

参赛学生姓名: 唐复邦 胡宇益 曹文浩

中学: 江苏省海安高级中学

省份: 江苏省

国家/地区: 中国 / 南通地区

指导老师姓名: 姜海娟 丁煜

指导老师单位: 江苏省海安高级中学、南京大学

论文题目: 面向极端环境固态锂硫电池电解质膜的制
备及电化学储能性能研究

面向极端环境固态锂硫电池电解质膜的 制备及电化学储能性能研究

唐复邦 胡宇益 曹文浩

指导老师：姜海娟（江苏省海安高级中学）

丁煜（南京大学副教授、博导）

摘要

在国家“双碳”战略背景下，高性能电池技术对可持续发展至关重要。锂硫（Li-S）电池因硫正极具有较高的理论比容量（ 1675 mAh g^{-1} ）和理论能量密度（ 2567 Wh kg^{-1} ），被认为是下一代高能量密度储能器件的重要候选体系之一。但是，传统液态有机电解液存在易挥发、易泄漏和易燃等问题难以避免；特别是，Li-S 电池在充放电过程中生成的可溶性多硫化锂（LiPSs）易溶解于液态电解液，并在正负极之间往复迁移，产生严重的“穿梭效应”；该过程会造成活性硫物质持续流失，同时加剧锂金属负极腐蚀和界面副反应，导致库伦效率降低、容量快速衰减和循环寿命大大缩短。

面向极端服役环境的低温适应性是 Li-S 电池的另一大挑战。液态电解液在低温环境下黏度升高、离子迁移受限，导致电池性能和寿命下降。固态电解质替代液态电解液，是解决“穿梭效应”并提高 Li-S 电池安全性的重要策略。相比之下，固态电解质通过连续致密的固态离子传输网络限制多硫化物自由扩散，从而降低其在正负极之间的迁移概率。尤其是，聚合物固态电解质具有柔韧性、易成膜、界面相容性、结构稳定等优势。然而，其离子电导率往往偏低，当前缺乏极端环境下具有高离子电导率、结构和界面稳定的固态电解质，已成为阻碍 Li-S 电池商业应用的主要瓶颈。

针对以上问题，本研究提出高熵 ZIF（一类金属有机框架材料）与三维网状纳米纤维高效协同的新策略，从高熵（ ≥ 5 种金属阳离子）ZIF 设计出发，采用静电纺丝结合原位配位生长法，成功制备出聚丙烯腈（PAN）纳米纤维负载 CrMnCoNiZn 高熵 ZIF（HE-ZIF）的新型复合固态电解质薄膜。结果表明，PAN 纳米纤维膜具有连续的三维网络结构，高熵 ZIF（Cr、Mn、Co、Ni、Zn 等元素）均匀分布于每一根纳米纤维表面。基于“HE-ZIF 多金属活性位点—三维纳米纤维网络”的强协同作用，HE-ZIF@PAN 复合固态电解质的离子电导率高达 $0.92 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ，锂离子迁移数为 0.62。基于 HE-ZIF@PAN 复合电解质组装固态电池成功点亮 LED 灯，在 1 C 下充放电循环 500 次后容量保持率高达 99.6%，且锂金属界面几乎无变化；电池的循环寿命等性能显著优于国际上报道的单金属 ZIF-PAN。尤其是，在 -20°C 低温极端环境下，电池的倍率和循环可靠性同样优异。该研究为高能量密度锂硫电池用固态电解质的设计提供了新思路，对推动固态 Li-S 电池的商业化，实现“双碳”目标具有重要意义。

关键词：高熵 ZIF，原位生长，PAN 纳米纤维，固态电解质，锂硫电池

目 录

第一章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 固态锂硫电池概述	4
1.2.1 固态锂硫电池发展历程	4
1.2.2 固态锂硫电池构造与工作原理	5
1.3 固态锂硫电池聚合物电解质	9
1.3.1 聚醚类聚合物固态电解质	9
1.3.2 聚酯类聚合物固态电解质	11
1.3.3 聚腈类聚合物固态电解质	12
1.3.4 聚硅氧烷类聚合物固态电解质	13
1.3.5 含氟类聚合物固态电解质	15
1.4 聚合物固态电解质改性方法研究进展	16
1.4.1 增塑剂策略改性聚合物固态电解质	16
1.4.2 固体填料改性聚合物固态电解质	17
1.4.3 结构重构策略改性聚合物固态电解质	18
1.4.4 制备工艺策略改性聚合物固态电解质	19
1.5 选题意义与研究内容	21
1.5.1 选题意义	21
1.5.2 研究内容	22
第二章 实验部分	24
2.1 材料制备与电池组装	24
2.1.1 PAN 纳米纤维负载高熵 ZIF 薄膜材料的制备	24
2.1.2 硫化聚丙烯腈 (SPAN) 正极粉体材料的制备	24
2.1.3 基于 HE-ZIF@PAN 复合固态电解质的制备及其电池组装	24
2.2 所用实验试剂与设备	26
2.2.1 实验试剂	26
2.2.2 实验设备	27

2.3 材料表征方法	27
2.3.1 扫描电子显微镜 (SEM) 表征	27
2.3.2 电解质薄膜表面水接触角测试	28
2.3.3 X 射线衍射 (XRD) 测试	29
2.3.4 傅里叶变换红外光谱分析	30
2.3.5 能量散射 X 射线谱 (EDS) 测试	31
2.4 电化学性能测试	33
2.4.1 电池组装实验	33
2.4.2 循环伏安 (CV) 测试	34
2.4.3 电化学交流阻抗测试 (EIS) 测试	35
2.4.4 恒电流充放电 (GCD) 测试	35
2.4.5 离子电导率测试	35
2.4.6 锂离子迁移数测试	35
第三章 高熵 ZIF@纳米纤维膜固态电解质制备及电化学性能研究	37
3.1 形貌及结构表征分析	37
3.2 高熵 ZIF 在 PAN 纤维表面原位成核生长探讨	40
3.3 电化学性能表征分析	41
3.4 循环稳定性测试分析	43
3.5 机理分析探讨	49
第四章 总结与展望	50
4.1 总结	50
4.2 展望	50
参考文献	51
致 谢	56
指导教师简介	58
附 图	59

第一章 绪论

1.1 研究背景

能源是现代社会发展的基石。科学技术与人类社会的飞速发展，对能源的需求不仅在总量上持续攀升，而且对能源品质（如清洁度、稳定性）的要求也日益提高。当前，煤炭、石油和天然气等传统化石燃料仍是支撑全球能源体系运转的核心支柱^[1]。这些不可再生资源的过度消耗，不仅带来日趋严峻的资源枯竭风险，其大规模使用产生的大量污染物排放（如粉尘、硫氧化物、氮氧化物）和巨量 CO₂ 温室气体，导致了严重的环境污染与全球气候变化问题。在全球可持续发展共识日益深化的背景下，开发环境友好、资源丰富且经济高效的能源存储系统，已成为当务之急。为应对这一挑战，积极推动能源结构转型，我国明确提出了 2030 年实现“碳达峰”与 2060 年达成“碳中和”的“双碳”战略目标^[2, 3]。

在寻求环境友好、资源丰富且经济高效的能源存储方案以支撑可持续发展转型的背景下，高性能电池技术扮演着关键角色^[4]。其中，锂离子电池凭借其显著的高工作电压和优异的能量密度，已被广泛应用。随着动力电池、柔性电子器件及特殊环境储能系统的快速发展，锂电池体系对安全可靠、高能量密度和宽温域适应性提出了更高的标准要求。面向电动汽车应用的电池，提出了 4 个关键稳定性要求（见图 1.1）。

传统液态有机电解液，虽然具有较高的离子传输能力和成熟的应用基础，但其易挥发、易泄漏和易燃等问题难以避免。尤其是，在高温、过充、机械滥用或长时间循环条件下，液态电解液容易诱发副反应和热失控，进而影响电池系统的安全性与可靠性^[5, 6]。此外，在极端服役（如低于 0 摄氏度以下）环境下，液态电解液的黏度会显著升高、离子迁移受限；在高温环境下，其挥发性和界面反应活性增强，导致电池性能和寿命进一步下降。因此，发展具有较高热稳定性、结构稳定性和界面稳定性的固态电解质体系，是提升高能量密度电池安全性和环境适应性的重要途径。

在现有的电化学储能电池中，锂硫电池因硫正极具有较高的理论比容量（1675 mAh g⁻¹）和理论能量密度（2567 Wh kg⁻¹），被认为是下一代高能量密度储能器件的重要候选体系之一，如图 1.2 所示^[7-10]。但是，锂硫电池在充放电过程中会生成可溶性多硫化锂（LiPSs），它极易溶解于液态电解液中，并在正负极之间往复迁移，从而

产生严重的“穿梭效应”^[11,12]。这一“穿梭效应”过程会造成活性硫物质持续流失，同时加剧锂金属负极腐蚀和界面副反应，导致库伦效率降低、容量快速衰减和循环寿命缩短^[13]。特别是，在高负载硫正极和锂金属负极匹配的高能量密度体系中，多硫化物穿梭、锂枝晶生长和界面失稳问题相互耦合。因此，采用固态电解质替代液态电解液，是解决锂硫电池穿梭效应并提高电池安全性的重要策略。

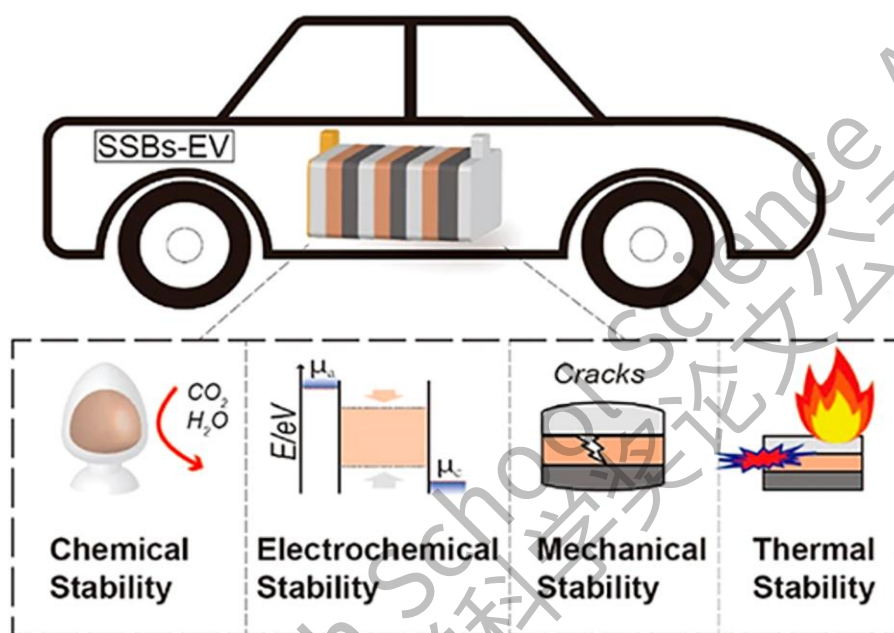


图 1.1 面向电动汽车应用的锂电池以及 4 个关键稳定性要求示意图^[6]。

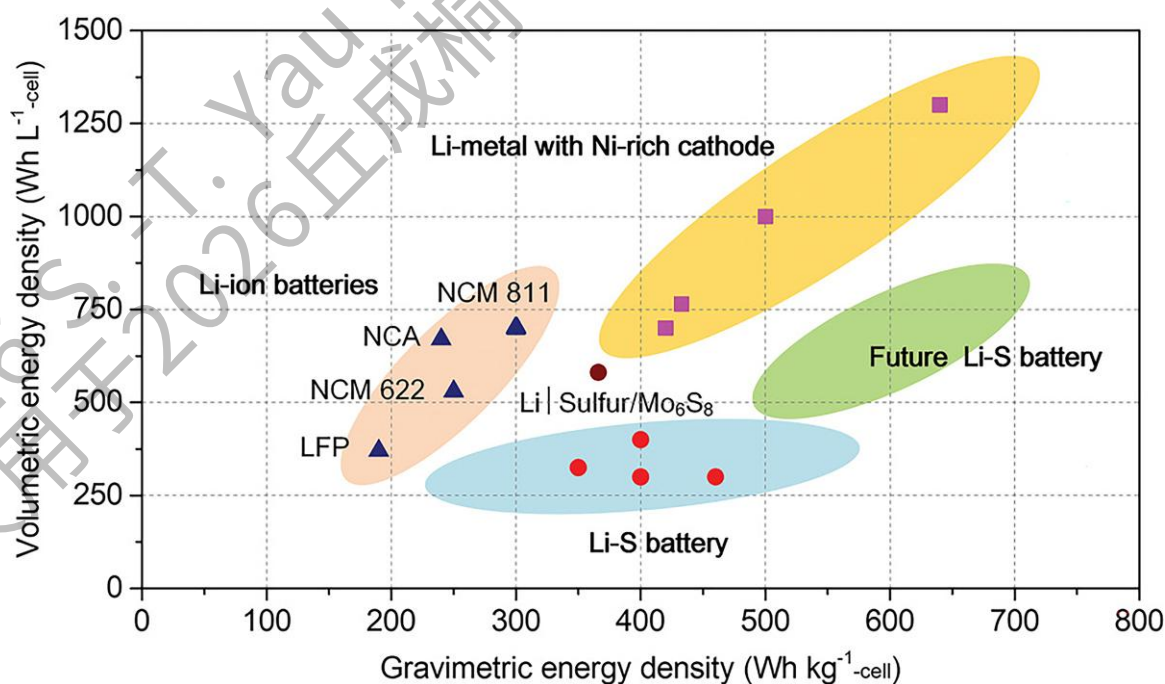


图 1.2 不同锂电池体系的质量能量密度与体积能量密度对比^[9]。

与液态电解质相比, 固态电解质具有不可燃、无泄漏和结构稳定性较好等优点, 可通过连续致密的固态离子传输网络限制多硫化物自由扩散, 从而降低其在正负极之间的迁移概率^[14, 15]。同时, 固态电解质能够在一定程度上稳定锂金属负极界面, 减轻副反应并促进锂离子均匀沉积, 有助于提升电池的循环稳定性和安全可靠^[16, 17]。此外, 固态电解质较低的挥发性和较好的热稳定性也使其在高温或低温等极端工作环境中具有更大应用潜力。然而, 研究表明, 无机固态电解质通常离子电导率较高、热稳定性较好, 但脆性大、加工难度高, 且与电极之间界面接触较差; 纯聚合物固态电解质柔韧性好、成膜性强、界面相容性较优, 但室温离子电导率和机械强度仍有待提高^[18]。因此, 构筑兼具高离子传输能力、良好界面稳定性、机械支撑能力和多硫化物阻隔作用的复合固态电解质, 是发展高性能固态锂硫电池的关键方向。

金属有机骨架材料(MOFs)具有高比表面积、规整孔道结构和可调控配位环境, 在固态电解质中表现出良好应用潜力^[19]。MOF 材料中的有序孔道可为锂离子迁移提供辅助通道, 金属节点和有机配体中的极性位点有助于促进锂盐解离, 并可通过物理限域或化学相互作用调控阴离子及多硫化物的迁移行为。其中, 沸石咪唑酯骨架材料(ZIFs)具有较好的结构稳定性和可设计性, 适合作为聚合物固态电解质中的功能填料^[20]。然而, 单金属 ZIF 的活性位点类型单一, 极性环境和界面调控能力有限, 难以满足锂硫电池对快速锂离子传输、多硫化物抑制和锂金属界面稳定的多重需求。

高熵 ZIF (HE-ZIF) 是指将高熵设计理念 (≥ 5 种金属阳离子等摩尔或近等摩尔比) 引入沸石咪唑酯骨架(ZIFs, 一类金属有机框架 MOF), 通过在 ZIF 结构中引入多种金属中心形成的新型多金属骨架材料。高熵 ZIF 兼具高构型熵稳定结构、晶格畸变效应及丰富活性位点, 主要用于电催化、能源存储与转化)。研究表明, 通过在同一骨架中引入 Cr、Mn、Co、Ni、Zn 等多种金属元素, 可形成复杂的局部配位环境和多金属协同效应, 从而增加极性活性位点数量, 提升材料对锂盐解离、离子迁移和界面反应的调控能力^[21]。与单金属 ZIF 相比, 高熵 ZIF 不仅有利于构筑更加丰富的离子传输界面, 还通过多金属位点与多硫化物之间的相互作用限制其扩散迁移, 从而进一步缓解锂硫电池中的穿梭效应^[22]。将高熵 ZIF 引入复合固态电解质体系, 有望同时提升电解质的离子传输能力、界面稳定性、热稳定性和多硫化物抑制能力。高熵材料的发展历程从合金纳米颗粒开始 (见图 1.3) ^[23]。

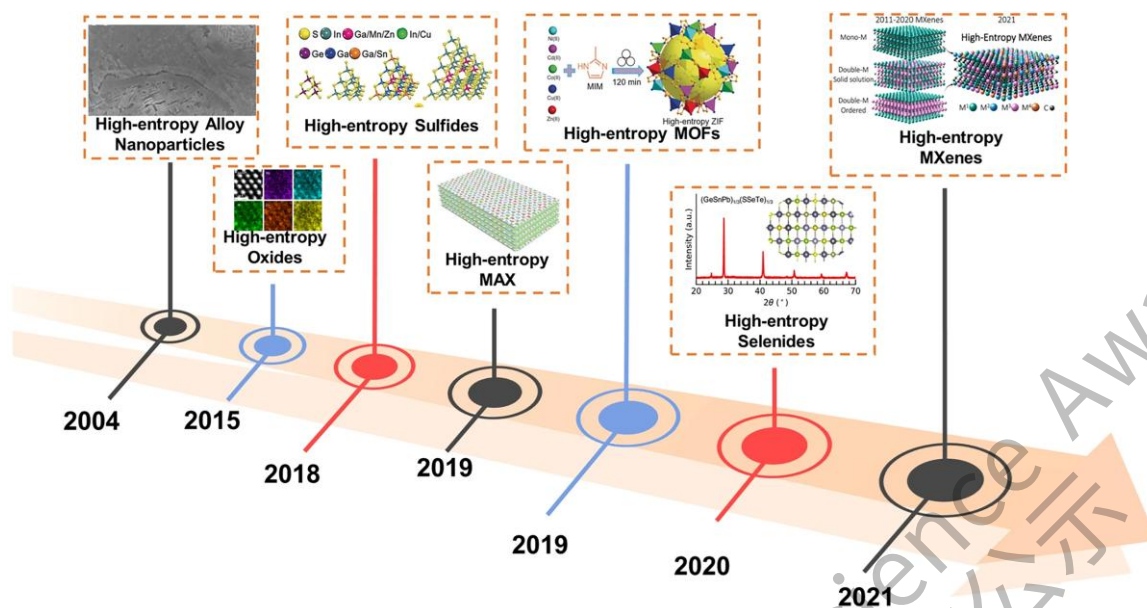


图 1.3 高熵材料的发展历程^[23]。

活性组分在电解质中的空间分布及其与骨架的结合方式，同样影响复合体系的性能。纳米纤维膜具有连续三维网络结构，可为复合固态电解质提供柔性支撑骨架和贯通的离子传输路径。聚丙烯腈（PAN）纳米纤维膜具有孔隙率高、比表面积大、机械韧性较好和成膜性优良等特点，适合作为固态电解质薄膜的基体材料^[24]。通过静电纺丝制备的 PAN 纳米纤维膜能够为电解质前驱体提供充分浸润空间，并改善电极/电解质之间的界面接触^[25]。在 PAN 纳米纤维表面原位生长高熵 ZIF，不仅可以提高功能填料在纤维骨架中的分散均匀性，避免传统物理共混过程中易出现的团聚问题，还能够增强高熵 ZIF 与 PAN 纤维之间的界面结合，形成“多金属活性位点—三维纳米纤维网络”的协同结构。该结构有利于提高复合固态电解质的离子电导率和锂离子迁移数，同时增强其对多硫化物扩散的阻隔作用和对锂金属负极界面的稳定作用。

1.2 固态锂硫电池概述

1.2.1 固态锂硫电池发展历程

固态锂硫电池的发展源于锂硫电化学体系与固态电解质技术的结合。20 世纪 60 年代，锂硫电池概念开始受到关注，但早期研究主要采用液态电解质，存在多硫化物穿梭、电解质泄漏和易燃等问题。20 世纪 70 年代，聚环氧乙烷（PEO）基聚合物电解质（PEO 为基体、复合锂盐形成的固态离子导体）的研究为固态锂硫电池奠定了材料基础。PEO 基聚合物电解质是固态电池三大技术路线之一，核心优势是安全、

柔韧、易加工且与锂金属兼容性好，核心短板则是室温离子电导率低（未改性约 10^{-7} S/cm）和锂离子迁移数不高（约 0.2）。

20 世纪末至 21 世纪初，研究人员开始采用 PEO 及其衍生物构建聚合物锂硫电池。该类电解质具有柔韧性好和易于成膜等优点，但早期普遍存在室温离子电导率较低、界面阻抗较大及需要升温运行等问题^[26]。2003 年，Hayashi 等采用硫基复合正极和 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 玻璃陶瓷电解质，构建了可在室温下运行的全固态锂硫电池，实现了可逆充放电，成为硫化物基全固态锂硫电池发展的重要起点。此后，机械球磨和复合技术被广泛用于改善硫、导电剂与固态电解质间的接触，以扩大电化学反应区域并构建连续的离子-电子传输网络。研究证明，通过优化复合正极结构，可以在一定程度上缓解固态体系反应界面不足和硫利用率较低的问题^[27]。2011 年，具有较高室温离子电导率的 LGPS 超离子导体被报道，显著推动了固态电池技术的发展。随后， $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、LGPS 和 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ 等硫化物固态电解质逐渐应用于锂硫体系。随着电解质本体电导率的提高，研究重点由单纯改善离子传输转向复合正极结构、固-固界面稳定性及硫转化动力学调控^[28, 29]。研究发现，硫向 Li_2S 转化时产生的体积变化可能破坏电极与电解质之间的接触，因此电化学-机械耦合及界面演变成为该阶段的重要研究内容。与此同时，交联、共聚、无机填料复合和原位聚合等方法促进了聚合物及复合固态电解质的发展，使其逐步具备离子传输—机械支撑和界面调控等多重功能。

2020 年以后，原位表征与理论计算深化了对固态硫反应机制的认识。相关研究表明，全固态体系的放电产物可能由 Li_2S_2 和 Li_2S 等多种固态组分构成，通过调控产物组成、引入催化位点或氧化还原介质，可以改善固—固硫转化动力学和循环稳定性。当前，固态锂硫电池正由材料性能验证向实用化电池设计发展，关注高硫载量、高活性物质比例、薄电解质层、有限锂过量、室温运行和低堆叠压力等条件^[30]。

总体而言，固态锂硫电池已由早期可行性探索发展至材料、界面和电芯工程协同优化阶段，但高负载正极中的连续传输、锂金属界面稳定及长期安全性仍有待解决。

1.2.2 固态锂硫电池构造与工作原理

固态锂硫（Li-S）电池主要由硫基正极、固态电解质、锂金属负极、正负极集流体及电池封装结构组成，其基本构型与传统液态锂硫电池相似，主要区别在于采用固态离子导体替代液态有机电解质和传统隔膜。固态电解质在电池中同时承担传输锂离子和隔离正负极的作用，因此，需要具备较高锂离子电导率、较低电子电导率以及

良好的机械、热和界面稳定性的固态电解质。根据电解质组成，固态锂硫电池可分为无机全固态锂硫电池、固态聚合物锂硫电池和有机—无机复合固态锂硫电池^[31]。对于含有较多液态增塑剂或有机溶剂的聚合物体系，通常应称为凝胶或准固态锂硫电池，以区别于不含自由液相的全固态体系。

