

锂金属电池原位引发聚-1,3-二氧六环凝胶电解质及其性能

武佳龙¹, 肖云菲¹, 郭云馨¹, 李 瑀^{1*}

(1.北京化工大学材料学院, 北京市, 100029; *通讯作者, liyuajde@tju.edu.cn)

摘 要: 由于商业液体电解质中锂枝晶生长不受控制的问题, 高能量密度的锂金属电池的实际应用难以应用。在此, 我们设计了一种原位聚合的聚-1,3-二氧六环(PDOX) 基准固体聚合物电解质, 系统探究了其结构特性与电化学性能。PDOX中DOX单体聚合形成的三维无序网络结构具有更低结晶度与更高链段柔顺性, 为锂离子提供了连续迁移通道。PDOX基LiFePO₄||Li电池在900次循环后容量保持率达101.6%, N90||Li电池300次循环后仍保持83.1%容量; 其电化学稳定窗口提升至5.0 V, 临界电流密度下对称电池运行时间达2800 h。尽管PDOX离子电导率略低导致初始比容量稍逊, 但高倍率(5 C)循环后容量可完全恢复, 表明其结构稳定性优异。由于三维网络对锂枝晶的抑制、分解势垒的提升及正负电极界面的协同稳定作用。该研究为高安全性、长寿命固态锂金属电池的设计提供了关键材料方案, 未来可通过离子电导率优化进一步拓展其应用边界。

关键词: 原位聚合; 1,3-二氧六环; 凝胶电解质; 锂金属电池

引言

锂金属电池凭借其理论能量密度高达3860 mAh/g的优势 [1, 2], 成为实现高比能储能体系的核心候选技术, 尤其在电动汽车和智能电网领域具有显著应用潜力 [3, 4]。然而, 传统液态电解质中锂枝晶的不可控生长易引发内部短路, 同时有机溶剂的热失控风险限制了其安全性 [5, 6]。为此, 固态电解质通过机械阻隔锂枝晶和不可燃特性, 有效解决了液态体系的固有缺陷, 为锂金属电池的实用化提供了安全高效的解决方案 [7, 8]。

固态电解质按材料分为无机陶瓷: 氧化物、硫化物、卤化物; 有机聚合物: 基体、凝胶、固态; 及复合类型: 无机-聚合物、框架材料。原位聚合技术通过液态前驱体渗透电极孔隙并聚合, 形成无缝界面接触, 降低界面阻抗 [9, 10]; 其工艺兼容现有电池产线, 可制备超薄电解质, 提升能量密度, 聚合物链段柔韧性好, 适应电极循环过程中的体积膨胀/收缩, 抑制锂枝晶生长。通过交联结构增强机械强度, 抑制锂枝晶, 适用于高能量密度锂金属电池及柔性电子设备, 是固态电池产业化的关键技术 [11, 12]。

现阶段原位聚合主要有: 丙烯酸酯类和二氧戊环类, 聚-1,3-二氧六环(PDOX) 作为一类六元环醚聚合物, 其分子结构中较长的烷基链赋予了独特的物理化学特性 [13, 14]。相较于传统五元环醚(如DOL) [15, 16], PDOX的HOMO能级更低 [17, 18], 氧化稳定性显著提升(>4.7V vs. Li/Li⁺) [14], 可匹配高电正极材料 [19, 20] (如NCM811、LiCoO₂)。

本研究聚焦于开发一种基于原位引发聚合的聚-1,3-二氧六环凝胶电解质体系, 旨在通过分子结构设计实现锂金属电池能量密度与安全性的双重突破。

1. 实验

1.1. 材料与仪器

1,3-二氧五环(DOL), 1,3-二氧六环(DOX), 均来自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 三氟化锑(SbF₃), DME(1,2-二甲氧基乙烷), 来自上海麦克林生化科技有限公司; 磷酸铁锂(LiFePO₄), N90(三元高镍正极材料, LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O₂), 金属锂, 聚丙烯隔膜, 来自东莞市科路得新能源科技有限公司; LiTFSI(双三氟甲磺酰亚胺锂), 苏州多多化学科技有限公司。

