

柔性聚合物电解质的制备及其电化学性能

马先果¹, 邹树良², 邓正华³

(1. 贵州理工学院 化学工程学院, 贵州 贵阳 550003; 2. 贵州理工学院 食品药品制造工程学院, 贵州 贵阳 550003; 3. 中国科学院成都有机化学研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 以不同质量比的丙烯酸甲酯 (MA) 和丙烯腈 (AN) 为单体, 聚乙烯醇 (PVA) 为分散剂, 采用绿色环保的改性乳液聚合法制得聚合物乳液, 将聚合物乳液流延涂布制得柔性聚合物膜, 进一步采用电解液浸润法制得系列柔性聚合物电解质膜 (S₁、S₂、S₃ 和 S₄)。通过傅里叶红外光谱仪 (FTIR)、扫描电镜 (SEM)、力学性能测定、热分析、交流阻抗 (EIS) 和充放电测试对材料的物理化学性能进行了表征。结果表明: 当 $m(\text{MA}) : m(\text{AN}) = 23 : 2$ (S₂) 时, 聚合物膜的抗拉强度为 14.3 MPa, 断裂伸长率为 248%, 25 °C 时的离子电导率为 0.95 mS/cm。分别以 LiCoO₂ 为正极、金属锂为负极, 天然石墨为正极、金属锂为负极制备 CR2032 扣式锂离子电池并测试其循环伏安性能和充放电性能, 4 次循环伏安测试发现峰电位均无明显变化, 0.1 C 倍率下, 首次放电比容量分别为 142 和 307 mA·h/g, 50 次循环后分别为 135 和 323 mA·h/g, 1.0 C 倍率下, LiCoO₂ 的放电比容量为 134.3 mA·h/g, 说明所制备的材料具有较好的电化学性能。

关键词: 柔性凝胶电解质膜; 锂离子电池; 力学性能; 有机电化学与工业

中图分类号: TQ314 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2018) 07-1208-08

Synthesis and Electrochemical Performance of Flexible Polymer Electrolyte

MA Xian-guo¹, ZOU Shu-liang², DENG Zheng-hua³

(1. School of Chemical Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, Guizhou, China; 2. School of Food and Drug manufacturing Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, Guizhou, China; 3. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, Sichuan, China)

Abstract: A series of emulsions were synthesized by an eco-friendly emulsion polymerization with different mass ratio of methyl acrylate (MA) and acrylonitrile (AN) as monomers, polyvinyl alcohol (PVA) as a stabilizer. Then, flexible polymer membranes were prepared by flow coating method. Subsequently, the resulting membranes were immersed into lithium ion electrolyte. Finally, four flexible polymer electrolyte membranes (S₁, S₂, S₃ and S₄) were obtained. The physicochemical property of the prepared materials were characterized by Fourier transform infrared (FTIR), scanning electron microscope (SEM), mechanical strength measurements, thermal analysis, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and charge-discharge test. The results showed that the prepared polymer membrane S₂ possessed a mechanical strength of 14.3 MPa and elongation of 248% with ionic conductivity of 0.95 mS/cm at 25 °C when the mass ratio of MA to AN was 23 : 2. The electrochemical performances of lithium ion batteries using membrane S₂ as separator, lithium as anode and LiCoO₂ or natural graphite as cathode were studied by cyclic voltammetry (CV), and charge/discharge technique. There was no significant change in the peak potential after 4 cycles. The LiCoO₂ as cathode active material had an initial discharge capacity of 142 mA·h/g, while the graphite as cathode active material possessed an initial discharge capacity of 307 mA·h/g, and their corresponding discharge capacity were 135 and 323 mA·h/g after 50 cycles at 0.1 C rate. The battery delivered a discharge capacity of 134.3 mA·h/g based on the LiCoO₂ active material in the cathode at 1.0 C rate, indicating that the prepared material exhibited excellent electrochemical performances.

收稿日期: 2017-06-03; 定用日期: 2017-11-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170464

基金项目: 国家自然科学基金 (51603049); 贵州省自然科学基金 (黔科合 J 字[2015]2059, 黔科合 J 字[2015]2069)

作者简介: 马先果 (1984—), 女, 副教授, 博士, 电话: 0851-88210646, E-mail: maxianguo@git.edu.cn.

Key words: flexible gel polymer electrolyte; lithium ion battery; mechanical property; electro-organic chemistry and industry

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (51603049); Natural Science Foundation of Guizhou Province (No. qianke he J zi [2015]2059, No. qianke he J zi [2015]2069)

能源的可持续发展是当今人类密切关注和迫切需要解决的问题, 高效绿色的储能体系是解决这一问题的有效手段^[1-2]。随着折叠或可弯曲便携式电子产品、形状多样可卷绕设备和可植入医疗设备的快速发展, 柔性储能装置受到广泛关注^[3-4]。传统的锂离子电池由于电解液的流动性限制了其大小和形状设计, 不能满足柔性电子产品对高柔韧性和可加工性的要求, 因此, 需要使用合适的固态或凝胶电解质。但固态电解质的最大缺点是室温下离子电导率很低 (1.0×10^{-6} S/cm), 而凝胶聚合电解质 (GPEs) 是将传统电解液嵌在聚合物中或固定在聚合物基体中, 电解液可提供较高的离子电导率, 聚合物骨架能提供良好的机械强度和柔韧性。但是随着电解液加入量的增大, 凝胶电解质的力学强度有所下降, 不能实现力学性能和电化学性能的统一^[5]。

科研人员通过共混^[6]、交联^[7-9]和无机填料掺杂^[10]等手段来提高 GPEs 的机械稳定性, 但会导致离子电导率降低。Croce^[11]等采用纳米粉末掺杂聚合物电解质膜, 以期用无机颗粒的网络结构提高聚合物膜的机械稳定性; Lee 等利用 SiO₂ 纳米颗粒和聚合物基材聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 改善聚合物膜的力学性能及电化学性能^[12], 但 PET 等基材的引入对电池界面稳定性有一定影响, 且会降低电池的能量密度。因此, 需要发展新技术获得综合性能优异的聚合物电解质膜。

