http://pmse.scu.edu.cn

锂电池用固态聚合物电解质的制备

翟丛丛[1]，张 昊[1]，林 帅[1]，杨 寒[2]，张 坤[1]，赵 华[1]，韩吉庆[1]，王 威[1]，刘 霞[1]
（1.山东非金属材料研究所，山东 济南 250031；2.联勤保障部队军需能源质量监督总站，北京 100071）

摘要：碳酸乙烯亚乙酯（VEC）是液体电解质的重要组成部分。但是，电池过热等因素易导致VEC燃烧。文中将马来酸酐（MA）和VEC共聚得到固体聚（马来酸酐-*co*-碳酸乙烯亚乙酯）（P(MA-*co*-VEC)），并以该聚合物为导锂离子体、P(VDF-*co*-HFP)为成膜助剂、双三氟甲基磺酰亚胺为锂源制备锂电池用电解质膜。表征了聚合物及电解质膜的结构和电化学性能。结果表明，当铸膜液中P(MA-*co*-VEC)和P(VDF-*co*-HFP)这2种聚合物质量比为3:7时，聚合物电解质的力学和电化学性能达到最佳，该比例膜吸液率为60%，离子电导率在一定范围随温度升高而增大，室温（25 ℃）离子电导率为0.634×10^{-4} S/cm，75 ℃达到9.772×10^{-4} S/cm。组装的锂电池经过100循环，电池容量仍保持在124.8 mAh/g，库仑效率99.0%，在锂电池等新能源领域具有较大的应用前景。

关键词：固态聚合物电解质；聚（马来酸酐-*co*-碳酸乙烯亚乙酯）；聚（偏氟乙烯-*co*-六氟丙烯）；共混
中图分类号：TM912 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）09-0148-08

近年来，电池安全问题越来越被重视[1]。锂金属由于高容量和低电势的特点被认为是电池的理想正极材料[2]。电解质是锂电池中重要的组成部分，目前商用的电解质多为液体电解质。其中，碳酸酯类（碳酸乙烯亚乙酯（VEC））为重要成分，但是，液体电解质易挥发、易燃的特性是导致电池爆炸的主要因素[3,4]。为了解决液体电解质易燃的问题，安全性更高的固态电解质随之诞生。其中，聚合物电解质因具有易加工、力学强度高的特点成为研究的主要对象[5,6]。聚氧化乙烯（PEO）是目前研究最多的聚合物电解质，PEO结构中的醚键是锂离子迁移的重要载体，但是较高的结晶度限制了其发展，通过加入无机填料来降低PEO结晶性是一种提高锂离子迁移的重要手段[7~9]。利用点击反应制备不同相对分子质量的多臂星形HBPS-PEO并用于聚合物电解质，可提高其热稳定性及离子电导率[10]。此外，聚丙稀腈（PAN）、聚偏氟乙稀类（PVDF，PVDF-*co*-HFP等）、聚乙烯醇（PVA）等也常常作为聚合物电解质用于锂电池的研究[11,12]。

随着研究不断深入，聚合物电解质极大地提高了电池的安全性，但是室温时离子电导率太低限制了聚合物在锂电池领域的发展[13,14]。凝胶聚合物电解质（GPE）的发明极大地弥补了聚合物电解质室温离子电导率低的难题[15,16]。GPE可认为是被溶剂溶胀的聚合物网络，将液体电解质溶液吸收在聚合物网络中，改变电解质基体的结构组成可使电解质的导锂性更加稳定，也可使柔顺性更加良好。GPE结合了液体电解质和纯固态电解质的双重性质，具有电导率高（可达10^{-4} S/cm）、电化学稳定窗口宽、热稳定性好、易加工以及电极间的相容性好等特点，是目前锂电池发展的一个重要方向[17]。

将VEC与马来酸酐共聚得到固态聚合物电解质，提高VEC的安全性，其中，马来酸酐具有高介电常数可以促进锂离子的解离，VEC可以实现锂离子的有效运输[18,19]。本文对共聚物P(MA-*co*-VEC)的结构与相对分子质量等进行了表征分析，并将共聚物

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0169
收稿日期：2023-12-06
基金项目：国防科工局科研计划项目
通讯联系人：林帅，主要从事马来酸酐及其衍生物聚合物材料合成与应用研究，E-mail: i53linshuai@126.com

作为电解质添加剂与P(VDF-*co*-HFP)共混制备了聚合物电解质薄膜,对电解质进行了结构及电化学性能的测试研究。研究发现,当P(MA-*co*-VEC)与P(VDF-*co*-HFP)质量比为3:7时电解质在室温的电导率达到0.634×10^{-4} S/cm,满足锂电池对电解质的使用要求。该薄膜力学性能良好,锂离子迁移数为0.6361。将聚合物组装成锂电池后进行充放电实验,经过100循环后电池容量仍保持124.8 mAh/g,具有较高的稳定性。P(MA-*co*-VEC)作为添加剂制备凝胶聚合物电解质解决了液体电解质安全性问题,同时高锂离子迁移数对抑制锂枝晶的产生也具有一定的效果,可作为制备锂电池的理想材料。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

