



引用格式:邢雅兰,陈泓州,吴昊,等. 新型全固态聚合物电解质 PEG475 - DMAA 的制备及其电化学性能研究[J]. 轻工学报,2018,33(5):69 - 76.

中图分类号:TM912.9 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2018.05.009

文章编号:2096-1553(2018)05-0069-08

新型全固态聚合物电解质 PEG475 - DMAA 的制备及其电化学性能研究

Study on preparation and electrochemical performance of new all-solid-state polymer electrolyte PEG475-DMAA copolymer

邢雅兰,陈泓州,吴昊,熊刚毅,张世超

XING Yalan, CHEN Hongzhou, WU Hao, XIONG Gangyi, ZHANG Shichao

北京航空航天大学 材料科学与工程学院,北京 100191

School of Materials Science and Engineer, Beihang University, Beijing 100191, China

关键词:

锂离子电池;全固态
聚合物电解质;
PEG475 - DMAA 膜;
光聚合反应

Key words:

lithium ion battery;
all-solid-state polymer
electrolyte;
PEG475-DMAA film;
photo-polymerization

摘要:采用无需有机溶剂的光聚合合成工艺,以聚乙二醇甲基丙烯酸酯(PEG475)为基体、N,N-二甲基丙烯酰胺(DMAA)为交联剂,引入增塑剂丁二腈(SN),制备新型全固态聚合物电解质 PEG475 - DMAA,并对其电化学性能进行测试.结果表明:当 SN 的添加量为 10% (质量分数)时,该电解质体系的离子电导率最大,约为 4×10^{-5} S/cm,相对于聚氧乙烯体系提高了 3 个数量级;该电解质的稳定窗口在 5.0 V 以上,可满足目前使用的电解质体系对电压稳定性的要求;该电解质在 270 °C 附近有良好的热稳定性;由该电解质膜组装的锂离子电池的初始容量较低与商品化锂离子电池还有比较大的差距,未来需进一步提高该电解质膜的离子电导率,改善其电化学循环性能.

收稿日期:2018-07-01

基金项目:国家自然科学基金项目(51774017);北京市自然科学基金项目(2174075)

作者简介:邢雅兰(1986—),女,河北省邯郸市人,北京航空航天大学讲师,博士,主要研究方向为先进能源材料与电化学.

通信作者:张世超(1963—),男,河南省灵宝市人,北京航空航天大学教授,博士生导师,主要研究方向为先进能源材料与电化学.

Abstract: A photo-polymerization synthesis process without organic solvent was used. Polyethylene glycol methacrylate (PEG475) was used as the matrix, N, N dimethyl acrylamide (DMAA) was used as the crosslinking agent, and the plasticizer succinonitrile (SN) was introduced, a new all-solid polymer electrolyte (PEG475-DMAA) was prepared and its electrochemical performance was tested. The results showed that when the addition amount of SN was 10% (mass fraction), the ionic conductivity of the electrolyte system was the largest, about 4×10^{-5} S/cm, which was increased by three orders of magnitude relative to the polyoxyethylene system. The electrochemical stability window was above 5.0 V, which satisfied the voltage stability requirements of the currently-used electrolyte system. The electrolyte had good thermal stability in the range of 270 °C. The lithium ion battery assembled by the electrolyte membrane had a low initial capacity. There was still a big gap with commercial lithium-ion batteries. In the future, it is necessary to further improve the ionic conductivity of the electrolyte membrane and improve the electrochemical cycle performance.