本文以聚乙烯醇 (PVA) 为胶体保护剂, 丙烯酸甲酯 (MA) 和丙烯腈 (AN) 为单体, 采用绿色环保的改性乳液聚合方法制备聚合物膜, 利用 FTIR、SEM、力学性能测试、热分析、电化学工作站对其结构、形貌、热稳定性及电化学性能进行了考察, 以期制备出力学性能和电化学性能优异的柔性聚合物电解质膜。

1 实验部分

1.1 主要试剂

MA、AN、亚甲基双丙烯酰胺 (MBA)、过硫酸铵 (APS), AR, 成都市科龙化工试剂厂, 两种单体使用前经减压蒸馏除去阻聚剂; PVA, 牌号 1799, 醇解度 99% 以上, 相对分子质量 $M_w=72000$, 中国石化; 1 mol/L 的 LiPF₆/EC (碳酸亚乙酯)/DEC (碳酸二甲酯)/DMC (碳酸二乙酯) (体积比 1 : 1 :

1) 电解液, 简称 LBC305, 深圳新宙邦科技股份有限公司; 金属锂片, 电池级, 成都建中锂电池有限公司; 钴酸锂 (LiCoO₂) 和天然石墨, 电池级, 湖南瑞翔新材料股份有限公司; 导电炭黑 (SUP-P), 瑞士 TIMCAL 有限石墨公司; 粘合剂 LA132, 成都茵第乐能源科技有限公司; 聚烯烃 PP 膜 (厚度 20 mm), 日本 Tonen 化学公司。

1.2 合成

PVA 水溶液 [$w(\text{PVA})=10\%$] 的制备: 将 10 g PVA 放入装有冷凝管和机械搅拌的三口烧瓶中, 加入 90 g 去离子水后, 置于 95 °C 水浴中加热并搅拌至聚合物完全溶解, 冷却至室温, 待用。

不同聚合物电解质膜的原料配比见表 1。反应前通入 N₂ 以除去 PVA 水溶液 [$w(\text{PVA})=10\%$] 中的氧气, 30 min 后采用蠕动泵将不同质量比 (见表 1) 的 MA、AN 混合单体共 32 g、交联剂 MBA 0.32 g 和引发剂 APS 0.16 g、去离子水 88 g 缓慢加入到 80 g $w(\text{PVA})=10\%$ 的水溶液中, 反应温度为 65 °C, 反应时间 8 h。随后将温度升至 80 °C, 并保持 1 h 以除去未反应的单体和引发剂等杂质, 自然冷却至室温, 得到白色聚合物乳液 P(MA-co-AN)/PVA。此方法得到的聚合物乳液, 凝胶率低于 2%, 产品收率约为 96%^[13]。实验条件完全相同情况下, 以 MA 为单体, 得到聚合物乳液 PMA/PVA。

将得到的聚合物乳液经 400 目滤网过滤后除去极少量凝胶颗粒, 采用流延涂覆的方式将其涂布在洁净的 PET 基材上, 60 °C 干燥后除去 PET 基材, 得到聚合物膜。把聚合物膜置于 80 °C 真空干燥 12 h 后, 浸入锂离子电解液中室温活化 12 h, 得到柔性聚合物电解质膜。根据 MA 与 AN 质量比的不同制备出系列聚合物电解质膜, 分别标记为 S₁、S₂、S₃ 和 S₄。由于样品 S₄ 玻璃化转化温度为 96 °C, 膜非常脆, 成膜性差, 后续实验并未对其进行表征。

表 1 聚合物膜的组成及表现柔韧性
Table 1 Component and flexibility of polymer membranes

样品编号	$m(\text{MA}) : m(\text{AN})$	柔韧性
S ₁	100 : 1	柔韧性好但发粘
S ₂	23 : 2	柔韧性良好
S ₃	83 : 17	柔韧性一般, 较脆
S ₄	0 : 32	非常脆

1.3 性能测试

采用美国 Perkin-Elmer 公司生产的 Spectrum

Two 型傅里叶变换红外光谱仪对制备的聚合物乳液进行红外光谱测试;用日本 Hitachi 公司生产的型号为 S-4800 的场发射扫描电子显微镜对聚合物膜进行形貌表征;采用美国 TA 公司 Q20 和德国 NETZSCH 公司 NETZSCH TG 209 F1 分别对聚合物膜进行示差扫描量热 (DSC) 和热失重 (TG) 测试。其中, DSC 测试温度 $-80\sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; TG 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, N_2 流速 $30\text{ mL}/\text{min}$; 利用济南兰光智能电子拉力试验机测试聚合物膜的抗拉强度、断裂伸长率和柔韧性;采用英国 Solartron 公司 Solartron 1260+1287 型电化学阻抗仪测试聚合物电解质膜的本体电阻和电化学阻抗谱随存放时间的变化。以不锈钢片分别为正、负极, 组装 CR2032 扣式电池, 振幅 10 mV , 频率范围 $1\sim 1\times 10^6\text{ Hz}$, 膜厚度采用济南兰光 Labthink CHY-C2 测厚仪测定。通过公式 (1) 计算柔性聚合物膜的离子电导率 (σ)。

$$\sigma = \frac{L}{R_b A} \quad (1)$$

式中: L 为聚合物电解质膜的厚度, cm ; A 为测试电极的有效面积, cm^2 ; R_b 为测得电解质膜的体电阻, Ω 。

电化学阻抗谱随存放时间 R_b (电解液的本体电阻)、 R_f (钝化膜的电阻)、 R_{ct} (聚合物电解质膜的电荷转移电阻) 的计算是依据聚合物电解质膜等效电路图, 利用 Solartron 1260+1287 电化学阻抗仪中 Zplot 软件进行拟合得到的。