顺丁烯二酸酐(MA):分析纯,天津大茂化学试剂有限公司;乙烯基碳酸乙烯酯、过氧化二叔丁基(DTBP)、双三氟甲基磺酰亚胺锂:分析纯,上海麦克林化学试剂有限公司;聚(偏氟乙烯-*co*-六氟丙烯)(P(VDF-*co*-HFP)):相对分子质量为40万,苏威(上海)有限公司;二乙二醇二甲醚:北京百灵威科技有限公司。

核磁共振谱仪(NMR):Avance III 400 MHz型,瑞士布鲁克拜厄斯宾公司;傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪:Nicolet IS 50型,美国赛默飞世尔有限公司;凝胶渗透色谱(GPC):泵的型号为Waters 1525 HPLC,美国Waters公司;液压扣式电池封口机:型号为MSK-D110,深圳科晶智达科技有限公司;电化学工作站:型号为CHI760E,上海辰华仪器有限公司。

1.2　实验过程

在50 mL单口烧瓶中依次加入MA、VEC、引发剂DTBP(占单体总质量的3%),用真空泵抽出烧瓶内空气形成真空体系后,加入N_2保护,开启磁力搅拌,缓慢调节升温至120 ℃,反应24 h[20,21]。反应完成后,将烧瓶冷却至室温,烧瓶内黄棕色液体冷却后变黏稠甚至变为固体。向烧瓶内加入10 mL DMF超声溶解,将溶解后的液体在200 mL无水乙醇和无水乙醚的混合溶液(乙醇与乙醚的体积比为1:3)中沉淀,抽滤取产物在50 ℃真空烘箱中烘干。

称取不同质量比的P(MA-*co*-VEC)和P(VDF-*co*-HFP)聚合物、0.12 g(质量分数10%)双三氟甲烷磺酰亚胺锂和6.72 g DMF,控制2种聚合物质量总和占铸膜液质量的16%,依次加入带塞玻璃瓶中。在磁力搅拌下加热至50 ℃使聚合物及锂盐充分溶解,得到澄清透明的胶状黏稠液体,将玻璃瓶敞口放入真空烘箱内,升温至40 ℃抽真空脱泡2 h。脱泡后的液体从烘箱取出后,使用刮膜刀在玻璃板上刮膜。

将刮膜后的玻璃板水平放置在60 ℃烘箱中干燥12 h,将干燥后的膜用镊子从玻璃板上轻轻揭下,放入烘箱中继续干燥2 h,干燥后密封保存。最终得到柔软且具有韧性的白色聚合物电解质膜,使用膜厚仪测量电解质膜厚在30~50 μm之间。

1.3　测试与表征

1.3.1　*化学结构表征*:将共聚物P(MA-*co*-VEC)配成1 mg/mL的氘代丙酮溶液,通过NMR(^{1}H-NMR)进行分析。将P(MA-*co*-VEC)、聚合物电解质膜采用衰减全反射(ATR)模式进行红外分析(波长范围500~4000 cm^{-1})。

1.3.2　*相对分子质量测定*:将共聚物P(MA-*co*-VEC)配成1 mg/mL的四氢呋喃溶液,以聚苯乙烯(PS)为标样,流速为1.0 mL/min进行测试。

1.3.3　*吸液率测试*:吸液率是衡量膜在溶胀后所能吸附的液体量的物理量。吸液率越高,代表聚合物电解质薄膜内部吸附的液体电解液越多,更有利于离子迁移。

本实验采用直接称量法,依次称量若干个裁切好的干燥的圆形膜片质量,称量好后将膜室温浸泡在二乙二醇二甲醚液体中3 h,每隔一段时间取出,用滤纸将膜表面的液体擦干后称量,直至膜的质量不再发生变化。根据式(1)计算聚合物电解质的吸液率

$$E_\mu=(m_f-m_0)/m_0 \tag{1}$$

式中:E_μ——吸液率;m_f——溶胀膜质量;m_0——干燥膜质量。

1.3.4　*电化学分析*:使用Bio-Logic电化学工作站进行电化学阻抗谱测试(EIS),测试频率为$0.1\sim1\times10^6$ Hz,温度范围为25~80 ℃。将电解质膜组装成CR2032对称阻塞电池进行测试。电导率通过式(2)计算

