

· 研究论文 ·

## 锂内盐两性离子聚合物电解质的制备与电化学性能研究

刘书畅<sup>1,2</sup> 吴海莹<sup>1,2</sup> 张灵芝<sup>1,2\*</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院可再生能源重点实验室 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室  
中国科学院广州能源研究所 广州 510640)  
(<sup>2</sup>中国科学技术大学 合肥 230026)

**摘要** 与有机电解液相比, 聚合物电解质可以有效提高电池的安全性和能量密度, 但离子电导率低、电化学窗口较窄和对锂金属不稳定等问题限制了其实际应用. 本文工作通过自由基共聚制备了一种复合锂内盐两性离子聚合物(P(AMPSLi-IL)). 通过静电纺丝技术将不同质量比的P(AMPSLi-IL)和聚乙烯醇(PVA)制备为一系列的纳米纤维膜(PVA-P(AMPSLi-IL)), 其热分解温度为280 °C, 其中PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub>的拉伸强度最大为13.8 MPa. 将双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)溶于碳酸乙烯酯(EC)中, 配制1 mol·L<sup>-1</sup>的溶液作为基础电解液. 纤维膜在基础电解液中, 以二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)作为交联剂原位凝胶化得到电解质膜. 优化后的PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub>基电解质室温离子电导率高达2.87×10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup>, 锂离子迁移数高达0.85. 而且该电解质的氧化电位为4.34 V (versus Li/Li<sup>+</sup>), 优于基础电解液的3.92 V (versus Li/Li<sup>+</sup>). 在锂锂对称电池中该电解质能保持超过1800 h的稳定循环, 展示了对锂金属极佳的界面稳定性. 将该电解质应用于磷酸铁锂半电池, 0.5 C下其初始放电比容量为145.7 mAh·g<sup>-1</sup>, 200圈后的容量保持率达79.0%.

**关键词** 锂金属电池, 聚合物电解质, 两性离子聚合物, 聚乙烯醇

**引用:** 刘书畅, 吴海莹, 张灵芝. 锂内盐两性离子聚合物电解质的制备与电化学性能研究. 高分子学报, 2024, 55(3), 296-308

**Citation:** Liu, S. C.; Wu, H. Y.; Zhang, L. Z. Preparation and electrochemical performance of polyzwitterion containing intramolecular salt as solid electrolytes for lithium-ion batteries. *Acta Polymerica Sinica*, 2024, 55(3), 296-308

锂离子电池具有较高的能量密度, 已经在便携式电子设备方面取得巨大成功. 传统锂离子电池使用的液态电解质中含有大量碳酸酯类有机溶剂, 存在漏液、易燃等风险. 电动汽车的普及, 为锂离子电池带来了更广阔的市场, 同时也对其在能量密度、安全性、循环寿命等方面提出更高的要求<sup>[1,2]</sup>. 另外, 锂金属负极的能量密度较高, 是一种理想的负极材料. 然而, 锂金属负极与电解液之间反应活性高, 在充放电过程中容易产生锂枝晶, 从而降低了电池的安全性并缩短了电池

的寿命<sup>[3,4]</sup>. 与液态电解质相比, 聚合物电解质可以有效解决锂金属电池的上述问题<sup>[5]</sup>.

目前主流的聚合物电解质基体主要有聚环氧乙烷(PEO)、聚丙烯腈(PAN)和聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)等. 尽管这些基体在一些聚合物电解质中表现出良好的特性, 但离子电导率低、电化学窗口较窄和对锂金属不稳定等问题限制了它们的实际应用<sup>[6-8]</sup>. 因此人们试图开发新的聚合物电解质基体, 例如聚酯<sup>[9-11]</sup>、聚碳酸酯<sup>[12]</sup>、纤维素<sup>[13]</sup>、单离子导电聚合物<sup>[14]</sup>和聚离子液体<sup>[15,16]</sup>

2023-08-18 收稿, 2023-10-19 录用, 2023-12-08 网络出版; 中科院科技服务网络计划(STS)东莞专项(项目号 20211600200331)和东莞市重点领域研发项目(项目号 20221200300112)资助.

\* 通信联系人, E-mail: lzzhang@ms.giec.ac.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23211

等. 其中, 聚离子液体(PIL)继承了离子液体热稳定性及电化学稳定性优异、不易燃等优点, 同时兼具不漏液且易于加工的优势, 因而受到广泛关注<sup>[17]</sup>.

然而大多数的PIL是聚阳离子体系, 游离在外的阴离子容易在负极形成浓差极化, 影响锂离子的传输, 导致电池性能下降. 而两性聚离子盐中阳离子与阴离子位点通过共价键连接在一起, 总体电荷呈中性. 因为其阴离子也固定在聚合物链段上, 所以两性聚离子盐可以减小浓差极化, 并进一步提高离子电导率<sup>[18]</sup>. Byrne<sup>[19]</sup>等的研究表明, 在电解液中加入少量两性离子添加剂, 可以明显提高离子电导率. Morgan<sup>[20]</sup>等通过原位紫外光聚合合成了一系列聚两性离子凝胶电解质, 两性离子区域促进了锂盐的解离与锂离子的迁移, 将锂离子迁移数( $t_{Li^+}$ )从0.23提高至0.38.

2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)化学结构中分别含有一个双键和磺酸基团, 双键可以聚合, 而磺酸基团可以锂化形成磺酸锂盐, 以此作为电解质中的锂离子的来源. 在聚合物电解质中, AMPS上的磺酸基团和酰胺基团使聚合物具有更高的极性, 有利于锂盐的解离<sup>[21]</sup>. Cui<sup>[22]</sup>等使用AMPS和甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体聚合锂化后, 通过静电纺丝得到纳米纤维膜, 吸收电解液后电解质的室温离子电导率为 $4.12 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Ding<sup>[23]</sup>等使用预辐照将AMPS接到聚偏二氟乙烯(PVDF)上, 尽管锂化后的电解质离子电导率较低, 但 $t_{Li^+}$ 高达0.93, 保证了电池在高倍率下的稳定循环.

聚乙烯醇(PVA)具有出色的吸液保液性、良好的成膜性、毒性极低并可生物降解<sup>[24]</sup>. 此外, PVA是一种水溶性聚合物, 因此在使用过程中可以避免使用有毒的有机溶剂. Zhu<sup>[25]</sup>等将PVA和

大豆分离蛋白混合, 通过静电纺丝制备了一种可生物降解的纳米纤维膜, 吸收电解液后, 其室温离子电导率高达 $3.8 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Nazym<sup>[26]</sup>等通过静电纺丝将 $\text{SiO}_2$ 引入PVA纤维膜中, 吸收电解液后的凝胶电解质可以有效抑制锂枝晶的生长.

本文通过自由基聚合将AMPSLi和丙烯酰氧乙基三甲基铵双三氟甲磺酰亚胺盐(AETATFSI)聚合得到P(AMPSLi-IL), 将其与聚乙烯醇(PVA)通过静电纺丝制备纳米纤维膜(PVA-P(AMPSLi-IL)). 该纤维膜在双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)基电解液中, 以二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)作为交联剂原位凝胶化得到电解质, 并对其机械性能、热力学性能和电化学性能表征.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(AETACl, 80%水溶液)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS,  $\geq 98\%$ )、一水合氢氧化锂( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 99.98%)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP, 99.9%)、聚乙烯醇(PVA, 1788型)、聚乙二醇二羧酸( $M_n=600 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )等试剂购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 双三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI,  $\geq 99.99\%$ )和双氟磺酰亚胺锂(LiFSI,  $\geq 99.99\%$ )购于上海泉源试剂公司; 偶氮二异丁腈(AIBN, 分析纯)购于天津大茂化学试剂有限公司; 碳酸乙烯酯(EC, 电池级)购于广州天赐高新材料有限公司; 二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA, Ar)购于上海麦克林生化科技股份有限公司; 锂金属电极由天津中能锂业有限公司提供; 磷酸铁锂粉末(LFP, 电池级)由深圳德方纳米科技有限公司提供.

### 1.2 实验过程

图1中展示了P(AMPSLi-IL)的合成路线.

