

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.09.005

氟化聚合物电解质的构筑及其性能调控

贺雅悦¹, 刘冰肖¹, 董效岐¹, 刘轩¹, 陈松¹, 王建业², 李宇婷¹, 谢杰¹

(1. 太原工业学院材料工程系, 太原 030008; 2. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要: 聚氧化乙烯(PEO)基聚合物电解质室温离子电导率较低(通常低于 10^{-5} S/cm), 难以满足固态电池实际应用需求。针对这一问题, 本研究基于分子结构调控思路, 采用自由基原位聚合策略, 以聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)为柔性链段及交联组分、丙烯酸六氟丁酯(HFBA)为氟化功能单体、碳酸乙烯亚乙酯(VEC)为增塑组分, 通过调控三种单体的物质的量比, 构建系列氟化聚合物电解质(FPE), 以优化链段运动能力与离子迁移行为。同时, 以玻璃纤维(GF)膜为支撑体, 增强电解质膜的结构稳定性。结果表明, 当上述三种单体物质的量比为1:2:2时, FPE综合性能最佳: 其玻璃化转变温度为 -39.2°C , 呈现无定形态, 有利于室温离子传输; FPE与玻璃纤维膜(GF)复合后拉伸强度相较GF提升约3.4倍; 室温离子电导率达 2.16 mS/cm , 较PEO体系提升2个数量级; 锂离子迁移数为0.44; 电化学稳定窗口为5.2 V。基于该电解质的磷酸铁锂(LFP)/FPE/Li电池在2 C倍率下循环300圈后容量保持率约80%, 循环过电位稳定, 展现出优异的循环稳定性。该LFP/FPE/Li电池高倍率循环后容量恢复能力较强, 倍率性能最优。该氟化调控及复合策略为高性能氟化聚合物电解质的可控制备及固态锂金属电池的可靠性提升提供了实验依据。

关键词: 锂金属电池; 氟化聚合物; 电解质; 离子传输; 循环性能

中图分类号: TQ152 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)09-0046-11

Construction and performance regulation of fluorinated polymer electrolytes

HE Yayue¹, LIU Bingxiao¹, DONG Xiaqi¹, LIU Xuan¹, CHEN Song¹, WANG Jianye², LI Yuting¹, XIE Jie¹

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

2. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Poly(ethylene oxide)(PEO)-based polymer electrolytes typically exhibit low room-temperature ionic conductivity, generally below 10^{-5} S/cm, which severely limits their practical application in solid-state batteries. To address this issue, this study adopted a molecular structure-based approach and employed a radical in-situ polymerization strategy. Polyethylene glycol diacrylate (PEGDA) was used as the flexible chain segment and crosslinking component, hexafluorobutyl acrylate (HFBA) as the fluorinated functional monomer, and vinyl ethyl carbonate (VEC) as the plasticizing component. By adjusting the molar ratios of three monomers, a series of fluorinated polymer electrolytes (FPEs) was synthesized to optimize segment mobility and ion migration behavior. Additionally, a glass fiber membrane (GF) was used as a support to enhance the structural stability of the electrolyte membrane. The results show that when the molar ratio of the three monomers is 1:2:2, the FPE exhibits the best overall performance. The glass transition temperature is -39.2°C , and it exhibits an amorphous structure, which is conducive to ion transport at room temperature. After being composited with a glass fiber(GF) membrane, the tensile strength of FPE/GF composite membrane increases by approximately 3.4 times compared to GF, and its ionic conductivity at room temperature reaches 2.16 mS/cm , which is two orders of magnitude higher than that of the PEO system. The lithium-ion transference number is 0.44 and the electrochemical stability window is 5.2 V. The lithium iron phosphate(LFP)/FPE/Li cell based on this electrolyte exhibits a capacity retention rate of approximately 80% after 300 cycles at a 2 C, with stable cycling overpotential, demonstrating excellent cycling stability. The LFP/FPE/Li cell

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: 刘冰肖, 博士, 副教授, 研究方向为生物基材料, 功能高分子材料

收稿日期: 2026-07-08

引用格式: 贺雅悦, 刘冰肖, 董效岐, 等. 氟化聚合物电解质的构筑及其性能调控[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(9): 46-56.

HE Yayue, LIU Bingxiao, DONG Xiaqi, et al. Construction and performance regulation of fluorinated polymer electrolytes[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(9): 46-56.

exhibits the best capacity recovery and rate performance after high-rate cycling. This fluorination-regulated and composite strategy provides experimental evidence for the controlled synthesis of high-performance fluorinated polymer electrolytes and the improvement of reliability in solid-state lithium-metal batteries.

Keywords: lithium metal batteries; fluorinated polymer; electrolytes; ion transport; cycling performance

随着全球能源需求量的持续增长和化石燃料燃烧带来的环境污染问题日益严峻,开发高效且绿色的能源存储方案,已成为支撑人类社会可持续发展的重要研究方向。在各类储能体系中,锂金属电池凭借其较高的能量密度、较长的循环寿命以及较低的自放电特性等突出优势,受到广泛关注^[1-2]。然而,液态有机电解液因具备易燃、易挥发以及可能泄漏等特性,存在较为突出的安全风险,进而对电池系统的整体安全性能构成严重影响^[3]。相较于液态体系,固态电解质通常有较好的热稳定性能与机械支撑能力,不易泄漏,能很好地解决电池安全问题^[4]。聚合物固态电解质(SPEs)凭借良好的柔顺性和界面兼容性,以及更好加工成型和规模化制备潜力等特点,成为当前研究的热点方向^[5]。

在聚合物固态电解质体系中,锂离子(Li^+)的迁移与传导主要受聚合物链段的运动状态影响。在非晶区, Li^+ 通过与极性基团(如醚氧基、酯基、腈基等)的络合与解络合实现跳跃式迁移^[6-7];在晶区内, Li^+ 通常借助聚合物链折叠所构建的传输通道发生迁移^[8-9]。现阶段研究普遍认为,降低聚合物的结晶度,增加非晶区比例有助于提升离子电导率。聚氧化乙烯(PEO)作为研究最为广泛的聚合物电解质基体,其醚氧基团可以很好地络合 Li^+ ^[10],且与锂金属负极相容性较好。然而,PEO在室温条件下结晶度通常较高(70%~85%),导致其在室温条件下的离子电导率往往低于 10^{-5} S/cm ,难以满足工程化应用的电化学性能的要求^[11]。此外,PEO的电化学稳定电压窗口相对于其他材料较窄(通常低于约4.0 V),因此很难与高电压正极材料实现匹配与协同应用的工作条件^[12]。

