



原位聚合法构筑半互穿聚合物电解质

刘 轩, 庄红磊, 贺雅悦, 刘文影, 刘婧珺, 田茂润, 冉雨恒, 杨忆江
(太原工业学院材料工程系, 山西 太原 030008)

摘 要: 针对传统凝胶聚合物电解质机械强度与离子电导率难以协同优化, 且与电极界面相容性较差的问题, 本工作设计并制备了一种基于半互穿聚合物网络结构的准固态电解质体系 (semi-IPE)。该体系以聚乙二醇二丙烯酸酯 (PEGDMA) 与聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯 (PEGMA) 为交联单体, 构建三维交联网络骨架, 以提供稳定的力学支撑与结构完整性; 同时引入聚 1,3-二氧戊环 (PDOL) 作为线性聚合物链, 通过物理穿插方式嵌入网络之中。通过系统调控线性聚合物链与三维交联网络的配比 (体积比分别为 1:1、2:1、1:2), 研究不同组分比例对电解质物化性能、离子传导能力及电池性能的调控规律。结果表明, 线性聚合物链与三维交联网络的配比为 2:1 的半互穿聚合物电解质 [semi-IPE(2:1)] 室温离子电导率可达 3.65 mS/cm, 电化学窗口拓宽至 4.7 V 以上, 机械强度与柔韧性实现良好平衡。组装的 $\text{LiFePO}_4/\text{semi-IPE}/\text{Li}$ 锂金属电池在 2 C 倍率下经 300 次循环后容量保持率高于 75%。本研究为实现力学性能与离子电导率的协同优化提供了可行策略, 也为高性能准固态聚合物电解质的结构设计奠定了实验基础。

关键词: 聚合物电解质; 半互穿; 线性聚合物链; 交联网络

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0483

中图分类号: TB 332

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 09-3573-09

In-situ polymerization for constructing semi-interpenetrating polymer electrolytes

LIU Xuan, ZHUANG Honglei, HE Yayue, LIU Wenying, LIU Jingjun, TIAN Maorun,
RAN Yuheng, YANG Yijiang

(Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, Shanxi, China)

Abstract: To overcome the limitations of traditional gel polymer electrolytes, including the trade-off between mechanical strength and ionic conductivity, as well as inadequate interfacial compatibility with electrodes, we designed and synthesized a quasi-solid-state electrolyte system based on a semi-interpenetrating polymer network structure. A three-dimensional crosslinked network was constructed using poly(ethylene glycol) diacrylate and poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate as crosslinking monomers, providing stable mechanical support and structural integrity. Meanwhile, poly(1,3-dioxolane) was introduced as a linear polymer chain that physically interpenetrates the crosslinked network. By systematically adjusting the ratio between the three-dimensional crosslinked network and the linear polymer chains (volume ratios of 1:1, 2:1, and 1:2), we investigated the effects of compositional

收稿日期: 2026-06-03; 修改稿日期: 2026-06-22。

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

第一作者: 刘轩 (2004—), 男, 本科, E-mail: 19105289915@163.com; 通信作者: 贺雅悦, 博士, 讲师, 研究方向为高分子材料、锂离子电池, E-mail: heyayue@tit.edu.cn。

引用本文: 刘轩, 庄红磊, 贺雅悦, 等. 原位聚合法构筑半互穿聚合物电解质[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(9): 3573-3581.

Citation: LIU Xuan, ZHUANG Honglei, HE Yayue, et al. In-situ polymerization for constructing semi-interpenetrating polymer electrolytes[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(9): 3573-3581.

variations on the physicochemical properties, ionic conductivity, and electrochemical performance of the electrolyte. The results show that the semi-interpenetrating polymer electrolyte [semi-IPE(2 : 1)] with an optimized crosslinked network-to-linear polymer ratio of 2 : 1 achieves an ionic conductivity of up to 3.65 mS/cm at room temperature, an electrochemical stability window exceeding 4.7 V, and a well-balanced combination of mechanical strength and flexibility. The assembled LiFePO₄/semi-IPE/Li lithium metal battery retains more than 75% of its capacity after 300 cycles at a current density of 2 C. This study provides a feasible strategy for the synergistic optimization of mechanical properties and ionic conductivity and establishes an experimental foundation for the structural design of high-performance quasi-solid-state polymer electrolytes.

Keywords: polymer electrolyte; semi-interpenetrating; linear polymer chains; cross-linked network

锂金属电池 (LMBs) 凭借高能量密度、长循环寿命等优势, 已成为新型电动汽车、便携式电子产品及可再生能源储存设备的核心能源存储器件, 引领新能源领域的技术革新^[1-3]。然而, 传统 LMBs 所采用的液态电解质存在易燃、易泄漏等固有缺陷, 不仅严重制约电池能量密度与循环稳定性的进一步提升, 更潜藏着巨大的安全隐患^[4]。这些问题成为阻碍 LMBs 在高端领域规模化应用的关键难题, 因此开发新型安全高效的电解质材料迫在眉睫。在诸多替代方案中, 聚合物电解质因其良好的柔韧性、可加工性以及与电极的界面相容性而备受关注^[5-6], 其中聚氧化乙烯 (PEO) 基体系更是凭借其独特的离子传导机制成为早期研究的焦点^[7]。然而, PEO 链段规整排列形成的高度结晶结构严重抑制了链段运动及离子传输^[8], PEO 基电解质面临室温离子电导率极低 ($<10^{-6}$ S/cm) 的固有问题^[9]。此外, 线性结构缺乏力学支撑, 导致力学性能不足使其无法有效抵御锂枝晶的穿刺生长^[10]。更为关键的是, PEO 基电解质中离子电导率与机械强度之间存在“此消彼长”的固有矛盾, 促进链段运动以提升离子传导往往伴随着力学性能的劣化^[11]。

