

原位聚合法制备PEGDMA凝胶电解质及其性能研究

李一涵¹, 卫 萌^{1,2*}, 郭建新³, 耿资涵¹, 胡梦慧¹, 崔士杰¹, 李孟怡¹

¹郑州航空工业管理学院材料学院, 河南 郑州

²航空经济发展河南省协同创新中心, 河南 郑州

³郑州航空工业管理学院南乌拉尔学院, 河南 郑州

收稿日期: 2025年4月10日; 录用日期: 2025年5月13日; 发布日期: 2025年5月21日

摘 要

固-固界面接触阻抗是固态电解质(含准固态体系)实用化进程中始终面临的严峻挑战。在此背景下, 原位聚合技术制备凝胶聚合物电解质因其独特的“液态浸润-固态稳定”转化特性, 成为突破界面技术瓶颈的有效手段。本研究采用原位聚合的方法, 制备了聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)凝胶聚合物准固态电解质, 通过系统调控聚合物单体含量(5~20 wt%), 构建了浓度梯度聚合物电解质, 并深入揭示了组分-结构-性能的构效关系。实验结果表明, 当聚合物单体含量为10 wt%时, 电解质呈现出最优性质: 热分解温度达215°C, 拉伸强度提升至15.62 MPa, 离子电导率高达 $1.28 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (较液态体系提升15.3%)。同时, 活化能降低至0.064 eV, 锂离子迁移数提高至0.43, 在Li||Li对称电池测试中展现出优异的界面稳定性(临界电流密度达 2 mA cm^{-2})。基于该电解质构建的Li||LiFePO₄全电池体系在0.5 C倍率下首圈放电比容量达 160 mAh g^{-1} , 经300次循环后容量保持率高达96.8%。本研究通过原位聚合策略成功制备了具有高离子传导与机械稳定性的凝胶聚合物电解质, 证实了其在高安全、高能量密度、长循环寿命准固态电池中的应用潜力。

关键词

原位聚合, 凝胶聚合物电解质, 准固态电池, PEGDMA

Research on the Preparation and Performance of PEGDMA Gel Electrolytes Via In-Situ Polymerization

Yihan Li¹, Meng Wei^{1,2*}, Jianxin Guo³, Zihan Geng¹, Menghui Hu¹, Shijie Cui¹, Mengyi Li¹

*通讯作者。

文章引用: 李一涵, 卫萌, 郭建新, 耿资涵, 胡梦慧, 崔士杰, 李孟怡. 原位聚合法制备 PEGDMA 凝胶电解质及其性能研究[J]. 材料科学, 2025, 15(5): 1035-1045. DOI: 10.12677/ms.2025.155108

¹School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou Henan²Collaborative Innovation Center of Aviation Economy Development, Zhengzhou Henan³South Ural College, Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou HenanReceived: Apr. 10th, 2025; accepted: May 13th, 2025; published: May 21st, 2025

Abstract

The solid-solid interfacial contact impedance presents a significant challenge in the practical application of solid-state electrolytes, including quasi-solid systems. In this context, in situ polymerization techniques have emerged as an effective means to overcome interface technology bottlenecks, particularly in the preparation of gel polymer electrolytes due to their unique “liquid wetting-solid stabilization” conversion characteristics. In this study, we employed in situ polymerization to fabricate polyethylene glycol dimethylacrylate (PEGDMA) gel polymer quasi-solid electrolytes. By systematically adjusting the polymer monomer content (5~20 wt%), we constructed a concentration gradient polymer electrolyte and thoroughly revealed the component-structure-performance relationship. The experimental results indicated that at a polymer monomer content of 10 wt%, the electrolyte exhibited optimal properties: a thermal decomposition temperature of 215°C, a tensile strength of 15.62 MPa, and an ionic conductivity of $1.28 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (an increase of 15.3% compared to liquid systems). Additionally, the activation energy was reduced to 0.064 eV, and the lithium-ion transference number increased to 0.43, demonstrating excellent interfacial stability in Li||Li symmetric cell tests (with a critical current density of 2 mA cm^{-2}). The Li||LiFePO₄ full cell system constructed with this electrolyte achieved a discharge specific capacity of 160 mAh g⁻¹ at a rate of 0.5 C in the first cycle, with a capacity retention of 96.8% after 300 cycles. This study successfully demonstrated the preparation of a gel polymer solid-state electrolyte with high ionic conductivity and mechanical stability using an in-situ polymerization strategy, confirming its potential application in high-safety, high-energy-density, and long-cycle-life quasi-solid-state batteries.

Keywords

In-Situ Polymerization, Gel Polymer Electrolyte, Quasi-Solid-State Batteries, PEGDMA

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Open Access

1. 引言

传统锂离子电池(LIBs)通常采用液态电解质(LEs)体系,其核心组分包括锂盐、有机溶剂及功能性添加剂[1] [2]。然而 LEs 体系固有的可燃特性及电极/电解质界面不稳定性,导致电池存在严重的安全隐患[3]。在锂金属电池体系(如锂硫电池[4] [5]和锂氧电池[6] [7])中,LEs 与高活性正负极材料间的热力学不兼容性进一步加剧了技术挑战,具体表现为多硫化物穿梭效应[8]-[10]、锂枝晶不可控生长[11]及循环可逆性差等关键技术难题。为应对新一代电池对高能量密度、长循环寿命与安全性的迫切需求[12],固态电解质(SSEs)被公认为是最具前景的解决方案[13] [14],有望推动新型电解质体系的迭代升级。

固-固界面接触作为全固态锂金属电池体系的核心科学问题,严重制约其电化学性能的稳定输出。基于此,研究者提出原位凝胶化界面工程策略[15]-[19],通过将含聚合物单体的前驱液注入电极/电解质界面后引发原位聚合反应,利用前驱体溶液优异的流变性能(如低粘度、高浸润性),在微纳尺度实现界面

紧密接触与三维贯通离子通道的同步构建,有效提升电极活性位点的利用效率[20]。且相较于传统非原位工艺,该方法保留了液态电解质的规模化生产兼容性,在工业化技术衔接方面具有显著优势。

