

一种新型凝胶态聚合物电解质的制备和性能*

唐定国¹ 刘建红² 慈云祥¹ 其鲁¹(¹ 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871; ² 中信国安盟固利电源技术有限公司, 北京 102200)

摘要 采用一种新型胶联剂新戊二醇二丙烯酸酯(*noepentyl glycol diacrylate*, NPGDA)和聚偏氟乙烯-六氟丙烯(*poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)*, PVDF-HFP), 液态电解液组成电解质混合溶液, 然后加入引发剂并加热引发聚合反应制备了一种具有互穿聚合物网络结构的凝胶态聚合物电解质, 可以用于制备聚合物锂离子二次电池. 考察了不同 PVDF-HFP/NPGDA 质量比对凝胶态聚合物电解质性能的影响. 结果表明, PVDF-HFP/NPGDA 质量比可以影响凝胶态聚合物电解质的结构形貌、电化学特性以及聚合物锂离子二次电池的性能. 研究发现, 当 $m(\text{PVDF-HFP})/m(\text{NPGDA})=1:1$ 时制备的凝胶态聚合物电解质具有较高的离子电导率和电化学稳定窗口, 室温下分别为 $6.99 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 4.8 V (*vs* Li⁺/Li), 以其为电解质制备的聚合物锂离子二次电池具有较好的电化学性能.

关键词: 凝胶态聚合物电解质, 新戊二醇二丙烯酸酯, 互穿聚合物网络, 热聚合, 聚合物锂离子二次电池

中图分类号: O646

聚合物锂离子二次电池是在液态锂离子二次电池的基础上逐渐发展起来的一种新型锂离子二次电池, 具有较高的能量密度, 较好的安全性和更稳定的循环寿命, 并且可以做成任何形状, 因此受到人们关注^[1-2]. 聚合物电解质是聚合物锂离子二次电池的关键组成, 不仅要具有较高的离子电导率, 还要具有良好的电化学稳定性、环境友好性以及较好的机械强度^[3]. 凝胶态聚合物电解质(*gel polymer electrolytes*, GPEs)是目前研究较多的一类聚合物电解质. 通常先制备聚合物膜或聚合物复合膜, 然后以此为隔膜组装成聚合物锂离子二次电池. 当聚合物膜吸附电解液后, 则形成了凝胶态的聚合物电解质^[4-7]. 近来 Kim 等人^[8]采用一种新方法制备凝胶态聚合物电解质和聚合物锂离子二次电池. 但是这种采用单一胶联剂热聚合方法制备的凝胶态聚合物电解质往往机械强度较差, 在电池充放电循环中可能与电极脱离, 使该电解质对电解液的吸附性、电解质与电极的相容性变差, 影响锂离子二次电池的性能. 具有互穿聚合物网络(*interpenetrating polymer networks*, IPNs)结构的聚合物体系则具有好的结构稳定性和溶剂吸附性, 可以制备性能更好的凝胶态聚合物电解质. Song 等人^[9]研究了紫外光引发 PEGDA/PVDF 体系

聚合反应形成的凝胶态聚合物电解质, 其性能得到一定的改善.

本研究采用一种新型胶联剂新戊二醇二丙烯酸酯(NPGDA), 和聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP), 液态电解液, 以及热引发剂组成混合溶液. 把该溶液注入到锂离子二次电池中于合适的温度下加热进行热聚合反应, 可以在电池内部形成一种新型的具有互穿聚合物网络结构的凝胶态聚合物电解质. 并对凝胶态聚合物电解质的形貌、电化学特性以及所制备的聚合物锂离子二次电池的性能进行了研究.

1 实验

1.1 试剂和仪器

聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP, Kynar 2801, Elf Atochem)使用前在 85 °C 真空干燥 24 h. 液态电解液为国泰华荣张家港电解液厂生产($1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$, $m(\text{EC}):m(\text{EMC}):m(\text{DMC})=1:1:1$). 胶联剂新戊二醇二丙烯酸酯(NPGDA, 化学纯)和热引发剂过氧化苯甲酰(BPO, 化学纯)从北京化学试剂公司购得, 使用前进行了提纯精制.

使用的测试仪器有扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-5600LV), 伏安分析仪(CV, Model-601A, CH

2005-04-26 收到初稿, 2005-06-14 收到修改稿. 联系人: 其鲁 (E-mail: qilu@pku.edu.cn; Tel: 010-62751000; Fax: 010-62755290).

