有机电化学与工业

锂硫电池用凝胶电解质的制备及性能

蔡逸飞1,齐 舵1,2*,王天宇1,张一博1

(1. 沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 中国-西班牙材料联合实验室, 辽宁 沈 阳 110142)

摘要:为解决锂硫电池中可溶性多硫化物(LiPS)在传统液态电解质中的穿梭效应,利用紫外光引发聚乙二醇 双甲基丙烯酸酯(PEGDMA)聚合形成了聚合物网络结构,采用贴锂负极半原位的方法将聚合物网络结构与聚 丙烯(PP)多孔隔膜复合,制备了凝胶聚合物电解质〔*x* PEGDMA-PP GPE,其中,*x* 为 PEGDMA 质量分数(以 前驱体溶液的质量计,下同)〕并组装锂硫电池。采用 FTIR 和 SEM 对样品进行了表征,通过电化学阻抗、循 环伏安、伏安扫描和充放电循环测试,考察了 PEGDMA 质量分数对 *x* PEGDMA-PP GPE 电池电化学性能的影响, 并测试了最佳电池的 LiPS 穿梭抑制性能。结果表明,与以浸渍法制备的 GPE 为材料组装的扣式电池(I-GPE 电池)相比,1.5% PEGDMA-PP GPE 电池界面阻抗(470.49 Ω)更低,界面性能更好。1.5% PEGDMA-PP GPE 电池具有更好的循环稳定性,在500 h的循环下仍保持稳定的电压变化。2.0% PEGDMA-PP GPE 具有最优的综 合性能,离子电导率为 0.62 mS/cm。2.0% PEGDMA-PP GPE 电池表现出更好的循环性能及电化学稳定性,经过 150 圈循环后,容量保持率为 80.8%。

关键词: 锂硫电池; 凝胶聚合物电解质; 紫外光引发聚合; 多硫离子穿梭效应; 循环性能; 有机电化学中图分类号: TM912.9 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 05-1103-08

Preparation and performances of gel electrolyte for lithium-sulfur batteries

CAI Yifei¹, QI Duo^{1,2*}, WANG Tianyu¹, ZHANG Yibo¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; 2. China-Spain Joint Laboratory on Material Science, Shenyang 110142, Liaoning, China)

Abstract: In order to solve the shuttle effect of soluble polysulfide (LiPS) in lithium-sulfur batteries in traditional liquid electrolytes, the polymer network structure was constructed from polymerization of polyethylene glycol dimethacrylate (PEGDMA) initiated by ultraviolet light, and combined with porous polypropylene (PP) separator *via* semi-*in-situ* method to synthesize the gel polymer electrolytes (x PEGDMA-PP GPE) [where x is the mass fraction of PEGDMA (based on the mass of the precursor solution, the same below)], while the lithium battery was assembled. The samples were characterized by FTIR and SEM. The effects of PEGDMA mass fraction on the electrochemical performance of x PEGDMA-PP GPE batteries were analyzed by electrochemical impedance, cyclic voltammetry, voltammetry scanning and charge-discharge cycle tests, and the inhibition performance on LiPS shuttle effect of the optimal battery was evaluated. The results showed that the 1.5% PEGDMA-PP GPE batteries exhibited lower interface impedance (470.49 Ω) and better interface performance in comparison to the button battery (I-GPE battery) assembled from GPE prepared by impregnating method.1.5% PEGDMA-PP GPE batteries had better cycle stability, maintaining stable voltage changes after 500 h of cycling. 2.0% PEGDMA-PP GPE exhibited the best comprehensive properties, with the ionic conductivity of 0.62 mS/cm, while the 2.0% PEGDMA-PP GPE battery showed better cyclic performance and electrochemical stability, with the capacity retention rate

基金项目:国家自然科学基金项目(51903164)

收稿日期: 2024-03-11; 定用日期: 2024-05-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240207

作者简介:蔡逸飞(1999—),男,硕士生,E-mail: 1844876440@qq.com。联系人:齐 舵(1988—),女,副教授,E-mail: qiduo2016@ 163.com。

of 80.8% after 150 cycles.