采用日本电子株式会社的扫描电子显微镜(SEM)观察材料的形貌; 采用美国Agilent公司的Cary660+620型显微红外光谱仪傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)进行红外光谱表征; 采用美国Agilent公司的核磁共振波谱仪(NMR)对样品进行核磁共振表征; 采用电化学工作站(Electrochemical Workstation)对电池的电化学性能进行测试与分析; 电化学测试采用武汉市蓝电电子股份有限公司生产的电化学工作站进行。

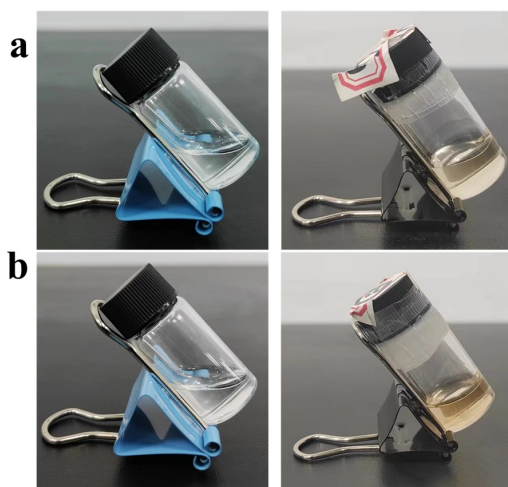


图1 (a) PDOL合成实物图、(b) PDOX合成实物图

1.2. 电解质的制备

原位聚合二氧五环电解质的制备主要通过以下步骤实现 [21, 22]: 首先, A液: 将1,3-二氧五环(DOL)作为聚合单体, 与锂盐(如LiTFSI)混合, 再将B液: 混合好的引发剂(SbF₃)与DME加入, 聚合反应通常在60℃下进行8小时, DOL在引发剂催化下发生阳离子开环聚合, 生成聚-1,3-二氧五环(PDOL)固态电解质。PDOX体系系合同PDOL一样。

2. 结果与分析

2.1. SEM分析

如图1a所示为PDOL合成实物图，图1b为PDOX合成实物图，可以看出PDOL、PDOX的成功合成，采用SEM对N90极片、PDOL聚合在N90极片上、PDOX聚合在N90极片上的形貌进行分析表征（见图2）。从图2a中可看出得到N90极片颗粒较大、孔洞较多；从图2b中可看出PDOL聚合在N90上，会将N90极片的一部分孔洞填充，使极片表面较平整；从图2c中可看出PDOX聚合在N90上，会将N90极片的孔洞更好的填充，使极片表面更加平整（相对于PDOX）。

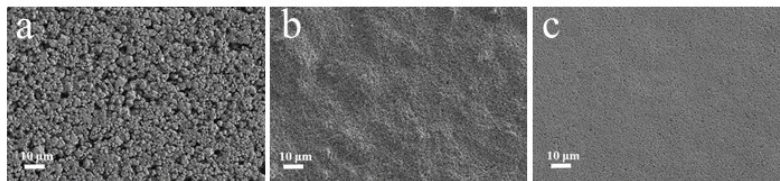


图2 (a) N90极片的扫描电镜图、(b) PDOL聚合在N90极片上的扫描电镜图、(c) PDOX聚合在N90的扫描电镜图

采用SEM对金属锂片、PDOL聚合在金属锂片上、PDOX聚合在金属锂片上、反应后PDOL在金属锂片上、反应后PDOX在金属锂片的形貌进行分析表征（见图3）。从图3a中金属锂片的SEM可看出其并不光滑、可能是由于生产过程中划伤或者运输碰撞导致的；从图3b, c中可看出PDOL聚合在金属锂片上、PDOX聚合在金属锂片上都会聚合成膜一样的物质，但是较光滑，经过循环的PDOX聚合在金属锂片上最光滑，可能是导致循环性能较好的原因之一。

