

• 研究论文 •

## 聚环氧乙烷基固态电解质离子电导率的多尺度晶粒结构调控机制

李佳豪 宋琪 万露\* 李照磊\*

(江苏科技大学材料科学与工程学院, 镇江 212100)

**摘要:** 聚环氧乙烷(PEO)基固态电解质在室温下的高结晶度严重限制了其离子电导率, 而传统降低结晶度的方法往往会牺牲其机械性能。本研究旨在探索除结晶度大小外, 影响离子电导率的关键因素。通过退火工艺, 系统调控了 PEO/LiTFSI 固态电解质的聚集态结构, 并结合多尺度表征, 分析了其结晶行为与离子电导率的关系。研究发现, 离子电导率的变化与结晶度并非简单线性关系, 晶粒尺寸是更为关键的调控离子电导率大小的参数。通过退火工艺将 PEO 平均晶粒尺寸从 29.2 nm 细化至 6 nm, 室温离子电导率从  $4.26 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  提高至  $3.18 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 提升 7.5 倍。此外, 研究进一步揭示了晶粒尺寸、表面形貌与片层结构等多尺度因素的协同机制。研究结果表明, 精确调控晶粒尺寸而非简单降低结晶度, 是显著提升 PEO 基固态电解质离子电导率的有效策略, 为设计高性能聚合物电解质提供了新的思路。

**关键词:** 固态聚合物电解质; 聚环氧乙烷; 多尺度; 离子电导率

## Multiscale Grain Structure Regulation of Ionic Conductivity in Poly(ethylene oxide)-based Solid-state Electrolytes

LI Jia-hao, SONG Qi, WAN Lu\*, LI Zhao-lei\*

(Science and Technology College of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212100, China)

**Abstract:** The high crystallinity of poly(ethylene oxide) (PEO)-based solid electrolytes at room temperature severely limits their ionic conductivity, while traditional strategies of reducing crystallinity often compromise mechanical properties. This study aimed to explore key factors influencing ionic conductivity beyond the degree of crystallinity. By employing annealing processes, we systematically regulated the aggregation structure of PEO/LiTFSI solid electrolytes and correlated their crystallization behavior with ionic conductivity through multi-scale characterization. The results revealed that the variation in ionic conductivity did not follow a simple linear relationship with crystallinity; instead, grain size was identified as a more critical parameter. Refining the average grain size of PEO from 29.2 nm to 6.0 nm via annealing increased the room-temperature ionic conductivity from  $4.26 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  to  $3.18 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , representing a 7.5-fold enhancement. Furthermore, the synergistic effects of multi-scale factors—including grain size, surface morphology, and lamellar structure—were elucidated. This work demonstrates that precise control of grain size, rather than simply reducing crystallinity, is an effective strategy for significantly improving the ionic conductivity of PEO-based solid electrolytes, offering new insights for the design of high-performance polymer electrolytes.

**Keywords:** Solid polymer electrolyte; Polyethylene oxide; Multi-scale; Ionic conductivity

2025-08-28 收稿, 2025-09-30 录用, 2025-11-14 网络出版

\* 通信联系人: 万露, E-mail: LuWan@just.edu.cn; 李照磊, E-mail: zlli@just.edu.cn

本文附有电子支持材料, 与正文一并刊登在本刊网站(www.gfztb.com)

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.25.245

引用: 李佳豪, 宋琪, 万露, 李照磊. 聚环氧乙烷基固态电解质离子电导率的多尺度晶粒结构调控机制. 高分子通报, 2025, 38(12), 1856–1865.

Citation: Li, J. H.; Song, Q.; Wan, L.; Li, Z. L. Multiscale grain structure regulation of ionic conductivity in poly(ethylene oxide)-based solid-state electrolytes. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(12), 1856–1865.

在全球能源消耗问题不断攀升、环境污染日益严重的社会背景下, 推动可再生能源及高效能源存储系统的发展, 已成为当下能源转型的重要方向<sup>[1–3]</sup>。固态锂金属电池因具备更高能量密度, 同时可避免电解液泄漏等诸多优势, 被视作下一代电池技术的核心发展方向<sup>[4–8]</sup>。其中, 由具有导锂功能的聚合物及良好相容性的锂盐组成的聚合物基固态电解质(SPEs)凭借优异的柔韧性、易加工特性及良好的界面兼容性, 成为研究热点<sup>[9–12]</sup>。在众多聚合物基体中, 聚环氧乙烷(PEO)因其醚氧链段与Li<sup>+</sup>的较强配位能力和良好的介电常数( $\epsilon=8$ ), 可以有效地促使锂盐发生解离, 并为离子提供传输途径, 成为极具潜力的候选材料<sup>[13–17]</sup>。然而, PEO基固态电解质在室温下的离子电导率( $10^{-8}\sim 10^{-6}$  S/cm)仍远低于实际应用需求。目前普遍认为, 分子链段的结晶行为对Li<sup>+</sup>迁移形成了一定的阻碍<sup>[18–21]</sup>。

由于非晶区的聚合物链段呈无序排列, 可提供更多连续的Li<sup>+</sup>传输通道, 因此在诸多设计方案中, 直接降低聚合物体系的结晶度是提高PEO基固态电解质离子电导率的常见方法<sup>[22,23]</sup>。然而, 过度降低结晶度可能导致材料的机械强度大幅下降, 削弱对锂枝晶的抑制能力<sup>[24–26]</sup>。更重要的是, PEO非晶区导锂机理还存在一定争议。1999年, Bruce团队<sup>[27]</sup>揭示了PEO晶区的导锂行为, 发现锂离子可以处于晶区PEO分子链 $7_2$ 螺旋构象形成的通道中, 通过配位空缺点间发生离子跃迁实现定向移动, 而阴离子则阻隔在传输通道之外。2009年, Gomez等<sup>[28]</sup>发现PEO共聚物的片晶尺寸和取向会强烈影响邻近非晶区链段的运动性, 随着PEO共聚物的分子量增加, PEO片层中形成更多的离子通道, 显著提升了离子电导率。最近, 南开大学Chen课题组<sup>[29]</sup>提出“PEO基纳米晶体聚集态界面”的结构, 使PEO基固态电解质中的离子传输从无定形转变为晶态, 实现晶态主导的高效传导。大量研究表明, PEO导锂能力与其聚集态结构密切相关, 相较于单纯扩大聚合物非晶区, 深入研究和优化聚集态结构是突破离子电导率瓶

