

基于互穿网络技术构筑环境友好型聚合物 电解质膜及其电化学性能

冉云松^{1,2}, 陈怡¹, 刘阳松¹, 赵振强¹, 马先果^{1,2*}

(1. 贵州理工学院 化学工程学院, 贵州 贵阳 550003; 2. 贵州省普通高等学校能源化学特色重点实验室, 贵州 贵阳 550003)

摘要: 以 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 为反应型乳化剂, 丙烯酸丁酯 (BA)、丙烯腈 (AN) 和丙烯酸 (AA) 为单体, 利用互穿网络技术通过乳液聚合法制备了环境友好型聚合物电解质膜 (M-ABAA), 采用 FTIR、XPS、SEM、TEM 和 TG 对 M-ABAA 进行了表征; 通过 CV、EIS 和充放电测试考察以 M-ABAA 为电解质膜组装的 CR2032 电池的 electrochemical 性能。结果表明, 当 $m(\text{AMPS}) : m(\text{BA}) : m(\text{AA}) : m(\text{AN}) = 1 : 3 : 2 : 2$ 时, 制备的 M-ABAA (M2) 的离子电导率为 0.98 mS/cm, 抗拉强度为 7.53 MPa, 断裂伸长率为 90.4%, 吸液率为 150%, 热收缩率为 4%。M2 与目前锂离子电池主流的正负极材料 (LiCoO₂、LiMn₂O₄、LiFePO₄、NCM811) 具有较好的相容性, 普适性较好。以 M2 为电解质隔膜, 金属锂为负极, 分别以 LiCoO₂ 和石墨为正极组装成半电池, 0.2 C 倍率下的首次放电比容量分别为 141.3 和 347.1 mA·h/g, 100 圈循环后容量保持率分别为 94.8% 和 85.0%; 2.0 C 倍率下, 放电比容量分别为 119.8 和 239.0 mA·h/g。

关键词: 聚合物电解质膜; 互穿网络技术; 锂离子电池; 有机电化学与工业

中图分类号: TQ317; TM912 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 05-1092-09

Construction and electrochemical performances of environment-friendly polymer electrolyte membrane *via* interpenetrating network technology

RAN Yunsong^{1,2}, CHEN Yi¹, LIU Yangsong¹, ZHAO Zhenqiang¹, MA Xianguo^{1,2*}

(1. School of Chemical Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, Guizhou, China; 2. Key Laboratory of Energy Chemistry of Guizhou Province, Guiyang 550003, Guizhou, China)

Abstract: Environmental-friendly polymer electrolyte membrane (M-ABAA) was prepared from emulsion polymerization of butyl acrylate (BA), acrylonitrile (AN) and acrylic acid (AA) with 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) as reactive emulsifier *via* interpenetrating network technology, and characterized by FTIR, XPS, SEM, TEM and TG. The electrochemical performance of CR2032 battery with M-ABAA as electrolyte membrane was evaluated by CV, EIS and charge and discharge tests. The results showed that the M-ABAA (M2) prepared with $m(\text{AMPS}) : m(\text{BA}) : m(\text{AA}) : m(\text{AN})$ of 1 : 3 : 2 : 2 exhibited an ionic conductivity of 0.98 mS/cm, mechanical strength of 7.53 MPa, elongation break of 90.4%, electrolyte uptake of 150%, and thermal shrinkage of 4%. Meanwhile, the M2 showed good compatibility and universality with the current mainstream anode and cathode materials (LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiFePO₄, NCM811) used in lithium-ion batteries. With M2 as electrolyte separator, lithium metal as anode electrode, LiCoO₂ and graphite as cathode electrode, the initial discharge specific capacities were 141.3 and 347.1 mA·h/g, respectively, and the capacity retention rates after 100 cycles were 94.8% and 85.0%, respectively. At 2.0 C rate, the corresponding specific discharge capacities were 119.8 and 239.0 mA·h/g, respectively.

收稿日期: 2023-03-24; 定用日期: 2023-08-31; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230230

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51963004); 贵州省教育厅拔尖人才项目 (黔教技[2022]084 号); 贵州理工学院高层次人才科研启动资助项目 (XJGC20190645); 贵州省科技厅黔科合基础项目 (ZK[2023]重点 019)

作者简介: 冉云松 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: ranyunsong@126.com. 联系人: 马先果 (1984—), 女, 博士, 教授, E-mail: maxianguo@git.edu.cn.

Key words: polymer electrolyte membranes; interpenetrating network technology; lithium ion batteries; electro-organic chemistry and industry

“碳中和、碳达峰”目标的提出让能源革命有了清晰明确的发展路线图,也给能源转型设定了总体时间表,能源结构转型需加速向前推进。作为推动可再生能源发展的关键技术,储能技术的发展已成为实现“碳中和”目标中日益迫切的需求。锂离子电池是在现有二次电池体系中储能密度大幅度提升的实用二次电池体系^[1-3]。由于充放电反应过程的复杂性及电解液的多样性,锂离子电池体系面临的安全性和循环寿命的困境,已成为限制其在大规模储能领域应用的瓶颈之一。聚烯烃类隔膜〔主要是聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)或PP/PE/PP复合膜〕具有良好的化学和电化学稳定性,但由于其本身的物理化学特性决定它与强极性的电解液相容性较差,吸液和保液能力差,易造成电解液的泄漏,同时在循环过程中容易发生电池内部局部贫液,可能导致隔膜存在无电解液干区,易发生电池内部静电击穿现象,难以抑制锂离子电池的热失控行为^[4-5]。

为了克服电池内有机溶剂易挥发、易燃烧的缺点,科研工作者采用添加阻燃剂或选择高沸点溶剂等方法来提升电池的安全性,但具有局限性^[6-7]。阻燃剂的加入可能会增大电解液的黏度或改变电解液的组分,影响电池的电化学特性,而高沸点溶剂通常黏度较高,会降低电解质的离子电导率,进而影响电池电化学性能^[8]。科研工作者提出发展聚合物电解质的方法,凝胶聚合物电解质具有良好的电解液亲和性和离子电导率,但随着电解液量的增大,凝胶聚合物的机械强度会急剧下降;而固态电解质具有一定的机械强度,但在室温下存在电导率很低的问题,这两种电解质都很难实现化学性能跟机械性能双赢^[9]。因此,研究人员通过采用添加增塑剂^[10-11]、纳米填料^[12-13]、聚合物共混^[14-15]、交联、嵌段和共聚^[16-17]等多种手段来改善电解质的离子电导率,提升其机械强度。BANITABA等^[10]研究了碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯对聚环氧乙烷(PEO)基聚合物电解质离子电导率的影响;FOULADVAND等^[13]通过向聚偏二氟乙烯(PVDF)基电解质里加入磺化氧化石墨烯等填料,使电解质结晶度显著降低,室温下,离子电导率也有了明显提升;CHENG等^[15]采用热致相分离技术制备了PVDF/PSF(聚砜)共混体系,提升了体系的离子电导率和电化学稳定窗口。虽然取得了一些进展,但在无成膜剂存在时无法兼顾机械性能和离子电导率^[18-19],因此,需要开发综合性能更好的聚合物电解质膜。

