

## 锂离子电池用化学交联型凝胶聚合物电解质的研究进展

肖琴, 岳勇, 任世杰\*

(四川大学高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

**摘要:** 近年来便携式电子设备爆炸事件频发, 主要是由于传统锂离子电池隔膜/电解液体系容易发生电解液泄漏的问题以及隔膜严重热收缩, 从而导致正负极接触短路。化学交联型凝胶聚合物电解质的出现在很大程度上改善了电池漏液的问题。同时, 交联网络赋予聚合物基体优异的尺寸稳定性, 大大提高了其安全性能。因此, 得到了科研工作者的广泛关注和研究。本文根据引发及制备方法的不同, 综述了利用热引发、光引发、辐射引发、环氧开环加成以及溶胶-凝胶法制备的交联凝胶型聚合物电解质, 并对其机械性能和电化学性能逐一进行了介绍。

**关键词:** 锂离子电池; 凝胶聚合物电解质; 化学交联

**中图分类号:** O63

**文献标志码:** A

## Research Advances on Chemical Crosslinked Gel Polymer Electrolytes for Lithium Ion Batteries

XIAO Qin, YUE Yong, REN Shijie

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China)

**Abstract:** In recent years, there are many explosion accidents of portable electronic devices, which are mainly due to the electrolyte leakage of the separator/electrolyte system of traditional lithium-ion batteries and severe heat shrinkage of the separator resulting in short-circuiting between positive and negative electrodes. The appearance of polymer electrolytes has greatly improved the safety of traditional lithium-ion batteries. Polymer electrolytes mainly include all-solid polymer electrolytes (SPEs) and gel polymer electrolytes (GPEs). For all-solid polymer electrolytes, it still needs a long way for their industrial application because they have low ionic conductivity ( $10^{-6} \sim 10^{-8}$  S/cm) at ambient temperature, which does not meet the basic requirements for practical use. Gel polymer electrolytes are a hybrid system formed by trapping liquid electrolyte in a polymer matrix, combining the

**收稿日期:** 2018-06-14

**基金项目:** 国家自然科学基金 (21404074, 21574087), 中国博士后科学基金 (2015M570785)

**作者简介:** 肖琴 (1994-), 女, 四川成都人, 硕士生, 主要研究方向: 聚合物电解质。E-mail: 13350871905@163.com

**通信联系人:** 任世杰, E-mail: rensj@scu.edu.cn

advantages of high safety of solid electrolyte and high ion conductivity of liquid electrolyte. Among them, cross-linked gel polymer electrolytes as one of gel polymer electrolytes have received extensive attention. The cross-linking networks prevent the leakage of electrolyte and improve the mechanical properties and dimensional stability of polymer matrix, so the battery safety performance can be greatly improved. In this paper, cross-linked gel polymer electrolytes prepared by thermal initiation, photoinitiation, radiation initiation, epoxy ring-opening addition, and sol-gel methods are reviewed according to their initiating and preparing methods, meanwhile their mechanical and electrochemical properties are also introduced.

**Key words:** Li-ion batteries; gel polymer electrolytes; chemical crosslinking

1990 年索尼公司首次生产了锂离子电池。随着人们对便携式电子产品的需求日益增加以及环保意识的不断加强, 锂离子电池逐渐成为了电子电器设备中不可或缺的部分。锂离子电池具有能量密度高(约 400 Wh/L), 开路电位高(2.5-4.2 V), 记忆效应小, 充电快, 自放电率低等优点<sup>[1]</sup>。因此, 小到手机、笔记本、数码相机, 大到电动自行车、电动汽车, 甚至在航空航天领域, 我们都能发现锂离子电池的踪迹。传统锂离子电池通常由正极、负极、隔膜及电解液组成。其中, 商业化隔膜通常为聚烯烃类薄膜材料, 如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)以及 PP-PE-PP 三层复合薄膜材料; 电解液通常是将锂盐直接溶解在有机溶剂中得到的<sup>[2]</sup>。常用的锂盐有高氯酸锂( $\text{LiClO}_4$ )、六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )及四氟硼酸锂( $\text{LiBF}_4$ ); 常用的有机溶剂是碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、二甲基碳酸酯(DEC)等。但这种隔膜/电解液体系存在较大的安全问题: 一方面聚烯烃类薄膜材料在高温下会发生急剧的热收缩, 这就意味着当电池在大倍率下充放电时, 隔膜可能会急剧收缩, 从而导致正负极材料接触, 造成电池内部短路, 出现热失控; 另一方面, 聚烯烃类隔膜自身对电解液亲和性差, 使得体系中存在大量可流动的电解液, 导致电池出现漏液的现象, 而这些电解液通常是可燃的, 这就使得电池的安全性能大大降低<sup>[3-4]</sup>。因此, 开发出新型的聚合物电解质以替代传统的隔膜/电解液体系势在必行<sup>[5-7]</sup>。聚合物电解质可以分为全固态聚合物电解质(SPE)和凝胶聚合物电解质(GPE)<sup>[8]</sup>。但全固态电解质室温离子电导率低, 一般为  $10^{-6}\sim 10^{-8}$  S/cm, 无法满足实际使用需求<sup>[9]</sup>。1975 年 Feuillade<sup>[10]</sup>首次报道了凝胶聚合物电解质(GPE), 它兼具了液体电解质离子电导率高和固态电解质安全性高的优点, 因此得到了广泛的关注。但单一组分聚合物制备的凝胶聚合物电解质往往由于链段结晶等问题导致电化学性能较差, 无法满足使用要求, 因而多采用共混、交联及引入无机纳米粒子<sup>[11]</sup>等方法来降低结晶, 提高凝胶聚合物电解质的性能。另外, GPE 常常存在机械性能差的问题, 这可能导致凝胶聚合物电解质的生产、卷绕、组装等过程变得十分困难。这些问题在一定程度上阻碍了其在锂离子电池中的实际应用。化学交联型凝胶聚合物电解质(CGPE)体系中含有三维网络结构, 稳定性好, 既可以为凝胶型聚合物电解质提供高的离子电导率, 又能提高其机械性能, 为 GPE 在锂离子电池中的广泛应用开拓了道路。目前, 科研工作者们已经报道了许多种性能优异的化学交联型凝胶聚合物电解质。

CGPE的制备流程大体可以分为以下两种: (1) 将交联聚合物基材浸入液体电解质溶液中, 使其通过吸附作用容纳电解质溶液, 经过溶胀活化后得到交联型凝胶聚合物电解质; (2) 将可交联单体或线性聚合物溶解在液体电解质溶液中直接进行聚合交联。第一种方法通常先制备得到交联聚合物膜, 再浸泡电解液活化, 这种方法虽然分为两步完成, 但第一步一般是在手套箱外完成, 操作方便, 而且得到的聚合物膜可以进一步除去未反应单体及其它杂质, 有利于提高所制备的电解质的性能。第二种方法全部操作普遍需要在手套箱内完成, 因此在操作上会有所不便, 而且体系中可能残留大量未反应单体及引发剂, 但由此制备的交联型凝胶聚合物电解质通常是原位交联, 有利于提高其与电极之间的相容性。目前, 构筑CGPE网络可以通过热引发交联、光引发交联、环氧基团与胺基的开环反应、辐射交联以及溶胶-凝胶法等。另外, 一些新型的交联方法也正在探索和发展中。

## 1 热引发交联

热引发交联是制备 CGPE 的一种常用方法<sup>[12-14]</sup>。这种交联体系中通常包含反应单体、热引发剂和交联剂。常用的热引发剂有: 偶氮二异丁腈 (AIBN)、偶氮二异庚腈 (ABVN)、过氧化二苯甲酰 (BPO)、过氧化月桂酰 (LPO)、过氧化叔戊基新戊酸酯等。交联剂普遍为含两个及两个以上丙烯酸酯基团的单体或低聚物。另外, 由于聚醚分子链呈柔性, 且分子链中含有大量有利于  $\text{Li}^+$  的传输的 C-O-C 键, 因此聚乙二醇二丙烯酸酯 (PEGDA)<sup>[15-18]</sup>、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯 (PEGDMA)<sup>[19-22]</sup> 以及其它含有醚键的丙烯酸酯类交联剂<sup>[23-25]</sup> 被广泛用于制备 CGPE。

Kim 等<sup>[12]</sup> 在 2015 年报道了一种掺杂无机粒子的交联型 GPE。他们首先通过乙烯基三甲氧基硅烷 (VTMS) 在水溶液中的溶胶-凝胶反应, 制备得到了一种带有可反应乙烯基团的二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 纳米粒子; 然后, 将静电纺丝得到的聚丙烯腈纳米纤维膜浸入上述功能化  $\text{SiO}_2$  纳米粒子分散液中, 干燥后得到负载了纳米离子的纳米纤维膜, 并组装成袋式电池并注入含有三(乙二醇)二丙烯酸酯 (TEGDA) 和 AIBN 的液体电解质; 最后, 在  $70^\circ\text{C}$  下进行原位化学交联, 得到交联型凝胶聚合物电解质锂离子电池。研究结果表明, 乙烯基-功能化  $\text{SiO}_2$  纳米粒子改性的 PAN 膜在  $150^\circ\text{C}$  下放置 1h 后没有出现任何尺寸收缩。这说明无机纳米  $\text{SiO}_2$  粒子的加入提高了聚合物膜的尺寸稳定性。通过 TEGDA 交联乙烯基-功能化  $\text{SiO}_2$  纳米粒子, 形成三维网络结构后的改性 PAN 膜的拉伸强度达到 8 MPa, 而纯的 PAN 纳米纤维膜约为 4.5 MPa。并且由于交联剂 TEGDA 分子链含有大量醚基团, 有利于离子的传输, 因此得到的交联型 GPE 展现出良好的电化学性能。但由于这些反应性  $\text{SiO}_2$  颗粒为无孔结构, 导致了  $\text{Li}^+$  离子传输被绝缘的  $\text{SiO}_2$  颗粒阻塞 (如图 1)。因此, 2016 年, Kim 课题组<sup>[13]</sup> 又进一步改进了上述交联型凝胶聚合物电解质。他们成功制备了甲基丙烯酸酯官能化的介孔二氧化硅纳米粒子 (MA- $\text{SiO}_2$ ), 制备流程如图 2, 然后用同样的方法制备得到了新的 CGPE (图 3)。研究结果表明, 基于 MA- $\text{SiO}_2$  改性的交联 GPE 离子电导率提升到  $1.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  (无孔  $\text{SiO}_2$  为

