

引文格式:

李澳, 吴凯, 刘琦. 阻燃型凝胶聚合物电解质在碱金属电池中的研究进展 [J]. 集成技术, 2024, 13(1): 1-18.

Li A, Wu K, Liu Q. Research progress of flame-retardant gel polymer electrolytes in alkali metal batteries [J]. Journal of Integration Technology, 2024, 13(1): 1-18.

阻燃型凝胶聚合物电解质在碱金属电池中的研究进展

李 澳[#] 吴 凯[#] 刘 琦^{*}

(湖南大学材料科学与工程学院 长沙 410000)

摘 要 阻燃型凝胶聚合物电解质不仅具有良好的枝晶抑制作用, 还具有不易泄漏、不可燃等高安全特性, 可有效解决热失控或机械冲击等造成的安全隐患, 在碱金属电池中具有重要应用前景。该文综述了阻燃型凝胶聚合物电解质在碱金属电池(涉及锂、钠、铝、锌等)中的研究进展。该文首先讨论了凝胶聚合物电解质的阻燃机理; 其次, 总结了阻燃型凝胶聚合物电解质的常用制备方法; 再次, 论述了不同类别阻燃型凝胶聚合物电解质在不同碱金属电池体系中的应用状况; 最后, 提出了目前存在的挑战和未来可能的发展方向。

关键词 阻燃; 凝胶聚合物电解质; 碱金属电池; 阻燃机理

中图分类号 TQ 152 文献标志码 A doi: 10.12146/j.issn.2095-3135.20230110001

Research Progress of Flame-Retardant Gel Polymer Electrolytes in Alkali Metal Batteries

LI Ao[#] WU Kai[#] LIU Qi^{*}

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410000, China)

*Corresponding Author: liuq21@hnu.edu.cn

[#]Equal Contribution

Abstract The flame-retardant gel polymer electrolytes present great potential for application in alkali metal batteries due to their high safety characteristics, such as good ability of dendrite inhibition, non-leakage, and non-flammability which can effectively address safety risks caused by thermal runaway or mechanical impact. This paper reviews the advances of flame-retardant gel polymer electrolytes in various alkali metal batteries, including lithium, sodium, aluminum, zinc, etc. The paper first discusses the flame-retardant mechanism of gel polymer electrolytes. Subsequently, the common preparation methods of flame-retardant gel polymer electrolytes are highlighted. Furthermore, the advancements of different-type flame-retardant gel polymer electrolytes in different alkali metal battery systems are symmetrically discussed. Finally, their current challenges and potential

收稿日期: 2023-01-10 修回日期: 2023-10-08

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(52302247); 湖南省自然科学基金项目(2022JJ40070)

作者简介: 李澳(共同第一作者), 硕士研究生, 研究方向为固态储能器件; 吴凯(共同第一作者), 硕士研究生, 研究方向为固态储能器件; 刘琦(通讯作者), 助理教授, 研究方向为固态储能器件, E-mail: liuq21@hnu.edu.cn.

development directions are significantly proposed.

Keywords flame-retardant; gel polymer electrolytes; alkali metal battery; flame-retardant mechanism

Funding This work is supported by National Natural Science Youth Fund of China (52302247) and Natural Youth Science Foundation of Hunan Province (2022JJ40070)

1 引 言

传统液态碱金属电池主要采用有机酯类或者有机醚类溶剂与金属盐混合形成的电解液，并通过添加成膜保护剂等实现电池的安全长循环^[1]。在众多的液态有机电解液中，碳酸酯是一类具有较高介电常数和宽电化学窗口的有机溶剂，是目前应用最广泛的一类碱金属电池电解液溶剂。常用的有机溶剂包括碳酸乙烯酯(EC)^[2]、碳酸二乙酯(DEC)^[3]、碳酸二甲酯(DMC)^[4]、碳酸甲乙酯(EMC)^[5]等，但是这一类有机溶剂易挥发、易燃，存在较大的安全隐患^[6]。随着人们对高能量密度的追求，以及安全指标要求的提高，液态碱金属电池面临着漏液、起火，甚至爆炸等安全问题。由固态电解质代替液态有机电解液，有望从根本上解决其安全问题，但全固态聚合物电解质与电极的接触性较差，会导致界面阻抗高，且大多数全固态聚合物电解质的室温离子电导率较低，不能满足碱金属电池的需求^[7]。所以，含有一定液体的半固态凝胶聚合物电解质成为当前碱金属电池及其关键材料领域的研究热点。

与液态电解液相比，半固态的凝胶聚合物电解质具有诸多优点：安全性好^[8]，在遇到如过充、过放、撞击、碾压和穿刺等非正常使用情况时，不会发生爆炸^[9]；采取软包装铝塑复合膜外壳，可制备各种形状电池、柔性电池和薄膜电池；凝胶聚合物电解质可以作为隔膜使用，省去了常规的隔膜(常规隔膜一般表现出极高的可燃性，且易因枝晶穿透而导致电池短路，甚至引起

爆炸等)；用凝胶电解质替代传统隔膜可以简化电池结构，提高封装效率，有效降低电池生产成本，提高经济效益^[10]；凝胶聚合物电解质可将正负极粘接在一起，电极接触好。与全固态聚合物电解质膜相比，凝胶聚合物电解质表现出更好的电解质/电极界面相容性和更高的离子电导率^[11]。与此同时，凝胶聚合物电解质也存在一些缺点：电解质的室温离子电导率是液态电解液的几分之一，甚至十几分之一，导致电池高倍率充放电性能和低温性能欠佳；力学性能较低，很难超过聚烯烃隔膜；受限的电化学窗口导致难以匹配高压正极材料；多数凝胶聚合物电解质中含有部分易燃的液态电解液，存在一定的安全隐患^[12]。

电解质的可燃性会导致电池在受到损坏或其他事故(如不恰当的化学反应)时发生燃烧、爆炸等安全事故^[13]，所以，对凝胶聚合物电解质进行阻燃改性显得尤为重要。其中，最具代表性的方法是在凝胶聚合物电解质中引入阻燃成分(如磷酸盐^[14]类阻燃剂)，从而减缓燃烧过程或完全阻止火焰向其他设备蔓延。常用的阻燃型凝胶聚合物电解质包括水系凝胶聚合物电解质、离子液体基凝胶聚合物电解质和低共熔点混合物(deep eutectic solvents, DES)基凝胶聚合物电解质等。因此，在实现全固态电池产业化应用之前，阻燃型凝胶聚合物电解质有可能成为替代当前液态电解液的候选者。

本文主要总结了阻燃型凝胶聚合物电解质的设计原则，其主要可以从聚合物骨架阻燃型和塑化剂阻燃型两方面进行设计；阐明了阻燃型凝胶

聚合物电解质的物理制备方法和化学制备方法; 论述了不同类别阻燃型凝胶聚合物电解质在电池中的应用、研究进展, 并提出了目前存在的挑战和未来的发展方向。

2 阻燃型凝胶聚合物电解质的设计原则

电池在运行过程中, 若遇到热(如过充电、暴露于高温)、机械(如穿刺)或电气(如内部或外部短路)滥用, 则将会引发热失控, 放出大量热量^[15]。聚合物材料受热后会发生热分解, 并发生一系列的物理化学反应, 生成可燃性气体, 在聚合物的表面燃烧, 并产生大量热量。其中一部分热量反馈到聚合物材料中, 导致聚合物材料的进一步分解和可燃气体的连续生成。在此基础上, 可以在气相和凝聚相中的任何一相或两相中实现阻燃。

在气相中, 阻燃主要通过捕获燃烧自由基、稀释可燃气体或助燃气体来实现。例如: Jin 等^[16]的研究基于对氨基苯磺酸和聚磷酸铵之间的离子交换, 制备了一种膨胀型阻燃剂(A-A), 然后, 将其与聚乳酸熔融复合, 以提高其阻燃性。研究表明, 当阻燃剂(A-A)的质量分数为 15% 时, 可将极限氧指数值从纯聚乳酸的 20.0% 提高到 30.5%, 降低了燃烧的可能性, 限制了热量的释放。

在凝聚相中, 阻燃主要通过促进吸热、散热和阻隔保护作用来实现^[17]。例如: Ai 等^[18]讨论了有机/无机协同阻燃剂六(4-硼酸-苯氧基)-环磷腈(CP-6B)和氢氧化镁(magnesium dihydroxide, MH)在环氧树脂(epoxy resin, EP)中的阻燃性能。与 EP/CP-6B 和 EP/MH 相比, EP/CP-6B/MH 具有更好的阻燃性和耐热性。EP/3.0%CP-6B/0.5%MH(指 CP-6B、MH 在 EP 中的质量分数分别为 3.0%、0.5%)的极限氧指数达到了 31.9%, 并达到了垂直燃烧 V-0 级。

目前常见的评价电解质阻燃效果的测试方法

有以下几种^[19]。(1)差示扫描量热仪: 从电解质的差示扫描量热仪中可以获得差热峰的数量、高度、位置、对称性和峰面积, 从而分析其吸热、放热性质。(2)热重分析(thermogravimetric analysis, TGA): TGA 可以通过测试样品在加热条件下的重量损失来判断电解质的热稳定性。(3)极限氧指数: 它是表征材料燃烧行为的重要指标, 可以用来定量描述电解质的阻燃性能。(4)自熄时间。

根据上述机理和评价方法, 目前主要存在聚合物骨架阻燃型和塑化剂阻燃型两大类凝胶聚合物电解质的设计策略, 并取得了理想效果。

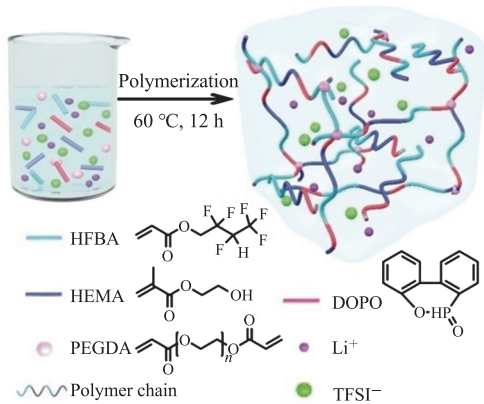
2.1 聚合物骨架阻燃型

通过对聚合物骨架进行改性可以很好地改善聚合物的阻燃性能, 现今主要的聚合物阻燃改性方法有: 通过物理共混向聚合物基体中添加阻燃剂^[20], 将阻燃单体单元加入聚合物链中^[21], 在聚合物表面构建阻燃层等^[22]。