*北京市科委 2004 年重大科技项目(H030130290110)资助

Instruments), 电化学阻抗仪(EIS, Potentiostat/Galvanostat Model 283, EG&G)和锂离子电池测试设备(LAND, EVBL-3, 武汉蓝电).

1.2 凝胶态聚合物电解质的制备

在水分低于 20×10^{-6} 的干燥室中将一定量的 PVDF-HFP 溶解在电解液中得到澄清溶液, 然后加入胶联剂 NPGDA 和引发剂 BPO 并搅拌均匀. 将配制的溶液在烘箱中 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 1 h, 则可以制得凝胶态聚合物电解质. 改变 PVDF-HFP 与 NPGDA 的质量比例($m(\text{PVDF-HFP})/m(\text{NPGDA})$), 可以制备不同组成的凝胶态聚合物电解质, 成分如表 1 所示.

1.3 聚合物锂离子二次电池的组装

采用 LiCoO_2 正极极片, 改性天然石墨负极极片, 以及聚丙烯多孔隔膜($25\text{ }\mu\text{m}$, Celgard 2400), 用铝塑膜包装制成锂离子电池. 在干燥室中把配制好的溶液注入到电池中, 电池搁置 12 h 后在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中恒温保持 1 h, 即得到聚合物锂离子二次电池.

1.4 性能测试

将聚丙烯多孔隔膜浸没在配制的溶液中, 然后加热使聚合反应发生, 当溶液成粘稠液体时, 把隔膜取出, 放入 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥 12 h, 此时隔膜表面形成了一层聚合物电解质膜. 用 SEM 观察聚合物电解质膜的表面形貌. 在一个密封容器中注满配制的溶液并把两个平行的不锈钢电极浸没在其中, 然后加热制备凝胶态聚合物电解质. 将电极引出, CV 法测量凝胶态聚合物电解质的电化学稳定窗口($3\sim 7\text{ V vs Li}^+/\text{Li}$, 扫描速度为 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), EIS 测定凝胶态聚合物电解质的离子电导率($1\sim 10^5\text{ Hz}$, 交流电压为 5 mV). 聚合物锂离子二次电池的电化学性能在 LAND 上测试.

2 结果与讨论

2.1 PVDF-HFP/NPGDA 比例对凝胶态聚合物电解质的形貌和机械强度的影响

当加热配制的溶液时, NPGDA 在 PVDF-HFP 间隙中发生聚合反应, 生成具有互穿聚合物网络结构的凝胶态聚合物电解质, 包涵大量的液态电解液. 当电解液被蒸发后, 互穿聚合物网络表现为孔洞结构. 在性能测试实验中凝胶态聚合物电解质附着在聚丙烯多孔隔膜上, 干燥时液态电解液蒸发后形成了聚合物电解质膜, SEM 观察到的膜的结构可以作为凝胶态聚合物电解质的形貌表征. 图 1 给出了不同 PVDF-HFP/NPGDA 质量比的凝胶态聚合物电

表 1 凝胶态聚合物电解质的不同组成

Table 1 Components of GPEs with different $m(\text{PVDF-HFP})/m(\text{NPGDA})$

$m(\text{PVDF-HFP})/m(\text{NPGDA})$	$w(\%)$			
	liquid electrolyte	NPGDA	PVDF-HFP	BPO
0.5:1	94.4	3.5	1.75	0.35
1:1	92.65	3.5	3.5	0.35
1.5:1	90.9	3.5	5.25	0.35
2:1	89.15	3.5	7.0	0.35

m : mass; w : mass fraction

质的表面形貌(放大倍率:2000). 当 $m(\text{PVDF-HFP})/m(\text{NPGDA})$ 较小时, NPGDA 不能完全被 PVDF-HFP 分散, 反应产物主要是 NPGDA 的聚合物, 表现为比较光滑致密的表面, 而少量的互穿聚合物网络结构则形成了较少的孔洞结构(图 1a). 当比例增大时, PVDF-HFP 和 NPGDA 混合得较均匀, 反应形成了大量的互穿聚合物网络结构, 当电解液被蒸发后聚合物电解质膜表现出丰富的孔洞结构, 且分布比较均匀(图 1b, 图 1c). 当比例太大时, 由于 PVDF-HFP 具有优越的成膜特性, 形成了连续的膜结构, 而孔洞结构反而变少(图 1d). 可见, $m(\text{PVDF-HFP})/m(\text{NPGDA})$ 对凝胶态聚合物电解质的形貌特征有着十分重要的影响. 在凝胶态聚合物电解质中, 聚合物成分起到吸附并保持电解液的作用, 所以要求聚合物结构有合适孔径, 且均匀分布, 如图 1b, 图 1c 所示.