$1.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ), 并且  $25^\circ\text{C}$  下 循环 300 次之后, 容量保持率高达 88 %, 展现出比无孔乙烯基功能化  $\text{SiO}_2$  纳米粒子改性的 CGPE 更为优异的循环性能。

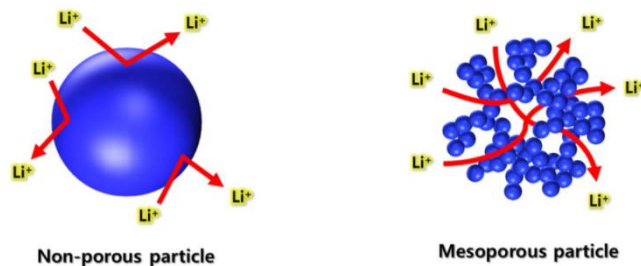


图 1  $\text{Li}^+$  在无孔  $\text{SiO}_2$  粒子和介孔  $\text{SiO}_2$  粒子的不同传输行为<sup>[13]</sup>

Fig. 1 Different lithium ion transport behavior when employing non-porous  $\text{SiO}_2$  particles and mesoporous  $\text{SiO}_2$  particles in the cross-linked composite gel polymer electrolyte<sup>[13]</sup>

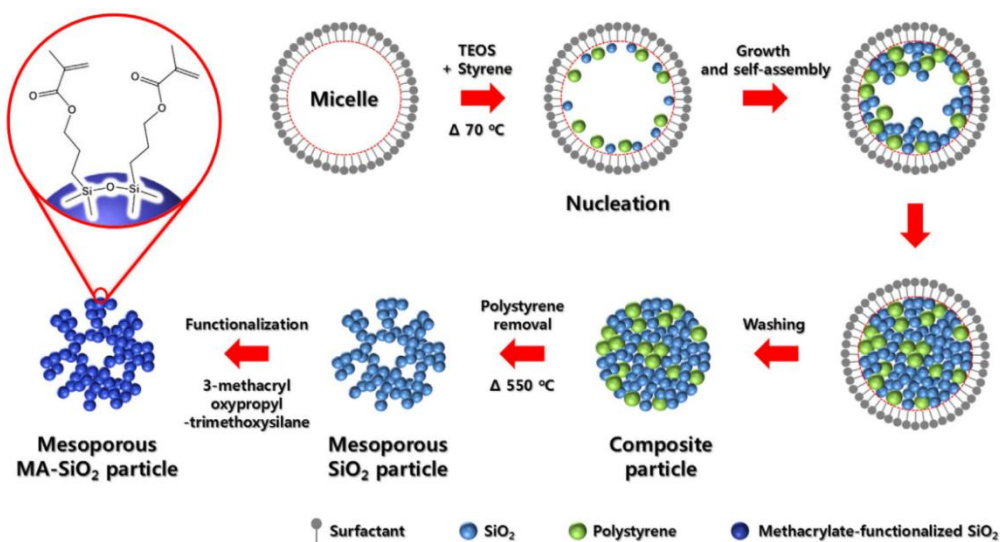


图 2 MA- $\text{SiO}_2$  的制备流程图<sup>[13]</sup>

Fig. 2 Schematic illustrations of the synthesis of mesoporous MA- $\text{SiO}_2$  particles<sup>[13]</sup>

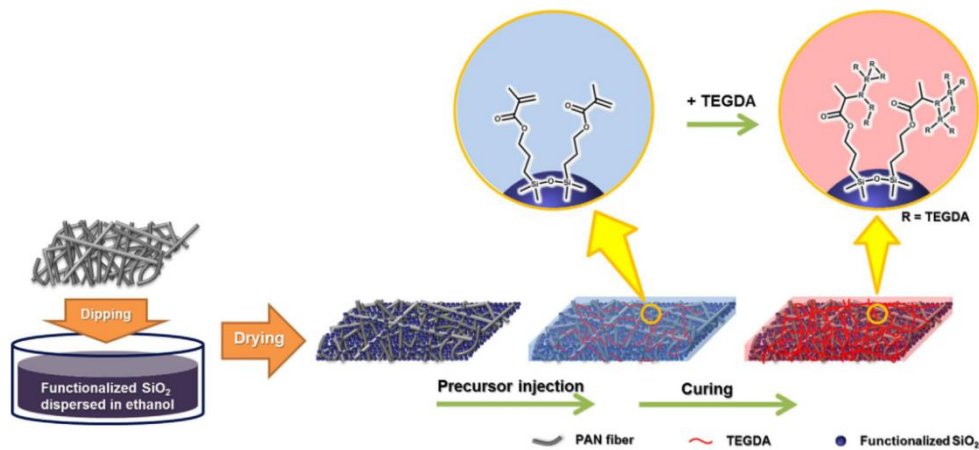


图 3 交联复合凝胶聚合物电解质的制备流程图<sup>[13]</sup>

Fig. 3 Schematic of the preparation of the cross-linked composite gel polymer electrolyte<sup>[13]</sup>

Liu 等<sup>[14]</sup>为了进一步提 GPE 的热性能, 引入了耐热骨架聚酰亚胺 (PI) 无纺布。他们将 GPE 浸入溶解有聚 (乙二醇) 甲基醚丙烯酸酯 (PEGMEA)、PEGDA 以及 AIBN 的丙酮溶液中, 并在 60 °C 下交联聚合 1 h, 得到半互穿型聚合物网络, 然后将其浸入到 1 M LiPF<sub>6</sub> 电解液中活化成为 CGPE。研究表明, 这种半互穿交联聚合物膜具有优异的耐热性能: 在 180 °C 下放置 1 h 后没有出现任何的尺寸收缩。并且, 由此方法制备的 CGPE 展现出良好的电化学性能: 离子电导率为  $0.65 \times 10^{-3}$  S/cm, 电化学稳定窗口高达 5 V, 循环 100 次 (1 C) 容量保持率达到 95.2 %。

Fan 等<sup>[18]</sup>在 1 M LiPF<sub>6</sub> (EC+DMC+ EMC) 电解质溶液中加入 PAN、TEGDA、2-丙烯酸丁酯 (BA) 和 ABVN, 得到均一前体液后, 通过热引发自由基聚合形成 CGPE。结果表明, 当 PAN 的含量为 5 % 时, CGPE 显示最大应力高达约 0.9 MPa, 拉伸伸长率高达 8.3 %, 离子电导率为  $5.9 \times 10^{-3}$  S/cm, 电化学稳定窗口为 5.2 V, 组装成 Li/GPE/LiFePO<sub>4</sub> 半电池后, 25 °C 下循环 100 次 (0.1 C), 容量保持率高达 98.6 %, 而且组装成 LiFePO<sub>4</sub>/GPE/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 全电池后, 仍然展现出优异的循环性能。

Yang 等<sup>[21]</sup>利用阳离子的开环聚合反应成功制备了聚乙二醇-*b*-聚甲基丙烯酸缩水甘油酯 (PEG-*b*-PGMA) 嵌段共聚物 (图 4 (a)), 然后通过原位聚合交联的方法制备了一种新型亲水性聚四氟乙烯 (PTFE) 支撑的凝胶聚合物电解质 (GPE) (图 4 (b))。PEG-*b*-PGMA 的聚 (乙二醇) 侧链与液体电解质相互作用, 从而提高了吸液率, 而亲水且高度多孔的 PTFE 膜为 CGPE 提供了机械支撑。研究结果表明, 随着嵌段共聚物含量的增加, 交联部分的含量增加: 当嵌段共聚物含量为 15 % (GPE-3) 时, 交联 GPE 膜在 150 °C 下仅表现出较小的尺寸收缩, 说明交联结构赋予了聚合物网络优异的尺寸稳定性; 但当嵌段共聚物的含量大于 15 % 后, 离子电导率反而出现了降低, 这是由于交联在一定程度上限制了离子的运动 GPE-3 室温离子电导率达到最高为  $1.3 \times 10^{-3}$  S/cm, 电化学稳定窗口为 4.5 V,

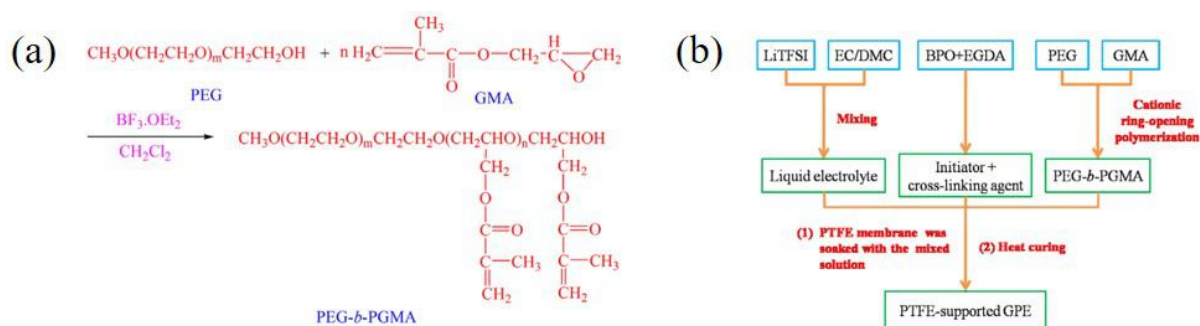
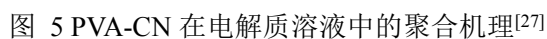


图 4 (a) PEG-*b*-PGMA 的合成反应式; (b) PTFE 支撑的原位交联 PEG-*b*-PGMA 凝胶聚合物电解质的制备流程图<sup>[21]</sup>

