

金属有机框架/聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯凝胶电解质的 辐射合成及其锂金属电池性能研究

谢明澍^{1,2} 李久强¹ 彭静¹ 翟茂林¹

¹(北京大学化学与分子工程学院 北京分子科学国家研究中心 放射化学与辐射化学重点学科实验室 北京 100871)

²(紫金矿业集团股份有限公司 厦门紫金新能源新材料科技有限公司 厦门 361101)

摘要 金属有机框架 (MOFs) 材料作为晶态纳米孔材料, 在能源、分离等领域具有广阔前景。本研究以甲基丙烯酸二甲氨基乙酯为聚合单体, 聚乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂, 1 mol/L LiTFSI 商业电解液为溶剂, MOFs 材料 UiO-66 为添加剂, 采用 γ 射线辐射法合成了 UiO/PDME-Li 复合凝胶电解质。该复合凝胶电解质的离子电导率可达 (4.65 ± 0.10) mS/cm, 并具备良好的机械性能 (最大压缩应变、最大压缩应力和压缩模量分别为 $(60.9 \pm 1.2)\%$, (63.0 ± 7.0) kPa, (0.180 ± 0.002) kPa)。添加仅 0.1% 的 UiO-66 即可使 UiO/PDME-Li 电解质的锂离子迁移数提升至 0.59。基于该凝胶电解质组装的 Li || LiFePO₄ 锂金属电池在 0.5 C 倍率下循环 200 次后, 放电比容量仍保持在 129 mAh/g, 容量保持率达 95.5%。此外, 采用辐射引发原位制备的 Li₄Ti₅O₁₂ || UiO/PDME-Li || LiFePO₄ 软包电池循环 150 次后容量保持率可达 77.3%。搭载该电解质的 Li || LiFePO₄ 软包电池在经历 100 次 180° 弯折及 50% 面积的剪切破坏后, 仍可维持正常工作并驱动 LED 灯泡发光, 表现出优异的安全性能。

关键词 金属有机框架, 凝胶电解质, γ 射线辐射合成, 锂金属电池

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0005

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2026-0005

引用该文:

谢明澍, 李久强, 彭静, 等. 金属有机框架/聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯凝胶电解质的辐射合成及其锂金属电池性能研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2026, 44(2): 021505. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0005.

XIE Mingshu, LI Jiuqiang, PENG Jing, *et al.* Radiation synthesis of metal-organic frameworks/poly (dimethylaminoethyl methacrylate) gel electrolytes and the performance in lithium metal batteries[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2026, 44(2): 021505. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0005.



基金资助: 国家自然科学基金 (12375336) 资助

第一作者: 谢明澍, 男, 1997 年 11 月出生, 2025 年于北京大学获得博士学位, 现于紫金矿业集团股份有限公司厦门紫金新能源新材料科技有限公司工作

通信作者: 彭静, 博士, 副教授, E-mail: jpeng@pku.edu.cn; 翟茂林, 博士, 教授, E-mail: mlzhai@pku.edu.cn

收稿日期: 初稿 2026-01-07; 修回 2026-03-16

Supported by National Natural Science Foundation of China (12375336)

First author: XIE Mingshu (male) was born in November 1997, and obtained his doctoral degree from Peking University in 2025. He currently works at Xiamen Zijin New Energy and New Materials Technology Co., Ltd., a subsidiary of Zijin Mining Group Co., Ltd.

Corresponding author: PENG Jing, doctoral degree, associate professor, E-mail: jpeng@pku.edu.cn; ZHAI Maolin, doctoral degree, professor, E-mail: mlzhai@pku.edu.cn

Received 07 January 2026; accepted 16 March 2026

Radiation synthesis of metal-organic frameworks/poly(dimethylaminoethyl methacrylate) gel electrolytes and the performance in lithium metal batteries

XIE Mingshu^{1,2} LI Jiuqiang¹ PENG Jing¹ ZHAI Maolin¹

¹(Radiochemistry and Radiation Chemistry Key Laboratory of Fundamental Science, College of Chemistry and Molecular Engineering, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

²(Zijin Mining Group Co., Ltd., Xiamen Zijin New Energy and New Material Technology Co., Ltd., Xiamen 361101, China)

ABSTRACT Metal-organic frameworks (MOFs), as crystalline nanoporous materials, have great potential for applications in energy and separation fields. Herein, a UiO/PDME-Li composite gel electrolyte was synthesized via γ -ray radiation using dimethylaminoethyl methacrylate as the monomer, polyethylene glycol dimethacrylate as the crosslinker in the 1 mol/L LiTFSI commercial electrolyte, and the MOF material UiO-66 as an additive. The resultant composite gel electrolyte achieved an ionic conductivity of (4.65±0.10) mS/cm and exhibited good mechanical properties, with maximum compressive strain, maximum compressive stress, and compressive modulus of (60.9±1.2)%, (63.0±7.0) kPa, and (0.180±0.002) kPa, respectively. The addition of only 0.1% UiO-66 increased the Li⁺ transference number of the electrolyte to 0.59. A Li || LiFePO₄ lithium metal battery assembled with the composite gel electrolyte retained a discharge specific capacity of 129 mAh/g after 200 cycles at 0.5 C, corresponding to a capacity retention rate of 95.5%. Furthermore, a pouch battery of Li₄Ti₅O₁₂ || UiO/PDME-Li || LiFePO₄ fabricated via radiation-induced in-situ preparation maintained a capacity retention rate of 77.3% after 150 cycles. The Li || LiFePO₄ pouch battery containing the UiO/PDME-Li electrolyte continued to work normally and powered an LED bulb even after undergoing 100 cycles of 180° bending and shear damage over 50% of its area, demonstrating excellent safety performance.

KEYWORDS Metal organic frameworks, Gel electrolyte, γ -ray radiation synthesis, Lithium metal battery

CLC TL13

为满足日益增长的能源需求，开发更高能量密度的储能器件已成为研究焦点。锂金属电池因采用理论容量极高的锂金属负极而备受关注，但循环性能不佳及安全隐患限制了其实际应用^[1]。研究表明，锂负极在电池循环过程中会发生严重退化；反复的电镀/剥离过程易导致锂离子沉积不均，产生电化学失活的“死锂”，从而造成容量迅速衰减。同时，锂枝晶的生长可能刺穿隔膜，引发内部短路甚至热失控^[2]。采用凝胶聚合物电解质替代传统液态有机电解质，是提升锂电池安全性的有效途径之一^[3-5]。凝胶网络中的电负性位点可作为锂离子迁移的跳跃位点，有助于改善其离子传输行为^[6]。金属有机框架（MOFs）材料是一类具有高孔隙率与大比表面积的晶态纳米孔材料^[7]，其结构可通过调整配体与金属离子进行设计，孔径范围可从微孔延伸至介孔尺度，表现出高度的可调控性^[8]。在锂电池中，MOFs能够构建一维纳米离子传输通道，有助于提升离子电导率^[9]。其Lewis酸性位点能够有效限制阴离子的移

动，促进阳离子迁移，提高锂离子迁移数^[10]。此外，MOFs多孔的特性也有利于锂离子的均匀沉积，抑制锂枝晶生长^[11]。因此，将MOFs和凝胶聚合物电解质相结合并用于锂离子电池及锂金属电池已被证明能够显著提高锂电池的性能^[12-13]。

通常，凝胶聚合物电解质可以通过紫外线固化^[14-15]、浇筑法^[16]和静电纺丝技术^[17]制备。与这些传统方法相比， γ 射线辐射法可以在室温下进行，无需引发剂和催化剂，避免了副产物污染，可制备高纯度材料。得益于 γ 射线的强穿透性，凝胶电解质的制备和电池的组装可以一步实现，有利于规模化制备。当前采用辐射法制备MOFs复合凝胶材料的工作已有少量报道^[18-19]，在我们之前的工作中成功制备了MOFs/聚离子液体复合凝胶电解质，该电解质表现出优良的锂电性能^[20]。

为了扩展基于MOFs的复合凝胶电解质在软包电池中的应用，本研究以1 mol/L LiTFSI商业电解液为溶剂，考虑到单体与液态电解质的相容性，选用甲基丙烯酸二甲氨基乙酯（DMAEMA）和聚

乙二醇二甲基丙烯酸酯 (PEGDMA) 分别作为单体和交联剂, 凝胶聚合物网络上丰富的羰基可以作为锂离子跳跃迁移的位点, 以达到提高锂离子迁移数的目的。再进一步引入孔径与溶剂化锂离子尺寸匹配的 UiO-66 ($Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$), 利用其多孔结构优化锂离子传输路径。通过辐射引发聚合交联制备 UiO/PDME-Li 复合凝胶电解质, 系统研究该复合凝胶电解质的结构、离子传输性能与电化学稳定性。通过将凝胶电解质组装 Li || $LiFePO_4$ 电池测试循环稳定性与机械形变耐受性, 并研究辐射原位制备 UiO/PDME-Li 软包电池的循环稳定性和安全性。该研究将为制备新型高循环稳定性和安全性的软包锂电池提供新思路, 拓展辐射技术的应用。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

