

· 研究论文 ·

双重动态键协同构筑高自修复及高离子通导离子凝胶

廖锋¹ 李怡俊² 吴津田^{1*} 马建军^{1*} 陈宁^{2*}

(¹四川轻化工大学 材料科学与工程学院 自贡 643000)

(²四川大学高分子研究所 先进高分子材料全国重点实验室 成都 610065)

摘要 离子凝胶因其高安全性和宽电化学窗口, 在储能领域展现出广阔的应用前景. 然而, 现有离子凝胶往往难以同时兼顾高强度与动态特性, 导致力学性能、自修复能力和离子电导率之间难以平衡. 针对这一挑战, 本工作设计了一种新型离子凝胶电解质, 兼具良好柔性、高机械强度、宽电化学窗口以及快速自修复功能. 该电解质采用双重动态交联机制构建自修复体系: 一方面引入咪唑-锌(Im-Zn)金属配位作用, 形成动态高强度交联网络; 另一方面, 利用离子液体(IL)与聚合物链上-CF₃基团之间产生的离子-偶极(Ion-D)相互作用, 调控链段运动能力, 从而优化离子传输性能. 基于该结构, 离子凝胶实现了高达94%的自修复效率和80 kPa的拉伸强度. 此外, 该材料还具备0.36 mS/cm的高离子电导率、0.46的锂离子迁移数以及4.32 V的宽电化学窗口, 可全面改善固态锂电池的性能. 基于该离子凝胶组装的Li/LiFePO₄全电池在0.5 C倍率下循环500圈后, 容量保持率仍高达80%. 本工作揭示了超分子结构设计对离子凝胶中离子传输行为和链段运动特性的调控机制, 为高性能储能材料的发展提供了理论支撑.

关键词 固态锂电池; 离子凝胶; 离子-偶极; 金属配位; 自修复性

引用: 廖锋, 李怡俊, 吴津田, 马建军, 陈宁. 双重动态键协同构筑高自修复及高离子通导离子凝胶. 高分子学报, 2026, 57(4), 914-926.

Citation: Liao, F.; Li, Y. J.; Wu, J. T.; Ma, J. J.; Chen, N. Ionogel with synergistic dual dynamic bonds for high self-healing and ionic conductivity. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(4), 914-926.

离子凝胶由聚合物三维网络和锚定于其中的离子液体组成, 既具有成本低、力学性能可调、易加工等聚合物材料的优点, 也继承了离子液体的高离子电导率特性^[1-4]. 相较于水凝胶和有机凝胶, 离子凝胶具有不挥发、阻燃和低毒等特性, 因而成为新材料领域的研究热点, 在生物医用、储能以及传感等新兴领域展现出广泛的应用前景^[5,6]. 然而, 传统离子凝胶多采用共价交联网络构建高分子骨架, 缺乏动态特性. 在实际应用中, 尤其是在柔性器件经长期弯折、应力冲击或循环受力的情况下, 这类材料容易产生微裂纹甚至破坏, 最终导致器件功能失效, 限制了其实际

应用范围^[7,8]. 因此赋予离子凝胶自修复能力, 使其在受损后能够自主修复并恢复力学性能与功能特性, 具有重要的研究意义.

目前, 在自修复离子凝胶的结构中, 可通过引入动态共价键以及动态非共价键的方式实现自修复^[9]. 例如, Sun等^[10]借助离子-偶极相互作用成功制备出一种自修复离子凝胶电解质. 该电解质不仅展现出优异的离子传输性能, 还具有0.132 mS/cm的离子电导率, 以及0.61的锂离子转移数(t_{Li^+}). 该离子凝胶室温下可实现73%的力学性能恢复, 可提高锂电池的稳定性, 其制备的锂电池体系在0.2 C倍率下经过160次循环后,

2025-11-17收稿, 2025-12-30录用, 2026-02-09网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52303278, 52173043)和四川省科技计划(项目号 2024NSFSC2025).

* 通信联系人, E-mail: wjt@suse.edu.cn; jjma@suse.edu.cn; ningchen@scu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25292; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7545

容量保持率可达86%。此外, Deng等^[11]开发出由动态离子交联与非动态共价交联协同作用的柔性双交联网络离子凝胶, 离子电导率达1.79 mS/cm, 锂离子转移数为0.5; 由其制备的锂电池体系循环50次后容量保持率高达97%。尽管自修复离子凝胶的新型结构不断涌现、性能持续优化, 但基于单一动态交联体系的材料仍面临力学性能与离子电导率难以兼顾的挑战, 限制了其在锂电储能领域的实际应用^[12,13]。通过构建双动态交联网络, 可以协同利用多种动态键的独特优势, 在进一步提升综合性能的同时, 有望实现力学强度、自修复能力与高离子电导率三者之间的良好平衡, 为开发下一代高性能离子凝胶电解质开辟新的路径。

鉴于此, 本工作合成了新型双活性位点高分子聚(甲基丙烯酸三氟乙酯-乙烯基咪唑)(P(TFMA-VI))。利用VI单元中的孤对电子N活性位点与Zn²⁺形成金属配位键(Im-Z), 诱导离子凝胶电解质中强硬动态高分子交联网络的形成。同时, 通过TFMA单元中的电负性-CF₃活性位点与离子液体形成Ion-D相互作用。Ion-D作用的形成可提高离子液体与高分子骨架相容性, 一方面可优化链段运动, 实现离子电导率和自修效率的提升; 另一方面, 可调控Im-Z交联, 使得体系具有更为均匀的动态交联网络。最终协同调控电解质的力学性能, 优化离子传输环境, 实现高强度高柔性平衡, 加速修复过程并且保障锂电池长期稳定运行。

1 实验部分

1.1 主要原料

甲基丙烯酸三氟乙酯(TFMA, 99%)、乙烯基咪唑(VI, 98%)、偶氮二异丁腈(AIBN, 98%+, 使用前重结晶)、1-乙基-3-甲基咪唑啉双(三氟甲基磺酰基)亚胺(EmimTFSI, IL, 99%)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺锌(Zn(TFSI)₂, 98%)、乙腈(AN, 99.9%)、甲基丙烯酸甲酯(MMA, 99%)均购自上海泰坦科技股份有限公司; 双氟磺酰基亚胺锂(LiFSI, 99%)购自东莞市科路得新能源科技有限公司; N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯)购自成都市科隆化学品有限公司。

1.2 仪器与表征

使用核磁共振波谱测试仪(Avance NEO 600,

Ascend TM 400WB, 德国Bruker公司)和傅里叶红外光谱仪(FTIR Nicolet iS20, 美国Thermo Fisher Scientific公司)分析材料的化学结构, 扫描电子显微镜(SEM, JSM-5900LV)观察材料的微观形貌。使用热重分析仪(Zennium/IM6, 德国Zahner公司)以及示差扫描量热仪(STA 409 PC, 德国Netzsch公司)表征材料的热稳定性, 升温速率为10 °C/min。使用动态机械分析仪(DMA Q800)分析材料的动态力学性能, 扫描温度范围为-120~60 °C, 速率为3 °C/min。使用万能拉力机(Zwick/Roell Z020, 深圳凯强利)以60 mm/min的速度进行拉伸测试。使用凝胶渗透色谱(GPC, 美国Agilent公司PL-GPC 220)表征聚合物分子量及其分布, DMF为流动相, 流速1.0 mL/min。通过VASP软件包采用密度泛函理论(DFT)来确定相关的相互作用能。使用基于DFT的高斯16w软件计算结合能和吸附能。

使用电化学工作站(辰华CHI660e, 上海辰华仪器有限公司)进行交流阻抗、恒电位极化和电化学窗口测试。交流阻抗测试频率范围为0.1到1 MHz, 并加了10 mV的扰动电压。

通过公式(1)计算离子电导率(σ , mS/cm):

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

式中, L (cm)为聚合物电解质的厚度; R (Ω)为聚合物电解质膜的阻抗; S (cm²)为聚合物电解质膜与不锈钢片的接触面积。

通过公式(2)计算锂离子迁移数(t_{Li^+}):

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

式中, ΔV 为极化电压(0.01 V); I_0 为初始电流(A); I_s 为稳态电流(A); R_0 和 R_s 分别为极化前后聚合物电解质与电极之间的界面阻抗(Ω)。

采用线性扫描伏安法, 在电化学工作站上测试电解质的氧化极限电位。扫描电压范围为2~6 V, 扫描速度为1 mV/s。

将磷酸铁锂(LiFePO₄, LFP)与导电碳黑(SP)和PVDF按照质量比8:1:1混合, 分散于N-甲基吡咯烷酮(NMP)中。将所得到的浆液均匀地涂覆到铝箔上, 然后在80 °C鼓风烘箱中干燥过夜得到LFP正极极片。将极片裁剪为直径12 mm的圆片, 称重记录。随后, 将极片置于真空烘箱中, 80 °C下保持12 h, 转移至手套箱备用。

在充满氩气的手套箱, 组装锂金属电池全电

池(Li/聚合物离子凝胶电解质/LiFePO₄). 在 28 °C 下, 通过新威电池循环箱评估电池循环稳定性. 充放电电压范围设为 2.75~4.30 V, 倍率设为 0.5 C.