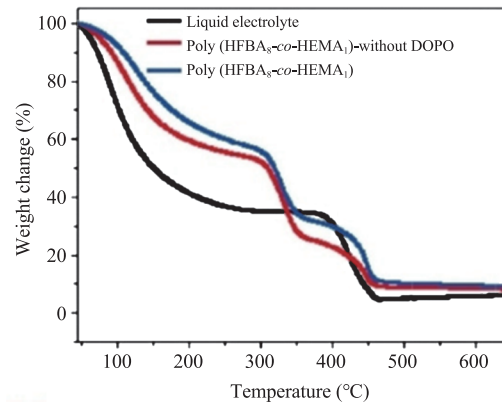
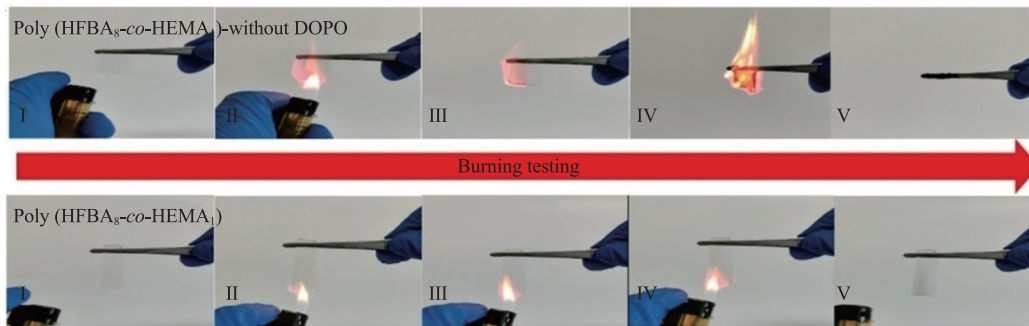
齐鲁工业大学的 Wang 等^[23]利用阻燃剂 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)上的活性 P-H 键将其接枝到甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)和七氟丁酸(HFBA)共聚物分子链上(如图 1(a)所示), 制备出聚合物骨架改性的阻燃有机凝胶聚合物电解质。测试发现, 该电解质具有良好的离子电导率(在 20 °C 条件下可达 4×10^{-3} S/cm)、热稳定性和阻燃性能(如图 1(b)~(c)所示), 该凝胶聚合物电解质组装的电池可在 -20~60 °C 的温度范围内正常工作。此外, 通过改变单体的摩尔比和盐浓度, 可以优化凝胶聚合物电解质的机械强度(最大应力为 28 kPa, 最大应变为 305%)。

2.2 塑化剂阻燃型

塑化剂阻燃型凝胶聚合物电解质可分为两种情况: 一种是引入阻燃型溶剂分子来实现阻燃; 另一种是引入无机纳米颗粒来提升阻燃性能。在凝胶聚合物电解质溶剂中引入阻燃型溶剂来提升阻燃性能是一种常见的手段, 常用的阻燃型溶剂



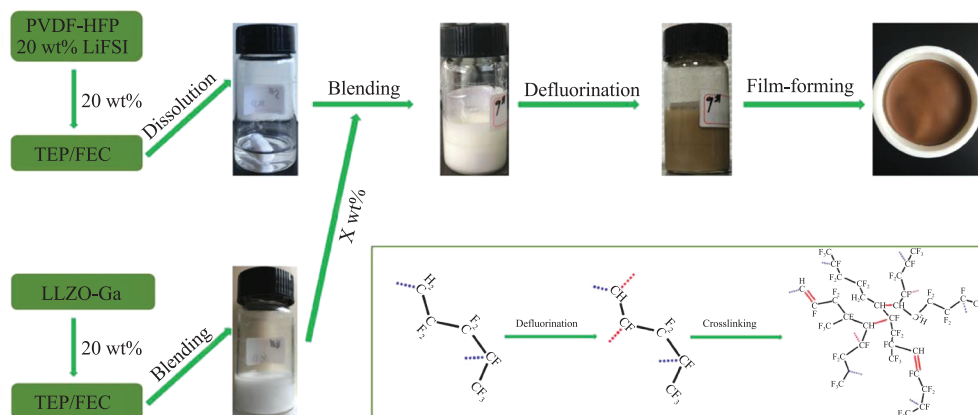
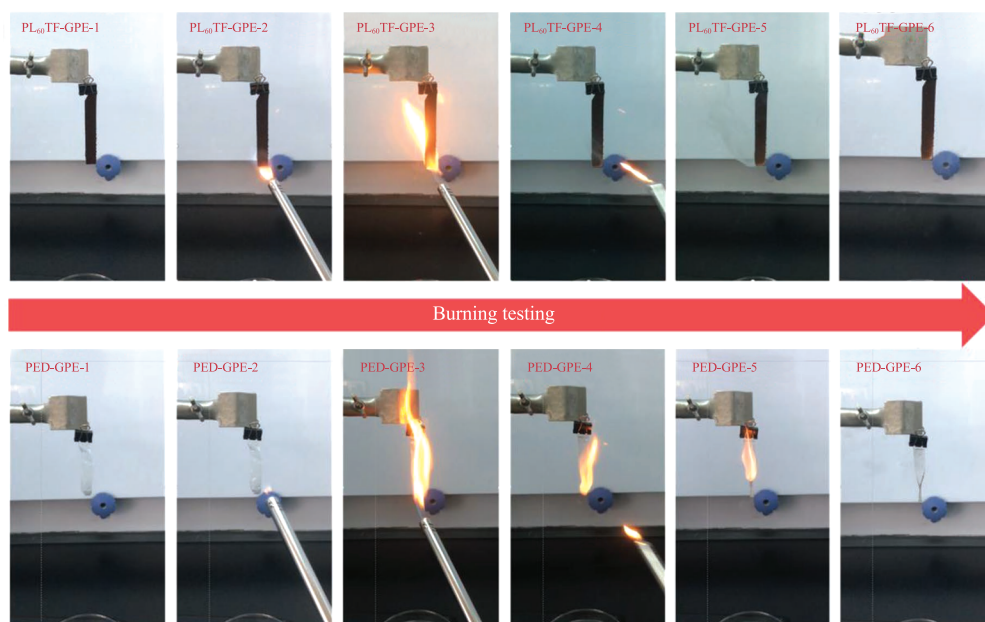
(a) 凝胶聚合物电解质的制备原理图

(b) 液态电解液(DMF 中仅溶解 LiTFSI)、聚(HFBA₈-co-HEMA₁)电解质、聚(HFBA₈-co-HEMA₁)-无 DOPO 电解质的 TGA 曲线(c) 聚(HFBA₈-co-HEMA₁)-无 DOPO 电解质和聚(HFBA₈-co-HEMA₁)电解质的燃烧试验图 1 聚合物骨架阻燃型凝胶聚合物电解质^[23]Fig. 1 Flame-retardant polymer gel electrolyte of polymer skeleton^[23]

有氟化物溶剂、磷酸盐溶剂，还有一些不可燃性有机溶剂，如砵、腈和有机硅化合物等^[24]。而纳米技术作为 21 世纪的关键技术之一，过去 20 年在阻燃聚合物中也得到了广泛应用。研究发现，聚合物纳米复合材料在低含量(通常，无机纳米颗粒的质量分数 $<5\%$ ^[25])时表现出较高的阻燃效率，对机械性能有积极的影响，并且可以增强电解质的力学性能。其阻燃效果主要体现在两个方面：一是形成物理阻隔，能有效降低热量和燃料物质的传递；二是受热时吸收热量，其吸热效应可以使电解质承受更多的热量。一般无机纳米颗粒填充物可分为两类：活性导离子型纳米颗粒、非活性纳米颗粒。其中，主要使用的活性导离子型纳米颗粒有磷酸钛铝锂(LATP)^[26]、锂镧锆氧(LLZO)^[27]等；非活性纳米颗粒有层状硅酸盐纳米材料

(PLSN)^[28]、层状双氢氧化物纳米材料(LDHs)^[29]、碳基纳米材料等^[24]。

中国科学院大学的 Xu 等^[30]使用 Li_{6.4}Ga_{0.2}La₃Zr₂O₁₂(LLZO-Ga)作为引发剂和离子导电填料，诱导聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)链的脱氟和交联，引入磷酸三乙酯(TEP)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)作阻燃型溶剂，其中，FEC 同时作为功能性溶剂来抑制 TEP 在负极上的分解，在循环过程中保护锂负极。原位制备的凝胶聚合物电解质(如图 2(a)所示)表现出优异的耐火性能(如图 2(b)所示)，20 °C 下的离子电导率高达 1.84×10^{-3} S/cm，室温下的电化学窗口高达 4.75 V。此外，所制备的凝胶聚合物电解质与锂负极具有良好的相容性，因此，锂负极得到了很好的保护。用凝胶聚合物电解质组装的锂电池在切

(a) PL_xTF -GPE 原位制备工艺示意图(b) $PL_{60}TF$ -GPE 和 PED-GPE 在 528 °C 下的燃烧测试图 2 塑化剂阻燃型凝胶聚合物电解质^[30]Fig. 2 Flame-retardant gel polymer electrolyte of plasticizer^[30]

