

锂单离子导电聚合物电解质的制备及界面稳定性

王子阳^{1,2}, 付 茹^{1,2}, 邹海凤^{1,2}, 陈 卓^{1,2}, 程 琥^{1,2*}

(1. 贵州师范大学 化学与材料科学学院, 贵州 贵阳 550001; 2. 贵州省功能材料化学重点实验室, 贵州 贵阳 550001)

摘要: 以苯乙烯磺酰(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiSTFSI)、聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(PEGM)和 2,2,3,3-四氟丙基甲基丙烯酸酯(TFMA)[或甲基丙烯酸八氟戊酯(OFMA)、甲基丙烯酸十二氟庚酯(DFMA)]为单体, 合成了 3 种锂单离子导电聚合物电解质, 并将其制成了隔膜, 组装了 CR 2025 扣式电池。采用 FTIR、SEM、EIS 和线性扫描伏安法对隔膜进行了表征, 对 CR 2025 扣式电池进行恒电位间歇滴定法测试。结果表明, 合成的电解质膜具有较高的离子电导率(90 °C, 2.0×10^{-5} S/cm)、较宽的电化学稳定窗口(4.5 V)和高的锂离子迁移数(≈ 1)。电解质膜拥有较高的锂离子扩散系数(60 °C, $\geq 3.7 \times 10^{-9}$ cm²/s)。经热处理后, 电解质膜与锂金属的界面稳定性得到明显提升, 这归因于含氟侧链基团在聚合物电解质表面的富集。

关键词: 单锂离子导体; 聚合物电解质; 隔膜; 界面稳定性; 锂离子电池; 功能材料

中图分类号: TQ317; TM912; TB323.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 02-0358-06

Preparation and interfacial stability of single lithium-ion conductive polymer electrolytes

WANG Ziyang^{1,2}, FU Ru^{1,2}, ZOU Haifeng^{1,2}, CHEN Zhuo^{1,2}, CHENG Hu^{1,2*}

(1. School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, Guizhou, China; 2. Key Laboratory of Functional Materials Chemistry of Guizhou Province, Guiyang 550001, Guizhou, China)

Abstract: Three kinds of single lithium-ion conductive polymer electrolytes were synthesized from styrene sulfonyl(trifluoromethylsulfonyl)imide lithium (LiSTFSI), polyethylene glycol methyl methacrylate (PEGM), 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate (TFMA) [or 1H,1H,5H-octafluoropentyl methacrylate (OFMA) and dodecafluoroheptyl methacrylate (DFMA)], then made into membranes, and CR 2025 button batteries were assembled accordingly. The membranes obtained were characterized by FTIR, SEM, EIS and linear sweep voltammetry, while the CR 2025 button batteries were evaluated by potentiostatic intermittent titration. The results showed that the synthesized electrolyte membranes exhibited high ionic conductivity (90 °C, 2.0×10^{-5} S/cm), wide electrochemical stability window (4.5 V), high lithium-ion transference number (≈ 1), and high lithium-ion diffusion coefficient (60 °C, $\geq 3.7 \times 10^{-9}$ cm²/s). The interfacial stability between the electrolyte membrane and lithium metal was significantly improved by heat treatment, which was attributed to the enrichment of fluorine-containing side chain groups on the surface of polymer electrolyte.

Key words: single lithium-ion conductor; polymer electrolytes; membranes; interface stability; lithium-ion batteries; functional materials

近年来, 聚合物锂离子电池因其高能量密度和高安全性受到了越来越多的关注^[1-5], 有望成为下一代最有前途的储能系统之一。固态聚合物电解质

(SPEs) 具有无泄漏、质量轻、形状可变和安全性高等优点^[6]。但大多数聚合物电解质都是阴阳离子同时移动, 充电过程中阴离子易在正极侧聚集, 产

收稿日期: 2023-04-06; 定用日期: 2023-05-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230275