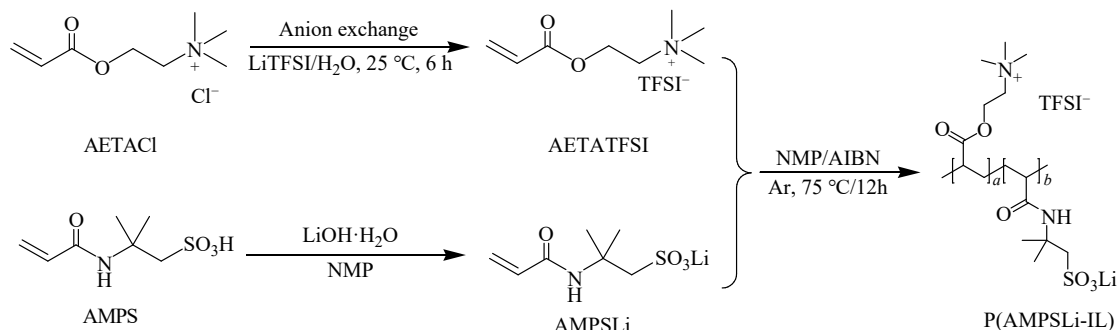


Fig. 1 Synthesis of the P(AMPSLi-IL).

### 1.2.1 AETATFSI的合成

在150 mL锥形瓶中加入31.19 g (0.129 mol) 80 wt% AETACl的水溶液和40 g (0.139 mol) LiTFSI, 补充20 mL水, 室温下搅拌6 h. 然后加入30 mL二氯甲烷, 分离出下层有机相, 用50 mL水洗涤, 静置后分液, 重复洗涤5次. 最后向有机相中加入3.00 g无水硫酸镁静置2 h. 过滤后在室温下旋蒸滤液得到无色黏稠液体, 即为离子液体AETATFSI, 产量为56.48 g, 产率为94.98%.

### 1.2.2 AMPSLi的合成

在150 mL圆底三口烧瓶中称取AMPS 3.88 g (18.35 mmol), 冰水浴下加入NMP, 配制质量分数为30%的溶液. 另称取LiOH·H<sub>2</sub>O 0.77 g (18.35 mmol), 分3次加入至冰水浴下的AMPS溶液中, 然后搅拌反应2 h.

### 1.2.3 P(AMPSLi-IL)的合成与纯化

在上步反应结束的三口烧瓶中加入0.18 g (1.10 mmol)重结晶后的AIBN. 另称取AETATFSI 8.04 g (18.35 mmol), 溶于NMP配制30 wt%的溶液, 并在氩气氛围下滴入反应瓶, 随后升温至75 °C, 保持12 h. 反应结束后, 离心得到白色固体, 用20 mL乙醚洗涤固体, 重复3次. 然后将固体先转移至鼓风烘箱60 °C保持6 h; 随后转移至真空烘箱80 °C保持12 h, 得到P(AMPSLi-IL) 7.04 g, 产率为59%.

### 1.2.4 PVA-P(AMPSLi-IL)纳米纤维膜的制备

首先配制10 wt%的PVA水溶液. 量取5份5 g的PVA溶液, 分别按照PVA:P(AMPSLi-IL)质量比为10:0、9:1、8:2、7:3和6:4的比例向每份溶液中加入P(AMPSLi-IL), 然后再分别向其中加入0.02 g双羧酸聚乙二醇, 常温下搅拌6 h, 得到均相的纺丝溶液. 通过静电纺丝制备纳米纤维膜, 条件参数为: 进样速度0.6 mL/h, 工作电压25 kV, 环境湿度~30% RH, 温度25 °C. 所得纤维膜在真空烘箱120 °C保持12 h. 不同比例的纳米纤维膜分别记为PVA<sub>10</sub>、PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub>、PVA<sub>8</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>2</sub>、PVA<sub>7</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>3</sub>和PVA<sub>6</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>4</sub>.

### 1.2.5 PVA-P(AMPSLi-IL)凝胶电解质的制备

配制1 mol·L<sup>-1</sup> LiFSI的EC溶液, 分别加入0 wt%、5 wt%、10 wt%、15 wt%和20 wt%的TPGDA. 然后将制备好的PVA-P(AMPSLi-IL)纤维膜浸入混合电解液中静置1 h. 封装电池后, 将

电池置于60 °C鼓风烘箱, 保持12 h, 以保证TPGDA交联完全.

### 1.2.6 电极制备及电池组装

将磷酸铁锂(LiPO<sub>4</sub>, LFP)与乙炔黑(CB)和PVDF5130按照重量比为80:10:10混合, 分散于NMP中. 将所得到的浆液均匀地涂覆到铝箔上, 然后在60 °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14 mm的圆片, 称重记录. 随后, 将极片置于真空烘箱中, 110 °C下保持12 h, 转移至手套箱备用. 所有电池均在手套箱中组装, 使用加压机封装电池.

### 1.3 材料结构和形貌表征

采用核磁共振波谱测试仪(AVANCE III, 德国Bruker公司)和激光共聚焦拉曼光谱仪(LabRAM HR800, 法国Horiba公司)表征材料结构. 将样品溶于氘代水(D<sub>2</sub>O)中, 进行核磁氢谱测试. 拉曼光谱的测试条件为: 光源采用633 nm激光器, 测试的功率为0.1 mW, 积分时间为10 s, 物镜放大倍数为20×.

通过扫描电子显微镜(SEM, S-4800, 日本Hitachi公司)对纳米纤维膜的形貌进行观察.

### 1.4 热性能测试

采用热重分析仪(Zennium/IM6, 德国Zahner公司)在氩气氛围下测试材料的热稳定性. 温度范围为30~800 °C, 升温速率为10 °C/min.

采用示差扫描量热仪(STA 409 PC, 德国Netzsch公司)在氩气氛围下测试, 以获取材料的交联温度、玻璃化转变温度、熔点等信息. 温度范围为30~250 °C, 扫描速度为10 °C/min.

### 1.5 机械性能测试

将纤维膜裁剪成哑铃状, 使用万能拉力机(Zwick/Roell Z020, 深圳凯强利)进行拉伸测试. 绘制其应力-应变曲线.

### 1.6 孔隙率、吸液率和保液率

#### 1.6.1 孔隙率测试

将纤维膜裁剪为直径16 mm的圆片, 测量干膜的质量和体积. 将纤维膜圆片浸入甲苯中, 1 h后取出用滤纸擦干再次称重, 孔隙率( $P$ )由公式(1)计算:

$$P = \frac{W_t - W_o}{\rho V} \times 100\% \quad (1)$$

式中 $W_t$  (g)、 $W_o$  (g)分别为湿、干膜的质量;  $\rho$  (g·cm<sup>-3</sup>)为甲苯的密度;  $V$  (cm<sup>3</sup>)为纤维膜的体积.

### 1.6.2 吸液率测试

将称量好的纤维膜圆片浸入电解液, 1 h后取出用滤纸擦干表面液体, 立刻称量湿膜的质量, 吸液率(uptake)由公式(2)计算:

$$\text{Uptake} = \frac{W_t - W_o}{W_o} \times 100\% \quad (2)$$

式中  $W_t$  (g)、 $W_o$  (g)分别为湿膜、干膜的质量.

### 1.6.3 保液率测试

将称量好的纤维膜浸入混入不同比例TPGDA的电解液中, 1 h后取出, 用滤纸擦干表面液体, 立刻称量湿膜的质量, 然后不断用滤纸擦拭纤维膜表面, 继续称重, 直至质量不再发生变化, 保液率(retention)由公式(3)计算:

$$\text{Retention} = \frac{W_c - W_o}{W_t - W_o} \times 100\% \quad (3)$$

式中  $W_t$  (g)、 $W_o$  (g)分别为湿膜、干膜的质量.  $W_c$  (g)为质量不变后湿膜的质量.

## 1.7 电化学性能测试

### 1.7.1 电化学交流阻抗谱

组装模拟阻塞电池(不锈钢|聚合物电解质|不锈钢). 在电化学工作站(CHI600E, 上海辰华仪器有限公司)上测量交流阻抗谱. 设置频率范围为0.1 Hz~1 MHz、振幅为5 mV. 通过公式(4)计算离子电导率( $\sigma$ ,  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ):

$$\sigma = \frac{L}{R_b S} \quad (4)$$

式中  $L$  (cm)为聚合物电解质的厚度;  $R_b$  ( $\Omega$ )为聚合物电解质膜的阻抗;  $S$  ( $\text{cm}^2$ )为聚合物电解质膜与不锈钢片的接触面积.

### 1.7.2 线性扫描伏安法

组装模拟阻塞电池(不锈钢|聚合物电解质|Li). 采用线性扫描伏安法, 在电化学工作站上测量聚

合物电解质的氧化极限电位. 扫描电压范围设置为2~5 V, 扫描速度设置为  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### 1.7.3 交流阻抗-计时电流法

将聚合物电解质组装成阻塞电池(Li|聚合物电解质|Li). 采用交流阻抗-计时电流法测定其锂离子迁移数( $t_{\text{Li}^+}$ ), 通过公式(5)计算:

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_s(\Delta V - R_o I_o)}{I_o(\Delta V - R_s I_s)} \quad (5)$$

式中  $\Delta V$ 为极化电压(10 mV);  $I_o$ 为初始电流(A);  $I_s$ 为稳态电流(A);  $R_o$ 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( $\Omega$ ).

