

应用研究

锂金属电池聚合物基复合固态电解质多尺度协同性能提升研究

张振益, 郭晶莹, 张毅, 陈琳, 夏磊, 董鹏程, 王建川*, 魏子栋

(重庆大学 化学化工学院 特种化学电源全国重点实验室, 重庆 400044)

摘要: 聚合物电解质具有良好的机械性能和加工特性, 有望助力实现锂金属电池的商业化应用, 但其室温离子电导率普遍偏低, 难以满足电池室温运行需求。本研究提出一种多尺度结构设计策略, 成功构建了一种“刚柔并济”的聚合物基复合电解质。该电解质以静电纺丝制备的聚合物/陶瓷复合纤维毡作为刚性骨架, 通过原位聚合形成含氟交联聚合物网络, 并与固态增塑剂及微量界面改性剂复合。该设计协同增强了电解质的机械性能、离子传导能力和电极/电解质界面稳定性。电化学测试表明, 基于该电解质组装的电池表现出优异的循环稳定性和高容量保持率。本工作为发展高安全性、高能量密度锂金属电池的电解质体系提供了新思路。

关键词: 锂金属电池; 聚合物电解质; 静电纺丝; 原位聚合

中图分类号: TQ028; TM911; O63 **文献标志码:** A

文章编号: 1007-8924(2026)02-0131-12

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.02.014

锂金属电池(LMBs)以金属锂为负极材料, 具有高能量密度^[1-2], 但金属锂与电解液的不相容性导致难以构建均匀稳定的电极/电解质界面层(SEI), 从而影响电池循环性能^[3-4]。同时, 锂枝晶的不受控生长极易引发一系列安全性问题。聚合物电解质(PEs)凭借其优异的机械性能和加工特性, 在应对上述制约锂金属负极商业化应用的核心挑战方面展现出关键潜力。然而, 聚合物基体的室温离子电导率普遍低于 10^{-5} S/cm, 无法满足电池室温运行的需求^[5-9]。因此, 如何协同提升PEs的本征离子传

导能力和电极/电解质界面兼容性成为后续研究的关键。在聚合物基体中引入小分子增塑剂是一种被广泛采用的方案^[10-12]。Peng等^[13]以丁二腈(SN)为增塑剂, 结合原位聚合技术, 与聚酯类含氟聚合物链段相结合, 形成具有快速的 Li^+ 传输通道的固态聚合物电解质, 室温离子电导率可达到 6.3×10^{-4} S/cm。Kim等^[14]将1-丁基-2, 3-二甲基咪唑溴化物(BMI-Br)掺入聚环氧乙烷(PEO)中, 10%(质量分数)的添加使得复合电解质在30℃时的离子电导率提升至 2.34×10^{-3} S/cm, 组装的全电池在300次

收稿日期: 2025-12-31; 修改稿收到日期: 2026-03-09

基金项目: 国家自然科学基金(22478043, 22478044)

第一作者简介: 张振益(2001-), 男, 江西鹰潭人, 博士研究生, 主要研究方向为锂金属电池聚合物基固态电解质; 郭晶莹(1997-), 女, 四川渠县人, 硕士, 主要研究方向为锂金属电池聚合物基固态电解质。* 通讯作者, E-mail: jxw319@cqu.edu.cn

引用本文: 张振益, 郭晶莹, 张毅, 等. 锂金属电池聚合物基复合固态电解质多尺度协同性能提升研究[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(2): 131-142.

Citation: Zhang Z Y, Guo J Y, Zhang Y, et al. Research on performance enhancement of polymer-based composite solid-state electrolyte for lithium metal batteries via multiscale synergy[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(2): 131-142.

循环后表现出 99.7% 的容量保持率。

在此,本研究团队提出了一种多尺度构建聚合物基复合固态电解质的方案。首先,使用静电纺丝技术制备的聚合物/无机陶瓷复合纺丝毡作为提供刚性的支撑隔膜。其次,在刚性基体内原位聚合形成含氟交联导电聚合物,提供锂离子结合位点的同时,含氟侧基配合微量氟代碳酸乙烯酯(FEC)也有助于形成稳定的 SEI 层。最后,2,2-二甲基丙二腈(DMMN)增塑剂的加入,进一步降低了导电聚合物的结晶度,使其柔性提升,更能适应负极在沉积/溶出过程中的体积变化且提升了 PEs 的本征离子电导率。本工作为适配高安全性、高能量密度 LMBs 的电解质设计提供了一种解决方案。

1 材料与 方法

1.1 试剂

聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)(PVDF-HFP)购自 Adamas;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮(AC)购自科隆化学品有限公司;季戊四醇四丙烯酸酯(PETEA)购自 Macklin;偶氮二异丁腈(AIBN)、2,2,3,3,3-五氟丙烯酸酯(PFA)、碳酸亚乙烯酯(VC)、2,2-二甲基丙二腈(DMMN)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)购自 Aladdin;氟代碳酸乙烯酯(FEC)购自多多试剂;磷酸钛铝锂电解质粉末 $[Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3]$,LATP购自明辰中环科技有限公司;N-甲基吡咯烷酮(NMP)、导电炭黑(Super P)购自科晶材料科技有限公司;铝箔、锂负

极片、磷酸铁锂(LiFePO₄)、镍钴锰酸锂(LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂)、聚偏氟乙烯(PVDF)均购自科路德新能源科技有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 静电纺丝支撑膜的制备

取 1.32 g PVDF-HFP 溶解于 13.2 mL DMF 与 AC 的混合溶剂(DMF : AC=3.2 mL : 10 mL)中,随后向溶液中加入 0.264 g LATP,于室温下搅拌 24 h 使其均匀分散于溶液中,得到纺丝溶液。静电纺丝后,将所得纳米纤维膜(PHL)先于 60 °C 鼓风机烘箱中干燥 12 h,后于 60 °C 真空烘箱中进一步干燥,以去除残留溶剂。将所得干燥 PHL 裁成 19 mm 圆片(厚度为 40~50 μm)密封置于充氩手套箱中备用。

静电纺丝参数设置:注射器出液速率为 10~20 μL/min;辊筒接受器转速为 300 r/min(反转模式);电压区间:-1~15 kV;针尖距辊筒接收器的距离为 15~18 cm;温度设置为 35 °C。

1.2.2 聚合物基复合电解质的制备

如图 1 所示,聚合物基电解质由 PHL 上预先浇筑的前驱体液在电池封装后原位热聚合形成。前驱体液制备方法如下:将 PFA、VC、PETEA、FEC 及 AIBN 按 1 : 1 : 0.1 : 0.05 : 0.025 的质量比混合并搅拌均匀后加入 LiTFSI,配置成 1 mol/L 的透明均匀溶液,命名为 FV。将一定量 DMMN 加热溶解后加入 LiTFSI,同样配置成 1 mol/L 的透明均匀溶液,命名为 DL。最后将 FV 溶液与 DL 溶液按一定比例在剧烈搅拌下混合均匀,得到前驱体溶液。

