点领域研发计划项目(No. 2020B090919005)、国家自然科学基金面上项目(No. 52073298)、中国科学院青年创新促进会(No. 2020217)和山东省自然科学基金(No. ZR2019BEM037)资助。

lenge to accommodate high-voltage cathodes (≥ 4 V), which greatly limits the energy density of solid-state polymer lithium metal batteries. Recently, through the unremitting efforts of researchers, PEO based solid-state polymer electrolytes have made a series of significant scientific progress in the field of high-voltage solid-state lithium metal batteries. Herein, this review presents an overview on the scientific challenges, fundamental mechanisms, and design strategies for high-voltage solid-state lithium batteries based on poly(ethylene oxide) all-solid-state polymer electrolytes: (1) constructing a ultra-thin layer on high-voltage cathodes, (2) surface coating of high-voltage cathode particles, (3) surface coating of carbon black, (4) employing carboxyl-rich polymer binders, (5) the design of asymmetric SPE architecture, (6) *in-situ* formation of high-concentration polymeric interlayer, (7) the introduction of $-\text{OCH}_3$ group into PEO, (8) (oxalato)borate salts as additive. At the end of this review, the potential challenges and development trend of PEO-based solid-state polymer electrolytes in high-voltage lithium metal batteries are also elaborated.

Keywords solid-state polymer electrolytes; poly(ethylene oxide); high voltage; lithium metal batteries; stable interfacial chemistry

1 引言

当今世界,能源安全已经成为国家安全的一部分,21 世纪世界经济的发展,很大程度上依赖于能源供给和存储问题.随着煤炭、石油、天然气等不可再生资源的日渐短缺和不断接近枯竭,全球多个经济体对可持续、绿色、清洁储能技术尤为重视.二次锂离子电池便是其中的典型代表.截至目前,基于液态碳酸酯电解质的锂离子电池已经广泛应用于国民经济的诸多方面,例如移动电子设备、电动汽车、规模化储能等,并逐步向深海、深空、深地、特种作战装备等领域进军.但是液态锂离子电池存在的本征安全隐患仍是阻碍其进一步发展的瓶颈^[1-5].除此之外,随着电动汽车的大规模普及以及便携式移动智能设备更新迭代速度的不断加快,电池能量不足亦逐渐成为限制液态锂离子电池发展亟待解决的棘手问题.因此,发展高安全、高能量密度的锂离子电池是迫在眉睫^[6-10].

为解决目前液态锂离子电池存在的潜在安全隐患^[11-14],科研人员提出了使用固态聚合物电解质替代液态碳酸酯电解质的方法^[6,15-21].其中,聚环氧乙烷(PEO)固态聚合物电解质^[22]是最经典的固态聚合物电解质体系,具有优异的可塑性,可以被制作成不同的形状从而满足特殊应用领域的差异化需求;与此同时,PEO 固态聚合物电解质与锂金属负极界面相容性好^[23-24].因此,基于 PEO 固态聚合物电解质构建的固态锂金属电池,有望实现高安全和高能量密度的双重目标.

但是,PEO 固态聚合物电解质电化学氧化电势低,难以匹配 4 V 以上的高电压正极材料(如钴酸锂、三元材料、富锂材料等),导致固态锂电池能量密度偏低,严重制约了其在高电压、高能量密度固态锂金属电池方面的进一步应用.为了解决这一瓶颈问题,科研人员分别从(1)高电压正极片表面修饰超薄聚合物层^[25]、(2)高电压正极颗粒包覆^[26-28]、(3)对碳黑颗粒进行包覆^[29]、(4)使用富含羧基的粘结剂^[30]、(5)不对称固态聚合物电解质结构设计^[31-32]、(6)正极界面原位形成耐高电压界面层^[33]、(7)醚氧官能团($-\text{OCH}_3$)封端 PEO,提升其本征耐高电压性能^[34]、(8)含硼锂盐做添加剂^[35]等角度和方法入手,成

功实现了 PEO 固态聚合物电解质与高电压正极的有效兼容(如表 1 所示),进而有效推动了高电压、高能量密度固态聚合物锂金属电池^[36-37]的快速发展.

综上所述,目前基于 PEO 固态聚合物电解质构建的高电压固态锂金属电池已经取得了相当不错的研究进展,并且这些提升手段非常值得科研从业人员等去掌握和分析.因此,本综述通过充分调研前期所发表的文献资料,详细论述了截至目前国内外在采用 PEO 固态聚合物电解质构建的高电压固态锂金属电池方面所取得的重要研究进展,并重点分析了高电压界面稳定作用机制.最后还对 PEO 固态聚合物电解质在高电压固态锂金属电池方面所面临的严峻挑战和未来发展趋势进行了详细展望和系统阐述.

2 高电压正极片表面修饰超薄聚合物层

电极/电解质的界面稳定性是影响电池电化学性能的决定性因素.在高电压锂电池中,高电压正极材料与电解质界面之间不断发生的电化学氧化分解副反应是导致电池循环寿命衰减和电池失效的最主要原因.

为提高 PEO 固态聚合物电解质与 4.45 V 钴酸锂正极界面的兼容性和稳定性,2017 年,Cui 团队^[25]在高电压钴酸锂正极片表面修饰了一层超薄(约 50 nm)和优异电化学稳定性(4.45 V vs. Li/Li^+)的聚氧基丙烯酸酯(PECA)聚合物修饰层,实现了高电压钴酸锂正极与 PEO 固态聚合物电解质的有效兼容. PECA 中的强吸电子基团(氰基)具有良好的电化学稳定性能,能够有效整合充放电过程中所产生的钴过渡金属离子,进而防止其向负极扩散,切断了过渡金属离子与负极发生的副反应,从而极大提升了基于 PEO 固态聚合物电解质构建的 4.45 V 钴酸锂/锂金属电池的循环稳定性(0.1 C 循环 50 圈后,容量保持率为 67%),远优于无表面修饰的对比样性能(0.1 C 循环 50 圈后,放电比容量接近 0).

这一开拓性研究工作,极大丰富了 PEO 固态聚合物电解质与高电压正极界面兼容性的理论体系,有利于加深对高电压界面稳定机制的认识,进而有效促进 PEO 固态聚合物电解质在高电压固态锂金属电池中的应用.

表 1 基于聚环氧乙烷全固态聚合物电解质构建的高电压固态锂金属电池的性能汇总

Table 1 Battery performance of high-voltage solid-state lithium metal battery using PEO-based solid polymer electrolytes

序号	提升方案	固态聚合物电解质组份, 以及正极组成 (负极均为锂金属)	充放电电压区间和测试温度	循环性能及容量保持率 (包含对比样)
1 ^[25]	高电压正极片表面修饰超薄聚合物层	原料: PEO, M_w : 300000; 固态电解质组成: PEO/LiDFOB/SN(质量比为 10 : 1 : 9), 将 PEO 电解质浇铸于纤维素膜; 实验样: PECA-coated LCO/SP/PVDF/PEO(质量比为 85 : 5 : 7 : 3), PECA 为聚氧基丙烯酸酯; 对比样: 未经 PECA 修饰的钴酸锂正极, 配比同上.	LCO/Li, 2.5~4.45 V. 80 °C	实验样: 0.1 C 循环 50 圈容量保持率为 67%; 对比样: 0.1 C 循环 50 圈容量接近 0.
2 ^[26]	高电压正极颗粒包覆 1	原料: PEO, M_w : 600000 ; 电解质: PEO-LiTFSI (EO/Li 物质的量比 18), PEO 自支撑膜; 实验样正极组成: 1% (w) LATP(磷酸钛铝锂)包覆钴酸锂粉末; PEO/PVDF(质量比为 2 : 1)分散于溶剂 NMP 中形成混合液; 包覆后钴酸锂/SP/PEO/PVDF(质量比为 75 : 10 : 10 : 5); 对比样正极: 未包覆的原始钴酸锂.	LCO/Li, 3~4.2 V; LiMn _{0.7} Fe _{0.3} PO ₄ /Li, 3~4.2 V. 60 °C	实验样: LCO/Li: 0.2 C 循环 50 圈容量保持率为 88.6%; 实验样: LiMn _{0.7} Fe _{0.3} PO ₄ /Li: 0.2 C 循环 100 圈容量保持率为 90.3%; 对比样: 分别采用 LiPF ₆ 、LiClO ₄ 、LiBOB、LiODFB 四种锂盐, 在 LCO/Li 电池 0.2 C 倍率下分别循环 24 圈、22 圈、27 圈、3 圈后, 放电容量已经接近 0.
3 ^[27]	高电压正极颗粒包覆 2	原料: PEO, M_w : 600000; 固态电解质组成: PEO-LiTFSI (EO/Li 物质的量比 18); PEO 自支撑膜; 正极组分: 1% (w) LATP 包覆钴酸锂粉末; 包覆后钴酸锂/SP/PEO/PVDF(质量比为 75 : 10 : 10 : 5).	LCO/Li, 3~4.5 V. 60 °C	实验样: 0.1 C 循环 7 圈容量保持率为 84%.
4 ^[28]	高电压正极颗粒包覆 3	原料: PEO, M_n : 10000; PEGDME, M_w : 500; 电解质: PEO-PEGDME-LiTFSI-LiBOB-LiPF ₆ 其中 LiTFSI/LiBOB/LiPF ₆ (物质的量比为 12 : 8 : 1); PEO/PEGDME(质量比为 1 : 1); PEO 自支撑膜; 实验样正极: 3.5% (w) LAGP(磷酸锆铝锂)包覆钴酸锂粉末, 包覆后钴酸锂/SP/PVDF(质量比为 85 : 8 : 7); 对比样正极: 未包覆的钴酸锂; 锂盐: LiTFSI、LiBOB、LiPF ₆ .	LCO/Li, 3~4.25 V; 3~4.3 V; 3~4.4 V. 60 °C	实验样: 充电截止电压为 4.25 V 时, 0.5 C 循环 400 圈容量保持率为 81.9%; 充电截止电压为 4.3 V 时, 0.5 C 循环 200 圈容量保持率为 84.7%; 充电截止电压为 4.4 V 时, 0.5 C 循环 70 圈容量保持率为 88.1%; 对比样: 充电截止电压为 4.3 V 时 0.5 C 循环 50 圈容量保持率 50%.
5 ^[29]	对碳黑颗粒进行包覆	原料: PEO, M_w : 1000000; 固态聚合物电解质: PEO/LiClO ₄ /LLZTO(质量比为 1.2 : 0.19 : 0.24); PEO 自支撑膜; 实验样正极组成: 原子层沉积(ALD)技术将钛酸锂沉积于碳黑表面以及钴酸锂极片表面, 沉积 20 次; 然后 LCO/SP/PVDF(质量比为 90 : 6 : 4); 对比样正极组成: 原子层沉积技术将钛酸锂沉积于钴酸锂粉末表面.	LCO/Li, 2.7~4.5 V. 60 °C	实验样: 0.2 C 循环 100 圈容量保持率为 80%; 对比样: 0.2 C 循环 100 圈容量保持率为 32%.
6 ^[30]	使用富含羧基的水性粘结剂	原料: PEO, M_w : 1000000; 电解质: PEO/LiClO ₄ /LLZTO; PEO 自支撑膜; (质量比为 0.6 : 0.19 : 0.12); 实验样正极组成: LCO/SP/海藻酸钠(质量比为 8 : 1 : 1); LCO/SP/CMC 羟甲基纤维素钠(质量比为 8 : 1 : 1); 对比样正极组成: LCO/SP/PEO(质量比为 8 : 1 : 1); LCO/SP/PVDF(质量比为 8 : 1 : 1).	LCO/Li, 2.7~4.2 V. 60 °C	实验样: 对于粘结剂为 Na-alginat 及 CMC 的锂金属电池, 0.4 C 循环 1000 圈容量保持率分别为 63%及 68%; 对比样: 对于粘结剂为 PEO 及 PVDF 的锂金属电池对比样, 0.4 C 循环 300 圈容量保持率分别为 40.1%及 46%.
7 ^[31]	不对称固态聚合物电解质结构设计 1	原料: PEO, M_w : 300000; 正极组成: LCO/SP/PMA/LiTFSI (质量比为 50 : 6 : 10 : 5); 实验样: 双层电解质: PEO/LiTFSI/PVDF-HFP(质量比为 4 : 2 : 0.34), 靠近锂金属; PMA/LiTFSI/PVDF-HFP(质量比为 4 : 2 : 0.34), 靠近高电压正极; 对比样: PEO/LiTFSI/PVDF-HFP (质量比为 4 : 2 : 0.34).	LCO/Li, 2.5~4.25 V. 65 °C	实验样: 0.2 C 循环 100 圈容量保持率为 91.2%; 对比样: 0.2 C 循环 20 圈容量保持率为 67%.

