

HNBR基固态电解质的设计及其性能研究

王世栋^{1,2}, 李润之¹, 张宏伟¹, 袁珮¹

(¹福州大学化工学院, 福建 福州 310029; ²贵州工程应用技术学院化学工程学院, 贵州 毕节 100084)

摘要: 为开发兼具高离子电导率、宽电化学窗口和良好稳定性的固态电解质, 本研究以氢化丁腈橡胶(HNBR)为基体, 系统研究其在固态电解质中的应用潜力。首先通过非均相催化加氢技术, 成功制备了一系列具有不同腈基含量、分子量以及加氢度的HNBR样品, 并系统评估其结构对电化学性能的调控规律。结果表明, 在腈基含量处于35-41 wt%、分子量在10-36万且加氢度为0-97%的范围内, 具备高腈基、高分子量以及高加氢度的HN41-36W-97%/LiTFSI电解质展现出最优性能, 其分解电压达到4.8V, Li⁺迁移数为0.48, 均优于其他HN_x-y-z/LiTFSI体系。随后引入3 wt%的聚氧化乙烯与20 wt%的Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂, 构建了复合固态电解质。该复合体系显著改善了离子传导与界面稳定性, 其室温离子电导率为1.3×10⁻⁵ S/cm, 电化学稳定窗口扩展至5.1 V, Li⁺迁移数增加至0.58。基于该复合电解质组装的全固态电池在65 °C、0.5 C条件下, 首次放电容量达到126 mAh/g, 200次循环后仍保持121 mAh/g, 容量保持率高达96%。本研究为开发兼具高安全性、良好柔性及优异电化学性能的固态电解质提供了新的路径。

关键词: 氢化丁腈橡胶; 聚氧化乙烯; 复合固态电解质; 锂离子电池

中图分类号: TQ317.9

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-15

Design and performance study of HNBR-based solid-state electrolytes

WANG Shidong^{1,2}, LI Runzhi¹, ZHANG Hongwei¹, YUAN Pei¹

(¹ College of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, Fujian, China; ² College of Chemical Engineering, Guizhou University of Engineering Science, Bijie 551700, Guizhou, China)

Abstract: To develop solid-state electrolytes with high ionic conductivity, a wide electrochemical window, and good stability, this study systematically explores the potential of hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) as a matrix in such electrolytes. First, a series of HNBR samples with varying nitrile content, molecular weight, and degree of hydrogenation were successfully prepared using heterogeneous catalytic hydrogenation technology, and the regulatory effects of their structures on electrochemical performance were systematically evaluated. The results indicate that within the ranges of nitrile group content from 35 to 41 wt%, molecular weight from 100,000 to 360,000, and hydrogenation degree from 0 to 97%, the HN41-36W-97%/LiTFSI solid electrolyte, which has a high nitrile content, high hydrogenation degree, and high molecular weight, demonstrates the best overall performance. It has a decomposition voltage of 4.8 V, and a Li⁺ transference number of 0.48, all of which are superior to those of other HN_x-y-z/LiTFSI systems. Subsequently, a composite solid-state electrolyte was constructed by introducing 3 wt% polyethylene oxide and 20 wt% Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂. This composite system significantly improved ion transport

收稿日期: 2025-11-25 修回日期: 2025-01-13

通信作者: 张宏伟(1989—), 男, 博士, 副教授, zhanghw@fzu.edu.cn; 袁珮(1983—), 女, 博士, 教授, yuanpei@fzu.edu.cn

第一作者: 王世栋(1993—), 男, 博士, 讲师, wsd18703536@163.com; 李润之(1998—), 男, 硕士, 工程师, 3212970292@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(22378062, 22408049)

引用本文: 王世栋, 李润之, 张宏伟, 袁珮. HNBR基固态电解质的设计及其性能研究[J]. 化工学报, DOI: 10.11949/0438-1157.20251314

Citation: WANG Shidong, LI Runzhi, ZHANG Hongwei, YUAN Pei. Design and performance study of HNBR-based solid-state electrolytes[J]. CIESC Journal, DOI: 10.11949/0438-1157.20251314

and interfacial stability, increasing the room-temperature ionic conductivity to 1.3×10^{-5} S/cm, widening the electrochemical stability window to 5.1 V, and raising the Li^+ transference number to 0.58. The all-solid-state battery assembled based on this composite electrolyte achieved an initial discharge specific capacity of 126 mAh/g at 65 °C and 0.5 C, maintaining 121 mAh/g after 200 cycles, with a capacity retention rate as high as 96%. This study provides a novel pathway for developing solid-state electrolytes that combine high safety, good flexibility, and excellent electrochemical performance.

Keywords: hydrogenated nitrile butadiene rubber; polyethylene oxide; composite solid electrolyte; lithium ion battery

引 言

全球能源体系正加速向低碳化、可再生能源主导的结构转型。在此背景下,锂离子电池作为支撑可再生能源并网、智能电网构建及电动交通发展的关键储能技术,其安全性、能量密度与循环寿命等方面仍面临严峻挑战^[1]。传统液态电解质体系虽具备较高的离子电导率,却存在泄漏、燃烧等安全隐患,且易与高电压正极或金属锂负极发生副反应,难以满足下一代高性能电池的需求^[2,3]。为此,全固态锂电池应运而生。其采用固态电解质替代传统液态体系,从材料本质上抑制热失控与界面副反应,被视为实现高安全性与高能量密度储能系统的关键技术路径^[4,5]。

全固态电解质因具备优异的热稳定性、宽电化学窗口及可抑制锂枝晶等特性,被认为是下一代锂电池的重要发展方向^[6,7]。目前该类电解质主要涵盖无机固态电解质、聚合物固态电解质以及有机-无机复合固态电解质三大体系。其中,以石榴石型^[8-11]、NASICON型^[12-14]、LISICON型^[15,16]和钙钛矿型^[17,18]为代表的无机电解质,具有高离子电导率、宽电压窗口和良好的机械强度。然而,其界面接触阻抗高、脆性大等问题限制了其加工性能与规模化应用。例如,石榴石型LLZO与锂金属接触时,表面残留的 Li_2CO_3 杂质会引发局部锂离子浓度梯度,导致不均匀锂沉积并加速界面退化^[19,20]。此外,Han等^[21]进一步指出,该杂质层可诱导形成空间电荷层,阻碍离子跨界面迁移。可见,在无机固态电解质体系中,其界面接触质量仍是影响整体电池性能的关键短板。聚合物固态电解质则因其良好的柔韧性、成膜性及与电极的界面相容性而受到广泛关注。典型体系包括聚环氧乙烷(PEO)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)及聚偏氟乙烯(PVDF)等。其中,PEO基电解质中的醚氧基团可与 Li^+ 形成配位,提供离子迁移

路径,但其室温下呈半结晶态,链段运动受限,导致离子电导率通常仅在 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ S/cm之间^[22,23]。为改善其性能,通常引入无机填料或进行化学交联,以构建连续的离子传导通道^[24]。PMMA基电解质玻璃化转变温度低、柔韧性好,适用于柔性电池,但分子链间作用力强,材料偏脆,难以单独使用,通常要对PMMA聚合物进行分子结构改性或与无机填料复合来提升其综合性能^[25]。PVDF及其共聚物具备优良的机械与热稳定性,适用于高电压体系,但链段刚硬限制了离子迁移效率,通常需引入柔性链段或功能填料以提升性能^[26]。近年来,含腈基聚合物电解质因其突出的氧化稳定性与强锂离子配位能力,成为高压固态电池的研究热点之一。聚丙烯腈(PAN)是其中的典型代表,然而其高结晶度导致离子电导率偏低($<10^{-7}$ S/cm),通常仅作为凝胶电解质骨架使用。为此,研究多聚焦于通过共聚改性破坏其结晶性,提升链段运动性与离子传导能力。氢化丁腈橡胶(HNBR)作为一种由丁腈橡胶(NBR)经主链 $\text{C}=\text{C}$ 双键选择性加氢制得的高性能弹性体,可视为“稀释”的PAN结构,其分子链中散布的脂肪族单元有助于抑制结晶,提升非晶区比例。HNBR不仅具备优异的力学性能与柔韧性,有利于构建大面积均匀的电解质膜并改善电极/电解质界面接触,其链段中的极性腈基还可与锂离子发生配位作用,促进锂盐解离与离子迁移。通过调控 $\text{C}=\text{C}$ 双键含量、腈基比例及分子链长度,可进一步优化其介电性能与微观结构,从而有望成为理想的高压聚合物电解质基体。然而,目前关于HNBR结构参数(如分子量、腈基含量、加氢度)对其固态电解质性能影响的系统研究仍较缺乏,其本征离子电导率偏低及对锂界面稳定性差等问题亦亟待解决。

因此,本研究基于非均相催化加氢技术制备结构可调的系列HNBR样品,系统探究聚合物分子结构和加氢度对电化学稳定窗口及锂离子迁移数的

影响。研究表明,在腈基含量处于 35 - 41 wt%、分子量在 10 - 36 万且加氢度为 0 - 97% 的范围内,具有高腈基含量、高分子量及高加氢度的 HN41-36W-97% 聚合物所构建的 HNBR/LiTFSI 固态电解质综合性能最优,其分解电压为 4.8 V,锂离子迁移数为 0.48,显著优于其他的 HNBR 基固态电解质。在此基础上,我们以高腈基含量、高分子量及高加氢度的 HN41-36W-97% 聚合物为研究对象,进一步引入高离子导率的锂镧锆钽氧 (LLZTO) 填料与聚氧化乙烯 (PEO) 增塑剂,构建有机-无机复合固态电解质体系。通过 XRD、SEM、FTIR 等表征手段及系统电化学测试,深入研究了 PEO 与 LLZTO 含量对复合电解质晶体结构、微观形貌、离子电导率、活化能及电化学稳定性的影响。实验表明,当 LLZTO 与 PEO 的添加量分别为 20 wt% 与 3 wt% 时,所制备的复合电解质性能最佳,其室温离子电导率可达 1.3×10^{-5} S/cm,电化学稳定窗口扩展至 5.1 V,锂离子迁移数增加至 0.577。该复合电解质同时展现出优异的枝晶抑制能力与界面稳定性,基于其组装的 Li || Li 对称电池可实现超过 500 h 的稳定循环。相比于 LFP || HN41-36W-97%/LiTFSI || Li 电池,采用该复合电解质的 LFP || 20%LLZTO/3%PEO || Li 电池在 65 °C、0.5 C 条件下首圈放电比容量达 126 mAh/g,循环 200 圈后仍保持 121 mAh/g,容量保持率高达 96%,显示出更优的倍率性能与循环稳定性。综上所述,本研究通过 HNBR 结构调控与 PEO、LLZTO 复合改性策略,成功构建了兼具高离子电导率、宽电化学窗口及优异界面稳定性的复合固态电解质,为发展高性能固态锂电池提供了可行的材料设计思路与技术路径。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

