

利用剪切力构建具有高离子电导率的花状球晶 PEO 基复合固态电解质

为应对高能量密度、高安全性电化学储能体系的发展需求，大量研究开始致力于开发锂金属固态电池，其核心关键在于固态电解质。聚合物固态电解质因具有卓越的柔韧性、良好的界面相容性以及易加工特性，被视为商业全固态锂电池最有前景的材料之一。然而聚合物固态电解质室温离子电导率和电化学稳定性欠佳，阻碍了其在工业领域的规模化应用。在过去三十年，基于聚环氧乙烷（PEO）的聚合物固态电解质受到了深入研究，然而其室温离子电导率通常只有 $\sim 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 。同时有研究表明，PEO 基聚合物固态电解质内部形成取向性分子链构成的结晶区域可以显著增加离子传输路径的数量，从而有可能提高离子电导率。

针对上述科学问题和发现，课题组博士研究生王晓飞在刘昊教授和廖立兵教授的指导下，以调控 PEO 分子链在重结晶过程中的取向为基本思想，通过对前驱体浓溶液挥发结晶施加外部剪切应力制备出了具有独特花朵状球晶形态的高度结晶取向聚合物固态电解质，并在此基础上进一步引入锂化蒙脱石制备出兼具综合性能优异的复合聚合物固态电解质（CSPE）。本研究主要结论如下：

1. 通过剪切诱导 PEO 分子链的重结晶过程首次制备出了具有花朵状球晶形貌的 PEO 基全固态聚合物电解质，其室温离子电导率达到 $1.70 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ，这是目前报道的纯 PEO-Li 盐全固态聚合物电解质膜的最高室温离子电导率。

2. 进一步引入锂化蒙脱石 (MMTLi)，该聚合物电解质保持了较高室温离子电导率，同时其电化学稳定性、热稳定性、机械强度均有了显著提升。组装的 Li/CSPE/Li 对称全固态电池可在室温下稳定循环 800h 以上；CSPE 电解质膜不易被酒精灯点燃，同时其抗拉强度达到 7.6Mpa，均优于不添加 MMTLi 的情形。

3. 对于同类型复合聚合物电解质的无机组分，MMTLi 具有显著的成本优势，其独特的二维纳米片层结构和表面电荷特性具有进一步改性优化的潜力。

4. 制备的 CSPE 电解质膜成功构建了全固态锂金属电池。LiFePO₄/CSPE/Li 全固态电池可在 25°C 下以 0.1 C 的速率放电 154 mAh/g，同时在 0.2C 下循环 200 圈后保持 82%容量 (125 mAh/g)。