颈的关键。

本研究通过控制退火工艺, 调控PEO基固态电解质的聚集态结构, 探索了结晶度与室温锂离子电导率之间的非线性关系, 明确了微观晶粒尺度是影响室温离子电导率的关键因素。此外, 通过调控退火时间, 进一步研究了PEO基固态电解质的结晶动力学过程, 揭示了离子电导率的最终表现受晶粒尺寸、表面形貌和片层厚度等多尺度结构的协同控制。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

聚环氧乙烷(PEO,  $M_n=300\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )、双三氟甲基磺酸亚酰胺锂(LiTFSI, 99.9%)、乙腈(ACN, 99.9%), 均购自上海麦克林生化科技有限公司; 无水乙醇(99.9%), 购自江苏强盛功能化学股份有限公司。实验中使用的所有化学试剂均为分析纯, 使用前未经任何处理。

### 1.2 PEO/LiTFSI固态电解质的制备

PEO基固态电解质的制备过程如电子支持信息图S1所示。首先将PEO和LiTFSI进行24 h的真空干燥处理, 之后按照PEO:LiTFSI摩尔比为20:1、16:1、12:1、10:1、8:1的比例溶解于20 mL ACN中, 并在50 °C的恒温水浴中搅拌12 h, 搅拌完成后进行真空脱泡处理。随后, 将其倒置在聚四氟乙烯膜上, 在室温下自然挥发残留的ACN溶剂, 待成膜后, 置于50 °C烘箱真空干燥24 h, 制得电解质膜, 并将其放入手套箱备用。按照PEO与LiTFSI的摩尔比, 制得的样品分别命名为PL<sub>20</sub> (EO:Li<sup>+</sup> = 20:1)、PL<sub>16</sub> (EO:Li<sup>+</sup> = 16:1)、PL<sub>12</sub> (EO:Li<sup>+</sup> = 12:1)、PL<sub>10</sub> (EO:Li<sup>+</sup> = 10:1)和PL<sub>8</sub> (EO:Li<sup>+</sup> = 8:1)。

### 1.3 PEO/LiTFSI固态电解质不同温度的退火处理过程

退火处理流程详见电子支持信息图S2。具体操作步骤如下: 首先将加热台升温至95 °C, 将PL<sub>20</sub>样品置于加热台上保持20 min, 进行熔融处理。随后取出样品并迅速使用无水乙醇对其进行快速冷却。待无水乙醇完全挥发后, 分别在30、40

和 50 °C 下进行退火处理, 每次退火持续 20 min, 之后同样用无水乙醇对其进行快速冷却。本研究中将样品按处理条件命名为如下: PL<sub>20</sub>-M95 (95 °C 熔融后快速冷却)、PL<sub>20</sub>-M95-A30、PL<sub>20</sub>-M95-A40、PL<sub>20</sub>-M95-A50 (分别对应 30、40 和 50 °C 退火处理)。所有实验操作均在惰性气氛手套箱中完成。

#### 1.4 PEO/LiTFSI 固态电解质不同时间的退火处理过程

将加热台升温至 95 °C, 将 PL<sub>20</sub> 置于加热台上保持 20 min, 进行熔融处理, 随后取出样品并迅速用无水乙醇进行快速冷却。待无水乙醇完全挥发后, 在 50 °C 下分别退火 20、30、35、40、45、50 min, 然后使用无水乙醇进行快速冷却, 并将样品分别命名为 PL<sub>20</sub>-M95-A50-20 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-30 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-35 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-40 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-45 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-50 min。所有实验操作均在惰性气氛手套箱中完成。

#### 1.5 仪器与表征

**X 射线衍射 (XRD):** 使用日本岛津公司的 X 射线光电子能谱仪 (型号 AXIS ULTRA DLD) 对 LiTFSI、PEO、PL<sub>20</sub>-M95、PL<sub>20</sub>-M95-A30/A40/A50 进行测试分析, 样品尺寸为 5 mm × 5 mm, 衍射角 (2θ) 为 5°~80°, 速率为 5 (°)/min。结合表征结果与 Scherrer 公式 (式 1) 计算不同退火温度下 PL<sub>20</sub> 的晶粒尺寸:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

其中,  $D$  为垂直于晶面方向的晶粒的平均厚度 (nm),  $K$  为 Scherrer 常数,  $\theta$  为布拉格衍射角,  $\lambda$  为 X 射线波长,  $\beta$  为实测电解质膜衍射峰的半峰高宽度。在本实验中,  $K=0.89$ , 根据实验设备可知,  $\lambda=0.154$  nm。

**傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 测试:** 使用赛默飞世尔仪器有限公司的 NICOLET IS10 型号对 LiTFSI、PEO、PL<sub>20</sub> 进行测试分析, 光谱范围在 400~4000 cm<sup>-1</sup>。

**热重分析 (TGA):** 采用铂金埃尔默股份有限公司的 Pyris Diamond TG-DTA 型热重分析仪, 在氮气气氛下, 以 10 °C/min 的升温速率, 从室温加热至 800 °C, 对 LiTFSI、PEO、PL<sub>20</sub> 的热稳定性进行测试。

**场发射扫描电子显微镜 (SEM) 测试:** 使用日

立科学仪器有限公司的扫描电镜 (型号 Regulus-8100) 对 PL<sub>20</sub>、PL<sub>20</sub>-M95-A50-20 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-30 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-35 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-40 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-45 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-50 min 的样品表面形貌进行观察。

**示差扫描量热测试 (DSC):** 使用铂金埃尔默股份有限公司的扫描量热仪 (型号 DSC-8000) 对 PL<sub>20</sub>、PL<sub>20</sub>-M95、PL<sub>20</sub>-M95-A30、PL<sub>20</sub>-M95-A40、PL<sub>20</sub>-M95-A50, 以及 PL<sub>20</sub>-M95-A50-20 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-30 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-35 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-40 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-45 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-50 min 进行测试, 测试过程中不消除热历史, 样品的质量为 5~10 mg, 温度的范围在 -60~150 °C, 升温速率为 10 °C/min。根据测试结果, 以及公式 (2) 计算样品结晶度:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \quad (2)$$

其中,  $X_c(\%)$  为结晶度,  $\Delta H_f$  (J/g) 为所测电解质膜的熔融焓, 测试所得为 189.78 J/g。  $\Delta H_f^*$  (J/g) 为 PEO 完全结晶的熔融焓。