0 引言

电解质是锂离子电池的重要组成部分,具有在正负极之间传输 Li^+ 的作用. 目前使用和研究的锂离子电池电解质包括液态有机电解质、凝胶型聚合物电解质和全固态聚合物电解质^[1]. 商品化的锂离子电池多数使用液态有机电解质和凝胶型聚合物电解质. 液态有机电解质是由有机溶剂和电解质锂盐组成的非水液体电解质,由于其中含有易挥发的易燃性液态有机物,因而存在易着火、爆炸等安全隐患^[2]. 凝胶型聚合物电解质的主要成分与液态有机电解质基本相同,只是将液态有机电解质吸附在凝胶状的聚合物基质上,这虽然避免了漏液的问题,但依然存在与液态有机电解质相同的安全隐患. 全固态聚合物电解质(SPE)通常以聚合物作为基体掺入易解离的锂盐制得,不含有液态有机电解质,具有不漏液、安全和柔性设计等优点,用固态电解质代替液体电解质是获得高能量密度、安全和长循环寿命的全固态锂电池的根本途径^[3-4].

传统的全固态聚合物电解质主要为聚氧乙烯(PEO)基电解质,它的导电过程是 Li^+ 不断与 PEO 链上的醚氧基发生络合-解络合反应,通过 PEO 的链段运动实现 Li^+ 的迁移^[5]. 但是, PEO 本身容易结晶, Li^+ 在晶相中的传播速

度比在无定形相中低大约二三个数量级,同时锂盐在 PEO 无定相中的溶解度较低,载流子数目少, Li^+ 迁移数小,这两个原因导致传统的全固态聚合物电解质的室温电导率较低,基本在 10^{-8} S/cm 数量级^[6-7].

目前,大量研究都围绕如何克服 PEO 的结晶进而提高聚合物电解质离子电导率来进行,常用的方法有三种:第一种是交联反应,通过拓扑结构的高熵固定结构来抑制 PEO 结晶,从而提高电解质的热稳定性和机械强度^[8], 聚合物基体交联后,受限的聚合物链段从结构上阻止了 PEO 结晶过程;第二种是共聚反应^[9], 研究者先后采用嵌段共聚^[10-11] 和接枝共聚^[12-13] 来制备新型聚合物电解质基体,以降低其结晶性和增加离子的络合形式;第三种是从分子结构设计出发,将电解质的聚合物基体制成梳状结构. PEO 结构规整,两端并没有活性基团,使得在实验室对 PEO 进行交联、共聚、梳状分子结构设计都十分困难. 有文献报道侧链为 PEG 的聚合物电解质表现出橡胶态,足够的自由体积使得 Li^+ 更容易迁移^[14-15]. 聚乙二醇甲基丙烯酸酯(PEG475)由于其结构存在类似于 PEO 的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 链段,可以用作锂离子电池聚合物电解质的基体,并且具有类似结构的聚合物电解质体系已有文献报道^[16-17]. N,N-二甲基丙烯酰胺(DMAA)可与丙烯酸类单体、苯乙

烯、醋酸乙烯等共聚,容易生成高聚合度的聚合物,聚合引发条件要求不高,聚合工艺相对简单,因此,可以选择 DMAA 作为交联共聚单体来合成共聚电解质体系.同时,丁二腈(SN)具有较高的熔点、极性和溶解盐的能力,常用来作为聚合物电解质的添加剂——固体增塑剂,并且它具有比液体增塑剂更高的安全性能.

鉴于此,本研究拟选择带有活性基团的 PEG475 作为基体、DMAA 作为交联剂,通过共聚反应制备梳状基体全固态聚合物电解质 PEG475 - DMAA,用丁二腈(SN)对其进行改性,考察其离子电导率、电化学稳定窗口、热稳定性等性能,以期获得性能优于 PEO 的电解质体系.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂:聚乙二醇甲基丙烯酸酯(PEG475),无水高氯酸锂(LiClO_4),分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司产;N,N-二甲基丙烯酰胺(DMAA)(分析纯),国药集团化学试剂有限公司产;丁二腈(SN)(分析纯),阿法埃莎(中国)化学有限公司产;钴酸锂,北大先行科技产业有限公司产;1173 光引发剂,北京英力科技发展有限公司产.

