



PAA/LAGP 共混改性 PVDF-HFP 基固态电解质的制备及其在固态电池中的性能

童敏飞, 田芳硕, 李梦成, 叶方敏

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要: 为了提高聚合物固态电解质在室温下极低的锂离子电导率, 解决其与锂金属负极不良副反应问题, 并改善电极接触的界面相容性, 以聚乙烯亚胺(PEI)为交联剂, 将含丰富羧基的聚丙烯酸(PAA)引入聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)中, 并添加 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) 作为无机填料, 采用溶液浇铸法制备 PVDF-HFP 基固态电解质, 对该固态电解质的微观结构进行了表征, 并组装对称电池、全电池进行测试。结果表明: 所制备的 PVDF-HFP 基固态电解质各组分相容性好, 表面平整, 结晶度低; 得益于聚合物基团与 LAGP 活性位点对锂离子的有效促进, 室温下锂离子电导率显著提高, 达到 $7.02 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$; PAA 与锂金属的相互作用有效稳定了界面, $\text{Li} \parallel \text{PAG} \parallel \text{Li}$ 电池实现了在室温 0.5 mA/cm^2 的高电流密度条件下长达 700 h 的超长循环寿命; 在全电池测试中, 以 0.5 C 的充放电倍率进行 100 圈循环后, 电池仍保持了 153.9 mAh/g 的放电比容量, 容量保持率高达 98.4%。该研究制备的 PVDF-HFP 基固态电解质与锂金属阳极的相容性得到有效提高, 界面相容性问题得到改善, 为其在实际应用领域的推广提供了实验思路。

关键词: 锂离子电池; 固态电解质; 固态电池; 聚偏二氟乙烯-六氟丙烯; 聚丙烯酸; LAGP

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2025)11-0766-08

引文格式: 童敏飞, 田芳硕, 李梦成, 等. PAA/LAGP 共混改性 PVDF-HFP 基固态电解质的制备及其在固态电池中的性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2025, 53(6): 766-773.

Reference Format: TONG Minfei, TIAN Fangshuo, LI Mengcheng, et al. Preparation of PAA/LAGP blended modified PVDF-HFP-based solid electrolyte and its performance in solid-state batteries[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2025, 53(6): 766-773.

Preparation of PAA/LAGP blended modified PVDF-HFP-based solid electrolyte and its performance in solid-state batteries

TONG Minfei, TIAN Fangshuo, LI Mengcheng, YE Fangmin

(School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To improve the extremely low lithium ion conductivity of polymer solid electrolyte at room temperature and solve the problems of adverse side reactions with lithium metal anode and interface compatibility of electrode contact, polyacrylic acid (PAA) rich in carboxyl groups was introduced into polyvinylidene fluoride hexafluoropropylene (PVDF-HFP) using polyethyleneimine (PEI) as a medium, and $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) was added as an inorganic filler. PVDF-HFP-based solid electrolyte was prepared by solution casting. The microstructure of the solid electrolyte was characterized, and symmetric cells and full cells were assembled for testing. The results show that the prepared PVDF-HFP-based mixed solid electrolyte has good compatibility among the components, a smooth surface and low crystallinity. Thanks to the effective promotion of lithium ions by the polymer groups and LAGP active sites, the lithium ion conductivity at room temperature is significantly improved to $7.02 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$. The interaction between PAA and lithium metal effectively stabilizes the interface, and the $\text{Li} \parallel \text{PAG} \parallel \text{Li}$ battery

收稿日期: 2025-03-03 网络出版日期: 2025-05-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(22379160)

作者简介: 童敏飞(2000—), 男, 浙江淳安人, 硕士研究生, 主要从事锂离子电池方面的研究。

通信作者: 叶方敏, E-mail: fmye2018@zstu.edu.cn

achieves an ultra-long cycle life of up to 700 h at a high current density of 0.5 mA/cm² at room temperature. In the full battery test, after 100 cycles at a charge and discharge rate of 0.5 C, the battery still maintains a discharge specific capacity of 153.9 mAh/g, and the capacity retention rate is as high as 98.4%. The compatibility of the PVDF-HFP-based solid electrolyte prepared in this study with the lithium metal anode is effectively improved, and the interface compatibility problem is improved, providing an experimental idea for its promotion in practical application.

Key words: lithium-ion battery; solid electrolyte; solid-state batteries; PVDF-HFP; PAA; LAGP

0 引言

近年来,锂离子电池作为各种便携式电子设备、可穿戴设备和电动汽车等的核心储能装置被广泛应用^[1],其技术迭代速度显著加快。传统锂离子电池采用液态电解质^[2],存在易燃易爆的危险,而固态锂离子电池采用具有更高安全性的固态电解质来代替易燃液体电解质^[3-5],因而在研究领域备受重视。