氟化改性已被证实是提升聚合物电解质综合性能的关键策略之一^[13-14]。氟元素因其强电负性与高C—F键能,引入聚合物基体后能从分子层面重塑离子配位环境与界面化学性质^[15-16]。一方面,氟原子的强吸电子效应能削弱 Li^+ 与醚氧等给电子基团的配位强度,促进锂盐解离,同时降低聚合物结晶度、增加非晶区比例,从而改善离子迁移动力学^[17]。另一方面,含氟基团可提高聚合物的抗氧化

电位,有效拓宽电化学稳定窗口^[18-19]。更关键的是,氟元素在电极界面诱导生成富含 LiF 的稳定钝化层;负极侧形成高致密性的固体电解质界面(SEI)膜,可抑制锂枝晶生长与界面副反应,正极侧则构筑稳定的正极电解质界面(CEI)层,有助于缓解过渡金属溶出及电解液氧化分解^[20]。此外,C—F键的高键能还赋予氟化体系良好的热稳定性,使其在宽温域下具备更优的可靠性。然而,现有氟化研究多局限于单一或双组分体系,其过度氟化虽可提升高压耐受性,却常导致电化学性能与离子传导能力之间的矛盾,制约氟化改性聚合物固态电解质的实际应用^[21]。

针对上述瓶颈,本工作基于功能协同分子设计,通过自由基原位聚合构建柔性骨架-氟化功能-增塑调控三元共聚网络:聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)作为含醚氧的交联骨架,提供连续的 Li^+ 迁移路径;丙烯酸2,2,3,4,4,4-六氟丁酯(HFBA)作为多氟侧基功能单体,主导电化学窗口的拓宽与界面钝化层的构筑;碳酸乙烯亚乙酯(VEC)作为含环状碳酸酯结构的增塑共聚单体,其极性羰基有助于促进锂盐解离。为此,本文通过调控三者的物质的量配比(1:1:3、1:2:2、1:3:1),制备了氟化程度不同的氟化聚合物电解质(FPE),系统研究单体配比对聚合物共聚反应、玻璃化转变温度、热稳定性、力学性能、离子电导率、电化学稳定窗口以及磷酸铁锂(LFP)/Li电池长循环性能的影响,旨在为高性能FPE的分子结构设计提供实验依据与理论参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PEGDA:数均分子量约400 g/mol,上海阿拉丁生化科技有限公司;

HFBA:纯度 $\geq 95\%$,上海阿拉丁生化科技有限公司;

VEC:纯度 $\geq 99\%$,上海阿拉丁生化科技有限公司;

氟代碳酸乙烯酯(FEC):纯度 $\geq 98\%$,上海阿拉丁生化科技有限公司;

2,2-偶氮二异丁腈(AIBN):纯度 $\geq 99\%$,上海阿

拉丁生化科技有限公司;

玻璃纤维(GF)膜:孔径 1.2 μm ,山西福梅膜新型材料有限公司;

LFP:深圳科晶智达科技有限公司;

锂片(Li): $\varnothing 14\text{ mm}\times 0.4\text{ mm}$,科路得新能源科技有限公司;

导电炭黑(Super P, SP):密度 160 kg/cm^3 ,科路得新能源科技有限公司;

聚偏氟乙烯(PVDF):纯度 $\geq 99.5\%$,科路得新能源科技有限公司;

N-甲基吡咯烷酮(NMP):纯度 $\geq 99\%$,天津市化学试剂公司;

二次电解液(EC/DEC/LiPF₆):多多试剂科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

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:Bruker Tensor 27,美国 ThermoFisher 公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20,北京恒久实验设备有限公司;

热重(TG)分析仪: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,威格气体纯化科技股份有限公司;

蓝电测试仪:LAND-CT3008A,武汉市蓝电电子有限公司;

接触角测试仪:JC2000D1,上海中晨数字技术设备有限公司。

1.3 FPE与固态电池的制备

FPE 制备:以双官能度醚类单体(PEGDA)作为柔性链段,HFBA 作为氟化单元,VEC 作为增塑剂,通过调控三种单体的摩尔配比,制备具有不同氟化程度的聚合物电解质。首先,在手套箱中,将物质的量比为 1:1:3、1:2:2、1:3:1 的 PEGDA、HFBA 和 VEC 混合均匀,加入引发剂 AIBN(其用量为双键总物质的量的 0.5%)、FEC (100 $\mu\text{L}/\text{g}$,基于单体总质量)以及二次电解液(用量为单体总质量的 30%)搅拌混合均匀后,得到不

同配比的前驱体溶液。随后,用移液器取 100 μL 前驱体溶液,均匀滴加于多孔 GF 膜(直径为 19 mm)上,待溶液利用毛细作用浸润膜孔后,置于 70 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中加热聚合 4 h,即得 GF 膜支撑的 FPE。根据物质的量比不同,样品分别记为 FPE(1:1:3)、FPE(1:2:2)和 FPE(1:3:1)。

LFP 极片制备:将质量比为 8:1:1 的 LFP、导电剂(SP)、黏结剂(PVDF),加入到 NMP 溶剂中,搅拌均匀得到正极浆料,将其均匀涂覆于铝箔表面,随后在 120 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中挥发溶剂。待冷却后,将其裁切成圆片(直径为 12 mm),置于手套箱中备用,活性物质负载量约 2.0 mg/cm^2 。

电池装配流程均在充满氩气的手套箱中完成。根据不同种类的测试需求,将取 100 μL 上述制备的 FPE 前驱体溶液,均匀滴加于 GF 膜,制备不同结构的扣式电池,最后使用封口机在 50 MPa 的压力下压 5~10 s 进行密封。制备的扣式电池结构如下:(1)离子电导率测试采用不锈钢垫片/电解质/不锈钢垫片(SS/FPE/SS)的结构。(2)电化学窗口测试装配叠放顺序为 SS/FPE/Li。(3)全电池测试组装正极材料/电解质/锂负极结构(LFP/FPE/Li)。完成上述叠放与封装后,将电池置于 70 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中进行凝胶化反应 4 h,将对应电池用于后续电化学性能测试。

1.4 测试与表征

1.4.1 FTIR 分析

采用衰减全反射(ATR)技术,将干燥后的 FPE 平整贴覆于 ATR 晶体表面,并施加适当压力以保证样品与晶体之间紧密接触,随后进行分析。研究使用的分析参数如下:扫描范围 4 000~400 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次。

