

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.04.028

PEO-PAN-PEO 三明治结构新型 固态聚合物电解质的研究

刘汉奎¹, 刘芹², 贾维尚², 李晶泽²

(1. 西华师范大学电子信息工程学院, 南充 637009; 2. 电子科技大学材料与能源学院, 成都 610054)

摘要: 为了解决聚丙烯腈(PAN)聚合物电解质膜刚性强、界面接触状况差的问题,将聚氧化乙烯(PEO)电解质膜贴合在PAN电解质膜的两侧,形成三明治结构PEO-PAN-PEO新型聚合物电解质复合膜.在高温下PEO层具有的柔性大幅度增加了电极与电解质的接触面积,降低了界面阻抗,成功充当了全固态锂电池的电解质膜.以金属锂为负极、LiFePO₄为正极所组装的全固态锂电池在60℃下工况良好,初始放电比容量是153 mAh/g,40周容量保持率为87%.

关键词: PEO-PAN-PEO; 界面接触; 全固态; 聚合物电解质

中图分类号: TQ152

文献标识码: A

文章编号: 0490-6756(2018)04-0833-05

A novel all-solid-state polymer electrolyte based on PEO-PAN-PEO sandwich structure

LIU Han-Kui¹, LIU Qin², JIA Wei-Shang², LI Jing-Ze²

(1. School of Electronic Information Engineering, China West Normal University, Nanchong 637009, China;

2. School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: In order to address the interfacial issues associated with the rigidity of polyacrylonitrile (PAN) polymer electrolyte, polyethylene oxide (PEO) polymer electrolyte layers are firstly proposed to paste on the both sides of PAN membrane, resulting in the formation of a sandwiched PEO-PAN-PEO polymer electrolyte. Under the high temperature, the flexible PEO offers the enlarged contact area between the electrolyte and the electrode with the reduced internal resistance. It indicates that the novel sandwich polymer electrolyte is one of the ideal candidates for all-solid lithium battery. The cell consisting of metallic Li anode and LiFePO₄ cathode demonstrates the initial discharge capacity of 153 mAh/g and the capacity retention rate of 87% at 40th cycle under the operation temperature of 60 °C.

Keywords: PEO-PAN-PEO; Interface contact; All solid state; Polymer electrolyte

1 引言

可穿戴电子设备的快速发展对其能源供给单元提出了新挑战,需要电池具备一定的柔性,且与可穿戴设备的主体部分共形.锂离子电池由于能量

密度高、待机时间长是可穿戴设备的理想电源装置.传统的锂离子电池由于含有有机液体电解质,需要采用钢壳等方式封装,不具有柔性,且制备工艺与可穿戴电子设备的兼容性差.采用聚合物电解质替代液体电解质所制备的固态锂离子电池可以

收稿日期: 2018-04-22

基金项目: 四川省教育厅重大培育项目(16CZ0017);国家自然科学基金(21673033)

作者简介: 刘汉奎(1972-),男,四川眉山,教授,主要从事新电源技术与无线通信研究. E-mail: hankui_liu@163.com

从根本上解决漏液问题,提升安全性能.同时,聚合物电解质具有柔性,有利于实现共形,制备电池的形狀可根据需要设计^[1],便于降低厚度制成超薄型电池.所以,聚合物电解质取代液体电解质是可穿戴设备用锂离子电池发展的必然趋势.