续表

序号	提升方案	固态聚合物电解质组份, 以及正极组成 (负极均为锂金属)	充放电电压区间和测试温度	循环性能及容量保持率 (包含对比样)
8 ^[32]	不对称固态聚合物电解质结构设计 2	原料: PEO, M_w : 300000; 正极组成: LCO/SP/PVDF(质量比为 8:1:1); 实验样三层电解质: PEO/LiTFSI 质量比 3:1 (添加 5% (w) LiTFFPB), 靠近锂金属; PEO/LiTFSI/SN 质量比 7:7:6, 中间层; PEO/SN/LiTFFPB 质量比 7:7:6, 靠近高电压正极; 对比样 1: 单层固态电解质 PEO/LiTFSI/SN 质量比 7:7:6; 对比样 2: 单层固态电解质 PEO/LiTFSI 质量比 3:1; 电解质浇铸于纤维素无纺布.	LCO/Li, 2.5~4.3 V. 60 °C	实验样: 0.1 C 循环 100 圈 容量保持率为 83.3%; 对比样 1: 0.1 C 循环 46 圈 容量接近 0; 对比样 2: 0.1 C 循环 100 圈 容量保持率为 43%.
9 ^[33]	原位形成耐高电压界面层	原料: PEO, M_w : 1000000; 电解质: PEO/LiTFSI(质量比为 1:0.65, 并向其中加入 15%质量分数的二氧化硅纳米颗粒, 直径 14 nm); PEO 自支撑膜; 实验样正极组成: NCM111/SP/PVDF(质量比为 8:1:1); LCO/SP/PVDF(质量比为 8:1:1); LFP/SP/PVDF(质量比为 8:1:1); 将聚合后的 PVC/LiTFSI 溶液(质量比为 1:0.287)浇铸于正极表面进行热聚合; 对比样正极组成: 没有 VC 聚合修饰的 NCM111/SP/PVDF(质量比为 8:1:1).	NCM111/Li, 2.8~4.25 V; LCO/Li, 2.8~4.2 V; LFP/Li, 2.8~3.8 V. 60 °C	实验样: 采用 NCM111、LCO、LFP 三种正极材料的锂金属电池, 1 C 下循环 100 圈容量保持率分别为 75%、90%、99%; 对比样: NCM111 正极材料 1 C 下循环 100 圈放电比容量接近 0.
10 ^[34]	-OCH ₃ 官能团封端 PEO	原料: PEO, M_w : 1000000; PEG, M_n =400, 2000, 20000; PEGDME, M_n =20000; 正极组成: NCM532/SP/PVDF(质量比为 8:1:1); LFP/SP/PVDF(质量比为 8:1:1); 实验样电解质: PEGDME/LiTFSI/LiFSI (其中, LiTFSI/LiFSI 的最优质量比为 4:1; 整体 EG/Li 物质的量比 12:1); PEO 自支撑膜; 对比样电解质: PEO/LiTFSI/LiFSI (LiTFSI/LiFSI 质量比 4:1; 整体 EO/Li 物质的量比 12:1).	LFP/Li, 2.7~4.0 V; NCM532/Li, 2.5~4.2 V. 60 °C	实验样: LFP/Li: 0.33 C 循环 210 圈容量保持率为 97%; 实验样: NCM532/Li: 0.1 C 循环 110 圈容量保持率为 90%; 对比样: NCM532/Li: 0.2 C 循环 100 圈容量保持率为 20%.
11 ^[35]	含硼锂盐做添加剂	原料: PEO, M_w : 600000; 正极: NCM811; 实验样电解质组成: PEO/EC/LiClO ₄ /LiBOB/LLZTO(质量比为 8:4:1:0.4:1.6); PEO 自支撑膜; 对比样电解质组成: PEO/EC/LiClO ₄ /LLZTO(质量比为 8:4:1:1.6).	NCM811/Li, 2.8~4.3 V. 25 °C	实验样: 0.2 C 循环 200 圈容量保持率为 87%; 对比样: 0.2 C 循环 30 圈左右比容量接近 0.

未来为了进一步实现 PEO 与更高电位正极(如 5 V 的镍锰酸锂电极)的有效兼容, 还需进一步考虑选择更耐高电压(电化学层面)的聚合物包覆层.

3 高电压正极颗粒包覆

如第 2 节所述, 对高电压正极片表面进行聚合物修饰, 有效提升了正极界面兼容性和高电压固态锂电池性能. 但高电压正极对 PEO 固态聚合物电解质的催化氧化分解机制一直不清晰.

为从根本上阐明这一科学问题, 2020 年, Chen 团队^[26]研究和分析了 PEO 固态聚合物电解质与高电压钴酸锂层状氧化物不兼容的问题, 得出钴酸锂正极颗粒在高电压运行状态下会产生活性氧原子, 由此产生的活性氧会对 PEO 全固态聚合物电解质进行持续性的催化氧化, 从而导致 PEO 结构发生根本变化和恶化, 最终引起固态锂电池性能的持续衰减. 为解决高电压正极与 PEO 固态聚合物电解质的不兼容, 作者针对性地给出了两种

解决方案: (1)在高电压正极颗粒表面构筑有效涂层, 抑制其对 PEO 的氧化; (2)选用在高电压下不释放活性氧的复合磷酸盐正极. 因为磷酸盐正极具有稳定的 P-O 四面体结构, 在高电压下非常稳定, 不易产生氧自由基.

在第 1 种方案中, 作者将磷酸钛铝锂(LATP)纳米颗粒与 LiCoO₂ 粉末混合, 经过 20 min 的机械熔合后, 纳米 LATP 颗粒均匀分布在钴酸锂(LiCoO₂)颗粒表面. 然后组装 4.2 V 钴酸锂/锂金属电池并测试其性能. 结果表明: 在 60 °C 和 0.2 C 下循环 50 圈容量保持率为 88.6%, 远优于为未包覆的性能(循环 20 圈后, 放电比容量接近 0). 对于第 2 种方案, 组装的 4.2 V 磷酸铁锰锂/锂金属电池, 在 60 °C 和 0.2 C 下循环 100 圈容量保持率为 90.3%.

这些结果充分表明: 对高电压正极颗粒进行修饰, 可以显著抑制 PEO 固态聚合物电解质在高电压正极界面的氧化分解. 同时也证明了正极氧化物中高催化氧的反应活性确实是导致 PEO 与高电压正极不兼容的根本

原因. 但是, 寻找与 PEO 固态聚合物电解质相兼容的且在高电压下不释放活性氧的正极, 仍面临巨大的挑战. 未来或许可以借助材料基因组工程或机器学习等, 来快速筛选和设计在高电压下不释放活性氧的正极材料, 进而快速推进正极材料的开发速度.