Fig. 4 (a) Schematic illustrations of the synthesis of PEG-*b*-PGMA; (b) Procedure of the preparation of PTFE-supported cross-linked PEG-*b*-PGMA electrolyte via in situ polymerization<sup>[21]</sup>

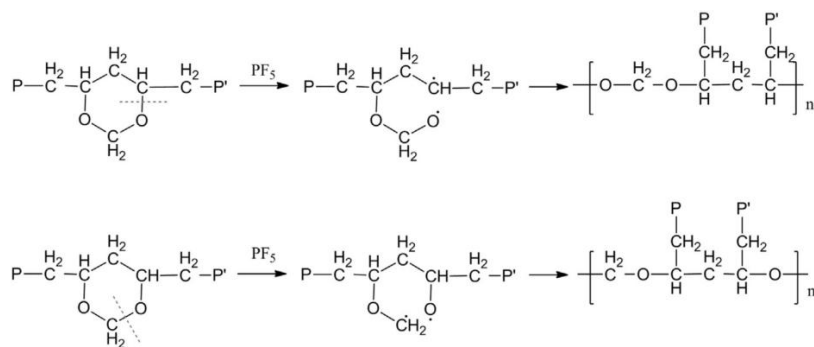
除了使用上述含醚键的交联剂外, 其它含有多个双键的交联剂也被用于制备交联型 GPE。Zhu 等<sup>[26]</sup>使用聚酰亚胺无纺布作为基材, 将其浸入到一种含有 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 的均相反应前体液中, 60 °C 下聚合交联 6 h, 然后将其浸入饱和 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液中 24 h, 使得 AMPS 聚合物链上的 H<sup>+</sup> 转换为 Li<sup>+</sup>, 最后将经过上述处理的聚酰亚胺无纺布浸泡到 1 M LiPF<sub>6</sub> 电解液中, 活化形成 CGPE。他们所使用的反应液是以 AMPS 作为反应单体, N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAA) 作为交联剂, AIBN 作为热引发剂, N,N'-二甲基甲酰胺 (DMF) 作为溶剂配置的。在研究过程中, 他们还比较了不同 AMPS 添加量下 CGPE 的物理化学性能, 结果表明: 随着单体 AMPS 添加量从 5 % 增加到 15 % 时, 交联聚合物膜的孔隙率逐渐降低, 吸液率则是从 95.9 % 逐渐增加至 113.5 %; 当单体添加量大于 15 % 后, 孔隙率急剧降低, 吸液率也急剧降低。孔隙率随着单体含量的增加而降低是由于 AMPS 聚合后不断填充 PI 无纺布的孔隙引起的。而吸液率的先增加后降低是由于吸液率主要受孔隙率和聚合物溶胀两个因素的综合影响: 随着 AMPS 单体的增加, 孔隙率逐渐降低, 但交联聚 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸 (PAMPS) 所容纳的电解液却增多, 因此吸液率出现了先增加后降低的现象。从耐热性能来看, 交联后的聚合物膜在 160 °C 下放置 1 h 后, 尺寸收缩几乎为零。组装成扣式电池后, 测得 AMPS 添加量为 15 % 时, 离子电导率最高为  $2.5 \times 10^{-3}$  S/cm, 锂离子迁移数 ( $t^+$ ) 为 0.61, 电化学窗口为 5 V, 展现出良好的电化学循环及倍率性能。

从引发剂的角度来看, 除选用常规热引发剂来引发自由基聚合交联外, 还有部分研究者利用 LiPF<sub>6</sub> 热分解产生的 PF<sub>5</sub> 作为引发剂来制备交联网络。这种聚合方法无需额外添加热引发剂, 因此, 得到的 CGPE 更为纯净, 有利于电化学性能的提高。但其引发聚合的机理目前尚不是十分清楚。Kang 等<sup>[27]</sup>通过 PF<sub>5</sub> 引发氰基聚乙烯醇 (PVA-CN) 发生原位交联反应, 其可能的聚合机理如图 5 所示。研究者对比了先凝胶化再组装成电池 (Technology 1) 和先组装成电池再凝胶化 (Technology 2) 得到的两种不同的交联型 GPE 的电化学性能 (图 6)。研究结果表明, 使用 Technology 2 得到的交联型 GPE 与电极之间的界面阻抗较小, 并且循环性能也明显优于按 Technology 1 组装得到的电池。Lian 等<sup>[28]</sup>通过 PF<sub>5</sub> 引发聚乙烯醇缩甲醛 (PVFM) 发生交联反应, 得到交联型 PVFM 基凝胶聚合物电解质。他们认为其可能的引发机理如图 7 所示: 强 Lewis 酸性的 PF<sub>5</sub> 攻击 PVFM 上乙烯基缩醛基团的醚键 (当与聚合物主链相连的 C-O 键断裂时, 形成氧自由基和次亚甲基自由基; 当与亚甲基键合的 C-O 键的断裂时, 形成氧自由基和亚甲基自由基), 然后产生的自由基之间相互交联, 在聚合物骨架中形成新的 C-O-C 键。他们讨论了 PVFM 添加量分别为 2 %、3 %、4 % 和 5 % 时所制备的 CGPE 的性能。研究结果表明, 当 PVFM 的含量为 4 % 时, 其室温离子电导率为  $8.82 \times 10^{-3}$  S/cm, 在 1.5-5 V 的电压范围内展现出良好的电化学稳定性。



The diagram illustrates two technologies for forming a porous polymer membrane. Both start with a **Precursor Solution** containing black particles and pink wavy lines.   
**Technology 1:** The precursor solution undergoes **Gelation** (indicated by a green arrow) to form a dense network, followed by **Formation and Degassing** (indicated by a green arrow) to create a porous structure.   
**Technology 2:** The precursor solution undergoes **Formation** (indicated by a green arrow) to form a dense network, followed by **Gelation and Degassing** (indicated by a green arrow) to create a porous structure.   
 The final porous membranes are shown with blue wavy lines and blue dots.

Fig. 6 Schematic representation of the gelation and formation of PVA-CN-based polymer LIBs with different formation technologies<sup>[27]</sup>



Note: P and P' represent other functional groups except the ether ring in the main chain.

图 7 PVFM 基凝胶聚合物电解质的聚合机理示意图<sup>[28]</sup>

Fig. 7 Schematic illustration for the polymerization of the PVFM based GPE<sup>[28]</sup>

## 2 光引发交联

相比于热引发自由基交联, 光引发具有引发效率高, 易于控制等优点, 因此也被广泛应用于 CGPE 的研究和制备中<sup>[29-35]</sup>。由于丙烯酸酯类的单体易于发生聚合反应, 因此被广泛用作光引发聚合反应中的交联剂<sup>[36-39]</sup>。Archer 课题组<sup>[29]</sup>报道了一种含有悬挂侧链的交联聚合物网络, 其赋予液体电解质特定功能。他们首先通过 UV 光引发剂苯甲酰甲酸甲酯 (MBF) 引发单体乙烯基磺酸钠盐 (VS)、阻燃剂二乙基烯丙基磷酸酯 (DEAP) 以及交联剂 PEGDMA 发生聚合交联, 得到交联聚合物膜 (图 8), 然后通过离子交换将  $\text{Na}^+$  转换为  $\text{Li}^+$ , 最后将交联膜浸入 1 M  $\text{LiPF}_6$  EC/DMC 电解液中活化。结果表明, DEAP 的加入显著提高了 GPE 的阻燃性能。另外, 大量悬挂侧链的存在, 则增加了交联聚合物膜的润湿性和介电常数, 从而提高电化学性能。这也为制备新的多功能 GPE 提供了思路: 只需要改变聚合单体使聚合网络带上不同的悬挂侧链, 就可以赋予 GPE 特定的性能。

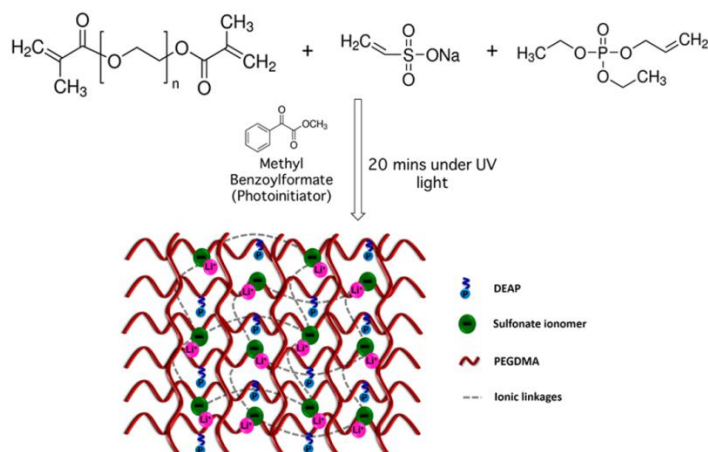


图 8 侧链带有磺酸根和磷酸根的交联 PEGDMA 膜的合成方法示意图<sup>[29]</sup>

Fig. 8 Schematic of the Synthesis Procedure for Cross-Linked PEGDMA Membranes with Pendant Sulfonate and Phosphate Groups<sup>[29]</sup>

Kale 等<sup>[31]</sup>利用光引发技术制备了一种基于可再生聚合物(如: 三乙酸纤维素(CTA)和 PEGDMA)的交联型凝胶聚合物电解质。他们以 CTA 作为基材, PEGMA 作为反应单体, PEGDMA 作为交联剂, HMPP 作为光引发剂, 分别对比了交联和未交联聚合物膜的性能。研究表明, 仅添加 CTA 摩尔量的 6% 的交联剂, 聚合物膜的拉伸强度和杨氏模量均可得到提高(分别 20.10 MPa 和 1416 MPa), 但由此制备的 CGPE 的离子电导率却低于未交联 GPE。这是由于交联在一定程度上减少了可用的自由体积, 限制了  $\text{Li}^+$  和聚合物链段的运动。