当前,聚合物电解质的基材主要有以下几种:聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚氧化乙烯(PEO)、聚丙烯腈(PAN)、聚偏氟乙烯(PVDF)以及其衍生物^[2,3].因为 PAN 具有较好的电化学稳定性,适用于锰酸锂等高电压正极材料,研究者们投入了很大的精力在 PAN 的研究中.目前 PAN 基电解质主要存在如下一些问题:(1)界面相容性差:由于 PAN 的机械强度较高、柔韧性较差且玻璃化转变温度高,导致与电极浸润性差,增加了界面阻抗;另外,PAN 与金属锂负极的界面稳定性差,易于形成钝化层,使电池内阻增大,而且随着时间的延长,其阻抗呈现不断增加的趋势^[4];(2)离子电导率低:全固态 PAN 基聚合物电解质的室温离子电导在 $10^{-8} \sim 10^{-5}$ S/cm,目前为了解决上述问题主要采用以下手段:(I)利用接枝、嵌段、交联等方法来破坏 PAN 链段的排列规整性,降低其结晶度^[5];(II)与无机填料进行复合,如纳米 Al_2O_3 、 SiO_2 、 LiAlO_2 等;(III)添加液体增塑剂,制成凝胶型聚合物电解质^[6].本文提出了一个新思路,利用高温下 PEO 电解质膜的柔性和高离子电导率,将其作为界面层,制成一种新型的 PEO-PAN-PEO 三明治结构,改善复合电解质的界面接触特性,另外为了提高体系的离子电导率,电池运行在 60°C ,通过这两个手段大幅度提升了电池的性能.

2 实验

2.1 PEO、PAN 溶液的配制

按照摩尔比为 $\text{EO} : \text{Li}^+ = 20 : 1$ 的比例称取双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)和 8 万分子量的 PEO,将称取好的材料溶于乙腈中,加入乙腈的量按照溶质质量/溶剂体积 = 25 mg/ml,搅拌溶解.同样地,按照摩尔比为 $\text{AN} : \text{Li} = 5 : 1$ 的比例称取 LiClO_4 和 PAN(分子量为 15 万),将称量物共同溶入 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,保持浓度为 80 mg/ml,充分搅拌溶解后待用.

2.2 膜及电池的制备

量取一定体积(250、125 μl)的 PEO+LiTFSI 溶液,滴加在直径为 1.9 cm 的聚四氟乙烯(PT-

FE)圆片上,溶剂自然挥发成膜,膜厚分别约 25、13 μm ;同样地,量取 100 μl 的 PAN+LiTFSI 溶液,滴加在直径为 1.9 cm 的玻璃圆片上,待溶剂自然挥发成膜,膜厚约 25 μm ;将所得到的电解质薄膜放置在 60°C 下的真空烘箱中处理 48 h,进一步除去溶剂.复合膜的制备是用 2 片 PEO 电解质膜、1 片 PAN 电解质膜按照 PEO-PAN-PEO 的顺序堆叠起来作为电解质,在惰性气体手套箱中完成.将 LiFePO_4 (LFP)、乙炔黑导电添加剂、聚偏氟乙烯粘结剂按照 90 : 5 : 5 质量比混合均匀,在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中混合均匀,均匀涂布在 Al 箔上, 85°C 烘干后获得 LiFePO_4 电极.

用 LiFePO_4 作为正极,金属 Li 作为负极,PAN 电解质膜或者 PEO-PAN-PEO 复合膜作为电解质,电池组装过程在手套箱中完成.采用蓝电测试系统(LAND CT2001A)完成恒流充放电测试,充放电电压范围 2.8–3.8V;采用上海辰华电化学工作站(CHI660C)执行阻抗谱的测试,频率范围 0.1 Hz–1 MHz,交流扰动信号电压 5mV.

3 实验结果与分析

图 1 是以金属锂为负极,PAN-LiTFSI 单层膜为电解质, LiFePO_4 为正极的电池(标记为 $\text{Li}|\text{PAN}|\text{LFP}$,后文的电池标记均采用:负极|电解质|正极的简写)的电化学性能测试结果.图 1(a)是电池在 60°C 及 0.1 C(1 C=170 mA/g)下循环的首周电压-比容量图.可以看出,以在低倍率恒流充放电测试时,电池没有表现出明显的可逆容量.为了查明原因,采用电化学阻抗谱仪测试了该电池的阻抗情况.如图 1(b)所示,根据阻抗谱拟合的结果,可以推断出其离子电导率在 10^{-7} S/cm 量级,低于 PAN-LiTFSI 电解质膜的电导率,表明电极与电解质的真实接触面积大大小于其表观面积,导致电池极化大,电池无法正常工作.