割和燃烧试验中也表现出优异的安全性能。

3 阻燃型凝胶聚合物电解质的常用制备方法

目前, 凝胶聚合物电解质的常用制备方法有物理法和化学法两类。

3.1 物理法制备凝胶聚合物电解质

用物理法制备阻燃凝胶聚合物电解质通常有

两种途径: 一是将可溶性聚合物溶解到阻燃或不易燃的含盐的液态电解液中(如图 3(a)所示); 二是先制备自支撑聚合物骨架, 然后将其浸泡于含盐溶液中, 获得凝胶聚合物电解质(如图 3(b)所示)。

Yan 等^[31]使用上述第一种物理制备方法, 以琼脂糖和聚乙烯醇(PVA)混合物为基体, 加入乙酸锂(LiOAc), 得到了高离子导电性能的凝胶聚合物电解质。琼脂糖的加入可显著降低 PVA 的

结晶度，提高凝胶聚合物电解质的离子电导率。同时，琼脂糖的自阻燃特性使得以该混合物为基底的凝胶聚合物电解质在阻燃领域有着广阔的应用前景。除了这种方法外，Gou 等^[32]使用上述第二种物理制备方法设计了一种可生物降解、阻燃和自支撑的凝胶聚合物电解质。该团队首先用磷酸化纳米纤维素(PNC)和羟丙基甲基纤维素(HPMC)制备聚合物骨架薄膜，然后将膜完全浸润在 1 mol/L 的六氟磷酸锂(LiPF₆)溶液中，得到凝胶聚合物电解质。其中，HPMC 具有丰富的极性基团，如羟基和醚基团，这使得复合凝胶聚合物电解质(gel polymer electrolyte, GPE)具有良好的电化学性能。在此工作中，PNC 对支撑膜具有重要作用，一是通过水解作用^[33]使纤维素底物膜具有阻燃性，二是通过与 HPMC 形成氢键来增强机械强度。通过调节 PNC 与 HPMC 的质量比，可调控该凝胶聚合物电解质的力学性能和电化学性能。在一系列配比中，2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱(MPC)占总重量 50% 的电解质膜(GPC50%)表现出独特的阻燃性，机械强度可以达到 47.3 MPa，室温下的离子电导率可以达到 1.99×10^{-3} S/cm，离子迁移数达到 0.57，并具有良好的界面稳定性，其电化学窗口达到 4.5 V。所组装的 LiFePO₄/GPC50%/Li 电池在第 1 和第 80 个循环时的放电容量分别约为 138.52 和 123.17 mA·h/g，容量保持率为 89%。同时，LiFePO₄/GPC50%/Li 的库仑效率在 80 次循环后仍高达 93%。以 0.2 C 电流充电，并以 0.2、0.5、1.0、2.0 C 电流放电，每种电流循环 5 圈。电池在 0.2 C 时的放电容量为 141.62 mA·h/g，在 2.0 C 时的放电容量为 112.65 mA·h/g，表明当电池应用于高放电倍率时，电池会严重衰减。当放电电流恢复到 0.2 C 时，容量变为 138.20 mA·h/g，说明该复合电解质具有较高的离子电导率，以及良好的界面稳定性和倍率性能。

物理法制备凝胶聚合物电解质具有成本低、

制备过程简单等优点，但由于聚合物链之间的物理相互作用很弱，因此，聚合物链的交联在高温或长期老化的情况下很容易被破坏^[34]；同时，由于物理法制备的凝胶聚合物电解质的热稳定性较差，因此液态物质容易泄漏，电池性能变差，严重的甚至会引起安全问题。

3.2 化学法制备凝胶聚合物电解质

为了进一步提高凝胶聚合物电解质的稳定性，化学制备方法被提出。一般通过将单体(如丙烯酸酯^[35]和环氧乙烷^[36])、交联剂和引发剂溶解在不易燃的液态电解液中得到前驱体溶液，然后通过在一定条件下(如加热、辐射等)启动单体和交联剂的聚合反应(如图 3(c)所示)合成阻燃凝胶聚合物电解质。在聚合过程中，聚合的单体和交联剂形成一个交联网络，该网络将液态电解液均匀地固定在聚合物骨架内^[37]。由于聚合物链之间有很强的交联化学键，因此，与物理制备方法相比，通过化学方法制备的阻燃型凝胶聚合物电解质表现出更为优异的热稳定性，即使在高温下也不易因发生溶剂泄漏而造成安全隐患。此外，化学制备方法可以在电池内原位触发，使电解质和电极之间的接触更加紧密，有利于降低界面阻抗，提升界面相容性，从而提高电池的性能。

Long 等^[38]通过乙烯基磷酸二乙酯(DEVP)和聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)的一步原位交联聚合，制备出具有高安全性和高性能、含有不同质量 PEGDA 和 DEVP 的聚合物骨架阻燃型凝胶聚合物电解质。该电解质具有优异的耐热性(200 °C 时不收缩)和耐火性，离子迁移数可达 0.43，环境温度下的离子电导率达到 6.0×10^{-4} S/cm。用此电解质组装的电池具有优越的电池性能：以磷酸铁锂为正极的全电池在室温、0.2 C 的条件下，经过 350 次循环，放电可逆比容量达到 136.9 mA·h/g，容量保持率为 96.3%，这已经超越了液态体系。此外，在 80 °C、1.0 C 条件下循环 100 次，平均放电容量为 107.5 mA·h/g，平均

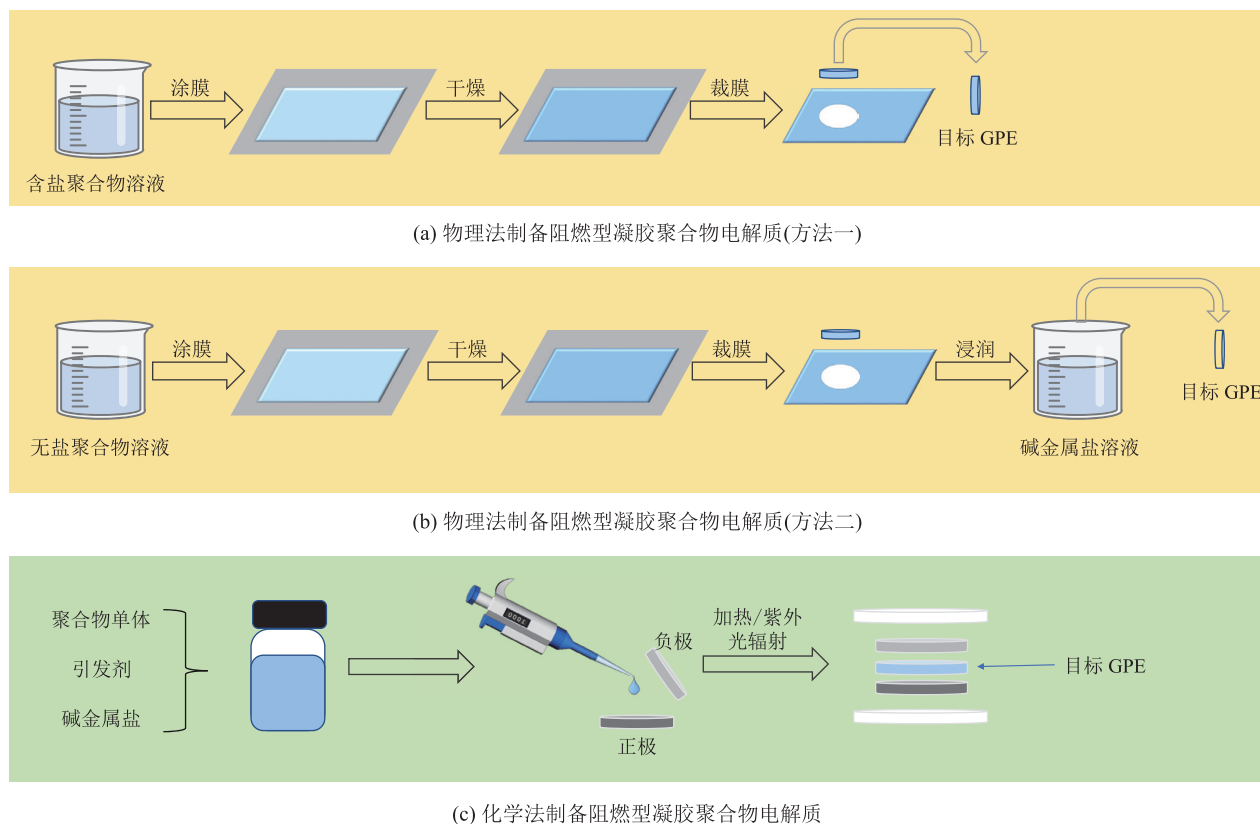


图3 阻燃型凝胶聚合物电解质的制备方法

Fig. 3 Flame-retardant gel polymer electrolyte preparation methods

库伦效率为 99.5%。2022 年, Mu 等^[39]利用高温聚合, 将三(丙烯酰氧基乙基)磷酸酯(TAEP)、三乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)和偶氮二异丁腈(AIBN)加入液态电解液中, 加热制备的前驱体溶液, 得到凝胶聚合物电解质。该凝胶聚合物电解质具有超低容量衰减和不可燃性等优点, 能够有效避免阻燃部分与电极之间的副反应引起的电池容量衰减问题, 显著增强了电池的循环稳定性。

虽然化学制备方法操作简便, 且电化学性能更为优越, 但残留的未反应的单体可能会在电极表面沉积或分解, 增加电极与电解质的界面电阻, 使电池性能恶化^[40]。因此, 要优化单体的结构和用量, 以及提高引发剂的引发效率, 以减少残留的单体量, 这对于优化应用阻燃型凝胶聚合物电解质的碱金属电池的性能而言, 至关重要。

