

· 研究论文 ·

基于超支化含氟聚合物的复合电解质及其在锂金属电池中的应用

李林青 刘映敏 文鹏 林欣蓉*

(昆山杜克大学自然与应用科学学部和环境研究中心 昆山 215316)

摘要 锂金属固态电池因高能量密度和高安全性而备受关注,但固态电解质与锂金属之间的界面问题制约了其发展.本研究通过光催化的可逆失活自由基聚合(RDRP),将聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(PEGMA)、甲基丙烯酸六氟丁酯(HFBMA)和2-溴-3,3,3-三氟丙烯(BTP)共聚,合成了超支化含氟聚合物(HBPs),进而与 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO)纳米颗粒复合,制备复合固态电解质(HBPs-LLZTO-SPE).该电解质在电池循环过程中,能在锂金属表面形成有机-无机杂化的固体电解质界面膜(SEI).该SEI呈现有机层覆盖顶层,无机相富集底层且被有机相包覆的梯度结构,以实现锂金属优异的界面稳定性.将该电解质应用于锂金属电池中,电池在60 °C下表现出优异的倍率性能和稳定的长期循环性能.

关键词 超支化含氟聚合物;复合电解质;固体电解质界面膜;锂金属固态电池

引用: 李林青,刘映敏,文鹏,林欣蓉.基于超支化含氟聚合物的复合电解质及其在锂金属电池中的应用.高分子学报,2026,57(5),1011-1022.

Citation: Li, L. Q.; Liu, Y. M.; Wen, P.; Lin, X. R. Composite electrolyte based on hyperbranched fluoropolymer for lithium metal batteries. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(5), 1011-1022.

目前锂电池成为便携式电子设备、电动汽车及储能等领域发展的关键技术^[1].但基于石墨负极的锂离子电池难以满足日益增长的能量密度需求,采用锂金属负极替代石墨可大幅提升能量密度($> 500 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$),推动交通与电力等领域的深度电气化及脱碳转型^[2,3].电解质作为电池的核心元件,不仅主导着离子传输,更影响着电池长期循环性能,电解质工程也成为提升电池综合性能的关键手段之一^[4].液体电解质与锂金属负极间的界面副反应及其引发的热失控等安全问题,阻碍了锂金属电池的商业化进程^[5].相比之下,固态电解质具有良好的热稳定性及高机械强度,能更好阻止锂沉积所引发的枝晶生长并提升锂金属电池的安全性,被认为是下一代储能体系的重要发展方向^[6,7].

在用于锂离子传输的固体电解质中,聚合物基电解质具有成本低、柔韧性好、易加工等优势,并在大规模生产方面具备潜力^[8-10].其中超支化聚合物将线性结构转变为支化拓扑结构,打破聚合物链规则排列、抑制结晶,可提高离子电导率^[11-14].此外,超支化聚合物链缠结少且富含官能团,能提供更多位点溶解锂盐,更加高效地传输锂离子^[15].但超支化聚合物往往机械性能差,难以形成自支撑电解质膜,限制了其在固态电池中的应用^[16].

向聚合物基体中加入无机陶瓷颗粒制备复合固态电解质,不仅可以改善电解质的机械性能和成膜性能^[17],同时无机颗粒作为增塑剂,可降低聚合物结晶度,进而促进锂离子在聚合物非晶相

高分子优秀青年学者专题;2025-11-07收稿,2025-12-01录用,2026-01-08网络出版.

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金(基金号22475089,22522505)、姑苏创新创业领军人才计划(项目号ZXL2024336).

* 通信联系人, E-mail: xl422@duke.edu

本文附有电子支持信息,与正文一并刊登在本刊网站(www.gfzxb.org).

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25297; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7526

的传导^[18,19]. 但固态电解质与锂金属之间的界面接触问题会提高界面电阻并诱发非均匀的锂沉积, 导致倍率性能不佳和锂枝晶不可控生长^[20]. 在锂金属表面构建人工固体电解质界面膜(SEI)是改善电解质与锂金属界面接触的有效方法^[21], 由于单一组分难以兼顾高机械强度与优异柔韧性相互矛盾的需求, 通常需要构建多组分复合SEI以实现性能平衡^[22]. Wang等^[23]采用反应性聚合物基复合材料作为前驱体进行SEI设计, 该SEI由阴离子型聚合物、氟化锂纳米颗粒及氧化石墨烯片组成, 具有优异的钝化特性、均一性及机械强度. Cui等^[24]通过共溅射技术构建了LiF与LiPON异质结构复合的人工SEI, 兼具高离子电导率及优异的机械强度. Liu等^[25]以1-丁基-1-甲基吡咯烷双(三氟甲磺酰)酰亚胺为添加剂, 促进在锂金属表面形成含LiF, Li_2S_x 和 Li_3N 等多相复合的SEI, 有效起到了界面保护的作用. 尽管这些复合人工SEI的设计展现出巨大潜力, 但其构建策略多依赖于电极预先处理或外部添加剂的引入, 开发一种能够于循环过程中形成具有理想组分与梯度结构SEI的电解质体系, 对于实现界面的长效稳定至关重要.

本研究通过光催化的可逆失活自由基聚合(RDRP)成功合成超支化含氟聚合物(HBPs), 将其与 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO)纳米颗粒复合, 制备复合固态电解质(HBPs-LLZTO-SPE). 无机填料的加入改善了电解质机械性能, 使其能形成自支撑电解质膜, 同时也使电解质的离子电导率得到提升, 以实现在锂金属固态电池中的应用. 在电池循环过程中, 该电解质能在锂金属表面形成梯度SEI. 该SEI具有有机相覆盖顶层, 无机相富集底层且被有机相包覆的结构. 这种独特结构的SEI有

助于实现均匀的锂沉积, 并显著提升了体系锂电镀/剥离稳定性与锂枝晶抑制能力. 基于该电解质组装的锂金属电池能够在0.1、0.2和0.5 C倍率下实现稳定循环, 表现出优异的倍率性能, 为解决固体电解质与锂金属界面问题提供了新思路.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(PEGMA, 分析纯)、2-溴-3,3,3-三氟丙烯(BTP, 98%)、三氟甲苯(99%)、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI, 99%)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP, 99.5%)、四氢呋喃(THF, 99.5%), 均购自上海泰坦科技有限公司; 甲基丙烯酸六氟丁酯(HFBMA, 98%), 购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司; $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 粉末(LLZTO, 纳米级), 购自合肥科晶材料技术有限公司; Super C65碳黑粉末导电剂、1 mol/L LiPF_6 EC/DMC电解液(99%), 均购自苏州多多化学科技有限公司; 锂金属负极(厚度450 μm), 购自天津中能锂业有限公司; 碳酸铁锂粉末(LFP, D-3), 购自东莞市科路得新能源科技有限公司; 聚偏二氟乙烯(PVDF, 分析纯)、乙醚(分析纯), 购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 链转移剂TTC及光催化剂PC2的合成

参照文献合成了链转移剂TTC及光催化剂PC2^[14,26], 具体制备方法见电子支持信息.

1.2.2 超支化聚合物(HBPs)的合成

超支化聚合物HBPs的合成路线如图1所示, 具体操作如下: 向50 mL Schlenk瓶中依次加入

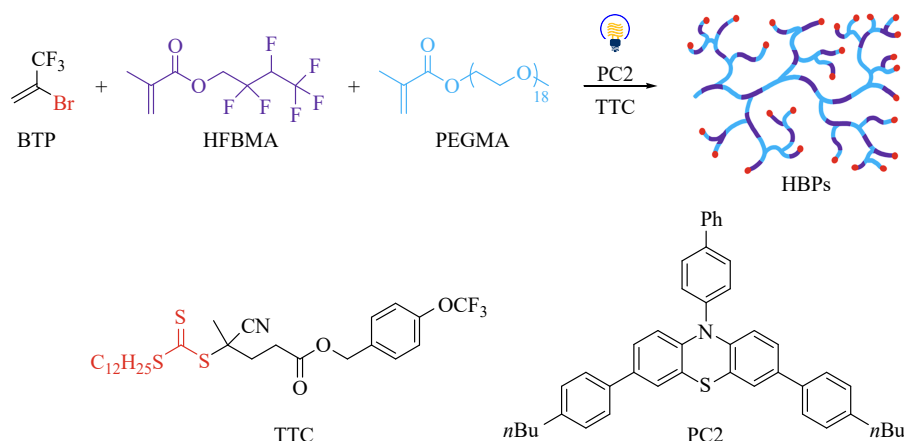


Fig. 1 Synthetic route to HBPs.