1.4 电极的制备及电化学性能测试

将活性物质 LiCoO_2 、导电剂 Sup-P、粘合剂 LA132 按质量比 $96.0:2.2:1.8$ 混合, 以去离子水为分散剂, 球磨混合均匀, 涂布于集流体铝箔上, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 12 h 后得到正极片, 并裁剪成直径为 14 mm 的圆片, 备用。天然石墨、导电剂 Sup-P 和粘合剂 LA132 以质量比为 $96:1:3$ 混合, 以去离子水为分散剂, 球磨混合均匀, 涂布于集流体铝箔上, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 8 h 后得到正极片, 并裁剪成直径为 14 mm 的圆片, 备用。 LiCoO_2 极片、天然石墨极片分别与金属锂片、 S_2 聚合物膜、 $1\text{ mol}/\text{L}$ 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DEC}/\text{DMC}$ 电解液, 在氩气气氛手套箱中装配成 CR2032 扣式电池 $\text{LiCoO}_2/\text{GPE}/\text{Li}$ 和天然石墨/ GPE/Li 。用瑞士万通 Autolab 电化学工作站分别测试其循环伏安曲线。其中, $\text{LiCoO}_2/\text{GPE}/\text{Li}$ 半电池的测试电压 $2.8\sim 4.2\text{ V}$, 扫描速率 $0.1\text{ mV}/\text{s}$, 天然石墨/ GPE/Li 半电池电压测试范围 $0\sim 2.0\text{ V}$, 扫描速率 $0.1\text{ mV}/\text{s}$; 充放电数据采用 NewareBTS-5 V/5 mA 高精度电池测试系统对实验电池进行充放电循环测试, $\text{LiCoO}_2/\text{GPE}/\text{Li}$ 和天然石墨/ GPE/Li 充放电电压分别为 $3.0\sim 4.2\text{ V}$ 和 $0\sim 1.5\text{ V}$, 测试温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱测试

聚合物乳液 PVA, PVA/PMA 和 P(MA-co-AN)/PVA 的 FTIR 曲线如图 1 所示。

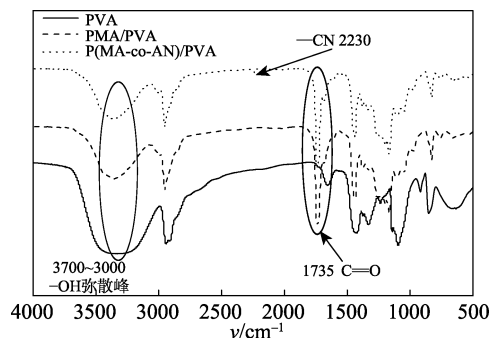


图 1 不同聚合物乳液的 FTIR 曲线

Fig. 1 FTIR spectra of PVA, PVA/PMA and P(MA-co-AN)/PVA

从图 1 可以看出, PVA 中 O—H 在 3350 和 1650 cm^{-1} 处有较大的弥散型伸缩振动峰, 这主要归因于 PVA 分子间或分子内氢键的缔合作用。 2930 cm^{-1} 处为 C—H 的伸缩振动吸收峰。PVA/PMA 聚合物中无 MA 的 C=C 的特征吸收峰, 酯基的 C=O 伸缩振动和 PVA 中的 C—H 伸缩振动吸收峰分别在 1735 和 2930 cm^{-1} 处。聚合物 P(MA-co-AN)/PVA 相对于纯的 PVA, O—H 吸收峰变得相对尖锐, 这表明乳液聚合生成的胶体粒子降低了 PVA 分子间或分子内的氢键缔合作用; C=C 在聚合物膜中并未体现, 而在 1735 和 2230 cm^{-1} 处的强吸收峰分别对应于酯羰基的振动吸收峰和 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 的特征吸收峰, 说明 MA 和 AN 的反应产物是通过双键断裂形成的共聚物^[14]。

2.2 SEM 测试

商品化聚烯烃 PP 膜和柔性聚合物电解质膜 S_2 的扫描电镜见图 2。

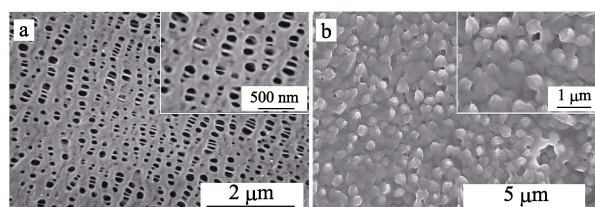


图 2 商品化聚烯烃 PP 膜 (a) 和 S_2 膜的扫描电镜图
Fig. 2 SEM images of commercialized PP separator (a) and flexible polymer membrane (b)

从图 2 可以看出, 柔性聚合物膜与商品化的聚烯烃 PP 膜呈现完全不同的形貌特征, 聚烯烃隔膜表面均匀分布一些长条状的微孔 (图 2a), 而柔性聚

合物膜是由胶体粒子, 以及附着在胶体粒子表面的 PVA 聚合物相互构筑而成 (图 2b), 胶体粒子与胶体粒子间有一定的孔结构, 这些孔为锂离子的传输提供了路径, 同时又可以贮存电解液, 有助于提高电解质膜的离子导电性。

2.3 聚合物膜的热性能分析

2.3.1 玻璃化转变温度测定

3 种聚合物电解质膜的玻璃化转变温度曲线见图 3。

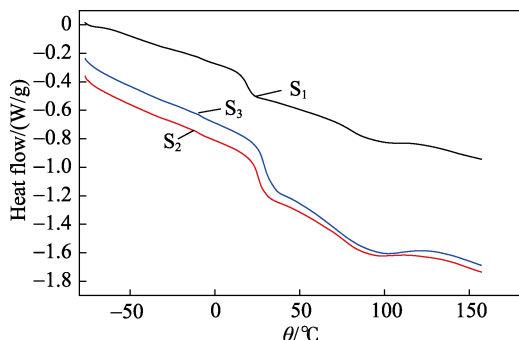


图 3 3 种柔性聚合物膜的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of polymer membranes with different components