1.4.2 凝胶含量分析

借助索氏抽提手段评估样品的凝胶率,以此反映交联网络所占比例。精确称取 FPE 样品初始质量(记为 m_0),用定性滤纸包覆后转移至抽提套管中,加入二甲基甲酰胺作为回流萃取剂,连续处理 12 h,旨在将体系中未参与交联的溶解性成分(如二次电解液、残留单体、线型大分子链及低聚物)全部清除。将剩余物取出,并在 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空条件下烘干至质量恒定(记为 m_1)。样品的凝胶含量 G 最终按式(1)进行计算。

$$G = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

1.4.3 热力学性能分析

DSC分析:在氮气气氛下进行,温度区间为-80~100℃,升温速率为5℃/min。

TG分析:测试温区为室温至600℃,升温速率设定为10℃/min。

1.4.4 力学性能测试

按照GB/T 1040.3-2006,将FPEs裁为标准长条形试样(10 mm×60 mm)进行拉伸测试,拉伸速率为0.2 mm/min。

1.4.5 接触角测试

采用五点拟合测量方法。将前驱体溶液分别滴加于GF隔膜及聚丙烯隔膜表面,采集液滴在不同位置形成的接触角并进行拟合计算,从而对两类隔膜的润湿特性进行比较分析。

1.4.6 电化学性能测试

线性扫描伏安法(LSV)测试:对SS/FPE/Li电池以5 mV/s的扫描速率在2~6 V电压区间内进行扫描。

电化学阻抗(EIS)测试:在手套箱内组装SS/电解质/SS型纽扣电池。采用频率范围 10^{-1} ~ 10^6 Hz、交流电压振幅5 mV,对电解质的阻抗进行测量。然后使用公式(2)计算电解质的离子电导率。

$$\sigma = L / (R \times S) \quad (2)$$

式中: σ 为离子电导率,单位S/cm; L 为电解质厚度,单位cm; R 为欧姆电阻,单位 Ω ; S 为电极面积,单位 cm^2 。

Li^+ 迁移数(t_{Li^+})测定:采用计时电流法(CA)与EIS联合,组装Li/FPE/Li对称电池,施加10 mV直流极化电压,记录极化前后的电流响应及交流阻抗谱。 t_{Li^+} 由式(3)计算得到。

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_s(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_s R_s)} \quad (3)$$

式中: ΔV 为极化电压,单位mV; I_0 和 I_s 分别为初始与稳态电流,单位mA; R_0 和 R_s 分别为极化前后电解质的阻抗,单位 Ω 。

恒流充放电测试:在30℃下对Li/FPE/LFP电池进行恒流充放电测试,正极活性物质LFP理论比容量为170 mAh/g,电池首先在0.5 C倍率下活化5圈,随后将倍率提升至2 C(单步充/放电理论时长30 min),评估其循环稳定性。

电池倍率性能测试:所有测试均在30℃条件下进行,首先以0.2 C的低倍率对Li/FPE/LFP电池

进行5次初始循环,激活电池。随后在0.5、1、1.5、2 C倍率下各进行5次循环,最后回到0.2 C倍率进行5次循环。

2 结果与讨论

2.1 FPE的制备及物化性能表征

2.1.1 FPE的制备与化学结构表征

为探究柔性骨架、氟化单元与增塑剂三者之间的组成配比对凝胶聚合物电解质宏观性能的调控规律,本研究设计了一系列具有不同氟化梯度的三元共聚体系。在热引发剂AIBN受热分解所产生的自由基引发下,各单体中的碳碳双键被攻击,进而发生共聚反应,形成共价键连接的三维网络结构,如图1所示。该交联网络不仅赋予材料良好的尺寸稳定性,同时其三维骨架能够通过物理缠结和极性相互作用有效束缚液态电解液分子,使整个体系失去宏观流动性,从而转变为均一、自支撑的凝胶态电解质。

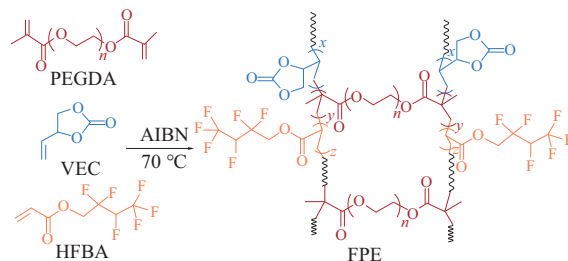


图1 FPE的合成示意图

Fig. 1 Schematic diagram of FPE synthesis

为探究交联产物的化学结构,采用FTIR对单体原料及聚合后的电解质样品进行表征,相应谱图如图2所示。单体的特征吸收峰归属如下:PEGDA在 1734 cm^{-1} 附近出现酯类羰基($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动峰, 1630 cm^{-1} 处为碳碳双键($\text{C}=\text{C}$)的伸缩振动峰, $1055\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 处归属于醚键($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)的伸缩振动;HFBA在约 1290 cm^{-1} 和 1420 cm^{-1} 处显示氟碳键($\text{C}-\text{F}$)的伸缩振动特征;VEC则在 1800 cm^{-1} 附近呈现环状碳酸酯的羰基特征峰。对比聚合前后三组样品的FTIR谱图可知,FPE中位于 1630 cm^{-1} 附近的 $\text{C}=\text{C}$ 振动峰几乎完全消失,表明该体系中的双键基本参与反应。此外,所有聚合后样品在 1800 cm^{-1} 和 1734 cm^{-1} 处仍保留环状碳酸酯和酯类 $\text{C}=\text{O}$ 的特征峰; $1055\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 附近保留 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的特征峰,说明这些官能团在聚合过程中未参与反应,仅作为侧基或骨架结构存在。综上所述,FTIR结果证实了在AIBN热引发下,PEGDA中的双

键参与交联反应,体系主要遵循自由基聚合机理形成三维网络结构。

索氏抽提法测定 FPE(1:1:3)、FPE(1:2:2) 和 FPE(1:3:1) 的凝胶含量分别为 54.9%、50.6%、和 44.6%, 呈现随 HFBA 比例升高而下降的趋势。由于样品中预先引入了质量分数 30% 的二次电解液, 其在抽提过程中被完全去除, 导致实测值偏低。扣除电解液质量分数后重新归一化, 三种配比的聚合物真实交联组分含量分别为 78.5%、72.3% 和 63.7%。以 FPE(1:3:1) 为例, 仍有约 36% 的聚合物组分(包含未反应单体和低聚物等)未能交联, 这一现象可归因于 C—F 键的强吸电子效应降低了聚合物链的活性, 从而在一定程度上抑制了自由基聚合反应的进行。

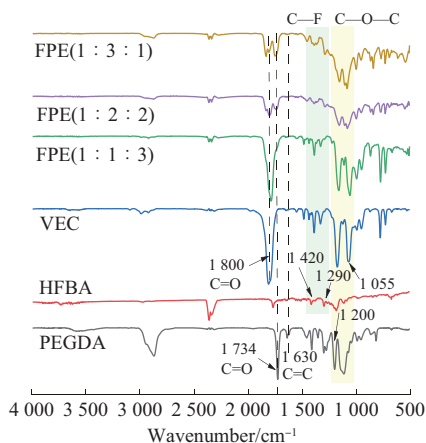


图2 PEGDA、HFBA、VEC、FPE(1:1:3)、FPE(1:2:2)和FPE(1:3:1)的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PEGDA, HFBA, VEC, FPE(1:1:3), FPE(1:2:2), and FPE(1:3:1)

