研究论文

高安全固态氧化石墨烯/硅脂复合电解质设计及性能研究

梅正宇[#1], 崔家乐[#1], 李晨曦[1], 谢海洪[1], 狄　方[2], 郑金刚[2], 孙呈郭[1,*]

(1. 南京理工大学 化学与化工学院, 南京 210094; 2. 辽宁科技大学 化学工程学院, 鞍山 114051)

摘要: 锂离子电池广泛应用于动力电池及大规模储能等领域。针对传统固态聚合物电解质存在的室温离子电导率低、结晶度高及固-固界面阻抗大等问题, 开发兼具高离子导电性、高安全性与界面稳定性的复合固态电解质成为关键挑战。本文设计并制备了一种氧化石墨烯/硅脂共价键合型复合固态聚合物电解质: 首先通过端位乙烯基硅脂(MQ)、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈和乙酸乙烯酯共聚合成 MQ-PMAV, 随后将其与氧化石墨烯(graphene oxide, GO)及 LiTFSI 复合, 采用溶液浇筑法制备成膜。结构表征表明, Si—O—Si 硅脂单元成功接入聚合物骨架, GO 的引入有效降低了结晶度, 提升了成膜性与机械强度。电化学测试显示, 该复合电解质的室温离子电导率达 1.7×10^{-4} S·cm^{-1}, 电化学窗口宽至 5.5 V。组装的 $LiFePO_4$|MQ-PMAV-GO|Li 电池在 50 ℃、0.1C 倍率下循环 50 次后, 放电容量达到 $LiFePO_4$ 理论值的 95.8%, 库伦效率接近 100%; 在 0.2C 倍率下循环 500 次, 容量保持率为 77.6%。本研究通过硅脂共聚与石墨烯协同改性, 为高安全固态锂电池电解质的设计提供了新思路。

关键词: 复合固态电解质; 硅脂基共聚物; 石墨烯; 锂离子电池; 电化学性能

中图分类号: O69　　**文献标志码:** A

DOI: 10.3724/jfmd.2606069　　CSTR: 32180.14.jfmd.2606069

Design and performance study of high-safety solid-state graphene oxide/silicone grease composite electrolyte

MEI Zhengyu[#1], CUI Jiale[#1], LI Chenxi[1], XIE Haihong[1], DI Fang[2], ZHENG Jingang[2], SUN Chengguo[1,*]

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China; 2. School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract: Lithium-ion batteries are widely used in electric vehicles and large-scale energy storage systems. To address the limitations of conventional solid polymer electrolytes, such as low room-temperature ionic conductivity, high crystallinity, and significant solid-solid interfacial resistance,

收稿日期: 2026−06−10;　　**修订日期:** 2026−07−20

基金项目: 南京理工大学大学生创新项目 (No.S202510288149)

#同等贡献作者

作者简介: 梅正宇(2005—), 男, 学士, 研究方向为储能材料(E-mail: WhoDantes@163.com)

崔家乐(2006—), 男, 学士, 研究方向为储能材料(E-mail: 13903772064@163.com)

通信作者: 孙呈郭(1983—), 男, 教授, 研究方向为含能材料合成及电化学储能器件设计(E-mail: sunyangguo2004@163.com)

developing composite solid-state electrolytes with high ionic conductivity, enhanced safety, and stable interfaces remains a critical challenge. In this study, a covalently bonded graphene oxide/silicone resin composite solid polymer electrolyte was designed and fabricated. Vinyl-terminated silicone resin (MQ) was copolymerized with methyl methacrylate, acrylonitrile, and vinyl acetate to form MQ-PMAV. This copolymer was then composited with GO and LiTFSI, and the mixture was solution-cast into membranes. Structural characterization indicated that incorporating Si-O-Si silicone units into the polymer backbone, along with GO, reduced crystallinity and improved film-forming ability and mechanical strength. Electrochemical tests showed that the composite electrolyte exhibited a room-temperature ionic conductivity of 1.7×10^{-4} S·cm^{-1} and an electrochemical stability window up to 5.5 V. $LiFePO_4$|MQ-PMAV-GO|Li cells delivered 95.8% of the theoretical capacity at 0.1C and 50 ℃ after 50 cycles, with nearly 100% Coulombic efficiency. At 0.2C, the capacity retention was 77.6% after 500 cycles. This study offers a novel approach for designing safe, high-performance solid-state electrolytes through the synergistic modification of silicone resin copolymerization and graphene incorporation.

Key words: composite solid-state electrolyte; silicone resin copolymer; graphene; lithium-ion battery; electrochemical performance

0 引言

固态电解质是解决传统锂离子电池安全隐患并实现高能量密度的关键途径之一[1-3]。根据材料体系，固态电解质主要分为氧化物陶瓷、硫化物、氯化物及聚合物电解质等[4-5]。其中，聚合物电解质凭借柔韧性好、易加工及与电极界面接触良好等优势，成为研究热点[6-8]。然而，目前单一的聚合物（如聚环氧乙烷 PEO、聚偏氟乙烯 PVDF 等）与锂盐组成的电解质，其室温离子电导率远低于液态电解质，且存在结晶度高、温度依赖性大、固-固界面阻抗高及力学性能差等缺陷。为此，开发兼具高离子导电性、高安全性与优异界面稳定性的复合固态电解质成为当前研究的核心挑战。通过调控聚合物结构并复合碳基材料，有助于解决上述问题[9-10]。从原理上看，聚合物基体是决定电解质体系导电性能和热力学性能的关键，而碳材料可调控界面特性及电子电导。因此，制备具有良好离子传导能力、高电化学稳定性和较高机械强度的复合聚合物电解质，并实现界面的有效调控，是提升性能的关键。Ren 等[11]将苯乙烯磺酰基（全氟丁基磺酰基）亚胺锂和聚乙二醇接枝共聚到聚甲基氢硅氧烷（PMHS）骨架上，制备了一系列基于梳状硅氧烷共聚物的单离子固态电解质，其室温离子电导率可达 3.7×10^{-5} S·cm^{-1}；Mo[12]利用聚丙烯腈/锂构建了含硅 PVCA 复合固体电解质（S-PVCA），离子电导率达到 3.2×10^{-4} S·cm^{-1}，锂离子迁移数为 0.66。综上所述，硅类化合物因具备耐高低温、抗冲击及抗震性好等特点，在固态电解质领域成为研究重点，尤其是有机-硅复合聚合物电解质的综合性能更优。然而，系统性研究仍较为匮乏，特别是硅树脂基聚合物在电解质领域的应用尚需深入，以促进其实用化进程。同时，石墨烯作为一种新型二维柔性平面纳米碳材料，具有大比表面积和良好导电性，其片层搭接形成的开放孔结构可促进离子快速传输。将其用于复合隔膜可有效降低电极内阻，并作为阻挡缓冲层抑制多硫化物溶解，从而实现离子和电子输运的有效调节[13]。