1.3 聚合物骨架 P(TFMA-VI) 的合成

按 12:1 的摩尔比将 TFMA 与 VI 单体加入反应器中, DMF 为溶剂, 单体浓度控制在 30 wt%; 随后加入占单体总质量 0.1% 的引发剂 AIBN, 在氩气惰性氛围保护下, 于 80 °C 条件下搅拌反应 24 h. 反应结束后, 将溶液沉淀提纯, 再将沉淀物转移至 80 °C 的真空烘箱中干燥 48 h, 最终得到共聚物 P(TFMA-VI).

为构建对照体系, 采用相同的聚合工艺按 12:1 的摩尔比将 MMA 与 VI 单体进行自由基共聚, 用于后续对比分析 Ion-D 相互作用对离子凝胶电解质性能的影响.

1.4 离子凝胶电解质 F-ionogel 的制备

在充满氩气的手套箱惰性环境中, 分别取 1 g 合成的 P(TFMA-VI) 与 P(MMA-VI) 聚合物骨架,

各加入适量(Zn(TFSI)₂)并充分混合, 其中 VI 与 Zn²⁺ 摩尔比控制在 4:1; 随后加入 3 g ILE (由 LiTFSI 与 EmimTFSI 按 1:1 摩尔比配制而成), 最后加入 6 g 乙腈溶剂. 溶解均匀后采用溶液浇筑法成膜并在室温下自然挥发 24 h 以去除乙腈溶剂, 最终制得自修复离子凝胶电解质, 分别命名为 F-ionogel 与 M-ionogel.

2 结果与讨论

2.1 P(TFMA-VI) 与 F-ionogel 的结构表征

如图 1 所示, 通过自由基共聚反应制备出的 P(TFMA-VI), 可兼具形成 Im-Z 金属配位键与 Ion-D 相互作用的能力, 为后续构建双重动态交联网络离子凝胶电解质奠定结构基础. 同时, Im-Z 与 Ion-D 均具有动态特性, 制备出的离子凝胶应具有自修复特性. 此外, 结合 IL 对分子链的塑化效应以及其提供 Li 离子自由传输通道, 可实现高离子电导率和高自修复效率.

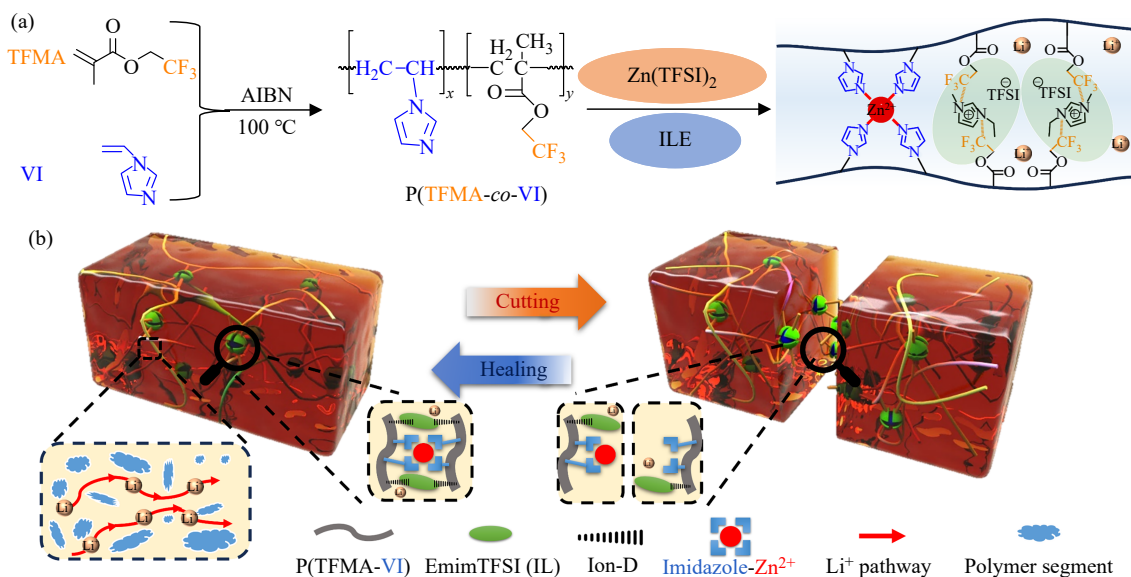


Fig. 1 (a) Preparation of F-ionogel; (b) Schematic illustration of Li⁺ conduction and self-healing of the designed F-ionogel.

为了研究自由基聚合制备的共聚物 P(TFMA-VI) 结构, 对其进行 ¹H-NMR 分析. 如图 2(a) 所示, 制备的 P(TFMA-VI) 没有出现 $\delta=5.9$ 和 5.4 的乙烯基特征峰, 表明单体已经充分参与自由基聚合. $\delta=1.43$ 处的质子峰可归属于 TFMA 结构单元 C-CH₃ 中的氢; $\delta=1.85\sim 1.92$ 的峰可归属于主链 TFMA 与 VI 结构单元 -CH₂- 中的质子; $\delta=4.63$ 的峰代表了 TFMA 结构单元侧基 -O-CH₂ 处的质子, $\delta=7.90$ 的峰对应于 VI 结构单元咪唑

环上的 C5-H. 根据位于 $\delta=4.63$ 与 $\delta=7.90$ 的峰面积计算可知, 聚合物结构中咪唑的摩尔占比 $F_{VI}=7.1\%$, 与单体投料的咪唑摩尔占比 7.5% 接近, 表明共聚结构与设计较吻合. 此外, 通过凝胶渗透色谱(GPC)表征 2 种聚合物骨架的分子量及其分布, 结果如图 2(b) 所示. P(TFMA-VI) 与 P(MMA-VI) 的重均分子量(M_w)分别为 5.86×10^4 与 5.78×10^4 g/mol, 多分散系数(M_w/M_n)分别为 2.04 和 1.84. 二者分子量及其分布无明显差异, 无局部链段聚集或断裂