固态电解质一般分为无机类固态电解质^[6-9]和聚合物类固态电解质^[10-12]。无机类电解质包括氧化物类、硫化物类和卤化物类等,在室温下表现出较高的锂离子电导率和较宽的电化学窗口。其中,超离子导体型 Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃(LAGP)^[13]、钙钛矿型 Li_{3/8}Sr_{7/16}Ta_{3/4}Zr_{1/4}O₃(LSTZ)^[14]和石榴石型 Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂(LLZTO)^[15]等氧化物固态电解质可以达到 10⁻⁴ S/cm 的电导率。无机类固态电解质具有较大颗粒尺寸和机械刚性,与锂金属负极界面存在界面阻抗大的问题,且制备过程中需要极高的反应温度,造成生产消耗成本高。聚合物类固态电解质具有更好的柔韧性、加工性,与锂金属负极界面接触好,生产成本低。其中,聚环氧乙烷(PEO)^[16]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[17]、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)^[18-19]等,具有可以解离锂盐的极性基团,可有效地使电解质中锂盐解离,提高自由锂离子数,因而具有高锂离子迁移数,然而在室温下聚合物类固态电解质的锂离子电导率普遍较低(<10⁻⁴ S/cm)。

聚合物基电解质内锂离子主要依靠非晶相区域内有机链段运动^[20],因此提高聚合物非晶相区、促进链段运动对改善聚合物基的固态电解质性能至关重要。根据高熵理论分析,多种聚合物共混或者添加无机颗粒^[21]可以有效提高聚合物内的混乱度,进而提高非晶相区域占比。Zhang 等^[22]基于聚合物共混设计并开发了一种局部高浓度的固态聚合物电解质,该电解质确保了连续的锂离子传输通道,实现了 3.0×10⁻⁴ S/cm 的电导率,并有效改善了界面。Lin 等^[23]通过在聚合物电解质中原位合成陶瓷填

料,有效促进了聚合物链段运动,促进 LiClO₄ 解离,实现了 30 °C 下 4.4×10⁻⁴ S/cm 的电导率。

聚乙烯亚胺(PEI)作为含丰富胺基的聚合物^[24-25],可以有效接枝到多种聚合物,因而受到广泛关注。聚丙烯酸含有丰富羧基^[26-27],可以发生自交联反应构建聚合物网络,同时极性基团也使得它能很好地和锂盐作用,有效提高锂离子迁移数。

为解决聚合物固态电解质室温下低电导率及与负极界面相容性差的问题,本文以聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)为主体,聚乙烯亚胺(PEI)为交联剂,通过加入聚丙烯酸(PAA)来构建聚合物传输网络,添加 Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃(LAGP)作为无机填料,采用溶液浇铸法制备得到 PVDF-HFP 基固态电解质,在此基础上对其形貌和电化学性能进行表征测试。本研究为 PVDF-HFP 基固态电解质的实际应用提供了实验思路。

1 实验部分

1.1 材料

LAGP 通过实验室制备;聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP, $M_w = 400000$)购自西格玛奥德里奇上海贸易有限公司;聚丙烯酸(PAA, $M_w = 450000$)和 N-甲基吡咯烷酮(NMP, 分析纯)购自上海麦克林生化科技股份有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯)、聚乙烯亚胺($M_w = 2000$)购自上海阿拉丁生化科技有限公司;双(三氟甲烷)磺酰亚胺锂(LiTFSI)、磷酸铁锂(LiFePO₄ 赃吃)、锂硫电解液(1 mol/L LiTFSI 溶于体积比为 1:1 的乙二醇二甲醚(DME)/1,3-二氧戊环(DOL),并添加 1% 质量比的 LiNO₃)和金属锂片购自苏州多多化学科技有限公司;乙炔黑购自苏州盛尔诺材料科技有限公司;聚偏二氟乙烯-HSV900(PVDF)购自法国阿科玛有限公司。所有试剂均直接使用,未做进一步的纯化。

1.2 固态电解质的制备

将 PAA、LAGP、LiTFSI 置于 80 °C 真空环境中干燥 12 h。取 8.00 g DMF 和 0.02 g PAA 于玻璃

瓶中,90℃水浴12h,直到PAA完全溶解,形成均一稳定的溶液;分别加入1.00g PVDF-HFP、0.50g LiTFSI和0.15g LAGP,并60℃水浴加热,约3.0h后形成稳定溶液,置于室温下搅拌以去除气泡,作为溶液A使用。

取2g PEI和2g DMF于玻璃瓶中水浴60℃1h,然后置于室温下冷却,作为溶液B使用;将0.30g的溶液B加入溶液A中,匀速搅拌0.1h,然后置于圆槽型聚四氟乙烯模板中,室温下静置约0.1h,待溶液于模具中分散均匀后放入60℃真空环境中,干燥24h,以完全去除溶剂;将最后所得电解质膜裁剪成直径为19mm的圆片,待后续使用。实验组电解质膜命名为PAG(按PVDF-HFP、PAA、PEI、LiTFSI、LAGP质量比为1:0.02:0.15:0.5:0.15),对照组不含PAA,命名为PG。

1.3 LFP正极的制备

将LFP、乙炔黑、PVDF按质量比8:1:1混合在NMP中形成均一的浆料,均匀刮涂在铝箔上,室温下静置1h,然后转移到80℃真空环境中干燥24h,至溶剂被完全去除;裁剪成直径为10mm的圆片,置于手套箱中留存使用,其中活性物质的面载量为3mg/cm²。

1.4 电池装配

本文使用的所有电池均在手套箱(O₂质量浓度<0.1mg/L,H₂O质量浓度<0.1mg/L)内氩气氛下,采用CR2025纽扣电池规格进行装配,得Li||PAG(PG)||Li对称电池与LFP||PAG(PG)||Li全电池。同时为了改善电池内各界面的相容性,添加不超过5μL的锂硫电解液进行界面润湿,进行各项测试前在室温下静置12h。电池测试均在武汉蓝电电池系统进行,其中全电池充放电电压范围为2.5~4.0V。