4 不同类别阻燃型凝胶聚合物电解质在碱金属电池中的应用

4.1 水系凝胶聚合物电解质

水系储能器件因其安全性高、成本低等优点, 被认为是大规模储能最有前途的候选者之一。然而, 水系储能器件的应用存在一些问题, 如受限的电压窗口、金属枝晶生长和活性材料的溶解等, 极大地阻碍了其在储能领域的发展。幸运的是, 凝胶聚合物电解质的含水量有限, 能够在一定程度上克服上述问题^[41]。此外, 其优良的机械性能也可以促进其在柔性水性储能装置中的应用。同时, 这类电解质还可以稳定负极/电解质界面, 抑制副反应的发生和活性物质的溶解^[42]。但水系凝胶聚合物电解质在宽温度范围下性能不足^[43], 传统的水系凝胶聚合物电解质中依然含有

大量的水分子,在 0 °C 以下容易结冰,导致电解质的离子电导率严重下降;温度过高时,内部的水分子则无法保持^[33],使得电解质内部结构不稳定。

传统水系电解质的电化学窗口都比较窄,Cresce 等^[44]设计了一种新型的锂离子电池,具体方法为:首先将水和三甲基磷酸酯(TMP)以 2 : 9 的质量比混合,然后以 FEC、甲基三氟乙基碳酸酯(FEMC)、双三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI)为原料,制备了含聚乙二醇丙烯酸酯的凝胶聚合物电解质(如图 4(a)~(b)所示)。整个体系易于制备且不易燃,可以实现 4 V 的工作电位,具有优异的力学性能、机械性能和热稳定性(如图 4(c)所示)。这些凝胶保留了液态电解液相的优异性质,将液态电解液包含在一个灵活的、抗损伤的聚合物网络中,解决了液态电解液因泄漏引起的安全隐患。除了在锂金属电池中的应用,Chen 等^[45]还将水系凝胶聚合物电解质应用在锌电池体系中。以棉花为原料,正硅酸四乙酯(TEOS)为交联剂,甘油为防冻剂,设计了一种简便而经济的方法制备多功能水系凝胶聚合物电解质(如图 4(d)所示)。获得的多功能水系凝胶聚合物电解质具有高离子电导率(19.4×10^{-3} S/cm, -40 °C 时)、优异的力学性能(高拉伸强度和弹性)、超低冰点、良好的自愈能力、高附着力和良好的耐热性。此外,在 -40~60 °C 范围内,这种水系凝胶聚合物电解质可以显著抑制锌枝晶的生长和寄生副反应。组装的柔性准固态锌锰电池在 -40、-20、20 和 60 °C 的能量密度分别为 0.067 0、0.082 6、0.087 8 和 0.105 3 W·h/cm³,在 2 000 次循环后,容量保持率分别为 83.8%、89.7%、99.2% 和 93.7%,在各种极限条件下表现出良好的稳定性。

水系凝胶聚合物电解质具有优越的离子传导性能和本征不可燃性,能极大提高电化学储能器件的性能和安全性。其高吸水性和封装能力使其具备较好的稳定性和环境友好性。此外,一些可降解的水系凝胶聚合物电解质在未来将具有更大

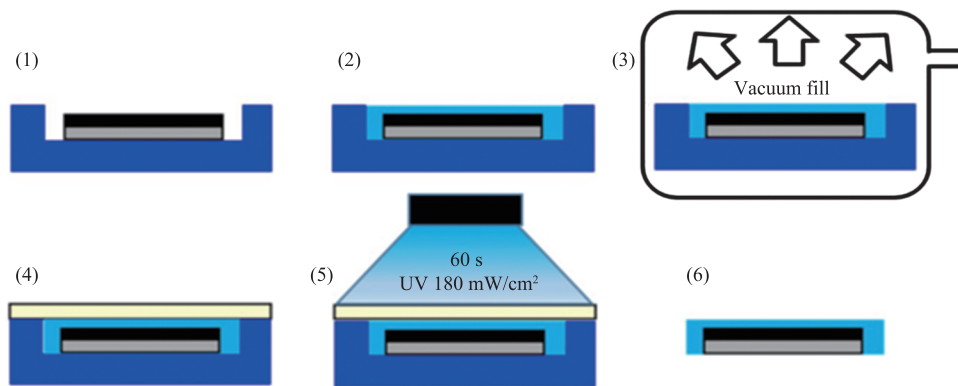
的发展潜力。

4.2 离子液体基凝胶聚合物电解质

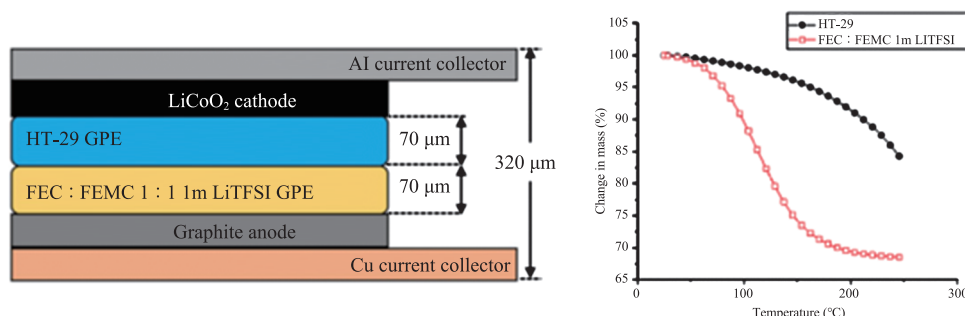
离子液体是由有机阳离子和无机或有机阴离子构成的、在室温下呈液态的有机盐,又称为低温熔融盐^[46]。其作为一种新型的极性溶剂,具有较低的蒸气压、不可燃性、非挥发性、良好的化学稳定性和热稳定性^[47]、可循环利用及对环境友好等优点,故称之为“绿色”化学溶剂,可以用来代替传统的易挥发有毒溶剂。基于离子液体的以上优异特性,制备的离子液体基凝胶聚合物电解质表现出高离子导电性、良好的电极/电解质接触性,同时具有宽的电化学窗口、良好的力学性能和良好的热稳定性。基于离子液体的凝胶作为非质子电解质已被广泛应用于锂、钠、铝、钙等碱金属电池^[48]。

离子液体基凝胶聚合物电解质首先被应用于锂离子电池体系。Yang 等^[49]聚焦锂离子电池的热稳定性,制备了基于 N-甲基-N-丙基吡咯烷双(三氟甲磺酰)亚胺(Pyr13TFSI)的离子液体基凝胶聚合物电解质,具有较高的离子电导率(如图 5(a)所示)和较好的热稳定性(如图 5(b)~(c)所示)。该电解质组装的 LiFePO₄/IGPE-5/Li 纽扣电池在室温下表现出良好的倍率性能和循环性能;在 0.5 C 条件下循环 200 次后,其容量保持率为 100%。除此之外,Wang 等^[50]设计了基于三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)的凝胶聚合物电解质。该电解质由 LiTFSI、碳酸二甲酯(DMC)和三丁基甲基铵双(三氟甲磺酰基)酰亚胺(TBMA-TFSI)聚合形成,与其他锂盐体系的凝胶聚合物电解质相比,该电解质具有最小的界面阻抗(如图 5(d)),离子电导率高达 6.15×10^{-3} S/cm。与液态电解液相比,其循环性能有显著提升(如图 5(e)所示)。

除了在锂离子电池体系中的应用外,离子液体基凝胶聚合物电解质在钠离子电池中也有相应研究。Gao 等^[51]设计了应用于钠离子电池

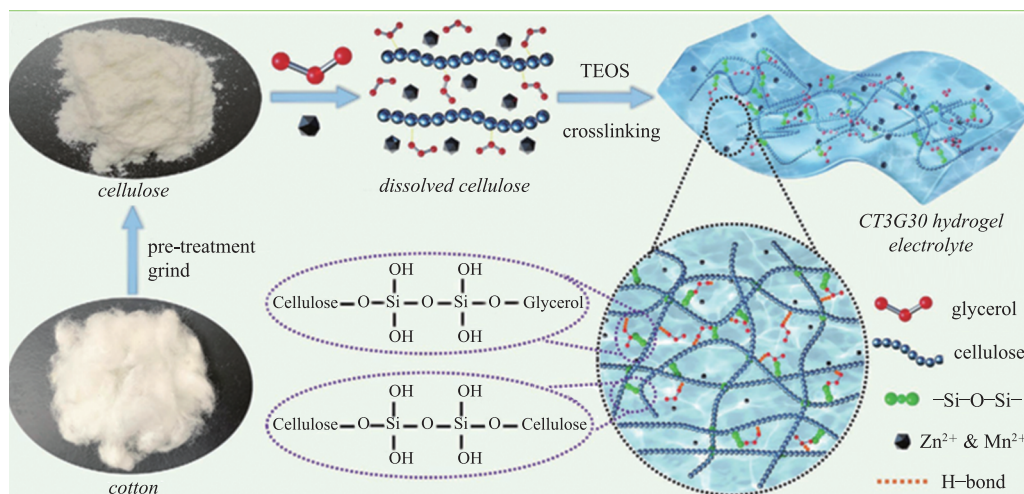


(a) 4 V 凝胶聚合物电解质电池单体结构流程示意图



(b) 含水 GPE 层与不含水 GPE 层结构示意图

(c) 改性前后 TGA

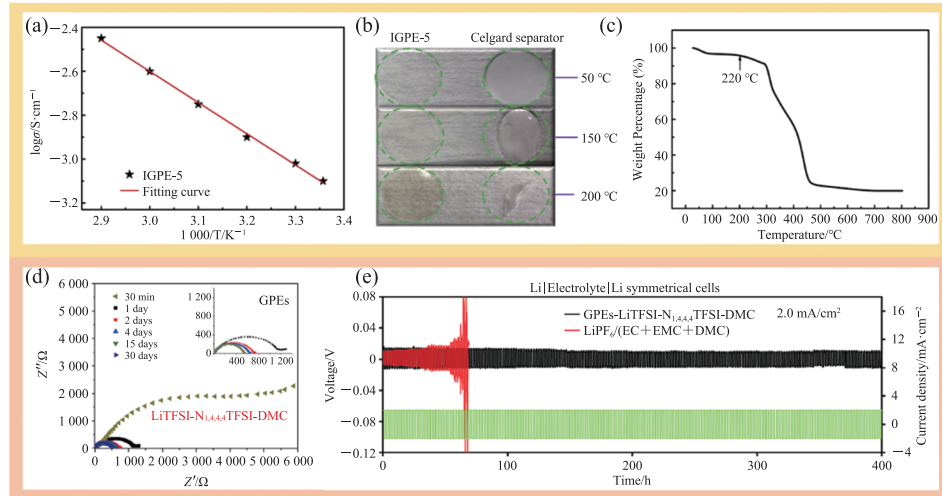


(d) CT3G30 水凝胶聚合物电解质的合成示意图

图 4 水系凝胶聚合物电解质^[44-45]Fig. 4 Aqueous gel polymer electrolyte^[44-45]