为突破这一瓶颈, 研究者提出多种 PEO 基电解质改性策略。原位聚合的线性聚 (1,3-二氧戊环) (PDOL) 由于具有良好的润湿性、高离子电导率以及与锂金属负极的良好兼容性, 成为固态电解质的研究热点^[12]。但其线性结构在室温下结晶严重限制了离子传输, 且缺乏力学支撑结构。构建化学交联网络被认为是解决该问题最有效的手段, 通过将醚类单体与其他小分子单体[如四乙二醇二甲

醚 (TEGDME)、三甘油酯、三甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯 (ETPTA) 或聚乙二醇二丙烯酸酯 (PEGDA)] 进行交联, 能显著提升机械强度和尺寸稳定性^[13]。但过度交联严重抑制链段运动, 导致离子电导率大幅下降。此外, 部分改性方案存在界面阻抗高、离子传输阻力大、工艺复杂或成本高昂等问题, 难以兼顾性能与规模化生产需求^[6]。

在上述背景下, 半互穿聚合物网络结构 (semi-IPN) 被引入固态聚合物电解质的设计中, 成为突破性能瓶颈的关键技术路径^[14-15]。半互穿聚合物电解质 (semi-IPE) 是一类基于半互穿网络结构的固态电解质体系, 其特征为将一种或多种线性聚合物链以物理穿插方式嵌入交联聚合物三维骨架中, 线性链与网络之间无化学共价键连接, 仅通过分子间作用力 (如氢键、范德华力) 连接^[8, 16]。这种独特结构实现了力学性能与离子传导性能的协同优化, 交联网络骨架提供高机械强度和结构稳定性, 有效抑制聚合物结晶并阻挡锂枝晶生长, 克服了线性聚合物电解质力学强度不足的缺陷; 穿插其中的线性链则保持较高链段运动能力, 为锂盐解离和离子传输提供充足通道, 从而提升离子电导率并改善电极界面相容性^[17-18]。相较于传统线性聚合物电解质, semi-IPE 的力学强度和结构稳定性显著提升, 循环过程中不易变形或破损, 安全性更优; 相较于全互穿聚合物电解质, semi-IPE 无需复杂的双交联反应, 可通过溶液浇铸、紫外光固化、原位热引发等简易方法制备, 且线性链的存在保留了材料良好的柔韧性和加工性, 更有利于规模化生产^[19-20]。此外, semi-IPE 的结构可调性强, 通过调控交联网

络交联度、线性聚合物的种类及比例、锂盐含量等参数^[21], 能够灵活优化其力学性能、离子传导性能和界面稳定性, 从而适配不同类型电化学储能器件的应用需求^[22]。因此, 半互穿聚合物电解质被视为兼具高性能与实用化潜力的下一代固态电解质体系, 在解决力学性能与离子电导率矛盾方面展现出独特优势。

针对传统PEO基聚合物电解质室温离子电导率低, 凝胶聚合物电解质(GPEs)中机械强度与离子电导率难以协同优化及其与电极界面相容性较差等关键问题, 本文设计并制备了一种基于半互穿聚合物网络结构的准固态电解质体系。采用聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDMA)与聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(PEGMA)共聚的策略形成三维交联网络骨架, 以提供良好的力学支撑与结构稳定性, 与此同时破坏PEO结晶区, 增加非晶区自由体积; 引入聚1,3-二氧戊环(PDOL)作为线性聚合物链, 通过物理穿插方式嵌入上述网络之中, 构成半互穿网络以原位构建连续离子传导通道。通过调控线性聚合物链与三维交联网络的配比(体积比1:1、2:1、1:2), 研究不同组分比例对电解质物化性能、离子传导能力及电池性能的调控规律。

1 实验材料及方法

1.1 化学试剂

聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(平均分子量475, 上海阿拉丁生化科技有限公司)、聚乙二醇二丙烯酸酯(平均分子量400, 上海阿拉丁生化科技有限公司)、1,3-二氧戊环(99.8%, 超干溶剂, 北京百灵威科技有限公司)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI, ≥99%, 上海阿拉丁生化科技有限公司)、二氟草酸硼酸锂(LiDFOB, ≥99%, 上海阿拉丁生化科技有限公司)、氟代碳酸乙烯酯(FEC, ≥99%, 上海阿拉丁生化科技有限公司)、2, 2'-偶氮二异丁腈(AIBN, 重结晶, ≥99%, 上海阿拉丁生化科技有限公司)、玻璃纤维(GF, $\phi 1.2\ \mu\text{m}$, 山西福梅膜新型材料有限公司)、磷酸铁锂(LFP, 科路得新能源科技有限公司)、锂片(Li, 14 mm×0.4 mm, 科路得新能源科技有限公司)、锂金属电池用电解液(LB-015, 苏州多多化学科技有限公司)。

1.2 准固态聚合物电解质与电池的制备

配制含1 mol/L LiTFSI及0.2 mol/L LiDFOB的

DOL溶液, 为线性聚合物的前体溶液。将PEGMA与PEGDA按摩尔比4:1混合, 加入AIBN(用量为双键摩尔数之和的0.5%), 作为交联网络的前体溶液。将线性聚合物和交联网络的前体溶液分别按体积比1:1、2:1、1:2混合均匀, 得到不同配比的前体溶液, 在烘箱内以60℃的温度将其凝胶化, 即得到半互穿聚合物电解质。

以LiFePO₄、聚偏氟乙烯(PVDF)、炭黑(质量比为8:1:1)为正极材料, 涂布于铝箔上, 制备正极片。在手套箱中组装CR2032型纽扣锂金属电池。

1.3 表征与测试

采用型号为Bruker Tensor 27的傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)表征单体及聚合物的化学结构, ATR模式, 波数范围4000~500 cm⁻¹, 分辨率4 cm⁻¹, 扫描次数32次。

