中国科学: 化学 2024 年 第 54 卷 第 9 期: 1596 ~ 1606
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文 中山大学百年校庆专刊

基于多孔高分子刷的坚韧全有机复合电解质助力长循环锂金属电池

李始美, 黄俊龙, 苗冬田, 刘绍鸿*, 吴丁财*

聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 中山大学化学学院, 广州 510006
*通讯作者, E-mail: liushh27@mail.sysu.edu.cn; wudc@mail.sysu.edu.cn

收稿日期: 2024-05-14; 接受日期: 2024-06-28; 网络版发表日期: 2024-09-03
国家重点研发计划(编号: 2021YFF0500600)、国家自然科学基金(编号: 51925308, 52172061)、中央高校基本科研业务费(编号: 23yxqntd002)和广东省高等学校功能分子工程基础研究卓越中心资助项目

摘要 基于固态电解质的高安全性和高能量密度锂金属电池有望成为下一代储能器件. 然而, 固态电解质在高离子电导率与优良机械性能之间难以兼得, 严重阻碍了其实际应用. 本文利用多孔高分子刷(刚性多孔超交联聚氯甲基苯乙烯纳米球(*x*PCMS)表面接枝聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA), *x*PCMS-*g*-PGMA)作为纳米填料, 将其与聚乙二醇二胺(DPEG)、聚乙二醇二缩水甘油醚(PEGDE)进行交联, 并引入电解液塑化剂后成功获得了一类坚韧的全有机复合电解质(*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE). 刚性多孔*x*PCMS骨架可以增强复合膜的机械强度并为锂离子传输提供充足通道; 毛发状反应性PGMA侧链有利于*x*PCMS-*g*-PGMA与DPEG、PEGDE等锂离子传输连续相之间形成均匀的三维交联网络结构, 可以进一步提高膜力学性能以及促进锂离子均匀、快速传输. 因此, 基于*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE组装的锂金属电池在1 C电流密度下首圈放电比容量高达155 mAh g^{-1}, 循环360圈后容量保持率为88%.

关键词 复合电解质, 离子电导率, 机械强度, 高分子刷, 锂金属电池

1 引言

目前, 基于石墨负极(理论比容量372 mAh g^{-1})的商用锂离子电池的能量密度已接近其理论极限, 难以满足新兴的电动汽车、智能电网、机器人等行业对高比能和高安全性储能设备的需求, 因此迫切需要开发下一代高能量密度二次电池体系[1~6]. 锂金属负极具有超高理论比容量(3860 mAh g^{-1})和极低氧化还原电位(−3.04 V, 相对于标准氢电极), 是高能量密度电池最有希望的负极候选材料[7]. 然而, 液体电解液的易燃性和电池充放电过程中锂枝晶的不可控生长带来的安全隐患严重阻碍了锂金属负极的实际应用[8,9]. 近年来, 人们发展了多种策略以提升锂金属电池的循环稳定性, 如开发固态电解质[2,10~14]、设计三维载锂骨架[15]、优化电解液[16,17]、构筑人工固体电解质界面膜(SEI)[18,19]、改性隔膜[20,21]等. 高机械强度的固态电解质可以有效阻挡枝晶的生长, 且具有可燃性低、热稳定性高等优点, 可以避免电解液泄漏造成的燃烧、爆

引用格式: Li S, Huang J, Miao D, Liu S, Wu D. Porous polymer brush-based robust all-organic composite electrolytes enable stable lithium metal batteries. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1596–1606, doi: 10.1360/SSC-2024-0082

© 2024 《中国科学》杂志社

炸等安全事故[22,23]. 因此, 发展固态电解质成为构建高安全和长寿命锂金属电池的理想解决方案之一. 总体上, 固态电解质可分为无机固态电解质和聚合物固态电解质两类[11]. 无机固态电解质通常具有较高机械强度, 能够有效抑制锂枝晶生长, 但密度大、界面阻抗高且易与电极发生副反应等缺点严重限制了实际应用[24,25]. 聚合物固态电解质具有易加工、柔性好、界面阻抗低等优点, 但存在室温离子电导率低、机械性能不够等问题, 同样限制了在锂金属电池中的应用[26,27]. 近年来, 人们提出了将无机填料与聚合物基体相结合制备坚韧有机-无机复合固态电解质的策略, 可以同时实现固态电解质的高机械模量和高离子电导率[28~30]. 填料的引入不仅可以提高复合电解质的机械模量, 而且可以降低聚合物基体的结晶度, 从而实现锂离子的快速传导[31~33]. 遗憾的是, 由于无机填料与聚合物基体的相容性较差, 通过简单的机械共混得到的常规复合电解质往往表现出较差的均匀性, 导致复合电解质的离子电导率提升受限且结构不均匀[34,35]. 与此同时, 无机填料(如二氧化硅SiO_2、氧化铝Al_2O_3等)往往以质量密度大的无孔固体颗粒形式存在, 不可避免地增加了电池的重量, 降低了电池的能量密度. 因此, 构建一种同时具有优异力学性能和室温下高离子电导率的全有机复合电解质, 是显著提升锂金属电池电化学性能的重要手段.

鉴于此, 本研究首先利用表面引发-原子转移自由基聚合(SI-ATRP)技术合成了一种多孔高分子刷(刚性多孔超交联聚氯甲基苯乙烯纳米球(*x*PCMS)表面接枝聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA), *x*PCMS-*g*-PGMA), 随后将其与聚乙二醇二胺(DPEG)、聚乙二醇二缩水甘油醚(PEGDE)进行交联, 获得了一类全有机复合膜(*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM). 多孔高分子刷*x*PCMS-*g*-PGMA作为可交联纳米填料, 能够实现填料与反应性聚合物基体的均匀复合并形成三维交联网络结构, 同步提升复合膜的力学强度与锂离子传输性能(图1). 刚性多孔*x*PCMS骨架不仅赋予复合膜高机械强度(杨氏模量为276 MPa), 还可以提高复合膜对电解液增塑剂的吸收和保留能力, 为锂离子传输提供充足通道的同时避免电解液泄漏的可能性; 毛发状反应性PGMA侧链有利于多孔高分子刷高度单分散并共价连接于复合膜中, 形成均匀的三维交联网络结构, 进一步提高膜力学性能; *x*PCMS-*g*-PGMA填料与DPEG和PEGDE等锂离子传输连续相之间的相互交联作用, 可以促进锂离子均匀、快速传输. 因此, 基于*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM的新型复合电解质(*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE)具有高离子电导率(4.61×10^{-3} S cm^{-1})和高锂离子迁移数(0.75)等优点; 利用*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE组装的锂|磷酸铁锂(Li|LFP)全电池在1 C电流密度下具有高达155 mAh g^{-1}的首圈放电比容量, 经过360圈循环后容量保持率为88%.

