



溶剂锚定与界面强化协同构筑稳定聚合物锂金属电池

陆一波¹, 周涛¹, 张浩¹, 薛新杰², 邓涛^{1*}, 赵长颖^{2*}

(¹上海交通大学中英国际低碳学院, 上海 201306; ²上海交通大学工程热物理研究所, 上海 200240)

摘要: 聚偏氟乙烯 (PVDF) 基聚合物电解质在固态锂金属电池 (SSLMB) 领域具有巨大的潜力, 但它们的实际应用受到制备过程中残留溶剂 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 的限制。残留的 DMF 虽然可确保快速的离子传输, 但其与锂金属剧烈的副反应严重损害了负极稳定性。本工作提出添加剂-填料协同的溶剂锚定策略, 将离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑硝酸盐 ([BMIM][NO₃])、硼酸锌 (Zn₄B₆O₁₃, ZB) 和多功能陶瓷填料 Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂ (LLZTO) 引入 PVDF 基聚合物, 制备了一种厚度为 40 μm 的固态复合电解质薄膜 (PBZL)。通过密度泛函理论 (DFT) 计算和分子动力学 (MD) 模拟, ZB 和 LLZTO 对残留的 DMF 分子展现出极强的吸附作用, 抑制其向电极侧迁移并减轻界面副反应。[BMIM][NO₃] 的引入使 NO₃⁻ 阴离子进入 Li⁺ 的初级溶剂化壳, 从而削弱 Li⁺-DMF 配位; 并且在负极优先被还原, 促进富含无机物的固态电解质界面 (SEI) 的形成。得益于形成了富含 LiF、Li₃N、Li-Zn 合金的坚固 SEI, 组装的 Li|PBZL|Li 对称电池在 0.3 mA/cm² 电流密度下能稳定循环 2000 小时以上, 其循环寿命远超过未改性的 PVDF 锂对称电池 (30 小时)。此外, LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂|PBZL|Li 电池在 30°C、0.5 C 下循环 200 圈后, 放电比容量高达 162.1 mAh/g, 容量保持率为 90.2%, 并且在倍率性能测试中 2 C 下仍能提供 138.7 mAh/g 的放电比容量, 展现出优越的循环稳定性及倍率性能。本工作强调了溶剂锚定与界面强化是稳定锂金属负极、构筑高性能聚合物固态电池的关键策略。

关键词: 溶剂锚定; SEI 工程; 聚偏氟乙烯; 固态聚合物电解质; 固态锂金属电池

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0274

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (XXXX) XX-1-16

Solvent Anchoring Coupled with Robust Interphase Construction for Stable Polymeric Lithium Metal Batteries

LU Yibo¹, ZHOU Tao¹, ZHANG Hao¹, XUE Xinjie², DENG Tao^{1*}, ZHAO Changying^{2*}

(¹China-UK Low Carbon College, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 201306, China; ²Institute of Engineering Thermophysics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Polyvinylidene fluoride (PVDF)-based polymer electrolytes hold significant potential for solid-state lithium metal batteries (SSLMBs), yet their practical deployment is hindered by residual N, N-dimethylformamide (DMF) originating from the preparation process. Specifically, while residual DMF ensures rapid ionic transport, it triggers severe interfacial side reactions with lithium metal, substantially compromising anode stability. Herein, we propose an additive-

收稿日期: 2026-04-01; 修改稿日期: 2026-04-16。

基金项目: 国家自然科学基金 (25Z033004510; 24Z990200631), 上海市科技创新行动计划 (23DZ1200900), 上海交通大学 (WH220428007), 上海市自然科学基金 (24ZR1434300; 24ZR1440100), 中国博士后科学基金 (2024M761937)。

第一作者: 陆一波 (2000—), 男, 硕士研究生 (在读), 研究方向: 锂金属电池固态聚合物电解质, E-mail: lu.yibo@sjtu.edu.cn; 通信作者: 赵长颖, 教授, 研究方向: 先进储能, E-mail: changying.zhao@sjtu.edu.cn; 邓涛, 副教授, 研究方向: 固态电池与界面电化学, E-mail: taodeng@sjtu.edu.cn。

引用本文: 陆一波, 周涛, 张浩, 等. 溶剂锚定与界面强化协同构筑稳定聚合物锂金属电池[J]. 储能科学与技术, XXXX, XX(XX): 1-16.

Citation: LU Yibo, ZHOU Tao, ZHANG Hao, et al. Solvent Anchoring Coupled with Robust Interphase Construction for Stable Polymeric Lithium Metal Batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, XXXX, XX(XX): 1-16.

filler synergistic strategy integrating ionic liquid (1-butyl-3-methylimidazolium nitrate, [BMIM][NO₃]), zinc borate (Zn₄B₆O₁₃, ZB) and multifunctional ceramic fillers Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂ (LLZTO) to anchor DMF, and fabricate a solid composite electrolyte membrane (denoted as PBZL) with a thickness of 40 μm. Density functional theory (DFT) calculations and molecular dynamics (MD) simulations reveal that ZB and LLZTO exhibit strong adsorption interactions with residual DMF molecules, suppressing their migration toward the electrode and mitigating interfacial side reactions. The introduction of [BMIM][NO₃] allows NO₃⁻ anions to enter the primary solvation shell of Li⁺, thereby weakening the Li⁺-DMF coordination. And it is preferentially reduced at the anode, promoting the formation of a solid electrolyte interface (SEI) rich in inorganic substances. Benefiting from the formation of a robust SEI rich in LiF/Li₃N/Li-Zn alloy, the assembled Li|PBZL|Li symmetric cells stably cycle over 2000 h at 0.3 mA/cm², significantly outperforming the unmodified Li|PVDF|Li symmetric cells (30 h) under the same conditions. Furthermore, LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂|Li cells deliver a high discharge capacity of 162.1 mAh/g and maintain 90.2% capacity retention after 200 cycles at 0.5 C and 30 °C, and exhibit a discharge capacity of 138.7 mAh/g at 2 C in the rate capability test, demonstrating excellent cycling stability and rate performance. This work highlights solvent anchoring coupled with interface reinforcement as critical approaches for stabilizing lithium metal anode and enabling high-performance polymeric SSLMBs.

Keywords: Solvent anchoring; SEI engineering; polyvinylidene fluoride (PVDF); solid polymer electrolytes (SPEs); solid-state lithium metal batteries (SSLMBs)

随着电子信息、新能源汽车和大规模储能产业的深入发展,传统的石墨负极液态锂离子电池(Lithium-Ion Battery, LIB)已逐步逼近能量密度与安全性能的物理极限,开发兼具高能量密度、高安全性与长循环稳定性的新一代电化学储能体系,成为当前储能领域亟待解决的重大课题^[1]。固态锂金属电池(Solid-State Lithium Metal Battery, SSLMB)凭借其卓越的能量密度和更高的安全性,被认为是下一代储能系统中液态锂离子电池最具前景的替代方案^[2-4]。锂(Lithium, Li)金属拥有超高的比容量(3860 mAh/g),是石墨负极(372 mAh/g)的10倍以上;并且其氧化还原电位极低(-3.04 V相对于标准氢电极),是下一代锂二次电池负极的理想材料^[5-7]。固态电解质(Solid-State Electrolyte, SSE)在与锂金属负极匹配方面展现出巨大的潜力,可以克服液态电解液与锂金属负极兼容性差诱发的枝晶生长等问题^[8]。同时,它们还可以与高镍层状氧化物(例如LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂,即NCM811)等高压正极材料相匹配,这样的组合将显著提高电池的整体能量密度。此外,固态电解质良好的机械性能可有效抑制锂枝晶刺穿^[9],并且

替代了易燃易漏的有机液态电解液与隔膜^[10],从而从根本上解决了由内部短路以及电解液爆燃引发的安全隐患。

在各种SSE中,固态聚合物电解质(Solid Polymer Electrolyte, SPE)因其高柔韧性、易加工性、良好的界面接触性和成本经济性,在便携式和可穿戴电子设备领域有着巨大应用前景^[11,12]。特别地,聚偏氟乙烯(PVDF)由于具有出色的成膜能力、良好的机械强度和优异的热稳定性,被认为是一种有极具前景的聚合物基体^[13-15]。然而,开发PVDF基高性能固态锂金属电池仍受到残留溶剂的困扰。在溶液浇铸制备PVDF基SPE的过程中,不可避免地会在电解质中残留痕量的加工溶剂,通常是N,N-二甲基甲酰胺(DMF)。一定量的残留溶剂对PVDF基SPE的正常工作是必须的,因为DMF会与Li⁺配位形成[Li(DMF)_x]⁺溶剂化结构,从而实现电解质内的高效率锂离子传导^[16]。但是,由于其较低的最低未占分子轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)能级,DMF易在锂金属负极(Lithium Metal Anode, LMA)界面上发生连续的寄生副反应,导致形成厚的、高阻抗的、富

含有机物的不利界面层^[17, 18]。这种不受控制的界面退化不仅消耗了活性Li⁺和DMF溶剂，导致离子电导率的逐渐下降；还增加了电极/电解质界面阻抗，加剧了非均相锂沉积，加速了锂枝晶生长。此外，DMF较差的氧化稳定性严重限制了其与NCM811等高压正极的兼容性，在高压下易氧化分解，也限制了电池的循环寿命^[19, 20]。因此，残留溶剂DMF的存在是一把双刃剑，虽然对于促进半结晶PVDF基SPE的离子输运至关重要，但同时也是导致界面不稳定的根源。

为解决PVDF基电解质中的“DMF困境”，研究者开发了不同的策略，包括掺入陶瓷填料^[21-24]或分子筛^[25]以固定残留的DMF分子，添加离子液体^[26, 27]或进行锂盐改性^[28]以调节配位环境，并在锂金属负极上形成稳定的固体电解质界面（Solid Electrolyte Interphase, SEI）保护层。另外，Yang等^[29]和Zou等^[30]分别尝试使用磷酸三乙酯（TEP）和四氢呋喃（THF）等替代溶剂来代替DMF，希望从根本上消除残余溶剂在负极侧的副反应。然而，这样的溶剂替代策略虽具颠覆性，但新型溶剂在锂离子迁移数、与聚合物及填料的相互作用精细平衡等方面仍有巨大提升空间。更重要的是，多数工作仅能单一提升离子电导率或界面稳定性，难以在简便制备的前提下，同时实现高效离子传导与稳定的电极/电解质界面。