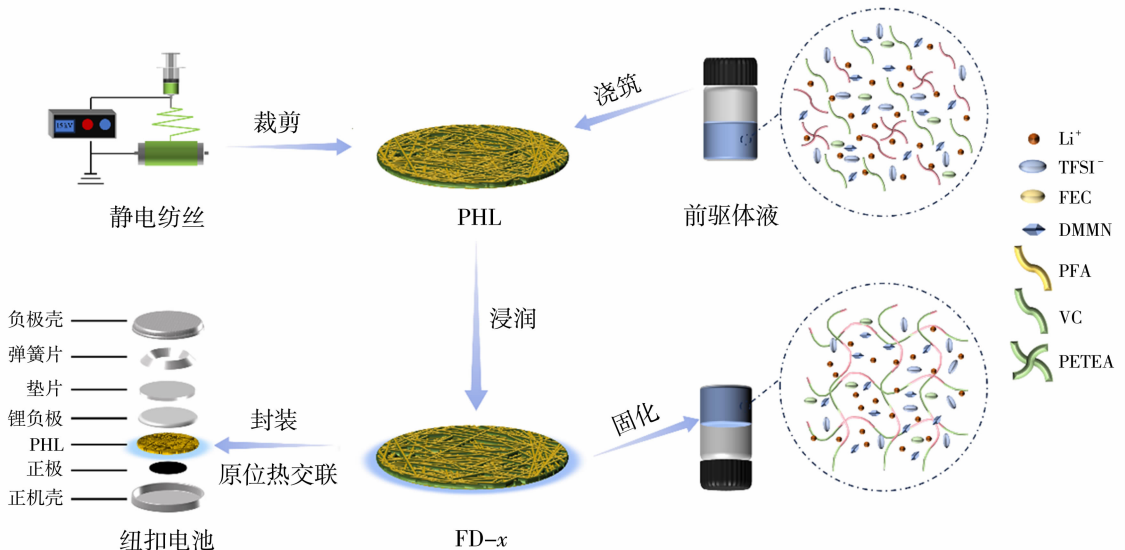


图 1 聚合物基复合电解质的制备过程

Fig. 1 Preparation of the polymer-based electrolyte

在电池封装时将前驱体溶液注入纽扣电池,封装后的电池先在室温下静置 12 h 使前驱体液充分浸润 PHL 纺丝膜,随后在 60 °C 下老化 6 h,使聚合反应充分进行。使用不同比例前驱体溶液制备的聚合物基复合电解质命名为 FD- x (x 为前驱体液中 DL 溶液的质量分数)。

1.2.3 正极的制备

将一定量 LiFePO_4 、Super P (质量比为 8 : 1) 混合研磨 30 min 后,掺入 PVDF 的 10% (质量分数) NMP 溶液中,浆料于室温下搅拌 12 h, LiFePO_4 、Super P 与 PVDF 的质量比控制在 8 : 1 : 1。使用 220 μm 厚度刮刀将浆料均匀涂覆在铝箔上,转移至 80 °C 真空烘箱中干燥 24 h。所得极片 (LFP) 裁成 10 mm 圆片密封置于充氩手套箱中备用。 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 极片 (NCM811) 的制备方法与上述一致。本实验制作的 LFP 正极活性物质载量约为 11.25 mg/cm^2 ,理论放电比容量为 170 $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$; NCM811 正极的活性物质载量约为 8.7 mg/cm^2 ,理论放电比容量为 190 $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ 。

1.3 测试方法

1.3.1 电解质的表征方法

采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Nicolet iS50) 通过 ATR 漫反射模式在 4 000 ~ 500 cm^{-1} 波数范围内对聚合前后的分子基团变化进行表征,以确定反应程度与分子结构。利用扫描电子显微镜 (SEM, FEI Nova 400) 观察聚合物电解质聚合前后的形貌,以及循环前后锂金属负极表面和截面的微观形貌。将样品裁切为 30 mm × 10 mm 的长条,采用 LTX850 材料测试机对试样进行应力-应变测试。通过 Q500 热重分析仪在氮气氛围、30 ~ 500 °C 温度范围、10 °C/min 升温速率条件下进行热重分析,评估电解质膜的热稳定性。采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, K-Alpha) 对循环前后锂金属表面固态电解质界面层的元素组成进行表征。

1.3.2 电化学测试

电解质膜的离子电导率通过电化学阻抗测试评估。将电解质夹在两片平整的不锈钢片 (ss) 之间,组装纽扣电池测试系统 (ss | FD- x | ss)。本实验使用的测试仪器为 CHI660E 电化学工作站,频率范围为 0.1 Hz ~ 10 MHz,激励电压振幅为 10 mV,测试温度范围为 30 ~ 80 °C,每 10 °C 为一个温度点,每个温度点恒温保持 2 h。在阻抗测试获得的奈奎斯特图中,容抗弧与扩散尾部的转折点的横坐标对应电

解质的本征电阻。离子电导率可通过式 (1) 计算:

$$\sigma = L / (R \times S) \quad (1)$$

式中: L 为电解质厚度, cm; R 为电解质的本征电阻, Ω ; S 为对应不锈钢片的面积, cm^2 , 所采用的不锈钢片面积为 1.9597 cm^2 。

采用计时电流法结合交流阻抗法测定锂离子迁移数 (t_{Li^+})。计时电流法是一种恒电位测试技术,通过施加恒定电压并测量电流随时间的变化进行分析。结合交流阻抗测试,组装锂对称电池 ($\text{Li} | \text{FD-}x | \text{Li}$) 进行测试,以获得电解质的锂离子迁移数。本实验所用测试仪器为 CHI660E 电化学工作站,测试参数为:阻抗频率范围 0.1 Hz ~ 10 MHz,相应振幅 10 mV;通过计时电流法对电池两极施加 10 mV 的极化电压,测试时间为 3 000 s。 t_{Li^+} 表示电池充放电过程中锂离子的迁移数,其数值可通过 Bruce-Vincent 公式 [式 (2)] 计算 [15]:

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_{\text{ss}} (\Delta V - I_0 R_0)}{I_0 (\Delta V - I_{\text{ss}} R_{\text{ss}})} \quad (2)$$

式中: ΔV 为施加的极化电压, V; I_0 与 I_{ss} 分别为极化前后的初始电流与稳态电流, A; R_0 与 R_{ss} 分别为极化前后的界面电阻, Ω 。

在室温下,使用 LANHE CT2001A 测试系统,通过在不同电流密度下对锂对称电池进行充放电循环 (0.5 mA/cm^2 , 每个循环为 2 h), 评估了 FD- x 的对锂循环稳定性。此外,以 LFP/NCM811 为正极材料、锂金属为负极材料,组装了采用 FD- x 的锂金属全电池 ($\text{Li} | \text{FD-}x | \text{LFP/NCM811}$), 并测试了其循环性能与比容量特性。涉及离子电导率、离子迁移数、电化学阻抗图谱及电池性能测试的实验均至少进行三次。记录三次实验结果,并将实验结果偏差控制在 $\pm 5\%$ 以内。

2 结果与讨论

2.1 电解质膜物化性质分析

研究了三种不同 DL 溶液的 FD- x 电解质,分别为 FD-0.1、FD-0.2 及 FD-0.3,即 DL 溶液质量分数分别为 10%、20% 及 30%。如图 2 所示,PHL 纺丝膜呈现明显的纳米纤维结构,热聚合后原纤维网络的孔隙被聚合物网络完全均匀地填充。聚合后的三种电解质在微观形貌上有较为明显的差异。随着 DL 溶液比例的升高,形成的电解质表面越趋于光滑,表明 DMMN 在聚合过程中起到了关键调控作用:高比例增塑剂增强了聚合物链的运动能力,促

使纤维网络与聚合物基体间形成致密均匀的复合结构,有利于降低界面阻抗。

由图 3(a)、3(b)中三种比例的电解质的 FTIR 分析结果可知,1 600~1 690 cm⁻¹均未显示乙烯基基团(C=C)的特征峰^[16],证明自由基聚合基本完成,均形成了交联聚合物网络。通过热重分析(TGA)研究了 FD-x 的热分解行为[图 3(c)]。从图中可以看出,电解质在最大失重速率时的温度为 300 °C。而在 300 °C 之前的分解可能是源于电解质中未聚合的少量残留单体发生分解,热失重率约为 8%。而 300~350 °C 发生较大的失重可能是来源于电解质中 LiTFSI 的热分解行为。实验结果表明,三种电解质的热稳定性均较为优异,在提高锂金属电池的安全性能

方面具有应用前景。应力-应变曲线可以反映电解质膜的力学性能。从图 3(d)可以看出,随着 DL 溶液质量分数的上升,材料的拉伸强度逐渐降低;FD-0.1、FD-0.2 和 FD-0.3 的拉伸强度分别为 7.37、6.67 和 6.12 MPa,但均为较高水平。FD-x 的高力学强度得益于刚性的 PHL 基底膜与前驱体液通过原位聚合形成的半互穿网络结构,有利于抵抗锂枝晶的生长,提升电池循环寿命。断裂伸长率呈现相反的趋势,由 204% (FD-0.1)升高至 264% (FD-0.3)。这种变化规律源于 DMMN 塑性小分子可插入聚合物链间,削弱链间作用力,降低了聚合物电解质的刚性,相反地,增强了链段的运动自由度,从而提升了电解质膜的断裂伸长率。