1.5 材料性能表征

使用扫描电子显微镜(S-4800,日本日立公司)进行材料的微观形貌测试,为了更好观察到电解质膜的截面形貌,在测试前进行液氮冷冻处理。材料元素种类与分布测试采用能量色散X射线谱仪(INCA,日本日立公司)进行测试。采用扫描透射电子显微镜(JEM-2100,日本电子公司)进行粉末颗粒的测试。材料结晶度、晶相采用X射线衍射仪(D8 Discover,美国布鲁克公司)进行分析测试。采用傅里叶红外光谱仪(Nicolet is60,美国赛默飞世尔科技公司)进行材料的傅里叶红外光谱测试。

1.6 电化学测试

离子电导率的测试利用钢片(Stainless steel,

SS)||PAG(PG)||钢片对称电池,采取电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy,EIS)法,通过电化学工作站(CHI660E,上海辰华仪器有限公司)进行测试,频率参数设置为0.1~10⁶Hz,离子电导率 σ 由以下公式计算得出:

$$\sigma = \frac{d}{RS}$$

其中: d 为固态电解质膜的厚度,cm; S 为电解质与不锈钢片之间的有效接触面积,cm²; R 为电解质的阻值, Ω 。

2 结果与讨论

2.1 形貌表征分析

图1为PAG和PG电解质膜的微观表面表征图。由图1(a)—(b)可见:PAG表面整体呈现平坦状,未见有沟壑和裂缝,表明形成的颗粒小;PG表面观测到分块,有沟壑,表面凹凸不平,表明形成的颗粒大。PAG内含有PAA,PAA中丰富的羧基基团以及PVDF-HFP中C-F、C-F₂与PEI中的胺基会发生键合作用形成交联反应^[28],同时PAA存在自交联反应^[29-30],因此电解质内部呈一个三维长链的聚合物网络,非晶相区域扩大,聚合物的结晶度有效降低,这对促进室温下锂离子运动具有积极意义。PAG表面没有明显的聚合物结晶颗粒。而由图1(c)—(d)可见,PG中未加入PAA,交联程度低,结晶度较高,微观表面图有若干凸起,略显聚合物结晶颗粒形貌,PAG电解质膜厚度更为均匀。

2.2 电化学性能分析

图2为PAG和PG电解质膜在不同温度下的阻抗图谱。图2显示:随着温度的提高,PAG与PG电解质膜的阻抗不断下降,且在温度从30℃增加到60℃时的阻抗变化较大,而在较高的温度变化下,电解质膜的阻值变化较小,区别较小;计算可得,在接近室温的30℃下,PAG电解质膜展现出高达7.02×10⁻⁴S/cm的电导率,这得益于PAG内构建的快速锂离子传输的聚合物网络和无机颗粒诱导的离子传输通道。

相较于其他采用无机颗粒或者聚合物改性^[31-36]的PVDF-HFP基固态电解质,PAG内PAA和LAGP的引入共混有效改善了离子电导率。而PG内仅引入LAGP进行改性,室温下锂离子电导率表现不佳,仅为9.30×10⁻⁵S/cm。较低的室温电导率会影响室温下电池的充放电性能,缓慢的锂离子运动也会促使锂负极表面枝晶的形成。