为了改善 PAN 聚合物电解质与电极界面的接触特性,利用 PEO 修饰 PAN 表面,制成 PEO-PAN-PEO 的三明治结构复合电解质.由于 PEO 的玻璃化转变温度低于 60°C ,且其熔点高于 60°C .所以预期工作温度为 60°C 时,PEO 可以与相邻侧的电极或者 PAN 膜充分接触,大幅度增加真实接触面积,大量构建从 PAN-LiTFSI 层到电极表面的 Li^+ 通道,有助于 Li^+ 的快速输运,大幅度减小电池内阻^[7-9].

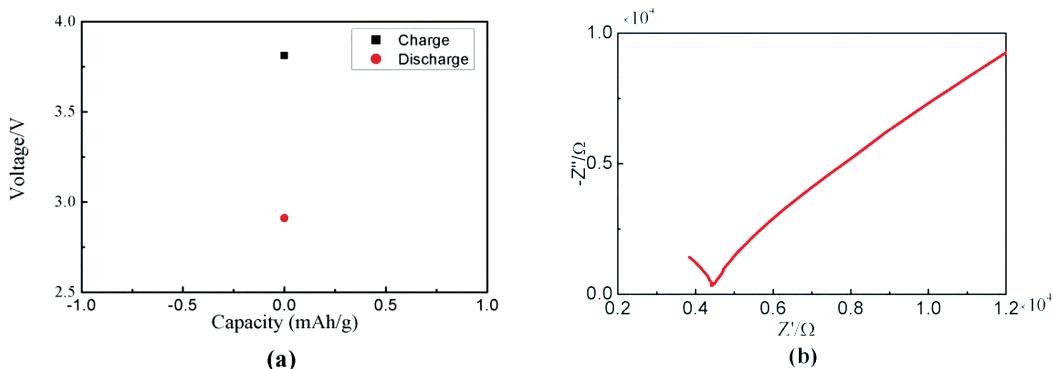


图 1 (a) Li|PAN|LFP 首周电压-比容量图; (b) 交流阻抗谱图

Fig. 1 (a) The charge/discharge curve of Li|PAN|LFP in the first cycle; (b) the corresponding Nyquist plot of AC impedance spectroscopy

以三明治结构聚合物膜组作为电解质层所组装电池的电池性能如图 2 所示. 图 2(a) 为循环寿命与库伦效率图, 可以看出: (1) 首周放电比容量仅为 45 mAh/g, 远小于其理论比容量, 此结果一方面表明复合膜成功充当了聚合物电解质, 成功制备了全固态 PAN 基聚合物锂电池^[10,11], 另一方面也表明复合膜电解质的阻抗较大, 导致容量的利用率较低; (2) 随着循环周数的增加, 放电比容量随之缓慢降低, 表明电池的极化在逐渐增大. 对库伦效率来说, 除了第一周效率由于活化等原因较小之外, 其余各周的库伦效率均较高, 接近 100%. 这意味

着 PEO 修饰层较好地解决了全固态 PAN 基聚合物电解质与电极之间的界面稳定性问题^[12]. 图 2 (b) 为第 1 和第 20 周的充放电曲线. 从图中可以看出: (1) 充放电过程中均观察到明显电压平台, 证明发生了典型的两相共存反应, 表现出了 LiFePO₄ 嵌脱锂的电化学特性; (2) 充电曲线和放电曲线之间的电压极化很大, 这是导致可逆容量偏低的主要原因. 由于 PEO 在 60 °C 时已经完全处于高弹态, 可以较好的贴合在电极和 PAN 电解质膜上. 造成电池内阻较大的一个原因, 可能是所采用的 PEO 膜厚度较大, 导致电池内阻较高.