主要仪器:MUA-165 型紫外灯,台湾嘉铭工业器材有限公司产;CHI-660D 型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司产;BT2000 型电池充放电测试设备,阿滨仪器(天津)有限公司产;GT-TS-2000 型电子拉伸机,台湾高铁(Gotech)公司产;STA 200PC 型热重分析仪,德国耐驰机械仪器有限公司产;FTIR Spectrum GX 型 FTIR 光谱仪,德国 Bruker 公司产;CT 2001 型蓝电电池充放电测试仪,武汉蓝电电子股份有限公司产.

1.2 聚合物电解质膜的制备

电解质前驱体的制备:先称取 PEG475 液

体 0.6 g 于玻璃瓶中,接着加入 LiClO_4 0.106 g,在 N_2 保护下进行磁力搅拌直至体系形成均一的溶液.然后向该体系加入交联剂聚 DMAA 0.02 g,不同比例的增塑剂 SN(0 ~ 0.024 g 之间),继续磁力搅拌至形成均一的透明溶液后,滴入光引发剂 1173(0.02 g),搅拌均匀后得到透明均相的可聚合前驱体.根据 SN 与 PEG475 的比例,制备 SN 添加量分别为 0%,10%,20%,30%,40%(如无特指,均为质量分数)的 5 个样品.

电解质膜的制备:用移液枪取出 100 μL 前驱体溶液滴入自制的圆形光聚合模具中(模具上层盖子由可穿透紫外线的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)层与光滑的低密度聚乙烯(LDPE)层组成,对电解质膜起到保护作用),将模具放在紫外灯下固化 5 ~ 10 min,使得透明前驱体溶液在紫外光的照射下发生光聚合反应,固化成自支撑的大分子电解质膜.然后将这个胶状共聚物电解质连同模具放在 80 $^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中加热 12 h,使之完全反应,最终得到直径为 16 mm 和厚度为 200 μm 的聚合物固体电解质膜,保存在 Ar 气氛中.

1.3 性能表征

采用 FTIR 光谱仪测试分析聚合物电解质材料的结构,扫描波数为 400 ~ 4000 cm^{-1} .通过热重分析测试电解质材料的热稳定性,测试温度范围为室温到 400 $^\circ\text{C}$,升温速率为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$,保护气体为氩气.

使用电化学工作站测试聚合物电解质材料的室温离子电导率:将电解质组装成 SS(不锈钢)|SPE(固态聚合物电解质)膜|SS结构的扣式电池,设置电压幅值为 5 mV,频率范围为 1 MHz ~ 1 Hz.根据交流阻抗谱图找到电解质膜本体电阻,继而根据离子电导率公式计算体系的室温离子电导率

$$\delta = D / (SR)$$

其中, D 为膜的厚度, S 为膜的面积, R 为用交流阻抗法测得的膜的阻抗。

利用线性扫描法 LPS (linear potential scan) 测定聚合物电解质的电化学窗口, 比较其耐氧化能力. 组装的扣式半电池结构为 Li/SPE/SS, 扫描速率为 1 mV/s, 扫描范围 2.5 ~ 6 V, 测试温度 25 °C, 向阳极方向进行线扫, 直到响应电流迅速增大为止, 选取此电位为电化学稳定窗口极限。

用蓝电电池充放电测试仪进行电池性能的测试. 将电解质膜装配成扣式电池, 扣式电池正极材料为钴酸锂, 负极材料为金属锂片. 扣式电池装配在充满 Ar 的手套箱中进行, 装配次序从下到上依次是 LIR2032 负极壳、金属锂、固体电解质、正极极片、不锈钢垫片、不锈钢弹片、正极壳。

