

锂离子电池新型智能电解液的研究进展

束庆香, 辛昱

合肥综合性国家科学中心能源研究院(安徽省能源实验室), 安徽 合肥 230001

DOI:10.61369/ERA.2026090013

摘 要 : 随着新能源汽车和储能技术的快速发展, 锂离子电池的安全问题日益受到关注。传统有机电解液热稳定性差, 严重制约了锂离子电池的进一步发展。智能电解液能够对温度、电压及机械刺激等外界因素产生响应, 实通过主动调控电池内部反应过程提高安全性。本文综述了热响应型、电压响应型和剪切增稠型智能电解液的研究进展, 介绍了其作用机制、性能特点及近年来的发展情况, 并对智能电解液面临的挑战及未来发展方向进行了展望。

关 键 词 : 锂离子电池; 安全性; 智能电解液

Research progress on new intelligent electrolytes for lithium-ion batteries

Shu Qingxiang, Xin Yu

Institute of Energy, Hefei Comprehensive National Science Center (Anhui Energy Laboratory),
Hefei, Anhui 230001

Abstract : With the rapid development of new energy vehicles and energy storage technology, the safety issues of lithium-ion batteries have received increasing attention. The poor thermal stability of traditional organic electrolytes seriously restricts the further development of lithium-ion batteries. Intelligent electrolyte can respond to external factors such as temperature, voltage, and mechanical stimulation, and improve safety by actively regulating the internal reaction process of the battery. This article reviews the research progress of thermal responsive, voltage responsive, and shear thickening intelligent electrolytes, introduces their mechanisms of action, performance characteristics, and recent developments, and looks forward to the challenges and future development directions of intelligent electrolytes.

Keywords : lithium-ion battery; security; intelligent electrolyte

引言

能源存储技术是推动全球脱碳化、电气化及可再生能源发展的重要支撑。锂离子电池凭借高能量密度、长循环寿命和优异综合性能, 已成为应用最广泛的储能技术之一^[1]。但随着能量密度提升, 其安全问题日益突出。传统锂离子电池采用易燃有机液态电解液, 在过充、高温及机械损伤等滥用条件下易诱发热失控, 导致起火甚至爆炸, 限制其安全应用。

为提升安全性, 研究人员开发了阻燃添加剂、离子液体电解液等多种安全电解液体系, 但多属于被动防护机制, 存在响应滞后或性能下降问题。近年来, 能够对温度、电压等刺激产生响应的智能电解液逐渐受到关注, 该类电解液可通过相变、热聚合及氧化还原穿梭等机制主动调控离子传输, 在热失控发生前或初期实现自保护, 为提升电池本征安全性提供新思路。本文综述热响应型、电压响应型以及剪切增稠智能电解液的研究进展, 以期为高安全锂离子电池设计提供参考。

一、热响应型电解液

热响应型电解液主要利用温度变化诱导体系结构或物理状态

发生转变, 从而在热失控早期切断离子传输通道或抑制副反应。根据机制不同, 可分为溶胶-凝胶转变型、热聚合型以及微胶囊释放型。溶胶-凝胶转变型电解液基于低临界溶解温度聚合物的

项目来源: 合肥综合性国家科学中心能源研究院(安徽省能源实验室)

项目名称: 液-固转变电解液研发(配套)

项目编号: 24KZL408

作者简介:

束庆香(1997.12-), 女, 汉族, 安徽省六安市人, 硕士研究生, 合肥综合性国家科学中心能源研究院(安徽省能源实验室), 助理工程师, 研究方向: 从事锂离子电池电解质及关键材料研究, 主要包括锂离子电池正极有机补锂剂、热响应电解液、硫化物复合固态电解质研究及中镍锂电池高电压新型电解液配方研发等;

辛昱(1993.12-), 男, 汉族, 山西省忻州市人, 硕士研究生, 合肥综合性国家科学中心能源研究院(安徽省能源实验室), 工程师, 研究方向: 从事锂离子电池电解质及关键材料研究, 主要包括锂离子电池硅负极材料、热响应电解液。

相分离行为。温度超过低临界溶解温度后, 聚合物链从溶液中沉淀析出, 在电极表面形成阻隔层, 阻碍离子传输。Zhang 等以 N-异丙基丙烯酰胺为热响应单元、丙烯酰胺为亲水单元, 按特定比例接枝到 Pluronic 主链上, 制备了溶胶-凝胶智能电解液。该电解液在 25~80 °C 温度窗口内发生可逆的溶胶-凝胶转变^[2]。