科研人员进一步发现: 采用 PEO 固态聚合物电解质组装的钴酸锂/锂金属电池在高电压运行时会产生大量气体. 为进一步阐明具体气体成分, 2020 年 Chen 团队^[27]研究了 PEO 固态聚合物电解质在高电压下产生的气体成分, 进而分析并推理了 PEO 固态聚合物电解质在高电压下的分解过程. 作者采用微分电化学质谱仪检测到锂/锂对称电池中, PEO 固态聚合物电解质的固有起始氢气释放电位为 4.5 V, 这进一步表明, 虽然 PEO 在 3.8 V 时开始分解(文献认为氧化窗口为 3.8 V), 但直到 4.5 V 才检测到 PEO 的剧烈分解和氢气生产. 当把电极的正极换成活性钴酸锂时, 发现 PEO 起始氢气释放电压降低到 4.2 V, 即采用钴酸锂正极材料, 在 4.2 V 即可检测到大量氢气的生成. 进一步表征发现, 钴酸锂催化 PEO 固态聚合物电解质分解进而产生氢气的原因在于: 在正极活性组分的催化氧化下, PEO 与正极材料接触面发生化学反应并被活化, 进而持续不断的被催化脱氢, 高电压会进一步加剧这一反应. 如在 4.5 V 以上, PEO 大量脱氢, 形成了碳正离子、自由基和 TFSI 阴离子 (HTFSI). HTFSI 作为一种强酸, 可以进一步进攻 PEO, 导致大量链断裂, 从而进一步加剧了氢气分子释放. 为了消除这种副作用, 该作者采用 LATP 作为涂层材料修饰高电压钴酸锂. 测试结果表明: 采用 LATP 涂层后, 将充电上限截止电压设为 4.5 V 时, 没有检测到明显的氢气释放, 表明钴酸锂表面包覆 LATP 的策略是可行的.

由于技术限制, 在用无机材料对正极颗粒进行表面修饰过程中, 不可避免会出现不完全包覆现象, 从而产生间隙等, 最终会对电池性能造成不利影响. 为了研究这一问题, 2020 年 3 月, Yang 团队^[28]研究了磷酸锆铝锂 (LAGP) 纳米颗粒与锂盐协同包覆钴酸锂正极材料, 用于稳定高电压正极/锂金属电池. 与 Chen 团队不同的是, Yang 团队在选用 LAGP 包覆钴酸锂的同时, 进一步强调了锂盐添加双三氟甲基磺酰亚胺锂-二草酸硼酸锂-六氟磷酸锂 (LiTFSI-LiBOB-LiPF₆) 对于纳米颗粒包覆的协同作用. 其积极效果是: 减少了钴酸锂颗粒包覆过程中的间隙与不完全包覆等现象, 显著提升了包覆效果, 使电池性能得到大幅度提升.

如图 1a 所示, 当单纯使用 LAGP 颗粒与钴酸锂粉末球磨混合后, 仍会存在一定的晶界与缝隙; 而采用锂盐协同后发现: 电池在充放电过程中, LiBOB、LiPF₆ 的分解产物会填充在缝隙中钝化正极颗粒, 使得包覆更加均匀, 从而起到抑制 PEO 分解的作用(图 1b), 并且在一定程度上还抑制了铝箔的腐蚀. 两者的协同作用^[36-37]使得形成的正极/电解质界面 (CEI) 具有更低的能量势垒(图 1c), 抑制了 PEO 的氧化分解. 协同包覆后的钴酸锂/锂金属电池, 在 60 °C 和截止电压为 4.4 V 时, 0.5 C 循环 70 圈仍具有 88.1% 的容量保持率; 而未进行包覆的 4.3 V 钴酸锂/锂金属电池, 0.5 C 循环 50 圈容量保持率仅为 50%.

由上述可见: 纳米颗粒和锂盐的协同作用, 是对纳米颗粒包覆技术的一种优化改进, 两者的协同作用使得 PEO 固态聚合物电解质得以匹配高电压聚合物电解质并获得优异的电池性能, 为高电压正极包覆技术的进一步改进提供了新思路.

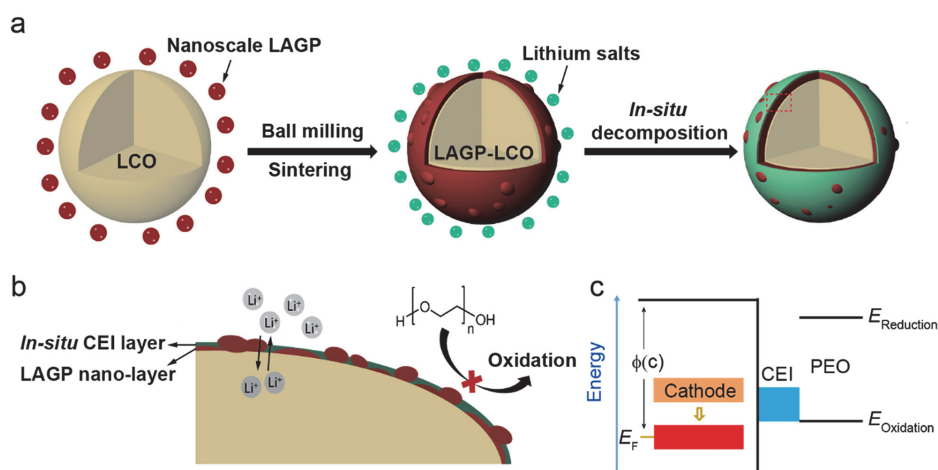


图 1 (a) 制备磷酸锆铝锂(LAGP)纳米涂层和盐基钝化层的合成过程示意图. (b) 正极表面改性的两种策略的示意图. (c) 提出的能垒抑制聚环氧乙烷(PEO)氧化、稳定钴酸锂(LCO)与聚环氧乙烷(PEO)基电解质界面的可能机制. 这两层分别归因于磷酸锆铝锂(LAGP)纳米涂层和盐原位分解的产物. 转载授权源于参考文献[28], 2020 版权所有, Nano Energy

Figure 1 The schematic illustrations for (a) the synthetic process to produce both LAGP nano-coating and salt-based passivation. (b) The schematic of the two strategies on the modification of cathode surface. (c) Proposed mechanism to form energy barrier to suppress PEO oxidation and stabilize the interface between LCO and PEO-based electrolytes. The two layers are from LAGP nano-coating and products from *in-situ* salts decomposition. Reprinted with permission from Ref. [28], Copyright 2020, Nano Energy

4 对碳黑颗粒进行包覆

对于 PEO 固态聚合物电解质难以匹配高电压正极材料的问题, 科研人员通过对高电压正极片进行超薄聚合物层修饰以及对正极颗粒进行精准包覆, 均取得了效果. 然而, 以往的工作大多只研究了涂层对正极活性材料/PEO 固态聚合物电解质界面的积极作用, 而忽略了导电碳黑/PEO 固态聚合物电解质界面的作用. 有文献表明, 导电炭黑能够加速 PEO 固态聚合物电解质的氧化分解^[38-39]. 因此, 系统研究和消除导电碳黑对 PEO 固态聚合物电解质的不利影响是十分必要的. 2020 年, Sun 团队^[29]对导电碳黑进行包覆, 研究了碳黑包覆前后对固态电池性能产生的影响. 如图 2 所示, 通过原子层沉积技术(ALD)用钛酸锂对碳黑颗粒、正极颗粒和正极极片表面三种不同的部位分别进行包覆(厚度约 10 nm)并进行性能对比. 最终结果表明: 将钛酸锂沉积在正极颗粒上是无效的, 沉积于正极极片表面有一定的效果, 同时沉积在导电碳黑颗粒和正极极片表面时效果最好.

经过碳黑包覆及正极表面包覆的 4.5 V 钴酸锂/锂金属电池, 0.2 C 循环 100 圈容量保持率为 80%, 远优于未经包覆的 32%. 原因在于对碳黑颗粒进行包覆以及对正极极片表面进行涂覆, 两者的协同作用, 可以最大程度地降低碳黑颗粒与 PEO 全固态聚合物电解质的接触, 进而有效抑制碳黑颗粒对 PEO 的催化氧化作用, 从而提升了正极界面与固态聚合物电解质的界面稳定性.

5 使用富含羧基的粘结剂

在固态聚合物电解质中, 由于正极的离子导电性差, 在没有液体电解质浸润的情况下, 粘结剂的离子导电性显得尤为重要. 得益于 PEO 固态聚合物电解质在高温下具有较高的离子导电率, 固态正极里面普遍会添

加该组分. 但是, 含 PEO 的聚合物具有较低的电化学氧化电位, 这使得它们不适合用于 4 V 及以上的高电压运行场景. 因此, 寻找具有耐高电压的新型粘结剂迫在眉睫.

2020 年, Sun 团队^[30]论述了不同种类的粘结剂对于 PEO 固态聚合物电解质匹配高电压正极的影响. 如图 3 所示, 以羟甲基纤维素钠(CMC)、海藻酸钠等富含羧基的聚合物(CPRs)作为粘结剂, 因在羧基上存在较强的电子积累效应, CPRs 粘结剂具有更强的吸附能, 与 PEO 或聚偏氟乙烯(PVDF)类粘结剂相比, CPRs 粘结剂与钴酸锂正极颗粒具有更强的相互作用(粘结能力). 试验结果表明以 PEO 作为粘结剂获得的 PEO-LCO 电极表面具有非常疏松多孔的结构; 并且钴酸锂颗粒表面形貌清晰, 无炭黑颗粒附着在钴酸锂颗粒表面, 说明 PEO 粘结剂粘结能力较差. 而 CMC-LCO(羟甲基纤维素钠作为粘结剂制取的极片)和 Na-海藻酸盐-LCO(海藻酸钠作为粘结剂制取的极片), 有大量的炭黑颗粒附着在 LCO 颗粒表面, 这意味着 CPRs 的羧基能使正极材料紧密结合在一起, 并作为涂层有效保护正极/固态聚合物电解质界面. 使用 CMC 及海藻酸钠作为粘结剂制取正极钴酸锂极片, 并采用 PEO 全固态聚合物电解质组装的 4.3 V 钴酸锂/锂金属电池. 测试结果表明: 60 °C 和 0.4 C 下循环 1000 圈容量保持率分别为 63%及 68%, 远优于采用 PEO 及 PVDF 粘结剂的钴酸锂/锂金属电池性能(60 °C 和 0.4 C 循环 300 圈后容量保持率分别为 40.1%及 46%).

用富含羧基粘结剂替换传统 PVDF 粘结剂, 使得 PEO 固态聚合物电解质可以有效兼容高电压正极, 但具体机理的解释, 仍需进一步深化. 这进一步启发选用不同的功能性粘结剂(含酸酐、腈类、砒类等)制备高电压正极, 进而获得更加优异的性能.