在称量瓶内配制溶液并加热制备凝胶态聚合物电解质, 可以直接观察电解质的机械强度和流动性. PVDF-HFP 可以溶解在电解液中得到粘稠的液体. 当 NPGDA 发生聚合反应时, 形成了结构稳定的互穿聚合物网络结构, 增大了凝胶态聚合物电解质的机械强度, 减小了流动性. 所以当 PVDF-HFP/NPGDA 比例增大时, 制备的凝胶态聚合物电解质从较易碎裂的固态逐渐变为流动的粘稠液体. 流动的凝胶态聚合物电解质可以有效地接触电极, 更好地适应外力和电池内部应力的变化, 因此合适的 PVDF-HFP/NPGDA 比例有利于制备高性能的聚合物锂离子二次电池. 综上所述, $m(\text{PVDF-HFP})/m(\text{NPGDA})$ 在 1:1 至 1.5:1 之间比较合适.

2.2 PVDF-HFP/NPGDA 比例对凝胶态聚合物电解质的电化学稳定性的影响

不同 PVDF-HFP/NPGDA 比例的凝胶态聚合物电解质的线性扫描伏安曲线基本相似, 图 2 显示了一条代表性的曲线. 从图中可以看到, CV 曲线从 3

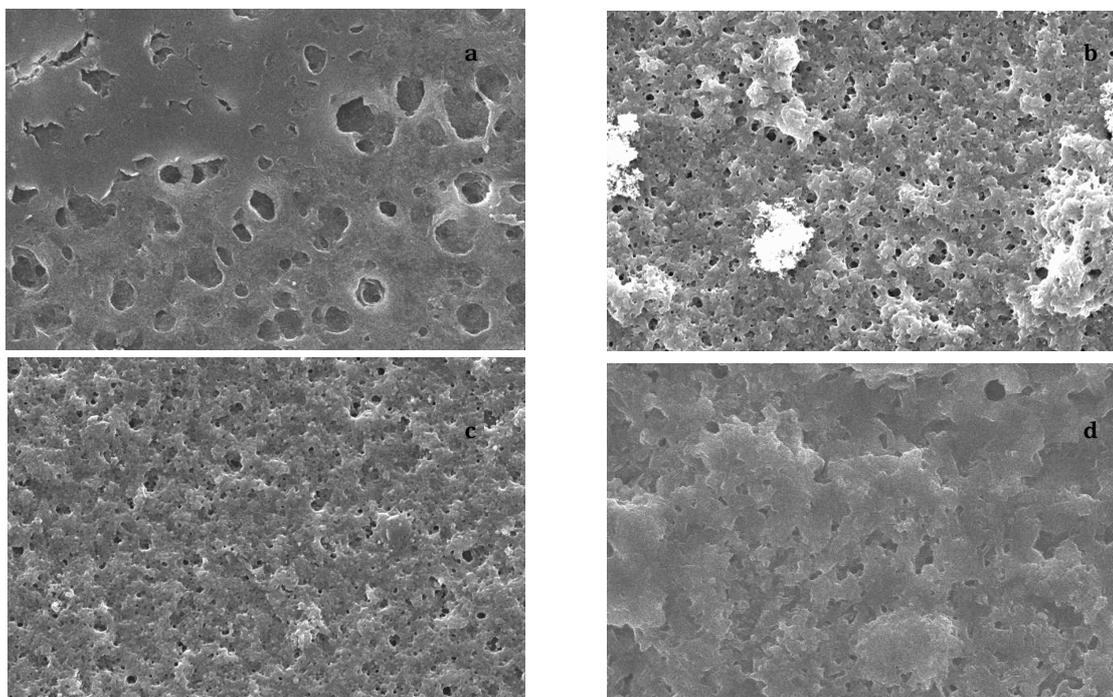


图 1 不同组成的凝胶态聚合物电解质的电镜照片

Fig.1 SEM photos of GPEs with different PVDF-HFP/NPGDA mass ratios

$m(\text{PVDF-HFP})/m(\text{NPGDA})$:(a) 0.5:1; (b) 1:1; (c) 1.5:1; (d) 2:1

$V(\text{vs Li}^+/\text{Li})$ 开始,在 4V 左右有明显的电流,4.8 V 以后电流快速上升,说明该电解质的电化学稳定窗口在 4.8 V 以上,满足锂离子二次电池对电解质电化学稳定性的要求(大于 4.2 V)。不同组成的凝胶态聚合物电解质的扫描伏安曲线基本相似,说明聚合物组成对电化学稳定性影响较小,这与聚合物成分相对稳定,高电压下反应物主要为液态电解液成分是一致的。

2.3 PVDF-HFP/NPGDA 比例对凝胶态聚合物电解质的离子电导率的影响