本工作提出了一种添加剂-填料协同优化策略，来锚定残留的DMF并构建稳定的电极/电解质界面，实现了PVDF基电解质对锂负极稳定性和电解质内部离子传输的协同改善。通过引入离子液体1-丁基-3-甲基咪唑硝酸盐（[BMIM][NO₃]）、硼酸锌（Zn₄B₆O₁₃, ZB）和多功能陶瓷填料Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂（LLZTO），制备了一种新型PVDF基固态复合电解质薄膜（PBZL）。本文首先通过密度泛函理论（DFT）计算和分子动力学（MD）模拟，从机理上分析了溶剂锚定效应与各组分间的相互作用。然后通过实验展示了PBZL电解质电化学性能的提高，并对制备的电解质膜进行了物理表征。通过组装Li||Li对称电池并测试，证明了PBZL电解质对锂负极稳定性的显著改善，并通过X射线光电子能谱（XPS）分析了负极界面表面SEI成分。最后组装了NCM811||Li电池进行了循环性能与倍率性能测试，验证了PBZL电解质与高压NCM811正极的适

配性，具有良好的实际应用前景。

1 实验方法

1.1 固态电解质膜的制备

采用刮刀铸膜法制备PVDF基固态电解质膜。首先，将PVDF粉末在使用前于80℃下干燥24小时。在充满氩气的手套箱内，称取400 mg聚偏氟乙烯（PVDF）和267 mg双氟磺酰亚胺锂（LiFSI），将其溶解于DMF溶剂，并在50℃下搅拌6小时，得到均匀分散体，记作PVDF。然后，分别向PVDF-LiFSI混合溶液中添加4 wt.% [BMIM][NO₃]，记作PB；添加4 wt.% [BMIM][NO₃]和0.5 wt.% Zn₄B₆O₁₃，记作PBZ；添加4 wt.% [BMIM][NO₃]、0.5 wt.% Zn₄B₆O₁₃和10 wt.% LLZTO，记作PBZL。其中，4 wt.%、0.5 wt.%和10 wt.%均以PVDF-LiFSI基体的质量为基数。将上述混合物在30℃下继续搅拌12小时，直至获得均匀的电解质浆料。之后，在手套箱内用刮刀将获得的浆料刮铸在干净的PET薄膜上，在60℃的真空环境下干燥24小时，以去除游离的DMF溶剂。最后，获得PVDF、PB、PBZ和PBZL固态电解质膜，并裁剪成直径为16.5 mm的圆片，放入手套箱中备用。

1.2 材料表征

使用布鲁克公司的D8 ADVANCE Da Vinci型多功能X射线衍射仪进行X射线衍射（XRD）分析，以铜为靶材，工作电压为40 kV，工作电流为40 mA，扫描范围（2θ）为5°-80°。使用低真空超高分辨场发射扫描电子显微镜（NOVA Nano SEM 230）对样品的形貌和微观结构进行了表征。包括电解质膜的表面形貌、横截面厚度，循环后锂金属负极表面形貌等。使用赛默飞公司的ESCALAB Qxi型光谱仪获得X射线光电子能谱（XPS），对在0.1 mA/cm²电流密度下循环25圈（50小时）后的Li||Li对称电池的锂负极表面进行XPS表征。使用全自动综合热分析仪（HQT-4）在氮气氛围下对电解质膜进行热重分析（TGA），测试温度范围为30-700℃，升温速率为10℃/min。

1.3 电化学表征

1.3.1 离子电导率测试

将制备的固态电解质膜夹在两个不锈钢（Stainless Steel, SS）钢片之间组装钢对钢（SS||SS）电池，使用电化学工作站获得其交流阻

抗谱 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS), 频率范围 $1-10^6$ Hz。电解质膜的离子电导率 (Ionic Conductivity, σ) 可由公式(1)计算得到:

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

式中: L 表示电解质膜厚度, R 表示电阻 (可由 EIS 图谱得到), S 表示电解质膜与钢片的接触面积 (在本文实验中, 钢片直径为 16 mm, 故 $S=2.0096 \text{ cm}^2$)。

改变测试温度, 电解质的活化能 (E_a) 可根据描述温度和离子电导率之间关系的 Arrhenius 公式(2)计算得到:

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

式中: A 是指前因子, T 是绝对温度 (K), R 是通用气体常数, $R=8.3145 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

1.3.2 锂离子迁移数测试

组装锂对锂 ($\text{Li}||\text{Li}$) 对称电池, 使用电化学工作站, 先记录极化前阻抗 (R_0), 再在电极两端加 10 mV 的直流极化电压 (ΔV), 待极化时间为电流不再发生变化 (本实验取 5000 s), 记录极化前后的初始电流 (I_0) 和稳态电流 (I_s) 最后再记录极化后阻抗 (R_s)。然后根据 Bruce-Vincent 方程(3)计算锂离子迁移数 (Li^+ Transference Number, t_{Li^+}):

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_s(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_s R_s)} \quad (3)$$

式中: I_0 和 I_s 分别是极化前后的初始电流和稳态电流, R_0 和 R_s 分别是极化前后的初始和稳态阻抗。

1.3.3 电化学稳定窗口测试

利用线性扫描伏安法 (Linear Sweep Voltammetry, LSV) 对固态电解质膜的电化学稳定窗口 (Electrochemical Stability Window, ESW) 进行分析。组装钢对锂 ($\text{SS}||\text{Li}$) 电池, 通过电化学工作站分别测定各电解质膜的 LSV 曲线。电压扫描范围为 0-6 V (vs. Li/Li^+), 扫描速率为 1 mV/s。

1.4 电池的组装与性能测试

1.4.1 正极极片制备

采用流延涂覆法制备正极极片。将正极材料 NCM811、导电炭黑 (Super P) 和粘结剂 (PVDF) 在 N -甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶剂中按照质量比 8:1:1 混合, 使用搅拌脱泡机搅拌 30 分钟得到均匀的正极浆料。将所得浆料均匀涂覆于擦净且

平整的铝箔上, 然后将其放置于 80°C 真空干燥箱中, 干燥 24 h 充分去除溶剂。烘干后裁剪成直径 10 mm 的正极圆片, 放入手套箱中备用。

1.4.2 $\text{Li}||\text{Li}$ 对称电池的组装与性能测试

在进行锂沉积/剥离测试与临界电流密度 (Critical Current Density, CCD) 测试时, 在手套箱内首先用塑料刮刀将锂负极表面刮净, 去除污渍和氧化物; 然后裁切成面积为 0.5 cm^2 的圆片, 使用制备的电解质组装为固态 $\text{Li}||\text{Li}$ 对称电池进行测试。在 CCD 测试过程中, $\text{Li}||\text{Li}$ 对称电池首先以 $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度循环 5 次, 然后在每次充放电循环后电流密度增加 $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。锂沉积/剥离测试在不同电流密度下进行。每次循环充电和放电时间为 1 小时, 测试温度为 30°C 。

1.4.3 NCM811||Li 电池的组装与性能测试

通过 1.4.1 制备的 NCM811 正极的活性材料质量负载约为 $3.8-4.2 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。在充满氩气的手套箱 ($\text{O}_2 < 0.01 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} < 0.01 \text{ ppm}$) 中完成电池的装配。使用锂金属负极, PVDF、PB、PBZ、PBZL 电解质和 NCM811 正极组装 CR2032 型纽扣电池。NCM811||Li 电池的测试电压范围为 2.8-4.3 V, 标称比容量设置为 $180 \text{ mAh}/\text{g}$ 。所有电池的循环和倍率性能测试均在 LAND CT3002A 系统上进行, 测试温度为 30°C 。

1.5 计算模拟

1.5.1 量子化学计算

本研究采用 Gaussian 16 软件包开展了量子化学计算 (Quantum Chemistry Calculations)。分子结构在引入 Grimme D3 色散校正的 B3LYP/6-311+G(d,p) 水平上进行几何优化, 随后进行振动频率计算, 以确认优化所得结构不存在虚频^[31]。利用 Multiwfn 程序^[32, 33]对分子的前线分子轨道能级进行分析, 并通过 Visual Molecular Dynamics (VMD) 软件^[34]实现结果的可视化呈现。

1.5.2 分子动力学模拟

分子动力学 (Molecular Dynamics, MD) 模拟借助大规模原子/分子并行模拟器 LAMMPS^[35]完成, 并使用全原子 OPLS-AA (Optimized Potentials for Liquid Simulations) 力场^[36, 37]。其中, Li^+ 和 FSI- 的力场参数源已报道的文献^[38], 溶剂分子参数则通过 LigParGen 网站生成^[39]。模拟体系的构建借助 Moltemplate 程序 (

moltemplate.org/)完成。并基于模拟轨迹,采用VMD软件^[34]计算径向分布函数;同时借助VESTA软件^[40]对溶剂化构型快照进行可视化。

1.5.3 密度泛函理论计算

基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的周期性计算采用Vienna Ab initio Simulation Package(VASP)完成^[41]。计算中采用投影缀加波(PAW)方法,并在广义梯度近似(GGA)框架下选用Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)交换相关泛函^[42,43]。为避免周期性影响,沿z方向设置厚度为20 Å的真空层。结构优化过程中的关键参数设置为:平面波截断能450 eV,原子受力收敛标准 $0.02 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-1}$,电子能量收敛阈值 10^{-5} eV 。对于Zr原子采用DFT+U方法进行校正,其中U值为4.57 eV;同时引入Grimme的DFT-D3方法描述体系中的范德华色散相互作用^[44]。吸附能(Adsorption Energy, E_{ads})的计算依据如下公式(4):

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{slab} + \text{adsorbate}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{adsorbate}} \quad (4)$$

其中, $E_{\text{slab} + \text{adsorbate}}$ 和 E_{slab} 分别代表有吸附物和无吸附物时基底体系的总电子能量, $E_{\text{adsorbate}}$ 为气相中孤立吸附物种的电子能量。

结合能(Binding Energy, E_{b})则依据公式(5)进行计算:

$$E_{\text{b}} = E_{\text{SUM}} - E_{\text{A}} - E_{\text{B}} \quad (5)$$

式中, E_{SUM} 为复合体系的总能量, E_{A} 与 E_{B} 分别代表添加剂、填料、FSI⁻及Li⁺等相应组分的能量(根据具体计算体系确定A、B所对应的组分)。

2 结果与讨论

2.1 添加剂-填料协同策略设计与溶剂锚定机理

在PVDF基聚合物电解质体系中时,离子液体常常充当增塑剂,能削弱聚合物链与链之间的相互作用,破坏PVDF结晶区,增加非晶相区域,从而降低PVDF结晶度;同时显著提高电解质中的自由离子浓度,最终实现离子电导率的提升^[45-47]。硼酸锌作为双路易斯酸,为阴阳离子提供额外的配位位点。这些双路易斯酸位点与FSI⁻阴离子强烈相互作用,限制了它们的迁移,从而提高锂离子迁移数^[48]。陶瓷填料LLZTO作为路易斯碱,能与Li⁺形成络合物,通过酸碱相互作用促进锂盐的解离^[49,50]。此外,LLZTO还提供了额外的Li⁺传输路径,并诱