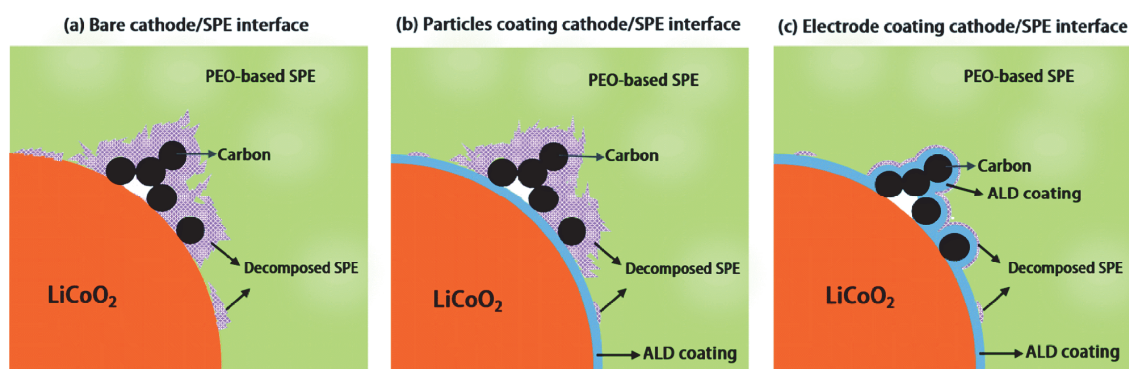


图 2 原理图显示了原子层沉积技术(ALD)涂层实现高电压固态聚合物电解质基锂离子电池稳定工作的作用机制示意图. (a) 未受保护的钴酸锂(LiCoO_2)正极和(b) 有保护的钴酸锂(LiCoO_2)颗粒的正极(LCO 涂层)上的固态聚合物电解质(SPEs)的分解, (c) 在 ASSLBs 中经过充放电循环后的保护电极(LCO+CB 涂层)的工作机制. 导电炭黑在高电压下可以加速 SPE 的分解, 因此, 碳黑/SPE 界面的保护对于稳定高电压固态锂离子电池非常重要. 转载授权源于参考文献[29], 2020 版权所有, Journal of Materials Chemistry A

Figure 2 Schematic diagrams showing the working mechanism of ALD coating for enabling stable, high voltage solid polymer electrolyte-based lithium-ion batteries. The decomposition of SPEs on (a) unprotected LiCoO_2 electrode and (b) electrode with protected LiCoO_2 particles (LCO coating), and the working mechanism of (c) protected electrode (LCO+CB-coating) in ASSLBs after extensive charge/discharge cycles. Conductive carbon can accelerate the decomposition of SPEs at high voltage, and thus, the protection of the carbon/SPE interface is very important for stabilizing high voltage solid-state lithium-ion batteries. Reprinted with permission from Ref. [29], Copyright 2020, Journal of Materials Chemistry A

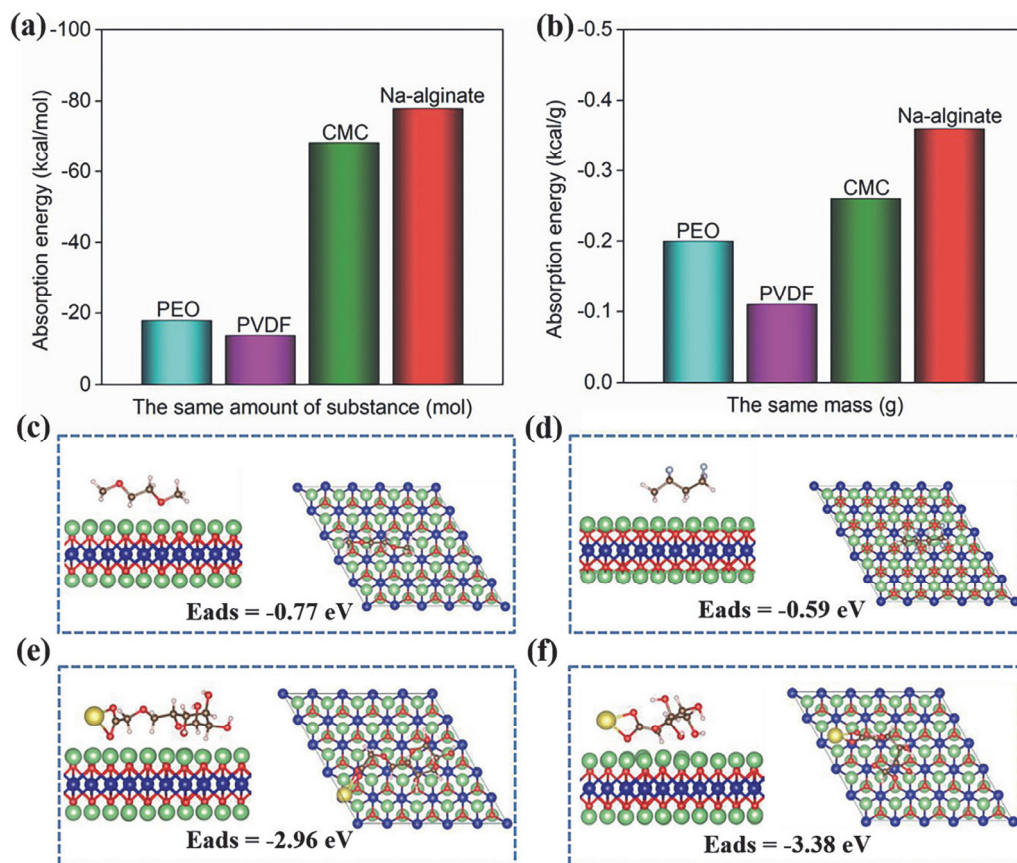


图3 (a) 相同摩尔量和(b) 相同质量条件下的吸附能比较. 优化的几何结构和吸附能比较: (c) 聚环氧乙烷(PEO)二聚物, (d) 聚偏氟乙烯(PVDF)(二聚物), (e) 羧甲基纤维素钠(CMC), (f) 钴酸锂(LiCoO₂)上的海藻酸钠. 转载授权源于参考文献[30], 2021 版权所有, Advanced Energy Materials

Figure 3 (a) Adsorption energy comparison with the same molar quantity and (b) mass quantity. Optimized geometric structure and adsorption energy comparison: (c) PEO dipolymer, (d) PVDF (dipolymer), (e) CMC monomer, and (f) sodium alginate monomer on LiCoO₂. Reprinted with permission from Ref. [30], Copyright 2021, Advanced Energy Materials

6 不对称固态聚合物电解质结构设计

针对 PEO 固态聚合物电解质难以匹配高电压正极的难题,除了上述章节所提到的正极表面涂覆、正极颗粒包覆、碳黑包覆、使用富含羧基的粘结剂,科研工作者还可以通过精心设计 PEO 固态聚合物电解质的多层不对称结构,实现 PEO 固态聚合物电解质与高电压正极的有效匹配.

2018 年,Goodenough 团队^[31]分别针对正负极特性,研发了一种双层非对称固态聚合物电解质.其中靠近正极选取的是以聚(*N*-甲基丙二酰胺)(PMA)为主体的固态聚合物电解质,主要成分为 PMA/LiTFSI/聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP)(质量比为 4:2:0.34),简称为 PMA/LiTFSI 固态聚合物电解质;靠近负极选取的是以 PEO 为主体的固态聚合物电解质,主要成分为 PEO/LiTFSI/PVDF-HFP(质量比为 4:2:0.34),简称为 PEO/LiTFSI 固态聚合物电解质.该双层非对称固态聚合物电解质在 65 °C 和 4.25 V 的工作环境中不会被电化学氧化.如图 4a 所示,可以明显地看到固态聚合物电解质的双层非对称结构.如图 4b 所示,固体电解质与锂负

极之间实现了紧密的接触.测试结果表明:组装的固态聚合物锂电池在 65 °C 循环 100 次后,在锂金属负极与 PEO-LiTFSI 层之间又增加了一层,该层可以归因于在沉积的锂金属上形成的有效 SEI 界面层(图 4c 和 4d).该界面层可以有效稳定 Li/PEO-LiTFSI 界面.与此同时,在锂金属负极表面可以清晰地观察到均匀平缓的锂沉积层,且没有明显的枝晶产生.

该双层固态聚合物电解质的特点在于: PMA-LiTFSI 抗电化学氧化能力强,但容易与锂金属反应; PEO-LiTFSI 与锂金属兼容性好,但电化学氧化窗口低,难以匹配高电压正极. PMA-LiTFSI 层与锂负极之间被 PEO-LiTFSI 膜隔开,以免于被锂金属还原,而 PEO-LiTFSI 层因有 PMA-LiTFSI 膜与高电压正极隔开,以免于被高电压氧化,双方起到了协同增强作用.将双层固态聚合物电解质应用于 4.25 V 钴酸锂/锂金属电池,在 65 °C, 1 C 下运行库伦效率为 99.5%,循环 100 圈后容量保持率是 91.2%,远优于对比样单层 PEO-LiTFSI 全固态聚合物电解质的性能(65 °C, 0.2 C 循环 20 圈后容量保持率为 67%).