Key words: lithium-sulfur batteries; gel polymer electrolytes; ultraviolet light-initiated polymerization; lithium polysulfide shuttle effect; cycling performance; electro-organic chemistry

锂硫电池是最有前景的候选电池体系之一,其 理论能量密度高达 2600 W·h/kg,使用硫正极的理论 比容量达 1675 mA·h/g,比锂离子电池嵌入氧化物正 极的理论比容量(270 mA·h/g)高 1 个数量级^[1]。 另外,与锂离子电池相比,锂硫电池具有成本低和 环境友好(硫元素)的优势^[2]。

电解质是电池的重要组成部分。目前,用于锂 硫电池的液态电解质(LE)存在一些缺陷,如溶解 充放电过程中产生的多硫离子容易引起穿梭效应和 电解液泄漏等^[3],导致活性物质硫的利用率降低, 电池循环稳定性差,并且存在安全隐患[4-5],这些都 限制了锂硫电池的进一步应用。因此, 迫切需要找 到一种综合性能良好的电解质体系[6-7]。研究表明, 聚合物电解质能解决锂硫电池等传统液态电解质的 上述问题^[8-10],例如:能有效抑制 LiPS 的穿梭效应, 提高循环性能^[11];能抑制锂金属负极在电池循环过 程中锂枝晶的生长^[12];不存在高温鼓包和电解液挥 发、泄漏、腐蚀等问题^[13]。其中,全固态聚合物电 解质虽然在阻隔 LiPS 穿梭和抑制锂枝晶生长方面 表现出色,但存在室温下离子电导率低、电化学窗 口窄且界面稳定性差的问题[14-15]。凝胶聚合物电解 质(GPE)结合了全固态聚合物电解质和液态电解 质两者的优势,受到了广泛关注。研究人员采用热 压法[16]、相转换法[17-18]或电纺丝法[19]等制备了 GPE。此外, GPE 的合成和基于 GPE 电池组装的复 杂性较大程度限制了 GPE 在锂硫电池中的应用^[20]。 紫外光引发聚合(UV-P)具有高效、便捷、安全等 优势,在 GPE 的制备过程中,采用 UV 聚合工艺可 简化制备工艺流程、减少所需设备、缩短工序时长、 提高效率,具有重要的应用价值^[21]。TADA 等^[22]用 紫外光固化法交联带有氧化乙烯单元侧链结构和部 分由烯丙基封端的聚膦腈, 交联后聚合物与锂盐形 成的络合物机械强度大大增加,而电导率基本保持 不变。KIM 等^[23]将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)与 聚乙二醇二丙烯酸酯 (PEGDA) 共混溶于液体电解 质后,涂覆在聚丙烯(PP)隔膜上,经紫外光固化 交联,制备的体系具有较好的力学性能和电化学性 能。GPE 性能主要取决于聚合物主体的性能。聚乙 二醇双甲基丙烯酸酯(PEGDMA)中的双键结构提 供了良好的交联反应位点,能形成交联网状聚合物 PEGDMA, 分子结构中的--CH2CH2O--链段能提供 较多的供电子位点,与锂盐发生较强的溶剂化作用,

促进锂离子解离;同时,良好的链段柔韧性则有利于 离子的迁移,从而有助于实现较高的离子电导率。王 先友等^[24]采用化学交联法制备了 P(MMA-PEGDMA) 凝胶聚合物电解质。PEGDMA 大分子的存在使 P(MMA-PEGDMA)形成了网状结构,P(MMA-PEGDMA) 膜具有良好的结构稳定性和热稳定性。

本研究拟以 PEGDMA 为聚合物网络结构与 PP 多孔隔膜复合,利用紫外光引发聚合来制备凝胶聚 合物电解质(PEGDMA-PP GPE),对单体质量分数 进行优化调控,采用贴锂负极半原位的方法制备并 组装锂硫电池,与采用浸渍交联法制备的聚合物电 解质进行性能对比,考察不同制备方式制备的 GPE 对锂硫电池界面阻抗和循环性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

泡沫镍,电池级,广东烛光新能源科技有限公司;304 不锈钢垫片、304 不锈钢纽扣电池壳,电池级,深圳市新威尔电子有限公司。

PEGDMA、升华硫(S),AR,上海阿拉丁生化 科技股份有限公司;超级导电炭黑(Super P),电 池级,瑞士TIMCAL公司;水溶性黏结剂LA133, AR,郑州阿尔法化工有限公司;PP隔膜(Celgard 2400),电池级,美国Celgard公司;艾坚蒙光引发 剂(IGM),AR,上海凯茵化工有限公司;涂炭铝 箔,电池级,科路得实验器材科技有限公司;金属 锂片,电池级,兴化市贝诺特电池材料有限公司; 锂硫电池电解液(LS 002)、1,3-二氧戊环(DOL)、 乙二醇二甲醚(DME),电池级,苏州多多试剂有 限公司。

手持式紫外灯(365 nm),中山市紫固照明电器 厂; ZKX 型真空手套箱,米开罗那(中国)有限公司; Autolab 电化学工作站,瑞士万通中国有限公司; Land CT2001A 型电池测试系统,武汉蓝电电子有限 公司; Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR),美国 Thermo Fisher Scientific 公司; GeminiSEM 300 型发射扫描电子显微镜(SEM), 德国 Carl Zeiss 公司。