热聚合型电解液在电解液中添加可在高温下引发聚合的单体。Jiang 等引入碳酸亚乙烯酯作为热响应单体, 并加入偶氮二异丁腈作为热引发剂。异常升温时碳酸亚乙烯酯发生聚合生成聚碳酸亚乙烯酯, 该聚合物固定自由溶剂分子, 并在隔膜熔化后作为额外热稳定屏障, 防止正负极直接接触。该策略将电池的热失控触发温度从 71.5 °C 提升至 137.4 °C^[3]。微胶囊释放型智能电解液将热响应单体或阻燃剂封装在微米级胶囊中。正常工况下胶囊壳层隔绝活性物质与电解液, 避免负面影响; 温度升高时胶囊破裂, 释放内部物质触发快速聚合或释放阻燃剂, 实现热关闭。Liu 等人将阻燃剂磷酸三乙酯 (TEP) 和相变材料 (PCM) 封装到二氧化硅 (SiO₂) 材料中制备 PCM-TEP@SiO₂ 微球。在室温下, TEP 可以很好地封装在二氧化硅壳中。热触发后, PCM 随着温度升高而熔化, 促使阻燃剂释放到电解液中, 有效降低热失控带来的安全风险 (图 1)^[4]。三种热响应机制各具特点, 其中热聚合型由于响应迅速且效果显著, 被认为最具应用前景。

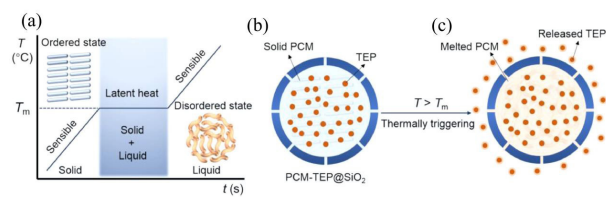


图 1. (a) PCM 的温度响应特性, (b,c) 复合材料 PCM-TEP@SiO₂ 微胶囊中阻燃剂的温度调节释放示意图^[4]

二、电压响应型电解液

电压响应型电解液主要通过引入过充保护添加剂实现对电池异常充电状态的主动调控, 其作用机制主要包括氧化还原穿梭 (图 2) 和电聚合两种类型^[5]。当电池电压超过设定阈值时, 添加剂能够优先发生电化学反应, 从而消耗过量电荷或阻断电子传输, 避免电池持续过充引发热失控。

近年来, 氧化还原穿梭剂的研究重点集中于提高响应电压和循环稳定性。研究表明, 以二氢吩嗪类、TEMPO 类以及三苯胺类化合物为代表的新型穿梭剂能够在达到特定电位后发生可逆氧化还原反应, 并在正负极之间形成电子转移循环, 从而将过充电流转化为可控的穿梭电流, 实现电压稳定控制^[6]。与传统茂铁类穿梭剂相比, 新型有机分子具有更高的氧化电位和更宽的电化学稳定窗口, 更适用于高电压锂离子电池体系。

电聚合型添加剂则是近年来另一重要发展方向。该类添加剂在过充条件下发生氧化聚合反应, 在电极表面形成高阻抗聚合膜, 从而切断电子传输通路并抑制后续副反应。近年来研究主要集中于三

苯胺类、联苯类及噻吩类化合物, 通过优化分子结构提高聚合效率和成膜稳定性。相比氧化还原穿梭剂, 电聚合型添加剂具有保护作用持久、响应过程不可逆的特点, 但同时可能带来一定容量损失。未来研究将重点开发兼具高响应电压、低副反应和优异电化学稳定性的功能分子, 以实现电池安全性与循环性能的协同提升。

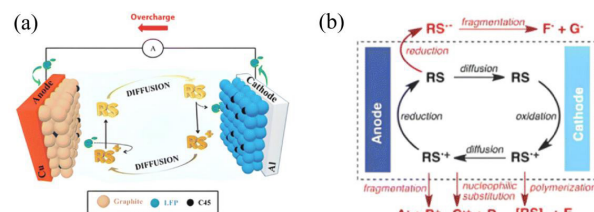


图 2. (a) 过充过程中氧化还原梭通过氧化-扩散-还原循环消耗多余电流的机制示意图, (b) 氧化还原穿梭剂的正常过充保护循环和潜在分解途径^[5]

三、剪切增稠电解液

剪切增稠型电解液是一类能够对外部机械冲击作出响应的智能电解液体系, 其安全机制来源于剪切增稠流体的流变特性。在低剪切速率下, 体系保持液态并具有良好的离子传输能力; 当受到碰撞、挤压或针刺等外部冲击时, 体系黏度迅速增大, 甚至发生瞬时液固转变, 从而吸收机械能并抑制电池内部结构损伤, 提高电池抗机械滥用能力。