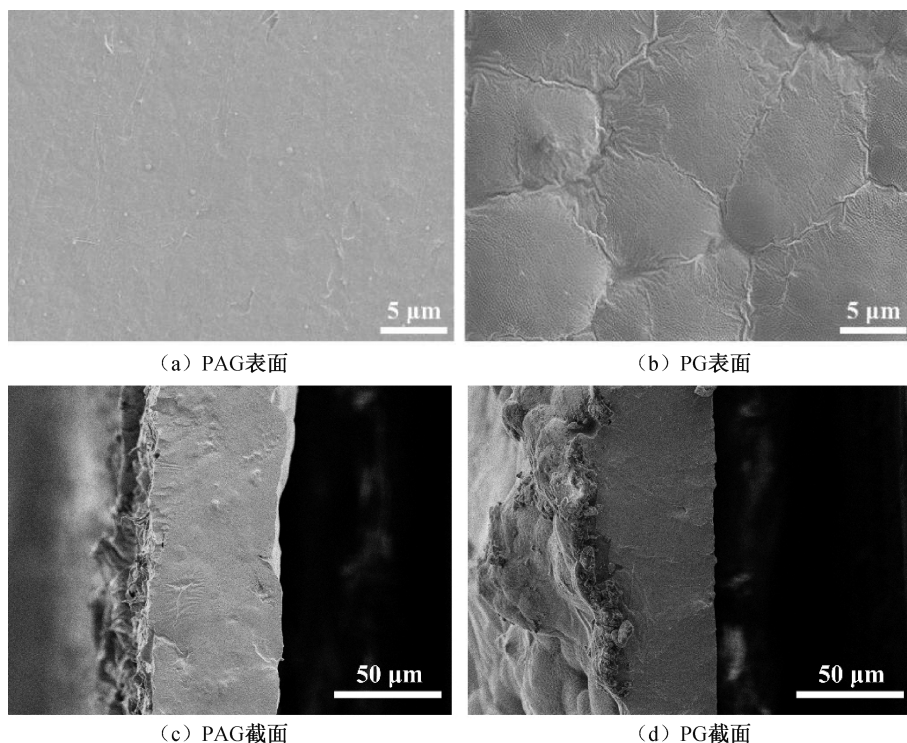


图 1 SEM 表征图

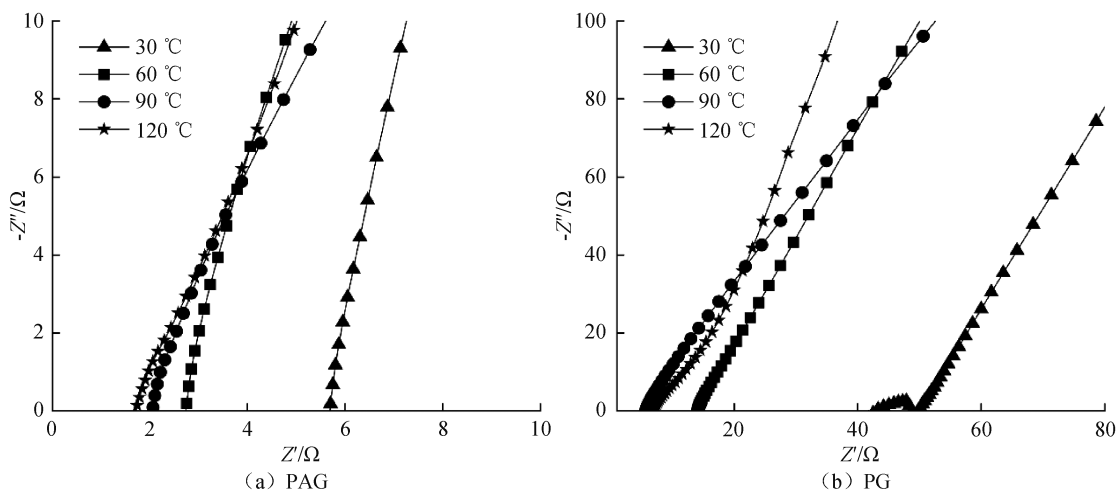


图 2 电解质膜在不同温度下的阻抗谱图

传统锂离子电池采用石墨负极,但存在容量低的问题。而采用锂金属作为负极理论上可实现 3860 mAh/g 的理论容量,配合固态电解质可实现高能量密度的锂离子电池。为了探究所制备固态电解质与锂金属的相容性,将 $\text{Li} \parallel \text{PAG} \parallel \text{Li}$ 和 $\text{Li} \parallel \text{PG} \parallel \text{Li}$ 对称电池在室温下进行静置,并测试电解质与锂负极界面阻抗随时间的变化,结果如图 3 所示。图 3(a)为 $\text{Li} \parallel \text{PAG} \parallel \text{Li}$ 电池静置不同天数下的阻抗谱图,从图中可以看出,静置 1、2、3 d 后界面阻抗分别为 170、173、176 Ω ,几乎没有明显变化,说明其具有优秀的界面稳定性。这得益于聚合物基质

与 LAGP 的有效配合,LAGP 虽然在大气气氛下具有良好的稳定性,但与锂负极相容性较差,聚合物的加入很好地隔离了 LAGP 与锂金属的直接接触,抑制了不良反应的发生。同时,PAG 内 PAA 含有的丰富羧基会与锂金属发生反应,生成 PAALi,锂负极与 PAG 结合更为紧密,这对解决固固接触问题改善界面具有良好作用。图 3(b)显示: $\text{Li} \parallel \text{PG} \parallel \text{Li}$ 对称电池在 1 d 后阻抗为 875 Ω ,2 d 后阻抗减小为 831 Ω ,而 3 d 后阻抗又上升至 878 Ω ,呈现较大的起伏变化。这源于 PG 电解质膜内 LAGP 与锂金属发生的不良反应造成的界面问题。