图 3 为不同 PVDF-HFP/NPGDA 比例的凝胶态聚合物电解质的 EIS 图谱及等效电路。从图 3A 可以看到曲线在实轴 Z_{re} 上的截距按照 $m(\text{PVDF-HFP})/m(\text{NPGDA})=0.5:1, 1:1, 1.5:1, 2:1$ 的顺序逐渐变大。因为 Z_{re} 轴上的截距可以被认为是凝胶态聚合物电解质的本体电阻,所以不同组成的凝胶态聚合物电解质的电导率将逐渐变小。由于凝胶态聚合物电解质和测试电极(不锈钢片)有明显的界面,所以可能的模拟电路是 $R(\text{CR})(\text{CR})$,如图 3B(a)所示,电容 C 和电阻 R_{α} 并联组代表界面的电容和阻抗,串联电阻 R_b 代表凝胶态聚合物电解质的本体电阻。用数据软件(ZSimpWin)处理时发现 $R(\text{CR})(\text{CR})$ 与采集的数据拟合不是很好,而如图 3B(b)所示电路 $R(\text{QR})(\text{QR})$

则可以比较好地和实际数据拟合,说明在两相界面存在的并非标准的电容 C ,而是类似电容的恒相角元件 Q 。数据拟合可以求出凝胶态聚合物电解质本体电阻 R_b ,然后根据公式 $\sigma=L/(R_b \times S)$ 求得离子电导率,其中 L, S 分别是电极间距和电极面积。上述四种不同 $m(\text{PVDF-HFP})/m(\text{NPGDA})$ 组成的凝胶态聚合物电解质的离子电导率分别为 $7.32 \times 10^{-3}, 6.99 \times 10^{-3}, 6.30 \times 10^{-3}, 6.07 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$;同样条件下液态电

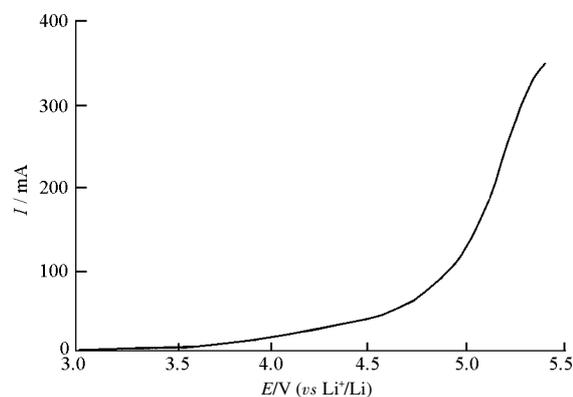


图 2 凝胶态聚合物电解质的线性扫描伏安曲线

Fig.2 Linear sweep voltammetry of the GPE with $m(\text{PVDF-HFP})/m(\text{NPGDA})=1:1$

working electrode: stainless steel, counter and reference electrodes: lithium; scanning rate: $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