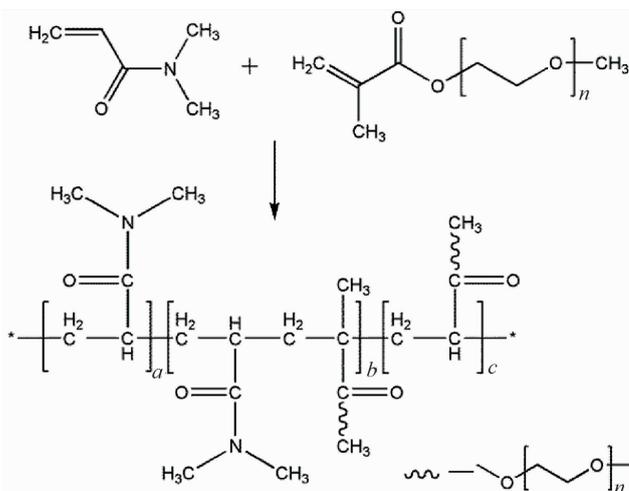
2 结果与分析

2.1 样品的物性表征

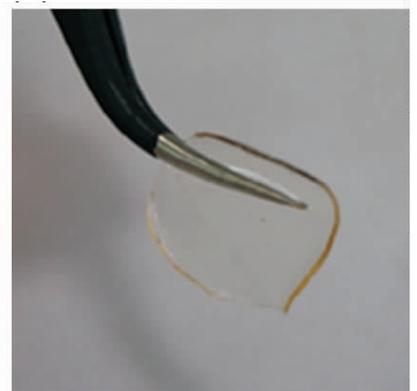
图 1 为全固态聚合物电解质 PEG475 - DMAA 的制备反应历程示意图及其电解质膜的照片. 由图 1a) 可以看出, PEG475 与 DMAA 在

光引发剂的参与下, 通过光聚合反应发生聚合交联, 在磨具中原位合成得到全固态电解质. 由图 1b) 可以看出, 所得电解质膜为透明柔性的膜。

图 2 为全固态聚合物电解质 PEG475 - DMAA 的 FTIR 谱图. 由图 2a) 可以看出, 1107 cm^{-1} 为 PEG475 的侧链—C—O—C—键的拉伸振动峰, 此键在 1252 cm^{-1} 处也有微小的伸缩振动吸收峰, 1735 cm^{-1} 处为酯基—COOR 的拉伸振动峰, 2890 cm^{-1} 为烷基类—C—H 键的振动吸收波段. 1630 cm^{-1} 为 C=C 键振动红外波吸收段, 此处没有明显的红外吸收, 表明 C=C 双键已基本参与共聚反应. 3450 cm^{-1} 为—O—H 键的振动峰, 这表明全固态聚合物电解质的分子结构与设计一致. 由图 2 b) 可以看出, 1125 cm^{-1} 为—C—O—C—键的拉伸振动峰, 也就是 Li^+ 与链段的主要络合点, 随着 SN 的加入, Li^+ 与 O 络合增加, 从而导致—C—O—C—键能减弱, 使得拉伸振动峰向低波数移动, 表现为红移. 由图 2c) 可以看出, 1735 cm^{-1} 为—O—C=O—键的拉伸振动峰, 随着 SN 的加入, 此键的振动并没有发生明显变化, 表明 Li^+ 未与羧基中的 O 络合。



a) PEG475-DMAA的制备反应历程示意图



b) PEG475-DMAA聚合物电解质膜的照片

图 1 全固态聚合物电解质 PEG475 - DMAA 的制备反应历程示意图及其电解质膜的照片

Fig. 1 Schematic illustration of the reaction process to prepare all-solid-state PEG475-DMAA electrolyte and image of it's electrolyte membrane