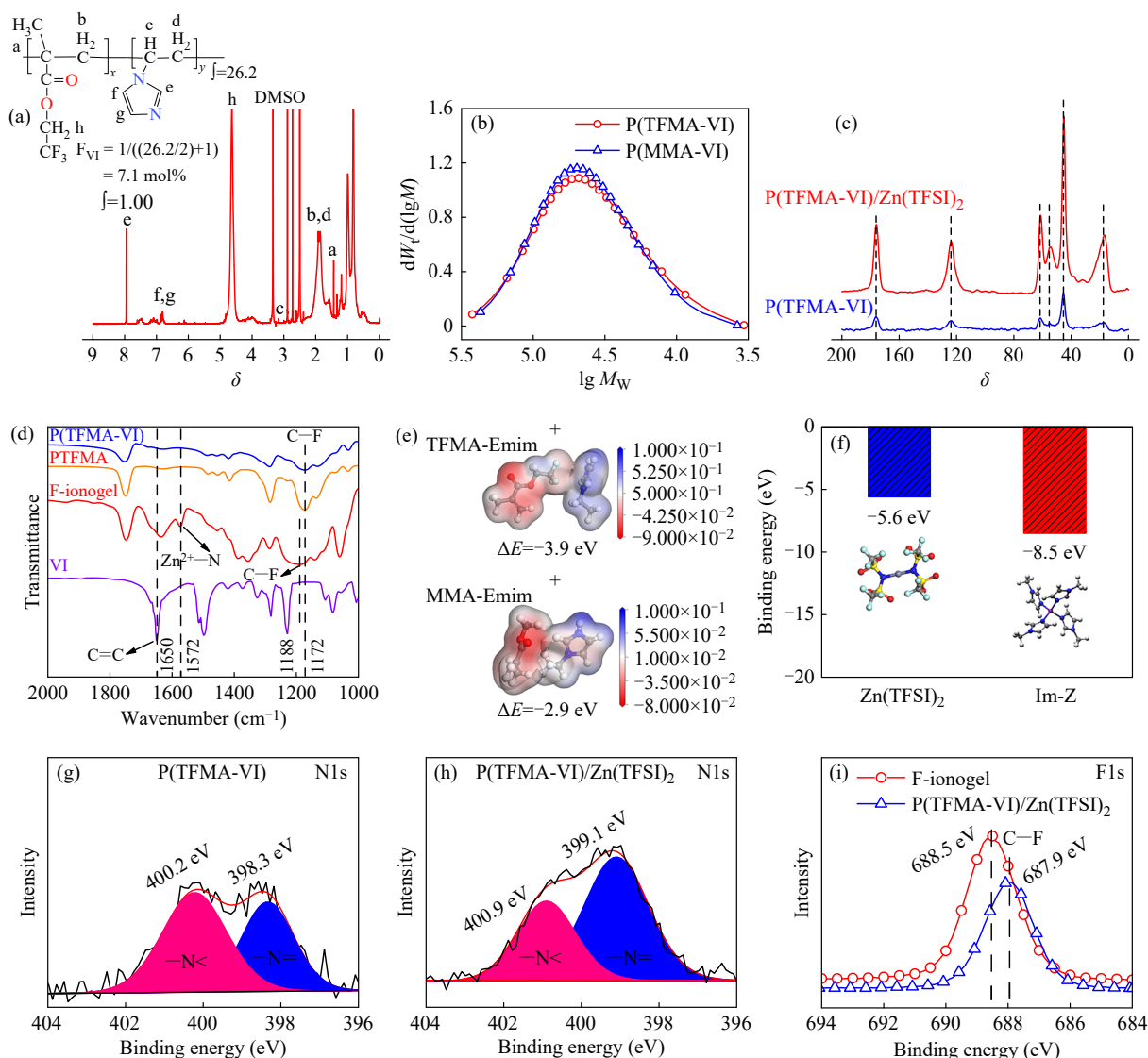


Fig. 2 (a) ^1H -NMR spectrum of P(TFMA-VI); (b) Molecular weight distributions of P(TFMA-VI) and P(MMA-VI); (c) ^{13}C -NMR spectra of P(TFMA-VI) and P(TFMA-VI)/Zn(TFSI) $_2$; (d) FTIR spectra of P(TFMA-VI), F-ionogel, PTFMA and VI; (e) ESP distributions of TFMA-Emim $^+$ and MMA-Emim $^+$; (f) The binding energies of Zn $^{2+}$ for TFSI $^-$ and VI; XPS N1s spectra of (g) P(TFMA-VI) and (h) P(TFMA-VI)/Zn(TFSI) $_2$; (i) XPS F1s spectra of P(TFMA-VI)/Zn(TFSI) $_2$ and F-ionogel.

导致的分布差异，进一步验证了聚合物链本身的结构均一性。

为进一步从分子层面证实 Im-Z 金属配位作用的形成，我们采用固体核磁共振(ssNMR)测试，对比分析 P(TFMA-VI) 与 P(TFMA-VI)/Zn(TFSI) $_2$ 混合物的谱图差异，结果如图 2(c) 所示。P(TFMA-VI)/Zn(TFSI) $_2$ 的 ^{13}C CPMAS 光谱显示出高分辨率的各向同性化学位移峰。由于金属配位作用，其化学位移发生了改变。P(TFMA-VI) 中咪唑氮相邻的碳(C5)的两个各向同性化学位移峰出现在 $\delta=124.00$ 处。引入 Zn(TFSI) $_2$ 后，Zn $^{2+}$ 的空轨道与咪唑环 N 原子的孤对电子形成配位，咪唑环电子云

密度重新分布，导致 C5 原子周围电子云密度增加，屏蔽效应增强，使得 P(TFMA-VI)/Zn(TFSI) $_2$ 中相应的碳化学位移峰降低至 $\delta=122.90$ [14]。

利用 P(TFMA-VI) 作为高分子骨架，引入 EmimTFSI 和 Zn(TFSI) $_2$ 构筑离子凝胶。通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)探究离子凝胶电解质的化学结构，结果如图 2(d) 所示。其中，位于 1650 cm^{-1} 的振动峰为咪唑单体 C=C 键的特征峰，但是在 P(TFMA-VI) 聚合物中未发现此峰，与前面核磁分析一致，表明体系已充分自由基聚合。值得注意的是，F-ionogel 中出现了位于 1572 cm^{-1} 的新特征峰，表明咪唑与 Zn $^{2+}$ 形成 Im-Z 金属配位键 [15]。

此外, 在 TFMA 均聚物 PTFMA 及 P(TFMA-VI) 共聚物中出现了归属于 C-F 键位于 1172 cm^{-1} 特征吸收峰, 引入 IL 后, 制备的 F-ionogel 的 C-F 键特征峰蓝移至 1188 cm^{-1} . 该现象表明, 聚合物链段中的 $-\text{CF}_3$ 活性位点与 EmimTFSI 中的咪唑阳离子形成了 Ion-D 相互作用, 该作用削弱了 C-F 键之间的结合能^[16], 进而导致其红外吸收峰向高波数移动. 此外, 为阐明 Ion-D 相互作用以及 Im-Z 配位作用的分子机制, 我们进行了分子动力学模拟. 如图 2(e) 所示, TFMA 与 Emim⁺ 的分子内电荷的不对称分布, 有利于形成 Ion-D 相互作用的静电梯度. 吸附能计算表明具有离子偶极作用体系的吸附能高达 3.9 eV ; 而缺乏 $-\text{CF}_3$ 活性位点的 MMA 与 Emim⁺ 仅有 2.9 eV 的吸附能, 表明 TFMA 链段与 Emim⁺ 通过离子偶极作用提升了高分子之间的作用力. 另一方面, 乙烯基咪唑与锌盐的结合能计算表明 Zn^{2+} 与咪唑分子之间的结合能 (-8.5 eV) 高于 Zn^{2+} 与 TFSI⁻ 之间的结合能 (-5.6 eV) (图 2(f)). 因此从热力学角度看, 锌离子与咪唑配位的能力明显强于与 TFSI⁻ 的结合, Zn^{2+} 更倾向于和咪唑分子形成稳定的配位结构, 而非与阴离子 TFSI⁻ 结合^[17].

为进一步验证离子凝胶中双重动态交联网络的存在, 对聚合物以及离子凝胶进行了 X 射线光电子能谱(XPS)测试, 图 2(g) 为 P(TFMA-VI) 的 N1s 曲线, 398.3 与 400.2 eV 处的特征峰分别属于咪

唑单元上的胺基 N ($-\text{N}<$) 和亚胺基 N ($-\text{N}=\text{}$)^[18]. 引入 $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ 后, 这 2 个特征峰分别偏移至 399.1 和 400.9 eV (如图 2(h) 所示), 进一步表明了 Im-Z 作用的形成. 同时, 在 F1s 谱图中(图 2(i)), 687.9 eV 处的特征峰对应 P(TFMA-VI) 聚合物骨架中 $-\text{CF}_3$ 基团的 C-F 键, 引入 EmimTFSI 后, 该特征峰偏移至 688.5 eV ^[19], 这是由于 $-\text{CF}_3$ 与阳离子 Emim⁺ 形成 Ion-D 作用.

为了明确动态键作用对离子凝胶结构和性能的影响, 以 M-ionogel 为对比样进行分析, 由于 P(MMA-VI) 分子中缺乏 $-\text{CF}_3$, 无法与离子液体中的咪唑鎓阳离子形成 Ion-D 作用, 因此 M-ionogel 中仅具有 Im-Z 作用. 如图 3(a) 所示, 从光学图像上可以看出, M-ionogel 的表面较为粗糙, 这种粗糙的表面也可以通过扫描电子显微镜(SEM)观测到. 同时从图 3(d) 可以看出, F-ionogel 表面光滑平整且具有较高透明度. 这是由于 P(TFMA-VI) 中的 $-\text{CF}_3$ 基团通过 Ion-D 作用提高其与 IL 的相容性, 使得体系更为均匀致密. 而 P(MMA-VI) 不含 $-\text{CF}_3$ 基团, 无法利用 Ion-D 作用提高离子液体的亲和性, 因此体系相容性较差. 此外, 如图 3(b)、3(c)、3(e) 和 3(f) 所示, 从能量色散光谱(EDS)以及表 1 元素定量分析中可以发现 F-ionogel 与 M-ionogel 中的 N、Zn 元素含量相差不大, 而 F-ionogel 具有更为均匀的 N 与 Zn 元素分布. 这是由于 M-ionogel 聚合物骨架 P(MMA-VI) 不含 $-\text{CF}_3$

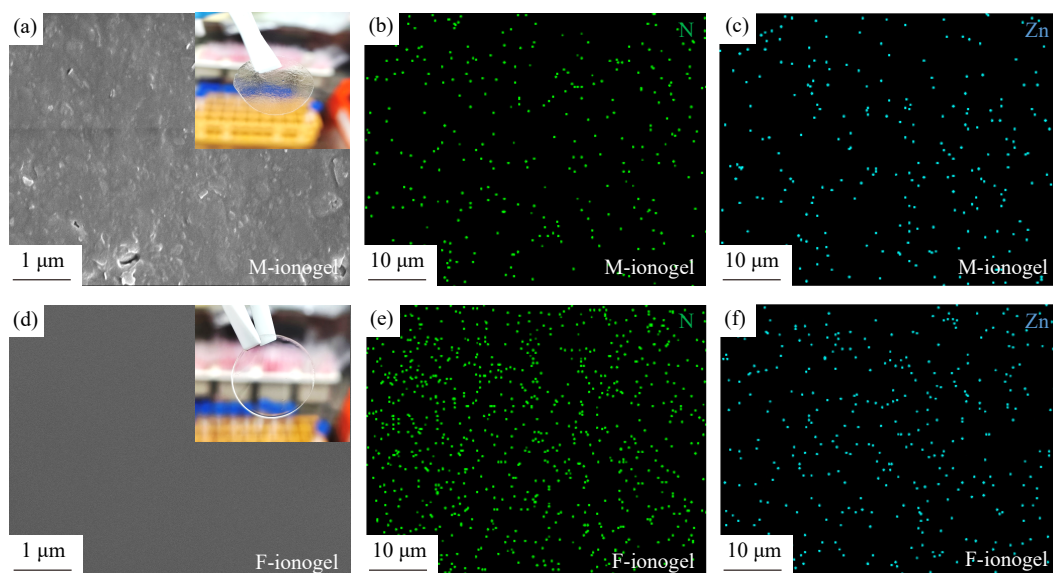


Fig. 3 (a) SEM image of M-ionogel (optical image displayed in the inset); EDS mapping of (b) N element and (c) Zn element of M-ionogel; (d) SEM images of F-ionogel (optical image displayed in the inset) and EDS mapping of (e) N element and (f) Zn element of F-ionogel.