2.1.2 FPE 的热性能分析

玻璃化转变温度(T_g)作为表征链段运动能力的关键热力学参数,对 Li^+ 的传输速率具有决定性影响。为定量评估不同氟化程度下链段运动能力的变化,采用 DSC 对 FPE 系列样品进行了热分析,如图 3 所示。从图 3 可见,三组样品在低温区域均出现热流基线的明显转折,对应典型的玻璃化转变行为。FPE(1:1:3)、FPE(1:2:2) 和 FPE(1:3:1) 的 T_g 分别为 -47.2°C 、 -39.2°C 、 -20.3°C , 呈现随 HFBA 投料比增加而显著升高的趋势。这是由于 HFBA 所含的 C—F 键属强极性共价键,键能较高,其引入不仅大幅提升了聚合物链的极性,还利于与体系中含氢基团(如 PEGDA 链段上的亚甲基)形成分子间氢键。这些强相互作用显著提高了分子链段运动的能垒,

从而抑制了链段的运动能力,导致分子链刚性增加。链段刚性越大,其在热能驱动下克服势垒发生构象转变所需温度就越高,因此 T_g 随着氟化程度的提高而单调上升。FPE(1:3:1) 因氟含量最低,链段运动受限程度较小,其 T_g 远低于室温,有望保证在常温下具备较高的链段活动能力,有利于 Li^+ 的快速传输;而 FPE(1:3:1) 因氟含量较高,链段冻结温度虽显著提高,但其 T_g 仍远低于室温。综上所述, DSC 结果表明,通过调节 HFBA 的掺入比例可有效调控聚合物基体的链段柔顺性,这为进一步优化电解质的离子传导性能提供了重要的热力学依据。

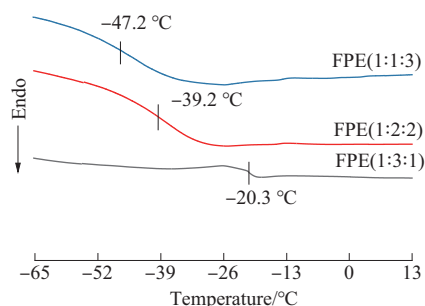


图3 FPE(1:1:3)、FPE(1:2:2)和FPE(1:3:1)的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of FPE(1:1:3), FPE(1:2:2), and FPE(1:3:1)

聚合物电解质的热稳定性是决定锂金属电池安全使用温度范围的关键因素,直接影响电池在高温工况下的循环寿命与可靠性。为此,采用 TG 分析对 FPE 系列样品的热稳定性进行分析,结果如图 4 所示。三组样品在升温初期($80\sim 150^\circ\text{C}$)均表现出微弱的质量损失,主要归因于体系中残留的少量未反应单体的挥发。随后在 $150\sim 350^\circ\text{C}$ 范围内,样品进入缓慢失重阶段,该过程主要对应于 PEGDA 主链与 HFBA、VEC 侧基逐步热裂解并发生交联/重排。不同配比样品在该阶段的热稳定性表现出明显差异:FPE(1:3:1) 的热分解温度最高, FPE(1:2:2) 与 FPE(1:1:3) 次之,这是由于高含量 HFBA 引入了大量高键能的 C—F 键,其强化学惰性显著提高了

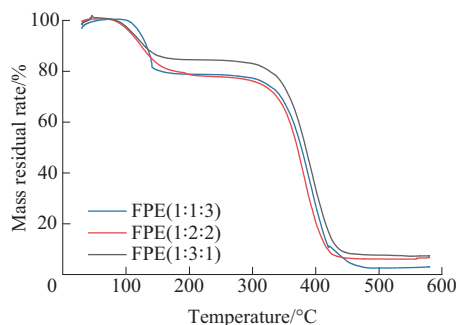


图4 FPE(1:1:3)、FPE(1:2:2)和FPE(1:3:1)的热重分析曲线

Fig. 4 TGA curves of FPE(1:1:3), FPE(1:2:2), and FPE(1:3:1)

聚合物主链的热降解能垒,从而延缓了解析进程。随着温度进一步升高至330~430 °C,所有样品的失重曲线均出现急剧下降的台阶,这对应于聚合物主骨架的大规模热裂解以及挥发性小分子产物的快速逸出。

2.1.3 FPE的隔膜润湿性

为评估前驱体溶液在不同隔膜基材上的铺展与渗透能力,本研究考察了其在GF膜与聚丙烯(PP)隔膜表面的润湿行为,如图5所示,前驱体溶液在不同基材表面的润湿行为存在显著差异。当液滴滴加于GF隔膜表面时(图5a),液滴瞬间吸附在GF中,未出现接触角,这归因于GF膜较高的表面能及其纤维结构所产生的毛细效应,二者协同促进了液体向膜内部的快速渗透。相比之下,液滴滴加于PP隔膜表面时,初始接触角约为39.18°,铺展程度明显受限,反映出PP较低的表面能及较大的固液界面张力所导致的润湿阻力。随着静置时间延长至10 min,液滴逐渐趋于扁平,接触角降至34.87°,表明润湿过程并非瞬间完成,而是一个缓慢演化的动态过程。综合上述结果,GF隔膜对前驱体溶液表现出更优异的润湿亲和性,有利于前驱体的均匀负载与后续原位聚合的充分进行。

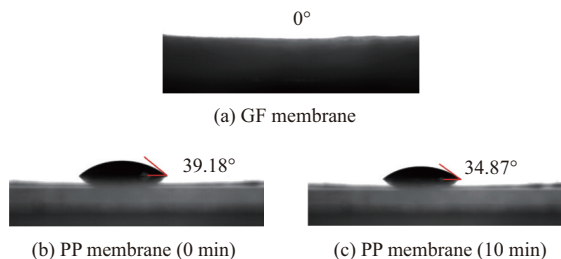


图5 前驱体溶液在GF膜与PP隔膜表面的接触角测试
Fig. 5 Contact angle test of the precursor solution on the surface of the GF and the PP membrane

2.1.4 FPE的力学性能

为评估复合电解质膜的力学性能,将前驱体溶液均匀滴加至裁剪好的GF隔膜表面,固化完成后裁切成宽度为1 cm的条状试样,随后进行拉伸性能测试,获得的应力-应变曲线,如图6所示,未负载电解质的原始GF隔膜拉伸强度仅为约0.40 MPa,强度极低,负载FPE后,三组样品的峰值应力均明显提高。该增强主要源于以下协同机制:前驱体溶液渗入GF隔膜的疏松多孔结构,经原位聚合后填充纤维间孔隙并弥合结构缺陷;同时,原位聚合形成的纤维-聚合物界面键合强化了界面结合,提升了载