2. 实验步骤

电解液的制备: 分别量取碳酸二甲酯(DMC)、碳酸乙烯酯(EC)及碳酸甲乙酯(EMC)各 5 mL,于玻璃反应器中混合制得 15 mL 三元溶剂体系(体积比 1:1:1)。随后通过分析天平精确称取 4.306 g 双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)加入上述混合溶剂,置于磁力搅拌器上以 800 r/min 转速持续搅拌 2 h 至完全溶解,最终获得浓度为 1 mol/L 的 LiTFSI 基液态电解质。

PEGDMA 电解质前驱体溶液的制备: 分别称取 0.05 g、0.1 g、0.15 g、0.2 g 的 PEGDMA 单体于玻璃瓶内,再分别加入 0.95 g、0.9 g、0.85 g、0.8 g 的上述电解液作为溶剂,以 600 r/min 转速进行磁力搅拌 2 小时,得到 PEGDMA 单体占比为 5 wt%、10 wt%、15 wt%、20 wt%的溶液;再分别向其内加入质量为 PEGDMA 单体 1%的偶氮二异丁腈(AIBN)作为热引发剂,再以 600 r/min 转速磁力搅拌 30 分钟,得到凝胶电解质前驱体。根据 PEGDMA 单体质量比,上述样品按顺序分别命名为 GPE5、GPE10、GPE15、GPE20。

磷酸铁锂正极的制备: 将 LiFePO_4 (LFP)正极材料、导电碳黑(Super P)及粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按 8:1:1 的质量比混合,加入 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂中充分搅拌,制备成均质黑色浆料。采用刮刀涂布法将浆料均匀涂覆于铝箔集流体表面,经真空干燥箱 60℃干燥 12 小时后获得正极。将干燥后的正极材料裁切为直径 12 mm 的圆形极片,用于后续电池组装实验。

按照不同测试需求分别组装了不同种类的 CR2032 型纽扣电池:

(1) $\text{Li}||\text{LiFePO}_4$ 全电池的组装

如图 1 所示,依照顺序将正极壳、 LiFePO_4 正极片、电解质前驱体溶液、PP 隔膜、电解质前驱体溶液、锂金属负极片、不锈钢垫片、不锈钢弹片、负极壳进行组装,组装完成后使用压力可控型电动封装机进行压制封口,完成 $\text{Li}||\text{LiFePO}_4$ 全电池的组装。其中电解质前驱体溶液每次的注入量为 20 μL ;使用的 PP 隔膜为 Celgard 2500 型电池隔膜,作为电解质原位聚合生长骨架。

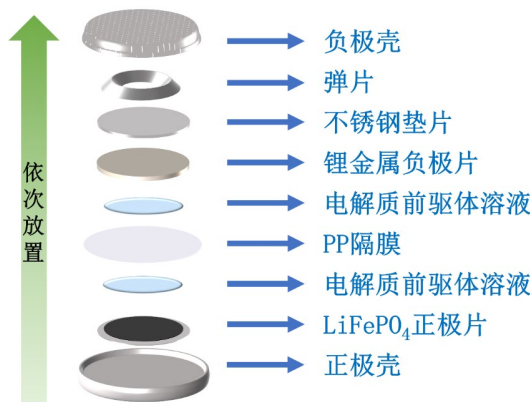


Figure 1. Schematic diagram of the fully assembled battery pack
图 1. 全电池组装示意图

(2) SS||SS 阻塞电池的组装

与全电池组装过程类似,不过将 LiFePO_4 正极片替换为不锈钢垫片,且不装入锂金属负极片,具体组装顺序为正极壳、不锈钢垫片、电解质前驱体溶液、PP 隔膜、电解质前驱体溶液、不锈钢垫片、不锈

钢弹片、负极壳。其余过程一致，即可完成 SS||SS 阻塞电池的组装。

(3) Li||SS 半阻塞电池的组装

按照正极壳、锂金属负极片、电解质前驱体溶液、PP 隔膜、电解质前驱体溶液、不锈钢垫片、不锈钢弹片、负极壳顺序进行依次组装，其余步骤同上，完成 Li||SS 半阻塞电池的组装。

(4) Li||Li 对称电池的组装

两电极均使用锂金属负极片，按照“正极壳、锂金属负极片、电解质前驱体溶液、PP 隔膜、电解质前驱体溶液、锂金属负极片、不锈钢垫片、不锈钢弹片、负极壳”顺序进行组装，其余过程同上，完成 Li||Li 对称电池的组装。

原位聚合方式：所有种类的电池均使用压力可控型电动封装机 MSK-160E 进行封装，压力设置为 1 T。完成组装后使用真空干燥箱将电池置于 70℃ 下恒温加热 2 小时，以完成原位聚合反应。上述所有实验操作过程均在氩气氛围手套箱($\text{H}_2\text{O} < 0.1 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 0.1 \text{ ppm}$)内进行。

离子导电率(σ)通过以下公式计算：

$$\sigma = \frac{L}{R \times S}$$

L 、 R 和 S 分别为电极间距(cm)、体电阻(Ω)和有效面积(cm^2)。

锂离子迁移数(t_{Li^+})可以通过计时安培法进行计算，其值根据以下公式确定：

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_{\text{ss}}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{\text{ss}} R_{\text{ss}})}$$

ΔV 为施加的极化电压($\Delta V = 10 \text{ mV}$)， I_0 和 I_{ss} 分别表示对称电池的初始电流和稳态电流。 R_0 为初始界面电阻， R_{ss} 表示直流极化后的界面电阻。

离子电导率 σ 和活化能(E_a)服从 Arrhenius 方程：

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right)$$

σ 为离子电导率，单位为 S cm^{-1} ， A 为常数因子， E_a 为活化能(eV)， K 为玻尔兹曼常数($1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)， T 为开氏温度(K)。