使用Q20型差示扫描量热仪(DSC), 在N₂环境中, 首先快速升温至150℃消除热历史, 随后以5℃/min速度冷却至-80℃, 最后再以相同速率升温至100℃, 测定材料的玻璃化转变温度(T_g)。

采用Q5000热重分析仪(TGA), 在N₂环境下, 以10℃/min从室温升至600℃, 测试样品热稳定性。

采用TCS2000万能电子拉力试验机(TCS2000)进行力学性能测试, 将电解质膜裁成宽度1 cm的样条, 以20 mm/min的拉伸速率进行单轴拉伸, 记录应力-应变曲线。

采用索氏抽提法测定样品的凝胶率(交联部分占比), 将一定质量(m_0)的semi-IPE样品用滤纸包裹, 置于索氏抽提器中, 以二甲基甲酰胺为溶剂连续抽提12 h, 去除未交联的可溶组分(包括未反应单体、线性聚合物链及低聚物), 抽提后样品在60℃真空干燥至恒重(m_1)。样品凝胶率为 m_1/m_0 。

使用CHI760E电化学工作站进行电化学性能测试。

通过组装不锈钢(SS)/电解质/SS对称电池进行电化学阻抗谱(EIS)测试(频率范围1~10⁶ Hz, 振幅5 mV), 按式(1)计算离子电导率(σ)。

$$\sigma = \frac{l}{R_b S} \quad (1)$$

式中, σ 为离子电导率, S/cm; l 为电解质厚度, cm; R_b 为电解质的欧姆电阻, Ω ; S 为电极面

积, cm^2 。

采用线性扫描伏安法 (LSV) 测试电解质电化学稳定窗口, 组装不锈钢/电解质/Li 电池, 扫描速率为 5 mV/s , 电压范围为 $2\sim 6 \text{ V}$ 。采用切线法确定氧化起始电位, 在 LSV 曲线中, 分别对基线区域 (低电流平稳段) 和电流急剧上升区域 (氧化分解段) 作切线, 两条切线的交点所对应的电位即为起始氧化电位。

电池组装与性能测试: 以 LiFePO_4 为正极, 金属锂为负极, 组装 CR2032 型纽扣锂金属电池。电化学阻抗测试频率范围为 $1\sim 10^6 \text{ Hz}$, 振幅为 5 mV 。电池循环性能采用 LAND-CT3004A 系统测试, 在 30°C 下以 2 C 倍率进行充放电测试 (电压范围为 $2.5\sim 3.8 \text{ V}$)。

2 结果与讨论

2.1 semi-IPE 的物化性能表征

半互穿聚合物网络由交联网络与线性聚合物链物理嵌入互穿而成, 如图 1 所示。PEGDA 与 PEGMA 作为共聚单体, 在引发剂 AIBN 存在条件下进行自由基聚合得到具有三维网络结构的聚 (PEGDA-PEGMA) 交联网络, 其中 PEGDA 两端为双键结构, 可提供交联位点, 而 PEGMA 用于改善网络的柔性及其链段运动性。同时, DOL 在 LiDFOB 引发下, 进行开环聚合得到线性聚合物 PDOL, LiDFOB 可提供路易斯酸, 引发 DOL 阳离子聚合, 进而得到柔性线性聚醚长链, 便于锂离子运动。聚 (PEGDA-PEGMA) 与线性 PDOL 长链以物理共混以及互相穿插方式形成半互穿聚合物体系, 二者之间没有化学键连接, 仅靠分子链之间纠

缠与分子间相互作用而紧密结合, 既有交联网络的良好力学性能又有线性聚合物良好的离子传输特性, 从而可以有效提升电解质离子电导率、界面稳定性和循环寿命等。

利用 FTIR 对各单体及合成的半互穿聚合物的化学组成进行表征, 如图 2(a) 所示。在 PEGMA、PEGDA 单体红外光谱中可以看出, 2950 cm^{-1} 处的特征吸收峰归因于 C—H 键的伸缩振动, 1730 cm^{-1} 处的强吸收峰归因于丙烯酸酯基团中 C=O 的伸缩振动, 1640 cm^{-1} 处为 C=C 双键伸缩振动吸收峰。在 PEGMA、PEGDA 以及 DOL 的红外光谱中, 1100 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 C—O—C 键的对称和不对称伸缩振动。semi-IPE 红外光谱中位于 1730 cm^{-1} 处的 C=O 峰, 2950 cm^{-1} 处的 C—H 峰以及在 1100 cm^{-1} 附近 C—O—C 峰仍较为显著, 说明聚合物主链酯键、醚键等并未断裂, 仍完整保留聚合物骨架。而对 DOL 单体来说, 在约 1150 cm^{-1} 处存在一个其独有的环醚结构的吸收带, 在 914 cm^{-1} 处观察到 C—H 面外弯曲振动峰。semi-IPE 中 1150 cm^{-1} 处的环醚结构吸收峰强度显著减弱, 同时出现长链特异性振动峰 (863 cm^{-1}), 进一步表明 DOL 成功开环。相比于 PEGDA 与 PEGMA 单体的红外图谱, semi-IPE 样品中位于 1640 cm^{-1} 处的 C=C 双键伸缩振动吸收峰 (丙烯酸酯端基上双键) 明显减弱, 这说明 PEGDA 以及 PEGMA 单体中双键在热引发条件下进行自由基共聚合反应形成了交联网络。因此, 上述结果证实了半互穿聚合物已成功制备。

