研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.

双原位聚合构筑刚柔平衡型复合聚合物固态电解质

黄家豪[1]，孙春胜，孙泽邦，郝琦，孙呈郭[1]

（[1]南京理工大学化学与化工学院，江苏 南京 210094）

摘要： 有机聚合物受限于主链骨架结构单一、与锂离子配位位点类型较少，普遍存在成膜性不佳与离子电导率偏低的问题。本文以1，3-二氧戊环（DOL）和聚乙二醇二丙烯酸酯（PEGDA）为结构单元，采用双原位聚合策略构建了刚柔平衡型的复合聚合物固态电解质。研究表明，通过将刚性PEGDA与柔性DOL进行交联聚合，获得了兼具优异机械强度和良好延展性的双单体原位聚合物固态电解质。这种设计实现了有机电解质刚性与柔性的平衡调控，在有效抑制锂枝晶生长的同时，还能保持电极-电解质界面的稳定接触。电化学性能测试表明，该原位固态电解质在室温下表现出高达8.89×10^{-4} S·cm^{-1}的离子电导率，同时其电化学稳定窗口超过5.1 V。得益于其优异的枝晶抑制能力及快速的离子迁移，组装的锂对称电池在长期循环后，表面形貌保持完整且无明显锂枝晶生成。最后，组装的LFP||CPE-73||Li电池在室温1 C倍率下稳定循环200圈后的放电比容量保持113.3 mAh·g^{-1}，实现了85.25%的高容量保持率。

关键词： 1，3-二氧戊环；聚乙二醇二丙烯酸酯；双原位聚合；刚柔平衡；复合聚合物固态电解质

中图分类号： TQ 317　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-12

Construction of Rigid-Flexible Balanced Composite Solid Polymer Electrolytes *via In-Situ* Polymerization

Huang Jiahao[1], Sun Chunsheng, Sun Zebang, Hao Qi, Sun Chengguo[1]

([1] *School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing* 210094, *Jiangsu*)

Abstract: Constrained by monotonous backbone structures and limited types of Li^+ coordination sites, organic polymers generally suffer from poor film-forming capability and low ionic conductivity. Herein, a rigid-flexible balanced composite polymer solid electrolyte is constructed via a dual in-situ polymerization strategy, using 1,3-dioxolane (DOL) and poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) as structural units. The results demonstrate that cross-linking the rigid PEGDA with flexible DOL yields an in-situ polymer solid electrolyte combining excellent mechanical strength with good ductility. The design strategy achieves a balanced regulation of rigidity and flexibility, which effectively suppresses the growth of lithium dendrites while maintaining stable contact at the electrode-electrolyte interface. Electrochemical measurements reveal that the in-situ solid electrolyte exhibits a high room-temperature ionic conductivity of 8.89×10^{-4} S·cm^{-1} and an electrochemical stability window exceeding 5.1 V. Benefiting from its excellent dendrite suppression capability and rapid ion transport, the assembled Li symmetric cells maintain an intact surface morphology without observable lithium dendrites after long-term cycling. Finally, the assembled LFP||CPE-73||Li cell retains a discharge specific capacity of 113.3 mAh·g^{-1} after stable

收稿日期： 2026-06-23　　**修回日期：** 2026-08-30

通信作者： 孙呈郭(1983-)，男，博士，教授，cgsun@njust.edu.cn

第一作者： 黄家豪(2001-)，男，硕士，18702567813@163.com

引用本文： 黄家豪, 孙春胜, 孙泽邦, 郝琦, 孙呈郭. 双原位聚合构筑刚柔平衡型复合聚合物固态电解质[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-12

Citation: Huang Jiahao, Sun Chunsheng, Sun Zebang, Hao Qi, Sun Chengguo. Construction of Rigid-Flexible Balanced Composite Solid Polymer Electrolytes *via In-Situ* Polymerization[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-12

cycling for 200 cycles at 1 C and room temperature, achieving a high capacity retention of 85.25%.

Keywords: 1, 3-dioxolane; poly(ethylene glycol) diacrylate; dual *in-situ* polymerization; rigid-flexible balance; composite polymer solid electrolyte

引 言

随着智能3C电子产品及新能源动力设备性能不断提升，高能量密度锂离子电池的重要性与需求愈发突出[1-2]。尤其在使用高镍或富锂锰基等高电压正极材料时，碳酸酯类电解液在高电压和高温（>60 ℃）条件下的循环稳定性和热稳定性存在严重不足[3-5]。为了解决上述问题，固态无机电解质和柔性有机聚合电解质成为理想的替代材料[6-8]。通常来说，无机固态电解质拥有较高的离子导电率以及高杨氏模量，但其高脆性阻碍了其深加工成模型。聚合物电解质拥有易于制备、柔韧性高、可加工性好等优点[9-10]，但其力学强度低及离子传输动力学缓慢，又限制了电化学性能的充分发挥。因此，固态电解质结构和性能的优化是固态锂电池领域不懈探索的核心课题。

聚合物电解质膜的制备早期多采用非原位聚合方式，例如倒相法[11]、Bellcore法[12]、浇铸法[13]、流延法[14]等。尽管上述方法能够在一定程度上获得大尺寸电解质膜，但与正/负极组装成固态电池后，电解质膜和电极之间的界面不良接触问题往往造成电池表现出高界面电阻、极化严重等问题，严重限制了电池宽温工况下的循环稳定性和倍率性能[15]。受液态锂离子电池直接注入电解液的启发，研究人员开发了基于烯烃分子构型的原位固态电解质技术，即将前驱体溶液与适量引发剂混合后直接注入电池内部，聚合单体在引发剂的作用下发生单体分子聚合反应，获得一次性成型的固态电解质[16]。一方面，得益于良好的流动性和浸润性，前驱体溶液能够充分渗透至电极内部及电极-电解质界面，并在聚合过程中保持稳定，从而实现电极内部与界面的紧密接触[17]；另一方面，与适量锂盐混合，可确保原位形成的固态电解质具有优异的离子传输能力，有效消除因离子迁移缓慢导致的电池极化现象[18]。到目前为止，已经有大量研究报道了通过原位聚合方法合成的固态电解质，包括聚碳酸亚乙烯酯（PVC）[19]，聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）[20]，聚四氢呋喃（PTHF）[21]，聚三甘醇二丙烯酸酯（PTEGDA）[22]，聚1,3-二氧戊环（PDOL）[23]和聚三甲基丙烷三丙烯酸酯（ETPTA）[24]等。由于DOL分子中五元环具有较大的环张力，且两个醚氧原子电子云密集、易受亲电试剂攻击，这些特性使其能够在锂盐（如LiFSI和$LiPF_6$）或阳离子引发剂（如$Al[OTf]_3$）等路易斯酸的作用下开环聚合，与适量锂盐复合后表现出优异的离子传输性能[25]。因此，DOL是原位聚合电解质最常用的单体之一。例如，Archer等[21]报道了由低浓度的$Al(OTf)_3$盐引发的DOL的阳离子开环聚合。得益于前驱体溶液对电极良好的润湿性，该方法能够有效克服固态电解质普遍存在的高界面电阻问题[26]。然而，PDOL作为一种典型柔性基体材料，存在聚合度较低的问题，虽有利于离子传输，但其自身机械强度不足、抗锂枝晶穿透能力弱且电化学稳定性较差等问题，使之单独作为固态电解质组分时难以满足固态锂电池对安全性和长循环性能的严格要求。相比之下，聚乙二醇二丙烯酸酯（PEGDA）作为一种含有双反应性C=C的典型聚合物，不仅具有高离子导电性和良好的化学稳定性，还具备交联成网的潜力，从而为固态电解质提供优异的机械支撑[27-28]。

基于DOL高离子导电性、优异界面浸润性以及PEGDA交联共聚的能力，本文提出一种双原位聚合策略，获得了兼具高离子传输能力与刚柔平衡的固态电解质体系。其中，DOL分子中活泼的醚氧原子赋予电解质优异的离子导电性；PEGDA作为双反应性单体，通过交联聚合形成三维网络结构，为电解质提供坚固的机械支撑。在LiDFOB和AIBN的引发下，两者同步进行原位热聚合，制备出PDOL/PPEGDA复合固态聚合物电解质，既能够保持电解质内部的快速锂离子迁移，又能有效抑制锂枝晶穿透。