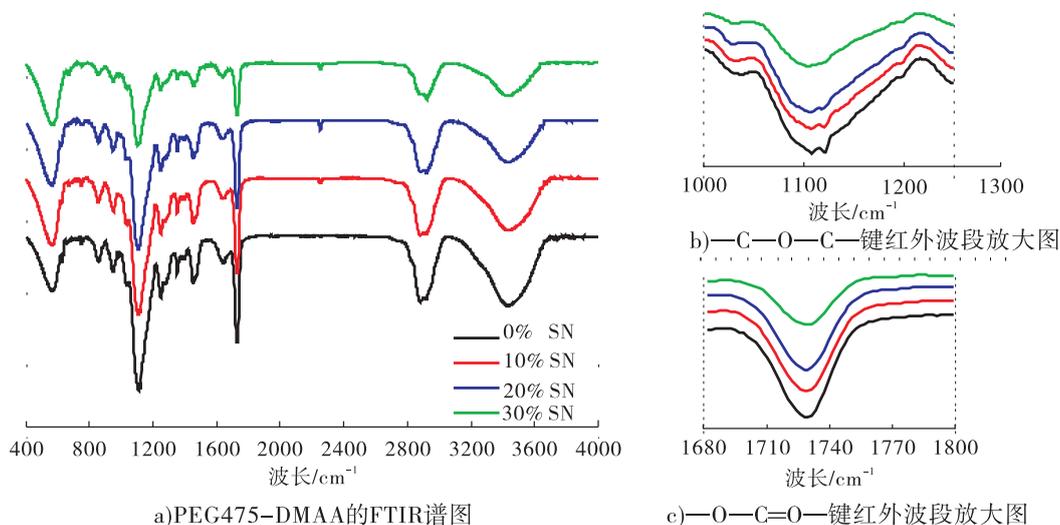


图2 全固态聚合物电解质 PEG475 - DMAA 的 FTIR 谱图

Fig. 2 The FTIR spectra of solid-state polymer electrolyte PEG475-DMAA

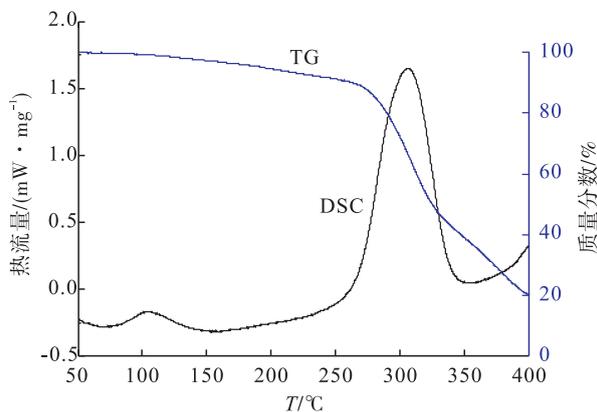


图3 PEG475 - DMAA + 10% SN 电解质体系的 TG-DSC 曲线

Fig. 3 TG-DSC curves of polymer electrolyte PEG475-DMAA + 10% SN

通过热重分析表征电解质材料的热稳定性,图3为 PEG475 - DMAA + 10% SN 体系的 TG-DSC 曲线.由图3可以看出,在 270 °C 左右,电解质膜的重量发生急剧减少,同时伴随明显的吸热峰,表明此时聚合物发生了分解,验证了该电解质膜在 270 °C 范围内有良好的热稳定性,以上表明该电解质膜应用于锂离子电池可以有效提高电池的安全性.

2.2 样品的电化学性能测试结果

图4为全固态聚合物电解质 PEG475 -

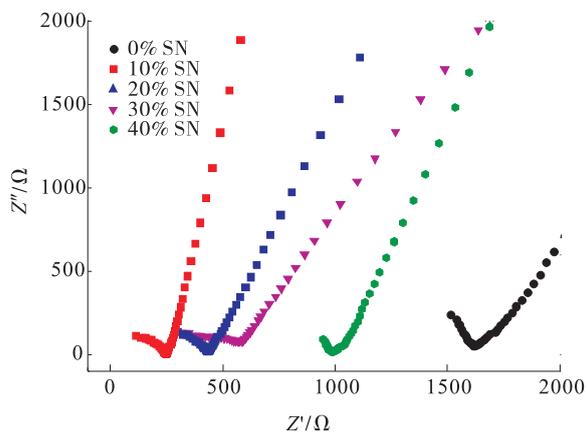


图4 全固态聚合物电解质 PEG475 - DMAA 体系的室温交流阻抗谱图

Fig. 4 The impedance spectra of polymer electrolytes PEG475-DMAA at room temperature