丙酮、醋酸钨 (47%)、钛酸四丁酯、二氯甲烷, N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、丁腈橡胶 (NBR)、聚氧化乙烯 (PEO, $M_w = 600000$)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI)、一水氢氧化锂 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、氧化镧 (La_2O_3)、氧化钽 (Ta_2O_5)、氧化锆 (ZrO_2)、磷酸铁锂 (LiFePO_4)、聚偏氟乙烯、炭黑、铝箔、锂片、高纯氢气 (99.999%)、高纯氮气 (99.999%)。

1.2 制备方法

1.2.1 HNBR 基固态电解质的制备 本实验首先选

取三种结构各异的丁腈橡胶 (NBR) 为原料,通过非均相催化加氢,成功制备了一系列具有不同分子量、丙烯腈含量以及加氢度的氢化丁腈橡胶 (HNBR) 样品,具体的制备方法可参考本团队前期发表的相关研究工作^[27-29]。所采用的 NBR 原料涵盖以下三种类型:1) 中腈基-高分子量型 (丙烯腈含量为 35 wt%,数均分子量高达 360000);2) 高腈基-高分子量型 (丙烯腈含量为 41 wt%,数均分子量同样达到 360000);3) 中腈基-低分子量型 (丙烯腈含量为 35 wt%,数均分子量为 100000)。随后,将获得的一系列 HNBR 为聚合物基体, LiTFSI 为锂盐,采用溶液浇铸法制备了一系列 HNBR 基固态电解质。具体制备步骤如下:首先,按照 N : Li 摩尔比为 5 (其中, N 代表 HNBR 中的丙烯腈, Li 代表锂盐中的锂离子) 准确称取相应质量的 HNBR 聚合物与 LiTFSI,加入适量丙酮作为溶剂,在磁力搅拌作用下搅拌,直至形成均一透明的溶液。随后,在手套箱中将上述溶液浇注至聚四氟乙烯模具中,使其在常温下自然挥发成膜。待膜层初步成型后,将其转移至 60 °C 真空烘箱中干燥 24 h,以确保彻底去除残留的溶剂。待膜层冷却至室温后,使用镊子小心地将电解质膜从模具中剥离,并裁切成直径为 16 mm 的圆片。为了便于后续研究,制备的一系列 HNBR 基固态电解质按统一规则进行命名,记为 HN_x-y-z/LiTFSI。其中, x 表示 HNBR 中的丙烯腈含量, y 代表分子量等级 (“36W”指分子量为 360000, “10W”指分子量为 100000), z 代表加氢度。需要说明的是,当 z=0% 时,表示聚合物基体为 NBR 原料,如 HN41-36W-0%/LiTFSI 代表丙烯腈含量为 41 wt%、分子量为 360,000 和未进行加氢的聚合物固态电解质。

1.2.2 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 活性填料的制备 采用高温固相法制备 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 活性填料 (LLZTO)。具体步骤如下:首先,依据化学计量比精确称取 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 La_2O_3 、 ZrO_2 和 Ta_2O_5 ,并将其置于球磨罐中。加入质量比为 5:1 的玛瑙研磨球作为研磨介质,并以无水乙醇为分散剂,在 600 rpm 转速下对原料进行 12 h 的湿法球磨处理。球磨结束后,将所得浆料转移至 80 °C 鼓风烘箱中干燥,得到前驱体粉末。接着,将粉末装入氧化铝坩埚,静压成型后,置于马弗炉中以 5 °C/min 的升温速率升温至 950 °C 煅烧 8 h。煅烧完成后,对产物进行研磨,再次将所得粉末在相同条件下进行二次球磨、干燥,最后过筛,得到最终 LLZTO 粉末。

1.2.3 HNBR基复合固态电解质的制备 将HN41-36W-97%聚合物和PEO置于60 °C真空烘箱中干燥12 h, LiTFSI则在120 °C真空条件下干燥12 h, 随后转移至手套箱中密封保存以备后续使用。按照N:Li摩尔比为5:1称取相应的HN41-36W-97%聚合物和LiTFSI原料, 将称取的LiTFSI溶解于N, N-二甲基甲酰胺中, 在45 °C下磁力搅拌2 h, 以形成均匀溶液; 再向溶解了LiTFSI的溶液中分别添加10 wt%、20 wt%、30 wt%的LLZTO粉末, 继续搅拌12 h以确保其充分分散。接着加入预先称量好的HN41-36W-97%以及3 wt%的PEO, 在加热条件下磁力搅拌24 h, 获得均匀混合的浆料。将所得浆料浇注至聚四氟乙烯模具中, 置于60 °C真空烘箱内干燥48 h以完全去除溶剂。干燥完成后, 用镊子将获得的复合固态电解质从模具中剥离, 并裁切为直径16 mm的圆片。为便于后续研究, 所制备的一系列含x wt% LLZTO (x = 10、20、30)和3 wt% PEO的HNBR基复合固态电解质统一命名为x%LLZTO/3%PEO (x = 10、20、30)复合固态电解质。

1.3 电池的组装

1.3.1 LiFePO₄正极片的制备 采用浆料铸造法制备LiFePO₄ (LFP) 正极片, 具体步骤如下: 首先, 依据8:1:1的质量比准确称量商业LiFePO₄ (LFP) 粉末、导电炭黑与偏二氟乙烯, 并将其分散至N-甲基吡咯烷酮溶剂中, 通过磁力搅拌6 h, 以获得均匀分散的正极浆料。随后, 使用涂覆工具将正极浆料均匀涂覆于铝箔上, 并将其置于真空干燥箱中, 在80 °C下干燥12 h, 以彻底去除残留的溶剂。干燥后的电极经冲片机裁切为直径12 mm的圆片, 单片电极的活性物质负载量控制在约2.2 mg/cm²。裁切后的电极片经称重确认后, 保存于充满氩气的手套箱中备用。

1.3.2 纽扣电池的组装 本实验采用CR2032型不锈钢纽扣电池壳进行全固态锂金属电池组装。在氩气保护的超净化手套箱中, 依次将负极壳、弹片、垫片、金属锂负极、固态电解质、LiFePO₄正极片及正极壳进行有序堆叠, 随后使用电池封口机完成封装。将组装好的电池放置在60 °C烘箱中静置12 h, 使内部材料充分接触并活化界面, 用于系统评估电池的循环稳定性及倍率性能。值得注意的是, 所有电池组装操作均在充满高纯度氩气的手套箱内完成, 以确保实验环境的极端干燥与无氧条件。

1.4 表征方法和性能测试

1.4.1 材料表征 XRD测试使用设备型号为

Rigaku -D/max Ultima IV, 测试条件: Cu靶, K α 入射波长0.154 nm, 管电流40 mA, 工作电压设定为40 kV, 在10-80°范围内进行扫描。SEM测试使用设备型号为Hitachi-S-4800。测试条件: 电流7 μ A, 加速电压5.0 kV, 扫描前需要对所有待测试样进行喷金处理。FT-IR测试使用型号为Nicolet iS50的FT-IR对HNBR和固态电解质进行红外光谱测试。测试条件: 扫描次数为32次, 测试分辨率为4 cm⁻¹, 扫描范围650-4000 cm⁻¹。热重分析采用型号为NETZSCH STA449F的热重仪器来分析HNBR和固态电解质的质量随温度变化的关系, 以揭示材料在加热过程中的热稳定性和热分解行为。测试条件: 升温速率设置为10 °C/min, 升温范围设置为30-800 °C。应力拉伸测试采用万能试验机(Nantong Hongda)对HNBR薄膜和固态电解质施加匀速拉伸载荷, 同步记录应力-应变曲线, 可精准获取材料的抗拉强度和扯断伸长率等关键参数。测试条件: 薄膜裁剪成2.5×1 cm²规格, 并记录薄膜厚度, 之后对每个样品进行拉伸性能测试, 测试机的拉伸速率为20 mm/min。

1.4.2 电化学性能表征 在CHI760E型电化学工作站上, 对Li固态电解质ISS电池通过线性扫描伏安法(LSV)测定固态电解质在室温下的电化学稳定性, 扫描范围从2.5 ~ 6 V, 扫描速率为0.2 mV/s。在新威电池测试系统(CE-600)上进行全电池的充放电测试, 电压范围为2.5 ~ 4 V, 测试温度为65 °C。在新威电池测试系统(CE-600)上, 采用LiI固态电解质|Li对称电池, 分别研究在0.1 mA/cm²的恒定电流密度下的固态电解质的剥离/镀锂行为。用CHI760E型电化学工作站测量电化学阻抗谱(EIS), 采用SSI固态电解质ISS对称电池, 在0.01 Hz ~ 1 MHz频率范围内, 分别测试其阻抗, 交流电压幅值为10 mV。聚合物固态电解质的离子电导率由(1)式计算。

$$\sigma = \frac{L}{RS} \quad (1)$$

其中, L 为电解质厚度(cm), R 为测试温度下的电解质阻抗(Ω), S 为不锈钢片与固态电解质之间有效接触面积, σ 为电解质的离子电导率(S/cm)。

锂离子迁移数测试: 实验采用CHI760E型电化学工作站进行计时电流曲线测试, 施加0.01 V恒定电压, 极化时间设定为12000 s。首先通过交流阻抗法测得对称电池的初始界面电阻 R_0 和稳态界面电阻 R_s , 同时利用计时电流法记录初始电流 I_0 和稳态