1 实验材料和方法

1.1 实验药品

1,3-二氧戊环（DOL，纯度>99.99%），1,3-丙烷磺内酯（PS，纯度>99.99%），磷酸铁锂（$LiFePO_4$，LFP），导电炭黑（SP），聚偏氟乙烯（PVDF）等原料购自多多化学公司。聚乙二醇二丙烯酸酯（PEGDA）

购自上海阿拉丁生化科技有限公司。

1.2 固态聚合物电解质的制备

称取不同质量比的DOL和PEGDA（m_{DOL}:m_{PEGDA}=9:1、8:2、7:3、6:4）于反应瓶中，加入1 M LiTFSI和2 wt%LiDFOB，室温下搅拌溶解，即为前驱体溶液。随后称取反应物总质量1 wt%的PS和单体质量1 wt%的AIBN加入前驱体溶液中。待AIBN完全溶解，前驱体溶液呈透明状态后，转移至手套箱中备用，该电解液原位聚合后分别标记为CPE-91、CPE-82、CPE-73、CPE-64，其中数值代表DOL和PEGDA质量比例。对比样品PDOL由1 M的LITFSI和2 wt%的LiDFOB溶解在DOL中制备，对比样品PPEGDA由1 M的LITFSI和1 wt%的AIBN溶解在PEGDA中制备。

1.3 电池组装及电化学测试

扣式电池采用金属锂为负极，LFP为正极，TF4050为隔膜，电池型号为CR2025。在水氧含量<0.1 μL/L的高纯氩气气氛手套箱中进行电池组装。其中，前驱体溶液在正极和隔膜表面分别为15 μL，按照正极-隔膜-负极-垫片顺序组装完成后，将电池置于60 ℃恒温烘箱中24 h，促进DOL和PEGDA单体聚合。聚合完成后，室温静置2 h后进行电化学性能测试。其中，正极电极由LFP、SP和PVDF以7:2:1的质量比混合后涂布在铝箔上获得，活性物质面载量为1.8~2.2 mg·cm^{-2}。使用LAND CT3001A电池测试系统对电池进行充放电性能测试，电压范围为2.5-4.2 V；使用VSP-300电化学工作站对电池进行交流阻抗谱（EIS）、线性扫描伏安曲线（LSV）、离子电导率、锂离子迁移数等电化学性能测试。其中频率测试范围为0.01 Hz ~ 3 MHz，LSV曲线的电压范围为0~6 V，扫速为0.1mV·s^{-1}。聚合物固态电解质离子导电率（σ）由式（1）计算

$$\sigma = \frac{d}{SR} \tag{1}$$

式中，d为电解质厚度，cm；S为电极与电解质的有效接触面积；R为电解质的本体电阻，Ω。

锂离子迁移数由式（2）计算

$$tLi + = \frac{ISS(\Delta V - I0R0)}{I0(\Delta V - ISSRSS)} \tag{2}$$

式中，I_0为初始电流；Iss为稳态电流；ΔV是施加的10 mV偏压；R_0和R_{ss}分别为极化前后的电池阻抗。

1.4 分析表征

采用傅里叶红外光谱仪（FTIR）和核磁（JNM-ECZ 400 S/L1）分析DOL和PEGDA聚合后的分子结构。差示扫描量热仪（DSC）和热失重分析仪（ZCT-B）分别用来分析电解质的玻璃化转变温度（T_g）和热稳定性。扫描电子显微镜（SEM, Thermo Fisher Scientific Apreos）用于观察金属锂循环前后的表面形貌。X射线光电子能谱（XPS, Kratos AXIS-SUPRA）用于分析金属锂表面的化学物种。电化学阻抗谱（EIS）数据采用（EC-Lab）软件进行等效电路拟合，考虑到高频区的电感效应及阻抗谱中出现的两个弛豫过程，选用了L_s+R_Ω+(R_{int}//C_{int})+(R_{ct}//C_{dl})等效电路模型。其中，L_s代表连接导线的高频寄生电感；R_Ω代表电解质的体电阻；R_{int}和C_{int}对应界面接触或SEI膜的电阻与电容；R_{ct}和C_{dl}代表电荷转移电阻与双电层电容。拟合优度通过卡方值（$\chi^2<10^{-3}$）确认。

2 实验结果与讨论

图1a展示了DOL和PEGDA的双原位聚合优势，双单体共聚策略使得电极-电解质界面具备类似电解液的原子级接触效果，且固化后的电解质呈现的优异力学性能能够显著抑制锂枝晶生长。图1b为CPE聚合前后LFP||Li电池等效电路拟合后的EIS阻抗测试结果，CPE聚合前，电池界面电阻约为75 Ω，聚合后增加到100 Ω，阻抗的升高归因于聚合过程中CPE前驱体溶液由液态转变为固态引起的离子迁移动力学变慢。尽管如此，电池的整体阻抗增幅较小，表明原位聚合能够保证电极-电解质界面保持紧密接触。

图1c为不同质量比的DOL/PEGDA混合前驱体在相同条件下的聚合状态，结果表明所有前驱体溶液均能有效固化，证实了反应的顺利进行及两种聚合反应的互不干扰，体现了双聚合策略的有效性。在双原位聚合体系中，LiDFOB通过阳离子诱导引发DOL开环聚合，而AIBN则通过自由基机制引发PEGDA聚合[29-30]。其作用机理如下：LiDFOB在碱性环境中分解为二氟草酸硼酸锂（LiBOB）和四氟硼酸锂（$LiBF_4$）[31]。$LiBF_4$会进一步分解为强路易斯酸BF_3和LiF，BF_3攻击DOL分子中的氧原子，引发其开环聚合反应[32]。与此同时，AIBN在60 ℃下分解产生自由基，这些自由基攻击PEGDA分子的C=C双键，形成单体自由基，随后通过链式生长反应连接到自由基末端，形成链状聚合物结构。图1d为组装的不同比例DOL/PEGDA的LFP||Li电池在25 ℃，0.1 C的首次充放电曲线。由图可知，随着PEGDA含量升高，

电池放电容量从DOL:PEGDA=9:1的158.5 mAh·g^{-1}增加到了DOL:PEGDA=7:3的169.9 mAh·g^{-1}。然而，当DOL:PEGDA=6:4时，放电比容量降低至151.1 mAh·g^{-1}，这是因为过高的PEGDA含量导致CPE结构中的交联网络过于刚性，从而限制了聚合物链段的运动，降低了离子传输的动力学效率，进而引起电池极化加剧。仅当DOL与PEGDA的比例为7:3时，电池充放电极化程度最小，且放电容量最高（169.9 mAh·g^{-1}）。图1e的1C循环测试结果进一步表明，当DOL:PEGDA=7:3时，LFP||Li电池具有最高的放电比容量（132.9 mAh·g^{-1}）和稳定的循环性能。因此，CPE-73比例被选择作为电解质前驱体溶液的最优配比。

为量化评估CPE-73的力学性能，对其进行了拉伸与穿刺测试，以单组分的PPEGDA膜作为对照（图1f和1g）。结果表明，CPE-73抗拉伸应力高达9.4 Mpa，极大程度提升了电解质的柔韧性；穿透CPE-73所需的最大力为1.1 N与PPEGDA的1.4 N接近，表明与DOL共聚未显著影响电解质的整体机械强度。上述结果证实，双原位聚合策略能够有效克服单一组分的力学局限，使CPE-73具备优异的机械强度与良好的柔韧性。为了进一步验证7:3为力学性能最优，分别对9:1、8:2、7:3和6:4的CPE进行力学性能测试，结果如图1i和图1h所示，由于PPEGDA分子呈刚性，随着PEGDA含量的增加，CPE的抗拉伸应力和穿刺所需力均呈逐渐增大趋势。综合考量力学性能与电化学性能的平衡性，确定7:3为DOL和PEGDA的最佳配比。