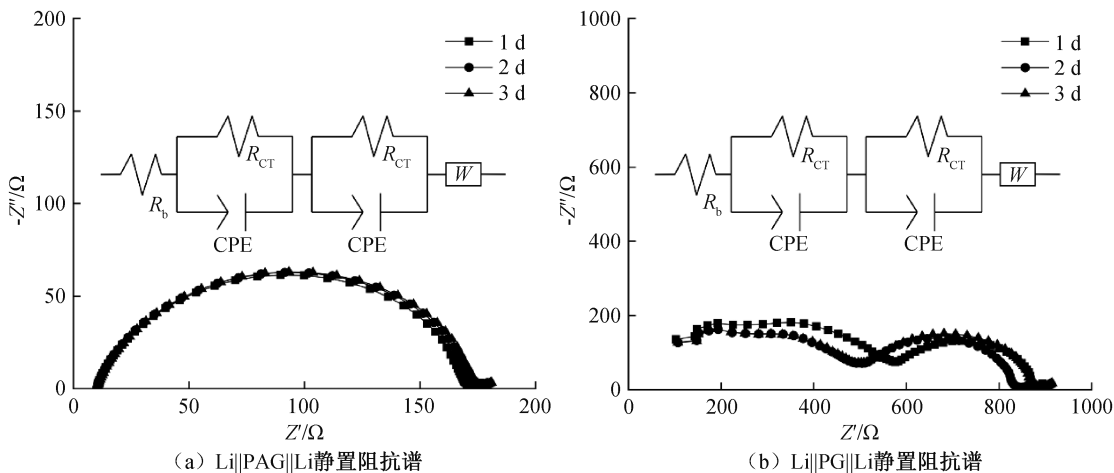


图3 Li||Li对称电池界面阻抗随静置时间变化图

为进一步验证所制备的固态电解质与锂负极的相容性,将对称电池分别在 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mA/cm^2 的电流密度下进行 20 h 测试,最后返回到 0.1 mA/cm^2 ,结果如图 4 所示。图 4(a) 为 Li||PAG||Li 电池极化电压曲线图,从图中可以看出:在 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mA/cm^2 的电流密度下, Li||PAG||Li 电池的极化电压分别为 0.008、0.018、0.032、0.040、0.049 V,在不同的电流密度下极化电压都呈现平稳状态,在电流密度恢复到 0.1 mA/cm^2 后仍保持平稳的电压曲线。在 0.3、0.4 mA/cm^2 电流密度下,极化电压随着测试时间

略微减小,这表示电极与电解质界面接触的改善,界面阻抗的降低。这得益于 PAG 内 PAA 与锂金属良性反应的发生,有效促进了界面的紧密。图 4(b) 为 Li||PG||Li 不同电流密度下极化电压曲线,从图中可以看出:0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mA/cm^2 电流密度下, Li||PG||Li 电池极化电压分别为 0.081、0.163、0.254、0.354、0.463 V,极化电压增加且增量明显,恢复到 0.1 mA/cm^2 电流密度后极化电压未恢复到平稳状态,起伏也较大。可见在高电流密度下,PG 电解质与锂负极出现了尖锐的不良反应,使得界面接触变差,阻抗增大。

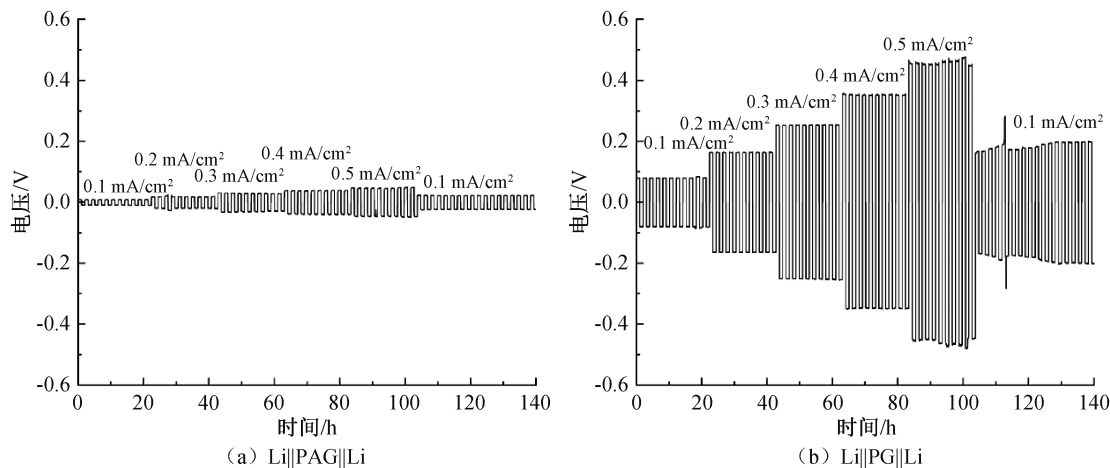


图4 Li||Li对称电池在不同电流密度下极化电压曲线

进一步在恒电流密度为 0.2 mA/cm^2 条件下,对 Li||PAG||Li 和 Li||PG||Li 对称电池进行长循环测试,结果如图 5(a) 所示。Li||PAG||Li 呈现较低的极化电压,且在长达 500 h 的循环下,电压曲线表现为平稳状态。然而 Li||PG||Li 对称电池在 250 h 循环后极化电压便急剧减小,呈现短路状态,在循环中极化电压较大且不平稳。这表明了 PAG

与锂金属负极具有更好的相容性。图 5(b) 为 Li||PAG||Li 电池在 0.5 mA/cm^2 的高电流密度下循环图,其仍表现出优秀的性能,呈现低的极化电压,平稳的电压曲线,并达到了长达 700 h 的循环寿命。

为探究所制备固态电解质实际应用的可能性,对 LFP||PAG||Li 和 LFP||PG||Li 全电池在室温、

0.5 C 倍率和 2.5~4.0 V 的电压范围进行充放电长循环测试,结果如图 6 所示。从图 6 可知,在 0.1 C 的预循环后,LFP||PAG||Li 和 LFP||PG||Li 全电池在 0.5 C 倍率下初始放电比容量分别为 156.4 mAh/g 和 150.4 mAh/g。在随后的循环中,LFP||PAG||Li 和 LFP||PG||Li 全电池放电比容量皆呈现下降趋势,并经历一段上升阶段达到稳定状态。当循环达到 75 圈时,LFP||PAG||Li 和 LFP||PG||Li 全电池的放电比容量皆呈现较为剧烈的下降状态,但 LFP||PAG||Li 全电池的放电比容量很快就在之后的循环中出现回升并进入一个稳定