$$\sigma=L/SR \tag{2}$$

式中：σ——离子电导率；L——膜的厚度；R——通过阻抗谱获得的电解质阻抗值；S——电极的有效面积。在本文中，S=1.539 cm^2。

锂离子迁移数（t_{Li+}）通过计时电流法（CA）和电化学阻抗谱（EIS）进行测试，组装成Li对称非阻塞CR2032纽扣电池，计算公式如式(3)

$$t_{Li+} = I_S(\Delta V - I_0R_0) / I_0(\Delta V - I_SR_S) \quad (3)$$

式中：I_0，I_s——分别为初始和稳态电流；R_0，R_s——通过EIS测量获得的极化前后的阻抗；ΔV——施加在电池中的极化电压，ΔV=10 mV。

电化学实验测试时选用四电极模式测试，设置测试频率区间为0.1~1×10^6 Hz，交流电振幅为0.01 V。为了评估所制备膜的实际性能，通过EIS阻抗测试，Fig.1为电阻测试过程中的拟合等效电路，由该电路分别测定电导率随温度的关系[18]。

电化学稳定窗口测试，在室温通过通过线性扫描伏安法（LSV）进行测试，扫描速度为0.1 mV/s，工作电压为0.5~6 V。氧化稳定性测试，在室温使用循环伏安法（CV）进行测试，测试电压3.5~4.2 V，扫描速度为0.1 mV/s，循环4次，测试使用电池为Li//LFP的CR2032。为了验证GPEs的电化学循环稳定性，组装成Li//Li对称电池和Li//LFP电池进行测试，其中测试系统为新威电池测试系统（CT-3008）[22]。

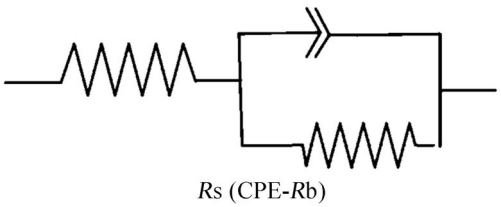


Fig. 1 Resistance test of the fitting circuit

2 结果与讨论

2.1 共聚物P(MA-*co*-VEC)表征

共聚物P(MA-*co*-VEC)的制备采用本体聚合的方式进行(Fig.2(a))，将聚合物提纯后进行结构表征。以氘代丙酮为溶剂，得到共聚物的^{1}H-NMR谱图(Fig.2(b))。如图所示，δ2.5~3.5(Fig.2(b), a处)的吸收峰为聚合物结构中马来酸酐五元环中的氢原子的化学位移，δ2.0处的峰为溶剂吸收峰。VEC在聚合

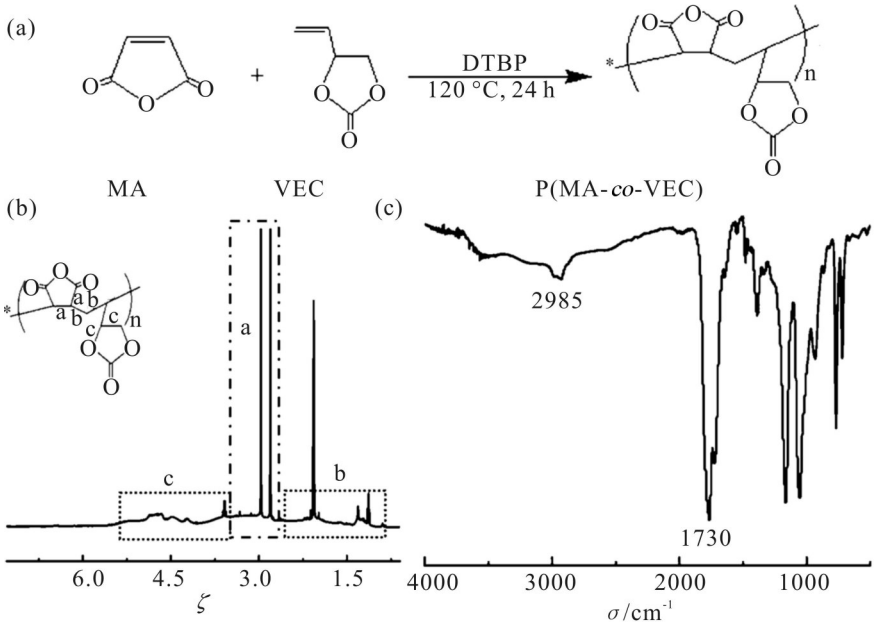


Fig. 2 (a)Scheme of P(MA-*co*-VEC), (b) ^{1}H-NMR and (c) FT-IR

Tab. 1 Structure ratio, molecular weight, distribution and yield of P(MA-*co*-VEC)

	n(MA)/mmol	*n*(VEC)/mmol	Yield/%	M_n	PDI
P1	10	10	60.2	3830	1.6
P2	10	30	67.5	12074	1.9
P3	10	50	80.4	16623	2.1