为证实DOL与PEGDA聚合是双原位聚合，图2a的傅里叶红外光谱（FTIR）测试结果表明，DOL聚合后，其分子结构中出现了位于840 cm^{-1}的长链$-(CH_2)_n$振动模式，表明DOL从环状单体向长链聚合物转变[33]。图2b ^{1}H NMR谱图也验证了DOL单体的开环聚合行为[34]，具体而言，DOL分子中B（a）和B（b）的4.78 ppm和3.78 ppm处的^{1}H NMR峰在PDOL和CPE-73样品中分别位移到4.64 ppm（c、e）和3.61 ppm（d、f），表明$-(O-CH_2-O-CH_2)-$和$-(O-CH_2CH_2-O)-$单元的形成。图2c和2d展示了PDOL和CPE-73电解质在N_2气氛下的TGA和DSC曲线。由于DOL沸点为74~75 ℃，所有样品在100 ℃之前都显示出轻微的质量损失，表明DOL成功聚合并具有良好的热稳定性。此外，在190 ℃和230 ℃附近的质量损失归因于电解质中的PS及未聚合单体；在240 ℃的质量损失归因于体系中LIDFOB的热分解；而在450 ℃附近的质量损失则是LiTFSI分解造成的。图2d的低温DSC测试结果显示了CPE-73的T_g显著低于PDOL，表明CPE-73由玻璃态向高弹态的转变更为容易，其链段运动能力更为活跃，这对于降低离子传输能垒、提升电解质离子传导性至关重要[35]。为系统评估复合物固态电解质CPE-73的安全性，在空气中对复合固态电解质膜（CPE-73）与浸泡了液态电解液（1 M $LiPF_6$/EC/DMC）的商业聚丙烯（PP）隔膜进行对比。实验结果（图2e）显示，浸泡了液态电解液的隔膜遇火立即剧烈燃烧并持续明火，表现出极大的火灾隐患。相比之下，我们所制备的CPE-73固态电解质膜在接触火焰时表现出优异的阻燃性：它没有发生明火燃烧，仅在表面发生轻微碳化；移开火源后立即自熄。这表明该固态电解质有效消除了液态电解质的易燃风险，显著提升了电池的安全性能。

图3a展示了PDOL和CPE-73在25 ℃-80 ℃范围内离子电导率随温度变化关系。25 ℃时，PDOL和CPE-73的离子导电率分别为4.55×10^{-5} S·cm^{-1}和8.89×10^{-4} S·cm^{-1}。通过Vogel-Tamman-Fulcher（VTF）拟合得出，两种电解质的离子电导率-温度关系均很好地符合热力变化规律[36-38]，表明其离子传输高度依赖于高温下的聚合物链段运动。PDOL和CPE-73在该温度区间内的离子传输活化能分别为0.96 eV和0.58 eV，而低的活化能意味着CPE-73中的Li^+迁移能垒更低，这与前文中CPE-73具有更低的T_g结论一致，表明CPE-73在宽温范围内具有快速的Li^+迁移能力。图3b展示了PDOL和CPE-73的线性扫描伏安法（LSV）测试结果，PDOL的起始氧化电位为4.4 V，而CPE-73的氧化电位显著拓宽至5.1 V。这种氧化稳定性的显著增强，一方面归因于PEGDA中丙烯酸酯基团相较于醚键具有更高的抗氧化能力，另一方面则得益于致密的交联网络有效限制了聚合物链段末端易氧化基团的运动与电子转移。因此，本研究提出的双单体原位共聚合策略，能够显著改善单一聚合体的微观分子结构，有效提升复合电解质的耐高压性能。锂离子迁移数（t_{Li^+}）是评价电解质性能的另一个重要参数，其反映了电解质中Li^+离子的移动对离子电导率贡献的百分比，较高的t_{Li^+}可以减轻浓差极化并抑制锂枝晶的形成[39-40]。图3c和3d展示了恒电位极化法测定的PDOL和CPE-73的t_{Li^+}测试结果，与PDOL的0.467相

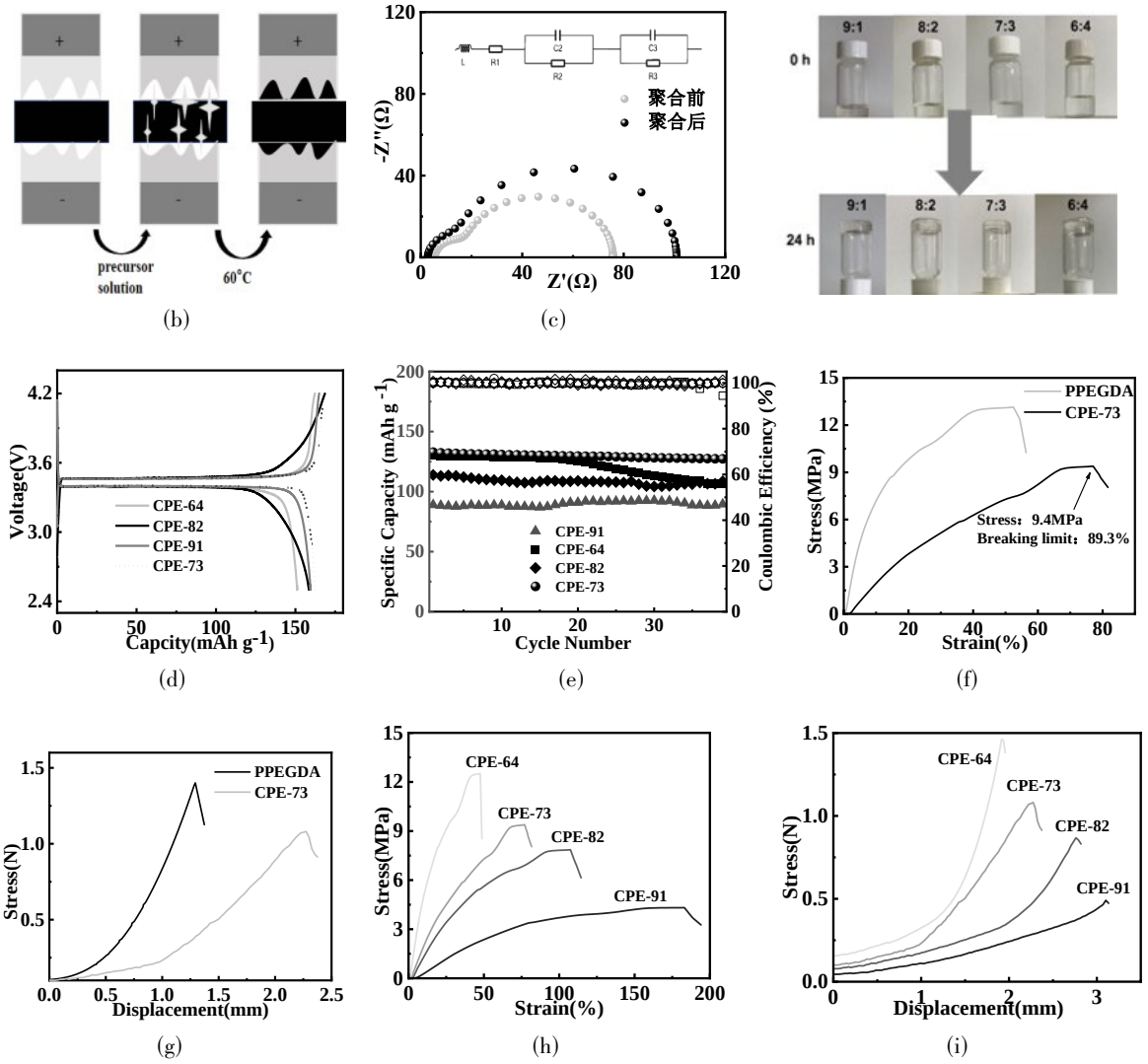


图1 (a)原位生成复合固态电解质CPE的示意图;(b)CPE原位聚合与非原位聚合制备的电池界面阻抗谱图对比;(c)不同比例DOL/PEGDA前驱体溶液的固化情况;(d)不同比例DOL/PEGDA在LFP||Li电池中0.1 C下首圈放电比容量-电压曲线;(e)不同比例DOL/PEGDA在LFP||Li电池中1 C下的长循环曲线;(f)CPE-73和PPEGDA固态电解质膜的应力-应变曲线;(g)直径0.5 mm钢针对CPE-73和PPEGDA固态电解质膜的穿透测试;(h)不同比例DOL/PEGDA复合固态电解质膜的应力-应变曲线;(i)直径0.5 mm钢针对不同比例DOL/PEGDA复合固态电解质膜的穿透测试