DMAA 体系的室温交流阻抗谱图.由图4可以看出,制备的全固态聚合物电解质 PEG475 - DMAA 体系的室温阻抗为 1600 Ω,纯的 PEO 体系为 150 000 Ω,此体系的提升效果明显,随着 SN 的引入,此体系的电阻在逐渐变小,并且随着 SN 添加量的增加,体系电阻逐渐变小,而阻抗又会增大.这是由于 SN 的加入使得聚合物体系的结晶度降低,有利于链段的运动和离子电导率的提高.对于此体系,由于 PEG475 为溶

剂,SN 在其中的溶解量有限,随着 SN 添加量的增加,此体系逐渐出现难以溶解的 SN,不利于离子的传输. 根据离子电导率计算公式,当 SN 的添加量为 10% 时,此体系获得的最大离子电导率约为 4×10^{-5} S/cm,相对于 PEO 体系提高了 3 个数量级.

对全固态聚合物电解质 PEG475 - DMAA 膜的交流阻抗和离子电导率随温度的变化关系进行考察,结果如图 5 所示. 由图 5 可知,该体系在离子电导率比较低的情况下,得到的交流阻抗谱图在高频区出现一段比较完整的半圆;随着温度的升高,对应的电解质体系的离子电导率逐渐升高,典型的交流阻抗谱图其高频区仅出现一部分圆弧或者不出现圆弧. 从图 5a) 可以看出,电解质膜的本体电阻随着温度的升高而迅速变小,当温度达到 323 K 时,体系的阻抗为 20 Ω ,离子电导率为 5×10^{-4} S/cm. 从图 5b) 可以进一步看出,温度对体系的影响变化趋势一致,温度显著增加了链段运动的速度和 Li^+ 的迁移速度,这对离子电导率的提高有巨大的贡献. 同时可以看出,聚合物电解质在中高温条件下的离子电导率接近有机液体电解质,考虑到普通的液体电解质在中高温环境下容易产生

热效应,尤其是有机物的挥发、汽化等存在一定的安全隐患,所以对于在中高温环境使用的锂离子电池来说,全固态聚合物电解质更具有优势.

通过电化学扫描测定固态聚合物电解质 PEG475 - DMAA 膜的电化学稳定窗口,了解电解质的稳定性. 图 6 为固态聚合物电解质 PEG475 - DMAA 膜组成的半电池的电流 - 电压响应曲线. 由图 6 可以看出,对于未添加 SN 的电解质体系,当电极电位升高到 5.4 V 时才出现明显的氧化电流,表明该电解质体系的电化学稳定窗口在 5.4 V 左右. 目前实际应用的电解质膜的电化学稳定窗口在 4.5 V 左右,这表明该固态聚合物电解质体系具有更好的电化学稳定性. 另外,引入一定数量的 SN 后,电解质体系的电化学稳定窗口有所降低,为 5.2 V 左右,联系离子电导率的结果可知,SN 的引入提高了聚合物电解质膜的离子电导率,但降低了其结晶性,从而降低了其电化学稳定性.

为了进一步验证固态聚合物电解质 PEG475 - DMAA 膜在锂离子电池中的工作性能,将制备的 PEG475 - DMAA 膜与商业化的正极材料钴酸锂、负极金属锂片组成扣式电池,进行充放电循环测试. 图7为室温下全固态聚合