基于上述背景，本文以四甲基二乙烯基二硅氧烷为原料，经自身缩聚及聚合反应构筑具有特定空间结构的端位乙烯基硅树脂（MQ）。热重分析-差示扫描量热法（thermogravimetry-differential scanning calorimetry, TG-DSC）测试表明，该聚合物的硅树脂含量约 10%，热稳定性高达 330 ℃，表现出优异的耐热性、成膜性及柔韧性。将该类聚合物与氧化石墨烯（GO）及锂盐组装，构筑石墨烯/硅树脂复合电解质膜。电化学阻抗谱（electrochemical impedance spectroscopy, EIS）测试显示，该复合电解质室温离子电导率可达 1.7×10^{-4} S·cm^{-1}，显著优于对照组，电化学稳定窗口由 4.6 V 拓宽至 5.5 V。将该复合电解质膜组装成 LFP|MQ-PMAV-GO|Li 固态电池并进行充放电测试，结果显示：在 50 ℃、0.1C 倍率下，

电池容量达到理论容量的 95.8%, 库伦效率接近 100%; 在 0.2C 倍率下循环 500 次后, 初始容量从 152 mAh·g^{-1} 衰减至 118 mAh·g^{-1}, 容量保持率为 77.6%, 平均每圈容量衰减值为 0.068 mAh·g^{-1}。结果表明, MQ 的引入能够增强电解质膜的稳定性并提升容量性能, 有助于抑制锂枝晶的形核与生长。

1 正文

1.1 实验部分

材料与仪器

MQ、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯腈(AN)、乙酸乙烯酯(VAC)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)、无水乙醇、PVDF、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、GO、磷酸铁锂(LiFePO$_4$, LFP)、偶氮二异丁腈、丙酮、十二烷基硫酸钠、过硫酸钠、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、硫酸铝、甲苯等购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 导电炭黑购自广东烛光新能源科技有限公司; 负极壳、弹簧垫片、不锈钢垫片、金属锂片、正极壳等购自兴化市贝诺特电池材料有限公司; 铝箔购自广州市万臻铝箔制品有限公司。

分析天平(十万分之一精度)购自赛多利斯科学仪器有限公司; 恒温磁力搅拌器购自上海秋佐科学仪器有限公司和上海尚普仪器设备有限公司; 玻璃仪器烘干器购自上海勒顿实业有限公司; 真空干燥箱购自上海精宏实验设备有限公司; 扫描电子显微镜和傅里叶转换红外光谱仪均购自赛默飞世尔科技公司; 热重分析仪购自德国耐驰公司; 手套箱购自上海米开罗那公司; 涂布机、电极切片机和电池封装机均购自深圳市科晶智达科技有限公司; 电化学工作站购自上海辰华仪器公司; 电池测试系统购自深圳新威尔电子公司。

1.2 正极材料的制备

首先, 将 0.05 g PVDF 溶于 0.95 g NMP 中, 经磁力搅拌 24 h, 制得 PVDF/NMP 粘合剂溶液。随后, 将 0.4 g LFP、0.05 g 碳粉、1 g 上述黏合剂溶液以及适量 NMP 加入研钵中, 充分研磨 30 min 以上, 得到均匀浆料。将所得浆料涂覆于涂碳铝箔上, 置于 120 ℃ 真空干燥箱中干燥 12 h, 经辊压后制得 LFP 正极片, 并冲切成直径为 12 mm 的圆片备用。

1.3 复合固态电解质膜的制备

复合固态电解质膜的制备如图 1 所示。称取 1.0 g MQ 溶于 20 mL 甲苯中, 加入 6 倍当量的烯烃单体(AN:MMA:VAC=1:1:1), 在氮气气氛下升温至 80 ℃, 加入 0.05 g 引发剂偶氮二异丁腈, 反应 12 h。将得到的固体用丙酮溶解, 加入 80 mL 乙醇使固体析出, 过滤干燥后得到淡黄色固体, 记为