通过调控线性聚合物的前体溶液与交联聚合物的前体溶液的体积比, 并通过原位聚合法, 制备不同组分比例的半互穿聚合物电解质, 将上述不同配

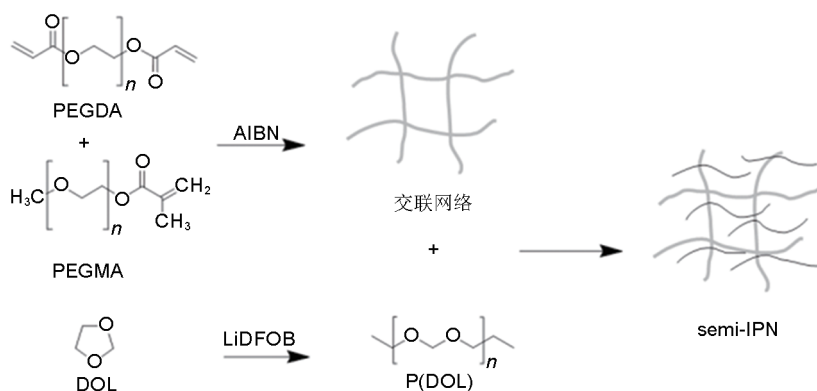


图 1 半互穿聚合物网络的合成反应式

Fig. 1 Synthesis reaction scheme of semi-interpenetrating polymer network

比制备的 semi-IPE 分别记为 semi-IPE(1:1)、semi-IPE(2:1), semi-IPE(1:2)。

图 2(b)为不同配比的 semi-IPE 的差示扫描量热 (DSC) 曲线。从图中可以看出, 不同配比对应的玻璃化转变温度 (T_g) 不同。semi-IPE(1:2)在约 -46.95°C 有明显的玻璃化转变, 而 semi-IPE(2:1)的 T_g 约为 -20.56°C , semi-IPE(1:1)的 T_g (-33.53°C) 介于两者之间。semi-IPE(1:2)中, 较高比例的交联网络破坏了聚合物链段原有的规整排列, 同时 semi-IPE 结构中线性聚合物链的引入增加了体系自由体积, 从而导致 T_g 降低。此外, DOL 开环聚合形成的线性聚合物链具有相对较规整的聚醚链结构, 当其含量较高时, 链段间更容易发生局部有序排列, 从而在一定程度上限制链段的自由运动, 不利于连续离子传导路径形成。因此, 在 semi-IPE(2:1)配比体系中, 虽然线性聚合物含量增加, 但由于 PDOL 链段规整性的影响, 其 T_g 升高。

为研究该材料的热稳定性和热分解行为, 采用热重分析对不同配比 semi-IPN 进行表征, 图 2(c)为不同配比的 semi-IPE 的热重曲线图。由图可知, 这 3 种电解质均有较明显的多个阶段的热分解过程, 不同配比电解质热稳定性有较大区别。如图所示, semi-IPE(2:1)最早出现失重现象, 在约 120°C 就开始迅速分解, 表明它具有较差的热稳定性, 这是因为在该体系线性聚合物占比较高, 聚合物链段运动性较强, 相比交联聚合物, 线性聚合物链段更容易断裂, 在较低温度下容易发生热分解。为验证该推断并定量表征体系中的交联组分含量, 对样品进行索氏抽提实验。结果表明, semi-IPE(2:1)样品的凝胶率显著降低, 仅约 27.1%, 即有约 72.9% 的可溶未反应物质存在于体系中, 包括未聚合的 DOL、PEGDMA 和 PEGMA 单体, 以及未交联的 PDOL 线性链或短链低聚物。相比之下, semi-IPE(1:1)的凝胶率为 41.2%, 而 semi-IPE(1:2)样品的凝胶率则达到 55.2%, 表明后者交联

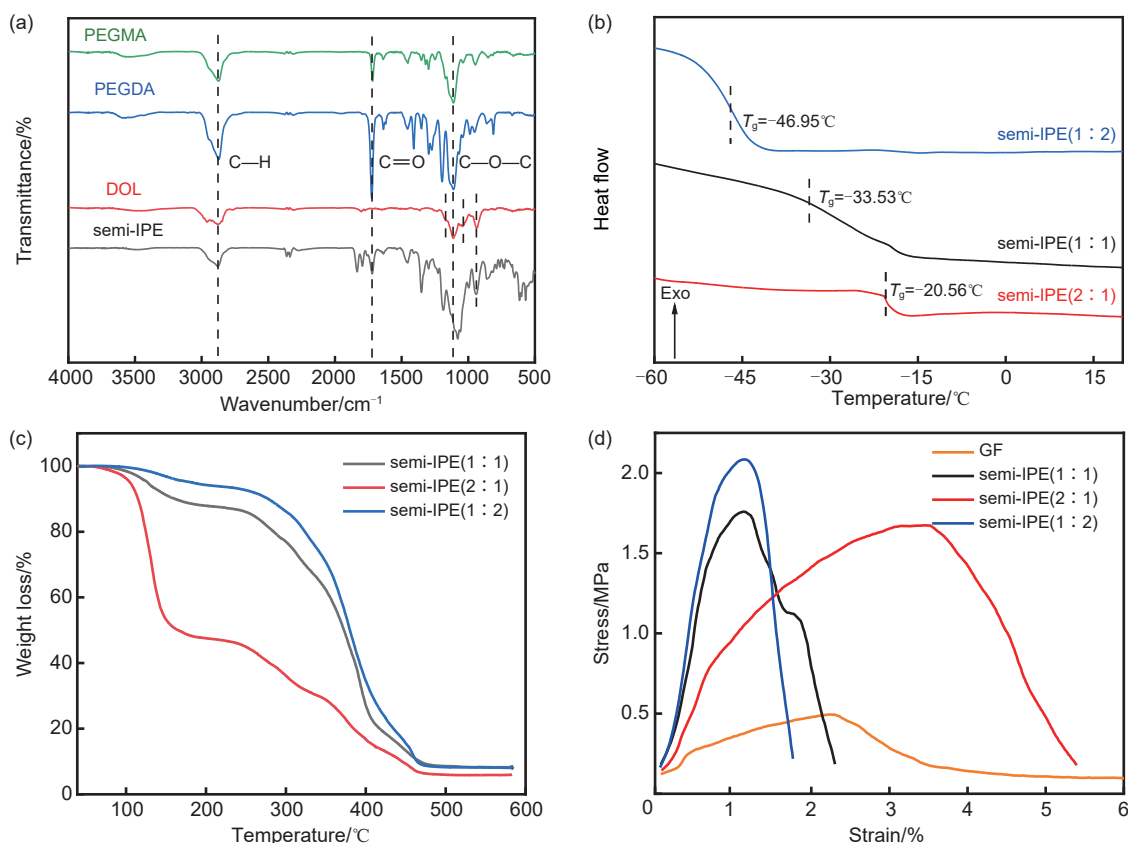


图2 (a) PEGMA、PEGDA、DOL与semi-IPE的红外光谱图;不同配比 semi-IPE 的DSC曲线 (b) 和TG曲线 (c); (d) 不同配比 semi-IPE 和玻璃纤维膜的应力-应变曲线