从图 3 可以看出, S_1 、 S_2 和 S_3 均有两个玻璃化转变温度, 分别对应聚合物 P(MA-co-AN) 和 PVA, 证实 PVA 并未参与反应。PVA 在乳液聚合过程中具有保护胶体粒子的作用, 在成膜后作为支撑相提供机械强度。随着 AN 含量的增大, 样品中第一个玻璃化转变温度逐渐增大。 S_1 中, 第一个玻璃化转变温度为 18.82 °C, 第二个玻璃化转变温度为 90 °C 左右, 分别对应的是聚丙烯酸甲酯 (PMA) 和 PVA 的玻璃化转变温度^[15-16]; S_2 中, 第一个玻璃化转变温度为 25.58 °C, 该温度高于单体 MA 均聚物的玻璃化转变温度, 低于 AN 均聚物的玻璃化转变温度^[17], 这也从侧面证实了聚合物是两种单体的共聚物; S_3 的两个玻璃化转变温度分别为 29.04 和 90 °C, 随着单体 AN 含量的增加, 玻璃化转变温度有所提高, 但是室温情况下聚合物膜较脆。因此, 从聚合物膜的高分子链段运动和表观的柔韧性考虑, 以 S_2 样品进行电化学性能测试。

2.3.2 热重分析

S_2 的热重曲线见图 4。

从图 4 可以看出, 在 40~500 °C 内, 聚合物的失重大致经历了两个过程: 第一个阶段在 150~250 °C, 其峰值在 227 °C 左右, 失重约为 8.7%, 主要是水溶性高分子聚合物 PVA 侧链上羟基分解、生成水挥发造成的质量损失^[18]; 第二阶段 (260~450 °C), 分解起始于 350 °C, 峰值在 380 °C 附近, 这个阶段失重约为 67.44%, 主要对应 P(MA-co-AN) 聚合物的分

解, 大量的脂肪链发生分解, 造成质量快速减少, 此外, 在此区间内, PVA 碳链也会发生热分解, 生成醛、酮及苯的衍生物^[18]; 450 °C 时聚合物残余量约为总质量的 14%, 主要是 PVA 及 P(MA-co-AN) 无规共聚物的裂解产物。对比 TG 和 DTG 曲线可知, 聚合物膜的热分解主要在 180~430 °C 内, 这说明该聚合物膜具有良好的热稳定性, 完全满足锂离子电池隔膜对其热稳定性的要求^[19]。

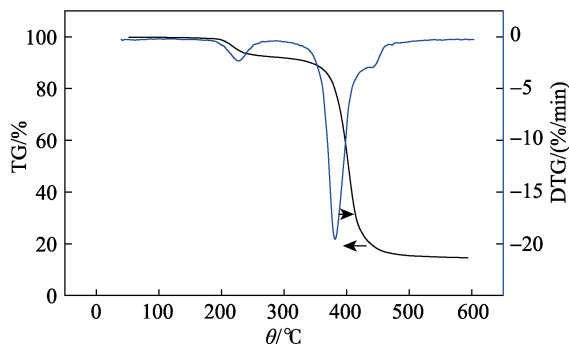


图 4 柔性聚合物 S_2 膜的热失重曲线

Fig. 4 TG and DTG curves of flexible polymer membrane S_2

2.4 力学性能测试

采用机械拉伸法测试了 S_1 、 S_2 和 S_3 3 种聚合物膜的抗拉强度和断裂伸长率^[20-21]。3 种聚合物电解质膜的应力-应变曲线和 S_2 膜的柔韧性测试分别见图 5a、b。

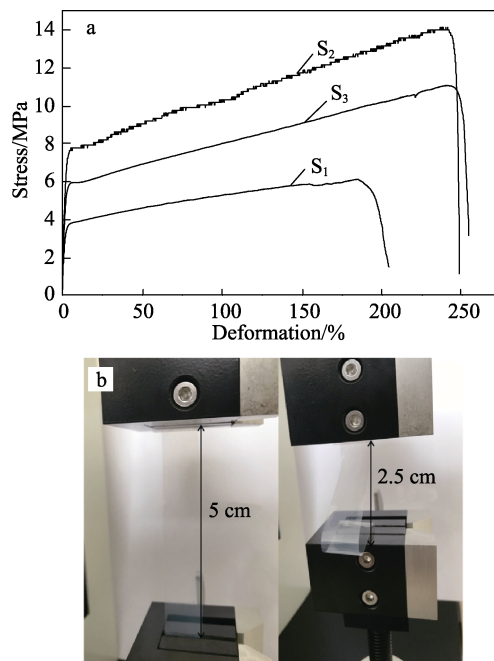


图 5 不同组成聚合物膜的应力-应变曲线 (a) 和柔韧性测试 (b)

Fig. 5 Engineering stress dependence of engineering deformation of compliant membrane and PMA-based GPE with different components (a) and bending deformation of compliant membrane (b)

由图 5 可知, 随着 AN 含量的增加, 3 种聚合物膜的抗拉强度和断裂伸长率分别从 5.81 MPa 增大至 14.3 MPa, 204% 增大至 253%; 但是当 AN 含量增大至单体总质量的 17% 时, 抗拉强度反而降低为 11.0 MPa (S_3)。这是因为 AN 为脆性单体, 随着 AN 含量的增加, 聚合物膜的玻璃化转变温度有所提高, 导致膜的脆性增加, 因此, 其抗张强度有所降低。 S_2 样品的抗拉强度为 14.3 MPa, 断裂伸长率为 248%, 满足锂离子电池卷绕过程中对其力学性能的要求。

将厚度为 25 μm 、宽度为 2 cm 的聚合物膜 S_2 以 20 mm/min 的速度从 5.0 cm 降至 2.5 cm, 由图 5b 可知, 往复 100 次后并未出现折断现象, 说明制备的聚合物膜具有较好的柔韧性。聚合物膜之所以具有如此好的柔韧性, 一方面, 与聚合物组成有关, 制备过程中采用水溶性高分子聚合物 PVA 为胶体保护剂, PVA 具有较好的力学拉伸性能, 主要组分 P(MA-co-AN) 的玻璃化转变温度为 18 $^{\circ}\text{C}$ 左右 (图 3), 柔韧性较好; 另一方面, 胶体粒子均匀分散在聚合物中能够分散多余应力, 在进行拉伸和压缩过程中具有力学缓冲张力和压力的作用^[21]。

