

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.07.008

巯基-烯点击反应原位制备玻璃纤维增强聚醚电解质

贺雅悦¹, 刘轩¹, 陈可¹, 贺胤魁², 田茂润¹, 李宇婷¹

(1. 太原工业学院材料工程系, 太原 030008; 2. 河北科技大学化学工程与制药工程学院, 石家庄 050000)

摘要: 针对聚氧化乙烯(PEO)基聚合物电解质在室温下结晶度高、离子电导率低及力学性能不足的问题, 采用单体聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)与四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯(PETMP)通过巯基-烯点击反应进行原位交联, 并调控单体与液态电解液配比, 构建三维交联聚合物网络(CPN)凝胶电解质, 从而抑制PEO基聚合物链段的规整排列, 提升离子传导能力。同时, 以玻璃纤维(GF)膜为支撑体, 进一步增强了电解质膜的结构稳定性。结果表明, 当CPN质量分数为20%时, CPN(20%)电解质膜综合性能最佳: 室温离子电导率达0.657 mS/cm, 电化学稳定窗口为4.2 V。CPN(20%)交联网络有效抑制了PEGDA的结晶行为, 使电解质呈现无定形态。负载CPN的GF膜[GF-CPN(20%)]拉伸强度显著提升至GF膜的11倍以上。基于该电解质的磷酸铁锂/CPN(20%)/Li准固态电池在0.5 C下循环200圈后容量保持率为81%, 充放电过电位仅为110 mV且循环过程中极化无明显增大, 展现出优异循环稳定性。该交联及复合策略旨在通过构建三维交联网络与GF复合结构, 抑制PEO结晶、提升电解质力学性能与离子电导率, 从而推动高分子功能材料在新能源领域的工程化应用, 并实现高性能准固态聚合物电解质的可控制备。

关键词: 锂金属电池; 聚合物电解质; 点击反应; 交联网络; 离子电导率

中图分类号: O646, O631, TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)07-0067-08

In-situ preparation of glass fiber-reinforced polyether electrolyte via thiol-ene click reaction

HE Yayue¹, LIU Xuan¹, CHEN Ke¹, HE Yinkui², TIAN Maorun¹, LI Yuting¹

(1. Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China;

2. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050000, China)

Abstract: To address the issues of high crystallinity, low ionic conductivity and poor mechanical properties of polyethylene oxide (PEO)-based polymer electrolytes at room temperature, the monomer polyethylene glycol diacrylate (PEGDA) and tetrapentyl tetrazolium (PETMP) were cross-linked in situ by thiol-ene click reaction, and the ratio of monomer to liquid electrolyte was adjusted to construct a three-dimensional cross-linked polymer network (CPN) gel electrolyte. This approach suppressed the ordered alignment of PEO-based polymer segments and enhanced ion conduction capacity. Additionally, the use of glass fiber (GF) membrane as a support further enhances the structural stability of the electrolyte membrane. The results show that when mass fraction of CPN is 20%, CPN (20%) electrolyte exhibits the optimal overall performance: ionic conductivity of 0.657 mS/cm at room temperature and stable electrochemical window with 4.2 V. The cross-linked network containing 20% CPN effectively suppresses the crystallization behavior of PEGDA, resulting in an amorphous electrolyte. The tensile strength of GF film containing 20% CPN [GF-CPN (20%)] increase significantly to more than 11 times that of GF membrane. LiFePO₄/CPN (20%)/Li quasi-solid-state battery based on this electrolyte exhibits a capacity retention of 81% after 200 cycles at a current density of 0.5 C. A charge-discharge overpotential is only 110 mV, no significant increase in polarization is detected during cycling and excellent cycling stability is therefore demonstrated. This cross-linking and compositing strategy aims to suppress PEO crystallization and enhance the mechanical properties and ionic conductivity of the electrolyte by constructing a three-dimensional cross-linked network with GF composite structure. This approach is intended to advance the engineering applications of functional polymer materials in the new

基金项目: 太原工业学院引进人才科研资助项目(2024KJ035, 2025LJ004)

通信作者: 贺雅悦, 博士研究生, 讲师, 研究方向为功能高分子材料、聚合物电解质

收稿日期: 2026-04-29

引用格式: 贺雅悦, 刘轩, 陈可, 等. 巯基-烯点击反应原位制备玻璃纤维增强聚醚电解质[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(7): 67-74.

HE Yayue, LIU Xuan, CHEN Ke, et al. In-situ preparation of glass fiber-reinforced polyether electrolyte via thiol-ene click reaction[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(7): 67-74.

energy sector and enable the controlled synthesis of high-performance quasi-solid-state polymer electrolytes.