互穿网络技术能使两种性能差异很大或具有不

同功能的聚合物稳定地结合起来,从而实现组分之间性能的互补,从而获得优异的特性,如力学性能、电子/离子传输性能和热稳定性等。鉴于此,本文拟采用互穿网络技术,以2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)为反应型乳化剂,丙烯酸丁酯(BA)、丙烯腈(AN)和丙烯酸(AA)为单体,利用对环境友好的改性乳液聚合法制备了聚合物乳液和聚合物电解质膜。采用SEM、FTIR、TG、DSC、力学性能对其表面形貌、特征基团、热稳定性、柔韧性、机械强度进行考察,期望制备出化学性能、机械性能优异的聚合物电解质膜。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

BA、AN、AA(以上3种单体在使用前经过减压蒸馏以除去阻聚剂)、AMPS(AA和AMPS在使用前采用LiOH·H₂O中和至中性)、过硫酸铵(APS)、N-甲基吡咯烷酮(NMP),AR,国药集团化学试剂有限公司;金属锂片、钴酸锂(LiCoO₂)、锰酸锂(LiMn₂O₄)、三元材料(NCM811)、石墨、正极黏合剂PVDF、商用PE隔膜、涂碳铝箔和铜箔、电解液〔浓度为1 mol/L的LiPF₆的碳酸亚乙酯(EC)/碳酸二甲酯(DEC)/碳酸二乙酯(DMC)(体积比1:1:1)溶液〕,电池级,东莞市科路得实验器材科技有限公司;导电炭黑(SUP-P),电池级,瑞士TIMCAL石墨有限公司;负极黏合剂LA132,电池级,四川茵地乐材料科技集团有限公司。

Spectrum Two型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国Perkin Elmer仪器有限公司;S4800型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本Hitachi公司;Tecna G2 F20 S-Twin型场发射透射电子显微镜(TEM),美国FEI公司;Thermo ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS),美国赛默飞世尔科技公司;NETZSCH TG 209 F1型热重分析仪,德国NETZSCH公司;XLW智能电子拉力试验机,济南兰光机电技术有限公司;Autolab302N电化学工作站,瑞士万通公司;5 V/5 mA高精度电池测试系统,武汉蓝电电子股份有限公司;Super 1220 Ar气氛手套箱,米开罗那(上海)工业智能科技股份有限公司。

1.2 聚合物乳液及聚合电解质膜的制备

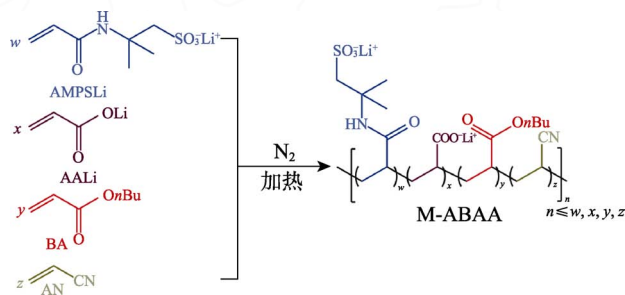
以M2的制备为例,具体步骤为:将锂化的40 g质量分数12.5%的AMPS水溶液加入到装有冷凝管和机械搅拌的三颈烧瓶中,然后加入15 g BA,开启

搅拌,同时以流量 20 mL/min 通入 N_2 ,保持 20 min 以除去水溶液中的氧气,升温至 75 °C 后滴加引发剂(质量分数为 2% 的 APS 水溶液) 20 g,反应 6 h 后降温至 60 °C,得到第一网络聚合物 [P(AMPS-BA)] 乳液;然后用恒压分液漏斗将质量比 1:1 的 AA、AN 混合单体 20 g、质量分数为 2% 的 APS 水溶液 20 g、85 g 去离子水缓慢滴加到第一网络聚合物乳液中,反应时间 8 h。随后将温度升至 80 °C,加热 1 h 以除去未反应的单体和引发剂等杂质,冷却至室温,得到白色聚合物乳液 P(AMPS-BA-AN-AA),标记为 P-ABAA。采用流延涂覆法将 P-ABAA 涂覆在洁净的双向拉伸聚丙烯 (BOPP) 基材上,于 60 °C 鼓风干燥 6 h 后去除基材得到聚合物膜。聚合物膜真空干燥后用锂离子电池电解液活化 12 h,得到聚合物电解质膜,标记为 M-ABAA (即 M2),室温能成膜的 M-ABAA 为 4 种 (标记为 M1~M4),M1~M4 的原料配比见表 1。M-ABAA 的合成路线如下所示。

表 1 互穿网络聚合物膜的组成及表观形态

Table 1 Composition and apparent morphology of interpenetrating network polymer

M-ABAA	$m(\text{AMPS}) : m(\text{BA}) : m(\text{AA}) : m(\text{AN})$	表观状态
M1	1 : 4 : 2 : 2	能成膜,但表面发黏
M2	1 : 3 : 2 : 2	成膜性好
M3	1 : 4 : 2 : 3	成膜性好,脆
M4	2 : 4 : 2 : 2	能成膜但柔韧性差,脆



1.3 表征

通过 FTIR、XPS、SEM、TEM 和 TG 对 M-ABAA 进行结构表征。利用 FTIR 在波数 4000~500 cm^{-1} 内测定样品的吸收光谱,分析其主要官能团的变化。SEM 参考文献[20]方法进行测试,测试样品直径约为 2 mm 的圆片,低电压 (1 kV) 模式。XPS 测试光源为 Al K_{α} 射线。TG 测试升温速率 10 °C/min, N_2 流速 30 mL/min,测试温度为室温~600 °C,自然冷却至室温。采用高分辨 TEM 测试第一网络聚合物和 M-ABAA 的微观形貌,将样品超声分散后涂敷在铜网上进行测试。离子电导率测试:将直径 19 mm 的

M-ABAA (M2) 放入电解液中浸泡 24 h 后取出,组装聚合物膜/不锈钢/聚合物膜 CR2032 扣式阻塞电极,振幅 10 mV,频率范围 1~1 $\times 10^6$ Hz,利用电化学工作站测试 M-ABAA 的离子电导率^[21-22]。

$$\sigma = L / (R_b \times A) \quad (1)$$

式中: σ 为离子电导率, S/cm; R_b 为 M-ABAA 的体电阻, Ω ; L 和 A 为分别为测试电极中 M-ABAA 浸泡后厚度 (cm) 和面积 (cm^2)。

M-ABAA 对电解液的亲和性测试:通过测定 30 °C 下 M2 吸收电解液 72 h 后的吸液率来评价,计算式如下所示:

$$\text{吸液率}/\% = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100 \quad (2)$$