2　实验部分

2.1　聚氯甲基苯乙烯(PCMS)的合成

将12.25 mL 4-氯甲基苯乙烯和0.25 mL二乙烯基苯缓慢加入到248 mL去离子水中, 并搅拌混合均匀后通N_2除氧30 min, 然后升温至75℃. 随后, 将含0.21 g偶氮二异丁脒盐酸盐和2 mL去离子水的混合溶液加入反应体系中, 在N_2气氛下回流反应4 h, 产物经离心分离后利用乙醇和水各洗涤三次, 40℃真空干燥后获得PCMS.

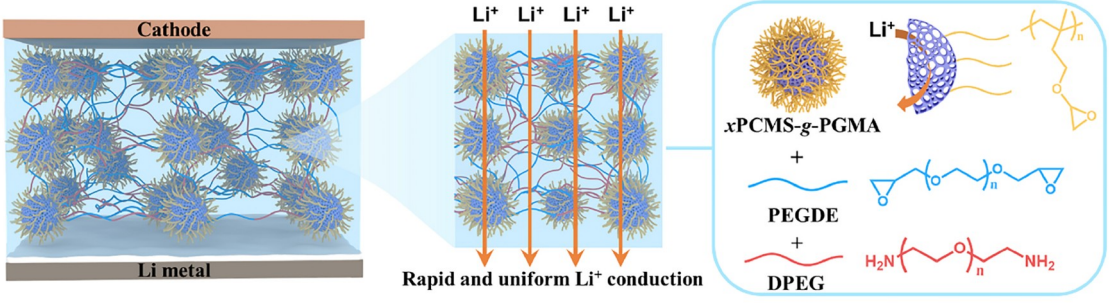


图 1　*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE的结构示意图(网络版彩图)
Figure 1　Schematic illustration of structure for *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE (color online).

2.2 超交联多孔聚氯甲基苯乙烯(*x*PCMS)的合成

将3.5 g PCMS加入到50 mL 1,2-二氯乙烷中, 在缓慢搅拌的条件下充分溶胀12 h, 升温至80℃; 然后, 将含3.7 g无水三氯化铁和62 mL 1,2-二氯乙烷的混合溶液加入到反应体系中, 回流反应24 h, 产物经过滤分离后利用丙酮、盐酸和水各洗涤三次, 40℃真空干燥后, 得到*x*PCMS.

2.3 多孔高分子刷*x*PCMS-*g*-PGMA的合成

将0.2 g *x*PCMS纳米球均匀分散于20 mL *N*,*N*-二甲基甲酰胺和5 mL甲苯混合溶剂中, 依次加入7.3 g甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA), 17.6 mg *N*,*N*,*N*′,*N*″,*N*″-五甲基二亚乙基三胺和113 mg 溴化铜, 通氮气30 min后加入89.3 mg抗坏血酸, 升温至60℃密封反应24 h, 产物经离心分离后用无水乙醇洗涤三次, 真空干燥后得到多孔高分子刷*x*PCMS-*g*-PGMA. 在相同的制备条件下, 用SiO_2-Br替换*x*PCMS制备得到SiO_2-*g*-PGMA作为对比样品.

2.4 全有机复合电解质*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE的合成

将10 wt.% *x*PCMS-*g*-PGMA加入到10 mL *N*,*N*-二甲基甲酰胺中超声分散均匀, 然后加入0.1 g偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、0.7 g DPEG、0.3 g PEGDE制得混合溶液; 将所得溶液倒入聚四氟乙烯培养皿中, 加热至80℃反应24 h, 产物从培养皿上撕下来后用甲醇清洗三次, 60℃真空干燥12 h, 制备得到全有机复合膜*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM. 将其置于充满氩气的手套箱中, 在液态电解液(1 mol L^{-1}六氟磷酸锂$LiPF_6$溶解于体积比1:1的碳酸乙烯酯EC和碳酸二甲酯DMC混合溶剂)中浸泡24 h, 吸收电解液至饱和后获得全有机复合电解质*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE.

在相同的制备条件下, 不添加*x*PCMS-*g*-PGMA填料, 获得DPEG与PEGDE交联的聚合物膜PM, 吸收电解液至饱和后获得聚合物电解质PE作为对比样品. 在相同的制备条件下, 以无孔SiO_2-*g*-PGMA填料或*x*PCMS填料替换*x*PCMS-*g*-PGMA, 分别获得复合膜SiO_2-*g*-PGMA-CM或全有机复合膜*x*PCMS-AOCM, 吸收电解液至饱和后分别获得复合电解质SiO_2-*g*-PGMA-CE或全有机复合电解质*x*PCMS-AOCE作为对比样品.

3 结果与讨论

首先, 利用4-氯甲基苯乙烯(CMS)作为单体, 二乙烯基苯作为预交联剂, 2,2′-偶氮二异丁脒盐酸盐作为引发剂, 通过无皂乳液聚合制备PCMS纳米球; 然后, 通过Friedel-Crafts超交联反应获得*x*PCMS纳米球. 由扫描电子显微镜(SEM)照片可以看出, PCMS具有良好的球状形貌, 平均粒径为650 nm (图S1a, c, 补充材料). 经过超交联反应后获得的*x*PCMS仍保持良好的球状形貌, 其平均粒径增至713 nm (图S1b, d). 粒径增加是因为在超交联反应过程中PCMS纳米球经溶剂溶胀并形成刚性的亚甲基交联桥. 利用氮气吸-脱附测试对*x*PCMS纳米球的孔结构进行表征, 结果表明其具有多孔骨架结构, Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积高达1102 m^2 g^{-1}; 孔径分布曲线显示, 其孔径主要集中在0.6和1.2 nm处(图S2).

进一步地, 利用SI-ATRP技术在*x*PCMS纳米球表面接枝PGMA, 获得多孔高分子刷*x*PCMS-*g*-PGMA. 由图2a可知, 接枝毛发状柔性PGMA侧链后, 多孔高分子刷*x*PCMS-*g*-PGMA仍保持良好的球状形貌, 其平均粒径增加至780 nm (图S3). 傅里叶变换红外光谱(FTIR)结果证实, 毛发状PGMA柔性侧链成功接枝于*x*PCMS纳米球表面(图S4). 热重分析(TGA)结果表明, 接枝的PEGMA侧链重量百分比为31.8 wt.% (图2b). 氮气吸-脱附结果显示, *x*PCMS-*g*-PGMA依然保持丰富的微孔结构, BET比表面积为411 m^2 g^{-1}, 孔径仍集中在0.6和1.2 nm (图2c).