Table 1 EDS quantitative element analysis of F-ionogel and M-ionogel.

Ionogels	Element content (wt%)					
	C	N	O	F	S	Zn
F-ionogel	29.84	11.50	17.62	27.92	12.11	1.00
M-ionogel	35.08	12.36	11.00	14.46	25.64	1.46

基团, 无法形成 Ion-D 作用, 导致 IL 与聚合物相容性差, 从而使得 N 元素以及 Zn^{2+} 与 N 配位的聚集; 而在 F-ionogel 中, P(TFMA-VI) 的 $-CF_3$ 基团通过 Ion-D 相互作用, 可提升 IL 与聚合物的相

容性. 继而将聚合物链段均匀分散于 ILE 中, 有利于 LiFSI 的解离, 最终体系中的 N 元素分布更均匀. 同时避免 VI 单元团聚, 咪唑环的均匀分布使 Zn^{2+} 的配位位点空间上更分散, 最终形成均匀的 Im-Z 交联网络, 有利于实现离子电导率和锂转移数的提升.

2.2 电解质的热力学性能

通过热重分析(TG)对离子凝胶的热稳定性进行分析, 结果如图4所示. F-ionogel 在 310.8 与 453.5 °C 出现 2 次明显分解(图4(a)), 分别对应电

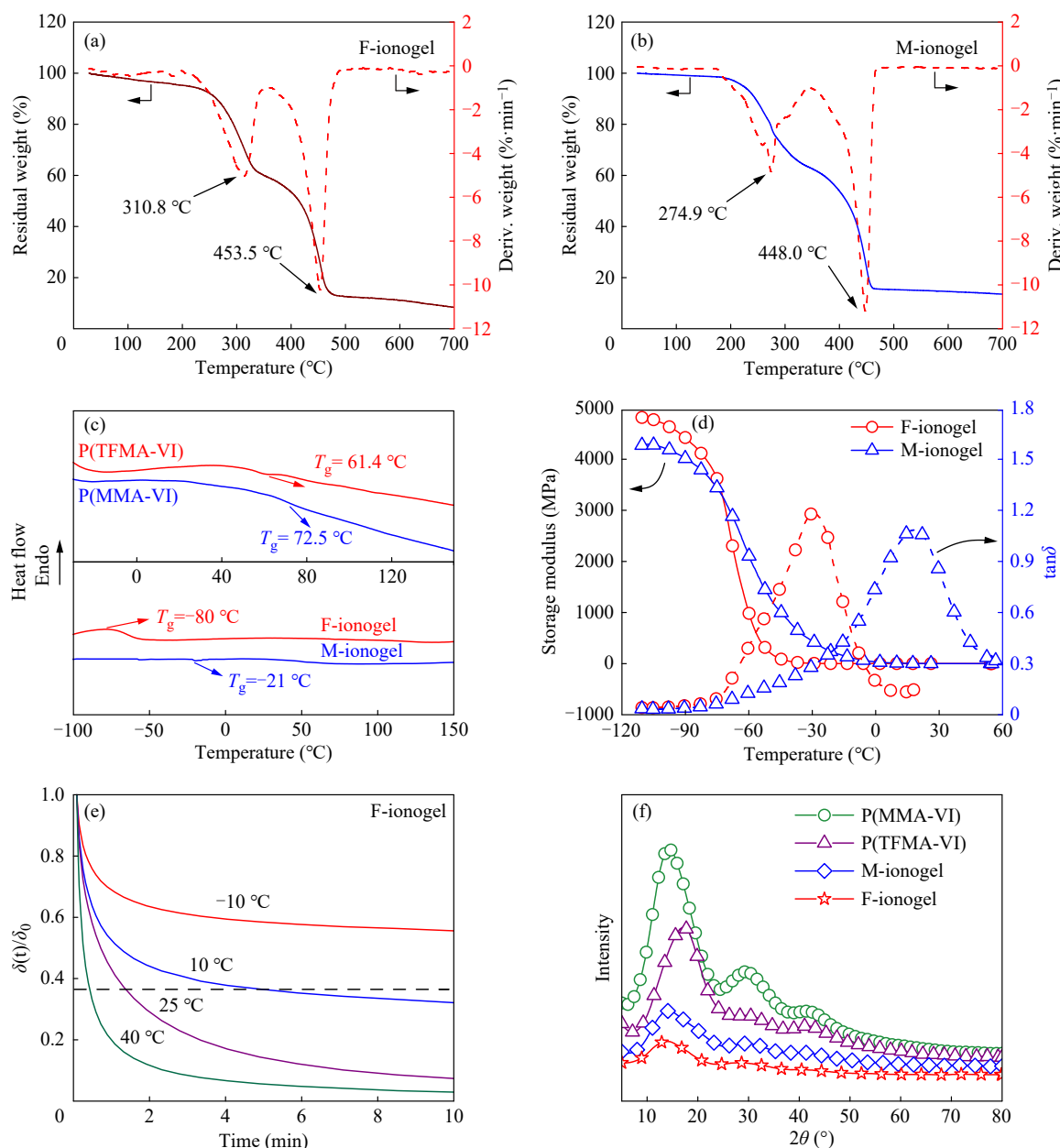


Fig. 4 TGA thermograms and DTG of (a) F-ionogel and (b) M-ionogel; (c) DSC thermograms of P(TFMA-VI), P(MMA-VI), F-ionogel and M-ionogel; (d) Storage moduli and loss factors of F-ionogel and M-ionogel; (e) Stress relaxation curves of F-ionogel at different temperatures; (f) XRD patterns of F-ionogel and M-ionogel.

解质中LiFSI的分解及(P(TFMA-VI))共聚物骨架的热降解过程^[20]. 相比之下, M-ionogel电解质膜的热稳定性显著降低, 其LiFSI分解温度与聚合物骨架降解温度分别降至274.9与448.0 °C (图4(b)). 这是由于F-ionogel中TFMA单元的电负性 $-CF_3$ 基团与离子液体形成的Ion-D相互作用, 可有效提升体系热稳定性.

为了研究离子凝胶中动态键对聚合物热运动行为的影响, 通过示差扫描量热法(DSC)对其玻璃化转变温度(T_g)进行分析. 结果如图4(c)所示, P(TFMA-VI)的 T_g (61.4 °C)略低于P(MMA-VI) (69.1 °C). F-ionogel的 T_g 为-80 °C, 远低于M-ionogel的玻璃化转变温度(-21 °C). F-ionogel与M-ionogel的 T_g 差异, 是由于聚合物骨架固有链段运动能力(含氟聚合物本身链段更柔软)与Ion-D相互作用协同增强离子液体塑化效果的共同结果. 其中, 聚合物骨架结构决定了 T_g 的基础水平, 而Ion-D作用则通过优化聚合物与离子液体界面相互作用, 进一步提升了塑化效率, 实现F-ionogel链段运动能力的大幅提升, 有利于体系的自修复和离子传导.