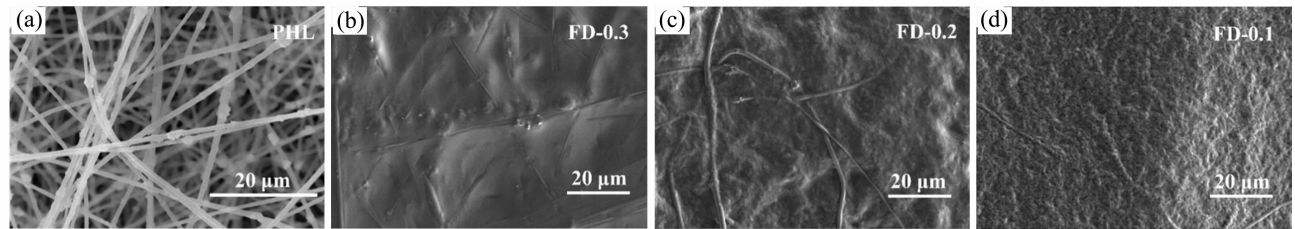


图 2 PHL 纺丝膜表面 SEM 图像(a);FD-0.3 (b)、FD-0.2(c)及 FD-0.1(d)电解质膜表面 SEM 图像
Fig. 2 The SEM images are as follows: surface of PHL (a), FD-0.3 (b), FD-0.2 (c), and FD-0.1 (d)

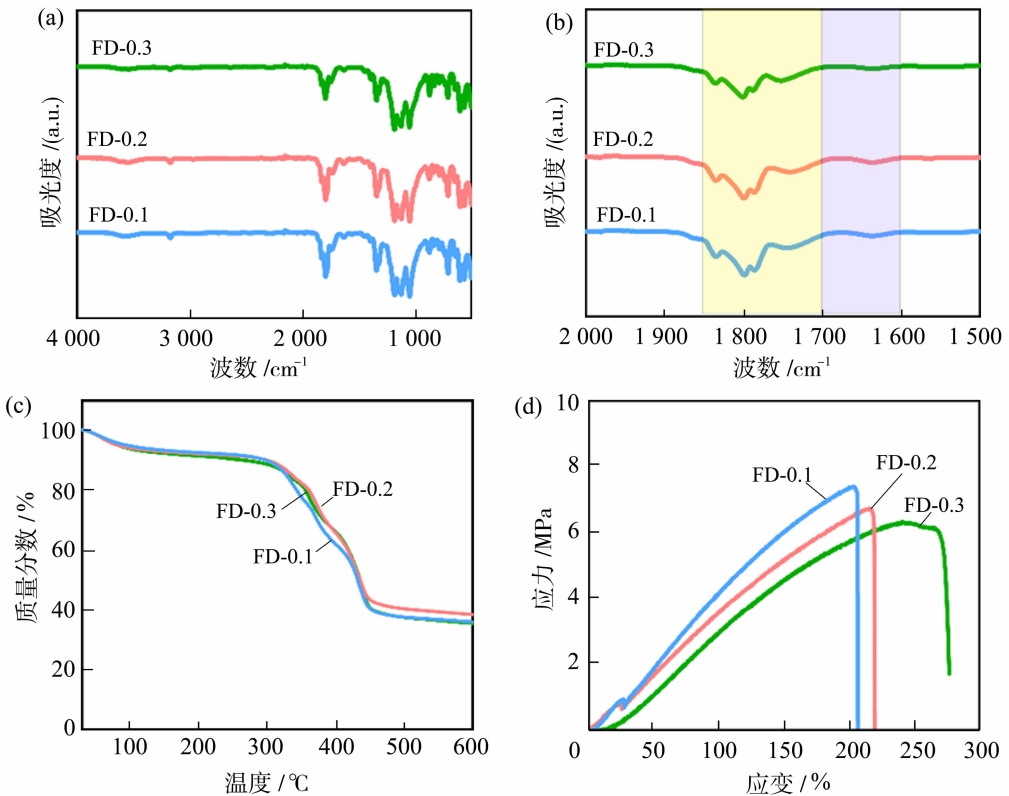


图 3 FD-x 的傅里叶红外光谱图像(a);傅里叶红外光谱局部放大图像(b);热失重(TGA)曲线(c);应力-应变曲线(d)
Fig. 3 FD-x: FTIR image (a); locally magnified FTIR image (b); thermogravimetric (TGA) curve (c); stress-strain curve (d)

2.2 电解质膜电化学性能测试

如图 4(a)~4(c)所示, 由 ss|FD-*x*|ss 电池的电化学阻抗数据计算得到 30~80 °C 的离子电导率。FD-0.3 的室温离子电导率最高, 为 5.41×10^{-4} S/cm, FD-0.2 及 FD-0.1 的室温离子电导率分别为 5.08×10^{-4} S/cm 和 4.93×10^{-4} S/cm, 均能够满足 LMBs 的室温运行要求。FD-0.3 的高离子电导率归因于体系中含有更多的 DMMN, 其分子内的高极性氰基 (-CN) 可与 Li⁺ 相互作用^[17], 促进了 LiTFSI 的解离, 提高了自由 Li⁺ 的浓度, 同时其增塑

作用增强了聚合物链段的运动性, 配合交联聚合物网络中丰富的羰基位点, 供锂离子在链内/链间实现跳跃传导, 从而协同提升了离子电导率。锂离子迁移数同样是评估电解质中锂离子传输效率的重要参数, 如图 4(d)~4(f)所示, 本研究采用 Li|FD-*x*|Li 对称电池对不同电解质的锂离子迁移数进行了测试, 结果显示 FD-0.3、FD-0.2 和 FD-0.1 的值分别为 0.59、0.54 和 0.36。相较于 FD-0.2 和 FD-0.1, FD-0.3 表现出更高的锂离子迁移数, 这同样归因于其较高的 DMMN 含量, 促进了 Li⁺ 的快速传