这项工作加深了我们对结晶态 SPE 中离子传导的理解，并探索了粘土矿物填料在电化学储能中的应用前景，为高性能结晶态 SPE 的开发提供了一种可行策略。

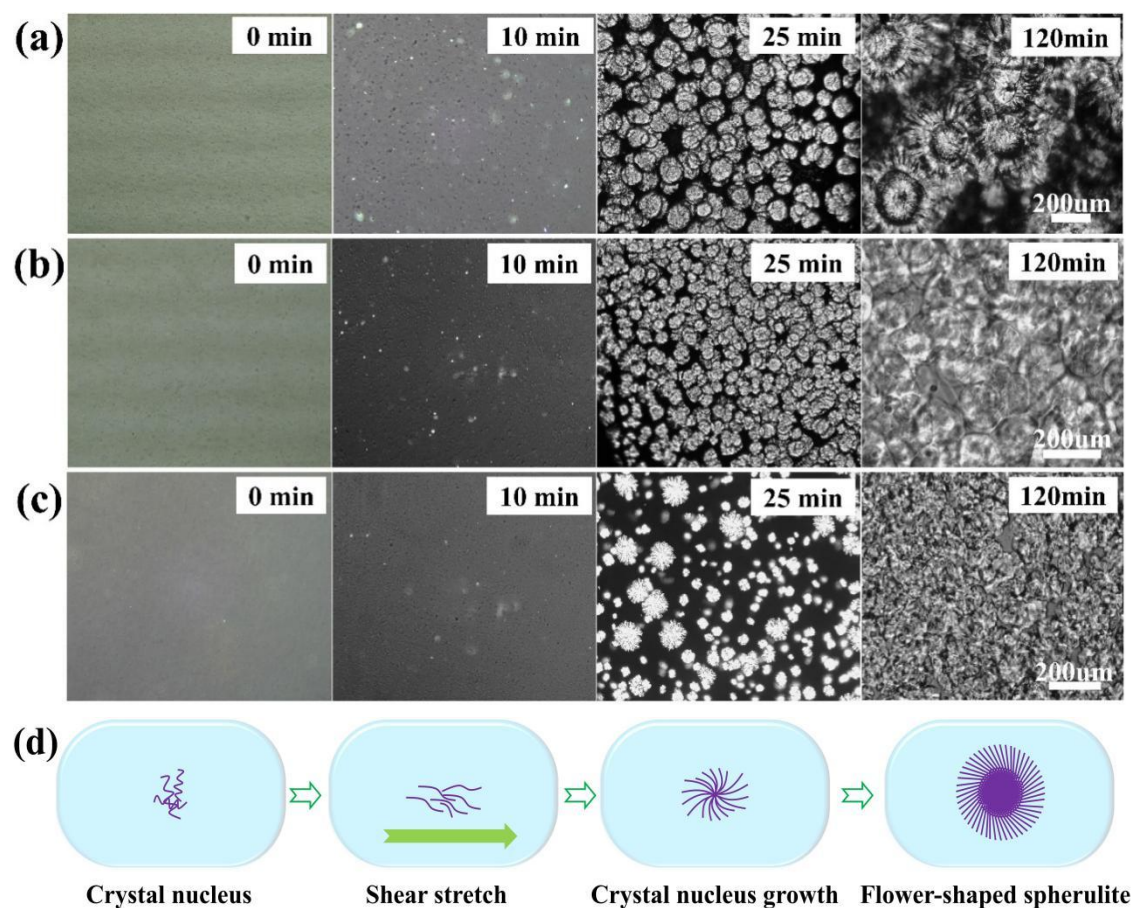


图 1. 刮涂 10wt% PEO-LiTFSI 浓溶液 (a)、浇铸 10wt% PEO-LiTFSI 浓溶液 (b) 以及浇铸 4wt% PEO-LiTFSI 稀溶液 (c) 所生成球晶生长过程的光学显微镜图像； (d) 花状球晶形成机制示意图。