导PVDF的部分脱氟化氢,从而促进聚合物链的节段运动并降低结晶度,进而提高离子电导率^[51]。因此,本工作选用上述三种材料作为添加剂和填料,并根据引入后PVDF电解质的离子电导率大小,确定了各组分最佳添加比例,研究其对PVDF基电解质改性的协同作用。

为了从机理上验证溶剂锚定效应,采用密度泛函理论(DFT)计算评估了DMF和功能组分之间的界面相互作用。图1展示了PVDF、LLZTO和ZB对DMF分子的吸附能大小。如图所示,DMF在ZB和LLZTO上的吸附能分别为 -0.702 eV 和 -0.582 eV ,远高于与PVDF的吸附能(-0.196 eV)。这表明ZB和LLZTO对DMF具有极强的吸附作用,能够有效锚定残留的DMF溶剂分子,抑制其向电极侧的迁移,从而减轻界面副反应。

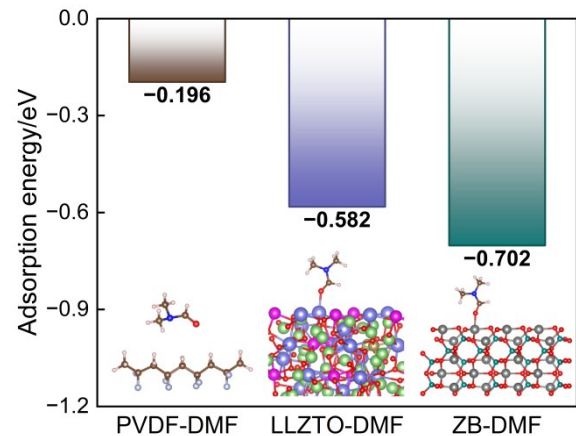


图1 DFT计算的PVDF-DMF、LLZTO-DMF和ZB-DMF的吸附能

Fig. 1 Adsorption energies of PVDF-DMF, LLZTO-DMF and ZB-DMF from DFT calculations

DFT计算获得Li⁺和FSI⁻在不同电解质环境下的结合能大小如图2所示。与未改性的PVDF电解质相比,在含有[BMIM][NO₃]⁻、ZB和LLZTO的电解质环境中, Li⁺和FSI⁻之间的结合能均下降,这说明[BMIM][NO₃]⁻、ZB和LLZTO均有效地促进了LiFSI的解离。而随着载流子浓度的增加,离子电导率和锂离子迁移数将会显著提高。

分子动力学(MD)模拟进一步揭示了PVDF和PB电解质的溶剂化结构的差异,如图3所示。根据图4中PVDF和PB电解质的径向分布函数(RDF)结果,NO₃⁻阴离子对Li⁺表现出极强的亲和力,并进入Li⁺的初级溶剂化壳。这种溶剂化调节削

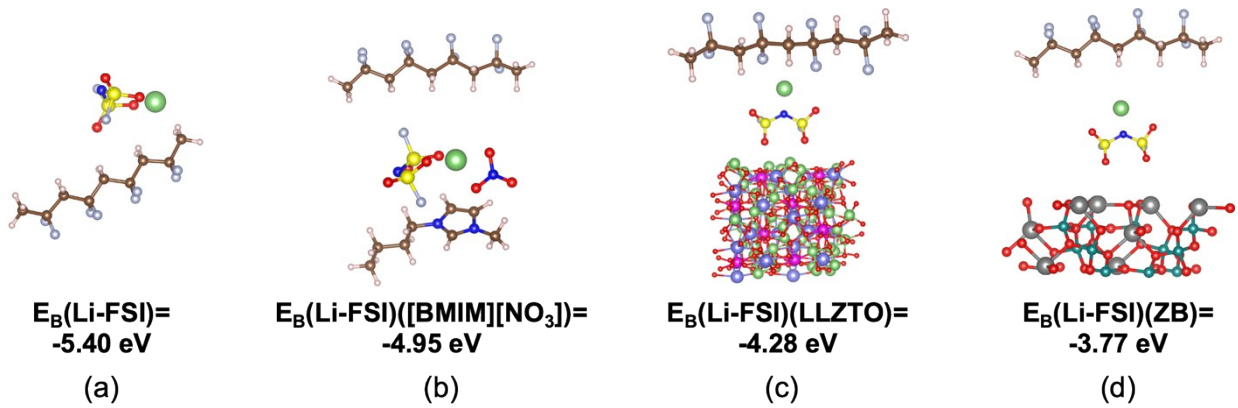


图2 Li^+ 与FSI在(a) PVDF, (b) $[\text{BMIM}][\text{NO}_3]$, (c) LLZTO和(d) ZB电解质环境中的结合能

Fig. 2 The binding energies of Li^+ with FSI in (a) PVDF, (b) $[\text{BMIM}][\text{NO}_3]$, (c) LLZTO and (d) ZB electrolyte environments

弱了 Li^+ -DMF配位，从而使更多阴离子（如离子液体阴离子 NO_3^- 、锂盐阴离子FSI $^-$ ）富集在 Li^+ 周围，

并衍生出无机的SEI进一步稳定锂负极。

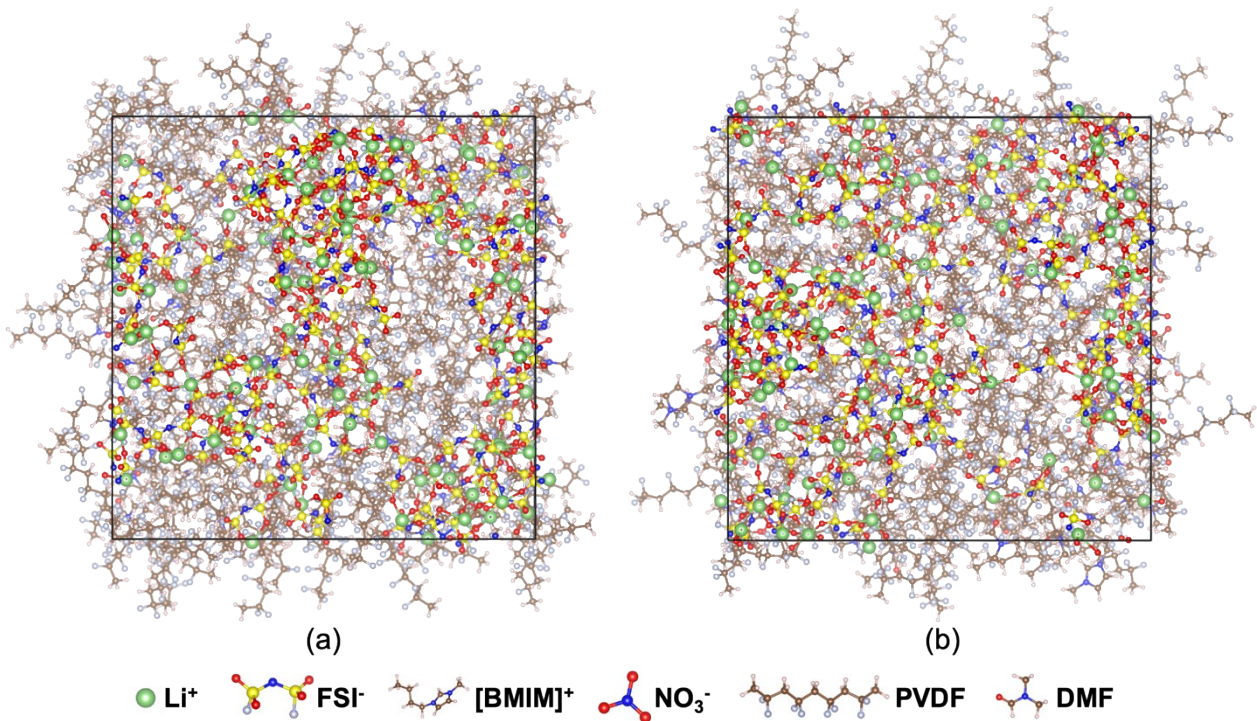


图3 (a) PVDF和(b) PB电解质的MD模拟轨迹快照

Fig. 3 Snapshots of MD simulation trajectories of the (a) PVDF and (b) PB electrolytes

2.2 电解质的形貌与结构

制备的PVDF、PB、PBZ和PBZL固态电解质膜的表面形貌与微观结构如图5(a)所示。由于成膜过程中聚合物和溶剂之间的相分离^[51]，PVDF电解质膜呈现出多孔微观结构。当与锂金属负极配对时，这会导致通过电解质的离子通量不均匀，引发

锂枝晶快速生长和电池短路^[24, 52]。LLZTO填料的加入填充了PVDF-LiFSI基体中的空隙，提高了表面平整度，从而形成更光滑、致密的表面形态。而PBZL电解质膜呈现橙色表明LLZTO诱导PVDF发生了脱氟化氢反应。

图5(b)是电解质膜横截面的SEM图像，显示

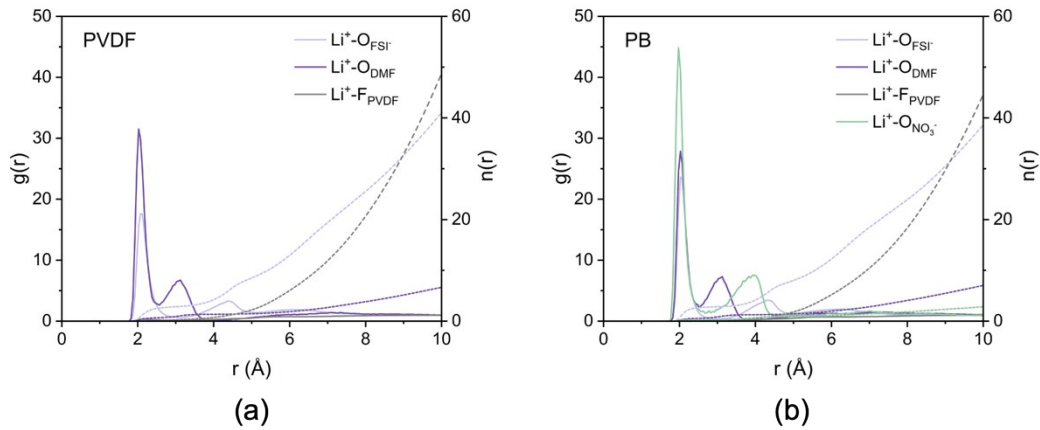


图4 (a) PVDF和(b) PB电解质的径向分布函数 (RDF) 图

Fig. 4 The radial distribution function (RDF) plots of (a) PVDF and (b) PB electrolytes