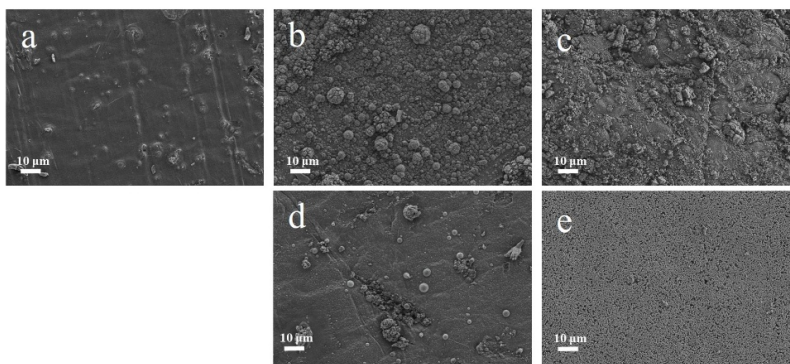


图3 (a) 金属锂片的扫描电镜图、(b) PDOL聚合在金属锂片的扫描电镜图、(c) PDOX聚合在金属锂片的扫描电镜图、(d) 反应后PDOL在金属锂片的扫描电镜图、(e) 反应后PDOX在金属锂片的扫描电镜图

2.2. NMR分析

通过核磁共振氢谱（ ^1H NMR）对反应的化合物体系进行了测试，结果如图4所示，来反映分子的结构。开环聚合后，DOL 中两种H的化学环境发生的变化清晰的反映在化学位移的变化上。一方面小分子的增加能够进一步的提升电解质体系的离子电导率，然而另一方面DOX较低的氧化稳定性可能降低电解质体系的电化学稳定窗口 [23, 24]。总的来说，DOX/DOL的原位聚合反应可以分为三个阶段：第一个阶段以单体开环并生成短链的聚合物为主导；在第二个阶段，阳离子中心更容易与端基开链的聚合物发生相互作用，链状聚合物的链增长反应将逐渐取代聚合物单体的开环，成为主导；第三个阶段中，体系中的阳离子中心受到聚合物长链的限制，聚合物长链有概率受到阳离子中心的攻击而断链，且宏观上由断链对分子量带来的降低作用高于链生长的增加作用，并最终达到相对平稳的状态。

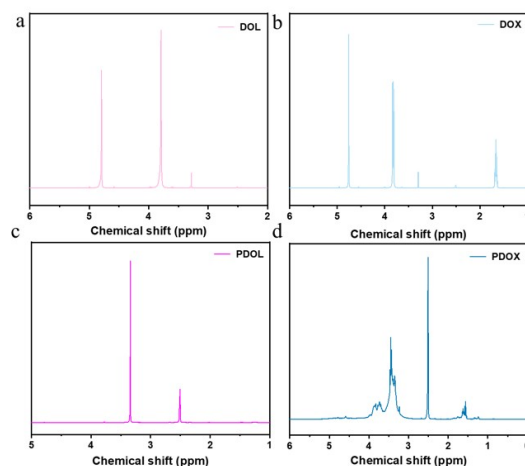


图4 (a) DOL的NMR、(b) DOX的NMR、(c) PDOL的NMR、(d) PDOX的NMR

2.3. FI-IR分析

采用FI-IR对DOL、DOX、PDOL、PDOX的化学结构及基本组成进行分析表征（见图5a），几个特征峰的变化清楚地映射出前驱体溶液中从环状小分子到长聚合物链的转变，另一方面，受限长分子链的限制，在聚合后对应于平面外C-H键的弯曲振动的峰强度显著降低。值得注意的是，在 1350 cm^{-1} 处，位于 2872 cm^{-1} 的是 $-\text{CH}_2$ 的拉伸振动峰 [25]。在 1046 cm^{-1} 处的吸收峰与C-O或C-O-C基团的伸缩振动有关 [26, 27]。

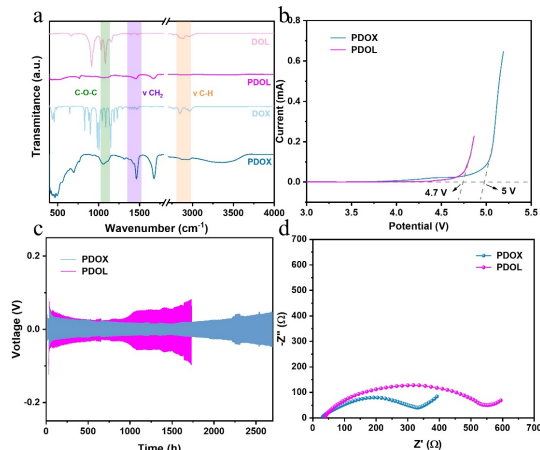


图5 (a) 样品的红外光谱, (b) PDOL、PDOX的LSV曲线, (c) PDOL、PDOX的堆成循环曲线, (d) PDOL、PDOX的EIS曲线

2.4. 电化学分析

图5b显示了PDOL、PDOX的LSV曲线。PDOL的电化学稳定窗口为4.7 V, PDOX的电化学稳定窗口为5.0 V, 显然, 当DOL换为DOX的小分子聚合成更稳定的长链时, 电解质基质的反应性降低并显著提高电化学稳定窗口。