电流 I_{ss} , 根据式(2)计算锂离子迁移数。

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

其中为 I_0 是始态电流(A); I_{ss} 是稳态电流(A); R_0 是始态电阻(Ω); R_{ss} 是稳态时的电阻(Ω); ΔV 是极化电压(V)。

电池循环倍率性能测试: 实验采用恒流充放电法对全固态电池进行循环倍率性能测试, 通过 CE-600 型新威测试系统实时采集充放电动态数据。在恒定电流密度下通过周期性切换电流方向实现电池的充放电循环, 同步记录电压-时间曲线、容量演变及库仑效率, 基于比容量评估电极材料电化学性能。测试条件为电压范围 2.5~4 V, 测试温度 65 °C, 测试倍率性能设置的充放电电流密度分别为 0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C、2 C, 循环性能测试时设置的充放电电流密度为 0.2 C 和 0.5 C。电池的平均库仑效率由(3)式计算。

$$CE = \frac{Q_d}{Q_c} \quad (3)$$

其中为 CE 是平均库仑效率(%); Q_c 是极化电压(mAh/g); Q_d 是放电容量(mAh/g)。

2 结果与讨论

2.1 HNBR 分子结构以及加氢度对聚合物力学性能以及 HNBR/LiTFSI 基固态电解质结构的影响

2.1.1 HNBR 分子结构以及加氢度对聚合物拉伸性能的影响 为了考察 HNBR 系列聚合物的力学性能, 对样品进行了力学性能测试。如图 1a 所示, HN35-10W-97% 的断裂伸长率和拉伸强度为 1468% 和 5.6 MPa, 断裂伸长率和拉伸强度均较低, 这是由于当分子量过低时, 聚合物链较短, 链间缠结较少, 材料在拉伸时容易发生链间滑移或解缠结, 导致断裂伸长率降低; 与 HN35-10W-97% 相比, HN35-36W-97% 的分子量进一步增加, 链长和缠结密度显著提高, 更多的缠结限制了链的滑移, 断裂伸长率明显提升。相比于 HN35-36W-97% 的应力应变曲线(1650% 和 10.2 MPa), HN41-36W-97% 的断裂伸长率下降, 拉伸强度增加, 这是由于随着腈基含量的增加, 分子链的极性显著提高, 链间偶极-偶极相互作用增强, 形成更致密的物理交联网络, 限制了链的滑移和伸展能力, 导致材料硬度上升、弹性下降, 断裂伸长率逐渐降低。如图 1b

所示, HN41-36W-0% 的拉伸强度为 1.7 MPa, 随着加氢度提高, 拉伸强度逐渐上升; 当加氢度增至 97% 时, HN41-36W-97% 的拉伸强度显著提升至 10.2 MPa。这是由于加氢度增加减少了 C=C 双键含量, 提高了分子链的饱和度和交联稳定性, 从而显著增强了氢化丁腈橡胶的抗拉稳定性。以上结果证实了, 在腈基含量为 35-41 wt%、分子量为 10-36 万以及加氢度在 0-97% 的范围内, 高腈基含量、高分子量及高加氢度的 HN41-36W-97% 聚合物具有更加优异的力学性能。

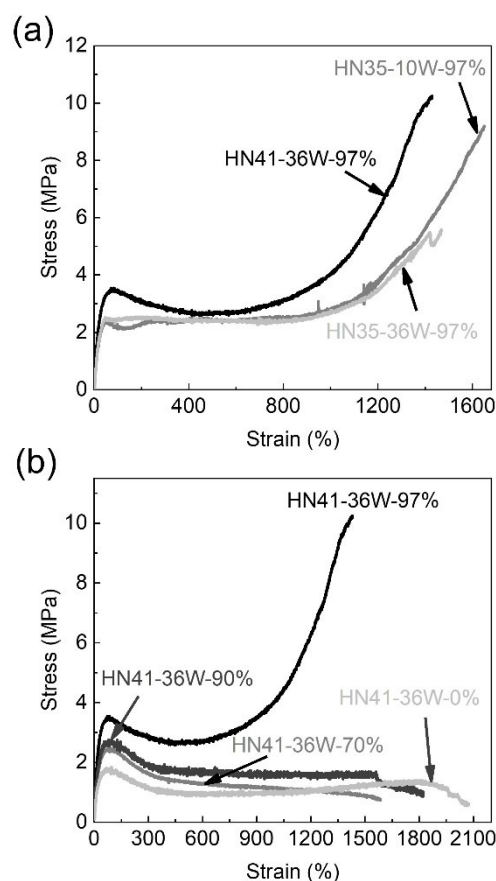


图1 (a) 具有不同腈基含量和分子量的 HN_x-y-97% 系列聚合物的应力应变曲线; (b) 具有不同加氢度的 HN41-36W-z 系列聚合物的应力应变曲线

Fig. 1 (a) Stress-strain curves of the HN_x-y-97% series of polymers with different acrylonitrile contents and molecular weights; (b) Stress-strain curves of the HN41-36W-z series of polymers with different degrees of hydrogenation

2.1.2 HNBR 分子结构以及加氢度对 HNBR/LiTFSI 基固态电解质结构的影响 图 2a 展示了 HN41-36W-97% 聚合物及一系列具有不同腈基含量和分子量的 HN_x-y-97%/LiTFSI 固态电解质的 FT-IR 谱

图。与纯聚合物相比,HN_x-y-97%/LiTFSI体系中位于2236 cm⁻¹处归属于-C≡N基团的振动峰强度显著降低,并向高波数方向偏移约27 cm⁻¹,表明-C≡N与Li⁺之间存在强相互作用。同时,在2263 cm⁻¹处出现了一个明显的电子跃迁信号,由于LiTFSI在2200-2300 cm⁻¹范围内无吸收,因此该区域内的信号峰应归属于Li⁺与-C≡N之间的配位峰^[30,31]。上述结果证实HNBR可通过-C≡N基团有效溶解LiTFSI,并形成稳定的-C≡N···Li⁺络合-解离通道^[30]。进一步比较不同腈基含量和分子量的HN_x-y-97%/LiTFSI系列电解质在2263 cm⁻¹处信号峰的相对强度可知,高腈基含量、高分子量的HN41-36W-97%聚合物更有利于促进LiTFSI的解离。这主要归因于-C≡N作为强吸电子基团,其含量的增加可提高单位体积内的有效配位位点,从而与Li⁺形成更紧密的溶剂化鞘层,降低了Li⁺迁移活化能,促进Li⁺在聚合物基体中的跳跃传导^[32];同时,具有高分子量的HN41-36W-97%聚合物长链结构形成的物理缠结网络有助于抑制微相分离,为离子传导提供连续通道。为探究中加氢度对电解质结构性能的影响,对HN41-36W-z/LiTFSI (z=0%, 70%, 90%和97%)系列电解质进行了FT-IR表征。如图2b所示,随着加氢度的提高,位于2263 cm⁻¹处归属于-C≡N与Li⁺的配位峰强度逐渐增强。这主要由于随着加氢度的增加,聚合物分子链中双键含量逐渐降低,有助于提高电解质的介电常数,从而促进锂盐解离,使更多-C≡N与Li⁺发生配位。因此,具有高腈基含量、高分子量及高加氢度的HN41-36W-97%/LiTFSI电解质更有利于LiTFSI的解离。图2c-d分别为HN41-36W-97%/LiTFSI和HN41-36W-0%/LiTFSI固态电解质膜的常温SEM形貌图。由于EDS不能观察到锂,因此对LiTFSI中的氟进行了Map面扫测试。结合SEM图和EDS对LiTFSI中F元素的分布分析(图右上角)结果表明,高加氢度的HN41-36W-97%/LiTFSI固态电解质中LiTFSI分散均匀性显著优于HN41-36W-0%/LiTFSI样品。此现象进一步证实了不同加氢度的HNBR对锂盐解离度不同,导致腈基与Li⁺的配位强度不同,其分布均匀性直接影响电解质的电化学性能。

2.1.3 电化学窗口测试 图3展示了HN_x-y-z/LiTFSI系列固态电解质的LSV测试曲线。从图3a可以看出,电解质的分解电压随-C≡N含量和分子量的增加而提高。这主要归因于1) 聚合物分子量

的增加有助于形成缠绕的长链网络,构建更多连续的离子传输路径,从而抑制高电位下电解质/电极界面的副反应;2) -C≡N含量的增加可进一步增强与Li⁺之间的配位作用,稳定Li⁺迁移路径,并抑制阴离子(TFSI⁻)在高电位下的氧化分解。图3b为不同加氢度的HN41-36W-z/LiTFSI系列固态电解质的LSV测试曲线。结果显示,分解电压是随加氢度的增加而上升,其中HN41-36W-97%/LiTFSI固态电解质的分解电压达到4.8 V。这归因于C=C双键含量的降低减弱了高电位下聚合物链段重排引发的副反应活性,并减少了C=C双键与LiTFSI之间的不可逆氧化反应。

综上所述,HNBR基固态电解质的电化学性能随加氢度、腈基含量和分子量的提升而显著增强。其中,HN41-36W-97%/LiTFSI固态电解质其分解电压达到4.8 V,表现出优异的氧化稳定性,显示出其在高压应用中的潜力。结果表明高加氢度、高腈基含量与高分子量的协同设计,通过介电环境优化、配位位点加密及传输通道重构三重机制,显著提升了HNBR/LiTFSI电解质的锂盐解离度,为高离子电导率固态电解质的结构设计提供了理论依据。基于上述性能优势,后续对固态电解质的进一步改性研究将选用HN41-36W-97%聚合物作为基体材料。