荷由基体向纤维骨架的传递效率;此外,填充于孔隙中的聚合物对纤维起到“锚固”作用,有效抑制纤维滑移与脱黏,延缓裂纹的萌生与扩展。其中FPE(1:3:1)的拉伸强度最高,达3.85 MPa(GF膜的9.6倍);FPE(1:2:2)和FPE(1:1:3)分别为1.76 MPa(GF膜的4.4倍)和1.43 MPa(GF膜的3.5倍)。随HFBA含量增加,拉伸弹性模量由190.36 MPa[FPE(1:1:3)]增至381.27 MPa[FPE(1:3:1)],而断裂伸长率组间差异相对较小,表明HFBA主要提升刚性与强度,对延展性改善有限。拉伸强度随HFBA含量增加而递增,归因于HFBA单元携带体积较大的氟化侧链,其强电负性与低极化率特性增强了链间偶极-偶极相互作用及氟原子紧密堆积,从而提高了物理交联密度与内聚能密度。相比之下,VEC作为增塑剂组分,其环状碳酸酯基团虽可参与聚合,但引入后增加了链段自由体积,削弱了分子链间有序排列与链间摩擦力,导致拉伸强度降低。

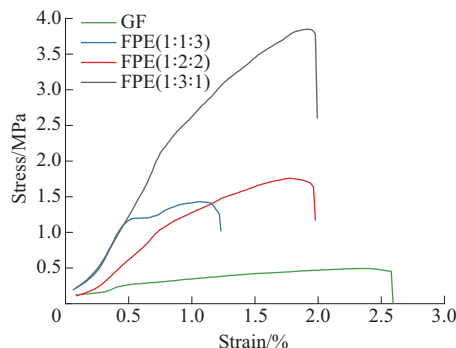


图6 GF膜与负载FPE的GF膜的应力-应变曲线图
Fig. 6 Stress-strain curves of GF membrane and FPE-loaded GF membrane

2.2 FPE的电化学性能表征

电化学稳定窗口是评估聚合物电解质工作电压的关键参数,通过组装Li/FPE/SS扣式电池,对三种FPE样品进行LSV测试,以考察其电化学稳定窗口,如图7所示。由图7可见,三组电池在低过电位区域内均表现出较小的响应电流密度,表明电解质在该电压区间内具有较好的电化学惰性。随着扫描电位逐渐升高,电流密度开始出现明显抬升,反映出电极/电解质界面处电化学反应的增强以及电解质组分氧化分解的逐步启动。FPE(1:1:3)在约4.5 V(相对于Li⁺/Li)处即出现显著的电流上升,随着HFBA投料比的增加,FPE(1:2:2)和FPE(1:3:1)的氧化起始电位均明显提高至约5.2 V和5.4 V(相对于Li⁺/Li),展现出显著拓宽的电化学稳定窗口。

这一提升可归因于氟化单元对聚合物电解质抗氧化能力的有效增强。HFBA中氟原子具有极强的吸电子诱导效应,其引入能够有效降低聚合物主链及侧链中富电子位点(如醚键、酯键中的氧原子)周围的电子云密度,从而削弱这些位点在高电位下与正极发生电子转移的倾向,延缓了电化学氧化分解反应的引发。因此,含氟聚合物基体的氧化分解能垒被有效提高,抗氧化能力获得显著提升,最终实现稳定窗口向更高电压的拓展。上述结果表明,适当提高HFBA含量有助于提升聚合物电解质的电化学稳定性,使其具备与高电压正极材料相匹配的应用潜力。

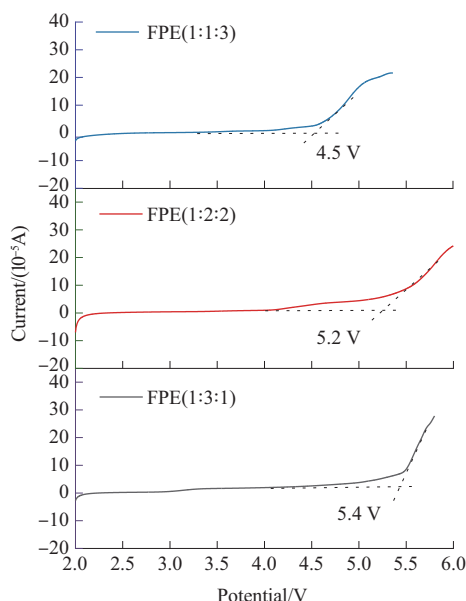


图7 FPE(1:1:3)、FPE(1:2:2)和FPE(1:3:1)的LSV曲线

Fig. 7 LSV curves of FPE(1:1:3), FPE(1:2:2), and FPE(1:3:1)

为定量评估聚合物电解质的离子传导能力,采用EIS对组装的SS/FPE/SS电池进行测试,通过高频区与实轴截距所对应的本体电阻分析电解质的阻抗特性,并依据式(2)计算其离子电导率。图8为三组FPE样品在室温下的Nyquist图(Z' 为阻抗实部, Z'' 为阻抗虚部),由图8可见,各样品在高频区域与实轴的交点均较小,表明其欧姆电阻均处于较低水平。其中,FPE(1:1:3)、FPE(1:2:2)和FPE(1:3:1)的阻抗值分别为11.53、10.59 Ω 和17.8 Ω 。基于上述阻抗值计算得到三组样品的离子电导率如图9所示。FPE(1:1:3)离子电导率为1.99 mS/cm, FPE(1:2:2)的为2.16 mS/cm, FPE(1:3:1)的为1.29 mS/cm。上述结果表明,适量HFBA的引入有助于提升离子传导能力,但过高的HFBA含量则产生不利影

响:氟原子的强吸电子诱导效应会降低聚合物链上醚氧位点的电子云密度,削弱其对 Li^+ 的配位能力,促使 Li^+ 与阴离子缔合形成紧密离子对而非解离为自由迁移离子,从而导致有效载流子浓度下降。在此情况下,即使链段运动能力未发生显著变化,自由 Li^+ 浓度的降低仍会直接抑制离子电导率。

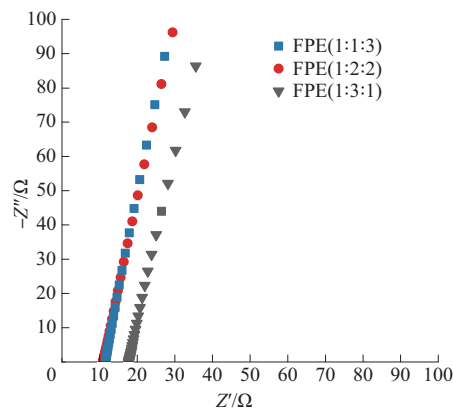


图8 FPE(1:1:3)、FPE(1:2:2)和FPE(1:3:1)的Nyquist图

Fig. 8 Nyquist plots of FPE(1:1:3), FPE(1:2:2), and FPE(1:3:1)