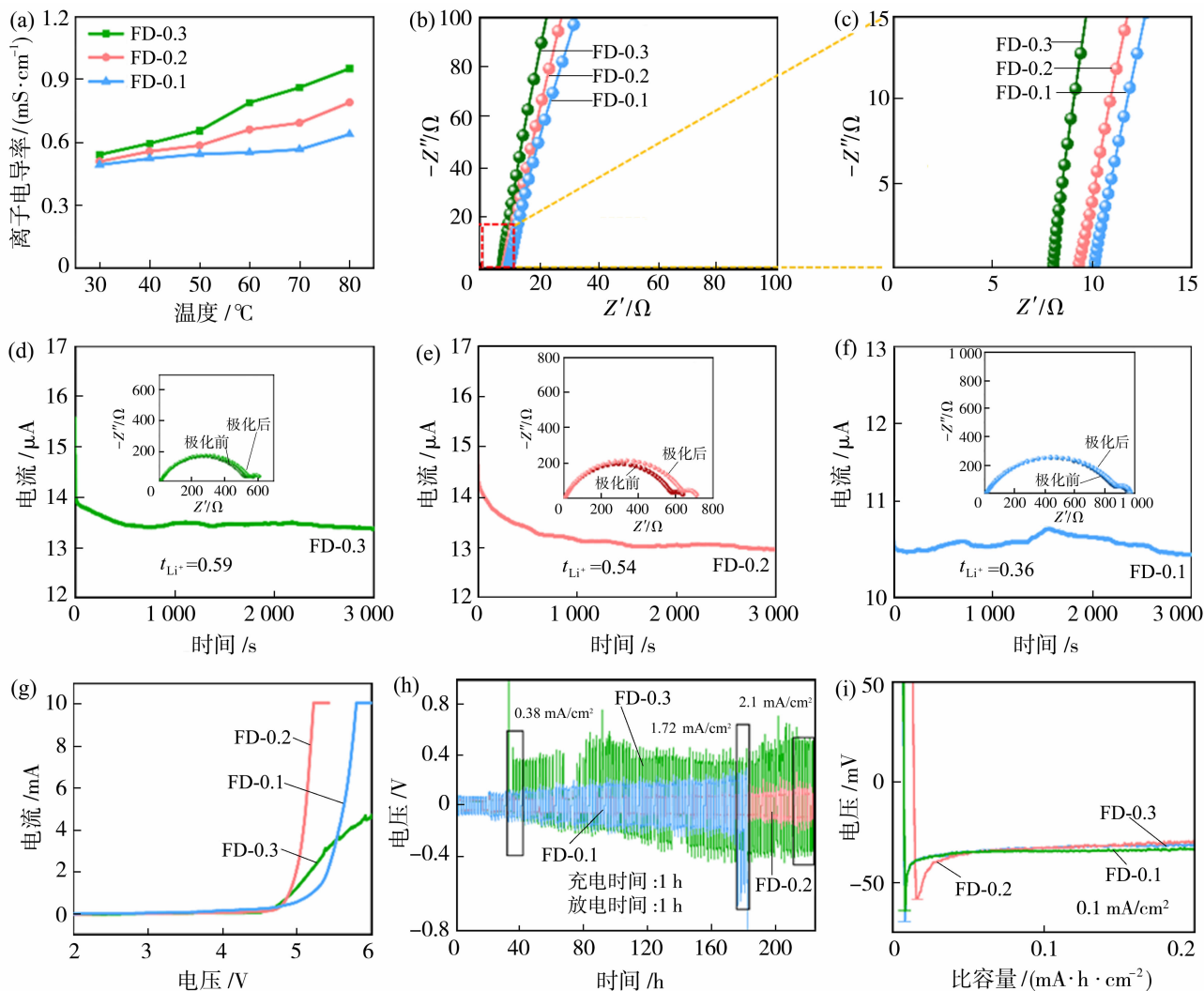


图 4 ss|FD-*x*|ss 电池的离子电导率-温度曲线(a), 奈奎斯特阻抗图(b), 奈奎斯特阻抗图局部放大(c); Li|FD-*x*|Li 电池的电流-时间曲线及极化前后奈奎斯特图[(d)~(f)]; Li|FD-*x*|ss 电池的 LSV 曲线(g); Li|FD-*x*|Li 电池在不同电流密度下的恒电流循环曲线(h); Li|FD-*x*|Cu 电池的初始沉积过程及电压-容量分布(i)

Fig. 4 Ionic conductivity-temperature curve (a), Nyquist impedance plot (b), locally magnified Nyquist impedance plot (c) of the ss|FD-*x*|ss cells; *I*-*t* curve and Nyquist plots before and after polarization of the Li|FD-*x*|Li cells [(d)~(f)]; LSV curve of the Li|FD-*x*|ss cells (g); galvanostatic cycling profiles of the Li|FD-*x*|Li cells at different current densities (h); initial deposition process and voltage-capacity profile of the Li|FD-*x*|Cu cells (i)

输,有效降低电极/电解质界面浓差极化。电解质的电化学稳定性是决定电池性能的关键因素之一,采用线性扫描伏安法(LSV)对以不锈钢片为工作电极、锂金属作为对电极的电池体系进行了测试。结果表明[图 4(g)],FD-0.3、FD-0.2 和 FD-0.1 的氧化电位依次为 4.5 V(*vs.* Li⁺/Li)、4.8 V(*vs.* Li⁺/Li)和 5.0 V(*vs.* Li⁺/Li)。即随着 FV 含量的增加,电解质的氧化电位呈现明显的上升趋势,这一现象证实了电解质中的含氟聚合物交联网络能够有效提升抗电化学氧化能力,这一特性使 FD-*x* 可满足高电压正极体系的应用需求。

2.3 电解质对锂循环性能测试

电解质与锂金属负极之间的界面稳定性是影响电池循环性能的关键因素。为了深入探究 FD-*x* 与锂金属界面的稳定性,采用了阶梯递增电流密度的测试方法。如图 4(h)所示,随着电流密度的逐步升高,各电池体系的极化电压均呈现规律性增长,但不同组分的电解质展现出截然不同的耐受能力。其中,Li|FD-0.2|Li 电池表现出最优异的电化学稳定性,即使在高达 2.1 mA/cm² 的极端电流密度条件下,仍能保持 139 mV 的稳定低极化电压并持续循环 200 h。相比之下,Li|FD-0.3|Li 在 0.38 mA/cm² 的低电流密度下,40 h 内极化电压就急剧攀升至 900 mV,表明其界面稳定性不足;Li|FD-0.1|Li 电池在 1.72 mA/cm² 条件下循环 180 h 后也出现了过电位显著升高的现象。另外,成核过电位分析也被用于评估 FD-*x* 中锂离子在阳极界面的沉积/剥离行为。理论研究表明,较低的成核过电位对应着更小的锂成核与生长能垒,这有利于形成均匀的锂金属沉积层,抑制锂金属生长。如图 4(i)所示,Li|FD-0.3|Cu、Li|FD-0.2|Cu 和 Li|FD-0.1|Cu 电池的锂沉积成核过电位分别为 35.0 mV、23.6 mV 和 29.2 mV。其中,Li|FD-0.2|Cu 电池展现出最低的成核过电位,进一步证实了 FD-0.2 电解质与锂金属负极具有最优的界面相容性。

为评估 FD-*x* 的长期循环稳定性,组装 Li|FD-*x*|Li 对称电池并对其进行恒电流循环测试(图 5)。测试结果表明,在 0.1 mA/cm² 的恒定电流密度条件下[前 2 圈为小电流密度(0.037 5 mA/cm²)活化],采用 FD-0.1 和 FD-0.2 电解质的对称电池表现出卓越的对锂循环性能,循环寿命均超过同时 1 200 h,分别保持 16.2 mV 和 12.4 mV 的稳定的低

过电位,充分表明这两种电解质体系具有优异的的界面稳定性。然而,在相同的测试条件下,Li|FD-0.3|Li 电池在 1 200 h 循环过程中表现出明显更高的极化电压(78.2 mV),这一现象主要源于 FD-0.3 电解质中含有较高比例的 DMMN,其在循环过程中与锂金属负极发生持续副反应,导致电极/电解质界面处形成过厚的界面反应层,从而增大了界面阻抗,削弱了电池的电化学性能。

这一系列对比实验结果充分证明,FD-0.2 在宽电流密度范围内展现出最佳的界面稳定性和电化学兼容性,是实现高性能锂金属电池的理想电解质体系。

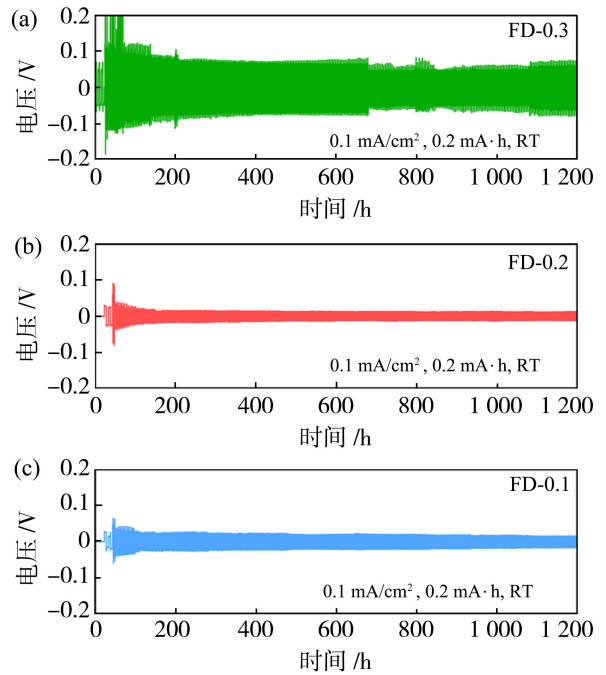


图 5 Li|FD-0.3|Li(a)、Li|FD-0.2|Li(b) 和 Li|FD-0.1|Li(c)恒电流极化曲线

Fig. 5 Galvanostatic polarization curves of Li|FD-0.3|Li (a), Li|FD-0.2|Li (b), and Li|FD-0.1|Li (c) cells