**小角 X 射线散射 (SAXS):** 在上海同步辐射光源的 9U12 线站进行实验, 对 PL<sub>20</sub>、PL<sub>20</sub>-M95-A50、PL<sub>20</sub>-M95-A50-20 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-30 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-35 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-40 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-45 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-50 min 等样品进行测试。实验采用入射光源波长为 1.033 nm, 并根据测试结果, 通过公式 (3) 计算出测试材料的长周期:

$$L = \frac{2\pi}{q} \quad (3)$$

式中,  $L$  (nm) 为晶体的长周期,  $q$  (nm<sup>-1</sup>) 为光的散射强度。

**聚合物固态电解质的离子电导率 ( $\sigma$ ) 测试:** 将不锈钢片、电解质圆片、不锈钢片 (SS//SPE//SS) 组装成 Cr2032 型的纽扣电池。在武汉科斯特电化学工作站上进行电化学阻抗谱 (EIS) 测试, 样品为 PL<sub>20</sub>、PL<sub>16</sub>、PL<sub>12</sub>、PL<sub>10</sub>、PL<sub>8</sub>、PL<sub>20</sub>-M95-A30/A40/A50、PL<sub>20</sub>-M95-A50-20 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-30 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-35 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-40 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-45 min、PL<sub>20</sub>-M95-A50-50 min。测试频率范围 1~10<sup>6</sup> Hz, 温度响应的阻抗测试以 25 °C 为起始温度, 温度范围为 25~80 °C, 每个温度点停留 0.5 h, 达到稳定状态

后进行测试。本研究中没有温度响应的阻抗均在 25 °C 测得。通过式(4)计算离子电导率:

$$\sigma = \frac{\delta}{R \times S} \quad (4)$$

其中,  $\delta(\text{cm})$  为电解质膜的厚度,  $R(\Omega)$  为体积电阻,  $S(\text{cm}^2)$  为两极片与电解质膜接触且对称的有效面积。EIS 测试得到的阻抗谱图通过 ZsimpWin 软件进行拟合, 拟合得到的电路图如电子支持信息图 S3 所示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PEO/LiTFSI 固态电解质的制备及表征

聚合物基固态电解质主要由具有导锂功能的聚合物及良好相容性的锂盐组成<sup>[30]</sup>。当提高体系中的锂盐含量时, 虽然可以提高电离的  $\text{Li}^+$  浓度并构建富盐簇的连接区域, 实现  $\text{Li}^+$  的快速运输, 但往往促使电解质呈现凝胶态, 大幅牺牲其力学性能并偏离固态范畴<sup>[31]</sup>。因此本研究制备了不同

PEO 与锂盐 (LiTFSI) 摩尔比例的固态电解质, 分别测试其阻抗, 并根据公式(4)计算离子电导率(如图 1a 和电子支持信息图 S4)。当摩尔比较低时, 离子电导率虽然大幅增加, 但电解质易呈现凝胶形态, 不利于研究聚合物结晶行为对材料性能的影响。为使 LiTFSI 对体系影响最小, 后续实验均使用  $[\text{EO}]:[\text{Li}^+] = 20:1$  的  $\text{PL}_{20}$  进行研究分析。

如图 1(b) 所示, 真空干燥后的  $\text{PL}_{20}$  存在溶剂挥发后的孔隙, 直径约 50  $\mu\text{m}$ 。图 1(c) 和电子支持信息图 S5 为  $\text{PL}_{20}$  的光学图片, 呈半透明白色, 经对折后展开未出现明显裂纹, 说明电解质膜具有一定柔韧性能。XRD 测试如图 1(d) 所示, 在  $2\theta$  为  $19^\circ$  和  $23^\circ$  附近 PEO 和  $\text{PL}_{20}$  均出现了强烈的衍射峰, 且  $\text{PL}_{20}$  谱图上 LiTFSI 的特征峰不明显, 其原因是 LiTFSI 均匀地分散在体系中, 因此晶体的衍射强度较弱。同样可以观察到, 加入 LiTFSI 后,  $\text{PL}_{20}$  在  $19^\circ$  和  $23^\circ$  附近的衍射峰强度有一定程度的降低, 这是由于空间位阻较大的阴离子

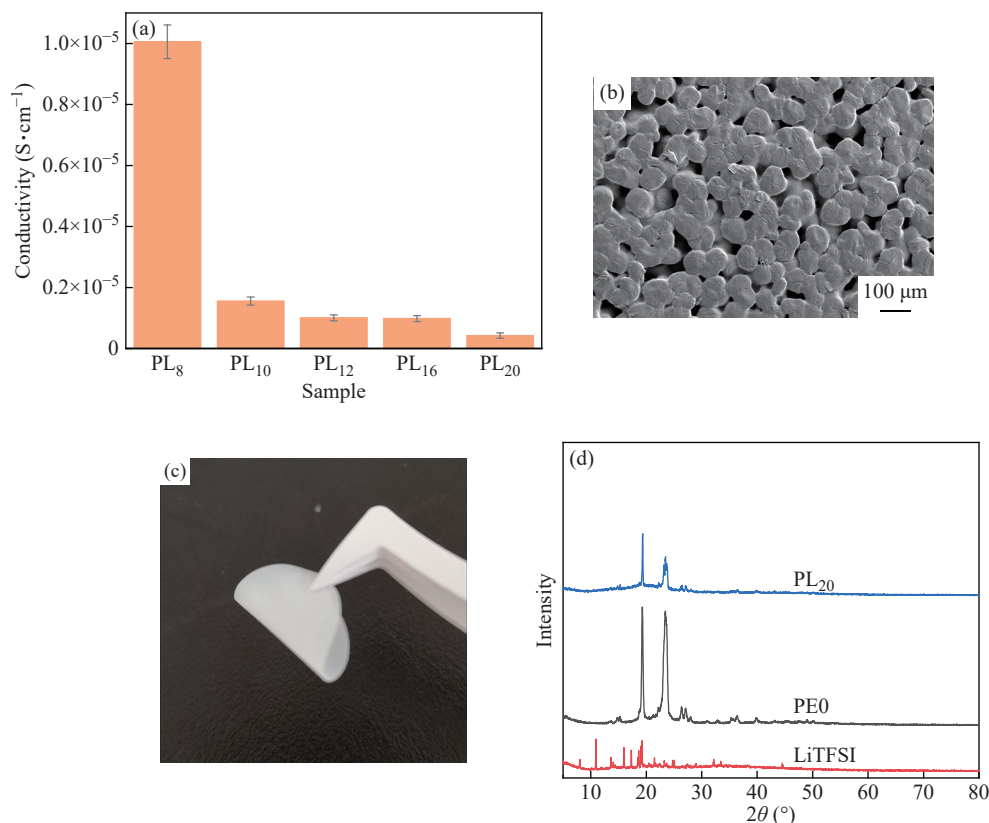


图 1 (a)不同氧锂比 PEO/LiTFSI 电解质的离子电导率; (b)  $\text{PL}_{20}$  的 SEM 图; (c)  $\text{PL}_{20}$  的光学图; (d) PEO、LiTFSI 及  $\text{PL}_{20}$  的 XRD 图谱