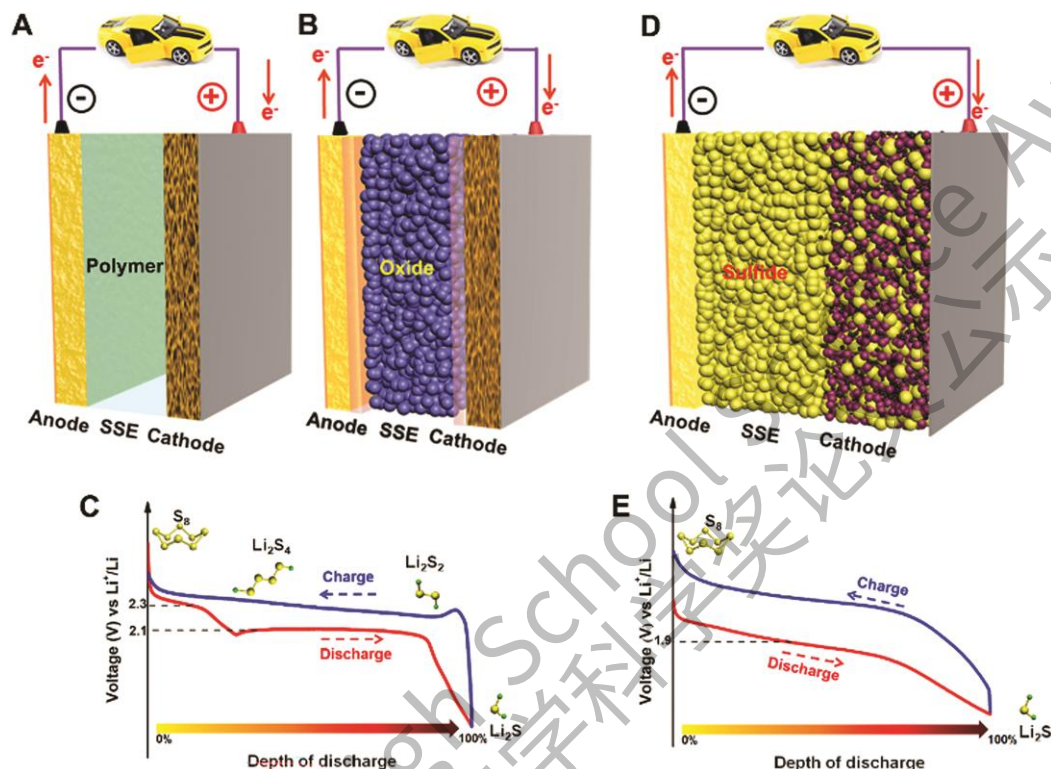


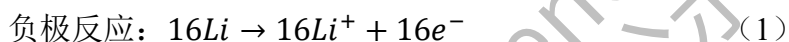
图 1.4 采用 (A) 聚合物、(B) 氧化物基固态电解质和 (D) 硫化物基固态电解质的 SSLSBs 的示意图。典型充放电电压曲线: (C) 固液双相 Li-S 反应和 (E) 固相 Li-S 反应^[31]。

固态锂硫电池的正极通常不是由单一硫材料构成，而是由硫活性物质、导电剂和固态电解质共同组成复合正极，必要时还需加入黏结剂或结构稳定组分。单质硫及其主要放电产物 Li_2S 的电子电导率和离子电导率均较低，因此需要利用碳纳米管、石墨烯、多孔碳或其他导电材料构建电子传输网络^[32]。同时，固态电解质需要充分地分散于复合正极内部，以建立由正极表面延伸至电解质层的连续锂离子传输路径。只有在硫活性物质、电子导体和固态电解质相互接触的位置，才能形成有效的“活性物质—电子导体—离子导体”反应区域。因此，复合正极中各组分的含量、粒径、分散状态及界面接触情况会直接影响硫的利用率和电池倍率性能。

固态电解质层位于正极和负极之间，是决定电池性能的核心组成部分（见图 1.4

所示)。无机固态电解质主要包括硫化物、氧化物、卤化物及硼氢化物等,其中硫化物电解质通常具有较高的室温离子电导率和较好的冷压成型能力,能够与复合正极形成较为紧密的接触。然而,无机固态电解质普遍存在脆性较大、薄膜加工困难或电极界面接触不足等问题。固态电解质层过厚会增加电池内阻和非活性物质质量,从而降低电芯的实际能量密度;电解质层中存在孔隙、裂纹或局部接触缺陷时,则可能导致离子传输不均,甚至为锂枝晶或锂丝的生长提供通道^[33, 34]。

负极通常采用锂金属或锂合金。锂金属能够与硫正极构成高理论能量密度体系。在放电过程中,负极侧的锂金属失去电子并转化为 Li^+ , 其反应可表示为:



产生的电子通过外电路流向正极并对外做功, Li^+ 则通过固态电解质迁移至正极。在正极侧, 硫接受 Li^+ 和电子并逐渐被还原, 最终形成 Li_2S , 其总体反应为:



因此, 电池放电过程的总反应可以表示为:



充电时上述反应反向进行, 正极中 Li_2S 被氧化并逐渐恢复为硫, 释放出的 Li^+ 通过固态电解质迁移至负极, 并在获得电子后沉积为锂金属。由此, 电池通过硫与 Li_2S 之间的可逆转化实现电能和化学能之间的相互转换。

需要指出的是, 上述反应式仅表示锂硫电池的总反应, 其实际反应路径与电解质类型密切相关。在液态电解液中, S_8 通常依次转化为长链多硫化锂、短链多硫化锂以及 Li_2S_2 和 Li_2S , 反应表现出明显的“固-液-固”特征。可溶性多硫化物能够在正负极之间迁移, 引起活性物质损失、锂金属腐蚀和库伦效率下降。在不含自由溶剂的无机全固态体系中, 多硫化物的溶解和长距离迁移受到限制, 硫反应主要表现为固-固转化, 从而有利于降低穿梭效应^[35]。固态硫反应并非必然是由 S_8 直接转化为 Li_2S 的单一步骤。相关研究表明, 全固态锂硫电池的放电产物可能同时包含 Li_2S_2 和 Li_2S , 其具体组成受到电解质性质、反应电位、界面状态和反应动力学等因素影响。

固态化在减少多硫化物迁移的同时, 也改变了硫正极的反应方式。在液态体系中, 电解液能够浸润多孔正极并形成较大的反应界面; 在固态体系中, 固体组分之间难以通过流动实现自发浸润, 反应主要局限于有效固-固接触区域。随着放电反应进

行,生成的低导电性 Li_2S 可能覆盖反应界面,使电子和 Li^+ 传输阻力增加。此外,硫转化为 Li_2S 时伴随较大的体积变化,容易造成复合正极内部开裂、颗粒分离以及电极与电解质接触退化^[22, 35]。这些变化会使有效反应区域逐渐减少并导致界面阻抗升高。因此,固态锂硫电池需要同时建立连续的电子传输网络和锂离子传输网络,并保持循环过程中的界面接触及结构完整性。

在负极侧,固态电解质与锂金属之间的化学稳定性和机械接触同样影响电池运行。放电时锂金属不断溶解,可能造成界面孔洞和接触面积下降;充电时 Li^+ 重新沉积,如果界面离子通量分布不均,则可能形成局部锂沉积和锂枝晶。由此可见,固态电解质并不能天然消除锂枝晶问题,其实际抑制能力取决于电解质的机械性质、界面化学稳定性、缺陷分布和电流密度等因素^[36]。为了获得稳定循环,需要通过界面修饰、人工界面层或电解质结构设计,使 Li^+ 在负极表面均匀迁移和沉积。

无机固态电解质虽然具有较高的离子电导率和一定的热稳定性,但其刚性较强,与硫正极和锂金属负极之间容易形成较大的固-固界面阻抗。相比之下,聚合物固态电解质具有柔韧性好、密度低、易于成膜和加工等特点,能够在一定压力下适应电极表面的形貌变化,并缓冲硫正极循环过程中的体积变化。因此,聚合物固态电解质逐渐成为改善固态锂硫电池界面接触的重要材料体系。

聚合物固态电解质通常由聚合物基体和锂盐组成。以典型 PEO 为例,聚合物链上的醚氧与 Li^+ 发生配位并促进锂盐解离。 Li^+ 通过与不同配位位点之间的结合和解离实现迁移,其传输过程通常与聚合物链段运动密切相关。在非晶区,聚合物链段具有较高运动能力,有利于 Li^+ 在相邻配位位点之间迁移;在结晶区,链段运动受到限制,离子传输速率相对较低^[37]。然而,难以同时满足快速离子传输和高倍率运行要求。

除离子电导率外,聚合物固态电解质还需要兼顾锂离子迁移数、机械强度、电化学稳定性及多硫化物阻隔能力。聚合物链段运动增强通常有利于提高离子电导率,却可能降低材料的机械强度;提高交联程度可以增强膜的尺寸稳定性和耐热性,但过度交联又可能限制链段运动并降低离子传输能力。因此,聚合物固态电解质的设计实质上需要在离子传输与机械稳定之间实现平衡^[38]。与此同时,部分聚合物能够溶剂化多硫化物,含有残余液相的凝胶或准固态聚合物电解质中仍可能发生多硫化物迁移。因此,其穿梭抑制能力还取决于聚合物极性、交联密度、功能位点及残余溶剂含量,

不能仅根据电解质的固态外观作出判断^[39]。

针对上述问题,目前常采用共聚、交联、无机填料复合、功能基团引入和多孔骨架增强等方法改善聚合物电解质性能。无机或多孔功能填料可以调节锂盐解离和聚合物链排列,并在适当条件下构建界面离子传输通道;纳米纤维膜或多孔隔膜能够为聚合物电解质提供机械支撑,降低薄膜收缩和破裂风险。原位聚合则是在电池组装过程中先利用低黏度前驱液浸润电极和支撑膜,再通过热、光或化学引发形成聚合物网络。该方法能够填充电极表面的孔隙并增加电解质与电极的实际接触面积,从而降低传统预制聚合物膜与电极之间的界面阻抗^[40]。

综上,固态锂硫电池通过硫与 Li_2S 之间的可逆转化实现能量存储,其性能取决于 Li^+ 传输、电子传输、固-固反应动力学及电极界面的协同作用。无机固态电解质有利于提高室温离子传输能力,但存在刚性界面和加工方面的不足;聚合物固态电解质能够改善成膜性和界面适应性,却仍面临室温离子电导率、机械强度和多硫化物阻隔能力难以兼顾的问题。因此,通过交联网络、功能填料、柔性支撑骨架及原位聚合工艺构筑复合聚合物固态电解质,是协调离子传输、机械稳定和界面相容性的有效设计思路,也为后续聚合物固态电解质的组成设计与性能调控提供了理论基础。

1.3 固态锂硫电池聚合物电解质

1.3.1 聚醚类聚合物固态电解质

聚醚类聚合物固态电解质是研究较早且应用广泛的聚合物电解质体系,如图 1.5 所示,主要包括聚氧化乙烯(PEO)、聚氧化丙烯(PPO)、聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)衍生交联网络及聚二氧戊环(PDOL)等。其中,PEO 是最具代表性的聚醚基体。聚醚链中的醚氧可与 Li^+ 配位,促进 LiTFSI 、 LiFSI 等锂盐解离。 Li^+ 通过聚合物链段运动及相邻醚氧位点之间的配位交换实现迁移,因此非晶区是其主要离子传输区域。聚醚电解质具有柔韧性好、密度低、易于成膜及电极界面相容性较好等优点,但线性 PEO 在室温下结晶度较高,链段运动受限,未改性体系的室温离子电导率通常仅为 $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 。此外,该类材料还存在锂离子迁移数偏低、机械强度不足及高电位稳定性有限等问题^[41]。对于锂硫电池,聚醚链还可能溶剂化多硫化物,因此电解质呈现固态外观并不意味着能够完全消除穿梭效应。

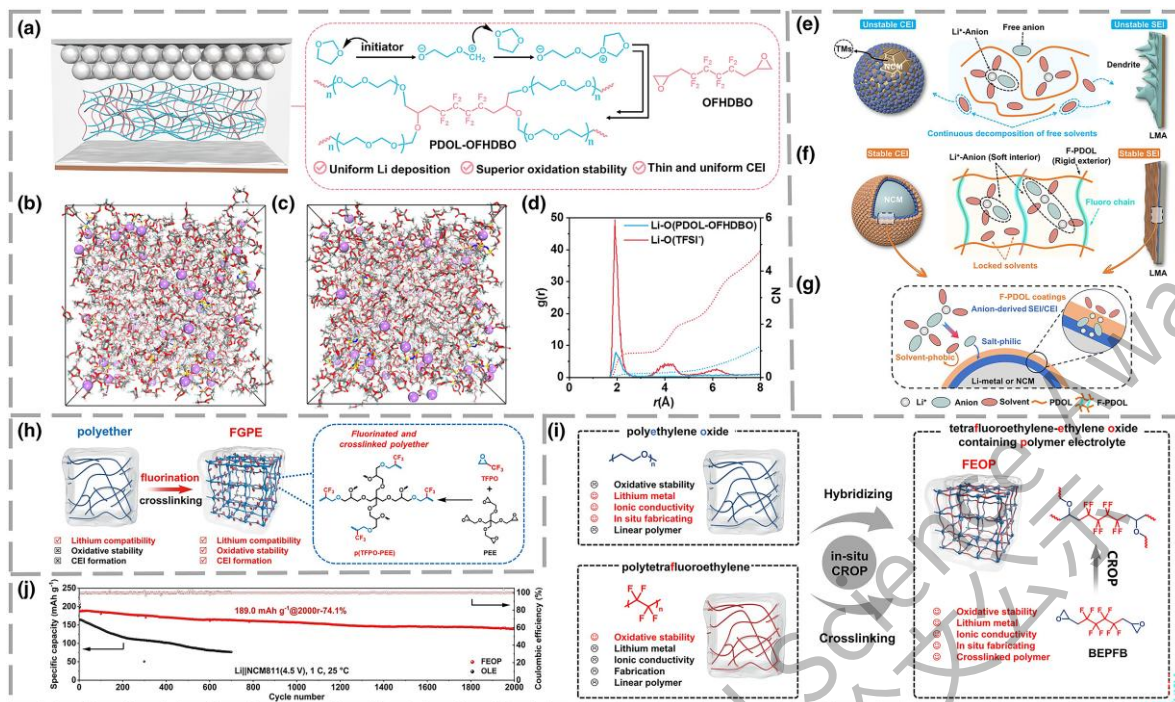


图 1.5 (a) PDOL-OFHDBO 的设计与合成路线；(b, c) PDOL 和 PDOL-OFHDBO 的 MD 模拟构型；(d) PDOL-OFHDBO 中 Li-O 的 RDF 及 CN；(e, f) P-PE 和 RS-PE 的电解质结构及其 CEI/SEI；(g) RS-PE 诱导形成的亲盐-疏溶剂界面膜；(h, i) FGPE 和 FEOP 的设计示意图；(j) FEOP 和 OLE 基 Li[NCM811] 电池在 4.5 V、1 C 下的循环性能^[42]。

通过共聚、接枝和交联可降低聚合物链的规整排列，并引入 SiO₂、LLZO、硫化物电解质或金属有机骨架等填料调节锂盐解离、聚合物结晶行为和界面传输。原位聚合则利用低黏度前驱液充分浸润电极和多孔支撑膜，随后通过热或光引发形成聚醚交联网络，从而改善电极与电解质之间的接触。交联密度过高会限制链段运动，因此需要协调机械稳定性与离子传输能力。例如，在 PEO/LiTFSI 中加入少量 Li₁₀SnP₂S₁₂ 后，复合电解质在 50 °C 下的离子电导率达到 $1.69 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，所组装锂硫电池在 60 °C 下表现出约 1000 mAh g⁻¹ 的放电比容量。另一研究采用 PEGDA 构建三维交联准固态电解质，其离子电导率达到 2.9 mS cm⁻¹，锂硫电池循环 500 次后仍具有 715 mAh g⁻¹ 的比容量^[43]。需要说明的是，后者含有液态组分，属于准固态体系。

总体而言，聚醚电解质的发展已由线性 PEO/锂盐体系转向共聚、交联、填料复合和原位成膜等多层次设计。通过将聚醚交联网络与多孔支撑骨架结合，有望兼顾 Li⁺ 传输、机械稳定和界面相容性，为高性能固态锂硫电池提供电解质设计基础。

1.3.2 聚酯类聚合物固态电解质

聚酯类聚合物固态电解质是一类以含酯基 ($-\text{COO}-$) 聚合物为基体的离子导体, 代表性材料包括聚己内酯 (PCL)、聚乳酸 (PLA) 及其共聚物。其中, PCL 因具有较低的玻璃化转变温度、良好的柔韧性和一定的可降解性而受到广泛关注。聚酯链中的羰基氧和酯氧能够与 Li^+ 发生配位, 促进 LiTFSI、LiFSI 等锂盐在聚合物基体中解离。 Li^+ 主要通过聚合物链段运动和相邻羰基配位位点之间的交换实现迁移。与 PEO 等聚醚材料相比, 聚酯中的羰基对 Li^+ 具有不同的配位环境, 适当的配位强度有利于 Li^+ 从原有位点解离并向相邻位点迁移^[44]。同时, 聚酯通常具有相对较好的高电位稳定性, 并可通过单体和分子结构设计调节机械性能及降解特性。然而, 线性 PCL 仍属于半结晶聚合物, 室温下形成的晶区会限制链段运动和离子传输。此外, 聚酯电解质还可能存在室温离子电导率偏低、锂金属界面反应及机械强度不足等问题。

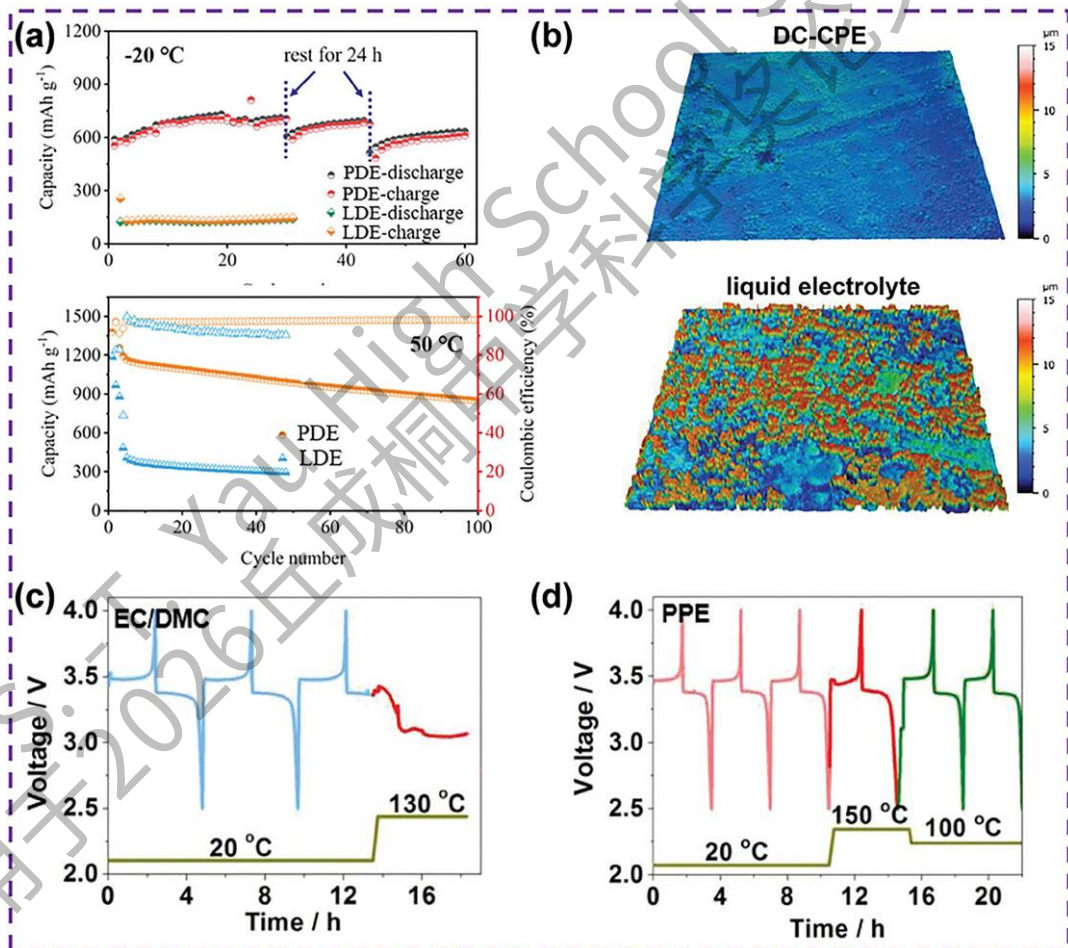


图 1.6 (a) 采用 LDE 和 PDE 的 Li-S 电池在 -20 和 50 °C 下的循环性能; (b) 在 DC-CPE 和液体电解质中循环后的锂金属负极的 3D LSCM 图像; (c) 130 °C 下采用 LiPF₆-EC/DMC 电解液的袋式电池充放电过程, 以及 (d) 150 °C 下采用 PPE 电解液的袋式电池充放电过程^[45]。

针对上述不足, 可通过共聚、支化、交联和填料复合等方法调控聚酯结构。将 PCL 与低结晶性链段共聚, 可破坏分子链的规整排列; 构建梳状或星形结构能够增加链段运动空间; 引入 LLZO、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 或纳米氧化物等填料, 则可降低聚合物结晶度, 并构建聚合物—填料界面离子传输区域。原位聚合还能够使低黏度前驱体充分浸润电极, 改善电极与电解质之间的固—固接触^[46]。例如, 将 3% $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 引入 PCL 后, 所得复合电解质的室温离子电导率达到 $1.36 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, 比纯 PCL 电解质提高约一个数量级; 所组装的 $\text{LiFePO}_4/\text{PCL-3/Li}$ 电池在室温下循环 400 次后仍具有 125.3 mAh g^{-1} 的比容量。另有研究通过梳状 PCL 与纳米填料复合, 使电解质获得 $6.62 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 的室温离子电导率、0.55 的锂离子迁移数和 5.4 V 的电化学稳定窗口。在锂硫电池中, 离子交联 PCL 凝胶电解质还可通过网络限域作用减少多硫化物迁移, 但由于其中含有液态组分, 应归属于凝胶或准固态体系。总体而言, 聚酯类电解质具有配位结构可调、高电位适应性较好和可持续设计空间较大等特点。通过降低结晶度、构建交联网络及引入功能填料, 有望进一步协调其离子传输、机械稳定和电极界面相容性, 为固态锂金属及固态锂硫电池提供新的电解质材料选择。

1.3.3 聚腈类聚合物固态电解质

聚腈类聚合物固态电解质, 是以含有腈基 ($-\text{C}\equiv\text{N}$) 的聚合物作为基体构成的一类固态离子传导材料 (图 1.7), 其中聚丙烯腈 (PAN) 最具代表性。PAN 分子链上的腈基具有较强的极性和吸电子能力, 可提高聚合物基体的介电性, 促进锂盐解离, 并通过腈基中的氮原子与 Li^+ 形成动态配位作用, 为锂离子迁移提供传输位点。与其它聚醚类相比, PAN 具有较好的耐高电压性能、热稳定性、机械强度和成膜性, 能够在一定程度上抑制电解质膜的尺寸变化, 并降低锂枝晶穿透隔膜的风险, 因此适用于高电压正极及固态锂硫电池^[22, 47]。然而, PAN 分子链刚性较强, 玻璃化转变温度较高, 室温下链段运动受到限制, 使无增塑剂 PAN 电解质的本征离子电导率相对较低。此外, 腈基与锂金属接触时可能发生还原反应, 形成钝化层并增大界面阻抗。PAN 加工通常需要使用 N,N-二甲基甲酰胺等极性溶剂, 残余溶剂也可能影响电解质电导率和电化学稳定性。因此, 纯 PAN 通常难以直接满足高性能固态电池的应用要求。

为了改善 PAN 电解质的性能, 国际上主要采用增塑、共混、交联以及引入无机填料等方法。例如, 将 PAN 与柔性聚合物复合可增强链段运动能力; 引入 LLZO、LLZTO 等无机填料能够促进锂盐解离、构建界面传输通道并提高机械强度。研究表