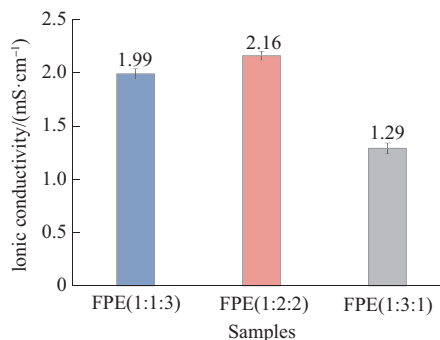
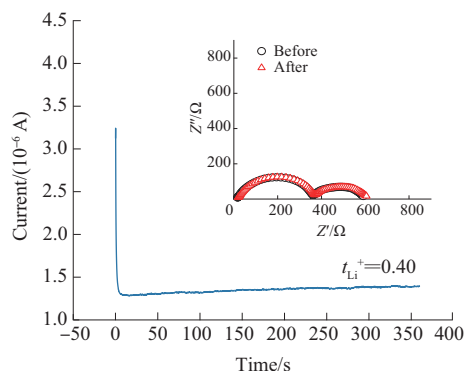


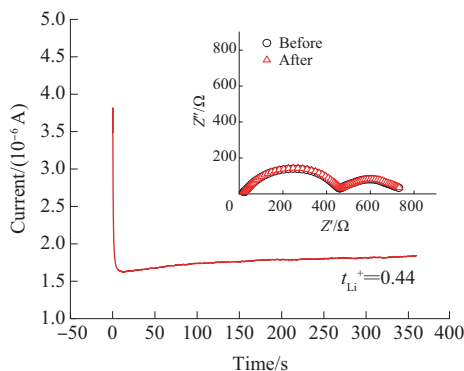
图9 FPE(1:1:3)、FPE(1:2:2)和FPE(1:3:1)的离子电导率

Fig. 9 Ionic conductivities of FPE(1:1:3), FPE(1:2:2), and FPE(1:3:1)

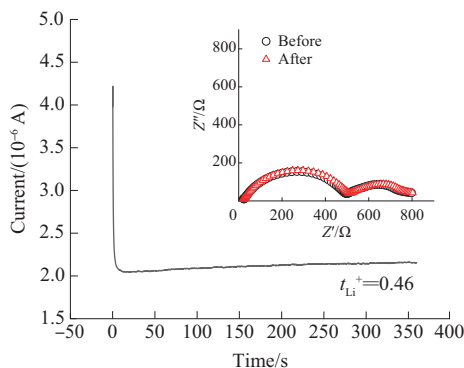
Li^+ 迁移数反映了 Li^+ 在总电流传导中的贡献比例,是评估电解质动力学性能的重要参数。 $\text{Li}/\text{FPE}/\text{Li}$ 电池的电流-时间曲线如图10所示,测定FPE(1:1:3)、FPE(1:2:2)和FPE(1:3:1)的 t_{Li^+} 分别为0.40、0.43和0.46,随HFBA含量增加呈单调上升趋势。这归因于氟化侧基的强吸电子效应削弱了 Li^+ 与醚氧基团的配位作用,促进了更多自由 Li^+ 的释放与参与传导。然而, t_{Li^+} 的上升趋势与 T_g 随氟化程度提高而升高的变化形成竞争关系:前者有利于载流子浓度增加,后者则抑制链段运动。相较于FPE(1:1:3),FPE(1:2:2)样品 T_g 仅升高8 $^{\circ}\text{C}$,链段运动仍维持在较高水平, t_{Li^+} 提升对电导率的促进作用占主导;随HFBA含量继续增加,FPE(1:3:1)样品 T_g 大幅跃升近



(a) Li/FPE(1:1:3)/Li



(b) Li/FPE(1:2:2)/Li



(c) Li/FPE(1:3:1)/Li

图10 Li/FPE/Li电池的电流-时间曲线(插图为极化前后的EIS谱图)
Fig. 10 The current-time curves of Li/FPE/Li cells (the insets show the EIS spectra before and after polarization).

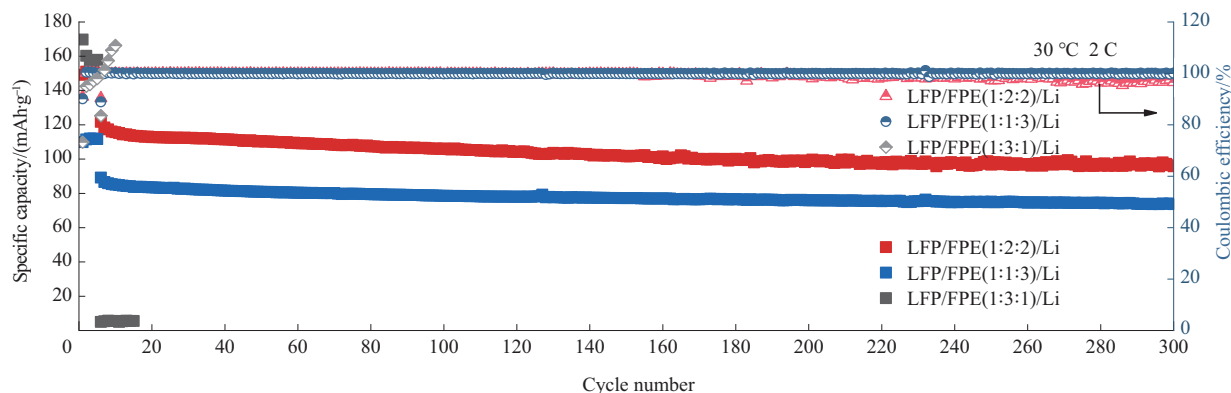
19℃,链段运动严重受限, t_{Li^+} 的增幅已不足以抵消迁移率下降的负面影响,电导率转而降低。FPE(1:2:2)之所以呈现最高离子电导率,正是因为它在 t_{Li^+} (0.44)与 T_g (-39.2℃)之间取得了相对最优的平衡。