Keywords: lithium metal battery; polymer electrolyte; click reaction; cross-linked network; ionic conductivity

随着新能源产业的快速发展,锂离子电池在移动电子、电动汽车和储能领域的应用日益广泛^[1]。传统以石墨为负极的锂离子电池的能量密度已接近理论极限,且液态电解质存在易泄漏、易燃、易引发锂枝晶生长等安全隐患,严重限制了它在高能量密度储能体系中的应用^[2-3]。锂金属因具有3 860 mAh/g的超高理论比容量和-3.04 V (vs 标准氢电极)的低电化学电位,成为最具潜力的下一代负极材料,而固态/准固态电解质是实现锂金属电池高安全、高能量密度的关键^[4-5]。无机固态电解质(如氧化物,硫化物及卤化物等)虽具备较高的离子电导率与良好的力学性能,但其刚性特征导致与电极界面的贴合度不足,界面阻抗较为显著^[6-7]。相比之下,聚合物电解质因柔韧性优异,可通过自身形变与电极形成紧密接触,从而表现出更优的界面相容性^[8]。

聚氧化乙烯(PEO)基聚合物电解质因与锂金属负极相容性好、成膜性优异成为研究热点,锂离子(Li^+)能够与聚醚链上的乙氧单元进行络合与解络合过程,完成其在聚合物网络中的长距离移动,是聚合物电解质中离子传输的核心机制。然而,PEO具有半结晶性, Li^+ 只能被限制在链段运动自由的非结晶区传输,因此室温下PEO的高结晶度导致其离子电导率低($<10^{-4}$ S/cm),无法满足实际应用需求^[9-10]。调控聚合物网络结构已经被当作一种改善聚合物分子链运动能力的重要方法,在一定程度上有助于提升聚合物电解质的电化学性能。目前,聚合物结构调控可通过嵌段、接枝和交联等策略实现^[11-13]。嵌段聚合物电解质是一类向均聚物中插入功能性链段得到的电解质材料,接枝聚合物电解质则是通过在聚合物主链上接枝其他功能性侧链的高性能固态电解质以提高聚合物分子链的运动能力,“主链-侧链协同”为锂离子提供更多的可转移区域^[14-15]。通过构建交联网络,可有效打断PEO分子链的规整堆砌,降低结晶区比例,增加非晶区体积,从而为锂离子的链段辅助跳跃传输提供更多活性位点^[16-18]。相比于嵌段和接枝策略,交联聚合方法不仅显得更加灵活、高效,还能保证聚合物的成膜性并保持较强的力学性能,交联网络的形成还能有效抑制PEO在高温或长期循环过程中的再结晶倾向,提升电解质的热稳定性和循环寿命。巯基-烯点

击反应作为工程高分子材料高效交联改性的重要方法,具有反应条件温和、选择性高、转化率高、副产物少等优势,成为制备高性能交联聚合物电解质的理想策略^[19-20]。巯基-烯点击反应主要通过紫外光或者热引发硫醇($-\text{SH}$)与烯烃($\text{C}=\text{C}$)的自由基加成反应,可以在温和的条件下实现聚合物分子链的交联,反应过程中无小分子副产物生成,符合点击化学高效、原子经济的特点,相比于传统的缩聚反应,巯基-烯点击反应中双键的高反应活性使其能够在复杂的分子结构中精准实现高度交联。同时,点击反应的高官能团转化率保证了聚合物网络结构的完整性与均一性,有利于构建稳定的离子传输通道,是制备高性能交联聚合物电解质的理想策略^[10]。此外,巯基-烯交联能有效破坏PEO的规整排列,抑制聚合物结晶、增强非晶区比例,从而提升锂离子的链段运动辅助传输能力。

尽管上述交联策略在分子层面有效降低了PEO的结晶度并提升了离子传输能力,但单纯依靠聚合物网络仍难以满足固态电解质对力学强度的要求,尤其是在抑制锂枝晶生长方面^[21]。为此,引入无机支撑体可进一步提升聚合物电解质的力学强度,抑制锂枝晶穿刺。支撑体通过承担部分机械载荷,与聚合物网络形成协同增强效应,使复合电解质膜兼具聚合物的柔韧性与无机材料的高模量。在众多支撑体材料中,玻璃纤维(GF)膜因孔隙率高、力学性能好、成本低廉,成为聚合物电解质的优良支撑体。GF膜不仅作为物理骨架增强了复合电解质膜的宏观力学性能,其三维多孔结构还为交联聚合物的原位聚合提供了均匀的反应场所。这种互穿网络结构确保了聚合物网络在支撑体内部的连续分布与良好界面结合,避免了聚合物与支撑体之间的相分离现象,从而在抑制锂枝晶生长的同时,维持了稳定、连续的离子传输通道^[20-22]。

针对PEO基聚合物电解质在室温下结晶度高、离子电导率低的问题,以及聚合物电解质高力学强度要求,采用巯基-烯点击反应原位制备交联型聚合物电解质。相比传统聚合物电解质制备中需使用乙腈、二甲基甲酰胺等有机溶剂,本反应无需添加额外溶剂,且无小分子副产物,极大减少了残留杂质对电化学性能的不利影响。以聚乙二醇二丙烯

酸酯(PEGDA)为烯类单体、四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯(PETMP)为巯基单体,通过2,2-偶氮二异丁腈(AIBN)原位热引发巯基-烯反应,并以GF膜为支撑体,调控单体与二次电解液质量比制备系列三维交联聚合物网络(CPN)准固态电解质,原位聚合法使前驱体溶液深度渗透至正极内部,聚合后形成连续、紧密的电解质/电极界面,显著降低界面阻抗。通过系统研究对比对电解质物化结构、力学性能和电化学性能的影响,筛选最优配比电解质并组装准固态电池探究其循环性能,为锂金属电池用高安全、高性能聚合物电解质的设计制备提供实验依据和技术参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PETMP:纯度90%,重均分子量(M_w)为488.64,上海阿拉丁生化科技有限公司;