物结构中五元环处的氢原子化学位移在δ3.5~5.5(Fig.2(b),c处),主链结构中的氢原子化学位移在δ0.8~2.5(Fig.2(b),b处)。红外光谱用来表征聚合物结构中的官能团(Fig.2(c)),2985 cm^{-1}处的吸收峰为C—H键的伸缩振动峰,1730 cm^{-1}处有一最强峰出现,中等宽度,证明产物中有酯基的C=O键存在。1000~1250 cm^{-1}区间内有相邻的振动较强的相似双峰,证明产物内存在2种不同的C—O—C键,结合核磁及红外表征,确定了聚合物P(MA-*co*-VEC)的结构[19]。

聚合物的相对分子质量及分子量分布如Fig.3和Tab.1所示。由于发生的是本体自由基聚合,MA为固体,在聚合体系中增加MA的含量加大了体系的黏度,所以随着MA的含量增加,聚合物的相对分子质量变小,即P1>P2>P3。从Fig.3可以看出,每种比例的聚合物均是单峰。

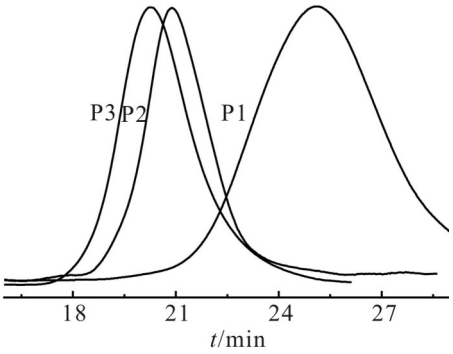


Fig. 3 GPC result of P(MA-*co*-VEC)

Tab. 2 Electrolyte membrane of different components

Membrane	P(MA-*co*-VEC)	P(MA-*co*-VEC) ratio /%	P(VDF-*co*-HFP) ratio /%
M0		0	100
M1	P1	10	90
M2	P1	20	80
M3	P1	30	70
M4	P2	30	70
M5	P3	30	70

2.2　聚合物电解质膜表征

按照不同质量比的共聚物配成铸膜液,经过刮膜得到6种(M0~M5)比例的聚合物电解质膜(Tab.2)。M5的红外表征如Fig.4所示,2985 cm^{-1}处的吸收峰为C—H键的伸缩振动峰,1730 cm^{-1}处的单峰为膜中P(MA-*co*-VEC)的羰基伸缩振动峰,证明电解质中有该结构的存在。而1186 cm^{-1}处的吸收峰是由聚合物P(VDF-*co*-HFP)以及双三氟甲基磺酰亚胺锂结构中的C—F键伸缩振动产生,证明电解质中P(VDF-*co*-HFP)的存在。图中500~1000 cm^{-1}间有较强的吸收峰,这是由所用锂盐中磺酰基团产生的,证实电解质中有锂盐的存在。

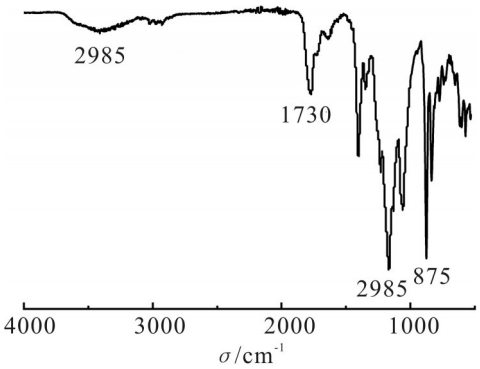


Fig. 4 FT-IR spectrum of M5

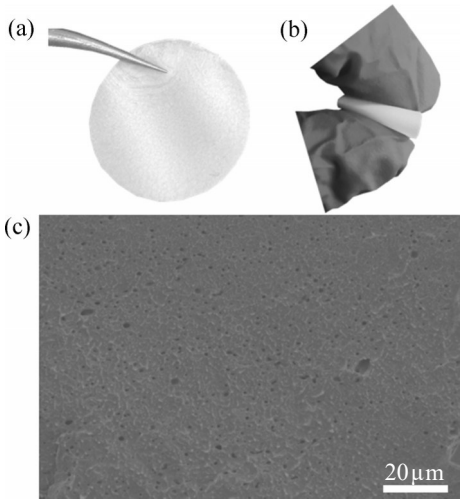


Fig. 5 Photograph of (a, b) electrolyte membranes and (c) SEM

2.3　聚合物电解质膜的形貌、吸液率及力学性能

Fig.5为聚合物电解质膜的形貌分析。如图所示,该薄膜外观为白色,光滑,表面无颗粒及孔洞(Fig.5(a)),且薄膜可弯折,说明具有较好的柔韧性(Fig.5(b)),应用到电池中可以有效地减轻电池因外界作用受到的损害,保证电池的安全性能。SEM分析可知,聚合物电解质薄膜表面并非是光滑的整体,而是有许多不规则小孔,这是由于薄膜在烘干过程中溶剂挥发所致,小孔的存在可以使膜在浸泡过程中有更多的电解液吸附在薄膜中,为锂离子的迁移提供更多的通道[22]。