最后, 利用多孔高分子刷*x*PCMS-*g*-PGMA、PEGDE和DPEG在高温条件下进行开环聚合反应, 成功制备了自支撑的全有机复合膜(*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM). FTIR曲线(图2d)显示, 在*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM中, 910 cm^{-1}处环氧官能团特征峰消失, 而948 cm^{-1}处出现C–N键新特征峰, 证实了毛发状PGMA侧链和PEGDE中的环氧基团成功与DPEG中的胺基官能团发生反应, 形成了具有交联网络结构的聚合物骨架[36,37]. 1101 cm^{-1}处的峰可归属为C–O–C的伸缩振动, 而1350和2869 cm^{-1}处的峰对应的是PEG链中亚甲基中的C–H键. 这些结果表明, *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM中存在大量的氧化乙烯(–CH_2CH_2O–)重复单元, 可以促进锂离子的快速传导. 得益于柔性PGMA侧链的表面接枝改性, 多孔高分子刷*x*PCMS-*g*-PGMA高

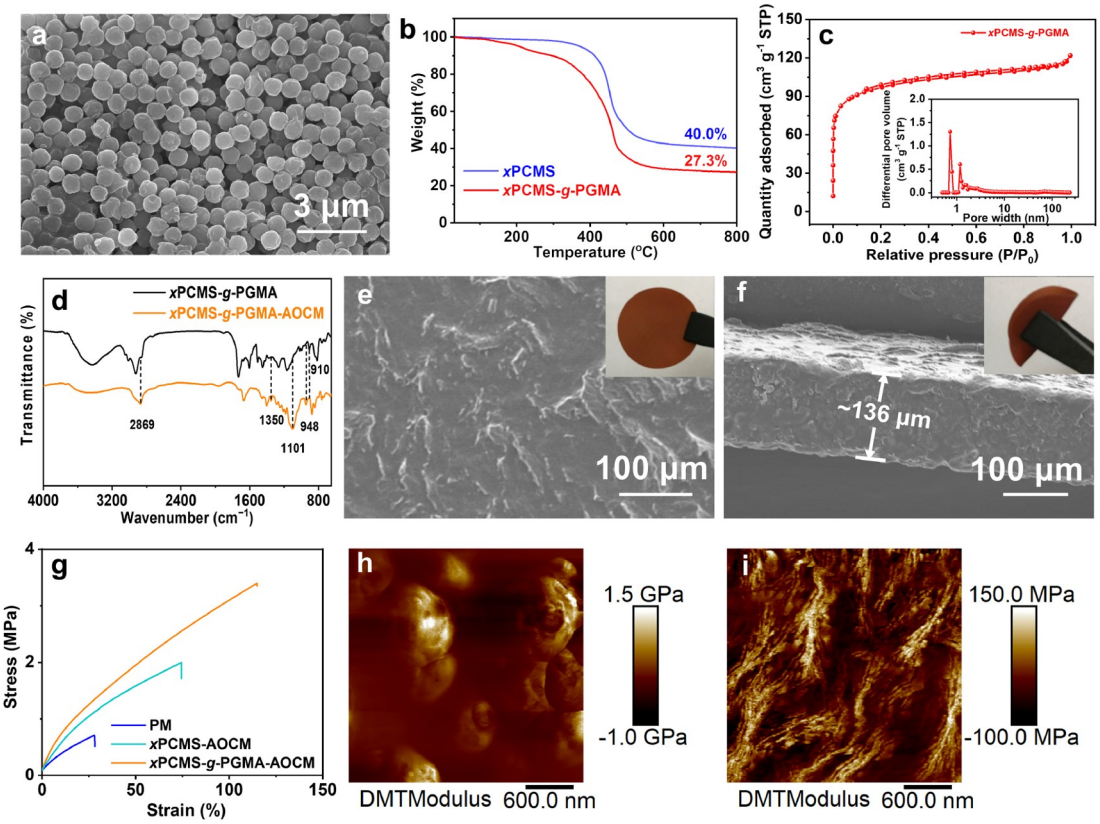


图 2　(a) *x*PCMS-*g*-PGMA的SEM照片. (b) *x*PCMS和*x*PCMS-*g*-PGMA的TGA曲线. (c) *x*PCMS-*g*-PGMA的N_2吸-脱附等温线和DFT孔径分布曲线(插图). (d) *x*PCMS-*g*-PGMA和*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM的FTIR谱图. *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM的(e)表面与(f)横截面SEM照片和数码照片(插图). (g) PM、*x*PCMS-AOCM和*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM的应力-应变曲线. (h) *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM和(i) PM的AFM杨氏模量照片(网络版彩图)

Figure 2　(a) Scanning electron microscopy (SEM) image of *x*PCMS-*g*-PGMA nanospheres. (b) Thermogravimetric analysis (TGA) curves of *x*PCMS and *x*PCMS-*g*-PGMA. (c) N_2 adsorption-desorption isotherm and density functional theory (DFT) pore size distribution curve (the inset) for *x*PCMS-*g*-PGMA. (d) Fourier transform infrared (FTIR) spectra of *x*PCMS-*g*-PGMA and *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM. (e) Top-view and (f) cross-section SEM images of *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM (inset is the digital photograph). (g) Stress-strain curves of PM, *x*PCMS-AOCM, and *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM. Atomic force microscopy (AFM) Young's modulus mappings of (h) *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM and (i) PM (color online).

度单分散并共价连接于复合电解质膜中, 因此*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM具有平整致密的表面形貌(图2e). 相反, 当*x*PCMS纳米球与PEGDE和DPEG直接共混时, 获得的全有机复合膜*x*PCMS-AOCM可以观察到严重的团聚现象, 这表明毛发状PGMA侧链在*x*PCMS-*g*-PGMA填料与PEGDE和DPEG的均匀复合中发挥了重要作用(图S5). 图2f中的横截面SEM照片显示, *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM具有均匀的厚度(~136 μm)以及良好的柔性, 有利于其与电极表面紧密接触, 降低电解质/电极的界面阻抗.

