交联网状结构聚硅氧烷类固体电解质的制备及电化学性能研究

任超时 刘明珠 张庆华* 詹晓力

(浙江大学化学工程与生物工程系,杭州 310027)

摘 要 采用硅氢加成交联的方法制备了具有网络结构的聚硅氧烷固体电解质,采用热重分析、交流阻抗、线性扫描伏安法对电解质进行表征,考察了锂盐含量以及温度对电解质离子电导率的影响。结果表明:电解质在常温下电导率最大可以达到 1.74×10^{-4}S/cm,热稳定性在 220℃达到最佳,电化学窗口可达到 5V(vs.Li/Li^+);电解质与锂电极的稳定性较好。将聚合物电解质组装成 $LiFePO_4$/SPE/Li 锂离子电池,电池在 0.07C 倍率下,充放电比容量达到 160mAh/g,充放电平台在 3.45V 左右;在 0.15C 倍率下,电池循环 26 圈后,电池充放电比容量保持在 134mAh/g,库伦效率保持在 98%以上。

关键词 固体聚合物电解质,锂离子电池,聚硅氧烷,界面稳定性

Synthesis and electrochemical performance of polysiloxane-based solid-state polymer electrolyte via crosslinking

Ren Chaoshi Liu Mingzhu Zhang Qinghua Zhan Xiaoli

(College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract A series of polysiloxane-based conducting polymer electrolytes were prepared via crosslinking to form a solid network. The polymer electrolytes were characterized by thermogravimetric analysis, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and linear scanning voltammetry (LSV). The conductivity of SPEs effected by lithium salt concentration and temperature were investigated. The electrolytes exhibited a remarkably high conductivity of 1.74×10^{-4}S/cm and electrochemical window of 5V(vs. Li/Li^+) at room temperature. The electrolytes also had a good compatible with lithium anode. The $LiFePO_4$/Li battery based on this polymer electrolyte showed a discharge of 160mAh/g at 0.07C with discharge plateau of 3.45V. After 26 cycles, a discharge capacity of 134mAh/g at 0.15C with columbic efficiency 98% was obtained.

Key words solid-state polymer electrolyte, lithium ion battery, polysiloxane, interfacial stability

锂离子电池不存在记忆效应、能量密度高,充放电电压高,因此被广泛应用在便携式设备以及动力汽车上[1-2]。随着社会发展和科技进步,安全性成为锂离子电池发展首要解决的问题。传统的液态电解质含有有机溶剂,由于有机溶剂具有闪点低、易燃易挥发的特性,很容易造成安全事故[3]。目前,不加有机溶剂的固态聚合物电解质成为研究热点[4]。固体聚合物电解质常用的基体是聚氧化乙烯(PEO),锂离子与 PEO 中的氧原子通过配位作用不断地进行络合与解离,实现锂离子的迁移。然而 PEO 的结晶度高,常温下的电导率较低,仅为 $1\times10^{-7}\sim1\times10^{-6}$S/cm[5]。通过打乱 PEO 链的排列秩序或形成支化结构可以抑制 PEO 结晶,从而提高室温下的电导率[6-8]。

聚硅氧烷是具有研究前景的聚合物电解质基体材料。由于其所含的 Si—O 重复单元具有较高的柔韧性,所以具有较低的玻璃化温度(低于−100℃),而且聚硅氧烷还有较高的化学稳定性、热稳定性以及较低的毒性[9]。将聚醚接枝到聚硅氧烷可以得到能够传导锂离子的改性聚硅氧烷,从而可以在锂电池中应用[10]。这些聚合物电解质的电导率常温下一般可以达到 1×10^{-4}S/cm,接近应用要求。但是这些聚合物一般都是黏稠的液体,机械性能差,但交联成网络结构或者加入到其他支撑材料