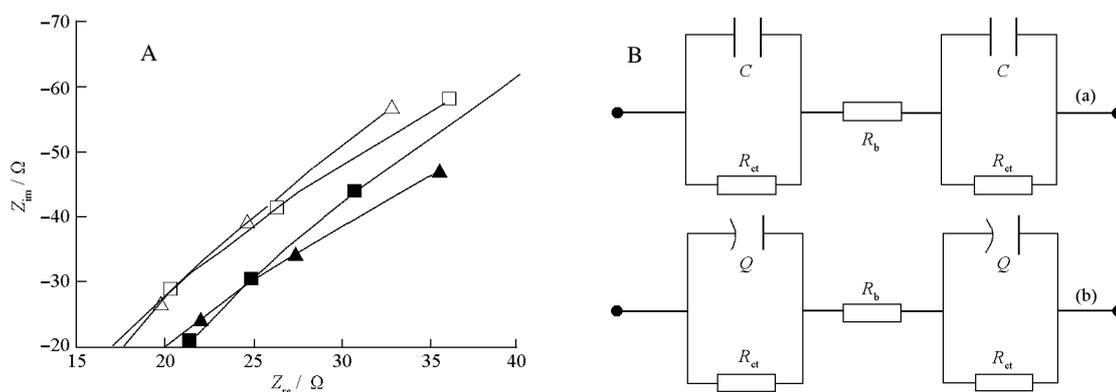


图3 凝胶态聚合物电解质的电化学阻抗图及等效电路

Fig.3 Electrochemical impedance spectroscopy of GPEs with different PVDF-HFP/NPGDA mass ratios (A) and simulative circuits (B: a-academic simulative circuit; b-true simulative circuit)

$m(\text{PVDF-HFP})/m(\text{NPGDA})$: □) 0.5:1, △) 1:1, ▲) 1.5:1, ■) 2:1; R_{ct} : charge-transfer resistance; R_b : bulk resistance of electrolyte; C : capacitor; Q : constant phase element

解液的离子电导率为 $9.45 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 由此可见, 不同组成的凝胶态聚合物电解质保持了较高的离子电导率水平. 同时, 可以看出离子电导率变化规律与凝胶态聚合物电解质组成中的液态电解液的质量分数规律一样, 随着电解液含量的减少, 体系的电导率下降(参见表 1), 说明凝胶态聚合物电解质的离子电导率主要是由液态电解液成分所决定的.

2.4 PVDF-HFP/NPGDA 比例对聚合物锂离子二次电池性能的影响

2.4.1 PVDF-HFP/NPGDA 比例对倍率放电性能的影响

图 4 为用不同 PVDF-HFP/NPGDA 比例的凝胶态聚合物电解质制备的聚合物锂离子二次电池的倍率放电性能. 聚合物锂离子二次电池的倍率放电性能不仅与电解液含量有关, 还与凝胶态聚合物电解质对电解液的保持能力有关. 当 $m(\text{PVDF-HFP})/m(\text{NPGDA})=0.5:1$ 时, 凝胶态聚合物电解质含有大量的电解液, 测得离子电导率较高(见 2.3 节). 但由于其缺少孔洞结构而不能有效地保持液态电解液, 当电池受到压力时部分液态电解液从凝胶态聚合物电解质中流出, 并可能挥发损失, 导致凝胶态聚合物电解质中的有效电解液含量降低, 所以倍率放电性能较差. 当 PVDF-HFP/NPGDA 比例合适时, 反应形成了 PVDF-HFP 与 poly-NPGDA 相互贯穿交缠的互穿聚合物网络结构, 使聚合物基体具有大量用来吸附液态电解液的孔洞结构(如图 1b), 增大了电解液的有效含量, 改善了电池的倍率放电性能. 实验证实在 $m(\text{PVDF-HFP})/m(\text{NPGDA})=1:1$ 时, 聚合物锂离子二次电池具有较好的倍率放电性能, 0.5C、

1C、2C 放电容量分别是 0.2C 放电容量的 98.0%, 87.4%和 64.6%.

同时, PVDF-HFP/NPGDA 比例也影响聚合物锂离子二次电池的放电平台 (3.6 V 以上放电容量占总放电容量的比例, 表征电池的负载能力). 当放电电流为 1C 时, 聚合物锂离子二次电池的放电平台经实验测定为, 当 $m(\text{PVDF-HFP})/m(\text{NPGDA})=0.5:1, 1:1, 1.5:1$ 和 $2:1$ 时, 放电平台分别为 33.2%, 69.8%, 57.0%和 44.2%. 由此可见, 当 $m(\text{PVDF-HFP})/m(\text{NPGDA})=1:1$ 时放电平台最高, 说明此组成时制备的聚合物锂离子二次电池具有较好的负载性能. 这是因为在此组成下, 凝胶态聚合物电解质表现出较好的电解液吸附和保持性能, 具有较低的内阻.

