

氧化物 – 聚合物复合固态电解质的相容性调控与电池性能优化

邵俊华

湖南法恩莱特新能源科技有限公司 湖南省长沙市 410600

摘要：本文聚焦氧化物 – 聚合物复合固态电解质的相容性调控及其对电池性能的影响。针对固态电池发展中的关键瓶颈——电解质与电极界面相容性差、离子传输效率低等问题，系统探讨了氧化物与聚合物的特性匹配机制，提出通过结构设计、界面工程及添加剂优化等策略实现多尺度相容性调控。研究发现，优化后的复合电解质显著提升了离子电导率与界面稳定性，有效抑制锂枝晶生长，使电池循环稳定性与安全性得到明显改善。该工作为高性能固态电解质的设计提供了理论依据与实践方案，具有重要的应用价值。

关键词：氧化物 – 聚合物复合电解质；固态电池；离子导电性；相容性调控

引言

随着新能源汽车与储能技术的迅猛发展，传统液态锂电池因电解液易燃、漏液等问题面临严峻挑战。固态电池以高安全性、高能量密度及柔性可穿戴潜力成为下一代电池技术的核心方向。其中，氧化物 – 聚合物复合固态电解质凭借其独特的优势脱颖而出：既保留了无机氧化物的高离子电导率与热稳定性，又融合了聚合物的柔韧性与界面适配性，有望突破单一材料的局限性。然而，当前研究仍受限于两相界面相容性差、离子传输效率低及规模化制备难题，导致电池极化严重、循环寿命短。因此，深入探究氧化物与聚合物的协同机制，开发新型相容性调控策略，对推动固态电池实用化进程具有重要意义。本研究旨在通过多尺度结构设计与界面工程，揭示复合电解质的构效关系，为高性能固态电池的开发提供理论指导与技术支撑。

1. 氧化物 – 聚合物复合电解质的结构与性能基础

1.1 氧化物与聚合物的特性与相容性

氧化物材料以其优异的热稳定性、化学惰性及高模量特性，在固态电解质领域占据重要地位。其刚性骨架可提供良好的锂离子传导路径，但纯氧化物电解质往往存在脆性大、加工困难及与电极接触不良等问题。相比之下，聚合物材料凭借柔性好、成膜性强、易于加工等优势，能有效缓解界面应力并适应体积变化。然而，传统聚合物电解质的离子电导率较低，且工作温度范围受限。二者复合时，需解决的关键问题在于相容性——氧化物表面的亲水性与聚合物疏水性基团易产生相分离，导致界面结合薄弱。通过表面改性（如

接枝官能团）或引入兼容性中间层，可显著增强两相界面作用，形成稳定的三维连续网络结构，为离子高效传输奠定基础。

1.2 复合电解质的结构设计与性能调控

为实现氧化物与聚合物的协同增效，需采用精细化的结构设计策略。典型方案包括：（1）核壳结构设计，以氧化物颗粒为核心，包覆薄层聚合物形成“芯 – 鞘”结构，既保留氧化物的高离子电导率，又赋予体系柔韧性；（2）双连续相结构，通过相分离技术构建相互贯通的氧化物骨架与聚合物基质，确保离子快速传输的同时维持机械强度；（3）纳米填料掺杂，在聚合物基体中均匀分散纳米级氧化物粒子，利用其高比表面积扩大固液界面，促进离子解离与迁移。性能调控方面，可通过调节氧化物 / 聚合物质量比、控制聚合物交联密度、引入增塑剂等方式，平衡离子电导率与机械性能。例如，适量增加聚合物含量可提升柔韧性，但过量会导致离子传输受阻；适度交联可抑制聚合物结晶，保持无定形态以提高离子迁移速率。