PEGDA:平均分子量约为400,含MEHQ稳定剂,上海阿拉丁生化科技有限公司;

二次电解液(EC/DEC/LiPF₆):上海阿拉丁生化科技有限公司;

AIBN:重结晶,纯度≥99%,上海阿拉丁生化科技有限公司;

GF膜:孔径1.2 μm,山西福梅膜新型材料有限公司;

磷酸铁锂(LFP):D-3,科路得新能源科技有限公司;

导电碳黑(SP):TIMCAL,科路得新能源科技有限公司;

聚偏氟乙烯(PVDF):HSV900,科路得新能源科技有限公司;

N-甲基吡咯烷酮(NMP):纯度≥98%,上海阿拉丁生化科技有限公司;

锂片(Li):14 mm×0.4 mm,科路得新能源科技有限公司。

1.2 仪器及设备

磁力搅拌器:MS-3A,博纳科技有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS50,美国ThermoFisher公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q5000,北京恒久实验设备有限公司;

万能电子拉力试验机:TCS2000,高铁检测仪器有限公司;

电化学工作站:CHI760E,上海辰华仪器有限公司;

手套箱:SG1200-750TS,威格气体纯化科技(苏州)股份有限公司;

蓝电测试仪:LAND-CT3004A,武汉市蓝电电子有限公司;

真空干燥箱:DZF-6020,上海一恒科学仪器有限公司;

接触角测试仪:JC2000D1,上海中晨数字技术设备有限公司。

1.3 聚合物电解质与固态电池的制备

聚合物电解质制备:将PETMP与PEGDA按物质的量比1:2称取单体,加入单体总质量1%的AIBN作为引发剂,在室温下使用磁力搅拌器搅拌至混合均匀。随后在二次电解液中分别加入质量分数为5%、20%和35%的上述混合溶液,继续搅拌均匀,制得前驱体溶液。该前驱体溶液在室温下为透明低黏度液体,流动性好,便于注膜。将该前驱体溶液均匀滴加于GF膜表面,置于60℃烘箱中热引发聚合4 h,制备得到CPN电解质。根据单体混合溶液添加质量分数的不同,将所得电解质分别记为CPN(5%)、CPN(20%)和CPN(35%),并密封保存于氩气氛围手套箱($H_2O < 0.000\ 1\%$, $O_2 < 0.000\ 1\%$)中备用。

磷酸铁锂(LFP)正极极片制备:按质量比80:10:10称取LFP、SP、黏结剂PVDF,加入NMP溶剂,搅拌12 h制备得到均匀浆料,将所得浆料涂覆于铝箔表面,在120℃下真空干燥10 h。待冷却后,使用冲片机将极片裁切成直径为12 mm的圆片,经压实处理后备用,极片活性物质负载量1.5~2.0 mg/cm²。

固态电池的制备:所有CR2032型扣式电池均在手套箱中组装。根据测试目的不同,采用不同的组装顺序。用于离子电导率测试的电池,其结构从正极侧到负极侧依次为不锈钢垫片/电解质/不锈钢垫片(SS/CPN/SS)。用于电化学窗口测试的电池,其结构为不锈钢垫片/电解质/锂片(SS/CPN/Li)。Li/LFP准固态电池的组装顺序为LFP正极片/电解质/锂片(LFP/CPN/Li)。

电解质采用原位聚合方法制备:取前述制备的前驱体溶液100 μL,均匀滴加于GF膜表面,随后按照不同电池的组装顺序完成电池装配。组装完成后,使用电池封装机进行封口,封装压力为5 MPa,保压60 s。封口后的电池置于60℃烘箱中进行热

引发聚合4 h,即制得固态电池。所有电池在室温下静置10 h后,再进行电化学测试。

1.4 测试与表征

1.4.1 接触角测试

采用座滴法在室温下进行,使用前驱体溶液作为测试液体,通过光学接触角测量仪记录液滴(体积约为2 μL) 在GF膜和聚丙烯(PP)膜表面的静态接触角。

1.4.2 力学性能测试

按照GB/T 1040.3-2006,将电解质裁成标准长条形试样(IV型)(10 mm $\times$ 60 mm),以0.5 mm/min的拉伸速率进行拉伸测试。

1.4.3 电化学阻抗(EIS)测试

取前述制备的前驱体溶液100 μL ,均匀滴加于GF表面,随后按照不同电池的组装顺序完成电池装配。通过在固态电解质两侧施加小幅交流电压信号,测量所产生的交流电流响应,从而获得电解质的阻抗谱。测试频率范围为0.1~10⁵ Hz,交流振幅5 mV,测试温度25 $^{\circ}\text{C}$,根据式(1)计算离子电导率。

$$\sigma = L / (R \times S) \quad (1)$$

式中: σ 为离子电导率,S/cm; L 为电解质厚度,cm; R 为电阻, Ω ; S 为电极面积,cm²。

1.4.4 线性扫描伏安(LSV)测试

扫描速率为0.1 mV/s,扫描电压范围为2.2~5.0 V,用以表征固态电解质的电化学稳定窗口。

1.4.5 恒流充放电测试

测试温度为30 $^{\circ}\text{C}$,电压范围为2.5~3.8 V。前5个循环以0.2 C倍率进行充放电,后续循环以0.5 C倍率进行(1 C=170 mA/g)。通过该测试表征Li/LFP准固态电池的循环性能。