2.4 全电池性能分析

图 6(a)~6(d)展示了三种电解质在不同倍率下的 Li|FD-*x*|LFP 全电池充放电性能。设计了从 0.1 C 阶梯升高至 2 C 后逐步降回至 0.1 C 的倍率性能测试。Li|FD-0.2|LFP 电池在 0.1、0.2、0.5、1 和 2 C 下的放电比容量分别为 157.8、153.1、144.8、134.4 和 118.3 mA·h/g, Li|FD-0.3|LFP 电池为 155.8、152.8、144.5、133.2 和 105.0 mA·h/g, Li|FD-0.1|LFP 电池为 160.4、155.5、146.0、

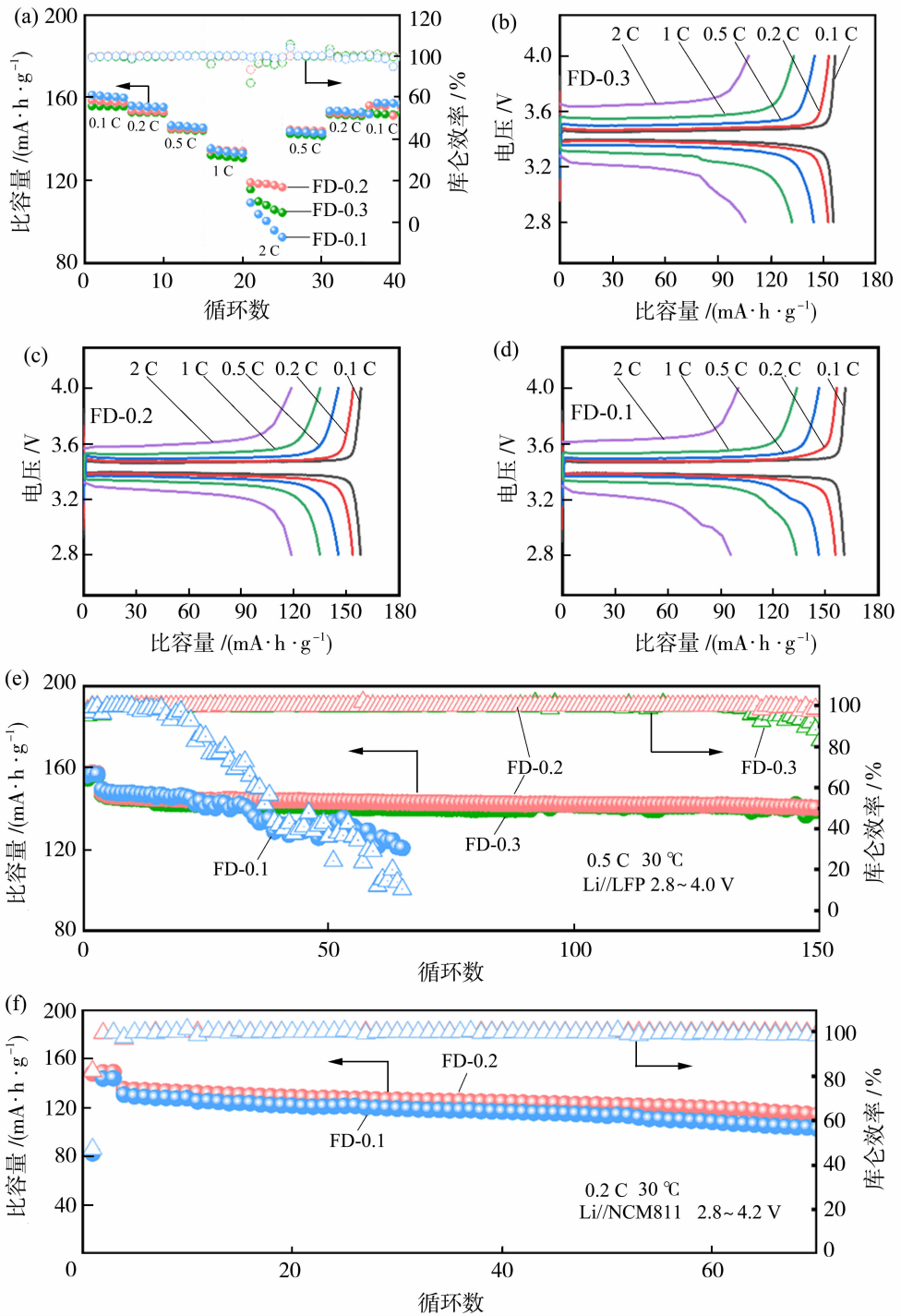


图 6 Li|FD-x|LFP 的倍率循环测试(a);Li|FD-x|LFP 不同倍率下的极化曲线[(b)~(d)]; Li|FD-x|LFP 长循环测试(e);Li|FD-x|NCM811 长循环测试(f)

Fig. 6 Rate capability test of Li|FD-x|LFP cells (a); polarization curves of Li|FD-x|LFP cells at different current rates [(b)~(d)]; long-term cycling performance of Li|FD-x|LFP cells (e); long-term cycling performance of Li|FD-x|NCM811 cells (f)

133.4 和 96.0 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。由数据分析可知,三种电解质在小倍率电流下的放电比容量差距不大, Li|FD-0.3|LFP 电池较 Li|FD-0.2|LFP 电池和 Li|

FD-0.1|LFP 电池略低。随着电流密度的升高,电解质的放电比容量差距逐渐增大,在 2 C 的高倍率下, Li|FD-0.2|LFP 电池仍能保持较高的放电比容

量(118.3 mA·h/g),显著高于 Li|FD-0.3|LFP 电 池(105.0 mA·h/g)和 Li|FD-0.1|LFP 电 池(96.0 mA·h/g)。且当电流密度恢复到 0.5 C 时,Li|FD-0.2|LFP 电 池的放电容量恢复至 143.5 mA·h/g,进一步证明了其优异的倍率性能和电化学可逆性。这些结果表明,FD-0.2 相较于 FD-0.3 和 FD-0.1 在大倍率下具有更好的应用潜能。

图 6(e)显示了三种电解质的 LFP 全电池在 0.5 C 下的长期循环性能(LFP 载量 11.25 mg/cm²)。电池在 0.5 C 循环前,均在 0.1 C 下活化 3 圈。Li|FD-0.3|LFP、Li|FD-0.2|LFP 和 Li|FD-0.1|LFP 电 池在 0.5 C 的初始放电比容量较为接近,分别为 146.7、147.2 和 149.2 mA·h/g。随着循环的进行,三种电池的容量差异逐渐增大。Li|FD-0.1|LFP 电 池在 0.5 C 仅能保持 20 圈的稳定循环。Li|FD-0.3|LFP 电 池经过 150 次循环后,表现出 139.4 mA·h/g 的放电比容量,容量保持率达 93%,但在循环 130 圈时,库仑效率开始逐渐下降;Li|FD-0.2|LFP 电 池表现出 140.2 mA·h/g 的放电比容量性能,容量保持率达 95.24%,且库仑效率始终保持在 99% 以上。图 6(f)则显示了 Li|FD-0.2|NCM811 和 Li|FD-0.1|NCM811 电 池在 0.2 C 下的循环性能(NCM811 载量 8.7 mg/cm²)。由于 FD-0.3 的氧化电位较低,未能成功进行三元锂电池的长循环测试。由图可知,Li|FD-0.2|NCM811 经活化后在 0.2 C 初始放电比容量为 134.7 mA·h/g,Li|FD-0.1|NCM811 为 130.3 mA·h/g,经过 70 圈循环后,电池的放电比容量分别为

113.8 mA·h/g 和 102.4 mA·h/g,容量保持率分别为 84.48%和 78.59%。尽管 NCM811 具有更高的理论比容量,但其层状结构在脱嵌锂时更容易发生局部结构畸变和表面副反应,导致界面阻抗显著增加,进一步影响锂离子的迁移而导致容量损失。另外 NCM811 正极体系的截止电压更高(4.2 V, LFP 为 4.0 V),在更高的截止电压下,电解质的氧化反应更容易发生,更容易导致放电容量的损失,因此造成 NCM811 正极体系电池容量低于 LFP 正极电池体系。