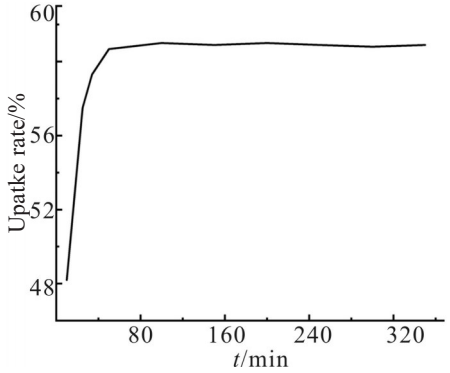


Fig. 6 Change curve of electrolyte (M5) liquid uptake rate with time

吸液率的测试在宏观上验证了膜表面小孔的存在。膜在吸液1 h后，吸液率达到60%，质量不再变化，电解质膜内有一定的有机溶剂存在，有利于锂离子的传导，同时可将有机电解液保护起来，避免有机液体温度过高导致燃烧等安全事故的发生。电解质膜的柔韧性有利于提高电池稳定性、抗外界冲击性以及良好的可加工性能。

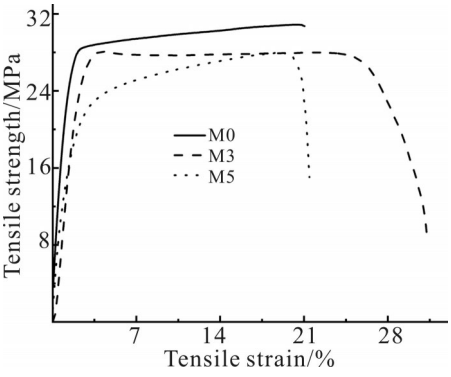


Fig. 7 Tensile test of polymer electrolyte films with different proportions

将聚合物电解质膜裁剪成长条，利用拉力机对样品沿轴向施加一定的拉力，测试试样从开始受力至试样断裂时承受的压力及拉伸长度的变化（Fig.7）。从图中可以看出，将P(MA-*co*-VEC)加入到P(VDF-*co*-HFP)中使膜的力学强度略微降低，但均达到24 MPa，说明聚合物电解质膜有更好的力学性能，在电池循环过程中可以有效避免锂枝晶的发生[18,19]。制备的多种比例电解质膜中，P(MA-*co*-VEC)与P(VDF-*co*-HFP)比例为5:5的电解质膜不易成型且干燥后易碎，比例为4:6的膜力学性能较差，这2种比例的电解质不考虑应用。通过对各组分试样的断裂伸长率、拉伸强度等进行综合分析，添加P(MA-*co*-VEC)后的电解质膜的综合力学性能变化不大，虽然随着基体中P(MA-*co*-VEC)含量的增加而降低，但是电化学性能有了很大的提升，可满足锂电池用聚合物电解质膜的应用需求。

2.4 聚合物电解质膜的电性能分析

从Fig.8中可以看出，随着温度的升高，电导率逐渐提高，这是因为温度升高，链段的运动速度加快，使得锂离子在网络中的迁移速率提高。本文测试温度范围为25~75 ℃，2种质量比聚合物形成的电解质在同一温度下的电导率也发生变化，25 ℃时纯P(VDF-*co*-HFP)电解质膜的电导率只有0.352×10^{-4} S/cm(Fig.8(a))，而掺杂了P(MA-*co*-VEC)后的电解质膜的电导率明显高于纯P(VDF-*co*-HFP)(Fig.8(a, b))，随着电解质中P(MA-*co*-VEC)含量的增加，电解质的电导率逐渐增强，这是由于P(MA-*co*-VEC)结构中强吸电子能力的羰基促进了锂离子的解离，以及五元环结构的存在使P(VDF-*co*-HFP)电解质的结晶度降低，增加了无定形区域，有利于锂离子的迁移。其中，聚合物混合比例为3:7的电解质（M3）相对于其他比例在同温度时导电性能最好(Fig.8(a))，说明