**Figure 1** (a) Ionic conductivity of PEO/LiTFSI electrolytes with different O:Li ratios; (b) SEM image of  $\text{PL}_{20}$ ; (c) Optical image of  $\text{PL}_{20}$ ; (d) XRD patterns of PEO, LiTFSI, and  $\text{PL}_{20}$

(TFSI)与PEO中的氧原子络合,抑制了PEO的结晶<sup>[32,33]</sup>。

## 2.2 PEO/LiTFSI固态电解质的不同温度退火处理结果

对PL<sub>20</sub>进行不同温度退火处理,并分析其结晶行为与导锂能力。首先,PL<sub>20</sub>在不同温度下退火处理后的DSC曲线如图2(a)所示。结合熔融焓计算公式(2)得出:当退火温度达到50℃时,PL<sub>20</sub>的结晶度从未经退火处理的28.98%降低至16.99%(详见电子支持信息表S1)。计算室温下相应的离子电导率,得到不同温度退火后的离子电导率-结晶度关系图,如图2(b)和电子支持信息图S6所示,PL<sub>20</sub>经过退火处理后,离子电导率显著提高,50℃退火样品的离子电导率达 $3.18 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,是本征样品的7.5倍( $4.26 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )。说明熔融退火处理后,离子电导率总体上随结晶度的降

低而升高。然而,40℃退火的样品离子电导率略低于30℃退火样品( $1.19 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  versus  $1.32 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),这表明离子电导率与结晶度的变化并非简单线性关系,单纯降低结晶度并非优化离子传输性能的充分条件,离子电导率变化的根本原因仍需深入探索。

结合XRD测试(图2c)与Scherrer公式(式1),计算不同退火温度下PL<sub>20</sub>的晶粒尺寸。根据Scherrer公式可知, $K$ 、 $\lambda$ 为常数,且衍射角不变, $\cos \theta$ 的变化可以忽略不计。该计算中,所考察的衍射峰角度均对应相等,主要差别来源于半峰宽,具体结果如电子支持信息表S2所示。结果表明,晶粒尺寸与离子电导率呈现明显的负相关关系,即晶粒尺寸减小,离子电导率显著增加(图2d)。50℃退火后平均晶粒尺寸( $D_{\text{aver}}$ )从29.15 nm细化至5.97 nm,对应电导率提升至 $3.18 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,而

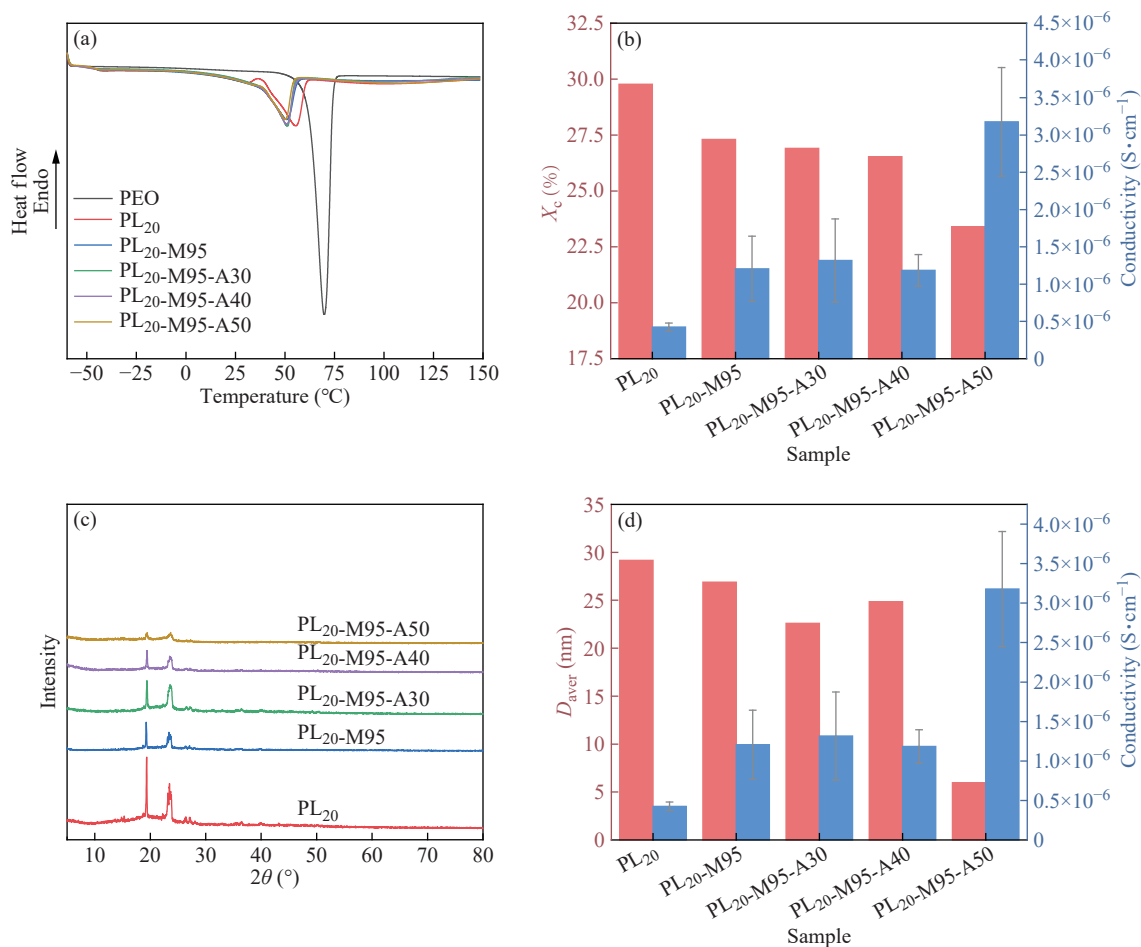


图2 PL<sub>20</sub>在不同温度下等温退火20 min后的DSC图(a);离子电导率-结晶度关系图(b);XRD图(c);离子电导率-平均晶粒尺寸关系图(d)

**Figure 2** DSC curves of PL<sub>20</sub> after isothermal annealing at different temperatures for 20 min (a); relationship between ionic conductivity and crystallinity (b); XRD patterns (c); relationship between ionic conductivity and average crystallite size (d)