得益于具有刚性*x*PCMS骨架的多孔高分子刷*x*PCMS-*g*-PGMA填料的均匀分布及其与PEGDE、DPEG形成的高度交联三维网络结构, *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM表现出优异的力学性能. 如图2g所示, 自支撑*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM的拉伸强度(3.4 MPa)显著高于无填料的聚合物膜PM (0.7 MPa). 此外, *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM膜具有更好的可延展性, 其断裂伸长率(114.9%)高于PM(28.2%), 对应的韧性(2358.9 kJ m^{-3})也高于PM (127.1 kJ m^{-3}). 值得注意的是, *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM的拉伸强度和断裂伸长率也比*x*PCMS-AOCM高得多, 这表明形成均匀的交联网络结构可以进一步提高复合膜的机械性能. 图2h, i中的原子力显微镜(AFM)照片进一步证实了*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM具有优异机械性能, 其杨氏模量为

276 MPa, 几乎是PM (40 MPa)的7倍, 表明多孔高分子刷*x*PCMS-*g*-PGMA的引入显著提高了复合膜的机械强度, 有助于抑制锂枝晶生长.

膜的热稳定性是评价锂金属电池安全性能的一个重要性质. 我们通过观察*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM和PP在150℃下热处理30 min后的尺寸收缩情况来评估其耐热性能. 如图S6所示, PP在150℃下发生剧烈皱缩, 热稳定性较差. 相比较而言, *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM经过高温处理后依然良好地保持其原有尺寸, 具有优良的热稳定性, 有利于提高锂金属电池的安全性.

由于*x*PCMS-*g*-PGMA的多孔结构和复合膜的三维交联网络结构, *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM具有优异的电解液吸收和保留能力. 如图3a所示, *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM的电解液吸收率高达430.2%, 远超商用聚丙烯隔膜(PP, 103.3%)和PM(388.9%). 此外, 与PP和PM相比, *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM具有更好的电解液保留能力(图3b). 值得注意的是, *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM的电解液吸收率和保留率均优于基于无孔填料SiO_2-*g*-PGMA的复合膜SiO_2-*g*-PGMA-CM (图S7~S10), 证实了填料多孔结构的重要作用. 优异的电解液包裹能力可以有效防止电解液泄漏等安全隐患, 而更高的电解液吸液率则有助于促进锂离子传导. 此外, *x*PCMS-*g*-PGMA纳米填料的全有机多孔结构可以降低*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM重量, 在构建高能量密度固态锂金属电池方面具有潜力(图S11).

离子电导率是固态电解质在储能器件中应用的关键参数之一. 图3c和图S12展示了基于*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM的复合电解质*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE在25~85℃温度范围内的离子电导率-温度曲线. 经计算可得, *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE在25℃下的离子电导率高达4.61×10^{-3} S cm^{-1}, 明显优于基于PP膜的液态电解液PP/LE (3.14×10^{-4} S cm^{-1})、基于PM的聚合物电解质PE (5.19×10^{-4} S cm^{-1})和基于SiO_2-*g*-PGMA-CM的复合电解质SiO_2-*g*-PGMA-CE (6.43×10^{-4} S cm^{-1}). 由离子电导率-温度关系推导出的Arrhenius曲线显示, *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE具有更高效的Li^+扩散和更低的离子输运阻力. 与之前报道的固态电解质相比, *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE的室温高离子电导率具有显著优势(图3d和表S1, 补充材料)[2,10,29,38~51]. 这些结果表明, 多孔高分子刷*x*PCMS-*g*-PGMA的引入提供了充足的离子传输通道, 并保持优异的机械强度. 此外, *x*PCMS-*g*-PGMA填料含量对性能也有重要影响: 填料含量较高(15%)的复合电解质具有较高的机械强度, 但离子电导率较低; 填料含量较低(5%)的复合电解质具有较高的离子电导率, 但机械强度较低(图S13). 与此同时, 我们还测试了*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE的锂离子迁移数. 如图3e所示, *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE的锂离子迁移数高达0.75, 明显优于PP/LE (0.33, 图S14a)、PE (0.56, 图S14b)和SiO_2-*g*-PGMA-CE (0.43, 图S14c), 表明其更有利于缓解电极表面锂离子浓差梯度, 抑制空间电荷大电场的形成. *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE显著提高的离子电导率和锂离子迁移数可以归功于其聚合物骨架中含有的丰富–CH_2CH_2O–基团, 促进了锂盐的高效解离, 以及三维交联网络结构有效地限制了阴离子的移动.

采用线性扫描伏安法(LSV)对复合电解质的电化学稳定窗口进行了分析. 如图4a所示, *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE的氧化分解电位高达4.9 V, 优于PP/LE (4.1 V)、PE (4.0 V)和SiO_2-*g*-PGMA-CE (4.8 V), 表现出更好的电化学稳定性. 这种提升的电化学稳定性可能归因于*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE具有较高的离子电导率和锂离子迁移数, 降低了浓度极化和Li^+在电极/电解质界面上的积累, 从而实现了更好的界面相容性. 通过电化学阻抗谱(EIS)测量可以进一步证实这一点, 如图4b所示, 利用*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE组装的Li|Li对称电池的界面阻抗低于基于PP/LE、PE和SiO_2-*g*-PGMA-CE的Li|Li对称电池. 通过进行长时间的锂金属沉积/剥离实验, 研究了利用*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE组装的Li|Li对称电池的电压极化和界面性能. 如图S15所示, 利用*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE组装的Li|Li对称电池在以1 mA cm^{-2}电流密度充放电过程中具有稳定的电压平台, 显示出长期循环稳定性, 表明其在锂沉积/剥离过程中界面稳定. 与此形成鲜明对比的是, 利用PP/LE组装的Li|Li对称电池表现出逐渐增加的过电位, 且在460 h左右发生短路; 基于PE或SiO_2-*g*-PGMA-CE的电池, 即使在初始循环中也观察到严重的电压剧烈波动.

与此同时, 基于*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE的Li|Li对称电池即使在电流密度为2 mA cm^{-2}条件下同样显示了稳定且可逆的锂沉积/剥离与低过电位(58 mV), 表明其在电池循环过程中具有良好的界面相容性和电化学稳定性(图4c). 然而, 基于PP/LE、PE或SiO_2-*g*-