状态。相对的 LFP||PG||Li 则呈现不断衰减的状态,可见 LFP||PAG||Li 全电池较于 LFP||PG||Li 电池表现得更为稳定,这源于 PAG 内部有效的快速离子传输和 PAG 与锂金属优秀的相容性。在经过 100 圈的循环后,LFP||PAG||Li 仍具有 153.9 mAh/g 的放电比容量,有着高达 98.4% 的容量保持率,同时库伦效率保持在 99%。但是 LFP||PG||Li 全电池在经过 100 圈的循环后,只剩下 123.2 mAh/g 的放电比容量,容量保持率仅为 81.9%。可见具有聚合物网络 and 无机颗粒双重离子促进作用的 PAG 固态电解质膜有着优异的电化学性能。

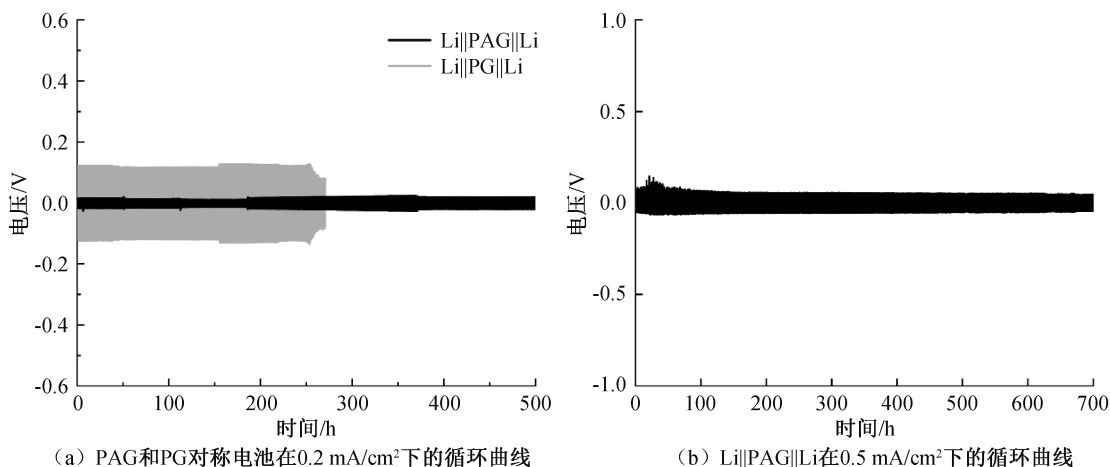


图 5 Li||Li 对称电池长循环测试图

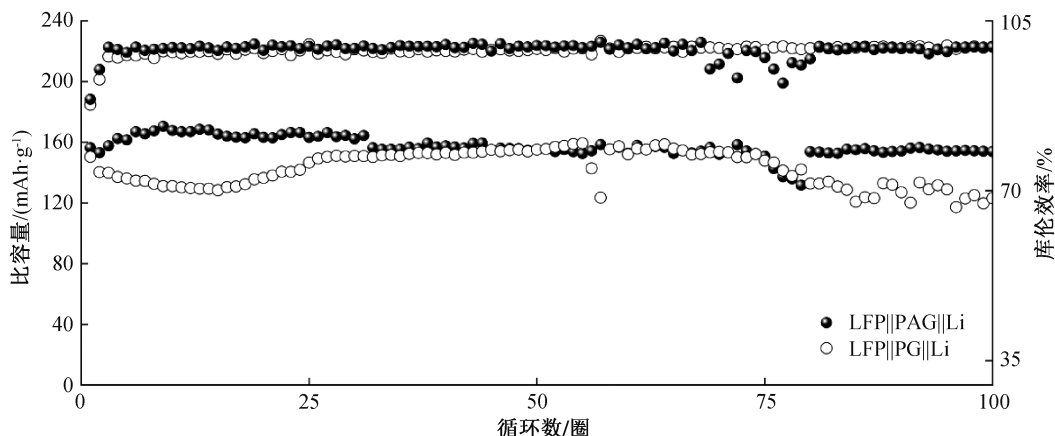


图 6 LFP||PAG||Li 和 LFP||PG||Li 在 0.5 C 下长循环图

图 7 为 LFP||PAG||Li 和 LFP||PG||Li 全电池在循环中的比容量电压曲线。从图 7(a)可见,在 0.1 C 预循环下,LFP||PAG||Li 具有差值最小的和最稳定的充放电电压平台,这说明在预循环过程中,PAG 与电极界面形成良好的界面接触。相对的,从图 7(b)可知,LFP||PG||Li 全电池预循环中的充放

电压平台出现明显的波动,这源于不良的界面接触。随着循环的不断进行,LFP||PAG||Li 全电池的充放电电压平台呈现稳定状态,且差值变化小,这展现出采用 PAG 电解质膜的固态电池优秀的长周期循环稳定性。而 LFP||PG||Li 全电池充放电电压平台呈现明显、大的差值,这与衰减的放电比容量相对应。