PEGMA (2.0 mmol, 1.90 g)、HFBMA (1.0 mmol, 250.0 mg)、BTP (6.1 mmol, 1.07 g)、TTC (0.03 mmol, 17.3 mg)、PC2 (2.0×10^{-3} mmol, 1.2 mg)、4 mL DMF 和三氟甲苯 (0.2 mmol, 29.2 mg). 待其充分溶解后, 在氮气氛围下, 进行3次“液氮冷冻—脱气—解冻”循环. 随后, 将反应瓶置于400 nm LED灯前照射, 反应温度控制在25 °C. 反应结束后向Schlenk瓶中加入少量THF以溶解反应液, 之后将溶解在THF中的反应液缓慢滴入乙醚中, 收集黄色沉淀, 重复上述提纯操作至少3次. 最后将收集到的黄色沉淀在60 °C下真空干燥24 h得到HBPs.

1.2.3 复合固态电解质(HBPs-LLZTO-SPE)的制备

将HBPs转移至充满氩气的手套箱中, 称取HBPs (90 wt%), LLZTO 纳米颗粒 (10 wt%) 及LiFSI ([EO]/[Li⁺]=20/1)溶于THF中, 搅拌8 h后, 用旋转蒸发仪除去溶剂, 并在60 °C下真空干燥12 h, 获得HBPs-LLZTO-SPE.

1.2.4 电极制备及电池组装

将LFP (2.70 g)与Super C65 (150.0 mg)混合研磨30 min. 另将PVDF (150.0 mg)溶于NMP(4.5 mL)中并持续搅拌4 h. 将上述2种混合物合并后继续搅拌过夜, 制得LFP/Super C65/PVDF浆料. 使用四面涂布器将浆料涂覆于铝箔表面, 涂覆厚度为100 μm, 之后在80 °C真空干燥8 h后, 转入手套箱备用(活性物质负载量为5.3 mg·cm⁻²). 所有电池均在手套箱中进行组装, 使用加压机封装电池.

1.3 结构表征

采用核磁共振波谱测试仪(AVANCE III HD 500 MHz, 德国布鲁克公司), 在常温下测试单体和聚合物的一维核磁氢谱(¹H-NMR)和核磁氟谱(¹⁹F-NMR).

1.4 热学性能测试

采用热重分析仪(1600LF, 瑞士梅特勒-托利多公司), 在25~400 °C温度范围内进行聚合物热稳定性测试, 整个过程加热速率为10 °C/min, 且都在氮气氛围中进行.

采用示差扫描量热仪(Q2000, 美国TA仪器公司)在-80~0 °C温度范围内测试聚合物玻璃化转变温度(T_g), 整个过程加热速率为10 °C/min, 且都在氮气氛围中进行.

1.5 结晶性测试

X射线衍射测试(TTR III-18KW, 日本理学

公司)对HBPs、LLZTO及HBPs-LLZTO-SPE的晶体结构进行分析. 测试条件为: 在40 kV, 200 mA下, 采用激发源为Cu靶K α 射线, 测试角度范围为0°~80°.

1.6 锂金属表面形貌及SEI组分和结构分析

采用扫描电子显微镜测试(型号Nova NanoSEM 450, 美国赛默飞世尔科技公司)表征120 h锂电镀/剥离实验后的锂金属表面形貌.

采用X射线光电子能谱(型号K-Alpha⁺, 美国赛默飞世尔科技公司)分析120 h锂剥离沉积后在锂金属表面形成SEI的组分.

采用飞行时间二次离子质谱(型号PHI nano TOF II, 日本ULVAC-PHI公司), 分析锂金属表面SEI结构. 测试条件为: 采集阶段使用Bi³⁺光束(30 kV)用作主光束来检测样品, 深度剖析使用Ar离子枪(3 kV, 100 nA)进行溅射刻蚀, 分析面积为100 μm × 100 μm, 溅射面积为400 μm × 400 μm.

1.7 电化学性能测试

1.7.1 电化学交流阻抗谱

组装阻塞电池(不锈钢|电解质|不锈钢), 使用电化学工作站(Bio-logic VMP-300, 法国比奥罗杰公司)测量交流阻抗谱. 设置频率范围为0.1 Hz~1 MHz、振幅5 mV. 通过公式(1)计算离子电导率(σ , S·cm⁻¹):

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

式中, L (cm)为电解质的厚度; R_b (Ω)为电解质的本体阻抗; S (cm²)为电解质与不锈钢片的接触面积.

1.7.2 线性扫描伏安法

组装半阻塞电池(锂|电解质|不锈钢), 使用电化学工作站进行线性伏安法测试. 扫描电压范围为0~6 V, 电压扫描速率为1 mV·s⁻¹.

1.7.3 循环扫描伏安法

组装半阻塞电池(锂|电解质|不锈钢), 使用电化学工作站进行循环伏安法测试. 扫描电压范围为-1~6 V, 电压扫描速率为1 mV·s⁻¹.

1.7.4 交流阻抗-计时电流法

组装锂对称电池(锂|电解质|锂), 使用交流阻抗-计时电流法测定锂离子迁移数(t_{Li^+}), 通过公式(2)计算:

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

式中, I_s 为稳态电流(A); ΔV 为极化电压(10 mV); R_0 为极化前电解质与电极之间的界面阻抗(Ω); I_0 为初始电流(A); R_s 为极化后的界面阻抗(Ω).

1.7.5 锂电镀/剥离测试

通过锂电镀/剥离测试评价电解质与锂金属之间的界面稳定性. 组装锂对称电池(锂|电解质|锂)在60 °C和恒定电流密度(0.05和0.1 mA·cm⁻²)下分别充放电3 h, 记录过电势与时间的关系.

1.7.6 电池测试

组装锂金属电池(锂|电解质|LFP), 在60 °C下进行测试. 设置充放电电压范围为2.5~3.7 V, 充放电倍率分别设定为0.1、0.2和0.5 C (1 C=150 mA·g⁻¹).

2 结果与讨论

2.1 HBP s 结构表征

前期研究证实, 在吩噻嗪类光催化剂PC2的作用下, 通过可逆失活自由基聚合(RDRP)可成功制备出超支化聚合物^[14]. 图2(a)为超支化聚合物HBP s的¹H-NMR, 化学位移(δ)为4.55、5.79分别对应HFBMA链段的含氟侧链亚甲基质子峰(f)及—CHF—质子峰(e); δ =3.30、3.59和4.14分别

归属为PEGMA链段的甲氧基质子峰(g)及亚甲基质子峰(i, h); 此外, δ =0.94~1.38、 δ =5.19、7.36、7.56对应了链转移剂TTC不同的质子峰(TTC的¹H-NMR见电子支持信息图S2). 图2(b)为HBP s的¹⁹F-NMR, δ =-67.5为支化点—CF₃的氟原子特征峰(F_e), 其余特征峰也可与相应链段的氟原子对应. 基于前期研究及核磁结果^[14], 可确认成功合成目标超支化聚合物HBP s.