1.2 方法

1.2.1 硫正极的制备

取 1.2 g 升华硫和 0.8 g Super P,使用玛瑙研钵 研磨均匀,然后放入烘箱 155 ℃加热 12 h,降至室

温后得到硫碳复合物; 然后, 按质量比 8:1:1 称 取 120 mg 硫碳复合物、15 mg Super P、15 mg LA133 (取 45 mg 提前稀释至质量分数 5%的水溶液), 并 将三者放入玛瑙研钵加入 20 mg 水后进行充分研磨 制备浆料; 最后,将研磨均匀的浆料用刮刀均匀涂 布在长 15 cm、宽 10 cm 的涂炭铝箔上,移入真空 烘箱中 60 ℃干燥 12 h 得到极片。制备的正极片载 硫量约为 1 mg/cm²。

1.2.2 电解质的制备

采用贴锂负极半原位法制备 GPE,其制备过程 示意图及组成见图 1。



图 1 贴锂负极半原位法装配锂硫电池的流程示意图及 组成

Fig. 1 Schematic diagram of process and composition of lithium-sulfur battery assembled by semi-*in-situ* method with lithium anode

制备过程均在氩气保护的手套箱中进行。首先,称取 5.0 g 商业锂硫电解液(型号 LS 002),其成分为 1 mol/L 双三氟甲烷磺酰胺锂(LiTFSI)的 DME+DOL(体积比 1:1)溶液,含有质量分数 1%的 LiNO₃添加剂;将 0.1 g PEGDMA 溶解在上述溶液中,并加入 0.003 g 2-羟基-2-甲基苯丙酮(C₁₀H₁₂O₂)作为引发剂;室温下搅拌 30 min,制成前驱体溶液,其中,PEGDMA 质量分数(以前驱体溶液的质量计,下同)为 2.0%。然后,取 30 μL 前驱体溶液滴在水平放置的锂片上,将 PP 隔膜缓慢覆盖在锂片上,排除气泡、紧密贴合,PP 隔膜充分浸润后由白色变为透明;最后,用紫外灯(100 W)照射隔膜 15 min 固化交联(图 1a、b)。经测定,隔膜厚度均匀,约为 70 μm。

固定其他条件不变,改变 PEGDMA 质量,制 备了 PEGDMA 不同质量分数(*x*)的 GPE,记为 *x* PEGDMA-PP GPE。

参照文献[25-26],采用浸渍法制备了 GPE,记为 I-GPE。将 PP 隔膜完全浸入 20 mL 前驱体溶液中充分浸润,静置 5 min 后取出,置于紫外灯下光照 15 min,得到 I-GPE。

1.2.3 锂硫电池的组装

锂硫电池的组装过程如图 1c 所示。在氩气保护

的手套箱中,正极壳内依次放入不锈钢垫片、正极 片、GPE(或PP隔膜)及锂片、泡沫镍,最后扣上 负极壳,装配得到 GPE(或 LE)电池。对称 Li|GPE/LE|Li 电池的组装则是在正极壳内依次放入 锂片、GPE(或 PP隔膜)及锂片、泡沫镍,最后扣 上负极壳。装配好的电池在测试前经过 12 h 的常温 静置。

以贴锂负极半原位法制备的GPE为材料组装的 CR2032 扣式电池记为 *x*PEGDMA-PP GPE 电池;以 浸渍法制备的 GPE 为材料组装的 CR2032 扣式电池 记为 I-GPE 电池。

1.3 表征方法与性能测试

1.3.1 表征方法

FTIR 测试: KBr 液膜法,将液体样品直接涂敷 于 KBr 片上进行测试,波数范围 4000~400 cm⁻¹,分 辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 16 次。SEM 测试:将样品 贴在导电胶上,使用真空溅射仪对样品进行铂喷金 电镀,喷金时间为 120 s,在 5 kV 的加速电压下观 察样品。

1.3.2 电化学性能测试

充放电循环测试:使用电池测试系统进行,电 压范围-5.0~5.0 V,倍率 0.2 C(1 C=1675 mA/g)。

循环伏安(CV)测试:使用电化学工作站进行, 电压范围 1.7~2.8 V,扫描速率 0.1 mV/s。

离子电导率测定:通过电化学阻抗谱(EIS)测量并计算,测试频率范围 0.01~100 kHz,交流电压振幅 5 mV,不同的电解质夹在两个不锈钢(SS)电极之间。采用式(1)计算离子电导率:

$$\sigma = T/(R_{\rm b} \times A) \tag{1}$$

式中: σ 为离子电导率, mS/cm; R_b 为电解质的本征电阻, Ω ; T 为电解质厚度, cm; A 为电解质有效面积, cm²。

界面相容性测试:在 0.5 mA/cm²的恒定电流密 度下测试 Li|GPE/LE|Li 电池对锂的稳定性。

1.4 LiPS 阻隔实验

取 0.92 g 硫化锂 (Li₂S)和 3.20 g 单质硫粉末, 按照物质的量比 1:5,溶解在 20 mL DOL+DME (体 积比 1:1)溶剂中,在70 ℃下搅拌 12 h得到 1 mol/L 的多硫化锂 (Li₂S₆)溶液。取 15 mL 多硫化锂溶液 注入 H 型电解槽右侧;左侧注入 15 mL DOL+DME (体积比 1:1)溶剂;中间夹持 PP 隔膜或 GPE, 静置,观察并记录左侧透明溶液 30、100 和 200 min 后的颜色变化,进行 200 min 的可视化 LiPS 阻隔实验。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 及微观形貌分析

图 2 为 PEGDMA 前驱体的聚合过程示意图。



图 2 PEGDMA 前驱体的聚合过程示意图 Fig. 2 Schematic diagram of polymerization process of PEGDMA precursor

PEGDMA 的紫外光引发聚合机理为自由基聚合。从图2可以看出,光引发剂(2-羟基-2-甲基苯丙酮)在紫外光作用下分解产生游离的自由基攻击 PEGDMA 单体的 C=C 双键,由于 PEGDMA 具有两个 C=C 双键,单体上产生了两个自由基继续启动活性位点来进行链增长反应,最终形成三维网状交联结构。

图 3 为 PEGDMA 前驱体紫外光聚合前后的 FTIR 谱图和实物照片。此处 PEGDMA 前驱体是指 加入引发剂含量(以 PEGDMA 的质量计)3%的 PEGDMA。



- 图 3 PEGDMA 前驱体光照前后的 FTIR 谱图(a)和实物照片(b)
- Fig. 3 FTIR spectra (a) and physical photographs (b) of PEGDMA precursor before and after light exposure

从图 3a 可以看出, 2870 cm⁻¹处的吸收峰对应 —CH₂—的伸缩振动; 1720 cm⁻¹处的吸收峰对应 C==O 键的伸缩振动; 1460 cm⁻¹处为亚甲基中 C---H 的变形振动吸收峰; 甲基中的 CH 振动吸收峰出现 在 1360 cm⁻¹处; 1110 cm⁻¹处为 C--O--C 的伸缩振 动吸收峰,这些吸收峰和报道的结果基本吻合^[27]。 紫外光照前,体系在波数为 1600 cm⁻¹处存在明显的 C==C 键的特征峰, 而紫外光照后 C==C 键的特征峰 几乎完全消失, 结果证明, PEGDMA 在紫外光照下 经聚合形成了交联结构。

图 4 为 2.0% PEGDMA-PP GPE 和 PP 隔膜的实物照片和 SEM 图。



a、b—2.0% PGEDMA-PP GPE; c、d—PP 隔膜

- 图 4 2.0% PGEDMA-PP GPE 和 PP 隔膜的实物照片(a、 c)及 SEM 图(b、d)
- Fig. 4 Optical images (a, c) and SEM images (b, d) of 2.0% PGEDMA-PP GPE and PP separator

从图 4a、c 可以看出, 2.0% PEGDMA-PP GPE 呈半透明状, 而 PP 隔膜为白色不透明状, 说明前驱 体成功浸入 PP 隔膜的孔隙中聚合, 形成结构均匀连 续的聚合物介质。PP 隔膜表面的多孔结构清晰可见 (图 4d), 而 2.0% PEGDMA-PP GPE 的表面由聚合 物电解质填充则明显致密均匀 (图 4b)。

2.2 贴锂负极半原位法制备 GPE 的性能

图 5 为 I-GPE 电池和 1.5% PEGDMA-PP GPE 电池的循环性能、电化学阻抗谱图和在 0.5 mA/cm² 恒定电流密度下 Li|GPE|Li 的循环曲线。

从图 5a 可以看出,在 0.2 C 倍率下,1.5% PEGDMA-PP GPE 电池的初始放电比容量达 925.7 mA·h/g,循环 150 圈后为 668.2 mA·h/g,容量 保持率为 72.2%; I-GPE 电池的初始放电比容量为 882.2 mA·h/g,循环 150 圈后为 482.0 mA·h/g,容量 保持率 54.6%。

从图 5b 可以看出, 1.5% PEGDMA-PP GPE 电 池的阻抗为 470.49 Ω, 比 I-GPE 电池的阻抗(559.98 Ω)降低了近 90 Ω。

从图 5c 可以看出,使用 1.5% PEGDMA-PP GPE 电池在 500 h 的循环下仍保持稳定的电压变化,而 I-GPE 电池虽然前期电压变化小且稳定,但在 200 h