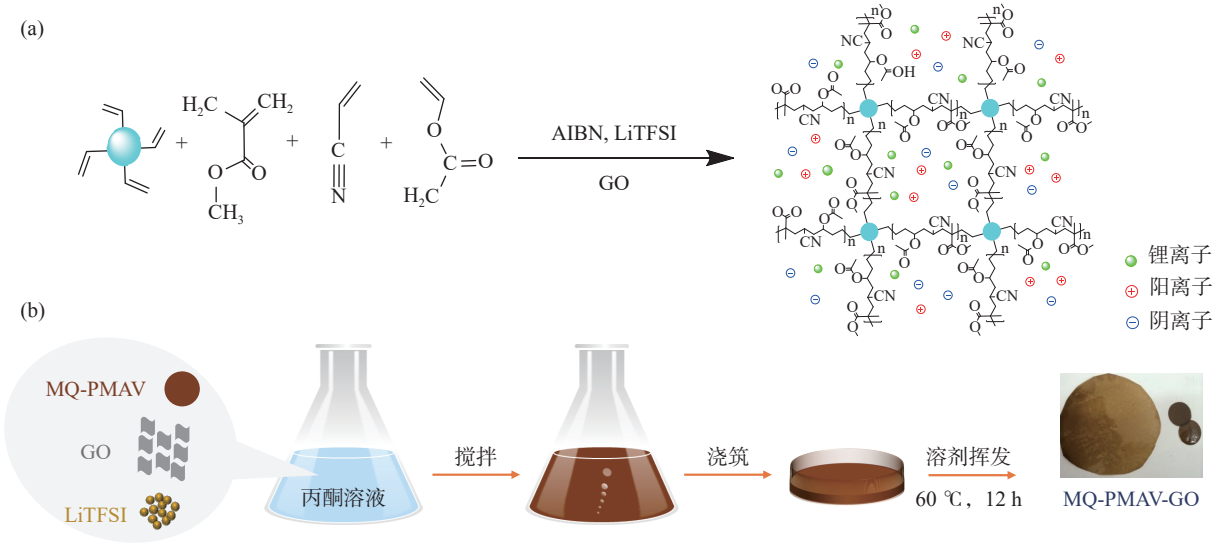

图 1 复合固态电解质膜的制备路线。(a)MQ-PMAV 电解质合成路线; (b)MQ-PMAV-GO 电解质膜制备流程

Fig. 1 Preparation process for composite solid-state electrolyte membranes. (a) Synthesis route for the MQ-PMAV electrolyte; (b) preparation process for the MQ-PMAV-GO electrolyte membrane

MQ-PMAV。另取等质量的 MMA、AN 及 VAC 于 100 mL 烧瓶中，在持续搅拌下加入 25 mL 十二烷基硫酸钠和 50 mL 水，升温至 60 ℃，加入 0.05 g 氧化剂过硫酸钠引发烯烃聚合，继续反应 8 h。将反应液倒入稀硫酸铝水溶液中，依次经过滤、水洗、烘干后得到白色固体，记为 PMAV。将上述制得的固体溶解在丙酮中，加入 1 g LiTFSI 和 35 mL 含 10% GO 的 DMF 溶液，超声分散 30 min 后继续搅拌 2 h。将所得电解质溶液倒入模具中，待溶剂挥发后得到电解质膜。

1.4 电池的组装

将上述制备的正极材料和电解质膜，按照正极壳、正极片、电解质膜、锂片、垫片、弹簧垫片、负极壳的顺序进行组装（图 2），并通过电池封口机密封。整个组装过程在手套箱中完成，水氧含量均控制在 10^{-7} 以下。对于全固态电池，虽未在隔膜与正负电极间添加电解液，但为改善界面接触不良导致的较大界面阻抗，在界面处使用了少量电解液润湿表面。

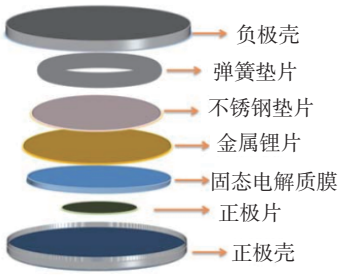

图 2 扣式电池组装示意图

Fig. 2 Schematic diagram of coin cell assembly

1.5 结果与讨论

（1）聚合物结构表征

为探究反应过程中烯烃的聚合行为，采用傅里叶变换红外光谱（FTIR）对聚合物结构进行表征。图 3（a）展示了所制备聚合物的 FTIR 光谱。通过与商业化聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）和聚丙烯腈（PAN）的光谱对比可知，PMAV 呈现出 PMMA 和 PAN 的典型特征吸收峰：1 737 cm^{-1} 处为 C═O 特征振动峰，2 236 cm^{-1} 处的尖锐强峰为氰基 C≡N 伸缩振动。此外，受乙酸乙酯参与共聚的影响，1 000～1 500 cm^{-1} 波数范围内的吸收强度显著增强，其中 1 236 cm^{-1} 处的 C—O 键伸缩振动峰尤为明显。PMMA 吸收峰的强度及裂分特征清晰，证实烯烃已完成聚合。图 3（b）为 PMAV 和 MQ-PMAV 的 FTIR 对比谱图。除具备 PMAV 的典型特征峰外，MQ-PMAV 在 1 084 cm^{-1} 处出现较宽的吸收峰，归属于有机硅树脂中 Si—O—Si 键的特征吸收，表明有机硅结构已引入聚合物中。为进一步确定聚合物的热稳定性及硅脂含量，进行了热重-差示扫描量热（TG-DSC）分析，结果如图所示。图 3（c）中 PMAV 的 TG-DSC 曲线表明，该聚合物的热稳定性高达 330 ℃，良好的热稳定性为固态锂电池在高温工况下的稳定运行提供了保障。

进一步提取 DSC 升温曲线（10 ℃·min^{-1}，N_2 气氛）中的熔融焓（ΔH_m）数据（ΔH_m 为标准反应焓变，表示在特定温度和压力下，1 mol 反应物转化为 1 mol 产物时伴随的热量变化），并参照式（1）计算相对结晶度。

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^* \times 100\% \tag{1}$$

结果表明，PMAV 聚合物的相对结晶度为 38.7%，而 MQ-PMAV-GO 的相对结晶度降至 22.1%，降幅约为 43%。MQ 硅脂组分的引入通过其空间位阻效应及柔性的 Si—O—Si 链段，扰乱了 PMAV 分子链的规整排列；同时，GO 的二维片层结构进一步限制了聚合物链的折叠与有序堆砌。两者的协同作用降低了电解质的结晶度，从而为 Li^+ 在室温下的传输构建了更多快速通道。

图 3（d）展示了 PMAV 和 MQ-PMAV 的 TG-DSC 曲线对比。通过对比空气气氛下的残渣含量，证实 MQ-PMAV 聚合物中的二氧化硅含量约为 10%；若换算为硅脂含量，该数值与理论含量（14%）极为接近，表明硅脂单体与烯烃单体的共聚反应进行得较为完全。图 3（e）为聚合物电解质膜的 X 射线衍射（XRD）图谱。通常，XRD 衍射峰的相对强度和峰面积与聚合物的结晶度成正比。PMAV 在 15°和 28°附近呈现两个特征衍射峰，表明其具有较高的结晶度。对于 MQ-PMAV，相应的结晶峰位置未见明显偏移，半峰宽与 PMAV 基本一致，但整体强度略有降低。这说明在固态电解质膜中引入 MQ 有利于降低聚合物结晶度，从而促进锂离子传导。在图 3（f）的 ^{1}H NMR 谱中，相较于未添加 MQ 的 PMAV，MQ-PMAV 出现了两个新特征峰：一是 1.6×10^{-7} 处的硅甲基（Si-CH_3）信号；二是 5.06×10^{-6}、5.77×10^{-6}、5.98×10^{-6} 处归属于 MQ 端位乙烯基