作者简介:任超时(1992-),男,硕士,主要从事锂离子电池固体聚合物电解质研究。

联 系 人:张庆华(1976-),男,博士,教授,主要从事多尺度界面功能材料研究。

里可以有效地克服这个缺陷[11-12]。Fonseca 和 Neves[13] 采用聚(硅氧烷-环氧乙烷)共聚物[P(DMS-co-EO)]作为聚合物基体,30℃时电导率能够达到 2.6×10^{-4} S/cm,−30℃条件下电导率依然可以达到 3.0×10^{-5} S/cm,电解质的电化学窗口在 5V(vs.Li/Li^+)。虽然聚硅氧烷体系电导率接近于液态电解质,但是很少有文献报道将其应用在锂电池,这可能是由于电解质与电极材料的相容性以及其机械性能不好。Liu 等[14]将具有高介电常数的环状碳酸酯接枝在聚硅氧烷链段上,然后采用聚偏氟乙烯(PVDF)作为支撑材料,当环状碳酸酯与聚醚摩尔比为 6∶4时,电解质具有较高的电导率,达到 1.55×10^{-4} S/cm,用该电解质薄膜组装成的 $LiFePO_4$/VCPMHS-PVDF-LiTFSI/Li 电池循环性能良好。

本研究采用硅氢加成的方法,将短链($n=7$)的烯丙基聚醚和高含氢硅油(PMHS)反应得到聚硅氧烷前驱体(EO-PMHS),然后加入短链($n=2$)的双烯丙基聚醚(ALYPEG)交联剂交联成固体电解质膜。并系统地研究了锂盐浓度和温度对电解质离子电导率的影响,测试了电解质的热稳定性、电化学稳定性以及与电极的界面稳定性。最后用聚合物电解质组装成了半电池并测试了电池的倍率性能。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

聚甲基氢硅氧烷(PMHS),黏度 20～30mPa·s,Aladdin;烯丙基聚醚(AMPEG),重均分子量 380,杭州杭源有限公司;交联剂 ALYPEG,重均分子量 220,湖北新景新材料有限公司;乙腈、甲苯使用前用 4Å 分子筛干燥处理;双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI),国泰华荣有限公司。

傅里叶红外光谱仪(FT-IR),美国 Nicolet 公司;热重分析仪(TG),美国 TA 公司;真空手套箱,米开罗那(中国)有限公司;CHI660E 型电化学工作站,上海辰华;CT4008 型电池测试系统,武汉新威尔。

1.2　实验方法

1.2.1　EO-PMHS 的制备

在 50mL 的三口烧瓶中加入 1.5g PMHS、3g AMPEG、5g 甲苯溶剂,加入 100μL 0.01mol/L 的氯铂酸催化剂,在 80℃、N_2 保护下反应一段时间,直至 AMPEG 双键消失(通过红外验证),在正己烷中沉淀 3 次,除去杂质并旋蒸脱除多余的溶剂,得到无色黏稠状 EO-PMHS。

1.2.2　聚合物电解质膜的制备

将 EO-PMHS、LiTFSI、交联剂 ALYPEG 加入到乙腈中,补加一定量的催化剂,80℃反应一段时间后,除去溶剂,将黏稠聚合物在 80℃条件下交联成固体电解质膜。其中,控制锂盐与聚醚的加入量,调节 LiTFSI 与 EO(CH_2-CH_2-O)的摩尔比为 5∶1、10∶1、20∶1、30∶1、40∶1,并命名为 SPE5、SPE10、SPE20、SPE30、SPE40。

1.3　结构与性能表征

1.3.1　FT-IR 表征

采用 FT-IR 红外光谱仪 Nicolet 5700 对样品进行测试,测试扫描范围 400～4000cm^{-1},分辨率为 2cm^{-1}。

1.3.2　TG 分析

在氮气气氛、升温速率 10℃/min、50～700℃的条件下,采用美国 TA 公司生产的 DSCQ500 型热重分析仪对电解质的热稳定性进行表征。

1.3.3　聚合物电解质的离子电导率

聚合物电解质的离子电导率在 CHI660E 型电化学工作站进行测试。采用交流阻抗技术在 25～85℃区间内测试体系的离子电导率,测试频率范围 0.1～1×10^6 Hz。测试时,加 5mV 扰动电压,根据式(1)计算电导率(σ)。

$$\sigma = L/(R\cdot A) \tag{1}$$

式中,L 为电解质膜的厚度,cm;A 为电极截面积,cm^2;R 为聚合物电解质本体电阻,Ω。

1.3.4　聚合物电解质的电化学稳定性

聚合物电解质的电化学稳定性采用线性扫描伏安法测量。以不锈钢为工作电极,金属锂片作为参比电极和对电极,在氩气手套箱中组装 Li/聚合物电解质/不锈钢电池。室温下采用 CHI660E 测试,扫描电压 1～7V,扫描速率 1mV/s。