### 1.7.4 锂电镀/剥离测试

通过锂电镀/剥离测试评价聚合物电解质与金属锂之间的界面稳定性. 组装模拟阻塞电池(Li|聚合物电解质|Li), 在室温和恒定电流密度下分别充放电1 h, 记录过电势与时间的关系.

### 1.7.5 电池测试

组装锂金属电池(Li|聚合物电解质|LFP). 充放电电压范围设为2.5~3.8 V, 电流设为0.5 C.

## 2 结果与讨论

### 2.1 P(AMPSLi-IL)结构表征

原料和产物的核磁氢谱如图2(a)所示. 在P(AMPSLi-IL)核磁氢谱中, 双键峰消失, 转而在  $\delta = 2.57\sim 1.45$  处出现宽峰, 说明产物已聚合完全. 将B处的峰面积定为2, 代表与N相连的亚甲基上的两个氢. 然后积分其他各峰, C处峰面积为10.85, 代表来自AETATFSI中3个甲基上的氢和来自AMPS中亚甲基上的氢峰面积重合, 其他位置处的峰面积也可以与产物结构式对应. 可以证明, AETATFSI和AMPSLi是按照摩尔比1:1的比例进行聚合的.

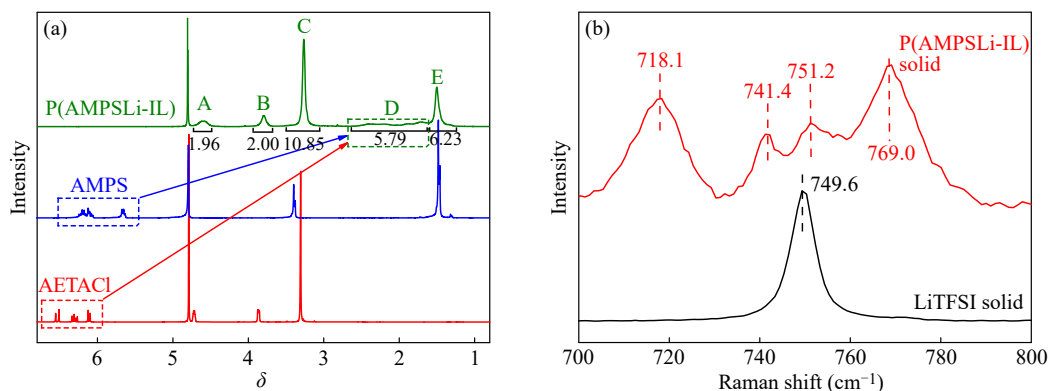
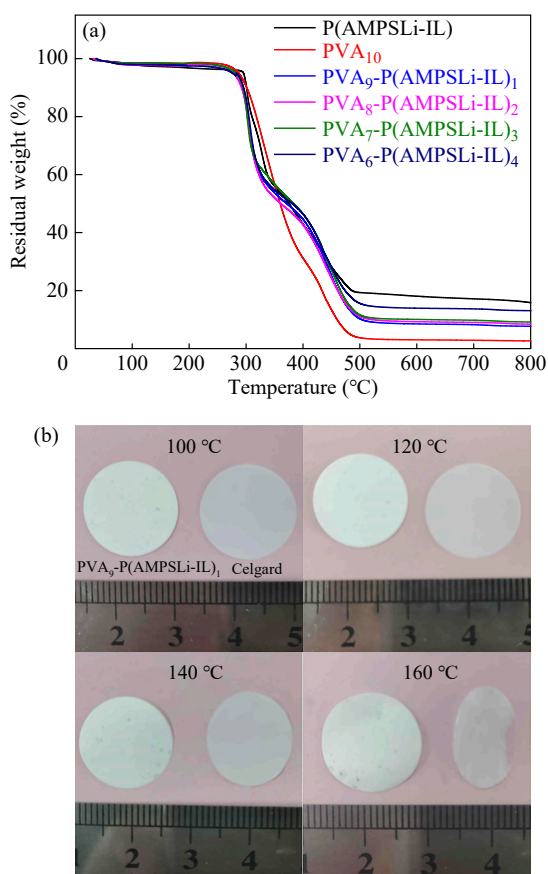


Fig. 2 (a)  $^1\text{H}$ -NMR spectra of AETACl, AMPS and P(AMPSLi-IL); (b) Raman spectra of P(AMPSLi-IL) and LiTFSI ( $700\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ ).

截取  $700\sim 800\text{ cm}^{-1}$  之间的拉曼光谱(图 2(b)) 对比样品中 TFSI<sup>-</sup> 的状态<sup>[27]</sup>. 在 LiTFSI 固体中,  $749.6\text{ cm}^{-1}$  处的峰表示 S-N-S 弯曲振动. 而在 P(AMPSLi-IL) 中,  $751.2\text{ cm}^{-1}$  处应为与锂离子结合的 TFSI<sup>-</sup>,  $741.4\text{ cm}^{-1}$  处的峰则表示与季铵阳离子结合的 TFSI<sup>-</sup>, 说明 P(AMPSLi-IL) 中仍存在结晶性的 LiTFSI. 此外,  $718.1\text{ cm}^{-1}$  处为季铵阳离子 4 个 C-N 键的伸缩振动,  $769.0\text{ cm}^{-1}$  处为 N-H 键的伸缩振动.

## 2.2 热性能分析

图 3(a) 为 P(AMPSLi-IL) 和不同纳米纤维膜的热重曲线. 由曲线可知, P(AMPSLi-IL) 的显著热分解温度为  $295\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 主要失重范围为  $300\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $295\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 极性键如 C-C、C-H 和 C-N 等开始裂解, 即聚合物主链开始裂解<sup>[28]</sup>; 在  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右, TFSI<sup>-</sup> 开始分解<sup>[29]</sup>, 产生了第二个失重区间, 残炭量较大为 16 wt%. 而对于所有的纳米纤维膜, 其显著热分解温度都在  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 主



**Fig. 3** (a) TGA curves of P(AMPSLi-IL) and different nanofiber membranes (The online version is colorful.); (b) Dimensional stability experiments of Celgard 2325 and PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub> at different temperatures.

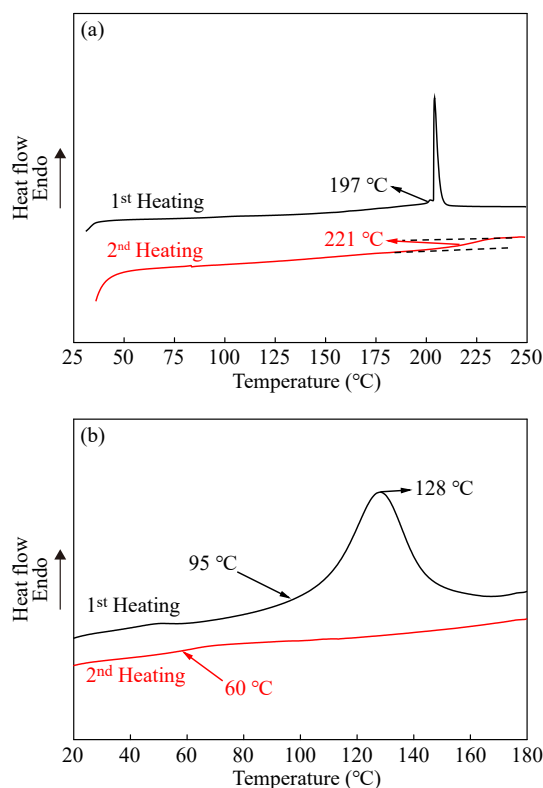
要的失重范围为  $300\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 其中 PVA<sub>10</sub> 只有一个失重区间, 对应其聚合物链段的分解, 残炭量最小为 3 wt%. 随着 P(AMPSLi-IL) 的添加, 其他纳米纤维膜的热分解曲线与 P(AMPSLi-IL) 类似, 且残炭量依次增加. 实验结果表明, P(AMPSLi-IL) 和所有的纳米纤维膜都具有良好的热稳定性, 热分解温度在  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上.

将 PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub> 纳米纤维膜与商业隔膜(Celgard 2325)在不同的温度下受热 1 h, 观察其受热尺寸稳定性(图 3(b)).  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  时商业隔膜开始收缩, 当温度提高到  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 商业隔膜收缩明显. 而 PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub> 纳米纤维膜从  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  到  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 其尺寸几乎完全不变, 显示了其良好的受热尺寸稳定性.