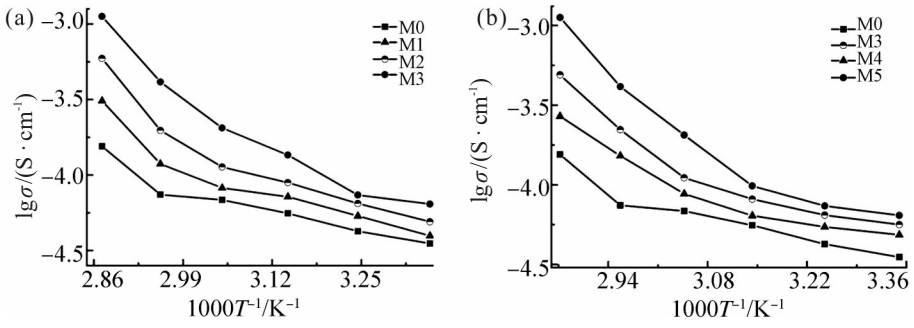


Fig. 8 Conductivity curves of polymer electrolytes with different proportions for temperatures of (a) 25 ℃ and (b) 75 ℃

P(MA-*co*-VEC)基的导锂离子性能远胜于P(VDF-*co*-HFP)基电解质,因此将两者共混是提升电解质离子电导率的有效手段。

Tab. 3 Conductivity of different electrolyte membranes

Membrane	Conductivity ×10⁴ at 25 ℃/(S·cm⁻¹)	Conductivity ×10⁴ at 75 ℃/(S·cm⁻¹)
M0 •	0.352	1.549
M1	0.396	3.101
M2	0.490	4.898
M3	0.562	5.917
M4	0.374	2.692
M5	0.634	9.772

固定2种聚合物的混合比例(3:7)后,通过改变聚合物P(MA-*co*-VEC)中2种单体比例也可以改变电解质的导电性能,当P(MA-*co*-VEC)中马来酸酐与VEC的比例为1:5(M5)时电解质的导电性能最好,室温电导率为0.634×10^{-4} S/cm,75 ℃可以达到9.772×10^{-4} S/cm(Fig.8(b)和Tab.3),满足锂电池的使用要求[18,19,22]。

锂离子迁移数是衡量锂离子在总离子浓度迁移中的能力,迁移数越大,说明体系中的锂离子越容易从负离子中解离,有利于抑制锂枝晶的产生。经过测试,M0膜的锂离子迁移数为0.352,比较低,说明锂离子比较难解离。而M5的锂离子迁移数为0.634(Fig.9(a)),这是由于P(MA-*co*-VEC)结构中MA及VEC的存在促进了锂离子的解离,同时五元环结构增加了膜的无定形区域,锂离子迁移效率更大。使P(VDF-*co*-HFP)电解质的结晶度降低,增加了无定形区域,有利于锂离子的迁移。Fig.9(b)为M5的电化学稳定窗口测试结果,从图中可以看出,该比例聚合物电解质的稳定窗口达到了5.4 V,具有优异的耐化学稳定性,远超目前市场上使用的电化学稳定窗口3.7 V的极限。结合Fig.9,M5聚合物电解质具有优异的电化学稳定性。

将M5组装成Li|M5|$LiFePO_4$电池在60 ℃进行2.5~4.2 V的充放电实验,倍率为0.2 C,在5个循环之后放电容量为134.2 mAh/g,库伦效率为99.2%,Fig.10(a)这种典型的充放电平台说明电池中可逆电化学反应的进行。经过100个循环后,电池仍保持

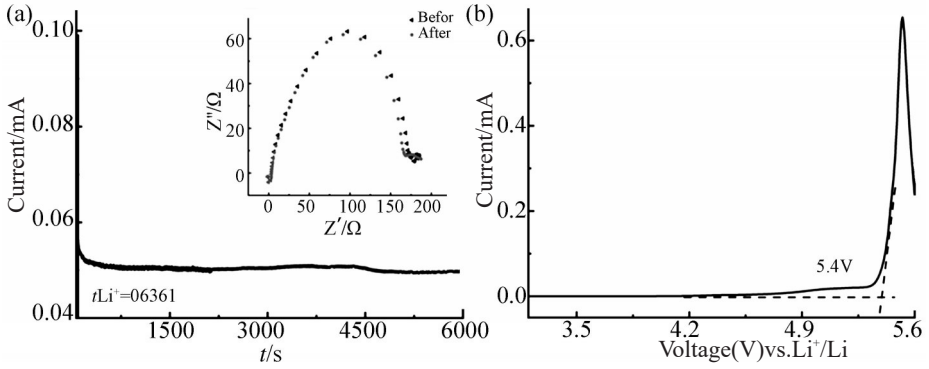


Fig. 9 Analysis of (a) lithium ion migration number and (b) electrochemical stability window test for M5