1.3.5　聚合物电解质和锂电极的界面稳定性

电解质对锂的界面稳定性是通过测定 Li/聚合物电解质/Li 体系的阻抗来实现的。在氩气环境的手套箱内封装 CR2025 纽扣电池,测试电池在 25℃条件下随着放置时间不同其界面的阻抗变化情况,扫描频率范围为 0.1～1×10^6 Hz,扰动电压为 5mV。

1.3.6　聚合物锂离子电池的装配以及电性能测试

将质量比为 8∶1∶1的 $LiFePO_4$、碳黑、PVDF 分散在 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP),搅拌一段时间后涂在铝箔上,然后在 80℃真空烘箱中干燥 12h,干燥后

切成直径为 12mm 的正极片。以金属锂片为负极、在氩气手套箱中将电解质置于正负极之间，组装成 CR2025 型纽扣电池。采用 CT4008 型电池充放电测试仪测试，测试电压为 2.5～4.2V。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的结构分析

聚合物的 FT-IR 谱图见图 1。从图 1 可以看出：特征峰 2162cm^{-1}是 Si—H 键的伸缩振动峰；1646cm^{-1}处对应的峰是 AMPEG 的 C═C 双键的伸缩振动峰；反应一段时间后，EO-PMHS 在 1646cm^{-1}处的峰消失，Si—H 键也变弱，说明聚醚已成功接枝到聚硅氧烷主链上；ALYPEG 在 1631cm^{-1}处对应的峰是 C═C 双键的伸缩振动峰；从最终的固体电解质 SPE20 的 FT-IR 谱图可以看出，1631cm^{-1}处的伸缩振动峰消失，Si—H 键在 2162cm^{-1}处的伸缩振动峰也基本消失，说明交联反应完全。

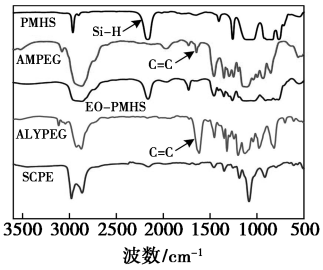

图 1 PMHS、AMPEG、EO-PMHS、ALYPEG 和 SPE20 的 FT-IR 谱图

2.2 聚合物电解质的热稳定性分析

固体聚合物电解质的热稳定性是全固态锂离子电池安全性能的重要因素之一，采用 TG 分析表征电解质热稳定性。电解质在 5%质量损失时的分解温度是 220℃，在 100℃之前的微量失重可能与没有除尽的溶剂有关。当温度升高时，电解质首先分解的是聚醚侧链（150～220℃），然后是锂盐（250～320℃），当温度达到 330℃左右时，聚硅氧烷主链开始分解，因此表现出失重剧烈的现象[14]（见图 2）。