本工作制备的固态电解质膜厚度仅为40微米。通过刮刀铸膜法可以控制膜厚并使其保持均匀。图5(c)展示了PVDF与LLZTO原料粉末以及制备的PVDF、PB、PBZ、PBZL电解质膜的XRD图谱。与PVDF原料粉末相比,电解质中PVDF的特征峰强度明显降低,表明聚合物结晶度受到抑制,非晶相区域增加。这有助于聚合物链的节段运动,从而增强离子导电性^[53]。在PBZL电解质中,观察到与LLZTO粉末相对应的额外衍射峰,证明陶瓷填料在电解质制备过程中保持了其结构完整性。图5(d)的热重分析(TGA)结果显示,电解质的分解温度远高于电池的典型工作温度区间(15-35°C),证实了电解质的热稳定性;此外,热重曲线显示PBZL电解质中DMF残留量约为16.5%,其他电解质中的DMF残留量在14%至18%之间,DMF残留量的可比水平排除了残余溶剂含量对实验结果的干扰。

2.3 电解质的电化学性能

图6(a)展示了室温(25°C)下PVDF、PB、PBZ和PBZL电解质的本征阻抗大小。根据公式(1),25°C时PBZL电解质的离子电导率为 3.0×10^{-4} S/cm,高于PVDF(8.4×10^{-5} S/cm)、PB(1.6×10^{-4} S/cm)和PBZ(1.8×10^{-4} S/cm)电解质,较之未改性的PVDF离子电导率提升了约4倍。图6(b)展示了电解质的Arrhenius曲线。根据Arrhenius公式(2),PBZL电解质显示出与PVDF(0.29 eV)、PB(0.25 eV)和PBZ(0.25 eV)电解质相比最低的活化能(0.23 eV)。PBZL电解质较低的活化能表明离子在材料晶格中迁移需要克服的能垒较小,

并证实了其作为固态电解质具有良好的离子传导动力学特性。

由于有效锚定,残留DMF分子的流动性受到限制,这减轻了它们在高压下的分解,从而扩大了电化学稳定性窗口(ESW)。图6(c) LSV曲线表明,PBZL电解质的ESW拓宽至4.6 V,高于PVDF(4.2 V)、PB(4.5 V)和PBZ(4.5 V)电解质。根据图6(d)结果和Bruce-Vincent方程(3),PBZL电解质的锂离子迁移数提高至0.57,较之未改性的PVDF(0.22)有了巨大提升。如图6(e)和表1所示,在四组电解质中PBZL电解质的离子迁移数最高,说明其浓度极化带来的内阻损耗最小,能有效抑制锂枝晶的生长。

此外,添加剂和填料的引入提高了PVDF基电解质的临界电流密度(CCD)。如图6(f)所示,PBZL电解质组装的Li||Li对称电池的CCD为 1.2 mA/cm^2 ,超过了PVDF(0.5 mA/cm^2)、PB(0.8 mA/cm^2)和PBZ(0.9 mA/cm^2)电解质。这使其能在更大的电流密度下工作而不发生内部短路。

2.4 电解质对锂稳定性

除了体相性能得到优化,PBZL电解质显著改善了对锂金属负极的稳定性。如图7所示,Li||PBZL|Li对称电池在测试的电流密度下均表现出优异的循环性能,体现为最长的循环寿命和最小的极化。在 0.1 mA/cm^2 电流密度下,PBZL电解质能够稳定循环超过4500小时。在初始循环阶段,其界面阻抗几乎保持不变,长时间运行后也没有显著增加,表明形成了稳定的电极/电解质界面。相比之下,PBZ和PB电解质可以分别循环约3000小时

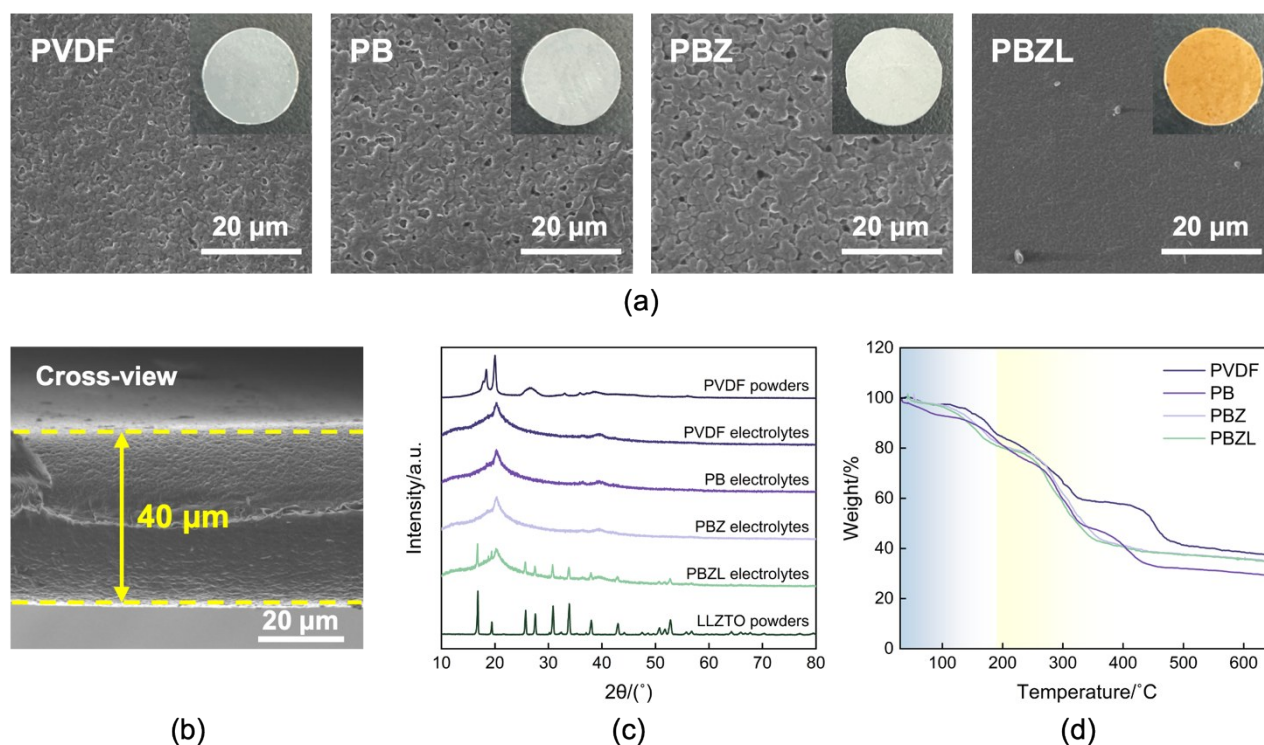


图5 电解质的形貌与结构表征: (a) PVDF、PB、PBZ和PBZL电解质的俯视SEM图像与光学照片; (b) 显示膜厚度的横截面SEM图像; (c) PVDF、PB、PBZ和PBZL电解质与PVDF、LLZTO粉末的XRD图谱; (d) PVDF、PB、PBZ和PBZL电解质的TGA曲线

Fig. 5 Morphological and structural characterizations of the electrolytes: (a) Top-view SEM images and optical photographs of the PVDF, PB, PBZ and PBZL electrolytes; (b) The SEM image showing the film thickness; (c) XRD patterns of PVDF, PB, PBZ, PBZL electrolytes together with PVDF and LLZTO powder; (d) TGA curves of PVDF, PB, PBZ and PBZL electrolytes

表1 PVDF、PB、PBZ和PBZL电解质的锂离子迁移数
Table 1 Li^+ transference numbers of PVDF, PB, PBZ and PBZL electrolytes

电解质	I_0/mA	I_s/mA	R_f/Ω	R_s/Ω	t_{Li^+}
PVDF	0.01908	0.00828	335	355	0.22
PB	0.03607	0.02300	237	287	0.27
PBZ	0.02467	0.01895	322	368	0.52
PBZL	0.02460	0.01542	143	185	0.57

和2300小时,而未改性的PVDF电解质在该电流密度下的循环寿命仅为670小时。当电流密度增加到 0.2 mA/cm^2 时,PBZL电解质保持稳定循环超过2200小时,远超PVDF、PB和PBZ电解质在该电流密度下的循环寿命(分别为140小时、800小时和1100小时)。即使在 0.3 mA/cm^2 的较高电流密度下,PBZL电解质仍然可以稳定循环超过2000小时,优于PB(200小时)和PBZ(360小时)电解质,而未改性的PVDF在该电流密度下的循环寿命仅为30小时,较之性能提升明显。

图8展示了由不同电解质组装的Li||Li对称电池在 0.1 mA/cm^2 电流密度下循环前和循环600小时后的电化学阻抗谱。循环后,PVDF和PB电解质表现出更高的界面阻抗(分别约为 240Ω 和 270Ω),其次是PBZ电解质(约 180Ω),而PBZL电解质的界面阻抗最低(约 80Ω)。PVDF、PB和PBZ电解质在循环后界面阻抗增大明显,表明其与锂金属负极之间存在一定的界面副反应;而PBZL电解质循环前后的界面阻抗变化最小,表明其与锂金属负极之间形成了更为稳定、低阻抗的界面层,这不仅有助于促进锂离子的快速传输,还能有效抑制界面副反应的发生。

为进一步评估PBZL电解质在不同电流条件下的界面稳定性,图9展示了Li|PBZL|Li对称电池在梯度递增和递减电流密度下的倍率性能测试结果。由图可知,PBZL电解质在不同电流密度下均表现出稳定且规律的电压响应,各电流密度对应的电压平台清晰可辨;当电流密度从 0.5 mA/cm^2 恢复至