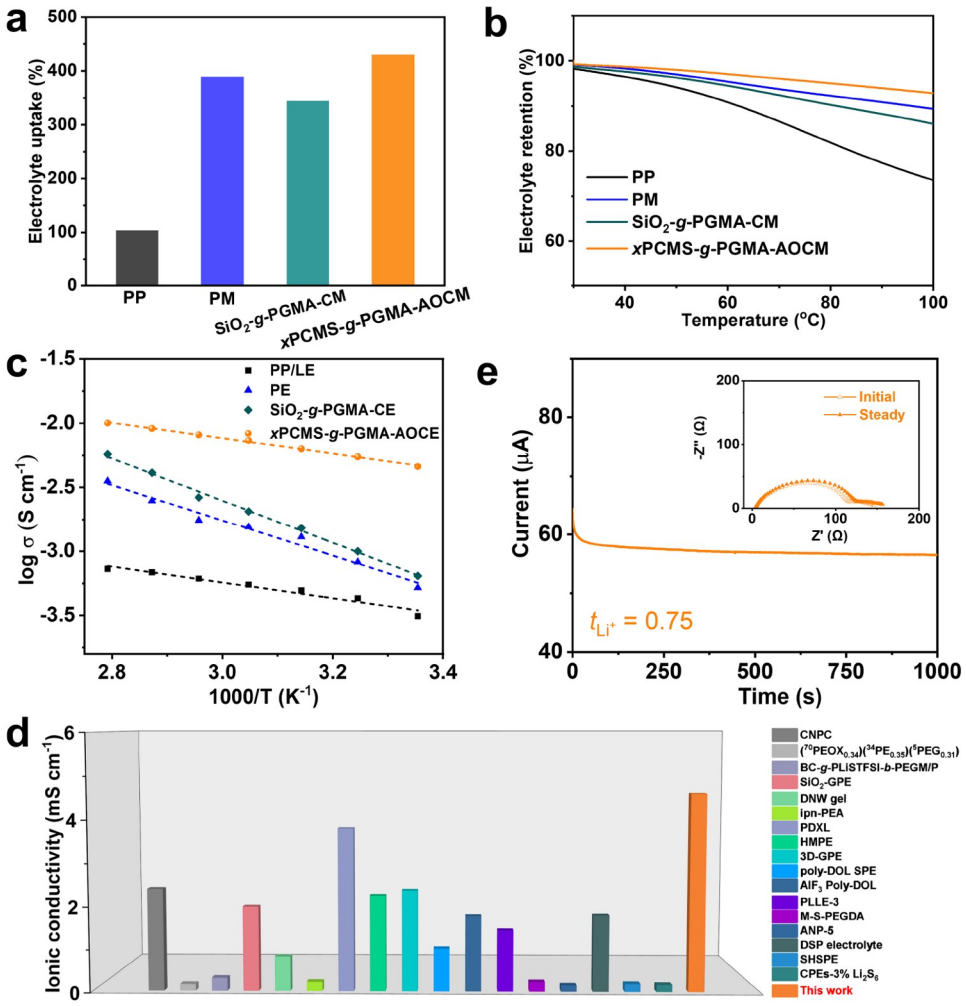


图 3　PP、PM、SiO_2-*g*-PGMA-CM和*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM的(a)电解液吸收率和(b)保留率. (c) PP/LE、PE、SiO_2-*g*-PGMA-CE和*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE的离子电导率-温度曲线. (d) *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE与先前报道的固态电解质的离子电导率比较. (e) 利用*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE组装的Li|Li对称电池的电流-时间曲线以及相对应的极化前后电化学阻抗谱图(插图) (网络版彩图)

Figure 3　(a) Electrolyte uptake behaviors and (b) electrolyte retention capabilities of PP, PM, SiO_2-*g*-PGMA-CM, and *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCM. (c) Temperature dependence of ionic conductivity for PP/LE, PE, SiO_2-*g*-PGMA-CE, and *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE. (d) Comparison of *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE with the reported solid electrolytes in terms of ionic conductivity. (e) The chronoamperometry profile of Li|*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE|Li cell under a polarization voltage of 10 mV, and the corresponding electrochemical impedance spectra (EIS) before and after polarization (inset) (color online).

PGMA-CE的电池均显示了高过电位(100~300 mV), 并分别在约178、56和10 h后发生短路. 我们的研究结果显示, *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE在高电流密度下显示低极化电压的长周期循环稳定性优于先前报道的固态电解质(图4d和表S2)[2,10,29,38~40,42~45,47~49,51~58]. *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE对电池循环稳定性的提升可归功于以下要素: *x*PCMS骨架与交联结构增强的力学性能可以抑制锂枝晶生长; 三维网络结构能够形成均匀的Li^+通量并缓解锂金属沉积过程中的体积变化; 多孔填料可促进Li^+快速传输, 有效降低浓度极化, 实现锂金属的均匀沉积. 进一步地, 利用SEM对循环后的Li|Li对称电池的锂负极表面形貌进行观察, 以直观展示*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE对锂枝晶生长的抑制作用. 如图4e~h所示, 基于PP/LE的Li|Li对称电池循环后的锂负极表面呈现出粗糙的苔藓状形貌, 锂枝晶松散堆积, 表明锂金属沉积和剥离过程不均匀. 相比之下, 利用*x*PCMS-