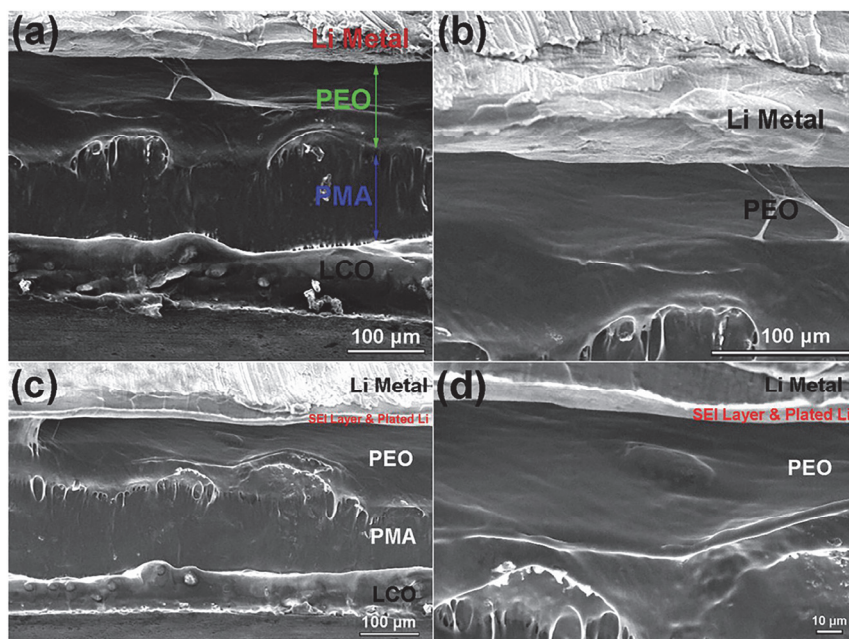


图4 (a, b) LCO/PEO-LiTFSI/PMA-LiTFSI/Li 电池循环前以及(c, d) LCO/PEO-LiTFSI/PMA-LiTFSI/Li 电池在 65 °C 循环 100 圈后的扫描电镜断面图. 转载授权源于参考文献[31], 2019 版权所有, Advanced Materials

Figure 4 The cross-section images of LCO/PEO-LiTFSI/PMA-LiTFSI/ Li cell (a, b) before and (c, d) after cycling 100 cycles at 65 °C. Reprinted with permission from Ref. [31], Copyright 2019, Advanced Materials

这些数据表明, 经过特殊设计的双层固态聚合物电解质解决了 PEO 固态聚合物电解质与高电压正极界面兼容性问题. 双层不对称 PEO 固态聚合物电解质结构设计是实现 PEO 固态聚合物电解质匹配高电压正极的一种新的有效解决方法. 无独有偶, 研究者还设计出三层不对称 PEO 固态聚合物电解质体系.

2019 年, Cui 团队^[32]针对 PEO 固态聚合物电解质耐电化学氧化性能差的问题, 开发出了组分可调的三层不对称 PEO 固态聚合物电解质. 该电解质具体结构如图 5 所示. 具体来讲: 在钴酸锂正极侧, 固态聚合物电解质 1(SPE₁)组成为 PEO-丁二腈(SN)-全氟叔丁氧基三氟硼酸锂(LiTFPFB), 锂盐 LiTFPFB 具有较高的热稳定性及电化学氧化稳定性, 并且能够抑制 LiTFSI 分解产物在高电压下对于铝箔的腐蚀; 丁二腈与 LiTFPFB 中硼酸盐基团的相互作用, 协同促进了 CEI 的均匀覆盖, 提升了正极界面的相容性和稳定性; 除此之外, PEO 与锂离子相互作用(醚氧向锂离子提供孤对电子)使得 PEO 链段抗氧化能力增强, PEO 整体最高占据分子轨道(HOMO)能量降低, 进一步提高了电化学稳定性. 中间层 SPE₂的组成为 PEO-SN-LiTFSI, 丁二腈的加入有效降低了 PEO 结晶度, 一定程度上提高了固态聚合物电解质的整体离子电导率. 在锂金属负极侧, SPE₃ 的主要组成为 PEO-LiTFSI-5% (w) LiTFPFB, 该电解质层有效隔绝了丁二腈与锂负极的副反应; 与此同时, LiTFPFB 与 PEO 同时存在时, 其分解产物有效促进了锂的均匀沉积和脱出, 进而实现了对锂金属负极的有效保护.

通过对三层不对称固态聚合物电解质成分的有效调控, 使得固态聚合物电解质整体离子电导率基本没有衰减, 并且电化学窗口接近 4.5 V. 组装的钴酸锂/锂金属电池在 60 °C, 上限截止电压 4.3 V, 0.1 C 下循环 100 圈后仍具有 83.3% 的容量保持率.

三层不对称 PEO 固态聚合物电解质的实验结果表明: 对于正负极界面问题单独分析解决的新方式是值得推崇的, 同时又是对双层 PEO 固态聚合物电解质的一种优化、提升与传承. 但有些问题仍然需要考虑: 即上述所报道的不论两层或三层不对称固态聚合物电解质, 均采用溶液浇铸方法, 制备工艺较为复杂; 且需要多层之间严格分开, 以保证各部分所要起到的积极作用. 因此开发多层不对称固态聚合物电解质的新的成型工艺, 是接下来科研工作者需要努力的方向.

7 正极界面原位形成耐高电压界面层

不对称固态聚合物电解质的结构设计, 实现了 PEO 固态聚合物电解质在高电压锂金属电池中的应用. 但无论双层还是三层, 制备工艺太繁琐. 因此是否能够设计出一种可以进行原位聚合的聚合物前驱体, 在正极界面原位形成耐高电压界面层, 从而实现制备工艺的简化.

2021 年, Yu 团队^[33]设计了一种可聚合前驱体碳酸亚乙烯酯(VC)/LiTFSI (1 mol/L), 然后采用加热自由基原位聚合在正极与 PEO 固态聚合物电解质之间构筑了一层高耐压和室温高离子电导率(1.1×10^{-4} S/cm)的界面层(约 40 nm)(如图 6a), 来抑制 PEO 固态聚合物电

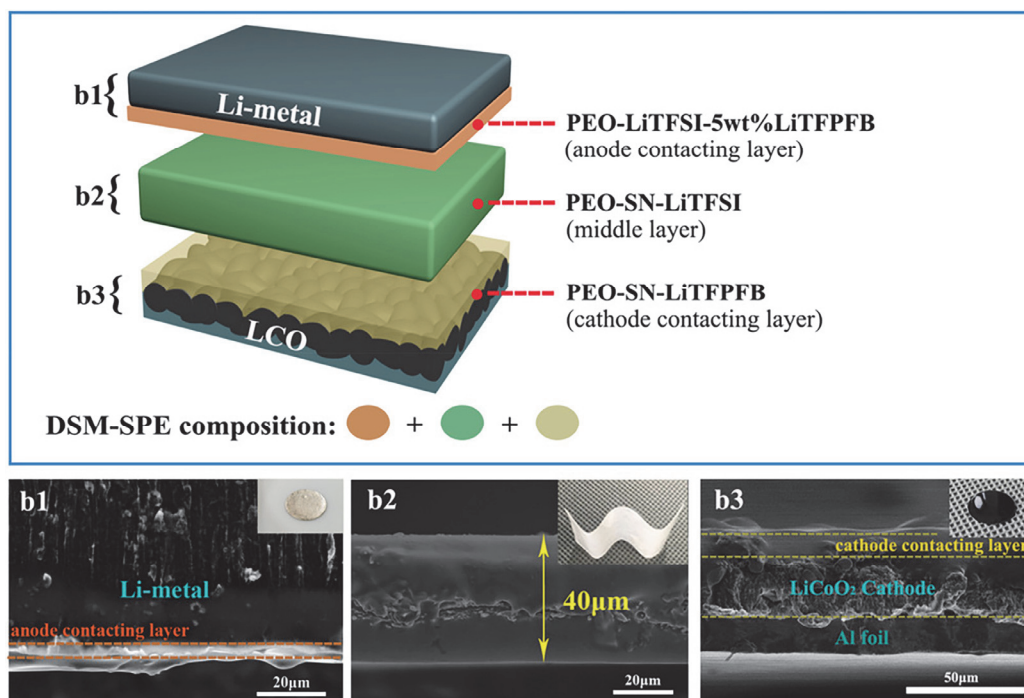


图5 基于不同锂盐的多层固态聚合物电解质(DSM-SPE)的示意图. 双层在电极表面原位形成. (b1) 带负极接触层的锂金属负极、(b2) 中间层固态聚合物电解质(SPE)和(b3) 带正极接触层的 LiCoO_2 正极扫描电镜断面图, 插入的为它们相对应的数码照片. 转载授权源于参考文献[32], 2019 版权所有, Advanced Science

Figure 5 Schematic of diagrams differentiated salt-based multilayered solid polymer electrolyte (DSM-SPE). The bilateral layers are *in situ* formed on the surfaces of electrodes. The interface SEM images of section view of (b1) Li metal anode with anode contacting layer, (b2) middle layer SPE, and (b3) LiCoO_2 cathode with cathode contacting layer; inset shows the digital photos of them, respectively. Reprinted with permission from Ref. [32], Copyright 2019, Advanced Science

质在高电压下的电化学氧化分解. 如图 6b 和 6c, 聚合后的聚碳酸亚乙烯酯(PVC)/LiTFSI 覆盖在正极颗粒表面, 实现了离子的快速导通. 这层耐高电压的界面层(PVC/LiTFSI), 实现了 PEO 固态聚合物电解质与高电压正极的匹配, 组装的镍钴锰 111 三元正极(NCM111)/锂金属电池在 1 C 下循环 100 圈后容量保持率为 75%, 远远优于对比样(循环 100 圈容量接近 0).

在高电压正极界面原位形成耐高电压界面层, 是在不对称(两层或三层)PEO 固态聚合物电解质基础上, 进行的一种改进和发展, 是开发 PEO 固态聚合物电解质匹配高电压正极的一种新方式. 但不可否认的是, 该界面层能否匹配 NCM532、NCM622、甚至 8 系、9 系三元材料, 仍需要进一步的验证. 未来或许可以筛选更高耐压单体(如氰基高分子), 以及采用更绿色的原位聚合工艺(无额外引发剂的离子聚合方法).

8 -OCH₃ 官能团封端 PEO, 提升其本征耐高电压性能

多层不对称 PEO 固态聚合物电解质的结构设计, 解决了 PEO 固态聚合物电解质与高电压正极之间不兼容的问题, 然而限制 PEO 固态聚合物电解质难以耐受高电压的根本原因却没有从根本得到解决. 众所周知: PEO 固态聚合物电解质电化学氧化窗口低, 其内在原因

一直不清晰, 困扰着 PEO 在高电压固态锂金属电池中的应用.