40 °C 退火时平均晶粒尺寸异常增大至 12.41 nm, 对应电导率的小幅回落。晶粒细化通过缩短  $\text{Li}^+$  迁移路径, 显著促进了锂离子传输。由此可见, 对于提高 PEO 基固态电解质的离子传输效率而言, 晶粒尺寸的精准调控比单纯降低结晶度更具决定性意义。

### 2.3 PEO/LiTFSI 固态电解质的不同时间退火处理结果

前文的研究已经揭示了晶粒尺寸对室温离子电导率的起着主导作用, 为进一步理解晶体结构与室温离子电导率的关系, 还研究了等温退火不同时长 (20~50 min) 时,  $\text{PL}_{20}$  的聚集态演化规律, 为实现更宽的时间窗口, 选择接近熔点的温度 (50 °C) 对试样进行退火。

基于如图 3(a) 和电子支持信息图 S7 的结果可知, 经 50 °C 等温退火时间的延长,  $\text{PL}_{20}$  的离子电导率先下降后上升。其中, 等温退火 50 min 的  $\text{PL}_{20}$  离子电导率最高, 达到  $1.24 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ ; 退火 40 min 的最低, 为  $1.03 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 。且与前文中退火 20 min 的  $\text{PL}_{20}$ -M95-A50 相比 ( $3.18 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ ), 延长退火时间后, 电导率整体下降。

针对上述现象, 对退火不同时间的  $\text{PL}_{20}$  进行 XRD 测试, 结果如图 3(b) 所示。随着退火时间延长, PEO 的特征峰的强度出现一定变化。根据 Scherrer 公式 (1) 计算相应晶粒尺寸的变化情况, 结果如表 1 所示。退火 20 min 的  $\text{PL}_{20}$  的平均晶粒尺寸最小, 为 5.98 nm; 随退火时间延长, 平均晶粒尺寸持续增大, 当退火 50 min 时, 平均晶粒尺寸增大到 33.31 nm。晶粒尺寸的增大减弱了离子传输效率。此外, 在退火 30~50 min 区间内, 晶粒尺寸的变化变得缓慢, 晶粒生长趋于饱和, 其他因素成为影响离子传输效率的主要因素。

观察图 4(a)~4(f) 可以看出, 由于长时间的退火处理,  $\text{PL}_{20}$  的表面形貌有明显改善。未经过退火处理的  $\text{PL}_{20}$ , 在溶剂挥发后形成明显空隙 (图 4a), 而退火 30~50 min 后, 膜表面逐渐变得平整, 孔隙也逐渐被填充消失 (图 4b~4f)。表面形貌的平整化, 通过减少界面缺陷和降低  $\text{Li}^+$  迁移距离, 能够在一定程度上抵消晶粒尺寸增大所带来的负面影响, 进而解释了退火 50 min 时离子电导率回升的

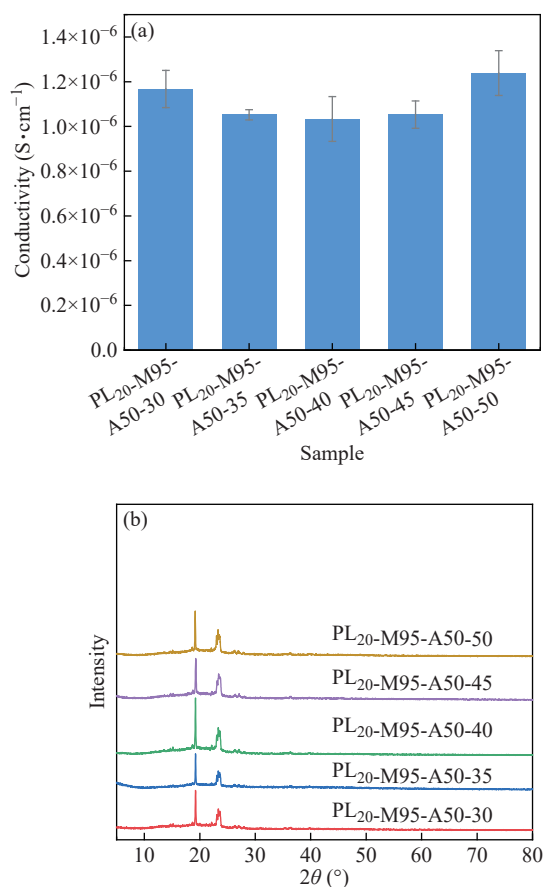


图 3 (a)  $\text{PL}_{20}$  在 50 °C 等温退火过程中的离子电导率随退火时间的变化; (b)  $\text{PL}_{20}$  在 50 °C 等温退火不同时间的 XRD 图谱

**Figure 3** (a) Ionic conductivity of  $\text{PL}_{20}$  as a function of annealing time during isothermal annealing at 50 °C; (b) XRD patterns of  $\text{PL}_{20}$  after isothermal annealing at 50 °C for different durations

现象。这表明在退火过程中, 退火时间对 PEO 基固态电解质性能的影响不仅涉及晶粒尺寸的变化, 还可能与其他聚集态结构或表面形貌的演变相关。

SAXS 表征进一步阐明了不同退火时间对片晶结构参数的影响。电子支持信息图 S8 显示了  $\text{PL}_{20}$  经过 50 °C 等温退火不同时间后的 SAXS 二维强度图 (电子支持信息图 S8a~S8g) 和通过 Fit 2D 软件处理后得到散射矢量 ( $q$ ) 和强度关系的一维  $Iq^2$ - $q$  图 (电子支持信息图 S8a'~S8g')。根据公式 (3),  $\text{PL}_{20}$  及其 50 °C 退火不同时间对应的长周期 ( $L$ ) 随退火时间延长呈现轻微减小趋势 (图 5a)。这一现象可用

表1 50 °C等温退火不同时间后PL<sub>20</sub>的晶粒尺寸及相关参数

Table 1 Grain size and associated parameters of PL<sub>20</sub> after isothermal annealing at 50 °C for various durations