2 结果与讨论

2.1 聚合物电解质的制备及物化性能表征

以烯类单体PEGDA和巯基单体PETMP作为聚合物基体的合成单体。PEGDA分子链中富含醚氧链段,有助于促进Li⁺的传导;同时,其端基的两个双键可与PETMP中的巯基发生交联反应,构建CPN。将物质的量比为1:2的PETMP与PEGDA均匀混合,随后加入不同配比的二次电解液,配制前驱体溶液。该溶液在引发剂AIBN作用下,通过热引发巯基-烯点击反应聚合,形成交联结构,即得到目标交联聚合物网络。相应的合成反应如图1所示。

通过FTIR谱图对PEGDA、PETMP和CPN的化学结构进行分析,结果如图2所示。由图可知,

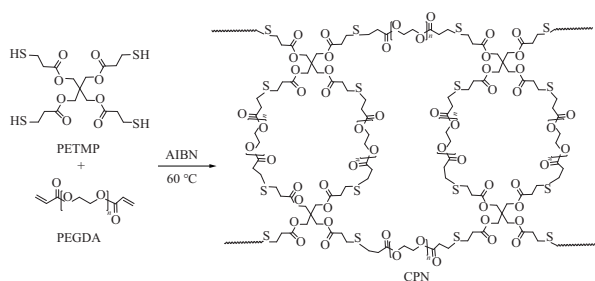


图1 CPN合成示意图

Fig. 1 Schematic diagram of CPN synthesis

PEGDA在1 630 cm^{-1} 处的特征吸收峰为C=C的伸缩振动特征峰,PETMP在2 550~2 600 cm^{-1} 范围内出现—SH的特征吸收峰。而在CPN的红外谱图中,原先位于2 550~2 600 cm^{-1} 处—SH峰完全消失,位于1 630 cm^{-1} 处C=C双键峰强度显著降低,同时保留了PEGDA中1 720 cm^{-1} 处酯羰基(C=O)的伸缩振动峰。此外,1 200 cm^{-1} 处出现硫醚键(C—S键)的特征吸收峰。以上均表明PETMP的—SH与PEGDA的C=C双键在热引发下成功发生巯基-烯自由基加成反应,形成C—S共价键,构建了稳定的三维交联网络结构。该交联结构赋予聚合物优异的成膜性与尺寸稳定性,满足功能材料的基础加工要求。

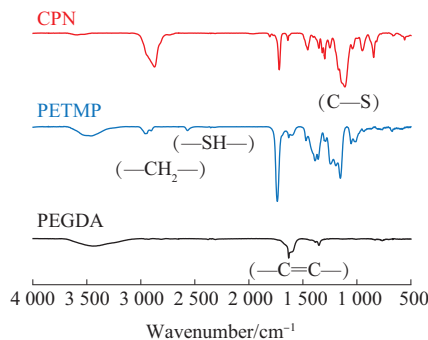


图2 PEGDA、PETMP和CPN的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PEGDA, PETMP and CPN

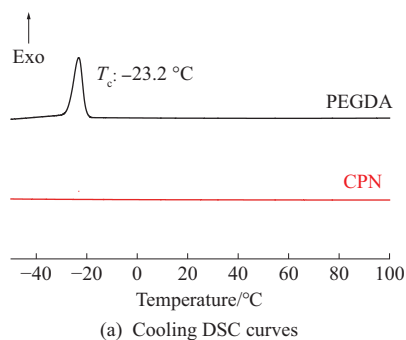
通过对比不同配比前驱体溶液体系的凝胶化行为,可以观察到单体浓度对交联网络形成过程的影响。如图3所示,5%低浓度溶液体系在60 $^{\circ}\text{C}$ 加热4 h后仍保持液态流动性,未发生明显凝胶化,表明在该浓度条件下所形成的聚合物交联程度较低。相比之下,20%与35%浓度体系在相同热引发条件下均表现出完全凝胶化的特征。图3显示,当单体浓度提升至20%以上时,经4 h反应后溶液完全失去流动性,形成具有机械完整性的固态材料,表明形成了致密的三维交联网络结构。

通过DSC仪对聚合物及其单体的热行为进行了

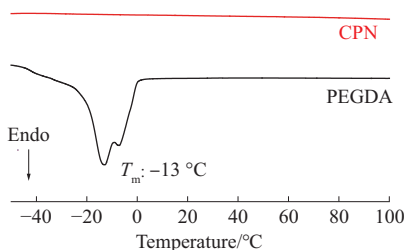


图3 不同配比的前驱体溶液凝胶化前后的数码照片

Fig. 3 Digital photographs of precursor solutions with different ratios before and after gelation