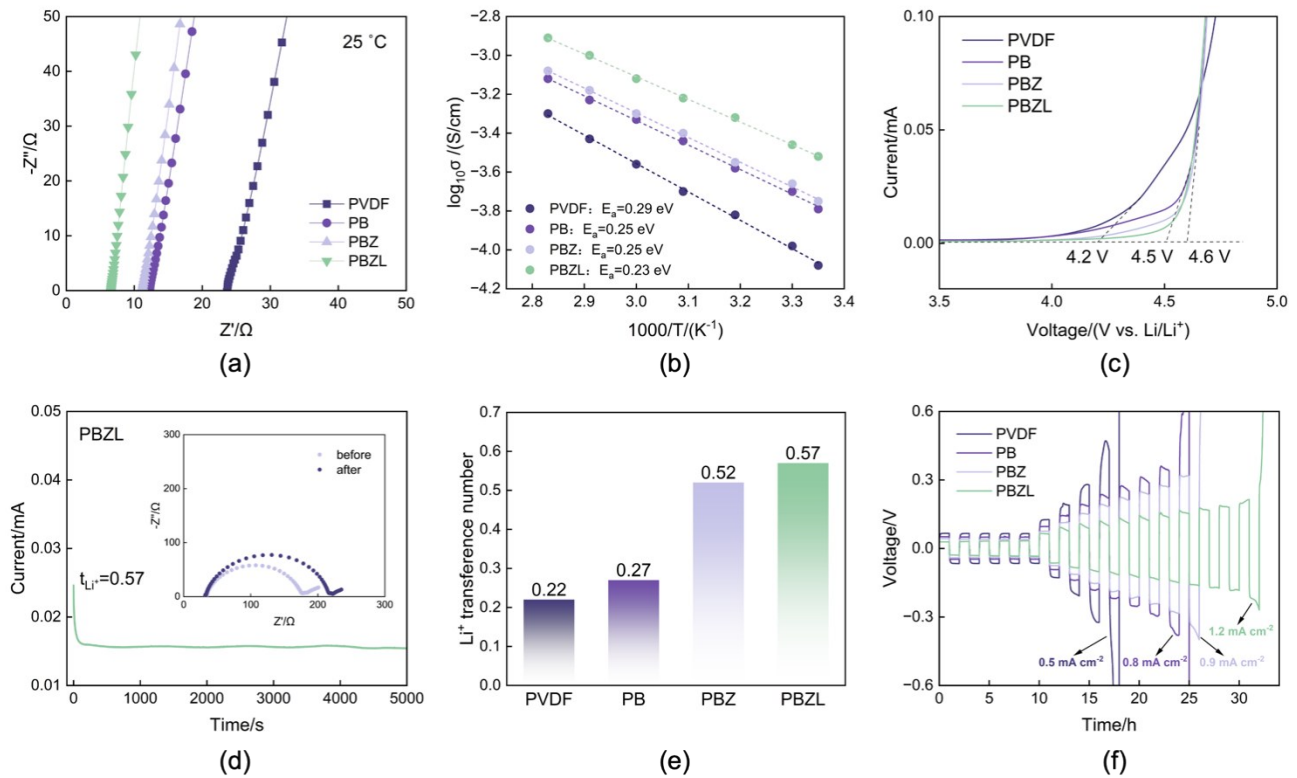


图6 电解质的电化学性能: PVDF、PB、PBZ和PBZL电解质的(a) EIS图 (25°C), (b) Arrhenius图, (c) LSV曲线; (d) Li|PBZL|Li电池极化前后的计时电流曲线和EIS图(插图); (e) PVDF、PB、PBZ和PBZL电解质的Li⁺迁移数总结; (f) PVDF、PB、PBZ和PBZL电解质Li||Li对称电池的CCD测试 (30°C)

Fig. 6 Electrochemical performance of the electrolytes: (a) The EIS plots (25°C), (b) Arrhenius plots, (c) LSV curves of PVDF, PB, PBZ and PBZL electrolytes; (d) Chronoamperometry curve and EIS plots (inset) before and after the polarization of Li|PBZL|Li cell; (e) Summary of the Li⁺ transference numbers of PVDF, PB, PBZ and PBZL electrolytes; (f) CCD test of the Li||Li symmetric cells with PVDF, PB, PBZ and PBZL electrolytes (30°C)

0.1 mA/cm²时, 电压极化能够迅速恢复到初始水平, 表明PBZL电解质在经过大电流冲击后仍能保持良好的界面结构完整性, 未发生界面劣化或内部微短路。

为了研究PBZL电解质负极界面强化的机理, 对在0.1 mA/cm²电流密度下循环50小时后的Li|PBZL|Li和Li|PVDF|Li对称电池的锂金属负极进行了X射线光电子能谱(XPS)分析, 结果如图10(a)-(f)所示。结果表明, PBZL电解质在锂负极形成了富含LiF、Li₃N、LiB_xO_y和Li-Zn合金等无机物的SEI层, 同时抑制了Li₂CO₃等有害成分的生成^[54]。与未改性的PVDF电解质相比, PBZL电解质在C 1s光谱中C-O、C=O和Li₂CO₃信号的强度显著降低, 表明聚合物PVDF和锂负极界面上残留的DMF的分解减轻^[55, 56]。相应地, 由DMF和锂金属之间副反应产生的氮氧化物副产物NO_x也显著减少。在F 1s和N 1s光谱中, PBZL电解质SEI中的

Li₃N和LiF含量明显高于PVDF电解质。LiF来源于PVDF聚合物链的脱氟化氢和锂盐LiFSI的分解^[24, 25]。Li₃N的形成主要是由于锂盐LiFSI和离子液体[BMIM][NO₃]₃的分解, 后者提供了额外的含氮阴离子NO₃⁻, 并且由于其较之DMF更低的LUMO, 在负极侧优先被还原(图11)。需要指出的是, 咪唑类离子液体在金属锂界面上的还原稳定性取决于阴离子的优先还原能力。当存在NO₃⁻等易还原阴离子时, 阴离子优先分解形成致密的无机SEI, 从而动力学上抑制了咪唑类阳离子BMIM⁺的进一步还原^[57, 58]。此外, Li₃N具有高离子电导率, 但电化学稳定性有限; 而LiF具有优异的机械强度和电子绝缘性, 但离子电导率相对较低^[59, 60]。通过诱导Li₃N和LiF含量达到平衡, PBZL比PVDF诱导的SEI有助于更加快速的离子传输和更加有效的枝晶抑制。Li 1s光谱揭示了Li-Zn合金的形成。Li-Zn合金的原位形成可以降低锂成核的过电位, 同时使锂沉积均

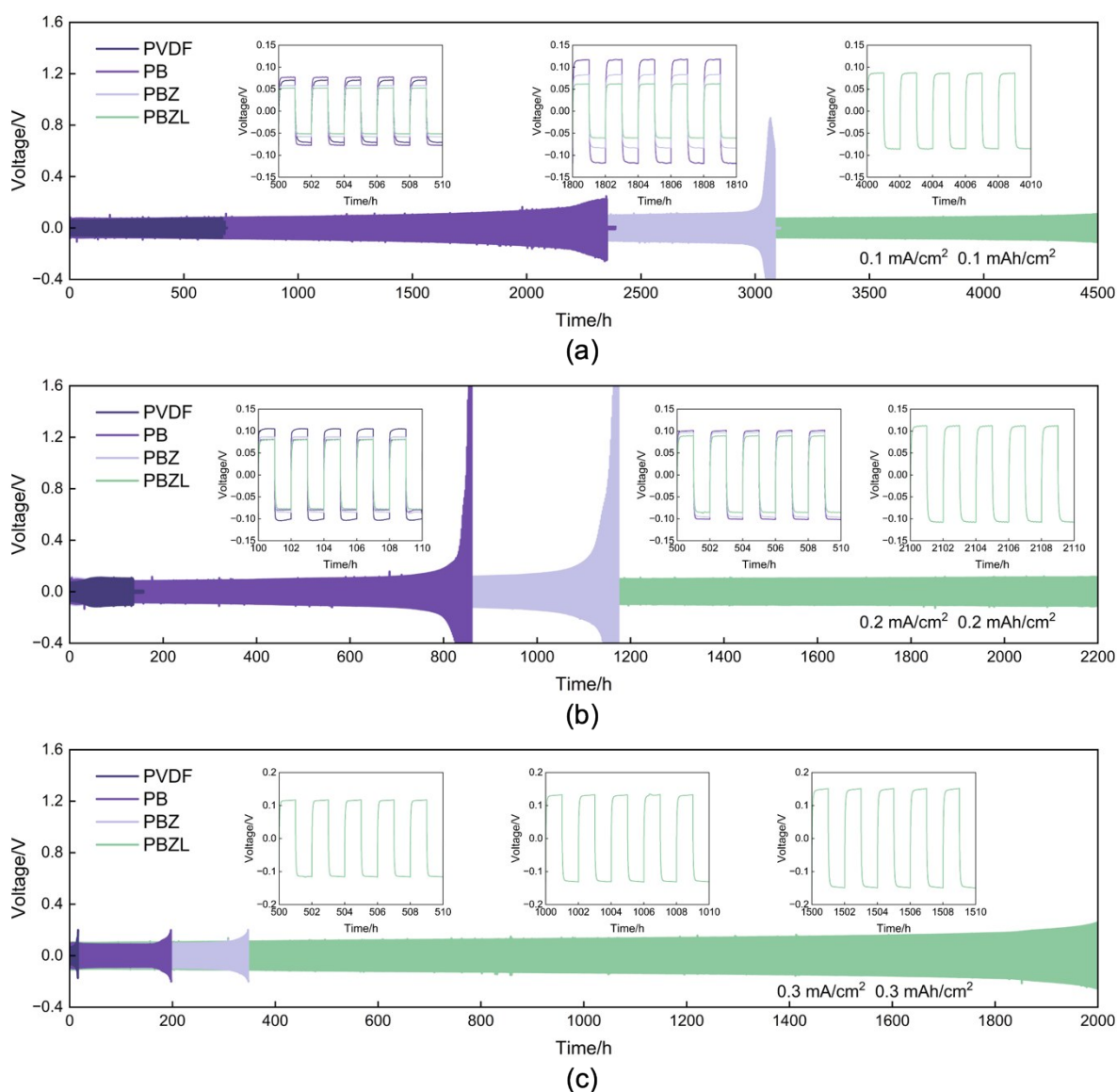


图7 在 30°C 下, $\text{Li}|\text{PVDF}|\text{Li}$ 、 $\text{Li}|\text{PB}|\text{Li}$ 、 $\text{Li}|\text{PBZ}|\text{Li}$ 和 $\text{Li}|\text{PBZL}|\text{Li}$ 对称电池在电流密度为(a) 0.1 mA/cm^2 、(b) 0.2 mA/cm^2 和(c) 0.3 mA/cm^2 时的恒电流电压分布

Fig. 7 Galvanostatic voltage profiles of $\text{Li}|\text{PVDF}|\text{Li}$, $\text{Li}|\text{PB}|\text{Li}$, $\text{Li}|\text{PBZ}|\text{Li}$ and $\text{Li}|\text{PBZL}|\text{Li}$ symmetric cells at current densities of (a) 0.1 mA/cm^2 , (b) 0.2 mA/cm^2 and (c) 0.3 mA/cm^2 at 30°C