2.5 聚合物电解质膜的离子电导率分析

聚合物电解质膜 S_2 的电化学阻抗谱如图 6 所示。

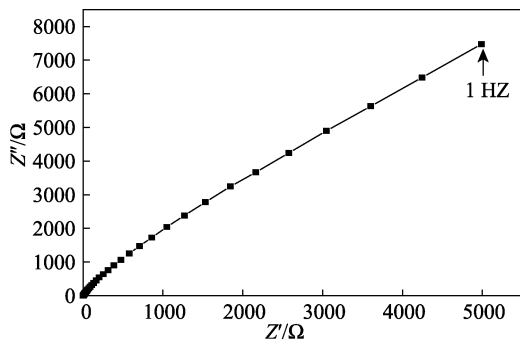


图 6 聚合物电解质膜 S_2 的奈奎斯特图
Fig. 6 Nyquist plots for polymer electrolyte membrane S_2

从图 6 可以看出, S_2 的电化学阻抗谱图近似一条倾斜的直线, 在高频区并未出现半圆弧, 这是因为电解质膜的体电阻较小, 高频区的弛豫时间较小, 高频区半圆信号超出实验频率范围, 或者是在实轴以下被诱导信号取代。从 S_2 的电化学阻抗谱上可以看出, 阻抗谱的虚部 (Z'') 和实部 (Z') 几乎呈线性, 并且随着频率的降低, 虚部增大的速率大于实部, 证实了该等效电路为一个电阻和一个电容的串联, 与阻塞电极中含有的聚合物电解质和双电层电容相一致^[22]。通过公式 (1) 计算得到 S_2 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 时的离子电导率为 0.95 mS/cm, 这一数值满足锂离子电池对聚合物电解质膜离子电导率的要求^[23]。

2.6 聚合物电解质膜的界面阻抗分析

以金属锂片为正、负极, 聚合物电解质膜 S_1 、 S_2 和 S_3 分别为隔膜, LBC305 为电解液, 组装 CR2032 扣式对称金属锂电池。聚合物电解质膜 S_1 、 S_2 和 S_3 的对称金属锂电池的阻抗谱随存放时间的变化见图 7a、b、c, 图 7d 为等效电路图。 R_b 、 R_f 和 R_{ct} 分别为电解液的本体电阻、钝化膜的电阻和聚合物电解质膜的电荷转移电阻, CPE1 代表交流阻抗中中频区界面电阻的电容, CPE2 代表低频区电极反应电阻的电容^[24]。

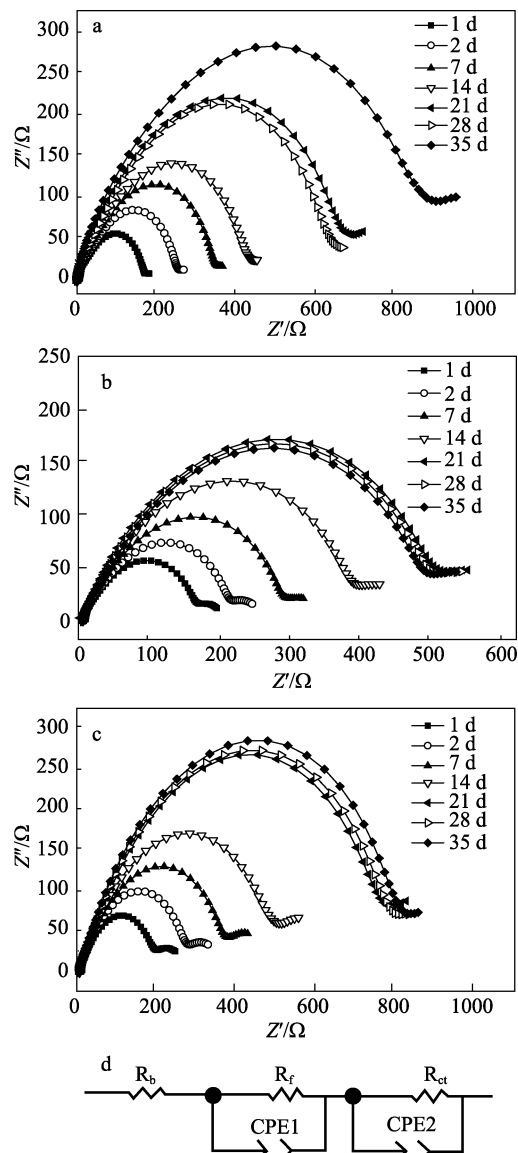


图 7 不同聚合物电解质膜的对称金属锂电池的阻抗谱随时间的变化 (a、b、c) 和等效电路图 (d)
Fig. 7 EIS of symmetric metal lithium batteries of polymer electrolyte with different components as function of storage time (a, b, c) and equivalent circuit (d)

从图 7 可以看到, 聚合物电解质膜 S_1 、 S_2 、 S_3 的界面电阻均随着储存时间的延长不断增大。这可

能是由于液态电解质中的溶剂和锂盐在金属锂表面上发生分解反应, 且其分解产物不断沉积到金属锂表面上而累积形成钝化层的结果。由于图 7a、b、c 分别对应的是 S₁、S₂、S₃ 聚合物电解质膜, 而这 3 种膜中单体 AN 的含量分别为 0%、8%和 17% (以单体总质量为基准, 下同), 因此这 3 种膜的界面阻抗随时间变化也略有不同, S₂ 的界面稳定相对较好, 在 21 d 时膜的界面电阻达到最大值。据文献报道^[25], 聚丙烯腈凝胶电解质可能会发生溶剂的偏析, 促进钝化层的生长, 降低聚合物电解质与金属锂的界面稳定性, S₃ 中 AN 的含量最高, 因此其界面稳定性相对较差; S₁ 样品的单体主要是 MA, 而 MA 的溶