明, 含 50 wt% LLZTO 的 PI-PAN 复合固态电解质在 25 °C 下的离子电导率可达到 $2.75 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, 锂离子迁移数为 0.67; 相应 Li-SPAN 电池在 1 C 下循环 1000 次后仍具有 86.49% 的容量保持率^[48], 表明聚腈骨架与无机快离子导体之间的协同作用能够改善离子传输和循环稳定性。总体而言, 聚腈类聚合物在耐高电压、热稳定性及结构支撑方面具有明显优势, 但仍面临室温离子传输能力不足和锂金属界面相容性较差等问题。通过构筑多孔纳米纤维骨架、引入功能填料以及设计梯度或多层界面, 有望进一步发挥其在高安全性固态锂电池和固态锂硫电池中的应用潜力。

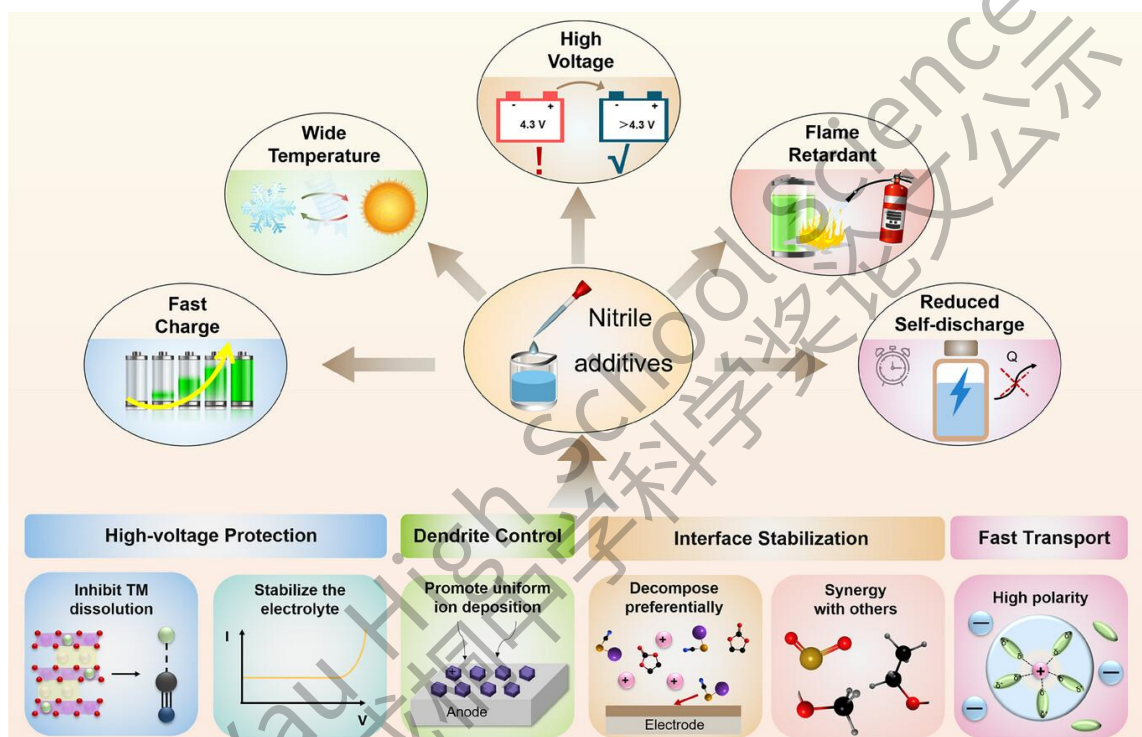


图 1.7 腈类化合物作为添加剂的作用及其对电池性能的提升示意图^[49]。

1.3.4 聚硅氧烷类聚合物固态电解质

聚硅氧烷类聚合物固态电解质是以含有 Si-O-Si 主链的聚合物为基体构成的一类离子传导材料, 典型代表包括聚二甲基硅氧烷及其接枝、嵌段和交联衍生物(图 1.8)。Si-O 键具有大键角和较低的旋转势垒, 使聚硅氧烷分子链具有良好柔顺性和较低的玻璃化转变温度, 可在较宽温度范围内保持链段运动, 为锂离子迁移提供动态环境。同时, 聚硅氧烷具有高热稳定性、耐氧化性、疏水性和界面润湿能力, 有利于改善电解质与电极之间的物理接触, 并缓解循环过程中电极体积变化引起的界面分离。然而, 未改性的聚硅氧烷极性较低, 对锂盐的溶解和解离能力有限, 能够参与 Li^+ 配位的有效位点较少, 因而室温离子电导率通常难以满足实际应用要求。此外, 聚硅氧

烷弹性较好但模量相对较低，对锂枝晶的机械阻隔能力不足；过高的交联密度虽然可以增强尺寸稳定性，却可能限制链段运动并降低离子传输速率^[50]。因此，聚硅氧烷电解质的设计需要兼顾盐解离能力、链段运动、机械强度和界面稳定性。

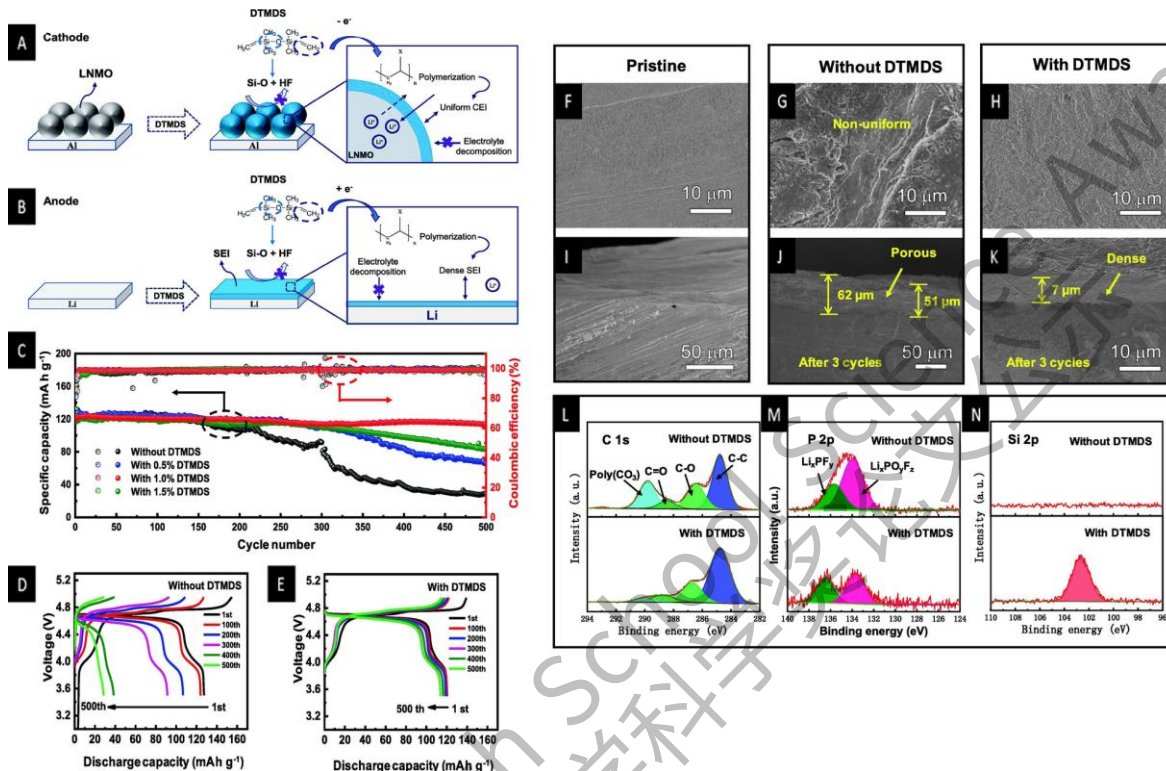


图 1.8 (A,B)通过添加 DTMS 提升 LNMO/Li 电池性能示意图；(C) 不同电解液 LNMO/Li 电池循环性能以及(D,E)含 DTMS 和不含 DTMS 电解液中 LNMO/Li 电池的电位曲线；(F,I)分别在(G,J)BE 电解液和(H,K)含 DTMS 电解液中，3 次循环后锂负极的平面及截面 SEM 图。含和不含 1.0% DTMS 电解液中，循环后阳极的(L) C 1s、(M) P 2p 和(N) Si 2p XPS 光谱^[51]。

为改善聚硅氧烷的性能，通常在其主链上接枝聚醚、腈基、碳酸酯基或离子基团，以增加极性配位位点并促进锂盐解离；采用化学交联、聚合物共混、“聚合物包盐”结构及无机填料复合等方法，构筑连续离子传输网络^[31]。例如，接枝磺基甜菜碱和聚氧化乙烯侧链的交联聚硅氧烷电解质在室温下的离子电导率达到 $3.39 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ，电化学稳定窗口约为 5.0 V， $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 电池循环 100 次后的容量保持率为 93%，体现了柔性硅氧烷骨架与极性侧链之间的协同作用。在锂硫电池中，双接枝聚硅氧烷、LiTFSI 与 PVDF 构成的“聚合物包盐”复合电解质在 25 °C 下的离子电导率可达 $4.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ，并具有 6.8 MPa 的机械强度和约 4.7 V 的电化学稳定窗口，可兼顾离

子传输、多硫化物阻隔及锂金属界面稳定^[52]。然而，为了满足固态电解质的应用，尽管聚硅氧烷类材料表现出链段柔性高、耐热性好和结构可设计性强等优势，但是其低极性和低模量问题仍需通过侧链功能化、网络交联等进行改善。

1.3.5 含氟类聚合物固态电解质

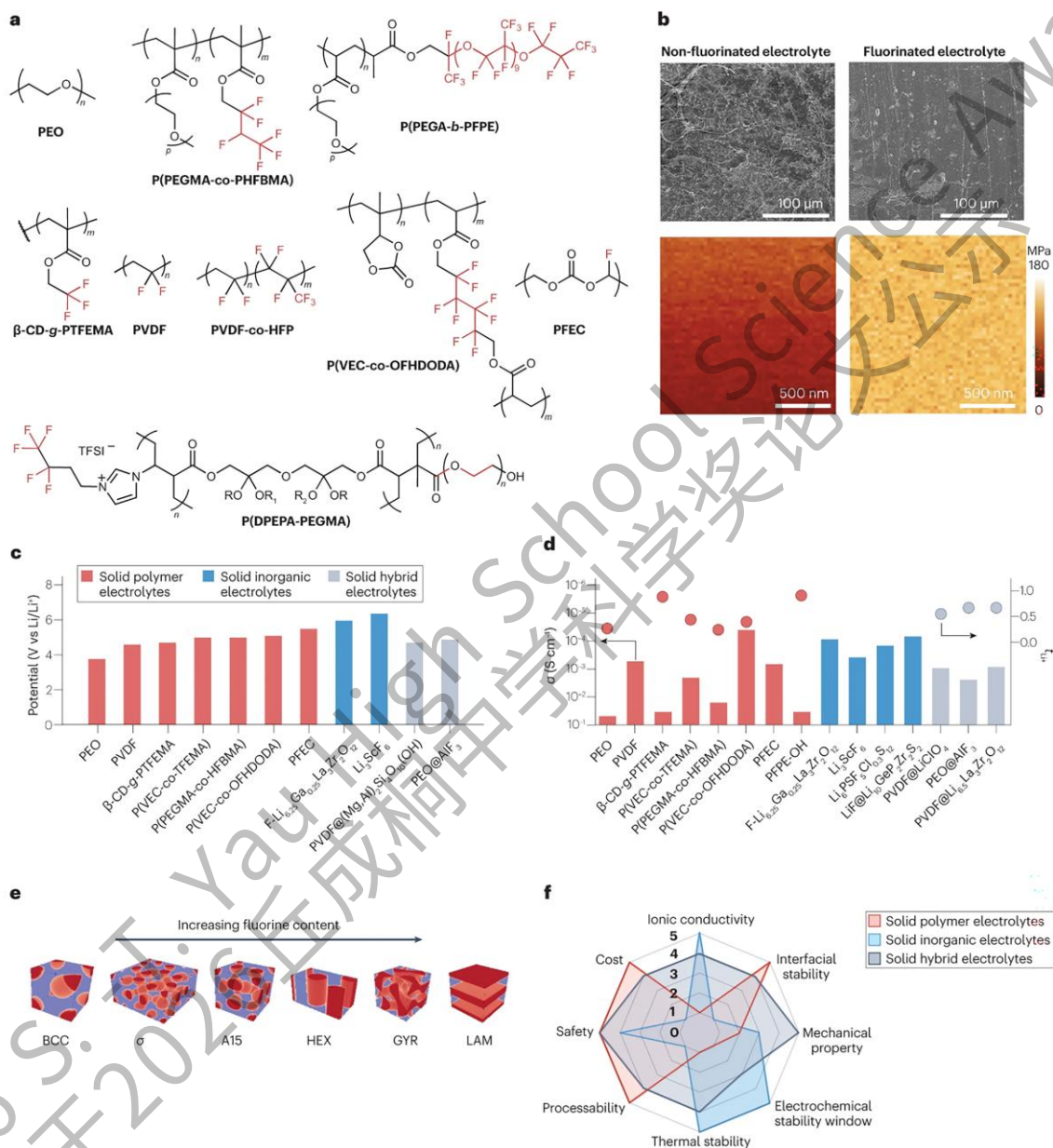


图 1.9 (a) 代表性含氟全固态聚合物电解质的化学结构；(b) 非含氟和含氟电解质作用后负极表面的 SEM 及 AFM 纳米力学图像；(c, d) 含氟聚合物、无机及混合电解质的电化学稳定窗口、室温离子电导率(σ)和锂离子迁移数(t_{Li⁺})；(e) 含氟聚合物电解质的自组装形貌及离子传输通道；(f) 不同固态电解质的综合性能对比^[52]。

含氟类聚合物固态电解质是以分子链中含有 C-F 键的聚合物为基体构成的一类

离子传导材料（图 1.9），典型代表包括聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物（PVDF-HFP）以及含氟聚醚等。C-F 键具有较强的极性和较高的键能，使含氟聚合物通常具有较好的热稳定性、抗氧化性、机械强度和电化学稳定性。PVDF 分子链产生的偶极作用还可改善体系的介电环境，促进锂盐解离。与 PVDF 相比，HFP 链段的引入能够降低 PVDF-HFP 的结晶度，增加无定形区域和自由体积，有利于锂盐、增塑剂或无机填料在聚合物基体中的均匀分散^[53]。然而，PVDF 及 PVDF-HFP 分子链缺少能够与 Li^+ 持续配位的强溶剂化基团，锂盐在无溶剂含氟聚合物中的溶解能力有限。研究表明，PVDF-HFP/LiTFSI 真正无溶剂体系即使在 100°C 下仍表现出较低的离子电导率，部分文献报道的较高电导率可能与残余溶剂或液态增塑剂有关。因此，应注意区分干态固体电解质、复合固态电解质与凝胶聚合物电解质。此外，含氟链段与锂金属接触时可能发生脱氟反应，适度反应有助于形成富 LiF 界面层，但持续分解也会消耗电解质并增大界面阻抗。

针对上述问题，通常采用共混、共聚、单离子化、原位聚合以及无机填料复合等方法改善含氟聚合物电解质的性能。例如，在 PVDF-HFP 中引入含锂磺酸基单离子导体后，所得复合膜的室温离子电导率达到 $2.84 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ，锂离子迁移数为 0.81，电化学稳定窗口达到 5.4 V；相应 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 电池循环 200 次后的容量保持率为 89.1%。在固态锂硫电池中，PVDF 还可作为柔性黏结相与硫化物电解质复合，改善无机颗粒之间的接触及薄膜加工性能。硫化物/PVDF 复合膜的室温离子电导率可达到 $4 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ，相应电池循环 100 次后容量保持率达到 93.2%。总体而言，含氟聚合物具有耐高压、耐热和易成膜等优势，但其本征锂离子传输能力及锂金属界面稳定性仍需通过分子功能化、复合填料和界面调控进一步改善。

1.4 聚合物固态电解质改性方法研究进展

1.4.1 增塑剂策略改性聚合物固态电解质

增塑剂改性是提高聚合物固态电解质室温离子传输能力的常用方法之一。该策略通过向聚合物—锂盐体系中引入一定比例的低分子物质，削弱聚合物链之间的相互作用，降低玻璃化转变温度和结晶度，并增加无定形区域及自由体积，从而提高链段运动能力。同时，具有较高介电常数或较强配位能力的增塑剂能够促进锂盐解离，减少离子对和离子团簇的形成，增加可迁移 Li^+ 的数量。部分增塑剂还可在聚合物内

部形成独立的离子传输相，使锂离子传导对聚合物链段运动的依赖程度降低，并改善电解质对电极表面的润湿性和界面接触。

常用增塑剂可分为有机液态增塑剂、离子液体和固态增塑剂。碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、四乙二醇二甲醚等有机溶剂，具有较强的锂盐溶剂化能力，可显著提高室温离子电导率，其含量较高时，通常应归类为凝胶或准固态聚合物电解质。离子液体具有蒸气压低、热稳定性较好和难燃等特点，能够在改善离子传输的同时降低挥发和泄漏风险，但其中的有机阳离子和阴离子可能共同参与导电，造成锂离子迁移数下降

丁二腈（SN）等塑性晶体在室温附近兼具固态形貌和较高的分子转动能力，其极性腈基能够参与 Li^+ 配位，因此适合作为固态增塑剂使用。例如，在 PEO/LiTFSI 体系中引入 25 wt% 丁二腈，并利用三维玻璃纤维骨架进行增强后，复合电解质的室温离子电导率达到 $2.85 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ，约为未增塑 PEO 电解质的 100 倍，同时具有超过 8 MPa 的拉伸强度和约 5.5 V 的电化学稳定窗口。相应 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 电池在室温、0.2 C 下循环 100 次后的容量保持率达到 98.5%，说明固态增塑剂与三维支撑骨架能够协同改善离子传输和机械性能。需要指出的是，增塑剂含量并非越高越好。过量增塑剂可能导致电解质模量和尺寸稳定性下降，增加锂枝晶穿透、液态组分渗漏及界面副反应的风险；在锂硫电池中，还可能增强多硫化物溶解与迁移。因此，增塑剂策略通常需要与交联网络、纳米纤维骨架、无机填料或原位聚合相结合，在离子电导率、锂离子迁移数、机械强度、热稳定性和界面稳定性之间取得平衡^[54]。

1.4.2 固体填料改性聚合物固态电解质

固体填料掺杂是改善聚合物固态电解质离子传输、机械强度和界面稳定性的重要策略。该方法通过将无机颗粒、纳米线、二维材料或多孔骨架材料分散于聚合物—锂盐体系中，构筑有机—无机复合固态电解质。适量填料能够扰乱聚合物链的规整排列，降低结晶度并增加无定形区域，使链段运动更加活跃。同时，填料表面的 Lewis 酸碱位点可与聚合物链、 Li^+ 或盐阴离子发生相互作用，促进锂盐解离并限制阴离子迁移，从而提高有效载流子浓度和锂离子迁移数。填料与聚合物之间形成的界面区域还可能构成低能垒离子传输通道，并增强电解质的热稳定性和抗形变能力。

根据是否具有本征锂离子传导能力，固体填料可分为惰性填料和活性填料。 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 及六方氮化硼等惰性填料主要通过降低聚合物结晶度、调

节锂盐配位状态和增强机械性能发挥作用。LLZO、LLZTO、LATP、LAGP 及硫化物电解质等活性填料自身具有锂离子传导能力，当其含量达到适宜范围并形成连续网络时，可同时利用聚合物相、填料相及两相界面传输 Li^+ 。此外，MOFs 和 COFs 等多孔填料具有规整孔道、较高比表面积和可调控活性位点，可通过物理限域及化学吸附调节 Li^+ 、阴离子和多硫化物的迁移行为。例如，在 PEO/PVDF-HFP 聚合物基体中加入 10 wt% LLZTO 后，所得复合固态电解质在 35 °C 下的离子电导率达到 $1.05 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ，电化学稳定窗口约为 5.2 V，60 °C 下锂离子迁移数为 0.52。相应 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 电池在 0.5 C 下循环 200 次后仍可提供 132.6 mAh g^{-1} 的放电比容量，说明 LLZTO 能够协同改善离子传输、结构稳定性和电池循环性能。需要指出的是，过量填料容易发生团聚，产生孔洞和界面缺陷，并可能阻断聚合物中的连续传输路径，使电解质脆性和界面阻抗增加。因此，固体填料改性的关键在于合理控制填料含量、粒径、表面化学性质及空间分布。采用表面功能化、原位生长、三维骨架构筑和定向排列等方法，可提高填料分散均匀性及界面结合强度，从而在离子电导率、机械性能、多硫化物阻隔能力和电极界面稳定性之间实现平衡。

1.4.3 结构重构策略改性聚合物固态电解质

结构重构策略是指通过共聚、接枝、交联、共混及多层结构设计等方法，重新调控聚合物的分子链组成、交联网络和离子传输通道，以改善固态电解质的离子电导率、机械性能及电极界面稳定性。与直接加入增塑剂或固体填料相比，该策略主要从聚合物自身结构出发，在分子尺度上调节 Li^+ 配位环境，在介观尺度上构建连续传输相，并在宏观尺度上优化电解质不同区域的功能分配。

共聚和接枝改性可在聚合物链中引入柔性链段、极性基团或具有特定功能的侧链，从而降低结晶度并增加锂离子传输位点。例如，在 PEO 链中引入少量非环氧乙烷共聚单元，可破坏链段的规整堆积并削弱 Li^+ 与醚氧之间的过强配位。研究表明，当共聚单元含量为 10 mol% 时，所得电解质在 25 °C 下的离子电导率达到 $3.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ，锂离子迁移数达到 0.60，并可支持 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 电池在室温下运行。接枝结构还可将离子传导侧链与高强度主链相结合，使不同链段分别承担离子传输和机械支撑作用。交联是结构重构中应用较为广泛的方法。通过化学键将线性聚合物连接成三维网络，可限制低分子组分的宏观迁移，提高电解质的尺寸稳定性、耐热性及抗锂枝晶能力。同时，交联网络能够固定柔性传导链段，形成连续且相对稳定的离子迁移区域。

然而,交联密度过高会限制链段运动并降低离子电导率,因此需要合理调节交联点数量和柔性链段长度。例如,采用含氟交联剂与离子液体单体、碳酸酯单体进行紫外共聚,所得交联电解质在 25 °C 下的离子电导率达到 $1.37 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$,电化学稳定窗口为 5.08 V。相应 Li/NCM523 电池在 4.5 V 截止电压下循环 200 次后容量保持率约为 90%,说明交联网络可同时改善机械强度和高电压稳定性。

重构方式还有互穿网络、嵌段共聚及单离子结构等。互穿网络可将柔性离子传导网络与刚性支撑网络相互贯穿,在不发生宏观相分离的情况下兼顾导电性和力学性能。嵌段共聚物可利用微相分离形成连续的离子传导相和机械增强相;单离子聚合物则将阴离子固定在聚合物骨架上,使电流主要由 Li^+ 承担,从而减轻浓差极化。已有研究构建了含聚阴离子传导链段和聚苯乙烯支撑链段的 BAB 型三嵌段电解质,其锂离子迁移数接近 1,电化学稳定窗口约为 5 V,体现了不同功能链段协同设计的优势。对于固态锂硫电池,可通过梯度或多层重构使电解质不同区域承担特定功能。例如,由聚芳醚砜接枝聚乙二醇与 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 构成的多层复合电解质,可分别调控正极侧多硫化物扩散和负极侧锂沉积行为。该多层电解质的离子电导率为 $8.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$,锂离子迁移数达到 0.81;相应锂硫电池在 0.1 °C 下循环 100 次后的容量保持率达到 99.2%。总体而言,结构重构可从分子链、交联网络和膜层结构等多个尺度调控聚合物固态电解质的性能。但复杂结构也可能带来合成步骤增加、相分离难以控制及规模化制膜困难等问题。后续研究需要结合原位聚合、动态交联和梯度结构设计,在保持快速离子传输的同时,提高机械支撑、多硫化物阻隔及双侧电极界面稳定能力。

1.4.4 制备工艺策略改性聚合物固态电解质

制备工艺策略是指在材料组成基本确定的条件下,通过调节成膜、复合、聚合及后处理方式,控制聚合物固态电解质的膜厚、孔隙结构、结晶状态、组分分布和电极界面接触。聚合物电解质的性能不仅取决于聚合物、锂盐和功能填料的种类,还受到溶剂挥发速率、固化温度、压力、剪切作用及聚合反应程度等因素影响。因此,优化制备工艺是提高电解质均匀性、离子传输能力和规模化加工性能的重要途径。