通过动态机械分析(DMA)进一步论证Ion-D作用对离子凝胶玻璃化转变的影响, 如图4(d)所示. 在低温区间(<-80 °C)时, 两种离子凝胶均呈现出玻璃态, 具有高模量特征. 当温度处于-80~40 °C时, F-ionogel储能模量在-60 °C开始发生骤降, 且损耗因子($\tan\delta$)的峰值温度(-60 °C)低于M-ionogel的峰值温度(-40 °C). 这一现象表明F-ionogel的分子链段可在更低温度下实现自由运动, 玻璃化转变温度更低, 进一步证实了F-ionogel中的Ion-D相互作用提升了聚合物与离子液体的相容性, 使离子液体更高效地塑化高分子链, 有效减少链段运动阻力^[21]; 而M-ionogel不含 $-CF_3$ 活性位点, 无法形成Ion-D作用, 离子液体塑化效果差, 交联刚性强, 导致其储能模量整体偏高, 且链段运动启动温度更高^[22,23]. 由此可知, F-ionogel优异的链段运动能力, 不仅为其提供了良好的力学柔性, 还为自修复过程和离子传输奠定了结构基础. 此外, 离子凝胶的自修复性能可归因于Im-Z配位作用的动态性行为. 图4(e)比较了F-ionogel在不同温度下的应力松弛行为. 在-10 °C时, F-ionogel迅速释放了20%的应力, 随后出现应力平台. 随着温度从10 °C升至40 °C,

F-ionogel的松弛时间从5 min减少到30 s, 而且最终松弛程度由45%增加至100%. 这些结果表明, 在较低温下(<10 °C), Im-Z金属配位作用受到限制, 交联网络几乎“冻结”. 在适当温度下, Im-Z交联网络被激活, 并随着温度升高松弛速率加快, 体现出其温度依赖性. 在室温(25 °C)时, 经过0.5 h, F-ionogel的应力松弛百分比稳定在98%, 达到了完全的应力松弛, 表明聚合物网络中不存在非动态片段^[24].

为进一步验证离子-偶极相互作用的塑化机制, 对2种聚合物骨架及其制备的离子凝胶进行了X射线衍射分析(XRD). 如图4(f)所示, 结果显示离子液体对两种聚合物骨架均有一定的塑化作用, 其制备的离子凝胶均未出现尖锐的晶体衍射峰. M-ionogel在 $2\theta=14^\circ$ 、 30° 以及 42° 处出现宽化的“馒头峰”, 而F-ionogel仅在 $2\theta=14^\circ$ 处显示出宽峰, 且强度更低, 这是由于Ion-D相互作用的塑化机制削弱了F-ionogel中分子的局部聚集, 使F-ionogel的分子排列更松散、无序度更高, 这有利于锂离子的迁移和离子凝胶的自修复性能^[25,26].

2.3 自修复性能表征

本体系中, F-ionogel离子凝胶的高分子之间富含Ion-D与Im-Z动态作用力, 不含共价交联, 结合其高链段运动能力, 因此具有优异的自修复特性. 为了直观评估离子凝胶的自修复能力, 将离子凝胶电解质F-ionogel切割, 将其中一部分凝胶采用红色油性染料进行染色处理(图5(a))^[27]. 将切割后的F-ionogel样品在室温下静置接触1小时后可成功实现自修复, 修复后的凝胶仍具有优异的柔韧性. 从SEM图中也可以发现切割界面的愈合以及界面处无明显缝隙或结构缺陷(图5(b)).

为获得更精确的自修复效率, 对自修复后的F-ionogel离子凝胶电解质进行拉伸测试. 结果如图5(c)和5(d)所示, 未切割的F-ionogel展现出优异的柔性与强度, 其断裂伸长率可达374%, 断裂强度为81.9 kPa. 而M-ionogel虽具有更高的断裂强度(208.5 kPa), 但这一性能源于其缺乏Ion-D作用塑化分子链, 使得高分子链段过于刚性. 值得注意的是, M-ionogel不均匀交联形成的刚性微区仅在局部引发断裂, 未完全限制整体链段的有限拉伸, 最终导致与F-ionogel断裂应变的差异不大. 从自修复效果来看, F-ionogel修复前后

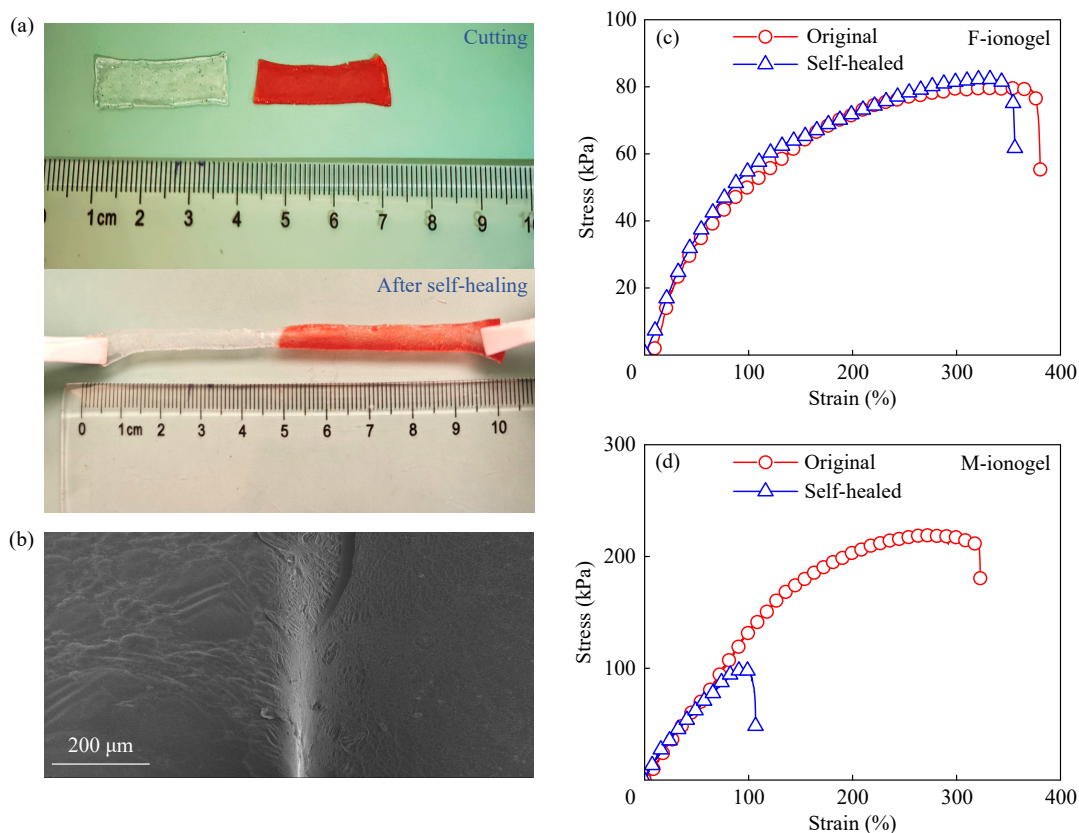


Fig. 5 (a) Optical images showing the self-healing of F-ionogel cut into two pieces and contacted. The healed ionogel could be dragged without breaking after 1 h contacting; (b) SEM image of the healed ionogel. Stress-strain curves of F-ionogel (c) and M-ionogel (d) before and after self-healing.

的应力-应变曲线高度吻合, 从断裂伸长率指标计算, 其自修复效率高达94%. 然而, M-ionogel修复后力学性能出现明显衰减, 断裂伸长率的修复效率仅为31%. 这一对比表明, 虽然M-ionogel凭借低链段运动能力获得更高强度, 但是自修复性能较差, 在凝胶破坏后力学性能明显衰减. 而F-ionogel通过Ion-D与Im-Z的协同作用, 成功实现了力学强度与动态修复能力的平衡.

2.4 离子传导及储能性能表征

高的锂离子转移数(t_{Li^+})可实现锂离子电池的快速充放电, 以及对锂枝晶有效抑制, 是电解质的重要参数. 图6(a)和6(b)分别为Li/F-ionogel/Li和Li/M-ionogel/Li电池体系的电流-时间曲线(插图为极化前后的电化学阻抗谱). 通过公式(2)计算, F-ionogel电解质的 $t_{Li^+}=0.46$; 而M-ionogel电解质的 t_{Li^+} 仅为0.11. 这一结果可归因于F-ionogel中特有的Ion-D相互作用可有效塑化高分子链段, 为锂离子构建更通畅的传输通道, 进而显著提升其 t_{Li^+} ; 而M-ionogel因缺乏该作用, 链段结构致密, 阻碍锂离子迁移, 导致 t_{Li^+} 偏低.

同时, 采用电化学阻抗谱(EIS)对离子凝胶电解质的离子电导率进行表征, 结果如图6(c)所示. 根据公式(1)计算可得, F-ionogel电解质表现出较高离子电导率($\delta=0.36$ mS/cm), 而M-ionogel电解质因缺乏Ion-D作用对分子链的塑化效果, 高分子链结构过于稠密, 阻碍了离子传输路径, 导致离子电导率远低于F-ionogel (仅为0.07 mS/cm).