Lee 等<sup>[40]</sup>通过将含硼交联剂(BC)与聚偏氟乙烯(PVDF)树脂混合, 制备用于锂离子电池的半互穿聚合物网络(IPN), 如图 9 所示。随后, 他们通过紫外光诱导固化过程, 得到交联聚合物膜, 并将其浸泡到电解液中进行活化(图 10)。他们利用硼酸三甲酯(TMB)制备了三种环氧乙烷(EO)链段长度不同的含硼交联剂 LBC、HBC 以及 B-HEMA(图 11)并且分别比较了 PVDF/BC 不同比例时所制备的 CGPE 性能的不同。研究表明, 交联聚合物膜具有良好的热稳定性, 在  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  下没有出现尺寸收缩, 所制备的交联凝胶聚合物电解质随着交联剂密度的增加, 离子电导率降低。其中 H-GPE80 (HBC: PVDF=80: 20, wt %: wt %) 具有最高的离子电导率  $4.2\times 10^{-3}\text{ S/cm}$ , 这是由于其交联剂 HBC 中 EO 链段长度较长, 交联密度低, 从而较小的限制离子和链段的运动能力, 吸液率高, 离子电导率也就越大; L-GPE80 (LBC: PVDF=80: 20, wt %: wt %) 离子电导率为  $3.4\text{ mS/cm}$ , 而锂离子迁移数( $t^+$ )却最大为 0.82, 这得益于阴离子捕获剂硼单元的引入, 有效的抑制了阴离子的运动, 促进了  $\text{Li}^+$  的运动, 并且由于硼结构单元与锂盐的阴离子之间的强络合可以延缓电解质的电化学氧化分解, L-GPE80 电化学稳定窗口达到 5.4 V。组装成半电池后, H-GPE80 和 L-GPE80 在 1 C 下循环 100 次后, 均展现出良好的容量保持率。

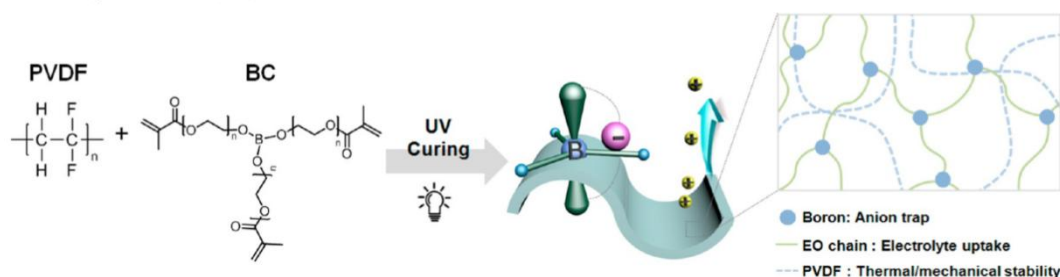


图 9 PVDF 和含硼交联剂(BC)构成的半互穿交联网络(IPN)结构凝胶聚合物电解质示意图<sup>[40]</sup>

Fig. 9 Schematic Illustration of GPE System with a Semi-Interpenetrating (IPN) Structure Having PVDF and Boron Containing Crosslinker (BC)<sup>[40]</sup>

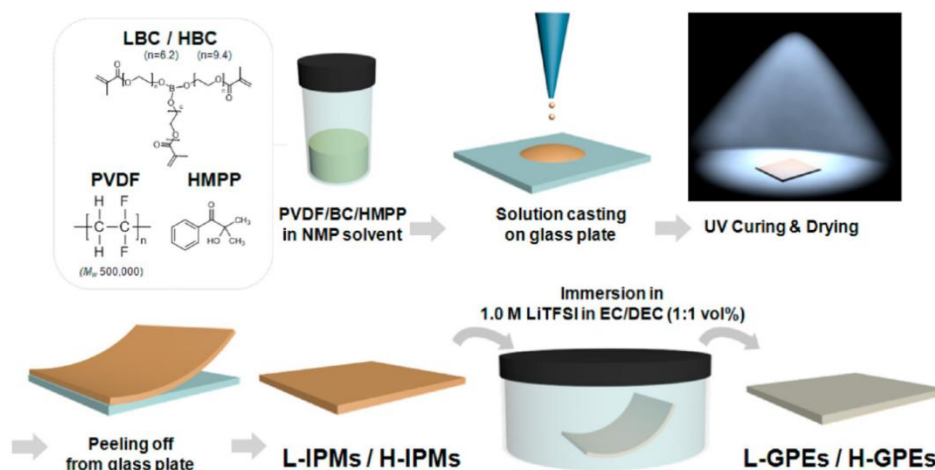


图 10 半互穿网络 (IPN) 结构聚合物膜以及凝胶聚合物电解质的制备过程<sup>[40]</sup>

Fig. 10 Preparation of Semi-IPN Polymer Membranes (IPMs) and Gel Polymer Electrolytes<sup>[40]</sup>

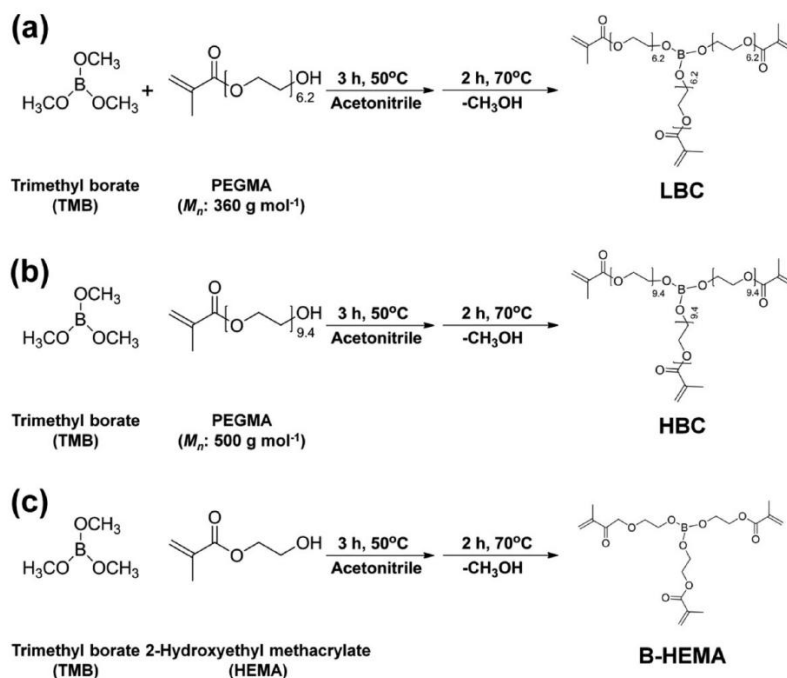


图 11 含硼交联剂 (BCs) 的合成路线 (a) LBC, (b) HBC 和 (c) B-HEMA, 其中 LBC 和 HBC 分别由  $M_n$  为 360 和  $500 \text{ g mol}^{-1}$  的 PEGMA 制备<sup>[40]</sup>

Fig. 11 Synthesis of BCs Such as (a) LBC, (b) HBC, and (c) B-HEMA, where LBC and HBC Are Prepared from PEGMAs with  $M_n$  of 360 and  $500 \text{ g mol}^{-1}$ , Respectively<sup>[40]</sup>

光引发聚合中,除了额外添加常规光引发剂外,也有研究者将季戊四醇三丙烯酸酯 (PETA) 或者季戊四醇四丙烯酸酯 (PTA) 同时做为交联剂和光引发剂来制备交联网络<sup>[41-43]</sup>。Hou 等<sup>[41]</sup>首先通过静电纺丝技术制备了 PVDF-HFP 纳米纤维膜,然后将其浸入溶有 PTA、PEGDA 和 PEGMA 的电解质溶液中,再通过紫外光引发交联反应,得到了交联复合凝胶聚合物电解质,其制备流程如图 12 所示。研究结果表明,该 CGPE

膜表现出优异的柔韧性并且可以防止电解液泄漏, 同时也具有高的离子电导率和良好的热稳定性。其中, CGPE-3 (PTA: PEGDA: PEGMA=20: 50: 30, wt %: wt %: wt %) 表现出最好的电化学性能, 相对于  $\text{Li}^+/\text{Li}$  具有高达 5.0 V 的宽电化学势窗口和  $1.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  的高离子电导率。Li/CGPE-3/LiFePO<sub>4</sub> 半电池表现出稳定的电化学性能, 并且在 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 和 2.0 C 速率下比容量分别为 160, 150, 136, 122 和 91 mA h/g; 此外, 它们在每个倍率下总共循环 100 次后仍保持良好的性能。

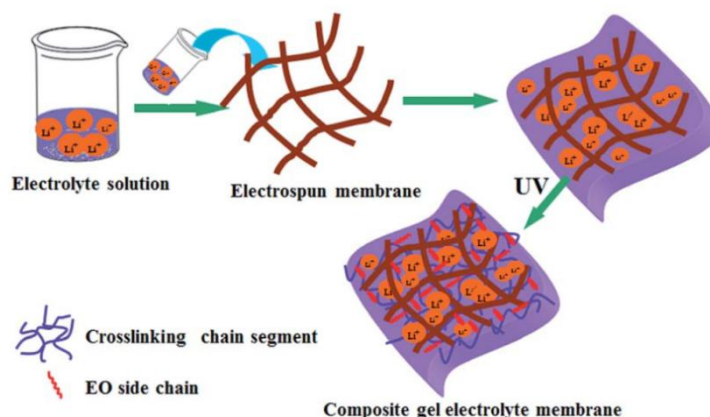
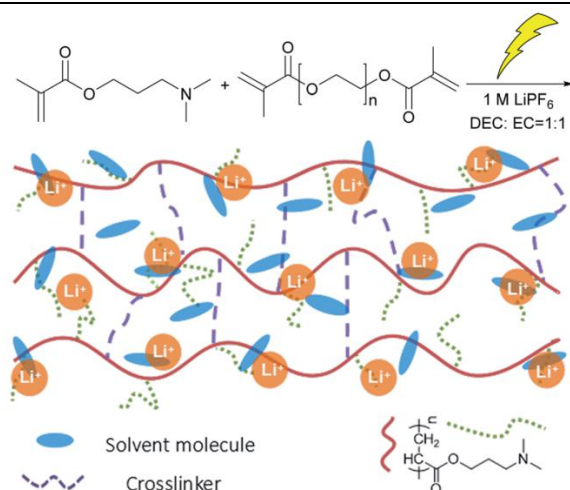
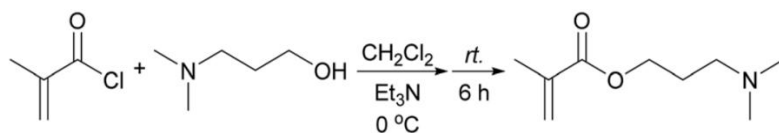