溶液浇铸法是目前较常用的制备方法。该方法将聚合物、锂盐及填料溶解或分散于适宜溶剂中,经过涂布、挥发和真空干燥形成自支撑膜,具有操作简单、组分调节方便等优点。然而,溶剂挥发不均匀可能造成填料沉降、表面孔洞和膜层厚度差异;DMF、NMP 等高沸点溶剂还可能残留在电解质中,导致离子电导率被高估或引起界

面副反应。因此，需要对溶液浓度、分散时间、干燥温度及真空处理条件进行严格控制。熔融共混、挤出和热压工艺不需要使用有机溶剂，可减少残余溶剂影响，并具有连续化和规模化生产潜力。热压过程能够降低膜层孔隙率，改善电解质表面平整度及电极接触，同时压力和热处理可调节聚合物结晶状态。例如，对 PVDF-HFP 基电解质进行热压辊压后，其结晶度降低、无定形区域增加，膜表面更加均匀；组装的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 电池在 0.1 C 下可获得 134 mAh g^{-1} 的放电比容量。静电纺丝可制备具有高孔隙率、高比表面积和连续三维网络的纳米纤维膜。

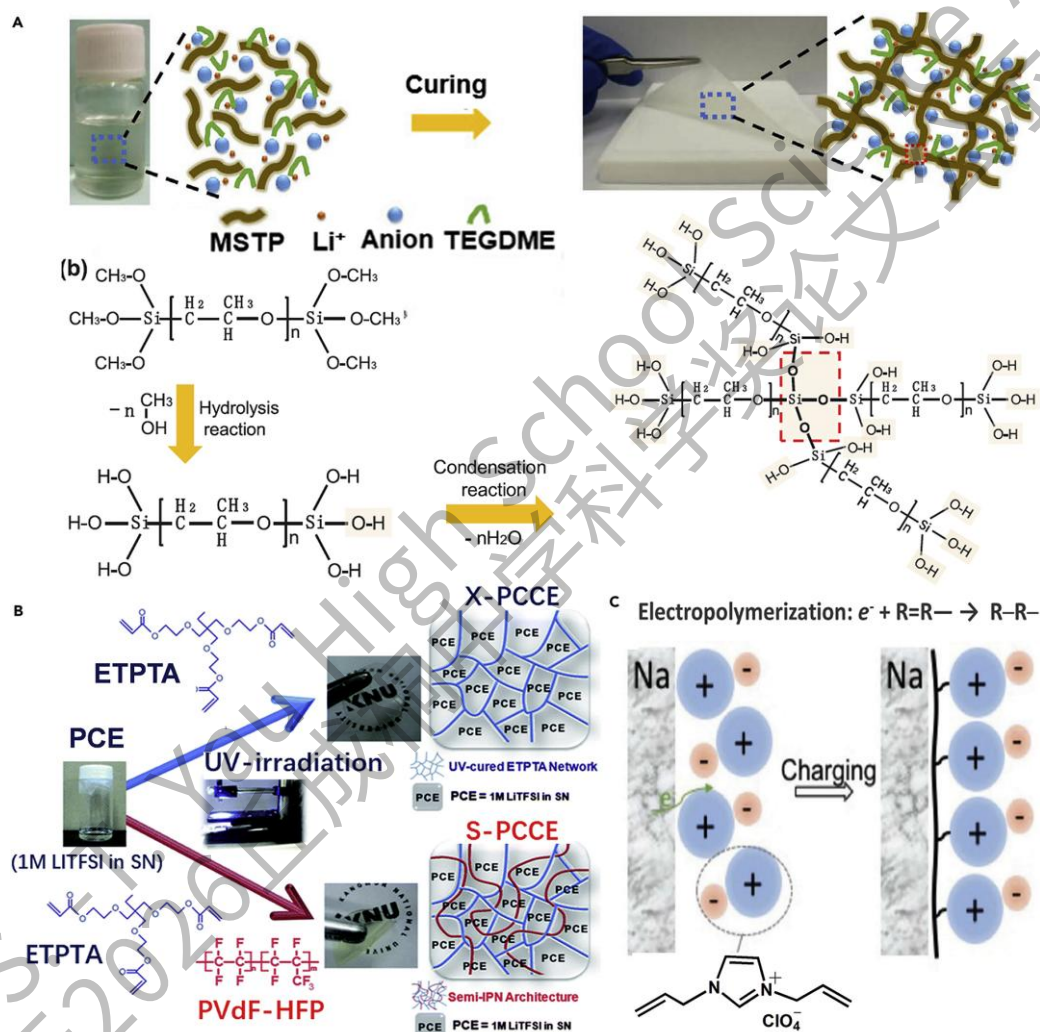


图 1.10 基于原位合成方法的凝胶聚合物电解质。(A) MSTP-PE 制备过程的示意图。(B)展示紫外线固化过程的示意图以及电解质样品外观的照片。(C)电极上聚合物离子液体薄膜形成的示意图（左）以及覆盖在不锈钢电极上的薄膜的相关三维高度原子力显微镜图像（右）^[55]。

图 1.10 所示，纳米纤维骨架能够提供支撑和贯通的浸润空间，并缩短 Li^+ 的有效迁移距离^[19, 40]。需要注意的是，若纤维膜主要依靠吸收大量液态电解质实现导电，

所得体系应归类为凝胶或准固态电解质，而非完全无溶剂的固态电解质。原位聚合是改善电极/电解质界面接触的另一种重要工艺。其基本过程是先将低黏度单体、锂盐和引发剂组成的前驱液注入电极及支撑骨架，再通过热、紫外光或 Lewis 酸引发聚合。前驱液能够充分进入多孔电极，聚合后形成连续电解质网络，从而减少固—固界面孔隙和接触阻抗。例如，2-乙烯基-1,3-二氧戊环通过原位聚合形成的电解质在 25 °C 下具有 $1.87 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 的离子电导率、0.59 的锂离子迁移数和约 4.7 V 的电化学稳定窗口，并可支持高面容量固态锂硫电池运行。在锂硫电池中，原位聚合还可通过构建交联网络限制多硫化物迁移。采用原位热聚合制备的双重限域拓扑聚合物电解质，能够利用含氧极性位点吸附多硫化物并调节 Li^+ 溶剂化结构。相应 Li-SPAN 软包电池在 0.5 C 下循环 500 次后仍具有 $1134.4 \text{ mAh g}^{-1}$ 的比容量，容量保持率为 95.4%。

总体而言，单一材料通常难以同时满足高机械强度、快速离子传输和界面稳定等应用要求。如果将静电纺丝、功能材料原位生长、前驱液充分浸润和原位聚合相结合，将能够实现在纳米纤维表面均匀构筑活性位点，并形成连续的三维离子传输网络。对于高熵 ZIF@PAN 复合固态电解质，该组合工艺有利于减少高熵 ZIF 团聚、增强填料与 PAN 纤维的结合，并改善电解质与正负极之间的界面接触。

1.5 选题意义与研究内容

1.5.1 选题意义

随着新能源汽车、航空航天装备、极地探测及大规模储能系统的发展，电池需要在低温、高温、高倍率、高能量密度和长期循环等复杂工况下稳定运行。传统锂离子电池采用易挥发、易泄漏和易燃的有机液态电解质，在高温、过充及内部短路等条件下容易发生连续放热反应，增加热失控风险；在低温环境中，电解质黏度升高和界面反应动力学减缓又会造成离子传输受阻。因此，开发兼具宽温域适应性、热稳定性和界面稳定性的电解质材料，是提升电池极端环境适用能力的重要研究方向。

Li-S 电池具有高理论比容量和高理论能量密度，同时硫资源丰富、成本较低，被认为是高比能二次电池的重要候选体系。然而，液态锂硫电池在循环过程中形成的可溶性多硫化锂容易在正负极之间迁移，引起穿梭效应、活性物质损失和锂负极腐蚀。与此同时，锂金属负极的不均匀沉积会诱发枝晶生长和内部短路。高温会加速多硫化物扩散及界面副反应，低温则会降低硫物种转化速率和 Li^+ 传输能力，上述问题在极

端工况（特别是低温）下更为突出。

聚合物固态电解质替代传统液态电解质，可降低电解液泄漏和燃烧风险，并利用固态网络限制多硫化物迁移。聚合物材料还具有柔韧性好、轻质、易于制膜及电极界面适应性较强等优点。然而，聚合物固态电解质仍面临室温及低温离子电导率不足、高温下尺寸稳定性下降、机械强度与链段运动难以兼顾以及锂金属界面阻抗较大等问题。单纯提高柔性组分或增塑剂含量虽然有利于离子传输，却削弱电解质的机械支撑和热稳定性；提高交联密度或无机组分含量则可能造成膜层脆化和界面接触恶化。因此，需要从聚合物网络、支撑骨架、功能填料和制备工艺等多个层面开展协同设计。

因此，本课题针对固态锂硫电池中离子传输受限、多硫化物迁移及电极界面不稳定等问题，提出高熵 ZIF（一类金属有机框架材料）与三维网状纳米纤维高效协同的新策略。一方面，利用 PE 支撑膜与 TAIC-PEGDA 交联网络构筑 TPGPE，通过原位聚合固定电解质组分，改善膜层的结构稳定性和电极界面接触；另一方面，在 PAN 纳米纤维表面原位生长 CrMnCoNiZn 高熵 ZIF，构建“多金属活性位点—三维纳米纤维网络”协同结构，以促进锂盐解离、调节 Li^+ 迁移并限制多硫化物扩散。该研究有助于揭示聚合物网络结构、局域能量环境和离子传输行为之间的关联性，为低成本高能量密度锂硫电池用高性能固态电解质的设计提供了新思路和解决方法。

1.5.2 研究内容

（1）原位配位生长高熵 ZIF 实现高性能固态电解质的制备

采用静电纺丝结合原位配位生长法，在 PAN 纳米纤维表面构筑含 Cr、Mn、Co、Ni 和 Zn 多金属组分的高熵 ZIF，成功制备聚丙烯腈(PAN)纳米纤维负载 CrMnCoNiZn 高熵 ZIF (HE-ZIF) 薄膜，最终获得新型复合固态电解质薄膜。基于“HE-ZIF 多金属活性位点—三维纳米纤维网络”的强协同作用，实现高离子电导率和高稳定性兼得。

（2）PAN 纳米纤维负载高熵 ZIF 薄膜材料的表征与性能研究

对制备的材料分别进行结构表征与分析。PAN 纳米纤维膜具有连续的三维网络结构，高熵 ZIF (Cr、Mn、Co、Ni、Zn 等元素) 均匀分布于每一根纳米纤维表面。HE-ZIF@PAN 复合固态电解质的离子电导率高达 $0.92 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ，锂离子迁移数为 0.62。重点研究复合结构对离子电导率、锂离子迁移数及多硫化物扩散行为的影响，考察其与锂金属负极的界面相容性及在锂硫电池中的循环稳定性，分析材料组成、微观结构与电化学性能之间的关联性。

(3) 基于 HE-ZIF@PAN 固态电解质锂硫化聚丙烯腈电池组装及性能研究

HE-ZIF@PAN 复合固态电解质电化学性能（如循环、倍率、阻抗等）测试及分析。基于 HE-ZIF@PAN 复合固态电解质薄膜组装的固态 Li-S 电池，成功点亮 LED 灯，且循环稳定性优异。在 1 C 下循环 500 次后容量保持率高达 99.6%，锂-锂对称电池循环 500 h 后锂金属界面几乎无变化。尤其是，在 -20 °C 低温极端环境下，Li-S 电池倍率和循环可靠性优异，为高性能固态锂硫电池的电解质设计提供实验依据。

第二章 实验部分

2.1 材料制备与电池组装

2.1.2 PAN 纳米纤维负载高熵 ZIF 薄膜材料的制备

将 1 g 聚丙烯腈 (PAN) 加入 10 mL N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 搅拌混合 1h 直至形成均匀的纺丝溶液; 然后, 将该溶液转移至注射器中, 在 25 °C、相对湿度 50% 条件下, 通过静电纺丝进行纤维成形, 制备得到 PAN 纳米纤维薄膜。

称取 240 mg 的 PAN 纳米纤维薄膜, 将其放入 80 mL、浓度 1 M 的 2-甲基咪唑 (2-MeIm) 甲醇溶液中浸渍 1 h; 随后向甲醇溶液中再加入 80 mL 含锌、镍、锰、钴及铬 (Zn、Ni、Mn、Co 和 Cr) 金属盐的甲醇溶液 (浓度为 0.5 M), 继续浸渍 6 h。最后, 将浸渍后的纳米纤维薄膜置于 60 °C 真空干燥箱中静置烘干, 获得 PAN 纳米纤维负载 CrMnCoNiZn 高熵 ZIF 的复合薄膜。

2.1.2 硫化聚丙烯腈 (SPAN) 正极粉体材料的制备

将升华硫和聚丙烯腈按照质量比 4:1 均匀混合后充分研磨, 然后, 在球磨机中以 300 r min⁻¹ 的转速研磨 6 h。将所得混合粉末置于氧化铝瓷舟中, 在氩气保护气氛下, 以 5 °C min⁻¹ 的升温速率加热至 450 °C 后恒温 6 h。冷却至室温后, 收集最终的灰色粉末, 即为 SPAN 正极粉体材料。

2.1.3 基于 HE-ZIF@PAN 复合固态电解质的制备及其电池组装

将七氟丁酸 (HFBA) 与磷酸三乙酯 (TEP) 按照 40:60 的体积比混合, 搅拌至形成均匀的混合溶剂。随后, 向混合溶剂中加入浓度 1 M 的二氟硼酸锂 (LiOFOB), 继续搅拌, 待锂盐完全溶解后, 向溶液中再加入 1 wt.% 的 2,2-偶氮双 (2-甲基丙腈) (AIBN) 作为引发剂, 继续混合搅拌 1h, 获得均质的聚合物前驱体溶液。

按照电池组装流程, 扣式电池壳体中依次放置锂箔负极, 滴加 30 μ L 聚合物前驱体溶液, 然后放入 PAN 纳米纤维负载 CrMnCoNiZn 高熵 ZIF 复合薄膜, 再滴加 30 μ L 聚合物前驱体溶液, 放置 SPAN 正极。最后, 进行压合密封。将组装好的扣式电池在室温下静置 6 h, 将其转移至 60 °C 的真空干燥箱中加热 24 h, 最终得到基于 HE-ZIF@PAN 复合固态电解质的纽扣电池。对于锂-锂对称电池, 正负极均由锂箔构成。



图 2.1 小组成员在实验室进行 HE-ZIF@PAN 复合固态电解质制备及电池组装实验。

2.2 所用实验试剂与设备

2.2.1 实验试剂

表 2-1. 实验所用试剂和材料的规格和来源

名称	规格	来源
升华硫	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
聚丙烯腈 (PAN)	Mw = 150,000	上海麦克莱恩生化有限公司
磷酸三乙酯 (TEP)	≥99.0%	上海迈瑞尔生化科技有限公司
2-甲基咪唑 (2-MeIM)	分析纯	上海迈瑞尔生化科技有限公司
甲醇	分析纯	上海迈瑞尔生化科技有限公司
偶氮二异丁腈 (AIBN)	≥99%	上海迈瑞尔生化科技有限公司
二氟草酸硼酸锂 (LiDFOB)	≥99%	上海阿拉丁生化科技有限公司
N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)	分析纯	上海阿拉丁生化科技有限公司
聚偏二氟乙烯 (PVDF)	型号及分子量	上海阿拉丁生化科技有限公司
N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)	分析纯	上海阿拉丁生化科技有限公司
七氟丁酸 (HFBA)	≥99.5%	上海麦克莱恩生化有限公司
六水合硝酸锌	分析纯	南京化学试剂股份有限公司
六水合硝酸镍	分析纯	南京化学试剂股份有限公司
四水合硝酸锰	分析纯	南通飞宇生物科技有限公司
九水合硝酸铬	分析纯	南京化学试剂股份有限公司
六水合硝酸钴	分析纯	南京化学试剂股份有限公司
商用 LiTFSI 电解液	电池级	苏州多多化工科技有限公司
锂箔 (500 μm)	99.9%	中国能源锂业股份有限公司
氩气	99.999	南京广华气体有限公司
电池壳配件	CR2032	科路得有限公司

2.2.2 实验设备

表 2-2. 实验所用设备清单

实验仪器与设备	型号	生产厂家
静电纺丝机	JDF05	长沙纳仪仪器有限公司
电子天平	ATX224R	日本岛津有限公司
恒温鼓风干燥箱	SFHO-9070B	东联仪器制造有限公司
高温管式炉	OTF-1200X	安徽合肥科晶科技有限公司
真空干燥箱	VDC6050	东联仪器制造有限公司
自动压片机	HY-12	天津天光光学仪器有限公司
电化学工作站 1	CHI 760E	上海辰华仪器有限公司
电化学工作站 2	Autolab	瑞士万通科技有限公司
电池测试系统	CT2001A	南北仪器有限公司
场发射扫描电子显微镜 (SEM)	JSM-7600F	日本电子株式会社
行星式球磨机	PMQW2	南京驰顺科技有限公司
超级净化手套箱	Vigor 系列	中国威格科技有限公司

2.3 材料表征方法

2.3.1 扫描电子显微镜 (SEM) 表征

SEM 可获得材料表面微观形貌，原理是利用聚焦的高能电子束逐点扫描样品表面，产生的特征电信号（如二次电子）被探测器收集，这些信号强度与样品表面形貌、成分等特征相关，据此重构出样品表面的高分辨率微观图像。SEM 广泛应用于材料的形貌观察、纳米材料表征等领域，具有高分辨率、大景深、制样相对简单等优点。

本研究采用场发射扫描电子显微镜 (JSM-7600F，日本电子株式会社) 观察 PAN 纳米纤维膜及 HE-ZIF@PAN 复合纳米纤维膜的表面形貌和微观结构。测试前，将样品在 60 °C 真空条件下充分干燥，剪取约 5 mm × 5 mm 薄膜平整固定于导电胶上；为减小非导电聚合物表面的荷电效应，对样品进行短时喷金处理。随后将样品置于显微镜样品仓内抽真空，在 10 kV 加速电压下选取不同视野和放大倍数进行观察。

PAN 纳米纤维直径使用 ImageJ 软件进行统计。由不同位置随机选取不少于 3 幅清晰 SEM 图像，在避免重复计数的前提下测量不少于 100 根纤维的直径，并据此绘制频数分布直方图、计算平均纤维直径及其离散程度。

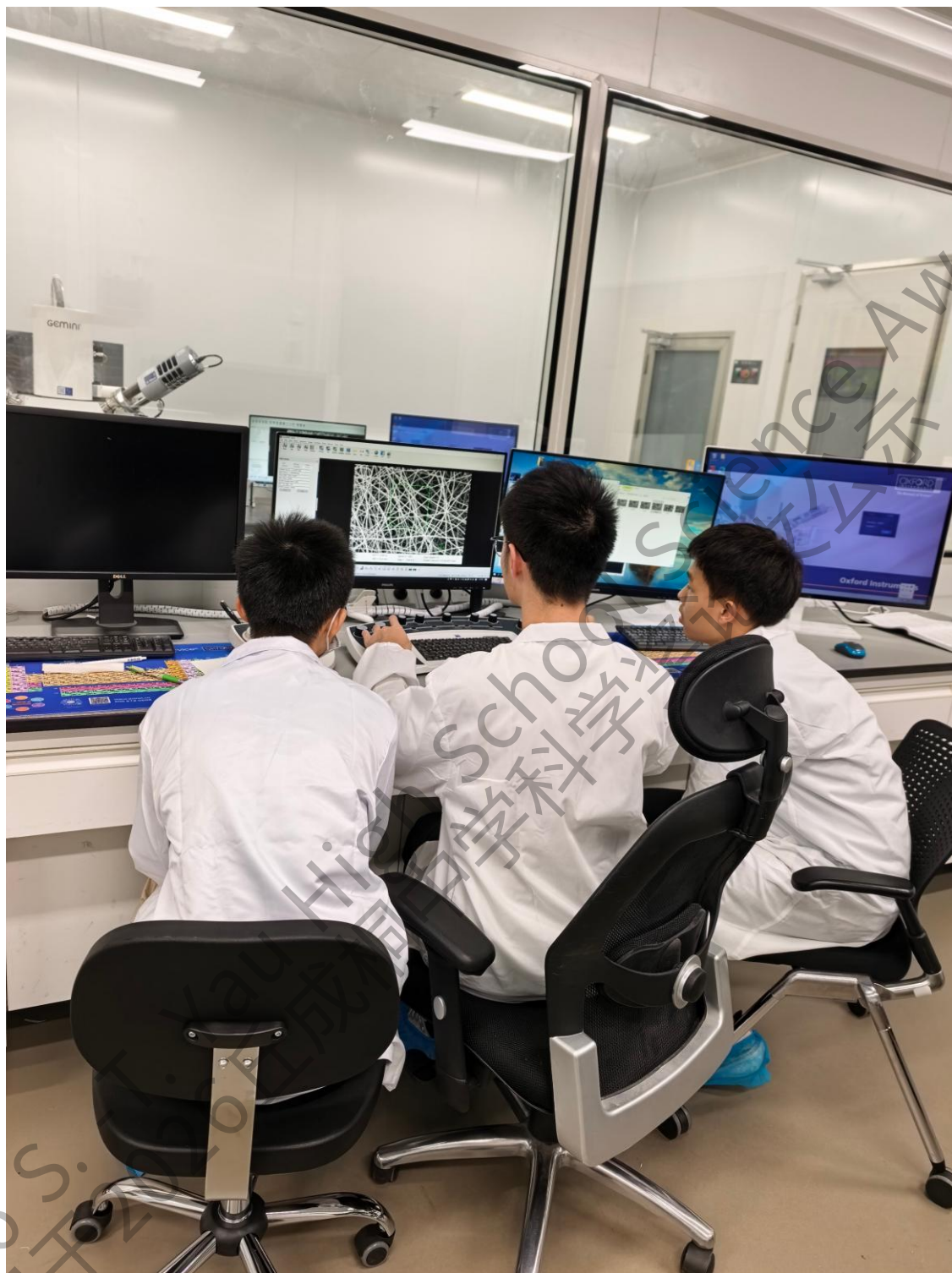


图 2.2 小组成员在南京大学现代工程与应用科学学院亲自操作 SEM 仪器现场。

2.3.2 电解质薄膜表面水接触角测试

采用接触角测量仪评价 PAN 及 HE-ZIF@PAN 纳米纤维膜对电解液的润湿性。将膜片裁剪为尺寸一致的试样，用双面胶平整固定于载玻片上，确保测试表面无明显

褶皱、翘曲或污染。将载玻片置于水平样品台并完成基线校正后，使用微量进样器在膜表面缓慢滴加 5 μL 商用 LiTFSI 电解液（1.0 mol L^{-1} LiTFSI 溶于 1,3-二氧戊环/乙二醇二甲醚（DOL/DME，体积比 1:1），含 1 wt.% LiNO_3 ）。利用配套相机连续记录液滴轮廓及其在膜表面的铺展、渗透过程，通过液滴形状拟合测得初始静态接触角。

每种膜至少选择 3 个相互独立的位置进行测试，取平均值作为该样品的接触角；各样品保持相同的液滴体积、测试温度、取像时刻和基线拟合方法。对于快速渗透的样品，以液滴接触膜表面后 1 s 内获得的图像计算接触角，并同步记录液滴完全浸润所需时间，以避免不同取像时刻造成比较偏差。