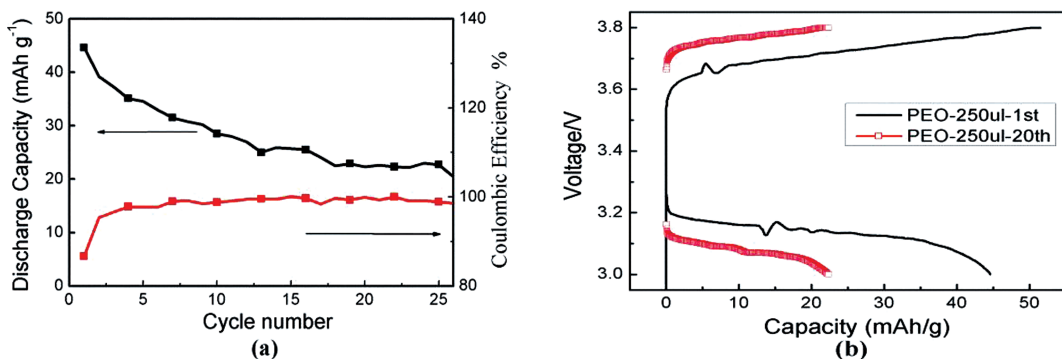


图 2 Li|PEO-PAN-PEO|LFP 电池性能图, 其中 PEO 用量为 250 μl . (a) 循环寿命和库伦效率图; (b) 充放电曲线图

Fig. 2 Battery performance of Li|PEO-PAN-PEO|LFP, where the amount of PEO is 250 μl . (a) Cycling performance and Coulombic efficiency; (b) charge/discharge curves at 1st and 20th cycles

为了进一步提升电池的电化学性能, 减小极化, 尝试降低聚合物电解质中 PEO 膜的厚度. 将 PEO 溶液的用量从 250 μl 降低至 125 μl , 将复合膜中 PEO 层的厚度降低至 13 μm . 然后在相同条件下组装全固态电池并进行测试. 如下图 3 所示, 发现减薄 PEO 电解质膜厚度之后, 电池的电化学性能取得了较大提升: 首先, 极化电压大幅度减小,

约为 100 mV; 其次, 可逆比容量显著提升, 首周和 20 周时的放电比容量均在 150 mAh/g 以上, 接近理论比容量值; 再次, 表现出了更稳定的循环性能, 40 周容量保持率为 87%. 这是由于少量的 PEO 既可以解决 PAN 和电极之间的界面接触问题, 也降低了电解质层的阻抗, 改善电池内部的离子运输难题^[13,14], 有助于提高电池的动力学特性. 总之, 减

少 PEO 的用量对电池性能有积极的影响,适量的 PEO 修饰 PAN 可以制得比容量高、循环性能稳定的全固态聚合物电解质电池,但是无论是从循环稳

定性还是从电池极化的角度看,PEO-PAN-PEO 三明治结构复合聚合物电解质仍有很多需要继续改进的方面。

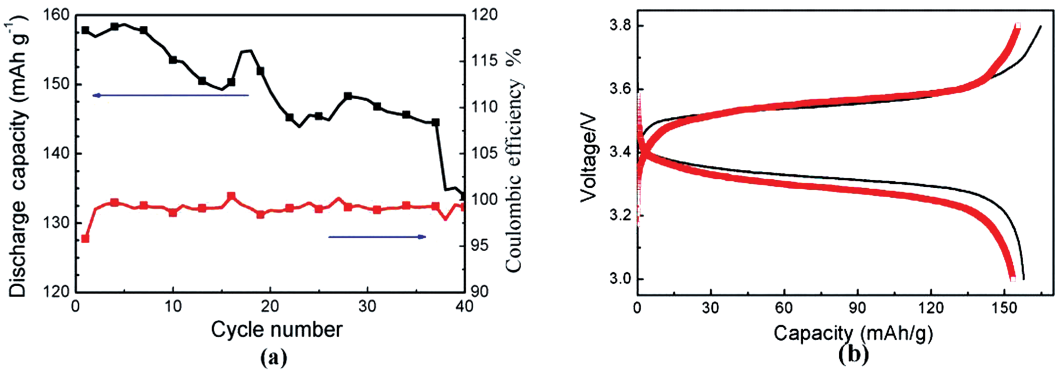


图 3 Li|PEO-PAN-PEO|LFP 电池性能图,其中 PEO 用量为 125 μl 。(a)循环寿命和库伦效率图; (b)充放电曲线图

Fig. 3 Battery performance of Li|PEO-PAN-PEO|LFP, where the amount of PEO is 125 μl . (a) Cycling performance and Coulombic efficiency; (b) charge/discharge curves at 1st and 20th cycles