3. 实验结果与分析

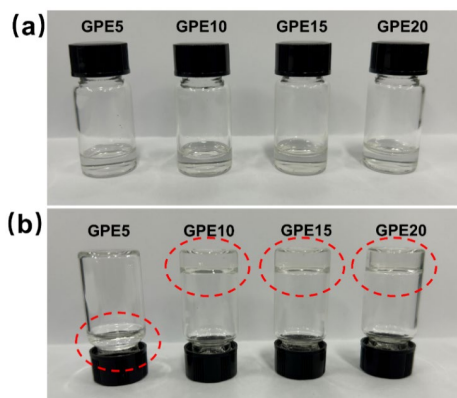


Figure 2. (a) Digital photograph of the initial state of the GPE5-20 precursor solution; (b) Digital photograph of the GPE5-20 precursor solution after thermal polymerization reaction

图 2. (a) GPE5-20 前驱体溶液初始状态的数码照片；(b) GPE5-20 前驱体溶液进行加热聚合反应后的数码照片

凝胶聚合物电解质的单体浓度是调控聚合反应动力学与交联网络构筑的核心参数。为优化单体-溶剂配比,本研究设计梯度浓度电解液体系(GPE5-GPE20, 单体含量 5~20 wt%), 系统研究单体浓度对凝胶化行为的影响机制。图 2 呈现了不同体系前驱体溶液在热聚合反应(70℃, 2 h)前后的宏观形貌演变。实验结果表明:当单体浓度 ≥ 10 wt%时(GPE10-GPE20), 体系经历完全溶胶-凝胶转变, 形成透明且自支撑的三维交联网络(倒置试验中无流动性); 而低浓度体系(GPE5)因交联密度不足, 仍保持牛顿流体特性, 倒置时出现液滴滑落现象, 证实其未能达到凝胶相变阈值。

为了更好地模拟电池内部聚合反应的发生过程, 我们采用 PP 隔膜作为聚合骨架, 组装了不同比例的 SS||SS 阻塞电池, 并完成热聚合反应。反应后, 我们拆开电池并取出隔膜, 此时聚合物单体已在隔膜上发生了聚合反应。随后对隔膜进行一系列测试, 以探讨其聚合反应情况。

图 3 通过扫描电子显微镜(SEM)系统揭示了聚丙烯(PP)隔膜及其原位聚合改性隔膜的微观结构演化规律。原始 PP 隔膜(图 3(a))呈现典型的多孔形貌特征, 这种高孔隙率结构虽有利于电解液浸润与锂离子传输, 但过度开放的孔道易导致锂离子通量在孔道边缘局部富集, 从而加剧锂枝晶的成核倾向[21]。在低单体浓度体系(GPE5, 5 wt% PEGDMA, 图 3(b))中, PP 隔膜孔道内出现离散球状聚集体。该现象可归因于单体浓度低于临界凝胶化阈值, 导致自由基聚合反应终止于成核阶段, 未反应单体形成亚微米颗粒。与之形成鲜明对比, GPE10 体系(10 wt% PEGDMA, 图 3(c))展现出均匀致密的聚合物涂层覆盖 PP 基体孔道, 表明该浓度下实现了充分的原位交联聚合。值得注意的是, 尽管原始孔道被封闭, PEGDMA 链段中的酯基官能团可通过溶胀效应构建三维离子传输网络从而实现锂离子的充分有效传输, 即使不依赖孔洞结构[21]。当单体浓度提升至 15 wt% (GPE15, 图 3(d))和 20 wt% (GPE20, 图 3(e))时, 隔膜表面出现聚合物团聚体。这种非均匀界面可能将显著增加离子传输路径的迂曲度, 导致界面阻抗升高, 最终偏离了本研究旨在构建均匀离子通道的设计目标。

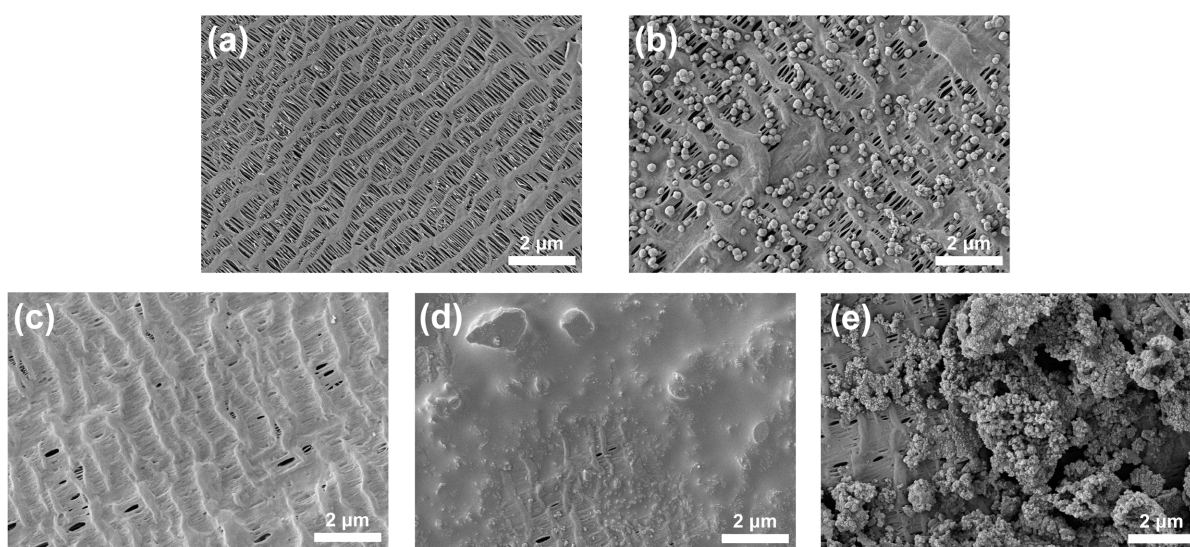


Figure 3. Surface SEM images of (a) PP separator, (b) GPE5, (c) GPE10, (d) GPE15, and (e) GPE20