图 4(a) 和 4(b) 分别为 P(AMPSLi-IL) 和 PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub> 的 DSC 曲线.

在 P(AMPSLi-IL) 第一次加热扫描中出现一个  $197\text{ }^{\circ}\text{C}$  的熔点, 说明其中含有结晶态的 LiTFSI, 与拉曼光谱测试结果一致. 第二次加热扫描时熔融峰消失, 说明 P(AMPSLi-IL) 加热后转化为无定形结构, 其玻璃化转变温度为  $221\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

对于 PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub>, 第一次加热扫



**Fig. 4** DSC curves of (a) P(AMPSLi-IL) and (b) PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub>.

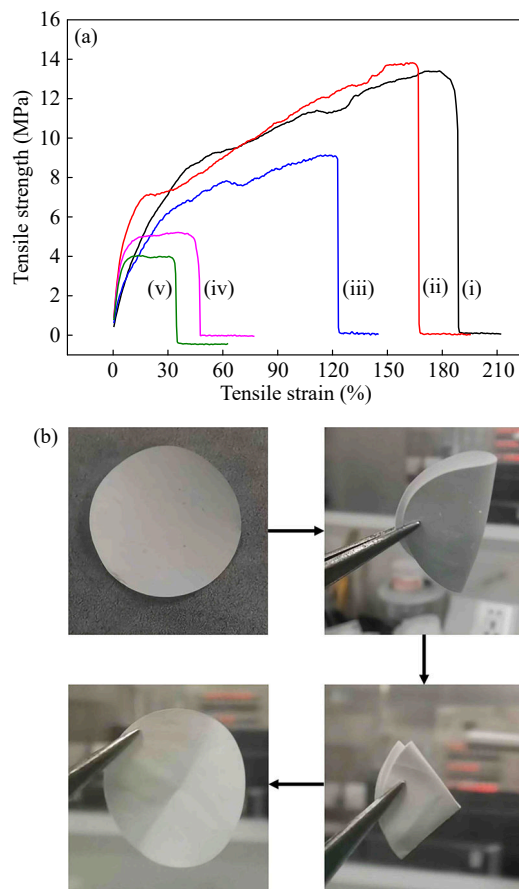
描中, 出现了一个95 °C开始, 以128 °C为中心的吸热峰, 对应于PVA和双羧酸聚乙二醇的加热交联. 第二次加热扫描时, 观察到其玻璃化转变温度为60 °C.

### 2.3 机械性能表征

图5(a)展示了拉伸测试中不同纤维膜的应力-应变曲线. PVA<sub>10</sub>的拉断伸长率最高可以达到187%, 随着P(AMPSLi-IL)的添加, 纤维膜的拉断伸长率逐渐减小至34%, 这是因为P(AMPSLi-IL)是硬质固体, 加入后会导致纤维膜整体变脆. 其中PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub>的拉伸强度最大为13.8 MPa, 同时也具有较高的拉断伸长率为167%, 具有较为优异的机械性能. 图5(b)显示纤维膜可以随意弯曲折叠, 展开后, 表面无明显损伤和裂纹, 说明其具有极佳的柔韧性.

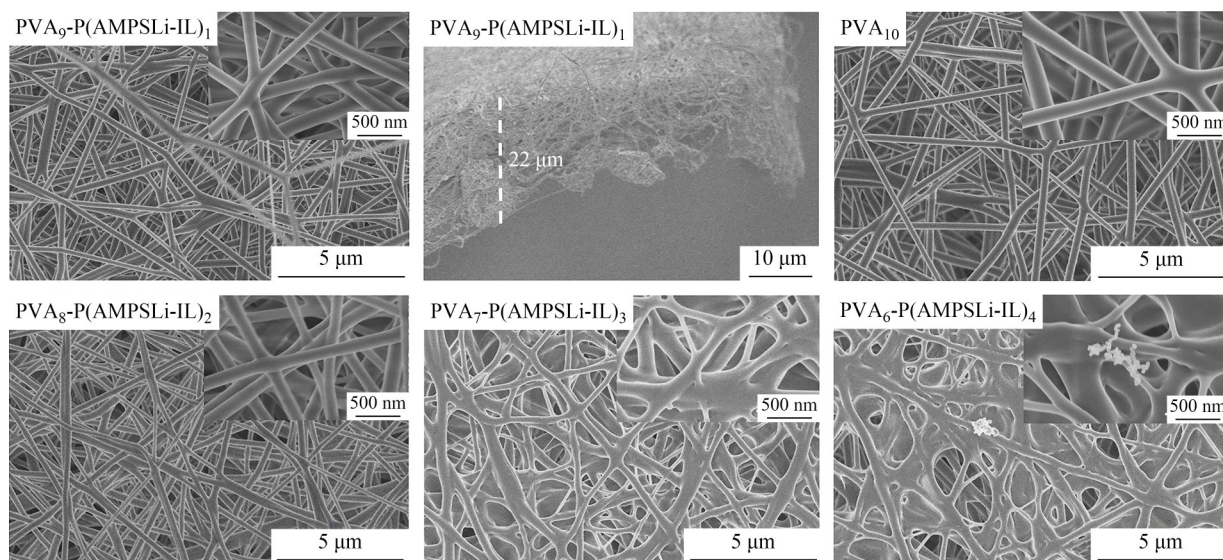
### 2.4 形貌表征

图6显示了不同纳米纤维膜的形貌. 可以看出PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub>的厚度约为22 μm. 当P(AMPSLi-IL)添加量较少时, PVA<sub>10</sub>、PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub>和PVA<sub>8</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>2</sub>的纤维较为均匀, 直径在200~300 nm. 然而在PVA<sub>7</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>3</sub>、PVA<sub>6</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>4</sub>中, 由于P(AMPSLi-IL)具有较强的吸水性, 部分纤维黏附在一起, 纤维直径变大, 这会使得纤维膜的孔隙率减小, 吸液率下降. 另外, 在PVA<sub>6</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>4</sub>中可以观察到固体颗粒, 说明高含量的P(AMPSLi-IL)在纤维膜内部分布不均匀, 这会导致机械性能下降, 与拉伸测试结果一致. PVA<sub>10</sub>和PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub>



**Fig. 5** (a) The stress-strain curves of (i) PVA<sub>10</sub>, (ii) PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub>, (iii) PVA<sub>8</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>2</sub>, (iv) PVA<sub>7</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>3</sub> and (v) PVA<sub>6</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>4</sub>. (b) Digital images of the PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub> film that can be folded and unfolded.

都具有较大孔隙和良好的机械性能, 适合作为凝胶电解质的基体.



**Fig. 6** SEM images of the surface of different nanofiber membranes.

## 2.5 离子电导率优化

表1展示了不同纤维膜的孔隙率、吸液率及吸液后的室温离子电导率.可以看出通过静电纺丝工艺制备的纤维膜均具有较高的孔隙率(>75%),其中PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub>纤维膜的孔隙率最大为81.5%. P(AMPSLi-IL)的少量加入有利于提高纤维膜的吸液率, PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub>纤维膜的吸液率最高为554%, 室温下的离子电导率最高为2.78 mS·cm<sup>-1</sup>. 然而P(AMPSLi-IL)加入过多会导致纤维膜的吸液率下降, 离子电导率降低, 因此选用PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub>进一步优化.

**Table 1** The porosity, electrolyte uptake and ionic conductivities of different nanofiber membranes.

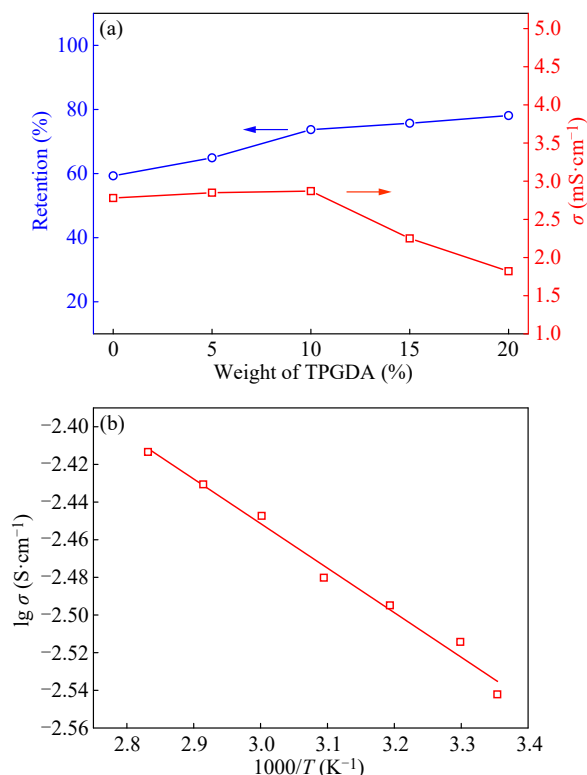
PVA: P(AMPSLi-IL) (weight ratio)	Porosity (%)	Uptake (%)	$\sigma$ (S·cm <sup>-1</sup> ) (25 °C)
10:0	79.5	498	$1.80 \times 10^{-3}$
9:1	81.5	554	$2.78 \times 10^{-3}$
8:2	80.2	535	$2.56 \times 10^{-3}$
7:3	78.4	518	$2.12 \times 10^{-3}$
6:4	75.3	493	$1.83 \times 10^{-3}$