2.2 HBP s 热学性能

图3(a)为HBP s的热重(TGA)及差分热重(DTG)曲线. 结果表明HBP s的5%热失重温度($T_{d,5\%}$)为329.22 °C, 显著质量损失温度范围为300~400 °C, 证明HBP s有较好的热稳定性, 能满足较高温度条件下的应用需求. 通过示差扫描量热法(DSC)测试HBP s的 T_g , 如图3(b)所示. HBP s的 T_g 为-64.34 °C, 低于聚环氧乙烷(-45.3 °C)^[27]及线性含氟聚合物(-53.28 °C)^[28], 表明超支化结构有效抑制了聚合物结晶. 热学性能测试结果表明HBP s同时兼具低 T_g 与高热稳定性的优点, 在固体电解质领域中展现出应用潜力.

2.3 LLZTO 负载量以及对电解质的影响

为研究LLZTO的负载量对离子电导率的影响,

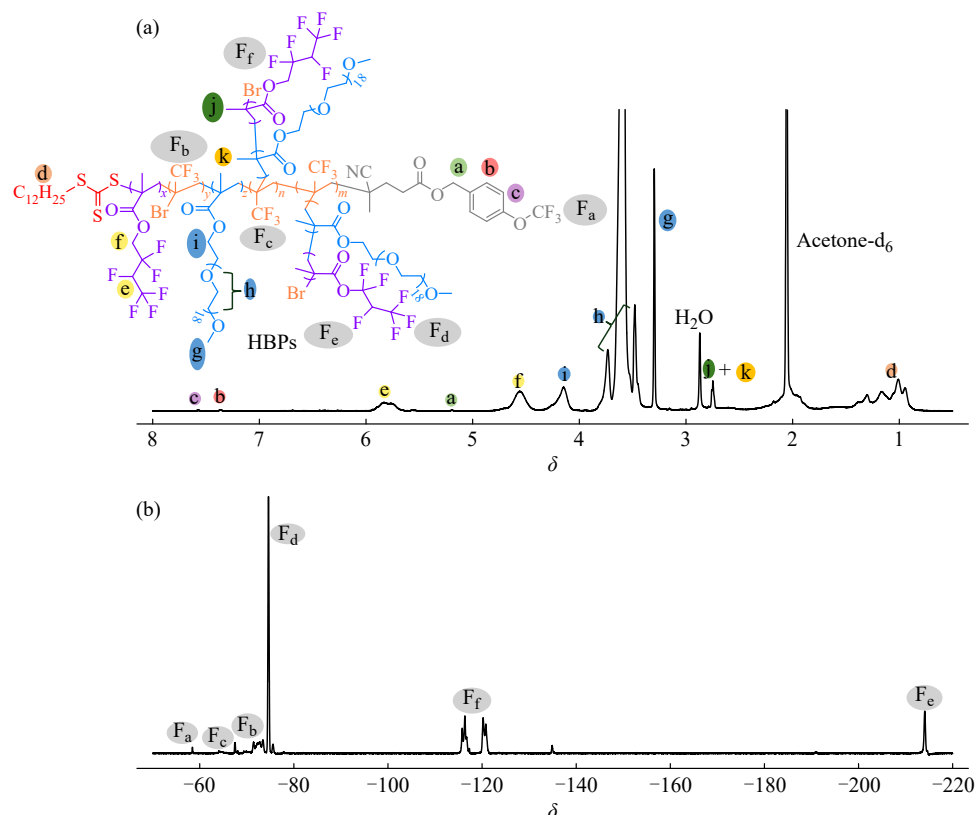


Fig. 2 (a) ¹H-NMR and (b) ¹⁹F-NMR spectra of HBP s.

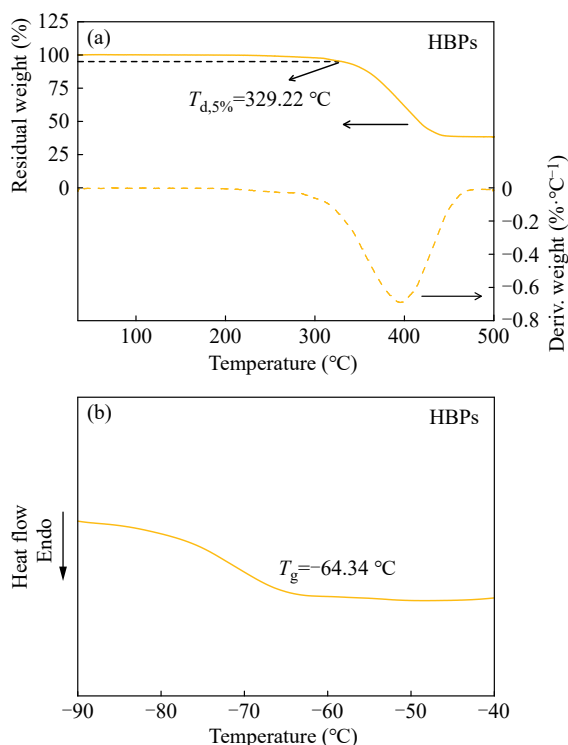


Fig. 3 (a) TGA and DTG curves of HBPs; (b) DSC curve of HBPs.

将含有不同 LLZTO 质量分数(10%、20%、30% 和 50%)的复合电解质组装成阻塞电池, 在室温下测量离子电导率, 结果如图 4(a)所示. 当 LLZTO 质量分数为 10% 时, HBPs-LLZTO-SPE 的离子电导率最高, 达 $2.9 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 且随 LLZTO 质量分数进一步增加, 无机纳米颗粒团聚导致锂离子在复合电解质中传输受阻^[29], 从而使 HBPs-LLZTO-SPE 电导率下降. 同时, 过多无机填料的添加反而会使复合电解质膜变脆, 不利于其在柔性固态电池中的应用^[30]. 基于上述结果, 本研究后续的电化学性能测试均采用 LLZTO 质量分数为 10% 的 HBPs-LLZTO-SPE. 图 4(b) 为 HBPs、HBPs-LLZTO-SPE 及 LLZTO 的 XRD 曲线, HBPs-LLZTO-SPE 中位于 $2\theta=19.21^\circ$ 及 23.24° HBPs 的结晶峰强度显著削弱, 表明加入 LLZTO 有效抑制了 HBPs 的结晶度. 低结晶度有利于离子迁移, 从而提高离子电导率^[31].

2.4 HBPs-LLZTO-SPE 电化学性能分析

图 5(a) 为 HBPs-LLZTO-SPE 的离子电导率随温度(25~75 °C)的变化曲线, HBPs-LLZTO-SPE 在 60 °C 的离子电导率为 $2.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 随着温度的升高, HBPs-LLZTO-SPE 的离子电导率不断提高. 这归因于聚合物链的运动能力增加, 进而

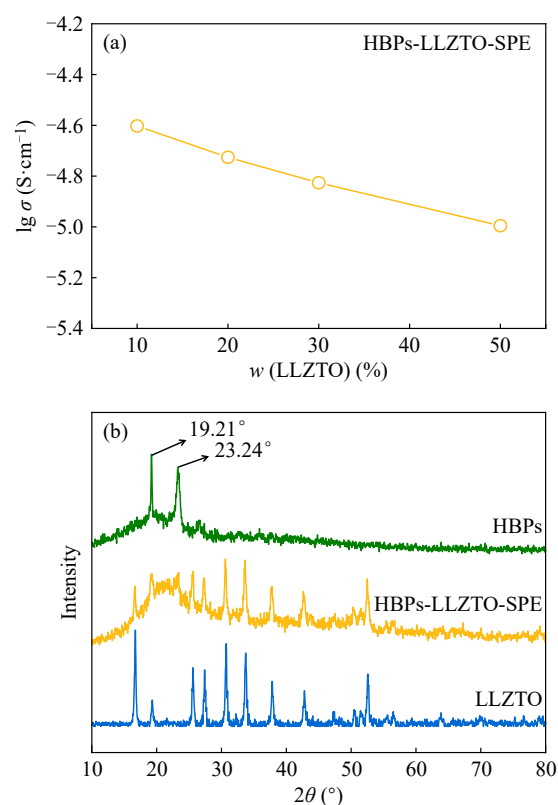


Fig. 4 (a) LLZTO content dependence of the ionic conductivity of HBPs-LLZTO-SPE; (b) The XRD patterns of HBPs, HBPs-LLZTO-SPE and LLZTO.