DMAEMA (纯度 >99%, 上海阿达玛斯试剂有限公司); PEGDMA ($n \approx 4$, 北京欣恒研科技有限公司); 冰乙酸 (色谱纯, 康科德科技有限公司), 1 mol/L LiTFSI 锂电电解液 (电池级 EC-DMC (1:1, v/v), 苏州多多化学科技有限公司), 氯化锆 ($ZrOCl_2$, 纯度 >99%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 对苯二甲酸 (H_2BDC , 纯度 >99%, 上海阿达玛斯试剂有限公司), 磷酸铁锂 (纯度 >99%, 云南焯阳新能源材料有限责任公司), 导电炭黑 (艾览 (上海) 化工科技有限公司 (3AChem)), 聚偏二氟乙烯 (PVDF, $M_w \approx 700\ 000$, 索尔维集团), 锂金属负极 ($\Phi 14\ mm \times 0.35\ mm$, $\Phi 9\ mm \times 0.45\ mm$, 天津中能锂业有限公司)。其他试剂均为市售, 没有纯化, 直接使用。

1.2 金属有机框架材料 UiO-66 的合成

UiO-66 的制备方法: 将 $ZrOCl_2$ (1.63 mmol) 和 H_2BDC (3.0 mmol) 分别溶解于 30 mL DMF 和 10 mL DMF 与 25 mL 冰乙酸混合溶液中, 超声 30 min 混匀后加入 100 mL 水热反应釜中。在烘箱中 90 °C 保持 18 h。反应结束后缓慢冷却至室温, 8 000 r/min 离心 10 min 后得到白色粉末, 分别用

DMF 和乙醇清洗 3 次, 最后在真空烘箱中 120 °C 干燥 12 h 得到目标产物^[21]。

1.3 聚丙烯酸酯类凝胶电解质及其复合凝胶电解质的辐射合成

在氩气手套箱中将 DMAEMA 和 PEGDMA 加入至 10 mL 样品瓶中, 移取 5.0 mL 1 mol/L LiTFSI/EC-DMC (1:1, v/v) 商用液态电解质加入至样品瓶中。将得到的混合溶液注入玻璃辐照管中, 密封, 送至北京大学钴源室, 在常温常压、剂量率约 100.0 Gy/min (用 Frick 剂量计标定) 的条件下进行 γ 射线辐照, 吸收剂量为 5.0 ~ 15.0 kGy, 得到的凝胶电解质种类命名为 PDME-Li, 具体样品合成条件列于表 1。

表 1 PDME-Li 凝胶聚合物电解质的辐射合成条件
Table 1 Radiation synthesis conditions of the PDME-Li gel polymer electrolyte

样品编号 Samples	DMAEMA /(mol·L ⁻¹)	PEGDMA /(mol·L ⁻¹)	吸收剂量 / kGy Absorbed dose
PDME-Li-1	0.500	0.07	10.0
PDME-Li-2	0.750	0.07	10.0
PDME-Li-3	1.00	0.07	10.0
PDME-Li-4	1.25	0.07	10.0
PDME-Li-5	1.50	0.07	10.0
PDME-Li-6	1.00	0.06	10.0
PDME-Li-7	1.00	0.08	10.0
PDME-Li-8	1.00	0.09	10.0
PDME-Li-9	1.00	0.10	10.0
PDME-Li-10	1.00	0.07	5.00
PDME-Li-11	1.00	0.07	7.50
PDME-Li-12	1.00	0.07	12.5
PDME-Li-13	1.00	0.07	15.0

通过优化, 确定辐射合成 PDME-Li-3 的为最佳条件。在此基础上, 将一定质量的 MOFs 加入到 PDME-Li-3 凝胶聚合物电解质前驱体溶液中, 手套箱内密封后超声 15 min, 使 MOFs 均匀分散在凝胶聚合物电解质前驱体溶液后, 再送至钴源室进行辐照, 吸收剂量为 10.0 kGy (图 1), 得到的复合凝胶电解质种类命名为 UiO/PDME-Li。具体合成条件列于表 2。

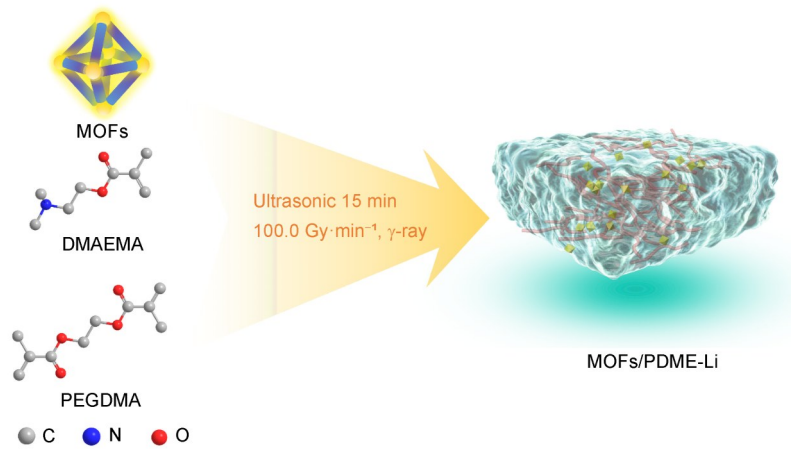


图1 MOFs/PDME-Li GPEs 复合凝胶聚合物电解质合成示意图
Fig.1 Schematic illustration of the synthesis of MOFs/PDME-Li composite gel polymer electrolytes

表2 UiO/PDME-Li 复合凝胶聚合物电解质的辐射制备条件
Table 2 Conditions for the radiation synthesis of the UiO/PDME-Li composite gel polymer electrolyte

样品编号 Samples	DMAEMA / (mol·L ⁻¹)	PEGDMA / (mol·L ⁻¹)	吸收剂量 / kGy Absorbed dose	MOFs / %
UiO/PDME-Li-1	1.00	0.07	10.0	0.5
UiO/PDME-Li-2	1.00	0.07	10.0	1.0
UiO/PDME-Li-3	1.00	0.07	10.0	1.5
UiO/PDME-Li-4	1.00	0.07	10.0	2.0

1.4 表征与分析方法

1.4.1 凝胶分数测试

将得到的样品置于真空烘箱中干燥至恒重，准确称量其质量 (W_0)，在室温条件下用碳酸二甲酯浸泡 3 d (每天更换一次溶液) 去除溶胶部分，将剩余的凝胶部分置于真空烘箱中 120 °C 干燥至恒重，准确称量其质量 (W_g)，通过式 (1) 计算样品的凝胶分数 G_r 。

$$G_r = \frac{W_g}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

1.4.2 傅里叶变换显微红外光谱 (micro-FT-IR) 表征

将辐照制备的凝胶样品通过乙酸乙酯溶剂置换、冷冻干燥 3 d 后得到干凝胶。采用傅里叶变换显微红外光谱仪 (Spotlight200) 对干凝胶样品进行傅里叶变换显微红外光谱测试，扫描波数范围为 4 000~650 cm⁻¹。

热重 (TGA) 表征采用 Q600SDT TGA-DTA-DSC 热重-差热同步分析测定仪 (美国 TA 公司) 对干凝胶样品进行分析，氮气流速为 100 mL/min，升温速率为 10 °C/min，温度范围为 25~600 °C。

1.4.3 粉末 X 射线衍射分析 (PXRD)

使用粉末 X 射线衍射仪 X-Pert3 Power (PANalytical 公司) 收集干凝胶的粉末 X 射线衍射数据 (PXRD)，Cu K α 源 ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$)，测量范围 5°~50°，步长 0.02°。

1.4.4 离子电导率测试

将 585 mL 的前驱体溶液加入至 CR2032 型纽扣电池壳中，送至北京大学钴源室进行辐照，原位制备得到凝胶电解质。使用电化学工作站 (瑞士万通，PGSTAT 302N) 在交流电压振幅为 14 mV，频率变化从 10⁶ Hz 到 1 Hz 条件下测得电化学阻抗谱，由 Nyquist 图中曲线与横轴的交点得到凝胶电解质的电阻 R ，再按式 (2) 计算得到离子电导率 σ 。由量厚仪测量得到纽扣电池正负极壳总厚度为 0.49 mm，测量电池总高度 (H)，电池直径为 16 mm。

$$\sigma = \frac{H - 0.49}{R \times \pi \times \left(\frac{D}{2}\right)^2} \quad (2)$$

1.4.5 压缩性能测试

采用 Instron-3365 万能材料试验机 (美国英斯

特朗公司)对凝胶样品进行压缩实验。凝胶样品为圆柱形,试样高度为6 cm,直径为14 mm,测试压缩速率为1 mm/min。压缩应力(σ_c)的定义见式(3),即压缩时凝胶所受载荷力(F_c)与其初始截面积(S_c)之比。压缩应变(ε)的定义见式(4),即压缩时凝胶高度的变化值(ΔH)与其原始高度(H_0)之比,其中 H 为压缩时凝胶的高度。分别采用式(3)、(4)、(5)计算压缩应力、应变和压缩模量(E)。

$$\sigma_c = \frac{F_c}{S_c} \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta H}{H_0}; \Delta H = H - H_0 \quad (4)$$

$$E = \frac{\Delta\sigma_c}{\Delta\varepsilon}; 0.5\% < \varepsilon < 10\% \quad (5)$$

1.5 电池组装及性能测试

1.5.1 LiFePO₄正极的制备

将一定质量的黏合剂PVDF加入到NMP溶剂中(质量分数为3.33%)搅拌48 h。将1.6 g的LiFePO₄活性材料、0.2 g的导电炭黑和6 g PVDF溶液加入至匀浆容器(质量比为8:1:1),混匀后使用刮刀将其涂抹于铝箔上,在鼓风烘箱中70 °C干燥6 h,裁剪成 $\Phi 12$ mm的圆片,再放置于真空烘箱中干燥48 h后储存于手套箱中,所得电极活性物质负载量为(2.20±0.08) mg。