图 3. (a) PP 隔膜; (b) GPE5; (b) GPE10; (d) GPE15 和(e) GPE20 的表面 SEM 图像

通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)系统研究了 PEGDMA 单体、原始 PP 隔膜及系列电解质膜的化学结构演变(图 4(a))。PEGDMA 单体的特征谱图中, 1636 cm^{-1} 处出现的尖锐吸收峰归属于丙烯酸酯基团中 $\text{C}=\text{C}$ 键的反对称伸缩振动峰[22], 这是判断单体聚合程度的关键指征。在热引发自由基聚合体系中, 偶氮

二异丁腈(AIBN)受热分解产生的氰基自由基优先攻击 PEGDMA 分子末端的 C=C 双键, 触发链式反应, 使双键断裂并生成新的活性中心。新生成的活性中心可以与其他 PEGDMA 单体的双键发生反应, 导致链的延伸并形成链聚合物[15]。GPE5 体系的 FT-IR 谱图显示, 1636 cm^{-1} 处仍存在明显的 C=C 特征峰(残留峰强度为单体的 86%), 证实该浓度下单体的双键转化率不足。这一结果与前期 SEM 观测到的孔道内球状聚集体现象形成互证, 共同表明 5 wt%浓度未能满足完全聚合的动力学条件。当单体浓度提升至 10 wt%及以上(GPE10-GPE20)时, 1636 cm^{-1} 特征峰消失, 上述结果表明当 PEGDMA 浓度 $\geq 10\text{ wt}\%$ 时, 体系达到自由基聚合的临界链长要求, 可实现三维网络结构的充分构筑。

通过拉曼光谱学手段可进一步解析原位聚合反应的化学键演变规律(图 4(b))。在 PEGDMA 单体的特征谱图中, 1640 cm^{-1} 处特征峰归属于丙烯酸酯基团中 C=C 双键[23]。GPE5 体系在 1640 cm^{-1} 处的峰强度衰减至单体初始值的 32%, 而 GPE10-GPE20 体系中该特征峰完全消失。该光谱演化规律与 FT-IR 表征结论高度吻合, 共同构建了单体浓度梯度影响聚合完全性的双重光谱证据链。

热重分析数据显示(图 4(c)): GPE10 体系的初始热分解温度达到 215°C , 较液态电解液(182°C)提升 18.1%, 显著超越常规锂电池热管理需求(工作温度 $\leq 60^{\circ}\text{C}$)。这种优异的热惰性源于适度聚合的交联网络对 PP 基体的保护效应。当单体浓度超过 10 wt%时, 热稳定性呈现反常下降趋势。可能由于过度交联引发的内应力积累导致 PP 基体受损。通过应力-应变测试揭示了原位聚合策略对 PP 基隔膜力学性能的梯度调控规律(图 4(d))。原始 PP 隔膜表现出典型脆性断裂特征: 断裂延伸率仅 12.07%, 极限抗拉强度 12.17 MPa, 这与基体多孔结构导致的应力集中效应密切相关。经原位聚合改性后, GPE10 体系展现出最优的力学协同效应: 其极限抗拉强度提升 28.3%至 15.62 MPa, 同时断裂延伸率增至 115.38%。值得注意的是, GPE15 体系虽获得 250.44%的超高延伸率(较基体提升 20.7 倍), 但其抗拉强度降低至 13.45 MPa。可能是由于过量聚合物堆积虽然增强塑性变形能力, 但异质界面处的应力失配导致承载效率下降。当浓度增至 20 wt%时, 聚合物堆积现象加剧, 致使抗拉强度降至 12.69 MPa, 证实了力学性能的浓度窗口效应。

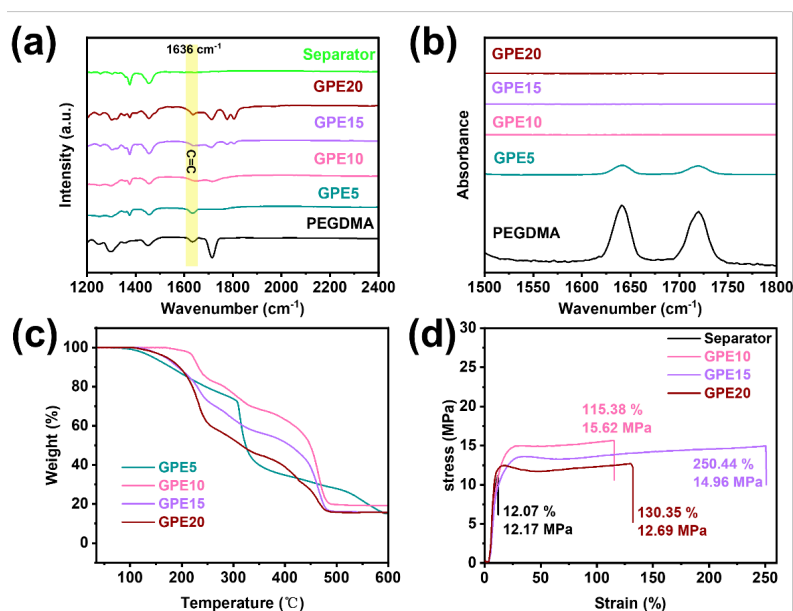


Figure 4. (a) FT-IR spectra of GPE5-20, PEGDMA monomer, and PP separator; (b) Raman spectra of GPE5-20 compared with PEGDMA monomer; (c) TG curve of GPE5-20; (d) Stress-strain curves of commercial PP separator versus various polymer electrolytes

图 4. (a) GPE5-20, PEGDMA 单体和 PP 隔膜的 FT-IR 谱图; (b) GPE5-20 与 PEGDMA 单体的拉曼谱图; (c) GPE5-20 的 TG 图; (d) 商用 PP 隔膜与不同聚合物电解质的应力-应变曲线