使其传输锂离子的能力提高. 通过公式(3)计算 HBPs-LLZTO-SPE 的电导率活化能(E_a)为 0.512 eV, 低于聚环氧乙烷(0.64 eV)^[32]及线性含氟聚合物(0.567 eV)体系^[28], 表明该复合体系有较低的离子迁移能垒.

$$\sigma(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3)$$

式中, T 为绝对温度(K); A 为指前因子; E_a 为电导率活化能(eV); k 为玻尔兹曼常数.

如图 5(b)所示, 采用线性伏安法评估 HBPs-LLZTO-SPE 的电化学窗口, 其最高稳定氧化电压达 4.7 V. 循环伏安法也进一步验证了 HBPs-LLZTO-SPE 具有优异的电化学稳定性(图 5(b)插图). 图 5(c) 为 HBPs-LLZTO-SPE 的极化电流曲线, 极化前后的阻抗在插图中所示. 根据公式(2)的计算结果, HBPs-LLZTO-SPE 锂离子迁移数为 0.37, 显著高于传统聚合物基电解质体系(0.1~0.2). 高锂离子迁移数能够有效抑制电池循环过程中的浓度极化现象^[33].

2.5 界面稳定性分析

HBPs-LLZTO-SPE 对锂金属界面稳定性的

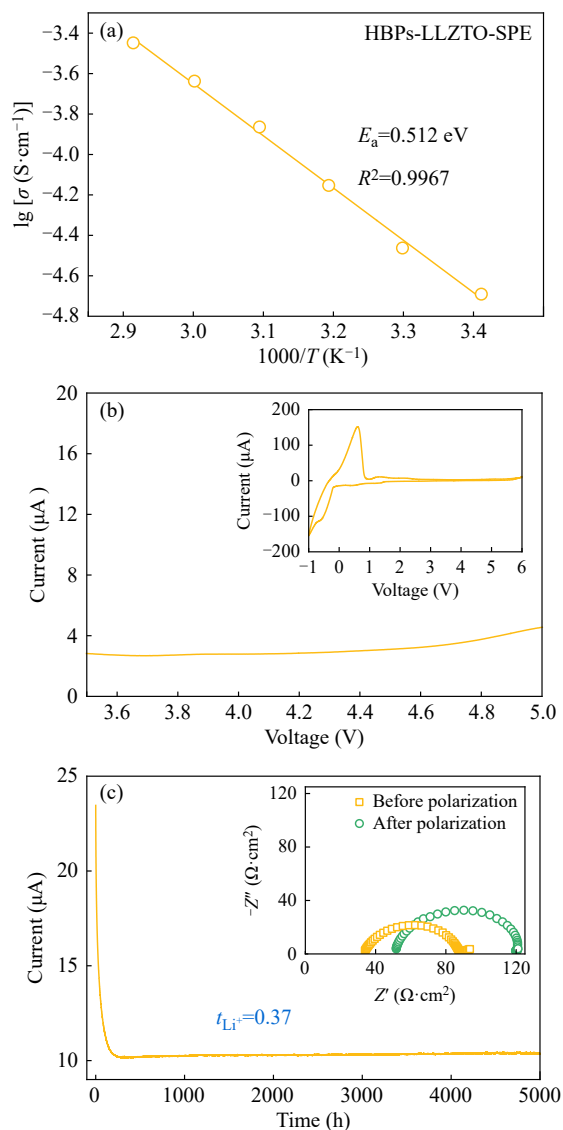


Fig. 5 (a) Temperature dependence of the ionic conductivity of HBPs-LLZTO-SPE; (b) Linear sweep voltammetry of HBPs-LLZTO-SPE. Inset: cyclic voltammetry of HBPs-LLZTO-SPE; (c) Li^+ transference number of HBPs-LLZTO-SPE. Inset: Impedance before and after polarization.

测试结果如图6所示. HBPs-LLZTO-SPE在 $0.05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 稳定循环超过2000 h, 没有明显的电压变化(图6(a)). 在 $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下HBPs-LLZTO-SPE也能保持600 h稳定循环, 且未出现短路现象(图6(b)). 进一步使用扫描电子显微镜(SEM)对HPE-LLZTO-SPE在 $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下循环120 h后的锂金属表面进行表征, 结果显示锂片表面平坦光滑, 没有颗粒状或树枝状的锂枝晶生成, 也没有明显的“死锂”堆积, 这表明锂离子能在锂金属表面实现均匀沉积(图6(c)). 锂电镀/剥离的实验证明,

HBPs-LLZTO-SPE与锂金属间具有优异的界面稳定性, 可以有效抑制锂的不均匀沉积以及锂枝晶生长, 从而延长电池寿命.

2.6 SEI结构分析

使用X射线光电子显微镜(XPS)对锂金属表面的SEI组分进行分析. 如图7(a)~7(c)所示, 在C1s光谱289.5 eV处出现 CO_3^{2-} 特征峰, 该特征峰由氟化侧链丙烯酸酯键断裂产生(图7(a))^[34], 且 CO_3^{2-} 峰强度弱于C-O和C-C, 表明SEI有效能抑制HBPs-LLZTO-SPE与锂金属的副反应. F1s光谱(图7(b))和Li1s光谱(图7(c))中可以看出, LiF的信号占据主导, 该成分具有高的机械强度和低锂离子扩散能垒, 能有效抑制锂枝晶的生长^[35].

为了进一步阐明SEI的结构和空间分布, 进行了飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)测试, 如图7(d)~7(f)所示. 图7(d)为TOF-SIMS深度分析的3D渲染视图, 从图中可以看出源于未分解LiFSI的 NSO_4F_2^- 碎片仅分布在表层; 无机组分 LiF_2^- 碎片相较于表层分散分布而言, 更倾向于集中纵向分布. 图7(e)和7(f)分别为 LiF_2^- 、 NSO_4F_2^- 和 CHO_2^- 叠加的3D视图以及 LiF_2^- 、 $\text{LiF}_2\text{O}_2\text{CH}_2^-$ 和 Li^+ 叠加的3D视图. 从图7(e)可直观地看出, NSO_4F_2^- 集中在表层分布, 能完全覆盖锂盐和锂金属分解过程中形成的LiF产物. 从图7(f)可以看出, HBPs-LLZTO-SPE与锂金属反应生成的 $\text{LiF}_2\text{O}_2\text{CH}_2^-$ 主要分布在锂金属表面, 同时来源于聚合物分解的 CHO_2^- 能包覆LiF等无机相. 不同元素深度分布曲线也验证了SEI的结构和空间分布(见支持信息图S5). 基于上述结果, 可以看出该SEI顶层由薄的有机组分构成, 有助于改善锂离子传导并避免“死锂”堆积^[36]. SEI底层由有机相和无机相共同组成, 并形成有机相包覆无机相的结构. 底部有机相优异的柔韧性, 能适应锂沉积过程中的体积变化; 同时无机相的高致密性和高机械强度保障SEI在形变后仍能阻隔电解质, 避免与锂金属直接接触, 从而抑制电解质与锂金属副反应以及SEI厚度持续增长^[37].