1.5.2 扣式电池的制备

在氩气手套箱中组装扣式锂金属电池,所用电池壳为CR2025电池壳,凝胶前驱体溶液总体积为70 μ L。组装好的锂金属电池需在室温下静置一段时间让电解液充分浸润电极。之后将锂金属电池送至北京大学钴源室,在常温常压下进行 γ 射线辐照,吸收剂量为10.0 kGy,剂量率约100.0 Gy/min(用Frick剂量计标定)。

1.5.3 软包电池的制备

Li₄Ti₅O₁₂ || LiFePO₄软包电池由防化研究院提供(图2(a)),容量为~2 Ah。在干燥间中将制备的前驱体溶液注入到电池中,热封后置于烘箱中陈化24 h。Li || LiFePO₄软包电池均于北京理工大学长三角研究院(嘉兴)能源材料实验室干燥间内完成。基于界面接触优化与工艺可靠性考量,本研究采用单层软包电池。具体流程如下:将制备好的LiFePO₄电极裁剪至58 mm(长)×45 mm(宽),金属锂负极裁剪至60 mm(长)×50 mm(宽)。按正极(LiFePO₄)→Celgard 2325隔膜→锂负极顺序堆叠,采用铝塑膜真空热封,注入1.5 mL电解液(图2(b))和凝胶前驱体溶液(图2(c)),封装后电池厚度≤2.0 mm。将软包电池送至北京大学钴源室,在常温常压下剂量率约100.0 Gy/min的位置进行 γ 射线辐照,吸收剂量为10.0 kGy。

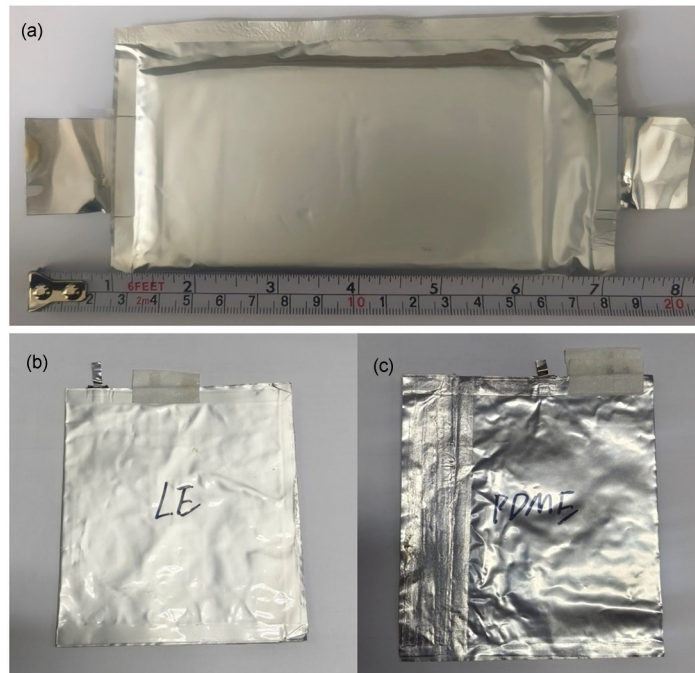


图2 不同软包电池的外观照片:(a)Li₄Ti₅O₁₂ || LiFePO₄; (b)Li || LE || LiFePO₄; (c)Li || UiO/PDME-Li || LiFePO₄
 Fig.2 The pictures of (a) Li₄Ti₅O₁₂ || LiFePO₄, (b) Li || LE || LiFePO₄, and (c) Li || UiO/PDME-Li || LiFePO₄ pouch cells

1.5.4 锂离子迁移数测试

使用电化学工作站（瑞士万通，PGSTAT 302N）对组装好的对称电池通过交流阻抗谱（EIS）测试，由Nyquist图中曲线进行拟合得到初始界面阻抗 R_0 （交流电压振幅为14 mV，频率变化从 10^5 Hz到0.1 Hz）。后续经过电流时间曲线测试满5 000 s后记录初始电流 I_0 和稳定电流 I_s ，再次进行EIS测试得到稳定界面阻抗 R_s ，所加扰动电压为0.01 V (ΔV)，按照公式（6）进行计算得到锂离子迁移数 t_+ 。

$$t_+ = \frac{I_s}{I_0} \times \frac{\Delta V - I_0 R_0}{\Delta V - I_s R_s} \quad (6)$$

1.5.5 电化学稳定窗口测试

使用电化学工作站（瑞士万通，PGSTAT 302N）对组装好的Li || 不锈钢扣式电池采用线性扫描伏安法（LSV）测试，扫描速率为5 mV/s，测试电压范围为3.5~5.5 V。锂对称电池循环测试在电流为0.5 mA，容量为1 mAh的条件下进行长时间循环测试，根据极化电压大小和循环圈数评估电池性能。LiFePO₄电极的理论比容量为170 mAh/g，循环充放电的电压范围为2.5~3.7 V，在0.1 C倍率下活化3个循环后，在0.5 C倍率下进行长时间循环充放电测试。根据长时间循环后的容量保持率及充放电曲线评估电池的循环性能。倍率测试是在0.1 C倍率下活化3个循环后，按照0.1 C、0.2 C、0.5 C、1.0 C及0.1 C的顺序分别循环5次后记录，根据放电比容量评估电池的倍率性能。放电比容量（ C_s ）计算公式见（7）。

$$C_s = \frac{It}{m} \quad (7)$$

式中： I 代表放电电流，mA； t 代表放电时间，h； m 为活性物质的质量，g。

2 结果与讨论

2.1 UiO/PDME-Li凝胶电解质的辐射合成与结构表征

PDME-Li凝胶聚合物电解质通过 γ 射线辐射引发自由基聚合交联法制备，在 γ 射线与前驱体溶液

的直接和间接作用下，单体DMAEMA和交联剂PEGDMA产生自由基发生聚合交联反应，最终形成三维凝胶网络结构^[22]。

为确定 γ 射线辐射合成PDME-Li的最优条件，系统考察了DMAEMA单体浓度、PEGDMA交联剂浓度及吸收剂量对凝胶电解质的离子电导率与压缩性能的影响。

图3（a）~（c）为不同条件下PDME-Li的压缩应力-应变曲线。可知，随着DMAEMA浓度升高（图3（a）），曲线向更高应力、更低应变区域移动，表明增加单体浓度会促进聚合与三维网络形成，提升抗压强度，但同时也会降低链段运动能力，使材料形变受限。交联剂PEGDMA浓度的影响与之类似（图3（b））：浓度提高可增强交联密度与抗形变能力，但亦限制聚合物分子链移动；在0.06 mol/L低浓度下，凝胶网络松散，力学性能较差。当吸收剂量为5.0 kGy时，凝胶的聚合交联反应不完全，样品呈黏弹性，难以测试力学性能；7.5 kGy时凝胶化程度提高，但低应变区应力响应弱；剂量达到10.0 kGy后曲线形态趋于稳定，与更高剂量（12.5 kGy、15.0 kGy）结果相近，表明此时单体转化已基本完全。

图3（d）~（f）为不同条件下凝胶电解质在压缩0.5%~10%应变范围内的应力-应变曲线，图3（g）~（i）为相应压缩模量。当单体DMAEMA浓度从0.5 mol/L增至1.0 mol/L时，压缩模量由不足0.1 kPa升高至（0.180±0.002）kPa，与应力-应变行为一致。低浓度下网络松散，应力传递能力弱；提高浓度可促进聚合反应速率，增强链间相互作用，形成更完整的三维网络，从而提升模量。交联剂PEGDMA浓度变化对模量影响显著，即使在体系占比不足2%（质量浓度）时仍呈现阶梯式增长，说明交联剂通过构建共价交联点有效增强了网络稳定性。当吸收剂量为7.5 kGy时，模量计算出现负值，与低应变区弱应力响应相符，表明体系中存在较多未反应单体与低聚物，形变以链滑移为主；吸收剂量升至10.0 kGy后模量显著提高，对应网络完全形成；继续增至15.0 kGy时模量变化不大，表明反应趋于完全，但过高剂量可能导致网络降解或破坏。