采用对称不锈钢阻塞电池(SS||SS)构型,对不同电解质体系进行室温电化学阻抗谱(EIS)测试(图 5(a))。通过对比液态电解液/隔膜体系,并结合离子电导率公式计算各体系的离子电导率,结果如图 5(b)所示。实验数据显示,液态电解液与商用隔膜体系的离子电导率为 $1.11 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$,而 GPE5 体系的电导率略有提升($1.15 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)。GPE10 体系表现出显著的性能提升,其离子电导率达 $1.28 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$,较液态体系提升 15.3%。这一结果表明,尽管 GPE10 呈现均质无孔结构,但其有序的聚合物网络可通过溶胀效应并未阻碍锂离子传输。然而,当单体浓度增至 15%和 20%时(GPE15/GPE20),离子电导率分别下降至 $1.02 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 和 $9.57 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$,显著低于液态体系。通过多维度性能评估,GPE10 体系在物理结构完整性、热稳定性(热分解温度 $> 215^\circ\text{C}$)、机械强度(抗拉强度 15.62 MPa)及离子电导率等方面均展现最优性能指标。接下来我们将对比 GPE10 与 PP&LE 液态电池,进行一系列的电化学测试,以探究不同体系电解质在实际电池内的表现。

锂电池电解质中锂离子迁移活化能反映了离子跨越能量势垒的难易程度。在 $30^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 温区内进行变温电化学阻抗谱测试(图 5(c)~(d)),基于 Arrhenius 方程拟合计算其活化能(图 5(e))。实验数据显示,随温度升高各体系离子电导率呈增长趋势,表明温度升高有效降低了锂离子迁移的动力学势垒。其中,传统液态体系(PP&LE)活化能为 0.088 eV,而凝胶聚合物电解质 GPE10 使活化能显著降低至 0.064 eV,展现出更优的离子传输动力学特性。并通过恒电位极化法(IT 曲线测试)结合电化学阻抗谱(EIS)原位监测,计算出不同电解质体系的锂离子迁移数(图 5(f)~(h))。实验数据显示,传统液态体系(PP&LE)的锂离子迁移数为 0.29,与经典液态电解质($t_{\text{Li}^+} \in [0.2, 0.4]$)相符;原位聚合的 GPE10 体系锂离子迁移数提升至 0.43。

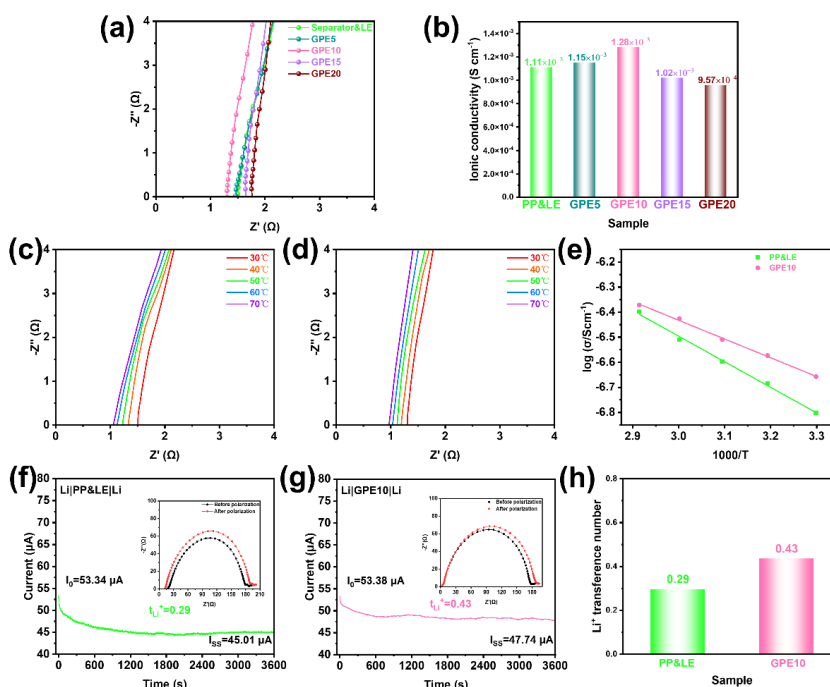


Figure 5. (a) EIS spectra and (b) calculated conductivity of separator & electrolyte versus GPE5-20 in blocking cells; (c) Temperature-dependent EIS curves for separator & electrolyte system; (d) Temperature-dependent EIS curves for GPE10 electrolyte; (e) Arrhenius plots comparing both electrolytes; (f) Chronoamperometry for Li-ion transference number (t_{Li^+}) measurement in PP&LE liquid electrolyte system; (g) Corresponding test for GPE10 electrolyte; (h) Comparative results of t_{Li^+} calculations

图 5. 隔膜&电解液与 GPE5-20 阻塞电池的(a) EIS 谱图与(b)电导率计算结果; (c) 隔膜&电解液阻塞电池变温 EIS 曲线; (d) GPE10 电解质阻塞电池变温 EIS 曲线; (e)两种电解质的 Arrhenius 曲线;(f) PP&LE 液态电池与(g) GPE10 电解质锂离子迁移数计算测试; (h)锂离子迁移数计算结果对比

为系统评估电解质/锂金属界面稳定性对长循环性能的影响, 本论文构建 Li||Li 对称电池体系, 并对其在 0.5 mA cm^{-2} 电流密度下进行长循环测试(图 6(a))。添加了电解液的 Li|PP&LE|Li 电池在多次现电压振荡, 且 500 小时之后, 过电位开始逐渐增大; GPE10 凝胶电解质体系展现出改良的界面稳定性, 持续保持较小且稳定的过电位, 其稳定机制源于原为聚合生长的网络对锂金属负极良好的界面接触性, 并且通过溶胀作用避免了锂离子的不均匀扩散。电流密度循环测试($0.2, 0.4, 1, 2, 0.2 \text{ mA cm}^{-2}$, 每个电流密度持续 10 h)。结果显示如图 6(b)所示, Li|PP&LE|Li 在电流密度提升至 1 mA cm^{-2} 时开始变得不稳定, 电流密度提升至 2 mA cm^{-2} 时过电位急剧攀升以致循环终止; 而 GPE10 电解质体系在不同电流密度下均可维持相对稳定的极化电压, 在恢复至 0.2 mA cm^{-2} 后极化电压迅速回落至初始水平, 显示出优异的电流密度耐受性及锂金属负极界面稳定性。