图 12 交联凝胶聚合物电解质膜的制备流程图<sup>[41]</sup>

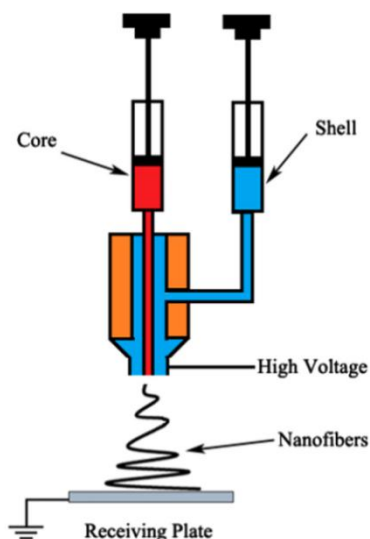
Fig. 12 Schematic for the synthetic process of the CGPE membrane<sup>[41]</sup>

### 3 辐射引发交联

辐照交联反应主要是利用射线辐照聚合物后产生各种自由基, 并通过自由基之间相互结合而形成新的聚合物网络结构。这里的辐射通常是指核辐射, 如电子束 (BE)、 $\gamma$ 射线、中子束、粒子束等等。辐射交联作为一种简单, 清洁和有效的技术, 适用于大规模工业生产。它可以在室温且没有引发剂和催化剂的情况下进行。在原位聚合技术基础上, 可以一步实现凝胶电解质的制备和电池的组装, 从而提高生产效率并降低成本。Zhai 等<sup>[44]</sup>利用 $\gamma$ 射线辐照技术一步合成了具有交联网络结构的凝胶聚合物电解质, 其制备流程如图 13 所示, 其中甲基丙烯酸 3-(二甲氨基)丙酯 (DMAPMA) 为自制单体 (图 14)。他们分别讨论了辐照速率、辐照剂量、单体浓度以及交联剂浓度对离子电导率的影响。研究表明, 单体浓度对离子电导率的影响最大: 随着单体浓度的增加, 离子电导率呈现出先增加后降低的趋势, 当单体浓度为 0.75 mol/L 时, 离子电导率最高为  $8.88 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。这是由于当单体浓度开始增加时, 交联密度增加, 有利于电解液在凝胶聚合物中的储存和凝胶化, 但随着交联密度进一步增加, 聚合物网络结构变得更加致密, 存储的电解液相对减少, 从而导致离子电导率降低。在单体浓度为 0.75 mol/L、辐照速率为 80 Gy/min、辐照剂量为 10 kGy 条件下制备得到凝胶聚合物电解质。组装成 LiFePO<sub>4</sub>/CGPE/石墨袋式全电池后, 在 0.1 C 下进行充放电循环 50 次, 其库伦效率达到 97 %, 容量保持率为 86 %。

图 13 PDMP-Li 凝胶聚合物电解质的制备示意图<sup>[44]</sup>Fig. 13 Schematic illustration of the preparation of the PDMP-Li GPE<sup>[44]</sup>图 14 甲基丙烯酸 3-(二甲氨基)丙酯 (DMAPMA) 的合成路线<sup>[44]</sup>Fig. 14 The synthesis route of 3-(dimethylamino) propyl methacrylate (DMAPMA)<sup>[44]</sup>

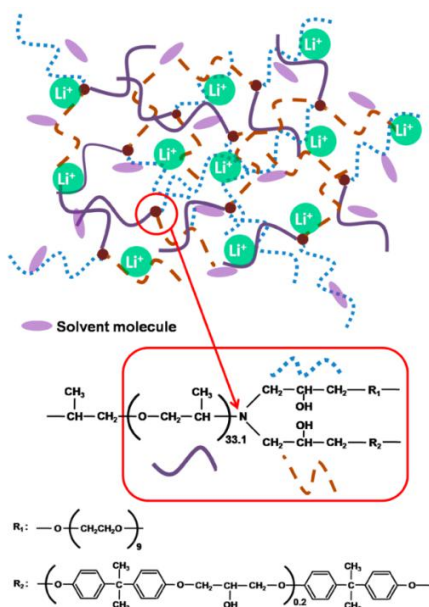
电子束 (BE) 作为辐射方式的一种, 也被应用于 CGPE 的制备中。Sui 等<sup>[45]</sup>首先通过同轴静电纺丝技术制备出以聚丙烯腈 (PAN) 为核, 以聚环氧乙烷 (PEO) 为壳的纳米纤维膜 (图 15)。通过调节 PEO 的含量 (3 %、7 %、10 % 和 14 %), 可得到不同的核壳结构纳米纤维膜。然后, 将 PEO 含量为 10 % 的纳米纤维膜 (PAN/PEO-10 %) 在辐射剂量为 10 kGy 的电子束下进行辐照交联 (PAN/PEO-BE), 得到交联聚合物纳米纤维膜, 并将其浸泡到电解液中活化。研究表明, 通过调节 PAN 与 PEO 的比例, 得到合适的核壳结构的纤维膜, 可以获得高的吸液率和电解液保留率, 从而制备出具有高离子电导率、宽电化学稳定窗口及高锂离子迁移数的 GPE。另外, 经过 EB 辐射交联后 PAN/PEO-BE 的拉伸强度和拉伸模量较未交联膜均有较大提升, 并且规整的聚合物链结构被破坏, 降低了结晶材料的结晶度, 因此 PAN/PEO-BE 交联凝胶聚合物电解质的离子电导率得到进一步提升, 达到  $5.36 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

图 15 同轴静电纺丝装置的示意图<sup>[45]</sup>Fig. 15 Schematic diagram of a set-up for coaxial electrospinning<sup>[45]</sup>

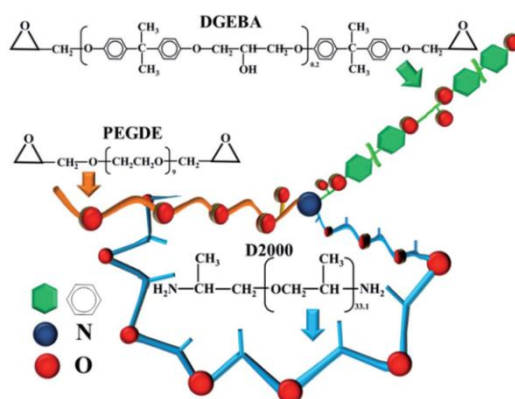
## 4 环氧开环聚合

环氧开环聚合发无需热引发剂, 且没有小分子副产品形成, 反应条件温和, 已被用于生产高纯度聚合物膜。这为制备高强度、高离子电导率、热稳定性和尺寸稳定性好的凝胶聚合物电解质提供了一个理想的选择<sup>[46-48]</sup>。Kuo 等<sup>[49]</sup>制备出了一种聚丙烯腈 (PAN) 互穿交联 PEO 聚合物网络结构的凝胶聚合物电解质。他们首先将自制的 PEO-*b*-PAN 共聚物与聚醚胺混合并溶解, 调节 AN/EO 的摩尔比分别为 0, 0.25, 0.35, 0.5, 0.65 和 0.75, 然后添加 PEGDE 剧烈搅拌 6 h, 并在 80 °C 下交联固化 12 h 后将得到的交联聚合物膜浸泡到电解液中活化, 从而制得交联凝胶聚合物电解质。研究表明, 交联聚合物膜的热稳定性得到了提升。所制备的凝胶聚合物电解质室温离子电导率在  $1.0 \times 10^{-3}$ – $3.0 \times 10^{-3}$  S/cm 的范围内, 电化学窗口约为 5.5 V, 其中 XANE50 (AN/EO=0.5) 在 0.1 C 下循环 100 次后, 其容量保持率仍然有 97 %。

2013 年, Teng 等<sup>[50]</sup>将 P(EO-*co*-PO) 共聚物与市售商业化三层 PP/PE/PP 膜结合制备得到性能优异的交联凝胶聚合物电解质, 其中 P(EO-*co*-PO) 由双酚 A 缩水甘油醚 (DGEBA) 进行增强。他们首先将聚(乙二醇)二缩水甘油醚 (PEGDE)、DGEBA、二氨基聚(氧化丙烯) (D2000) 搅拌溶解在乙二醇和乙醇中, 形成均匀前体液, 然后将 PP/PE/PP 膜浸渍在前体液中, 40 °C 加热固化 24 h, 得到交联聚合物网络结构, 最后浸泡电解液活化(图 16)。制备得的这种 CGPE 在比较宽的温度范围内都表现出高的离子电导率(30 °C  $2.8 \times 10^{-3}$  S/cm, -20 °C  $5.1 \times 10^{-3}$  S/cm), 电化学窗口达到 5.1 V, P(EO-*co*-PO) 交联网络抑制阴离子的传输, 从而提高锂离子迁移数 ( $t^+ = 0.5$ )。组装成 Li/GPE/LiFePO<sub>4</sub> 电池后, 在 0.1 C 和 1 C 条件下其放电比容量分别为 156 mA h/g 和 135 mA h/g, 在 0.5 C 倍率下循环 150 次, 仅表现出 1.2 % 的容量衰减。

图 16 P(EO-co-PO)的框架结构图<sup>[50]</sup>Fig. 16 Conceptual Structure of the P(EO-co-PO) Framework<sup>[50]</sup>