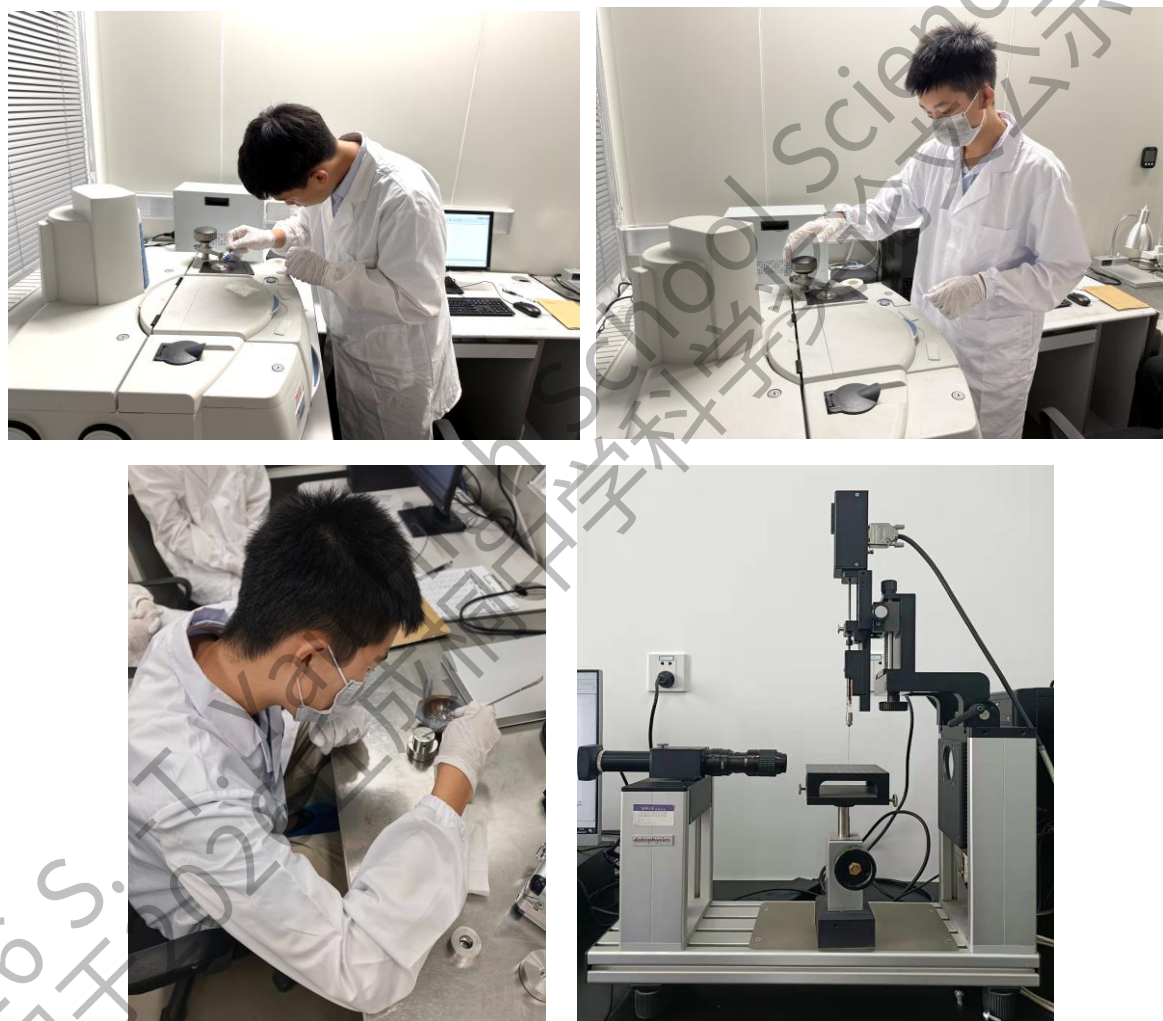


图 2.3 小组成员在南京大学现代工程与应用科学学院亲自操作接触角测量仪。

2.3.3 X 射线衍射（XRD）测试

XRD 是基于布拉格定律（ $2d\sin\theta = n\lambda$ ），无损检测物质结构、物相及结构参数等信息的技术。利用晶体周期性排列的原子可对 X 射线产生相干散射，进而形成

XRD 衍射峰，可结合 JCPDS 标准卡片库解析衍射图谱，可进行晶体结构（晶格参数、晶面取向等）、相变行为、应力分析等方面研究。本实验使用了 D8 Advance X 射线衍射仪，靶材为 Cu，测试参数设置，管电压和管电流分别为 40 kV 和 40 mA，扫描速度设定为 $3^{\circ} \text{ min}^{-1}$ ，衍射角范围 10° - 80° 。



图 2.4 小组成员在南京大学亲自操作 XRD 仪器标准测试样品现场。

2.3.4 傅里叶变换红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱（FT-IR）分析（仪器型号：Nicolet iS50）对聚合物电解质膜进行表征，分析其官能团组成及局部化学键合环境，并通过比较聚合前后特征

吸收峰的变化,研究聚合反应及组分间的相互作用。针对膜状样品,采用衰减全反射(ATR)模式进行测试:将聚合物电解质膜裁剪为尺寸适宜、表面平整的样品,置于ATR 晶体表面,并施加压力,使膜与晶体充分接触。测试前采集背景光谱,随后在相同条件下依次测试聚合前的前驱液及聚合后的电解质膜。扫描范围可设置为 $4000-400\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,累积扫描 32 次,以获得具有良好信噪比的红外光谱。

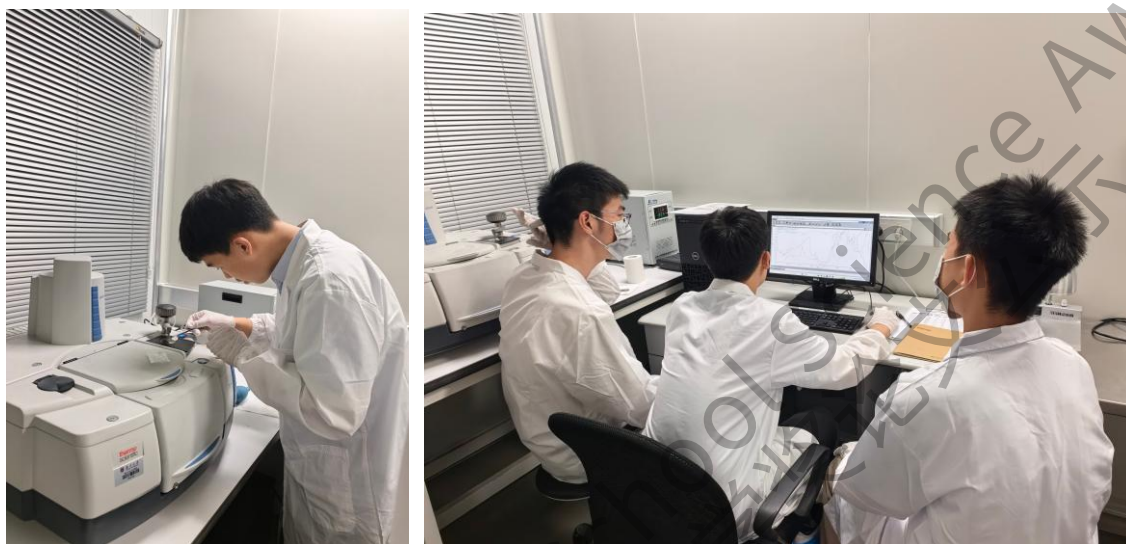


图 2.5 小组成员使用的傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 测试。

2.3.5 能量散射 X 射线谱 (EDS) 测试

EDS 专用于元素成分的表征分析,其工作原理基于特征 X 射线的产生与检测:当高能电子束或 X 射线照射样品时,样品中的原子会被激发,导致内层(核壳)电子被击出形成空位。随后,外层高能电子会跃迁填充这些空位,在此过程中释放出能量差,以特征 X 射线的形式辐射。这些 X 射线的能量与原子种类直接相关,具有元素特异性。在所得谱图中,峰值位置用于鉴别元素种类,而峰强度则反映元素的相对含量。这使 EDS 成为一种能够对样品特定体积内成分进行定性和半定量分析的有力工具。本研究使用的 EDS 附件为透射电镜自带。

采用 SEM 仪器配套的 EDS 探测器,对 HE-ZIF@PAN 复合膜进行元素面扫描,重点采集 Cr、Mn、Co、Ni 和 Zn 等金属元素的空间分布,并结合 C、N 和 O 元素信号判断高熵 ZIF 与 PAN 纤维骨架的空间对应关系。元素面分布图在相同视野下采集,以比较各元素是否沿纤维网络均匀分布及是否存在明显团聚或偏析。



图 2.6 小组成员使用的能谱仪（型号：X-Max 50）。

该设备为扫描电镜的附件，可实现对样品表面元素成分的微区检测，其空间分辨率可达到纳米，可进行定性及定量分析，从 3 号元素 Li 到 95 号元素 Am。

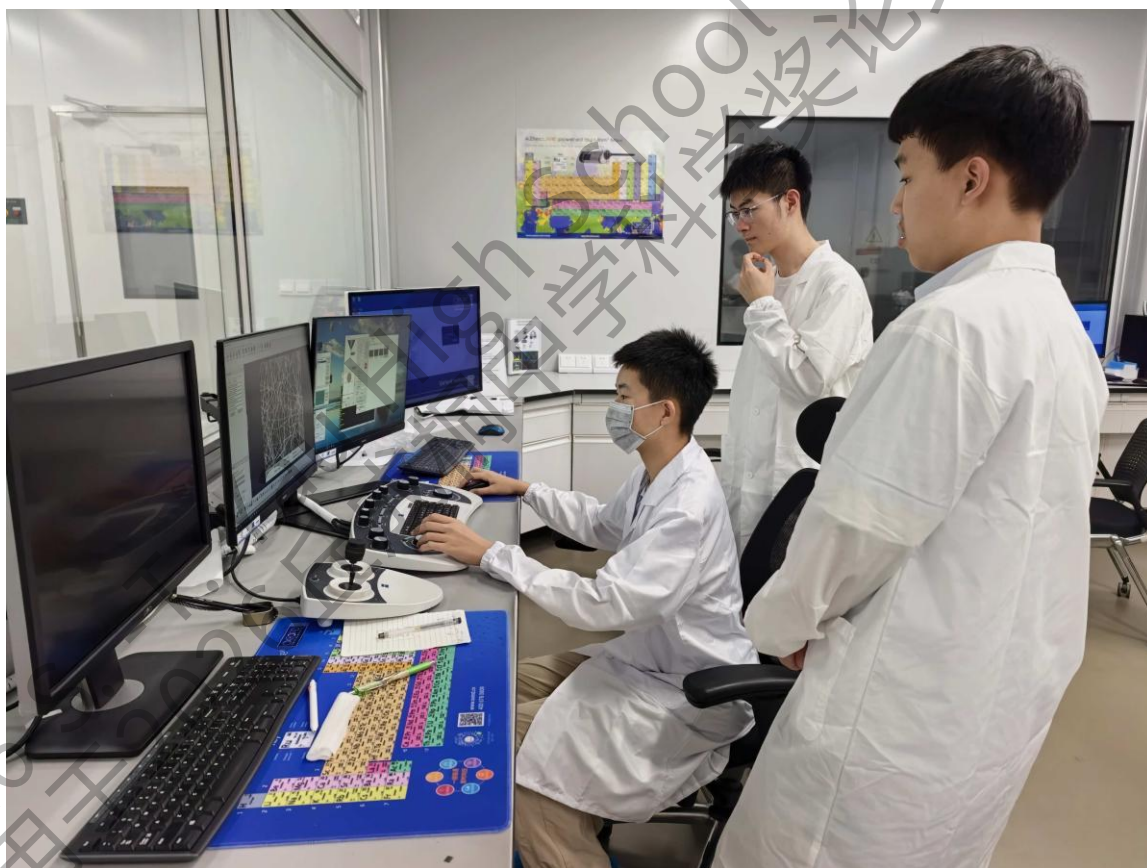


图 2.7 小组成员在南京大学亲自操作场发射扫描电镜进行 EDS 表征样品。

2.4 电化学性能测试

2.4.1 电池组装实验

电化学性能测试采用 CHI760E 电化学工作站（辰华，上海）进行循环伏安法测试，电化学阻抗谱（EIS）测量在 Autolab 电化学工作站上进行，电化学循环性能测试采用 NEWARE 电池测试系统（中国深圳）进行。所有电池均在恒温箱中进行测试，箱内温度恒定保持在 25 °C。



图 2.8 小组成员在实验室手套箱内进行电极制备及电池组装。

标准 2032 型纽扣电池是在氩气填充的手套箱内组装的，该手套箱内的 O_2 和 H_2O 浓度均低于 1 ppm。为进行循环性能对比测试，正极负载量控制在 $1.2 \sim 1.5 \text{ mg cm}^{-2}$ 。

2.4.2 循环伏安 (CV) 测试

在循环伏安法过程中,工作电极的电位随时间呈线性扫描产生电流,用该电流与对应电位作图,从而得到循环伏安图。通过 CV 图中的峰值电流和分离等特征,可得知有关氧化还原反应和反应的信息,并可用于确定反应中转移的电子数、表面覆盖率和扩散系数等特性。本研究使用 CHI760E 电化学工作站对扣式电池进行循环伏安测试,扫速为 0.1 mV s^{-1} 。电池在开路状态下至电压稳定,随后在 $1.0\text{-}3.0 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+) 电压范围内扫描。各组电池使用相同的扫描方向、起始电位和循环数,以氧化峰、还原峰、起始反应电位及峰间电位差对电池的反应动力学和极化程度进行评价。

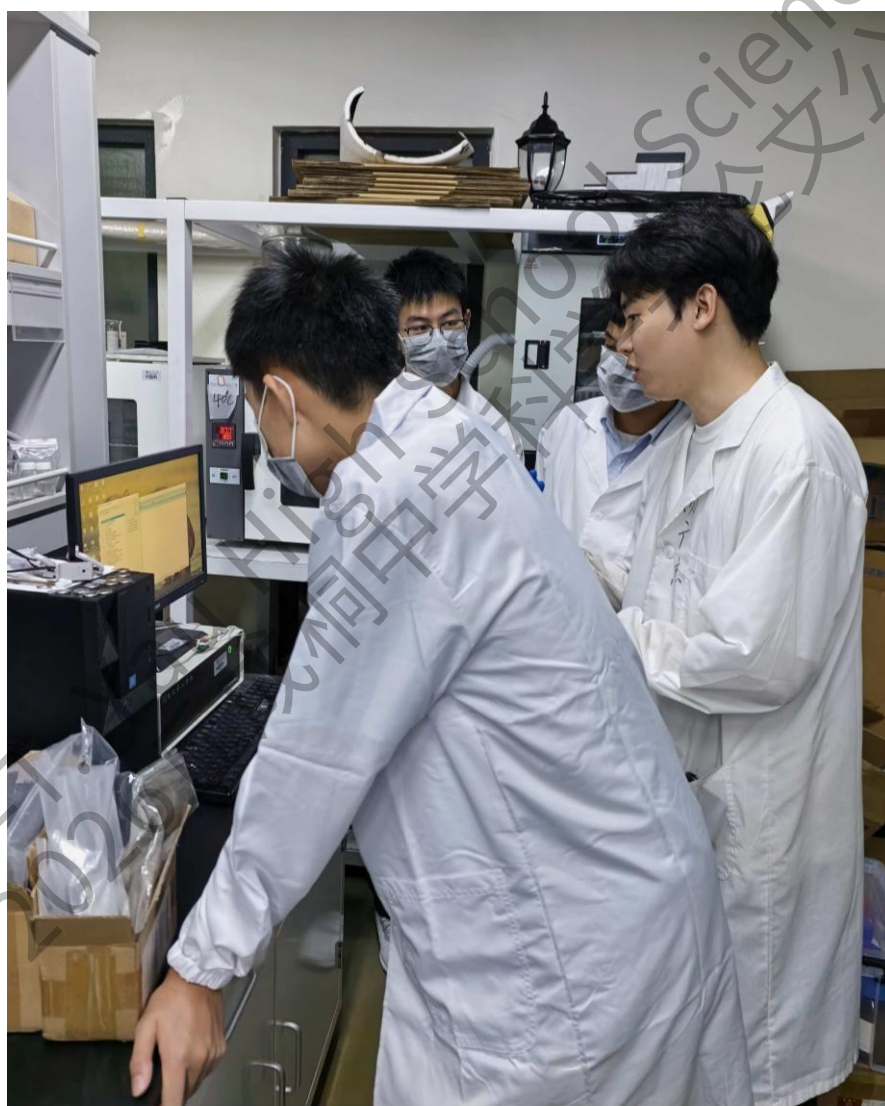


图 2.9 小组成员在实验室电化学工作站上进行电极和电池的性能测试。

2.4.3 电化学交流阻抗测试（EIS）测试

EIS 通过测量与交流电（AC）电势频率有关的系统阻抗关系来识别电化学电池的阻抗。通过向电极装置施加小幅度正弦（AC）电压来确定阻抗，产生电流，其中根据提供的正弦电压评估幅度和相位角，最后，利用欧姆定律计算阻抗。本实验采用 Autolab 电化学工作站对电池的电化学阻抗谱 EIS 进行测试。电池在开路状态下静置至电压稳定后，于 100 kHz-0.01 Hz 频率范围内施加 5 mV 正弦交流扰动。对全电池、以及 Li|电解质|Li 对称电池分别在规定的状态下测试，并保证不同样品处于一致的荷电状态和温度。Nyquist 曲线采用包含欧姆电阻 R_0 、电荷转移电阻 R_{ct} 、常相位元件 CPE 及 Warburg 扩散元件 W 的等效电路进行拟合，以比较电解质本体传输和电极/电解质界面动力学。循环前后阻抗测试应使用同一电池和相同测试参数。

2.4.4 恒电流充放电（GCD）测试

GCD 可用于测试循环性能、倍率性能、库伦效率和容量等。通过在恒定电流条件下对电池进行充放电循环测试，记录电位随时间的变化，从而评估电极材料及全电池的各项性能指标。本研究是在武汉蓝电 CT3001A 电池测试系统上进行电池的恒流充放电测试。

2.4.5 离子电导率测试

将完全聚合后的 PAN 基或 HE-ZIF@PAN 基电解质薄膜，夹持于两片不锈钢电极之间，组装成 SS|电解质|SS 对称电池。接下来该对称电池离子电导率测试。

在 25 °C 下，采用 Autolab 电化学工作站进行交流阻抗测试，频率范围为 100 kHz—0.01 Hz，交流扰动幅值为 5 mV。由 Nyquist 曲线高频区与实轴的截距或等效电路拟合结果获得电解质本体电阻 R_b 。测试前使用膜厚仪在样品中心及周围不同位置测量膜厚，取平均值作为电解质厚度 L ；电极与电解质膜的有效重叠面积记为 A 。离子电导率 σ 按下式计算：

$$\sigma = L / (R_b \times A) \quad (4)$$

式中， σ 为离子电导率（ $S\ cm^{-1}$ ）， L 为电解质膜厚度（cm）， R_b 为电解质本体电阻（ Ω ）， A 为电极与电解质膜的有效接触面积（ cm^2 ）。计算时厚度与面积均采用同一单位体系，并保持两类样品的电极面积和测试温度一致。

2.4.6 锂离子迁移数测试

采用直流极化与交流阻抗相结合的方法来测定锂离子迁移数。将待测电解质膜

夹于两片锂箔之间，组装成 Li|电解质|Li 对称纽扣电池。

首先，在开路电位下对纽扣电池进行交流阻抗测试，获得极化前的界面电阻 R_0 ；随后施加 10 mV 直流电压，连续记录约 5000 s 内的电流衰减，初始电流记为 I_0 ，达到稳定后的电流记为 I_s 。直流极化结束后立即在相同频率范围和扰动幅值下再次进行交流阻抗测试，获得极化后的界面电阻 R_s 。锂离子迁移数 t_{Li^+} 按下列公式计算：

$$t_{Li^+} = I_s(\Delta V - I_0 R_0) / [I_0(\Delta V - I_s R_s)] \quad (5)$$

式中， ΔV 为施加的直流极化电压， I_0 和 I_s 分别为极化初始电流和稳态电流， R_0 和 R_s 分别为极化前后的界面电阻。为减小装配差异，两类电解质采用相同尺寸的锂片、电解质膜及相同的测试程序。

第三章 高熵 ZIF@纳米纤维膜固态电解质制备及电化学性能研究

3.1 形貌及结构表征分析

我们对静电纺丝制备的 PAN 纳米纤维薄膜进行表征。如图 3.1a-b 所示，制备的 PAN 纳米纤维膜呈现出随机交错的三维网络结构，单根纤维连续性好，表面光滑，未观察到缺陷或断裂现象，纤维直径分布于 80~220 nm 范围内，纤维间相互交织形成大量孔隙，这有利于后续 2-甲基咪唑及多金属盐溶液的浸润和扩散。由图 3.1c 可知，纤维直径集中在 100~180 nm，其中 120~140 nm 区间所占比例最高，平均直径 141.82 nm。直径分布整体呈近似正态趋势，说明 PAN 纳米纤维具有较好的尺寸均一性。特别是，这种纳米纤维三维网状结构为高熵 ZIF 的原位生长提供高接触面积和丰富的成核位点；同时作为固态电解质薄膜的柔性骨架，纳米级纤维及其相互连通的孔隙结构能够提供较大的比表面积和较短的传质路径。

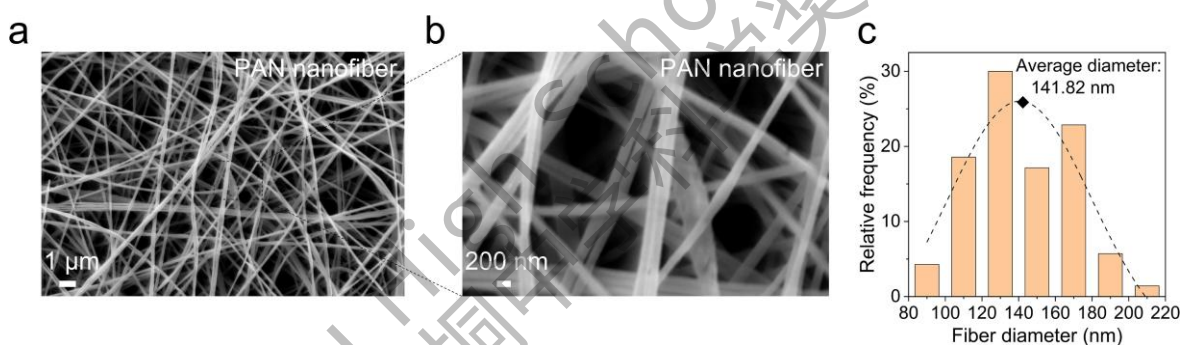


图 3.1 静电纺丝制备 PAN 纳米纤维 (a) SEM 图 (b) 局部放大图及 (c) 纤维直径分布统计图

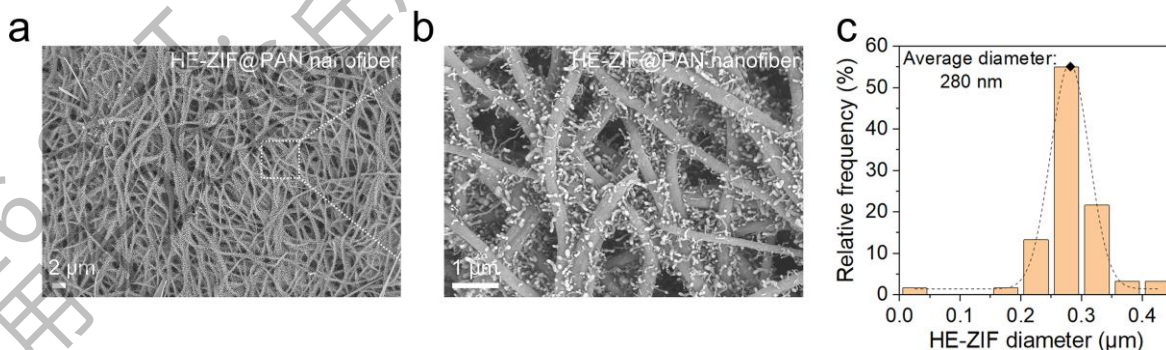


图 3.2 PAN 纳米纤维原位生长高熵 ZIF (a) SEM 图 (b) 局部放大及 (c) 纤维直径统计图

如图 3.2a 所示，负载 CrMnCoNiZn 高熵 ZIF 后，HE-ZIF@PAN 纳米纤维膜仍保持连续的三维网络结构。纤维之间保留丰富的可见空隙，表明复合膜在负载 HE-ZIF