Fig.1 (a) Schematic illustration of the in-situ fabrication of the composite solid-state electrolyte (CPE); (b) Comparison of interfacial impedance spectra of batteries assembled with CPEs prepared via in-situ polymerization and ex-situ polymerization; (c) Curing behavior of precursor solutions with different DOL/PEGDA ratios; (d) Initial discharge capacity-voltage profiles of LFP||Li batteries with different DOL/PEGDA ratios at 0.1 C; (e) Long-term cycling performance of LFP||Li batteries with different DOL/PEGDA ratios at 1 C; (f) Stress-strain curves of CPE-73 and PPEGDA solid-state electrolyte membranes; (g) Penetration tests on CPE-73 and PPEGDA solid-state electrolyte membranes using a steel needle with a diameter of 0.5 mm; (h) Stress-strain curves of composite solid-state electrolyte membranes with different DOL/PEGDA ratios; (i) Penetration tests on composite solid-state electrolyte membranes with different DOL/PEGDA ratios using a steel needle with a diameter of 0.5 mm

比,CPE-73展现出较高的锂离子迁移数(0.791),这表明聚合物网络有效促进了Li^+的传输并一定程度上延缓了阴离子的迁移。为明确聚合物网络与离子间的相互作用,我们通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)对比了纯LiTFSI、纯PDOL及CPE-73的结构变化(图3e和图3f)。在纯LiTFSI中,$TFSI^-$的S-N-S对称伸缩振动峰位于744 cm^{-1},而CPE-73中该峰偏移至739 cm^{-1};同时,$TFSI^-$的SO_2不对称伸缩振动峰

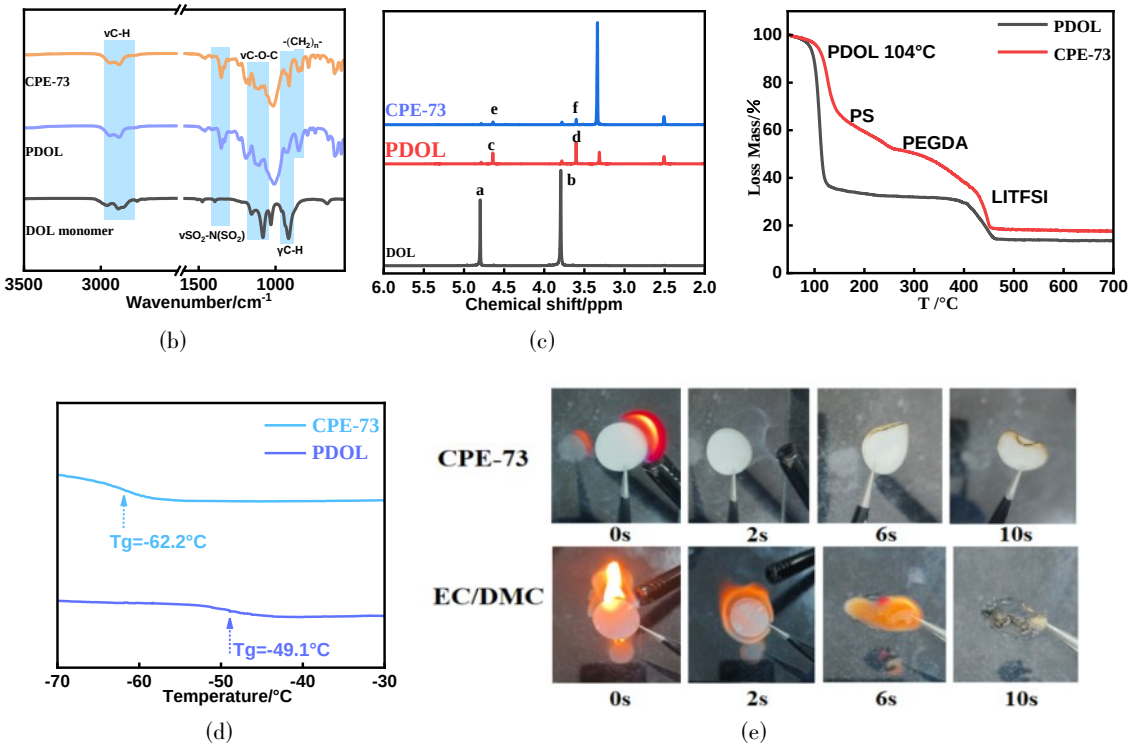


图2　(a)不同电解质的FTIR光谱;(b)不同电解质的核磁共振(NMR)^{1}H谱图;(c)不同电解质的热重(T_g)图;(d)不同电解质的DSC图;(e)不同电解质的安全性测试

Fig.2　(a) FTIR spectra of different electrolytes; (b) ^{1}H NMR spectra of different electrolytes; (c) Thermogravimetric (T_g) curves of different electrolytes; (d) Differential scanning calorimetry (DSC) curves of different electrolytes; (e) Safety testing of different electrolytes

从1320 cm^{-1}偏移至1358 cm^{-1}。这些变化表明,$TFSI^-$不再以自由态存在,而是与聚合物交联网络发生偶极-离子相互作用,其振动环境因聚合物极性基团的影响而不均一。对比纯PDOL与CPE-73,PDOL的C-O-C醚键伸缩峰从1013 cm^{-1}偏移至1055 cm^{-1},说明Li^+与聚合物基体中的醚氧(PDOL)发生了配位作用,促进了锂盐的解离。基于上述FTIR,CPE-73实现高锂离子迁移数的机制可归因于多重协同效应:聚合物网络通过路易斯酸碱作用配位Li^+以促进盐解离,同时交联网络与$TFSI^-$的偶极-离子相互作用限制了阴离子的迁移,加之交联网络对聚合物链段运动的物理限域,进一步延缓了$TFSI^-$的长程迁移,从而实现了Li^+的优先传输。

图4a展示了使用PDOL和CPE-73组装的Li||Li对称电池的锂沉积/剥离行为测试。在0.1 mA·cm^{-2}电流密度下,Li||PDOL||Li电池在350 h循环后发生失效,而Li||CPE-73||Li电池在800 h的循环过程中始终保持低极化电压(<75mV)。进一步提升电流密度至0.2 mA·cm^{-2},Li||PDOL||Li电池仅能维持30 h循环,而Li||CPE-73||Li电池在160 h循环周期内极化电压始终保持稳定(图4b和4c)。并且采用阶梯式电流递增法对Li||Li对称电池进行了CCD测试,并将CPE-73与纯PDOL进行了对比。测试结果如(图4d)所示,在相同电流密度下,纯PDOL电解质表现出较大的极化电压,而CPE-73的极化电压显著降低。这表明双原位聚合形成的交联网络有效降低了电池的界面阻抗,促进了锂离子的均匀传输并且纯PDOL的CCD仅为0.8 mA·cm^{-2}(当电流密度增加至0.85 mA·cm^{-2}时发生短路)。相比之下,CPE-73的CCD提升至1.0 mA·cm^{-2}。这归因于PEGDA交联网络增强的机械性能和均化的锂离子通量,有效延缓了锂枝晶的生长与穿透。将循环后的电池拆解并使用SEM对锂金属负极表面形貌进行分析,如图4e和4f所示,Li||PDOL||Li电池拆解的锂金属表面呈现不均匀和苔藓状的结构,而Li||CPE-73||Li电池拆解的锂金属表面则呈现平整均匀的沉积形态,无明显枝晶产生,表明CPE-73优异的力学性能和快速的离子迁移动力学为抑制枝晶生长和促进锂均匀沉积/剥离提供支撑。