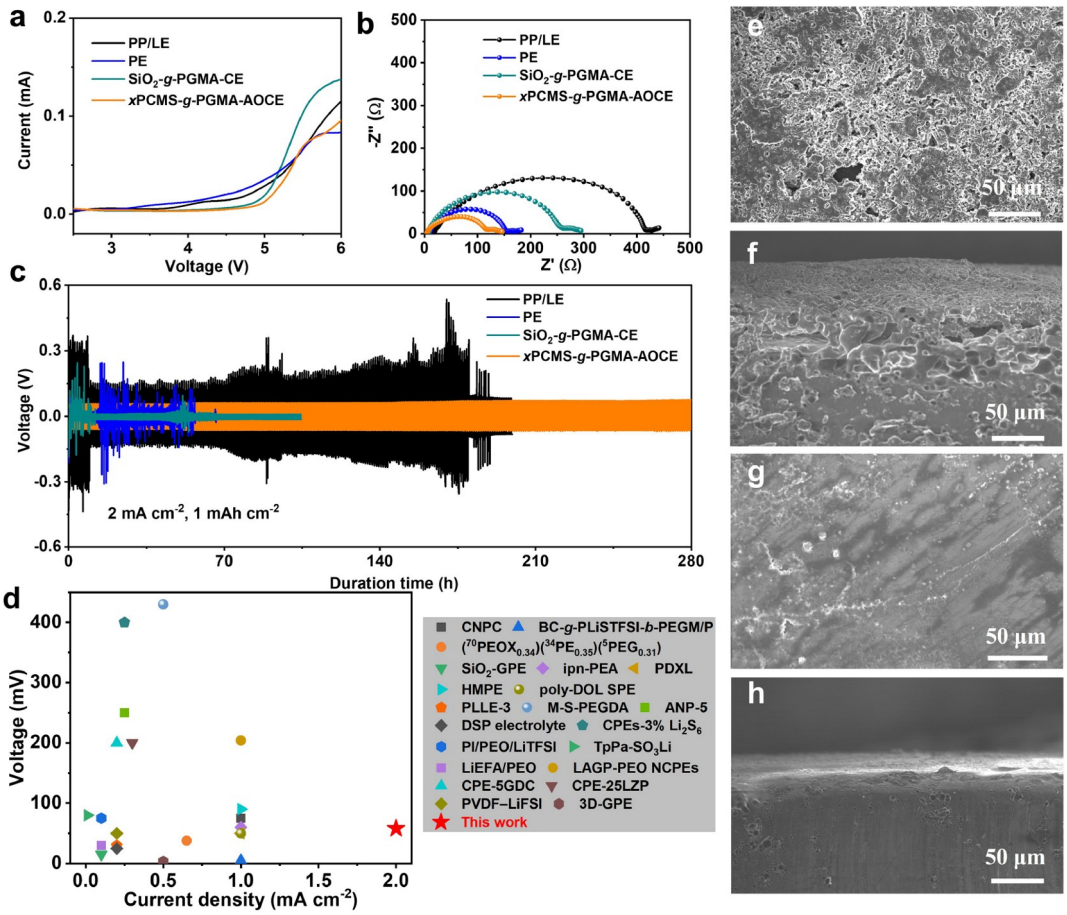


图 4 (a) 利用PP/LE、PE、SiO_2-*g*-PGMA-CE和*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE组装的非对称Li|不锈钢电池的LSV曲线. (b) 利用PP/LE、PE、SiO_2-*g*-PGMA-CE和*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE组装的Li|Li对称电池的EIS曲线. (c) 利用PP/LE、PE、SiO_2-*g*-PGMA-CE和*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE组装的Li|Li对称电池在2 mA cm^{-2}、1 mAh cm^{-2}条件下循环的电压-时间曲线. (d) 基于*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE与先前报道的固态电解质的Li|Li对称电池的极化电压比较. 基于(e, f) PP/LE和(g, h) *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE组装的Li|Li对称电池在1 mA cm^{-2}、1 mAh cm^{-2}条件下循环50圈后锂金属负极的(e, g)表面和(f, h)横截面的SEM照片(网络版彩图)

Figure 4 (a) Linear sweep voltammetry (LSV) curves of asymmetric Li|stainless-steel cells with PP/LE, PE, SiO_2-*g*-PGMA-CE, and *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE. (b) EIS curves of symmetric Li|Li cells with PP/LE, PE, SiO_2-*g*-PGMA-CE, and *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE. (c) Voltage-time profiles of Li plating/stripping processes with a cycling capacity of 1 mAh cm^{-2} at 2 mA cm^{-2} in symmetric Li|Li cells with PP/LE, PE, SiO_2-*g*-PGMA-CE and *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE. (d) Comparison of polarization voltage of symmetric Li|Li cells with *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE and the reported solid electrolytes. (e, g) Top-view and (f, h) cross-section SEM images of Li anodes obtained from (e, f) Li|PP/LE|Li and (g, h) Li|*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE|Li cells after 50 cycles at 1.0 mA cm^{-2} with a cycling capacity of 1 mAh cm^{-2} (color online).

g-PGMA-AOCE组装的Li|Li对称电池循环后锂负极表面平整致密, 没有明显的锂枝晶形成, 显示出良好的锂金属沉积/剥离可逆性. 这两者的锂负极表面形貌差异表明, *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE能够促进均匀的Li^+通量形成, 实现锂金属均匀沉积, 其机械韧性也有效缓解了锂沉积/剥离过程中的体积变化(电池循环后*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE与金属锂界面保持良好接触, 图S16), 从而抑制锂枝晶生长.

为了验证*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE在实际固态锂金属电池中的可行性, 我们评估了利用不同固态电解质组装的Li|LFP全电池的电化学性能. 如图5a所示, 不同倍率条件下Li|*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE|LFP的充-放电曲线均显示出更低的极化电压, 明显优于Li|PP/LE|LFP、Li|PE|LFP和Li|SiO_2-*g*-PGMA-CE|LFP (图S17). 由于*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE的高效离子传输特性, 利用*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE组装的Li|LFP电池显示了更

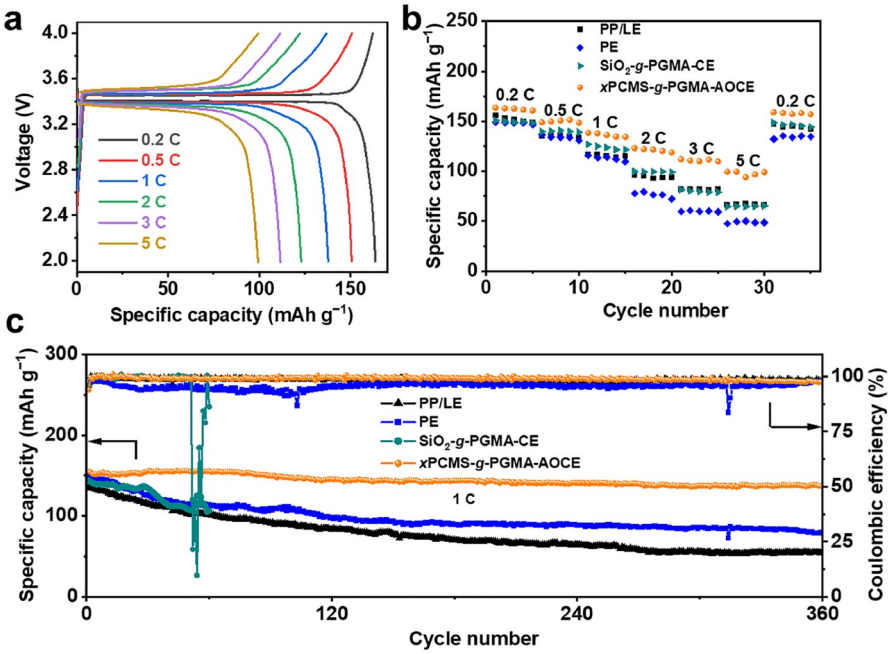


图 5　(a) 利用*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE组装的Li|LFP电池的充-放电曲线. (b) 利用PP/LE、PE、SiO_2-*g*-PGMA-CE和*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE组装的Li|LFP电池倍率性能. (c) 基于PP/LE、PE、SiO_2-*g*-PGMA-CE和*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE的Li|LFP电池在1 C电流密度下的循环性能(网络版彩图)

Figure 5　(a) Galvanostatic charge-discharge profiles of Li|LFP cell with *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE at different current densities. (b) Rate performance of Li|LFP cells with PP/LE, PE, SiO_2-*g*-PGMA-CE, and *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE. (c) Cycling performance of Li|LFP cells with PP/LE, PE, SiO_2-*g*-PGMA-CE, and *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE at 1 C (color online).