(a) Cooling DSC curves



(b) Heating DSC curves

图4 PEGDA和CPN的降温DSC曲线和升温DSC曲线

Fig. 4 Cooling DSC curves and heating DSC curves of PEGDA and CPN 系统表征,如图4所示。PEGDA的DSC曲线在降温过程中于 $-23.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近呈现明显的结晶放热峰(图4a),对应其聚乙二醇链段在过冷状态下的有序排列过程,该峰位温度表征材料的结晶温度;该单体的熔融温度为 $-13.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (图4b),对应聚乙二醇链段从有序排列向无序状态的转变。与之相比,PETMP的DSC曲线在相同温区内未观察到任何结晶和熔融峰,这与其分子结构特性密切相关,PETMP分子中高度支化的季戊四醇骨架与四个柔性巯基丙酸酯链的组合,破坏了分子链的规整堆砌能力,使其呈现典型的无定形态特征。进一步对比CPN的DSC曲线可见,聚合物网络完全消除了PEGDA的结晶峰,表明交联网络的形成有效抑制了分子链的规整排列,使材料由半结晶态转变为完全无定形态。该热分析结果与红外光谱表征(图2)及凝胶化行为观察(图3)共同印

证了三维交联网络的成功构建。

图5为前驱体溶液在PP隔膜和GF膜表面的接触角图。测试结果表明,前驱体溶液在PP隔膜表面的接触角为 33.43° (图5a),静置10 min后降至 25.37° (图5b),润湿性较差。而在GF膜表面(图5c),液滴迅速铺展并完全浸润,接触角瞬间趋近于 0° 。以上结果均源于GF膜具有高孔隙率和亲油性表面,能与前驱体溶液形成良好的界面接触,有效吸附前驱体溶液,有助于形成均匀的复合界面。

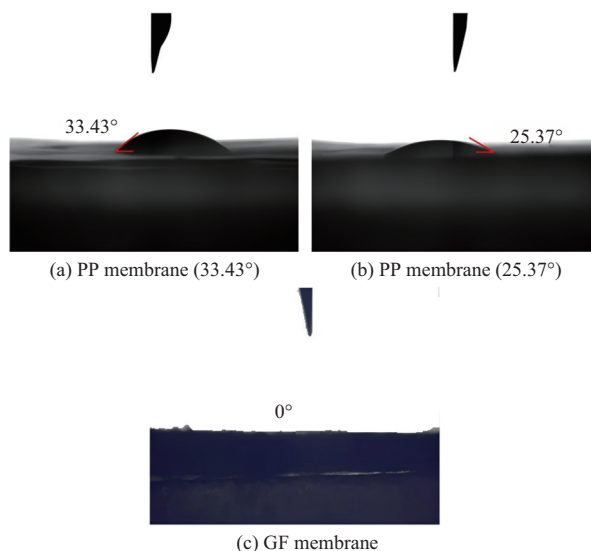


图5 前驱体溶液在PP隔膜和GF膜表面的接触角图

Fig. 5 Contact angle images of precursor solution on surface of PP and glass fiber membrane

图6为原始GF膜及负载不同浓度CPN的GF-CPN复合膜的应力-应变曲线。由图可知,原始GF膜的拉伸强度仅为 0.40 MPa ;GF-CPN(20%)复合膜的拉伸强度提升至 4.6 MPa ,是原始GF膜的11.5倍;GF-CPN(35%)复合膜的拉伸强度进一步提升至 5.2 MPa ,是原始GF膜的13倍。由图3可知,由于

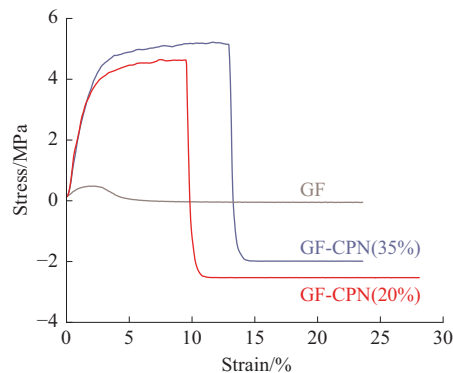


图6 GF膜及GF-CPN复合膜的应力-应变曲线

Fig. 6 Stress-strain curves of GF and GF-CPN composite membranes

CPN(5%)未能实现凝胶化,因此,无法测试其与GF膜复合后的力学性能。这一增强效应是由于前驱体溶液在GF上的良好浸润性(图5)使其充分渗透到GF膜的孔隙中,经凝胶化后形成的交联聚合物网络将GF牢固黏结,填补纤维间隙,显著提升GF的整体力学强度,实现了无机支撑体与高分子基体的界面协同增强。电解质膜较高的力学强度能有效抑制锂枝晶的生长和穿刺,有助于提高电池循环稳定性和安全性。