在Li||Li对称电池中进一步测试了电解质的临界电流密度以确定其具体原因, 结果如图5c所示。PDOL显示出较差的结果, 在0.5 mA cm⁻²时会表现出剧烈的电压波动, 表明锂枝晶的无序生长使得界面在此时已经遭到破坏。两侧锂枝晶的连通阻止了过电位的上升, 而锂枝晶在电场作用下的动态发展使得其所构建的通路时断时续, 导致电压剧烈波动。相比之下, PDOL在0.5 mA cm⁻²时, 可以运行1700h左右, PDOX在0.5 mA cm⁻²时, 可以运行2800h左右, 性能明显优于PDOL, 可能是由于PDOX抑制锂枝晶生长的能力更强, 界面副反应的减少, PDOX的阻抗较PDOL低, 显著降低充放电过程中的极化电压。这减少了电解液在高压下的分解倾向, 延长了电解液有效寿命。

除此之外我们测试了PDOL、PDOX的阻抗, 由图5d可以看出PDOX的性能明显优于PDOL, 1,3-二氧六环分子中氧原子排列更对称, 聚合后形成的聚合物链段柔性更高, 结晶度更低。相较于DOL单体聚合后易形成的局部有序结构, PDOX基电解质的无序化程度更高, 为锂离子提供了更连续的迁移通道, 离子电导率提升。

在室温条件下, 于2.5-4 V电压区间内, 对采用PDOL与PDOX电解质的LiFePO₄||Li电池进行了系统性电化学性能评估。如图6a所示, 在1.0 C倍率下, PDOL基电池的首次放电比容量达到141.2 mAh/g, 而PDOX基电池则表现出143.3 mAh/g, 两者初始容量接近。在长循环稳定性方面, PDOX体系展现出显著优势: 其容量保持率在900次循环后仍高达101.6%, 远优于PDOL体系在300次循环后仅80.0%的保持率。这一差异主要源于PDOX中DOX单体聚合形成的三维网络结构, 该结构通过提升聚合物的分解势垒, 有效抑制了活性锂的不可逆消耗, 同时正极组分的化学-电化学稳定性与负极侧构建的合金杂化界面形成了协同效应, 保障了电极结构的长期完整性。PDOX体系虽在循环稳定性上表现优异, 但其离子电导率相对较低, 导致比容量略有下降。在全固态电池体系中, 界面缺陷的累积可能引发微短路及过充现象, 导致库仑效率(CE)下降甚至完全短路, 这与锂对称电池中观察到的电压波动现象一致。不过, 在本研究的LiFePO₄||Li测试体系中, CE均保持稳定, 未出现显著劣化。

在倍率性能方面, 0.1 C至5 C范围内, PDOL与PDOX体系在低电流密度下(≤1 C)性能接近, 但当电流密度提升至5 C时, PDOL的容量衰减较PDOX更明显。尽管如此, 两种电解质体系均展现出良好的可逆性: 当电流恢复至0.1 C时, 容量可回升至初始水平, 表明高倍率循环未对电池内部结构造成不可逆损伤。这一特性凸显了两者在高性能快充场景中的潜在应用价值, 尤其在需要兼顾高能量密度与快速充放电能力的场景中, PDOX的循环稳定性优势与PDOL的成本效益可形成互补。