通过比较不同二缩三丙二醇二丙烯酸酯TPGDA添加量下凝胶电解质的离子电导率和保液率, 来优化TPGDA的添加量(图7(a)). PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub>纤维膜的保液率随TPGDA的增多而增加, 说明交联密度增强有利于电解液的保留. 然而在TPGDA的添加量超过15 wt%时, 离子电导率迅速下降, 这是因为非导电组分增加, 而且交联密度增大也会阻碍锂离子的传导. 10 wt% TPGDA添加量下的凝胶电解质显现出了最高的室温离子电导率为2.87 mS·cm<sup>-1</sup>, 因此, 选用其进行下一步电化学表征.

进一步研究不同温度下PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub>凝胶电解质离子电导率与温度的关系, 拟合阿伦尼乌斯方程为 $y = -1.74162 - 0.2366x$  (图7(b)), 计算其迁移活化能为4.53 kJ·mol<sup>-1</sup>.

## 2.6 锂离子迁移数

计时电流曲线与其相对应极化前后的阻抗如图8(a)~8(c)所示. 计算PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub>、PVA<sub>10</sub>凝胶电解质和隔膜+电解液的 $t_{Li^+}$ 分别为0.85、0.71和0.24. PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub>凝胶电解质的 $t_{Li^+}$ 很高, 首先是因为PVA上带有的-OH基团为锂离子传输提供了通道<sup>[25]</sup>; 同时-OH可



**Fig. 7** (a) The retention and ionic conductivities of PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub> electrolyte with different weights of TPGDA; (b) Fitting curve of  $\lg \sigma - 1000/T$  of PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub> electrolyte.

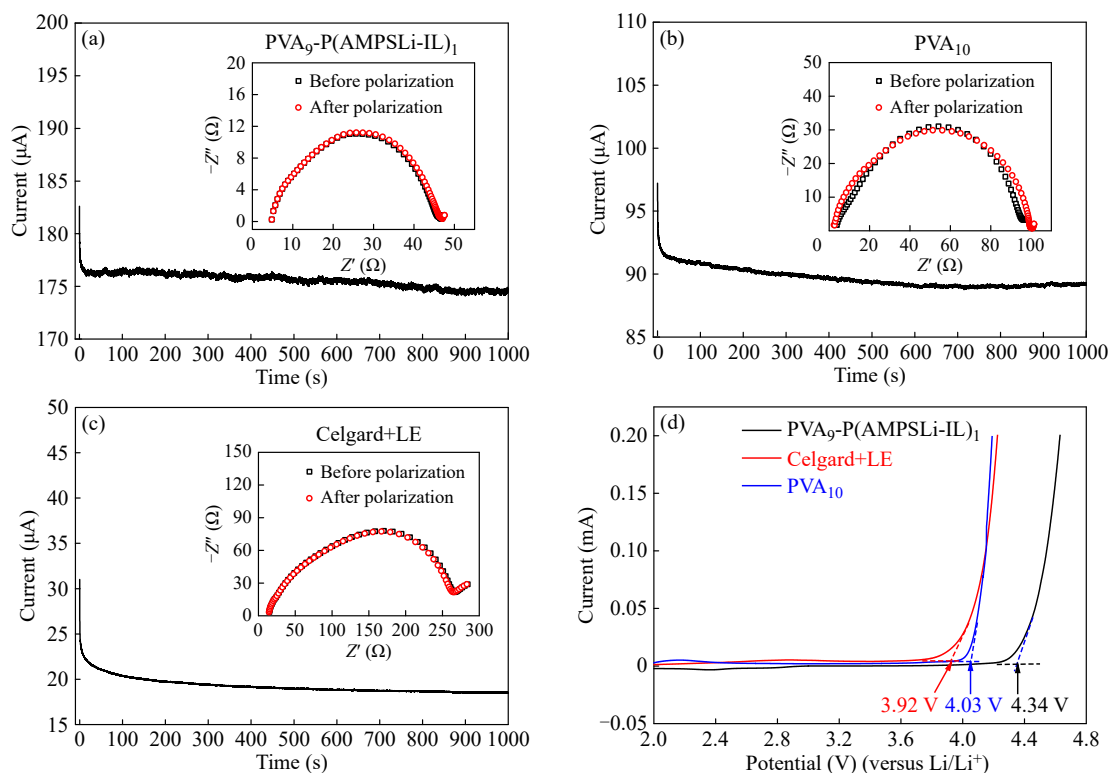
以与FSI上的氟原子之间形成氢键<sup>[30]</sup>, 限制了阴离子的运动; 另一方面, P(AMPSLi-IL)中的磺酸根可以形成带负电荷的离子通道, 促进了锂离子的传输<sup>[21]</sup>.

## 2.7 电化学稳定性

通过线性扫描伏安法(LSV)测试PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub>、PVA<sub>10</sub>凝胶电解质和隔膜+电解液的氧化电位(图8(d)), 分别为4.34、4.03和3.92 V (versus Li/Li<sup>+</sup>). 凝胶电解质的氧化极限电位高于电解液, 说明少量P(AMPSLi-IL)的加入有助于提高LiFSI电解液的电化学稳定性. 这可能是由于-OH与FSI之间形成氢键<sup>[30]</sup>, 而且P(AMPSLi-IL)中季铵阳离子的静电作用也限制了FSI的运动<sup>[31]</sup>, 使其活性降低.

## 2.8 界面稳定性

测试PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub>凝胶电解质对锂金属电极的界面稳定性, 并与PVA<sub>10</sub>凝胶电解质和隔膜+电解液进行对比(图9). Li|PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub>|Li即使在5 mA·cm<sup>-2</sup>的高电流密度下, 其振荡电压仅有18.9 mV, 稳定循环超过



**Fig. 8** Current-time curves of (a)  $\text{PVA}_9\text{-P(AMPSLi-IL)}_1$ , (b)  $\text{PVA}_{10}$  electrolyte and (c) Celgard+LE following application of DC voltage (10 mV) to the cell. The inset shows the EIS spectra of the cell before and after polarization; (d) The linear sweep voltammetry curves of  $\text{PVA}_9\text{-P(AMPSLi-IL)}_1$ ,  $\text{PVA}_{10}$  electrolyte and Celgard+LE. (The online version is colorful.)

1800 h, 没有明显的电压变化, 说明其与锂金属电极之间具有极其优异的界面稳定性<sup>[32]</sup>. 而  $\text{Li}|\text{PVA}_{10}|\text{Li}$  在 1440 h 时震荡电压突然增大, 表明此时锂枝晶开始堆积. 对于常规的  $\text{Li}|\text{隔膜}+\text{电解液}|\text{Li}$ , 在  $3\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的电流密度下, 振荡电压便不再对称, 充电时电位维持在 16.3 mV, 而放电时电位在  $-90.0\text{ mV}$ ; 在  $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的高电流密度下 600 h 时, 电压突然增大, 表明锂枝晶刺穿隔膜造成短路<sup>[33]</sup>. 结果表明,  $\text{PVA}_9\text{-P(AMPSLi-IL)}_1$  凝胶电解质能够有效抑制锂枝晶的生长.