2.2 HNBR/LLZTO/PEO复合固态电解质性能优化

2.2.1 结构和形貌表征 如图4a所示,采用XRD表征研究了PEO添加量对符合固态电解质的物相结构的影响。当PEO的添加量为0时,HN41-36W-97%/LiTFSI固态电解质是无定形的,XRD图谱表现为宽化的非晶包峰。随着不同PEO质量分数的加入,并未在2θ=19°和23°位置检测到PEO的特征峰,表明此时复合固态电解质未形成有序的晶体结构。图4b为x%LLZTO/3%PEO (x=10, 20和30)系列复合固态电解质的XRD谱图。LLZTO样品的特征衍射峰与标准PDF卡片完全吻合,表明成功合成了目标材料。在所有复合电解质的XRD图谱中,均在相应位置观察到属于LLZTO晶相的尖锐衍射峰^[33],表明LLZTO填料在聚合物基体中保持了良好的晶体结构完整性。该结果证明,通过溶液浇铸法可实现LLZTO颗粒在复合电解质中的均匀分散,且两相界面相容性良好,未发生明显的副反应。这种晶相-非晶复合结构有助于协同提升锂离子传输能力,其

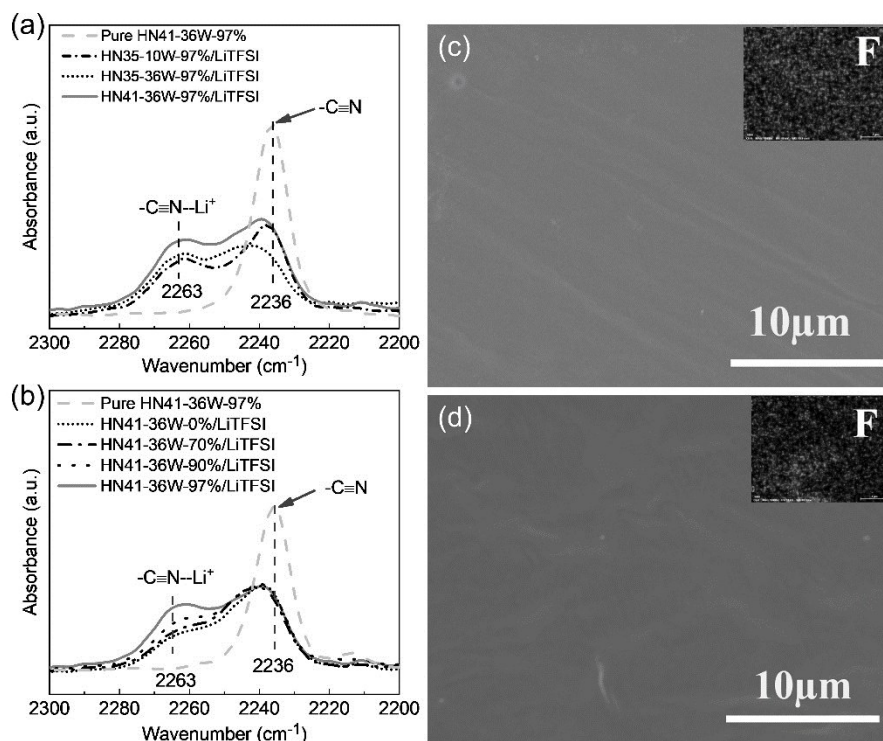


图2 (a) HN41-36W-97%和具有不同腈基含量和分子量的HN_x-y-97%/LiTFSI系列固态电解质的FT-IR谱图;(b) HN41-36W-97%和具有不同加氢度的HN41-36W-z/LiTFSI系列固态电解质的FT-IR谱图; (c) HN41-36W-97%/LiTFSI固态电解质膜的SEM图; (d) HN41-36W-0%/LiTFSI固态电解质膜的SEM图

Fig. 2 (a) FT-IR spectra of HN41-36W-97% and the HN_x-y-97%/LiTFSI series of solid-state electrolytes with varying nitrile group content and molecular weight; (b) FT-IR spectra of HN41-36W-97% and the HN41-36W-z/LiTFSI series of solid-state electrolytes with different hydrogenation degrees; (c) SEM image of the HN41-36W-97%/LiTFSI solid-state electrolyte membrane; (d) SEM image of the HN41-36W-0%/LiTFSI solid-state electrolyte membrane

中LLZTO晶界为离子迁移提供快速通道,而聚合物相则改善了界面接触,共同促进了整体电化学性能的提升。

图5a展示了x%LLZTO/3%PEO系列复合固态电解质的FT-IR图谱。与纯PEO相比,未添加LLZTO的0%LLZTO/3%PEO复合固态电解质中,位于1096 cm⁻¹处归属于PEO的C-O-C的伸缩振动峰偏移至1105 cm⁻¹,表明PEO中的醚基基团与Li⁺之间发生了配位作用。进一步引入LLZTO后,1105 cm⁻¹处归属于C-O-C与Li⁺的配位峰逐渐减弱并最终消失,同时在2236 cm⁻¹处出现-C≡N信号峰向高波数方向偏移,并在2263 cm⁻¹处出现了新的归属于-C≡N与Li⁺的配位特征峰(图5b),表明在x%LLZTO/3%PEO复合固态电解质中,Li⁺主要与-C≡N发生配位^[30,31]。随着LLZTO添加量的增加,2263 cm⁻¹处-C≡N·Li⁺配位峰强度先增强后减弱。该现象可能与填料含量过高导致LLZTO在聚合物基体中发生团聚有关,从而削弱了有效配位位点数量,引起配位

峰强度降低。综上所述,20%LLZTO/3%PEO复合固态电解质最有利于促进LiTFSI的解离。

图6a展示了20%LLZTO/3%PEO复合固态电解质膜的表面SEM图,可见其结构致密,无明显孔洞或裂纹等缺陷。相应的EDS元素分布结果显示(图6b),La、Zr、Ta和O元素在制备的电解质基体中均匀分布,表明LLZTO填料在聚合物中分散良好。图6c-d进一步展示了该复合电解质横截面的SEM形貌及EDS元素分布。可见LLZTO颗粒表面被HN41-36W-97%聚合物完整包覆,两相界面结合紧密,各元素在横截面上亦呈均匀分布。综合SEM形貌与EDS元素分布分析结果,证实通过溶液浇铸法成功制备了LLZTO填料与HN41-36W-97%聚合物均匀复合的固态电解质材料。

2.2.2 热稳定性分析 为了考察系列x%LLZTO/3%PEO复合固态电解质的稳定性,对样品在空气气氛中进行热重分析,如图7所示。所有样品约在150 °处的失重为固态电解质中残留的溶剂N,N-二

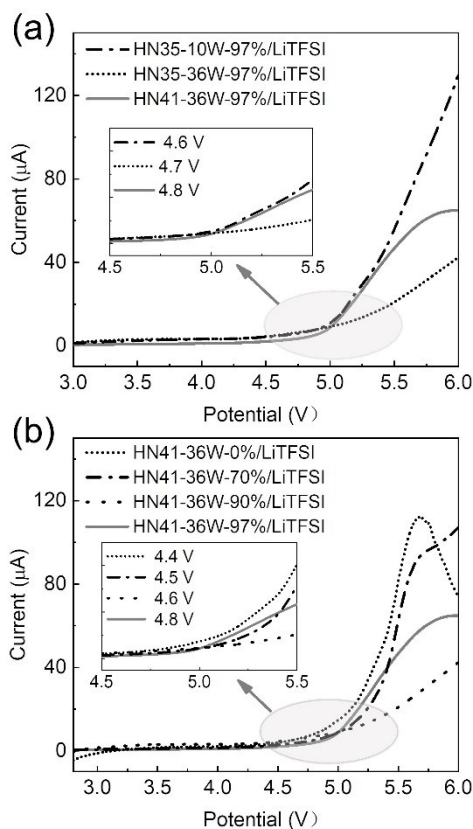


图3 (a)含有不同腈基含量和分子量的HN_x-y-97%/LiTFSI系列固态电解质的LSV曲线;(b)具有不同加氢度的HN41-36W-z/LiTFSI系列固态电解质的LSV曲线

Fig. 3 (a) LSV curves of the HN_x-y-97%/LiTFSI series of solid-state electrolytes with different nitrile group contents and molecular weights; (b) LSV curves of HN41-36W-z/LiTFSI series of solid-state electrolytes with varying hydrogenation degrees

甲基甲酰胺挥发。HN41-36W-97%/LiTFSI固态电解质和系列x%LLZTO/3%PEO复合固态电解质的初始分解温度和快速分解温度如表1所示。在空气气氛下HN41-36W-97%/LiTFSI电解质的初始分解温度(T_{onset})和快速分解温度(T_{max})分别为340和409 °C,并且在LLZTO掺杂量低于20 wt%时, T_{onset} 和 T_{max} 随着LLZTO掺杂量的增加而增加,当LLZTO掺杂量为20wt%时, T_{onset} 和 T_{max} 分别达到356和427 °C。然而热氧化稳定性呈现非单调变化趋势,当LLZTO掺杂量达到30 wt%时, T_{onset} 与 T_{max} 出现显著的下降,这种反常现象归因于过量LLZTO颗粒的局部团聚现象,削弱了材料整体的抗氧化能力。综上所述,20%LLZTO/3%PEO复合固态电解质具有最佳的热稳定性。