度参数与电解液溶剂的溶度参数比较接近^[13], 造成 S₁ 膜的吸液量相对较大、凝胶化作用较强, 界面稳定性相对较差。以图 7b 为例, Li/GPE/Li 电极贮存第一天的本体电阻 R_b 为 1.86 Ω·cm²、R_f 为 175 Ω·cm²、R_{ct} 为 5.90 Ω·cm², 通常液态电解液的电导率偏高, 因此, S₁、S₂、S₃ 的 R_b 均偏小, 并且随储存时间变化基本不变。钝化膜的 R_f 和聚合物电解质膜的 R_{ct} 随着时间变化在逐步增加, 35 d 时分别为 519 Ω·cm² 和 11.2 Ω·cm²。这是因为随着时间的增加, 钝化层膜在逐步增加, 并且表面形貌在逐步变化, 造成 R_f 和 R_{ct} 逐步变化。S₁、S₂ 和 S₃ 样品的 R_b、R_f 和 R_{ct} 随时间变化情况如表 2 所示。

表 2 聚合物电解质膜的对称金属锂电池的电化学阻抗谱随时间的变化。

Table 2 EIS of symmetric metal lithium batteries of polymer electrolyte with different components as function of storage time

		第 1 d	第 2 d	第 7 d	第 14 d	第 21 d	第 28 d	第 35 d
S ₁	R _b /(Ω·cm ²)	1.87	1.86	1.87	1.86	1.86	1.86	1.86
	R _f /(Ω·cm ²)	178	251	342	434	673	652	911
	R _{ct} /(Ω·cm ²)	9.12	15.43	18.34	36.12	33.62	35.59	67.44
S ₂	R _b /(Ω·cm ²)	1.86	1.85	1.86	1.84	1.85	1.85	1.84
	R _f /(Ω·cm ²)	175	222	296	397	529	500	519
	R _{ct} /(Ω·cm ²)	5.90	8.88	11.52	10.74	8.68	18.07	11.20
S ₃	R _b /(Ω·cm ²)	1.86	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85
	R _f /(Ω·cm ²)	174	235	280	379	582	493	525
	R _{ct} /(Ω·cm ²)	8.82	14.90	18.65	34.50	33.45	32.15	45.57

2.7 聚合物电解质膜的充放电性能分析

2.7.1 LiCoO₂/GPE/Li 和天然石墨/GPE/Li 半电池的循环伏安曲线测定

从聚合物电解质膜的机械强度及其离子电导率等因素考虑, 本文选取 S₂ 为样品膜, 考察其金属锂半电池的循环伏安曲线及充放电特性。以 S₂ 为隔膜, LiCoO₂/GPE/Li 和天然石墨/GPE/Li 的循环伏安曲线分别见图 8a、b。

从图 8a 中可以看出, 在 3.35 V/3.54 V 出现一对比较明显的还原/氧化峰, 对应的是 LiCoO₂ 中 Li⁺ 脱出和嵌入的电化学反应电位^[26], 并无其他杂质引

起的氧化/还原峰。该氧化/还原峰较尖锐, 证实 Li⁺ 的嵌入和脱出较为容易, 说明隔膜对锂离子的传输阻力较小。4 次循环伏安曲线中峰电位没有明显改变, 电极的电化学反应可逆性良好。从图 8b 可以看出, 在 0~1.5 V 间有一对氧化还原峰。从高电位向低电位扫描过程中锂离子插入天然石墨层间形成 Li_xC₆(0<x≤1)的层间化合物, 实现 Li⁺ 贮存。在向高电位扫描过程中, 石墨层间化合物 Li_xC₆ 释放出 Li⁺。4 次循环证实重复性较好, 表明聚合物电解质膜与天然石墨正极具有较好的界面相容性和循环稳定性。

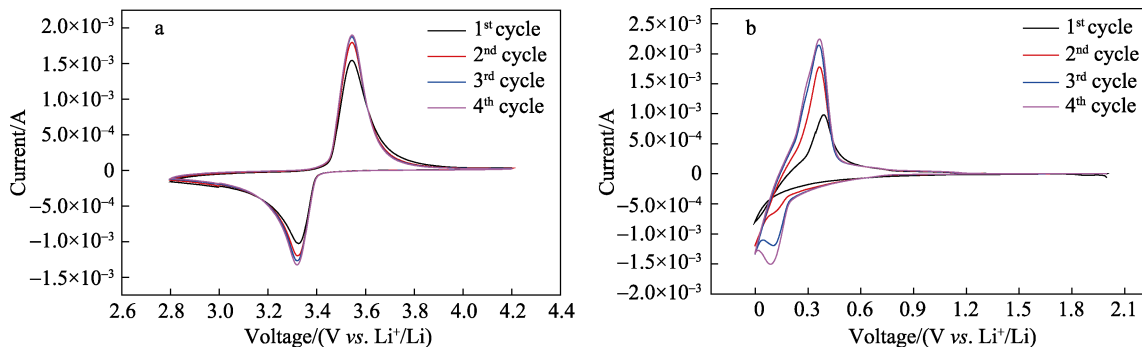


图 8 以 S₂ 为隔膜, LiCoO₂ 为正极, 金属锂片为负极, LBC305 为电解液, LiCoO₂/GPE/Li 的循环伏安曲线 (a); 以 S₂ 为隔膜, 天然石墨/GPE/Li 循环伏安曲线, LBC305 为电解液 (b)

Fig. 8 Cyclic voltammety of LiCoO₂/GPE/Li, LiCoO₂ as cathode, lithium metal as anode, LBC305 as liquid electrolyte (a); Cyclic voltammety of graphite/GPE/Li, LBC305 as liquid electrolyte (b)