式中: m_0 为 M-ABAA 初始质量, g; m_1 为 M-ABAA 吸收电解液后质量, g。采用商用 PE 隔膜进行对比测试。

M-ABAA 热收缩性测试:将直径 19 mm (d_0) 隔膜放置在不同温度的鼓风干燥箱内 (如 110、120、130、140 和 150 °C) 30 min,测试其直径 (d_1) 变化,每个温度下测试 5 片,取其平均值,根据公式 (3) 计算热收缩率:

$$\text{热收缩率}/\% = (d_0 - d_1) / d_0 \times 100 \quad (3)$$

M-ABAA 力学性能采用材料机械拉伸法^[20]进行测试,样品尺寸为 25 μm ,宽度为 2 cm,拉伸速率为 20 mm/min。

1.4 电极的制备及电化学性能测试

将活性物质 LiCoO_2 、导电炭黑 SUP-P、黏合剂 PVDF 和溶剂 NMP 按质量比 8:1:1:7 混合均匀,涂布于涂碳铝箔上,于 100 °C 真空干燥 12 h 后得到正极片,裁剪直径 12 mm 正极片后备用。将石墨、导电炭黑 SUP-P、黏合剂 LA132 和去离子水 (分散剂) 按质量比 8:1:1:15 混合均匀后,涂覆于铜箔上,于 100 °C 真空干燥 12 h 后得到负极片,裁剪后备用。改变活性物质为 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、NCM811,分别制备正极片。

将正极片//M2//负极片和电解液在 Ar 气氛手套箱中装配成 CR2032 扣式电池。用电化学工作站和高精度电池测试系统分别测试样品的 CV 和充放电曲线。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

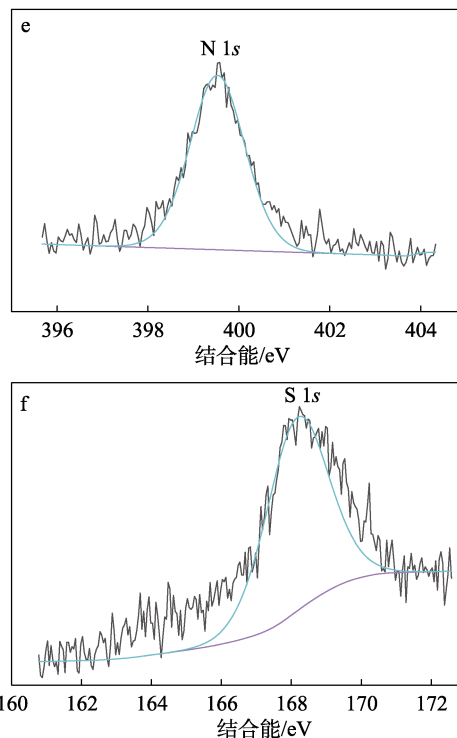
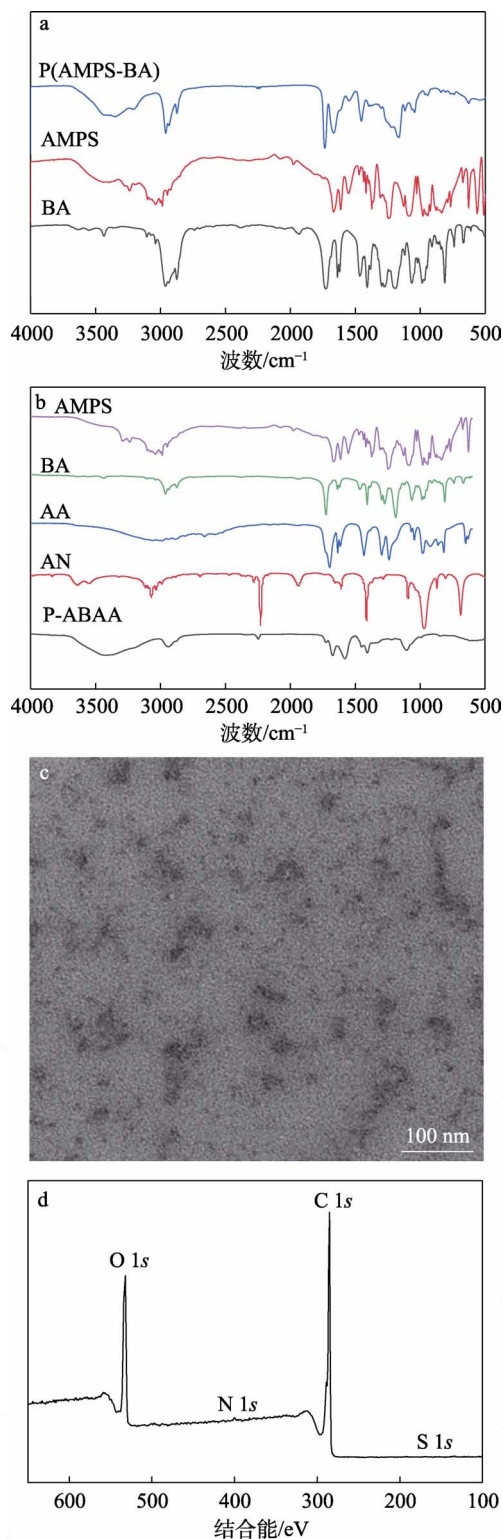
2.1.1 FTIR 和 XPS 分析

图 1a 和 b 为 1.2 节制备的第一网络聚合物 P(AMPS-BA)、P-ABAA 和单体的 FTIR 谱图。

由图 1a 可见,P(AMPS-BA)谱图中在 1760 ($\text{C}=\text{O}$)、980、1050 和 1200 cm^{-1} ($-\text{SO}_3^-$) 处显示 AMPS 和 BA 单体中 $\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{SO}_3^-$ 的吸收峰,但在 1640、990 和 920 cm^{-1} 处对应于单体中 $\text{C}=\text{C}$ 键的吸收峰消失了,证实单

体 AMPS 和 BA 通过共聚方式形成聚合物。

由图 1b 可见, 1640、990 和 920 cm^{-1} 处为 AA、BA、AN 和 AMPS 单体中 C=C 键的伸缩振动峰; 2939 cm^{-1} 处为 AMPS 中 C—H 键的不对称伸缩振动峰; 980、1050 和 1200 cm^{-1} 处为 AMPS 中 $-\text{SO}_3^-$ 的振动峰谱带^[23]。1760 cm^{-1} 处吸收峰对应于 BA 单体中 C=O 键的伸缩振动^[24]。2241 cm^{-1} 处吸收峰对应于 AN 中 C≡N 键的伸缩振动。



d—全谱; e—N 1s 窄谱; f—S 1s 窄谱

图 1 P(AMPS-BA)和 P-ABAA 的 FTIR(a、b)、P(AMPS-BA) 的 TEM(c) 和 XPS 谱图(d、e、f)

Fig. 1 FTIR spectra of P(AMPS-BA) and P-ABAA (a, b), TEM image (c) and XPS patterns (d, e, f) of P(AMPS-BA)