2.2 聚合物电解质的电化学性能表征

图7为不同浓度CPN电解质在25℃时的EIS谱图和离子电导率。尽管CPN(5%)因交联程度不足,无法形成自支撑膜,其EIS测试方法与其他两组相同,采用的是将前驱体溶液注入GF隔膜,并将其按照SS/CPN/SS的顺序组装扣式电池、经热引发处理相同时间后进行测试。由图7a可知,CPN(5%)、CPN(20%)和CPN(35%)电解质的阻抗分别为6.7、27.1、144.8 Ω 。由此可知,随聚合物浓度升高,电解质阻抗值逐渐增大。由式(1)可计算得到不同配比CPN的电导率,如图7b所示,CPN(5%)、CPN(20%)和CPN(35%)电解质对应的离子电导率分别为2.84、

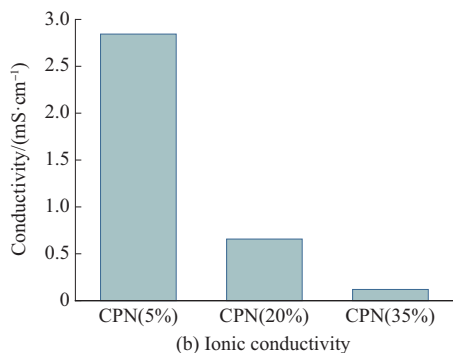
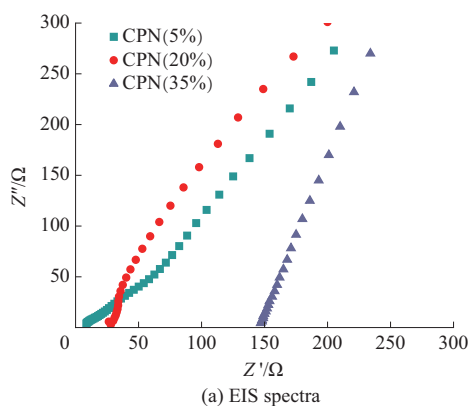


图7 不同配比的CPN电解质在25℃的EIS谱图和离子电导率
Fig. 7 EIS spectra and ionic conductivity of CPN electrolytes with different compositions at 25℃

0.657、0.12 mS/cm。离子电导率随聚合物浓度的升高显著降低。结合图3中不同浓度溶液的凝胶化行为可知,CPN(5%)电解质虽离子电导率高,但无法完全凝胶化,仍具有流动性,存在安全隐患。CPN(35%)电解质因交联密度过高,分子链运动受限,锂离子传输通道被压缩,导致离子电导率极低。而CPN(20%)电解质既实现完全固化,又保持适中的交联密度,为锂离子迁移提供充足通道,兼顾安全性和离子传输效率。适中的交联密度同时保证了电解质膜的柔韧性与加工成型性,具备工程化应用的结构基础。

对CPN(20%)电解质进行LSV测试,评估电解质的电化学稳定窗口,如图8所示。由图8可知,当电压升至4.2 V时,电流开始急剧增大,表明电解质发生氧化分解,即CPN(20%)电解质的电化学稳定窗口为4.2 V(vs. Li⁺/Li)。较宽的电化学稳定窗口使电解质能在高电压下稳定工作,归因于其交联网络结构提高了聚合物的氧化稳定性,一定程度上减少了电解质与正极的界面副反应^[19]。

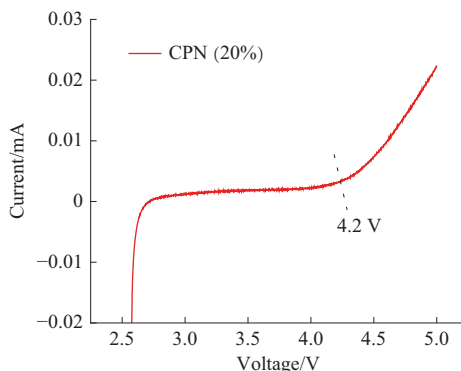


图8 CPN(20%)电解质的LSV曲线
Fig. 8 LSV curve for CPN(20%) electrolyte

2.3 准固态电池的电化学性能

图9为不同浓度CPN电解质组装的LFP/Li电池凝胶化前后的EIS谱图。由图可知,LFP/CPN(20%)/Li电池在凝胶化前阻抗值约为125 Ω ,凝胶化后增至356 Ω ;LFP/CPN(35%)/Li电池凝胶化前阻抗值约为197 Ω ,凝胶化后跃升至553 Ω 。凝胶化后阻抗增大是由于热引发交联反应形成的三维网络使聚合物分子链排列更致密,Li⁺的迁移阻力增加,而CPN(35%)电解质因交联密度更高,阻抗增幅更显著。LFP/CPN(20%)/Li电池的界面阻抗远低于LFP/CPN(35%)/Li,有利于减少电池极化,提升电化学性能。