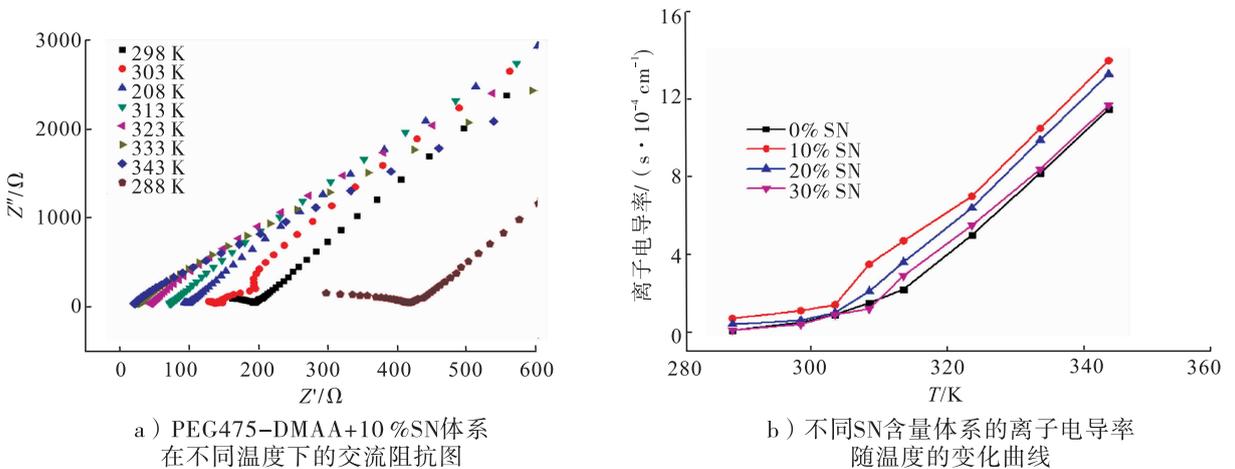


图 5 全固态聚合物电解质 PEG475 - DMAA 膜的交流阻抗图和离子电导率随温度的变化曲线

Fig. 5 The impedance spectra of all-solid-state PEG475-DMAA film and plots of temperature dependences of the ionic conductivities

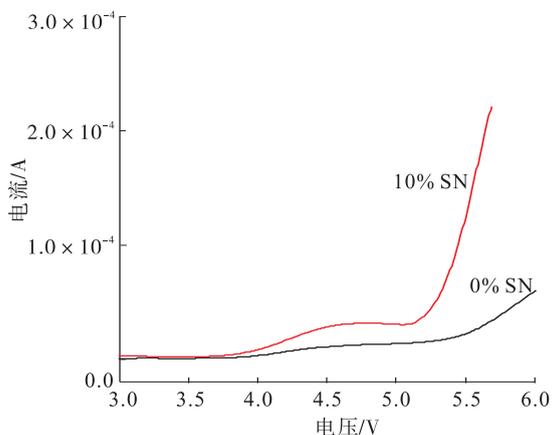


图6 全固态聚合物电解质 PEG475 - DMAA 膜组成的 Li|SPE|SS 半电池的线性扫描曲线
Fig. 6 The linear scan voltammetry curve of Li|SPE|SS half cell composed of all-solid-state polymer electrolyte PEG475-DMAA film

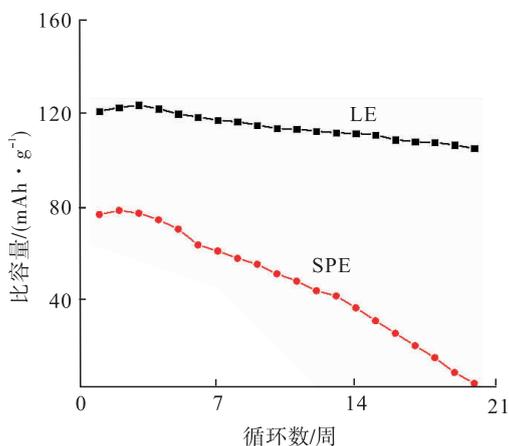


图7 室温下全固态聚合物电解质锂离子电池与液态锂离子电池循环稳定性对比曲线
Fig. 7 Comparison curve of cycle stability of all-solid-state polymer electrolyte lithium ion battery and liquid lithium ion battery at room temperature

物电解质锂离子电池与液态锂离子电池循环稳定性的对比曲线,其中,LE 为液态锂离子电池, SPE 为制备的 PEG475 - DMAA + 10% SN 体系组装的全固态聚合物电解质锂离子电池. 液态锂离子电池测得的电极材料比容量在 120 mAh/g 左右,接近钴酸锂的理论比容量,循

环 20 周后衰减到 10^3 mA/g. 全固态聚合物电解质锂离子电池的初始比容量仅 80 mAh/g 左右,明显小于钴酸锂的理论比容量,同时循环 20 周后,比容量衰减到 0. 这主要是由于固态电解质锂离子电导率较低,固态电解质/电极界面接触电阻大于液态电解质/电极界面,充放电过程中 Li^+ 容易在界面堆积,破坏活性材料的结构,降低其循环稳定性.