的高安全性离子液体基凝胶聚合物电解质, 该凝胶优化后的电解质(2.7/0.2@SBA-15)在 30 °C 时表现出 2.48×10^{-3} S/cm 的高离子电导率(如图 6(a)所示), Na^+ 迁移数达到 0.37, 具有良好的热稳定性和阻燃性(如图 6(b)所示)。由于

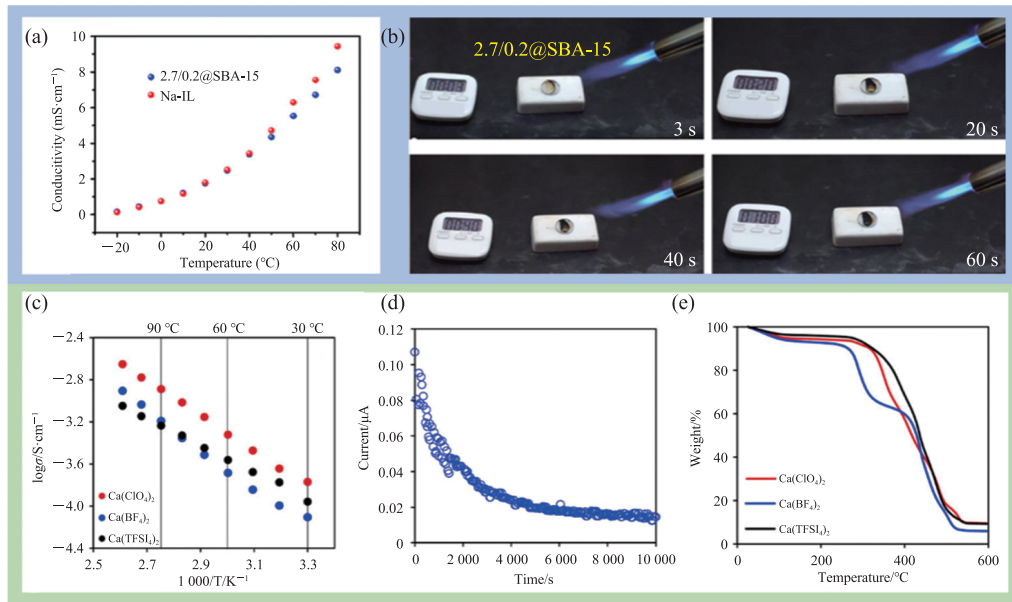
SBA-15(介孔硅)和离子液体的存在, 电解质的热稳定性比传统的有机液体电解液有了很大的提高。随着研究的深入, 低价碱金属离子电池的研究逐渐过渡到了铝离子和钙离子等多价态碱金属离子电池中。Schoetz 等^[52]通过电沉积铝



(a) IGPE-5 的 Arrhenius 图; (b) IGPE-5 和 Celgard 分离器在 50 °C、150 °C 和 200 °C 的热收缩数字图像;
(c) IGPE-5 的 TGA 曲线; (d) 电池界面的电化学阻抗谱; (e) 电流密度为 2.0 mA/cm² 时的电压曲线

图 5 离子液体基凝胶聚合物电解质在锂离子电池中的应用^[49-50]

Fig. 5 Application of ionic liquid-based gel polymer electrolytes in lithium-ion batteries^[49-50]



(a) 2.7/0.2@SBA-15 和 Na-IL 在 -20~80 °C 的离子电导率; (b) 制备的 2.7/0.2@SBA-15 电解质膜的可燃性测试;
(c) 含有 0.2 mol/L 浓度的钙盐的 IL-GE 的离子电导率的阿伦尼乌斯图; (d) 钙离子电池极化曲线; (e) 样品的 TGA 曲线

图 6 离子液体基凝胶聚合物电解质在钠离子、钙离子电池中的应用^[51-52]

Fig. 6 Application of ionic liquid-based gel polymer electrolytes in sodium and calcium ion batteries^[51-52]

的形式, 将摩尔分数为 35% 的 1-乙基-3-甲基咪唑氯化物、摩尔分数为 65% 的氯化铝 (EMIMCl-AlCl₃) 和聚氧化乙烯 (PEO) 凝胶化, 获得了一种

应用于铝离子电池的离子液体基凝胶聚合物电解质。针对钙离子电池, Biria 等^[53]先制备了高氯酸钙盐 (Ca(ClO₄)₂)、四氟硼酸钙 (Ca(BF₄)₂) 和

双(三氟甲基磺酰)亚胺钙($\text{Ca}(\text{TFSI})_2$)的电解质溶液, 随后溶于 1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲基磺酸盐(EMIMTFSM)、质量分数为 2.5% 的聚乙二醇二丙烯酸酯交联单体、光引发剂樟脑醌(PEGDA-CQ)和质量分数为 1.5% 的 4-辛氧基苯基碘鎓六氟砷酸盐(4OPP-HFA), 最后通过紫外光引发原位聚合, 形成凝胶。该凝胶聚合物电解质在 30 °C 下表现出 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ 的高离子电导率(如图 6(c)所示), 离子迁移数为 0.17(如图 6(d)所示), 电化学稳定窗口高达 4 V, 热稳定性高达 300 °C(如图 6(e)所示)。由该凝胶聚合物组装的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9\text{-V}_2\text{O}_5$ 全电池, 初始放电容量为 140 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。

离子液体基凝胶聚合物电解质是一种新型的电解质材料。它具有良好的离子传导性能和热稳定性, 能够提高电池和超级电容器等电化学设备的性能。此外, 离子液体基凝胶聚合物电解质还可以通过调整其结构和成分来实现特定的性能调控。离子液体基凝胶聚合物电解质具有广泛的应用前景和优势。如何进一步降低其生产成本, 推动其未来大规模产业化应用具有挑战性。

4.3 低共熔点混合物基凝胶聚合物电解质

低共融溶剂也可称之为深度共晶溶剂(deep eutectic solvent, DES), 与离子液体具有类似性质, 在室温下呈液体状态, 其概念最早由 Abbott 等^[20]于 2003 年提出。DES 是由氢键供体(多元醇、尿素和羧酸)和氢键受体(季铵盐类, 如氯化胆碱等)组成的二元或三元体系的共晶溶剂, 其最显著的物理性质就是溶剂熔点的降低。DES 被广泛认为是一种新兴的离子液体类似物, 它们与离子液体有许多相似的特征和属性^[54]。DES 具有许多优势: (1) 合成过程简便(100% 原子经济), 主要通过两个组分简单地混合, 而且组分不需要进一步纯化; (2) 大多数 DES 的组分具有非常低的价格, 可以从容易获得的化学物质中制备; (3) 具有低毒性, 特别是氯化胆碱和

一些可再生化学物质; (4) 不易与水发生化学反应(容易存储); (5) 大部分都是可生物降解的, 具有生物相溶性, 避免了一些离子液体会遇到净化和废物处理等问题, 体现了该溶剂的绿色环保性; (6) 具有低蒸气压、优良的阻燃性和电化学稳定性。因此, DES 是凝胶聚合物电解质的良好候选材料^[55]。

本课题组^[56]开发了一种由 2-(3-(6-甲基-4-氧-1,4-二氢嘧啶-2-基)脲基)甲基丙烯酸乙酯(UPyMA)和季戊四醇四丙烯酸酯(PETEA)原位热聚合制备的基于 DES 的自愈合聚合物(based self-healing polymer, DSP)电解质。该电解质克服了 DES 电解质与锂金属之间相容性差的问题, 不仅能在循环过程中保持良好的电极/电解质接触, 且界面不会出现裂纹, 可自动修复一定范围内因电极膨胀导致的界面失效问题。此外, 稳定的界面有助于均匀的锂离子通量分布, 从而实现均匀镀锂, 如图 7(a)所示。该 DSP 电解质同时具有不可燃性(如图 7(b)所示)、高离子电导率($1.79 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 在 25 °C 时)和良好的电化学稳定性, 以及无枝晶沉积。当应用于 $\text{Li}||\text{锰酸锂}(\text{LiMn}_2\text{O}_4)$ 全电池时, DSP 电解质可以有效抑制正极锰的溶解, 并实现了高容量和长寿命(所组装的 $\text{LiFePO}_4|\text{DSP}|\text{Li}$ 电池在室温下的初始比容量为 156.1 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 经过 100 次循环后, 电池的比容量为 135.4 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 容量保持率为 86.7%)。随后, 本课题组将这类具有自修复能力的阻燃型聚合物电解质应用于界面修饰^[57], 即将设计的新型阻燃自修复聚合物电解质(self-healing polymer electrolytes, SHE)作为 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_3\text{O}_{12}$ (LAGP)基锂金属电池的非对称界面。负极自修复电解质修饰层(anolyte self-healing polymer electrolytes, ASHE)由 PETEA 交联剂和 UPyMA 单体在 0.5 mol/L 的 LiTFSI 中与 1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺(EMITFSI)和质量分数为 10% 的 FEC 电解质的