优异的倍率性能: 在0.2、0.5、1、2、3和5 C放电倍率条件下, 其比容量分别为163.6、151.2、138.3、122.1、111.6和99.3 mAh g^{-1}, 明显优于基于PP/LE、PE或SiO_2-*g*-PGMA-CE的Li|LFP电池(图5b). 当电流密度再次回到0.2 C时, 基于*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE的Li|LFP电池的比容量保持为初始放电比容量的97.1%, 表明其具有较高的稳定性和可逆性. 与此同时, 利用*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE组装的Li|LFP电池的循环稳定性优于基于PP/LE、PE和SiO_2-*g*-PGMA-CE的Li|LFP电池. 如图5c所示, 基于*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE的Li|LFP电池在1 C电流密度下显示了高达155 mAh g^{-1}的首圈放电比容量, 经过360圈循环后容量保持率为88%. 与此形成鲜明对比的是, Li|SiO_2-*g*-PGMA-CE|LFP电池在循环50次后容量衰减迅速, 电池失效; 基于PP/LE或PE的Li|LFP电池表现出快速的容量衰减, 在360次循环后分别仅剩79.1和55.6 mAh g^{-1}. 相似地, 当电流密度进一步增加到5 C时, 利用*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE组装的Li|LFP电池循环300圈后的容量保持率高达92%, 远优于基于PP/LE、PE或SiO_2-*g*-PGMA-CE的Li|LFP电池(图S18). 这些结果表明, 兼具高离子电导率和优异力学性能的*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE可以显著提高固态锂金属电池的倍率性能和循环稳定性.

4　结论

我们通过多孔高分子刷*x*PCMS-*g*-PGMA纳米填料与DPEG、PEGDE进行交联, 获得了一类全有机复合电解质*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE. 多孔高分子刷作为可交联纳米填料, 能够实现填料与DPEG、PEGDE等锂离子传输连续相聚合物基体的均匀复合并形成三维交联网络结构, 不仅提升了复合膜的力学性能(杨氏模量为276 MPa), 而且促进了锂离子均匀、快速传输(离子电导率为4.61×10^{-3} S cm^{-1}、锂离子迁移数为0.75). 因此, 利用*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE组装的Li|LFP全电池在1 C下首圈放电比容量高达155 mAh g^{-1}, 经过360

圈循环后容量保持率为88%. 该工作为制备兼具高离子电导率和优异力学性能的复合电解质提供了一种聚合物拓扑工程设计策略, 有望推动高安全性和高能量密度固态锂金属电池的发展.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

1 Armand M, Tarascon JM. *Nature*, 2008, 451: 652–657
2 Liu FQ, Wang WP, Yin YX, Zhang SF, Shi JL, Wang L, Zhang XD, Zheng Y, Zhou JJ, Li L, Guo YG. *Sci Adv*, 2018, 4: eaat5383
3 Tarascon JM, Armand M. *Nature*, 2001, 414: 359–367
4 Zheng G, Lee SW, Liang Z, Lee HW, Yan K, Yao H, Wang H, Li W, Chu S, Cui Y. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 618–623
5 Janek J, Zeier WG. *Nat Energy*, 2016, 1: 16141
6 Shen X, Liu H, Cheng XB, Yan C, Huang JQ. *Energy Storage Mater*, 2018, 12: 161–175
7 Guo Y, Li H, Zhai T. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700007
8 Liu Y, Liu Q, Xin L, Liu Y, Yang F, Stach EA, Xie J. *Nat Energy*, 2017, 2: 17083
9 Yan C, Cheng XB, Tian Y, Chen X, Zhang XQ, Li WJ, Huang JQ, Zhang Q. *Adv Mater*, 2018, 30: 1707629
10 He K, Cheng SH, Hu J, Zhang Y, Yang H, Liu Y, Liao W, Chen D, Liao C, Cheng X, Lu Z, He J, Tang J, Li RKY, Liu C. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 12116–12123
11 Lin D, Yuen PY, Liu Y, Liu W, Liu N, Dauskardt RH, Cui Y. *Adv Mater*, 2018, 30: 1802661
12 Guo Y, Pan S, Yi X, Chi S, Yin X, Geng C, Yin Q, Zhan QY, Zhao Z, Jin FM, Fang H, He YB, Kang F, Wu S, Yang QH. *Adv Mater*, 2024, 36: 2308493
13 Guo Y, Wu S, He YB, Kang F, Chen L, Li H, Yang QH. *eScience*, 2022, 2: 138–163
14 Xiao Q, Yue Y, Ren S. *J Funct Polym*, 2019, 32: 28–44 (in Chinese) [肖琴, 岳勇, 任世杰. 功能高分子学报, 2019, 32: 28–44]
15 Cheng XB, Hou TZ, Zhang R, Peng HJ, Zhao CZ, Huang JQ, Zhang Q. *Adv Mater*, 2016, 28: 2888–2895
16 Tan SJ, Yue J, Hu XC, Shen ZZ, Wang WP, Li JY, Zuo TT, Duan H, Xiao Y, Yin YX, Wen R, Guo YG. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 7802–7807
17 Lu Z, Guo Y, Zhang S, Wu S, Meng R, Hong S, Li J, Xue H, Zhang B, Fan D, Zhang Y, Zhang C, Lv W, Yang QH. *Adv Mater*, 2021, 33: 2101745
18 Xu R, Xiao Y, Zhang R, Cheng XB, Zhao CZ, Zhang XQ, Yan C, Zhang Q, Huang JQ. *Adv Mater*, 2019, 31: 1808392
19 Ye L, Liao M, Cheng X, Zhou X, Zhao Y, Yang Y, Tang C, Sun H, Gao Y, Wang B, Peng H. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 17419–17425
20 Liu Q, Liu R, Cui Y, Zhou M, Zeng J, Zheng B, Liu S, Zhu Y, Wu D. *Adv Mater*, 2022, 34: 2108437
21 Li C, Liu S, Shi C, Liang G, Lu Z, Fu R, Wu D. *Nat Commun*, 2019, 10: 1363
22 Tikekar MD, Choudhury S, Tu Z, Archer LA. *Nat Energy*, 2016, 1: 16114
23 Yu Z, Cui Y, Bao Z. *Cell Rep Phys Sci*, 2020, 1: 100119
24 Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, Hirayama M, Kanno R, Yonemura M, Kamiyama T, Kato Y, Hama S, Kawamoto K, Mitsui A. *Nat Mater*, 2011, 10: 682–686
25 Ren Y, Shen Y, Lin Y, Nan CW. *Electrochem Commun*, 2015, 57: 27–30
26 Yue L, Ma J, Zhang J, Zhao J, Dong S, Liu Z, Cui G, Chen L. *Energy Storage Mater*, 2016, 5: 139–164
27 Zhou D, Shanmukaraj D, Tkacheva A, Armand M, Wang G. *Chem*, 2019, 5: 2326–2352
28 Chen L, Li Y, Li SP, Fan LZ, Nan CW, Goodenough JB. *Nano Energy*, 2018, 46: 176–184
29 Choudhury S, Mangal R, Agrawal A, Archer LA. *Nat Commun*, 2015, 6: 10101
30 Wan Z, Lei D, Yang W, Liu C, Shi K, Hao X, Shen L, Lv W, Li B, Yang QH, Kang F, He YB. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1805301
31 Yang L, Wang Z, Feng Y, Tan R, Zuo Y, Gao R, Zhao Y, Han L, Wang Z, Pan F. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1701437
32 Liu W, Lee SW, Lin D, Shi F, Wang S, Sendek AD, Cui Y. *Nat Energy*, 2017, 2: 17035