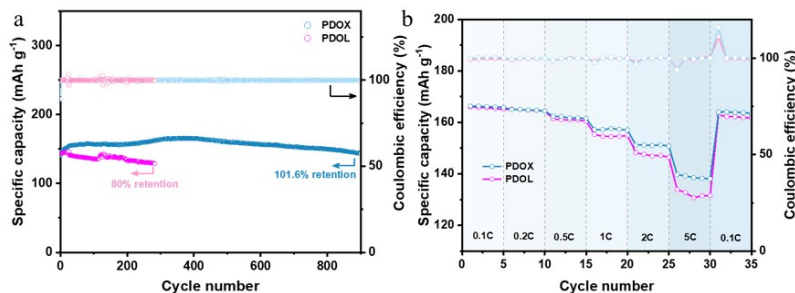


图6 PDOL、PDOX电解质的LiFePO₄||Li电池进行了系统性电化学性能评估

在室温条件下, 于2.8-4.3 V电压区间内, 对采用PDOL与PDOX电解质的N90||Li电池进行了电化学性能评估。如图7a所示, 在1.0 C倍率下, PDOL基电池的首次放电比容量达到207.8 mAh/g, 而PDOX基电池则表现出205.5 mAh/g, 两者初始容量差异微小。值得注意的是, 在后续长循环测试中, PDOX体系展现出显著提升的循环稳定性: 其容量保持率在300次循环后仍高达83.1%, 远优于PDOL体系在138次循环后仅80.0%的保持率。这种差异主要归因于PDOX中DOX单体聚合形成的三维网络结构, 该结构通过提升聚合物的分解势垒, 有效抑制了活性锂的不可逆消耗。同时, N90正极的化学-电化学稳定性与负极侧构建的合金杂化界面形成了协同效应, 进一步保障了循环过程中电极结构的完整性。在倍率性能测试中(0.1 C至5 C范围), 两种电解质体系均表现出接近的速率适应能力, 表明其离子传输动力学特性处于相近水平。在倍率性能方面, 如图7b所示0.1 C至5 C范围内, PDOL与PDOX体系在低电流密度下性能接近。

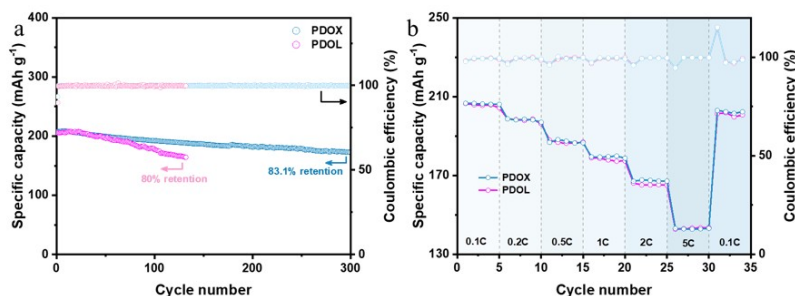


图7 PDOL、PDOX电解质的N90||Li电池进行了系统性电化学性能评估

3. 结论

本研究通过原位聚合技术成功制备了聚1,3-二氧五环 (PDOL) 与聚1,3-二氧六环 (PDOX) 固态电解质, 系统表征了其结构特性与电化学性能。结构分析表明, PDOX中DOX单体聚合形成的三维无序网络结构, 相较于PDOL的局部有序结构, 具有更低的结晶度与更高的链段柔顺性, 为锂离子提供了连续迁移通道。电化学测试验证了PDOX的显著优势: 在LiFePO₄||Li电池中, PDOX基电池在900次循环后容量保持率高达101.6%, N90||Li电池中300次循环后仍保持83.1%容量; 其电化学稳定窗口提升至5.0V, 临界电流密度下对称电池运行时间达2800h。这种性能突破主要归因于PDOX的三维网络对锂枝晶的抑制、分解势垒的提升及正极/负极界面的协同稳定作用。研究结果为高安全性、长寿命固态锂金属电池的设计提供了关键材料方案, 未来可通过离子电导率优化进一步拓展其应用边界。