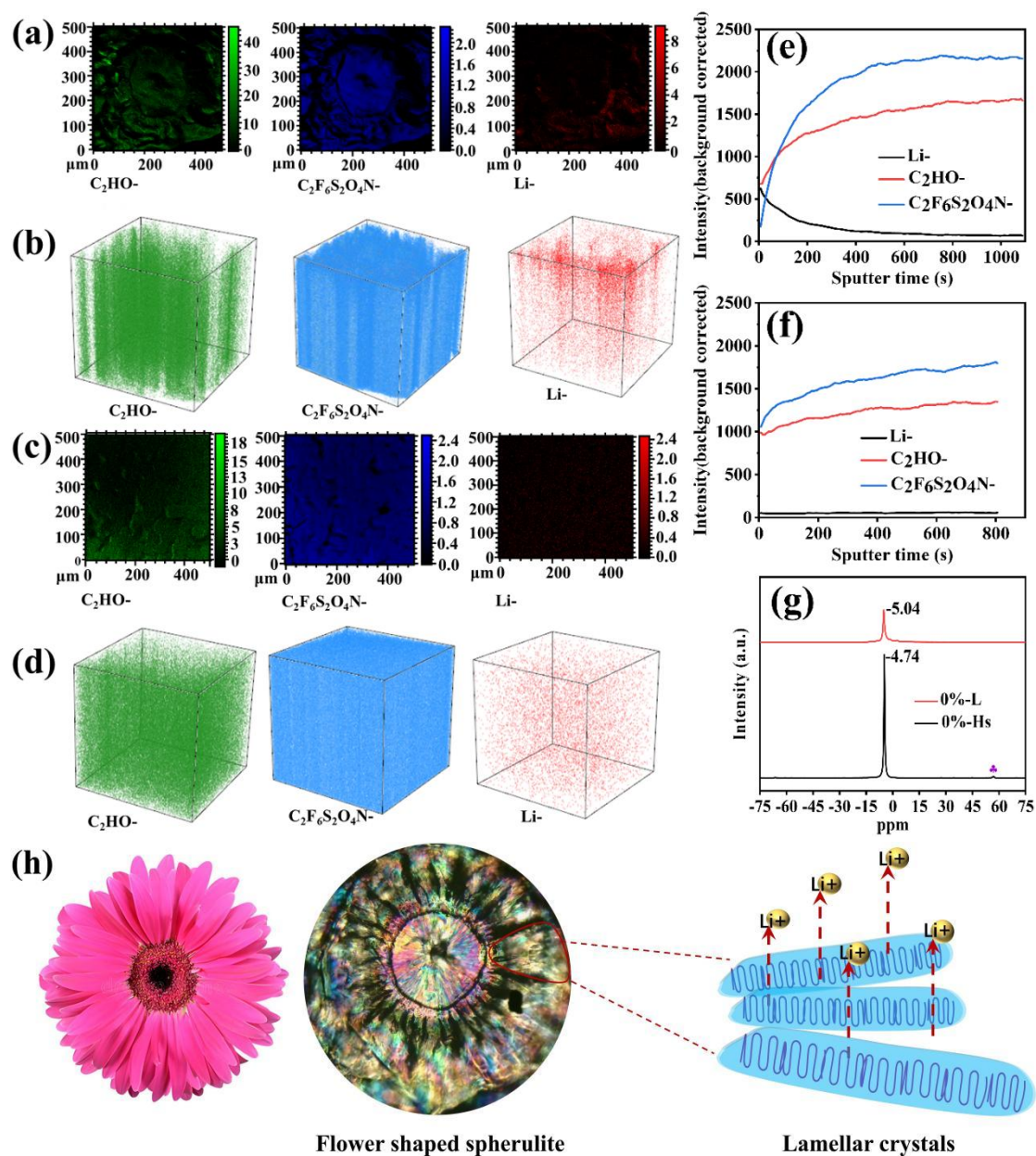


图 2. 0%-Hs 中 Li⁺ 传导机制的研究与分析。图 (a) 为通过 TOF-SIMS 测试得到的 0%-Hs 在负离子模式下的 2D 图像, 图 (b) 为相应的 3D 视图, 图 (c~d) 为 0%-L 样品的相同测试。0%-Hs 和 0%-L 的 TOF-SIMS 深度剖面图分别为 (e) 和 (f), (g) 为 0%-Hs 和 0%-L 样品的 ⁷Li 核磁共振谱。图 (h) 为花状球晶的偏光显微镜 (POM) 图像及 Li⁺ 离子传导路径示意图。