对比图 1b 单体和 P-ABAA 可以发现, P-ABAA 在 1760 (C=O)、980、1050 和 1200 cm^{-1} ($-\text{SO}_3^-$) 和 2241 cm^{-1} (C≡N) 处出现特征吸收峰, 但在 1640、990、920 cm^{-1} 处对应于单体中 C=C 键的特征吸收峰消失了。可见, P-ABAA 是通过反应中单体 C=C 键的断裂和新键的形成而获得的。图 1c 为 P(AMPS-BA) 乳液的 TEM 图, 可以看出样品是由 20 nm 左右的纳米颗粒组成, 含有很多有机物, 乳液分散性很好。

为了进一步了解制备的互穿网络 P-ABAA 的化学结构, 对 M2 进行了 XPS 测试, 结果见图 1d~f。从图 1d 可以看出, P-ABAA 主要由 C、O、S 和 N 元素组成; 从图 1e 的 N 1s 窄谱可以看出, 结合能 403.5 eV 处峰对应于 N—H 和 C≡N 键^[25]; 从图 1f 的 S 1s 窄谱可以看出, 结合能 168.8 eV 处峰对应于 $-\text{SO}_3^-$ 键, 进一步证明了互穿网络 P-ABAA 的化学结构组成。

2.1.2 SEM 和 TEM 分析

图 2 是聚合物膜 M2 的 SEM 和 TEM 图。

从图 2a 可以看出, 通过互穿网络技术构筑的聚合物膜呈现球形异质结构, 微球与微球间具有连接作用, 形成网络结构。聚合物的微观结构与电池的

电化学特性密切相关, 因为合适的微球尺寸及微球与微球间的空隙和相互交联不仅可以为锂离子传输提供路径, 还可以改善 M-ABAA 的力学性能^[22]。从图 2b 可以看出, 样品是由粒径 30~50 nm 的纳米颗粒组成, 同时含有很多有机物, 这与 SEM 图一致。

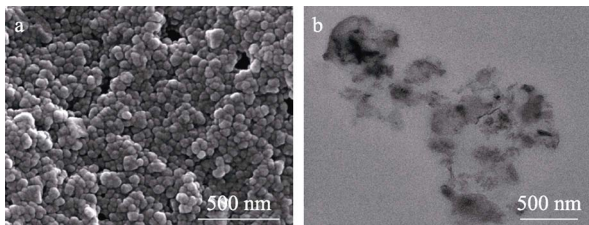


图 2 聚合物膜 M2 的 SEM (a) 和 TEM (b) 图

Fig. 2 SEM (a) and TEM (b) images of polymer membrane M2

2.1.3 热稳定性分析

安全性是锂离子电池的基本要求之一, 由隔膜的热稳定性决定, 而隔膜热稳定性的主要指标是热分解温度, 通常隔膜的热分解温度应大于 150 °C^[26]。图 3 为制备的聚合物膜 M2 的热失重曲线。

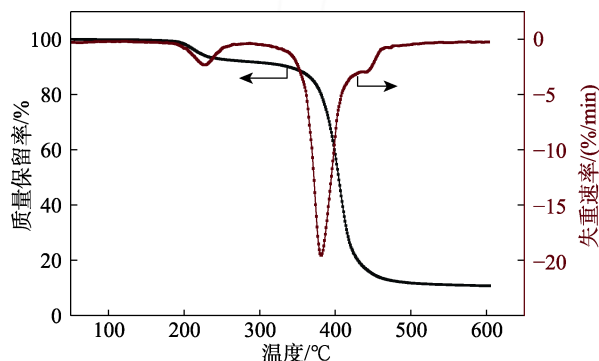


图 3 聚合物膜 M2 的 TG-DTA 曲线

Fig. 3 TG-DTA curve of polymer membrane M2

由图 3 可以看出, M2 的第 1 个分解阶段起始分解温度为 190 °C, 峰值在 240 °C; 第 2 个分解阶段峰值在 378 °C, 以上数据证实, M2 在 190 °C 以下不分解, 具有良好的热稳定性, 完全满足锂离子电池聚合物对其热稳定性的要求^[27]。

2.1.4 电解液亲和性和热收缩性分析

图 4a 为 M2 和商用 PE 隔膜的电解液亲和性测试结果。可以看出, 160 s 时商用 PE 隔膜和 M2 的吸液率分别为 125% 和 150%, 商用 PE 隔膜的吸液率呈现先升高又降低的趋势, 而 M2 的吸液率一直较为平稳的上升, 证实互穿网络聚合物电解质膜具有更强的保液能力^[20], 即有更好的电解液亲和性。

图 4b 为 M2 和商用 PE 隔膜的热收缩测试结果。可以看出, 室温下尺寸相同的商用 PE 膜和 M2, 经过 150 °C 真空干燥 3 h 后, M2 的热收缩率为 4%,

而商用 PE 膜热收缩率达 90% 以上。说明互穿网络聚合物具有良好的相容性和尺寸稳定性, 这是因为, M-ABAA 具有紧密的三维扭曲网络, 使得两组分之间有良好的纠缠, 减少了相分离^[28-29]。商用 PE 膜的热稳定性不佳, 可能与 PE 的制备工艺有关, 目前商用 PE 膜通常采用湿法拉伸制备, 由于聚乙烯本身是具有记忆效应的高分子材料, 在受热后会发生一个形变的恢复, 导致其热收缩严重。锂离子电池中隔膜的重要作用之一, 就是物理隔断, 防止正极和负极直接接触而发生短路, 因此, 与商用 PE 膜相比, M2 具有较好的安全性能。

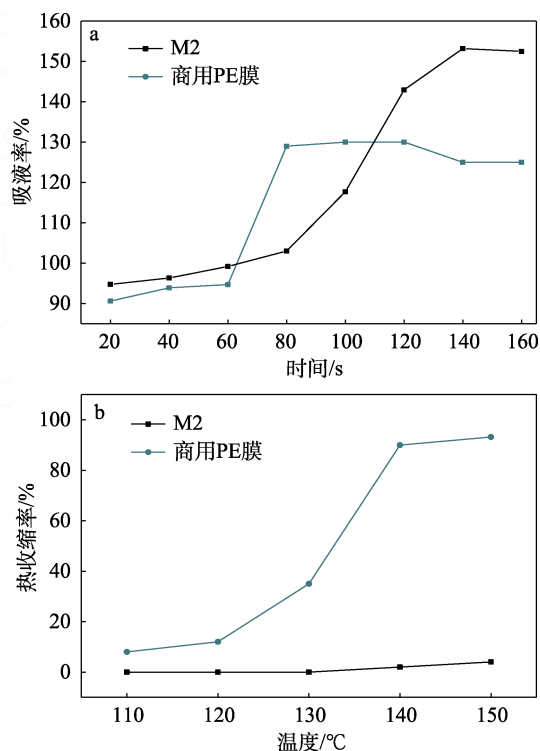


图 4 M2 的吸液量 (a) 和热收缩特性 (b)