Fig. 2 (a) Infrared spectra of PEGMA, PEGDA, DOL, and semi-IPE, DSC curves (b) and TG curves (c) of semi-IPE with different ratios, (d) stress-strain curves of semi-IPE with different ratios and glass fiber membrane

组分占比较高,根据热重曲线,semi-IPE(2:1)样品也表现出明显提升的热稳定性。具体而言,semi-IPE(1:1)以及semi-IPE(1:2)样品都具有较高的热分解温度,特别是semi-IPE(1:2)电解质,在300~400℃之间残余质量高,说明较高的交联程度可以显著提升该样品的热稳定性。此外,在300~450℃之间,三者都存在明显的失重行为,是由聚合物主链发生断裂以及降解造成的,在超过500℃之后,样品的质量基本保持不变,剩余质量较低,表明体系内的有机物已经几乎全部分解。总体来说,随着交联度增大,semi-IPN聚合物电解质的热稳定性显著提高。

为了进一步评估所制备半互穿聚合物电解质的机械完整性与柔韧性,对其进行了拉伸测试。图2(d)是不同配比semi-IPE以及纯玻璃纤维膜的应力-应变曲线。从图中可知,纯玻璃纤维隔膜应力很低,在拉伸过程中最大应力仅约0.5 MPa,表明玻璃纤维隔膜自身机械强度低。而加入半互穿聚合物后,各种电解质体系均表现出较好力学性能,这是因为体系中的交联网络可以有效地提高该材料综合性能。其中,semi-IPE(1:2)体系具有最大的应力,约为2.1 MPa,说明更高的交联程度可以提升该材料力学性能。但是其断裂应变却很小,在较低的伸长率下就发生断裂,即过高的交联会阻碍聚合物链段运动而导致材料变得僵硬甚至脆性增大。semi-IPE(1:1)的最大应力约为1.7 MPa,而且其断裂应变相比semi-IPE(1:2)更大,这说明降低一定的交联度可以使聚合物链段有一定的活动空间,从而使得该材料既有较好的力学强度又有一定的柔性。而semi-IPE(2:1)体系的最大应力比semi-IPE(1:2)体系稍低,达到1.6 MPa,但是断裂应变较大,说明较高比例的线性聚合物链段可以提高材料的延展性和抗形变能力。这是由于在PDOL线性链段增多的情况下,聚合物分子链段之间的相对移动较容易,从而克服由交联网络造成的硬性影响,使得该体系具有良好的柔韧性。由此可知,交联网络含量越高,半互穿聚合物电解质力学性能越好,但是其柔性越差;反之,当线性聚合物所占比例越高时,该体系延展性越好,但是其应力值越低。

2.2 semi-IPE的电化学性能表征

为对比不同配比semi-IPE的抗氧化性能,对SS/semi-IPE(1:1)/Li、SS/semi-IPE(2:1)/Li及SS/

semi-IPE(1:2)/Li电池进行线性扫描伏安法测试,图3(a)是不同配比semi-IPEs在2.8~6.0 V(vs. Li/Li⁺)电位下LSV图。在2.8~4.5 V较低电位区段,3种比例电解质所表现出的电流均为很小值(接近0 mA),表明该体系电化学稳定性良好。当电位增大时,电流随之增大,电解质开始被氧化而分解。semi-IPE(1:1)和semi-IPE(2:1)起始分解电位分别为4.75 V和4.77 V,semi-IPE(1:2)氧化分解电位最大,约为4.95 V,说明较高交联度semi-IPN有利于提高聚合物电解质高压稳定性。这是因为PEGDA和PEGMA形成的交联网络对聚合物链段起到一定的约束作用,将DOL进行开环聚合得到的线状聚合物链嵌入交联网络中,增加了整个体系的致密度并且防止高电压下发生副反应,因此扩大了电解液的电化学稳定性范围。3种电解质氧化降解起始电压都在4.7 V以上,可以满足目前市场上大多数高压LMBs的要求,有实际应用价值。

为测试semi-IPE的室温离子电导率,组装SS/semi-IPEs/SS电池并在室温下测试电化学阻抗谱。由图3(b)可知,semi-IPE(2:1)电池阻抗最低,说明该电池界面电荷转移以及离子传导阻力较小,有利于锂离子扩散;而semi-IPE(1:1)电池阻抗居中,semi-IPE(1:2)电池阻抗最大,说明其离子电导率相对较差。不同线性聚合物与交联网络比例的semi-IPN电解质在室温下的离子电导率如图3(c)所示。由图可知,semi-IPE(2:1)具有最高离子电导率,达到3.65 mS/m;semi-IPE(1:1)体系电导率为2.95 mS/m;而semi-IPE(1:2)体系的电导率最低,仅为2.23 mS/m。造成上述差异的主要原因在于不同配比对semi-IPN结构中离子传输通道和聚合物链段运动能力的影响。当线性聚合物与交联网络比例为2:1时,体系中较高含量的线性PDOL链能够形成更加连续的离子传输路径,同时适当的交联结构又能够维持电解质的机械稳定性,从而有利于锂离子的迁移与传导,因此其表现出最高的离子电导率。相比之下,1:2配比体系中交联网络占比较高,过高的交联密度限制了聚合物链段运动,并阻碍了连续离子传输通道的形成,导致锂离子迁移能力下降,因此其离子电导率最低。1:1配比体系的链段运动能力与结构稳定性平衡能力处于中间水平,因此电导率介于两者之间。