后仍保持纤维骨架。高倍 SEM 图显示, 大量细小颗粒沿着 PAN 纤维表面分布, 使纤维呈现出明显的颗粒化粗糙表面 (图 3.2b)。根据图 3.2c 统计结果, HE-ZIF 颗粒的平均粒径约 280 nm, 分布主峰位于 250–300 nm, 所占比例约为 55%, 200–350 nm 范围内的颗粒占比近 90%。这种微观结构为弥散分布的 HE-ZIF 颗粒提供了空间, 这也为电解液进入薄膜三维网状结构内部以及接触纤维表面提供了前提条件。

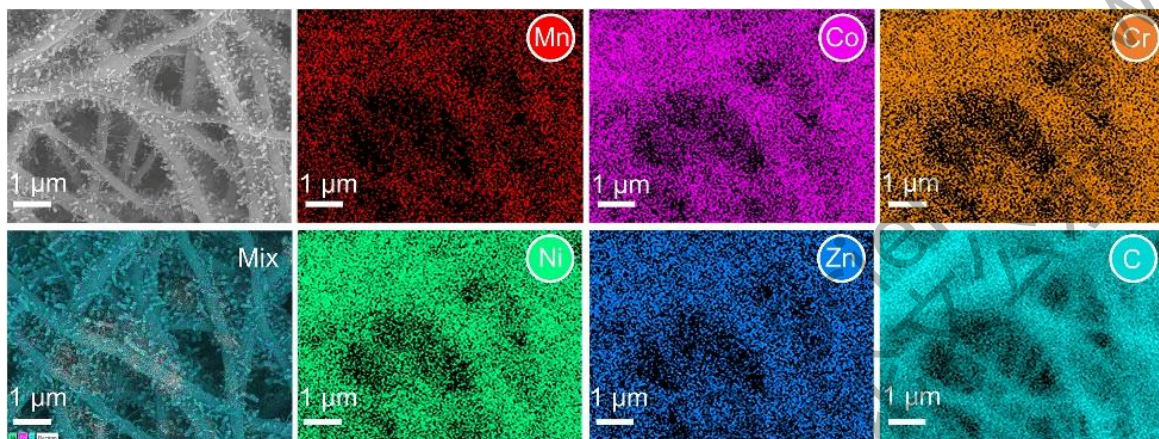


图 3.3 PAN 纳米纤维原位生长高熵 ZIF 的 SEM 图像及其元素映射能谱图。

EDS 元素分布 (见图 3.3 所示) 结果表明, Cr、Mn、Co、Ni、Zn 五种金属元素都存在于复合薄膜中, 且各元素沿纤维网络均匀分布, 未出现明显团聚或偏析, 说明多金属组分能够在 PAN 纤维表面实现均匀负载。混合元素图中, 多种金属元素与纤维结构具有较好的空间重合性, 进一步证明原位生长方法有利于构筑均匀的高熵 ZIF/PAN 复合结构。该结构不仅能够避免传统共混法中填料团聚的问题, 还为固态电解质提供丰富的极性位点和连续离子传输界面, 有助于提升复合固态电解质薄膜的离子导电性、界面稳定性和机械性。总体来看, 图 5 结果表明 CrMnCoNiZn 高熵 ZIF 成功负载于每一根 PAN 纳米纤维的表面, 为后续电化学性能提升奠定了结构基础。

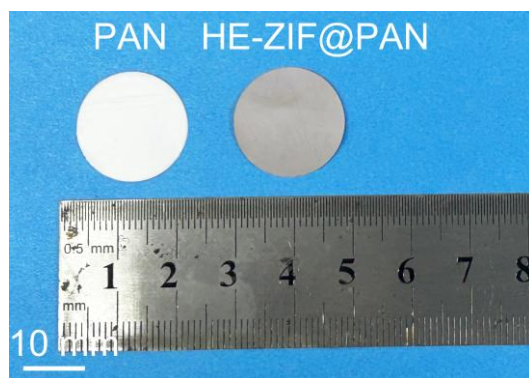


图 3.4 PAN 纳米纤维和 HE-ZIF@PAN 纳米纤维膜光学图。

为了便于组装纽扣电池，我们将 PAN 和 HE-ZIF@PAN 纤维膜裁剪成直径为 19 mm 的圆形（如图 3.4 所示）。纯 PAN 纤维膜呈白色，而 HE-ZIF@PAN 复合膜表现为较均匀的浅灰褐色，说明 HE-ZIF 的引入改变了纤维膜的光学吸收和散射特性。

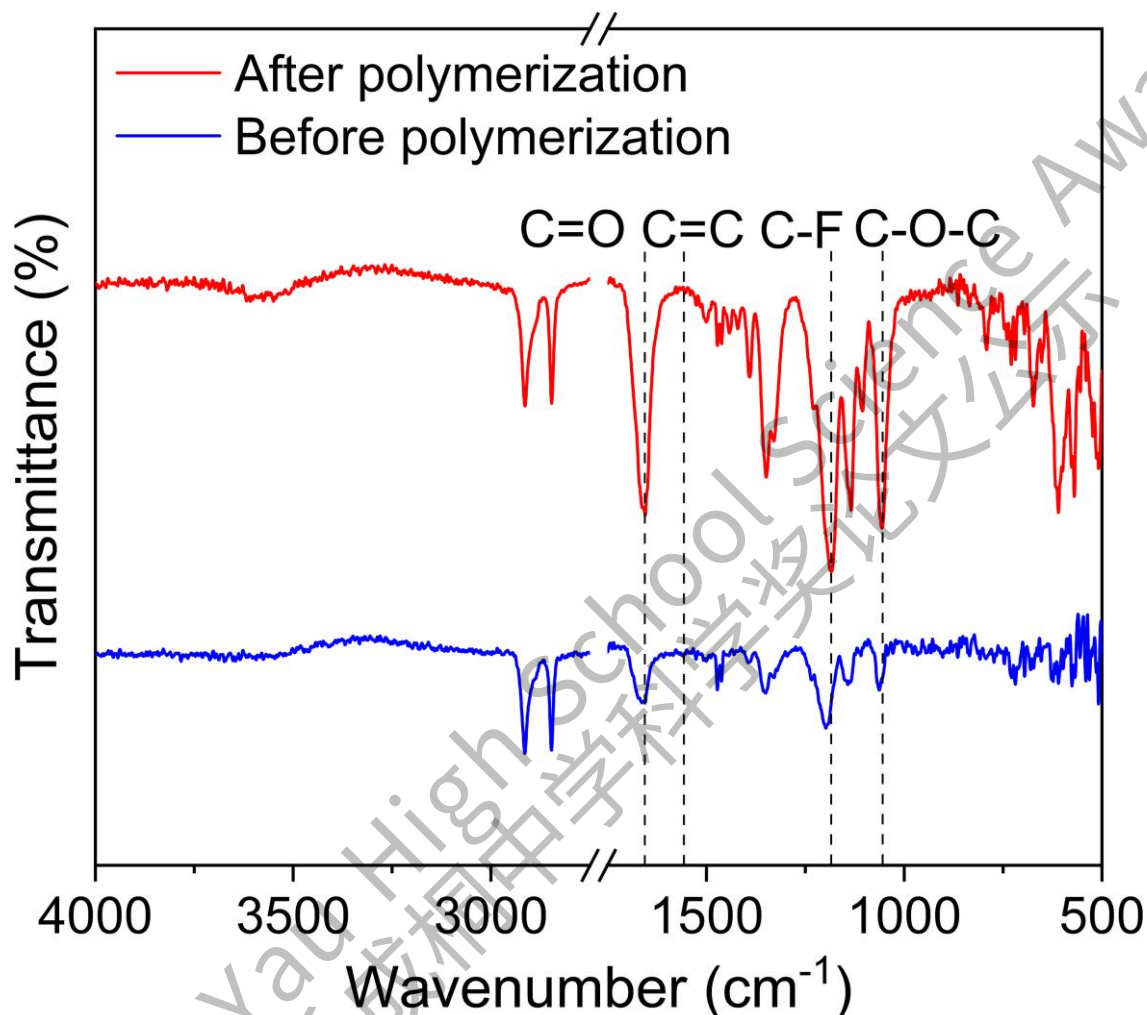


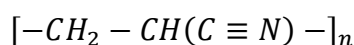
图 3.5 静电纺丝制备 PAN 纳米纤维薄膜和表面原位生长高熵 ZIF 后的 FT-IR 图谱。

采用傅里叶变换红外光谱（FTIR）表征聚合前后样品的官能团变化，以评估聚合反应的发生情况。如图 3.5 所示，聚合前后样品在 2850–2950 cm^{-1} 处均呈现 C–H 伸缩振动吸收峰，且 1730 cm^{-1} 处的 C=O 特征峰得到保留，表明反应后相关有机结构仍然存在。此外，约 1180 和 1060 cm^{-1} 处分别归属于 C–F 和 C–O–C 的特征吸收在聚合后仍清晰可见，说明含氟基团及相关含氧结构在反应过程中得以保留。聚合后，C=C 双键的 1555 cm^{-1} 拉伸振动峰消失，证实了 PAN 纳米纤维表面已成功原位生长了高熵 ZIF 颗粒。

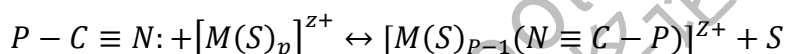
3.2 高熵 ZIF 在 PAN 纤维表面原位成核生长探讨

CrMnCoNiZn 高熵 ZIF 在 PAN 纳米纤维表面的形成可能涉及界面吸附、配位成核及后续框架生长。PAN 侧链腈基中的氮原子可通过孤对电子与部分金属物种发生配位相互作用，促进其在纤维表面的局部富集。随后，2-甲基咪唑通过金属配位及脱质子化形成桥联咪唑盐配体，推动多金属配位网络的组装与生长。颗粒表面或缺陷处的金属位点还可能与 PAN 腈基保持配位接触，为复合界面的锚定提供作用途径。具体配位成核过程及反应方程式如下：

首先，PAN 可能通过侧链腈基与金属离子相互作用。PAN 的重复单元为：



腈基中的氮原子具有孤对电子，可以向金属中心提供电子对，形成配位相互作用。用 P 表示连接腈基的聚合物骨架，用 S 表示溶剂配体，该过程可示意为：

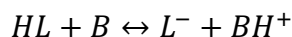


简化的界面连接形式为：



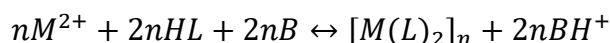
这属于配体交换及路易斯酸碱配位过程，腈基可以保持完整。其可能作用是提高部分金属物种在纤维表面的停留概率和局部浓度，为后续成核提供位点。

随后，2-MeIM 通过配位与脱质子化参与 ZIF 框架形成。中性 2-MeIM 可以先通过具有可用孤对电子的环氮与金属结合，再发生 N-H 脱质子化，形成能够桥联金属中心的咪唑盐配体。脱质子化可用以下酸碱平衡表示：



这里 B 表示中性的质子受体，实际受质子物种取决于反应介质，也可能包括过量 2-MeIM。

以典型 Zn^{2+} 或 Co^{2+} 的咪唑盐框架为参照，其净组装计量可表示为：



如图 3.6a 和 3.6b 所示，PAN 纤维膜的表面水接触角为 37.1° ，而 HE-ZIF@PAN 的表面水接触角降低至 15.4° ，下降了 21.7° 。这意味着 HE-ZIF@PAN 具有更好的电解液浸润能力，有利于充分润湿改善膜与锂电极之间的界面接触，降低局部离子传输阻力和电流密度不均匀性，从而为均匀的锂沉积/剥离提供有利条件；同时提升电解

液的吸收与保持，并在纤维孔道中建立更加连续的 Li^+ 传输路径。后续电化学测试得到 HE-ZIF@PAN 较低的界面阻抗值和较长循环寿命进一步印证了这一特点。

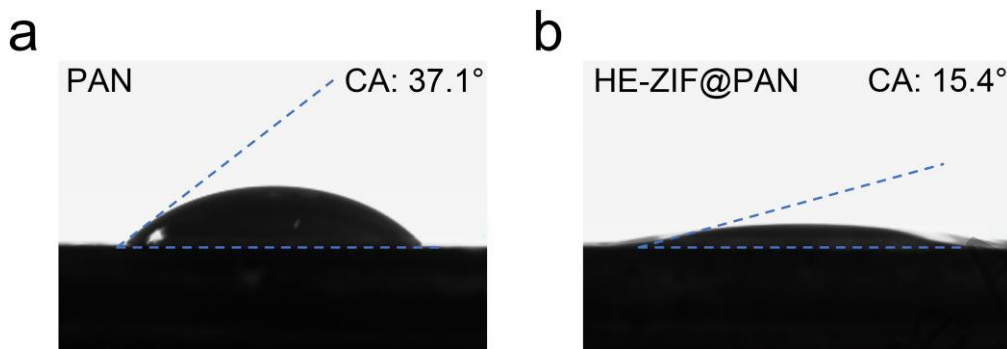


图 3.6 PAN 纳米纤维 (a) 和 HE-ZIF@PAN 纳米纤维 (b) 与电解液接触时的润湿性情况。



图 3.7 热聚合前后的聚合物前驱体液的状态变化的光学图。

如图 3.7 所示，聚合物前驱体溶液呈透明液态，具有较好的流动性，因此 HFBA/TEP 混合溶剂、LiOFOB 锂盐和 AIBN 引发剂能形成均匀的前驱体，也有利于前驱体溶液在电池组装过程中充分浸润电极和 CrMnCoNiZn 高熵 ZIF/PAN 纳米纤维膜。经 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热聚合处理后，可流动液体转变为乳白色凝胶状的固态聚合物电解质；其在倾斜情况下未出现流动，表明前驱体已发生了有效聚合的固化反应。前驱体溶液固化前良好浸润性，固化后又形成稳定电解质层，这一原位固化过程能够将液态组分固定于聚合物网络中，有助于降低电极/电解质界面阻抗并提升固态电池的安全性和循环稳定性。

3.3 电化学性能表征分析

如图 3.8a 所示，HE-ZIF@PAN 复合固态电解质薄膜，Nyquist 曲线在高频区对应

的本体阻抗明显小于 PAN 电解质，表明高熵 ZIF 的引入有效降低了离子传输阻力。根据阻抗结果计算得到，HE-ZIF@PAN 复合电解质的离子电导率高达 $0.92 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ，大约为纯 PAN 电解质薄膜离子电导率 ($3.8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) 的 2.4 倍。该结果表明，原位生长 CrMnCoNiZn 高熵 ZIF 能够显著改善固态电解质的离子传输性能。

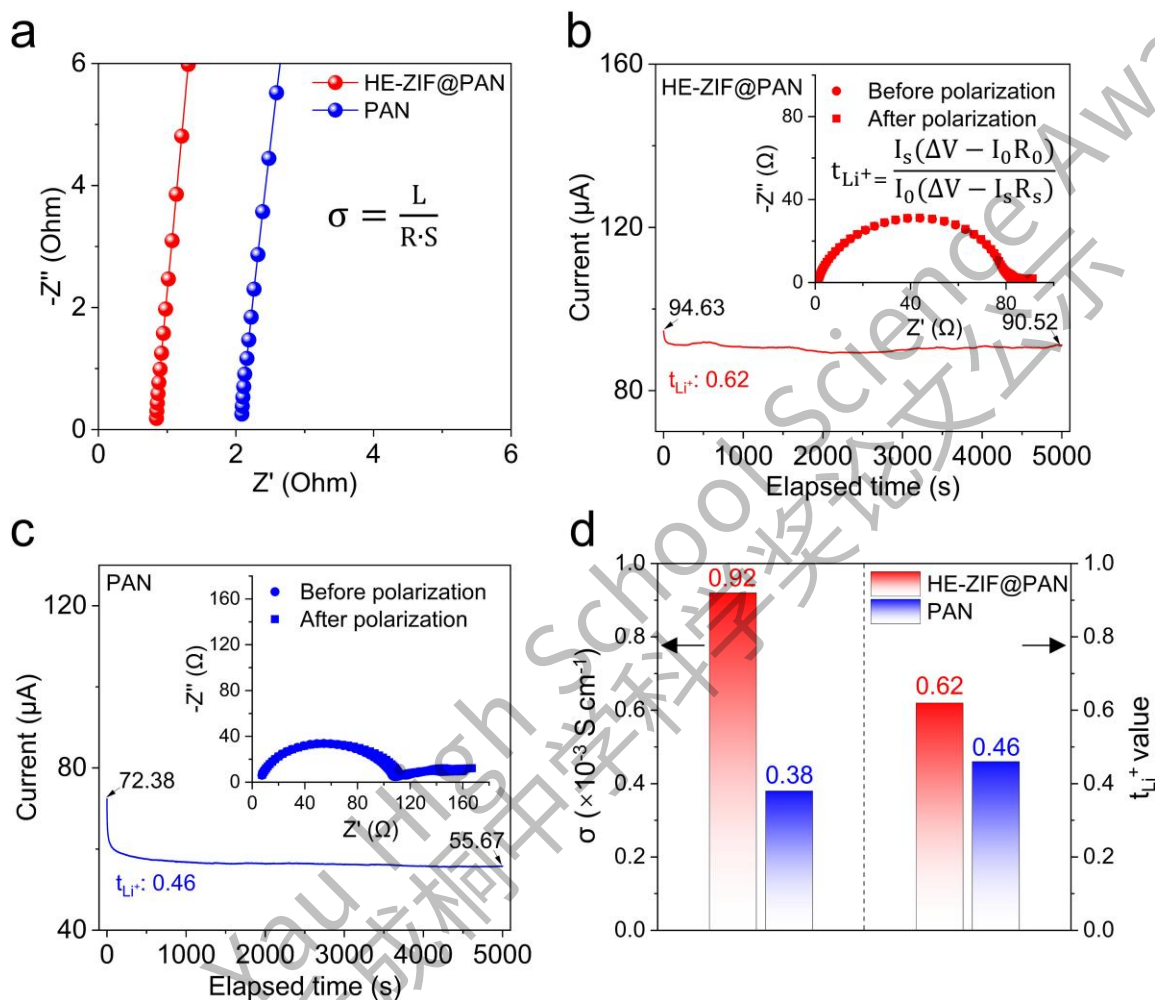


图 3.8 PAN 纤维薄膜及复合固态电解质膜 (a) 离子电导率 (b-c) 离子迁移数及 (d) 性能对比。

进一步通过直流极化结合交流阻抗测试，结果如图 3.8b-c 所示，HE-ZIF@PAN 固态电解质的锂离子迁移数为 0.62，高于纯 PAN 电解质 0.46，说明高熵 ZIF 的引入不仅提高了总离子电导率，而且增强锂离子的有效迁移比例。这主要归因于，高熵 ZIF 中多金属活性中心提供丰富的极性位点，促进锂盐解离并限制阴离子迁移（图 3.8d），同时纳米纤维网络为电解质提供了连续的离子传输通道^[56]。

如图 3.9a 所示，在 0.2 mV s^{-1} 扫描速率下，基于 HE-ZIF@PAN 复合电解质电池的氧化峰和还原峰电流明显高于基于纯 PAN 薄膜的电池。其中，HE-ZIF@PAN 的阳

极峰电流 3.5 mA，远高于 PAN（仅 1.6 mA）。阴极峰电流为-3.9 mA，绝对值也明显高于 PAN（-2.0 mA）。这一结果表明，HE-ZIF@PAN 复合电解质能提供更多界面反应位点，并促进电荷转移和硫化物扩散，从而加快整体硫氧化还原反应动力学^[57]。

在还原过程中（图 3.9b），基于 HE-ZIF@PAN 复合电解质电池的阴极起始电位正移至 2.13 V（纯 PAN 对应 2.08 V），阴极峰电位也正移至 1.65 V（纯 PAN 对应 1.60 V），说明其还原反应所需的驱动力减小。在氧化过程中，基于 HE-ZIF@PAN 电解质电池的阳极峰电位由 2.34 V 负移至 2.30 V，表明氧化反应达到最大速率所需的电位有所降低，这有利于 Li_2S 的氧化分解。基于 HE-ZIF@PAN 电解质电池的阳极峰与阴极峰间距为 0.65 V，这一数值小于纯 PAN 电解质组装电池所对应的 0.74 V，峰间距缩小 90 mV，这一结果说明，HE-ZIF 的引入能够减轻反应极化并提高表观反应可逆性。结合峰电流增强和特征峰间距减小，HE-ZIF 不仅增加有效反应界面，而且能够调节中间反应物的吸附状态和界面电荷转移过程，从而有效降低了其转化能垒^[58]。

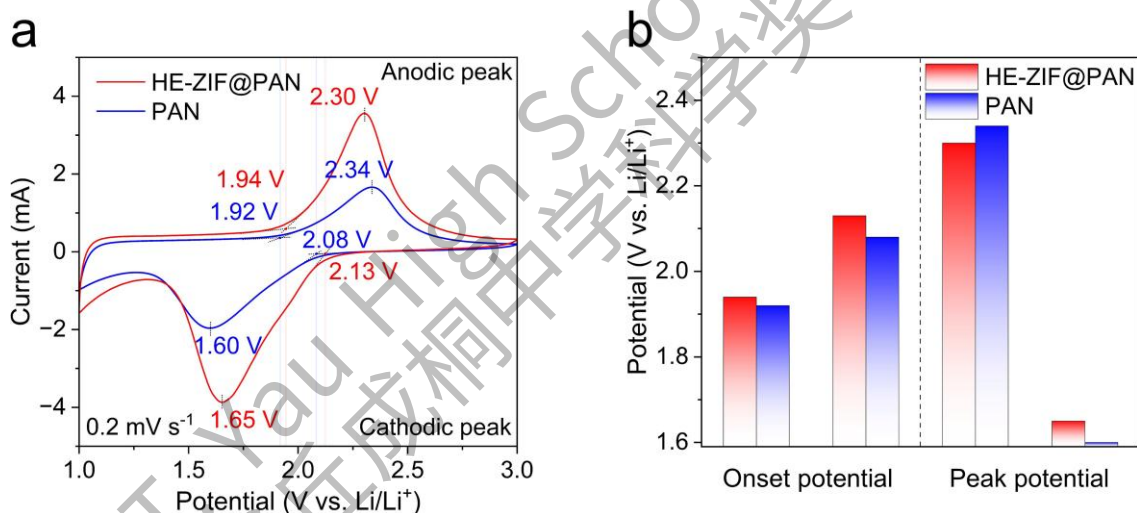


图 3.9 两种电池在 0.2 mV s⁻¹ 扫速下测试 (a) 循环伏安曲线和 (b) 起峰电位、峰值电位的比较。

3.4 循环稳定性测试分析

如图 3.10a 所示，基于 HE-ZIF@PAN 复合固态电解质薄膜的纽扣电池，在 1 C、1.2 mg cm⁻² 条件下，初始放电比容量为 809.1 mAh g⁻¹，经过 500 次充放电循环后仍保持 805.5 mAh g⁻¹，容量保持率高达 99.6%；而且，库伦效率基本维持在接近 100% 的水平，表明其具有优异的反应可逆性和界面稳定性。相比之下，基于纯 PAN 薄膜的纽扣电池，比容量持续大幅衰减，初始容量为 807.1 mAh g⁻¹，循环 200 次后仅剩

160.2 mAh g⁻¹，容量保持率仅为 19.8%。此外，基于 HE-ZIF@PAN 复合固态电解质的纽扣电池，在不同循环次数下的充放电曲线基本重合（图 3.10b），未出现明显容量衰减和极化增大现象，进一步证明其能够有效维持稳定的锂离子迁移通道。尤其是，本研究获得复合固态电解质薄膜的容量保持率，高于国际上报道的多数单金属 ZIF 基体系（见图 3.10c），表明 HE-ZIF@PAN 复合固态电解质在循环稳定性方面的优势。

HE-ZIF 引入导致性能提升，主要归因于，PAN 纳米纤维三维骨架和 CrMnCoNiZn 高熵 ZIF 多金属活性位点之间的强协同效应，高熵 ZIF 能促进锂盐解离、优化离子传输路径并改善电极/电解质界面接触降低界面阻抗，从而显著提高提升锂金属负极的沉积/剥离稳定性^[59]。