1.3 离子导电性与界面相容性分析

离子导电性是评价固态电解质的核心指标，受材料本征性质与微观结构共同影响。氧化物 – 聚合物复合材料中，离子主要沿氧化物颗粒表面或聚合物非晶区迁移，其导电行为遵循空间电荷限制电流模型^[1]。提高离子电导率的关键在于构建连续的离子传输通道，并通过缺陷工程降低活化能垒。界面相容性直接影响电池的极化电压与循环寿命，理想的界面应具备低阻抗、高稳定性及抑制副反应的能力。研究表明，通过界面修饰可有效钝化氧化物表面活性位点，减少

电解液分解；而聚合物链段的运动能力则决定了界面动态修复性能，长链柔性分子可缓冲充放电过程中的体积膨胀，抑制裂纹扩展。综合来看，优化后的复合电解质需在离子电导率、杨氏模量及界面阻抗之间达到最佳平衡，以满足全固态电池的应用需求。

2. 相容性调控机制与界面工程

2.1 相容性调控策略

氧化物–聚合物复合电解质的性能瓶颈主要源于两相界面的物理化学不相容性。针对这一问题，本文提出多维度协同调控策略：界面工程是通过化学键合构建稳定异质结，例如采用硅烷偶联剂对氧化物颗粒进行表面接枝，使其与聚合物链形成共价键网络；添加剂优化是引入低分子量锂盐作为桥梁介质，既可增强离子解离效率，又能改善两相润湿性^[2]；填料设计是选用纳米级氧化物纤维作为骨架，利用其高长径比特性实现三维导电通路的定向排布。此外，开发梯度功能化界面层，通过逐层沉积聚合物/氧化物交替薄膜，有效缓解热膨胀系数差异导致的界面剥离问题。这些策略从微观尺度重构材料界面结构，显著提升了组分间的机械咬合作用与化学稳定性。

2.2 界面相容性对离子传输的影响

界面相容性直接决定了离子传输的动力学过程。当两相界面存在明显缺陷时，离子迁移需克服额外的活化能垒，表现为电导率骤降与电压滞后现象。本文发现，经表面修饰的氧化物颗粒与聚合物基体间形成了厚度可控的过渡层，该区域富集自由体积空穴，为 Li⁺ 提供了快速迁移通道。通过交流阻抗谱分析表明，优化后的界面接触电阻降低了两个数量级，对应着电荷转移步骤的显著加速。值得注意的是，界面处的应力分布状态对离子传导具有双重影响：适度压应力可压缩晶格间隙促进离子跳跃，而拉应力则会破坏局部有序结构。因此，通过有限元模拟优化界面应力场，使剪切模量匹配度达到 85% 以上，实现了力学稳定性与离子导电性的同步提升。

2.3 实验与模拟方法

本文采用实验–模拟迭代验证的研究范式。实验层面，综合运用 XPS、SEM、EIS 等表征手段，系统研究界面改性前后的元素分布、微观形貌及电化学性能变化。特别引入原位环境扫描电镜，实时观测温度循环下界面结构的演变规律。模拟方面，构建了包含氧化物/聚合物/电极的多物理

场耦合模型，通过 COMSOL Multiphysics 软件模拟界面应力分布与离子浓度梯度的关系。分子动力学模拟揭示了界面处 Li⁺ 迁移能垒随界面距离变化的规律，为实验参数优化提供了理论指导。值得关注的是，通过机器学习算法建立了界面结构参数与离子电导率的定量构效关系，成功预测出最佳界面层厚度为 12 ± 2 nm，与实验结果高度吻合。这种跨尺度研究方法有效缩短了研发周期，为工业化生产提供了可靠的工艺窗口。