为进一步揭示电解质中FSI阴离子的配位环境对离子电导率的调控机制, 对离子凝胶进行拉曼光谱测试分析(图6(d)和6(e)). 从图中可以看出, 在纯IL中可以检测到属于游离TFSI的741.5和1244.0 cm^{-1} 的2个峰. 随着LiFSI的加入, 制备的ILE体系中出现了位于745.0和1246.0 cm^{-1} 处的峰对应于 Li^+ 和TFSI的配位结构^[28], 以及位于1216.0 cm^{-1} 属于游离FSI的振动信号^[29]. 这种现象表明锂盐被解离的同时, 有一部分来源于IL的TFSI会与锂盐解离 Li^+ 重新配位. 另一方面, ILE中还出现了位于1222.0 cm^{-1} 的 Li^+ 与FSI配位峰^[30]. Weng等^[29]的研究证明这种现象属于

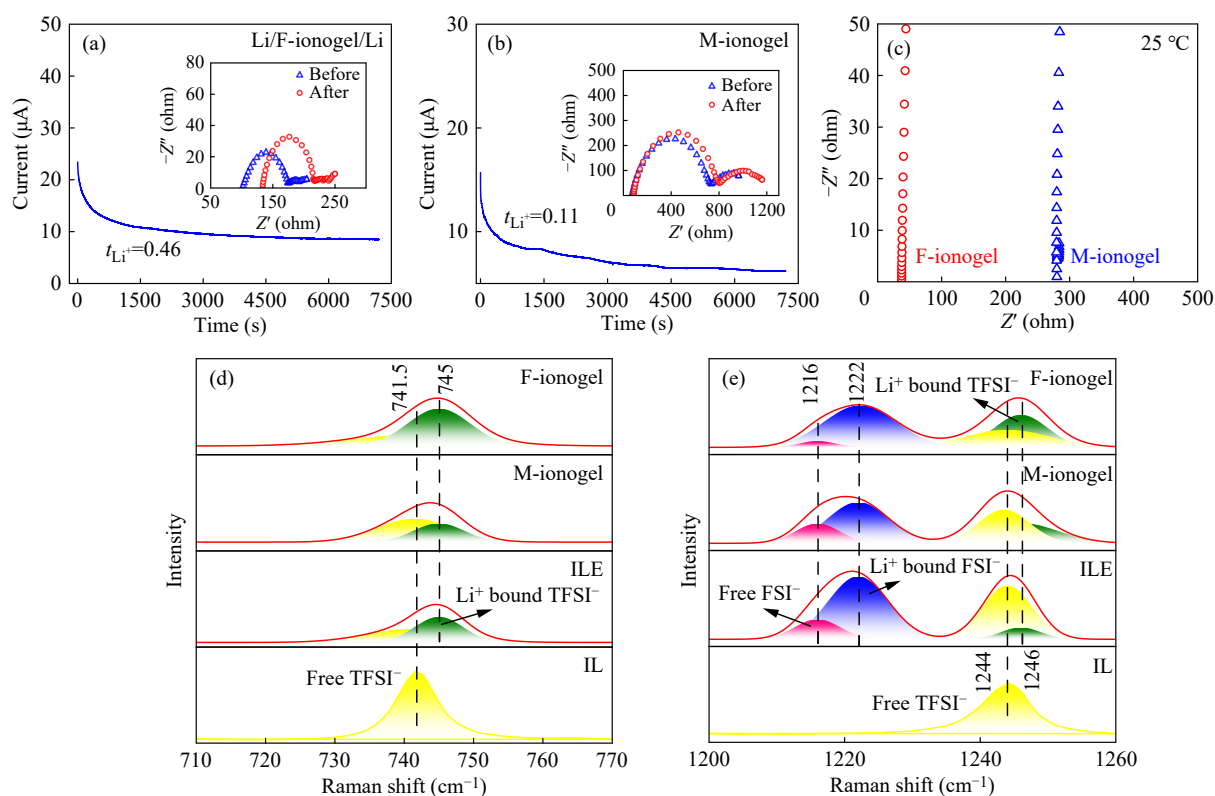


Fig. 6 The current-time curves of (a) Li/F-ionogel/Li and (b) Li/M-ionogel/Li (the battery EIS before and after polarization are displayed in the inset); (c) EIS of SS/electrolyte/SS batteries at room temperature; (d, e) Raman spectra of neat IL, ILE, M-ionogel and F-ionogel at different Raman shift regions.

FSI⁻和TFSI⁻同步溶剂化效应,共同构建了离子传输的微观环境,有利于锂负极侧SEI的形成.在离子凝胶体系中,F-ionogel体系中游离态FSI⁻和TFSI⁻阴离子占比会明显低于M-ionogel体系.可见,体系中Ion-D作用可促进Li⁺与阴离子配位,这种高配位结构可促进富含LiF的固态电解质界面(SEI)层形成^[31,32],而稳定且致密的LiF基SEI层能有效降低界面阻抗、优化离子传输路径,这也为F-ionogel电解质更优异的离子电导率提供了界面层面的解释.

通过线性扫描伏安法(LSV)测试电解质电化学窗口(图7(a)),F-ionogel体系展现出4.32 V的电化学窗口,明显高于M-ionogel体系,表明F-ionogel中Ion-D与Im-Z双交联网络可提高电解质材料的高压稳定性^[33].为了验证这种离子凝胶在锂电储能的实际应用价值,本工作以其为电解质组装了Li/LiFePO₄全电池,并在室温下评估电池充放电循环性能.图7(b)为该电池在0.1 C至1.0 C放电倍率下的倍率性能,Li/F-ionogel/LiFePO₄电池的首圈放电比容量分别为166.6、160.5、144.0和114.3 mAh·g⁻¹,当电流恢复到0.5 C时,电池

容量保持在99%以上.相比之下,Li/M-ionogel/LiFePO₄电池比容量仅为146.3、154.6、140.9、114.2和139.3 mAh·g⁻¹.这表明F-ionogel体系倍率性能和可逆性能优于M-ionogel体系.如图7(c)所示,Li/LFP全电池在0.5 C倍率下长期稳定循环500圈后,容量保持率仍超过80%.然而,使用M-ionogel组装的全电池在470次循环后出现损坏,库伦效率和比容量急剧下降.因此F-ionogel得益于Ion-D与Im-Z协同作用,提升了离子传输性能,同时有利于提升其与锂金属界面的稳定性,为电池长效稳定运行提供保障.

表2将所制备的F-ionogel与目前文献报道的其他离子凝胶体系进行了对比,结果显示,已报道的双重动态键离子凝胶,多聚焦于两种动态键的功能简单叠加^[34,35],未形成对凝胶网络结构的主动调控,而本工作通过Im-Z金属配位键与Ion-D相互作用的协同效应,为F-ionogel构建起“交联网络—链段运动—离子传输”的联动调控体系.在各性能维度均展现出更优的协同平衡效果,充分证明F-ionogel在锂电池应用场景中具有更突出的综合性能优势.

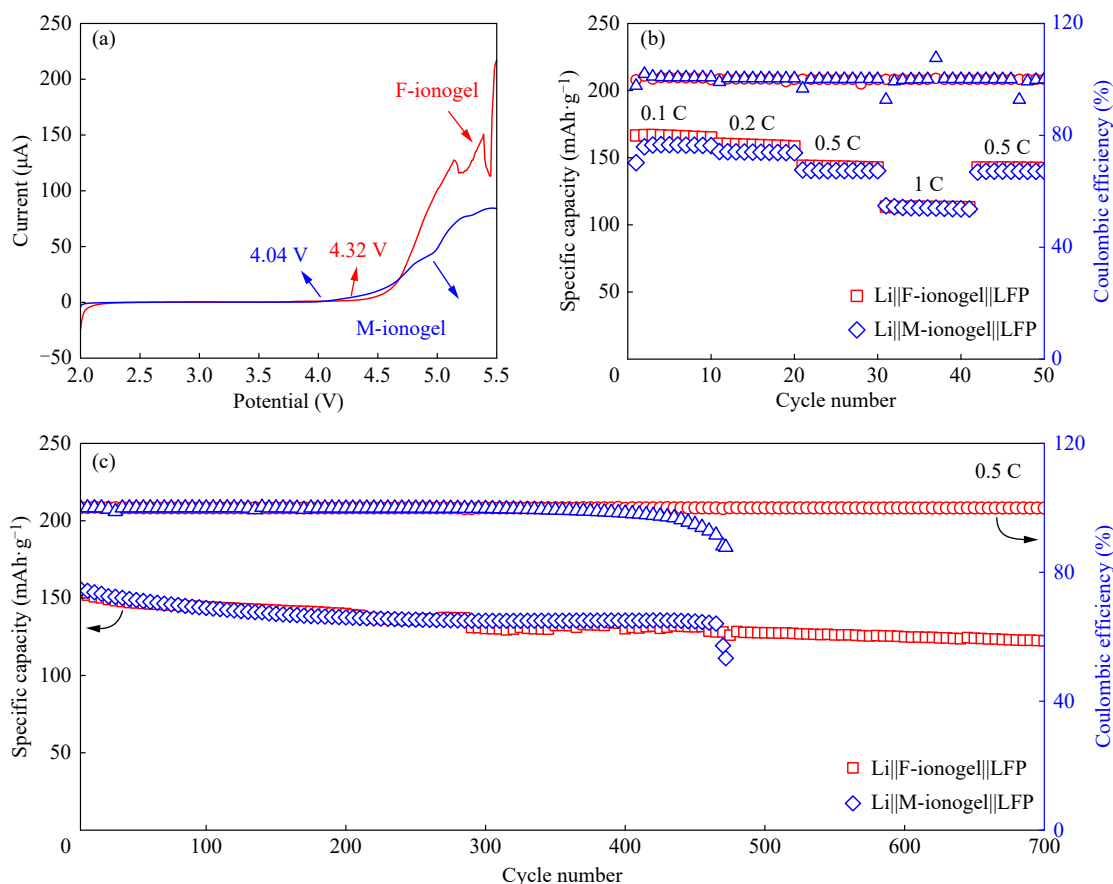


Fig. 7 (a) LSV curves of F-ionogel and M-ionogel; (b) Rate capacities of Li/LFP cell with F-ionogel and M-ionogel; (c) Cycling performance of Li/F-ionogel/LFP and Li/M-ionogel/LFP batteries at 0.5 C under 28 °C.