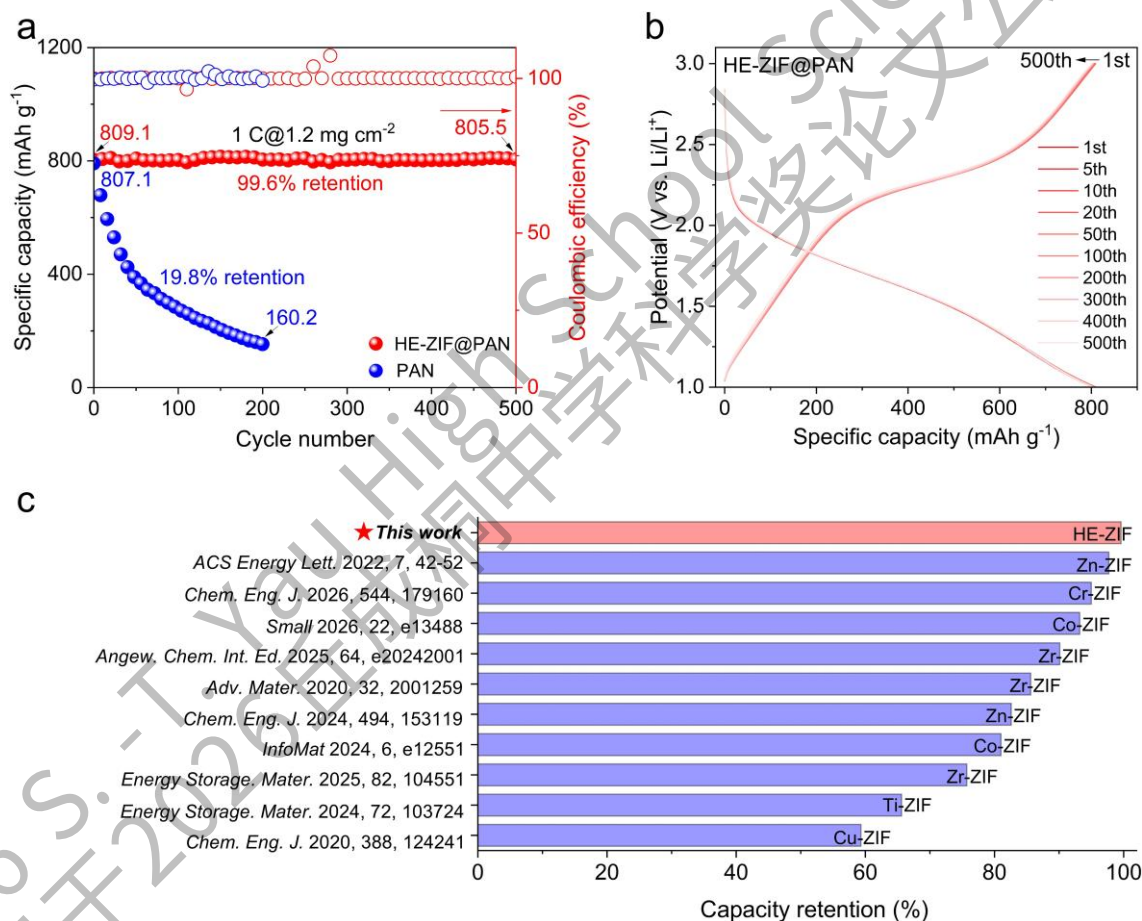


图 3.10 采用不同固态电解质膜组装的锂硫化聚丙烯腈电池性能测试结果。（a）循环性能，（b）等静压充放电曲线，以及（c）采用 ZIF 基固态电解质已报道电池性能对比。

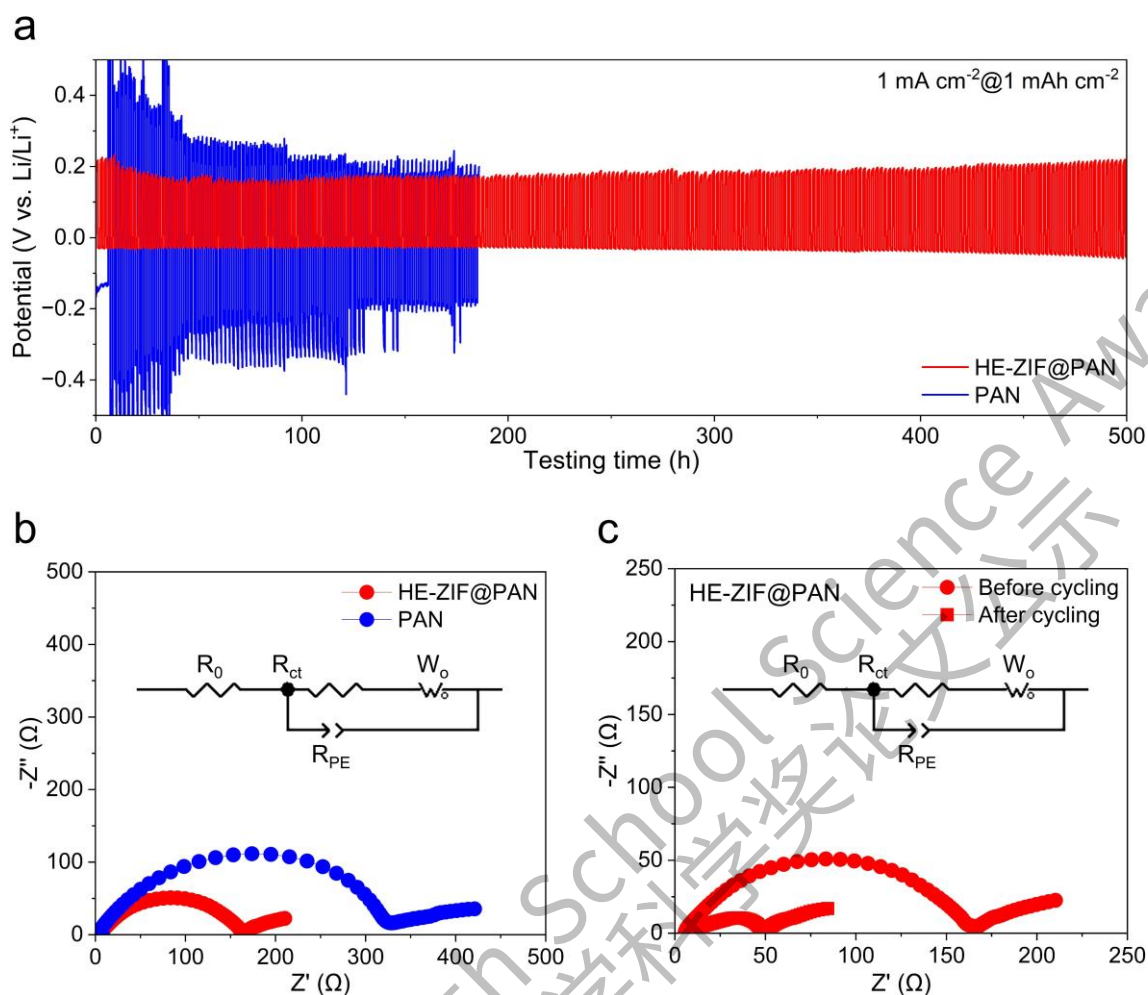


图 3.11 固态电解质膜组装的锂-锂对称电池 (a) 循环性能及 (b) 循环前后的交流阻抗谱图。

如图 3.11a 所示, 基于 HE-ZIF@PAN 复合固态电解质组装的锂-锂对称电池, 在 1 mA cm^{-2} 、 1 mAh cm^{-2} 下能够持续稳定循环 500 小时, 电压极化较小, 未出现明显短路或剧烈波动现象, 说明该复合固态电解质具有优异的锂金属界面稳定性^[46]。相比之下, 基于纯 PAN 薄膜的对称电池, 在循环过程中出现了明显电压波动和较大的极化现象, 表明其界面稳定性较差, 难以实现均匀稳定的锂沉积/剥离。

我们进一步对比了两种体系的电化学阻抗 (见图 3.11b)。Nyquist 曲线中高频截距对应体系的欧姆内阻 R_0 , 中频半圆和电荷转移及界面极化过程有关, 低频区域则主要反映离子扩散行为。基于 HE-ZIF@PAN 复合固态电解质薄膜的电池, 半圆直径明显小于纯 PAN 对应的值 (界面阻抗约为 PAN 的 1/2); 同时, 低频区的阻抗也更低, 说明引入 HE-ZIF 后, 电极/电解液界面的电荷转移动力学得到改善, Li⁺扩散和迁移过程更加顺畅^[60, 61]。这两种体系在高频截距处的差异很小, 表明阻抗改善主要来源于界面电荷转移和离子传输过程, 而不是单纯的电解液或集流体欧姆电阻变化。

图 3.11c 显示，基于 HE-ZIF@PAN 复合固态电解质电池，经过 500 小时循环后的界面阻抗（ $165.4\ \Omega$ ）明显小于初始状态的界面阻抗（ $49.5\ \Omega$ ），表明循环过程中电极/电解质界面接触得到明显改善，并形成了较稳定的界面传输通道^[62]。

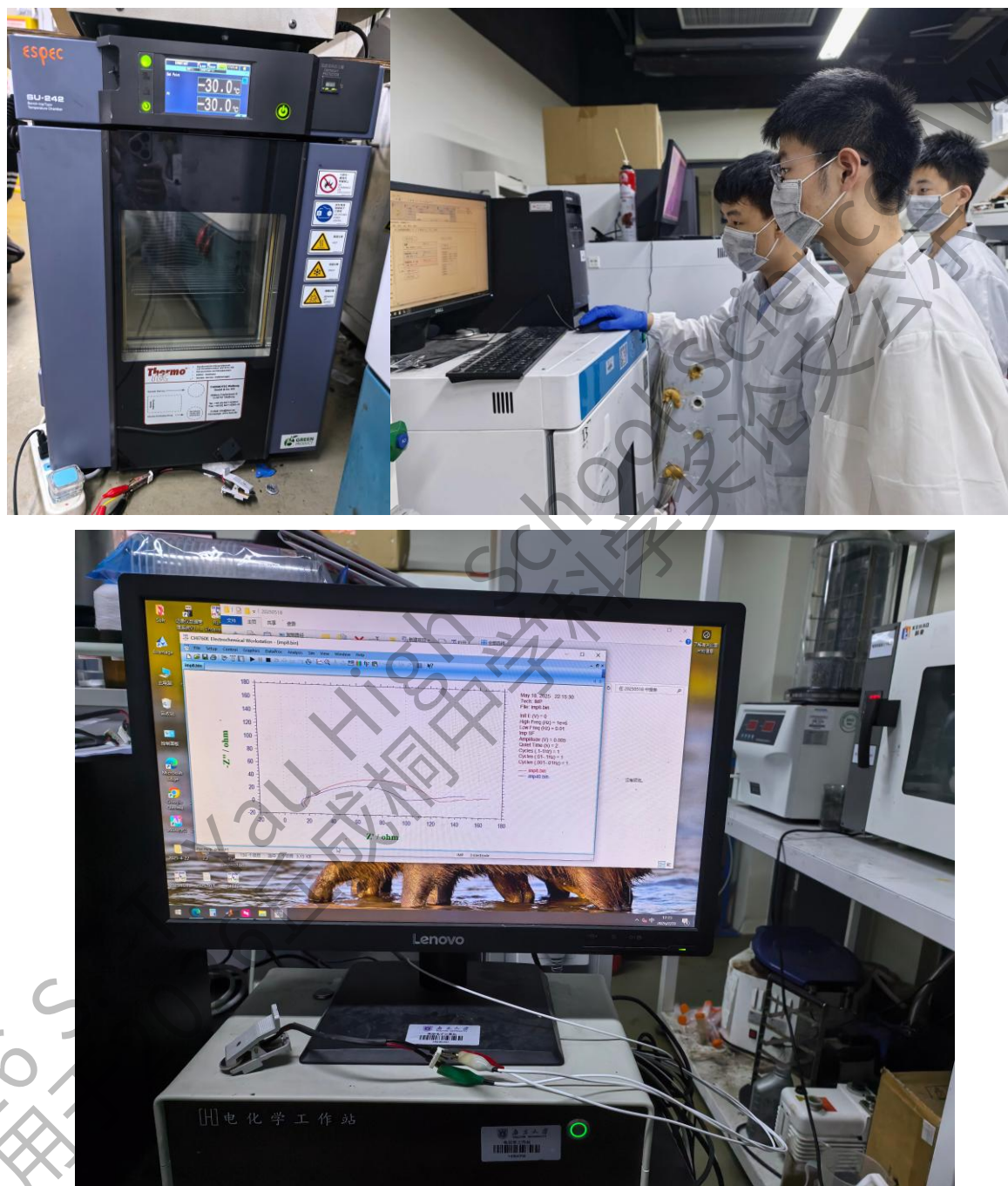


图 3.12 (a) 模拟极端环境温度的高低温环境试验箱，小组成员测试电池在 $-20\ ^\circ\text{C}$ 低温下的性能。

在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温下，基于 HE-ZIF@PAN 复合固态电解质的电池，表现出优异的倍率和长循环稳定性。图 3.13a 所示，当电流从 0.2 C 逐渐提高至 0.5 C 、 1 C 和 2 C 时，其可逆比容量从 975 mAh g^{-1} 分别降低到 805 mAh g^{-1} 、 690 mAh g^{-1} 和 460 mAh g^{-1} ，对应容量保持率分别为 82.6%、70.8%和 47.2%。相比之下，基于纯 PAN 纤维膜电池在相同电流下的比容量为 725 、 460 、 280 和 120 mAh g^{-1} 。特别是，基于 HE-ZIF@PAN 固态电解质电池在 2 C 下的可逆容量为纯 PAN 电池的 3.8 倍，表明前者在低温和高倍率下仍能维持高效的电荷传输与氧化还原反应动力学。此外，当电流再次降低到 0.2 C 后，前者的比容量迅速回升至 970 mAh g^{-1} ，容量恢复率接近 100%（图 3.13b），说明高倍率过程未造成明显的不可逆结构损伤，体现出其良好的反应可逆性。

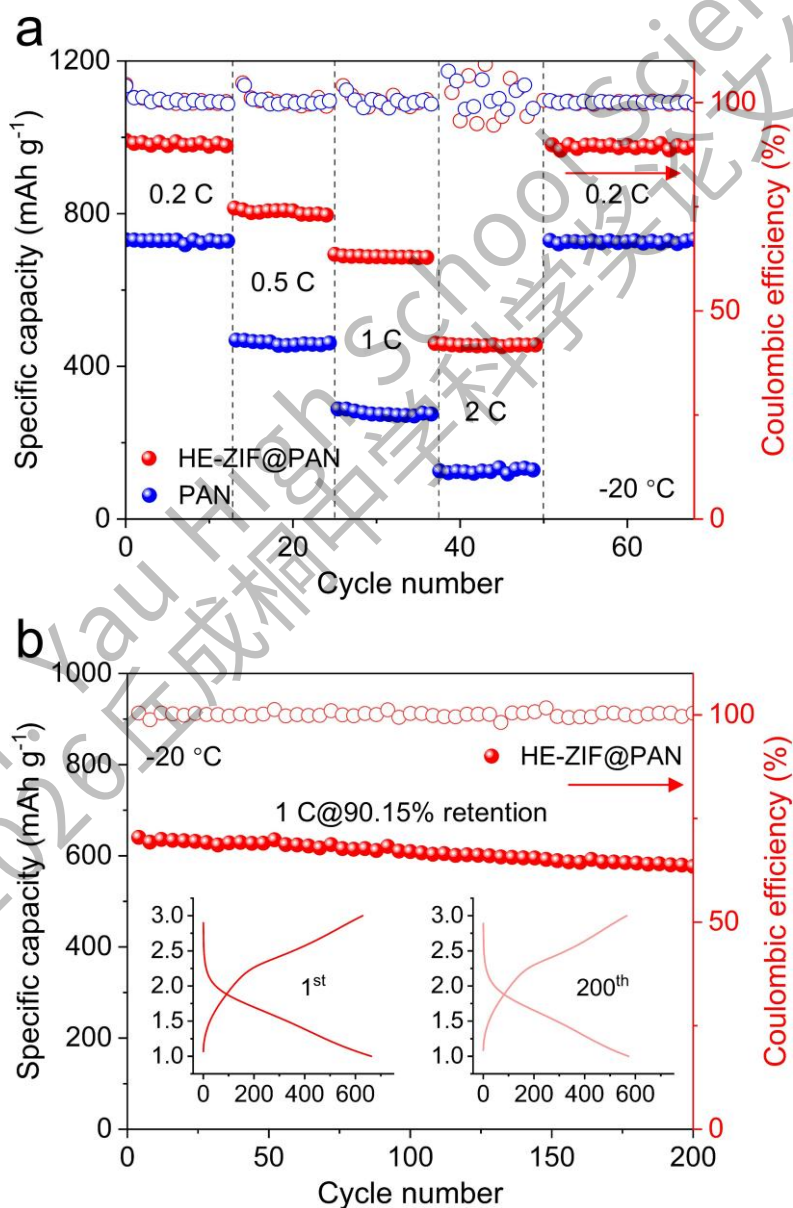


图 3.13 不同固态电解质膜组装的电池，在低温 ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下倍率 (a) 和 (b) 循环性能测试。

在-20 °C 低温下，基于 HE-ZIF@PAN 复合固态电解质薄膜组装电池，其初始可逆容量为 640 mAh g⁻¹，在 1C 电流下循环 200 圈后比容量为 577 mAh g⁻¹，容量保持率高达 90.2%，平均每圈容量衰减率仅为 0.049%。同时，其库仑效率在整个循环过程中基本保持接近 100%，表明副反应和不可逆活性物质损失得到有效抑制。

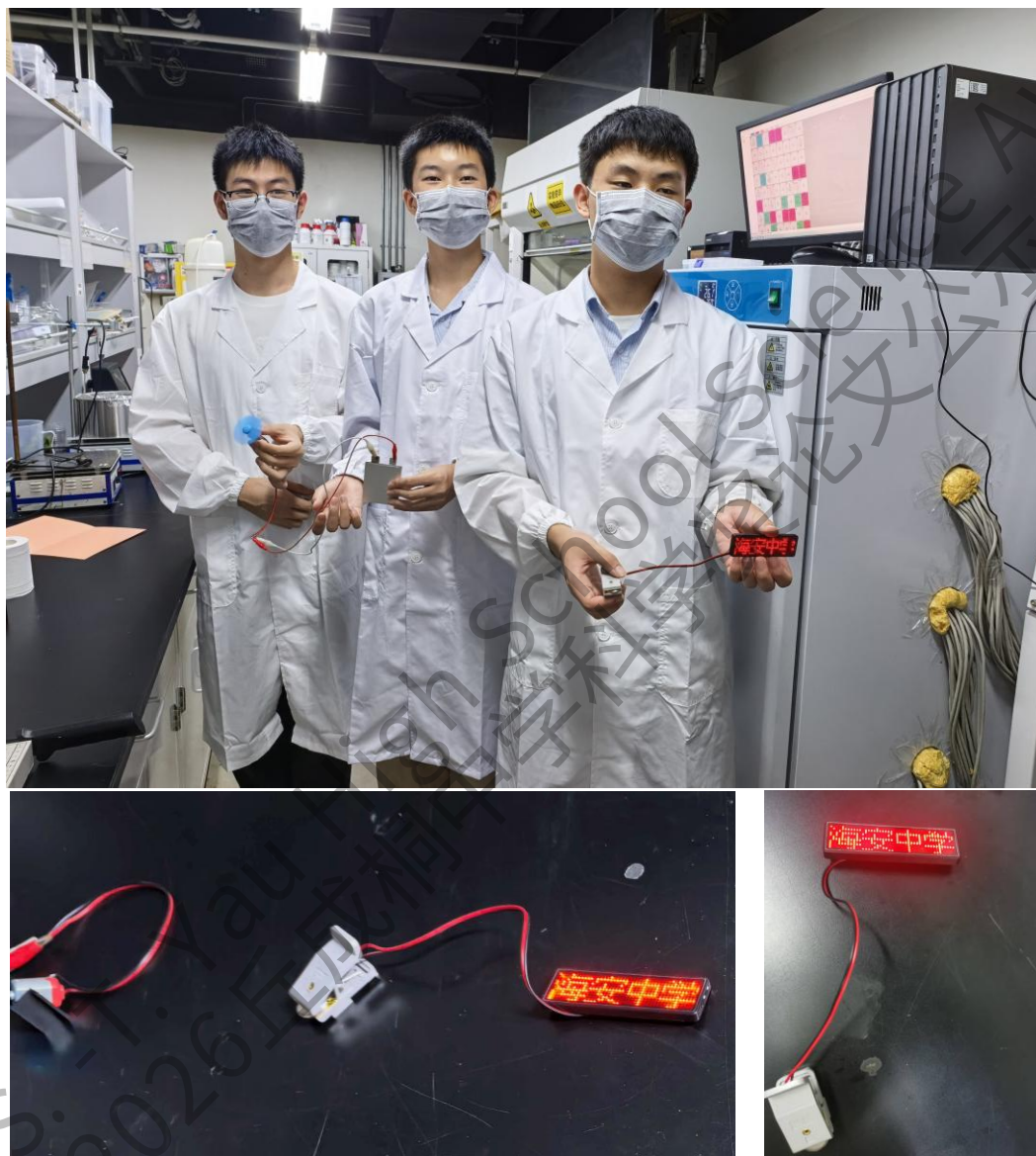


图 3.14 基于 HE-ZIF@PAN 复合固态电解质薄膜组装电池驱动 LED 灯现场测试。

此外，比能量能够反映容量和工作电压的变化，可更全面地评价低温循环性能。根据放电电压-容量曲线，首圈平均放电电压为 1.65 V，放电容量为 0.64 Ah g⁻¹，其首圈比能量为 1056 Wh kg⁻¹，可驱动 LED 灯的正常工作的（如图 3.14 所示），第 200 次充放电循环后，平均放电电压和容量分别为 1.60 V 和 0.58 Ah g⁻¹，对应比能量为 928 Wh kg⁻¹，即比能量保持率为 87.9%。

3.5 机理分析探讨

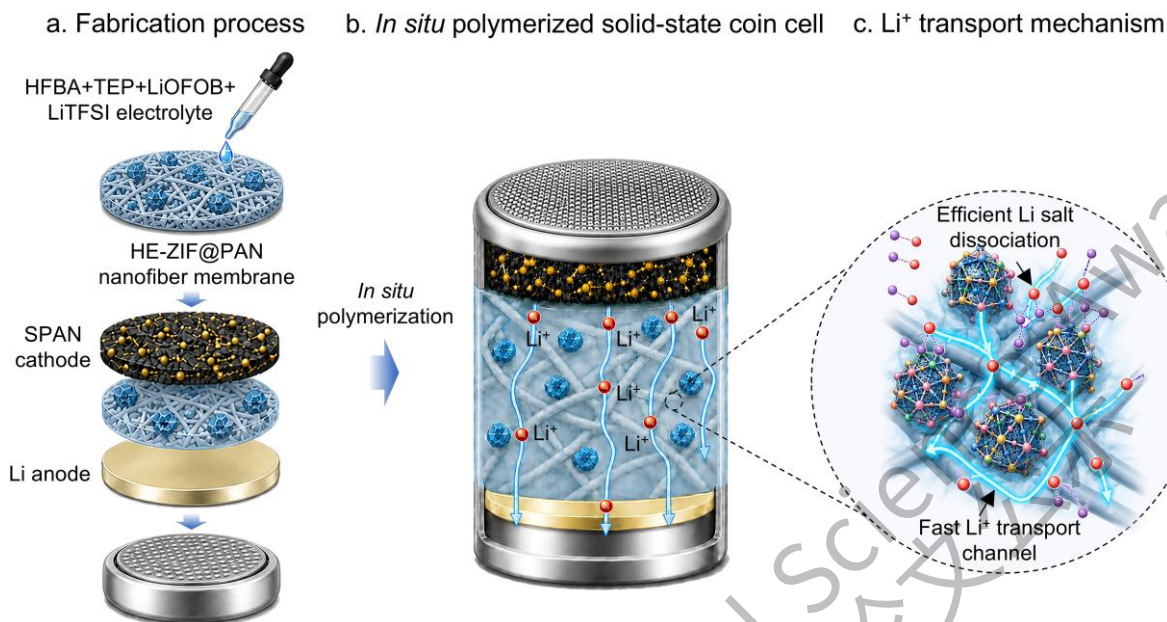


图 3.15 原位聚合制备 HE-ZIF@PAN 纳米纤维及固态电解质及其机理分析图。

HE-ZIF@PAN 不仅能够保持较高的低温容量，而且能够有效减缓循环过程中由容量衰减和电压极化共同引起的能量损失，这得益于其稳定的结构骨架、连续的离子/电子传输通道以及稳定的低温电极-电解质界面。