Fig. 4 Electrolyte uptake (a) and thermal shrinkage (b) of M2

2.1.5 力学性能分析

图 5 是 M2 的应力-应变曲线。

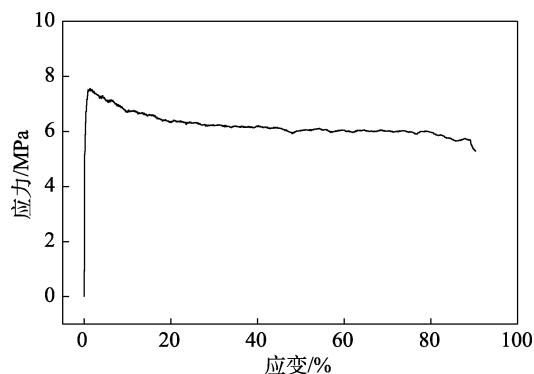


图 5 M2 的力学性能

Fig. 5 Mechanical property of M2

从图 5 可见, M2 的抗拉强度为 7.53 MPa, 断裂伸长率为 90.4%, 满足锂离子电池卷绕过程中对其力学性能的要求^[21]。M-ABAA 具有如此好的力学性能的原因, 一方面与其制备技术和组成有关, 采用互穿网络制备技术, 两种聚合物通过网络互穿缠结而形成, 力学性能优良, 聚合物中含有软单体 BA, 因此柔韧性较好; 另一方面, 乳液聚合形成的胶体粒子均匀地分散在聚合物中, 能分散多余应力, 在进行拉伸和压缩的过程中具有力学缓冲张力和压力的作用。

2.2 电化学性能分析

2.2.1 离子电导率测试和电化学稳定窗口分析

图 6a 为 M2 的 EIS 图。可以看出, EIS 的虚部 (Z'') 和实部 (Z') 几乎呈线性关系 (图 6a 内插图), 并且随着频率的降低, Z'' 增大的速率大于 Z' , 证明该阻塞电极的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。通过公式 (1) 计算得到, M2 在 25 °C 时的离子电导率为 0.98 mS/cm, 这一数值能够满足锂离子电池对隔膜离子电导率的要求^[11-12]。

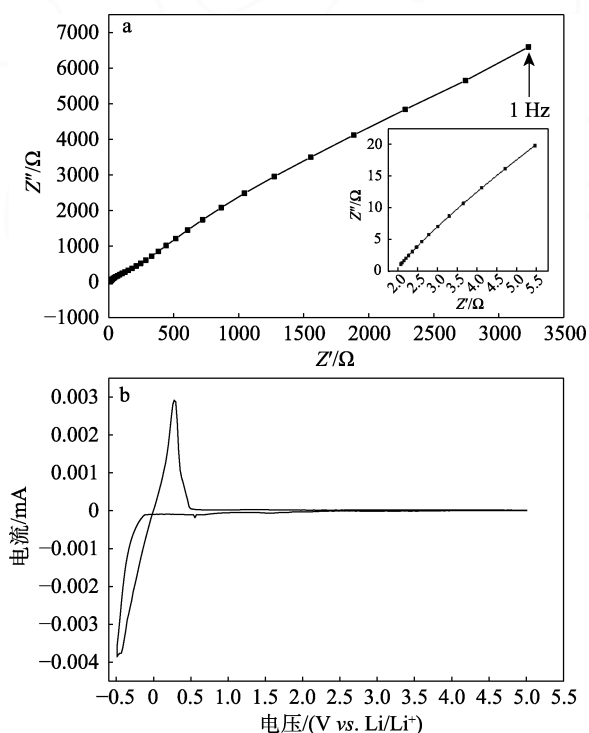


图 6 M2 的尼奎斯特图 (a) 和电流-电压曲线 (b)
Fig. 6 Nyquist plot (a) and current-voltage curve (b) of M2

图 6b 是通过 CV 测试的 M-ABAA 的电化学稳定性窗口。可以看出, 在 -0.5 V 附近有一对氧化还原峰, 对应于金属锂在不锈钢电极上的氧化溶出和还原沉积过程, 这对峰比较尖锐, 证实 Li^+ 的脱嵌较

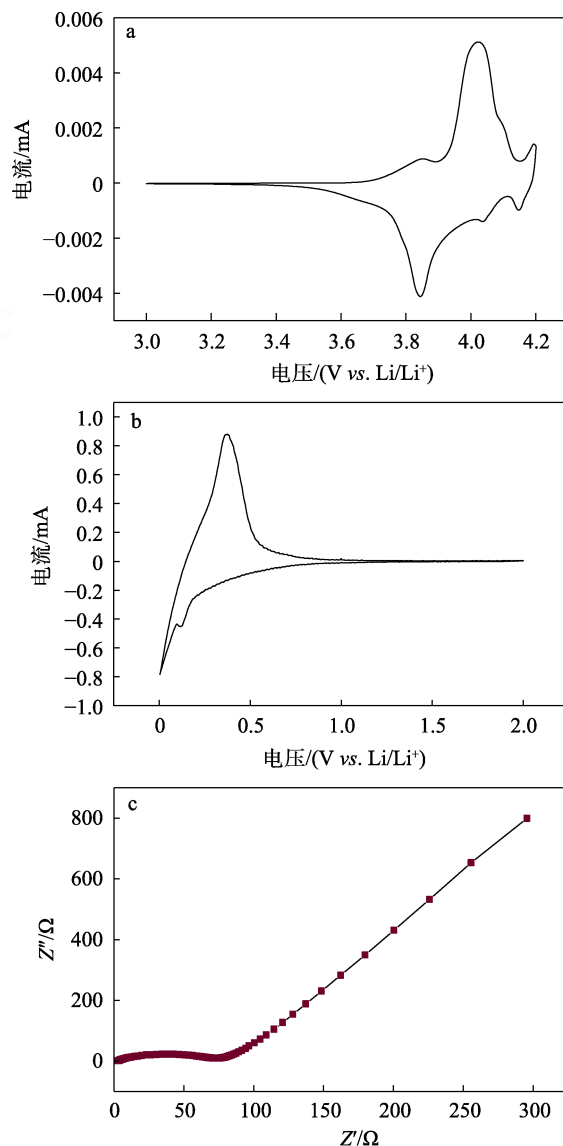
为容易, 说明隔膜对锂离子的传输阻力较小^[17]。而在高电位处 (≥ 4.5 V) 并无其他氧化还原峰出现, 说明该 M-ABAA 具有较宽的电化学稳定窗口, 满足了锂离子电池高电位电极材料 (LiCoO_2 、NCM811、 LiMn_2O_4 和 LiFePO_4 等) 的使用要求。

2.2.2 循环伏安和交流阻抗分析

以 M2 为隔膜, $\text{LiCoO}_2/\text{M2}/\text{Li}$ 和石墨/ $\text{M2}/\text{Li}$ 的循环伏安曲线见图 7a、b。