2.5 锂金属负极/电解质界面分析

为评估不同电解质与锂金属负极的界面演化机制,对倍率循环测试后的电池进行拆解,并系统分析了锂金属负极的形貌及化学组成。首先对锂金属负极表面和截面的 SEM 图像进行分析(图 7)。FD-*x* 电解质使用原位聚合的方式制备,在聚合过程以及电化学循环过程中,电解质与锂金属负极发生了非常紧密的物理粘连,导致在电池拆解后剥离过程中,锂负极表面残留了一层难以完全剥离的电解质反应层。因此,该电解质层并非完全由电化学循环生成的 SEI 层,本团队认为其是由增塑剂、聚合物以及锂盐在负极还原电位下发生副反应形成的,命名为“界面反应层”。通过截面形貌分析[图 7(d)~7(f)]发现,FD-0.2 电解质体系的界面反应层最薄(14.6 μm),且如图 7(a)~7(c)所示,FD-0.2 电解质体系下的锂负极表面相较于 FD-0.1 与 FD-0.3 也更加均匀平整,这一特性更好地印证了 FD-0.2 电解质体系更少的界面副反应以及更好的电化学性能。

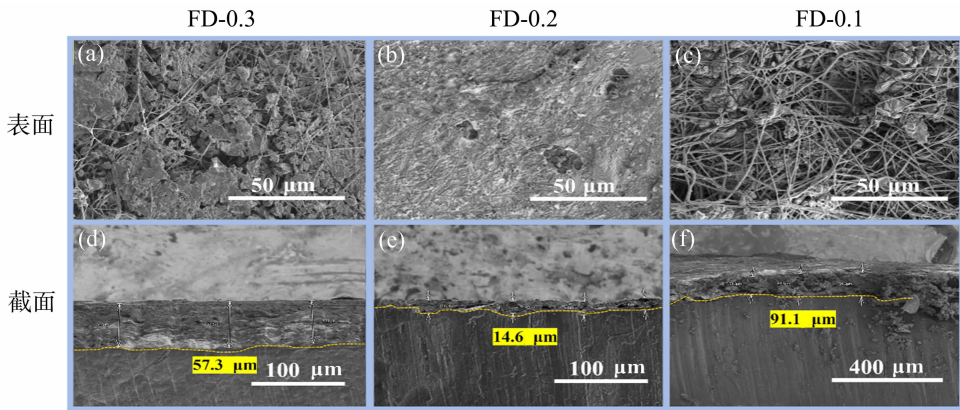


图 7 电解质循环后负极的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of electrolytes after cycling

为了进一步对该界面反应层的组成进行探索,通过 XPS 对循环前后锂金属负极表面的化学成分

进行了表征。如图 8(a)~8(c)所示,循环前使用 FD-0.3、FD-0.2 和 FD-0.1 的锂负极表面界面反

应层具有相似的化学组成。C 1s 谱中的主要峰可归属为 C—C(284.8 eV)、C=O/C—N/C—O—N(286.4 eV)、COOR(288.4 eV)、CO₃²⁻(290.0 eV)、C—F(292.6 eV) 基团^[13,18-20]。如图 8(d)~8(f)所示,经过 50 次循环后,三种电解质体系中 C=O/C—N/C—O—N 的含量显著增加,可能是源于原位

聚合残留的 VC 在循环过程中发生开环聚合以及 DMMN 分解产物的形成。C—F 和 CO₃²⁻ 含量降低的原因可能是 VC 和 DMMN 的优先还原生成有机界面层(C—O/C—N),减少了 CO₂ 的溶出和后续 Li₂CO₃ 的形成,以及抑制了导电聚合物网络的直接还原。

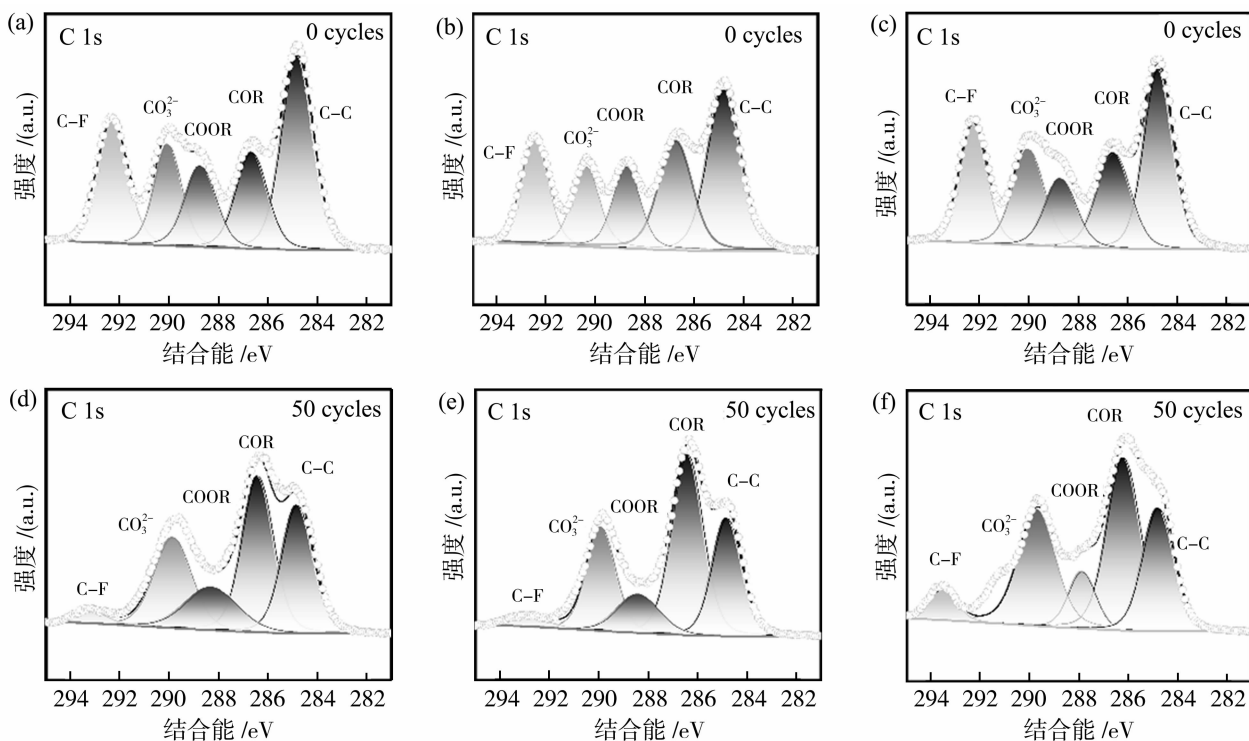


图 8 循环前后电解质体系中锂负极表面 C 1s 谱图:循环前, Li|FD-0.3|LFP (a), Li|FD-0.2|LFP (b) 和 Li|FD-0.1|LFP (c); 循环后, Li|FD-0.3|LFP (d), Li|FD-0.2|LFP (e) 和 Li|FD-0.1|LFP (f)

Fig. 8 C 1s XPS spectra of lithium anode surface before and after cycling: before cycling, Li|FD-0.3|LFP (a), Li|FD-0.2|LFP (b), and Li|FD-0.1|LFP (c); after cycling, Li|FD-0.3|LFP (d), Li|FD-0.2|LFP (e), and Li|FD-0.1|LFP (f)

从 O 1s 谱分析,如图 9(a)~9(c)所示,三种电解质形成的界面反应层,在循环前的氧化物组成相似: Li₂O (533.4 eV) 和 Li₂CO₃/LiOH (531.9 eV)^[19-20]。Li|FD-0.2|LFP 电池的 Li₂O(533.4 eV)峰强度和面积含量在循环 50 圈后,与其余两个样品相比增加最为显著。而界面层中的 Li₂O 具有更强的离子导电性,这有助于提高电池的循环性能。