为阐明这一问题, 2020 年, Sun 课题组^[34]对此进行了系统的研究, 首次证明了 PEO 固态聚合物电解质电化学氧化窗口低的限制因素为 PEO 链段中的端羟基, 而非 C—O—C 主链(图 7). 作者进一步的研究发现: PEO 固态聚合物电解质中的端羟基会在高电压下被氧化为羧基, 对电池性能造成了负面影响; 而当端羟基被甲氧基取代后, 电化学氧化窗口则由 4.05 V 提升到 4.3 V, 即通过对端羟基进行修饰和更换, PEO 固态聚合物电解质的电化学氧化窗口得到了明显提升.

为了证明端羟基被甲氧基取代后具有明显的高电压耐受性能, 作者进行了详细比对: 实验样固态聚合物电解质为聚乙二醇二甲醚(PEGDME)/LiTFSI/LiFSI (其中, LiTFSI/LiFSI 的最优质量比为 4 : 1; 整体 EG/Li 物质的量比 12 : 1); 组装成的镍钴锰 532 三元正极(NCM532)/锂金属电池, 在充电截止电压为 4.2 V, 0.2 C 下循环 100 圈后容量保持率为 90%; 对比样固态聚合物电解质为 PVDF/PEO/LiTFSI (EO/Li 物质的量比 12 : 1, PVDF/PEO 质量比 1 : 1), 应用于 NCM532/Li 电池. 在充电截止电压 4.2 V, 0.2 C 倍率下循环 100 圈容量保持率仅为 20%, 远低于甲氧基取代后的 PEO 全固态聚合物电解质的性能.

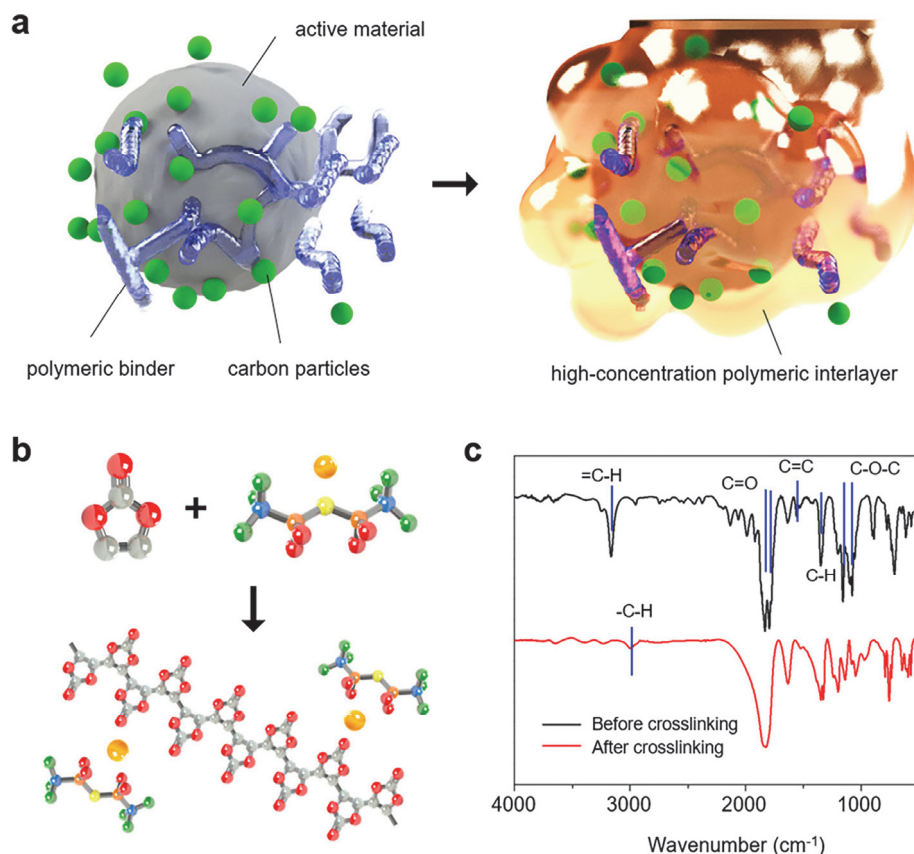


图 6 (a) 典型正极复合材料示意图(左)和涂覆高浓度聚合物夹层后的示意图(右). (b) 由双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)和碳酸亚乙烯酯(VC)组成的聚碳酸亚乙烯酯(PVC)前驱体溶液示意图, 该溶液通过热交联得到高浓度聚碳酸亚乙烯酯(PVC). (c) 交联前后聚碳酸亚乙烯酯(PVC)的红外光谱. 蓝线表示不同官能团. 转载授权源于参考文献[33], 2021 版权所有, Nano Letters

Figure 6 (a) Schematic illustrations of a typical cathode composite (left) and after coating a high-concentration polymeric interlayer (right). (b) Schematic illustration of a PVC solution composed of LiTFSI and VC, which is thermally cross-linked into high-concentration PVC. (c) FTIR spectra of PVC before and after cross-linking. Blue lines indicate the representative position of different functional groups. Reprinted with permission from Ref. [33], Copyright 2021, Nano Letters

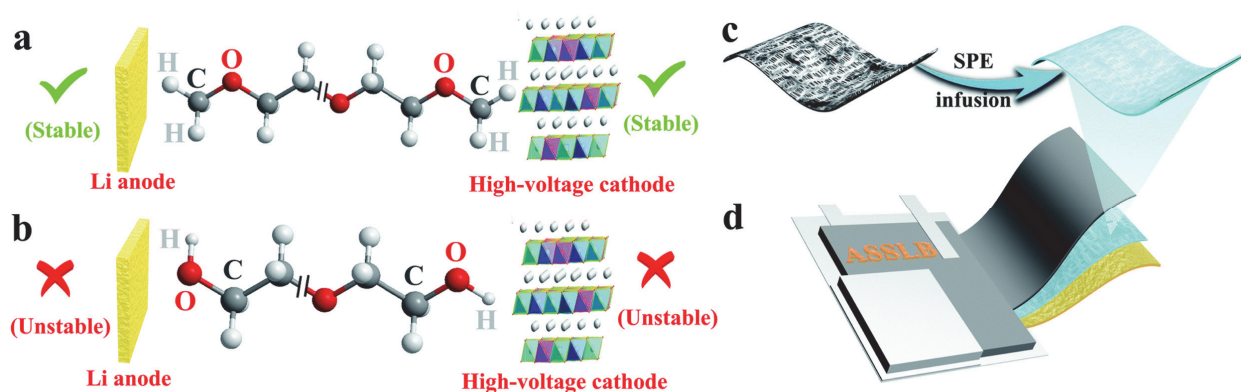


图 7 (a) 聚乙二醇二甲醚(PEGDME)和(b) 聚乙二醇(PEG)对锂负极和高电压正极的示意图. (c) 通过将聚合物电解质注入 Celgard 3501 隔膜, 制备基于聚乙二醇二甲醚(PEGDME)和聚乙二醇(PEG)的固态聚合物电解质. (d) 利用所制备的 SPE 组装的软包电池示意图. 转载授权源于参考文献 [34], 2020 版权所有, Energy & Environmental Science

Figure 7 Schematic illustrations of the (a) PEGDME and (b) PEG response to the Li anode and a high voltage. (c) PEGDME (PEG)-based SPE fabrication by infusing the polymer electrolyte into a Celgard 3501 separator. (d) Schematic illustration of a pouch cell assembled with the as-prepared SPE. Reprinted with permission from Ref. [34], Copyright 2020, Energy & Environmental Science

本工作从根本上指出了 PEO 固态聚合物电解质电化学稳定性的最根本限制性因素为 PEO 中的端羟基. 与此同时, 作者还提出: 通过选用更高分子量的 PEO,

一定程度上可以变相减少 PEO 中端羟基的数量, 因此在一定程度上可以提升 PEO 固态聚合物电解质的电化学氧化电势; 另一方面, 将 PEO 的端羟基用甲氧基替

换,则可以从根本上解决由于羟基存在所导致的 PEO 固态聚合物电解质不耐高电压氧化的瓶颈,进而可以很好地匹配高电压正极材料(如高电压钴酸锂极片、富镍三元材料、镍锰酸锂等). 本工作也会进一步启发科研工作者研发除甲氧基以外的其他功能性端基(如二胺、酸酐、砜基、氰基等)用于 PEO 的封端,从而将 PEO 固态聚合物电解质的电化学稳定性进一步提升.

9 含硼锂盐做添加剂

固态锂电池中,电极与固态电解质之间的界面层对于电池性能的优劣起着决定性作用,而界面层的组分主要来源于固态电解质中锂盐的分解.

基于此,为从锂盐角度进一步提升 PEO 固态锂电池的性能,2021 年,He 团队^[35]设计了一种双盐 PEO 固态复合电解质(图 8a). 具体配比为 PEO/碳酸乙烯酯(EC)/高氯酸锂(LiClO_4)/LiBOB/锂镧锆钽氧(LLZTO) (质量比为 8:4:1:0.4:1.6). 其室温离子电导率高达 $9 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 电化学氧化窗口高达 4.7 V, 其中双草酸硼酸锂作为高氯酸锂的添加剂,其特有的硼酸基团产生的 $\text{Li}-\text{B}-\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 复合 CEI 膜,有效提升了 PEO 复合固态聚合物电解质的电化学稳定性,降低了界面阻抗,抑制了氧化锂和碳酸锂等无效的非导电分解产物(图 8b); 同时抑制了 NCM 正极颗粒在循环过程中的开裂.

正是得益于这种稳定的复合 CEI 膜,该双盐 PEO 固态复合聚合物电解质可有效匹配 4.3 V 高电压镍钴锰 811 三元正极(NCM811)/Li 金属电池. 室温下 0.2 C 放电比容量高达 190 mAh/g, 循环 200 圈后容量保持率为 87%. 而对比样在 0.2 C 下循环 30 圈放电比容量已经接近 0. 这进一步证明双盐 PEO 固态复合聚合物电解质能

够有效匹配 NCM811/Li 金属电池.