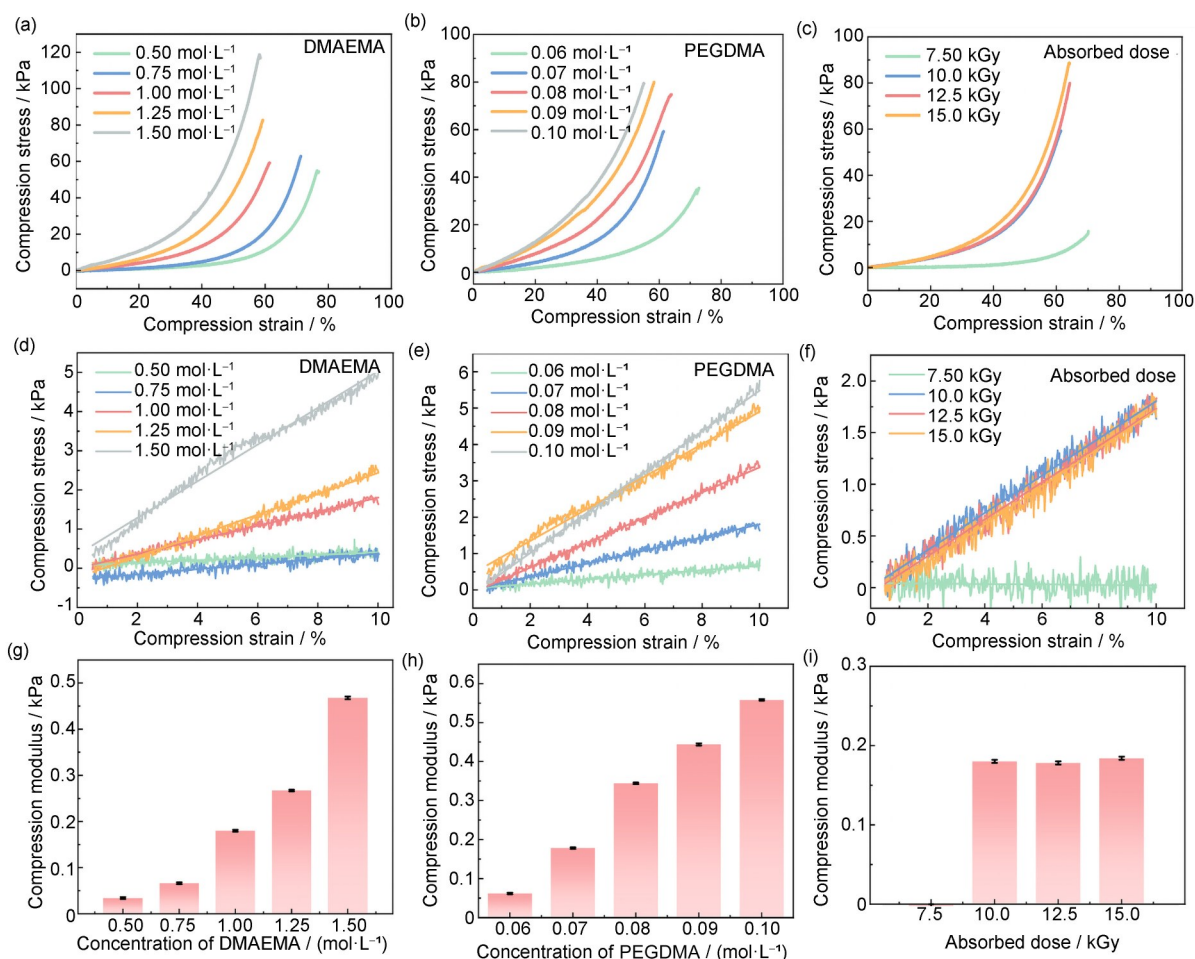


图3 (a~c)不同DMAEMA、PEGDMA浓度和吸收剂量的PDME-Li的压缩应力-应变曲线;(d~f)不同DMAEMA、PEGDMA浓度和吸收剂量的PDME-Li在压缩应变为0.5%~10%范围的压缩应力-应变曲线;(g~i)不同DMAEMA、PEGDMA浓度和吸收剂量的PDME-Li的压缩模量(彩色见网络版)

Fig.3 Compressive stress-strain curves of PDME-Li at different (a-c) DMAEMA concentrations, PEGDMA concentrations, and absorbed doses, (d-f) compressive stress-strain curves within the 0.5%–10% strain range, and (g-i) compressive modulus at different DMAEMA and PEGDMA concentrations, absorbed dose (color online)

进一步通过离子电导率优化了PDME-Li凝胶电解质的制备条件。图4(a)展示了DMAEMA单体浓度对PDME-Li离子电导率的影响。随着单体浓度从0.50 mol/L增至1.50 mol/L,离子电导率由(4.64±0.14) mS/cm下降至(3.28±0.11) mS/cm。研究发现,低浓度单体虽有利于提高PDME-Li的离子电导率,但所得凝胶网络机械强度不足;而高浓度下单体的聚合物链缠结与残留分子则会阻碍离子迁移。因此,需综合权衡离子电导率与机械性能,最终确定1.0 mol/L为DMAEMA的最优浓度。

交联剂PEGDMA浓度对PDME-Li离子电导率的影响如图4(b)所示。其浓度从0.06 mol/L提高到0.10 mol/L时,离子电导率由(4.41±0.18) mS/cm略微降低至(4.12±0.06) mS/cm。尽管电导率变化不大,但0.06 mol/L条件下形成的凝胶网络过于松

散。因此在保证力学性能的前提下,选用尽可能低的PEGDMA浓度作为优化条件。

吸收剂量同样显著影响PDME-Li的离子电导率(图4(c))。随着剂量增加,离子电导率从(4.85±0.12) mS/cm逐渐下降至(3.89±0.02) mS/cm。在5.0 kGy时,体系未能形成完整凝胶,无法满足机械强度要求;过高的剂量则会过度交联甚至损伤聚合物主链,进而限制离子迁移。综合考量,确定10.0 kGy为最优吸收剂量。基于以上压缩性能与离子电导率测试结果,最终确定最优的辐射合成条件为:DMAEMA 1.0 mol/L、PEGDMA 0.07 mol/L、吸收剂量10.0 kGy(对应样品标记为PDME-Li-3,后续简称为PDME-Li)。按此条件制备的PDME-Li凝胶电解质最大压缩应变为(60.9±1.2)%,对应压缩应力为(63.0±7.0) kPa,压缩模量

为 (0.180 ± 0.002) kPa, 离子电导率达 (4.25 ± 0.13) mS/cm。

图 4 (d) 为吸收剂量对 PDME-Li 凝胶分数的影响。随着吸收剂量的增加, 凝胶分数相应提高, 表明交联密度的增加。在 5.0 kGy 和 10.0 kGy 的剂量下辐照后, 凝胶分数维持在 80%~85% 的范围

内。然而, 当吸收剂量增至 15.0 kGy 时, 凝胶分数显著上升, 接近 98%。这一结果表明, 较低的吸收剂量 (小于等于 10.0 kGy) 未能实现充分的交联, 而过高的凝胶含量则可能导致离子传输通道的减少, 从而降低离子电导率。因此, 选择 10.0 kGy 作为制备凝胶的最优条件。

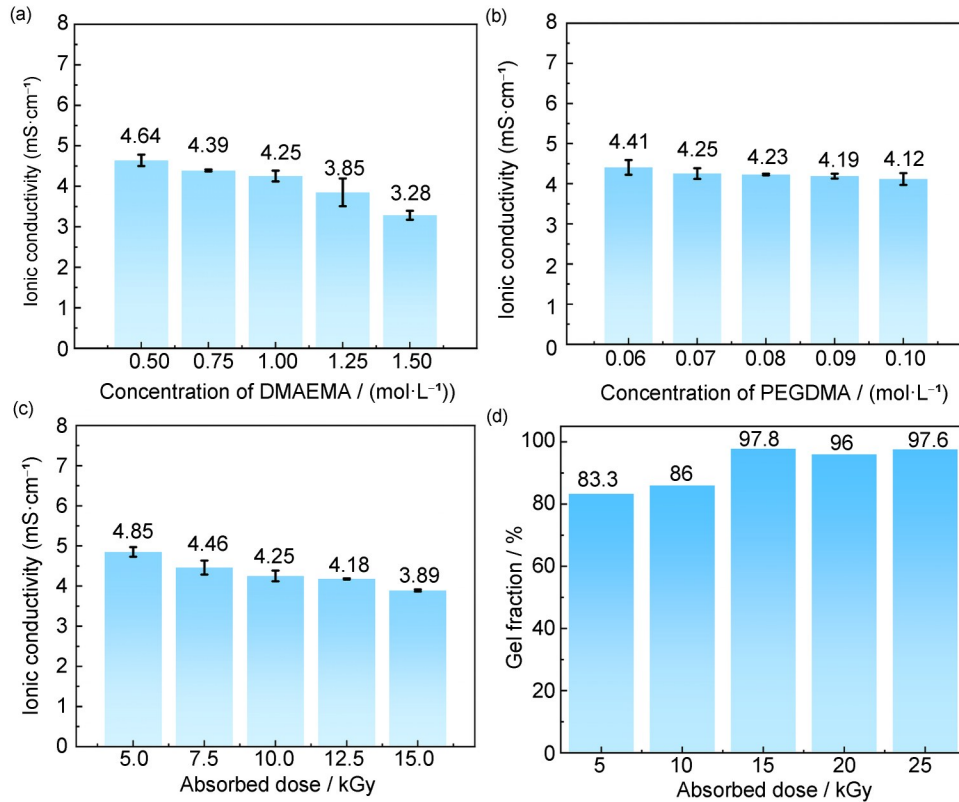


图 4 (a)DMAEMA 单体浓度对 PDME-Li 离子电导率的影响 (PEGDMA 为 0.07 mol/L, 吸收剂量 10.0 kGy); (b)PEGDMA 交联剂浓度对 PDME-Li 离子电导率的影响 (DMAEMA 为 1.00 mol/L, 吸收剂量 10.0 kGy); (c)吸收剂量对 PDME-Li 离子电导率的影响 (DMAEMA 为 1.00 mol/L, PEGDMA 为 0.07 mol/L); (d)不同吸收剂量下 PDME-Li 的凝胶分数

Fig.4 (a) Effect of DMAEMA monomer concentration on ionic conductivity of PDME-Li (0.07 mol/L PEGDMA, 10.0 kGy); (b) effect of PEGDMA crosslinker concentration on ionic conductivity of PDME-Li (1.00 mol/L DMAEMA, 10.0 kGy); (c) effect of absorbed dose on ionic conductivity of PDME-Li (1.00 mol/L DMAEMA, 0.07 mol/L PEGDMA); (d) gel fraction of PDME-Li at different absorbed doses

在我们前期工作中已对 UiO-66 进行了表征, 其具有高达 $1\ 007.8$ m²/g 的比表面积, 孔径主要集中在 $0.6\sim 1.5$ nm^[20]。通过 PXRD 对 UiO/PDME-Li 进行分析, 并与 UiO-66 比较如图 5 (a) 所示 UiO/PDME-Li 在 7.37° 和 8.51° 处呈现出特征尖锐的衍射峰, 这些峰分别对应于 UiO-66 的 (111) 和 (002) 晶面。这一现象表明在 UiO/PDME-Li 中 UiO-66 的结构没有发生变化, 也证实了 UiO-66 与凝胶聚合物电解质成功复合, 形成了预期的复合材料。