2.2.3 阻抗和离子电导率测试 图8a为系列x%

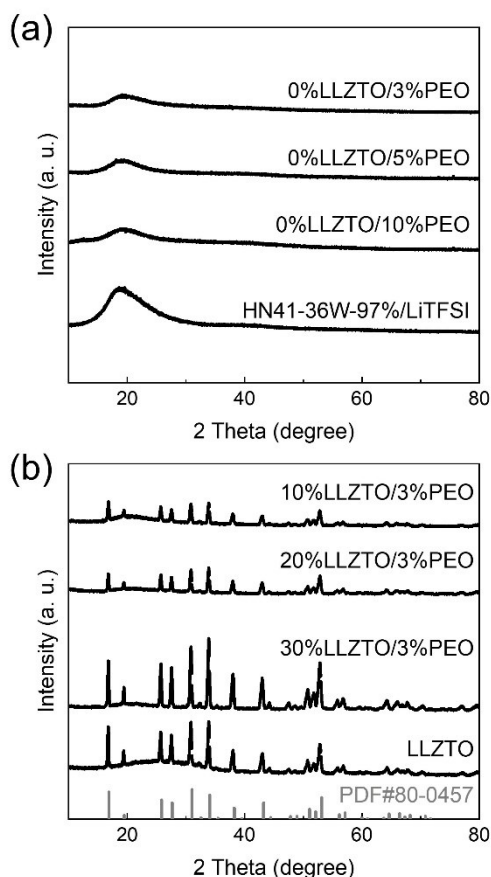


图4 (a)0%LLZTO/x%PEO复合固态电解质的XRD谱图;(b)x%LLZTO/3%PEO复合固态电解质的XRD谱图

Fig. 4 (a) XRD pattern of the 0%LLZTO/x%PEO composite solid-state electrolytes; (b) XRD patterns of the x%LLZTO/3%PEO composite solid-state electrolytes

LLZTO/3%PEO复合固态电解质在25 °C下的阻抗谱,阻抗值随着LLZTO添加量的增加呈先减小后增大的变化趋势,其中20%LLZTO/3%PEO复合固态电解质具有最低的阻抗值。随后,采用公式1计算了各电解质相应的离子电导率。如图8b所示,不同于阻抗的变化趋势,离子电导率呈现先增加后降低的趋势。其中,20%LLZTO/3%PEO复合固态电解质具有最佳导电性能,25 °C下的离子电导率为 1.3×10^{-5} S/cm,而0%LLZTO/3%PEO复合固态电解质在25 °C下离子电导率仅为 7.02×10^{-6} S/cm。20%LLZTO/3%PEO复合固态电解质离子电导率显著的提升主要归因于LLZTO颗粒表面富含路易斯酸位点,这些位点与TFSI阴离子之间产生强烈的配位相互作用,从而削弱Li⁺与TFSI之间的离子对结合能,促进锂盐解离,释放更多自由Li⁺,提高载流子浓度。此外,LLZTO本身具有较高的离子电导率,其颗粒在聚合物基质中可构建局部快速离子传输通道,与促进解

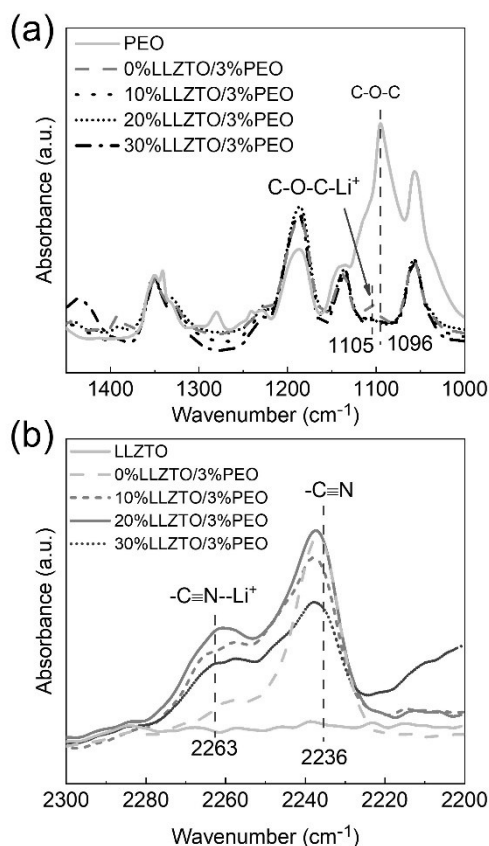


图5 $x\%$ LLZTO/3%PEO复合固态电解质的FT-IR谱图
Fig. 5 FT-IR spectra of $x\%$ LLZTO/3%PEO composite solid-state electrolytes

离的协同作用共同提升了复合电解质的整体离子电导率。

2.2.4 电化学窗口测试 图9a为系列 $x\%$ LLZTO/3%PEO复合固态电解质的LSV曲线,分解电压随着LLZTO含量的增加而增加,20%LLZTO/3%PEO复合固态电解质的电化学稳定窗口展现出优异的耐压特性,其分解电位高达5.1 V。值得注意的是,当LLZTO添加量提升至30 wt%时,复合电解质的电化学窗口出现明显收缩,其高压稳定电位降至5.0 V。这一结果表明,过量LLZTO纳米颗粒在HNBR基体中的非均匀分散会导致局部团聚现象,这不仅破坏了聚合物基体的连续性,还会在电场作用下形成电荷富集区域,从而加速电解质的氧化分解过程。综上所述,20%LLZTO/3%PEO复合固态电解质具备与高压正极材料(如 LiCoO_2 、NMC等)匹配的潜力,能够满足高电压型全固态锂离子电池的工况需求。进一步通过对20%LLZTO/3%PEO复合固态电解质与HN41-36W-97%/LiTFSI固态电解质进行循环伏安法(CV)测试发现,两种电解质在金属锂负极扫描

过程中均于相同电位位置呈现出典型的锂氧化还原特征峰(图9b)。在-1.0至1.0 V的电位窗口范围内,复合固态电解质的氧化还原峰电流强度显著高于HN41-36W-97%/LiTFSI电解质。该现象表明,LLZTO与PEO的协同作用有效改善了复合电解质/锂电电极界面特性^[34]。一方面,复合电解质与金属锂电电极间的界面电荷转移阻抗降低,这有利于锂离子的快速迁移;另一方面,更优的界面相容性促进了稳定致密固态电解质界面膜的形成,这种钝化层不仅能有效抑制副反应的发生,还能促进锂离子的均匀沉积/溶解行为。综上实验结果可知,LLZTO与PEO的复合改性策略可有效提升了HNBR基固态电解质的界面稳定性和电化学性能。

2.2.5 锂离子迁移数测试 将HN41-36W-97%/LiTFSI固态电解质和20%LLZTO/3%PEO复合固态电解质组装为锂锂对称电池,进行锂离子迁移数测试和恒电流循环测试,如图10所示。根据公式2计算了锂离子迁移数(见表2),HN41-36W-97%/LiTFSI固态电解质的锂离子迁移数为0.480,而20%LLZTO/3%PEO复合固态电解质迁移数为0.58,表明PEO和LLZTO的添加有效提高了固态电解质的锂离子迁移数。

2.2.6 锂稳定性测试 为评估电解质在实际电池体系中的性能,分别以HN41-36W-97%/LiTFSI固态电解质和20%LLZTO/3%PEO/HN41/LiTFSI复合固态电解质组装锂锂对称电池,并在65 °C下进行恒电流循环测试,结果如图11a-b所示。在电流密度为0.1 mA/cm²时,采用HN41-36W-97%/LiTFSI固态电解质的电池表现出较大的初始过电位。尽管在循环前100 h内电压较为稳定,但随着循环的进行,极化电压持续上升(图11a),表明锂枝晶生长导致电解质界面接触恶化。相比之下,采用20%LLZTO/3%PEO复合电解质的电池展现出明显改善的界面性能,其过电位仅为0.03 V,且在500 h循环过程中电压曲线平稳,未出现明显波动或界面失效迹象,显示出优异的界面稳定性(图11b)。该性能提升主要归因于PEO与LLZTO填料的协同作用:PEO链段通过分子间作用增强界面粘附性,而LLZTO颗粒则发挥机械增强作用,有效抑制锂枝晶穿刺及副反应的发生,从而降低界面阻抗并促进稳定界面层的形成,为全固态锂金属电池的长循环性能提供了重要保障。进一步对循环后的锂金属负极进行形貌分析,如图11c-d所示。图11c为Li||HN41-36W-