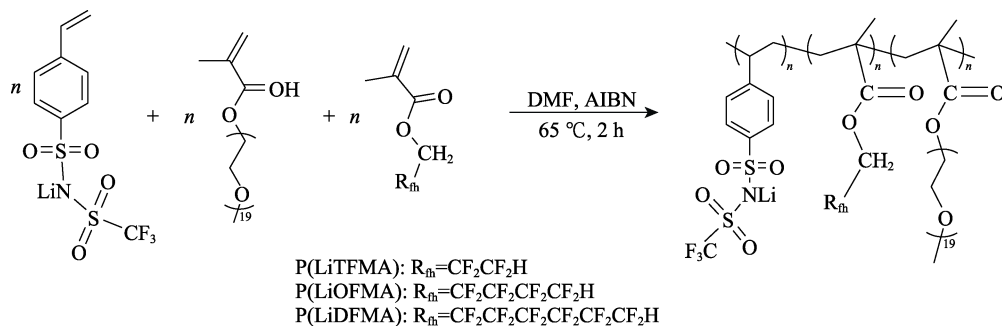
基金项目: 国家自然科学基金项目(22062004); 贵州师范大学学术新苗基金项目(黔师新苗[2021]A08号)

作者简介: 王子阳(1996—), 男, 硕士生, E-mail: 1534929005@qq.com. 联系人: 程 琥(1977—), 男, 教授, E-mail: chenghu8802@163.com。

生浓差极化, 导致电池容量衰减。

BANNISTER 等^[7]提出将阴离子固定在聚合物主链上, 限制其移动, 只有锂离子在传输, 制备并研究了锂单离子导电聚合物电解质 (SLIC-SPEs)。但离子电导率较低和界面稳定性差仍是聚合物电解质发展的主要障碍^[8]。为改善 SPEs 界面稳定性的问题, YUE 等^[9]设计了一种三明治结构的复合聚合物电解质, 以高强度的聚丙烯 (PP) 为隔膜、丁二腈 (SN) 为阳极的抗氧化层、聚碳酸丙烯 (PPC) 为缓冲层、避免了 SN 与锂负极的副反应, 提高了界面兼容性。FAN 等^[10]通过在锂电原位聚合聚乙二醇二丙烯酸酯 (PEGDA) 和乙氧基三甲基丙烷三丙烯酸酯 (ETPTA), 设计了双盐 (LiTFSI-LiPF₆) 三维交联聚合物电解质。室温离子电导率达到 0.56 mS/cm, 聚合物电解质的致密性和均匀分布保证了锂的均匀沉积。

本文拟将对苯乙烯磺酰(三氟甲基磺酰)亚胺锂 (LiSTFSI)、聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯 (PEGM) 与 3 种含氟侧链单体分别共聚来合成锂单离子导电聚合物电解质。通过热处理调控惰性含氟基团在聚合物电解质表面的富集程度, 改善其与锂电的界面稳定性, 考察含氟侧链长度对电化学性能及界面稳定性的影响, 以期聚合物电解质中惰性链段的引



将 1.32 g (1 mol) LiSTFSI 与 3.9 g (1 mol) PEGM、0.82 g (1 mol) TFMA [或 1.23 g (1 mol) OFMA、1.64 g (1 mol) DFMA] 以 1 : 1 : 1 的物质的量比混合在 20 mL DMF 中, 在氮气氛围下于 65 °C 反应 2 h, 经无水乙醚洗涤 3 次, 再溶解在 15 mL 四氢呋喃中, 将溶液浇铸在内径 6 cm、内高 1 cm 的聚四氟乙烯 (PTFE) 圆形模具上, 80 °C 下真空干燥 48 h, 得到 3 种聚合物电解质隔膜, 分别标为 P(LiTFMA)、P(LiOFMA)、P(LiDFMA), 其对应厚度为 0.082、0.040 和 0.038 cm。

1.3 表征方法与性能测试

采用傅里叶变换红外光谱仪对聚合物进行结构测试, 膜在 80 °C 下干燥 12 h 后固定于样品台上进行测定。采用扫描电子显微镜观察聚合物电解质隔膜的微观形貌, 测试前进行喷金处理。采用 X 射线

人为稳定电极电解质界面提供新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2,2,3,3-四氟丙基甲基丙烯酸酯 (TFMA)、甲基丙烯酸八氟戊酯 (OFMA)、甲基丙烯酸十二氟庚酯 (DFMA)、PEGM (摩尔质量为 950 g/mol)、2,2-偶氮二异丁腈 (AIBN)、聚偏氟乙烯 (PVDF)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 电子级, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、四氢呋喃、磷酸铁锂 (LiFePO₄)、导电剂乙炔黑, AR, 北京伊诺凯科技有限公司; 无水乙醚, AR, 国药集团化学试剂有限公司。