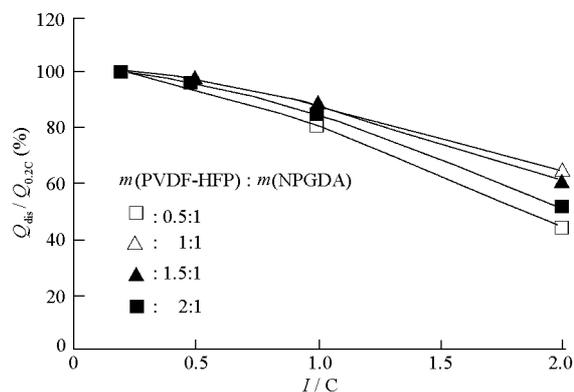


图4 聚合物锂离子二次电池的倍率放电性能

Fig.4 Ratios between discharge capacities under different currents (Q_{dis}) and that under 0.2C ($Q_{0.2C}$) of polymer lithium-ion batteries with PVDF-HFP/NPGDA-based GPEs

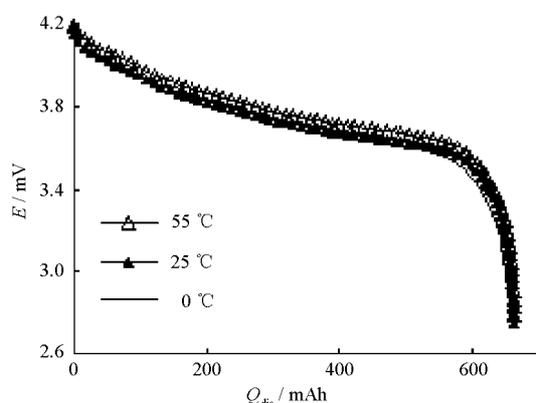


图5 聚合物锂离子二次电池在不同温度下的放电曲线

Fig.5 Typical discharge curves of polymer lithium-ion batteries at different temperatures

$m(\text{PVDF-HFP})/m(\text{NPGDA})=1:1$

2.4.2 PVDF-HFP/NPGDA 比例对不同温度下放电性能的影响

聚合物锂离子二次电池充满电,在不同温度(55 °C、25 °C和0 °C)下搁置4 h后以0.2C电流放电.实验发现不同PVDF-HFP/NPGDA比例的聚合物锂离子二次电池具有相似的温度放电特性,代表性的放电曲线如图5所示.电池在高温时的放电平台要高,主要是因为温度高时离子的运动加快,电池的内阻降低,放电性能提高.当 $m(\text{PVDF-HFP})/m(\text{NPGDA})=1:1$ 时,凝胶态聚合物电解质具有稳定的互穿聚合物网络,可以有效地保持电解液,所以制备的聚合物锂离子二次电池具有较好放电性能. $m(\text{PVDF-HFP})/m(\text{NPGDA})=1:1$ 体系在不同温度下放电实验说明,聚合物锂离子二次电池在一定温度范围内具有较好的放电性能.

2.4.3 PVDF-HFP/NPGDA 比例对充放电循环性能的影响

不同PVDF-HFP/NPGDA比例的聚合物锂离子二次电池的充放电循环曲线(0.5C)见图6.可以看出,当 $m(\text{PVDF-HFP})/m(\text{NPGDA})=1:1$ 时,聚合物锂离子二次电池具有最好的循环性能.一方面是因为凝胶态聚合物电解质中稳定的互穿聚合物网络保持了大量的液态电解液,具有高的离子电导率,电池内阻小,容量发挥稳定.另一方面该凝胶态聚合物电解质为流动态,不会因为碎裂造成离子导电通道不畅,而且可以和极片紧密接触形成良好的界面,使离子转移容易进行,这样使得电池的循环性能得到提高.

3 结论

采用新型胶联剂NPGDA与PVDF-HFP在液

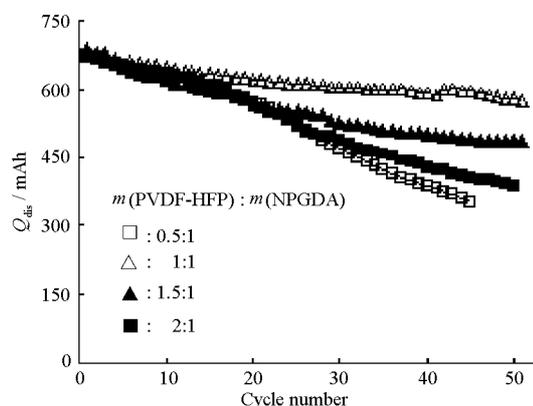


图6 聚合物锂离子二次电池的充放电循环曲线

Fig.6 Cycling performances of polymer lithium-ion batteries with PVDF-HFP/NPGDA-based GPEs (0.5C)