2.7 电池循环及倍率测试

为进行充放电循环及倍率测试, 以HBPs-LLZTO-SPE为电解质、LFP为正极组装锂金属全电池. 同时以LLZTO(含 $10 \mu\text{L}$ 的 1 mol/L LiPF_6 EC/DMC 电解液)为电解质组装全电池作为对照组. 图8(a)~8(c)为基于HBPs-LLZTO-SPE和LLZTO

电解质的锂金属全电池在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的循环性能，测试倍率分别为 0.1 C 、 0.2 C 和 0.5 C 。当倍率为 0.1 C 时(图 8(a))，Li|HBPs-LLZTO-SPE|LFP 电池的初始放电比容量为 $150\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，在 100 次循

环后有 98.6% 的平均库仑效率及 88.0% 容量保持率。图 8(b)为 0.2 C 倍率下的循环性能，Li|HBPs-LLZTO-SPE|LFP 初始放电比容量为 $148\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，循环 100 圈后容量保持率为 96.4% ，平均库仑效

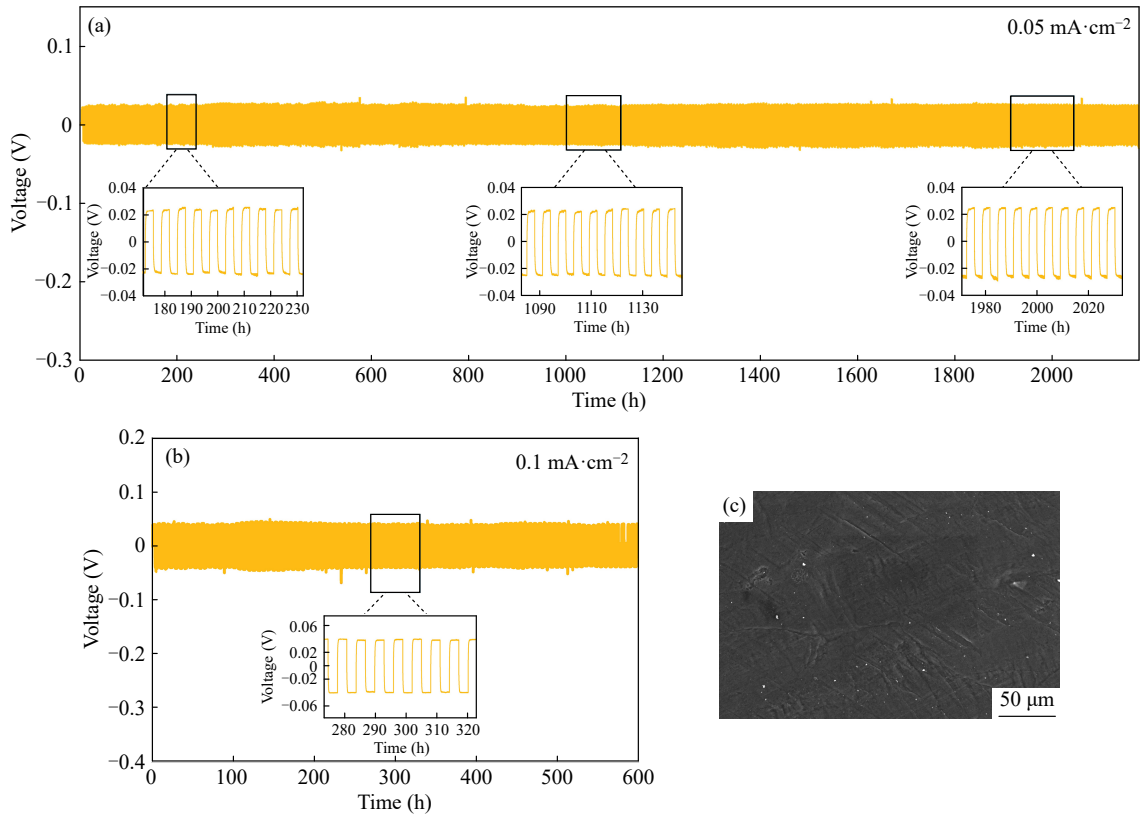
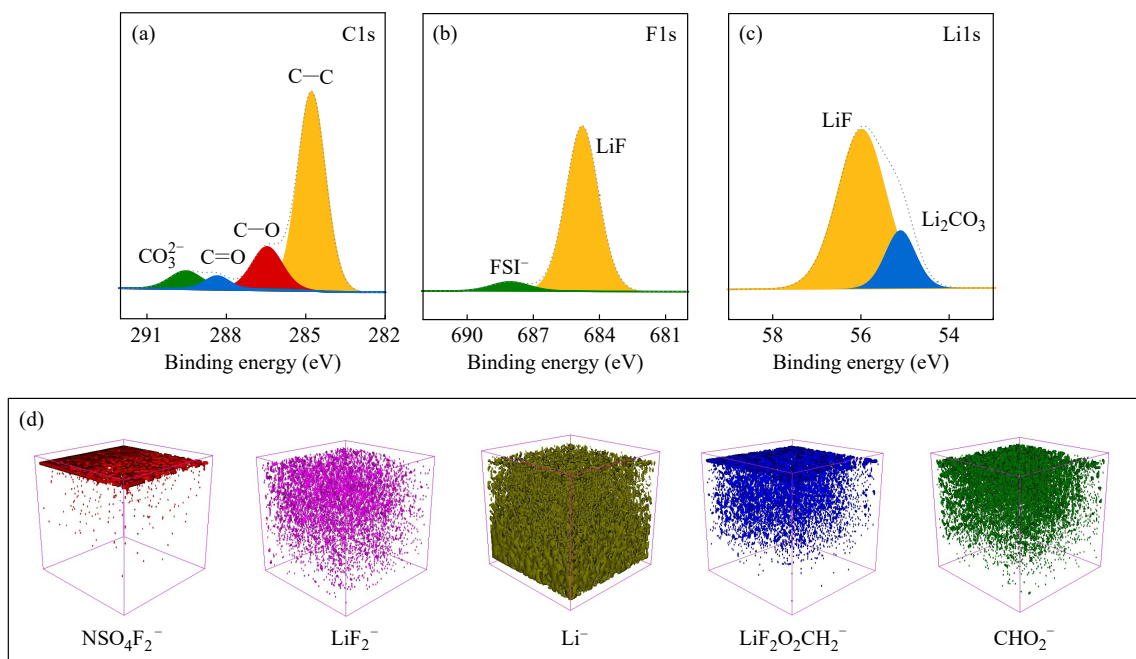


Fig. 6 Voltage-time profiles of HBPs-LLZTO-SPE at (a) $0.05\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and (b) $0.1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) SEM image of Li anode after cycling 120 h at $0.1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.



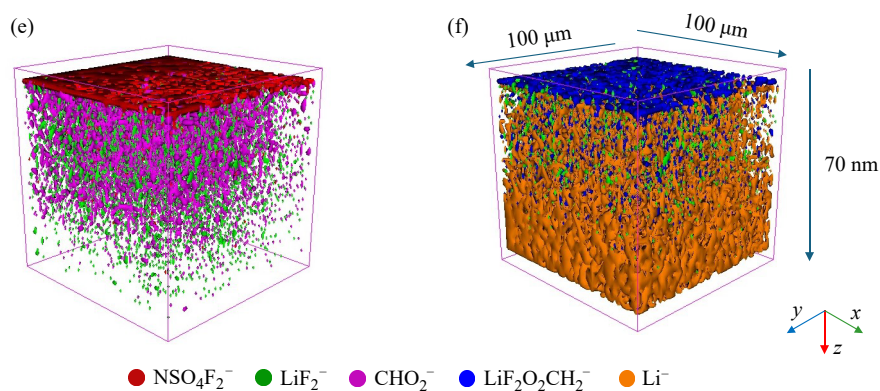


Fig. 7 (a–c) XPS analysis of cycled lithium electrodes after 120 h at a current density of $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (d) The 3D mapping in the TOF-SIMS sputtering volumes of HBPs-LLZTO-SPE derived SEI; (e) Overlay of 3D distribution mapping for LiF_2^- , NSO_4F_2^- and CHO_2^- ; (f) Overlay of 3D distribution mapping for LiF_2^- , Li^- and $\text{LiF}_2\text{O}_2\text{CH}_2^-$.