后波动明显变大。这主要归因于 1.5% PEGDMA-PP GPE 电池是在锂负极表面原位发生交联反应,与 锂负极接触更紧密、界面阻抗更低,因此,稳定 性更好。



- 图 5 I-GPE 电池和 1.5% PEGDMA-PP GPE 电池的循环 性能(a)、电化学阻抗谱图(b)和在 0.5 mA/cm² 恒定电流密度下 Li|GPE|Li 的循环曲线(c)
- Fig. 5 Cyclic performance (a) and electrochemical impedance spectra (b) of I-GPE battery and 1.5% PEGDMA-PP GPE battery, as well as cyclic curve of Li|GPE|Li at a current density of 0.5 mA/cm² (c)

2.3 PEGDMA 质量分数对 GPE 锂硫电池电化学性能的影响

图 6 为 *x* PEGDMA-PP GPE(*x*=0、1.0%、1.5%、 2.0%、4.0%、6.0%) 对锂硫电池性能的影响。

从图 6a 可以看出, LE (即 0 PEGDMA-PP)的 阻抗最低,为 2.2 Ω ,随着 PEGDMA 质量分数的增加,PEGDMA-PP GPE 的阻抗先下降后增加。其中, PEGDMA 质量分数为 2.0%制备的 PEGDMA-PP GPE 的阻抗最低,为 6.1 Ω 。离子电导率是 GPE 的 关键性能^[28-30]。离子电导率可以通过测试电池内阻 计算得出。



图 6 x PEGDMA-PP GPE 电池的 EIS 谱图(a)、离子电 导率(b)及循环性能(c); 0 PEGDMA-PP GPE 和 2% PEGDMA-PP GPE 在 0.5 mA/cm² 恒定电流密度 下的循环曲线(d)

Fig. 6 EIS spectra (a), ionic conductivity (b) and cycling performance (c) of x PEGDMA-PP GPE baries;
Cycling curves of 0 PEGDMA-PP GPE and 2.0% PEGDMA-PP GPE at a constant current density of 0.5 mA/cm² (d)

从图 6b 可以看出,随着 PEGDMA 质量分数的 增加, *x* PEGDMA-PP GPE 的离子电导率先增加后 降低。其中,由 PEGDMA 质量分数 2.0%制备的 2.0% PEGDMA-PP GPE 离子电导率最大,为 0.62 mS/cm, 高于 LE 的 0.56 mS/cm。2.0% PEGDMA-PP GPE 的 高离子电导率是因为 PEGDMA 分子结构中的聚醚 链段使其与 LE 之间具有良好的亲和性。因此,形成 GPE 后具有较高的吸液率。高的吸液率能够提供高效 的离子传输通道^[31]。

表1总结了2.0% PEGDMA-PP GPE 和文献报道中的凝胶电解质在室温下的离子电导率。

表 1 不同凝胶电解质的离子电导率 Table 1 Ionic conductivity of different gel electrolytes

凝胶电解质组成	离子 电导率/ (mS/cm)	温度/ ℃	参考 文献
PEO+MgAl ₂ O ₄ +LiTFSI+TEGDME+DOL	0.34	30	[32]
PVDF/PEO/ZrO ₂	0.52	25	[33]
GO/P(VDF-HFP)	0.42	25	[34]
PVDF-HFP/LATP	0.74	25	[35]
2.0% PEGDMA-PP	0.62	25	本文

注:PEO 为聚环氧乙烷;TEGDME 为四甘醇二甲醚;PVDF 为聚偏氟乙烯;GO 为氧化石墨烯;P(VDF-HFP)为偏氟乙烯-六 氟丙烯共聚物;LATP 为磷酸钛铝锂。

从图 6c 可以看出,当 PEGDMA 质量分数为 0、 1.0%、1.5%、2.0%、4.0%、6.0%时,制备的锂硫电 池初始放电比容量分别为 1049.6、938.4、925.7、 910.1、871.8、791.2 mA·h/g, 在充放电循环 150 圈 后,放电比容量分别为600.8、649.9、668.2、735.1、 394.4、362.3 mA·h/g, 容量保持率分别为 57.2%、 69.3%、72.2%、80.8%、45.2%、45.8%。其中,由 PEGDMA 质量分数为 2.0%制备的锂硫电池表现出 最高的容量保持率(80.8%)和循环稳定性。这可能 是因为,当 PEGDMA 质量分数较低(<2.0%)时, 随着 PEGDMA 质量分数的提高,聚合形成的 PEGDMA 交联网络能够有效抑制多硫离子的穿梭, 同时能够保持较高的离子电导率水平,因而提高了 锂硫电池的容量保持率; 然而, 当 PEGDMA 质量 分数>2.0%后,随着 PEGDMA 质量分数的增加,离 子电导率逐渐降低,而过低的离子电导率会导致锂 硫电池放电容量的损失。