进一步的 micro-FT-IR 分析表明 (图 5 (b)), 对于 DMAEMA 单体和 PEGDMA 交联剂,

$1\ 640$ cm⁻¹ 为 C=C 伸缩振动信号, $1\ 720$ cm⁻¹ 处为 C=O 伸缩振动峰。经过 γ 射线辐射聚合交联得到的 PDME-Li, 其显微红外谱图中的 C=C 振动峰消失, 而羰基振动峰得以保留, 说明发生了辐射聚合交联反应, 凝胶聚合物电解质成功合成。

如图 5 (c) 所示, 热重分析 (TGA) 结果表明。在 300 °C 以下, UiO-66 的重量损失主要归因于孔隙中残留的溶剂分子。直至 500 °C, UiO-66 才开始分解, 表现出良好的热稳定性。当 UiO-66 被引入 PDME-Li 中, 整体复合材料的热稳定性得到显著提升, 尤其在 200 °C 以下, 重量损失明显减少, 说明 UiO-66 也可以作为物理交联点提高凝胶

电解质的热稳定性。与此相比,传统的LiTFSI液态商用电解液在20~200 °C的温度范围内迅速分解,进一步证实了基于UiO-66的UiO/PDME-Li在热稳定性方面的显著优势。

根据Lu等^[23]的工作,UiO-66上的Lewis酸位点可以吸附阴离子,从而促进Li⁺的解离,增强离子电导率。为进一步提升PDME-Li的离子电导率,在上述优化基材中引入不同质量分数的UiO-66。如图5(d)所示,添加0.5% (质量浓度) UiO-66可使电导率由(4.25±0.13) mS/cm升至(4.33±

0.22) mS/cm;当填料含量增至1.0% (质量浓度)时,电导率达到最高值(4.65±0.10) mS/cm,这归因于UiO-66的大比表面积(~1 000 m²/g)与纳米多孔结构有利于储存更多液态电解质并促进Li⁺传输^[20]。然而,过量UiO-66 (>1.0% (质量浓度))会堵塞离子迁移通道,导致电导率下降。因此,确定1.0% (质量浓度)为UiO-66的最佳添加量(对应样品号为UiO/PDME-Li-2,后续简称为UiO/PDME-Li)。与液态电解质相比,复合凝胶电解质的离子电导率具有一定差距。

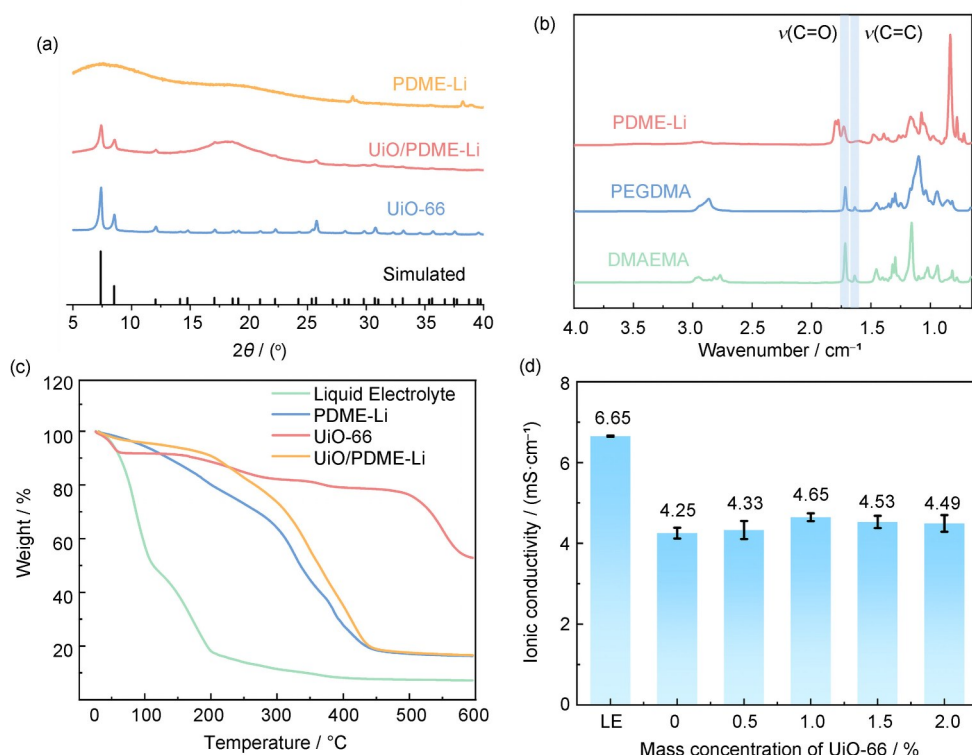


图5 (a)PDME-Li、UiO/PDME-Li及UiO-66的XRD谱图;(b)DMAEMA、PEGDMA及PDME-Li micro-FT-IR谱图;(c)LiTFSI商用电解液、PDME-Li、UiO-66及UiO/PDME-Li的TGA曲线;(d)不同UiO-66含量复合凝胶电解质及液态电解质(LE)的离子电导率(彩色见网络版)

Fig.5 (a) XRD patterns of PDME-Li, UiO/PDME-Li, and UiO-66; (b) micro-FT-IR spectra of DMAEMA, PEGDMA, and PDME-Li; (c) TGA curves of commercial LiTFSI electrolyte, PDME-Li, UiO-66, and UiO/PDME-Li; (d) ionic conductivity of composite gel electrolytes with different UiO-66 contents and that of liquid electrolytes (LE)(color online)

2.2 电化学稳定窗口及锂离子迁移数

采用不同电解质的Li||不锈钢扣式电池,通过线性扫描伏安法(LSV)在室温下测试其电化学稳定窗口。如图6(a)所示,商用液态电解质稳定窗口约为4.0 V;使用PDME-Li凝胶电解质时,窗口拓宽至4.4 V,这主要归因于聚合物网络对商用液态电解质的有效包覆与限制作用,从而抑制了分解反应。引入UiO-66后,窗口进一步扩大至4.7 V。该提升表明,UiO-66在碳酸酯基电解液中

具有较好的结构稳定性,不易发生配体脱落或骨架坍塌。此外,UiO-66所具有的微-介孔多级孔道(0.6~1.5 nm)更易与溶剂化锂离子结合,这种相互作用不仅促进Li⁺的解离,也有助于稳定电解质并延缓其分解^[23]。上述协同效应显著增强了体系的电化学稳定性,使电池能够在更宽的电压范围内稳定工作^[24-25]。

锂离子迁移数是决定锂电池性能的关键参数。较高的迁移数意味着锂离子在充放电过程中的脱

嵌和沉积更为高效，有助于降低界面阻抗并形成更稳定的电极/电解质界面。本研究通过对称电池的电化学阻抗谱（EIS）测试，测量了极化前后的界面电阻与电流，并计算出不同电解质的锂离子迁移数（图6（b）~（d））。结果表明，PDME-Li的迁移数高于LiTFSI商用液态电解质，这主要归因于其交联网络中丰富的羰基。这些羰基可作为锂离子的结合位点，促进锂离子沿聚合物骨架发生跳跃式迁移^[26]。

对比不同的电解质，UiO-66/PDME-Li复合凝胶电解质表现出最高的锂离子迁移数（0.59），而PDME-Li的锂离子迁移数为0.41。其性能提升源于以下机制：UiO-66的微孔-介孔多级孔道形成了限域离子传输通道，为锂离子提供了低阻力的迁移路径。此外，UiO-66表面的羧酸基团通过静电

作用促进Li⁺迁移，其Lewis酸性位点与聚合物链上的极性基团产生协同效应，不仅加速了Li⁺的解离，也进一步提高了迁移数，从而整体提升了电池的电化学性能^[27-28]。

本工作采用 γ 射线辐射法制备了基于MOFs的复合凝胶聚合物电解质UiO/PDME-Li，并系统评估了其电化学性能。与近年来文献报道的各类复合凝胶电解质及固态聚合物电解质相比（表3），UiO/PDME-Li在多项关键指标上表现出明显优势。其较高的离子电导率与锂离子迁移数主要得益于UiO-66的高比表面积与多级孔结构，为离子传输提供了丰富通道。此外，UiO-66的Lewis酸性位点与凝胶网络中富含的羰基协同作用，不仅促进了Li⁺的解离与迁移，也有助于锂离子的脱溶剂化与均匀沉积，提升锂离子传输效率。