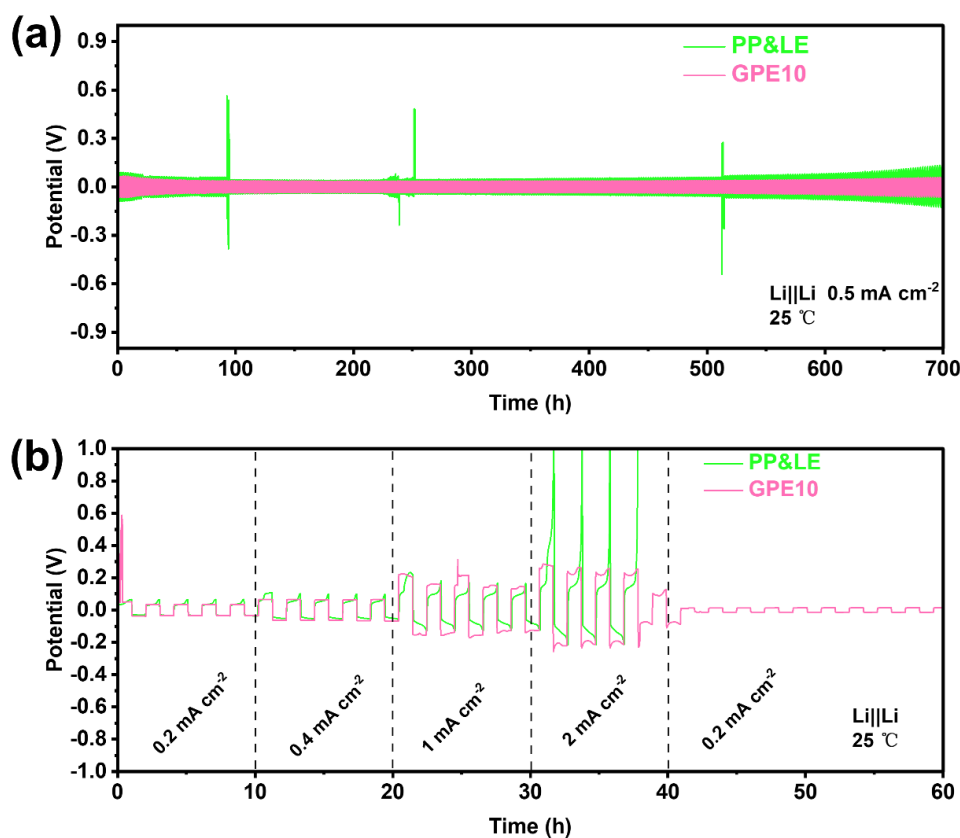


Figure 6. Electrochemical cycling performance of Li||Li symmetric cells: (a) Long-term cycling at 0.5 mA cm^{-2} for PP&LE liquid electrolyte versus GPE10 electrolyte systems; (b) Rate capability testing under varying current densities ($0.2\text{--}2 \text{ mA cm}^{-2}$)

图 6. PP&LE 液态电解质与 GPE10 电解质的 Li||Li 对称电池在(a) 0.5 mA cm^{-2} 电流密度下的长循环性能测试、(d)在 $0.2\text{--}2 \text{ mA cm}^{-2}$ 不同电流密度下的循环性能测试

为系统评估不同电解质体系在实用化全电池工况下的电化学性能演化规律, 本研究使用 LiFePO_4 作正极, 锂金属片作负极, 构建 Li||LiFePO₄ 全电池体系(电压窗口 2.5~4.3 V, 0.5 C 倍率), 进行了 300 次循环测试(图 7(a))。实验数据显示, 液态体系(Li|PP&LE|LiFePO₄)初始放电比容量为 144 mAh g^{-1} (为理论容量 170 mAh g^{-1} 的 84.7%), 经 100 次活化循环后缓慢升至 151 mAh g^{-1} (容量活化率 4.9%), 其低初始容量归因于液态电解质与 LiFePO₄ 表面碳包覆层间润湿性不足, 导致活性物质利用率受限; 而 GPE10 体系初始放电比容量即达 160 mAh g^{-1} (理论容量 94.1%), 且经过 300 次循环后放电比容量保持在 154.8 mAh g^{-1}

(容量保持率 96.7%)。初始容量差距在更高倍率(1 C)测试中变得更加明显(图 7(b)), 液态电解质体系(Li|PP&LE|LiFePO₄)由于其缓慢的锂离子迁移动力学(离子电导率 $1.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$), 以及高倍率下加剧的界面副反应, 导致更低活性物质利用率, 其初始放电比容量仅为 117 mAh g^{-1} (理论容量 68.8%); GPE10 凝胶电解质体系初始放电比容量为 143 mAh g^{-1} (理论容量 84.1%), 这归因于其优化的原位聚合生长界面接触特性。

对 Li|LiFePO₄ 全电池进行了倍率测试(0.2⁻² C) (图 7(c))。结果显示, 液态电解质体系(Li|PP&LE|LiFePO₄)在倍率测试过程中表现出显著动力学滞后效应: 其平均放电比容量随倍率提升从 0.2 C 的 160 mAh g^{-1} 依次衰减至 0.3 C 的 150 mAh g^{-1} 、0.5 C 的 138 mAh g^{-1} 、1 C 的 118 mAh g^{-1} 及 2 C 的 100 mAh g^{-1} , 且在恢复至 0.2 C 后需经历 3 次循环才重新稳定于 155 mAh g^{-1} (容量恢复率 96.9%); 而原位聚合 GPE10 体系展现出显著优化的倍率响应特性: 在 0.2⁻² C 各倍率下平均放电比容量分别为 165.4 mAh g^{-1} 、 161 mAh g^{-1} 、 156 mAh g^{-1} 、 146 mAh g^{-1} 、 134 mAh g^{-1} , 恢复至 0.2 C 后容量即刻恢复至 164.7 mAh g^{-1} (恢复率 99.6%), 表明聚合物网络能够维持锂离子传输路径的完整性, 展示出优秀的动态电流耐受能力以及循环可逆性。