匀, 并抑制锂枝晶生长^[48]。此外, F 1s和B 1s光谱揭示了B-F键和B-O键的存在, 进一步证实硼酸锌参与了SEI的形成。

PVDF、PB和PBZ电解质在循环后期表现出明显的极化增大和界面阻抗的增加, 表明与锂金属负极有严重的副反应并伴随渐进的界面降解。图10(g)中, 循环后的锂金属负极的光学照片和SEM图像进一步佐证了这种不稳定性。PVDF和PB锂对称电池的锂金属负极呈现大量深色、粗糙区域, 在SEM图像中观察到苔藓状的不规则形态, 有严

重的枝晶形成和积累的“死锂”。PBZ锂对称电池的锂金属负极表面形貌稍好, 但也能在SEM图像中观察到苔藓状的不规则形态。相比之下, PBZL锂对称电池的锂金属负极在长时间循环后仍保持明亮和平坦, 在SEM图像中也没有观测到明显的锂枝晶和“死锂”存在。

2.5 NCM811 锂金属电池性能

为了评估PBZL电解质在实际应用中的适用性, 组装了NCM811||Li电池在 30°C 、 4.3 V 的截止电压下进行循环性能和倍率性能测试。得益于体相

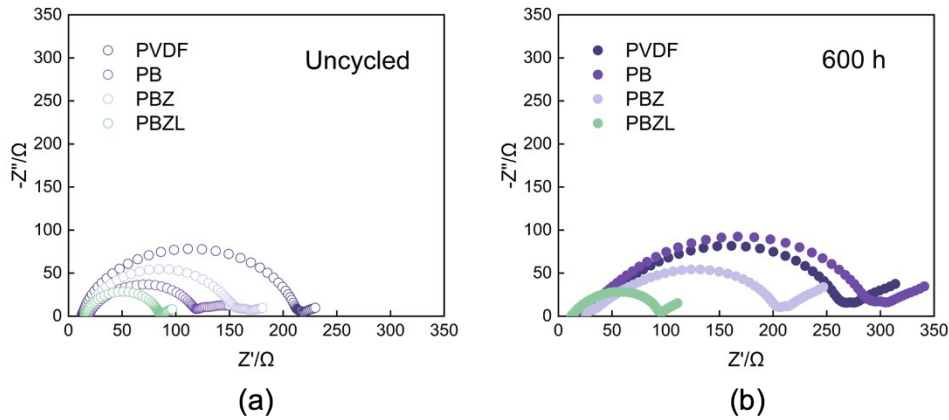


图8 在 0.1 mA/cm^2 下循环 600 小时(a)前(b)后的 Li||Li 对称电池的 EIS 图谱

Fig. 8 The EIS spectra of Li||Li symmetric cells (a) before and (b) after cycling for 600 h at 0.1 mA/cm^2

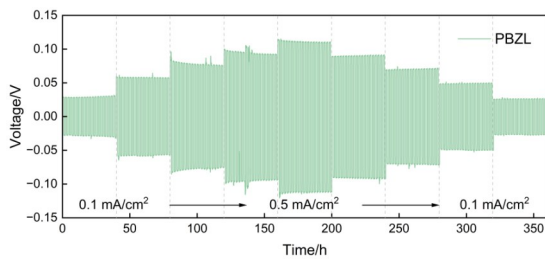


图9 在 30°C 下, Li|PBZL|Li 在 0.1 mA/cm^2 至 0.5 mA/cm^2 的不同电流密度下的电压分布

Fig. 9 Voltage profiles of Li|PBZL|Li under different current densities from 0.1 mA/cm^2 to 0.5 mA/cm^2 at 30°C

离子传输和界相界面稳定性的改善, PBZL 电解质组装的 NCM811|PBZL|Li 电池表现出最佳的长循环性能和最小的极化。如图 12(a)所示, 经过三圈 0.3 C 活化循环, 以 0.5 C 进行恒流充放电循环, NCM811|PBZL|Li 电池的最高放电比容量达到 179.2 mAh/g 。在循环 200 圈后, NCM811|PBZL|Li 电池仍然保持 162.1 mAh/g 的高放电比容量, 容量保持率高达 90.2% , 平均库仑效率 (Coulombic Efficiency, CE) 超过 99% 。相比之下, PVDF、PB 和 PBZ 电解质组装的 NCM811||Li 电池在该条件下循环 200 圈后的容量保持率分别仅为 18.8% 、 54.9% 和 58.5% 。如图 12(b)和(c)所示, NCM811|PBZL|Li 电池极化较小; 而未改性的 PVDF 极化较大, 在大约 60 次循环后就表现出快速的容量衰减, 伴随着明显的库仑效率下降, 这可能归因于不稳定的界面演变、持续的 DMF 分解和活性锂的损失。

NCM811|PBZL|Li 电池也表现出优异的倍率性

能。如图 13(a)-(c)所示, NCM811|PBZL|Li 电池在测试的倍率下展示了稳定的电压平台和优异的放电容量, 在 0.2 C 、 0.5 C 、 0.8 C 、 1 C 和 2 C 下的放电比容量分别为 189.9 、 178.3 、 167 、 160.4 和 138.7 mAh/g 。当倍率从 2 C 恢复到 0.2 C 时, 电池容量几乎恢复到其原始值, 表明其结构稳定性和高度可逆性。较之 PBZL, PVDF、PB 和 PBZ 组装的 NCM811||Li 电池在相同条件下始终提供较低的容量, 并且当测试倍率恢复到较低电流密度时, 容量损失较多、可逆性较差, 反映出其传输动力学和界面稳定性不及 PBZL 电解质。以上结果证明了 PBZL 电解质与 NCM811 正极的良好适配性, 能有效利用高压正极的固有容量。

3 结论

本工作开发了一种结合离子液体 [BMIM][NO₃]、硼酸锌和陶瓷填料 LLZTO 的添加剂-填料协同策略, 使用刮刀铸膜法制备了厚度仅为 $40 \mu\text{m}$ 的新型 PBZL 电解质, 通过锚定残留溶剂 DMF 和构筑稳定 SEI, 实现了稳定的 PVDF 基聚合物固态锂金属电池。DFT 计算和 MD 模拟表明, ZB 和 LLZTO 强烈吸附 DMF 分子, 抑制其向电极侧的迁移, 有效减轻界面副反应。同时, [BMIM][NO₃]削弱了 Li⁺-DMF 配位, 促进了额外阴离子进入 Li⁺溶剂化结构, 并产生了富含无机物的 SEI。此外, ZB、LLZTO 和 [BMIM][NO₃]的结合削弱了 Li⁺-FSI-相互作用, 促进了锂盐的解离并增加了载流子浓度。改性后, PBZL 电解质的室温离子电导率提高至 $3.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ (25°C), 锂离子迁移数提升至 0.57 , 电化学

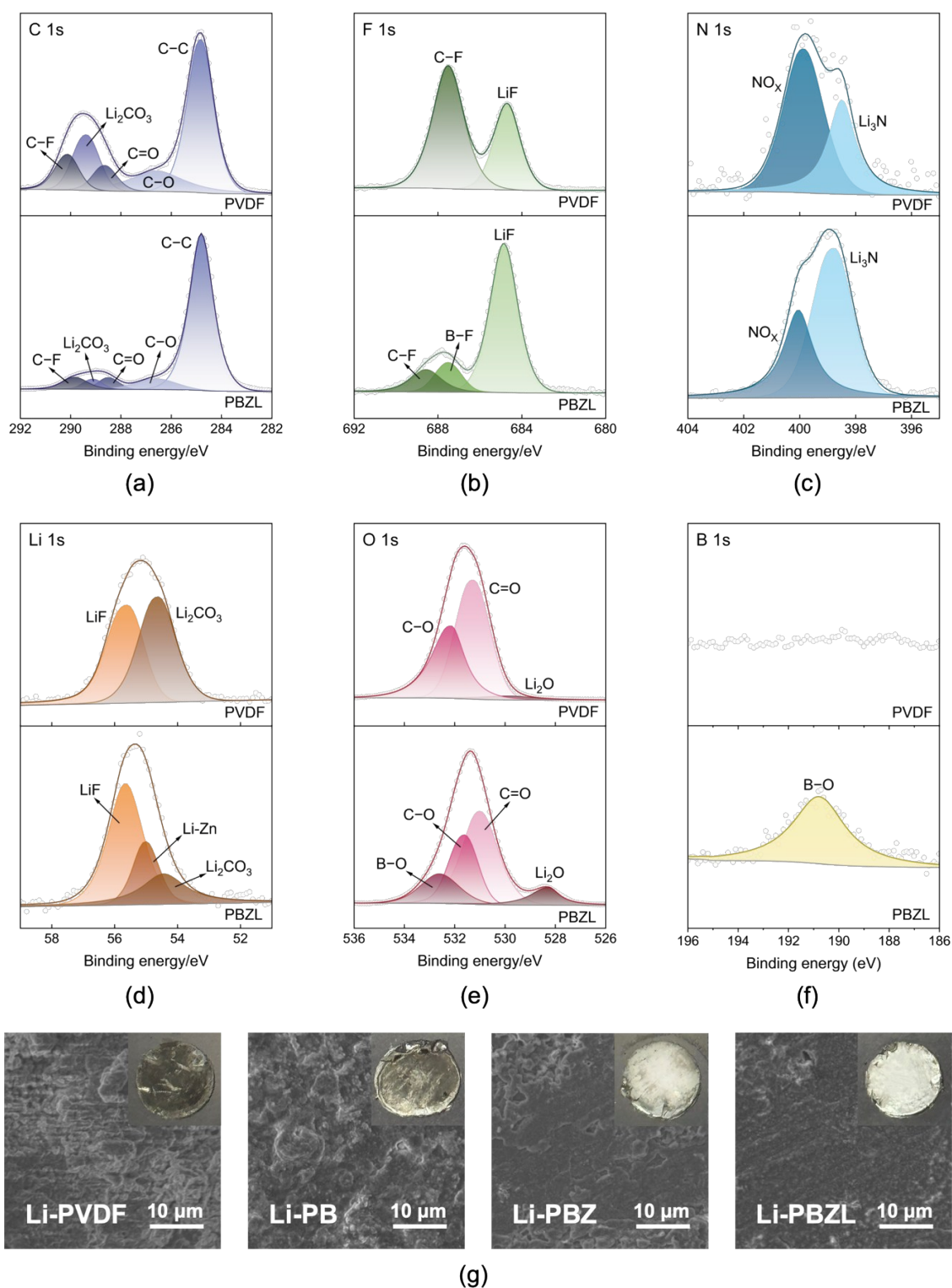


图 10 锂负极/电解质界面表征: 从 0.1 mA/cm^2 循环后 Li|PVDF|Li 和 Li|PBZL|Li 对称电池上拆卸的锂负极的 (a) C 1s, (b) F 1s, (c) N 1s, (d) Li 1s, (e) O 1s 和 (f) B 1s 的 XPS 光谱; (g) Li|PVDF|Li、Li|PBZL|Li、Li|PBZ|Li 和 Li|PBZL|Li 对称电池在 0.1 mA/cm^2 循环后的锂负极的 SEM 图像和光学照片