LS800S 真空手套箱, 成都德力斯实业有限公司; Nicolet iS 5 傅里叶变换红外光谱仪、Nexsa G2 X 射线光电子能谱仪, 美国 Thermo Scientific 公司; IR Supra 55 场发射扫描电子显微镜, 德国 Zeiss 公司; CHI660E 电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; ZIVE sp1 电化学工作站, 韩国 WonATech 公司。

1.2 锂单离子导电聚合物电解质隔膜的制备

锂盐 LiSTFSI 按照文献^[11-12]的合成步骤制备, 产率 75%。聚合物电解质制备路线如下所示:

光电子能谱仪测试聚合物的表面结构, Al K_α 为 X 射线源, 能量 (hν) = 1486.6 eV, 以 C 1s = 284.6 eV 为基准进行荷电校正。

采用电化学阻抗谱技术 (EIS) 测试 SPEs 的离子电导率。在冲氩气真空手套箱中组装不锈钢 (SS)|SPEs|SS 型电解池, 采用电化学工作站测试, 测量频率范围 1~1×10⁶ Hz, 振幅为 5 mV, 测试温度为 25~90 °C。离子电导率按式 (1) 进行计算:

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

式中: σ 为聚合物电解质膜的离子电导率, S/cm; l 为聚合物电解质膜的厚度 (由电子数显卡尺测得), cm; R_b 为聚合物电解质膜本体阻抗, Ω ; S 为聚合物电解质膜的面积, cm²。

组装 Li|SPEs|Li 对称电池, 采用交流阻抗-直流

极化 (AC-DC) 法测试 SPEs 的锂离子迁移数 (t_{Li^+}), 测量频率范围 $0.01 \sim 1 \times 10^6$ Hz, 极化电压为 10 mV, 测试温度为 60 °C, t_{Li^+} 按式 (2) 计算:

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

式中: t_{Li^+} 为聚合物电解质的锂离子迁移数; I_0 为极化前电流, A; I_s 为极化后电流, A; R_0 为极化前本体电阻, Ω ; R_s 为极化后本体电阻, Ω ; R_i 为极化前界面阻抗, Ω ; R_f 为极化后界面阻抗, Ω ; ΔV 为极化电压, V。

组装 Li|SPEs|SS 电池, 采用线性扫描伏安法 (LSV) 测试 SPEs 的电化学稳定窗口, 扫描速率 0.1 mV/s, 电压范围为 2.0~5.5 V, 测试温度为 60 °C。将聚合物隔膜在 170 °C 下真空干燥 12 h, 组装 Li|SPEs|Li 对称电池, 用 EIS 测试 Li/SPEs 界面稳定性, 测量频率范围 $0.01 \sim 1 \times 10^6$ Hz, 测试温度为 60 °C。

将 $LiFePO_4$ 正极材料、导电剂乙炔黑、黏结剂 PVDF 按质量比 80 : 10 : 10 混合, 以 NMP 为分散剂, 球磨混合均匀, 涂布于铝集流体上, 120 °C 烘干 2 h 后得到正极片。以金属锂片为负极, 在手套箱中组装 $LiFePO_4$ |SPEs|Li CR 2025 扣式电池, 采用恒电位间歇滴定法 (PITT) 测试 $LiFePO_4$ 中锂离子扩散系数 D_{Li^+} , 测试温度为 60 °C。在 3.6~4.0 V 范围恒压充电, 施加 $\Delta E=20$ mV 跃迁电位, 得到计时电流曲线 ($I-t$ 曲线), 结合式 (3) [13-14] 制作 $\ln I-t$ 曲线, 通过曲线线性部分的斜率计算扩散系数:

$$D_{Li^+} = -\frac{d \ln I}{dt} \frac{4L^2}{\pi^2} \quad (3)$$

式中: D_{Li^+} 为聚合物电解质中锂离子的扩散系数, cm^2/s ; L 为电极上活性物质的厚度, 0.005 cm; I 为

电流, A; t 为时间, s; π 为 3.14。

2 结果与讨论

2.1 结构和形貌分析

聚合物电解质的 FTIR 谱图如图 1 所示。

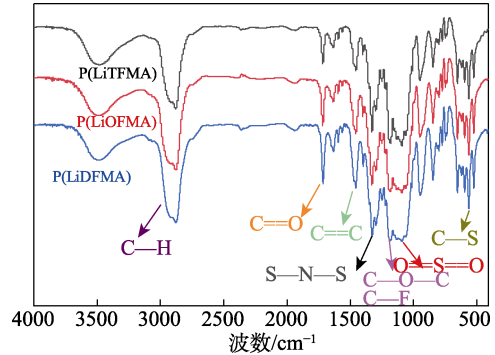


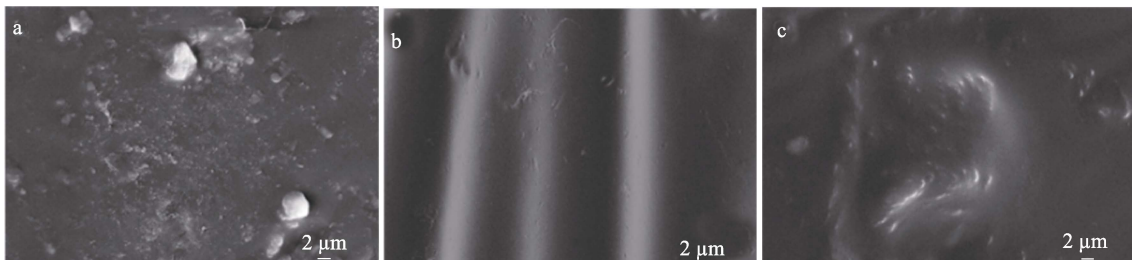
图 1 聚合物电解质的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of polymer electrolytes

由图 1 可见, 3 个样品的官能团特征峰基本一致, 2878 cm^{-1} 处吸收峰归属于饱和碳链的 C—H 键的伸缩振动, 1718 cm^{-1} 处为 PEGM 链段羰基特征峰, C—O、C—F、O=S=O 和 S—N—S 键的吸收峰位于 $1000 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 之间, 951 cm^{-1} 处为 C—O 键的弯曲振动, 563 cm^{-1} 处对应 C—S 键的吸收峰, 1457 、 846 cm^{-1} 分别为苯环呼吸振动和对二取代面外弯曲振动吸收峰, 3000 cm^{-1} 以上属于烯烃上的 C—H 键的特征吸收峰并未出现, 表明成功合成了聚合物。

图 2 为聚合物电解质隔膜的 SEM 图。

由图 2 可见, 聚合物隔膜表面均匀致密, 随着含氟侧链长度的增加, 隔膜表面的孔洞结构越发不明显。



a—P(LiTFMA); b—P(LiOFMA); c—P(LiDFMA)

图 2 聚合物电解质的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of polymer electrolytes

2.2 电化学性能分析

图 3 为聚合物电解质电导率与温度的关系曲线。

由图 3 可知, P(LiTFMA) 的离子电导率最好, 25 °C 时离子电导率为 $1.1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$, 90 °C 时离子

电导率为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。随着聚合物含氟侧链长度的增加, 电解质离子电导率有所下降, 这可能是由于含氟侧链长度的增加导致位阻增加, 链段移动受到限制, 锂离子迁移速率减慢 [15]。

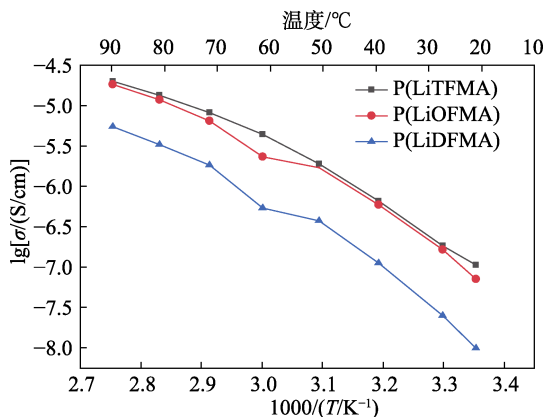


图 3 聚合物电解质电导率与温度的关系

Fig. 3 Temperature dependence of conductivity of polymer electrolytes

图 4 为在 60 °C 时聚合物电解质的 LSV 曲线。

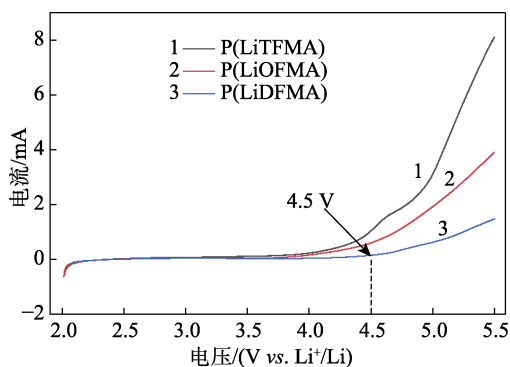


图 4 聚合物电解质的 LSV 曲线

Fig. 4 LSV curves of polymer electrolytes

由图 4 可知, 3 个聚合物电解质的电化学稳定窗口均 >4.0 V。其中, P(LiDFMA) 电解质的氧化分解电位达到了 4.5 V, 表明聚合物电解质碳氟侧链长度的增加可以提高电化学稳定性^[16], 满足锂离子电池的工作需求^[17-19]。