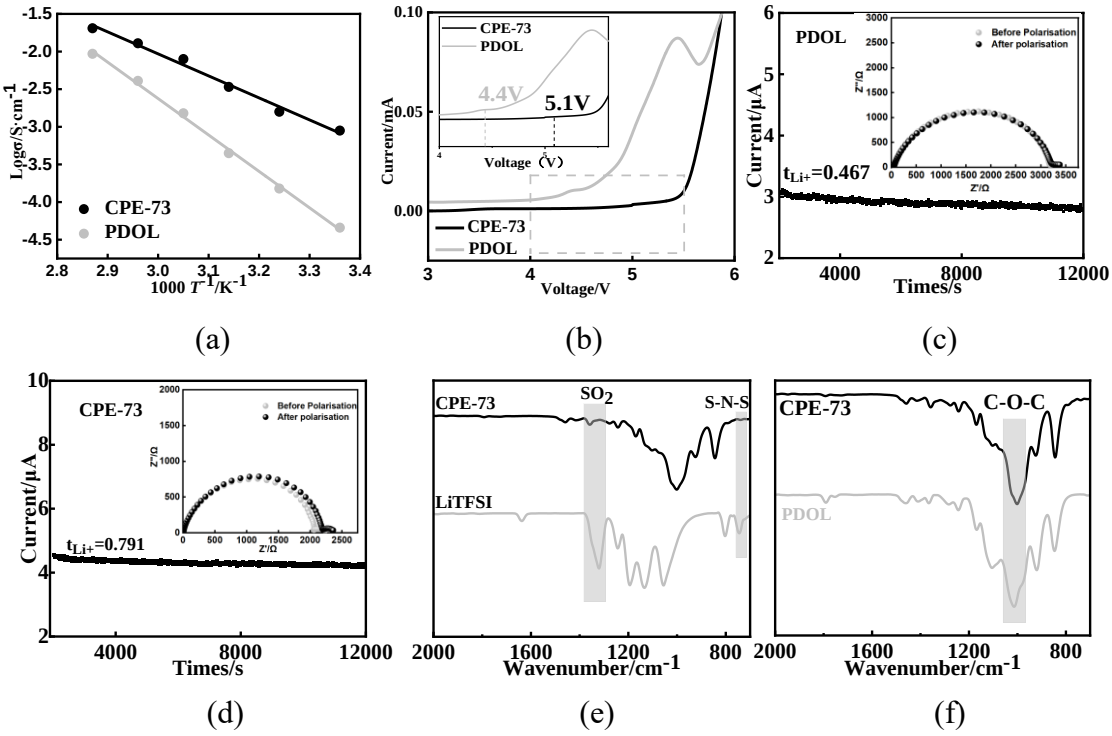


图3 (a)PDOL与CPE-73固态电解质的离子电导率随温度变化的曲线;(b)PDOL与CPE-73的LSV曲线;(c,d)室温下Li||PDOL||Li和Li||CPE-73||Li对称电池极化期间电流随时间的变化曲线;(e,f)纯LiTFSI、纯PDOL及CPE-73的傅里叶变换红外光谱(FTIR)图

Fig.3 (a) Temperature-dependent ionic conductivity curves of PDOL and CPE-73 solid-state electrolytes;(b) LSV curves of PDOL and CPE-73;(c,d) Current-time curves of Li||PDOL||Li and Li||CPE-73||Li symmetric cells during polarization at room temperature;(e, f) FTIR spectra of pure LiTFSI, pure PDOL, and CPE-73

采用XPS技术进一步探究了使用两种电解质的锂金属负极表面SEI的化学物种[41]。图5a的C 1s精细谱表明,使用PDOL电解质的锂金属表面在284.8 eV、286.84 eV和288.25 eV处出现归属于C-C、O-C-O和O-C=O的特征峰[42],而在CPE-73对应的锂金属表面,O-C-O和O-C=O峰位置分别偏移至286.74 eV和288.92 eV,结合能的变化表明,CPE-73的交联网络诱导形成了具有不同组分和电子结构的界面层(SEI),这种独特的界面化学环境有助于稳定锂负极。图5b的F 1s精细谱显示,使用PDOL和CPE-73电解质的锂金属表面在684.96 eV和688.76 eV处均出现归属于LiF和$-CF_3$的特征峰[43-45]。不同的是,使用CPE-73的LiF峰面积占比高达68.70%,显著高于PDOL的55.37%。上述结果表明,CPE-73能够在循环过程中在锂金属表面形成LiF富集的SEI层,进而提升电池的循环稳定性。图5c的O 1s精细谱显示,使用PDOL和CPE-73的锂金属表面SEI的有机组分由ROLi(528.08 eV)、Li_2CO_3/O-C=O(531.54 eV)和C-O(533.27 eV)组成。图5d的S 2p精细谱揭示了锂盐和添加剂的分解情况:使用PDOL的锂金属表面中发现了Li_2S(160.43 eV)、SO_3^{2-}(161.63 eV)和SO_2F^-(167.83 eV)物种,在CPE-73中,对应的峰值分别为160.00 eV、161.43 eV和167.40 eV。其中,CPE-73中的Li_2S峰面积占比达到36.22%,高于PDOL的26.32%,CPE中Li_2S含量的升高归因于:CPE-73中引入的1,3-丙烷磺内酯(PS)在锂负极表面发生分解反应,增加了SEI结构中Li_2S含量[46]。尽管如此,CPE-73界面高LiF含量赋予SEI层优异的离子导电性与机械强度,LiF与适量Li_2S协同形成刚性致密的无机富集层,其正面效应远超Li_2S的负面影响,从而显著提升电池循环性能。

图6考察了使用CPE-73和PDOL电解质的LFP||Li电池的倍率及循环性能。如图6a和6b所示,LFP||CPE-73||Li电池在0.1、0.2、0.5、1和2 C倍率下的放电比容量分别达到161.4、156.7、146.2、