图 3.15 展示了以高熵 ZIF 负载 PAN 纳米纤维膜为骨架，通过液态聚合物前驱体浸润和原位热聚合构筑 SPAN 正极/复合固态电解质/锂金属负极电池的过程。PAN 纳米纤维提供连续的三维支撑网络并改善电极界面接触。含 Cr、Mn、Co、Ni 和 Zn 的高熵 ZIF 通过多样化配位环境吸附阴离子、削弱 Li^+ 与阴离子的结合，从而促进锂盐解离并增加自由 Li^+ 浓度。同时，ZIF 纳米孔道及 ZIF/PAN/聚合物界面共同形成低曲折度的三维 Li^+ 快速传输通道，使离子通量更加均匀。上述协同作用可降低电解质体相及界面阻抗，改善 SPAN 正极反应动力学，并促进锂负极均匀沉积、抑制枝晶和界面副反应，最终提升固态电池的倍率性能、循环稳定性与安全性。

第四章 总结与展望

4.1 总结

基于高熵 ZIF 与三维网状纳米纤维高效协同提高离子电导率的思路,通过静电纺丝结合原位配位生长法制备出聚丙烯腈(PAN)纳米纤维负载 CrMnCoNiZn 高熵 ZIF(HE-ZIF)的新型复合固态电解质薄膜。结合形貌、尺寸和微观结构表征、电化学性能以及组装全电池性能评估等相关测试,得出以下结论:

(1) 通过原位配位生长方法在 PAN 纳米纤维表面构筑高熵 ZIF(Cr、Mn、Co、Ni、Zn 等元素),并结合前驱体热聚合工艺制备 HE-ZIF@PAN 复合固态电解质薄膜。PAN 纳米纤维膜的三维网络结构,有利于离子传输网络的构建;高熵 ZIF 通过多样化的金属配位环境和极性位点,有助于 Li-S 电池中离子迁移及电极界面行为的调控。

(2) 高熵 ZIF 与纤维多孔骨架紧密结合,强化“HE-ZIF 多金属活性位点—三维纳米纤维网络”的强协同作用。该复合结构能够改善电解质的离子电导率、锂离子迁移数和界面稳定性,并提升电池的循环性能。HE-ZIF@PAN 复合固态电解质的离子电导率高达 $0.92 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$,锂离子迁移数为 0.62。

(3) 将固态电解质薄膜组装成非对称纽扣电池,在 1 C 下循环 500 次后容量保持率高达 99.6%,锂-锂对称电池循环 500 h 后锂金属界面几乎无变化。在 -20 °C 低温极端环境下,电池倍率和循环可靠性优异。该研究为兼顾离子传输与结构稳定性的复合固态电解质设计提供了实验依据,也为其在锂硫电池中的应用提供了新的思路。

4.2 展望

高熵 ZIF 中的金属种类、元素比及局部配位环境对性能均有影响。未来,我们将通过设置不同金属组成和含量的对照体系,比较其对锂盐解离、离子迁移及多硫化物吸附行为的影响,进一步明确不同金属位点的作用及其协同关系。通过持续开展材料筛选、机制研究和工艺改进,有望进一步提升 HE-ZIF@PAN 复合固态电解质的综合性能,推动其在高能量密度锂硫电池中的应用。

机理方面,未来将结合原位表征、循环后界面分析及理论计算,进一步探究离子传输路径、多硫化物迁移行为和锂金属界面的演变过程,为材料设计提供充分依据。

参考文献

- [1] Liu, Y. J. et al. Self-assembled monolayers direct a LiF-rich interphase toward long-life lithium metal batteries. *Science* **375**, 739-745 (2022).
- [2] Pei, F. et al. Titanium-oxo cluster reinforced gel polymer electrolyte enabling lithium-sulfur batteries with high gravimetric energy densities. *Energy & Environmental Science* **14**, 975-985 (2021).
- [3] 董春伟, 苏志江, 潘广宏, 等. 全固态锂硫电池研究进展与展望[J]. *电源技术*, **50**, 593-600 (2026).
- [4] Wei, S. et al. Metal-sulfur battery cathodes based on PAN-sulfur composites. *Journal of the American Chemical Society* **137**, 12143-12152 (2015).
- [5] 孔雅馨. 锂硫电池固态聚合物电解质改性制备与性能研究[D], 西安建筑科技大学硕士学位论文 (2025).
- [6] Chen, R., et al. Approaching practically accessible solid-state batteries: stability issues related to solid electrolytes and interfaces. *Chemical Reviews* **120**, 6820-6877 (2019).
- [7] 范奇, 董明辉, 于安洋, 等. 共价有机框架材料在锂硫电池中的应用[J/OL]. *硅酸盐学报*, **7**, 1-18 (2024).
- [8] Chen, X. et al. Ether-compatible sulfurized polyacrylonitrile cathode with excellent performance enabled by fast kinetics via selenium doping. *Nature Communications* **10**, 1021 (2019).
- [9] Liu, Y. T., et al. Strategy of enhancing the volumetric energy density for lithium-sulfur batteries. *Advanced Materials* **33**, 2003955 (2020).
- [10] 王心英, 玉耀江, 钱艳楠, 等. W 掺杂 MoP/MXene 基锂硫电池高效电催化剂的设计及电化学性能研究[J]. *新能源进展*, **14**, 147-156 (2026).
- [11] Phan, A. et al. Realizing high-energy and long-life Li/SPAN batteries. *Joule* **8**, 1601-1618 (2024).
- [12] Wang, J. et al. A novel conductive polymer-sulfur composite cathode material for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials* **14**, 963-965 (2002).
- [13] Yang, X. F. et al. Towards high-performance solid-state Li-S batteries: from fundamental understanding to engineering design. *Chemical Society Reviews* **49**, 2140-

- 2195 (2020).
- [14] 刘浩. 锂-硫电池 SPAN 正极的高负载与高效转化协同调控研究[D]. 天津工业大学博士学位论文 (2025).
- [15] Cha, E. et al. 2D MoS₂ as an efficient protective layer for lithium metal anodes in high-performance Li-S batteries. *Nature Nanotechnology* **13**, 337-344 (2018).
- [16] 柏松延, 林夕涵, 王汉军, 等. 高比能锂硫电池的发展和挑战[J]. *四川师范大学学报(自然科学版)* **49**, 13-25 (2026).
- [17] 龚志琪. 高熵材料的制备及其在高比能锂硫电池隔膜改性中的应用研究[D]. 湖北大学硕士学位论文 (2025).
- [18] Zhu, X., et al. Exploring the concordant solid-state electrolytes for all-solid-state lithium-sulfur batteries. *Nano Energy* **96**, 107093 (2022).
- [19] 刘思思. 高熵化合物的制备及其在锂硫电池隔膜改性中的应用[D]. 湘潭大学硕士学位论文 (2025).
- [20] Wang, G., et al. Assessing the practical feasibility of solid-state lithium-sulfur batteries. *Communications Materials* **6**, 211 (2025).
- [21] 周晨. 高熵材料制备及改性锂硫电池隔膜的性能研究[D]. 济南大学硕士学位论文 (2024).
- [22] 姚一琨. 高熵合金/碳复合材料的制备及其在锂硫电池改性隔膜中的研究[D]. 太原理工大学硕士学位论文 (2024).
- [23] Li, D., et al. High-entropy electrode materials: synthesis, properties and outlook. *Nano-Micro Letters* **17**, 22 (2024).
- [24] 樊花荣. 纳米高熵金属化合物的可控制备及在锂—硫电池中的应用与研究[D]. 郑州大学硕士学位论文 (2023).
- [25] 单友平, 孙婷婷, 刘俊良, 等. MOF 结构负载氧化锰催化剂对锂硫电池性能的影响[J]. *矿冶工程* **46**, 200-204 (2026).
- [26] Kim, J. T. et al. All-solid-state lithium-sulfur batteries through a reaction engineering lens. *Nature Chemical Engineering* **1**, 400-410 (2024).
- [27] Khan, M. A. 基于环三磷腈衍生的 MOF、碳材料及其在锂硫电池隔膜和超级电容器电极的应用探索研究[D]. 北京化工大学博士学位论文 (2025).

- [28] 徐浩洋. 功能化 UiO-66 的合成及其锂硫电池隔膜涂层的应用研究[D]. 扬州大学硕士学位论文 (2025).
- [29] 徐广娟, 于剑, 杨欣琪, 等. 共价有机框架材料改性隔膜在锂硫电池中的研究进展[J]. *吉林师范大学学报(自然科学版)* **46**, 9-13 (2025).
- [30] 朱永朝, 刘冰洁, 梁文杰, 等. 多功能 MOFs 隔离膜用于锂硫电池的研究[J]. *化学学报* **83**, 989-994 (2025).
- [31] Yang, X., Luo, J. & Sun, X. Towards high-performance solid-state Li-S batteries: from fundamental understanding to engineering design. *Chemical Society Reviews* **49**, 2140-2195 (2020).
- [32] 赵瑛妹, 赵玉青, 周星宇, 等. UiO-66 金属团簇和缺陷对锂硫电池隔膜电化学性能的影响[J]. *材料工程* **53**, 191-200 (2025).
- [33] Gicha, B. B., et al. Advances in all-solid-state lithium-sulfur batteries for commercialization. *Nano-Micro Letters* **16**, 172 (2024).
- [34] 游奥骐, 欧阳志勇, 陈倩, 等. ZIF-8 衍生碳材料的改性及其在锂硫电池中的性能研究[J]. *江西科技师范大学学报* **6**, 11-15 (2025).
- [35] Xu, W. et al. Entropy-driven mechanochemical synthesis of polymetallic zeolitic imidazolate frameworks for CO₂ fixation. *Angewandte Chemie International Edition* **58**, 5018-5022 (2019).
- [36] Cai, H. et al. Highly exposed ultra-small high-entropy sulfides with *d-p* orbital hybridization for efficient oxygen evolution. *Advanced Materials* **37**, 2508610 (2025).
- [37] Li, Q., et al. Catalytic solder fuses solid-solid interfaces for all-solid-state lithium-sulfur batteries. *Advanced Materials* **37**, 507308 (2025).
- [38] 卞欣瑶. 功能碳纳米纤维的制备及其在锂硫电池中的应用研究[D]. 太原理工大学硕士学位论文 (2025).
- [39] Xiao, H., et al. ZIF-8-functionalized flame-retardant and elastic PAN separator for high-safety lithium-sulfur batteries. *Energy Fuels* **40**, 16075-16087 (2026).
- [40] Leng, X., et al. Copper-nickel MOF-coated electrospun polyacrylonitrile membranes for Li-S batteries: Mitigating the shuttle effect and enhancing stability. *Applied Catalysis B: Environmental* **362**, 124772 (2025).

- [41] 嵇晨豪. 纤维基线型锂硫电池固态电解质的制备及其性能研究[D]. 江南大学硕士学位论文 (2024).
- [42] Geng, N., et al. Fluoro-functionalized polyether electrolytes enabling high-energy-density solid-state lithium-metal batteries. *Energy & Environmental Materials* **9**, e70188 (2026).
- [43] Ye, C., et al. Developing cathode films for practical all-solid-state lithium-sulfur batteries. *Advanced Materials* **37**, 2407738 (2024).
- [44] Zhang, Y., et al. High-energy quasi-solid-state lithium-sulfur batteries based on electrostatic-nucleophilic synergy. *ACS Energy Letters* **11**, 2924-2934 (2026).
- [45] L. Hu, et al. Progress of polymer electrolytes worked in solid-state lithium batteries for wide-temperature application. *Small* **20**, 2312251 (2024).
- [46] Wang, T., et al. A tandem catalysis to accelerate solid-state sulfur conversion in lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Materials* **81**, 104512 (2025).
- [47] Zhang, Y., et al. A Co-MOF decorated gel separator with high safety and stable electrochemical performance for lithium-sulfurized poly(acrylonitrile) batteries. *Electrochimica Acta* **517**, 145757 (2025).
- [48] Hua, W., et al. Selective catalysis remedies polysulfide shuttling in lithium-sulfur batteries. *Advanced Materials* **33**, 2101006 (2021).
- [49] C. Che, et al. "Fundamental chemistry and functional mechanisms of nitrile-based electrolyte in advanced battery systems." *Advanced Materials* **37**, 2506504 (2025).
- [50] Wang, Z., et al. Towards durable practical lithium-metal batteries: Advancing the feasibility of poly-DOL-based quasi-solid-state electrolytes via a novel nitrate-based additive. *Energy & Environmental Science* **16**, 4084-4092 (2023).
- [51] H. Wang, et al. Siloxane-based organosilicon materials in electrochemical energy storage devices. *Angewandte Chemie International Edition* **61**, e202210851 (2022).
- [52] Wang, Y., et al. Fluorination in advanced battery design. *Nature Reviews Materials* **9**, 119-133 (2024).
- [53] Zhang, J., et al. A fully amorphous, dynamic cross-linked polymer electrolyte for lithium-sulfur batteries operating at subzero temperatures. *Angewandte Chemie International Edition* **63**, e202316087 (2024).

- [54] Guo, K., et al. Energy threshold of nonlinear sulfur solubility for Li-S batteries. *Journal of the American Chemical Society* **147**, 8652-8662 (2025).
- [55] Zhou, D., et al. Polymer electrolytes for lithium-based batteries: Advances and prospects. *Chem* **5**, 2326-2352 (2019).
- [56] Ryu, H. H., Sun, Y.-K. Nanorod cathodes: A solution for polycrystalline cathodes in next-generation lithium batteries. *ACS Energy Letters* **10**, 5512-5519 (2025).
- [57] Jiang, F., et al. Thermoresponsive solid electrolyte interphase enables safe lithium-sulfur batteries with high energy density. *Energy & Environmental Science* **18**, 4925-4933 (2025).
- [58] Peng, L., et al. A fundamental look at electrocatalytic sulfur reduction reaction. *Nature Catalysis* **3**, 762-770 (2020).
- [59] Utomo, N. W., et al. Structure and evolution of quasi-solid-state hybrid electrolytes formed inside electrochemical cells. *Advanced Materials* **34**, 2110333 (2022).
- [60] Zhang, T., et al. In-built compatible electrode-electrolyte interphases for quasi-solid-state Li-SPAN batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **64**, e202510624 (2025).
- [61] Kim, H., et al. High-area-capacity sulfur cathode enabled by dual-phase electrolyte for sulfide-based all-solid-state batteries. *Advanced Energy Materials* **15**, 2500867 (2025).
- [62] Li, S., et al. Inorganic all-solid-state lithium-sulfur batteries enhanced by facile thermal formation. *Energy Storage Materials* **48**, 283-289 (2022).

致 谢

我们都在新闻里见过锂电池爆炸起火的场景，而且了解到锂电池潜在极大的安全隐患，特别是在冬天我国东北地区锂电池的续航能力大大降低的事实。像这样的见闻一直促使着我们持续思考是否有更加安全、耐低温，同时具有战略意义的锂电池替代品。2025 年度国家最高科学技术奖揭晓，著名锂电池专家、中国工程院院士、中国科学院物理研究所研究员陈立泉荣获国家最高科学技术奖。我们了解到，陈立泉的主要贡献之一是研发了首块更安全固态锂电池，作为化学方向学生，我们希望通过深入研究和了解固态电池的制备和组装过程，为新能源领域的进步做出点滴贡献。

有了想法之后我们与化学组长期带学生化学科技创新大赛的姜海娟老师进行了前期沟通，姜老师建议我们先查阅相关文献进行文献阅读，将想法聚焦成为一个可研究的科学问题。

通过文献研读，我们认识到固态锂电池具有安全性高，能源密度高、低温性能优异的优势，但同时面临电解质离子电导率低、固-固界面阻抗大等难题。针对现有锂电池的问题，我们决定研发一种全新固态复合电解质以提升固态锂电池的性能。在现有电化学储能电池中，我们选择具有较高理论能量密度的锂硫（Li-S）电池作为研究对象。然而，Li-S 电池存在多硫化物“穿梭效应”、锂枝晶生长和界面失稳等问题。

我们将文献查阅的结果与姜老师沟通后，姜老师非常支持，但是海中化学实验室条件有限，要完整地实施这一研究过程，我们需要该领域老师的专业指导及实验室的支持。需要用到许多设备，例如手套箱、电化学工作站以及进行 SEM、XRD 等测试的专业仪器。为此，姜老师帮助我们联系了南京大学副教授丁煜。丁老师通过他在南

京大学课题组的资源，为我们争取到了各种设备的使用权限。在实验过程中，丁老师及其课题组的研究生为我们提供了实验设计和仪器操作方面的帮助。经过多次材料合成的尝试，我们得到了样品，并在南京大学进行了 XRD、SEM、CV、EIS 等测试，对材料的结构和电化学性能进行了测试，完成了有关样品的性能探究并得到了可靠的实验结果。在丁老师的指导下，我们认真整理实验数据，并完成了论文的初稿写作及反复多次修改。与此同时，姜老师全程跟进研究项目进度，指导并督促我们完成实验记录和过程素材的收集，引导我们在进入实验室之前进行自主思考，避免被动完成丁老师安排的实验，帮助我们进行项目研究的文字梳理并组织我们进行答辩训练。

开展该课题的研究对我们来说是一次非常难得的学习机会，收获良多。在此，我们由衷地感谢南京大学副教授丁煜老师和海安高级中学化学组的姜海娟老师对该研究工作的悉心指导以及提供的各种帮助。同时，我们特别感谢丁煜老师课题组的两位研究生梁琦、杨广杰两位学长。两位老师、两位学长带领我们走进了科学研究的大门，不仅让我们学到了分析问题、操作仪器、开展具体实验的注意事项以及整理数据、数据列表和画图等方面的能力，而且进一步增强了我们对化学这门课的浓厚兴趣。

需要说明的是，本课题研究没有使用 AI 工具，从选题、实验数据、数据分析及计算、实验设计及实施，到论文的撰写和修改，都是在海安中学化学老师姜海娟和南京大学副教授丁煜两位老师的指导下完成的。

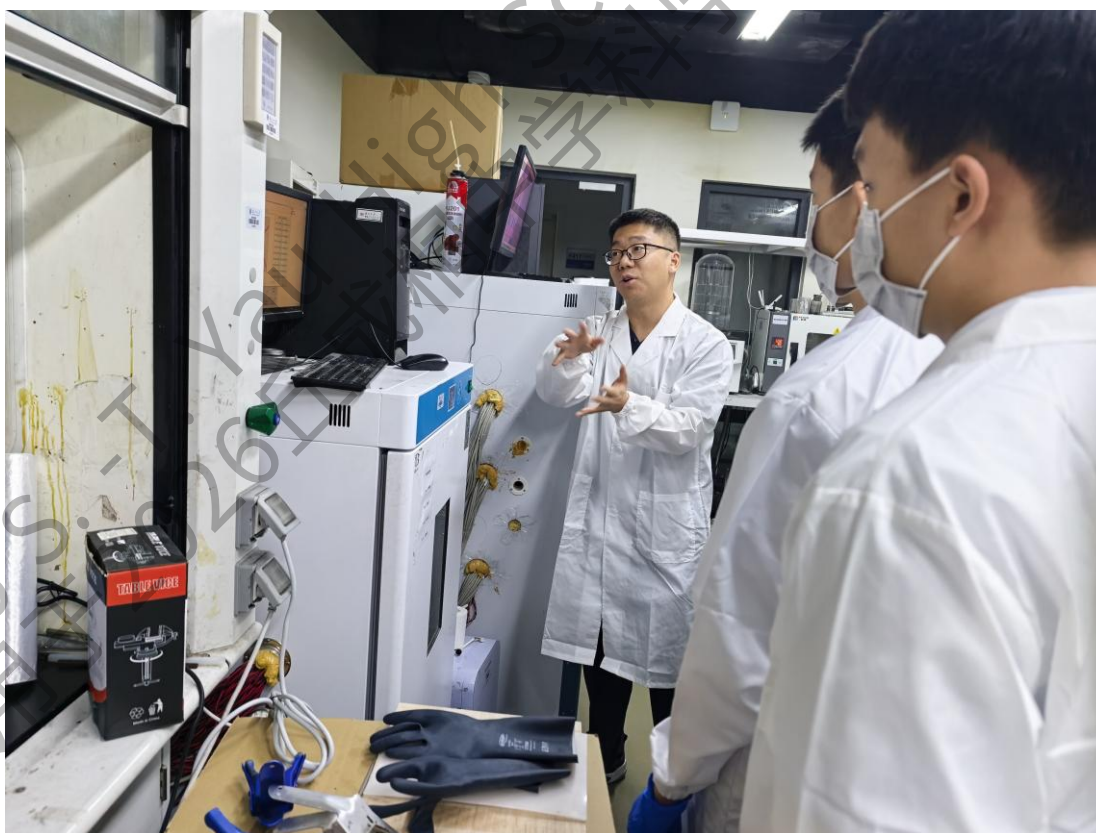
丁煜老师课题组的两位研究生梁琦、杨广杰两位学长协助我们熟悉仪器的操作、设备的使用方法等。

指导教师简介

丁煜，男，国家级海外高层次青年人才，南京大学副教授、博士生导师，博士毕业于美国德州大学奥斯汀分校。长期致力于固态电池材料相关研究，曾三次受邀在美国材料学会（MRS）会议汇报相关进展，并荣获 MRS 优秀研究生奖和旅行奖。拥有与业界合作的丰富经验，作为项目负责人之一与埃克森美孚公司合作开发新型绿色电池，完成了 5 kW 级电池设计和性能评估；并作为骨干参与了美国能源部在“高比能电池”、“高功率储能电池”，美国国家科学基金会在“有机电极材料”，美国 Welch 基金会在“非贵金属催化剂”等方面的项目，圆满完成了项目的技术指标。以第一作者及通讯作者发表论文 40 余篇，包括 Nat. Commun., JACS, PNAS, Chem. Rev., Chem. Soc. Rev., Angew Chem. Int. Ed., Adv. Mater., Joule, Energy Environ. Sci. (5 篇), Nano Lett., Adv. Funct. Mater. 等，其中 6 篇被选为期刊封面，单篇文章最高引用 593 次，论文总引用 11000 多次，ESI 高被引 9 篇。担任 eScience 等期刊青年编委。现主持国家自然科学基金等项目，作为骨干参与了科技部重点研发计划“新能源汽车”重点专项课题等。

姜海娟，女，江苏省海安高级中学化学教师，中小学一级教师。2024 年获江苏省中小学实验教学说课优秀案例评选江苏省一等奖第一名，2024 年 10 月代表江苏参加第十届全国中小学实验教学说课活动现场展示，获全国实验教学能手教师。2024 年获江苏省化学优质课评比二等奖，2023 年获江苏省中小学创新实验调演比赛一等奖。2022 年参与编写普通高中拓展创新学程《化学与社会》专题 4 板块内容，多篇论文发表在《化学教育》《江苏教育》《中小学数字化教学》等杂志。2023 年获南通市优秀科技辅导员奖，辅导学生多次获得江苏省科技创新大赛省赛一二等奖。

附 图



附图 1.南京大学丁煜副教授在南京大学现代工程与应用科学学院实验室
指导 3 名小组成员进行电池组装与测试



附图 2.指导老师丁煜副教授在南京大学现代工程与应用科学学院会议室
与 3 名小组成员讨论实验结果并答疑解惑



附图 3. 指导老师姜海娟和丁煜副教授课题组的研究生在会议室
与 3 名小组成员讨论实验结果并答疑解惑



附图 4. 小组 3 位成员和 2 位指导老师（姜海娟、丁煜）

在南京大学现代工程与应用科学学院大楼合影留念