2014 年, Teng 课题组<sup>[51]</sup>又改进了上述实验, 他们同样以双酚 A 缩水甘油醚 (DGEBA)、聚(乙二醇)二缩水甘油醚 (PEGDE) 为反应单体, 二氨基聚(氧化丙烯) (D2000) 为固化剂, 通过环氧基团与胺基的开环加成反应 (图 17), 制备得到了一种高倍率、长循环寿命的交联型凝胶聚合物电解质。其室温离子电导率为  $3.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ , 锂离子迁移数 ( $t^+$ ) 为 0.7。组装成  $\text{LiFePO}_4/\text{GPE}/\text{石墨}$  全电池后, 在 15 C 的高倍率下, 其容量值为 22 mA h/g。在 1 C 条件下, 充放电循环 200 次后, 几乎没有出现容量衰减, 循环 450 次后, 其容量保持率仍然还有 77 %。

图 17 富含醚的 P(EO-co-PO)聚合物骨架的概念结构, 其中 PEGDE, DGEBA 和 D2000 链通过氮原子连接<sup>[51]</sup>Fig. 17 Conceptual structure of the ether-abundant P(EO-co-PO) polymer framework, in which nitrogen atoms connect the PEGDE, DGEBA, and D2000 chains<sup>[51]</sup>

Kuo 等<sup>[52]</sup>利用环氧基团与胺基的开环反应, 制备了一种酚醛树脂交联 PEO 网络结构。为了提高其倍率性能、热性能以及电化学稳定性, 他们引入了纳米  $\text{SiO}_2$  纳米粒子, 并调节其含量分别为 2 %、5 %、10 %、15 % 和 20 %。得到不同的复合交联聚合物膜, 热稳定温度可达到  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 并且表现出优异的尺寸稳定性 ( $250\text{ }^\circ\text{C}$  下放置 30 min 仅表现出很小的热收缩), 如图 18 所示。将复合膜浸泡电解液活化后, 得到交联凝胶聚合物电解质, 电化学窗口达到 5 V。组装成  $\text{LiFePO}_4$  半电池后, NX-10S (纳米  $\text{SiO}_2$  含量为 10 %) 展现出优异的倍率性能, 5 C 下放电比容量为  $72.1\text{ mA h/g}$ 。

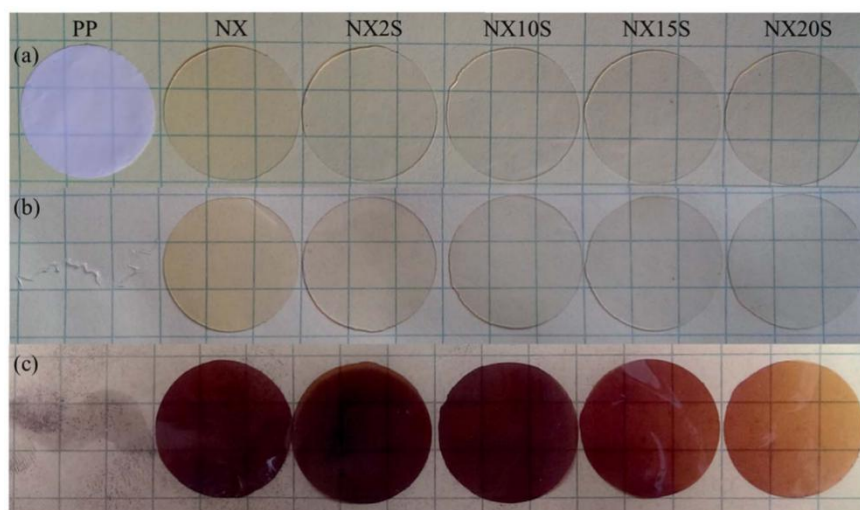


图 18 NX, NX-S 和 PP 膜的尺寸收缩测试 (a) 室温, (b)  $150\text{ }^\circ\text{C}$  下放置 30 分钟, (c)  $250\text{ }^\circ\text{C}$  下放置 30 分钟<sup>[52]</sup>

Fig. 18 Dimensional stability tests for the NX, NX-S and PP membranes (a) room temperature, (b) after  $150\text{ }^\circ\text{C}$  for 30 min, and (c) after  $250\text{ }^\circ\text{C}$  for 30 min<sup>[52]</sup>

Lu 等<sup>[46]</sup>报道了一种基于环氧开环聚合反应制备 3D 交联网络凝胶聚合物电解质的方法。这种方法不需要额外添加引发剂且可以一步完成, 交联结构如图 19 所示。他们首先将 PVDF-HFP 均匀溶解在 DMF 中, 然后加入聚(乙二醇)二缩水甘油醚 (PEGDE)、双酚 A 二缩水甘油醚 (DEBA) 以及二氨基-聚(氧化丙烯) (DPPO) 室温搅拌 6 h 后,  $80\text{ }^\circ\text{C}$  成膜固化 24 h, 最后将纯化后的交联膜浸入电解液 ( $1\text{ M LiPF}_6$  in EC/DMC=1/1, v/v) 中活化, 得到交联型凝胶聚合物电解质。研究表明, 当  $m_{\text{PEGDE}}: m_{\text{DEBA}}: m_{\text{DPPO}}=3: 1: 8$ , PVDF-HFP 含量为 20 % 时, 交联膜展现出优异的机械性能、低可燃性以及显著的尺寸稳定性 ( $150\text{ }^\circ\text{C}$  下放置 30 min 仅表现很小的尺寸收缩)。其凝胶聚合物电解质吸液率达到 292 %, 室温离子电导率为  $2.36 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 。组装成  $\text{Li}/3\text{D-GPE}/\text{Li}$  对电池后, 在  $0.5\text{ mA/cm}^2$  的电流密度下循环 900 h 后, 仍然保持着极低且稳定的极化电压 ( $3.5\text{ mV}$ ) 而不出现短路的现象。在  $2.5\text{ mA/cm}^2$  的高电流密度下循环 260 h 后, 仍然保持较低且稳定的极化电压 ( $13\text{ mV}$ )。组装成  $\text{LiFePO}_4/3\text{D-GPE}/\text{Li}$  电池后, 即使在 20 C 的高倍率下, 其可逆容量仍能达到  $73.0\text{ mA h/g}$ , 0.3 C 下循环 200 次后, 其容量保持率高达 99.3 %。这些优异的性能归因于这种 3D-GPE

结构含有大量的醚基团,使得吸液率提高并且溶剂化  $\text{Li}^+$ ,从而获得高的离子电导率。而且,这种致密的 3D 网络结构可以保证锂电表面高度均匀的固态电解质界面 (SEI) 层的形成,有效抑制锂枝晶的生长 (图 20)。

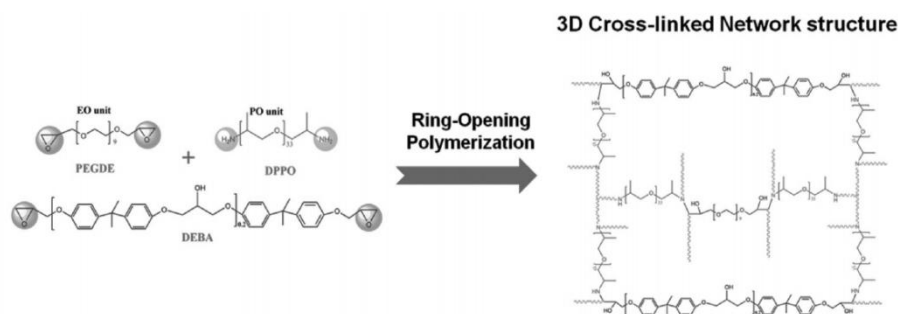


图 19 3D 交联网络结构示意图<sup>[46]</sup>

Fig. 19 Schematic of the synthesis of the 3D cross-linked network structure<sup>[46]</sup>

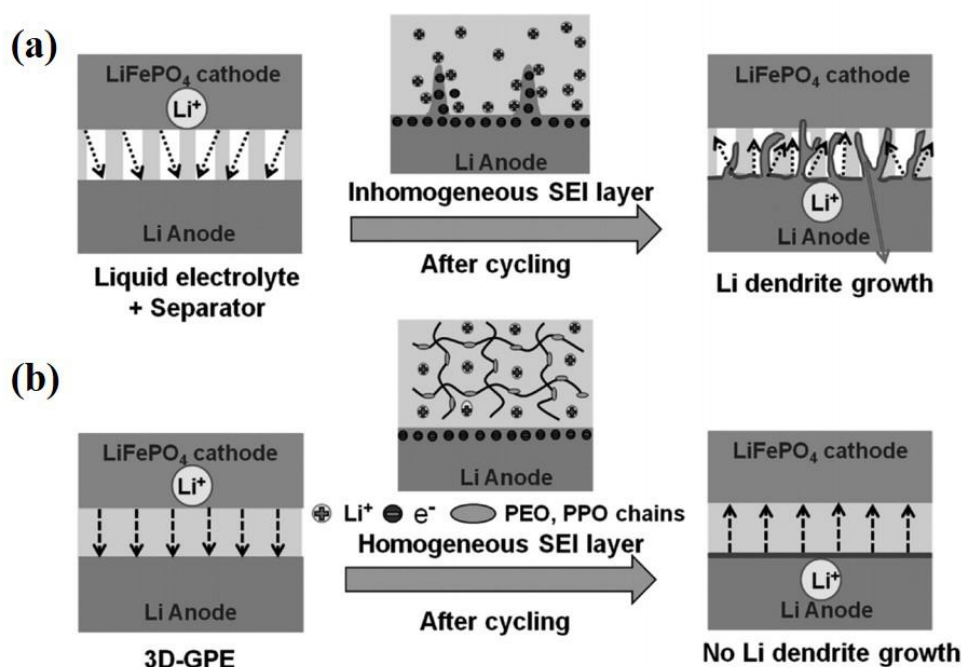


图 20 Li 沉积/剥离过程中锂电在液体电解质 (a) 和 3D-GPE (b) 环境下发生不同变化的示意图<sup>[46]</sup>

Fig. 20 Schematics of the changes in the Li electrodes with liquid electrolyte (a) and 3D-GPE (b) during the Li plating/stripping<sup>[46]</sup>