采用 PITT 法对 LiFePO₄|SPEs|Li 电池进行测试, 得到 ln*I*-*t* 曲线如图 5 所示。

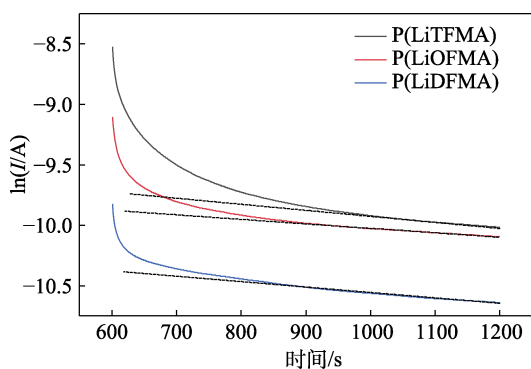


图 5 聚合物电池的 ln*I*-*t* 曲线

Fig. 5 Plots of ln*I*-*t* of polymer cells

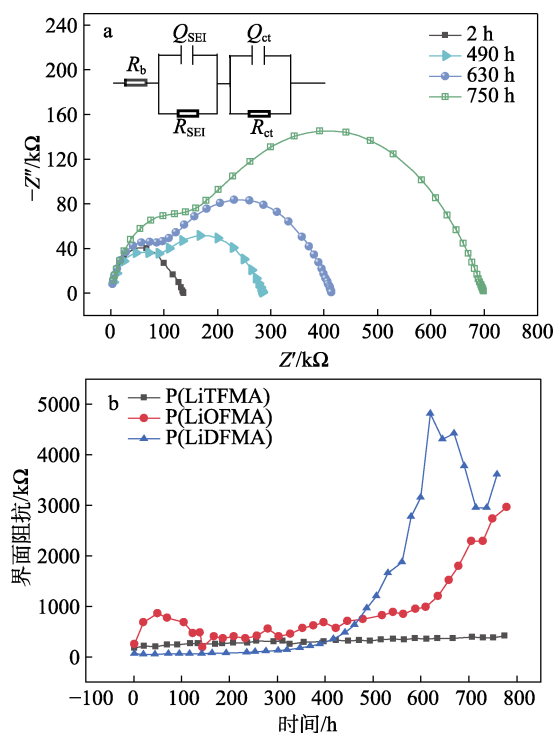
在 60 °C 时, P(LiTFMA)、P(LiOFMA) 和 P(LiDFMA) 的锂离子迁移数分别为 0.97、0.94 和 0.99, 接近于 1, 表明在电池工作时, 锂离子在阴阳离子的迁移过程中占了较大比例, 大体积聚阴离子的移动得到了限制, 一定程度上可以弥补电导率低的问题, 该体系为锂单离子导电聚合物电解质。

根据线性部分斜率并经式 (3) 计算, 在 60 °C 下, P(LiTFMA)、P(LiOFMA) 和 P(LiDFMA) 电解质的 D_{Li^+} 分别为 4.9×10^{-9} 、 3.7×10^{-9} 和 4.5×10^{-9} cm²/s, 均 $\geq 3.7 \times 10^{-9}$ cm²/s, 优于 LiFePO₄ 液态电池体系在常温时的扩散系数 ($1.0 \times 10^{-11} \sim 1.0 \times 10^{-13}$ cm²/s)^[20], 有利于高温下电池的充放电, 减小电极反应的极化程度, 从而增强电解质与电极的界面稳定性。

2.3 界面稳定性分析

图 6a 为 Li|P(LiOFMA)|Li 对称电池在 60 °C 下不同储存时间的交流阻抗谱。谱图中高频 *Z'* 轴处的截距对应于电解质本体电阻 (R_b), 两个阻抗弧分别表示钝化膜阻抗 (R_{SEI}) 和电荷转移阻抗 (R_{ct}), 电容以 Q_{SEI} 表示 SEI 膜表面粗糙或多孔等非理想行为, Q_{ct} 表示由于两电极表面形成紧密的电荷层而导致的双电层电容^[21]。经插图中的模拟等效电路拟合后, 可得到 R_{SEI} 和 R_{ct} 的准确值, 电极电解质间界面阻抗 (R_i) 为 R_{SEI} 和 R_{ct} 之和。