图10、图11为不同浓度CPN电解质组装的

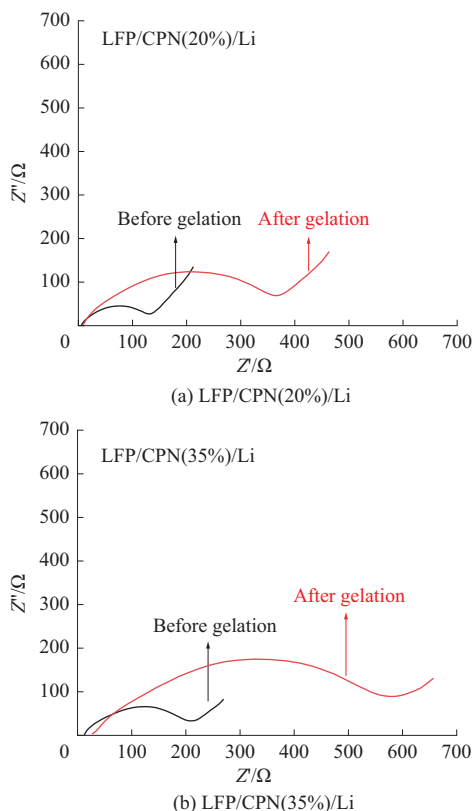


图9 LFP/CPN(20%)/Li和LFP/CPN(35%)/Li在凝胶化前后EIS谱图
Fig. 9 EIS spectra of LFP/CPN(20%)/Li and LFP/CPN(35%)/Li before and after gelation

LFP/Li准固态电池在0.5 C电流密度下的循环性能和充放电曲线。所有样品的测试电压区间一致,均为2.5~3.8 V。由图10可知,LFP/CPN(20%)/Li电池在0.5 C、初始放电比容量为128 mAh/g、循环100圈后容量保持率为86%,循环200圈后容量仍保持在81%,库仑效率始终稳定在99.6%以上。由图11a可知,该电池的充放电过电位仅为110 mV,且随循环次数增加(第10、20、30、50圈),电压极化无明显增大,表明电解质与电极之间形成了稳定的界面膜,界面相容性良好。

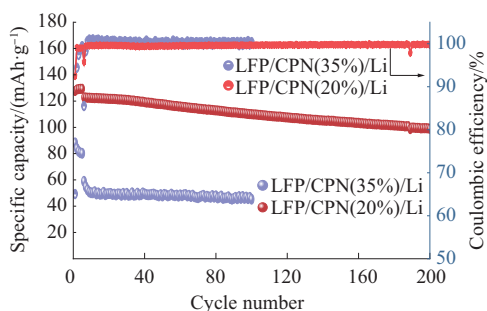


图10 LFP/CPN/Li电池在30 °C、0.5 C电流密度下的循环性能
Fig. 10 Cycling performance of LFP/CPN/Li battery at 30 °C and a current density of 0.5 C

由图10可知,LFP/CPN(35%)/Li电池初始放电比容量仅为88 mAh/g,循环100圈后容量保持率仅为51%,循环性能较差。由图11b可见,其充放电电压平台差较大,极化电压约为500 mV,明显高于CPN(20%)电池的110 mV。造成这一现象的主要原因是:CPN(35%)电解质的交联密度较高。虽然较高的交联密度赋予了电解质更好的力学性能和自支撑成膜能力,但也带来两方面负面影响。首先,交联密度的增加限制了聚合物链段的运动,导致离子电导率相对CPN(20%)明显降低(如图7b所示,室温离子电导率从0.657 mS/cm下降至0.12 mS/cm);其次,较密实的交联网络使得电极与电解质之间的界面接触变得不够充分,界面接触电阻增大。这两方面因素共同导致了充放电时极化增大、容量偏低。综上,由CPN(20%)电解质组装的准固态电池兼具良好的循环稳定性和高库仑效率。

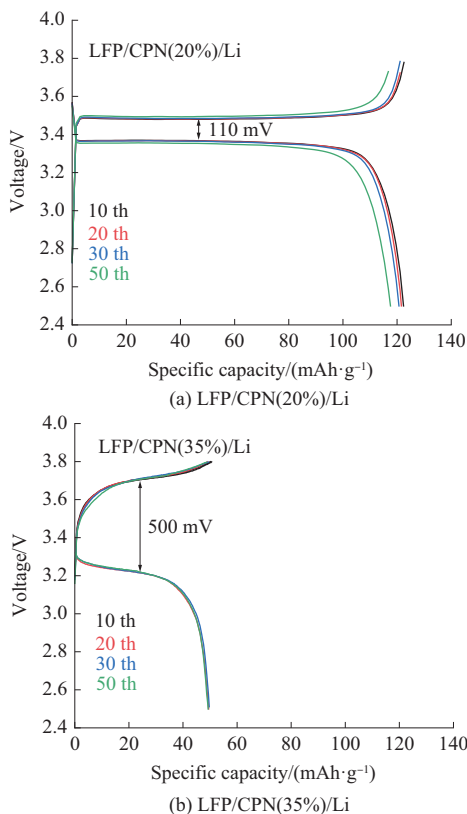


图11 LFP/CPN(20%)/Li和LFP/CPN(35%)/Li在30 °C、0.5 C电流密度下不同周数的电压-容量曲线

Fig. 11 Voltage-capacity curves of LFP/CPN(20%)/Li and LFP/CPN(35%)/Li, respectively, at 30 °C and a current density of 0.5 C over different numbers of cycles