以上结果表明:通过添加含硼锂盐来调节 CEI 界面层组分,一方面使得 PEO 固态聚合物电解质的抗氧化能力得到极大提升,另一方面还有效抑制了高电压正极颗粒的分解,这对于采用 PEO 固态聚合物电解质构建高电压、高能量密度固态锂电池提供了一种新的有效策略. 但本综述中作者忽视了 EC 的作用,EC 的功能仍需要进一步明确,以更加清晰地阐明含硼锂盐对 PEO 固态锂电池中 CEI 构筑的积极作用和有益效果. 事实上,电解质组分 EC 是该聚合物电解质能够实现室温运行 (25 °C) 的决定性因素.

10 总结与展望

PEO 固态聚合物电解质是最经典,也是研究最早、最系统的聚合物电解质材料体系,并且率先实现了固态聚合物锂金属电池的示范化应用(如法国的博洛雷公司). 然而,PEO 固态聚合物电解质依然面临室温离子电导率偏低和电化学氧化窗口低两大瓶颈问题. 本综述就是围绕 PEO 固态聚合物电解质与高电压正极的界面稳定性问题而展开的. 经过国内外科研工作者数十年如一日的辛勤研发与努力付出,PEO 固态聚合物电解质与高电压电极的兼容性和稳定性得到了极大改善和提升. 具体来讲,采用的主要包括以下八个方面,使 PEO 固态聚合物电解质可以成功匹配 $\geq 4.2 \text{ V}$ 的钴酸锂正极或三元正极,且电池循环性能优异,在高电压固态聚合物锂电池领域展现出了非常好的应用潜力. 具体包括: (1) 高电压正极片表面修饰超薄聚合物层、(2) 高电压正极颗粒包覆、(3) 对碳黑颗粒进行包覆、(4) 使用富含羧基的粘结剂、(5) 不对称固态聚合物电解质结构设计、(6) 原位形

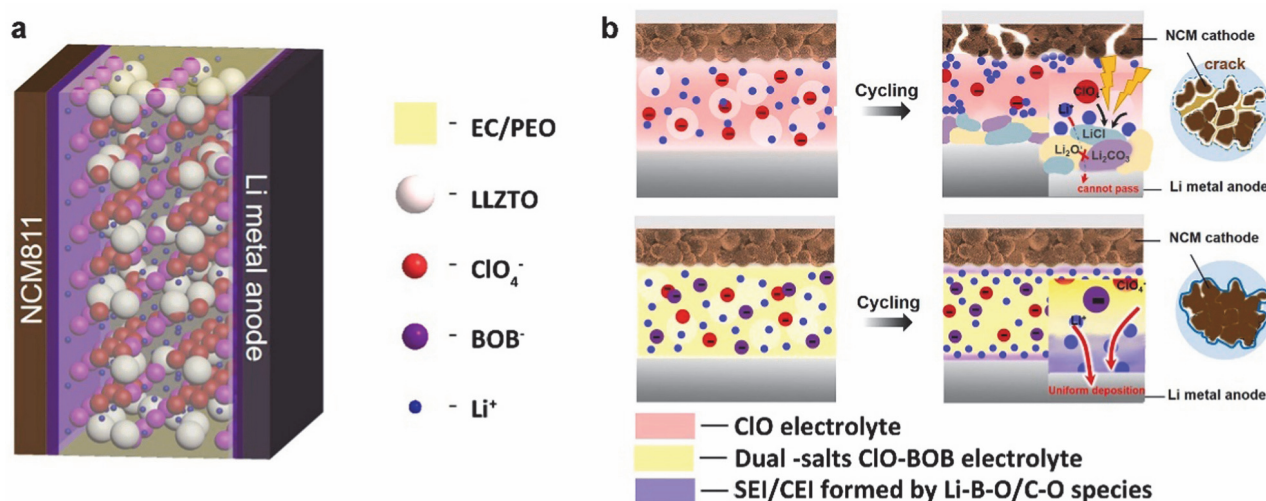


图 8 (a) 双盐聚合物电解质构建的 NCM811/Li 固态锂电池结构示意图和(b) 实现电池优异高电压循环性能的作用机制. 转载授权源于参考文献 [35], 2021 版权所有, Nano Energy

Figure 8 Schematic illustrations of the (a) dual-salt solid-state NCM811/Li cell configuration and (b) mechanisms of achieving excellent high voltage cycling performance. Reprinted with permission from Ref. [35], Copyright 2021, Nano Energy

成耐高电压界面层、(7)-OCH₃ 官能团封端 PEO, 提升其本征耐高电压性能、(8)含硼锂盐做添加剂. 在作者看来, 上述每一种针对高电压锂金属电池用 PEO 聚合物电解质的设计与改性策略, 都是科研工作者对于 PEO 基聚合物固态电解质面向更高能量密度实用化固态锂电池的伟大尝试与探索. 仅从工艺流程的难易情况考虑, 作者认为: 改变高电压正极用粘结剂种类、或在 PEO 聚合物固态电解质中添加含硼锂盐, 两者单独使用或结合, 均是 PEO 聚合物固态电解质有效匹配高电压正极的最简洁有效的方式.

然而, 尽管 PEO 固态聚合物电解质构建的高电压固态锂金属电池已经取得系列化重要进展, 但未来 PEO 固态聚合物电解质在高电压固态锂金属电池方面依然存在严峻挑战, 如能解决, 前景巨大. 具体面临挑战如下:

(1)高电压、高能量密度固态锂金属电池对固态聚合物电解质的电化学稳定窗口和室温离子电导率提出了更高的要求. 因此, 能否开发出兼具高电压稳定性(≥ 4.4 V)和室温高离子电导率($\geq 10^{-3}$ S/cm)的 PEO 固态聚合物电解质, 对于实现 PEO 固态聚合物电解质的进一步跨越式发展极为关键.

(2)众所周知, PEO 固态聚合物电解质的力学强度较差(≤ 1 MPa), 故能否开发出一款高力学强度和高杨氏模量的 PEO 固态聚合物电解质, 对于进一步扎实推动 PEO 固态锂金属电池发展, 是极为有利的. 在这方面, 可以从分子角度, 考虑超分子自组装或原位聚合诱导相分离等策略.

(3)基于环境污染和人身健康考虑, 对于密闭空间的特殊应用场景, 能否开发出环境友好的 PEO/无氟锂盐固态聚合物电解质, 对于推动 PEO 固态锂电池实现在特种应用场景的定制化应用, 至关重要.

(4)对于不同季节以及区域差异化的应用场景(如高寒地带、地球两极、外太空等), 能否开发出可以满足在更低温度(≤ -30 °C)或高温(≥ 180 °C)下稳定运行的 PEO 固态锂金属电池.

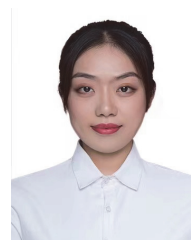
(5) 对于 PEO 基固态聚合物电解质宽温区及特殊环境下的稳定性能及安全性能的评估, 应系统充分考虑 PEO 基固态聚合物电解质构建的高电压锂金属电池在全生命周期内安全性能的表现(如日历寿命和电池热失控测试表征等), 以满足实际应用的苛刻要求.

总体来讲, 固态聚合物锂电池正处于蓬勃发展的黄金时期, 世界各国政府机构和国际知名企业都极为重视. 如能解决好上述问题, PEO 固态聚合物电解质在未来必将迎来大突破大发展. 在广大科研和企业工作者的共同努力以及各项政策的加持下, 基于 PEO 固态聚合物电解质构建的高电压、高能量密度固态锂金属电池必将在储能领域和动力电池领域大放异彩.

作者简介



田宋炜, 男, 青岛科技大学化学与分子工程学院硕士, 中国科学院青岛生物能源与过程研究所联合培养硕士生. 主要从事高电压钠金属电池及水系钠离子电池电解质的研究.



周丽雪, 女, 中国科学院青岛生物能源与过程研究所材料工程专业硕士研究生. 主要从事高电压水系锂/钠离子电池电解质的研究.



张秉乾, 男, 青岛科技大学材料科学与工程学院博士, 中国科学院青岛生物能源与过程研究所联合培养博士, 主要从事新能源材料的合成与器件制备.



张建军, 男, 中国共产党党员, 副研究员, 硕士生导师, 中国科学院青年创新促进会会员. 2011 年进入中国科学院青岛生物能源与过程研究所工作, 主要研究方向是: 高电压聚合物固态锂(钠)二次电池技术及其关键材料. 主持承担国家自然科学基金面上项目(2 项)、国家自然科学基金青年基金(1 项)等多个项目. 以第一作者(含共一)或通讯作者在 Advanced Energy Materials、Small、Energy & Environmental Science 等国际权威学术期刊发表 SCI 论文 29 篇(其中 4 篇入选 ESI 高被引论文), 总引用次数 2495 次. 申请 PCT 国际专利 2 项, 获得授权欧洲专利 1 项; 获得授权中国发明专利 20 项, 获得授权中国实用新型专利 3 项. 2017 年获得青岛市自然科学奖一等奖.