从图 6d 可以看出,相较于 LE 制备的锂硫电池 较大的电压变化,2.0% PEGDMA-PP GPE 电池可以 稳定循环 500 h 而没有明显的电压波动,这显示了 其极为稳定的电化学性能。这主要是因为,贴锂负 极半原位法在金属锂表面聚合形成一层凝胶保护 膜,改善了金属锂表面不均匀沉积的情况,提高了 锂硫电池循环的稳定性[36-38]。

图 7 为 LE 电池和 2% PEGDMA-PP GPE 电池的 电化学性能测试结果。



a-LE 电池充放电电压曲线; b-2% PEGDMA-PP GPE 电池充放电 电压曲线; c-循环伏安图; d-线性扫描伏安图

图 7 LE 电池和 2.0% PEGDMA-PP GPE 电池的电化学性能 Fig. 7 Electrochemical properties of LE cell and 2.0% PEGDMA-PP GPE cell

从图 7a、b 可以看出, LE 电池和 2.0% PEGDMA-PP GPE 电池在 0.2 C 倍率下循环不同圈

数的充放电曲线均有两个放电平台,对应于放电过程中单质硫的两步还原过程^[39-41],虽然 LE 电池在第一圈表现出更长的放电平台,但在循环 50 圈后容量快速衰减(图 7a);而 2.0% PEGDMA-PP GPE 电池则表现出更小的极化电压及更稳定的容量保持(图 7b),循环 150 圈后,其极化电压为 174 mV,明显小于 LE 电池的 216 mV,表明 2.0% PEGDMA-PP GPE 能有效降低锂硫电池的极化,具有更快的氧化还原动力学。

从图 7c 可以看出, 2.0% PEGDMA-PP GPE 电 池的还原峰出现在 2.04 和 2.31 V 处,氧化峰位于 2.36 V 处,这是锂硫电池的特征峰。2% PEGDMA-PP GPE 电池的峰值电流密度明显高于 LE 电池,峰形 更加尖锐;并且, 2.0% PEGDMA-PP GPE 电池的氧 化峰和还原峰之间的电位差仅为 0.322 V,小于 LE 电 池的 0.486 V,表明 2.0% PEGDMA-PP GPE 电池的极 化程度更小,具有更快的氧化还原反应动力学^[42-45], 与图 7b 结果相符。

化学稳定窗口是衡量聚合物电解质能否稳定存 在的重要指标,电化学窗口越宽,说明聚合物电解质 承受的极限电压越大,电解质的稳定性越好^[46-47]。 从图 7d 可以看出,在伏安扫描模式(LSV)曲线中, 相比于 LE 电池,2.0% PEGDMA-PP GPE 电池的分 解电压略有提升,为 4.74 V(vs. Li⁺/Li),说明其具有 更好的电化学稳定性。

2.4 LiPS 阻隔实验分析

图 8 为 PP 隔膜和 2.0% PEGDMA-PP GPE 对 LiPS 扩散的抑制作用。



a, e-0 min; b, f-30 min; c, g-100 min; d, h-200 min

- 图 8 PP 隔膜(a~d)和 2.0% PEGDMA-PP GPE(e~h) 放置不同时间后对 LiPS 的阳隔效果图
- Fig. 8 Barrier effectiveness pictures of PP diaphragm (a~d) and 2.0% PEGDMA-PP GPE cell (e~h) on LiPS at different storage times

从图 8 可以看出,装有 PP 隔膜的 H 型电解池

在 30 min 后左侧电解液变成淡黄色(图 8a), 100、 200 min 后颜色明显加深, 说明大量 LiPS 穿过 PP 隔膜扩散至电解液中,这是导致锂硫电池容量急剧 衰减的主要原因。装有 2.0% PEGDMA-PP GPE 的 H 型电解池,在 200 min 后左侧电解液仍未出现明显 变色(图 8b),这是因为 2.0% PEGDMA-PP GPE 依靠 聚合 PEGDMA 的三维网状结构所产生的物理屏障 作用有效抑制了 LiPS 的扩散,对 LiPS 穿梭具有抑制 作用^[20]。但是,这种交联网络对锂离子传导不产生 影响,其原因与 GPE 化学结构及锂离子的传导机理 有关。PEGDMA 分子链上的重复结构单元上的氧原 子含有两对未成键的孤对电子,具有较强的电负性 以及络合锂离子的能力,可促进锂盐的溶解和解离。 伴随分子链段的热运动, 锂离子不断发生与 O 原子 间的配位-解离-配位过程,从而实现锂离子在分子 链内部或分子链之间的传输^[48-49]。