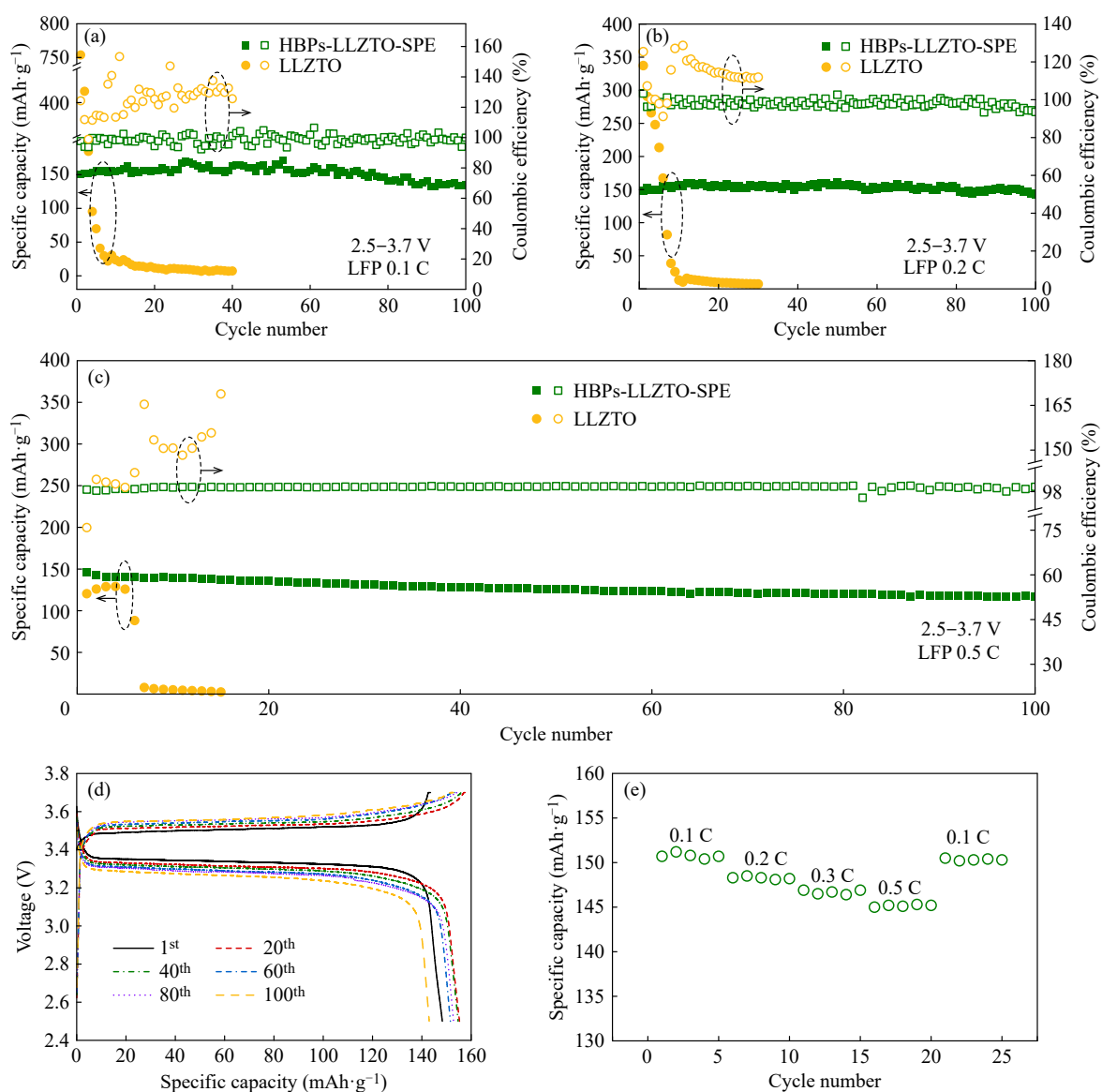


Fig. 8 Discharge specific capacity and coulombic efficiency comparing HBPs-LLZTO-SPE versus LLZTO cycled at (a) 0.1 C, (b) 0.2 C, (c) 0.5 C at 60 °C in Li|LFP cells; (d) Voltage profiles for Li|HBPs-LLZTO-SPE|LFP cycled at 0.2 C and 60 °C; (e) The rate performance at 60 °C.

率为98.1%。随后将倍率提升至0.5 C (图8(c)), Li|HBPs-LLZTO-SPE|LFP初始放电比容量依然能达到146 mAh·g⁻¹, 100次循环后, 电池仍有117 mAh·g⁻¹的比容量, 容量保持率为80.1%, 平均库伦效率达99.4%。相比于HBPs-LLZTO-SPE, 以LLZTO电解质组装的全电池在不同倍率下均出现明显的库伦效率波动和更快的容量衰减, 不能实现长期稳定循环。图8(d)为0.2 C倍率下的Li|HBPs-LLZTO|LFP的充放电电压曲线。从图中可看出, Li|HBPs-LLZTO|LFP具有稳定的电位平台, 没有出现明显极化现象。图8(e)为Li|HBPs-LLZTO-SPE|LFP的倍率性能测试, 随着倍率的逐渐增大, HBPs-LLZTO-SPE的放电比容量随之减小。当倍率增加至0.5 C后再下降至0.1 C时, 电池的放电比容量也可以恢复至150 mAh·g⁻¹, 表现出优异的容量可逆性和倍率性能。

3 结论

通过光催化的可逆失活自由基聚合合成超支化含氟聚合物HBPs。HBPs有低 T_g (-64.34 °C), 且在300 °C以上才能观察到明显分解。随后, 向HBPs中加入LLZTO制备复合固态电解质HBPs-LLZTO-SPE。当LLZTO的质量分数为10 wt%时,

HBPs-LLZTO-SPE能形成自支撑电解质膜, 并展现出优异的综合电化学性能: 在60 °C下, 其离子电导率达 $2.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 锂离子迁移数为0.37, 耐氧化电位为4.7 V (相对于Li/Li⁺)。HBPs-LLZTO-SPE对锂金属有优异的界面稳定性, 在锂电镀/剥离测试中, 可稳定循环超过2000 h, 并且循环后的锂金属表面平坦光滑, 没有观察到枝晶及“死锂”。对其界面稳定性背后的机理进行分析可以发现, HBPs-LLZT-SPE形成的SEI, 无机组分(LiF)占主导。并且结构呈现有机-无机杂化的梯度结构: 顶层被有机组分覆盖, 底部富集无机相且被有机相包覆。SEI顶层薄的有机层能改善锂离子传导; 而底层的包覆结构不仅能适应锂沉积过程中的体积膨胀, 也抑制了SEI持续生长, 减小界面阻抗。将HBPs-LLZTO-SPE组装为锂金属全电池, 0.5 C下电池初始放电比容量为146 mAh·g⁻¹, 100圈后的容量保持率为80.1%, 平均库伦效率为99.4%。同时Li|HBPs-LLZTO-SPE|LFP表现出优异的容量可逆性和倍率性能。以上结果表明, HBPs-LLZTO-SPE促进形成有机-无机杂化的梯度SEI, 以实现锂金属优异的长效界面稳定性, 为解决固态电解质与锂金属之间的界面问题提供了新思路。