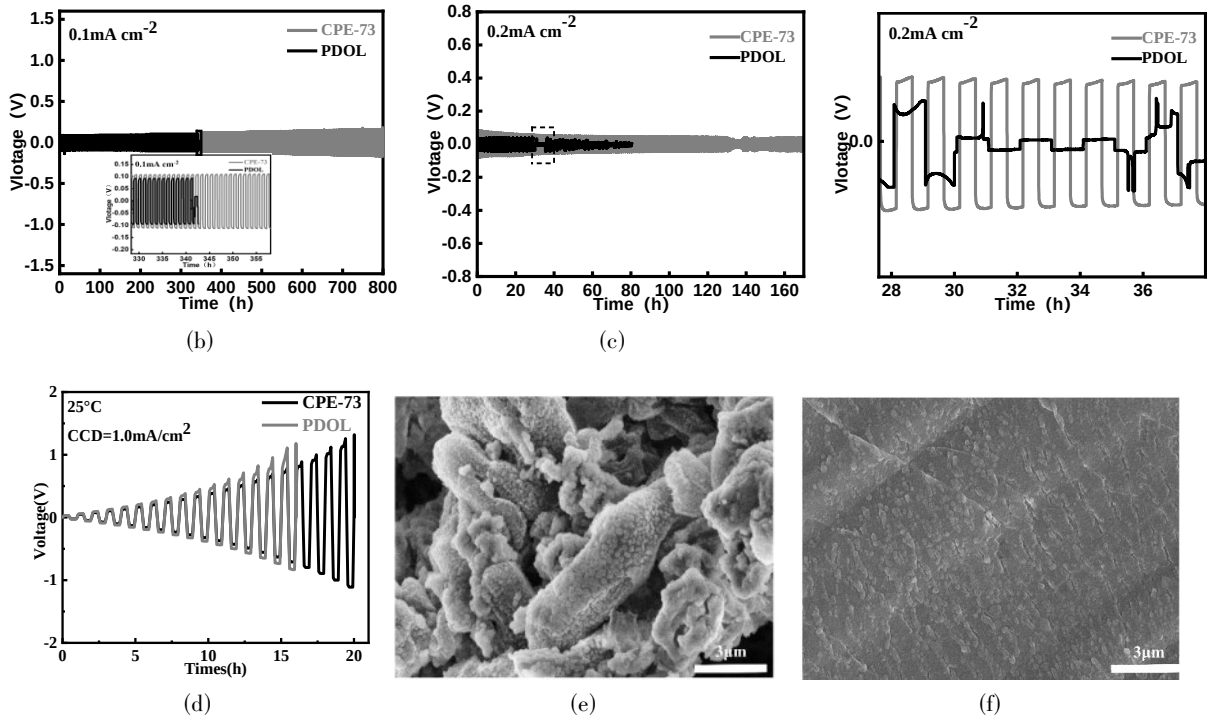


图4　(a)PDOL和CPE-73的Li||Li对称电池在0.1 mA·cm^{-2}下的恒电流循环;(b,c)PDOL和CPE-73的Li||Li对称电池在0.2 mA·cm^{-2}下的恒电流循环;(d)PDOL和CPE-73电解质的CCD测试;(e,f)分别为PDOL和CPE-73的Li||Li对称电池在循环100 h后Li负极表面的SEM图像

Fig.4　(a) Galvanostatic cycling of Li||Li symmetric cells with PDOL and CPE-73 at a current density of 0.1 mA·cm^{-2}; (b,c) Galvanostatic cycling of Li||Li symmetric cells with PDOL and CPE-73 at a current density of 0.2 mA·cm^{-2}; (d) Critical current density (CCD) tests of the PDOL and CPE-73 electrolytes; (e,f) SEM images of Li metal anode surfaces after cycling for 100 h in Li||PDOL||Li and Li||CPE-73||Li symmetric cells, respectively

132.9 和 111.4 mAh·g^{-1}。而在相同倍率下,LFP||PDOL||Li电池仅提供了144.9、117.5、72.5、30.2和10.4 mAh·g^{-1}的放电比容量。图6c展示了LFP||CPE-73||Li和LFP||PDOL||Li电池在25 ℃,0.5 C倍率下的长循环性能,受限于较低的室温离子电导率与较差的界面稳定性,LFP||PDOL||Li电池初始放电比容量仅为105.8 mAh·g^{-1},并在20个周期内发生容量跳水。与之相反,LFP||CPE-73||Li电池在该倍率下的初始放电比容量高达147.5 mAh·g^{-1},在稳定循环超过450次后,其容量保持率高达77.95%,库仑效率也接近100%。即使在1 C高倍率下,LFP||CPE-73||Li电池依然表现出132.9 mAh·g^{-1}的高初始放电比容量,200次循环后的容量保持率仍高达85.25%(图6d),而LFP||PDOL||Li电池在50次循环内几乎失效。上述优异电化学性能归因于,CPE-73中PPEGDA刚性骨架提供的高机械强度,有效抑制了锂枝晶生长;PDOL柔性链段保障了高效离子传输,并与添加剂协同调控界面稳定性,从而实现电池性能的整体提升。

3　结 论

本工作以柔性组分DOL和刚性组分PEGDA为结构单元,采用双原位聚合策略,结合LiDFOB与AIBN引发剂及PS成膜添加剂,原位制备了一种刚柔平衡的复合聚合物固态电解质(CPE-73)。该电解质凭借其独特的刚柔网络结构,展现出高的室温离子导电率,宽的电化学稳定窗口和卓越的锂离子迁移数。在0.1 mA·cm^{-2}电流密度下,Li||CPE-73||Li电池可稳定循环800 h以上,性能远优于单组分原位聚合电解质。组装的LFP||CPE-73||Li电池,在0.1 C放电比容量达161.4 mAh·g^{-1},即使在2 C高倍率下,仍能提供111.4 mAh·g^{-1}的高放电比容量;在0.5 C倍率下,该电池可稳定循环450次,容量保持率达77.95%;即使在1 C倍率下,仍可稳定循环200次,容量保持率达到85.25%,库伦效率也接近100%。上述结果表明,该固态电解质通过双原位聚

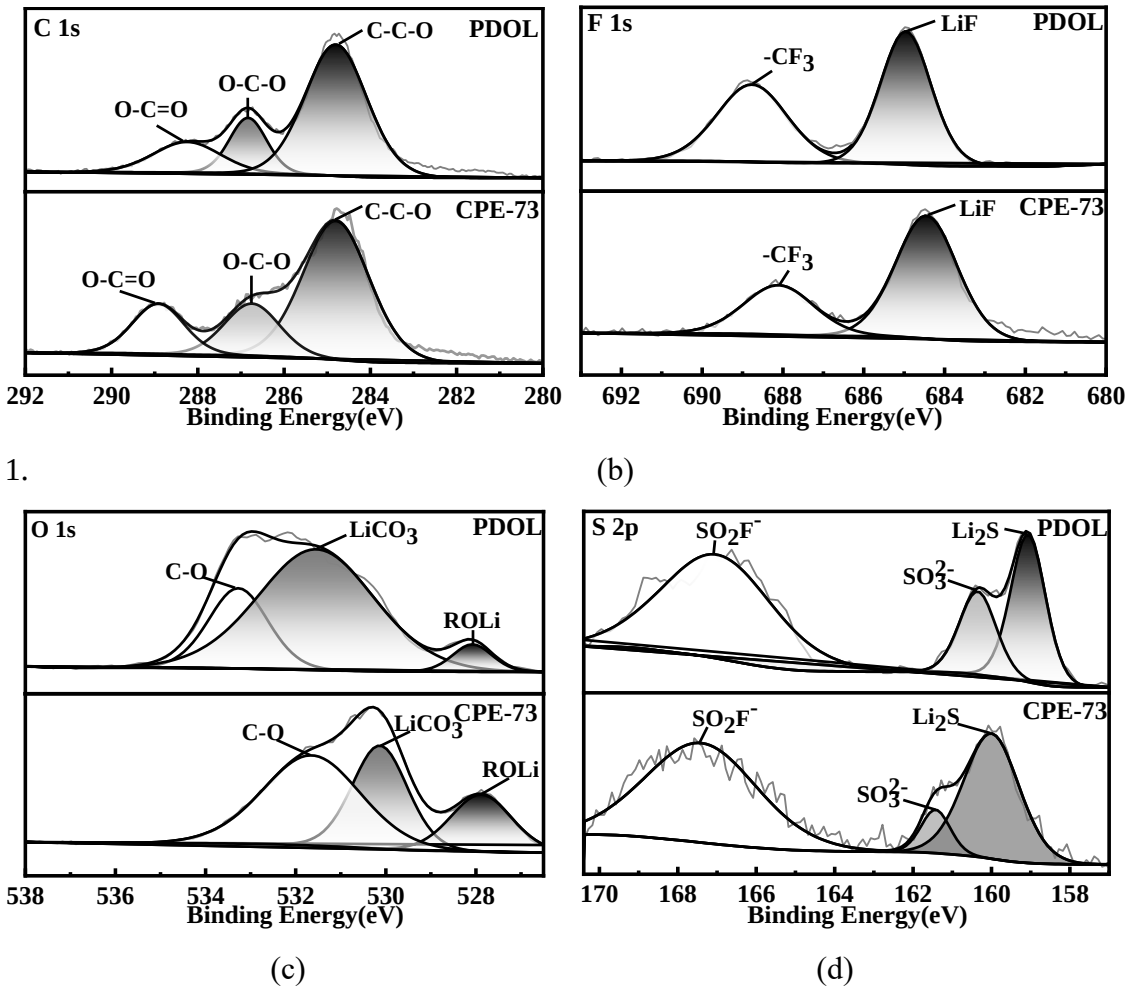
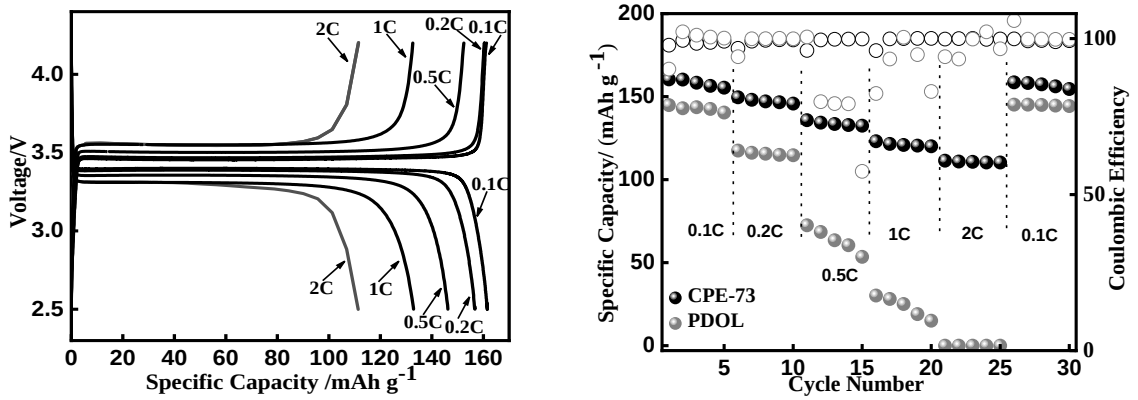