存在下原位合成, 其中, FEC 促进锂金属表面形成稳定的 SEI。同时, 在 1 mol/L LiTFSI 的存在下, ASHE 在己二腈 (AN) 电解质中原位聚合, 制备了正极侧具有高抗电氧化性能和热稳定性的正极电解质修饰层 (catholyte self-healing polymer electrolytes, CSHE) (如图 7(c) 所示)。所制备的共聚物基体不仅保持了稳定良好的电解质电极界面接触 (如图 7(e) 所示), 并在循环过程中实现了均匀的 Li^+ 扩散, 而且 ASHEs 和 CSHE 都是凝胶态, 没有电解液泄漏的安全隐患。所开发的非对称 LAGP 复合电解质在 25 °C 时具有高离子电导率 (约为 0.001 S/cm)、高阻燃性 (如图 7(d) 所示), 稳定的界面性能和均匀的 Li 镀/剥离行为为未来固态锂金属电池的界面工程提供了新的思路。

DES 不仅应用在锂金属电池中, 还应用在钠电池等其他碱金属电池体系。De Sloovere 等^[58]报道了一种适用于钠电池的 DES 电解质, 由溶解在 N-甲基乙酰胺 (NMA) 中的双(三氟甲烷)磺酰亚胺钠 (NaTFSI) 组成。通过增加 NaTFSI 浓度, 取代 NMA-NMA 氢键, 形成 NMA、 Na^+ 和 TFSI^- 之间的强离子相互作用, 从而有效降低金属钠的反应活性, 并实现了较低的可燃性 (如图 7(f) 所示), 拓宽了电化学稳定窗口, 但导致电解质的离子电导率降低。所组装的氟磷酸钒钠 ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$)/碳纳米管 [CNT]/钛酸钠 ($\text{Na}_{2+x}\text{Ti}_4\text{O}_9/\text{C}$) 全电池在 0.2 C 和 55 °C 条件下循环 250 次后, 容量保持率为 97.0%。表明 DES 比传统电解质体系性能更好, 有望成为钠离子电池的可行电解质替代品。

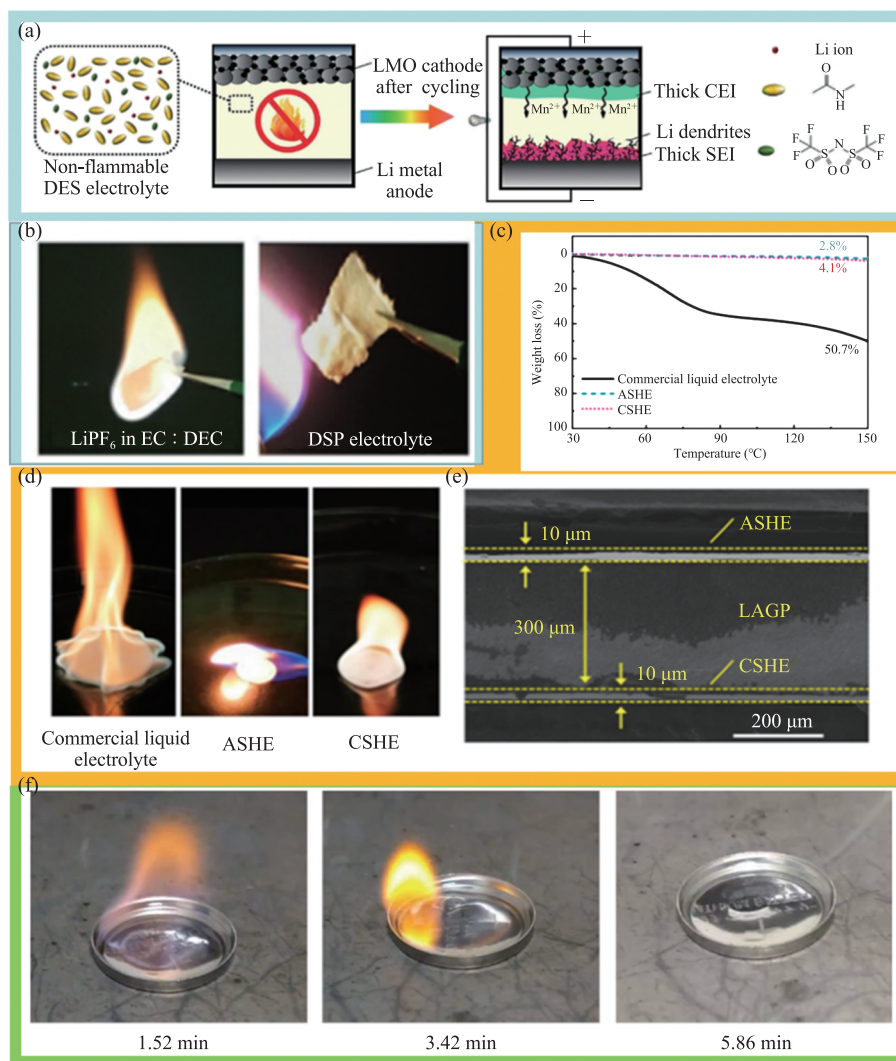
DES 凝胶聚合物电解质是一种有前景的电解质材料。DES 具有较低的共融点和较高的离子导电性能, 可以与聚合物形成稳定的凝胶结构, 提供良好的离子传导通道。它具有优异的化学稳定性和热稳定性, 适用于高温操作环境。此外, DES 凝胶聚合物电解质还具有较高的机械强

度和柔韧性, 可以满足柔性电子设备的需求。然而, DES 的合成和调控仍面临一些挑战, 需要进一步研究和优化。总体而言, DES 凝胶聚合物电解质有潜力在能源存储和电化学器件中发挥重要作用。

4.4 填料型阻燃凝胶聚合物电解质

无机填料 (如 TiO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LLZTO) 等) 在凝胶聚合物电解质中可增强 Li^+ 的传输和机械稳定性。其中, 聚合物为离子提供传导途径, 而填料则通过影响聚合物的结晶度协助离子传输。此外, 无机填料颗粒可以有效提高电池的阻燃性能和安全性^[59]。

TiO_2 是一种常见的填充物。Wang 等^[60]用 TiO_2 纳米颗粒修饰的聚丙烯腈 (PAN) 聚合物制备出一种新型凝胶聚合物电解质 GPE-PAVM : TiO_2 。其具有较高的 Li^+ 迁移数 (0.70), 提高了离子电导率 (如图 8(a) 所示), 抑制了 PF_6^- 的分解, 并大幅拓宽了电池的电化学窗口 (如图 8(b) 所示)。即使在具有较好的倍率性能 (如图 8(c) 所示), 所组装的石墨 | GPE-PAVM : TiO_2 | LiFePO_4 全电池在 0.1 C 和 20 C 条件下的放电容量分别为 152 mA·h/g、84 mA·h/g, 均优于石墨 | 电解质 | LiFePO_4 电池的 146 mA·h/g 和 40 mA·h/g。改性后的电解质在 20 °C 条件下, 100 次循环后, 容量保持 90%, 1 000 次循环后, 容量保持 71%。此外, Al_2O_3 在不同电池中表现出不同作用。在钠离子电池中, Mishra 等^[61]研究了 Al_2O_3 纳米颗粒的分散对非水性 PVDF-HFP/PMMA 混合基纳米复合凝胶聚合物电解质系统的离子传导性的影响。研究表明, 当 Al_2O_3 纳米颗粒的质量分数为 6% 时, 电解质的离子电导率最高增加到 1.5×10^{-3} S/cm (如图 8(d) 所示), 电化学窗口约为 3.6 V (如图 8(e) 所示), 首次放电容量约为 400 mA·h/g (如图 8(f) 所示)。不同的是, 在锂离子电池中, Wang 等^[62]将由酸处理的 Al_2O_3 产生的 H^+ 作为引发剂, 促进了 1,3-二氧戊环 (DOL)



(a) DES 在 Li | LMO 电池中的结构; (b) 1 mol/L LiPF_6 在 EC/DEC 电解质 (左) 和 DSP 电解质 (右) 中燃烧测试的光学图像;

(c) 1 mol/L LiPF_6 在 EC/DEC (体积比 1 : 2) 商业液态电解质和 ASHE、CSHE 中, 在 5 °C/min 的 N_2 流动下的 TGA 热图;

(d) 商业液态电解质 (左)、ASHE (中) 和 CSHE (右) 的燃烧测试; (e) SHE 修饰 LAGP 的 FE-SEM 截面图像;