Table 2 Comparison in performances of various ionogels reported in the literatures.

Self-healing mechanisms	σ (mS/cm)	t_{Li^+}	Tensile strength (kPa)	Self-healing efficiency	Cycling performance	Ref.
Metal-ligand/ion-dipole	0.36	0.46	80	94 % (1 h, RT)	80.0% after 500 cycles	This work
Multiple hydrogen bonds	1.0	0.26	10	70.5 % (1 h, 55 °C)	99.7% after 120 cycles	[9]
Ion-dipole	0.132	0.61	750	73 % (20 min, RT)	86.0% after 160 cycles	[10]
Ion cross-linking/covalent cross-linking	1.79	0.50	110	Not healable	97.0% after 50 cycles	[11]
Ion-Dipole	0.37	0.57	5100	80 % (1 h, RT)	97.1% after 250 cycles	[19]
Ion-Dipole	0.34	0.46	-	Healable (RT)	92.0% after 300 cycles	[34]
Zwitterionic dipole-dipole	0.48	0.51	230	Healable (50 °C)	About 30.0% after 100 cycles	[35]

3 结论

针对现有离子凝胶电解质难以兼顾力学性能、自修复性与离子导电性的关键问题，提出了一种双重动态交联策略，成功制备出高性能自修复离子凝胶电解质(F-ionogel)。结构表征表明，F-ionogel电解质中双重动态交联作用有效优化凝胶内部网络结构、链段运动行为以及离子传导路径。该电解质展现出优异的综合性能：断裂伸长

率达到374%，自修复效率高达94%；其室温离子电导率达0.36 mS/cm，锂转移数为0.46，电化学窗口拓宽至4.32 V。基于该电解质组装的锂离子电池在0.5 C倍率下循环500圈后，容量保持率仍保持在80%以上。上述结果充分表明，通过双重动态交联机制，成功实现了离子凝胶电解质在力学性能、自修复性能与电化学性能之间的协同提升，为面向固态锂金属电池的高性能电解质设计提供了新思路。

REFERENCES

- 1 Yun, Y. S.; Choi, J. A.; Kim, D. W. Lithium polymer batteries assembled with *in situ* cross-linked gel polymer electrolytes containing ionic liquid. *Macromol. Res.*, **2013**, 21(1), 49–54.
- 2 Hyun, W. J.; Thomas, C. M.; Hersam, M. C. Nanocomposite ionogel electrolytes for solid-state rechargeable batteries. *Adv. Energy Mater.*, **2020**, 10(36), 2002135.
- 3 Lu, Y. Y.; Korf, K.; Kambe, Y.; Tu, Z. Y.; Archer, L. A. Ionic-liquid-nanoparticle hybrid electrolytes: applications in lithium metal batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53(2), 488–492.
- 4 Osada, I.; De Vries, H.; Scrosati, B.; Passerini, S. Ionic-liquid-based polymer electrolytes for battery applications. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(2), 500–513.
- 5 Yang, X. F.; Liu, G. Q.; Peng, L.; Guo, J. H.; Tao, L.; Yuan, J. Y.; Chang, C. Y.; Wei, Y.; Zhang, L. N. Highly efficient self-healable and dual responsive cellulose-based hydrogels for controlled release and 3D cell culture. *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, 27(40), 1703174.
- 6 Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat. Mater.*, **2009**, 8(8), 621–629.
- 7 Dubal, D. P.; Chodankar, N. R.; Kim, D. H.; Gomez-Romero, P. Towards flexible solid-state supercapacitors for smart and wearable electronics. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47(6), 2065–2129.
- 8 Li, J.; Qiao, J. L.; Lian, K. Hydroxide ion conducting polymer electrolytes and their applications in solid supercapacitors: a review. *Energy Storage Mater.*, **2020**, 24, 6–21.
- 9 Guo, P. L.; Su, A. Y.; Wei, Y. J.; Liu, X. K.; Li, Y.; Guo, F. F.; Li, J.; Hu, Z. Y.; Sun, J. Q. Healable, highly conductive, flexible, and nonflammable supramolecular ionogel electrolytes for lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(21), 19413–19420.
- 10 Sun, Y. X.; Gao, L. J.; Xie, H. M.; Liu, J. Self-healing poly(ionic liquid) gel polymer electrolytes for high-performance lithium metal batteries enabled by ion-dipole interactions. *J. Power Sources*, **2025**, 649, 237465.
- 11 Deng, W. N.; Liu, W. M.; Zhu, H.; Chen, L.; Liao, H. Y.; Chen, H. Click-chemistry and ionic cross-linking induced double cross-linking ionogel electrolyte for flexible lithium-ion batteries. *J. Energy Storage*, **2023**, 72, 108509.
- 12 Yu, Z. C.; Wu, P. Y. Underwater communication and optical camouflage ionogels. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(24), 2008479.
- 13 Li, R. J.; Fang, Z.; Wang, C.; Zhu, X. L.; Fu, X. L.; Fu, J. J.; Yan, W. W.; Yang, Y. Six-armed and dicationic polymeric ionic liquid for highly stretchable, nonflammable and notch-insensitive intrinsic self-healing solid-state polymer electrolyte for flexible and safe lithium batteries. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 430, 132706.
- 14 Kidambi, S. S.; Lee, D. K.; Ramamoorthy, A. Interaction of Cd and Zn with biologically important ligands characterized using solid-state NMR and *ab initio* calculations. *Inorg. Chem.*, **2003**, 42(9), 3142–3151.
- 15 Cho, S.; Lee, H.; Je, S.; Lee, J.; Bae, S.; Kim, T. A.; Lee, J. Enhancing shock wave energy dissipation in metallosupramolecular polymer by tuning metal-imidazole coordination interactions. *Polym. Test.*, **2025**, 150, 108885.
- 16 Qiu, W. L.; Chen, G. Q.; Zhu, H.; Zhang, Q.; Zhu, S. P. Enhanced stretchability and robustness towards flexible ionotronics *via* double-network structure and ion-dipole interactions. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 434, 134752.
- 17 Jiang, Y.; Zhao, S. Q.; Xiao, X. Y.; Pi, J. Q.; Wang, Y. L.; Yi, N.; Zou, L. J.; Xu, Z. X.; Xiao, Y. H.; Ao, X.; Ding, G. N.; Zhou, W. H.; Zhou, N. G.; Xue, Z. G. Poly(benzoxazine)-based gel polymer electrolytes for lithium metal batteries with ultralong lifespans. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(42), e202510997.
- 18 Li, Y. W.; Xu, S. K.; Zhang, Y. Y.; Du, R.; Li, R.; Xing, Y. J. Rich active sites ZIF-8 base on imidazole-based deep eutectic solvents for rapid adsorption of acid fuchsin and competitive adsorption. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2025**, 381, 113351.
- 19 Gao, L. J.; Jiang, W. B.; Zhang, X. R.; Sun, Y. X.; Chen, K.; Li, W. L.; Xie, H. M.; Liu, J. A self-healing poly(ionic liquid) block copolymer electrolyte enabled by synergetic dual ion-dipole interactions. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 479, 147822.
- 20 Guo, Y. B.; Zhang, M.; Ge, Z.; Fang, Z. X.; Xu, Z. Q.; Wu, J. T.; Wu, M. Q. Electrostatic force-tailored PEO-based solid electrolyte with fast Li⁺ transport for ultra-robust lithium metal batteries. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(23), 2419998.
- 21 陈心怡, 李瑀, 封伟. 基于两性离子的自修复准固态聚合物电解质. *高分子学报*, **2022**, 53(11), 1349–1357.
- 22 巫文强. 可逆交联功能含氟弹性体的制备与研究. 四川大学博士学位论文, **2023**.
- 23 Whba, R.; Su'ait, M. S.; TianKhoon, L.; Ibrahim, S.; Mohamed, N. S.; Ahmad, A. *In-situ* UV cured acrylonitrile grafted epoxidized natural rubber (ACN-g-ENR)-LiTFSI solid polymer electrolytes for lithium-ion rechargeable batteries. *React. Funct. Polym.*, **2021**, 164, 104938.