2.7.2 LiCoO₂/GPE/Li 和天然石墨/GPE/Li 半电池的循环性能测定

LiCoO₂/GPE/Li 和天然石墨/GPE/Li 的充放电曲线见图 9a、b; LiCoO₂/GPE/Li 的循环曲线和库伦效率见图 9c; LiCoO₂/GPE/Li 的倍率性能见图 9d。

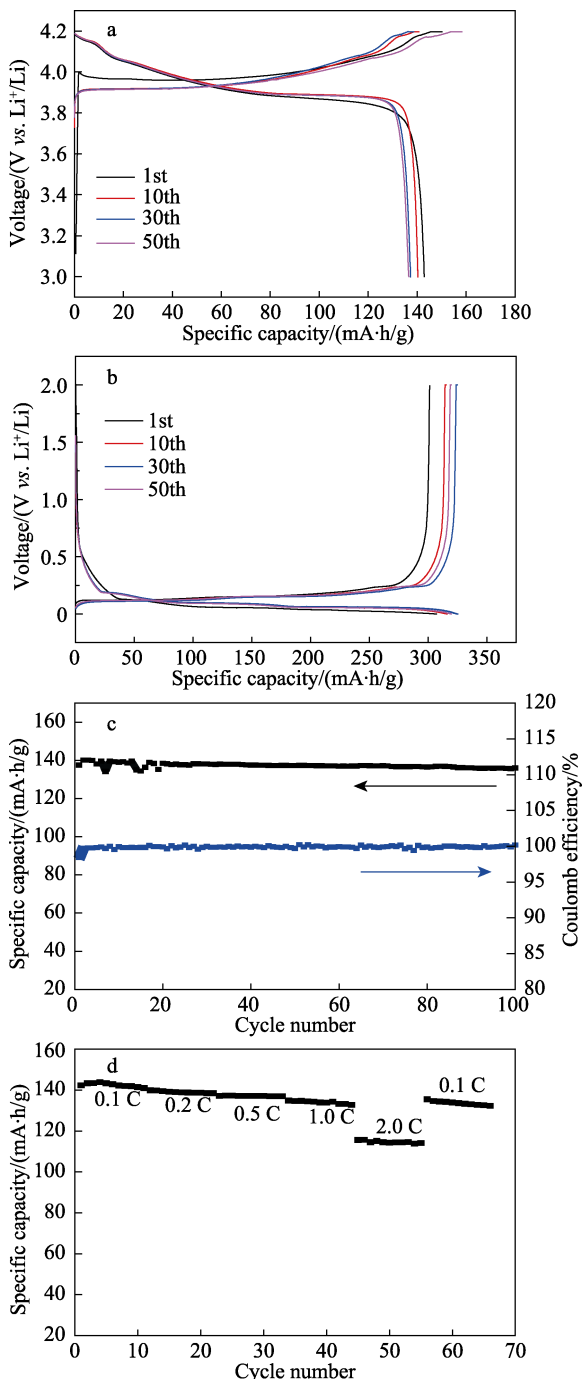


图 9 LiCoO₂/GPE/Li (a) 和天然石墨/GPE/Li (b) 的充放电曲线, LiCoO₂/GPE/Li (c) 的循环曲线和库伦效率, LiCoO₂/GPE/Li (d) 倍率特性

Fig. 9 Charge-discharge curves of lithium-ion cell LiCoO₂ electrode/GPE/Li cell (a), graphite electrode/GPE/Li cell (b), cycle performances of cells assembled with LiCoO₂/GPE/Li (c) and discharge C-rate capability (d) of LiCoO₂/GPE/Li

由图 9a 可知, LiCoO₂ 的放电平台在 3.9 V 左右, 充放电曲线并无异常, 0.1 C 首次放电比容量为 142 mA · h/g, 表明 LiCoO₂ 正极材料在聚合物电解质膜中能够充分发挥其电化学性能。电池经过 50 次循环后, 其容量还能保持在初始容量的 94.8%, 表明聚合物电解质膜 S₂ 制备的电池具有良好的循环性能。图 9b 的充放电曲线未见异常说明没有副反应发生。天然石墨的首次放电比容量达到了 307 mA · h/g, 随着循环次数增加, 放电比容量有上升趋势, 其原因可能是: 天然石墨是非极性材料, 与强极性的电解液浸润性不好, 导致其容量并未充分发挥。天然石墨在插锂和脱锂过程中体积会发生变化, 在体积膨胀与收缩过程中电解液对天然石墨浸润性有所改善, 其放电比容量会有所提高。在第 30 次循环时, 其放电比容量达到了 325 mA · h/g, 并且在 50 次循环后, 其容量仍为 323 mA · h/g, 这表明天然石墨在聚合物电解质膜中能够充分发挥其电化学性能, 并且具有良好的循环性能。由图 9c 可知, 在 0.2C/0.2C 倍率下, 循环 100 次后其容量为 136.01 mA · h/g, 容量保持率为 97.02%, 库伦效率在 99.8% 以上。表明 S₂ 的循环性和库伦效率较好, 这主要是因为 S₂ 电解质膜中含有与电解液亲和性较好的强极性组分 (AN), 其对电解液的保液能力较强。由图 9d 可知, 在 0.1 C 时, 放电比容量为 143.4 mA · h/g; 当电流增大到 0.5 C 时, 放电比容量为 137.2 mA · h/g, 即使在 1.0 C 倍率下电池放电比容量仍达 134.3 mA · h/g。随着放电倍率的增大, 其放电比容量均有所下降。这主要是因为较高倍率下充放电, 通过电池隔膜的电密度随之提高, 造成电池内部离子浓度极化增大, 欧姆降提高, 影响其容量的发挥。在 1.0 C 倍率下, 采用 S₂ 膜制备的锂离子电池容量保持率为 93.6% (以 0.1 C 放电比容量为基准), 说明聚合物电解质膜具有较好的倍率特性。

3 结论

(1) 制备的聚合物膜具有较好的力学性能和电化学性能, 实现了力学性能和电化学性能的统一, 聚合物膜 S₂ 的抗拉强度达到 14.3 MPa, 同时具有较好的柔性; 25 °C 时离子电导率为 0.95 mS/cm;