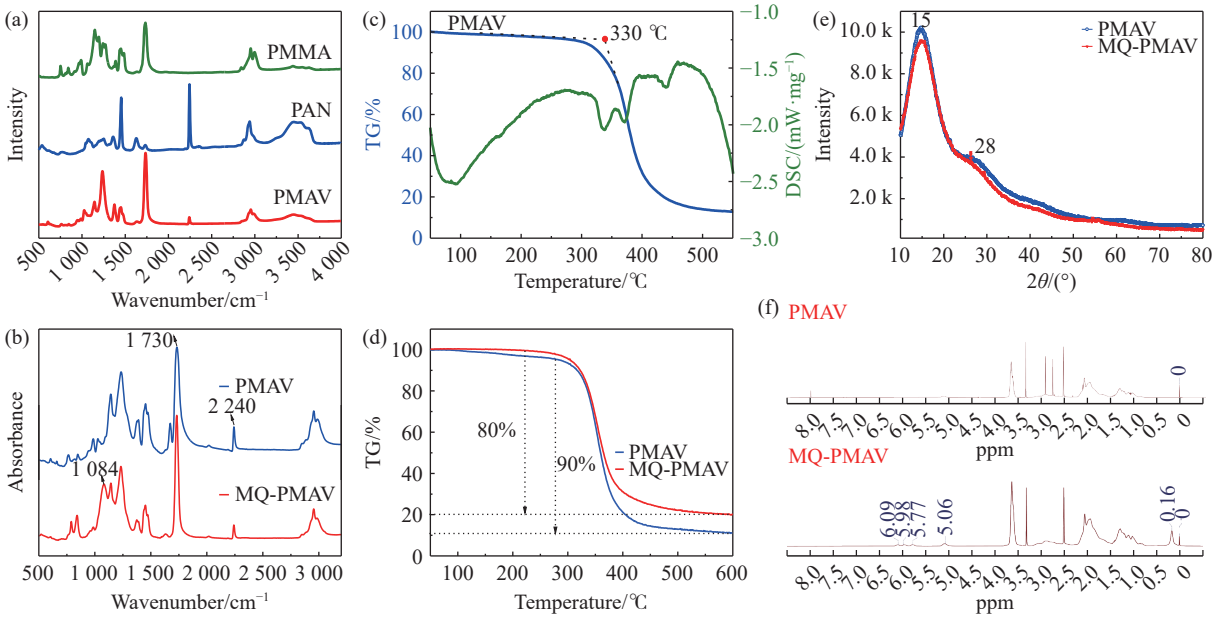

图 3　聚合物的结构表征。(a)PMMA、PAN 和 PMAV 的红外光谱对比图; (b)PMAV 和 MQ-PMAV 的红外光谱对比图; (c)PMAV 的 TGA 曲线; (d)PMAV 和 MQ-PMAV 的 TG-DSC 对比曲线; (e)聚合物的 XRD 图谱; (f)聚合物的 ^{1}H NMR 谱图

Fig. 3 Structural characterization of the polymers. (a) Comparative IR spectra of PMMA, PAN, and PMAV; (b) comparative IR spectra of PMAV and MQ-PMAV; (c) TGA curve of PMAV; (d) comparative TG-DSC curves of PMAV and MQ-PMAV; (e) XRD patterns of the polymers; (f) ^{1}H NMR spectra of the polymer

(—CH═CH_2)的质子峰。这两组峰在纯 PMAV 中均不存在, 且与 PMAV 原有的主链信号(如 1.93、2.50、3.63 等)共存, 证明 MQ 已通过共聚反应化学键合到 PMAV 网络中, 而非简单的物理混合。此外, MQ的引入并未对 PMAV 聚合度产生显著负面影响: 首先, TG 结果表明, MQ-PMAV 中二氧化硅残留量约为 10%, 换算为硅脂含量后与理论投料量(约 14%)非常接近, 说明 MQ 通过端位乙烯基成功参与共聚反应, 且接入量符合预期, 证明聚合反应进程未受明显抑制。其次, ^{1}H NMR 谱图中同时出现了归属于 MQ 硅甲基(1.6×10^{-7})和端位乙烯基质子峰(5.06×10^{-6}、5.77×10^{-6}、5.98×10^{-6})的特征信号, 以及 PMAV 主链的各质子峰。两类信号共存且无相分离迹象, 表明 MQ 已通过共价键键合于 PMAV 网络之中。最后, MQ-PMAV 能够形成完整、无裂缝的电解质膜(图 4), 表明聚合物具有足够的分子量以维持力学完整性。

(2)电解质膜形貌

聚合物结构的表征结果证实了聚合物的成功合成。将两类聚合物分别与 GO 和 LiTFSI 混合, 制备了两种固态电解质膜, 分别记为 PMAV-GO 和 MQ-PMAV-GO。图 4 展示了 MQ-PMAV-GO 和

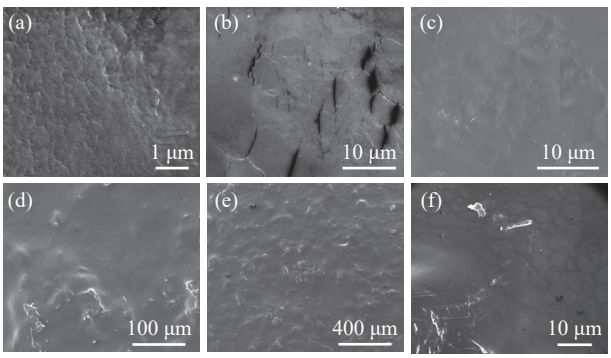

图 4　聚合物的 SEM 照片。(a)~(b)PMAV; (c)MQ-PMAV-GO; (d)~(f)PMAV-GO

Fig. 4 SEM images of the polymers. (a) - (b) PMAV; (c) MQ-PMAV-GO; (d) - (f) PMAV-GO

