

文章编号: 1006-3471 (2005) 01-0096-05

# 增塑聚合物电解质电化学性能

刘玉文<sup>\*1,2</sup>, 张 勇<sup>1</sup>, 李小龙<sup>2</sup>,  
顾琪萍<sup>2</sup>, 张翠芬<sup>1</sup>, 黄玉东<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学理学院应用化学系 黑龙江 哈尔滨 150001;

2. 广东省江门三捷电池实业有限公司研究中心 广东 江门 529000)

**摘要:** 以 GBL/EC 复配体系为增塑剂, PVDF-HFP 和 PMMA 为聚合物基体制备胶态聚合物电解质. 研究聚合物电解质的离子传输特性和电化学稳定性. 实验表明, 室温离子电导率达到  $1.2 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 电化学稳定窗口在 4.5 V 以上. 以 GBL/EC 增塑聚合物电解质与表面经修饰的锂金属电极组成锂金属聚合物电池, 其电极稳定性较好, 充放电循环寿命得到很大的提高.

**关键词:** GBL 聚合物电解质; 锂电极; 界面稳定性

**中图分类号:** TM911.9

**文献标识码:** A

胶态聚合物电解质综合了固态聚合物电解质和液态电解质的优点成为锂金属聚合物电池的首选电解质, 但其增塑剂必须具有较高的热稳定性和较高的沸点. 而在锂离子电池中, 经常使用的液态电解质, 如 EC (ethylene carbonate 碳酸亚乙酯) 与 DMC (dimethyl carbonate 碳酸二甲酯)、DEC (diethyl carbonate 碳酸二乙酯)、EMC (ethyl methyl carbonate 碳酸甲乙酯) 等线性碳酸酯的复配, 因其挥发性较高而不能用于聚合物电解质的成膜工艺. 虽然丙烯碳酸酯 (PC) 以其较高的介电常数在胶态聚合物电解质中得到广泛的使用<sup>[1,2]</sup>, 但研究发现, PC 对金属锂有腐蚀作用, 影响了锂聚合物电池的循环稳定性. GBL 是一种环状、高沸点、低挥发性液体, 法国<sup>[3]</sup>和日本<sup>[4,5]</sup>的研究者发现 GBL 对锂盐有溶剂化作用, 曾把 GBL 作为液态锂离子电池中的溶剂. 在聚合物电解质中, GBL (1-butyl- $\gamma$ -lactone) 的应用也有一些报道<sup>[6,7]</sup>, 但未对聚合物电解质的电化学性能进行详细的研究. GBL 的介电常数虽比 PC 的低, 但它的粘度较小, 可满足制备胶态聚合物电解质的要求. 本文将 GBL 与 EC 进行复配作为胶态聚合物电解质的增塑剂, 对离子电导率、电化学稳定、热稳定性及其与锂金属电极的

界面稳定性作了详细研究, 同时与 PC/EC 复配体系进行比较, 并初步探索了锂金属聚合物电池的充放电性能.

## 1 实 验

### 1.1 胶态聚合物电解质的制备

聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 悬浮聚合粉料, 分子量 35 ~ 45 万单位, 偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚物 (PVdF-HFP, Kynar2801), 使用前在真空烘箱中 60 °C 干燥 10 d; PC、EC 和 GBL 为电池级别, 未经处理直接使用;  $\text{LiClO}_4$  电池级别, 使用前经 160 °C 真空干燥 10 d. THF 经  $\text{CaH}_2$  常压蒸馏干燥纯化. 将 PMMA 与 PVdF-HFP 固相混合, 溶解于 THF 中, 再加入配置好的  $\text{LiClO}_4$  电解液, 混合均匀, 用溶剂浇铸法成型聚合物电解质膜. 相关操作在充满高纯氩气的干燥箱中进行.

### 1.2 性能测试分析

将一对光亮铂电极插入液态电解质溶液中构成液态电解质阻塞电极体系 (I); 在两不锈钢电极之间夹持聚合物电解质膜构成聚合物电解质阻塞电极体系 (II); 在两锂电极之间夹持聚合物电解质膜构成聚合物电解质非阻塞电极体系 Li/GPE/

收稿日期: 2004-06-25, 修订日期: 2004-10-10, \* 通讯联系人, Tel: (86-750) 3534405-610, E-mail: Liuywhitjij@163.com

Li (III). 分别作离子电导率及电化学阻抗谱测试. 阻抗谱测量频率范围 0.1 Hz ~ 1 MHz, 正弦交流扰动信号幅值电压 5 mV, 环境温度 24 °C. 研究电极为不锈钢圆盘, 锂片为参比电极和辅助电极, 作线性电势扫描测试. 有关电化学实验使用 M6e 电化学综合测试仪, 电池的充放电循环性能测试使用 Land 电池测试仪.