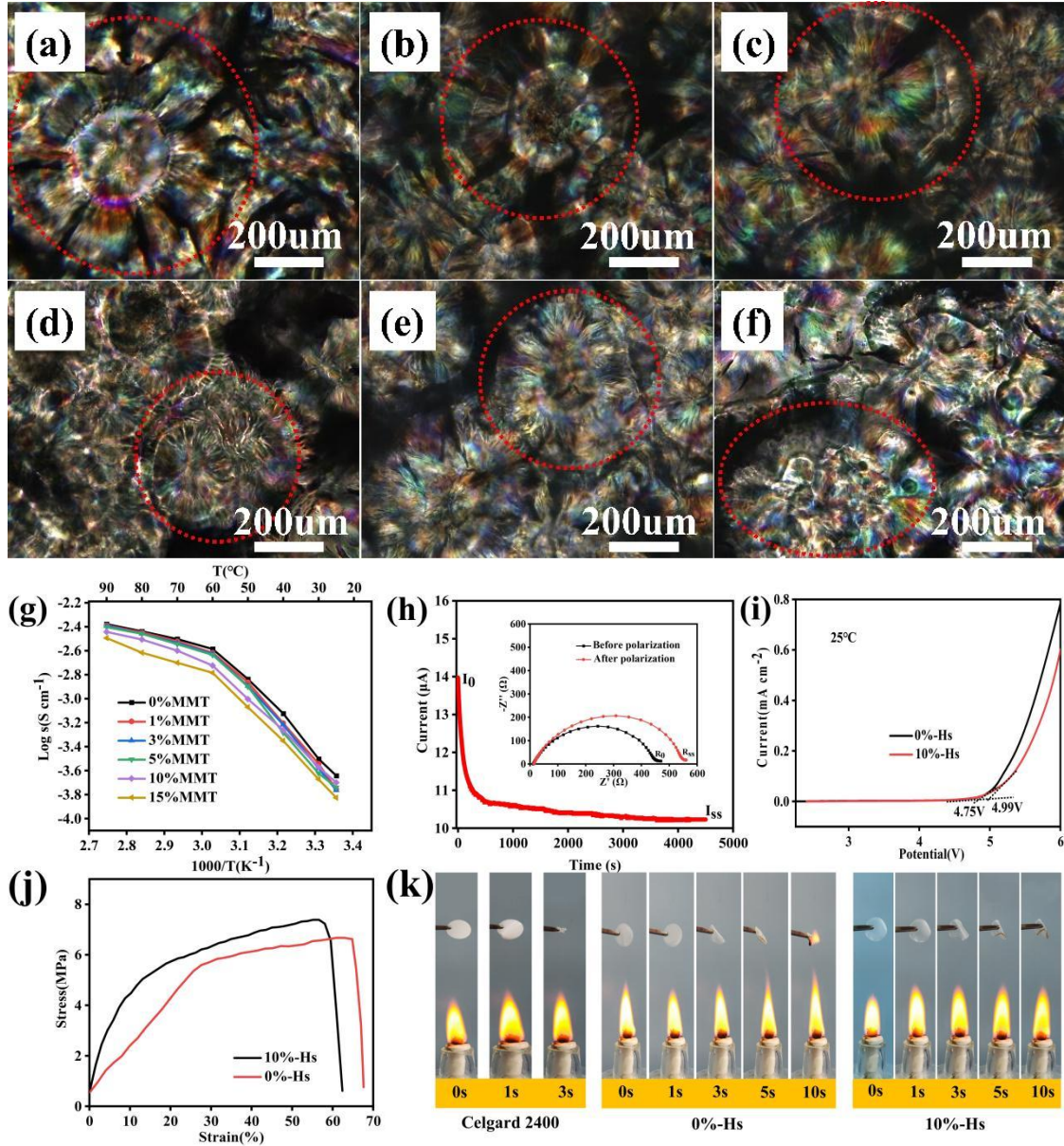


图 3. 图 (a~f) 为掺杂 1wt%-15wt% MMT 的样品的偏光显微镜图像；图 (g) 为复合固体聚合物电解质的离子电导率与温度的关系曲线；图 (h) 为施加 10 mV 激励电压的 Li/10%-Hs/Li 对称电池的计时电流法曲线，插图是对称电池极化前后的交流阻抗谱；图 (i) 为 0%-Hs 和 10%-Hs 样品的线性扫描伏安曲线；图 (j) 为 0%-Hs 和 10%-Hs 样品的应力-应变曲线；图 (k) 为 CSPE 与商用隔膜的燃烧实验。