- 24 Li, F. D.; Nguyen, G. T. M.; Vancaeyzeele, C.; Vidal, F.; Plesse, C. Photopolymerizable ionogel with healable properties based on dioxaborolane vitrimer chemistry. *Gels*, **2022**, 8(6), 381.
- 25 Wang, Z. Y.; Wang, Y. M.; Zhai, P.; Poldorn, P.; Jungsuttiwong, S.; Yuan, S. A cation-dipole-reinforced elastic polymer electrolyte enabling long-cycling quasi-solid-state lithium metal batteries. *J. Energy Chem.*, **2022**, 75, 340–348.
- 26 Wang, C.; Li, R. J.; Chen, P.; Fu, Y. S.; Ma, X. Y.; Shen, T.; Zhou, B. J.; Chen, K.; Fu, J. J.; Bao, X. F.; Yan, W. W.; Yang, Y. Highly stretchable, non-flammable and notch-insensitive intrinsic self-healing solid-state polymer electrolyte for stable and safe flexible lithium batteries. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(8), 4758–4769.
- 27 赵姣, 孙少妮, 姜春胜, 孙丽丽, 曹学飞. 具有多刺激响应行为和自修复能力的纤维素纳米晶增强聚乙烯醇水凝胶. 北京林业大学学报, **2025**, 47(6), 152–161.
- 28 Cai, Y. C.; Hou, Y. P.; Lu, Y.; Zhang, Q.; Yan, Z. H.; Chen, J. Ionic liquid electrolyte with weak solvating molecule regulation for stable Li deposition in high-performance Li-O₂ batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(17), e202218014.
- 29 Weng, C. C.; Ma, L.; Wang, B. F.; Meng, F. Y.; Yang, J. Q.; Ji, Y. Y.; Liu, B. T.; Mai, W. J.; Huang, S. M.; Pan, L. K.; Li, J. L. Single-solvent ionic liquid strategy achieving wide-temperature and ultra-high cut-off voltage for lithium metal batteries. *Energy Storage Mater.*, **2024**, 71, 103584.
- 30 Liu, X.; Zarrabeitia, M.; Mariani, A.; Gao, X. P.; Schütz, H. M.; Fang, S.; Bizien, T.; Elia, G. A.; Passerini, S. Enhanced Li⁺ transport in ionic liquid-based electrolytes aided by fluorinated ethers for highly efficient lithium metal batteries with improved rate capability. *Small Meth.*, **2021**, 5(7), 2100168.
- 31 Zhu, S. D.; Chen, J. Dual strategy with Li-ion solvation and solid electrolyte interphase for high Coulombic efficiency of lithium metal anode. *Energy Storage Mater.*, **2022**, 44, 48–56.
- 32 Zhang, W. N.; Yang, T.; Liao, X. B.; Song, Y.; Zhao, Y. All-fluorinated electrolyte directly tuned Li⁺ solvation sheath enabling high-quality passivated interfaces for robust Li metal battery under high voltage operation. *Energy Storage Mater.*, **2023**, 57, 249–259.
- 33 Tian, R. Z.; Yin, S.; Wang, Z. Y.; Liu, K.; Zhang, L. Q.; Zhu, L. Y. Improved interfacial contact and electrochemical performance of highly Ni-rich LiNi_xCoyMn_{1-x-y}O₂ (x>90%) cathode in all-solid-state lithium battery. *Energy Storage Mater.*, **2024**, 68, 103350.
- 34 Li, T.; Hu, A. J.; Li, Y. J.; Yang, B. R.; Li, K.; Chen, K.; Jiang, J. Y.; Li, F.; Seh, Z. W.; Wang, J.; Long, J. P. Multifunctional polyfluoride ionogel-encapsulated lithium anodes for durable and safe pouch cells under harsh conditions. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(45), 2507310.
- 35 D'Angelo, A. J.; Panzer, M. J. Design of stretchable and self-healing gel electrolytes via fully zwitterionic polymer networks in solvate ionic liquids for Li-based batteries. *Chem. Mater.*, **2019**, 31(8), 2913–2922.

Research Article

Ionogel with Synergistic Dual Dynamic Bonds for High Self-healing and Ionic Conductivity

Feng Liao¹, Yi-jun Li², Jin-tian Wu^{1*}, Jian-jun Ma^{1*}, Ning Chen^{2*}

(¹School of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000)

(²State Key Laboratory of Polymer Materials, Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065)

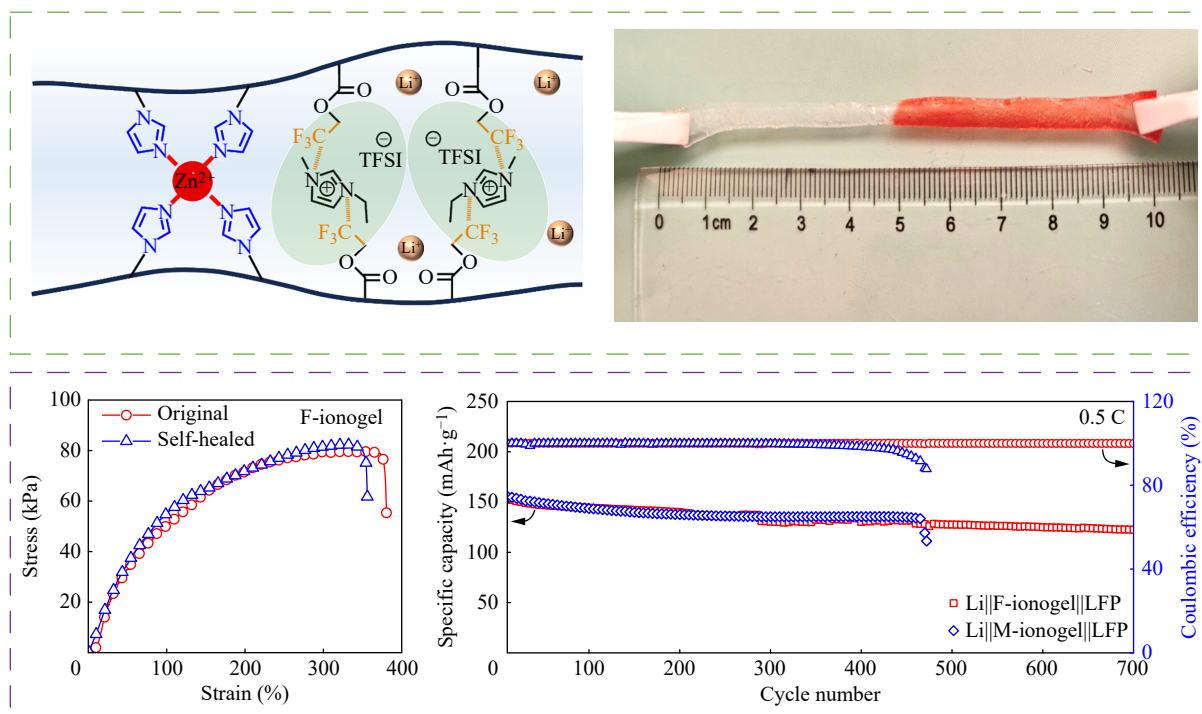
Abstract Ionogels, known for their high safety and wide electrochemical windows, show great potential in energy storage. However, existing ionogels often struggle to balance high strength with dynamic properties, making it difficult to achieve an optimal combination of mechanical performance, self-healing capability, and ionic conductivity. To address this challenge, this study presents a novel ionogel electrolyte that integrates good

* Corresponding authors: Jin-tian Wu, E-mail: wjt@suse.edu.cn

Jian-jun Ma, E-mail: jjma@suse.edu.cn

Ning Chen, E-mail: ningchen@scu.edu.cn

flexibility, high mechanical strength, a wide electrochemical window, and rapid self-healing functionality. The self-healing system of the electrolyte is constructed through a dual dynamic crosslinking mechanism: on one hand, imidazole-zinc (Im-Z) metal coordination is introduced to form a dynamic high-strength crosslinked network; on the other hand, ion-dipole (Ion-D) interactions between the ionic liquid (IL) and $-\text{CF}_3$ groups on the polymer chains are utilized to regulate chain segment mobility, thereby optimizing ion transport performance. Owing to this structure, the ionogel achieved a high self-healing efficiency of 94% and a tensile strength of 80 kPa. Moreover, the material exhibits a high ionic conductivity of 0.36 mS/cm, lithium-ion transference number of 0.46, and wide electrochemical window of 4.32 V, all of which contribute to the comprehensive improvements in the performance of solid-state lithium batteries. A Li/LiFePO₄ full cell assembled with this ionogel maintained a capacity retention rate as high as 80 % after 500 cycles at 0.5 C. This study elucidates the regulatory mechanism of supramolecular structural design on ion transport behavior and chain segment dynamics in ionogels, providing a theoretical basis for developing high-performance energy storage materials.



Keywords Solid-state lithium battery; Ionogel; Ion-dipole; Metal ligand; Self-healing performance