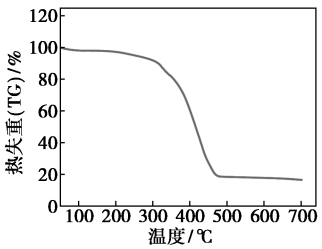

图 2 SPE20 的 TG 曲线图

这些结果表明电解质在 220℃是稳定的，比常用的液体电解质分解温度高，有利于提高电解质的热稳定性。

2.3 聚合物电解质的电导率分析

聚合物电解质的电导率与温度和锂盐浓度的关系如图 3 所示。从图 3 可以看出，随着温度的上升，电导率也在提高。在聚醚接枝聚硅氧烷体系中，离子的传导主要依赖于链段的运动，随着温度的升高，链段运动性得到提高，因此电导率也得到提高。随着锂盐浓度增大，常温下聚合物电解质的离子电导率先增大后减小，在 EO∶Li 摩尔比为20∶1时最大，最大值达到 1.74×10^{-4}S/cm；在 EO∶Li 摩尔比为 5∶1时最小，最小值是 2×10^{-5}S/cm。当锂盐浓度提高时，可移动的锂离子增多，电导率会提高，但是锂盐浓度过高会降低链段运动性，所以电导率会下降[15]。SPE20 的电导率比很多固体聚合物电解质电导率要高[16-18]，主要是由于柔性的聚硅氧烷主链以及短链的聚醚侧链和短链的交联剂，保证了固体电解质常温下是无定型态。

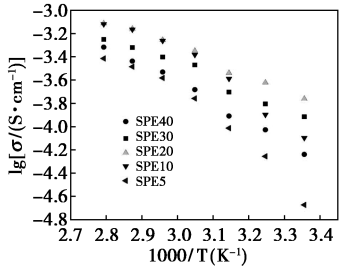

图 3 聚合物电解质电导率与温度、锂盐浓度关系

2.4 聚合物电解质的电化学窗口分析

电化学窗口反映的是电解质的电化学稳定性。只有在电化学窗口范围内使用电解质才是安全的，超出电化学窗口，电解质就会分解。分解电压越高，电解质越稳定，且能与嵌脱锂电位更高的正极材料匹配，制备高压锂离子电池聚合物电解质。聚合物电解质(SPE20)在常温下的线性扫描伏安曲线见图 4。从图 4 可以看出，电解质在电压小于 5V(vs.Li/Li$^+$)时，电流很小且基本没有变化，当电压继续增

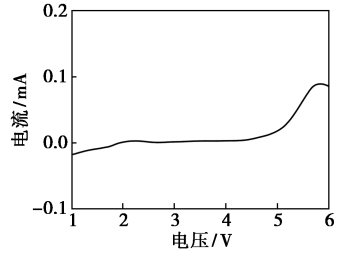

图 4 聚合物电解质(SPE20)在常温下的线性扫描伏安法曲线图

大时，电流急剧增大，说明电解质在 5V(vs.Li/Li^+)左右开始分解。一般 PEO 聚合物电解质的电化学窗口在 4V 左右，采用交联的方式可以提高电化学窗口[19]。5V(vs.Li/Li^+)的电化学窗口可以满足锂电池实际要求，也高于液体电解质室温下的分解电压[4.2V(vs.Li/Li^+)]。

2.5　聚合物电解质对锂电极稳定性的影响

聚合物电解质对锂电极稳定性的影响直接关系电池的循环性能，是固体聚合物电解质的一个重要性能。Li/SPE20/Li 在不同时间的交流阻抗谱图见图 5。Li/SPE20/Li 交流阻抗谱图可以用一个简单的等效电路图进行模拟(见图 5)，其中 R_b 是聚合物电解质的本体电阻，C_i 是 Li/聚合物双电层电容，R_i 是聚合物电解质与电极材料的界面电阻，W 是扩散电阻，由于测试频率不够低，所以扩散电阻很难看到[16]。从图 5 可以看出，第一天界面阻抗为 889Ω，然后随着放置时间慢慢延长，在第 7 天时，界面阻抗达到最大值 1310Ω，随后开始减少，最终界面阻抗稳定在 979Ω。相对于液体电解质，固体聚合电解质需要较长的时间以保证良好的接触，当电解质与电极材料接触时，电解质中的痕量水和有机溶剂会与锂片反应，同时形成钝化膜，所以界面阻抗会增大。钝化膜形成后会抑制电解质物质与电极材料的反应，所以一段时间后界面阻抗趋于稳定。电解质与电极材料的界面阻抗最终趋于稳定，说明该电解质与电极材料界面具有较好的稳定性。