图 6b 和图 6c 为热处理前后 Li/SPEs 界面阻抗随储存时间的变化曲线。可以看出, 热处理前所有样品的界面阻抗都比较大, 且随着储存时间的延长, 界面阻抗急剧增大。



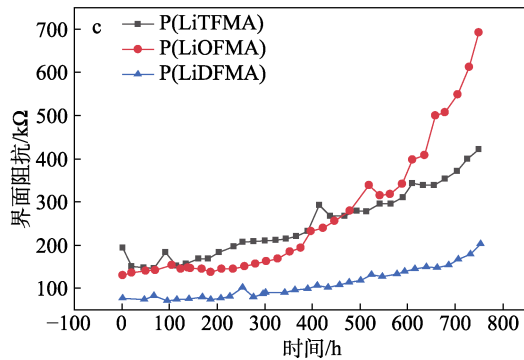


图 6 不同储存时间后 LiP(LiOFMA)|Li 对称电池的交流阻抗谱和等效电路图 (插图) (a); 热处理前 (b) 后 (c) Li/SPEs 界面阻抗的变化

Fig. 6 AC impedance spectra and equivalent circuit diagram (illustration) of LiP(LiOFMA)|Li symmetrical battery after different storage times (a); Change of interfacial impedance of Li/SPEs before (b) and after (c) heat treatment

在图 6b 中, 随着聚合物电解质含氟侧链长度的增加, 储存 750 h 后界面阻抗增长明显, P(LiTFMA) 界面电阻 R_i 约为 400 kΩ, P(LiOFMA) 的约为 2720 kΩ, P(LiDFMA) 的约为 3600 kΩ, 这可能是因为聚合物相对分子质量逐渐增大, 电解质表面结构不规整程度增加。在对电解质进行 170 °C 热处理过程中, 聚合物分子链运动加快, 分子链重新排列, 得到了表面性质稳定的组分。

在图 6c 中热处理后样品的界面阻抗均大幅下降, 由 5000 kΩ 降至 700 kΩ 以下, 且随着储存时间的延长, 阻抗增幅减小, 其中 Li/P(LiDFMA) 的界面阻抗增幅 (70~210 kΩ) 最小。

为探究 Li/SPEs 界面稳定性改善的原因, 对热处理前后的聚合物电解质的表面元素进行了 XPS 表征, 结果如图 7 所示。

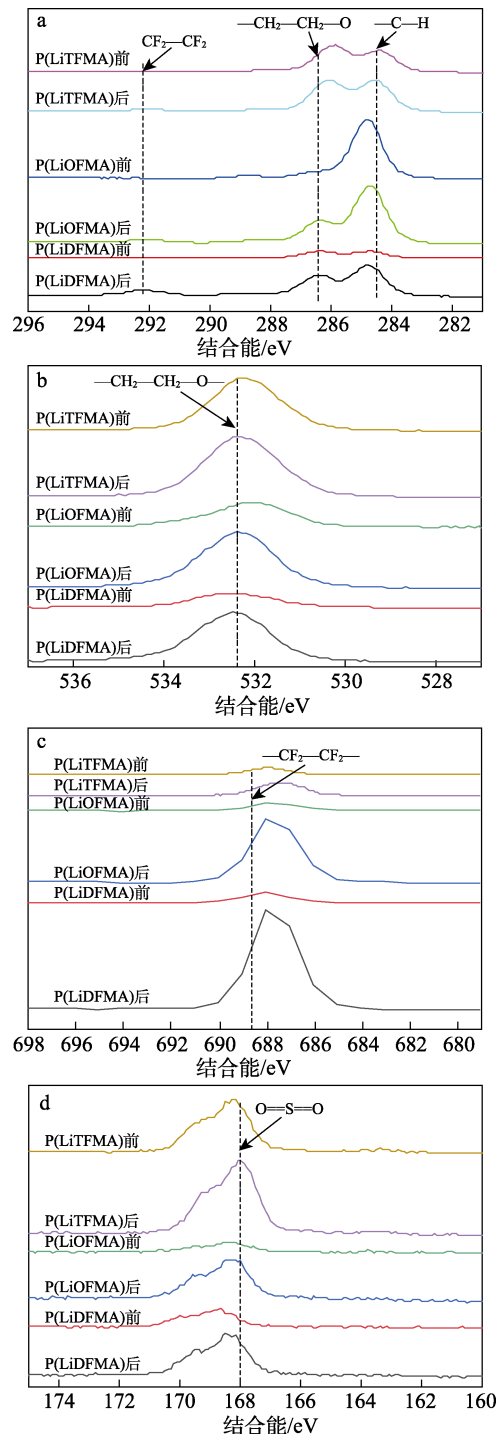
由图 7a 可以看到, 结合能 284.6 eV 处归属于 C—H 键、结合能 286.3 eV 处归属于—CH₂—CH₂—O—键、结合能 292.1 eV 处归属于—CF₂—CF₂—键; 在 O 1s 能谱 (图 7b) 中结合能 532.4 eV 处归属于—CH₂—CH₂—O—键; 在 F 1s 能谱 (图 7c) 结合能 688.4 eV 处归属于—CF₂—CF₂—键; 在 S 2p 谱图 (图 7d) 中结合能 168.0 eV 处归属于 O=S=O 键。