(2) 制得的柔性聚合物电解质膜表现出良好的电化学性能, 以 S₂ 为聚合物电解质膜、LiCoO₂ 为正极材料, 金属锂为负极材料测试其首次放电比容量最高可达到 142 mA · h/g, 且经过 50 次循环后, 其放电比容量为初始比容量的 94.8%; 以天然石墨为正极、金属锂为负极, 其首次放电比容量最高可达

307 mA · h/g, 50 次循环后其比容量为 323 mA · h/g, 具有良好的电化学稳定性;

(3) 采用改进的乳液聚合法制得兼顾力学性能和电化学性能的聚合物电解质膜 (S₁、S₂、S₃ 和 S₄), 为聚合物电解质膜的制备提供了一种廉价、绿色环保的方法, 且有助于我们进一步理解复杂多功能聚合物电解质膜的构筑机制, 为锂二次电池高性能聚合物电解质膜相关科学问题的研究提供了一定的科学依据和技术支持。

参考文献:

- [1] Liu B, Zhang J G, Shen G. Pursuing two-dimensional nanomaterials for flexible lithium-ion batteries[J]. *Nano Today*, 2016, 11(1): 82-97.
- [2] Song Z, Ma T, Tang R, *et al.* Origami lithium-ion batteries[J]. *Nature Communication*, 2014, 5(1): 3140-3145.
- [3] Zhou G, Li F, Cheng H M. Progress in flexible lithium batteries and future prospects[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(4): 1307-1338.
- [4] Lee S Y, Choi K H, Choi S, *et al.* Progress in flexible energy storage and conversion systems, with a focus on cable-type lithium-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(8): 2414-2423.
- [5] Zhang H, Li Ch, Piszcz M, *et al.* Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: advances and perspectives[J]. *Chemical Society Review*, 2017, 46(3), 797-815.
- [6] Saikia D, Ho S Y, Chang Y J, *et al.* Blending of hard and soft organic-inorganic hybrids for use as an effective electrolyte membrane in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 503: 59-68.
- [7] Wang Q, Song W-L, Fan L-Z, *et al.* Effect of polyacrylonitrile on triethylene glycol diacetate-2-propenoic acid butyl ester gel polymer electrolytes with interpenetrating crosslinked network for flexible lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 295: 139-148.
- [8] Nair J R, Destro M, Bella F, *et al.* Thermally cured semi-interpenetrating electrolyte networks (s-IPN) for safe and aging-resistant secondary lithium polymer batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 306: 258-267.
- [9] Patel M, Bhattacharyya A J. A crosslinked "polymer-gel" rechargeable lithium-ion battery electrolyte from free radical polymerization using nonionic plastic crystalline electrolyte medium[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(2): 429-432.
- [10] Lee Y S, Ju S H, Kim J H, *et al.* Composite gel polymer electrolytes containing core-shell structured SiO₂ (Li⁺) particles for lithium-ion polymer batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 17(1): 18-21.
- [11] F Croce, G B Appetecchi, L Persi, *et al.* Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries[J]. *Nature*, 1998, 496(6692): 456-458.
- [12] Choi E-S, Lee S-Y. Particle size-dependent, tunable porous structure of a SiO₂/poly (vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-coated poly (ethylene terephthalate) nonwoven composite separator for a lithium-ion battery[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(38): 14747-14754.
- [13] Huang Xueqing (黄雪青), Huang Zhixiong (黄志雄), Qin Gang (秦钢). Study on polymeric waterborne acrylate emulsion containing reactive emulsifier[J]. *Modern Paint & Finishing (现代涂料与涂装)*, 2007, 10(1): 17-19.
- [14] Ma X G, Huang X L, Gao J D, *et al.* Anionic polymer electrolyte with enhanced electrochemical performance based on surface-charged latex nanoparticles for flexible lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 272: 259-266.
- [15] Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A. *Polymer handbook*[M]. 4th ed. John Wiley & Sons, Inc, New York, 1999: VI198-VI209.
- [16] Every H A, Zhou F, Forsyth M, *et al.* Lithium ion mobility in poly (vinyl alcohol) based polymer electrolytes as determined by ⁷LiNMR spectroscopy[J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43(10/11): 1465-1469.
- [17] 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): 340-346.
- [18] Holland B J, Hay J N. The thermal degradation of poly (vinyl alcohol)[J]. *Polymer*, 2001, 42 (16): 6775-6783.
- [19] Arora P, Zhang Z M. Battery separators[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(10): 4419-4462.
- [20] Wang Q, Song W, Fan L, *et al.* Flexible, high-voltage and free-standing composite polymer electrolyte membrane based on triethylene glycol diacetate-2-propenoic acid butyl ester copolymer for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 492: 490-496.
- [21] Kim S H, Choi K H, Cho S J, *et al.* Mechanically compliant and lithium dendrite growth-suppressing composite polymer electrolytes for flexible lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(16): 4949-4955.
- [22] Zhou D Y, Wang G Z, Li W S, *et al.* Preparation and performances of porous polyacrylonitrile-methyl methacrylate membrane for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 184(2): 477-480.
- [23] Cho J H, Park J H, Kim J H, *et al.* Facile fabrication of nanoporous composite separator membranes for lithium-ion batteries: poly (methyl methacrylate) colloidal particles-embedded nonwoven poly (ethylene terephthalate)[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(22): 8192-8198.
- [24] Granvalet M L, Honeycutt L, Teeters D. Characterization of self-assembled molecular layers at the polymer electrolyte: lithium electrode interface[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(8/9): 1491-1500.
- [25] Huai Y J, Gao J D, Deng Z H, *et al.* Preparation and characterization of a special structural poly (acrylonitrile)-based microporous membrane for lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2010, 16(7): 603-611.
- [26] Liu Yunjian (刘云建), Hu Qiyang (胡启阳), Li Xinhai (李新海), *et al.* Recovery of LiCoO₂ and its electrochemical performance [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报)*, 2007, 17(6): 984-989.