从图 7a 中可以看出, 在 3.85 V/4.0 V 有一对还原/氧化峰, 对应的是 LiCoO_2 中 Li^+ 脱嵌, 并无其他杂质引起的氧化/还原峰。从图 7b 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石墨层间形成 Li_xC_6 ($0 \leq x \leq 1$) 的层间化合物, 进行 Li^+ 的存储; 向高电位扫描时, 石墨层间化合物 Li_xC_6 释放出 Li^+ 。

以 M2 为隔膜, $\text{LiCoO}_2/\text{M2}/\text{Li}$ 的交流阻抗谱图及拟合曲线见图 7c、d。



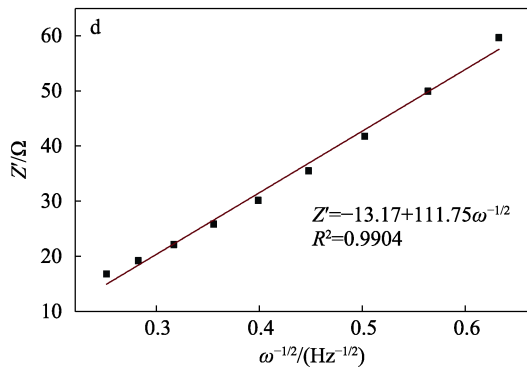


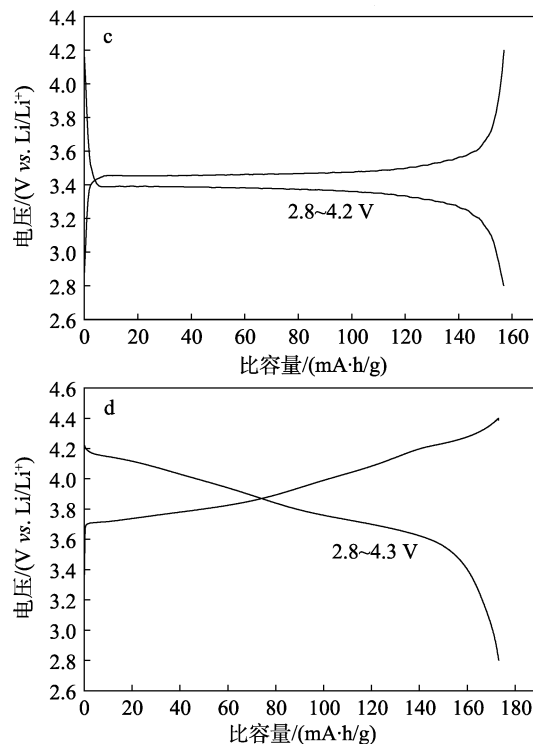
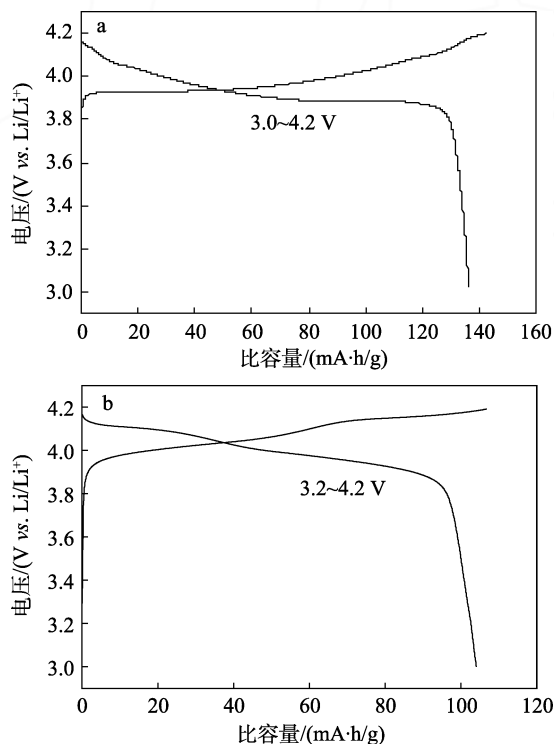
图 7 LiCoO₂/M2/Li (a) 及石墨/M2/Li 的循环伏安曲线 (b); LiCoO₂/M2/Li 的 EIS 谱图 (c) 及拟合曲线 (d)

Fig. 7 Cyclic voltammetry curve of LiCoO₂/M2/Li (a) and graphite/M2/Li (b); EIS spectrum (c) and fitting curve (d) of LiCoO₂/M2/Li

从图 7c 可以看出, 电化学阻抗谱中, 当电解质膜的离子电导率足够高时, 高频区在实轴上的截距对应着电解质膜的体电阻; 中频区半圆的直径则代表着电解质膜与金属锂电极的界面电阻, 电解质膜在高频区的截距为 82 Ω·cm²。通过 EIS 分析进一步表征了互穿网络聚合物的 Li⁺扩散系数 (图 7d), 其斜率为 111.75, 结果表明, 制备的互穿 M-ABAA 具有良好的 Li⁺传输性能, 这与 CV 分析一致。

2.2.3 充放电数据分析

图 8 为不同正极材料组装的 CR2032 扣式电池的充放电性能。



a—LiCoO₂/M2/Li; b—LiMn₂O₄/M2/Li; c—LiFePO₄/M2/Li; d—NCM811/M2/Li

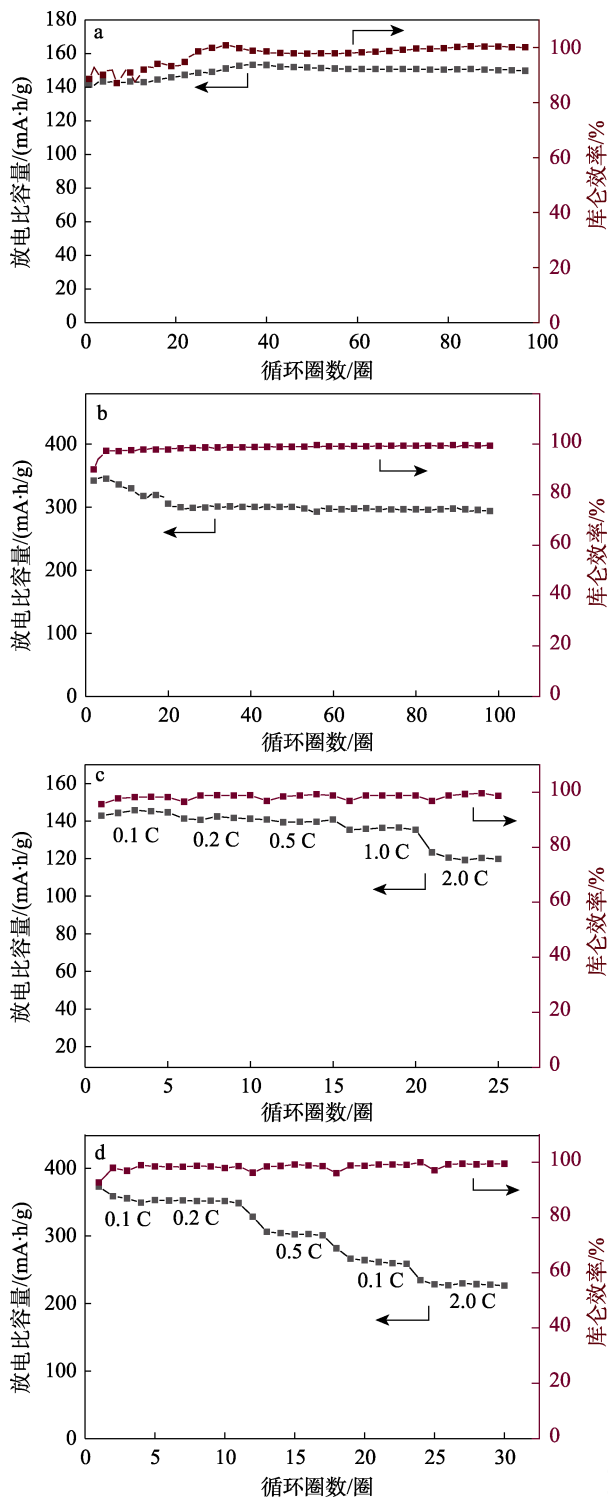
图 8 不同正极材料 CR2032 扣式电池的充放电曲线 (充放电倍率均为 0.2 C)