3. 电池性能优化策略

3.1 电解质与电极界面的优化

为提升固态电池性能，需重点优化电解质与电极间的界面兼容性。通过在电极表面构建梯度功能层，可有效降低界面阻抗并抑制副反应^[3]。例如，在正极侧采用富锂氧化物缓冲层，其晶格间隙可容纳循环过程中的体积膨胀；负极侧引入柔性聚合物改性层，能缓冲锂沉积/剥离时的机械应力。实验表明，经双层界面修饰后，锂金属与电解质间的界面电阻从初始的 $150\Omega \cdot \text{cm}^2$ 降至 $48\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，首次库伦效率提升至 92%。关键在于精确控制界面层厚度，最佳范围为 $8\text{--}12\mu\text{m}$ ，过薄会导致覆盖不全，过厚则阻碍离子传输。此外，利用脉冲激光烧结技术在界面处形成纳米级孔隙网络，显著增强了电解液浸润性和离子扩散速率。

3.2 电池循环稳定性与安全性分析

循环稳定性是固态电池商业化的关键指标。本文通过有限元模拟发现，传统平面界面在循环中易产生局部应力集中，导致裂纹扩展。采用三维多孔集流体设计后，界面应力分布均匀性提升 65%，循环 500 次后容量保持率达 85%。安全性方面，复合电解质展现出优异的热稳定性，DSC 测试显示其在 200 °C 以下无分解，远超液态电解液的闪点限制。过充实验表明，当电压升至 4.8V 时，界面保护层可有效抑制电解液氧化分解，气体产气量仅为传统体系的 1/5。通过原位 XRD 监测，循环过程中电极材料未出现明显晶格畸变，证实了界面工程对结构稳定性的提升作用。

3.3 高性能电解质的制备与表征方法

高性能电解质的制备采用溶液共混–热压成型工艺。将氧化物纳米颗粒分散于聚合物前驱体溶液，经真空脱泡后浇筑成膜，再通过热压处理实现致密化。关键工艺参数包括：固含量控制在 15–20wt%、热压温度设定为聚合物玻璃化转变温度以上 30 °C，压力维持在 50MPa 持续 2h。表征手

段涵盖电化学阻抗谱测定离子电导率、扫描电子显微镜观察微观形貌、X 射线光电子能谱分析界面化学状态。优化后的电解质室温离子电导率达到 1.2×10^{-3} S/cm，拉伸强度达 18MPa，满足全固态电池应用需求。

4. 实验验证与性能评估

4.1 实验设计与材料制备

本研究采用模块化实验设计方案，系统探究氧化物 - 聚合物复合电解质的关键制备参数。以 LLZO 纳米线为无机骨架，PEO 为聚合物基体，通过溶液共混法实现均匀分散。具体工艺为：将 LLZO 粉末超声分散于无水乙醇中，加入预设比例的 PEO 颗粒，经行星式球磨处理 4h 后真空干燥，获得预混合粉末。随后采用双螺杆挤出机进行熔融共混，设定温度区间为 60–80 °C，螺杆转速控制在 30rpm，确保两相充分浸润但不破坏氧化物晶格。最终通过热压成型制备厚度为 20 μm 的薄膜，压力设置为 50MPa，保压时间 30min 以消除内部缺陷。对照组设置纯 PEO、纯 LLZO 及未改性复合体系，用于对比分析界面工程效果。所有样品均在氩气手套箱内完成封装，严格控制环境湿度 <1ppm。

4.2 性能测试与表征方法

建立多维度性能评价体系：（1）离子电导率采用交流阻抗谱法，频率范围 1Hz–1MHz，振幅 10mV，通过 Boukamp 等效电路拟合总电阻；（2）循环性能测试使用 CR2032 纽扣电池，正极载量为 1.2mAh/cm²，电解液用量按 N/P 比 1.5:1 精确计量，充放电制度为 0.1C 活化 3 周后升至 1C 循环；（3）界面形貌通过场发射 SEM 观测，加速电压 5kV，配合 EDS 能谱分析元素分布；（4）机械性能测试采用万能拉力机，拉伸速率 0.5mm/min，记录应力 – 应变曲线；（5）热稳定性通过 DSC-TGA 联用仪分析，升温速率 5 °C / min，氮气氛围。特别引入原位 XRD 监测循环过程中电极材料的结构演变，同步采集充放电曲线与衍射图谱。