在对聚合物电解质进行热处理后, 各元素谱峰的强度均有所增强, 说明谱峰对应的各官能团结构在电解质表面有不同程度的富集现象。

通过计算 C、O、F 和 S 峰面积及查询元素的灵敏度因子^[22], 各元素摩尔分数如图 8 所示。由图 8 可知, 氟元素摩尔分数的增幅远远大于其他元素, 并且随着含氟侧链长度的增加, P(LiDFMA) 表面氟原子富集程度 >40%。这说明聚合物电解质经热处理

后, 含氟侧链基团更多富集在隔膜表面, 表面惰性含氟基团含量的增加有利于减少电解质与锂电极的副反应, 从而改善了 Li/SPEs 的界面稳定性。

随着聚合物含氟侧链长度的不断增加, 碳氟键分子偶极矩相互抵消, 分子链极性减小, 碳原子周围被电子云密度大且体积小的氟原子包围, 反应性物质难以插入, 增强氟链基团的惰性^[23]。



a—C 1s; b—O 1s; c—F 1s; d—S 2p

图 7 聚合物电解质在热处理前后的 XPS 谱图

Fig. 7 XPS spectra of polymer electrolytes before and after heat treatment

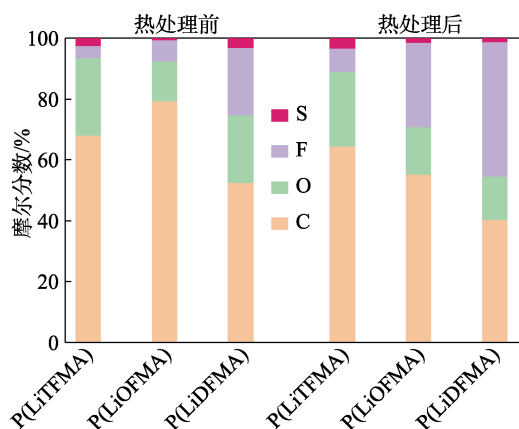


图 8 热处理前后聚合物电解质的各元素摩尔分数

Fig. 8 Mole fraction of each element in polymer electrolytes before and after heat treatment

聚合物电解质中含氟长链在高温下不断运动, 为达到能量最低状态, 易在气固表面富集^[24], 使得电解质表面自由能降低, 减少与外界的反应性。

3 结论

(1) 以 LiTFSI、PEGM 和 TFMA、OFMA、DFMA 为单体, 制备了 3 种不同长度碳氟侧链的锂单离子导电聚合物电解质隔膜;

(2) 制备的隔膜的离子电导率在 90 °C 达到 2.0×10^{-5} S/cm, 锂离子迁移数接近于 1, 电化学稳定窗口达到 4.5 V, 60 °C 下电解质隔膜中扩散系数均 $\geq 3.7 \times 10^{-9}$ cm²/s, 表明 3 种聚合物电解质均具有良好的离子扩散能力;

(3) EIS 和 XPS 分析表明, 通过对聚合物电解质进行热处理, 惰性含氟侧链越长越有利于富集在电解质隔膜表面, 从而改善其与锂负极的界面稳定性。

参考文献:

[1] LIANG J N, LUO J, SUN Q, *et al.* Recent progress on solid-state hybrid electrolytes for solid-state lithium batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 21: 308-334.