PMAV-GO 电解质膜的 SEM 表面形貌。由图 4(a)可知, 在室温下, 未添加 GO 的 PMAV 聚合物电解质易出现裂缝; 在高放大倍率下, 可见大部分聚合物呈颗粒状, 表现出结晶态特征, 无定形区域较少, 且表面存在部分 PMAV 堆积。如图 4(b)~(c)所示, 添加 GO 后的 MQ-PMAV-GO 和 PMAV-GO 形貌完整性较好, 未观察到裂缝。这表明 GO 能有效调节聚合物间的相互作用。此外, GO 作为片层材料, 其表面含有的羟基(—OH)和羧基(—COOH)等活性官能团与聚合物发生相互作用, 增强了聚合物链

与 GO 表面的结合力，从而改善了电解质膜的整体形貌并提高了其机械强度。

（3）电解质膜的电化学性能

离子电导率是评价固态电解质性能的关键参数，直接决定固态锂电池的工作状态[14-15]。图 5（a）~（b）展示了室温下 PMAV 和 PMAV-GO 固态电解质膜在不锈钢（SS）|固态电解质膜|不锈钢（SS）对称电池中的阻抗谱。基于本体电阻计算，室温下 PMAV 的电导率为 7.8×10^{-6} S·cm^{-1}，PMAV-GO 的电导率为 8.9×10^{-5} S·cm^{-1}。GO 的引入使电导率提升了一个数量级。图 5（c）为不同温度下 SS|MQ-PMAV-GO|SS 电池的阻抗谱。由图可知，Nyquist 图由一个压扁的半圆和一条斜线组成；随着温度升高，高频区半圆逐渐消失，曲线趋向直线且斜率趋近于 1，表明 MQ-PMAV-GO 的离子导电性随温度升高而增强，其室温电导率达 1.7×10^{-4} S·cm^{-1}。如图 5（d）所示，Arrhenius 方程拟合结果显示，MQ-PMAV-GO 电解质在整个测试温度区间内的离子迁移动力学呈线性关系，说明其电导率随温度的变化受热力学因素控制。此外，如图 5（e）所示，MQ-PMAV-GO 的电化学稳定窗口由 PMAV-GO 的 4.4 V 拓宽至 5.5 V。

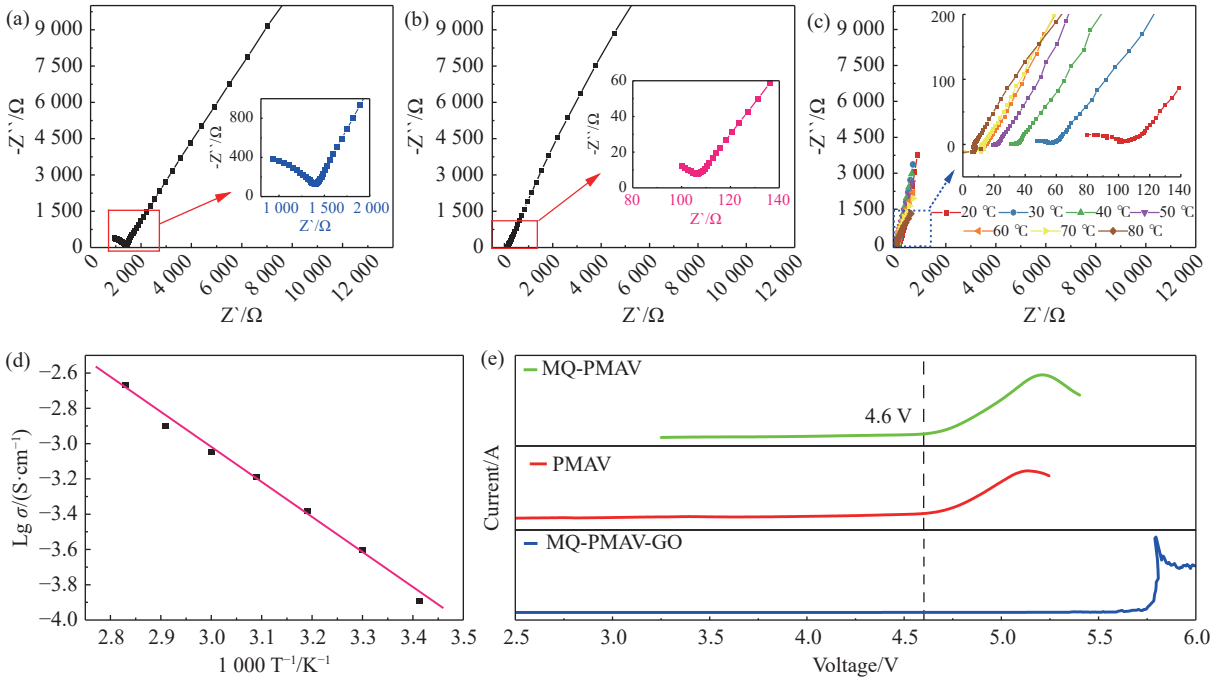

图 5　电解质膜的电化学性能。（a）室温下 PMAV 固态电解质膜的阻抗谱；（b）室温下 PMAV-GO 固态电解质膜的阻抗谱；（c）不同温度下 MQ-PMAV-GO 固态电解质的阻抗谱；（d）电导率随温度的变化曲线；（e）MQ-PMAV、PMAV 及 MQ-PMAV-GO 膜的电化学稳定窗口

Fig. 5 Electrochemical performance of the electrolyte membranes. (a) Impedance spectra of the PMAV solid-state electrolyte membrane at room temperature; (b) impedance spectra of the PMAV-GO solid-state electrolyte membrane at room temperature; (c) impedance spectra of the MQ-PMAV-GO solid-state electrolyte at various temperatures; (d) conductivity as a function of temperature; (e) electrochemical stability windows of the MQ-PMAV, PMAV, and MQ-PMAV-GO membranes