## 5 溶胶-凝胶法

三维杂化无机-有机网络聚合物电解质作为交联型凝胶聚合物电解质的一种也得到广泛研究<sup>[53]</sup>。这些材料是三维网络结构,其中有机大分子被无机原子(如 Si, Ti, Zr, Al)桥接,可以通过溶胶-凝胶法制备得到。Kim 等<sup>[54]</sup>利用 PEO 与原硅酸四乙酯的溶胶-凝胶反应(图 21),制备得到了一种交联 PEO/PVDF-HFP 互穿聚合物网络(IPN)凝胶聚合物电解质。研究表明,离子电导率受电解质盐类型的影响很大,并且随着

交联 PEG 浓度的增加而增加。

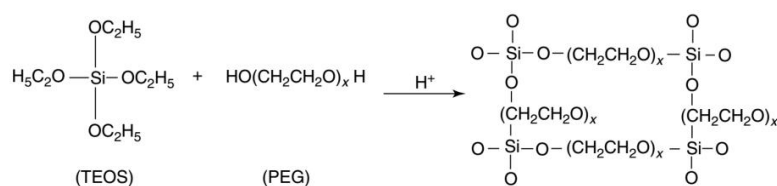


图 21 PEG 与 TEOS 的溶胶-凝胶缩合反应<sup>[54]</sup>

Fig. 21 Sol-gel condensation reaction of PEG with TEOS<sup>[54]</sup>

Karatas 等<sup>[55]</sup>将三氟甲磺酸锂 ( $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ ) 分散在每个硅原子上带有一个甲基和一个低聚醚侧基的梳状聚硅氧烷基体中, 以三甲氧基硅烷作为交联反应基团, 以二月桂酸二丁基锡作为催化剂, 通过凝胶-溶胶反应制备得到了一种交联聚合物电解质, 并探讨了三氟甲磺酸锂含量不同对聚合物电解质性能的影响。研究表明, 当三氟甲磺酸锂的含量为 15 % 时, 其室温离子电导率为  $5.7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。他们并进一步探讨了添加剂 (如: 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、纳米  $\text{SiO}_2$  以及低分子量硼酸酯) 对聚合物电解质性能的影响, 并发现硼酸酯的加入使得其离子电导率得到显著的提高, 同时仍能保持力学性能。

Siekierski 等<sup>[56]</sup>通过甲基铝氧烷与低聚乙二醇的溶胶-凝胶反应制备得到有机-无机复合交联凝胶聚合物电解质。这种体系的优点是可以通过适当选择支化和交联低聚乙二醇以及纳米核之间的分子量和摩尔比, 获得适宜的电力学、热学以及机械性能。

Li 等<sup>[57]</sup>将甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (MAPTMS) 与 PEG200 以 2: 3 的摩尔比混和, 并使用对甲苯磺酸 (TPSA) 催化溶胶-凝胶反应, 然后再加入三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 以及 AIBN, 从而得到交联聚合物膜, 并浸泡电解液活化, 其制备流程如图 22。研究表明, 其室温离子电导率最高为  $1.62 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ , 电化学稳定窗口为 4.6 V。

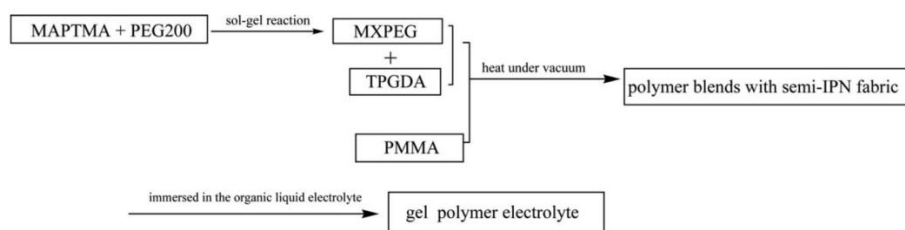


图 22 制备凝胶聚合物电解质的步骤的示意图<sup>[57]</sup>

Fig. 22 The sketch map for the steps of preparation gel polymer electrolyte<sup>[57]</sup>

## 6 其他

除了采用上述提到的常用交联方法外, 还有一些新的交联方法也正在逐渐被引入 CGPE 的制备中。本课

题组主要致力于探索新颖、清洁、高效的交联方法,发展新型交联凝胶聚合物电解质。我们首次将多孔材料中构筑超交联网络结构的方法引入CGPE的制备中<sup>[58]</sup>,有望发展出一种高温尺寸稳定性突出的交联聚合物前体膜,经活化后可得到电化学性能优异的交联凝胶聚合物电解质,从而应用于高温环境下使用的锂离子电池。我们以PVDF作为基体材料,引入带有芳香基团的聚合物PS-PEO-PS,以二甲醇缩甲醛(FDA)作为交联剂,通过傅-克反应构筑超交联网络,从而使得聚合物膜具有突出的高温尺寸稳定性。上述交联方法具有反应条件温和、反应简便清洁且成本低的优点。研究表明,嵌段共聚物PEO链段的长度会影响到其自身的溶解扩散作用和交联过程,进而影响到交联膜的孔隙率和交联程度。用PEO链段长度适中( $M_{n, PEO}=4600$  g/mol)的嵌段共聚物制备得到的交联膜孔隙率最高,300 °C下仍能保持稳定的孔隙结构和较高的孔隙率(约40%),而且仅有微小的尺寸收缩。由此制备的凝胶聚合物电解质的离子电导率高达 $2.09 \times 10^{-3}$  S/cm,而且显示出良好的循环性能和倍率性能,在高温锂电池领域有很好的应用前景。

## 7 总结与展望

本文综述了锂离子电池用交联型凝胶聚合物电解质的最新研究进展,重点阐述了交联网络的构筑及交联凝胶聚合物电解质的制备方法。随着锂离子电池应用领域的不断拓宽,开发出安全性能及电化学性能优异的凝胶聚合物电解质显得尤为重要。单一组分聚合物制备的GPE往往不能满足锂离子电池实际使用的需求,因此,共混、复合、共聚以及交联的方法被广泛应用于制备综合性能优异的凝胶聚合物电解质的研究中。其中,交联的方法对改善GPE机械性能差的致命缺陷有着显著的效果,因此,得到了科研工作者的广泛关注和研究。一方面,交联作用可以显著提高聚合物骨架的热稳定性和尺寸稳定性,提高了电池在高温条件下的安全性;另一方面,交联作用虽然在一定程度上限制了链段的运动能力,但其可以保证凝胶聚合物在吸收尽可能多的电解液条件下,仍然保持优异的力学性能,而吸收大量的电解液恰恰又可以提高其离子电导率。目前,交联型凝胶聚合物电解质性能仍不是十分理想,如何提高其电化学性能,仍然是我们今后需要研究的重点,探索更加新颖、清洁、高效的交联方法对于提高交联型凝胶聚合物电解质的综合性能也是十分必要的。

### 参考文献:

- [1] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. Nature, 2001, 414 (6861): 359-367.

- [2] HUANG X S. Separator technologies for lithium-ion batteries [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010, 15 (4): 649-662.
- [3] DOUGHTY D, ROTH P E. A general discussion of Li Ion battery safety [J]. Electrochemical Society Interface, 2012, 21 (2): 37-44.
- [4] YU X W, ARUMUGAM M. Electrode-electrolyte interfaces in lithium-based batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11 : 527-543.
- [5] LONG L Z, WANG S J, XIAO M, *et al.* Polymer electrolytes for lithium polymer batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4 (26): 10038-10069.
- [6] JOHN B, CHERUVALLY G. Polymeric materials for lithium-ion cells [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2017, 28 (12): 1528-1538.
- [7] CHENG X L, PAN J, ZHAO Y, *et al.* Gel polymer electrolytes for electrochemical energy storage [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8 (7): 1702184-1702200.
- [8] DI NOTO V, LAVINA S, GIFFIN G A, *et al.* Polymer electrolytes: Present, past and future [J]. Electrochimica Acta, 2011, 57 (1): 4-13.
- [9] 梁乃强, 房建华, 郭晓霞, *et al.* 聚苯并咪唑-锂盐-聚乙二醇单甲醚混全固态聚合物电解质的制备及性能 [J]. 功能高分子学报, 2017, 30 (2): 168-174.
- [10] FEUILLADE G, PERCHE P. Ion-conductive macromolecular gels and membranes for solid lithium cells [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1975, 5 (1): 63-69.
- [11] 曹小倩, 王新威, 王新灵, 等. 基于氧化石墨烯的锂硫电池用聚乙烯隔膜改性 [J]. 功能高分子学报, 2017, 30 (3): 341-346.
- [12] SHIN W K, YOO J H, CHOI W, *et al.* Cycling performance of lithium-ion polymer cells assembled with a cross-linked composite polymer electrolyte using a fibrous polyacrylonitrile membrane and vinyl-functionalized SiO<sub>2</sub> nanoparticles [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3 (23): 12101-12560.
- [13] SHIN W K, CHO J, KANNAN A G, *et al.* Cross-linked composite gel polymer electrolyte using mesoporous methacrylate-functionalized SiO<sub>2</sub> nanoparticles for lithium-ion polymer batteries [J]. Scientific Reports, 2016, 6 : 26332-26341.
- [14] SHI J L, HU H S, XIA Y G, *et al.* Polyimide matrix-enhanced cross-linked gel separator with three-dimensional heat-resistance skeleton for high-safety and high-power lithium ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2 (24): 9134-9141.
- [15] KIM K M, POLIQUIT B Z, LEE Y G, *et al.* Enhanced separator properties by thermal curing of poly(ethylene glycol)diacrylate-based gel polymer electrolytes for lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2014, 120 : 159-166.