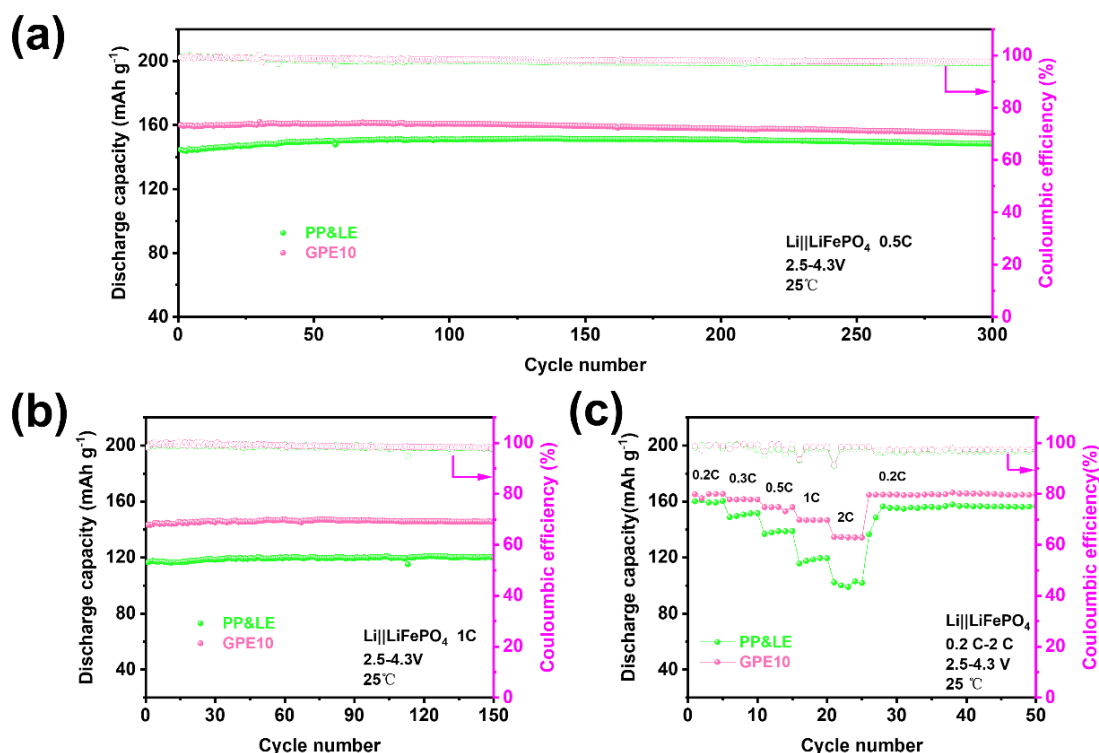


Figure 7. Electrochemical performance of Li|LiFePO₄ full cells: (a) Long-term cycling stability at 0.5 C, (b) extended cycling at 1 C rate, and (c) rate capability evaluation from 0.2 C to 2 C for PP&LE liquid electrolyte versus GPE10 electrolyte systems.

图 7. PP&LE 液态电解质与 GPE10 电解质的 Li|LiFePO₄ 全电池在(a) 0.5 C 倍率下的长循环性能测试、(b) 1 C 倍率下的长循环性能测试以及(c) 0.2 C⁻² C 的倍率性能测试

4. 结论

本研究通过原位聚合技术成功构筑了聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)基凝胶聚合物准固态电解质体系。通过系统调控聚合物单体含量(5~20 wt%), 开发出兼具高离子传导特性($1.52 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, 25°C)与优异机械稳定性(抗拉强度 15.62 MPa)的优化电解质 GPE10。电化学测试表明, 该电解质活化能降低至

0.064 eV, 锂离子迁移数提升至 0.43, 较传统液态电解质体系(0.29)提升 48.3%。进一步研究表明, 基于 GPE10 组装的 Li||Li 对称电池在 0.5 mA cm^{-2} 电流密度下实现超过 700 h 的稳定循环, 临界电流密度突破 2.0 mA cm^{-2} 。在 Li||LiFePO₄ 全电池体系中, 0.5 C 倍率下首圈放电比容量达 160 mAh g^{-1} (对应理论容量利用率 94.1%), 300 次循环后容量保持率达 96.7%; 倍率测试(0.2^{-2} C)显示出良好的大电池充放电能力。上述性能表明, 原位聚合策略在构建高安全、长寿命准固态锂电池体系中具有极大的技术优势。