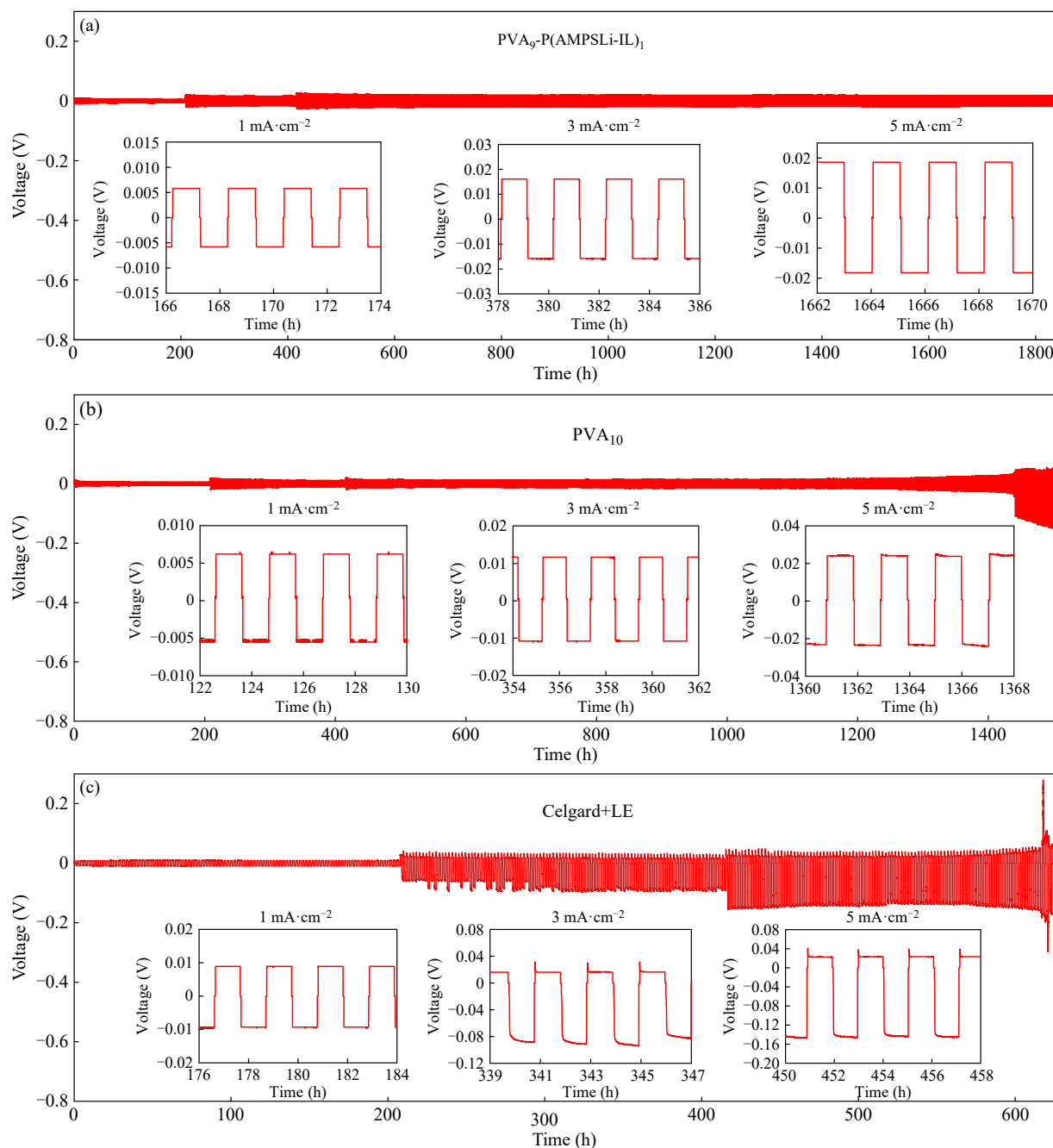
## 2.9 电池循环性能

使用  $\text{PVA}_9\text{-P(AMPSLi-IL)}_1$  凝胶电解质, 以 LFP 作为正极, 组装锂金属电池, 另使用  $\text{PVA}_{10}$  凝胶电解质和隔膜+电解液组装相同电池进行对比. 其中  $\text{Li}|\text{隔膜}+\text{电解液}|\text{LFP}$  无法正常循环, 这是由于 LiFSI 盐在低电位下即可腐蚀铝箔<sup>[34]</sup>, 而且其氧化极限电位也很低. 图 10(a)、10(b)和图 10(c)展示了基于  $\text{PVA}_9\text{-P(AMPSLi-IL)}$  和  $\text{PVA}_{10}$  凝胶电解质在锂金属电池中室温下不同电流密度下的初始充电/放电电压-比容量曲线和倍率循环曲线. 在 0.1、0.2、0.5、1 和 2 C 的倍率下,  $\text{Li}|\text{PVA}_9\text{-}$

$\text{P(AMPSLi-IL)}_1|\text{LFP}$  的首圈放电比容量分别为 157.7、152.1、139.4、122.8 和  $96.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 而  $\text{Li}|\text{PVA}_{10}|\text{LFP}$  则分别为 144.6、134.6、75.4、18.4 和  $7.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ .  $\text{Li}|\text{PVA}_{10}|\text{LFP}$  在 0.5 C 后的放电比容量迅速衰减, 在 2 C 下循环 7 圈后恢复至 0.2 C, 其放电比容量为  $123.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 低于早先的  $134.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . 而  $\text{Li}|\text{PVA}_9\text{-P(AMPSLi-IL)}_1|\text{LFP}$  在 2 C 下循环 7 圈后恢复至 0.2 C, 几乎完全恢复至原 0.2 C 时的放电比容量. 说明添加  $\text{P(AMPSLi-IL)}$  有助于提高凝胶电解质的倍率性能. 随后评估  $\text{PVA}_9\text{-P(AMPSLi-IL)}_1$  和  $\text{PVA}_{10}$  凝胶电解质室温下长期循环性能(图 10(d)). 所有电池先在 0.1 C 下循环 3 圈, 然后提高至 0.5 C 循环. 在 0.5 C 下,  $\text{Li}|\text{PVA}_9\text{-P(AMPSLi-IL)}_1|\text{LFP}$  的初始放电比容量为  $145.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 200 圈后比容量保持率为 79.0%, 平均库伦效率超过 99.9%; 而  $\text{Li}|\text{PVA}_{10}|\text{LFP}$  的初始放电比容量为  $129.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 100 圈后的放电比容量仅有  $24.3\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 表明  $\text{PVA}_9\text{-P(AMPSLi-IL)}_1$  凝胶电解质具有良好的循环稳定性.

$\text{PVA}_9\text{-P(AMPSLi-IL)}_1$  凝胶电解质具有更优异的电池循环性能, 首先是因为  $\text{PVA}_9\text{-P(AMPSLi-IL)}_1$





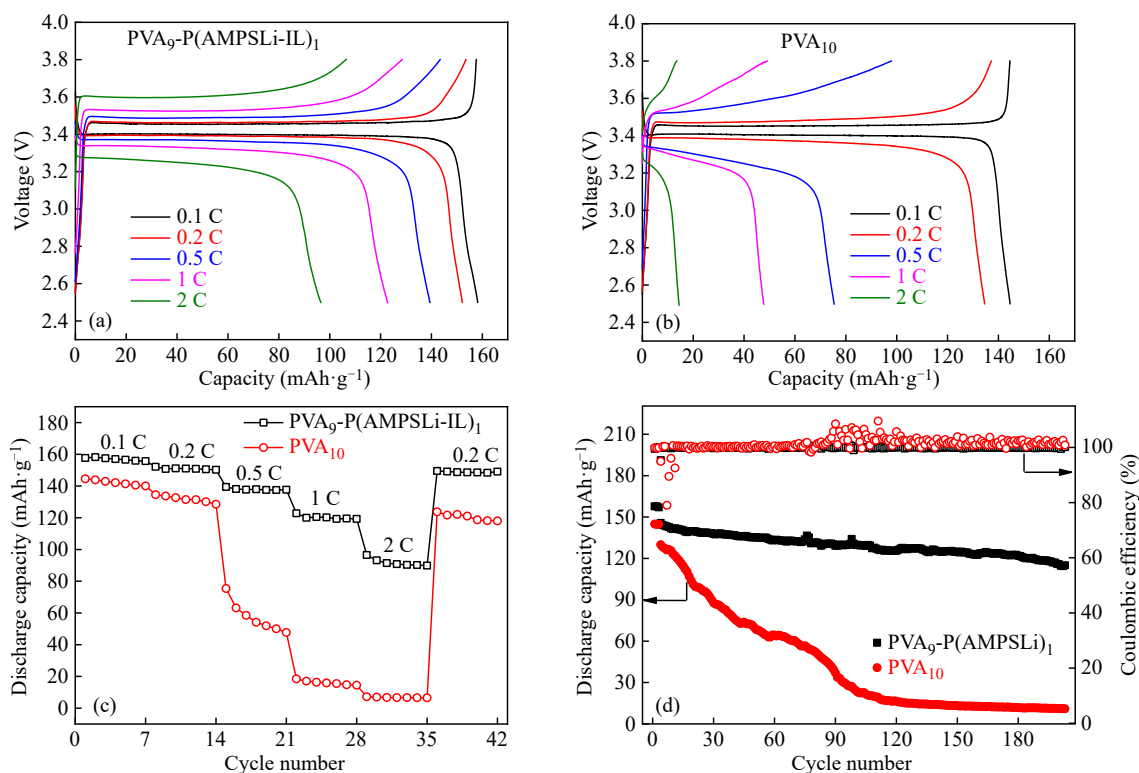
**Fig. 9** Galvanostatic cycling test of (a)  $\text{PVA}_9\text{-P(AMPSLi-IL)}_1$ , (b)  $\text{PVA}_{10}$  electrolyte and (c) Celgard+LE at different current densities.