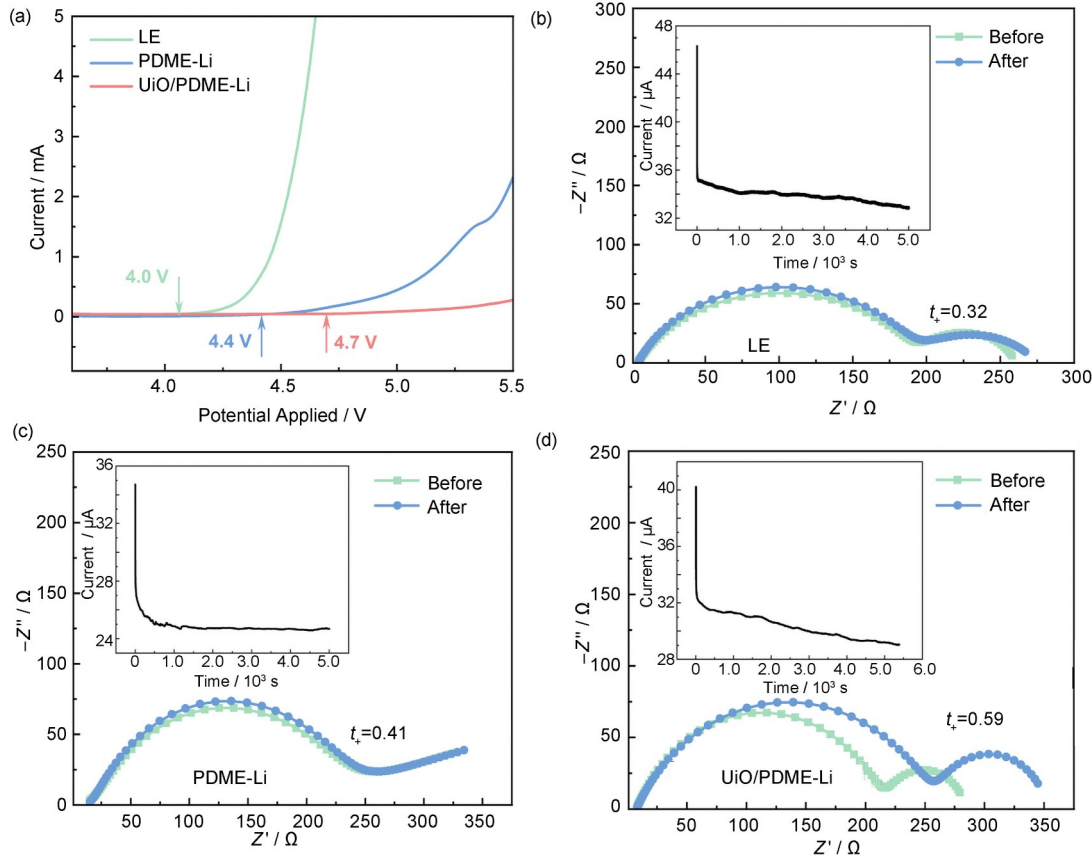


图6 (a)LE、PDME-Li及UiO/PDME-Li的LSV曲线；(b)Li || LE || Li对称电池极化前后的EIS曲线和极化电流曲线；
(c)Li || PDME-Li || Li对称电池极化前后的EIS曲线和极化电流曲线；
(d)Li || UiO/PDME-Li || Li对称电池极化前后的EIS曲线和极化电流曲线(彩色见网络版)

Fig.6 (a) LSV curves of LE, PDME-Li and UiO/PDME-Li; (b) EIS curves and polarization current curves of the Li || LE || Li symmetric cell before and after polarization; (c) EIS curves and polarization current curves of the Li || PDME-Li || Li symmetric cell before and after polarization; (d) EIS curves and polarization current curves of the Li || UiO/PDME-Li || Li symmetric cell before and after polarization (color online)

表3 不同电解质离子电导率及锂离子迁移数对比
Table 3 Comparison of the ionic conductivity and Li^+ transference number among different electrolytes

电解质 ^a Electrolytes	离子电导率 / ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) ^b Ionic conductivity	t_+ ^c	参考文献 Reference
$\text{NH}_2\text{-UiO-66@BC}$	0.23	0.82	[10]
PEO-LiTFSI/ZIF-8	0.02	0.29	[29]
GF@ZIF@PEO	0.18 (60 °C)	0.195	[30]
HGPE/TpPa-2	9.30	0.57	[31]
PEO-LiTFSI/MOF-2	1.25	0.36	[24]
IPPZ	0.21	0.45	[32]
UN-LiM-EMIM	0.48	0.34	[33]
UiO/PDME-Li	4.65	0.59	本工作 This work

注：^a $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 表示氨基修饰的 UiO-66; BC 表示细菌纤维素; PEO 表示聚环氧乙烷; ZIF-8 表示一种沸石咪唑金属有机框架材料; GF 表示玻璃纤维; HGPE 表示杂原子基凝胶聚合物电解质; TpPa-2 表示 COFs 材料 TpPa-2; IPPZ 表示离子液体、ZIF-8 和 PP 隔膜复合电解质; UN-LiM-EMIM 表示咪唑类离子液体、MOFs 复合凝胶聚合物电解质。^b 未标明温度的测试条件均为室温 (25 °C)。^c 未标明电极的测试条件均为 LiFePO_4 电极。

Note: ^a $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ represents aminomodified UiO-66; BC represents bacterial cellulose; PEO represents polyethylene oxide; ZIF-8 represents a zeolitic imidazolate metal - organic framework material; GF represents glass fiber; HGPE represents a heteroatom-based gel polymer electrolyte; TpPa-2 represents the COF material TpPa-2; IPPZ represents a composite electrolyte composed of ionic liquid, ZIF-8, and a PP separator; and UN-LiM-EMIM represents a composite gel polymer electrolyte based on an imidazolium ionic liquid and MOFs. ^b Unless otherwise specified, all tests were conducted at room temperature (25 °C). ^c Unless otherwise specified, all tests were conducted using LiFePO_4 electrodes.

2.3 电池性能

在锂金属电池的循环过程中, 隔膜内 Li^+ 的迁移行为对电池性能与寿命具有关键影响。不均匀的 Li^+ 分布容易诱发电极表面锂枝晶的生长, 不仅损害循环性能, 还可能引发内部短路, 带来安全隐患。为探究不同电解质对锂枝晶生长的抑制效果, 组装了 $\text{Li} \parallel \text{Li}$ 对称电池并进行恒电流循环测试。图 7 (a) 比较了 PDME-Li 与 UiO/PDME-Li 在 $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的长循环行为。结果表明, 在初始 200 h 内, 两种电解质的过电势均稳定在约 100 mV。随着循环进行, PDME-Li 在 400 h 左右出现过电势显著上升, 达到约 200 mV, 说明电池内部已出现锂枝晶并开始影响性能。继续循环至 1 000 h 后, 其过电势进一步增大, 可能与枝晶持续生长和积累有关 (图 7 (b))。相比之下, UiO/PDME-Li 表现出优异的长循环稳定性, 即使在 1 500 h 后过电势仍保持平稳, 未出现明显升高。这主要得益于 UiO-66 所具有的一维 Li^+ 传输通道, 能够引导并调节 Li^+ 流分布, 实现更均匀的锂沉积, 从而有效抑制枝晶生长。均匀的 Li^+ 分布有助于降低循环过程中的极化, 提升电池的循环稳定性与安全性^[10]。

如图 7 (c) 所示, 在较低倍率 (0.1 C 和

0.2 C) 下, 三种电解质组装的电池放电比容量相近。随着电流密度增大, 电池比容量出现下降, 其中凝胶电解质的下降尤为明显, 这主要受其电导率制约。在更高倍率 (0.5 C 和 1 C) 条件下, 内阻成为限制放电能力的关键因素, 电导率更高的电解质表现出更优的倍率性能。此时, UiO/PDME-Li 的放电比容量高于 PDME-Li, 这得益于 UiO-66 的引入, 其纳米多孔结构及离子通道特性提升了离子传输效率, 从而维持了高电流下的电池性能。此外, 当电流密度重新降至 0.1 C 时, 所有电池的比容量均能恢复至接近初始值, 说明凝胶电解质在保证安全性的同时, 仍具备良好的电化学可逆性。综上, UiO/PDME-Li 在保持高安全性的基础上, 展现出优异的倍率性能, 体现了 UiO-66 在电解质改性中的显著优势。

如图 7 (d) 所示, 在 0.5 C 电流密度下对 $\text{Li} \parallel \text{LiFePO}_4$ 全电池进行循环性能测试。结果表明, 使用商用 LiTFSI 电解液、PDME-Li 及 UiO/PDME-Li 的全电池均表现出稳定的循环性能, 200 圈后比容量分别为 135 mAh/g、125 mAh/g 和 129 mAh/g, 对应容量保持率分别为 91.6%、90.7% 和 95.5%。尽管凝胶电解质体系的全电池比容量普遍低于液态电解质, 但引入 UiO-66 的 UiO/PDME-Li 表现出最高的容量保持率, 说明 UiO-66 有助于

提升电极/电解质界面稳定性和循环寿命。通常，凝胶电解质中受限的 Li^+ 迁移会导致部分活性锂无法参与反应，从而引起容量下降。而UiO-66的多孔结构及离子通道特性促进了 Li^+ 传输，因此提升了电池的可逆容量与循环保持率。

为对比UiO-66的加入对电池性能的影响，进一步比较了PDME-Li与UiO/PDME-Li在不同循环圈数下的充放电曲线（图7（e））。UiO/PDME-Li虽然初始过电压略高，经200圈循环后仅增加0.03 V。这表明UiO-66的引入有效抑制了循环过程中的极化增长，提升了电极反应动力学与电化学可逆性，并有利于形成更稳定的固体电解质界面（SEI），从而改善电池的长循环稳定性。

为进一步说明MOFs复合凝胶电解质在实际电

池使用中的优越性。分别使用UiO/PDME-Li与商用LiTFSI电解液组装了2 Ah级 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \parallel \text{LiFePO}_4$ 软包电池，并在0.1 C倍率下进行循环测试（图7（f））。尽管两种电池因活性物质差异导致初始放电容量不同，但UiO/PDME-Li组装的电池表现出更优的循环稳定性：使用液态电解质的电池在150次循环后容量保持率为69.9%，而采用UiO/PDME-Li的电池则达到77.3%。结果表明，虽然液态电解质初期容量较高，但UiO/PDME-Li在长循环中具有明显优势。随着循环进行，该优势进一步扩大，说明UiO/PDME-Li不仅在小容量扣式电池中表现良好，在大容量软包电池中也具备优于传统液态电解质的循环稳定性能。