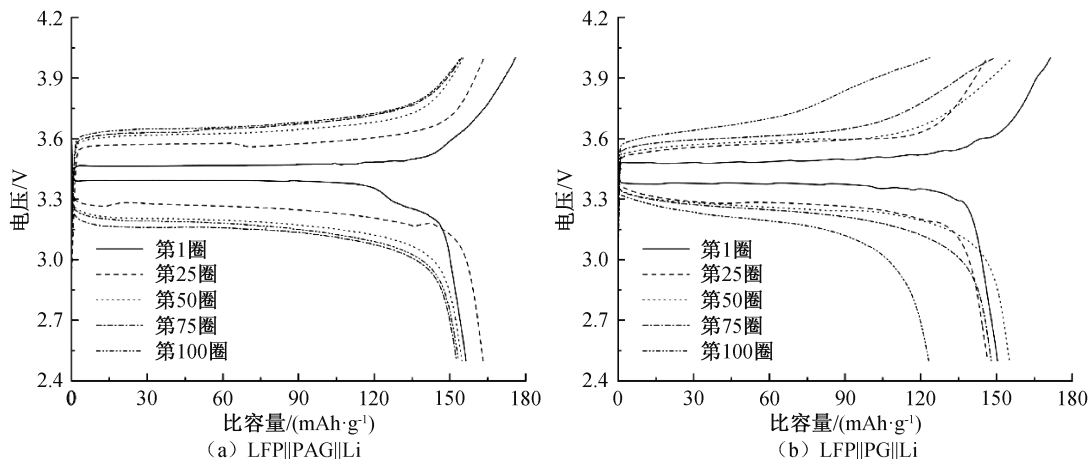


图7 全电池在循环中的比容量电压曲线

3 结论

本文以 PVDF-HFP 为聚合物网络主体,引入富含羧基的 PAA,并在 PEI 中胺基作用下构建了交联聚合物链段网络,以 LAGP 为无机填料,采用溶液浇铸法制备了 PVDF-HFP 基聚合物固态电解质,对其形貌进行表征,对电化学性能进行了测试,主要结论如下:

a)在聚合物网络和无机填料的双重作用下,实现了室温下高达 7.02×10^{-4} S/cm 的电导率,并具有良好电化学性能和优秀界面相容性。

b)所制备的固态电解质在 Li||PAG||Li 对称电池测试中,不同电流密度下展现出优秀的电压稳定性,在 0.5 mA/cm^2 电流密度长循环测试中实现了 700 h 的超长寿命。

c)在全电池测试中,室温下 0.5 C 充放电倍率下 100 圈循环后仍具有 153.9 mAh/g 的放电比容量,容量保持率高达 98.4%。

聚合物和无机填料共混改性的方法,有效提高了室温下电导率,改善了界面接触问题,提高了电池工作稳定性,为实现室温下稳定工作的全固态锂离子电池提供了思路。

参考文献:

[1] Xiao J, Shi F, Glossmann T, et al. From laboratory innovations to materials manufacturing for lithium-based batteries [J]. *Nature Energy*, 2023, 8(4): 329-339.

[2] Liu Y, Meng X, Wang Z, et al. A Li_2S -based all-solid-state battery with high energy and superior safety [J]. *Science Advances*, 2022, 8(1): eabl8390.

[3] Du G, Muhtar D, Cao J, et al. Solid-state composite electrolytes: Turning the natural moat into a thoroughfare[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2024, 8(5): 1250-1281.

[4] Liu S, Zhou L, Zhong T, et al. Sulfide/polymer composite

solid-state electrolytes for all-Solid-state lithium batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(48): 2403602.

[5] Ma J, Zhong G, Shi P, et al. Constructing a highly efficient "solid-polymer-solid" elastic ion transport network in cathodes activates the room temperature performance of all-solid-state lithium batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(4): 1503-1511.

[6] Bachman J C, Muy S, Grimaud A, et al. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: Mechanisms and properties governing ion conduction[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(1): 140-162.

[7] Wang C, Kim J T, Wang C, et al. Progress and prospects of inorganic solid-state electrolyte-based all-solid-state pouch cells [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(19): 2209074.

[8] Mazzapoda L, Tsurumaki A, Di Donato G, et al. Quasi-solid-state electrolytes-strategy towards stabilising Li|inorganic solid electrolyte interfaces in solid-state Li metal batteries[J]. *Energy Materials*, 2023, 3(2): 1-3025.

[9] Wu J, Chen W, Hao B, et al. Garnet-type solid-state electrolytes: Crystal-phase regulation and interface modification for enhanced lithium metal batteries[J]. *Small*, 2025, 21(2): 2407983.

[10] Zhang J, Chou J, Luo X X, et al. A fully amorphous, dynamic cross-linked polymer electrolyte for lithium-sulfur batteries operating at subzero-temperatures [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(5): e202316087.

[11] Wang Z, Shen L, Deng S, et al. 10 μm -thick high-strength solid polymer electrolytes with excellent interface compatibility for flexible all-solid-state lithium-metal batteries[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(25): 2100353.

[12] Yao P, Yu H, Ding Z, et al. Review on polymer-based composite electrolytes for lithium batteries [J]. *Frontiers In Chemistry*, 2019, 7: 522.

[13] Pershina S V, Antonov B D. Glass-ceramics based on $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ for advanced all-solid-state batteries [J]. *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2021, 1967(1): 012014.