图 9 为 2.0% PEGDMA-PP GPE 对 LiPS 阻隔的 机理示意图。



图 9 锂硫电池中 PEGDMA-PP GPE 的作用机理示意图 Fig. 9 Schematic diagram of action mechanism of PEGDMA-PP GPE in lithium-sulfur cell

从图 9 可以看出, 锂硫电池充放电过程中产生 了可溶于电解液的 LiPS。在 LE 电池中,这些多硫 离子可以轻易通过 PP 隔膜上的孔隙到达锂负极,从 而造成容量不可逆的衰减; 而 2.0% PEGDMA-PP GPE 电池中, LiPS 得到了有效阻隔, 进而提升了锂 硫电池的容量保持率。

3 结论

通过紫外光引发聚合和贴锂负极半原位的方法 制备了 PEGDMA-PP GPE,并组装锂硫电池。

(1) EIS 测试及对锂稳定性测试结果表明,相比于传统浸渍法制备的 GPE,贴锂负极半原位法制备的 1.5% PEGDMA-PP GPE 界面阻抗(470.49 Ω)更低,界面性能更好;同时,电池性能测试显示,
1.5% PEGDMA-PP GPE 电池具有更好的循环稳定性,在 500 h 的循环下仍保持稳定的电压变化。

(2)当 PEGDMA 质量分数 2.0%时,制备的 2.0% PEGDMA-PP GPE 具有最优的综合性能,离子电导 率为 0.62 mS/cm; 2.0% PEGDMA-PP GPE 电池表现 出更好的循环性能及电化学稳定性,经过 150 圈循 环后,容量保持率 80.8%,优于采用 PP 隔膜和 LE 装配的 LE 电池。

(3)紫外光引发贴锂负极半原位法极大简化了 GPE 的制备流程,并能够显著改善 GPE 对锂负极的 界面稳定性。PEGDMA-PP GPE 能够起到抑制多硫 离子穿梭的作用,因此,PEGDMA-PP GPE 电池的 循环稳定性、比容量及容量保持率均优于 LE 电池。

本文为新型凝胶聚合物电解质的制备提供了新 的思路。

参考文献:

- TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359-367.
- [2] BRUCE P G, FREUNBERGER S A, HARDWICK L J, et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage[J]. Nature Materials, 2012, 11(1): 19-29.
- [3] CHEN X, JI H J, CHEN W L, et al. In situ protection of a sulfur cathode and a lithium anode via adopting a fluorinated electrolyte for stable lithium-sulfur batteries[J]. Science China Materials, 2021, 64(9): 2127-2138.
- [4] CHEN D J, WEN K C, LYU W Q, et al. Separator modification and functionalization for inhibiting the shuttle effect in lithium-sulfur batteries[J]. Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters, 2018, 12(10): 1800249.
- [5] LIU J B, SONG Y F, LIN C J, et al. Regulating Li⁺ migration and Li₂S deposition by metal-organic framework-derived Co₄S₃-embedded carbon nanoarrays for durable lithium-sulfur batteries[J]. Science China Materials, 2022, 65(4): 947-957.
- [6] HE J, WANG H P, ZHOU Q, et al. Unveiling the role of Li⁺ solvation structures with commercial carbonates in the formation of solid electrolyte interphase for lithium metal batteries[J]. Small Methods, 2021, 5(8): 2100441.
- [7] ZHAO C D, GUO J Z, GU Z Y, *et al.* Flexible quasi-solid-state sodium-ion full battery with ultralong cycle life, high energy density and high-rate capability[J]. Nano Research, 2022, 15(2): 925-932.
- [8] WANG C H, YANG Y F, LIU X J, et al. Suppression of lithium dendrite formation by using LAGP-PEO (LiTFSI) composite solid electrolyte and lithium metal anode modified by PEO (LiTFSI) in all-solid-state lithium batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(15): 13694-13702.
- [9] MCCLOSKEY B D. Attainable gravimetric and volumetric energy density of Li-S and Li ion battery cells with solid separator-protected Li metal anodes[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6(22): 4581-4589.
- [10] HAO Y J, WANG S, XU F, *et al.* A design of solid-state Li-S cell with evaporated lithium anode to eliminate shuttle effects[J]. ACS Applied Material & Interfaces, 2017, 9(39): 33735-33739.
- [11] WANG T Y (王天宇), QI D (齐舵), SHI Y (史颖), et al. The effect of a water-based multifunctional binder on the performance of lithium sulfur batteries[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(12): 2676-2681, 2730.
- [12] CHENG X Q (程晓琪), GUO X Y (郭晓艳), BAO J J (鲍俊杰), et al. Silk/polyethylene oxide composite solid polymer electrolyte[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(1): 117-121, 167.
- [13] ZOU S L (邹树良), LIU Y H (刘云花), MA X G (马先果), et al. Research progress of advanced multifunctional binders for lithiumsulfur batteries[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(3): 62-471.
- [14] LEI D N, SHI K, YE H. Progress and perspective of solid-state lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(38): 1707570-1707597.
- [15] ZHAO C Z, ZHAO Q, LIU X T, et al. Rechargeable lithium metal batteries with an in-built solid-state polymer electrolyte and a high

voltage/loading Ni-rich layered cathode[J]. Advanced Materials, 2020, 32(12): 1905629-1905637.