2.3 氟化准固态电池的电化学性能

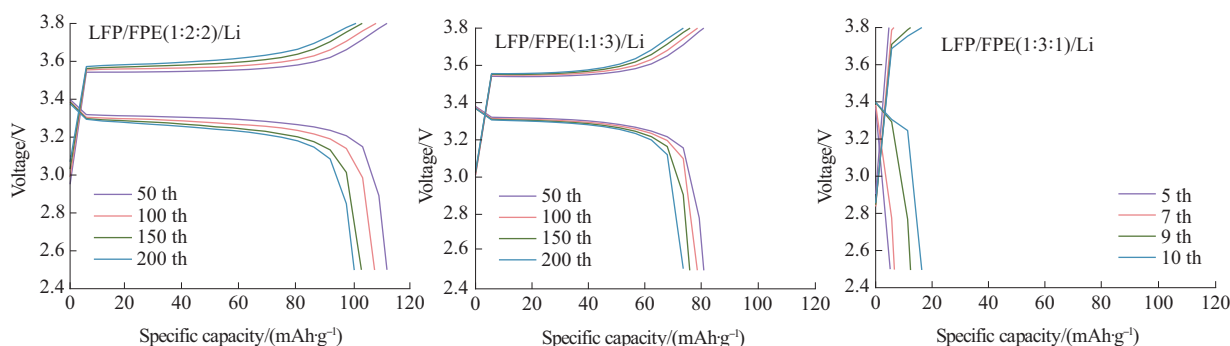
为系统评价FPE基聚合物电解质在锂金属电池中的实际应用潜力,在30℃下对LFP/FPE/Li电池循环性能进行了测试,如图11a所示,前5圈以0.5 C (1 C=170 mAh/g)的电流密度进行活化,随后

切换至2 C(理论上30 min即可完成一次充放电循环)进行长期循环测试。由图11a可知,LFP/FPE(1:2:2)/Li电池在整个循环过程中表现出较为优异的容量保持能力。在第50、100、200周及300周循环后,其放电比容量分别为110.5、106.2、99.1 mAh/g及95.8 mAh/g,300周后容量保持率约为80%,表明该体系在2 C高倍率下具有稳定的循环性能。这一性能优势可归因于适量HFBA的引入能够弱化 Li^+ 与聚合物链及阴离子之间的相互作用能垒,降低离子传输的活化能,从而促进 Li^+ 在电解质基体中的快速迁移。与此同时,图11b为FPE(1:2:2)在不同循环周数下的充放电电压曲线。可见各周次的充放电平台高度基本一致,平台电位差(即极化过电位)随循环次数的增加变化甚微,表明电池在长循环过程中界面极化未发生明显累积。这一结果进一步证实了适量氟化改性有助于构建稳定的电解质/电极界面,从而延长电池的循环寿命。相比之下,LFP/FPE(1:1:3)/Li电池的循环稳定性虽尚可,但其初始容量较低,由于体系中HFBA比例偏低,氟化单元对 Li^+ 溶剂化结构的调控作用有限,离子传输效率的提升效果不足,导致在高倍率循环过程中容量较低。FPE(1:3:1)体系则表现出更为严重的性能退化:2 C电流密度下放电比容量仅约3.54 mAh/g(图11d),远低于前两者。该现象源于过量HFBA带来的不利影响:过多的氟原子通过强吸电子效应显著降低了聚合物链上醚氧位点的电子云密度,削弱了其对 Li^+ 的配位能力,离子传输通道受阻,最终导致极化过高容量无法有效释放。综上,适度的氟化改性是实现高倍率下长循环稳定性的关键,而过低或过高的HFBA含量均会导致电化学性能的显著退化。

为进一步评估FPE在高倍率条件下的应用潜力,将组装好的LFP/FPE/Li固态全电池置于30℃下进行倍率性能测试。首先以0.2 C的小电流密度进行5次预循环,以实现电极材料的充分活化,随后将倍率依次提升至0.5 C、1.0 C、1.5 C和2.0 C,各倍率下分别进行5次循环测试;最后再返回至0.2 C并重复5次循环,以评估电池在经历高倍率后的容量恢复能力,如图12所示。从图12中可以清晰看出,随着倍率由0.2 C逐步提高至2.0 C,三组电池的放电比容量均呈现下降趋势。这一现象



(a) Cycling performance of the LFP/FPE/Li cells



(b) Voltage-capacity curves of Li/FPE(1:2:2)/Li

(c) Voltage-capacity curves of Li/FPE(1:1:3)/Li

(d) Voltage-capacity curves of Li/FPE(1:3:1)/Li

图 11 LFP/FPE/Li 电池在 30 °C、2 C 下的循环性能和电压-容量曲线

Fig. 11 Cycling performance and voltage-capacity curves of the LFP/FPE/Li cells at 30 °C and 2 C

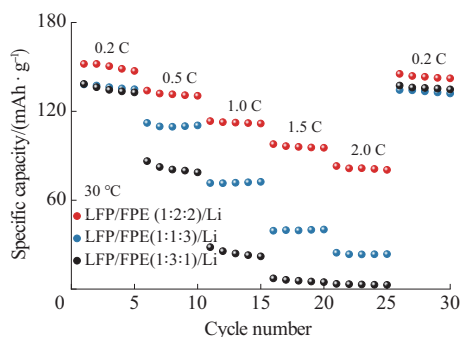


图 12 LFP/FPE(1:2:2)/Li、LFP/FPE(1:1:3)/Li 和 LFP/FPE(1:3:1)/Li 电池的倍率性能

Fig. 12 Rate performance of LFP/FPE(1:2:2)/Li、LFP/FPE(1:1:3)/Li 和 LFP/FPE(1:3:1)/Li cells

源于高倍率下 Li^+ 在聚合物电解质体相及电极/电解质界面处的传输动力学受限:大电流密度加剧了欧姆极化与浓差极化,导致活性物质利用率降低,从而表现为容量衰减。然而,三组体系在容量衰减幅度及可逆性方面表现出显著差异。其中,FPE(1:2:2)在全部测试倍率下均展现出最优的容量保持能力。在 0.2 C 低倍率下,其放电比容量可达约 154 mAh/g,当倍率升高至 2 C 时,仍能维持约

90 mAh/g 的可逆容量,容量保持率较高。在高倍率测试结束并回归至 0.2 C 后,其比容量能够迅速恢复至接近初始水平,表明该配比所构建的电解质网络在倍率波动过程中具有优异的耐受性,电极/电解质界面结构的稳定性及离子传输的可逆性均较为理想。这一性能优势可归因于 FPE(1:2:2)中适量 HFBA 的引入对 Li^+ 溶剂化结构的优化作用,有效降低了离子迁移的活化能垒,从而促进了高倍率下的快速离子传导。相比之下,FPE(1:1:3)的倍率性能居中。尽管其在 0.2 C 下亦能实现较高的初始容量,但随着倍率升高,容量衰减趋势较为明显,而 FPE(1:3:1)则表现出最差的倍率性能,其在 2 C 高倍率下的可逆容量几乎接近于 0。因此,适度的氟化改性[FPE(1:2:2)]能够在离子传输效率与界面稳定性之间实现最佳平衡,从而赋予电池优异的高倍率性能与容量恢复能力;而氟化不足或过量均会导致倍率性能的劣化。