3 结论

(1)通过AIBN热引发PEGDA和PETMP单体的巯基-烯反应成功制备了GF膜支撑的CPN电解质。

巯基与烯发生加成反应形成C—S键,成功构建三维交联网络。

(2)交联网络有效抑制了PEGDA的结晶行为,使电解质呈现无定形态,为锂离子传输奠定了结构基础。在界面层面,GF膜对前驱体溶液的润湿性显著优于传统PP隔膜,有利于形成良好的界面接触。在此基础上,负载CPN后GF膜的拉伸强度显著提升至11.5倍以上,进一步增强了复合电解质膜的力学性能。

(3)通过调节单体浓度发现,CPN电解质的离子电导率随单体浓度升高而降低,其中CPN(20%)电解质综合性能最优:在25℃下离子电导率为0.657 mS/cm,电化学稳定窗口达4.2 V(vs. Li⁺/Li),界面阻抗适中,兼顾了离子传输效率与结构稳定性。

(4)在应用层面,基于CPN(20%)电解质组装的LFP/CPN(20%)/Li准固态电池在0.5 C倍率下循环200圈后容量保持率为81%,库仑效率稳定在99.6%以上,充放电过电位仅为110 mV且循环过程中极化无明显增大,展现出优异的界面相容性与循环稳定性,在锂金属电池领域具有良好的应用潜力。

参考文献

- [1] LONGO M, GANDOLFO M, PLEBANI N A, et al. Comparative study of photopolymerized gel polymer electrolytes obtained via thiol-ene click reaction for Li metal batteries[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2025, 8(5). DOI:10.1002/eeem2.70028.
- [2] LIU Y H, SHI Z Q, YUE X Y, et al. A transformative molecular muscle solid electrolyte[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2026, 148(1):1 570–1 580.
- [3] NIU H Z, WANG X R, YAN R, et al. Liquid crystal elastomer electrolytes with bifunctional structures engineered by thiol-olefin click chemistry for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 138. DOI:10.1016/j.est.2025.118582.
- [4] LEE J A, KANG H, CHO Y, et al. Conjugation-mediated and polarity-switchable interfacial layers for fast cycling of lithium-metal batteries[J]. *InfoMat*, 2026, 8(5). DOI:10.1002/inf2.70126.
- [5] SCHNEIDER L M, RIAZANOVA A, ZENKERT D, et al. Effect of electrolyte composition on biphasic structural electrolytes for laminated structural batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2024, 7 (19):8 838–8 850.
- [6] LU K, SHAN C L, LI H N, et al. Thiol-ene click chemistry enabled three-dimensional POSS hybrid single-ion conducting polymer electrolytes for dendrite-free lithium metal batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2026, 741. DOI:10.1016/j.est.2025.118582.
- [7] SUN Y K, PAN M, WANG Y H, et al. A facile strategy for constructing high-performance polymer electrolytes via anion modification and click chemistry for rechargeable magnesium batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63 (35). DOI:10.1002/anie.202406585.
- [8] WEN S J, LUO C, WANG Q R, et al. Integrated design of ultrathin crosslinked network polymer electrolytes for flexible and stable all-solid-state lithium batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 47: 453–461.
- [9] WANG Z K, DING W, WANG X Y, et al. Recent progress on enhancing stability and ionic conductivity of polymer electrolytes for lithium-based batteries: A mini review[J]. *Materials Today Chemistry*, 2025, 49. DOI:10.1016/j.mtchem.2025.103102.
- [10] ZHU S S, LI Z X, GAO S L, et al. Reconstructing the Li⁺ solvation structure in quasi-solid polymer electrolyte for stable lithium metal batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 107: 671–681.
- [11] CENGİZ F U, CENGİZ E Ş, ÖZKAYA A R, et al. Advanced flexible and porous gel polymer electrolytes based on a photocross-linked thiol-ene/hydroxyethyl cellulose semi-interpenetrating polymer network for lithium-ion batteries[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2025, 310(11). DOI: 10.1002/mame.202500214.
- [12] YANG X Y, SUN C X, LI R Y, et al. Percolating dynamic ion-conduction network in composite polymer electrolyte for high-performance lithium metal batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 520. DOI:10.1016/j.cej.2025.165754.
- [13] HUANG P Y, WANG X, GUO J, et al. Molecular design of cross-linked single-ion polymer electrolytes enabling robust LiF-rich solid electrolyte interface for stable lithium metal batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2026, 701. DOI:10.1016/j.jcis.2025.138708.
- [14] CAI Y Y, DING W, SMIRNOVA A L, et al. Metal-organic framework ion conductor-based polymer solid electrolytes for long-cycle lithium batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36. DOI:10.1002/adfm.202511014.
- [15] PETRY J, DIETEL M, THELAKKAT M. Semi-interpenetrating network electrolytes utilizing ester-functionalized low T_g polysiloxanes in lithium-metal batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(12). DOI:10.1002/aenm.202403531.
- [16] DUAN S, LU Z T, ZHENG Y, et al. Directionally aligned “mechanical balance” design enables near-frictionless Li⁺ transport in polymer electrolytes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2026, 148(3):2 972–2 984.
- [17] HOU J Z, XIE W W, SHANG L, et al. Nanocrystals with aggregate anionic structure enable ion transport decoupling of chain segment movement in poly(ethylene oxide) electrolytes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(9). DOI: 10.1002/anie.202418783.

(下转第84页)