|                                  | <i>K</i> | <i>Γ</i> (nm) | <i>B</i> (rad) | <i>θ</i> (rad) | <i>D</i> (nm) | <i>D</i> <sub>aver</sub> (nm) |
|----------------------------------|----------|---------------|----------------|----------------|---------------|-------------------------------|
| PL <sub>20</sub> -M95-A50-20 min | 0.89     | 0.154         | 0.0220         | 0.0168         | 6.31          | 5.98                          |
|                                  | 0.89     | 0.154         | 0.0249         | 0.205          | 5.63          |                               |
| PL <sub>20</sub> -M95-A50-30 min | 0.89     | 0.154         | 0.0039         | 0.168          | 36.01         | 23.91                         |
|                                  | 0.89     | 0.154         | 0.0119         | 0.205          | 11.80         |                               |
| PL <sub>20</sub> -M95-A50-35 min | 0.89     | 0.154         | 0.0034         | 0.168          | 40.41         | 25.71                         |
|                                  | 0.89     | 0.154         | 0.0127         | 0.205          | 11.02         |                               |
| PL <sub>20</sub> -M95-A50-40 min | 0.89     | 0.154         | 0.0033         | 0.168          | 41.71         | 26.17                         |
|                                  | 0.89     | 0.154         | 0.0132         | 0.205          | 11.02         |                               |
| PL <sub>20</sub> -M95-A50-45 min | 0.89     | 0.154         | 0.0032         | 0.168          | 43.09         | 27.06                         |
|                                  | 0.89     | 0.154         | 0.0128         | 0.205          | 10.96         |                               |
| PL <sub>20</sub> -M95-A50-50 min | 0.89     | 0.154         | 0.0025         | 0.168          | 56.23         | 33.31                         |
|                                  | 0.89     | 0.154         | 0.0135         | 0.205          | 10.39         |                               |

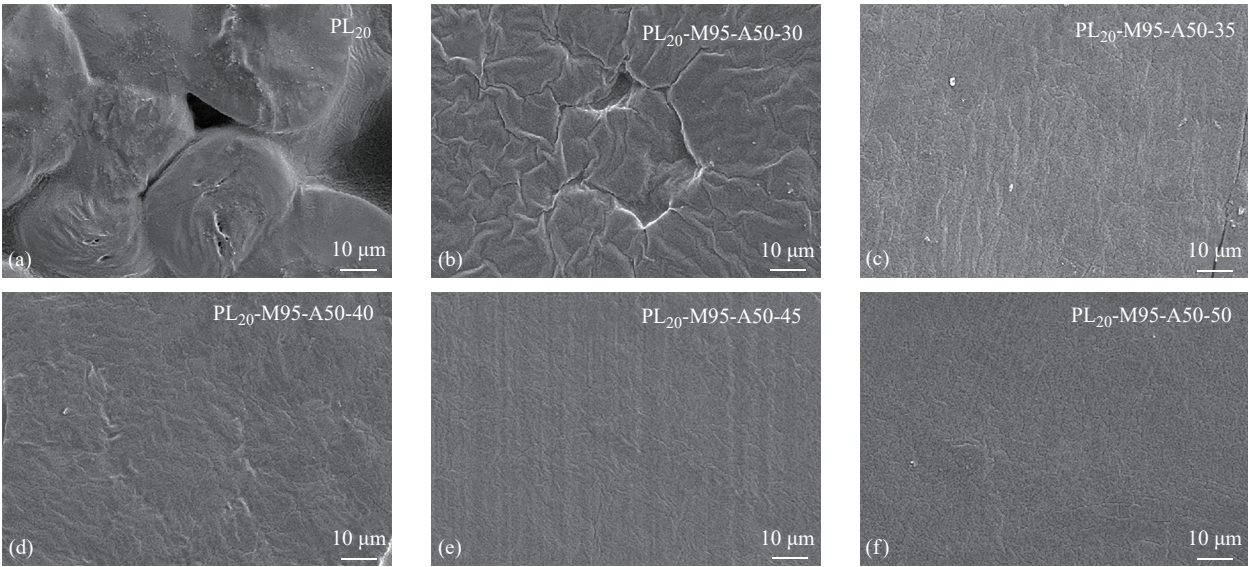


图4 PL<sub>20</sub> 及其在 50 °C 等温退火处理后的 SEM 图: (a) PL<sub>20</sub>; (b)等温退火 30 min; (c)等温退火 35 min; (d)等温退火 40 min; (e)等温退火 45 min; (f)等温退火 50 min

Figure 4 SEM images of PL<sub>20</sub> and after isothermal annealing at 50 °C: (a) PL<sub>20</sub>; (b) annealed for 30 min; (c) annealed for 35 min; (d) annealed for 40 min; (e) annealed for 45 min; (f) annealed for 50 min

片晶插入模型<sup>[34]</sup>进行解释, 诸如PET<sup>[35]</sup>、PBT<sup>[36]</sup>、nylon<sup>[37]</sup>、PEEK<sup>[38]</sup>、POM<sup>[39]</sup>等半结晶聚合物也存在类似的现象。更为重要的是, 在20~30 min的退火期间内, *L*、*d<sub>a</sub>*、*d<sub>c</sub>*均未发生明显变化, 而此阶段的离子电导率却发生显著降低(图5b)。

结合表1中晶粒尺寸的变化可知, 退火20~30 min时, 平均晶粒尺寸从5.98 nm急剧增大

至23.91 nm, 而片晶厚度未发生明显变化。结合DSC测试发现(电子支持信息图S9和表S3), 该退火过程中, 结晶度随时间增大。由此推断, 片晶的侧向尺寸发生了增大(图6)。因此, 离子电导率的显著降低源于片晶侧向尺寸的增大。这可能是归因于晶粒在侧向的扩张增长会显著延长锂离子在晶区边界或穿越晶粒所需的迁移路径。

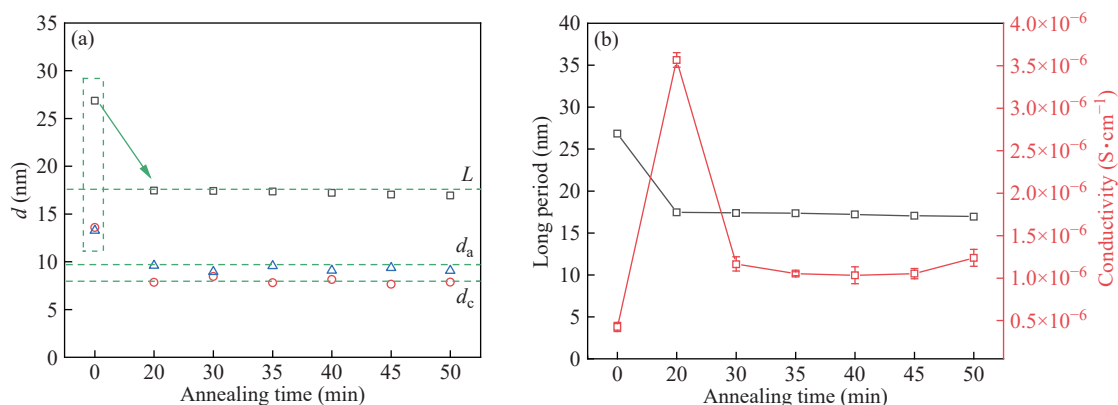


图5 (a) 50 °C 等温退火过程中, PL<sub>20</sub> 的长周期、片层厚度、非晶层厚度随时间的变化; (b) 在 50 °C 下, 等温退火不同时间后 PL<sub>20</sub> 的长期性能与离子电导率之间的对应关系