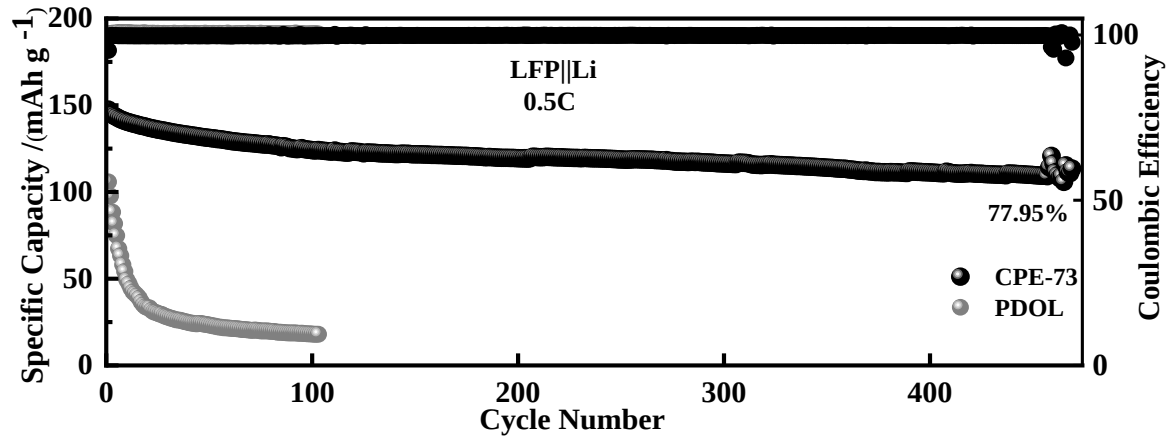
图5(a) PDOL和CPE-73的Li负极C 1s XPS谱图;(b)PDOL和CPE-73的Li负极F 1s XPS谱图;(c)PDOL和CPE-73的Li负极O 1s XPS谱图;(d)PDOL和CPE-73的Li负极S 2p XPS谱图

Fig.5 (a) C 1s XPS spectra of Li anodes for PDOL and CPE-73; (b) F 1s XPS spectra of Li anodes for PDOL and CPE-73; (c) O 1s XPS spectra of Li anodes for PDOL and CPE-73; (d) S 2p XPS spectra of Li anodes for PDOL and CPE-73

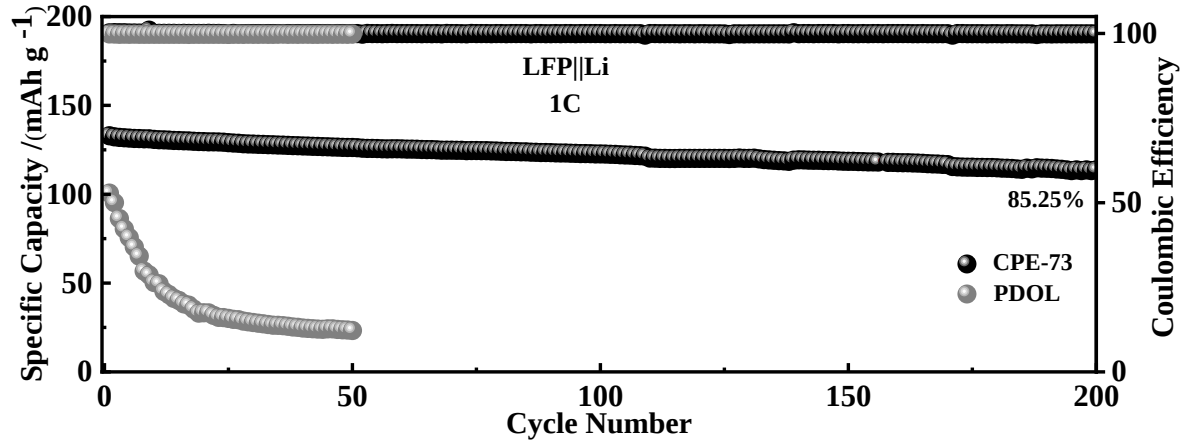
合构建的刚柔协同结构,有效解决了传统聚合物电解质的力学与离子传输矛盾,为高性能锂金属电池的发展提供了技术方法参考。



1. (b)



(c)



(d)

图6 LFP||Li电池在25 ℃下的电化学性能:(a)LFP||CPE-73||Li在不同电流密度下首圈比容量和电压的曲线;(b)PDOL和CPE-73不同电流密度下的倍率性能;(c)PDOL和CPE-73在0.5 C电流密度下的循环曲线;(d)PDOL和CPE-73在1 C电流密度下的循环曲线

Fig.6 Electrochemical performance of Li/LFP cells at 25 ℃: (a) Initial voltage profiles of LFP||CPE-73||Li at various current densities; (b) Rate capability of PDOL and CPE-73 at various rates; (c) Cycling performance of PDOL and CPE-73 at 0.5 C; (d) Cycling performance of PDOL and CPE-73 at 1 C

参考文献

[1] Lin D C, Liu Y Y, Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries[J]. Nature Nanotechnology, 2017, **12**(3): 194-206.

[2] Zhang X Y, Wang A X, Liu X J, et al. Dendrites in lithium metal anodes: suppression, regulation, and elimination[J]. Accounts of Chemical Research, 2019, **52**(11): 3223-3232.

[3] Li S S, Huang Y, Ren W H, et al. An optimized 3D polymer alloy interface for durability and safety for Li metal batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, **420**: 130002.

[4] Fan X L, Wang C S. High-voltage liquid electrolytes for Li batteries: progress and perspectives[J]. Chemical Society Reviews, 2021, **50**(18): 10486-10566.

[5] Li L, Basu S, Wang Y P, et al. Self-heating - induced healing of lithium dendrites[J]. Science, 2018, **359**(6383): 1513-1516.

[6] 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.

[7] 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.

[8] Li J X, Liang J N, Ren Z H, et al. Insights of potassium hexafluorophosphate additive in solid polymer electrolyte for realizing high performance all-solid-state lithium metal batteries [J]. Electrochimica Acta, 2022, **429**: 141061.

[9] Tan S J, Zeng X X, Ma Q, et al. Recent advancements in polymer-based composite electrolytes for rechargeable lithium batteries[J]. Electrochemical Energy Reviews, 2018, **1**(2): 113-138.

[10] Ma C, Cui W F, Liu X Z, et al. *In situ* preparation of gel polymer electrolyte for lithium batteries: Progress and perspectives[J]. InfoMat, 2022, **4**(2): e12232.

[11] Tabani Z, Maghsoudi H, Fathollahi Zonouz A. High electrochemical stability of polyvinylidene fluoride (PVDF) porous membranes using phase inversion methods for lithium-ion batteries[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2021, **25**(2): 651-657.