4.3 结果分析与讨论

实验数据显示，优化后的复合电解质室温离子电导率达到 1.2×10^{-3} S/cm，较纯 PEO 提升两个数量级，接近液态电解液水平。循环测试表明，在 1C 倍率下经过 500 次循环后，容量保持率为 85%，库伦效率稳定在 98% 以上，显著优于未改性体系的 62%。SEM 图像揭示，经过表面硅烷化处理的 LLZO 颗粒与 PEO 基体形成致密的三维网络结构，界面处观察到厚度约 5nm 的过渡层，有效抑制了锂枝晶的生长。

热分析显示，复合材料的起始分解温度达 220 °C，满足固态电池的安全需求。值得注意的是，当氧化物含量超过 40wt% 时，虽然离子电导率继续提升，但柔韧性下降导致界面接触不良，反而降低整体性能。这一发现验证了前文提出的“临界渗透阈值”理论，即存在最佳两相比例使离子传输与机械强度达到平衡。未来工作需进一步优化界面修饰剂种类，并探索梯度结构设计以突破当前性能瓶颈。

5. 应用前景与未来展望

5.1 当前研究的局限性与挑战

尽管氧化物 - 聚合物复合电解质展现出显著优势，但仍面临多重技术瓶颈。首要问题是长期循环下的界面退化机制尚未完全阐明，锂枝晶穿透引发的短路风险仍需突破。现有体系的离子电导率虽达实用化门槛，但较液态电解液仍低一个数量级，尤其在低温环境下衰减明显。此外，大规模制备过程中难以维持两相均匀分散，导致批次性能波动较大。热压成型工艺能耗高且效率低下，制约着产业化进程。更为关键的是，当前研究多聚焦于实验室尺度，实际电池堆叠时的压力分布不均问题尚未有效解决，这对动力电池模组的可靠性构成严峻挑战。

5.2 未来研究方向与技术发展趋势

未来研究将呈现三大趋势：一是开发新型界面稳定剂，通过分子动力学模拟筛选具有自修复功能的聚合物刷子结构；二是构建三维有序骨架，利用冰模板法或生物仿生技术实现离子传输通道的定向排布；三是探索原位表征技术，结合透射电镜与充放电联用装置，实时观测界面演化过程。值得关注的是，人工智能辅助的材料基因工程正在兴起，通过大数据建模预测最佳组分比例，可大幅缩短研发周期。固态电池与新型电极体系的协同优化也将成为重要方向，需建立多物理场耦合的失效模型以指导系统级设计。

5.3 应用前景与产业化潜力

该技术在消费电子领域已展现替代传统电池的潜力，特别是在可穿戴设备和微型医疗器械中，其柔韧性与安全性优势尤为突出。电动汽车市场对高能量密度电池的需求迫切，若能将离子电导率提升至 1mS/cm 以上，有望实现固态电池的商业化突破。储能电网领域则看重其长寿命特性，预计经表面改性后的复合电解质可将循环寿命延长至 20 年以上。产业化方面，干法电极工艺与卷对卷涂布技术的结合可显著降低制造成本，据测算当生产规模达到 GWh 级别时，单位

成本有望降至液态电池的 1.2 倍以内。随着欧盟电池法规对钴含量的限制趋严，无钴体系的氧化物 – 聚合物电解质将迎来更大发展空间。

参考文献：

[1] 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,(01):119–128.

[2] 刘洋 . 锂氧化物陶瓷 / 聚合物复合固态电解质的设计应用研究 [D]. 中南大学 , 2022.

[3] 严建龙 . 碳纤维 / 环氧树脂基聚合物电解质复合材料超级电容器的研究 [D]. 厦门大学 , 2021.

作者简介：邵俊华 1983.8 男 汉族 河南信阳 博士 正高级工程师 研究方向：锂离子电池电解液、钠离子电池电解液、固态电解质