(第五完成人); 2018 年获得山东省自然科学奖一等奖(第五完成人); 2021 年获得青岛市科学进步奖一等奖(第五完成人)。



周新红, 2005 年毕业于清华大学化学系, 获理学博士学位。目前主要从事于能源化学、材料和新型能源器件的研究。重点研究新能源器件的电极以及电解质材料体系, 致力于推动基础研究成果的实际应用。作为项目负责人, 现主持国家自然科学基金面上项目一项; 先后主持完成国家自然科学基金青年基金, 山东省自然科学基金面上项目。近年来, 以第一作者或通讯作者在能源材料、化学、器件等方面的国际权威杂志 *Nat. Commun.*、*Angew. Chem. Int. Ed.*、*Adv. Mater.*、*ACS Energy Lett.* 等发表学术论文 20 余篇。



崔光磊, 研究员, 博士生导师, 国务院特殊津贴专家, 国家杰青和 WR 计划, 中科院深海智能技术先导专项副总师(固态电池基深海能源体系), 青岛市储能产业技术研究院院长, 国际聚合物电解质委员会理事。2005 年于中国科学院化学所获得有机化学博士学位, 2005 年 9 月至 2009 年 2 月先后在德国马普协会高分子所和固态所从事博士后研究。2009 年 2 月起于中科院青岛生物能源与过程所工作。2009 年入选中国科学院“百人计划”(终期评估优秀), 2009 年获山东省自然科学杰出青年基金资助, 2015 年入选山东省“泰山学者特聘专家”, 2016 年获国家自然科学基金杰出青年基金资助, 2018 年至 2021 年, 十三五国家重点研发计划新能源汽车专项, 高比能固态电池项目负责人。主要从事低成本高效能源储存与转换器件的研究。作为负责人/课题负责人承担国家自然科学基金杰出青年基金, 国家 973 计划, 863 计划, 国家自然科学基金面上项目, 省部级及中科院先导专项, 企业横向项目等多项科研项目。在 *Nat. Commun.*、*J. Am. Chem. Soc.*、*Angew. Chem. Int. Ed.*、*Adv. Mater.* 等发表论文 300 余篇, 引用 2 万余次, 申请国家专利 210 余项, 授权 113 项, 申请 PCT 专利 6 项, 授权欧洲专利 1 项, 出版《动力电池中聚合物关键材料》一部。获得 2017 年青岛市自然科学奖一等奖(第一完成人); 获得 2018 年山东省自然科学奖一等奖(第一完成人); 获得 2021 年青岛市科学进步奖一等奖(第一完成人)。

References

- [1] Cao, X.; Jia, H.; Xu, W.; Zhang, J.-G. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168*, 010522.
- [2] Jiang, L. L.; Yan, C.; Yao, Y. X.; Cai, W.; Huang, J. Q.; Zhang, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 3402.
- [3] Liu, W.; Chen, Z.; Zhang, Z.; Jiang, P.; Chen, Y.; Paek, E.; Wang, Y.; Mitlin, D. *Energ. Environ. Sci.* **2021**, *14*, 382.
- [4] Nikiforidis, G.; Raghibi, M.; Sayegh, A.; Anouti, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 1911.
- [5] Wei, C.; Tan, L.; Tao, Y.; An, Y.; Tian, Y.; Jiang, H.; Feng, J.; Qian, Y. *Energy Storage Mater.* **2021**, *34*, 12.
- [6] Chai, J.; Zhang, J.; Hu, P.; Ma, J.; Du, H.; Yue, L.; Zhao, J.; Wen, H.; Liu, Z.; Cui, G.; Chen, L. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 5191.
- [7] Chatterjee, K.; Pathak, A. D.; Lakma, A.; Sharma, C. S.; Sahu, K. K.; Singh, A. K. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 9606.
- [8] Hou, J.; Lu, L.; Wang, L.; Ohma, A.; Ren, D.; Feng, X.; Li, Y.; Li, Y.; Ootani, I.; Han, X.; Ren, W.; He, X.; Nitta, Y.; Ouyang, M. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 5100.
- [9] Wang, J.; Yamada, Y.; Sodeyama, K.; Watanabe, E.; Takada, K.; Tateyama, Y.; Yamada, A. *Nat. Energy* **2017**, *3*, 22.
- [10] Liu, K.; Liu, Y. Y.; Lin, D. C.; Pei, A.; Cui, Y. *Sci. Adv.* **2018**, *4*, 11.
- [11] He, M.; Su, C.-C.; Peebles, C.; Zhang, Z. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168*, 010505.
- [12] Köps, L.; Leibing, C.; Hess, L. H.; Balducci, A. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168*, 010513.
- [13] Taskovic, T.; Thompson, L. M.; Eldesoky, A.; Lumsden, M. D.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168*, 010514.
- [14] Xia, L.; Miao, H.; Wang, F.; Zhang, C.; Wang, J.; Zhao, J.; Yuan, J. *Int. J. Energy Res.* **2021**, *45*, 9936.
- [15] Dong, T.; Zhang, J.; Xu, G.; Chai, J.; Du, H.; Wang, L.; Wen, H.; Zang, X.; Du, A.; Jia, Q.; Zhou, X.; Cui, G. *Energ. Environ. Sci.* **2018**, *11*, 1197.
- [16] Yu, X.; Wang, L.; Ma, J.; Sun, X.; Zhou, X.; Cui, G. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1903939.
- [17] Zhou, Q.; Zhang, J.; Cui, G. *Macromol. Mater. Eng.* **2018**, *303*, 1800337.
- [18] Cheng, H.; Zhu, C.-B.; Yang, Y. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 2832 (in Chinese). (程琥, 朱昌宝, 杨勇, 化学学报, **2007**, *65*, 2832.)
- [19] Liao, R.-X.; Shen, Z.-C.; Xie, W.-H.; Zhong, J.-W.; Shi, Z.-C. *Sci. Sinica Chim.* **2022**, *52*, 38 (in Chinese). (廖睿熹, 沈之川, 谢文浩, 钟嘉伟, 施志聪, 中国科学:化学, **2022**, *52*, 38.)
- [20] Zheng, P.-X.; Wang, X.-W.; Wang, D.; Yu, Z.-W. *Acta Polym. Sinica* **2021**, *52*, 94 (in Chinese). (郑鹏轩, 王向伟, 王栋, 于志伟, 高分子学报, **2021**, *52*, 94.)
- [21] Wang, X.; Yang, J.-J.; Shao, L.; Li, J.-J.; Zhao, W.-F.; Ma, A.-J.; Zhang, G.; Chen, W.-X. *Sci. Sinica Chim.* **2019**, *49*, 360 (in Chinese). (汪勋, 杨晶晶, 邵乐, 李娇娇, 赵卫峰, 马爱洁, 张改, 陈卫星, 中国科学:化学, **2019**, *49*, 360.)
- [22] Wan, J.; Xie, J.; Kong, X.; Liu, Z.; Liu, K.; Shi, F.; Pei, A.; Chen, H.; Chen, W.; Chen, J.; Zhang, X.; Zong, L.; Wang, J.; Chen, L. Q.; Qin, J.; Cui, Y. *Nat. Nanotechnol.* **2019**, *14*, 705.
- [23] Wu, H.; Xu, Y.; Ren, X.; Liu, B.; Engelhard, M. H.; Ding, M. S.; El-Khoury, P. Z.; Zhang, L.; Li, Q.; Xu, K.; Wang, C.; Zhang, J.-G.; Xu, W. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1902108.
- [24] Xu, S.; Sun, Z.; Sun, C.; Li, F.; Chen, K.; Zhang, Z.; Hou, G.; Cheng, H.-M.; Li, F. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2007172.
- [25] Ma, J.; Liu, Z.; Chen, B.; Wang, L.; Yue, L.; Liu, H.; Zhang, J.; Liu, Z.; Cui, G. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A3454.
- [26] Qiu, J.; Liu, X.; Chen, R.; Li, Q.; Wang, Y.; Chen, P.; Gan, L.; Lee, S.-J.; Nordlund, D.; Liu, Y.; Yu, X.; Bai, X.; Li, H.; Chen, L. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1909392.
- [27] Nie, K.; Wang, X.; Qiu, J.; Wang, Y.; Yang, Q.; Xu, J.; Yu, X.; Li, H.; Huang, X.; Chen, L. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 826.
- [28] Li, Z.; Li, A.; Zhang, H.; Lin, R.; Jin, T.; Cheng, Q.; Xiao, X.; Lee, W.-K.; Ge, M.; Zhang, H.; Zangiabadi, A.; Waluyo, I.; Hunt, A.; Zhai, H.; Borovilas, J. J.; Wang, P.; Yang, X.-Q.; Chuan, X.; Yang, Y. *Nano Energy* **2020**, *72*, 104655.
- [29] Liang, J. N.; Sun, Y. P.; Zhao, Y.; Sun, Q.; Luo, J.; Zhao, F. P.; Lin, X. T.; Li, X.; Li, R. Y.; Zhang, L.; Lu, S. G.; Huang, H.; Sun, X. L. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 2769.
- [30] Liang, J.; Chen, D.; Adair, K.; Sun, Q.; Holmes, N. G.; Zhao, Y.; Sun, Y.; Luo, J.; Li, R.; Zhang, L.; Zhao, S.; Lu, S.; Huang, H.; Zhang, X.; Singh, C. V.; Sun, X. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2002455.
- [31] Zhou, W.; Wang, Z.; Pu, Y.; Li, Y.; Xin, S.; Li, X.; Chen, J.; Goodenough, J. B. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1805574.
- [32] Wang, C.; Wang, T.; Wang, L.; Hu, Z.; Cui, Z.; Li, J.; Dong, S.; Zhou, X.; Cui, G. *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1901036.
- [33] Bae, J.; Zhang, X.; Guo, X.; Yu, G. *Nano Lett.* **2021**, *21*, 1184.
- [34] Yang, X.; Jiang, M.; Gao, X.; Bao, D.; Sun, Q.; Holmes, N.; Duan,

- H.; Mukherjee, S.; Adair, K.; Zhao, C.; Liang, J.; Li, W.; Li, J.; Liu, Y.; Huang, H.; Zhang, L.; Lu, S.; Lu, Q.; Li, R.; Singh, C. V.; Sun, X. *Energ. Environ. Sci.* **2020**, *13*, 1318.
- [35] Samson, H.; Liu, C.; Zhu, F. Y.; Zhao, L.; Fan, R.; Chung, C. Y.; Tang, J. N.; Zeng, X. R.; He, Y. B. *Nano Energy* **2021**, *80*, 105562.
- [36] Wang, L.; Ma, J.; Wang, C.; Yu, X.; Liu, R.; Jiang, F.; Sun, X.; Du, A.; Zhou, X.; Cui, G. *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1900355.
- [37] Xu, G.; Pang, C.; Chen, B.; Ma, J.; Wang, X.; Chai, J.; Wang, Q.; An, W.; Zhou, X.; Cui, G.; Chen, L. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1701398.
- [38] Xia, Y.; Fujieda, T.; Tatsumi, K.; Prosini, P.; Sakai, T. *J. Power Sources* **2001**, *92*, 234.
- [39] Han, Y.; Zhu, X.; He, Y.; Wang, C. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1501590.

(Cheng, B.)