3 结论

本文以 PEG475 为基体、DMAA 作为交联剂,通过光聚合合成工艺制备了梳状基体全固态聚合物电解质 PEG475 - DMAA(制备过程和产物均不含液体有机电解质),并用丁二腈(SN)对其进行改性,得到了透明、有柔性的电解质膜,通过考察其离子电导率、电化学稳定窗口、热稳定性等性能得出:SN(添加量为 10%)的引入,使该电解质体系的室温离子电导率得到较大提高,达到 4×10^{-5} /cm,相对于 PEO 体系提高了 3 个数量级;该电解质的电化学稳定窗口达到 5.0 V 以上,可满足目前使用的电解质体系对电压稳定性的要求;此体系热分解温度为 270 °C,具有良好的热稳定性,可以有效提高锂离子电池的安全性. 但是该电解质膜与钴酸锂电池组成半电池后,与有机电解液电池相比,该锂离子电池的容量较低,未来还可以进一步提高其离子电导率,改善其电化学循环性能.

参考文献:

- [1] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359.
- [2] 范欢欢,周栋,范丽珍,等. 现场聚合制备锂离子电池用凝胶聚合物电解质研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(2), 134.
- [3] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries[J]. Nature, 2008, 451(7179): 652.

- [4] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 22(3):587.
- [5] WRIGH P V. Polymer electrolytes—the early days [J]. *Electrochim Acta*, 1998, 43(10/11):1137.
- [6] CHU P P, JEN H P, LO F R, et al. Exceedingly high lithium conductivity in novolac type phenolic resin/PEO blends [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(14):4738.
- [7] SENGWA R J, DHATARWAL P, CHOUDHARY S. Role of preparation methods on the structural and dielectric properties of plasticized polymer blend electrolytes: correlation between ionic conductivity and dielectric parameters [J]. *Electrochim Acta*, 2014, 142:359.
- [8] DJURADO D, CURTET J P, BÉE M, et al. Systematic study of the structure of alternate pyromellitimide-PEO copolymers: influence of the chain flexibility [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(4):1497.
- [9] GUILHERME L A, BORGES R S, MORAES E M S, et al. Ionic conductivity in polyethylene-b-poly (ethylene oxide)/lithium perchlorate solid polymer electrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(4):1503.
- [10] SAIKIA D, WU H Y, PAN Y C, et al. Highly conductive and electrochemically stable plasticized blend polymer electrolytes based on PVdF-HFP and triblock copolymer PPG-PEG-PPG diamine for Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(5):2826.
- [11] SADOWAY D R. Block and graft copolymer electrolytes for high-performance, solid-state, lithium batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 129(1):1.
- [12] HU Q, OSSWALD S, DANIEL R, et al. Graft copolymer-based lithium-ion battery for high-temperature operation [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(13):5604.
- [13] HOU W H, CHEN C Y, WANG C C, et al. The effect of different lithium salts on conductivity of comb-like polymer electrolyte with chelating functional group [J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(6):679.
- [14] JIANG H, FANG S. All solid-state comb-like network polymer electrolytes based on poly (methylsiloxane) [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(1):673.
- [15] LIANG Y H, WANG C C, CHEN C Y. Comb-like copolymer-based gel polymer electrolytes for lithium ion conductors [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 176(1):340.
- [16] AYDIN H, ENEL M, ERDEMI H, et al. Inorganic-organic polymer electrolytes based on poly (vinyl alcohol) and borane/poly (ethylene glycol) monomethyl ether for Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(3):1425.
- [17] CHOI N S, RYU S W, PARK J K. Effect of tris (methoxy diethylene glycol) borate on ionic conductivity and electrochemical stability of ethylene carbonate-based electrolyte [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(22):6575.