4 总结

本文提出 PEO-PAN-PEO 三明治结构的聚合物电解质复合膜可用于高温固态锂电池.通过实验证实,经过 PEO-LiTFSI 修饰后的 PAN-LiTFSI 膜与电极的接触良好,电极与电解质膜之间形成离子导电性良好的通道,经过修饰的 PAN 电解质膜可以用作全固态锂电池的电解质膜. PEO 的用量对电池的性能有很大影响,适量的 PEO 可以有效充当 PAN 电解质与电极之间的缓冲层,增加有效接触面积,并降低本体内阻对充放电行为的影响,减小电极极化.用量为 125 μl 的 PEO 可以使 Li|PEO-PAN-PEO|LFP 电池在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下 0.1 C 条件下的首周放电容量达到 153 mAh/g,第 40 周容量保持率为 87%.

参考文献:

[1] Li C Z, Peng X S, Zhang B R, *et al.* An all-solid-state lithium polyaniline rechargeable cell [J]. *J Power Source*, 1992, 39: 255.
 [2] Hsu C Y, Liu R J, Hsu C H, *et al.* High thermal and electrochemical stability of PVDF-graft-PAN copolymer hybrid PEO membrane for safety reinforced lithium-ion battery [J]. *RSC Adv*, 2016, 6: 18082.
 [3] Song J Y, Wang Y Y, Wan C C. Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries [J]. *J*

Power Source, 1999, 77: 183.
 [4] 唐致远,王占良.聚丙烯腈基聚合物电解质 [J]. *化学通报*, 2002, 6: 379.
 [5] 张理元,杨东睿,周大利.多孔陶瓷基锂离子吸附剂的制备及性能研究 [J]. *四川大学学报:自然科学版*, 2017, 3: 611.
 [6] 王占良,唐致远. PEO 基聚合物电解质 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19: 48.
 [7] Basak P, Manorama S V, Singh R K, *et al.* Investigations on the mechanisms of ionic conductivity in PEO-PU/PAN semi-interpenetrating polymer network-salt complex polymer electrolytes; an impedance spectroscopy study [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 1174.
 [8] Liu X J, Osaka T. Properties of electric double-layer capacitors with various polymer gel electrolytes [J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 3066.
 [9] Wang C, Yang Y, Liu X, *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 Appl Mater Int*, 2017, 9: 13694.
 [10] Rajendran S, Kannan R. Investigations of PAN-PEO-NA-SCN solid polymer electrolyte [J]. *Bull Electrochem*, 2000, 16: 415.
 [11] Sadiq M, Arya A, Sharma A L. Dielectric study of polymer nanocomposite films for energy storage applications [C]//Jain V K, Rattan S, Verma A. Re-

cent trends in materials and devices, Springer Proceedings in Physics, Vol. 178, Cham: Springer, 2017: 389.

- [12] Bhatt C, Swaroop R, Sharma P K, *et al.* Sodium-ion-conducting polymer nanocomposite electrolyte of $\text{TiO}_2/\text{PEO}/\text{PAN}$ complexed with NaPF_6 [C]// Shekhawat M S, Bhardwaj S, Suthar B. AIP Conference Proceedings 1728. New York: AIP Publishing,

2016: 020346.

- [13] Yang H Y, Wu G, Chen H Z, *et al.* Preparation and ionic conductivity of solid polymer electrolyte based on polyacrylonitrile-polyethylene oxide [J]. J Appl Polym Sci, 2006, 101: 461.
- [14] Yuan F, Chen H Z, Yang H Y, *et al.* PAN-PEO solid polymer electrolytes with high ionic conductivity [J]. Mater Chem Phys, 2005, 89: 390.

引用本文格式:

中文: 刘汉奎, 刘芹, 贾维尚, 等. PEO-PAN-PEO 三明治结构新型固态聚合物电解质的研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2018, 55: 833.

英文: Liu H K, Liu Q, Jia W S, *et al.* A novel all-solid-state polymer electrolyte based on PEO-PAN-PEO sandwich structure [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2018, 55: 833.