（4）电池性能

以 MQ-PMAV-GO 为固态电解质，LFP 为正极，金属锂为负极，组装 LFP|MQ-PMAV-GO|Li 电池，并在 50 ℃ 下进行充放电测试[16-17]。如图 6（a）所示，在 0.1C 倍率下，LFP|MQ-PMAV-GO|Li 电池在第 1、5、15 和 50 次循环中的充放电平台保持稳定，放电平台电位约为 3.4 V（vs. Li/Li$^+$），呈现出典型的 LFP|Li 电池特征。如图 6（b）所示，在 50 次循环中，电池比容量维持在 163 mAh·g^{-1}（理论比容量的 95.8%），库伦效率接近 100%。如图 6（c）所示，在 0.2C 倍率下经过 500 次循环，电池容量从初始的 152 mAh·g^{-1} 衰减至 118 mAh·g^{-1} 左右，容量保持率为 77.6%，平均每次循环容量衰减仅为 0.068 mAh·g^{-1}。高放电容量及优异的循环稳定性归因于硅脂基团作为无机填料，与二氧化硅混合的聚合物电解质具有相似效应：不仅改善了电解质的离子电

导率、离子迁移数、机械性能和界面稳定性, 还在复合电解质界面形成了离子传输通道, 促进了锂离子的传导; 同时, 硅脂的平面结构进一步辅助了锂离子在聚合物电解质中的传输, 从而增强了电解质稳定性并提升了电池容量性能。图 6(d)展示了 LFP|MQ-PMAV-GO|Li 电池在 0.1C、0.2C 和 0.5C 倍率下的性能。当倍率恢复至 0.1C 时, 电池放电比容量恢复至初始水平, 表明 MQ-PMAV-GO 固态电解质与 LFP 正极及锂金属负极之间均保持了稳定的界面和快速的离子迁移动力学。然而, 该电池在 0.5C 倍率下的放电比容量略低, 主要原因包括: (1)聚合物本体结构的离子传输能力难以满足高倍率充放电需求; (2)界面兼容性不足, 阻碍了锂离子在界面处的快速迁移; (3)在大电流作用下, MQ-PMAV-GO 与电极的界面稳定性及离子迁移速率受到显著影响[18-20]。

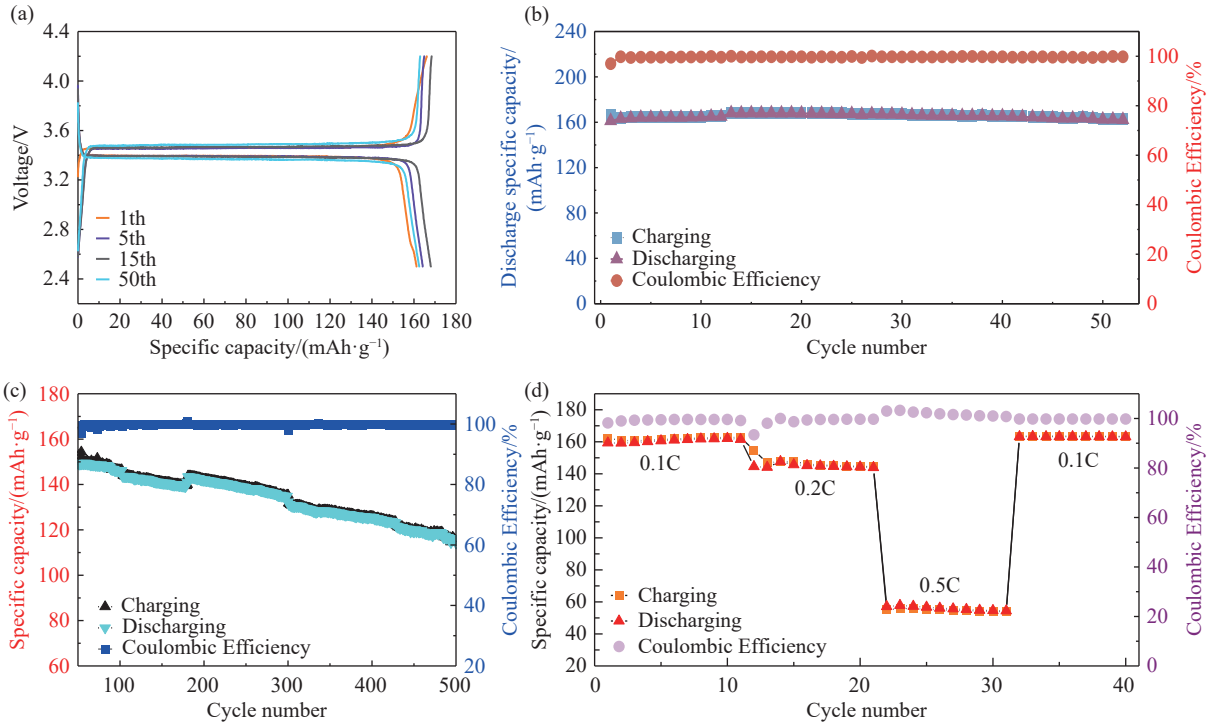

图 6　LFP|MQ-PMAV-GO|Li 电池的性能表征。(a)50 ℃、0.1C 下第 1、5、15、50 次循环的充放电曲线; (b)50 ℃、0.1C 下 50 次循环的性能; (c)50 ℃、0.2C 下 500 次循环的电池性能; (d)50 ℃ 下不同倍率的电池性能

Fig. 6 Performance characterization of the LFP|MQ-PMAV-GO|Li battery. (a) Charge-discharge curves for the 1st, 5th, 15th, and 50th cycles at 50 ℃ and 0.1C; (b) cycling performance over 50 cycles at 50 ℃ and 0.1C; (c) cycling performance over 500 cycles at 50 ℃ and 0.2C; (d) rate performance at 50 ℃