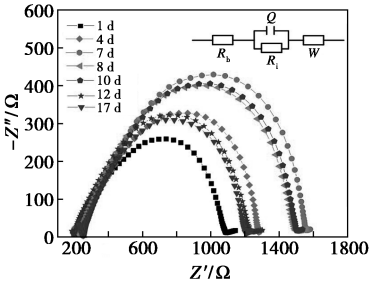

图 5　Li/SPE20/Li 在不同储存时间交流阻抗谱图

注：Z'是实部；$-Z''$是虚部

2.6　电池充放电性能测试

将组装的 $LiFePO_4$/SPE20/Li 电池在常温下(25℃)，以 0.07C 和 0.15C 倍率进行恒流充放电测试，充放电曲线和倍率循环结果如图 6 所示。从图 6 可知：电池在 0.07C 倍率下循环 6 圈，其充放电比容量达 160mAh/g，库伦效率在 95%以上，充放电平台在 3.45V 左右，平台宽且平稳；当电池在 0.15C 倍率下放电时，前 3 圈电池比容量在下降，在随后的循环中，电池比容量稳定在 130～140mAh/g，循环 26 圈后，电池的比容量为 134mAh/g，容量保持率在 90%以上，库伦效率在 100%左右。充放电电流增大，充放电平台变窄，说明极化增大。电池在常温下的性能比很多固体电解质优越，这主要是由于电解质具有较低的电导率以及电解质和电极之间的界面阻抗较低。

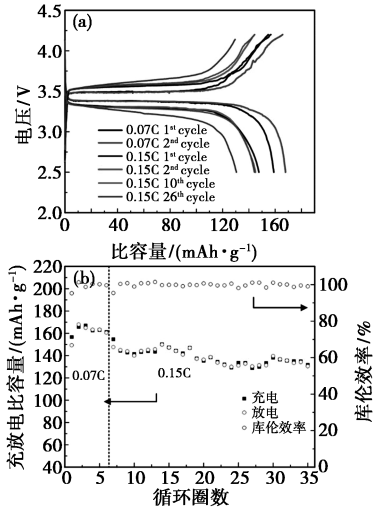

图 6　$LiFePO_4$/SPE20/Li 电池的充放电和循环倍率曲线图

[(a)$LiFePO_4$/SPE20/Li 在常温下的充放电曲线；(b)$LiFePO_4$/SPE20/Li 在常温下的循环倍率图]

3　结论

(1)制备了一种新型具有网状交联结构的聚硅氧烷固体电解质。

(2)常温下电解质离子电导率随锂盐浓度增大先增大后减小，当 EO∶Li 摩尔比为20∶1时，离子电导率达到最大，最大为 1.74×10^{-4}S/cm。电解质和锂金属的界面阻抗稳定在 1000Ω 左右。

(3)组装成扣式电池后，电池在室温、0.15C 倍率下首次充放电比容量达到 148mAh/g，并且在循环 26 圈后依然具有较好的循环稳定性。

参考文献

[1] Zahn R，Lagadec M F，Hess M，et al.Improving ionic conductivity and lithium-ion transference number in lithium-ion battery separators[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2016，8(48)：32637-32642.

[2] Le H T T，Ngo D T，Kalubarme R S，et al.Composite gel polymer electrolyte based on poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)(PVDF-HFP) with modified aluminum-doped lithium lanthanum titanate (A-LLTO) for high-performance lithium rechargeable batteries[J]. ACS Applied Materials &

Interfaces,2016,8(32):20710-20719.

[3] Plylahan N, Kerner M, Lim D, et al. Ionic liquid and hybrid ionic liquid/organic electrolytes for high temperature lithium-ion battery application[J]. Electrochimica Acta, 2016, 216: 24-34.

[4] Nair J R, Cíntora-Juárez D, Pérez-Vicente C, et al. Truly quasi-solid-state lithium cells utilizing carbonate free polymer electrolytes on engineered $LiFePO_4$ [J]. Electrochimica Acta, 2016, 199: 172-179.

[5] Lithium bis(fluorosulfonyl)imide/poly(ethylene oxide) polymer electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 2014, 133(7): 529-538.

[6] Barteau K P, Wolffs M, Lynd N A, et al. Allyl glycidyl ether-based polymer electrolytes for room temperature lithium Batteries[J]. Macromolecules, 2013, 46(22): 8988-8994.