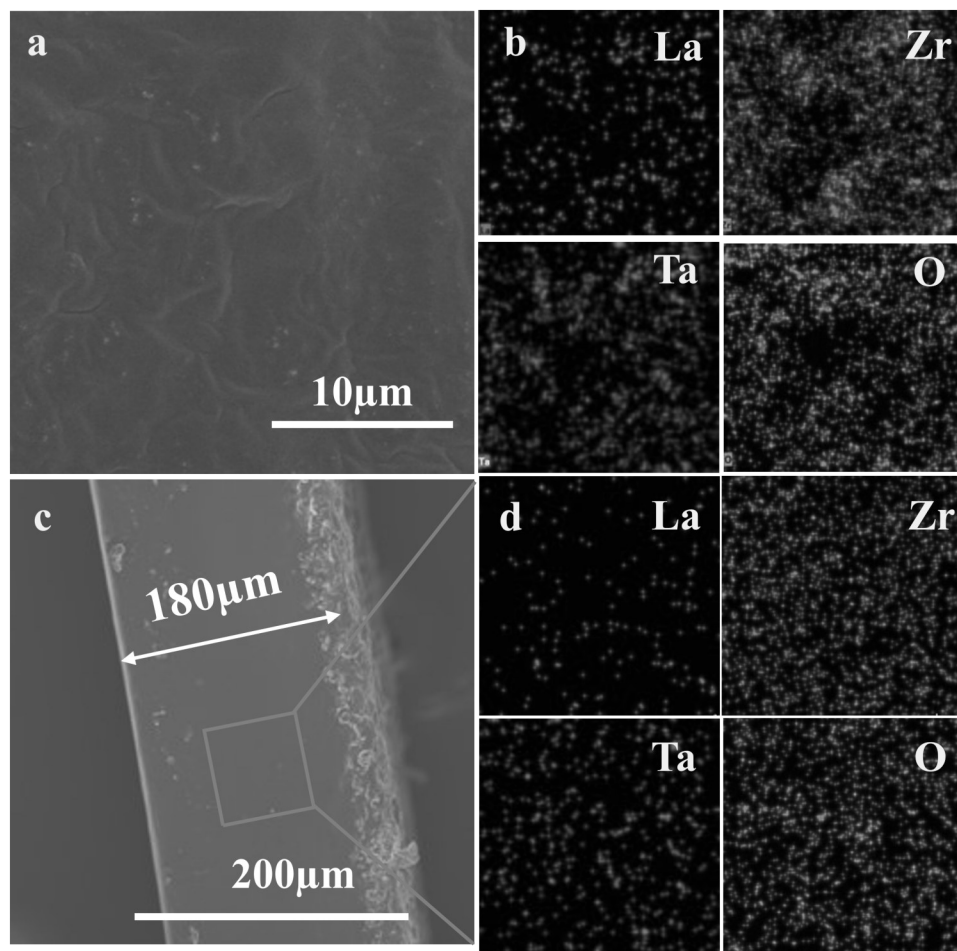


图6 (a-b) 20%LLZTO/3%PEO复合固态电解质的SEM和EDS元素分布图;(c-d) 20%LLZTO/3%PEO复合固态电解质横截面的SEM和EDS元素分布图

Fig. 6 (a-b) SEM and EDS element distribution maps of the 20%LLZTO/3%PEO composite solid-state electrolyte; (c-d) SEM and EDS element distribution maps of the cross-section of the 20%LLZTO/3%PEO composite solid-state electrolyte

97%LiLi电池循环后负极表面的SEM图像,可见锂金属负极在电化学循环过程中发生显著体积膨胀,死锂在电极表面沉积,不均匀的锂沉积行为进一步诱发锂枝晶生长。而在使用20%LLZTO/3%PEO复合电解质的Li|20%LLZTO/3%PEO|Li固态电池中(图11d),锂负极表面较为平整光滑。该结果表明表明PEO与LLZTO的协同作用可调控锂离子通量分布、降低界面阻抗,并诱导锂的均匀沉积,使电解质整体受力均匀,抑制了枝晶穿透行为,从而显著提升电池循环稳定性。

2.2.7 充放电倍率和循环测试 将HN41-36W-97%/LiTFSI固态电解质和20%LLZTO/3%PEO复合固态电解质组装成磷酸铁锂全固态电池,并对其进行了充放电倍率及循环性能测试。图12a比较了65 °C下LFP|20%LLZTO/3%PEO|Li与LFP|HN41-36W-97%/LiTFSI|Li固态电池的倍率性能。LFP|

20%LLZTO/3%PEO|Li电池在0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C和2 C电流密度下的放电比容量分别为148.6、142、126.4、64.3和43.3 mAh/g;当电流恢复至0.1 C时,容量仍能保持在147.5 mAh/g,接近初始值,表现出优异的倍率可逆性。相比之下,LFP|HN41-36W-97%/LiTFSI|Li固态电池的放电容量衰减明显,在0.1 C时仅为124.3 mAh/g,0.5 C、1 C和2 C下分别降至104.3 mAh/g、75.8 mAh/g、48.7 mAh/g;当恢复至0.1 C循环时,放电比容量仅恢复至122.9 mAh/g,可逆性显著低于LFP|20%LLZTO/3%PEO|Li复合固态电池。图12b-c显示,LFP|20%LLZTO/3%PEO|Li固态电池的充放电电压平台间隙明显小于LFP|HN41-36W-97%/LiTFSI|Li电池,这主要得益于复合电解质较高的离子电导率,促进了锂离子在正负极之间的高效迁移^[35]。在图12d的对比分析中,20%LLZTO/3%PEO复合固态电

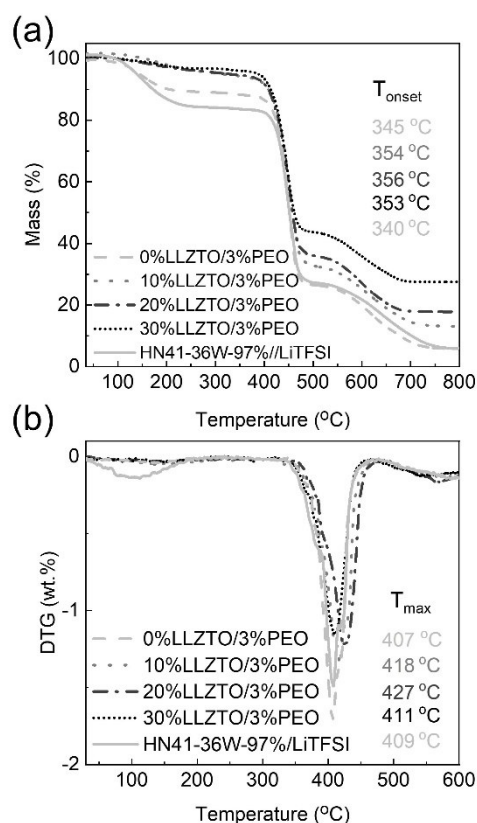


图7 x%LLZTO/3%PEO复合固态电解质的TG和DTG曲线

Fig. 7 TG and DTG curves of the x%LLZTO/3%PEO composite solid-state electrolyte

表1 不同样品的热稳定性分析数据

Table 1 Thermal stability analysis of the samples

Sample	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)
HN41-36W-97%/LiTFSI	340	409
0%LLZTO/3%PEO	345	407
10%LLZTO/3%PEO	354	418
20%LLZTO/3%PEO	356	427
30%LLZTO/3%PEO	353	411

解质展现出显著的电化学性能优势。在0.2 C电流密度下,其首次放电比容量达142 mAh/g,显著高于HN41-36W-97%/LiTFSI固态电解质的105 mAh/g。循环性能测试显示,该复合电解质经50圈充放电循环后,放电比容量稳定维持在141 mAh/g,比容量保持率高达99.3%,充放电效率达99.6%;而HN41-36W-97%/LiTFSI固态电解质在同等循环条件下,放电比容量降至84 mAh/g,比容量保持率为80%,

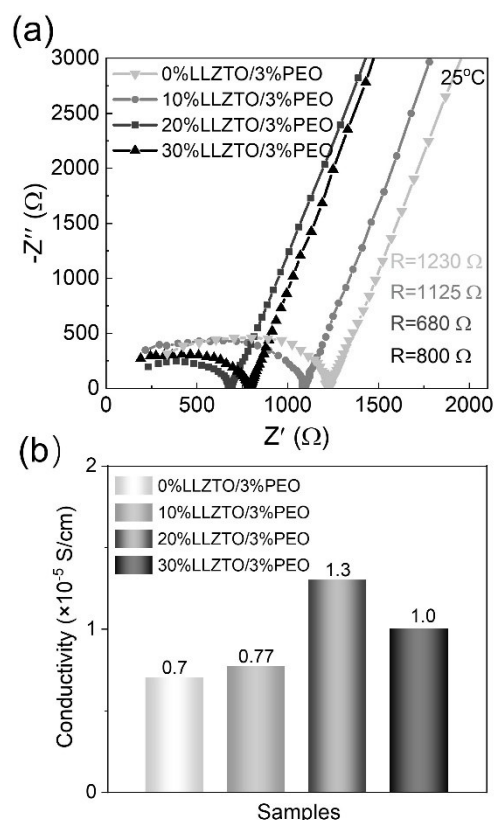


图8 (a)x%LLZTO/3%PEO复合固态电解质在25°C下的阻抗谱;(b)x%LLZTO/3%PEO复合固态电解质在25°C下的离子电导率

Fig. 8 (a) Impedance spectra of x%LLZTO/3%PEO composite solid electrolytes at 25 °C; (b) Ionic conductivities of 20%LLZTO/3%PEO composite solid electrolyte at 25 °C

充放电效率为97.8%,性能衰减较为明显。从图12e可见,LFP||20%LLZTO/3%PEO||Li复合固态电池的充/放电曲线表现出良好的一致性和比容量可逆性。在0.5 C电流密度下,其首次放电比容量为126 mAh/g,经历200次循环充/放电,放电比容量仍稳定在121 mAh/g,比容量保持率达96%。这一显著的性能优势证实了LLZTO与PEO的协同改性有效提升了电解质/电极界面的稳定性,从而增强了全固态电池的综合电化学性能。

3 结论

本研究致力于聚合物基固态电解质的结构设计 with 性能优化,系统构建了以氢化丁腈橡胶(HNBR)为基体的电解质体系,并对其电化学行为进行了评估。首先,通过调节HNBR的分子结构参数,制备出一系列性能可控的HNBR,并评估其分子量、腈基含量和加氢度对聚合物各项性能和相应的

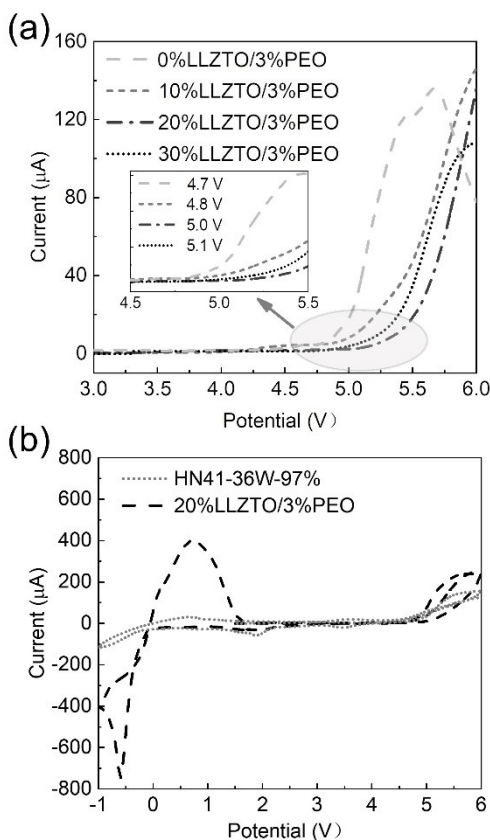


图9 (a)x%LLZTO/3%PEO复合固态电解质的LSV曲线;b) HN41/LiTFSI固态电解质和20%LLZTO/3%PEO复合固态电解质的CV测试曲线