Fig. 8 Charge-discharge curves of CR2032 button batteries with different cathode materials (Charge and discharge ratios are all 0.2 C)

可以看出, 4 种正极材料 (LiCoO₂、LiMn₂O₄、LiFePO₄ 和 NCM811) 的充放电曲线平台分别在 3.90、3.85、3.35 和 3.70 V 左右, 充放电曲线均无异常^[22,30-32], 0.2 C 倍率下首次放电比容量分别为 138、117、160 和 176 mA·h/g, 表明 4 种正极材料在 M2 中都能够充分发挥其比容量, 证明 M-ABAA 具有较好的普适性。

图 9 为分别以 LiCoO₂ 和石墨为正负极材料制备的 CR2032 扣式电池的循环特性和倍率特性图。LiCoO₂ 电位窗口 3.0~4.2 V, 石墨电位窗口 0.01~3.0 V, 充放电倍率均为 0.2 C。从图 9a 可见, LiCoO₂ 为活性物质制备电池正极材料时, 电池首次放电比容量为 141.3 mA·h/g, 与商用 PE 膜为隔膜的首次放电比容量一致^[34], 这表明 LiCoO₂ 正极材料在 M-ABAA 中能够充分发挥其电化学性能。随着循环次数增加, 放电比容量有上升趋势, 这可能与 M-ABAA 的传输机理有关^[17]。电池经过 100 次循环后, 其电容保持率 (即循环后放电比容量与初始放电比容量的百分比, 下同) 94.8%, 并且库仑效率都在 96% 以上, 商用 PE 膜为隔膜在相同测试条件下, 电池的容量保持率仅为 93.0%, 表明制备的 M-ABAA 具有良好的循环性和库仑效率, 这主要是因为与非

极性的聚烯烃类 (PE) 隔膜相比, 制备的互穿网络电解质膜中含有与电解液亲和性较好的强极性组分 AN, 吸液量高达 150%, 同时其对电解液的保液能力也较强。



LiCoO₂ 电位窗口 3.0~4.2 V, 石墨电位窗口 0.01~3.0V, 充放电倍率均为 0.2 C

图 9 LiCoO₂ (a、c) 和石墨 (b、d) 为正极材料的 CR2032 扣式电池的循环性能和倍率性能

Fig. 9 Cycling performances and rate performances of CR2032 button batteries with LiCoO₂ (a, c) and graphite (b, d) as positive electrode materials

由图 9c 可知, 在 0.1 C 时, 放电比容量为 142.9 mA·h/g; 当倍率增大到 0.5 C 时, 放电比容量为 139.5 mA·h/g, 即使在 1.0 C 倍率下, 电池放电比容量仍达 136.3 mA·h/g, 远高于商用 PE 膜为隔膜时电池的 113.5 mA·h/g^[20]。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, 通过隔膜的电流密度随之提高, 电池内部的锂离子浓差极化增大, 欧姆降上升, 内阻增大, 影响其容量的发挥^[16]。在 2.0 C 倍率下, 放电比容量为 119.8 mA·h/g, 说明 M-ABAA 为隔膜的电池具有较好的倍率特性。

从图 9b 可见, 以石墨为正极材料, 金属锂为负极时, 电池的充放电曲线未见异常, 说明制备的 M-ABAA 与石墨并无副反应发生。石墨的首次放电比容量为 347.1 mA·h/g, 随着循环次数的增加, 放电比容量有下降趋势, 其原因可能是: 石墨是非极性材料, 与强极性的电解液亲和性差, 同时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易出现活性物质从集流体上脱落现象, 降低活性物质利用率, 其放电比容量会有所下降^[33]。在第 100 圈循环时, 其放电比容量达到 295.0 mA·h/g, 充放电库仑效率为 99.5%, 容量保持率为 85.0%, 这表明石墨在 M-ABAA 中能够充分发挥其电化学性能, 并且具有良好的循环性能。

从图 9d 可见, 在倍率为 0.1 C 时, 初始放电比容量为 372.8 mA·h/g; 当倍率增大到 0.5 C 时, 放电比容量为 305.0 mA·h/g。随着放电倍率的增大, 电流密度增大, 内阻增加, 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, 通过电池隔膜的电流密度随之提高, 电池内部的锂离子浓差极化增大, 欧姆降上升, 内阻增大, 影响其比容量的发挥。即使在 2.0 C 倍率下, 电池放电比容量仍达 239.0 mA·h/g, 说明 M-ABAA 具有较好的倍率特性。

3 结论

采用互穿网络技术制备了 4 种材料互穿网络聚合物电解质膜, 并对其进行了结构、成分表征和电化学性能测试。通过不同材料之间的性能对比, 分析了制备技术和聚合物组成对提升锂离子电池性能的影响。主要结论如下:

(1) 采用互穿网络技术制备了聚合物电解质膜, 以水为溶剂, 环境友好, 价格低廉; 同时不需要额外添加成膜剂, 聚合物电解质膜 M2 综合性能较好, 25 °C 离子电导率为 0.98 mS/cm, 抗拉强度为 7.53 MPa, 断裂伸长率为 90.4%, 具有良好的抗拉强度和柔韧性;

(2) 此膜具有良好的普适性, 与目前主流的商

品化正负极材料组装电池,充放电曲线无异常,放电比容量接近理论值;

(3)以 LiCoO_2 为正极材料,金属锂为负极材料,其首次放电比容量可达 $141.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,100 圈循环后,容量保持率为 94.8%,在 2.0 C 倍率下,放电比容量为 $119.8 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$;以石墨为正极材料,金属锂为负极材料,其首次放电比容量可达 $347.1 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 2.0 C 倍率下,100 圈循环后其放电比容量为 $295.0 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,在 2.0 C 倍率下电池放电比容量达 $239.0 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,具有良好的电化学稳定性和倍率性能。