Fig. 10 Characterizations of Li-electrolyte interphases: XPS spectra of (a) C 1s, (b) F 1s, (c) N 1s, (d) Li 1s, (e) O 1s, and (f) B 1s measured on cycled Li anodes disassembled from Li|PVDF|Li and Li|PBZL|Li symmetric cells after cycling at 0.1 mA/cm^2 ; (g) SEM images and optical photographs of Li anodes from Li|PVDF|Li, Li|PBZL|Li, Li|PBZ|Li and Li|PBZL|Li symmetric cells after cycling at 0.1 mA/cm^2

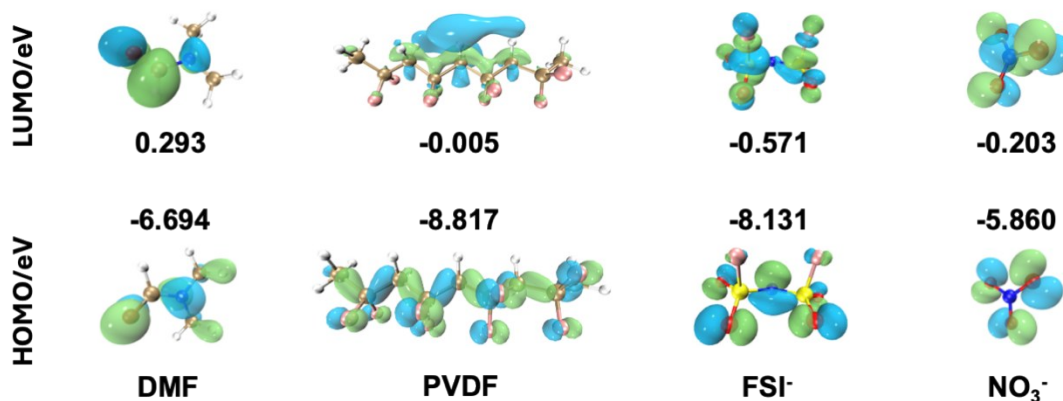
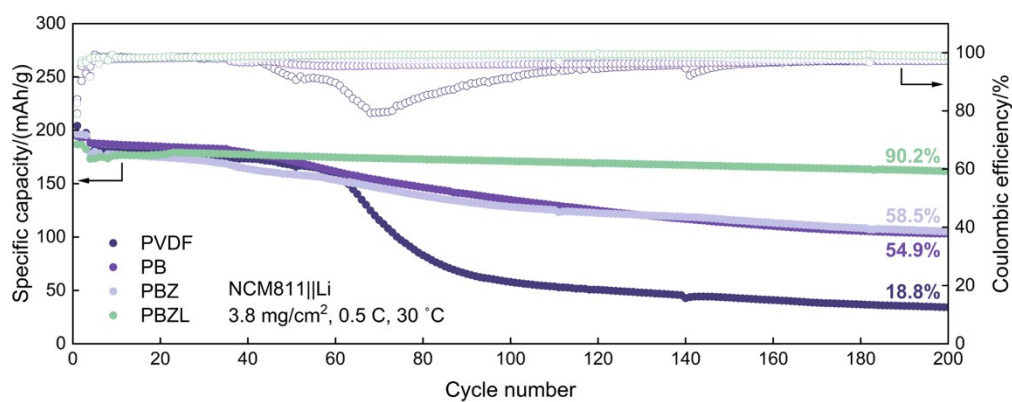
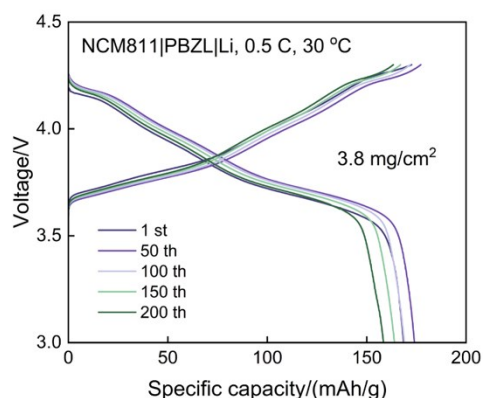


图 11 分子的最低未占分子轨道 (LUMO) 和最高占据分子轨道 (HOMO) 能量值以及相应的几何结构

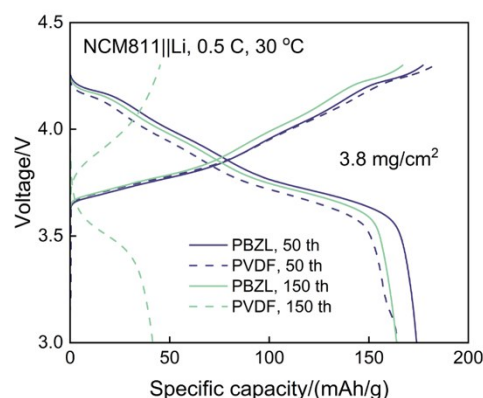
Fig. 11 Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and highest occupied molecular orbital (HOMO) energy values of the molecules and the corresponding geometry structures



(a)



(b)



(c)

图 12 (a) NCM811||Li 电池在 0.5 C、30 °C 下的长循环性能; (b) NCM811|PBZL|Li 电池的典型充放电曲线; (c) NCM811|PBZL|Li 和 NCM811|PVDF|Li 电池在 50 和 150 循环圈数下的充放电曲线比较

Fig. 12 (a) Long-term cycling performance of NCM811||Li at 0.5 C, 30 °C; (b) Typical charge-discharge curves of NCM811|PBZL|Li cell; (c) Comparison of charge-discharge curves of NCM811|PBZL|Li and NCM811|PVDF|Li cells under the 50th and 150th cycles

稳定窗口拓宽至 4.6 V。并且在负极侧形成了富含 LiF、Li₃N 和 Li-Zn 合金等无机物的坚固 SEI 层，诱

导锂均匀化沉积并抑制枝晶生长。Li|PBZL|Li 对称电池在 0.1、0.2 和 0.3 mA/cm² 电流密度下，分别

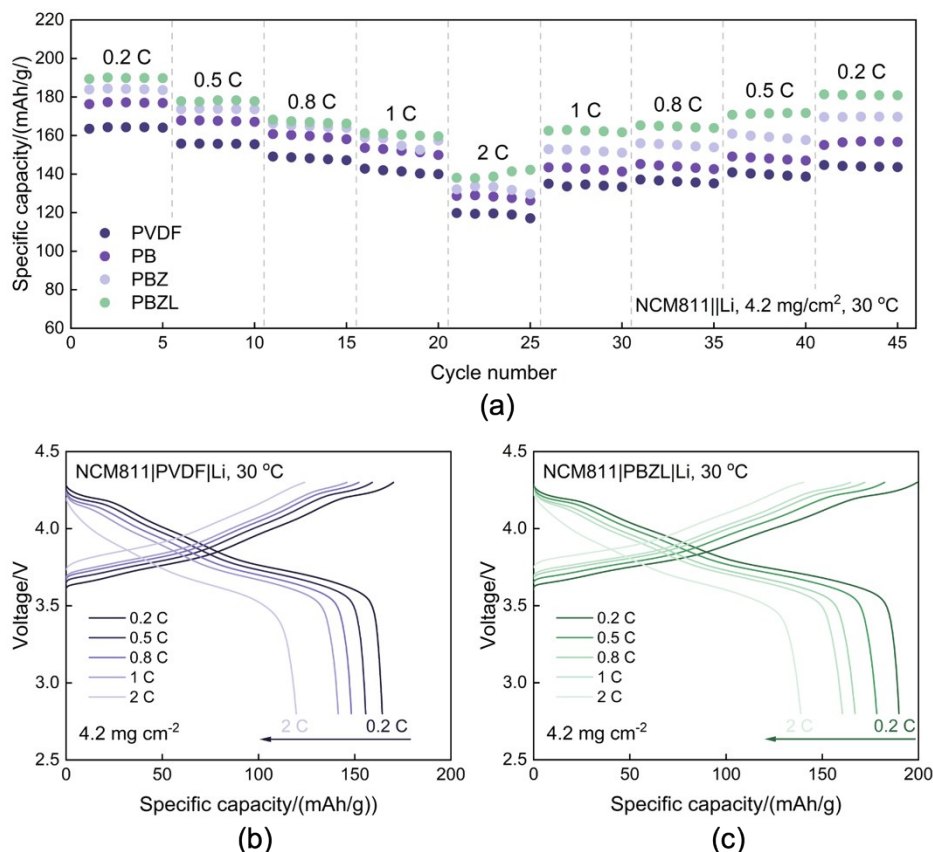


图 13 (a) NCM811||Li 电池在 30 °C 下的倍率性能; (b) NCM811|PVDF|Li 电池和 (c) NCM811|PBZL|Li 电池在不同倍率下的相应充放电曲线

Fig. 13 (a) Rate performance of NCM811||Li cells at 30 °C; Corresponding charge-discharge curves of (b) NCM811|PVDF|Li cell and (c) NCM811|PBZL|Li cell at various rates

能够稳定循环超过 4500、2200 和 2000 小时。此外, PBZL 电解质与高压 NCM811 正极具有良好的兼容性, NCM811|PBZL|Li 电池在 0.5 C 下循环 200 圈后, 展示出 162.1 mAh/g 的高放电比容量和 90.2% 的高容量保持率。这项工作强调了添加剂和填料在锚定残留溶剂和构筑稳定界面方面的协同作用, 为优化 PVDF 基聚合物电解质提供了一种新策略。

符号说明

- E_a —— 活化能
 E_{ads} —— 吸附能
 E_b —— 结合能
 t_{Li}^+ —— 锂离子迁移数
 σ —— 离子电导率

参考文献

- [1] Zhao C, Ju S, Xue Y, et al. China's energy transitions for carbon neutrality: challenges and opportunities[J]. Carbon Neutrality, 2022, 1(1): 7.
- [2] Manthiram A, Yu X, Wang S. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes[J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2(4): 16103.
- [3] Zhao Q, Stalin S, Zhao C-Z, et al. Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries[J]. Nature Reviews Materials, 2020, 5(3): 229-252.
- [4] Janek J, Zeier W G. A solid future for battery development[J]. Nature Energy, 2016, 1(9): 16141.
- [5] Lin D, Liu Y, Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries[J]. Nature Nanotechnology, 2017, 12(3): 194-206.
- [6] Xu W, Wang J, Ding F, et al. Lithium metal anodes for rechargeable batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(2): 513-537.
- [7] Liu B, Zhang J-G, Xu W. Advancing Lithium Metal Batteries[J]. Joule, 2018, 2(5): 833-845.