Fig. 9 (a) LSV curve of x%LLZTO/3%PEO composite solid-state electrolytes; (b) CV test curves of the HN41-36W-97% solid-state electrolyte and the 20%LLZTO/3%PEO composite solid-state electrolyte

HNBR基固态电解质对结构、热稳定性和电化学性能的影响规律。研究表明,高加氢度、高腈基含量和高分子量的HNBR之间的协同作用,可通过优化介电环境、增加配位位点密度和重构离子传输通道,显著提升锂盐解离能力。其中,HN41-36W-97%/LiTFSI固态电解质表现出最优的综合性能,其分解电压为4.8V, Li⁺迁移数为0.48,均优于其他HN_x-y-z/LiTFSI体系,其良好的氧化稳定性使其成为高压应用的候选材料。随后,在HN41-36W-97%基体中引入PEO和LLZTO形成三相协同体系的,成功开发出兼具良好柔韧性、高离子电导率和优异界面稳定性的复合固态电解质,并在LFP||Li电池中验证其实用性与循环稳定性。试验结果表明,当LLZTO含量为20 wt%、PEO为3 wt%时性能最佳,室温离子电导率为1.3×10⁻⁵ S/cm,电化学稳定窗口扩

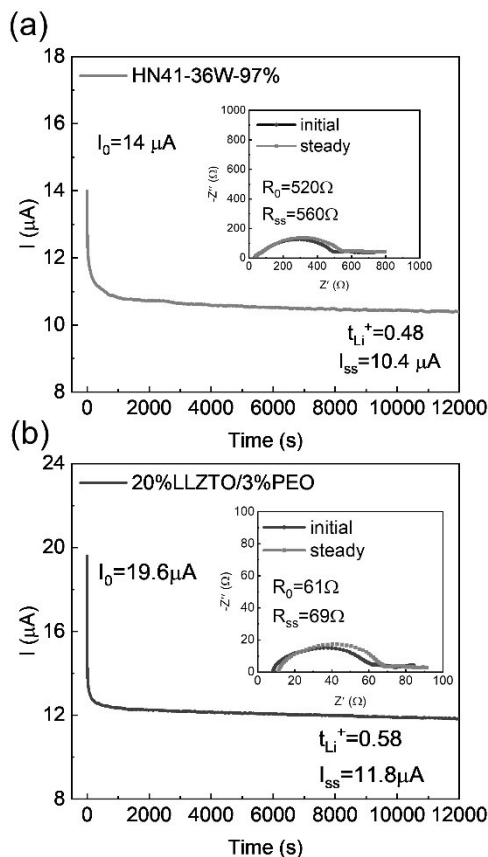


图10 (a) HN41-36W-97%固态电解质的锂离子迁移数测试;(b) 20%LLZTO/3%PEO复合固态电解质的锂离子迁移数测试

Fig. 10 (a) Lithium ion mobility test curve of the HN41-36W-97% solid electrolyte; (b) Lithium ion mobility test curve of the 20% LLZTO/3% PEO composite solid electrolyte

表2 HN41-36W-97%/LiTFSI和20%LLZTO/3%PEO电解质恒流极化参数和结果

Table 2 Constant current polarization parameters and results of HN41-36W-97%/LiTFSI and 20%LLZTO/3%PEO electrolytes

固态电解质	I ₀ /μA	I _{ss} /μA	R ₀ /Ω	R _{ss} /Ω	ΔV/mV	t _{Li} ⁺
HN41-36W-97%/LiTFSI	14	10.4	520	560	10	0.48
20%LLZTO	19.6	11.8	61	69	10	0.58

展为5.1 V, Li⁺迁移数增加至0.577。基于该电解质组装的Li||20%LLZTO/3%PEO||Li对称电池表现出优异的抑制锂枝晶生长的能力,循环稳定性从Li||HN41-36W-97%||Li的200 h显著提升至500 h。全电池测试结果进一步验证了其应用前景,与LFP||HN41-36W-97%/LiTFSI||Li电池相比,复合固态电池具有更低的充放电电压和更优异的循环倍率性能。在65 °C、0.5 C条件下,首次放电比容量达

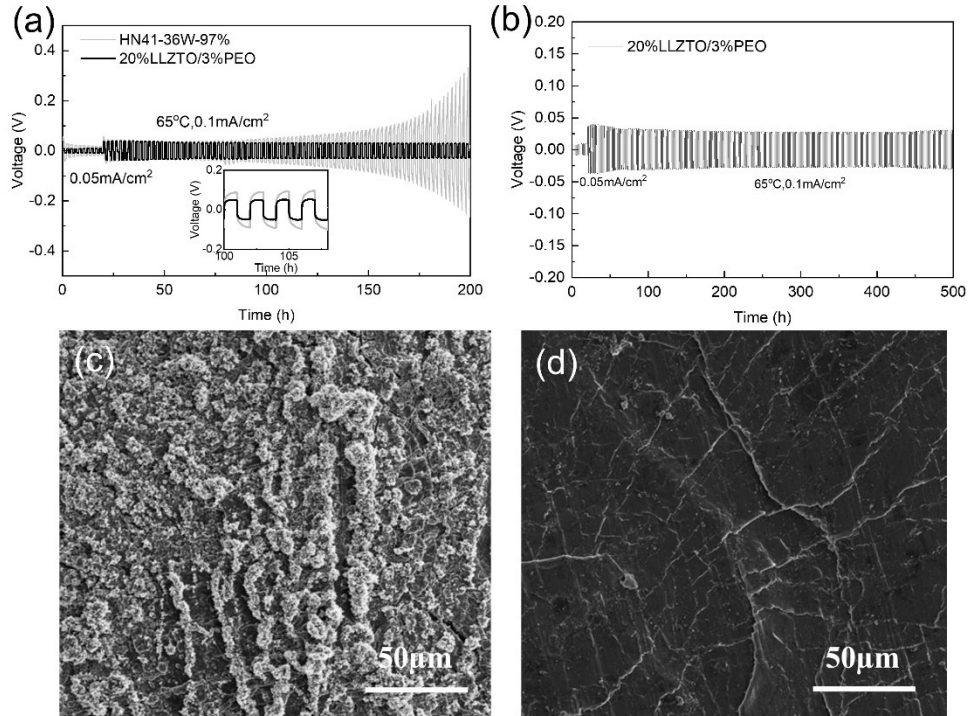


图 11 (a-b) Li||HN41-36W-97%||Li 和 Li||20%LLZTO/3%PEO||Li 电池在 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 电流密度恒电流充放电图;(c-d) 循环后的 (c) Li||HN41-36W-97%||Li 和 (d) Li||20%LLZTO/3%PEO||Li 固态电池的负极表面 SEM 图

Fig. 11 (a-b) Galvanostatic charge-discharge profiles of Li||HN41-36W-97%||Li and Li||20% LLZTO/3% PEO||Li solid-state batteries at a current density of $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; (c-d) SEM images of the Li anode surface in the (c) Li||HN41-36W-97%||Li and (d) Li||20% LLZTO/3%PEO||Li solid-state batteries after cycling

到 126 mAh/g , 200 次循环后仍保持 121 mAh/g , 容量保持率高达 96%。综上所述, 本研究开发的 LLZTO/PEO/HNBR 复合固态电解质体系在离子传导、界面稳定性和循环寿命方面均表现出显著优势, 为发展高性能固态锂电池提供了新材料设计思路与技术路径。