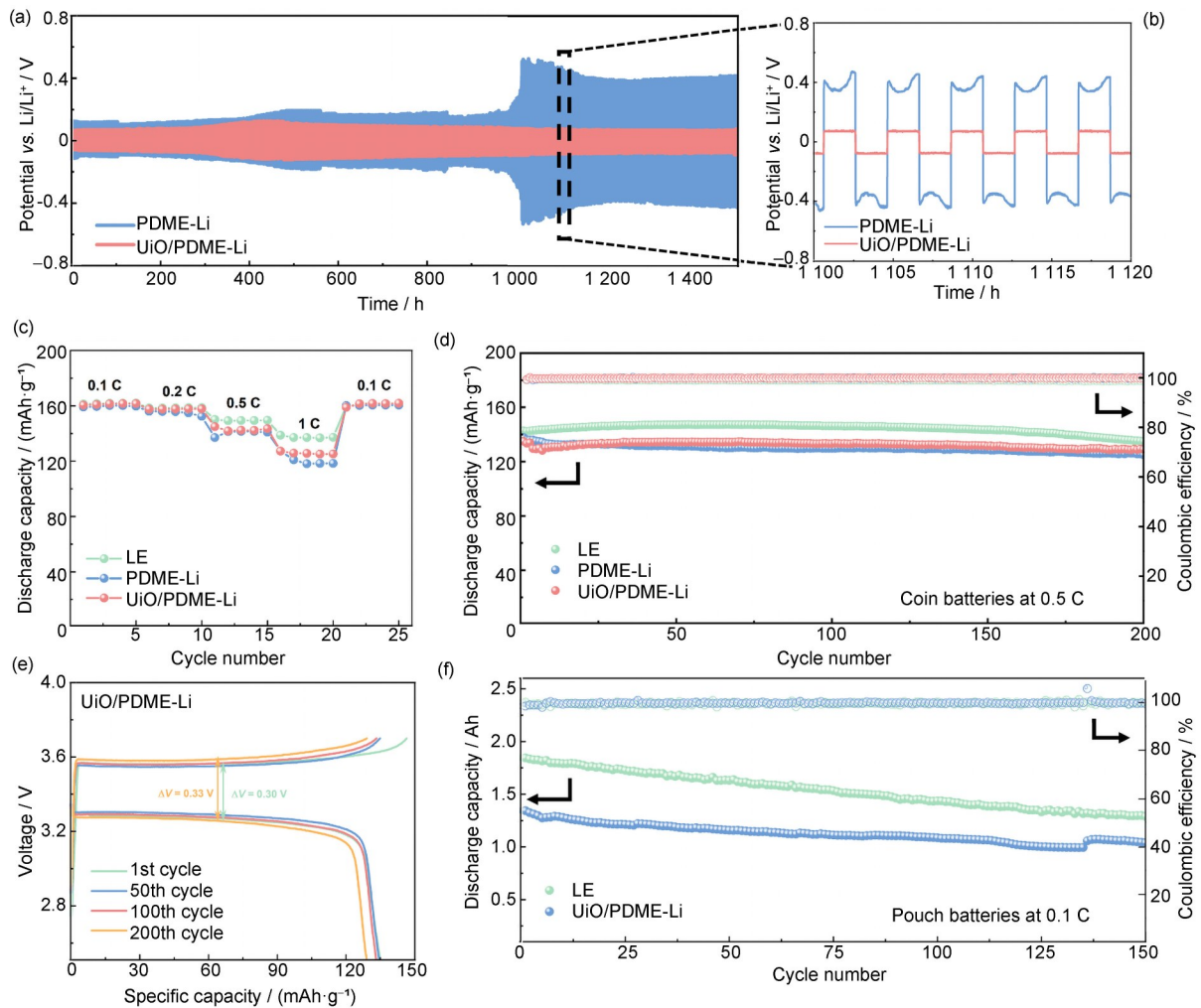


图7 (a)对称电池循环电压-时间曲线；(b)1 100~1 120 h的电池循环电压-时间曲线；(c)不同电解质 $\text{Li} \parallel \text{LiFePO}_4$ 全电池的倍率性能；(d) $\text{Li} \parallel \text{LiFePO}_4$ 全电池的比容量-循环曲线；(e) $\text{Li} \parallel \text{UiO/PDME-Li} \parallel \text{LiFePO}_4$ 的不同循环圈数的充放电曲线；(f) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \parallel \text{LiFePO}_4$ 软包电池的比容量-循环曲线(彩色见网络版)

Fig.7 (a) Voltage-time curves of symmetrical cell cycling; (b) voltage-time curves of cell cycling from 1 100 to 1 120 h; (c) rate performance of $\text{Li} \parallel \text{LiFePO}_4$ cells containing different electrolytes; (d) specific capacity-cycle curves of $\text{Li} \parallel \text{LiFePO}_4$ cells; (e) charge-discharge curves at different cycle numbers for $\text{Li} \parallel \text{UiO/PDME-Li} \parallel \text{LiFePO}_4$; (f) specific capacity-cycle curve of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \parallel \text{LiFePO}_4$ pouch batteries (color online)

以上结果证实, UiO/PDME-Li作为一种先进凝胶电解质,在提升锂金属电池性能方面具有显著潜力。其优异的循环稳定性得益于UiO-66的引入,后者不仅增强了凝胶电解质本体稳定性,还通过提供丰富的离子传输通道提高了离子迁移率,增强了电极/电解质界面稳定性。这些特性共同作用,使UiO/PDME-Li成为高性能锂金属电池中极具前景的电解质材料。

复合凝胶聚合物电解质本质是为了解决液态电解质易燃易泄漏的安全隐患,为评估UiO/PDME-Li复合凝胶电解质在锂金属电池中的安全性,在干燥间组装了Li || LiFePO₄软包电池,进一步测试了不同电解质软包电池在剪切与弯折条件下的质量变化和电池性能。满电状态的液态电解

液软包电池(注液量1.5 mL,质量6.254 g)经陶瓷剪刀剪切后,电解液迅速渗出(图8(a)),静置至液流停止后质量降至5.643 g,电解液损失率达30%。相比之下,UiO/PDME-Li凝胶电池在满电初始质量6.260 g的情况下,经方形缺口剪切后质量仅减少0.003 g,且未出现任何电解液泄漏。该软包电池在180°对折100次后仍可保持LED灯常亮,即使剪切50%面积后依然维持正常工作(图8(b))。上述结果表明,凝胶网络与MOFs的协同作用使UiO/PDME-Li电池在多种极端条件下均表现出卓越的安全性与稳定性,充分说明该电解质体系在有效解决锂金属电池漏液、易燃等安全问题上具有显著优势。

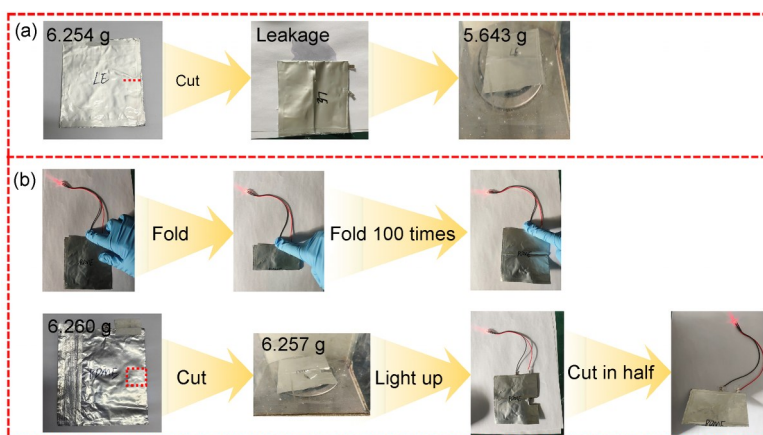


图8 (a) LE锂金属软包电池剪切实物图; (b) UiO/PDME-Li锂金属软包电池折叠、剪切点亮LED灯实物图

Fig.8 (a) Photograph of the sheared LE lithium metal pouch battery; (b) photograph of the folded and sheared UiO/PDME-Li pouch battery lighting an LED

3 结论

通过调节单体和交联剂浓度,吸收剂量以及UiO-66的含量,利用 γ 射线辐射聚合交联法成功合成MOFs复合的聚丙烯酸酯类凝胶电解质UiO/PDME-Li。优化后的UiO/PDME-Li表现出良好的力学性能与较高的离子电导率(4.65 ± 0.10 mS/cm)。少量UiO-66的引入显著提升了体系的热稳定性、电化学窗口及锂离子迁移数,并有效促进了Li⁺的迁移与均匀沉积,这主要得益于MOFs中的限域结构和Lewis酸性位点与聚合物链上极性基团的协同效应。在全电池测试中,UiO/PDME-Li组装的Li || LiFePO₄纽扣电池在200次循环后容量保持率高达95.5%;软包电池在150次循环后容量保持率为77.3%,均优于商用液态电解质。此外,该凝胶电解质软包电池具备优异的抗

剪切与弯折能力,在遭到外力破坏后无电解液泄漏,而且仍能正常工作,显示出高安全性和良好的稳定性。综上,UiO/PDME-Li在提升锂电池循环稳定性与安全性能方面具有重要潜力,为发展高性能、高安全储能体系提供了新思路。