REFERENCES

- 1 Armand, M.; Tarascon, J. M. Building better batteries. *Nature*, **2008**, 451(7179), 652–657.
- 2 Albertus, P.; Anandan, V.; Ban, C. M.; Balsara, N.; Belharouak, I.; Buettner-Garrett, J.; Chen, Z. H.; Daniel, C.; Doeff, M.; Dudney, N. J.; Dunn, B.; Harris, S. J.; Herle, S.; Herbert, E.; Kalnaus, S.; Libera, J. A.; Lu, D. P.; Martin, S.; McCloskey, B. D.; McDowell, M. T.; Meng, Y. S.; Nanda, J.; Sakamoto, J.; Self, E. C.; Tepavcevic, S.; Wachsman, E.; Wang, C. S.; Westover, A. S.; Xiao, J.; Yersak, T. Challenges for and pathways toward Li-metal-based all-solid-state batteries. *ACS Energy Lett.*, **2021**, 6(4), 1399–1404.
- 3 Han, S. T.; Wen, P.; Wang, H. J.; Zhou, Y.; Gu, Y.; Zhang, L.; Shao-Horn, Y.; Lin, X. R.; Chen, M. Sequencing polymers to enable solid-state lithium batteries. *Nat. Mater.*, **2023**, 22(12), 1515–1522.
- 4 Meng, Y. S.; Srinivasan, V.; Xu, K. Designing better electrolytes. *Science*, **2022**, 378(6624), eabq3750.
- 5 Wu, B. F.; Li, J. R.; Han, S. T.; Mao, J. Y.; Wen, P.; Chen, M.; Zhao, Y. C.; Lin, J.; Lin, X. R. *In-situ* synthesis of fluoropolymer-grafted nanohybrid electrolyte as ion reservoir for Li-metal batteries. *Giant*, **2023**, 16, 100201.
- 6 Janek, J.; Zeier, W. G. A solid future for battery development. *Nat. Energy*, **2016**, 1, 16141.
- 7 Feng, D. S.; Qin, Z.; Ren, Y. M.; Xu, Y. X. Covalent organic framework-based solid-state electrolytes for advanced batteries. *Sci. China Chem.*, **2024**, 67(12), 4037–4062.
- 8 Wang, H. J.; Wen, P.; Liu, Y. X.; Han, S. T.; Zhang, Z. X.; Xu, Y. F.; Chen, M.; Lin, X. R. Single-ion polymer-in-salt electrolytes enabling percolating ionic nanoaggregates for ambient-temperature solid-state batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, 147(17), 14554–14563.
- 9 Li, Z. Y.; Peng, S. S.; Wei, L.; Guo, X. Why will polymers win the race for solid-state batteries? *Adv. Sci.*, **2025**, 12(36), e10481.
- 10 Han, X.; Lu, J. J.; Zou, Q. Y.; Wang, H. L.; Chen, M. F.; Liu, T. F.; Liu, R. Z.; Wang, X. F.; Zhao, S. Y.; Zhao, M. M.; Sheng, B. F.; Chen, Y. Z.; Chen, J. Z.; Wen, R.; Tian, Z. Q.; Peng, Z. Q.; Zhong, G. M. Salt-segregated solid polymer electrolytes for high-rate solid-state lithium batteries. *Adv. Mater.*, **2025**, 37(24), 2504419.

- 11 Zhou, Y. N.; Yong, H. Y.; Guo, R.; Wang, K. X.; Li, Z. L.; Hua, W. B.; Zhou, D. Z. Self-reporting and biodegradable thermosetting solid polymer electrolyte. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(7), e202319003.
- 12 Wang, H. H.; Li, X. N.; Zeng, Q. H.; Li, Z. F.; Liu, Y.; Guan, J. Z.; Jiang, Y. C.; Chen, L.; Cao, Y.; Li, R. Z.; Wang, A. L.; Wang, Z. X.; Zhang, L. Y. A novel hyperbranched polyurethane solid electrolyte for room temperature ultra-long cycling lithium-ion batteries. *Energy Storage Mater.*, **2024**, 66, 103188.
- 13 Hu, X. L.; Hou, G. M.; Zhang, M. Q.; Zhang, R. X.; Ruan, W. H.; Huang, Y. F. Studies on solid-state polymer composite electrolyte of nano-silica/hyperbranched poly(amine-ester). *J. Solid State Electrochem.*, **2016**, 20(7), 1845–1854.
- 14 Zhao, Y. C.; Ma, M. Y.; Lin, X. R.; Chen, M. Photoorganocatalyzed divergent reversible-deactivation radical polymerization towards linear and branched fluoropolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(48), 21470–21474.
- 15 Liu, Y.; Zeng, Q. H.; Li, Z. F.; Chen, A. Q.; Guan, J. Z.; Wang, H. H.; Wang, S.; Zhang, L. Y. Recent development in topological polymer electrolytes for rechargeable lithium batteries. *Adv. Sci.*, **2023**, 10(15), 2206978.
- 16 Chen, G. H.; Ye, L.; Zhang, K.; Gao, M.; Lu, H.; Xu, H. J.; Bai, Y.; Wu, C. Hyperbranched polyether boosting ionic conductivity of polymer electrolytes for all-solid-state sodium ion batteries. *Chem. Eng. J.*, **2020**, 394, 124885.
- 17 Dirican, M.; Yan, C. Y.; Zhu, P.; Zhang, X. W. Composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries. *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **2019**, 136, 27–46.
- 18 Li, S.; Zhang, S. Q.; Shen, L.; Liu, Q.; Ma, J. B.; Lv, W.; He, Y. B.; Yang, Q. H. Progress and perspective of ceramic/polymer composite solid electrolytes for lithium batteries. *Adv. Sci.*, **2020**, 7(5), 1903088.
- 19 Zeng, L.; Bao, C. S.; Xin, X. S.; Lu, H. T.; Xiong, P.; Dong, X. R.; Chen, H.; Jin, J.; Chowdari, B. V. R.; Wu, X. W.; Wen, Z. Y. 3D nasicon ceramic skeleton enabled 18 μm -thick high performance bicontinuous-phase ultrathin composite quasi-solid-state electrolyte. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, e17736.
- 20 Miao, X.; Guan, S. D.; Ma, C.; Li, L. L.; Nan, C. W. Role of interfaces in solid-state batteries. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(50), 2206402.
- 21 Yu, Z. A.; Cui, Y.; Bao, Z. N. Design principles of artificial solid electrolyte interphases for lithium-metal anodes. *Cell Rep. Phys. Sci.*, **2020**, 1(7), 100119.
- 22 Deng, T.; Cao, L. S.; He, X. Z.; Li, A. M.; Li, D.; Xu, J. J.; Liu, S. F.; Bai, P. X.; Jin, T.; Ma, L.; Schroeder, M. A.; Fan, X. L.; Wang, C. S. *In situ* formation of polymer-inorganic solid-electrolyte interphase for stable polymeric solid-state lithium-metal batteries. *Chem.*, **2021**, 7(11), 3052–3068.
- 23 Gao, Y.; Yan, Z. F.; Gray, J. L.; He, X.; Wang, D. W.; Chen, T. H.; Huang, Q. Q.; Li, Y. C.; Wang, H. Y.; Kim, S. H.; Mallouk, T. E.; Wang, D. H. Polymer-inorganic solid-electrolyte interphase for stable lithium metal batteries under lean electrolyte conditions. *Nat. Mater.*, **2019**, 18(4), 384–389.
- 24 Sun, J. R.; Zhang, S.; Li, J. D.; Xie, B.; Ma, J.; Dong, S. M.; Cui, G. L. Robust transport: an artificial solid electrolyte interphase design for anode-free lithium-metal batteries. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(20), 2209404.
- 25 Zhang, D. C.; Liu, Z. B.; Wu, Y. W.; Ji, S. M.; Yuan, Z. X.; Liu, J.; Zhu, M. *In situ* construction a stable protective layer in polymer electrolyte for ultralong lifespan solid-state lithium metal batteries. *Adv. Sci.*, **2022**, 9(12), 2104277.
- 26 Zhao, Y. C.; Gong, H. H.; Jiang, K. M.; Yan, S. J.; Lin, J.; Chen, M. Organocatalyzed photoredox polymerization from aromatic sulfonyl halides: facilitating graft from aromatic C–H bonds. *Macromolecules*, **2018**, 51(3), 938–946.
- 27 Ding, J. W.; Du, T.; Thomsen, E. H.; Andresen, D.; Fischer, M. R.; Møller, A. K.; Petersen, A. R.; Pedersen, A. K.; Jensen, L. R.; Wang, S. W.; Smedskjaer, M. M. Metal-organic framework glass as a functional filler enables enhanced performance of solid-state polymer electrolytes for lithium metal batteries. *Adv. Sci.*, **2024**, 11(10), 2306698.
- 28 Jia, M. Y.; Wen, P.; Wang, Z. T.; Zhao, Y. C.; Liu, Y. M.; Lin, J.; Chen, M.; Lin, X. R. Fluorinated bifunctional solid polymer electrolyte synthesized under visible light for stable lithium deposition and dendrite-free all-solid-state batteries. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(27), 2101736.
- 29 Zheng, J.; Hu, Y. Y. New insights into the compositional dependence of Li-ion transport in polymer-ceramic composite electrolytes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(4), 4113–4120.
- 30 Deka, M.; Kumar, A.; Deka, H.; Karak, N. Ionic transport studies in hyperbranched polyurethane/clay nanocomposite gel polymer electrolytes. *Ionics*, **2012**, 18(1), 181–187.
- 31 Zhang, J. J.; Zang, X.; Wen, H. J.; Dong, T. T.; Chai, J. C.; Li, Y.; Chen, B. B.; Zhao, J. W.; Dong, S. M.; Ma, J.; Yue, L. P.; Liu, Z. H.; Guo, X. X.; Cui, G. L.; Chen, L. Q. High-voltage and free-standing poly(propylene carbonate)/ $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ composite solid electrolyte for wide temperature range and flexible solid lithium ion battery. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(10), 4940–4948.
- 32 Naboulsi, A.; Chometon, R.; Ribot, F.; Nguyen, G.; Fichet, O.; Laberty-Robert, C. Correlation between ionic conductivity and mechanical properties of solid-like PEO-based polymer electrolyte. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, 16(11), 13869–13881.