[12] Tarascon J M, Gozdz A S, Schmutz C, et al. Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 1996, **86**: 49-54.

[13] Zhou J Q, Ji H Q, Liu J, et al. A new high ionic conductive gel polymer electrolyte enables highly stable quasi-solid-state lithium sulfur battery[J]. Energy Storage Materials, 2019, **22**: 256-264.

[14] Chen F, Yang D J, Zha W P, et al. Solid polymer electrolytes incorporating cubic $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ for all-solid-state lithium rechargeable batteries[J]. Electrochimica Acta, 2017, **258**: 1106-1114.

[15] Liu B Y, Pu S D, Doerrer C, et al. The effect of volume change and stack pressure on solid-state battery cathodes[J]. SusMat, 2023, **3**(5): 721-728.

[16] Zhang X L, Zhao S Y, Fan W, et al. Long cycling, thermal stable, dendrites free gel polymer electrolyte for flexible lithium metal batteries[J]. Electrochimica Acta, 2019, **301**: 304-311.

[17] 李文涛, 林慧娟, 钟海. 原位构建富氟SEI的凝胶电解质用于金属锂二次电池[J]. 化工学报, 2022, **73**(7): 3240-3250.
Li W T, Lin H J, Zhong H. LiF-rich SEI generated by *in-situ* gel polymer electrolyte process for lithium metal rechargeable batteries[J]. CIESC Journal, 2022, **73**(7): 3240-3250.

[18] 胡华坤, 薛文东, 霍思达, 等. 锂离子电池电解液SEI成膜添加剂的研究进展[J]. 化工学报, 2022, **73**(4): 1436-1454.
Hu H K, Xue W D, Huo S D, et al. Review of SEI film forming additives for electrolyte of lithium ion battery[J]. CIESC Journal, 2022, **73**(4): 1436-1454.

[19] Tan S J, Yue J P, Tian Y F, et al. *In-situ* encapsulating flame-retardant phosphate into robust polymer matrix for safe and stable quasi-solid-state lithium metal batteries[J]. Energy Storage Materials, 2021, **39**: 186-193.

[20] Hosseinioun A, Paillard E. *In situ* crosslinked PMMA gel electrolyte from a low viscosity precursor solution for cost-effective, long lasting and sustainable lithium-ion batteries[J]. Journal of Membrane Science, 2020, **594**: 117456.

[21] Huang S Q, Cui Z L, Qiao L X, et al. An *in-situ* polymerized solid polymer electrolyte enables excellent interfacial compatibility in lithium batteries[J]. Electrochimica Acta, 2019, **299**: 820-827.

[22] Li Q H, Wang Y, Wang X L, et al. Investigations on the fundamental process of cathode electrolyte interphase formation and evolution of high-voltage cathodes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, **12**(2): 2319-2326.

[23] Zhao Q, Liu X, Stalin S, et al. Solid-state polymer electrolytes with in-built fast interfacial transport for secondary lithium batteries[J]. Nature Energy, 2019, **4**(5): 365-373.

[24] Ren Z H, Li J X, Gong Y Y, et al. Insight into the integration way of ceramic solid-state electrolyte fillers in the composite electrolyte for high performance solid-state lithium metal battery [J]. Energy Storage Materials, 2022, **51**: 130-138.

[25] Xu P, Shuang Z Y, Zhao C Z, et al. A review of solid-state lithium metal batteries through *in-situ* solidification[J]. Science China Chemistry, 2024, **67**(1): 67-86.

[26] Zhang Z, Gou J R, Cui K X, et al. 12.6μm-thick asymmetric composite electrolyte with superior interfacial stability for solid-state lithium-metal batteries[J]. Nano-Micro Letters, 2024, **16**(1): 181.

[27] Song S F, Gao W L, Yang G M, et al. Hybrid poly-ether/carbonate ester electrolyte engineering enables high oxidative stability for quasi-solid-state lithium metal batteries[J]. Materials Today Energy, 2022, **23**: 100893.

[28] Pandit B, Varez A, Huang C. Polymer electrodes in solid-state metal-ion batteries: an in-depth review on recent advances, challenges, and future prospects[J]. EScience Energy, 2026, **2**(1): 100033.

[29] Aurbach D. Review of selected electrode - solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2000, **89**(2): 206-218.

[30] Arya A, Sharma A L. Polymer electrolytes for lithium ion batteries: a critical study[J]. Ionics, 2017, **23**(3): 497-540.

[31] Fu G P, Kyu T. Effect of side-chain branching on enhancement of ionic conductivity and capacity retention of a solid copolymer electrolyte membrane[J]. Langmuir, 2017, **33**(49): 13973-13981.

[32] Yang G M, Zhai Y F, Yao J Y, et al. Synthesis and properties of poly(1, 3-dioxolane) *in situ* quasi-solid-state electrolytes *via* a rare-earth triflate catalyst[J]. Chemical Communications, 2021, **57**(64): 7934-7937.

[33] Du A, Zhang J, Xu P, et al. Regulating lithium metal nucleation and growth for dendrite suppression: from liquid-electrolyte to solid-state batteries[J]. Journal of Electrochemistry, 2025, **31**(11).

[34] Zhou J Q, Qian T, Liu J, et al. High-safety all-solid-state lithium-metal battery with high-ionic-conductivity thermoresponsive solid polymer electrolyte[J]. Nano Letters, 2019, **19**(5): 3066-3073.

[35] Chen Y, Huo F, Chen S M, et al. In-built quasi-solid-state poly-ether electrolytes enabling stable cycling of high-voltage and wide-temperature Li metal batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2021, **31**(36): 2102347.

[36] Krotkov D, Schneier D, Menkin S, et al. *operando* terahertz spectroscopy of solid electrolyte interphase evolution on silicon anodes[J]. Batteries & Supercaps, 2022, **5**: e202100183.

[37] Hamidah N L, Wang F M, Nugroho G. The understanding of solid electrolyte interface (SEI) formation and mechanism as the effect of flouro-o-phenylenedimaleimaide (F-MI) additive on lithium-ion battery[J]. Surface and Interface Analysis, 2019, **51**(3): 345-352.

[38] Quartarone E, Mustarelli P. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives[J]. Chemical Society Reviews, 2011, **40**(5): 2525.

[39] Xiang J W, Lu Y C. Ether-based high-voltage lithium metal batteries: the road to commercialization[J]. ACS Nano, 2024, **18**(16): 10726-10737.

[40] Zou J H, Yang H X, Wu S L, et al. Tuning steric hindrance of cyclic ether electrolytes enables high-voltage lithium metal batteries[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, **683**: 281-290.

[41] 郑立涵, 沈之川, 施志聪. 金属锂固体电解质界面膜的研究进展[J]. 化工学报, 2023, **74**(12): 4764-4776.
Zheng L H, Shen Z C, Shi Z C. Research progress on solid electrolyte interphase of lithium metal[J]. CIESC Journal, 2023, **74**(12): 4764-4776.

[42] Yang W J, Liu Y W, Sun X Y, et al. Solvation-tailored PVDF-based solid-state electrolyte for high-voltage lithium metal batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, **63**(18): e202401428.

[43] Deng B, Jing M X, Li R, et al. Integrating high ionic conductive PDOL solid/gel composite electrolyte for enhancement of interface combination and lithium dentrite inhibition of solid-state lithium battery[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, **620**: 199-208.

[44] Shadike Z, Lee H, Borodin O, et al. Identification of LiH and nanocrystalline LiF in the solid – electrolyte interphase of lithium metal anodes[J]. Nature Nanotechnology, 2021, **16**(5): 549-554.

[45] Li J W, Li Y Y, Wang Y X, et al. Preparation, design and interfacial modification of sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium metal batteries[J]. Energy Storage Materials, 2025, **74**: 103962.

[46] Xu P, Gao Y C, Huang Y X, et al. Solvation regulation reinforces anion-derived inorganic-rich interphase for high-performance quasi-solid-state Li metal batteries[J]. Advanced Materials, 2024, **36**(44): 2409489.