3 结论

(1)本研究采用 AIBN 引发的自由基原位聚合策略,以 PEGDA 为交联柔性骨架、HFBA 为含氟功能

单体、VEC为增塑剂,通过调控三者的进料物质的量比,成功制备了GF膜支撑的系列FPE。聚合过程中双键打开交联形成三维网络结构。

(2)该系列FPE均呈现无定形态,其中FPE(1:2:2) T_g 低至 $-39.2\text{ }^{\circ}\text{C}$,为室温下 Li^+ 的快速迁移提供了有利的动力学条件。在力学性能方面,与纯GF(拉伸强度 0.40 MPa)相比,FPE(1:2:2)的拉伸强度(1.76 MPa)提升了约3.4倍,而FPE(1:3:1)的拉伸强度则提升了约8.6倍,表明不同对比对增强效果影响显著。同时纤维网络对前驱体溶液的良好浸润性确保了电解质/电极界面的紧密贴合。

(3)电化学性能评估表明,FPE(1:2:2)的综合指标最优:电化学稳定窗口拓宽至 5.2 V (相对于 Li^+/Li), t_{Li^+} 为 0.44 ,室温离子电导率达 2.16 mS/cm ,兼顾了高离子传导能力与宽电压耐受性。

(4)基于FPE(1:2:2)组装的LFP/FPE/Li电池表现出优异的倍率适应性与长循环稳定性:在 2 C 高倍率下循环300圈后容量保持率约为 80% ,且循环过程中过电位波动小;经高倍率循环后,该体系容量恢复能力最为突出。上述结果为通过分子组成设计优化聚合物电解质综合性能提供了可行路径,对推进固态锂金属电池的实际应用具有参考价值。

参考文献

- [1] DENG W, QIU B, CHEN J H, et al. Understanding the degradation complexity of ultrahigh-energy lithium metal batteries[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2026, 10(5):315–331.
- [2] WEINTZ D, WERRES M, HORSTMANN B, et al. Nanoengineering of non-aqueous liquid electrolyte solutions for future lithium metal batteries[J]. *Nature Nanotechnology*, 2026, 21(3):336–351.
- [3] PENG H H, LIU D, WANG Z A, et al. Concentration-tailored interphase engineering in solid-state polymer electrolytes for high-voltage lithium metal batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2026, 14(11):6 613–6 621.
- [4] CUI M Y, YUAN S S, JIN B, et al. A thin sandwich-structured solid polymer electrolyte enabling high-rate lithium metal batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36(45). DOI: 10.1002/adfm.75301.
- [5] FU C, CAO H F, ZHANG H K, et al. A polyurea-crosslinked gel polymer electrolyte for solvation and interphase regulation in lithium metal batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2026, 65(25). DOI:10.1002/anie.8382245.
- [6] GUO R J, LI Z X, GUO Y M, et al. Surpassing the conductivity-conversion trade-off in plasticizer-rich poly(1, 3-dioxolane) electrolytes via an efficient initiator[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2026, 117:436–445.
- [7] ZHANG Y, YU L, ZHOU H Y, et al. Dual in situ cured solid-state polymer electrolytes for lithium metal batteries[J]. *Journal of Materials Science*, 2026, 61(13):8 774–8 787.
- [8] TANG J H, WANG R, QI Z B, et al. Enhancing energy storage performance of all-organic dielectrics by constructing semi-interpenetrating polymer network structure via in situ polymerization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2026, 533. DOI: 10.1016/j.cej.2026.174557.
- [9] 李娜,秦舒浩,邵会菊,等. PVDF基固态聚合物电解质晶相调控研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2025, 53(9):227–232.
- LI Shan, QIN Shuhao, SHAO Huiju, et al. Research progress on crystal phase modulation of PVDF-based solid polymer electrolytes[J]. *Engineering Plastics Application*, 2025, 53(9): 227–232.
- [10] BAJAJ R, DARJAZI H, GASTALDI M, et al. Role of cyclic carbonates in enhancing UV-crosslinked PEO-PEC electrolytes for room-temperature lithium metal batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2026, 674. DOI:10.1016/j.jpowsour.2026.239777.
- [11] WU Y L, et al. Design for an interface in oxyhalide-based all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2026, 148(16):16 726–16 736.
- [12] HUANG R, XIANG L R, BIAN F P, et al. Design of cross-linked polymer deep eutectic electrolytes for high-voltage long-cycle lithium metal batteries via solvation regulation of polymerizable deep eutectic solvent monomers[J]. *Advanced Energy Materials*, 2026, 16(17). DOI:10.1002/aenm.202505218.
- [13] YANG Z X, WANG J Y, TIAN Z, et al. Fluoroacetonitrile-based gel polymer electrolytes for fast-charging lithium metal batteries[J]. *Advanced Science*, 2026, 13(42). DOI: 10.1002/advs.75528.
- [14] LEE Y, JEON I, KIM J H, et al. Fluorinated ether-anchored solid polymer electrolyte for lithium metal batteries for low-temperature adaptability[J]. *Energy Storage Materials*, 2026, 88. DOI:10.1016/j.ensm.2026.105088.
- [15] ZHU Z X, WU X B, XU H, et al. Molecular engineering of fluorinated hybrid gel polymer electrolytes enables ultra-wide-temperature operation of high-voltage lithium metal batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2026, 16(15). DOI: 10.1002/aenm.202506074.
- [16] HE Y Y, ZHU S S, GAO S L, et al. Fluorinated polymer electrolyte via dual-salt coupling for solid-state lithium metal batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2026, 14(20): 12 256–12 265.
- [17] 杨雯茜.新型氟化耐高压聚合物固态电解质的制备及其在锂金

- 属电池中的应用[D].成都:电子科技大学,2025.
- YANG Wenxi. Novel fluorinated high-voltage solid-state polymer electrolytes prepared for lithium metal batteries[D]. Cheng+du: University of Electronic Science and Technology of China, 2025.
- [18] 陈泽华,杜丽.氟化碳酸酯基准固态聚合物电解质的性能[J]. 电池,2025,55(3):451–455.
- CHEN Zehua, DU Li. Performance of fluorinated carbonate-based quasi-solid polymer electrolyte[J]. Battery Bimonthly, 2025, 55 (3):451–455.
- [19] 李忠涛,王艺谋,都玉婷,等.原位氟化凝胶电解质构筑界面稳定的高压锂电池[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2025,49 (5):210–219.
- LI Zhongtao, WANG Yimou, DU Yuting, et al. In-situ polymerized gel electrolyte for constructing interface-stable high-voltage lithium batteries[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2025, 49(5):210–219.
- [20] SHEN J Q, UNIVERSITY N, et al. Fluorinated gel polymer electrolytes based on deep eutectic electrolytes for high-voltage lithium metal batteries[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2026, 8(12):9 322–9 331.
- [21] WANG F H, ZHONG J, GUO Y Q, et al. Fluorinated nonflammable in situ gel polymer electrolyte for high-voltage lithium metal batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(33):39 265–39 275.