态电解液中制备了一种具有互穿聚合物网络结构的凝胶态聚合物电解质. PVDF-HFP/NPGDA质量比对凝胶态聚合物电解质的形貌、机械强度、离子电导率等有很大的影响,并可以影响聚合物锂离子二次电池的电化学性能.实验发现,当 $m(\text{PVDF-HFP})/m(\text{NPGDA})=1:1$ 时,制备的凝胶态聚合物电解质和聚合物锂离子二次电池具有较好的性能.其主要原因是PVDF-HFP和NPGDA混合均匀,制备的凝胶态聚合物电解质具有大量结构稳定的互穿聚合物网络结构,可以有效地吸附和保持液态电解液,且与电极极片有较好的相容性,提高了聚合物锂离子二次电池的性能.该凝胶态聚合物电解质室温下的离子电导率为 $6.69 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,电化学稳定窗口为4.8 V(vs Li⁺/Li),使用其制备的聚合物锂离子二次电池具有较好的倍率放电性能,放电平台高,充放电循环性能好,在一定温度范围内放电性能优良.

References

- 1 Dias, F. B.; Plomp, L.; Veldhuis, J. B. J. *Journal of Power Sources*, **2000**, *88*: 169
- 2 Boudin, F.; Andrieu, X.; Jehoulet, C.; Olsen, I. I. *Journal of Power Sources*, **1999**, *81/82*: 804
- 3 Chung, N. K.; Kwon, Y. D.; Kim, D. *Journal of Power Sources*, **2003**, *124*: 148
- 4 Kim, D. W.; Sun, Y. K. *Journal of Power Sources*, **2001**, *102*: 41
- 5 Kim, D. W.; Noh, K. A.; Min, H. S.; Kang, D. W.; Sun, Y. K. *Electrochemical and Solid State Letters*, **2002**, *5*(4): A63
- 6 Song, J. M.; Kang, H. R.; Kim, S. W.; Lee, W. M.; Kim, H. T. *Electrochimica Acta*, **2003**, *48*: 1339

- 7 Tang, D. G.; Liu, H. J.; Qi, L.; Chen, H.; Ci, Y. X. *Chinese Science Bulletin*, **2005**, **50**(6): 501
- 8 Kim, H. S.; Shin, J. H.; Doh, C. H.; Moon, S. I.; Kim, S. P. *Journal of Power Sources*, **2002**, **112**: 469
- 9 Song, M. K.; Kim, Y. T.; Kim, Y. T.; Cho, B. W.; Popov, B. N.; Rhee, H. W. *Journal of the Electrochemical Society*, **2003**, **150**(4): A439

Preparation and Performances of a Novel Gel Polymer Electrolyte^{*}

TANG, Ding-Guo¹ LIU, Jian-Hong² CI, Yun-Xiang¹ QI, Lu¹

(¹College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871; ²CITIC Guo'an Mengguli Power Source Technology Company, Limited, Beijing 102200)

Abstract A novel gel polymer electrolyte (GPE) based on noepentyl glycol diacrylate (NPGDA) and poly(vinylidene fluofide-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) was prepared by a thermal polymerization method. GPE with a stable interpenetrating polymer network (IPN) structure was used to assemble polymer lithium-ion batteries. The influence of PVDF-HFP/NPGDA mass ratios on the characteristics of GPE was studied by scanning electron microscopy, linear sweep voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that PVDF-HFP/NPGDA mass ratio greatly affects the performances of GPE, such as surface morphology and ionic conductivity. When the mass ratio between PVDF-HFP and NPGDA is 1:1, GPE boasts a high ionic conductivity of $6.99 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ and an electrochemical stability window of 4.8 V(vs Li⁺/Li) at 25 °C. The polymer lithium-ion batteries based on GPE also present excellent performances, such as high rate capability and discharge voltage plateau, good temperature reliability, and excellent cycling.

Keywords: Gel polymer electrolyte, Noepentyl glycol diacrylate, Interpenetrating polymer network, Thermal polymerization, Polymer lithium-ion batteries