固态电解质优异的机械强度有利于抑制锂枝晶生长。如图 7 所示, 对经过 150 次循环的 LFP|MQ-PMAV-GO|Li 电池进行拆解, 并利用 SEM 观察正负极形貌。图 7(a)~(b)显示, LFP 正极在循环前后形貌几乎无变化, 表明其在循环过程中保持较高稳定性, 未发生明显副反应。值得注意的是, 拆解过程中发现 MQ-PMAV-GO 与正负极紧密黏合, 界面粘附力极强, 导致剥离困难。图 7(c)~(d)表明, 除剥离过程产生的表面条纹和凸起外, MQ-PMAV-GO 电解质未发现裂缝, 说明其在电池循环过程中结构相对稳定。如图 7(e)~(f)所示, 循环后的金属锂表面覆盖一层黑色物质, 此为 MQ-PMAV-GO 电解质在金属锂表面还原分解的产物; 经碳酸二甲酯(DMC)冲洗后, 虽未发现枝晶状金属锂, 但锂表面呈现蜂窝状形貌, 这可能是由于大量死锂[21-23]的形成所致。

2　结论

以端位乙烯基硅脂、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈及乙酸乙烯酯为原料, 构建了具有网络结构的共聚物 MQ-PMAV; 在此基础上引入氧化石墨烯(GO), 制备了复合型固态电解质膜 MQ-PMAV-GO, 并对

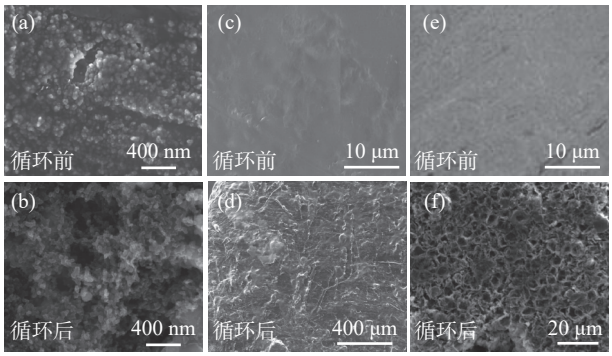

图 7　LFP|MQ-PMAV-GO|Li 电池循环后的电极、固态电解质膜及锂片 SEM 形貌。(a)~(b) LFP 循环前后的形貌；(c)~(d)MQ-PMAV-GO 电解质循环前后的形貌；(e)~(f)金属锂循环前后的形貌

Fig. 7 SEM images of the electrodes, solid-state electrolyte membrane, and lithium foil in the LFP|MQ-PMAV-GO|Li battery after cycling. (a) - (b) Morphology of LFP before and after cycling; (c) - (d) morphology of the MQ-PMAV-GO electrolyte membrane before and after cycling; (e) - (f) morphology of metallic lithium before and after cycling

其结构及电化学性能进行了表征。结果表明：乙烯基硅脂的引入不仅提高了锂离子在聚合物中的传输速率，还显著增强了 MQ-PMAV 电解质的倍率性能和循环稳定性。与无机纳米粒子二氧化硅在聚合物中的物理共混不同，乙烯基硅脂通过烯烃结构与聚合物以化学键形式接枝为整体；其柔性 Si—O—Si 链段利用空间位阻效应扰乱聚合物链的有序堆砌，大幅降低体系结晶度并构建丰富的无定形离子传输通道；同时，硅脂中极性的 Si—O—Si 位点有助于促进锂盐解离并束缚阴离子迁移。此外，GO 作为多功能界面调控剂引入 MQ-PMAV 中，凭借其二维平面结构及表面活性官能团与聚合物链形成氢键或化学键合作用，调控聚合物链段堆砌方式并进一步降低结晶度；GO 片层的物理搭接与表面官能团协同作用，为 Li^+提供了额外的快速传输界面通道，同时作为增强相提升了电解质膜的机械强度和成膜完整性。得益于此，MQ-PMAV-GO 电解质在室温下表现出高达 1.7×10^{-4} S·cm^{-1} 的离子电导率；组装的 LFP|MQ-PMAV-GO|Li 电池在 50 ℃、0.2C 条件下循环 500 次后，容量保持率高达 77.6%。该研究展现出的优异循环稳定性，为有机-无机复合聚合物电解质的设计提供了参考。

参考文献：

[1] 王海波, 林虹, 宋文龙, 等. 2024 年上半年中国电池行业运行情况 [J]. 电池, 2024, 54(4): 445-449.
Wang Haibo, Lin Hong, Song Wenlong, et al. Operation of China's battery industry in the first half of 2024[J]. Battery Bimonthly, 2024, 54(4): 445-449.

[2] 巨星, 徐超, 郝俊红, 等. 新型储能技术进展与挑战 I: 电化学储能技术 [J]. 太阳能, 2024(7): 98-108.
Ju Xing, Xu Chao, Hao Junhong, et al. Progress and challenges in novel energy storage technologies i: electrochemical energy storage[J]. Solar Energy, 2024(7): 98-108.

[3] 李泓, 陈立泉. 固态电池关键材料体系发展研究 [J]. 中国工程科学, 2024, 26(3): 19-33.
Li Hong, Chen Liquan. Development of key material system for solid-state batteries[J]. Strategic Study of CAE, 2024, 26(3): 19-33.

[4] 吴泽林. 全球动力电池竞争及其影响 [J]. 现代国际关系, 2024(3): 5-24.
Wu Zelin. Global EV battery competition and its impact[J]. Contemporary Internal Relations, 2024(3): 5-24.

[5] 李琳. 经济视角下锂离子电池产业技术现状、挑战与未来 [J]. 储能科学与技术, 2024, 13(1): 358-360.
Li Lin. Technological landscape, challenges, and future outlook of the lithium-ion battery industry: an economic perspective[J]. Energy Storage Science and Technology, 2024, 13(1): 358-360.

[6] 谷琪, 刘夏夏, 周鑫宇, 等. 用于锂金属电池的聚合物固态电解质的研究进展 [J]. 化学学报, 2024, 82(4): 449-457.
Gu Qi, Liu Xiaxia, Zhou Xinyu, et al. Recent progress on polymer solid electrolytes for lithium metal batteries[J]. Acta Chimica Sinica, 2024, 82(4): 449-457.

[7] 邢学奇, 倪雨, 王泽楷, 等. 有机-无机复合固态电解质在锂电池中的应用研究进展 [J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(1): 240-254.
Xing Xueqi, Ni Yu, Wang Zekai, et al. Research progress on application of organic-inorganic composite solid electrolyte in lithium batteries[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2024, 52(1): 240-254.