- [16] LI H, MA X T, SHI J L, *et al.* Preparation and properties of poly(ethylene oxide) gel filled polypropylene separators and their corresponding gel polymer electrolytes for Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56 (6): 2641-2647.
- [17] WANG Y J, KIM D. PEGDA/PVdF/F127 gel type polymer electrolyte membranes for lithium secondary batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 166 (1): 202-210.
- [18] WANG Q J, SONG W L, FAN L Z, *et al.* Effect of polyacrylonitrile on triethylene glycol diacetate-2-propenoic acid butyl ester gel polymer electrolytes with interpenetrating crosslinked network for flexible lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 295 : 139-148.
- [19] YUN Y S, CHOI J A, KIM D W. Lithium polymer batteries assembled with in situ cross-linked gel polymer electrolytes containing ionic liquid [J]. *Macromolecular Research*, 2012, 21 (1): 49-54.
- [20] CHENG C L, WAN C C, WANG Y Y. Preparation of porous, chemically cross-linked, PVdF-based gel polymer electrolytes for rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 134 (2): 202-210.
- [21] LU Q W, FANG J H, YANG J, *et al.* Novel cross-linked copolymer gel electrolyte supported by hydrophilic polytetrafluoroethylene for rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 449 (1): 176-183.
- [22] WU X M, LIU Y, YANG Q L, *et al.* Properties of gel polymer electrolytes based on poly(butyl acrylate) semi-interpenetrating polymeric networks toward Li-ion batteries [J]. *Ionics*, 2017, 23 (9): 2319-2325.
- [23] CHOI J A, KANG Y K, KIM D W. Lithium polymer cell assembled by in situ chemical cross-linking of ionic liquid electrolyte with phosphazene-based cross-linking agent [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 89 (1): 359-364.
- [24] CHOI J A, KANG Y K, SHIM H, *et al.* Cycling performance of a lithium-ion polymer cell assembled by in-situ chemical cross-linking with fluorinated phosphorus-based cross-linking agent [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195 (18): 6177-6181.
- [25] KANG Y K, CHEONG K, NOH K A, *et al.* A study of cross-linked PEO gel polymer electrolytes using bisphenol A ethoxylate diacrylate: ionic conductivity and mechanical properties [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119 (6): 432-437.
- [26] ZHANG H, ZHANG Y, YAO Z K, *et al.* Novel configuration of polyimide matrix-enhanced crosslinked gel separator for high performance lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 204 : 176-182.
- [27] ZHOU D, HE Y B, CAI Q, *et al.* Investigation of cyano resin-based gel polymer electrolyte: in situ gelation mechanism and electrode - electrolyte interfacial fabrication in lithium-ion battery [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2 (47): 20059-20066.
- [28] GUAN H Y, LIAN F, XI K, *et al.* Polyvinyl formal based gel polymer electrolyte prepared using initiator free

- in-situ thermal polymerization method [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 245 (1): 95-100.
- [29] STALIN S, CHOUDHURY S, ZHANG K, *et al.* Multifunctional cross-linked polymeric membranes for safe, high-performance lithium batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30 (6): 2058-2066.
- [30] PABLOS J L, GARC A N, GARRIDO L, *et al.* Highly efficient mixed Li<sup>+</sup> transport in ion gel polycationic electrolytes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 545 : 133-139.
- [31] NIRMALE T C, KARBHAL I, KALUBARME R S, *et al.* Facile synthesis of unique cellulose triacetate based flexible and high performance gel polymer electrolyte for lithium ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9 (40): 34773-34782.
- [32] PARANJAP N, MANDADAPU P C, WU G, *et al.* Highly-branched cross-linked poly(ethylene oxide) with enhanced ionic conductivity [J]. *Polymer*, 2017, 111 : 1-8.
- [33] DANGELO A J, PANZER M J. Enhanced lithium ion transport in poly(ethylene glycol) diacrylate-supported solvate ionogel electrolytes via chemically cross-linked ethylene oxide pathways [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2017, 121 (4): 890-895.
- [34] THIAM A, ANTONELLI C, IOJOIU C, *et al.* Optimizing ionic conduction of poly(oxyethylene) electrolytes through controlling the cross-link density [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 240 : 307-315.
- [35] NAIR J R, GERBALDI C, MELIGRANA G, *et al.* UV-cured methacrylic membranes as novel gel-polymer electrolyte for Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 178 (2): 751-757.
- [36] LU Q W, YANG J, LU W, *et al.* Advanced semi-interpenetrating polymer network gel electrolyte for rechargeable lithium batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 152 : 489-495.
- [37] SONG M K, CHO J Y, CHO B W, *et al.* Characterization of UV-cured gel polymer electrolytes for rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 110 (1): 209-215.
- [38] KIL E H, HA H J, LEE S Y. A facile approach to fabricate self-standing gel-polymer electrolytes for flexible lithium-ion batteries by exploitation of UV-cured trivalent/monovalent acrylate polymer matrices [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2011, 212 (20): 2217-2223.
- [39] LI W Y, PANG Y, LIU J Y, *et al.* A PEO-based gel polymer electrolyte for lithium ion batteries [J]. *RSC Advances*, 2017, 7 (38): 23494-23501.
- [40] SHIM J, LEE J S, LEE J H, *et al.* Gel polymer electrolytes containing anion-trapping boron moieties for lithium-ion battery applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8 (41): 27740-27752.
- [41] TONG Y F, XU Y Z, CHEN D, *et al.* Deformable and flexible electrospun nanofiber-supported cross-linked gel polymer electrolyte membranes for high safety lithium-ion batteries [J]. *RSC Advances*, 2017, 7 (37) : 22728-22734.

- [42] ZHOU C J, WANG Q W, WU Q L. UV-initiated crosslinking of electrospun poly(ethylene oxide) nanofibers with pentaerythritol triacrylate: Effect of irradiation time and incorporated cellulose nanocrystals [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87 (2): 1779-1786.
- [43] FORBEY S J, DIVOUX G M, MOORE K E, *et al.* Cross-linked electrospun poly(ethylene oxide) fiber mats as structured polymer gel electrolytes [J]. ECS Transactions, 2015, 66 (35): 1-15.
- [44] WANG Y M, QIU J Y, PENG J, *et al.* One-step radiation synthesis of gel polymer electrolytes with high ionic conductivity for lithium-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5 : 12393-12399.
- [45] ZHANG Z Z, SUI G, BI H T, *et al.* Radiation-crosslinked nanofiber membranes with well-designed core - shell structure for high performance of gel polymer electrolytes [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 492 : 77-87.
- [46] LU Q, HE Y B, YU Q, *et al.* Dendrite-free, high-rate, long-life lithium metal batteries with a 3D cross-linked network polymer electrolyte [J]. Advanced Materials, 2017, 29 (13): 1604460-1604467.
- [47] KIM S, SUK J, HONG S, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of gel polymer electrolyte using poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate-co-methyl methacrylate) for fabricating lithium ion polymer battery [J]. Macromolecular Research, 2014, 22 (8): 875-881.
- [48] OH S J, KIM D W, LEE C J, *et al.* Poly(vinylpyridine-co-styrene) based in situ cross-linked gel polymer electrolyte for lithium-ion polymer batteries [J]. Electrochimica Acta, 2011, 57 : 46-51.
- [49] KUO P L, WU C A, LU C Y, *et al.* High performance of transferring lithium ion for polyacrylonitrile-interpenetrating crosslinked polyoxyethylene network as gel polymer electrolyte [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6 (5): 3156-3162.
- [50] WANG S H, HOU S S, KUO P L, *et al.* Poly(ethylene oxide)-co-poly(propylene oxide)-based gel electrolyte with high ionic conductivity and mechanical integrity for lithium-ion batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5 (17): 8477-8485.
- [51] HUANG L Y, SHIH Y C, WANG S H, *et al.* Gel electrolytes based on an ether-abundant polymeric framework for high-rate and long-cycle-life lithium ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2 (27): 10492-10501.
- [52] HSU C H, CHIEN L H, KUO P L. High thermal and electrochemical stability of a SiO<sub>2</sub> nanoparticle hybrid - polyether cross-linked membrane for safety reinforced lithium-ion batteries [J]. RSC Advances, 2016, 6 (22): 18089-18095.
- [53] NOTO V D, FURLANI M, LAVINA S. Synthesis, characterization and ionic conductivity of poly[(oligoethylene oxide) ethoxysilane] and poly[(oligoethylene oxide) ethoxysilane]/(EuCl<sub>3</sub>)<sub>0.67</sub> [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2015, 7 (9): 759-767.

- [54] CHUNG N , KANG D , KIM D. Preparation and properties of cross-linked poly(ethylene glycol)/poly[(vinylidene fluoride)-co-hexafluoropropylene] interpenetrating network-type electrolytes for secondary lithium batteries [J]. Polymer International, 2005, 54 (8): 1153-1157.
- [55] KARATAS Y, BANHATTI D R, KASKHEDIKAR N, *et al.* Synthesis and modeling of polysiloxane-based salt-in-polymer electrolytes with various additives [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113 (47): 15473-15484.
- [56] PISZCZ M, MARCZEWSKI M, MARCZEWSKA A P, *et al.* Hybrid polymeric electrolyte based on methylalumoxane [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195 (22): 7495-7505.
- [57] LI W L, GAO Y M, WANG S M. Gel polymer electrolyte with semi-IPN fabric for polymer lithium-ion battery [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125 (2): 1027-1032.
- [58] 邓纯, 肖琴, 漆志刚, 等. 原位交联凝胶聚合物电解质的制备及性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33 (8): 151-157.



任世杰, 四川大学副教授, 高分子材料工程国家重点实验室固定人员。2003 年本科毕业于同济大学, 2008 年毕业于中科院上海有机化学研究所, 获得博士学位。之后分别于 2008 年至 2010 年在澳大利亚墨尔本大学, 2011 年至 2012 年在英国利物浦大学从事博士后研究工作。2012 年 10 月回国工作任职四川大学高分子科学与工程学院副教授, 2014 年入选四川省“千人计划”。主要从事功能光电或多孔高分子材料的制备及其在能源、环境相关领域(如二氧化碳吸附分离, 光催化, 荧光传感, 储能等)的应用研究。近年来发表论文 40 余篇, 获他人引用 1020 余次, 申请发明专利 5 项。