近年来, 剪切增稠电解液研究逐渐由传统无机颗粒体系向功能化复合体系发展。Chen 等提出聚氧化乙烯桥联二氧化硅纳米颗粒策略, 通过聚合物链与纳米颗粒间的相互作用促进流体动力学团簇形成, 在仅含 2.2 wt.% 填料的条件下实现了显著剪切增稠行为, 为低填料含量剪切增稠电解液设计提供了新思路^[7]。Słojewska 等开发了无可燃溶剂的星型聚合物剪切增稠电解液。该体系利用星型聚醚低聚物兼具锂盐溶剂和连续相双重功能, 在冲击条件下黏度可提高近 30 倍, 有效抑制电极短路, 展现出优异的机械防护能力^[8]。Liu 等开发了一种双功能凝胶剪切增稠电解液 (STE), 通过在电解液中分散富含羟基的气相二氧化硅, 能抑制锂枝晶生长并提高电池的抗冲击保护能力, 其长循环能力显著优于传统液态电解液 (图 3)^[9]。当前剪切增稠电解液的发展正由传统无机颗粒体系向聚合物复合体系和功能化复合体系转变, 研究重点逐渐从单纯提高冲击防护能力转向兼顾离子传输、界面稳定性和本征安全性。

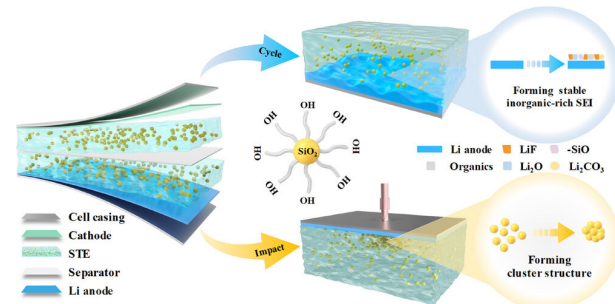


图 3. 含 STE 的双功能锂离子电池的示意图^[8]

四、总结

智能电解液通过赋予电解液对外界刺激的响应能力，为提高电池本征安全性提供了新的解决思路。热响应型电解液能够在温度异常升高时抑制热失控发展；电压响应型电解液可通过氧化还原穿梭或电聚合反应实现过充保护；剪切增稠型电解液则能够在机械冲击条件下提高体系黏度，降低内部短路风险。近年来，各类智能电解

液在响应机制设计和安全性能提升方面取得了显著进展。

然而，目前智能电解液仍存在响应阈值调控困难、循环稳定性不足以及安全性能与电化学性能难以兼顾等问题。同时，其规模化制备和实际应用仍面临挑战。未来应加强多功能协同响应体系设计，深入研究其作用机理，开发兼具高安全性、高稳定性和优异电化学性能的新型智能电解液，以推动高安全锂离子电池的发展与应用。

参考文献

[1]FENG X, ZHANG F, HUANG W, et al. Mechanism of internal thermal runaway propagation in blade batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2024, 89: 184–194.

[2]ZHANG H, MA S, ZHANG Q, et al. Thermoreversible and Self-Protective Sol–Gel Transition Electrolytes for All-Printed Transferable Microsupercapacitors as Safer Micro-Energy Storage Devices[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(37): 41819–41831.

[3]JIANG F, CHENG X, YANG S, et al. Thermoresponsive Electrolytes for Safe Lithium–Metal Batteries[J]. ADVANCED MATERIALS, 2023, 35(12): 2209114.

[4]LIU Z, PENG Y, MENG T, et al. Thermal-triggered fire-extinguishing separators by phase change materials for high-safety lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2022, 47: 445–452.

[5]ZHANG R, WU Y, GE G, et al. Electrolyte additives in Li-ion batteries: from mechanisms to application[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2026, 10, 150–190.

[6]RANA S, KUMAR R, BHARJ R S. Current trends, challenges, and prospects in material advances for improving the overall safety of lithium-ion battery pack[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 463: 142336.

[7]CHEN Z, CHAO Y, SAYYAR S, et al. Polyethylene Oxide (PEO) Provides Bridges to Silica Nanoparticles to Form a Shear Thickening Electrolyte for High Performance Impact Resistant Lithium–ion Batteries[J]. Advanced Science, 2023, 10(28): .2302844

[8]SŁOJEWSKA M, CZERWIŃSKI A, KACZOROWSKI M, et al. Shear Thickening, Star-Shaped Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries[J]. MOLECULES, 2024, 29(16): 3782.

[9]LIU Y, LUO Z, ZHOU Y, et al. A Bifunctional Shear–Thickened Composite Electrolyte Toward High–Safety Lithium Metal Batteries[J]. Small Methods, 2025, 10(2): 2500414.