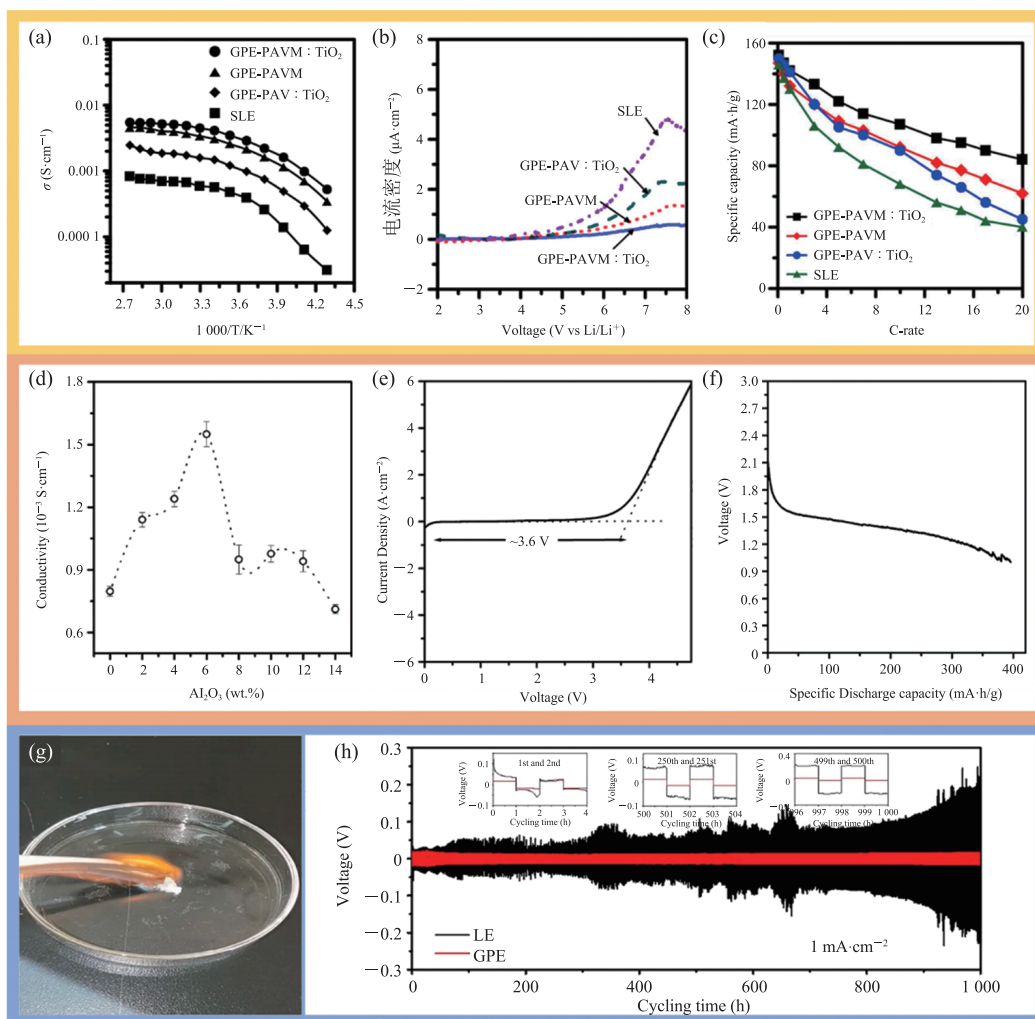
(f) 直接尝试用气体火焰点燃 200 μL DES 后的照片

图 7 低共融溶剂凝胶聚合物电解质^[56-58]

Fig. 7 Deep eutectic solvent gel polymer electrolyte^[56-58]

在商业液态电解质 (LE) 中的聚合。该液态电解质含有 1 mol/L 的双(三氟甲磺酰)锂 (LiTFSI), 在 DOL 和 1,2-二甲氧基乙烷 (DME) (体积比为 1 : 1) 的混合有机溶液中形成凝胶聚合物电解质。该电解质具有较好的阻燃效果 (如图 8 (g) 所示), 组成的全电池具有优异的循环性能 (如图 8 (h) 所示)。

除了非活性填充物外, 像 LLZTO 这样的活性填料也被应用于电池阻燃性能改善中。Shao 等^[63] 使用原位热聚合法制备了一种应用于锂-硫电池的凝胶聚合物电解质。该电解质可以与锂金属负极形成稳定的界面, 有效抑制锂枝晶的生长, 避免短路的发生。LLZTO 粉末的加入可以吸附多硫化物, 避免与锂负极接触, 在一定程度上缓解穿



(a) 添加 TiO_2 的凝胶聚合物电解质在不同温度下的离子电导率；(b) 添加 TiO_2 的凝胶聚合物电解质电池的 C-V 曲线；
 (c) 添加 TiO_2 的凝胶聚合物电解质在不同电流密度倍率下的容量；(d) 不同含量的 Al_2O_3 的凝胶聚合物电解质的离子电导率；
 (e) 添加 Al_2O_3 的凝胶聚合物电解质钠离子电池的 C-V 曲线；(f) 添加 Al_2O_3 的凝胶聚合物电解质电池的首次放电曲线；
 (g) 添加酸化 Al_2O_3 的凝胶聚合物电解质的燃烧示意图；(h) 添加酸化 Al_2O_3 的凝胶聚合物电解质的锂离子电池充放电曲线

图 8 无机填料在锂、钠电池中的应用^[60-62]

Fig. 8 Application of inorganic fillers in lithium and sodium batteries^[60-62]

梭效应，并提高其阻燃性和热稳定性。所组装的 Li-S 全电池在 1 C 条件下进行充放电测试，第 1 次循环和第 200 次循环的容量分别为 1 201 mA·h/g 和 656 mA·h/g。

填料阻燃型凝胶聚合物电解质是一种采用填料增加阻燃性能的电解质材料。通过将阻燃填料（如纳米粒子、无机颗粒等）混入聚合物基质中，可形成凝胶状的电解质。这种电解质材料能够在

高温条件下保持稳定，并具有较高的阻燃性能，可降低火灾风险。填料的存在还可以增加电解质的机械强度和耐热性，提高设备的稳定性和可靠性。然而，填料阻燃型凝胶聚合物电解质的性能受到填料的类型和含量的影响，需要进行合理的选择和调控。总体而言，填料阻燃型凝胶聚合物电解质在电化学应用中具有潜力，但仍需进一步研究和优化。

5 总结及展望

目前, 阻燃型凝胶聚合物电解质的研究主要集中在其阻燃性能、离子传导性能、热稳定性, 以及与碱金属电池的应用等方面。一些研究表明: 阻燃填料的引入可以显著提高电解质的阻燃性能, 但会对离子传导性能产生一定的影响。因此, 如何在保持阻燃性能的同时确保较高的离子传导性能仍是一项挑战。此外, 制备阻燃型凝胶聚合物电解质的工艺优化和成本问题也需要进一步解决。阻燃型凝胶聚合物电解质的设计原则主要包括选择具有优异阻燃性能的组分材料、调控组分的浓度和分散度、优化聚合物基质的聚合方式和交联程度等方面, 以实现良好的阻燃性能和离子传导性能的平衡。目前, 阻燃型凝胶聚合物电解质的制备方法主要分为物理法和化学法, 物理法的优点是简单易行、操作灵活, 并具有较高的可扩展性和可控性。此外, 物理法制备的电解质具有良好的机械性能和热稳定性, 但离子传导性较低。化学法的优点是能够在分子层面实现组分间的聚合, 具有较好的界面相容性和离子传导性, 能够实现较高的阻燃效果。然而, 化学法的制备过程较为复杂, 需要控制反应温度、时间等多个条件, 操作相对复杂。

阻燃型凝胶聚合物电解质作为新型电解质材料, 在电池领域具有广阔的应用前景。以下内容从材料体系、界面相容性、阻燃机理、表征技术 4 个方面对阻燃型凝胶聚合物电解质的未来发展趋势进行展望。

(1) 材料体系: 未来的发展趋势可能包括新型填料材料的开发和应用, 如纳米纤维、纳米管、金属氧化物等。这些材料有望提供更高的阻燃效果、离子传导及机械性能, 同时与聚合物基质具有更好的相容性。

(2) 界面相容性: 研究人员将进一步关注阻燃型凝胶聚合物电解质与电极材料的界面相容

性。通过优化界面结构和化学交互作用, 提高电极与电解质之间的界面稳定性和离子传输效率, 以及电池的性能和循环寿命。

(3) 阻燃机理: 对阻燃型凝胶聚合物电解质的阻燃机理进行深入研究是未来的研究方向之一。了解填料与聚合物基质之间的相互作用、热分解反应路径等有助于优化材料设计和阻燃效果。

(4) 表征技术: 发展更多先进的表征技术对阻燃型凝胶聚合物电解质的研究也非常重要。例如, 高分辨率的材料表面分析、离子传导性能测试、原位热失控分析等技术有助于深入了解材料的结构和性能, 为材料改进提供指导。

综上所述, 未来, 阻燃型凝胶聚合物电解质的发展趋势将包括新型材料的探索、界面优化、机理研究和先进表征技术的应用。这些努力将进一步提高电解质的阻燃性能和离子传导性能, 推动其在电池领域的应用。

参 考 文 献

- [1] Meng YS, Srinivasan V, Xu K. Designing better electrolytes [J]. *Science*, 2022, 378(6624): eabq3750.
- [2] Xu K. Li-ion battery electrolytes [J]. *Nature Energy*, 2021, 6(7): 763-763.
- [3] Ortiz D, Steinmetz V, Durand D, et al. Radiolysis as a solution for accelerated ageing studies of electrolytes in lithium-ion batteries [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6950.
- [4] Jin Y, Le PML, Gao PY, et al. Low-solvation electrolytes for high-voltage sodium-ion batteries [J]. *Nature Energy*, 2022, 7(8): 718-725.
- [5] Henschel J, Peschel C, Klein S, et al. Clarification of decomposition pathways in a state-of-the-art lithium ion battery electrolyte through ^{13}C -labeling of electrolyte components [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(15): 6128-6137.
- [6] Wang JH, Yamada Y, Sodeyama K, et al. Fire-extinguishing organic electrolytes for safe batteries