[14] Chen C H, Xie S, Sperling E, et al. Stable lithium-ion conducting

- perovskite lithium-strontium-tantalum-zirconium-oxide system[J]. *Solid State Ionics*, 2004, 167(3-4): 263-272.
- [15] Li Y, Han J T, Wang C A, et al. Optimizing Li^+ conductivity in a garnet framework[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(30): 15357-15361.
- [16] Zhu L, Li J, Jia Y, et al. Toward high performance solid-state lithium-ion battery with a promising PEO/PPC blend solid polymer electrolyte [J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44(13): 10168-10178.
- [17] Appetecchi G B, Croce F, Scrosati B. Kinetics and stability of the lithium electrode in poly (methylmethacrylate)-based gel electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 1995, 40(8): 991-997.
- [18] Luo K, Shao D, Yang L, et al. Semi-interpenetrating gel polymer electrolyte based on PVDF-HFP for lithium ion batteries[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(11): 49993.
- [19] Liu X, Liu J, Lin B, et al. PVDF-HFP-based composite electrolyte membranes having high conductivity and lithium-ion transference number for lithium metal batteries [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 5(1): 1031-1040.
- [20] Chattopadhyay J, Pathak T S, Santos D M F. Applications of polymer electrolytes in lithium-ion batteries: A review[J]. *Polymers*, 2023, 15(19): 3907.
- [21] Pan K, Zhang L, Qian W, et al. A flexible ceramic/polymer hybrid solid electrolyte for solid-state lithium metal batteries [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(17): 2000399.
- [22] Zhang W, Kovrega V, Liu S, et al. Single-phase local-high-concentration solid polymer electrolytes for lithium-metal batteries[J]. *Nature Energy*, 2024, 9(4): 386-400.
- [23] Lin D, Liu W, Liu Y, et al. High ionic conductivity of composite solid polymer electrolyte via in situ synthesis of monodispersed SiO_2 nanospheres in poly (ethylene oxide)[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(1): 459-465.
- [24] Yao X, Song X, Zhang F, et al. Enhancing cellulose-based separator with polyethyleneimine and polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene interpenetrated 3D network for lithium metal batteries [J]. *ChemElectroChem*, 2022, 9(12): e202200390.
- [25] Li J, Bi S, Li M, et al. Rapid homogenization preparation of the mussel-inspired hydrophilic separator for high power lithium-ion batteries[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(36): 49052.
- [26] Zhong L, Sun Y, Shen K, et al. Poly (acrylic acid)-based polymer binders for high-performance lithium-ion batteries: from structure to properties [J]. *Small*, 2024, 20(51): 2407297.
- [27] Xu R, Sheng L, Gong H, et al. High-performance Al_2O_3 /PAA/Li composite separator prepared by water-based slurry for high-power density lithium-based battery [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2021, 23(3): 2001009.
- [28] Huang W P, Qian H L, Wang J, et al. Periodic stratified porous structures in dynamic polyelectrolyte films through standing-wave optical crosslinking for structural color [J]. *Advanced Science*, 2021, 8(15): 2100402.
- [29] Sawut A, Simayi R, Zhang X, et al. Preparation, properties, self crosslinking mechanism, and characterization of UV initiated polyacrylic acid superabsorbent resins[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2022, 33(10): 3666-3680.
- [30] Liang M, Zhu Y, Xu R, et al. Polyacrylic acid ultra-thin films; Influence of cross-linking structure via hyperthermal hydrogen-induced cross-linking[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(46): e53144.
- [31] Gu Y, Liu F, Liu G. Preparation of new composite electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries by compounding LiTFSI, PVDF-HFP and LLZTO[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2020, 15(12): 11986-11996.
- [32] Li J, Zheng W, Zhu L, et al. Incorporating lithium magnesium silicate into PVDF-HFP based solid electrolyte to achieve advanced solid-state lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960: 170640.
- [33] Zou J, Gao X, Zhou X, et al. Al and Ta co-doped LLZO as active filler with enhanced Li^+ conductivity for PVDF-HFP composite solid-state electrolyte[J]. *Nanotechnology*, 2023, 34(15): 155402.
- [34] Zhu L, Xie H, Zheng W, et al. Multi-component solid PVDF-HFP/PPC/LLTO-nanorods composite electrolyte enabling advanced solid-state lithium metal batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 435: 141384.
- [35] Baskaran V, Usha Rani M. A free-standing CaO infused PVdF-HFP/PMMA polymer-nanocomposite as solid-state electrolytes for energy storage applications[J]. *Ionics*, 2024, 30: 6061-6071.
- [36] LI J, ZHU L, XIE H, et al. Graphitic carbon nitride assisted PVDF-HFP based solid electrolyte to realize high performance solid-state lithium metal batteries[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 657: 130520.

团队介绍

叶方敏团队专注于储能材料和储能器件研究,研究方向包括功能化聚合物隔膜、聚合物固态电解质、高性能碳基纤维材料和锂金属电池等。团队有博士 1 名,硕士研究生 6 名。叶方敏,博士,硕士生导师,2013 年 3 月在浙江大学取得博士学位;2013 年 7 月—2016 年 3 月在中科院苏州纳米所做博士后研究,从事新型锂离子电池材料的研究;2016 年 4 月—2018 年 7 月在韩国高等科技学院(KAIST)做博士后研究,从事锂电池正极材料的开发;2018 年 9 月进入浙江理工大学理学院,从事科研和教学工作。已发表 SCI 论文 60 篇,获得授权专利 5 项。

(责任编辑:张会巍)