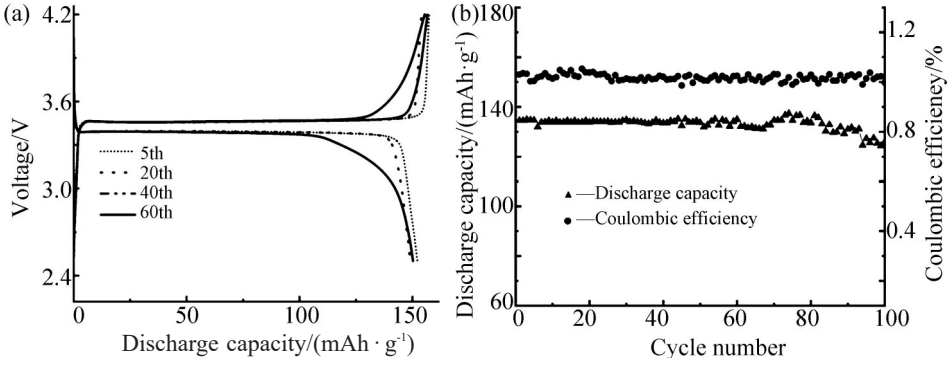


Fig. 10 Measurement of battery performance: (a) voltage plateaus at 0.2 C-rates; (b) cycle performance at 0.2 C at room temperature

124.8 mAh/g的容量，库仑效率为99.0%(Fig.10(b))，说明M5结构中马来酸酐的高介电常数及VEC结构促进了锂离子的解离与迁移，避免了锂枝晶的产生，有效地提高了锂电池的使用寿命。

3 结论

本文合成了VEC的共聚物P(MA-*co*-VEC)，对其结构与相对分子质量等进行了表征分析，并将其作为电解质添加剂与P(VDF-*co*-HFP)共混制备了聚合物电解质薄膜，利用SEM、FT-IR、电化学工作站等对电解质膜进行了结构及电化学性能的测试研究。测试表明，P(MA-*co*-VEC)的加入大大提高了离子电导率，当共聚物与P(VDF-*co*-HFP)质量比为3:7时，电解质的室温电导率达到0.634×10^{-4} S/cm，远超纯P(VDF-*co*-HFP)电解质薄膜，而且力学性能良好，锂离子迁移数为0.6361。P(MA-*co*-VEC)作为添加剂加入到聚合物电解质中不仅解决了液体电解质易燃的难题，对抑制锂枝晶的产生也具有一定的效果，未来在锂电池产业化等方面具有较好的应用前景。

参考文献：

[1] 王岱, 田雷, 朱才镇, 等. 固态聚合物电解质研究进展[J]. 高分子通报, 2023, 36(6):688-697.
Wang D, Tian L, Zhu C Z, *et al*. Research progress of the solid polymer electrolytes[J]. Polymer Bulletin, 2023, 36(6):688-697.

[2] Wu W Y, Luo W, Huang Y H. Less is more: a perspective on thinning lithium metal towards high-energy-density rechargeable lithium batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2023, 52: 2553-2572.

[3] Shi Y, Wan J, Liu G X, *et al*. Revealing interfacial evolution of lithium dendrite and its solid electrolyte interphase shell in quasi-solid-state lithium batteries[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2020, 59: 18120-18125.

[4] Zeng X M, Andrew J M, Kimberly A S, *et al*. Dense garnet-type electrolyte with coarse grains for improved air stability and ionic conductivity[J]. Journal of Energy Storage, 2020, 27: 11-28.

[5] 刘志雷, 孙建平, 胡继文. 具有温敏特性的光学活性嵌段聚合物Click合成与表征[J]. 高分子学报, 2010(6):705-713.
Liu Z L, Sun J P, Hu J W. Synthesis and characterization of optically active block copolymer with thermo- responsive characteristic via “click” reaction[J]. Acta Polymerica Sinica, 2010(6):705-713.

[6] 宋有信, 任乃青, 丛冰, 等. 梳状热塑性聚氨酯基固态聚合物电解质的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(2): 47-53.
Song Y X, Ren N Q, Cong B, *et al*. Solid polymer electrolytes based on comb- like thermoplastic polyurethane[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(2): 47-53.

[7] 陈心怡, 李瑀, 封伟. 基于两性离子的自修复准固态聚合物电解质[J]. 高分子学报, 2022, 53(11): 1349-1357.
Chen X Y, Li Y, Feng W. Self- healing solid- state polymer electrolyte based on zwitterions[J]. Acta Polymerica Sinica, 2022, 53(11): 1349-1357.

[8] Su Y, Xu F, Zhang X, *et al*. Rational design of high-performance PEO/ceramic composite solid electrolytes for lithium metal batteries[J]. Nano-Micro Letters, 2023, 15: 82.

[9] 鲁进, 贾路, 刘新刚, 等. DOPO-KH560改性聚氧化乙烯聚合物固态电解质的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(3): 135-142.
Lu J, Jia L, Liu X G, *et al*. Preparation and properties of DOPO-KH560 modified polyethylene oxide polymers solid state electrolyte[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(3): 135-142.