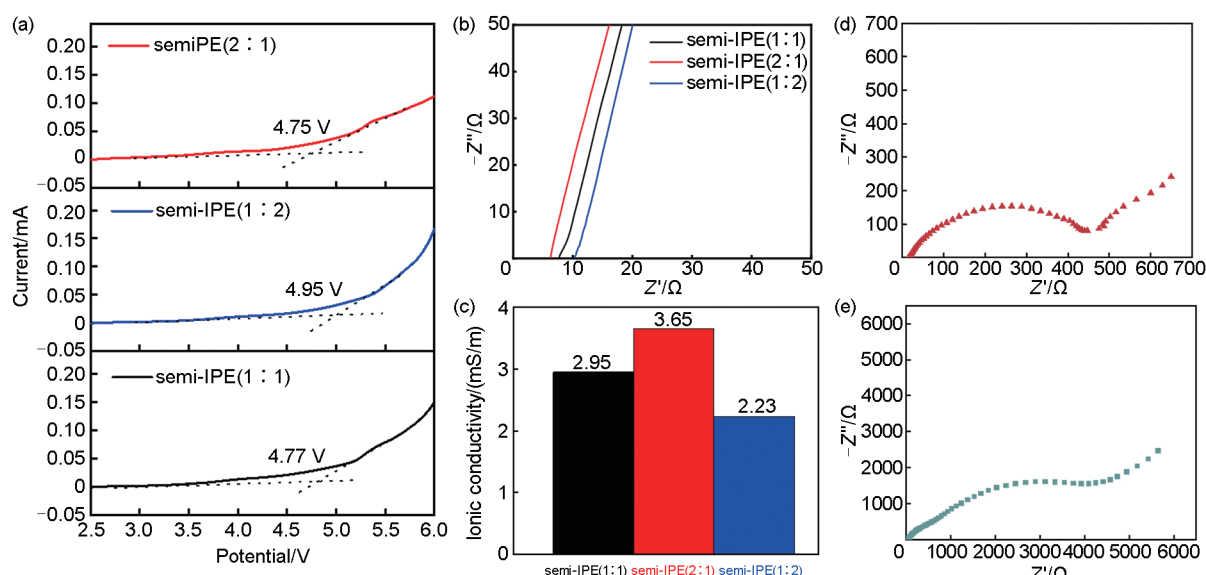


图3 (a) 不同配比 semi-IPE 的 LSV 曲线; 不同配比 semi-IPE 的电化学阻抗谱 (b) 和室温离子电导率 (c); 以 semi-IPE (1 : 2) (d) 和 full-IPN (e) 组装的全电池的电化学阻抗谱

Fig. 3 (a) LSV curves of semi-IPE with different ratios, electrochemical impedance spectra of semi-IPE with different ratios (b) and room-temperature ionic conductivity (c), electrochemical impedance spectra of full cells assembled with semi-IPE(1 : 2) (d) and full-IPN (e)

2.3 semi-IPE 全电池的电化学性能表征

为揭示半互穿网络[semi-IPN(2 : 1)]与全互穿网络(full-IPN)结构对离子传输动力学的影响, 以LFP为正极、金属锂为负极组装准固态全电池, 进行EIS测试, Nyquist图如图(d) (e)所示。如图3(d)所示, semi-IPN电解质的Nyquist曲线呈现典型的“高频半圆+低频Warburg斜线”特征。高频半圆直径较小(150~200 Ω), 表明其界面阻抗较小, 界面处的电荷转移高效。这归因于semi-IPN(2 : 1)结构中线性聚合物链仅物理贯穿于交联网络, 形成了连续且低曲折度的离子传输路径, 有效降低了界面能垒。如图3(e)所示, full-IPN电解质在整个测试频率范围内未观察到明显的高频半圆, 仅呈现陡峭的扩散尾部。该特征表明其界面阻抗极大。原因在于full-IPN中两聚合物链段在分子水平上相互贯穿锁定, 形成高度交联且致密的三维网络。该结构严重限制了聚合物链段弛豫运动与离子传输所需的自由体积, 导致离子迁移受阻。因此, semi-IPN(2 : 1)以柔性半互穿结构实现低界面阻抗与高离子电导率的协同优化, 而full-IPN因刚性全互穿结构牺牲了界面离子传导能力。因此, 在固态电解质设计中, 平衡力学性能与离子传导特性, 构建低界面阻抗的半互穿网络结构, 是生产高倍率性能固态锂电池的关键策略。

以LFP为正极、金属锂为负极组装准固态全电池, 并在30℃条件下进行性能测试。首先在0.5 C (1 C=170 mAh/g) 电流密度下进行, 以激活电极材料; 随后在2 C下进行长循环测试。如图4(a)所示, LFP/semi-IPE(2 : 1)/Li电池在300次循环后容量保持率为75%, 且库仑效率稳定在99%以上, 表明其高倍率下具有优异的循环稳定性。LFP/semi-IPE(1 : 1)/Li电池的容量保持率约为60%, 而LFP/semi-IPE(1 : 2)/Li电池300周后容量保持率低于50%, 说明过高的交联密度严重阻碍离子传输, 导致容量快速衰减。此外, 图4(c)为LFP/semi-IPE(2 : 1)/Li电池在不同循环周数(50、100、200、300)下的电压-容量曲线。从图中可以看出, 相比于LFP/semi-IPE(1 : 1)/Li[图4(b)]和LFP/semi-IPE(1 : 2)/Li[图4(d)], 该电池在循环过程中充放电平台平稳, 电压极差较小, 电极极化程度低, 界面稳定性良好。