作者贡献声明 谢明澍设计实验方案并撰写初稿,进行实验并收集数据、整理数据及分析;李久强提供实验所需仪器并进行指导;彭静论文整体修改并对实验进行指导;翟茂林论文整体修改、提供经费支持并进行指导。所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

参考文献

- 1 Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(3): 587-

603. DOI: 10.1021/cm901452z.
- 2 Cheng X B, Zhang R, Zhao C Z, *et al.* Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: a review [J]. *Chemical Reviews*, 2017, **117**(15): 10403-10473. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00115.
- 3 胡杨, 魏旭炎, 李久强, 等. MXene/氧化石墨烯复合气凝胶的辐射制备及其超级电容器性能[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2024, **42**(6): 060203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0087.
- HU Yang, WEI Xuyan, LI Jiuqiang, *et al.* Radiation preparation of MXene/graphene oxide composite aerogel for supercapacitor[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2024, **42**(6): 060203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0087.
- 4 王道喜, 石海婷, 刘胜凯, 等. 电子束辐照对锂镧锆钽氧 ($\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$) 固体电解质结构的影响[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2024, **42**(1): 010206. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0077.
- WANG Daoxi, SHI Haiting, LIU Shengkai, *et al.* Effect of electron beam irradiation on the structure of Ta-doped lithium-lanthanum-zirconium-oxygen ($\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$) solid electrolytes[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2024, **42**(1): 010206. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0077.
- 5 龙译文, 侯敏, 张凯, 等. 辐照技术对锂/钠离子电池主材的影响及性能提升[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2025, **43**(1): 010101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0077.
- LONG Yiwen, HOU Min, ZHANG Kai, *et al.* Impact of irradiation technology on the key materials of lithium/sodium-ion batteries and enhancement of performance[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2025, **43**(1): 010101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0077.
- 6 Zhao Q, Liu X, Stalin S, *et al.* Solid-state polymer electrolytes with in-built fast interfacial transport for secondary lithium batteries[J]. *Nature Energy*, 2019, **4**(5): 365-373. DOI: 10.1038/s41560-019-0349-7.
- 7 Zhou H C, Long J R, Yaghi O M. Introduction to metal-organic frameworks[J]. *Chemical Reviews*, 2012, **112**(2): 673-674. DOI: 10.1021/cr300014x.
- 8 Furukawa H, Cordova K E, O'Keeffe M, *et al.* The chemistry and applications of metal-organic frameworks [J]. *Science*, 2013, **341**(6149): 1230444. DOI: 10.1126/science.1230444.
- 9 Huang D, Liang C, Chen L N, *et al.* MOF composite fibrous separators for high-rate lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, **56**(9): 5868-5877. DOI: 10.1007/s10853-020-05559-6.
- 10 Fu X W, Hurlock M J, Ding C F, *et al.* MOF-enabled ion-regulating gel electrolyte for long-cycling lithium metal batteries under high voltage[J]. *Small*, 2022, **18**(9): 2106225. DOI: 10.1002/smll.202106225.
- 11 Lu X, Wu H P, Kong D J, *et al.* Facilitating lithium-ion conduction in gel polymer electrolyte by metal-organic frameworks[J]. *ACS Materials Letters*, 2020, **2**(11): 1435-1441. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.0c00293.
- 12 Zhang Z, Huang Y, Li C, *et al.* Metal-organic framework-supported poly(ethylene oxide) composite gel polymer electrolytes for high-performance lithium/sodium metal batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(31): 37262-37272. DOI: 10.1021/acsmami.1c11476.
- 13 Han D D, Wang Z Y, Pan G L, *et al.* Metal-organic-framework-based gel polymer electrolyte with immobilized anions to stabilize a lithium anode for a quasi-solid-state lithium-sulfur battery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(20): 18427-18435. DOI: 10.1021/acsmami.9b03682.
- 14 Sheng L, Wang Q Q, Liu X, *et al.* Suppressing electrolyte-lithium metal reactivity via Li^+ -desolvation in uniform nano-porous separator[J]. *Nature Communications*, 2022, **13**: 172. DOI: 10.1038/s41467-021-27841-0.
- 15 Chen L N, Xue P, Liang Q, *et al.* A single-ion polymer composite electrolyte via *in situ* polymerization of electrolyte monomers into a porous MOF-based fibrous membrane for lithium metal batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, **5**(3): 3800-3809. DOI: 10.1021/acsaem.2c00282.
- 16 Shen J L, Lei Z W, Wang C Y. An ion conducting ZIF-8 coating protected PEO based polymer electrolyte for high voltage lithium metal batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **447**: 137503. DOI: 10.1016/j.cej.2022.137503.
- 17 Deng L X, Cai C Y, Huang Y Z, *et al.* *In-situ* MOFs coating on 3D-channeled separator with superior electrolyte uptake capacity for ultrahigh cycle stability and dendrite-inhibited lithium-ion batteries[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, **329**: 111544. DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111544.
- 18 虞鸣, 刘泽鹏, 刘莎, 等. 利用辐射法在四氢吡喃水溶液中对金属有机框架 MIL-101(Cr) 进行表面改性[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2023, **41**(1): 010201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0098.

- YU Ming, LIU Zepeng, LIU Sha, *et al.* Surface modification of MIL-101(Cr) metal-organic framework in tetrahydropyran aqueous solution by radiolytic method [J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2023, **41**(1): 010201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0098.
- 19 王欢, 石岑, 尹亮亮, 等. 核医学废水中镧-177分离用磁性金属有机框架淀粉样纤维气凝胶的制备与吸附性能[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2025, **43**(4): 040202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0028.
- WANG Huan, SHI Cen, YIN Liangliang, *et al.* Preparation and adsorption performance of magnetic metal-organic framework amyloid fibril aerogel for the separation of lutetium-177 from nuclear medicine wastewater[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2025, **43**(4): 040202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0028.
- 20 Xie M S, Zhang Z Y, Wang Y C, *et al.* *In-situ* radiation-synthesized UiO-66/poly(ionic liquid) gel electrolyte with high conductivity, wide electrochemical window and flame retardancy for high performance lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, **82**: 104551. DOI: 10.1016/j.ensm.2025.104551.
- 21 Gao A J, Li F F, Xu Z, *et al.* Guanidyl-implanted UiO-66 as an efficient catalyst for the enhanced conversion of carbon dioxide into cyclic carbonates[J]. *Dalton Transactions*, 2022, **51**(6): 2567-2576. DOI: 10.1039/d1dt04110j.
- 22 Azzian M I M, Mohamad S F, Abd Rahim N M F H, *et al.* Radiation-induced admicellar graft polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate onto polyvinylidene fluoride membranes using an electron beam accelerator [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2023, **46**(12): 2617-2625. DOI: 10.1002/ceat.202300014.
- 23 Yang L Y, Cao J H, Cai B R, *et al.* Electrospun MOF/PAN composite separator with superior electrochemical performances for high energy density lithium batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, **382**: 138346. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.138346.
- 24 Lu G L, Wei H J, Shen C Q, *et al.* Bifunctional MOF doped PEO composite electrolyte for long-life cycle solid lithium ion battery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(40): 45476-45483. DOI: 10.1021/acsami.2c13613.
- 25 Wang H C, Wang Q, Cao X, *et al.* Thiol-branched solid polymer electrolyte featuring high strength, toughness, and lithium ionic conductivity for lithium-metal batteries [J]. *Advanced Materials*, 2020, **32**(37): e2001259. DOI: 10.1002/adma.202001259.
- 26 Zhang H M, Chen J H, Liu J Q, *et al.* Gel electrolyte with flame retardant polymer stabilizing lithium metal towards lithium-sulfur battery[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, **61**: 102885. DOI: 10.1016/j.ensm.2023.102885.
- 27 Yang H, Liu B T, Bright J, *et al.* A single-ion conducting UiO-66 metal-organic framework electrolyte for all-solid-state lithium batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, **3**(4): 4007-4013. DOI: 10.1021/acsami.0c00410.
- 28 Du M C, He Z B, Zhang Y Q, *et al.* Sustainable release of LiNO₃ from a fluorine-decorated metal-organic framework separator to enable high-performance Li-metal batteries in carbonate electrolytes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, **15**(17): 2403674. DOI: 10.1002/aenm.202403674.
- 29 Lei Z W, Shen J L, Zhang W D, *et al.* Exploring porous zeolitic imidazolate frame work-8 (ZIF-8) as an efficient filler for high-performance poly(ethyleneoxide) -based solid polymer electrolytes[J]. *Nano Research*, 2020, **13**(8): 2259-2267. DOI: 10.1007/s12274-020-2845-2.
- 30 Wang Z T, Zhou H, Meng C F, *et al.* Anion-immobilized and fiber-reinforced hybrid polymer electrolyte for advanced lithium-metal batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2020, **7**(12): 2660-2664. DOI: 10.1002/celec.202000591.
- 31 Lin Z H, Wang Y, Li Y, *et al.* Regulating solvation structure in gel polymer electrolytes with covalent organic frameworks for lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, **53**: 917-926. DOI: 10.1016/j.ensm.2022.10.019.
- 32 Qi X H, Cai D, Wang X L, *et al.* Ionic liquid-impregnated ZIF-8/polypropylene solid-like electrolyte for dendrite-free lithium-metal batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(5): 6859-6868. DOI: 10.1021/acsami.1c23034.
- 33 Wu Z D, Yi Y K, Hai F, *et al.* A metal-organic framework based quasi-solid-state electrolyte enabling continuous ion transport for high-safety and high-energy-density lithium metal batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15**(18): 22065-22074. DOI: 10.1021/acsami.3c00988.