凝胶电解质的离子电导率和锂离子迁移数相较于  $\text{PVA}_{10}$ , 均有较大的提高, 这有利于锂离子在正负极之间的传输. 其次, 在图 9(a)~9(c) 的内嵌阻抗图中可以看出  $\text{PVA}_9\text{-P(AMPSLi-IL)}_1$ 、 $\text{PVA}_{10}$  凝胶电解质和隔膜+电解液与锂金属电极之间的界面电阻分别为 47、100 和 265  $\Omega$ , 表明  $\text{PVA}_9\text{-P(AMPSLi-IL)}_1$  凝胶电解质与锂金属之间具有最佳的界面相容性. 另外,  $\text{PVA}_9\text{-P(AMPSLi-IL)}_1$  凝胶电解质的氧化电位相较于  $\text{PVA}_{10}$  提高了 0.42 V,

具有更高的电化学稳定性.

### 3 结论

通过自由基共聚合成了一种两性聚离子材料 ( $\text{P(AMPSLi-IL)}$ ), 通过静电纺丝技术将其与  $\text{PVA}$  复合得到纳米纤维膜 ( $\text{PVA-P(AMPSLi)}$ ). 纤维膜最高具有 13.8 MPa 的拉伸强度, 热分解温度为 280  $^\circ\text{C}$ . 以 1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  LiFSI 的 EC 溶液作为电解液, 混合不同比例的 TPGDA 滴入纤维膜, 原位交联



**Fig. 10** Charge/discharge profiles at varying rates of (a) Li|PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub>|LFP and (b) Li|PVA<sub>10</sub>|LFP half-cell; (c) The rate performance at varying rates and (d) the long-term cycling performance at 0.5 C of Li|PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub>|LFP and Li|PVA<sub>10</sub>|LFP half-cell. (The online version is colorful.)

形成凝胶电解质。优化后的凝胶电解质室温下的离子电导率为 $2.87 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ， $t_{\text{Li}^+}$ 高达0.85，氧化极限电位为4.34 V (versus Li/Li<sup>+</sup>)。PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub>凝胶电解质对锂金属电极具有极佳的界面稳定性，在锂电镀/剥离测试中，可以在低电位下保持超过1800 h。将其应用于LFP|Li半电池，0.5 C下

电池的初始放电比容量为 $145.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，200圈后的容量保持率为79.0%，平均库伦效率超过99.9%。以上结果表明，P(AMPSLi-IL)的加入可以明显缓解LiFSI盐基电解质氧化极限电位低，腐蚀铝箔等问题，为LiFSI盐和聚合物电解质的实际应用提供了新的思路。

## REFERENCES

- 1 Grey, C. P.; Hall, D. S. Prospects for lithium-ion batteries and beyond—a 2030 vision. *Nat. Commun.*, **2020**, 11, 6279.
- 2 Larcher, D.; Tarascon, J. M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nat. Chem.*, **2015**, 7(1), 19–29.
- 3 Lin, D. C.; Zhao, J. E.; Sun, J. E.; Yao, H. B.; Liu, Y. Y.; Yan, K.; Cui, Y. Three-dimensional stable lithium metal anode with nanoscale lithium islands embedded in ionically conductive solid matrix. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2017**, 114(18), 4613–4618.
- 4 Chi, S. S.; Liu, Y. C.; Song, W. L.; Fan, L. Z.; Zhang, Q. Pre-storing lithium into stable 3D nickel foam host as dendrite-free lithium metal anode. *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, 27(24), 1700348.
- 5 Armand, M.; Tarascon, J. M. Building better batteries. *Nature*, **2008**, 451(7179), 652–657.
- 6 Wang, Y. Y.; Zhai, F. F.; Zhou, Q.; Lv, Z. L.; Jian, L.; Han, P. X.; Zhou, X. H.; Cui, G. L. Functional applications of polymer electrolytes in high-energy-density lithium batteries. *Macromol. Chem. Phys.*, **2022**, 223(8), 2100410.
- 7 Xi, G.; Xiao, M.; Wang, S. J.; Han, D. M.; Li, Y. N.; Meng, Y. Z. Polymer-based solid electrolytes: material selection, design, and application. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(9), 2007598.
- 8 Zhou, Q.; Ma, J.; Dong, S. M.; Li, X. F.; Cui, G. L. Intermolecular chemistry in solid polymer electrolytes for high-energy-density lithium batteries. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(50), e1902029.

- 9 Radzir, N. N. M.; Abu Hanifah, S.; Ahmad, A.; Hassan, N. H.; Bella, F. Effect of lithium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide salt-doped UV-cured glycidyl methacrylate. *J. Solid State Electrochem.*, **2015**, 19(10), 3079–3085.
- 10 Mindemark, J.; Sun, B.; Törmä, E.; Brandell, D. High-performance solid polymer electrolytes for lithium batteries operational at ambient temperature. *J. Power Sources*, **2015**, 298, 166–170.
- 11 Wang, S.; Wang, A. L.; Liu, X.; Xu, H.; Chen, J.; Zhang, L. Y. Ordered mesogenic units-containing hyperbranched star liquid crystal all-solid-state polymer electrolyte for high-safety lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, **2018**, 259, 213–224.
- 12 Mindemark, J.; Törmä, E.; Sun, B.; Brandell, D. Copolymers of trimethylene carbonate and  $\epsilon$ -caprolactone as electrolytes for lithium-ion batteries. *Polymer*, **2015**, 63, 91–98.
- 13 Zhang, H.; Zhou, L. X.; Du, X. F.; Zhang, J. J.; Tian, S. W.; Liu, T. T.; Zhang, J. N.; Hu, S. J.; Song, W. L.; Zhou, X. H.; Cui, G. L. Cyanoethyl cellulose-based eutectogel electrolyte enabling high-voltage-tolerant and ion-conductive solid-state lithium metal batteries. *Carbon Energy*, **2022**, 4(6), 1093–1106.
- 14 Deng, K. R.; Zeng, Q. G.; Wang, D.; Liu, Z.; Qiu, Z. P.; Zhang, Y. F.; Xiao, M.; Meng, Y. Z. Single-ion conducting gel polymer electrolytes: Design, preparation and application. *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8(4), 1557–1577.
- 15 Li, M. T.; Wang, L.; Yang, B. L.; Du, T. T.; Zhang, Y. Facile preparation of polymer electrolytes based on the polymerized ionic liquid poly((4-vinylbenzyl)trimethylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl imide)) for lithium secondary batteries. *Electrochim. Acta*, **2014**, 123, 296–302.
- 16 Zhang, H.; Liu, C. Y.; Zheng, L. P.; Feng, W. F.; Zhou, Z. B.; Nie, J. Solid polymer electrolyte comprised of lithium salt/ ether functionalized ammonium-based polymeric ionic liquid with bis(fluorosulfonyl)imide. *Electrochim. Acta*, **2015**, 159, 93–101.
- 17 Mecerreyes, D. Polymeric ionic liquids: broadening the properties and applications of polyelectrolytes. *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36(12), 1629–1648.
- 18 Blackman, L. D.; Gunatillake, P. A.; Cass, P.; Locock, K. E. S. An introduction to zwitterionic polymer behavior and applications in solution and at surfaces. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48(3), 757–770.
- 19 Byrne, N.; Howlett, P. C.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M. The zwitterion effect in ionic liquids: towards practical rechargeable lithium-metal batteries. *Adv. Mater.*, **2005**, 17(20), 2497–2501.
- 20 Taylor, M. E.; Clarkson, D.; Greenbaum, S. G.; Panzer, M. J. Examining the impact of polyzwitterion chemistry on lithium ion transport in ionogel electrolytes. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2021**, 3(5), 2635–2645.
- 21 Zygadlo-Monikowska, E.; Florjańczyk, Z.; Wielgus-Barry, E.; Hildebrand, E. Proton conducting gel polyelectrolytes based on 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPSA) copolymers. *J. Power Sources*, **2006**, 159(1), 392–398.
- 22 Cui, W. W.; Tang, D. Y.; Gong, Z. L.; Guo, Y. D. Performance enhancement induced by electrospinning of polymer electrolytes based on poly(methyl methacrylate-co-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid lithium). *J. Mater. Sci.*, **2012**, 47(17), 6276–6285.
- 23 Ding, Y.; Shen, X.; Zeng, J.; Wang, X.; Peng, L. Q.; Zhang, P.; Zhao, J. B. Pre-irradiation grafted single lithium-ion conducting polymer electrolyte based on poly(vinylidene fluoride). *Solid State Ion.*, **2018**, 323, 16–24.
- 24 Lu, J.; Gu, J. F.; Hu, O. D.; Fu, Y. H.; Ye, D. Z.; Zhang, X.; Zheng, Y.; Hou, L. X.; Liu, H. Y.; Jiang, X. C. Highly tough, freezing-tolerant, healable and thermoplastic starch/poly(vinyl alcohol) organohydrogels for flexible electronic devices. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(34), 18406–18420.
- 25 Zhu, M.; Tan, C. Y.; Fang, Q.; Gao, L. A.; Sui, G.; Yang, X. P. High performance and biodegradable skeleton material based on soy protein isolate for gel polymer electrolyte. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2016**, 4(9), 4498–4505.
- 26 Kassenova, N.; Kalybekkyzy, S.; Kahraman, M. V.; Mentbayeva, A.; Bakenov, Z. Photo and thermal crosslinked poly(vinyl alcohol)-based nanofiber membrane for flexible gel polymer electrolyte. *J. Power Sources*, **2022**, 520, 230896.
- 27 Zhang, F. R.; Sun, Y. Y.; Wang, Z. C.; Fu, D. S.; Li, J.; Hu, J. C.; Xu, J. J.; Wu, X. D. Highly conductive polymeric ionic liquid electrolytes for ambient-temperature solid-state lithium batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(21), 23774–23780.
- 28 Chen, L. Y.; Fu, J. F.; Lu, Q.; Shi, L. Y.; Li, M. M.; Dong, L. N.; Xu, Y. F.; Jia, R. R. Cross-linked polymeric ionic liquids ion gel electrolytes by *in situ* radical polymerization. *Chem. Eng. J.*, **2019**, 378, 122245.
- 29 Liang, L.; Yuan, W. F.; Chen, X. H.; Liao, H. Y. Flexible, nonflammable, highly conductive and high-safety double cross-linked poly(ionic liquid) as quasi-solid electrolyte for high performance lithium-ion batteries. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 421, 130000.