[10] 任士通, 常贺飞, 郑涛, 等. HBPS-PEO多臂星形聚合物电解质的合成及离子导电性的研究[J]. 高分子学报, 2013(8): 1064-1071.
Ren S T, Chang H F, Zheng T, *et al*. Synthesis of HBPS- PEO multi- arm star polymer electrolytes and their ionic conductivity [J]. Acta Polymerica Sinica, 2013(8):1064-1071.

[11] Yuan Y, Wang B, Xue K S, *et al*. High-voltage solid-state lithium metal batteries with stable anodic and cathodic interfaces by a laminated solid polymer electrolyte[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15: 17144-17151.

[12] 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.

[13] Li Z, Lu W H, Zhang N, *et al*. Single ion conducting lithium sulfur polymer batteries with improved safety and stability[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6: 14330-14338.

[14] Zhou D, Tkacheva A, Tang X, *et al*. Stable conversion chemistry-based lithium metal batteries enabled by hierarchical multifunctional polymer electrolytes with near- single ion conduction[J]. Angewandte Chemie- International Edition, 2019, 58: 6001-6006.

[15] 张帆, 管兴华, 马晓燕, 等. POSS星型聚合物对PMMA复合凝胶聚合物电解质性能的影响[J]. 高分子学报, 2015(7):852-857.
Zhang F, Guan X H, Ma X Y, *et al*. Effect of POSS star-shaped polymers on the properties of PMMA- based GPE[J]. Acta Polymerica Sinica, 2015(7):852-857.

[16] Zhong L, Mo Y D, Deng K R, *et al*. Lithium borate containing bifunctional binder to address both ion transporting and polysulfide trapping for high-performance Li-S batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 28968-28977.

[17] Zou C, Yi L, Tao X, *et al*. High-performance gel polymer electrolyte with self-healing capability for lithium-ion batteries [J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5: 5267-5276.

[18] Cao C, Li Y, Feng Y, *et al.* Electrolyte-solvent-modified alternating copolymer as a single-ion solid polymer electrolyte for high-performance lithium metal batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 35683-35692.

[19] Cao C, Li Y, Feng Y, *et al*. A solid-state single-ion polymer electrolyte with ultrahigh ionic conductivity for dendrite-free lithium metal batteries[J]. Energy Storage Materials, 2019, 19: 401-407.

[20] Yoshida Y, Endo T. Dependence of color change of vinylethylene carbonate copolymers having N-substituted maleimides on chemical structure by acid-base switching in solution and solid state[J]. Reactive and Functional Polymers, 2017, 120: 139-146.

[21] Yoshida Y, Endo T. Synthesis and thermal properties of vinyl copolymers with phenyl vinylethylene carbonate and N-substituted maleimides undergoing color change with acid-base switching[J]. Polymer Chemistry, 2016, 7: 6770-6778.

[22] Yuan Y, Wang B, Xue K, *et al*. High-voltage solid-state lithium metal batteries with stable anodic and cathodic interfaces by a laminated solid polymer electrolyte[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15: 17144-17151.

Preparation of Solid Polymer Electrolytes for Lithium Batteries

Congcong Zhai[1], Hao Zhang[1], Shuai Lin[1], Han Yang[2], Kun Zhang[1], Hua Zhao[1], Jiqing Han[1], Wei Wang[1] , Xia Liu[1]

(*1. Shandong Institute of Non-Metallic Materials, Jinan 250031, China; 2. Quartermaster Energy Quality Supervision Station of Joint Logistic Support Force, Beijing 100071, China*)

ABSTRACT: Ethylene carbonate (VEC) is an important component of liquid electrolytes. However, factors such as overheating of batteries can easily lead to VEC-combustion accidents. In this paper, maleic anhydride (MA) and VEC were copolymerized to obtain the solid poly(maleic anhydride-*co*-ethylene carbonate) (P(MA-*co*-VEC)), which was used as a lithium-ion conductor. With P(VDF-*co*-HFP) as film base and lithium trifluoromethylsulfonimide as lithium source, an electrolyte film was prepared for lithium batteries. The structure and electrochemical performance of the polymer and electrolyte film were fully characterized. The results show that when the mass ratio of the two polymers in the casting solution is 3:7 (*m*(P(MA-*co*-VEC)):*m*(P(VDF-*co*-HFP))), the mechanical and electrochemical properties of the polymer electrolyte reach their best performance. The absorption rate of the membrane is 60%, and the ionic conductivity increases with temperature in a certain temperature range. The ionic conductivity at room temperature (25 °C) is 0.634×10^{-4} S/cm, and at 75 °C it reaches 9.772×10^{-4} S/cm. The assembled lithium battery maintains a capacity of 124.8 mAh/g after 100 cycles, with a coulombic efficiency of 99.0%. This material has great application prospects in the field of new energy such as lithium batteries.

Keywords: solid polymer electrolyte; P(MA-*co*-VEC); P(VDF-*co*-HFP); blending