如图5所示, 对不同配比 semi-IPE 电池进一步进行了倍率性能测试。随着倍率从0.2 C增加至2 C, 3种电池的放电比容量均逐渐降低, 但 semi-IPE(2 : 1)体系表现最优: 0.2 C下放电比容量约为170 mAh/g, 2 C下仍可保持约100 mAh/g的可逆容量; 当倍率恢复至0.2 C时, 容量可快速恢复至初始水平, 表明该电解质具有良好的结构可逆性和

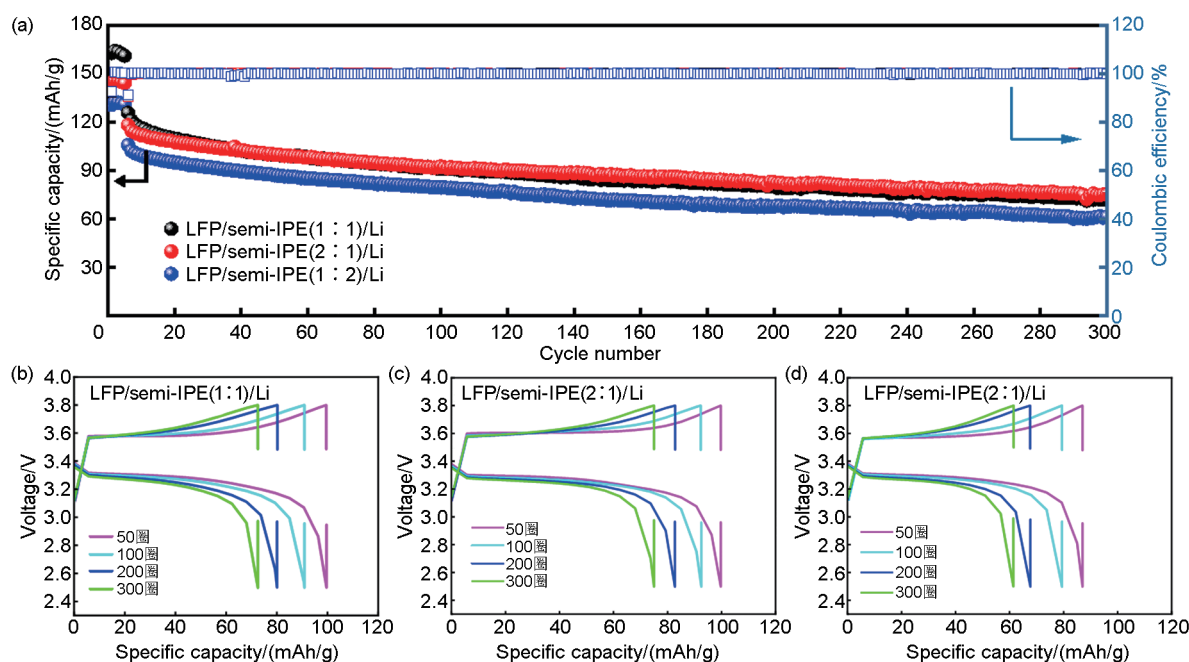


图4 (a) 不同配比 semi-IPE 电池在 30°C、2 C 电流密度下的循环性能; LFP/semi-IPE(1:1)/Li (b)、LFP/semi-IPE(2:1)/Li (c) 和 LFP/semi-IPE(1:2)/Li (d) 在室温下充放电的电压-容量曲线

Fig. 4 (a) Cycle performance of semi-IPE batteries with different compositions at 30°C and 2 C, voltage-capacity curves of LFP/semi-IPE(1:1)/Li (b), LFP/semi-IPE(2:1)/Li (c), and LFP/semi-IPE(1:2)/Li (d) during charging and discharging at room temperature

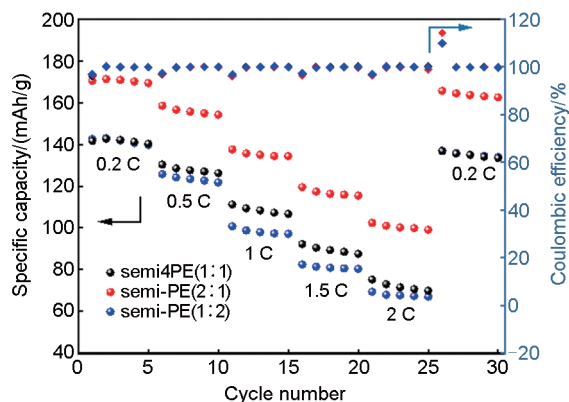


图5 室温下不同配比 semi-IPE 的倍率性能

Fig. 5 Rate performance of semi-IPE with different ratios at room temperature

界面适应能力。semi-IPE(1:2)电池在大电流下容量下降最为严重, 归因于过高的交联密度限制了聚合物链段运动。3种电池在不同倍率下的库仑效率均稳定在 99.9% 以上, 电化学可逆性良好。

3 结论

(1) 通过原位聚合法, 成功合成由聚(PEGDA-PEGMA) 交联网络以及 PDOL 线性链段相互贯穿而成 semi-IPN 型聚合物材料。

(2) 通过调控线性聚合物与交联网络的配比, 发现提高交联网络的含量有助于降低体系的 T_g , 并提高 semi-IPN 的热稳定性, 可使链段柔性增加。交联网络比例越高, 材料的热稳定性越好。

(3) 半互穿聚合物结构可以明显提升电解质电化学性能, 不同配比的 semi-IPN 都具有较高的电化学稳定窗口, 氧化分解电压均高于 4.7 V, semi-IPE(2:1) 具有最高离子电导率, 为 3.65 mS/cm, 说明适量的线性 PDOL 链能够构建更加连续的离子传输通道, 同时适当的交联结构又可维持体系稳定性, 从而有效促进锂离子迁移与传导。