**Figure 5** (a) Evolution of long period, lamellar thickness, and amorphous layer thickness of PL<sub>20</sub> with annealing time during isothermal annealing at 50 °C; (b) Correspondence between long period and ionic conductivity of PL<sub>20</sub> after isothermal annealing at 50 °C for various durations

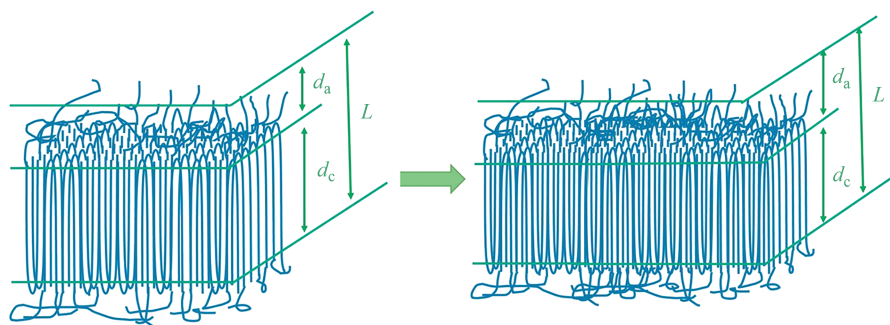


图6 PL<sub>20</sub> 等温退火不同时间片晶侧向尺寸增大示意图

**Figure 6** Schematic illustration depicting the growth of lamellar lateral dimensions in PL<sub>20</sub> with increasing duration of isothermal annealing

### 3 结论

通过退火工艺调控PEO基固态电解质的凝聚态结构, 系统分析其结晶行为演化与室温下离子电导率的关系。研究表明, 相较于结晶度, 晶粒尺寸对离子传输性能具有更直接和决定性的影响。通过退火处理将晶粒尺寸从29.15 nm细化至5.97 nm后, 离子电导率从 $4.26 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 提升至 $3.18 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ , 增强幅度达7.5倍。此外, 延长退火时间虽然促使晶粒尺寸逐渐增大, 但PL<sub>20</sub>的表面趋于平整且晶体长周期的减小, 有助于抵消了晶粒粗化对离子电导率的负面影响, 使长时间退火后的离子电导率回升。因此, 聚合物固态电解质的离子传导性能并非仅由结晶度大小决定, 而是由晶粒尺寸、表面形貌以及片层尺寸等多种因素共同调控。因此, 在聚合物基固态电解质的设

计中应跳出单一降低结晶度的传统路径, 转向对聚集态结构的多维度协同优化策略。

### 参考文献

- 1 Tarascon, J. M.; Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, **2001**, 414(6861), 359–367.
- 2 Armand, M.; Tarascon, J. M. Building better batteries. *Nature*, **2008**, 451(7179), 652–657.
- 3 Winter, M.; Barnett, B.; Xu, K. Before Li ion batteries. *Chem. Rev.*, **2018**, 118(23), 11433–11456.
- 4 Patil, A.; Patil, V.; Shin, D. W.; Choi, J. W.; Paik, D. S.; Yoon, S. J. Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries. *Mater. Res. Bull.*, **2008**, 43(8-9), 1913–1942.
- 5 Goodenough, J. B.; Kim, Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem. Mater.*, **2010**, 22(3), 587–603.