根据 F 1s 分析[图 10(a)~10(c)],三种电解质下锂金属表面的化学成分在循环前相似,主要氟化物为 LiF 和 C—F, F 1s 谱中 LiF(684.9 eV)主要来源可能是 FEC 优先还原生成 LiF^[13,21-22]。另外,从循环后的 F 1s[图 10(d)~10(f)]可以看出,在 Li|FD-0.3|LFP 的界面层中检测到 686.8 eV 的峰,该峰可能是 LiSO_xF_y,其出现的原因可能是 LiTFSI 在

循环过程中发生分解。而 Li|FD-0.2|LFP 和 Li|FD-0.1|LFP 中并未出现。综上,FD-0.2 电解质与负极之间形成了最稳定、相容性最好的界面。

3 结论

本研究成功开发了一种“刚柔并济”的多尺度协同聚合物基复合电解质体系。通过将 PETEA、PFA 和 VC 单体在基底膜 PHL 中原位共聚形成三维交联网络,并与固态增塑剂 DMMN 及微量界面改性剂 FEC 复合协同提升离子电导率和界面相容性。制备的 FD-0.2 可有效抑制锂金属负极在循环过程中的锂枝晶生长,同时构建高效的锂离子传输通道,实现 5.08×10^{-4} S/cm 的室温离子电导率。锂对称电池在 0.1 mA/cm² 电流密度下展现出超过

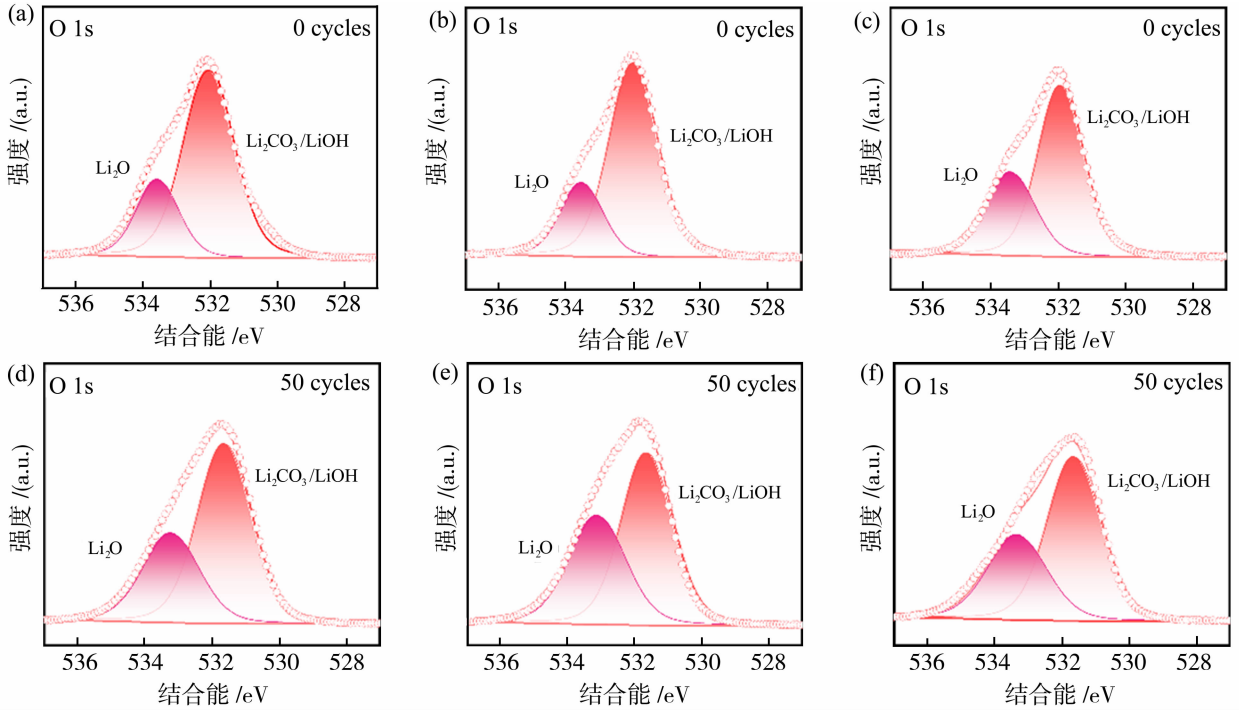


图 9 循环前后电解质体系中锂负极表面 O 1s 谱图:循环前, Li|FD-0.3|LFP(a), Li|FD-0.2|LFP(b)和 Li|FD-0.1|LFP(c); 循环后, Li|FD-0.3|LFP(d), Li|FD-0.2|LFP(e)和 Li|FD-0.1|LFP (f)

Fig. 9 O 1s XPS spectra of lithium anode surface before and after cycling: before cycling, Li|FD-0.3|LFP (a), Li|FD-0.2|LFP (b), and Li|FD-0.1|LFP (c); after cycling, Li|FD-0.3|LFP (d), Li|FD-0.2|LFP (e), and Li|FD-0.1|LFP (f)

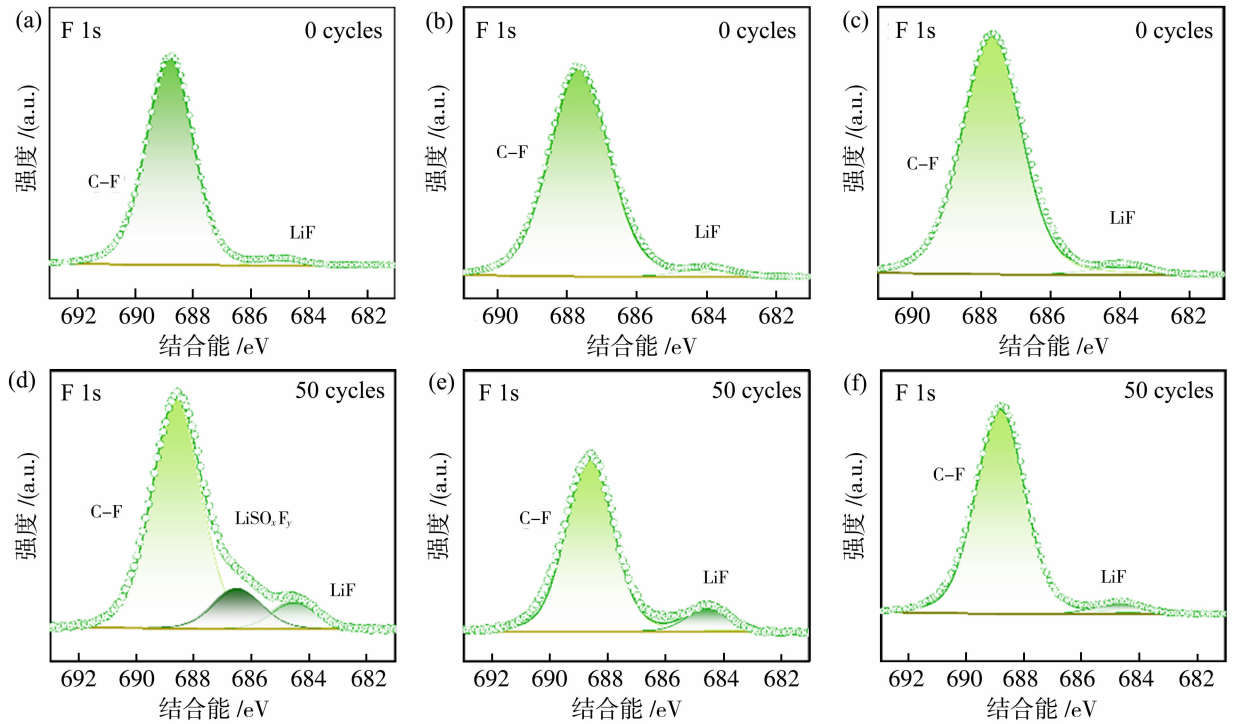


图 10 循环前后电解质体系中锂负极表面 F 1s 谱图:循环前, Li|FD-0.3|LFP(a), Li|FD-0.2|LFP(b)和 Li|FD-0.1|LFP(c);循环后, Li|FD-0.3|LFP(d), Li|FD-0.2|LFP(e) 和 Li|FD-0.1|LFP(f)