[8] 刘聪, 钟霖峰, 宫萧琪, 等. 固态锂电池用有机-无机复合电解质的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(1): 1-15.
Liu Cong, Zhong Linfeng, Gong Xiaoqi, et al. Research progress of organic-inorganic composite electrolytes for solid-state lithium batteries[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(1): 1-15.

[9] 张政, 贾弼超, 贺艳兵. PVDF 基聚合物固态电解质的组成与改性研究 [J]. 电池工业, 2024, 28(3): 121-131.

Zhang Zheng, Jia Bichao, He Yanbing. Composition and modification designs of PVDF-based polymer solid-state electrolytes[J]. Chinese Battery Industry, 2024, 28(3): 121-131.

[10] 计雅芹, 赵冬晴, 梁升, 等. 锂离子电池聚合物基复合金属氧化物固态电解质研究进展 [J]. 铜业工程, 2024(1): 119-128.
Ji Yaqin, Zhao Dongqing, Liang Sheng, et al. Advances in polymer-based composite metal oxide solid-state electrolytes for lithium-ion batteries[J]. Copper Engineering, 2024(1): 119-128.

[11] Lyu Honghong, Tang Jingchun, Huang Yao, et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by a novel biochar supported nanoscale iron sulfide composite[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 332: 516-524.

[12] Mo Changyong, Liang Weiqi, Li Guanjie, et al. Silicon-containing polycarbonate composite solid electrolyte with enhanced interfacial stability for lithium metal batteries[J]. Journal of Power Sources, 2025, 644: 237023.

[13] 于帆, 杜真真, 王珺, 等. 锂金属电池用石墨烯涂层改性隔膜 [J]. 材料工程, 2025, 53(7): 182-190.
Yu Fan, Du Zhenzhen, Wang Jun, et al. Graphene-coated modified separators for lithium metal batteries[J]. Materials Engineering, 2025, 53(7): 182-190.

[14] 黄晓, 吴林斌, 黄祯, 等. 锂离子固体电解质研究中的电化学测试方法 [J]. 储能科学与技术, 2020, 9(2): 479-500.
Huang Xiao, Wu Linbin, Huang Zhen, et al. Characterization and testing of key electrical and electrochemical properties of lithium-ion solid electrolytes[J]. Energy Storage Science and Technology, 2020, 9(2): 479-500.

[15] 郑浩, 高健, 王少飞, 等. 锂电池基础科学问题 (Ⅵ): 离子在固体中的输运 [J]. 储能科学与技术, 2013, 2(6): 620-635.
Zheng Hao, Gao Jian, Wang Shaofei, et al. Fundamental scientific aspects of lithium batteries (Ⅵ): ionic transport in solids[J]. Energy Storage Science and Technology, 2013, 2(6): 620-635.

[16] 冯赞, 刘健, 陈诚, 等. 锂离子电池充放电测试及最佳寿命研究 [J]. 电池工业, 2023, 27(4): 194-198.
Feng Zan, Liu Jian, Chen Cheng, et al. Researsh on charging and discharging test and optimal life of lithium battery[J]. Chinese Battery Industry, 2023, 27(4): 194-198.

[17] 张博雅, 邢志祥, 刘烨铖, 等. 基于多参数耦合的不同荷电状态下锂离子电池热失控预警研究 [J]. 消防科学与技术, 2026, 45(6): 19-26.
Zhang Boya, Xing Zhixiang, Liu Yecheng, et al. Research on early warning of thermal runaway of lithium-ion batteries under different charge states based on multi-parameter coupling[J]. Fire Science and Technology, 2026, 45(6): 19-26.

[18] 王钦, 张艳岗, 梁君飞, 等. 硅基固态电池的界面失效挑战与应对策略 [J]. 储能科学与技术, 2025, 14(2): 570-582.
Wang Qin, Zhang Yangang, Liang Junfei, et al. Challenges and strategies for interface failures in siliconbased solid-state batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2025, 14(2): 570-582.

[19] 赵辰孜, 袁洪, 卢洋, 等. 固态金属锂负极界面研究进展 [J]. 化工进展, 2021, 40(9): 4986-4997.
Zhao Chenzi, Yuan Hong, Lu Yang, et al. Advances in research on solid-state lithium metal anodes[J]. Chemical Industry Progress, 2021, 40(9): 4986-4997.

[20] 王冠华, 张宇航, 刘峰, 等. 固态锂金属电池正极/电解质界面研究进展 [J]. 电源技术, 2024, 48(8): 20420-20431.
Wang Guanhua, Zhang Yuhang, Liu Feng, et al. Progress in research on the cathode/electrolyte interface of solid-state lithium metal batteries[J]. Power Supply Technology, 2024, 48(8): 20420-20431.

[21] 张佃平, 徐登明, 冯晨, 等. 锂离子电池 SEI/锂枝晶与死锂形成机理分析及研究进展 [J]. 电源技术, 2025, 49(5): 911-915.
Zhang Dianping, Xu Dengming, Feng Chen, et al. Mechanism analysis and research progress of SEI film/lithium dendrite growth and dead lithium formation in lithium-ion batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2025, 49(5): 911-915.

[22] 刘静, 陈会益, 刘慧玉, 等. 锂电池死锂问题的相场研究进展 [J]. 工程科学学报, 2025, 47(3): 504-513.
Liu Jing, Chen Huiyi, Liu Huiyu, et al. Progress in phase field research of dead lithium in lithium batteries[J]. Chinese Journal of Engineering, 2025, 47(3): 504-513.

[23] 金成滨, 黄益钰, 陶新永, 等. 金属锂电池死锂形成机制及解决策略 [J]. 储能科学与技术, 2024, 13(1): 24-35. 功能材料与器件学报张三, 等: 题名功能材料与器件学报 J. Funct. Mater. Devices 2026, 32(X): 010101
Jin Chengbin, Huang Yiyu, Tao Xinyong, et al. Formation mechanism of dead lithium in lithium metal batteries and its solutions[J]. Energy Storage Science and Technology, 2024, 13(1): 24-35.