- 33 Yan, S. S.; Liu, H.; Lu, Y.; Feng, Q. Q.; Zhou, H. Y.; Wu, Y. H.; Hou, W. H.; Xia, Y. C.; Zhou, H. Y.; Zhou, P.; Song, X.; Ou, Y.; Liu, K. Selectively fluorinated aromatic lithium salts regulate the solvation structure and interfacial chemistry for all-solid-state batteries. *Sci. Adv.*, **2025**, 11(5), eads4014.
- 34 Ma, X. H.; Shao, F.; Li, W. P.; Zhang, Y. X.; Yan, J. Y.; Qian, J.; Lin, J.; Lin, X. R. *In situ* hybrid Si/F polymeric network electrolyte with dual interfacial stability for high-voltage lithium metal batteries. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(49), 2409144.
- 35 Li, T.; Zhang, X. Q.; Shi, P.; Zhang, Q. Fluorinated solid-electrolyte interphase in high-voltage lithium metal batteries. *Joule*, **2019**, 3(11), 2647–2661.
- 36 Ma, C. W.; Xu, F.; Song, T. L. Dual-layered interfacial evolution of lithium metal anode: SEI analysis *via* TOF-SIMS technology. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(17), 20197–20207.
- 37 Jie, Y. L.; Xu, Y. L.; Chen, Y. W.; Xie, M.; Liu, Y.; Huang, F. Y.; Kochovski, Z.; Lei, Z. W.; Zheng, L.; Song, P. D.; Hu, C. S.; Qi, Z. M.; Li, X. P.; Wang, S. Y.; Shen, Y. B.; Chen, L. W.; You, Y. Z.; Ren, X. D.; Goddard, W. A.; Cao, R. G.; Lu, Y.; Cheng, T.; Xu, K.; Jiao, S. H. Molecular understanding of interphase formation *via* operando polymerization on lithium metal anode. *Cell Rep. Phys. Sci.*, **2022**, 3(10), 101057.

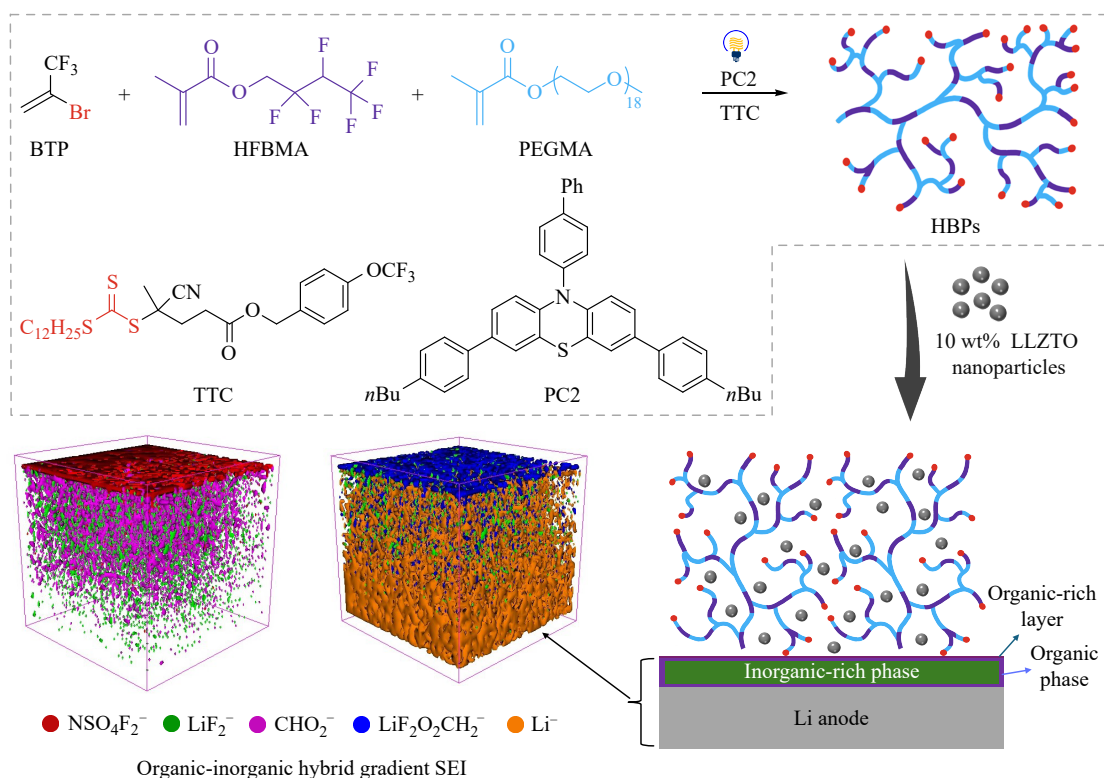
Research Article

Composite Electrolyte Based on Hyperbranched Fluoropolymer for Lithium Metal Batteries

Lin-qing Li, Yi-min Liu, Peng Wen, Xin-rong Lin*

(Division of Natural and Applied Sciences & Environmental Research Center, Duke Kunshan University, Kunshan 215316)

Abstract Solid-state lithium metal batteries have attracted significant attention due to their high energy density and superior safety. However, their development is hindered by interfacial issues between solid electrolyte and



* Corresponding author: Xin-rong Lin, E-mail: xl422@duke.edu

lithium anode. In this work, hyperbranched fluoropolymer (HBPs) was synthesized *via* photocatalyzed reversible deactivation radical polymerization (RDRP), using a combination of poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (PEGMA), 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutyl methacrylate (HFBMA), and 2-bromo-3,3,3-trifluoropropene (BTP). The HBPs was then composited with $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO) nanoparticles to fabricate the composite solid electrolyte (HBPs-LLZTO-SPE). Notably, the electrolyte can form a hybrid organic-inorganic solid electrolyte interphase (SEI) on the lithium metal surface during cycling. The SEI exhibited a gradient structure, characterized by an organic-rich top layer and an inorganic-rich bottom layer where the inorganic phases were encapsulated by an organic matrix. This unique architecture was designed to achieve exceptional interfacial stability with lithium metal. When the electrolyte was applied to lithium metal batteries, the battery showed outstanding rate capability and stable long-term cycling performance at 60 °C.

Keywords Hyperbranched fluoropolymer; Composite electrolyte; Solid electrolyte interphase; Solid-state lithium metal batteries