参考文献

- [1] SHEN X, ZHANG X Q, DING F, et al. Beyond lithium ion batteries: Higher energy density battery systems based on lithium metal anodes[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 12: 161-175.
- [2] CHOI J W, AURBACH D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(4): 16013.
- [3] ZUBI G, DUFO-LÓPEZ R, CARVALHO M, et al. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 89: 292-308.
- [4] KIM S, CHOI S J, ZHAO X, et al. Lithium-metal batteries: from fundamental research to industrialization[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(43): 2206625.
- [5] PEREAA, DONTIGNY M, ZAGHIB K. Safety of solid-state Li metal battery: Solid polymer versus liquid electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 359: 182-185.
- [6] SUN H, ZHU G, ZHU Y, et al. High-safety and high-energy-density lithium metal batteries in a novel ionic-liquid electrolyte[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(26): 2001741.
- [7] TANG Y, ZHANG Q, LUO S, et al. Electro-chemo-mechanics of lithium in solid state lithium metal batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(2): 602-642.
- [8] LUO S, WANG Z, LI X, et al. Rational design of fireproof fiber-network reinforced 3D composite solid electrolyte for dendrite-free solid-state batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 1277.
- [9] MA Y, WAN J, YANG Y, et al. Li salt initiated in-situ polymerized solid polymer electrolyte: New insights via in-situ electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 421.
- [10] TAHERI P, GHASEMI S, KROL R, et al. In situ study of buried metal-polymer interfaces exposed to an aqueous solution by an integrated ATR-FTIR and electrochemical impedance spectroscopy system[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 220: 587-594.
- [11] GARCIA-CALVO O, HERRERO J, GARDEA A, et al. Cross-linked solid polymer electrolyte for all-solid-state rechargeable lithium batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 220: 587-594.
- [12] ZHU X, LI W, CHEN L, et al. Constructing resilient cross-linked network toward stable all-solid-state lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(17): 2304244.
- [13] ZHOU R, ZHAO B, YUE B. Effects of CeO₂-ZrO₂ present in Pd/Al₂O₃ catalysts on the redox behavior of PdOx and their combustion activity[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(15): 4701-4707.
- [14] LIN S, YANG H, LI J, et al. Redox behavior of active PdOx species on (Ce, Zr)xO₂-Al₂O₃ mixed oxides and its influence on the three-way catalytic performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014.
- [15] YANG H, LIU Q, WANG J, et al. PDOL-based solid electrolyte toward practical application: opportunities and challenges[J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16(1): 127.
- [16] DU Y, ZHANG W, LI X, et al. Ameliorating structural and electrochemical properties of traditional poly-dioxolane electrolytes via integrated design of ultra-stable network for solid-state batteries[J]. *Ene*.
- [17] LIU Q, WANG Y, ZHANG L, et al. Molecular design for in-situ polymerization of hybrid polymer electrolyte enables high-voltage and high-energy-density quasi-solid-state lithium metal batteries[J]. *Ene*.
- [18] FAN W, LI J, ZHANG K, et al. Elucidating cooperative active sites and methane combustion pathways on dynamic PdOx surfaces[EB/OL]. SSRN, 2024. DOI: 10.2139/ssrn.5202740.
- [19] KONG W J, SUN Y, LI H, et al. From liquid to solid-state batteries: Li-rich Mn-based layered oxides as emerging cathodes with high energy density[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(14): 2310738.
- [20] MAO K, ZHANG G, ZHANG Y, et al. High-capacitance MXene anode based on Zn-ion pre-intercalation strategy for degradable micro Zn-ion hybrid supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2022, 103: 107791.
- [21] LI W, ZHANG X, LIU Y, et al. SnF₂-catalyzed formation of polymerized dioxolane as solid electrolyte and its thermal decomposition behavior[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(6): 107791.
- [22] MI Y Q, WANG J, LI X, et al. In situ polymerized 1,3-dioxolane electrolyte for integrated solid-state lithium batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(12): e202218621.
- [23] RONG S, ZHANG P, LIU Y, et al. Dual function metal-organic frameworks based ratiometric electrochemical sensor for detection of doxorubicin[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2022, 1196: 339545.
- [24] MIRHADI E, MASOUDI A, KEYHANVAR N, et al. Redox-sensitive doxorubicin liposome: A formulation approach for targeted tumor therapy[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 11310.
- [25] NICOLAU B G, PETROV V, FILLER M A, et al. Interfacial processes of a model lithium ion battery anode observed, in situ, with vibrational sum-frequency generation spectroscopy[J]. *The Journal of P*.
- [26] XIE Z, ZHANG B, GE Y, et al. Effects of functional groups of graphene oxide on the electrochemical performance of lithium-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(109): 90041-90048.
- [27] LIU Q, WANG L, ZHANG X, et al. Comparative calculation on Li⁺ solvation in common organic electrolyte solvents for lithium ion batteries[J]. *Chinese Physics B*, 2020, 29(4): 048202.