[2] CHEN R, LI Q H, YU X Q, *et al.* Approaching practically accessible solid-state batteries: Stability issues related to solid electrolytes and interfaces[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(14): 6820-6877.

[3] SHEN X, LIU H, CHENG X B, *et al.* Beyond lithium ion batteries: Higher energy density battery systems based on lithium metal anodes[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 12: 161-175.

[4] MANTHIRAM A, YU X, WANG S F. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(4): 16103.

[5] JANEK J, ZEIER W G. A solid future for battery development[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(9): 16141.

[6] DING P P, LIN Z Y, GUO X W, *et al.* Polymer electrolytes and interfaces in solid-state lithium metal batteries[J]. *Materials Today*, 2021, 51: 449-474.

[7] BANNISTER J, DAVIES G R, WARD I M, *et al.* Ionic conductivities for poly(ethylene oxide) complexes with lithium salts of monobasic and dibasic acids and blends of poly(ethylene oxide)

with lithium salts of anionic polymers[J]. *Polymer*, 1984, 25: 1291-1296.

[8] WANG H C, SHENG L, YASIN G, *et al.* Reviewing the current status and development of polymer electrolytes for solid-state lithium batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 33: 188-215.

[9] YUE H Y, LI J X, WANG Q X, *et al.* Sandwich-like poly(propylene carbonate)-based electrolyte for ambient-temperature solid-state lithium ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(1): 268-274.

[10] FAN W, LI N W, ZHANG X L, *et al.* A dual-salt gel polymer electrolyte with 3D cross-linked polymer network for dendrite-free lithium metal batteries[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(9): 1800559.

[11] MEZIANE R, BONNET J P, COURTY M, *et al.* Single-ion polymer electrolytes based on a delocalized polyanion for lithium batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 57: 14-19.

[12] CHEN X X (陈欣欣), ZOU H F (邹海凤), CHEN Z (陈卓), *et al.* Preparation and electrochemical properties of single ion conductive polymer electrolyte membrane[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2022, 53(8): 8165-8169.

[13] LI J C, YANG F Q, XIAO X C, *et al.* Potentiostatic intermittent titration technique (PITT) for spherical particles with finite interfacial kinetics[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 75: 56-61.

[14] MONTELLA C, MICHEL R. New approach of electrochemical systems dynamics in the time domain under small-signal conditions: III Discrimination between nine candidate models for analysis of PITT experimental data from Li₂CoO₂ film electrodes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, 628(1): 97-112.

[15] JIN W, LI A Y, LI Y Y, *et al.* Enhancing high-frequency dielectric and mechanical properties of SiO₂/PTFE composites from the interface fluorination[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(19, Part A): 28512-28518.

[16] BAE D Y, LEE E. Development of fluorination methodology for carbon-fluorine bond formation: Nucleophilic fluorinating reagents in the mid-2000s[J]. *Journal of Radiopharmaceuticals and Molecular Probes*, 2017, 3(2): 129-133.

[17] STRAUSS E, MENKIN S, GOLODNITSKY D. On the way to high-conductivity single lithium-ion conductors[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017, 21(7): 1879-1905.

[18] KEBEDE M A. Ni-rich LiNi_xCo_yM_{1-x-y}O₂ (NCM, M=Mn, Al) cathode materials for lithium-ion batteries: Challenges, mitigation strategies, and perspectives[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2023, 39: 101261.

[19] LIU Q Y (刘巧云), QI X X (祁秀秀), HAO W Q (郝卫强). Research progress on modification of lithium cobalt oxide as cathode material for lithium batteries[J]. *Chinese Journal of Power Sources (电源技术)*, 2022, 46(12): 1357-1359.

[20] AL-SAMET M A M M, BURGAZ E. Improving the lithium-ion diffusion and electrical conductivity of LiFePO₄ cathode material by doping magnesium and multi-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 947: 169680.

[21] HU W X, PENG Y F, WEI Y, *et al.* Application of electrochemical impedance spectroscopy to degradation and aging research of lithium-ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(9): 4465-4495.

[22] KRISHNA D N G, PHILIP J. Review on surface-characterization applications of X ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges[J]. *Applied Surface Science Advances*, 2022, 12: 100332.

[23] AMÉDURI B. The promising future of fluoropolymers[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2020, 221(8): 1900573.

[24] KOGUCHI R, JANKOVA K, TANAKA M. Fluorine-containing bio-inert polymers: Roles of intermediate water[J]. *Acta Biomaterialia*, 2022, 138: 34-56.