(4) 通过调控线性聚合物与交联网络的比例为 2:1, 成功实现了力学性能(最大应力约 1.6 MPa) 与离子电导率(3.65 mS/cm) 的协同优化。该配比下的半互穿聚合物电解质在 2 C 大电流下经 300 次循环后容量保持率高于 75%, 证实了半互穿网络结构在解决传统聚合物电解质“力学-电化学性能权衡”难题中的有效性。

参考文献

- [1] LI C, LU G X, WU X, et al. Confining lithium in a continuous nucleation state for dendrite-free solid-state lithium metal

- batteries[J]. *Nature Synthesis*, 2026, 5(7): 1043-1053. DOI: 10.1038/s44160-026-01010-x.
- [2] BAO W, LIU A, MARCHESE T S, et al. A quantitative lithium inventory framework for anode-free lithium metal batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2026, e71028. DOI: 10.1002/aenm.71028.
- [3] SHOYON O G, NOSRATI A, SHAIKHUL ISLAM S M, et al. Surface modification of lithium metal as an anode in lithium metal-based batteries[J]. *Small*, 2026, 22(9): e12658. DOI: 10.1002/smll.202512658.
- [4] XIA Y C, UNIVERSITY T, et al. Rational lithium salt selection principle for designing high-entropy electrolytes toward high-performance lithium metal batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2026, 148(3): 3538-3550. DOI:10.1021/jacs.5c19187.
- [5] CHOI Y H, KIM S, LEE H, et al. Bridging polymer electrolyte design and electrode architecture for stable operation of polymer-based solid-state lithium metal batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36(37): e28739. DOI:10.1002/adfm.202528739.
- [6] LIU S S, LI D Y, DU A, et al. A dense fluorinated composite polymer electrolyte featuring fluoride-rich interface for long-life lithium batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2026, 16(23): e70930. DOI:10.1002/aenm.70930.
- [7] 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: 239777. DOI:10.1016/j.jpowsour.2026.239777.
- [8] WANG X, HUANG P Y, ZHONG Y W, et al. 3D crosslinked semi-interpenetrating single-ion hybrid electrolytes for dendrite-free and high-voltage lithium metal batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 522: 168099. DOI:10.1016/j.cej.2025.168099.
- [9] 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. DOI:10.1016/j.jechem.2026.02.019.
- [10] SUN Z W, WANG S Y, ZHAN X Y, et al. Semi-interpenetrating network polymer electrolytes with increased mechanical robustness and ionic conductivity for stable lithium metal batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(45): 39140-39149. DOI:10.1039/d5ta06519d.
- [11] CHO Y, LE MONG A, HOANG H A, et al. Flexible and hyper ion-conductive LATP-embedded semi-interpenetrating polymer network electrolyte membrane for solid-state lithium battery[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 92: 112295. DOI:10.1016/j.est.2024.112295.
- [12] WANG S L, WU C J, LI C N, et al. Eutectic-based polymer electrolyte with high ionic conductivity by regulating solvation for solid-state lithium metal batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2026, 65(26): e7290677. DOI:10.1002/anie.7290677.
- [13] LIU S, YAN Y Y, ZHANG S C, et al. A MOF-reinforced hybrid crosslinked quasi-solid electrolytes via *in situ* polymerization for stable lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2026, 86: 104944. DOI:10.1016/j.ensm.2026.104944.
- [14] FENG L Y, XU Y, WU J, et al. Semi-interpenetrating polymer network-based gel polymer electrolytes for Li-ion batteries applications[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2025, 978: 118885. DOI:10.1016/j.jelechem.2024.118885.
- [15] 刘范芬, 吴婷婷, 温圣耀, 等. $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 过渡金属离子溶出及其对循环性能的影响研究[J]. *储能科学与技术*, 2025, 14(1): 13-20. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0649.
- LIU F F, WU T T, WEN S Y, et al. A study on dissolution of transition metal ions and influence on the cycling performance of $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2025, 14(1): 13-20. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0649.
- [16] WANG T Y, MA Y, LIU J C, et al. Polyrotaxane-assembled semi-interpenetrating polymer electrolytes enabling high-voltage lithium metal batteries[J]. *Advanced Science*, 2026, 13(24): e21892. DOI:10.1002/advs.202521892.
- [17] CAO Y M, UNIVERSITY C S, ZHANG M C, et al. Montmorillonite-containing semi-interpenetrated solid polymer electrolytes for high-performance lithium metal batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2025, 8(24): 18129-18135. DOI:10.1021/acsaem.5c03005.
- [18] WANG Y Y, WANG L L, YANG J, et al. Breaking the trade-off: A phosphorylated interpenetrating network bridging ion-conduction pathways for safe and high-performance solid-state batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2026, 538: 176557. DOI:10.1016/j.cej.2026.176557.
- [19] YANG S Y, XU R G, GUAN S Q, et al. Regulation of polymerization and interfacial chemistry for *in-situ* polymerized solid-state lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2026, 86: 104951. DOI:10.1016/j.ensm.2026.104951.
- [20] 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): 8774-8787. DOI: 10.1007/s10853-026-12347-1.
- [21] HE C H, WU X L, TANG M Y, et al. Semi-interpenetrating double network quasi-solid electrolyte with pre-reduced artificial cathode electrolyte interphase for safe and high-performance lithium metal batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 658: 238373. DOI:10.1016/j.jpowsour.2025.238373.
- [22] 江训昌, 喻科霖, 杨大祥, 等. 原位聚合制备PDOL基固态电解质及其在锂金属电池中的应用[J]. *储能科学与技术*, 2025, 14(1): 1-12. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0712.
- JIANG X C, YU K L, YANG D X, et al. Preparation of PDOL-based solid electrolyte by *in-situ* polymerization and its application in lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2025, 14(1): 1-12. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0712.