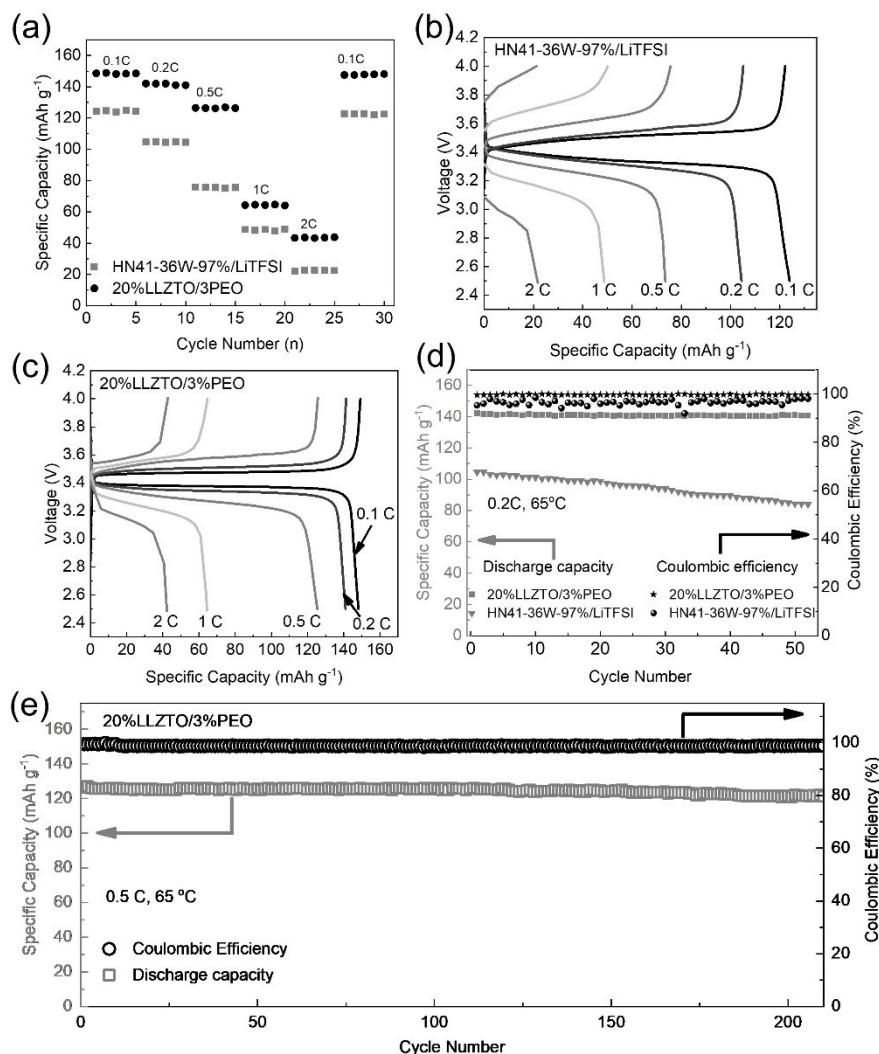


图 12 LFP||HN41-36W-97%/LiTFSI||Li 和 LFP||20%LLZTO/3%PEO||Li 固态电池在 65 °C 下的 (a) 倍率性能图; (b-c) 在 0.1~2 C 倍率下的充放电电压曲线; (d) LFP||HN41-36W-97%/LiTFSI||Li 固态电池和 LFP||20%LLZTO/3%PEO||Li 复合固态电池在 0.2 C 电流密度下的循环性能; (e) LFP||20%LLZTO/3%PEO||Li 复合固态电池在 0.5 C 电流密度下的循环性能

Fig. 12 (a) rate performance plot of LFP||HN41-36W-97%/LiTFSI||Li and LFP||20%LLZTO/3%PEO||Li solid-state batteries at 65 °C; (b-c) charge-discharge voltage curves at rates ranging from 0.1 to 2 C; (d) cycling performance of LFP||HN41-36W-97%/LiTFSI||Li solid-state battery and LFP||20%LLZTO/3%PEO||Li composite solid-state battery at a current density of 0.2 C; (e) cycling performance of LFP||20%LLZTO/3%PEO||Li composite solid-state battery at a current density of 0.5 C

参考文献

- [1] Liu X P, Xiao Z, Peng H R, et al. Rational design of LLZO/polymer solid electrolytes for solid-state batteries[J]. Chemistry - An Asian Journal, 2022, 17(24): e202200929.
- [2] Chen H S, Cong T N, Yang W, et al. Progress in electrical energy storage system: a critical review[J]. Progress in Natural Science, 2009, 19(3): 291-312.
- [3] Jiang C, Wang K H, Zhang L W, et al. Enhanced regional electric potential difference of graphdiyne through asymmetric substitution strategy boosts Li⁺ migration in composite polymer solid-state electrolyte[J]. Nano-Micro Letters, 2025, 17(1): 267.
- [4] Divya K C, Østergaard J. Battery energy storage technology for power systems: An overview[J]. Electric Power Systems Research, 2009, 79(4): 511-520.
- [5] Zhao H R, Wu Q W, Hu S J, et al. Review of energy storage system for wind power integration support[J]. Applied Energy, 2015, 137: 545-553.
- [6] Liang H M, Wang L, Wang A P, et al. Tailoring practically accessible polymer/inorganic composite electrolytes for all-solid-state lithium metal batteries: a review[J]. Nano-Micro Letters, 2023, 15(1): 42.
- [7] Yu F H, Mu Y B, Han M S, et al. Electrochemically stable and ultrathin polymer-based solid electrolytes for dendrite-free all-solid-state lithium-metal batteries[J]. Materials Futures, 2025, 4(1): 015101.
- [8] Liu Q, Geng Z, Han C P, et al. Challenges and perspectives of

- garnet solid electrolytes for all solid-state lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 2018, **389**: 120–134.
- [9] Hu Y B, Feng T S, Xu L, et al. Probing the phase transition during the formation of lithium lanthanum zirconium oxide solid electrolyte[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, **14**(37): 41978–41987.
- [10] Moy A C, Manjón-Sanz A, Caracciolo T C, et al. Effects of Al concentration on the structure and conductivity of lithium lanthanum zirconium oxide[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, **12**(41): 28193–28210.
- [11] Zhang J X, Wang C H, Fu J M, et al. Reducing surface roughness to achieve Li_2CO_3 -existent lithiophilic interface in garnet-type solid-state batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2025, **35** (9): 2416229.
- [12] Zou Z Y, Ma N, Wang A P, et al. Relationships between Na^+ distribution, concerted migration, and diffusion properties in rhombohedral NASICON[J]. Advanced Energy Materials, 2020, **10** (30): 2001486.
- [13] Jung S I, Nasir M, Park H J. Calcination-driven enhancement of LAGP for high-performance solid-state lithium metal batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, **13**(6): 4624–4633.
- [14] Lin L, Hatzell K B. Polymorphism control of fast-sintered NASICON-type $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, **12**(43): 29932–29940.
- [15] Knauth P. Inorganic solid Li ion conductors: an overview[J]. Solid State Ionics, 2009, **180**(14/15/16): 911–916.
- [16] Fujimura K, Seko A, Koyama Y, et al. Accelerated materials design of lithium superionic conductors based on first-principles calculations and machine learning algorithms[J]. Advanced Energy Materials, 2013, **3**(8): 980–985.
- [17] Mena M F, Vásquez F A, Florentin O, et al. Electrochemical performance enhancement of perovskite-type $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ ceramic electrolyte by controlling synthesis parameters[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2025, **45**(3): 116972.
- [18] Luo C R, Shen Y, Zhang S H, et al. Smoothing Li transport *via* weak Metal–O bonds for improved ionic mobility in lithium lanthanum titanium oxide[J]. Materials Today Physics, 2025, **53**: 101704.
- [19] O V S, Murugan R. An enhanced interface between garnet solid electrolyte and lithium through multifunctional lithium titanate anode-additive for solid-state lithium batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, **939**: 168774.
- [20] Song S D, Qin X H, Ruan Y L, et al. Enhanced performance of solid-state lithium-air batteries with continuous 3D garnet network added composite polymer electrolyte[J]. Journal of Power Sources, 2020, **461**: 228146.
- [21] Pan J, Peng H L, Yan Y H, et al. Solid-state batteries designed with high ion conductive composite polymer electrolyte and silicon anode[J]. Energy Storage Materials, 2021, **43**: 165–171.
- [22] Tran H K, Truong B T, Zhang B R, et al. Sandwich-structured composite polymer electrolyte based on PVDF–HFP/PPC/Al-doped LLZO for high-voltage solid-state lithium batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2023, **6**(3): 1475–1487.
- [23] Wang X, Huang S P, Peng Y T, et al. Research progress on the composite methods of composite electrolytes for solid-state lithium batteries[J]. ChemSusChem, 2024, **17**(14): e202301262.
- [24] Ren Y Y, Danner T, Moy A, et al. Oxide-based solid-state batteries: a perspective on composite cathode architecture[J]. Advanced Energy Materials, 2023, **13**(1): 2201939.
- [25] Lin X J, Xu S Y, Tong Y Q, et al. A self-healing polymerized-ionic-liquid-based polymer electrolyte enables a long lifespan and dendrite-free solid-state Li metal batteries at room temperature[J]. Materials Horizons, 2023, **10**(3): 859–868.
- [26] Cheng B, Du P, Xiao J, et al. Improving the ionic conductivity and anode interface compatibility of LLZO/PVDF composite polymer electrolytes by compositional tuning[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, **16**(24): 31648–31656.
- [27] Wang S D, Yang Z X, Li R Z, et al. Engineering aerobic-stable oxygen vacancies- Ti^{3+} defects of Pd/Mn- TiO_2 for boosting nitrile butadiene rubber hydrogenation[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **522**: 167591.
- [28] Wang S D, Wang Y X, Wu X R, et al. Pore-size dependent catalytic activity of supported Pd catalysts for selective hydrogenation of nitrile butadiene rubber[J]. Chemical Engineering Science, 2023, **273**: 118629.
- [29] Wang S D, Ge B Q, Yang Z X, et al. Construction of highly active Pd - Ti^{3+} sites in defective Pd/ TiO_2 catalysts for efficient hydrogenation of styrene - butadiene - styrene[J]. ACS Catalysis, 2024, **14**(3): 1432–1442.
- [30] Barthel J, Deser R. FTIR study of ion solvation and ion-pair formation in alkaline and alkaline earth metal salt solutions in acetonitrile[J]. Journal of Solution Chemistry, 1994, **23**(10): 1133–1146.
- [31] Barthel J, Buchner R, Wismeth E. FTIR spectroscopy of ion solvation of LiClO_4 and LiSCN in acetonitrile, benzonitrile, and propylene carbonate[J]. Journal of Solution Chemistry, 2000, **29** (10): 937–954.
- [32] Seo D M, Boyle P D, Sommer R D, et al. Solvate structures and spectroscopic characterization of LiTFSI electrolytes[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2014, **118**(47): 13601–13608.
- [33] Guo J Z, Chan C K. Lithium dendrite propagation in Ta-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZTO): comparison of reactively sintered pyrochlore-to-garnet vs LLZTO by solid-state reaction and conventional sintering[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, **16**(4): 4519–4529.
- [34] Duan T, Cheng H W, Liu Y B, et al. A multifunctional Janus layer for LLZTO/PEO composite electrolyte with enhanced interfacial stability in solid-state lithium metal batteries[J]. Energy Storage Materials, 2024, **65**: 103091.
- [35] Mu Y B, Yang L, Feng Y T, et al. Achieving superior critical current density and rate performance in solid-state lithium batteries *via* vertically aligned LATP arrays[J]. Nano Energy, 2025, **138**: 110885.