项目基金

河南省科技攻关项目(232102241002); 河南省本科高校研究性教学改革项目。

参考文献

- [1] Liu, Y., Zhao, C., Du, J., Zhang, X., Chen, A. and Zhang, Q. (2022) Research Progresses of Liquid Electrolytes in Lithium-Ion Batteries. *Small*, **19**, Article ID: 2205315. <https://doi.org/10.1002/sml.202205315>
- [2] 韩啸, 张成锟, 吴华龙, 等. 锂离子电池的工作原理与关键材料[J]. 金属功能材料, 2021, 28(2): 37-58.
- [3] Chen, Y., Kang, Y., Zhao, Y., Wang, L., Liu, J., Li, Y., *et al.* (2021) A Review of Lithium-Ion Battery Safety Concerns: The Issues, Strategies, and Testing Standards. *Journal of Energy Chemistry*, **59**, 83-99. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.10.017>
- [4] Li, T., Bai, X., Gulzar, U., Bai, Y., Capiglia, C., Deng, W., *et al.* (2019) A Comprehensive Understanding of Lithium-Sulfur Battery Technology. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article ID: 1901730. <https://doi.org/10.1002/adfm.201901730>
- [5] Wei, M., Lu, H., Wang, Z., Lu, B., Wang, P., Zhang, X., *et al.* (2024) MoS₂ Quantum Dot-Decorated CNT Networks as a Sulfur Host for Enhanced Electrochemical Kinetics in Advanced Lithium-Sulfur Batteries. *Nanoscale Advances*, **6**, 6386-6397. <https://doi.org/10.1039/d4na00068d>
- [6] Luo, W., Gao, X., Chou, S., Kang, Y., Wang, J., Liu, H., *et al.* (2017) Investigation of Promising Air Electrode for Realizing Ultimate Lithium Oxygen Battery. *Advanced Energy Materials*, **7**, Article ID: 1700234. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700234>
- [7] 陈宇辉, 徐吉静, 何平, 等. 金属空气电池: 进展与展望[J]. 科学通报, 2022, 67(23): 2449-2486.
- [8] Deng, C., Wang, Z., Wang, S. and Yu, J. (2019) Inhibition of Polysulfide Diffusion in Lithium-Sulfur Batteries: Mechanism and Improvement Strategies. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 12381-12413. <https://doi.org/10.1039/c9ta00535h>
- [9] Kang, X., He, T., Zou, R., Niu, S., Ma, Y., Zhu, F., *et al.* (2023) Size Effect for Inhibiting Polysulfides Shuttle in Lithium-sulfur Batteries. *Small*, **20**, Article ID: 2306503. <https://doi.org/10.1002/sml.202306503>
- [10] Shen, L., Shi, P., Hao, X., Zhao, Q., Ma, J., He, Y., *et al.* (2020) Progress on Lithium Dendrite Suppression Strategies from the Interior to Exterior by Hierarchical Structure Designs. *Small*, **16**, Article ID: 2000699. <https://doi.org/10.1002/sml.202000699>
- [11] Zou, S., Yang, Y., Wang, J., Zhou, X., Wan, X., Zhu, M., *et al.* (2024) *In Situ* Polymerization of Solid-State Polymer Electrolytes for Lithium Metal Batteries: A Review. *Energy & Environmental Science*, **17**, 4426-4460. <https://doi.org/10.1039/d4ee00822g>
- [12] Chen, X., Xie, J., Zhao, X. and Zhu, T. (2021) Electrochemical Compatibility of Solid-State Electrolytes with Cathodes and Anodes for All-Solid-State Lithium Batteries: A Review. *Advanced Energy and Sustainability Research*, **2**, Article ID: 2000101. <https://doi.org/10.1002/aesr.202000101>
- [13] Zhang, C., Hu, Q., Shen, Y. and Liu, W. (2022) Fast-Charging Solid-State Lithium Metal Batteries: A Review. *Advanced Energy and Sustainability Research*, **3**, Article ID: 2100203. <https://doi.org/10.1002/aesr.202100203>
- [14] Zhang, Q., Cao, D., Ma, Y., Natan, A., Aurora, P. and Zhu, H. (2019) Sulfide-Based Solid-State Electrolytes: Synthesis, Stability, and Potential for All-Solid-State Batteries. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1901131. <https://doi.org/10.1002/adma.201901131>
- [15] Niu, C., Zhang, M., Chen, G., Cao, B., Shi, J., Du, J., *et al.* (2018) An Effectively Inhibiting Lithium Dendrite Growth *In-Situ*-Polymerized Gel Polymer Electrolyte. *Electrochimica Acta*, **283**, 349-356. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.169>
- [16] Wang, W., Zhang, J., Yin, Y., Duan, H., Chou, J., Li, S., *et al.* (2020) A Rational Reconfiguration of Electrolyte for High-Energy and Long-Life Lithium-Chalcogen Batteries. *Advanced Materials*, **32**, Article ID: 2000302.

- <https://doi.org/10.1002/adma.202000302>
- [17] Yang, P., Gao, X., Tian, X., Shu, C., Yi, Y., Liu, P., *et al.* (2020) Upgrading Traditional Organic Electrolytes toward Future Lithium Metal Batteries: A Hierarchical Nano-SiO₂-Supported Gel Polymer Electrolyte. *ACS Energy Letters*, **5**, 1681-1688. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00412>
- [18] Zhao, Q., Liu, X., Stalin, S., Khan, K. and Archer, L.A. (2019) Solid-State Polymer Electrolytes with In-Built Fast Interfacial Transport for Secondary Lithium Batteries. *Nature Energy*, **4**, 365-373. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0349-7>
- [19] Zhou, J., Qian, T., Liu, J., Wang, M., Zhang, L. and Yan, C. (2019) High-Safety All-Solid-State Lithium-Metal Battery with High-Ionic-Conductivity Thermoresponsive Solid Polymer Electrolyte. *Nano Letters*, **19**, 3066-3073. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b00450>
- [20] Zhou, Z., Feng, Y., Wang, J., Liang, B., Li, Y., Song, Z., *et al.* (2020) A Robust, Highly Stretchable Ion-Conductive Skin for Stable Lithium Metal Batteries. *Chemical Engineering Journal*, **396**, Article ID: 125254. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125254>
- [21] Chang, C., Chung, S. and Manthiram, A. (2017) Dendrite-Free Lithium Anode via a Homogenous Li-Ion Distribution Enabled by a Kimwipe Paper. *Advanced Sustainable Systems*, **1**, Article ID: 1600034. <https://doi.org/10.1002/adsu.201600034>
- [22] Dai, K., Ma, C., Feng, Y., Zhou, L., Kuang, G., Zhang, Y., *et al.* (2019) A Borate-Rich, Cross-Linked Gel Polymer Electrolyte with Near-Single Ion Conduction for Lithium Metal Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 18547-18557. <https://doi.org/10.1039/c9ta05938e>
- [23] Gauthier, M.A., Stangel, I., Ellis, T.H. and Zhu, X.X. (2005) A New Method for Quantifying the Intensity of the C = C Band of Dimethacrylate Dental Monomers in Their FTIR and Raman Spectra. *Biomaterials*, **26**, 6440-6448. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.04.039>