- [16] BUCUR C B, MULDOON J. Nano-membranes for lithium/sulfur batteries[C]//Electrochemical Society Meeting Abstracts 225. The Electrochemical Society, Inc., 2014: 66.
- [17] LEE Y M, CHOI N S, PARK J H, *et al.* Electrochemical performance of lithium sulfur batteries with protected Li anodes[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119: 964-972.
- [18] CHOI J W, KIM J K, CHERUVALLY G, et al. Rechargeable lithium/sulfur battery with suitable mixed liquid electrolytes[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(5): 2075-2082.
- [19] RAO M M, GENG X Y, LI X P, et al. Lithium-sulfur cell with combining carbon nanofibers-sulfur cathode and gel polymer electrolyte[J]. Journal of Power Sources, 2012, 212: 179-185.
- [20] LIU M, ZHOU D, HE Y B, et al. Novel gel polymer electrolyte for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Nano Energy, 2016, 22: 278-289.
- [21] CHEN X Q (陈晓琴). Study on gel electrolyte for UV curing lithium ion battery[D]. Wuhan: Hubei University of Technology (湖北工业 大学), 2011.
- [22] TADA Y, SATO M, TAKENO N, et al. Ionic conduction of crosslinkable oligo(oxyethylene)-branched poly(phosphazene)[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1994, 195(2): 571-579.
- [23] KIM H S, KUM K S, CHO W I, *et al.* Electrochmical and physical properties of composite polymer electrolyte of poly(methyl methacrylate) and poly(ethylene glycol diacrylate)[J]. Journal of Power Sources, 2003, 124(1): 221-224.
- [24] WANG X Y (王先友), LI X Q (李秀琴), WANG Y S (王雁生), et al. Preparation and characteristics of polymer electrolyte based on P(MMA-PEGDMA)[J]. Natural Science Journal of Xiangtan University (湘潭大学自然科学学报), 2009, 31(3): 75-80.
- [25] XU L Q (徐玲倩), CHEN G X (陈关喜), WU Q Z (吴清洲), et al. Al₂O₃/PVDF-coated nonwoven separator for lithium ion battery: Development and characterization[J]. Journal of Materials Science and Engineering (材料科学与工程学报), 2019, 37(5): 689-696.
- [26] CHEN Z L (陈卓玲), XU Y L (徐涌林), LI Z R (李泽荣), et al. Study on preparation and properties of wood based gel polymer electrolyte[J]. China Pulp and Paper (中国造纸), 2023, 42(5): 98-106.
- [27] ZHANG X (张曦), ZHAO C L (赵常礼), FANG Z Z (方嫃嫃), et al. Synthesis of low color polyethylene glycol(200) dimethyl acrylate[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2015, 32(5): 583-586.
- [28] ZHU J L, ZHONG J W, LIN Y H, et al. In-situ construction of poly(tetraisopentyl acrylate) based gel polymer electrolytes with Li_xLa_{2-x}TiO₃ for high energy density lithium-metal batteries[J]. Chemistry-A European Journal, 2024, 30(15): e202303820.
- [29] DAS M, BORUAH B, SHUKLA N, *et al.* Aligning TiO₂ nanofiber for high ionic conductivity in cellulose acetate gel electrolytes[J]. Materials Chemistry and Physics, 2024, 314: 128841.
- [30] KIM K, CHAE W, KIM J, et al. Gel polymer electrolytes for lithium-ion batteries enabled by photo crosslinked polymer network [J]. Gels, 2023, 9(12): 975.
- [31] LIU M, JIANG H R, REN Y X, et al. In-situ fabrication of a freestanding acrylate-based hierarchical electrolyte for lithium-sulfur batteries[J]. Electrochimica Acta, 2016, 213: 871-878.
- [32] NATARAJAN A, STEPHAN A M, CHAN C H, et al. Electrochemical studies on composite gel polymer electrolytes for lithium sulfurbatteries[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(11): 44594.
- [33] GAO S, WANG K L, WANG R X, et al. Poly(vinylidene fluoride)based hybrid gel polymer electrolytes for additive-free lithium sulfur batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(34): 17889-17895.
- [34] AHMAD A L, FAROOQUI U R, HAMID N A. Effect of graphene oxide (GO) on poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) polymer electrolyte membrane[J]. Polymer, 2018, 142: 330-336.