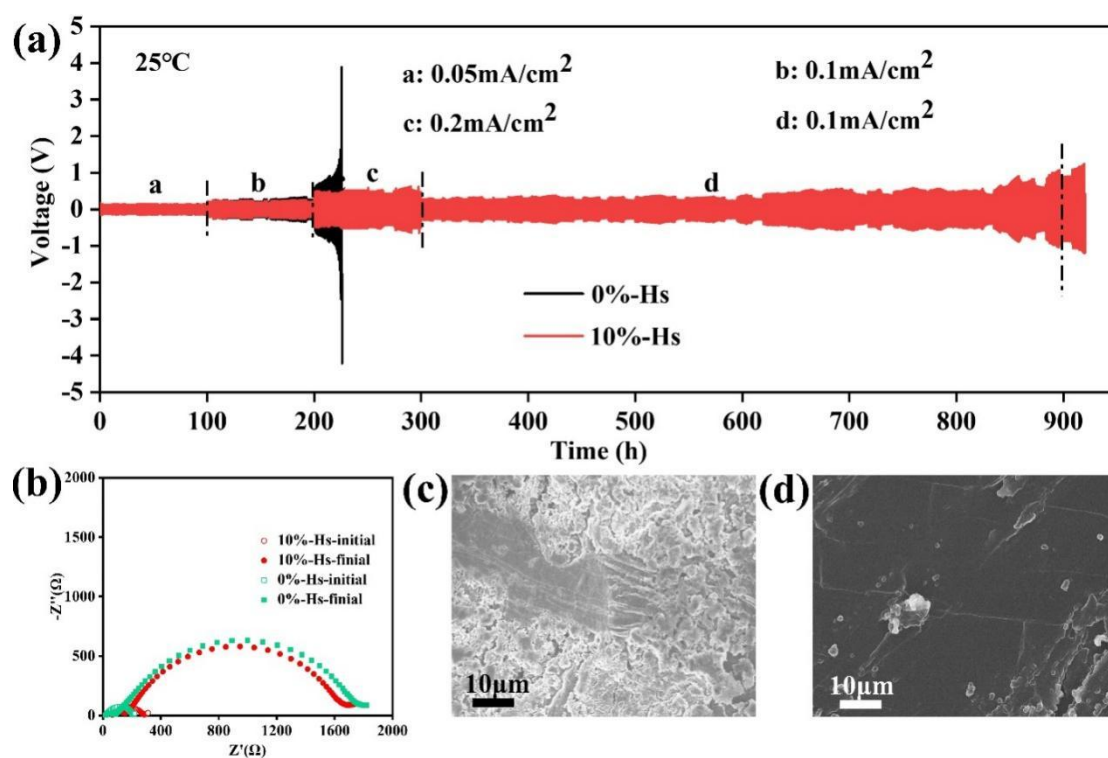


图 4. 图 (a) 为在室温、不同电流密度下 Li/0%-Hs/Li 和 Li/10%-Hs/Li 对称电池进行 2 小时周期的锂沉积/剥离循环时的电压曲线；图 (b) 为锂对称电池在循环前后的交流阻抗谱，(c~d) 循环后的相应锂箔的表面形貌。