[7] Cai F, Zuo X, Liu X, et al. The study of novel gel polymer electrolytes plasticized with non-volatile tris(methoxypolyethyleneglycol) aluminate esters [J]. Electrochimica Acta, 2013, 106: 209-214.

[8] Lu Q, Fang J, Yang J, et al. A novel solid composite polymer electrolyte based on poly(ethylene oxide) segmented polysulfone copolymers for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 425-426: 105-112.

[9] Grünebaum M, Hiller M M, Jankowsky S, et al. Synthesis and electrochemistry of polymer based electrolytes for lithium batteries[J]. Progress in Solid State Chemistry, 2014, 42(4): 85-105.

[10] Oh B, Vissers D, Zhang Z, et al. New interpenetrating network type poly(siloxane-g-ethylene oxide) polymer electrolyte for lithium battery[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119-121: 442-447.

[11] Kang Y, Lee J, Suh D H, et al. A new polysiloxane based cross-linker for solid polymer electrolyte[J]. Journal of Power Sources, 2005, 146(1/2): 391-396.

[12] Kang Y, Lee W, Hack Suh D, et al. Solid polymer electrolytes based on cross-linked polysiloxane-g-oligo(ethylene oxide): ionic conductivity and electrochemical properties[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119: 448-453.

[13] Fonseca C P, Neves S. Characterization of polymer electrolytes based on poly(dimethyl siloxane-co-ethylene oxide)[J]. Journal of Power Sources, 2002, 104(1): 85-89.

[14] Li J, Lin Y, Yao H, et al. Tuning thin-film electrolyte for lithium battery by grafting cyclic carbonate and combed poly(ethylene oxide) on polysiloxane[J]. ChemSusChem, 2014, 7(7): 1901-1908.

[15] Zhang Z, Sherlock D, West R, et al. Cross-linked network polymer electrolytes based on a polysiloxane backbone with oligo(oxyethylene) side chains: synthesis and conductivity [J]. macromolecules, 2003, 36(24): 9176-9180.

[16] Wang A, Xu H, Zhou Q, et al. A new all-solid-state hyperbranched star polymer electrolyte for lithium ion batteries: synthesis and electrochemical properties [J]. Electrochimica Acta, 2016, 212: 372-379.

[17] Mindemark J, Sun B, Törmä E, et al. High-performance solid polymer electrolytes for lithium batteries operational at ambient temperature[J]. Journal of Power Sources, 2015, 298: 166-170.

[18] Lin Y, Li J, Lai Y, et al. A wider temperature range polymer electrolyte for all-solid-state lithium ion batteries[J]. Rsc Advances, 2013, 3(27): 10722-10730.

[19] Oh B, Vissers D, Zhang Z, et al. New interpenetrating network type poly(siloxane-g-ethylene oxide) polymer electrolyte for lithium battery[J]. Journal of Power Sources, 2003, 121: 442-447.

收稿日期:2017-02-14

修稿日期:2018-01-25

韩国开发出锂电池用高性能阳极粘合剂材料

韩国研究财团发布消息称,该院联合忠南大学、金乌工科大学共同开发出具有高电压、高容量的新型粘合剂阳极材料,大幅提高了二次锂电池的能源密度。该研究成果发表在国际学术杂志《先进功能材料》上。

目前使用的钴酸锂氧化物($LiCoO_2$)和镍钴锰(NCM)容量有限,需要使用容量更大的阳极材料。富锂锰氧化物作为新一代阳极材料,备受瞩目,它比钴酸锂氧化物能源容量高出 2 倍,但只有将充电电压提高到 4.4V 以上才能获得高容量。在这种情况下,二次电池会发热,从而使粘合剂的粘性减弱,引发电池性能减弱等问题。

韩国致力于开发高能源密度二次电池。研究组开发的阳极材料是在 4.7V 高电压和 55 度高温条件下,在极表面形成保护膜,保持界面稳定,不需要额外的电解质添加剂,也可以维持稳定黏性的粘合剂材料,超过目前使用的钴酸锂氧化物 2 倍以上的容量以及更稳定的充放电性能。研究组表示,该技术可进一步推动二次电池的发展。 (新型)