33 Pan K, Zhang L, Qian W, Wu X, Dong K, Zhang H, Zhang S. *Adv Mater*, 2020, 32: 2000399

34 Balazs AC, Emrick T, Russell TP. *Science*, 2006, 314: 1107–1110

35 Krishnamoorti R. *MRS Bull*, 2007, 32: 341–347

36 Li X, Zheng Y, Duan Y, Shang M, Niu J, Li CY. *Nano Lett*, 2020, 20: 6914–6921

37 Zhu Y, Cao J, Chen H, Yu Q, Li B. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 6832–6839

38 Khurana R, Schaefer JL, Archer LA, Coates GW. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 7395–7402

39 Zhou M, Liu R, Jia D, Cui Y, Liu Q, Liu S, Wu D. *Adv Mater*, 2021, 33: 2100943

40 Yang P, Gao X, Tian X, Shu C, Yi Y, Liu P, Wang T, Qu L, Tian B, Li M, Tang W, Yang B, Goodenough JB. *ACS Energy Lett*, 2020, 5: 1681–1688

41 Wu H, Cao Y, Su H, Wang C. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 1361–1365

42 Zeng XX, Yin YX, Li NW, Du WC, Guo YG, Wan LJ. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 15825–15828

43 Zhou D, Tkacheva A, Tang X, Sun B, Shanmukaraj D, Li P, Zhang F, Armand M, Wang G. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 6001–6006

44 Lu Q, He YB, Yu Q, Li B, Kaneti YV, Yao Y, Kang F, Yang QH. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604460

45 Zhao Q, Liu X, Stalin S, Khan K, Archer LA. *Nat Energy*, 2019, 4: 365–373

46 Zhao CZ, Zhao Q, Liu X, Zheng J, Stalin S, Zhang Q, Archer LA. *Adv Mater*, 2020, 32: 1905629

47 Wang H, Wang Q, Cao X, He Y, Wu K, Yang J, Zhou H, Liu W, Sun X. *Adv Mater*, 2020, 32: 2001259

48 Shin DM, Bachman JE, Taylor MK, Kamcev J, Park JG, Ziebel ME, Velasquez E, Jarenwattananon NN, Sethi GK, Cui Y, Long JR. *Adv Mater*, 2020, 32: 1905771

49 Jaumaux P, Liu Q, Zhou D, Xu X, Wang T, Wang Y, Kang F, Li B, Wang G. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 9134–9142

50 Wu N, Shi YR, Lang SY, Zhou J, Liang JY, Wang W, Tan SJ, Yin YX, Wen R, Guo YG. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 18146–18149

51 Fang R, Xu B, Grundish NS, Xia Y, Li Y, Lu C, Liu Y, Wu N, Goodenough JB. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 17701–17706

52 Jeong K, Park S, Jung GY, Kim SH, Lee YH, Kwak SK, Lee SY. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 5880–5885

53 Zhang X, Wang S, Xue C, Xin C, Lin Y, Shen Y, Li L, Nan CW. *Adv Mater*, 2019, 31: 1806082

54 Wu N, Chien PH, Qian Y, Li Y, Xu H, Grundish NS, Xu B, Jin H, Hu YY, Yu G, Goodenough JB. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 4131–4137

55 Zhang H, Chen F, Lakuntza O, Oteo U, Qiao L, Martinez-Ibañez M, Zhu H, Carrasco J, Forsyth M, Armand M. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 12070–12075

56 Li A, Liao X, Zhang H, Shi L, Wang P, Cheng Q, Borovilas J, Li Z, Huang W, Fu Z, Dontigny M, Zaghib K, Myers K, Chuan X, Chen X, Yang Y. *Adv Mater*, 2020, 32: 1905517

57 Wu N, Chien PH, Li Y, Dolocan A, Xu H, Xu B, Grundish NS, Jin H, Hu YY, Goodenough JB. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 2497–2505

58 Wan J, Xie J, Kong X, Liu Z, Liu K, Shi F, Pei A, Chen H, Chen W, Chen J, Zhang X, Zong L, Wang J, Chen LQ, Qin J, Cui Y. *Nat Nanotechnol*, 2019, 14: 705–711

Porous polymer brush-based robust all-organic composite electrolytes enable stable lithium metal batteries

Shimei Li, Junlong Huang, Dongtian Miao, Shaohong Liu*, Dingcai Wu*

Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education, School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China
**Corresponding authors (email: liushh27@mail.sysu.edu.cn; wudc@mail.sysu.edu.cn)*

Abstract: High-safety and high-energy-density lithium metal batteries with solid electrolytes show promise as next-generation energy storage devices. However, the conflicting demands for high ionic conductivity and mechanical robustness have severely hindered their practical application. Herein, a class of robust all-organic composite electrolyte (*x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE) is developed by using porous polymer brushes (polyglycidyl methacrylate-grafted hypercrosslinked poly(4-chloromethylstyrene) nanosphere, *x*PCMS-*g*-PGMA) as nanofillers to undergo crosslinking with diaminopoly(ethylene glycol) (DPEG) and poly(ethylene glycol) diglycidyl ether (PEGDE), followed by introducing electrolyte as plasticizer. The porous *x*PCMS inner cores with rigid hypercrosslinked skeletons enable high mechanical strength and provide efficient ion diffusion pathways; the reactive hairy PGMA side chains are beneficial for uniform crosslinking of *x*PCMS-*g*-PGMA nanofillers with conductive PEGDE and DPEG, which can further enhance the mechanical strength and facilitate homogeneous Li^+ flux. As a result, the lithium metal battery assembled with *x*PCMS-*g*-PGMA-AOCE exhibits a high initial capacity of 155 mAh g^{-1} and excellent capacity retention of 88% over 360 cycles at 1 C.

Keywords: composite electrolytes, ionic conductivity, mechanical strength, polymer brushes, lithium metal batteries

doi: 10.1360/SSC-2024-0082