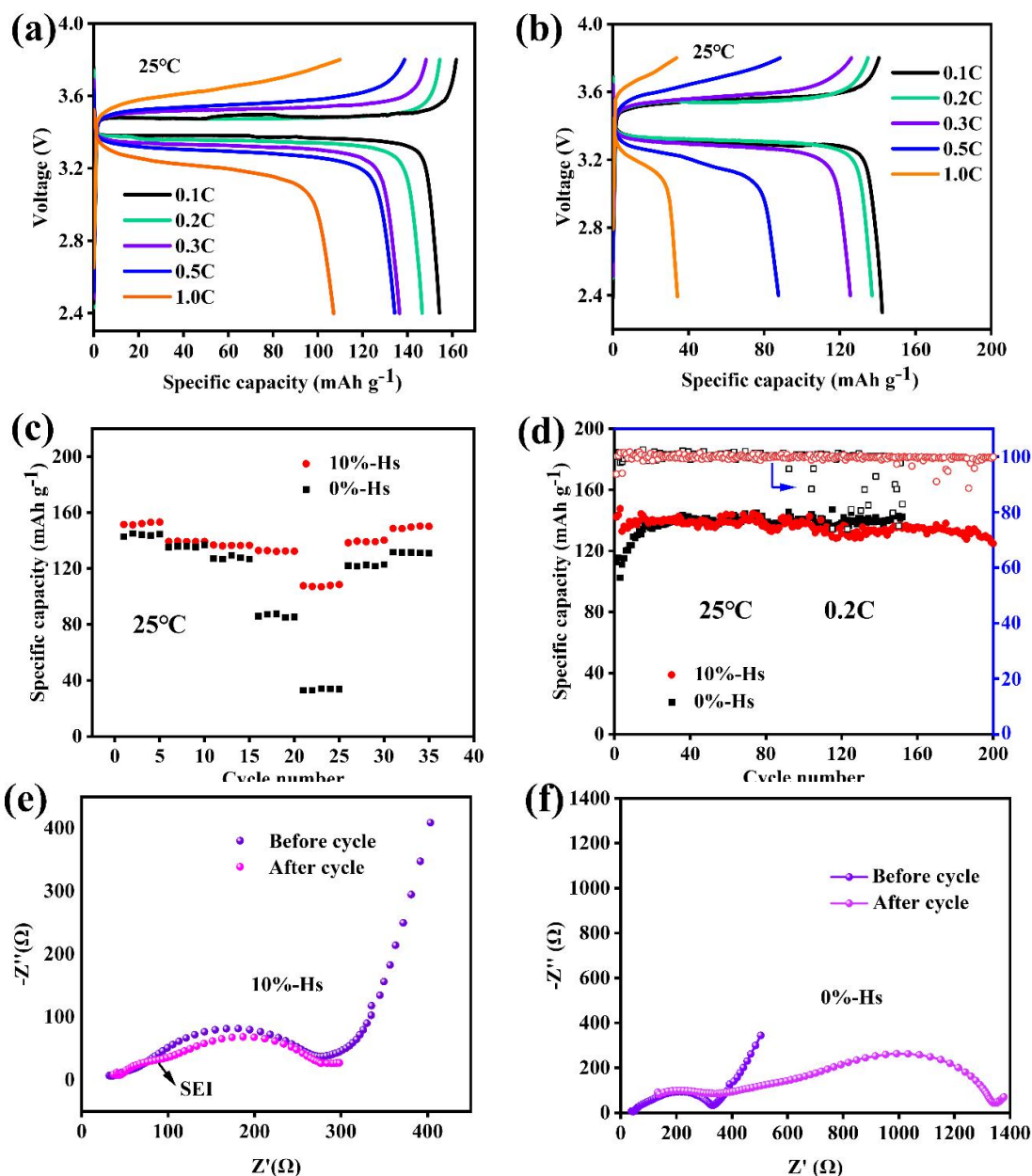


图 6. LFP|10%-Hs|Li 和 LFP|0%-Hs|Li 全固态电池的电化学性能。图 (a~b) 分别为 LFP|10%-Hs|Li 和 LFP|0%-Hs|Li 电池在 0.1 C、0.2 C、0.3 C、0.5 C 和 1.0 C 下的充放电曲线，图 (c~d) 为相应的倍率和循环性能，图 (e~f) 为电池循环前后的阻抗对比情况。

上述研究成果发表于中科院一区 top 期刊《Chinese Chemical Letters》
上: Xiaofei Wang, Shuonan Wang, Zhangkuo Han, Jiahan Zheng, Yu Chen,

Libing Liao, Hao Liu. Shear-engineered flower-like spherulites enable record ionic conductivity of PEO-based electrolytes for solid-state lithium batteries[]], Chinese Chemical Letters, 2025.
<https://doi.org/10.1016/j.cclet.2025.111434>. [IF2025=8.9]