参考文献:

- [1] FABIAN D, NIKLAS K, JENS T, *et al.* Post-lithium-ion battery cell production and its compatibility with lithium-ion cell production infrastructure[J]. *Nature Energy*, 2021, 6: 123-134.
- [2] ANOOPKUMAR V, BINBIN J, MERCY T D. Potassium-ion batteries: Key to future large-scale energy storage?[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(10): 9478-9492.
- [3] LU Y, CHEN J. Prospects of organic electrode materials for practical lithium batteries[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2020, 4: 127-142.
- [4] COSTA C M, LIZUNDIA E, LANCEROS-MÉNDEZ S. Polymers for advanced lithium-ion batteries: State of the art and future needs on polymers for the different battery components[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2020, 79: 100846-100879.
- [5] FENG X N, OUYANG M G, LIU X, *et al.* Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 10: 246-267.
- [6] LONG M C, DUAN P H, GAO Y, *et al.* Boosting safety and performance of lithium-ion battery enabled by cooperation of thermotolerant fire-retardant composite membrane and nonflammable electrolyte[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432: 134394-134404.
- [7] CHEN X X, YAN S S, TAN T H, *et al.* Supramolecular "flame-retardant" electrolyte enables safe and stable cycling of lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 45: 182-190.
- [8] CHEN M Y, MEI J, WANG S J, *et al.* Comparative studies on the combustion characters of the lithium-ion battery electrolytes with composite flame-retardant additives[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 47: 103642-103651.
- [9] XIE J Y, QIAO S B, WANG Y Y, *et al.* Three-in-one fire-retardant poly(phosphate)-based fast ion-conductor for all-solid-state lithium batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 80: 324-334.
- [10] BANITABA S N, SEMNANI D, HEYDARI-SOURESHJANI E, *et al.* The effect of concentration and ratio of ethylene carbonate and propylene carbonate plasticizers on characteristics of the electrospun PEO-based electrolytes applicable in lithium-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2020, 347: 115252-115261.
- [11] FENG C R, KYU T. Role of dinitrile plasticizer chain lengths in electrochemical performance of highly conductive polymerelectrolyte membrane for lithium ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 330: 135320-135330.
- [12] HAMRAHJOO M, HADAD S, DEGHANI E, *et al.* Preparation of matrix-grafted graphene/poly[poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate] nanocomposite gel polymer electrolytes by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization for lithium ion batteries[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 176: 111419-111428.
- [13] FOULADVAND M, NAJI L, JAVANBAKHT M, *et al.* Electrochemical characterization of Li-ion conducting polyvinylidene fluoride/sulfonated graphene oxide nanocomposite polymer electrolyte membranes for lithium ion batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 636: 119563-119573.
- [14] LIANG Y F, XIA Y, ZHANG S Z, *et al.* A preminent gel blending polymer electrolyte of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-poly(propylene carbonate) for solid-state lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 296: 1064-1069.
- [15] CHENG Q, CUI Z Y, LI J B, *et al.* Preparation and performance of polymer electrolyte based on poly(vinylidene fluoride)/polysulfone blend membrane *via* thermally induced phase separation process for lithium ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 266: 401-413.
- [16] SAIKIA D, CHANG Y J, FANG J, *et al.* Highly conducting blend hybrid electrolytes based on amine ended block copolymers and organosilane with *in-situ* formed silica particles for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 390: 1-12.
- [17] HE Y B, LIU N, KOHL P A. Difunctional block copolymer with ion solvating and crosslinking sites as solid polymer electrolyte for lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 481: 228832-228839.
- [18] REN W H, DING C F, FU X W, *et al.* Advanced gel polymer electrolytes for safe and durable lithium metal batteries: Challenges, strategies, and perspectives[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 34: 515-535.
- [19] ZHOU D, SHANMUKARAJ D, TKACHEVA A, *et al.* Polymer electrolytes for lithium-based batteries: Advances and prospects[J]. *Chem*, 2019, 5(9): 2326-2352.
- [20] 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.
- [21] MA X G (马先果), ZOU S L (邹树良), DENG Z H (邓正华), *et al.* Synthesis and electrochemical performance of flexible polymer electrolyte[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(7): 1208-1215.
- [22] MA X G, HUANG X L, GAO J D, *et al.* Compliant gel polymer electrolyte based on poly(methyl acrylate-co-acrylonitrile)/poly(vinyl alcohol) for flexible lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 115: 216-222.
- [23] ZHANG L L, GAO H J, LIAO Y W. Preparation and application of poly(AMPS-co-DVB) to remove Rhodamine B from aqueous solutions[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2016, 104: 53-61.
- [24] SHIN D, PARK H, PAIK U. Cross-linked poly(acrylic acid)-carboxymethyl cellulose and styrene-butadiene rubber as an efficient bindersystemand its physicochemical effects on a high energy density graphite anode for Li-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2017, 77: 103-106.
- [25] ZHANG J, ZHOU M S, SHI J Y, *et al.* Regulating lithium deposition *via* electropolymerization of acrylonitrile in rechargeable lithium metal batteries[J]. *Nano Energy*, 2021, 88: 106298-106304.
- [26] LIU K, LIU W, QIU Y C, *et al.* Electrospun core-shell microfiber separator with thermal-triggered flame-retardant properties for lithium-ion batteries[J]. *Science Advances*, 2017, 3(1): e1601978.
- [27] CHEN Y, LIU S J, CHENG S K, *et al.* Insight into superior electrochemical performance of 4.5 V high-voltage LiCoO_2 using a robust polyacrylonitrile binder[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(3): 3072-3080.
- [28] HE D, CHO S Y, KIM D W, *et al.* Enhanced ionic conductivity of semi-IPN solid polymer electrolytes based on star-shaped oligo(ethyleneoxy) cyclotriphosphazenes[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(19): 7931-7938.
- [29] LI W L, GAO Y M, WANG S M. Gel polymer electrolyte with semi-IPN fabric for polymer lithium-ion battery[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125: 1027-1032.
- [30] ZHANG Z A, ZENG T, LAI Y Q, *et al.* A comparative study of different binders and their effects on electrochemical properties of LiMn_2O_4 cathode in lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 247: 1-8.
- [31] MA X G, ZOU S L, TANG A J, *et al.* Three-dimensional hierarchical walnut kernel shape conducting polymer as water soluble binder for lithium-ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 269: 571-579.
- [32] LIN L D, QIN K, ZHANG Q H, *et al.* Li-rich $\text{Li}_2[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2]$ for anode-free lithium metal batteries[J]. *Angewandete Chemie International Edition English*, 2021, 60(15): 8289-8296.
- [33] CHAI L L (柴丽莉), ZHANG L (张力), QU Q T (曲群婷), *et al.* Progress of electrode binder in lithium ion batteries[J]. *Chemical Bulletin (化学通报)*, 2013, 76(4): 299-306.