- [J]. *Nature Energy*, 2018, 3(1): 22-29.
- [7] Xu LQ, Li JY, Deng WT, et al. Garnet solid electrolyte for advanced all-solid-state Li batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(2): 2000648.
- [8] Xiao KF, Yang TM, Liang JX, et al. Nanofluidic voidless electrode for electrochemical capacitance enhancement in gel electrolyte [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 5515.
- [9] Chen ZQ, Chao YF, Li WH, et al. Abuse-tolerant electrolytes for lithium-ion batteries [J]. *Advanced Science*, 2021, 8(11): 2003694.
- [10] Chen F, Guo CX, Zhou HH, et al. Supramolecular network structured gel polymer electrolyte with high ionic conductivity for lithium metal batteries [J]. *Small*, 2022, 18(43): 2106352.
- [11] Peng X, Liu HL, Yin Q, et al. A zwitterionic gel electrolyte for efficient solid-state supercapacitors [J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 1-8.
- [12] Deng KR, Zeng QG, Wang D, et al. Nonflammable organic electrolytes for high-safety lithium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 32: 425-447.
- [13] Chan CY, Wang ZQ, Jia H, et al. Recent advances of hydrogel electrolytes in flexible energy storage devices [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(4): 2043-2069.
- [14] Zheng QF, Yamada Y, Shang R, et al. A cyclic phosphate-based battery electrolyte for high voltage and safe operation [J]. *Nature Energy*, 2020, 5(4): 291-298.
- [15] Wu HP, Jia H, Wang CM, et al. Recent progress in understanding solid electrolyte interphase on lithium metal anodes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 11(5): 2003092.
- [16] Jin XD, Cui SP, Sun SB, et al. The preparation of an intumescent flame retardant by ion exchange and its application in polylactic acid [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(4): 755-764.
- [17] Liu BW, Zhao HB, Wang YZ. Advanced flame-retardant methods for polymeric materials [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(46): 2107905.
- [18] Ai LH, Chen SS, Zeng JM, et al. Synergistic flame retardant effect of an intumescent flame retardant containing boron and magnesium hydroxide [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(2): 3314-3321.
- [19] Zhang QK, Zhang XQ, Yuan H, et al. Thermally stable and nonflammable electrolytes for lithium metal batteries: progress and perspectives [J]. *Small Science*, 2021, 1(10): 2100058.
- [20] Abbott AP, Capper G, Davies DL, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures [J]. *Chemical Communications*, 2003, (1): 70-71.
- [21] Zhao HB, Wang YZ. Design and synthesis of pet-based copolyesters with flame-retardant and antidripping performance [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2017, 38(23): 1700451.
- [22] Xiang JW, Zhang Y, Zhang B, et al. A flame-retardant polymer electrolyte for high performance lithium metal batteries with an expanded operation temperature [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(6): 3510-3521.
- [23] Wang JJ, Li XL, Yang JB, et al. Flame-retardant, highly conductive, and low-temperature-resistant organic gel electrolyte for high-performance all-solid supercapacitors [J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(9): 2056-2066.
- [24] Jaumaux P, Wu JR, Shanmukaraj D, et al. Non-flammable liquid and quasi-solid electrolytes toward highly-safe alkali metal-based batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 31(10): 2008644.
- [25] ScharTEL B, Bartholmai M, Knoll U. Some comments on the main fire retardancy mechanisms in polymer nanocomposites [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2006, 17(9-10): 772-777.
- [26] Siyal SH, Javed MS, Jatoi AH, et al. *In situ* curing technology for dual ceramic composed by organic-inorganic functional polymer gel electrolyte for dendritic-free and robust lithium-metal batteries [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, 7(20): 2000830.
- [27] Xu HS, Huang SH, Qian JQ, et al. Safe solid-state PEO/TPU/LLZO nano network polymer composite gel electrolyte for solid state lithium batteries [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 653: 130040.
- [28] Bartholmai M, ScharTEL B. Layered silicate polymer

- nanocomposites: New approach or illusion for fire retardancy? Investigations of the potentials and the tasks using a model system [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2004, 15(7): 355-364.
- [29] Wang X, Kalali EN, Wang DY. Renewable cardanol-based surfactant modified layered double hydroxide as a flame retardant for epoxy resin [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(12): 3281-3290.
- [30] Xu D, Su JM, Jin J, et al. *In situ* generated fireproof gel polymer electrolyte with $\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ as initiator and ion-conductive filler [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(25): 1900611.
- [31] Yan TT, Zou YH, Zhang XH, et al. Hydrogen bond interpenetrated agarose/PVA network: a highly ionic conductive and flame-retardant gel polymer electrolyte [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(8): 9856-9864.
- [32] Gou JR, Liu WY, Tang AM, et al. A phosphorylated nanocellulose/hydroxypropyl methylcellulose composite matrix: a biodegradable, flame-retardant and self-standing gel polymer electrolyte towards eco-friendly and high safety lithium ion batteries [J]. *European Polymer Journal*, 2021, 158: 110703.
- [33] Ghanadpour M, Carosio F, Larsson PT, et al. Phosphorylated cellulose nanofibrils: a renewable nanomaterial for the preparation of intrinsically flame-retardant materials [J]. *Biomacromolecules*, 2015, 16(10): 3399-3410.
- [34] Zhou D, Fan LZ, Fan HH, et al. Electrochemical performance of trimethylolpropane trimethylacrylate-based gel polymer electrolyte prepared by *in situ* thermal polymerization [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 89: 334-338.
- [35] Ha HJ, Kil EH, Kwon YH, et al. UV-curable semi-interpenetrating polymer network-integrated, highly bendable plastic crystal composite electrolytes for shape-conformable all-solid-state lithium ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(4): 6491-6499.
- [36] Manan NS, Aldous L, Alias Y, et al. Electrochemistry of sulfur and polysulfides in ionic liquids [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(47): 13873-13879.
- [37] Zhou D, Liu RL, He YB, et al. SiO_2 hollow nanosphere-based composite solid electrolyte for lithium metal batteries to suppress lithium dendrite growth and enhance cycle life [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(7): 1502214.
- [38] Long MC, Wang T, Duan PH, et al. Thermotolerant and fireproof gel polymer electrolyte toward high-performance and safe lithium-ion battery [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 65: 9-18.
- [39] Mu XW, Li XJ, Liao C, et al. Phosphorus-fixed stable interfacial nonflammable gel polymer electrolyte for safe flexible lithium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(35): 2203006.
- [40] Lee KH, Lim HS, Wang JH. Effect of unreacted monomer on performance of lithium-ion polymer batteries based on polymer electrolytes prepared by free radical polymerization [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 139(1-2): 284-288.
- [41] Wang R, Yao MJ, Huang S, et al. Sustainable dough-based gel electrolytes for aqueous energy storage devices [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(14): 2009209.
- [42] Lv SY, Fang TM, Ding ZZ, et al. A high-performance quasi-solid-state aqueous zinc-dual halogen battery [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(12): 20389-20399.
- [43] Tang L, Gong L, Zhou GY, et al. Design of low temperature-responsive hydrogels used as a temperature indicator [J]. *Polymer*, 2019, 173: 182-189.
- [44] Cresce A, Eidson N, Schroeder M, et al. Gel electrolyte for a 4 V flexible aqueous lithium-ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 469: 228378.
- [45] Chen MF, Chen JZ, Zhou WJ, et al. Realizing an all-round hydrogel electrolyte toward environmentally adaptive dendrite-free aqueous Zn-MnO₂ batteries [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(9): e2007559.
- [46] Francis CFJ, Kyratzis IL, Best AS. Lithium-ion battery separators for ionic-liquid electrolytes: a review [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(18): e1904205.

- [47] Zhang DZ, Ren YY, Hu Y, et al. Ionic liquid/poly(ionic liquid)-based semi-solid state electrolytes for lithium-ion batteries [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2020, 38(5): 506-513.
- [48] Sultana S, Ahmed K, Jiwanti PK, et al. Ionic liquid-based gels for applications in electrochemical energy storage and conversion devices: a review of recent progress and future prospects [J]. Gels, 2021, 8(1): 2.
- [49] Yang Y, Wu Q, Wang D, et al. Decoupling the mechanical strength and ionic conductivity of an ionogel polymer electrolyte for realizing thermally stable lithium-ion batteries [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 595: 117549.
- [50] Wang QJ, Zhang P, Wang B, et al. A novel gel polymer electrolyte based on trimethylolpropane trimethylacrylate/ionic liquid via *in situ* thermal polymerization for lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2021, 370: 137706.
- [51] Gao YS, Chen GH, Wang XR, et al. PY₁₃FSI-infiltrated SBA-15 as nonflammable and high ion-conductive ionogel electrolytes for quasi-solid-state sodium-ion batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(20): 22981-22991.
- [52] Schoetz T, Leung O, de Leon CP, et al. Aluminium deposition in EMImCl-AlCl₃ ionic liquid and ionogel for improved aluminium batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167(4): 040516.
- [53] Biria S, Pathreker S, Genier FS, et al. A highly conductive and thermally stable ionic liquid gel electrolyte for calcium-ion batteries [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2020, 2(6): 2111-2118.
- [54] Hou X, Pollard TP, He X, et al. "Water-in-Eutectogel" electrolytes for quasi-solid-state aqueous lithium-ion batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(23): 2200401.
- [55] Puttaswamy R, Mondal C, Mondal D, et al. An account on the deep eutectic solvents-based electrolytes for rechargeable batteries and supercapacitors [J]. Sustainable Materials and Technologies, 2022, 33: e00477.
- [56] Jaumaux P, Liu Q, Zhou D, et al. Deep-eutectic-solvent-based self-healing polymer electrolyte for safe and long-life lithium-metal batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(23): 9134-9142.
- [57] Liu Q, Zhou D, Shanmukaraj D, et al. Self-healing Janus interfaces for high-performance LAGP-based lithium metal batteries [J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(5): 1456-1464.
- [58] De Sloovere D, Vanpoucke DEP, Paulus A, et al. Deep eutectic solvents as nonflammable electrolytes for durable sodium-ion batteries [J]. Advanced Energy & Sustainability Research, 2022, 3(3): 2100159.
- [59] Hoang Huy VP, So S, Hur J. Inorganic fillers in composite gel polymer electrolytes for high-performance lithium and non-lithium polymer batteries [J]. Nanomaterials (Basel), 2021, 11(3): 614.
- [60] Wang SH, Lin YY, Teng CY, et al. Immobilization of anions on polymer matrices for gel electrolytes with high conductivity and stability in lithium ion batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(23): 14776-14787.
- [61] Mishra K, Arif T, Kumar R, et al. Effect of Al₂O₃ nanoparticles on ionic conductivity of PVDF-HFP/PMMA blend-based Na⁺-ion conducting nanocomposite gel polymer electrolyte [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2019, 23(8): 2401-2409.
- [62] Wang SS, Zhou L, Tufail MK, et al. *In-situ* synthesized non-flammable gel polymer electrolyte enable highly safe and dendrite-free lithium metal batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 415: 128846.
- [63] Shao DS, Yang L, Luo KL, et al. Preparation and performances of the modified gel composite electrolyte for application of quasi-solid-state lithium sulfur battery [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124300.