- 6 Goodenough, J. B.; Park, K. S. The Li-ion rechargeable battery: a perspective. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(4), 1167–1176.
- 7 Yamada, Y.; Yamada, A. Review: Superconcentrated electrolytes for lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, 162(14), A2406–A2423.
- 8 Lee, M. J.; Han, J.; Lee, K.; Lee, Y. J.; Kim, B. G.; Jung, K. N.; Kim, B. J.; Lee, S. W. Elastomeric electrolytes for high-energy solid-state lithium batteries. *Nature*, **2022**, 601(7892), 217–222.
- 9 Armand, M. Polymer solid electrolytes - an overview. *Solid State Ion.*, **1983**, 9, 745–754.
- 10 Lennartz, P.; Paren, B. A.; Herzog-Arbeitman, A.; Chen, X. C.; Johnson, J. A.; Winter, M.; Shao-Horn, Y.; Brunklaus, G. Practical considerations for enabling Li|polymer electrolyte batteries. *Joule*, **2023**, 7(7), 1471–1495.
- 11 Wang, T. Y.; Liu, X.; Huang, S. F.; Lu, J. H.; Li, J. B.; Ge, S. H.; Wang, C. Y. Development of polymer-based artificial solid electrolyte interphase for safer Li-metal batteries: Challenges, strategies and prospects. *Nano Energy*, **2024**, 129, 109970.
- 12 罗川, 胡利华, 宁春棚, 岳衍, 郭子豪. 固态聚合物电解质的最新研究进展. *高分子学报*, **2025**, 56(10): 1653–1673.
- 13 Wright, P. V. Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide). *Br. Polym. J.*, **1975**, 7(5), 319–327.
- 14 张仕杰, 王朵, 崔浩然, 张雅岚, 张浩, 苑志祥, 韩鹏献, 姚树玉, 黄浪, 张建军, 崔光磊. 聚环氧乙烷固态聚合物电解质基室温固态锂金属电池的研究进展. *化学学报*, **2024**, 82(6), 690–706.
- 15 Lopez, J.; Mackanic, D. G.; Cui, Y.; Bao, Z. N. Designing polymers for advanced battery chemistries. *Nat. Rev. Mater.*, **2019**, 4(5), 312–330.
- 16 赵兰清, 侯敏杰, 张达, 周英杰, 解志鹏, 梁风. 固态钠离子电池用 PEO 基聚合物固体电解质. *化学进展*, **2023**, 35(11), 1625–1637.
- 17 Li, J. H.; Li, J. P.; Wan, L.; Li, Z. L. Advances in poly(ethylene oxide)-based solid-state lithium-ion battery research. *Soft Matter*, **2025**, 21(18), 3410–3424.
- 18 Xue, Z. G.; He, D.; Xie, X. L. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(38), 19218–19253.
- 19 Ge, X. L.; Zhang, F.; Wu, L.; Yang, Z. J.; Xu, T. W. Current challenges and perspectives of polymer electrolyte membranes. *Macromolecules*, **2022**, 55(10), 3773–3787.
- 20 王永勤, 薛旭金, 郭贤慧, 王建萍, 薛峰峰. PEO 基聚合物电解质的研究进展. *塑料工业*, **2017**, 45(09), 1–8.
- 21 Li, J. P.; Song, Q.; Li, J. H.; Wan, L.; Yu, G. X.; Zhang, H.; Li, Z. L. Influence of iron-based metal-organic frameworks with different ligands on the performance of poly(ethylene oxide) composite solid electrolyte. *Polym. Compos.*, **2025**, DOI: 10.1002/pc.70089.
- 22 Borodin, O.; Smith, G. D. Mechanism of ion transport in amorphous poly(ethylene oxide)/LiTFSI from molecular dynamics simulations. *Macromolecules*, **2006**, 39(4), 1620–1629.
- 23 Zhang, D. M.; Meng, X. L.; Hou, W. Y.; Hu, W. H.; Mo, J. S.; Yang, T. R.; Zhang, W. D.; Fan, Q. X.; Liu, L. H.; Jiang, B.; Chu, L. H.; Li, M. C. Solid polymer electrolytes: Ion conduction mechanisms and enhancement strategies. *Nano Res. Energy*, **2023**, 2, e9120050.
- 24 Zhang, W. R.; Koverga, V.; Liu, S. F.; Zhou, J. G.; Wang, J.; Bai, P. X.; Tan, S.; Dandu, N. K.; Wang, Z. Y.; Chen, F.; Xia, J. L.; Wan, H. L.; Zhang, X. Y.; Yang, H. C.; Lucht, B. L.; Li, A.-M.; Yang, X.-Q.; Hu, E. Y.; Raghavan, S. R.; Ngo, A. T.; Wang, C. S. Single-phase local-high-concentration solid polymer electrolytes for lithium-metal batteries. *Nat. Energy*, **2024**, 9(4), 386–400.
- 25 Cheng, Q.; Jin, T. W.; Miao, Y. P.; Liu, Z.; Borovilas, J.; Zhang, H. R.; Liu, S. W.; Kim, S. Y.; Zhang, R. W.; Wang, H. Z.; Chen, X.; Chen, L. Q.; Li, J.; Min, W.; Yang, Y. Stabilizing lithium plating in polymer electrolytes by concentration-polarization-induced phase transformation. *Joule*, **2022**, 6(10), 2372–2389.
- 26 Li, J. X.; Niu, D. Y.; Xu, P. W.; Sun, Z. Y.; Yang, W. J.; Ji, Y.; Ma, P. M. Tailoring the crystallization behavior and mechanical property of poly(glycolic acid) by self-nucleation. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2022**, 40(4), 365–372.
- 27 MacGlashan, G. S.; Andreev, Y. G.; Bruce, P. G. Structure of the polymer electrolyte poly(ethylene oxide)<sub>6</sub>: LiAsF<sub>6</sub>. *Nature*, **1999**, 398(6730), 792–794.
- 28 Gomez, E. D.; Panday, A.; Feng, E. H.; Chen, V.; Stone, G. M.; Minor, A. M.; Kisielowski, C.; Downing, K. H.; Borodin, O.; Smith, G. D.; Balsara, N. P. Effect of ion distribution on conductivity of block copolymer electrolytes. *Nano Lett.*, **2009**, 9(3), 1212–1216.
- 29 Hou, J. Z.; Xie, W. W.; Shang, L.; Wu, S.; Cui, Y. W.; Li, Y. X.; Yan, Z. H.; Zhang, K.; Lu, Y.; Chen, J. Nanocrystals with aggregate anionic structure enable ion transport decoupling of chain segment movement in poly(ethylene oxide) electrolytes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(9), e202418783.
- 30 邹文洪, 樊佑, 张焱焱, 白正帅, 汤育欣. 安全固态锂电池室温聚合物基电解质的研究进展. *化工进展*, **2025**, 44(09), 1–8.

- 2021, 040(009), 5029–5044.
- 31 Yang, J.; Li, R. R.; Zhang, P. P.; Zhang, J. M.; Meng, J.; Li, L. W.; Li, Z.; Pu, X. Crosslinked polymer-in-salt solid electrolyte with multiple ion transport paths for solid-state lithium metal batteries. *Energy Storage Mater.*, **2024**, 64, 103088.
- 32 Xie, K.; Fu, Q.; Chen, F. F.; Zhu, H. J.; Wang, X. E.; Huang, G. Y.; Zhan, H. L.; Liang, Q. H.; Doherty, C. M.; Wang, D. W.; Qiao, G. G.; Li, D. Controlling the supramolecular architecture enables high lithium cationic conductivity and high electrochemical stability for solid polymer electrolytes. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(17), 2315495.
- 33 Shen, L.; Liu, R.; Zhou, Y.; Song, T. T.; Guan, Y.; Wu, X. X.; Wei, Z. Z.; Chen, X. T.; Zhang, W. Q.; Shi, W. C. Microphase separation of linear-comb block copolymer electrolyte: Electrostatic effect and conformational asymmetry. *Macromolecules*, **2024**, 57(11), 5230–5242.
- 34 Heck, B.; Hugel, T.; Iijima, M.; Strobl, G. Steps in the formation of the partially crystalline state. *Polymer*, **2000**, 41(25), 8839–8848.
- 35 Lee, B.; Shin, T. J.; Lee, S. W.; Yoon, J.; Kim, J.; Youn, H. S.; Ree, M. Time-resolved X-ray scattering and calorimetric studies on the crystallization behaviors of poly(ethylene terephthalate) (PET) and its copolymers containing isophthalate units. *Polymer*, **2003**, 44(8), 2509–2518.
- 36 Hsiao, B.; Wang, Z. G.; Yeh, F.; Gao, Y.; Sheth, K. Time-resolved X-ray studies of structure development in poly(butylene terephthalate) during isothermal crystallization. *Polymer*, **1999**, 40(12), 3515–3523.
- 37 Wang, Z. G.; Hsiao, B. S.; Murthy, N. S. Comparison of intensity profile analysis and correlation function methods for studying the lamellar structures of semi-crystalline polymers using small-angle X-ray scattering. *J. Appl. Crystallogr.*, **2000**, 33(3), 690–694.
- 38 Hsiao, B. S.; Verma, R. K. A novel approach to extract morphological variables in crystalline polymers from time-resolved synchrotron SAXS data. *J. Synchrotron Radiat.*, **1998**, 5(1), 23–29.
- 39 Yeh, F.; Hsiao, B. S.; Chu, B.; Sauer, B. B.; Flexman, E. A. Effect of miscible polymer diluents on the development of lamellar morphology in poly(oxymethylene) blends. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **1999**, 37(21), 3115–3122.