- 30 Wang, M. Y.; Sachs, R. K.; Harry, S. A.; Holt, E.; Siegler, M. A.; Lectka, T. Bifurcated hydrogen bonding to fluorine in an all *cis*-difluoro-hydroxy array. *J. Fluor. Chem.*, **2023**, 267, 110104.
- 31 Shen, X.; Hua, H. M.; Li, H.; Li, R. Y.; Hu, T. X.; Wu, D. Z.; Zhang, P.; Zhao, J. B. Synthesis and molecular dynamic simulation of a novel single ion conducting gel polymer electrolyte for lithium-ion batteries. *Polymer*, **2020**, 201, 122568.
- 32 Fu, C. Y.; Homann, G.; Grissa, R.; Rentsch, D.; Zhao, W. G.; Gouveia, T.; Falgayrat, A.; Lin, R. Y.; Fantini, S.; Battaglia, C. A polymerized-ionic-liquid-based polymer electrolyte with high oxidative stability for 4 and 5 V class solid-state lithium metal batteries. *Adv. Energy Mater.*, **2022**, 12(27), 2200412.
- 33 Ma, Y. X.; Wan, J. Y.; Yang, Y. F.; Ye, Y. S.; Xiao, X.; Boyle, D. T.; Burke, W.; Huang, Z. J.; Chen, H.; Cui, Y.; Yu, Z. A.; Oyakhire, S. T.; Cui, Y. Scalable, ultrathin, and high-temperature-resistant solid polymer electrolytes for energy-dense lithium metal batteries. *Adv. Energy Mater.*, **2022**, 12(15), 2103720.
- 34 Wu, X. Y.; Du, Z. J. Study of the corrosion behavior of LiFSI based electrolyte for Li-ion cells. *Electrochem. Commun.*, **2021**, 129, 107088.

## Research Article

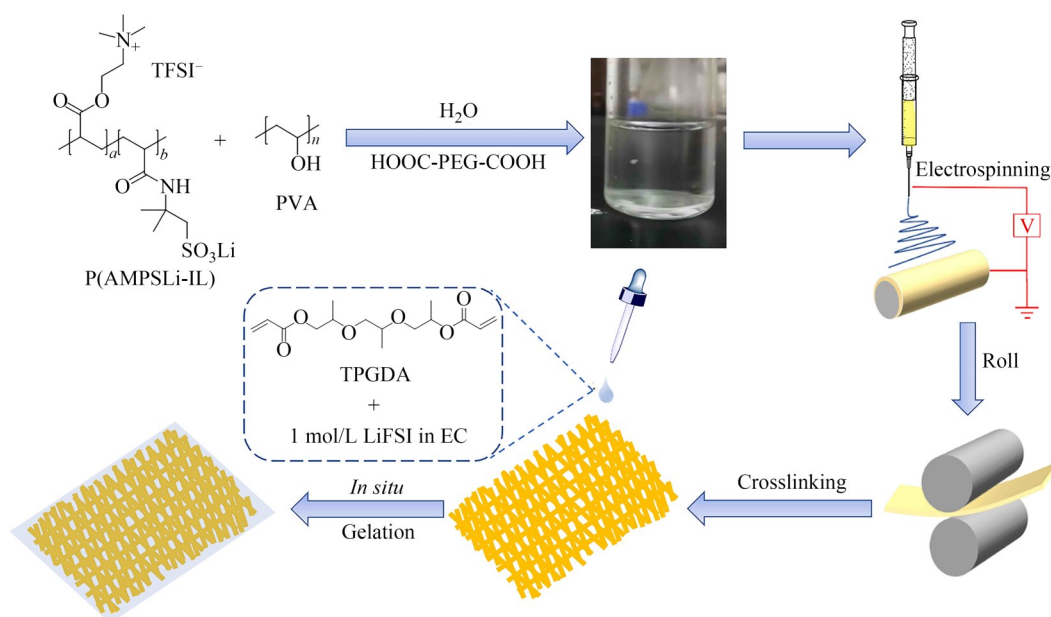
## Preparation and Electrochemical Performance of Polyzwitterion Containing Intramolecular Salt as Solid Electrolytes for Lithium-ion Batteries

Shu-chang Liu<sup>1,2</sup>, Hai-ying Wu<sup>1,2</sup>, Ling-zhi Zhang<sup>1,2\*</sup>

(<sup>1</sup>CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

(<sup>2</sup>University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** Polymer electrolytes are known to be more effective in enhancing the safety and energy density of lithium-ion batteries as compared to organic electrolytes. However, the practical application of polymer electrolytes is hindered due to their low ionic conductivity, narrow electrochemical window, and incompatibility with lithium metal anode. In this work, a polyzwitterion (P(AMPSLi-IL)) containing intramolecular lithium salt of lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) was designed and synthesized through a radical copolymerization



\* Corresponding author: Ling-zhi Zhang, E-mail: lzzhang@ms.giec.ac.cn

of acryloyloxyethyltrimethyl ammonium bis(trifluoromethanesulphonyl)imide (AETATFSI) and lithium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPSLi). A series of nanofiber membranes composed of poly(vinyl alcohol) (PVA) and P(AMPSLi-IL) were prepared by electrospinning technology. The nanofiber membrane with optimized ratio of PVA to P(AMPSLi-IL) shows a high tensile strength of 13.8 MPa and thermal decomposition temperature of 280 °C. The nanofiber membranes were *in situ* gelled in a based electrolyte (1 mol/L LiFSI in EC) with tri(propylene glycol) diacrylate (TPGDA) as a crosslinking agent, which was used as a polymeric solid electrolyte. The optimized electrolyte of PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub> exhibited a high ionic conductivity of  $2.87 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  at room-temperature, high lithium transference number of 0.85 and oxidation potential of 4.34 V (versus Li/Li<sup>+</sup>). The symmetric Li|Li cell with the PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub> electrolyte shows an excellent cycle stability for over 1800 h, demonstrating a great compatibility between Li anode and the PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub> electrolyte. The LFP|Li half cell with the PVA<sub>9</sub>-P(AMPSLi-IL)<sub>1</sub> electrolyte delivers an initial discharge capacity of 145.7 mAh·g<sup>-1</sup> at 0.5 C with a capacity retention of 79.0% after 200 cycles.

**Keywords** Lithium metal battery, Polymer electrolyte, Polyzwitterion, Poly(vinyl alcohol)