Fig. 10 F 1s XPS spectra of lithium anode surface before and after cycling: before cycling, Li|FD-0.3|LFP (a), Li|FD-0.2|LFP (b), and Li|FD-0.1|LFP (c); after cycling, Li|FD-0.3|LFP (d), Li|FD-0.2|LFP (e), and Li|FD-0.1|LFP (f)

1 200 h 的稳定循环特性。在实用化评估中,采用高载量正极组装的 Li|FD-0.2|LFP 全电池(LFP 面载量 11.25 mg/cm²) 在 0.5 C 下循环 150 圈后容量保持率高达 95.24%。该电解质表现出 4.8 V(*vs.* Li⁺/Li) 的高氧化稳定性,与高压正极材料具有良好兼容性。基于 8.7 mg/cm² 高载量 NCM811 正极组装的电池在 0.2 C 下循环 70 圈后仍保持 84.48% 的容量保持率。本工作为高安全性、高能量密度 LMBs 的电解质设计提供了新的解决方案。

参考文献:

- [1] Park H, Tamwattana O, Kim J, *et al.* Probing lithium metals in batteries by advanced characterization and analysis tools[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 11(15): 2003039.
- [2] Yang C, Jiang Z, Chen X, *et al.* Lithium metal based battery systems with ultra-high energy density beyond 500 W • h/kg [J]. *Chem Commun*, 2024, 60(75): 10245-10264.
- [3] Shin H R, Yun J, Lee J W. Mechanistic insight into Li-host interactions in carbon hosts for reversible Li metal storage[J]. *ECSMA*, 2022, 01(2): 271.
- [4] Wu X, Jie X, Liang X, *et al.* Polymer/ceramic gel electrolyte with in-situ interface forming enhances the performance of lithium metal batteries[J]. *J Energy Storage*, 2024, 78: 110107.
- [5] Song Y, Su M, Xiang H, *et al.* PEO-based solid-state polymer electrolytes for wide-temperature solid-state lithium metal batteries [J]. *Small*, 2024, 21(3): e2408045.
- [6] Gao S S, Wang W S, Xing H R, *et al.* Electrospun PEO/PVDF blend solid polymer electrolytes with improved electrochemical performances for lithium metal batteries[J]. *J Mater Sci*, 2025, 60(10): 1-17.
- [7] Watanabe M, Kanba M, Nagaoka K, *et al.* Ionic conductivity of hybrid films based on polyacrylonitrile and their battery application[J]. *J Appl Polym Sci*, 1982, 27(11): 4191-4198.
- [8] Fang X G, Wang X B, Yuan S D, *et al.* Designing “polymer-in-salt” electrolyte based on PAN LiTFSI with carbon nanotubes as a filler for lithium metal battery[J]. *Mater Res Bull*, 2025, 188: 113400.
- [9] Yang W, Liu Y, Sun X, *et al.* Solvation-tailored PVDF-based solid-state electrolyte for high voltage lithium metal batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 136(18): e202401428.
- [10] Guo Y B, Zhang M, Ge Z, *et al.* Electrostatic force-tailored PEO-based solid electrolyte with fast Li⁺ transport for ultra-robust lithium metal batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2025: 2419998.
- [11] Zhao Y, Da X, Qin Y, *et al.* Nonflammable PVDF-based gel polymer electrolytes modified by dimethyl methylphosphate for wide temperature range, long cycle-life and high-safety lithium metal batteries[J]. *Sci China Mater*, 2024, 67(12): 3994-4004.
- [12] Xian C, Zhang S, Liu P, *et al.* An advanced gel polymer electrolyte for solid-state lithium metal batteries[J]. *Small*, 2024, 20(15): 2306381.
- [13] Peng H, Long T, Peng J, *et al.* Molecular design for in-situ polymerized solid polymer electrolytes enabling stable cycling of lithium metal batteries [J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(22): 2400428.
- [14] Kim E, Jamal H, Jeon I, *et al.* Functionality of 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium bromide (BMI-Br) as a solid plasticizer in PEO-based polymer electrolyte for highly reliable lithium metal batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(47): 2301674.
- [15] Zhu T, Liu G, Chen D, *et al.* Constructing flame-retardant gel polymer electrolytes via multiscale free radical annihilating agents for Ni-rich lithium batteries [J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 50: 495-504.
- [16] Wen K, Tan X, Chen T, *et al.* Fast Li-ion transport and uniform Li-ion flux enabled by a double layered polymer electrolyte for high performance Li metal battery[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 32: 55-64.
- [17] Gopalan A I, Santhosh P, Manesh K M, *et al.* Development of electrospun PVDF-PAN membrane-based polymer electrolytes for lithium batteries[J]. *J Membr Sci*, 2008, 325(2): 683-690.
- [18] Wang H, Song J, Zhang K, *et al.* A strongly complexed solid polymer electrolyte enables a stable solid state high-voltage lithium metal battery [J]. *Energy Environ Sci*, 2022, 15(12): 5149-5158.
- [19] Luo D, Zheng L, Zhang Z, *et al.* Constructing multi-functional solid electrolyte interface via in situ polymerization for dendrite-free and low N/P ratio lithium metal batteries[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 186.
- [20] Li Z, Zhou X Y, Guo X. High-performance lithium metal batteries with ultraconformal interfacial contacts of quasi-solid electrolyte to electrodes [J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 29: 149-155.
- [21] Steinruck H G, Cao C, Lukatskaya M R, *et al.* Interfacial speciation determines interfacial chemistry:

X-ray-induced lithium fluoride formation from water-in-salt electrolytes on solid surfaces[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(51): 23180-23187.

[22] Yamada Y, Usui K, Sodeyama K, *et al.* Hydrate-melt electrolytes for high-energy-density aqueous batteries [J]. *Nat Energy*, 2016, 1(10): 16129.

Research on performance enhancement of polymer-based composite solid-state electrolyte for lithium metal batteries via multiscale synergy

ZHANG Zhenyi, GUO Jingying, ZHANG Yi, CHEN Lin, XIA Lei, DONG Pengcheng, WANG Jianchuan, WEI Zidong

(State Key Laboratory of Advanced Chemical Power Sources, School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Polymer electrolytes hold great promise for enabling the commercialization of lithium metal batteries due to their favorable mechanical properties and processability. However, their generally low room-temperature ionic conductivity remains a critical challenge for practical operation. This study proposed a multiscale structural design strategy to construct a polymer-based composite solid-state electrolyte with rigidity-flexibility dual features. The electrolyte incorporated an electrospun polymer/ceramic composite fiber mat as a rigid framework, within which a fluorinated cross-linked polymer network was formed via in situ polymerization. This polymer matrix was further integrated with solid-state plasticizers and a trace amount of interfacial modifier. This design synergistically enhanced the mechanical properties, ionic conductivity, and electrode/electrolyte interfacial stability of the electrolyte. Electrochemical tests demonstrated that cells assembled with this electrolyte exhibited exceptional cycling stability and high capacity retention. This work provides a new pathway for developing electrolyte systems toward high-safety, high-energy-density lithium metal batteries.

Key words: lithium metal batteries; polymer electrolytes; electrospinning; in situ polymerization

广 告 目 次

哈尔滨乐普实业有限公司	(封 面)	利得膜(北京)新材料技术有限公司	前插 5
沃顿科技股份有限公司	(封 二)	大连卡瑞博纳科技有限公司	前插 6
北京碧水源膜科技有限公司	(封 三)	海水资源高效利用化工技术教育部工程研究中心	前插 7
上海湛信科技发展有限公司	(封 四)	《膜科学与技术》杂志	前插 8
海南立昇净水科技实业有限公司	前插 1	蓝星工程有限公司	前插 9
绵阳市聚合新材料有限公司	前插 2	天邦膜技术国家工程研究中心有限责任公司	前插 10
自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所	前插 3		
山东招金膜天股份有限公司	前插 4		