- [8] Lennartz P, Paren B A, Herzog-Arbeitman A, et al. Practical considerations for enabling Li|polymer electrolyte batteries[J]. *Joule*, 2023, 7(7): 1471-1495.
- [9] Di L, Huang Z, Gao L, et al. Dynamic control of lithium dendrite growth with sequential guiding and limiting in all-solid-state batteries[J]. *Science Advances*, 2025, 11(34): eadw9590.
- [10] Li W, Cao Y, Ren X, et al. Flame-retardant polybenzimidazole-based composite separator for enhanced high-temperature performance and fire safety of lithium-ion batteries[J]. *Frontiers in Energy*, 2025, 19(6): 985-998.
- [11] Zhang D, Liu Y, Yang S, et al. Inhibiting Residual Solvent Induced Side Reactions in Vinylidene Fluoride-Based Polymer Electrolytes Enables Ultra-Stable Solid-State Lithium Metal Batteries[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(28): 2401549.
- [12] Zhang D, Liu Y, Sun Z, et al. Eutectic-Based Polymer Electrolyte with the Enhanced Lithium Salt Dissociation for High-Performance Lithium Metal Batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(44): e202310006.
- [13] Wu Y, Li Y, Wang Y, et al. Advances and prospects of PVDF based polymer electrolytes[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 64: 62-84.
- [14] Zhou S, Zhong S, Dong Y, et al. Composition and Structure Design of Poly(vinylidene fluoride) -Based Solid Polymer Electrolytes for Lithium Batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(20): 2214432.
- [15] Du L, Zhang W, Zhang Y, et al. Ion transport and interfacial regulation of poly(vinylidene fluoride)-based electrolytes for solid-state lithium batteries[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2026, 552: 217482.
- [16] Huang Y-F, Gu T, Rui G, et al. A relaxor ferroelectric polymer with an ultrahigh dielectric constant largely promotes the dissociation of lithium salts to achieve high ionic conductivity[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(11): 6021-6029.
- [17] Li M, An H, Song Y, et al. Ion-Dipole-Interaction-Induced Encapsulation of Free Residual Solvent for Long-Cycle Solid-State Lithium Metal Batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(47): 25632-25642.
- [18] Xue C, Guan S, Hu B, et al. Significantly improved interface between PVDF-based polymer electrolyte and lithium metal via thermal-electrochemical treatment[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 46: 452-460.
- [19] Ding P, Lin Z, Guo X, et al. Polymer electrolytes and interfaces in solid-state lithium metal batteries[J]. *Materials Today*, 2021, 51: 449-474.
- [20] Wang Q, Yao Z, Zhao C, et al. Interface chemistry of an amide electrolyte for highly reversible lithium metal batteries[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 4188.
- [21] Shi P, Ma J, Liu M, et al. A dielectric electrolyte composite with high lithium-ion conductivity for high-voltage solid-state lithium metal batteries[J]. *Nature Nanotechnology*, 2023, 18(6): 602-610.
- [22] Wu Q, Fang M, Jiao S, et al. Phase regulation enabling dense polymer-based composite electrolytes for solid-state lithium metal batteries[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 6296.
- [23] Yu X, Zhao L, Li Y, et al. Weakening Ionic Coordination for High Ionic Conductivity Composite Solid Electrolytes[J]. *ACS Energy Letters*, 2024, 9(5): 2109-2115.
- [24] Yang K, Chen L, Ma J, et al. Stable Interface Chemistry and Multiple Ion Transport of Composite Electrolyte Contribute to Ultra-long Cycling Solid-State $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ /Lithium Metal Batteries[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 133(46): 24873-24880.
- [25] Yang W, Liu Y, Sun X, et al. Solvation-Tailored PVDF-Based Solid-State Electrolyte for High-Voltage Lithium Metal Batteries [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2024, 63(18): e202401428.
- [26] Liu J-F, Wu Z-Y, Stadler F J, et al. High Dielectric Poly(vinylidene fluoride) -Based Polymer Enables Uniform Lithium-Ion Transport in Solid-State Ionogel Electrolytes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(26): e202300243.
- [27] Del Olmo R, Harwood J, de Moraes Zanata D, et al. Enabling room temperature solid-state lithium batteries by blends of copolymers and ionic liquid electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 621: 235233.
- [28] Zhang X, Wang S, Xue C, et al. Self-Suppression of Lithium Dendrite in All-Solid-State Lithium Metal Batteries with Poly(vinylidene difluoride) -Based Solid Electrolytes[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(11): 1806082.
- [29] Yang L, Chu Y, Feng Y, et al. Breaking Voltage Limitations: Triethyl Phosphate-Engineered PVDF-Based Electrolytes with Dual-Interphase Stabilization for 4.7 V-Class Quasi-solid-state Lithium Metal Batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(29): 25940-25949.
- [30] Zou W, Guo J, Zhu H, et al. Robust and Conductive Polymer Electrolytes via Solvent-Guided Hierarchical Network Formation [J]. *Advanced Functional Materials*, n/a(n/a): e29803.
- [31] Grimme S, Ehrlich S, Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2011, 32(7): 1456-1465.
- [32] Lu T, Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [33] Lu T. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2024, 161(8).
- [34] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics[J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14(1): 33-38.
- [35] Thompson A P, Aktulga H M, Berger R, et al. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales[J]. *Computer Physics Communications*, 2022, 271: 108171.
- [36] Kaminski G A, Friesner R A, Tirado-Rives J, et al. Evaluation and Reparametrization of the OPLS-AA Force Field for Proteins via Comparison with Accurate Quantum Chemical Calculations on Peptides[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(28): 6474-6487.
- [37] Gouveia A S L, Bernardes C E S, Tomé L C, et al. Ionic liquids with anions based on fluorosulfonyl derivatives: from

- asymmetrical substitutions to a consistent force field model[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(43): 29617-29624.
- [38] Shimizu K, Almantariotis D, Gomes M F C, et al. Molecular Force Field for Ionic Liquids V: Hydroxyethylimidazolium, Dimethoxy-2-Methylimidazolium, and Fluoroalkylimidazolium Cations and Bis (Fluorosulfonyl)Amide, Perfluoroalkanesulfonylamide, and Fluoroalkylfluorophosphate Anions[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(10): 3592-3600.
- [39] Dodda L S, Cabeza de Vaca I, Tirado-Rives J, et al. LigParGen web server: an automatic OPLS-AA parameter generator for organic ligands[J]. *Nucleic Acids Research*, 2017, 45(W1): W331-W336.
- [40] Momma K, Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2011, 44(6): 1272-1276.
- [41] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Computational Materials Science*, 1996, 6(1): 15-50.
- [42] Blöchl P E. Projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1994, 50(24): 17953-17979.
- [43] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(3): 1758-1775.
- [44] Qiu B, Wen J, Xu F, et al. Unveiling the Dilution-Shielding Effect as a Universal Strategy for Interfacial Regulation in Composite Polymer Electrolytes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, n/a(n/a): e8139928.
- [45] Correia D M, Sabater i Serra R, Gómez Tejedor J A, et al. Ionic and conformational mobility in poly(vinylidene fluoride)/ionic liquid blends: Dielectric and electrical conductivity behavior[J]. *Polymer*, 2018, 143: 164-172.
- [46] Armand M, Endres F, MacFarlane D R, et al. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(8): 621-629.
- [47] Osada I, de Vries H, Scrosati B, et al. Ionic-Liquid-Based Polymer Electrolytes for Battery Applications[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(2): 500-513.
- [48] Luo P, Su K, Wu Y, et al. Solid Polymer Electrolyte with Dual Lewis-Acid Filler for Ultra-Stable Lithium Metal Batteries[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(28): 2501142.
- [49] Zhao L, Yu X, Jiao J, et al. Building cross-phase ion transport channels between ceramic and polymer for highly conductive composite solid-state electrolyte[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2023, 4(5): 101382.
- [50] Xu Y, Wang K, An Y, et al. Rapid Ion Transport Induced by the Enhanced Interaction in Composite Polymer Electrolyte for All-Solid-State Lithium-Metal Batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(43): 10603-10609.
- [51] Zhang X, Liu T, Zhang S, et al. Synergistic Coupling between $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ and Poly(vinylidene fluoride) Induces High Ionic Conductivity, Mechanical Strength, and Thermal Stability of Solid Composite Electrolytes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(39): 13779-13785.
- [52] Zhai P, Yang Z, Wei Y, et al. Two-Dimensional Fluorinated Graphene Reinforced Solid Polymer Electrolytes for High-Performance Solid-State Lithium Batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(42): 2200967.
- [53] Chang X, Cheng R, Wang T, et al. Fluorinated carbon nitride-assisted solvation-regulation engineering toward polyvinylidene fluoride-based electrolytes for long-lifespan solid-state lithium batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2025, 18(21): 9490-9501.
- [54] Shadike Z, Chen Y, Liu L, et al. Improved cyclic stability of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ cathode enabled by a novel CEI forming additive[J]. *Frontiers in Energy*, 2024, 18(4): 535-544.
- [55] Xue C, Zhang X, Wang S, et al. Organic-Organic Composite Electrolyte Enables Ultralong Cycle Life in Solid-State Lithium Metal Batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(22): 24837 - 24844.
- [56] Liang Y, Guan S, Xin C, et al. Effects of Molecular Weight on the Electrochemical Properties of Poly(vinylidene difluoride)-Based Polymer Electrolytes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(28): 32075-32083.
- [57] Murai J, Ueno K. Imidazolium-based Ionic Liquid Electrolytes with Bis(fluorosulfonyl)imide Anions for Lithium Metal Anodes: Effects of Salt Concentration and Solvent Dilution[J]. *Electrochemistry*, 2025, 93(11): 117003-117003.
- [58] Xu R, Shen X, Ma X-X, et al. Back Cover: Identifying the Critical Anion-Cation Coordination to Regulate the Electric Double Layer for an Efficient Lithium-Metal Anode Interface[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(8): 4380 - 4380.
- [59] Huang J, Feng Q, Luo C. Fast Li-ion battery chemistry enabled by small-sized solvent[J]. *Carbon Neutrality*, 2024, 3(1): 20.
- [60] Ji X, Hou S, Wang P, et al. Solid-State Electrolyte Design for Lithium Dendrite Suppression[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(46): e2002741.