## 2 结果与讨论

### 2.1 GBL/EC 增塑聚合物电解质离子传输性能

图 1 示出由电极体系 (I) 测得的  $\text{LiClO}_4$  在不同增塑剂中离子电导率随浓度的变化. 如图所见, 在实验的  $\text{LiClO}_4$  浓度范围内, 以 GBL 作增塑剂的离子电导率高于以 PC 作增塑剂的, 并在  $\text{LiClO}_4$  浓度为 0.8 mol/L 时电导率达到了  $2.2 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 虽然 GBL 的介电常数比 PC 低, 但它的粘度较 PC 小, 介电常数较低的弱势因此得到补偿. GBL 分子中的两个氧原子就象两个齿槽一样与  $\text{Li}^+$  取向配位, 抑制了离子对非传导接触的形成. 在 GBL 中加入介电常数较大的 EC 增塑剂, 离子电导率对盐浓度的敏感性降低, 其于 0.8 ~ 1.5 mol/L 的浓度范围内电导率变化幅度较小. 但如 GBL 与 EC 的质量配比为 1 且是高盐浓度情况下, 则相应的离子电导率便高于单纯的 GBL 体系 (见图 1). 因此本文确定 GBL:EC = 1:1 作为聚合物电解质的增塑剂.

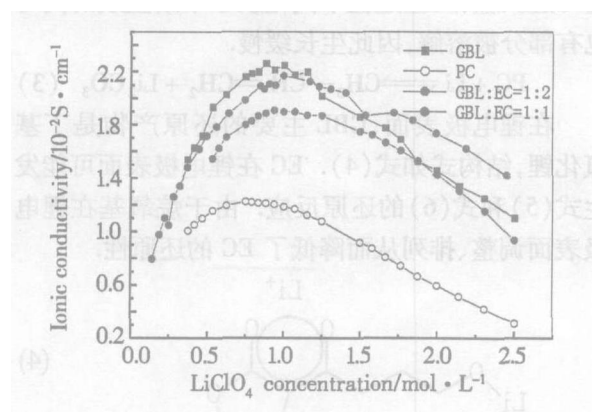


图 1 不同增塑剂体系的离子电导率随  $\text{LiClO}_4$  浓度变化曲线

Fig 1 Variation of conductivity with  $\text{LiClO}_4$  salt concentration for liquid electrolyte with solvent GBL, PC, and GBL + EC

使用对称不锈钢阻塞电极 (II) 作聚合物电解质阻抗测试, 结果如图 2 所示. 如图, 该阻抗谱为一条斜线, 其于坐标实轴上的截距即聚合物电解质的本体阻抗 (见图 2 插图).

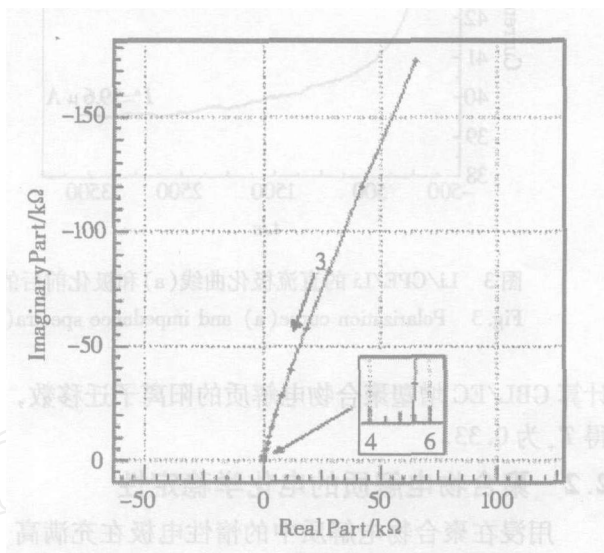


图 2 GBL/EC 增塑聚合物电解质 SS/GPE/SS 阻抗谱

Fig 2 Impedance spectra of SS/GPE/SS with GBL/EC as plasticizer

如上, 该聚合物电解质膜厚 150  $\mu\text{m}$ , 不锈钢阻塞电极面积 2.13  $\text{cm}^2$ , 而从阻抗谱读出的聚合物电解质本体阻抗为 5.5  $\Omega$ , 据下式,

$$R_b = \frac{l}{S \cdot \sigma} \quad (1)$$

—离子电导率,  $l$ —电解质膜的厚度,  $S$ —电极面积,  $R_b$ —聚合物电解质的本体阻抗, 算得该聚合物电解质的离子电导率为  $1.2 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

聚合物电解质中离子对或多离子体的形成将降低载流子的数目, 并且严重影响聚合物电解质的荷质传输特性. 当电解质的  $\text{Li}^+$  迁移数远远低于 1 时, 电池在高放电速率下就会发生严重的浓差极化. 利用电化学方法测定聚合物电解质的阳离子迁移数<sup>[8]</sup>, 在 Li/GPE/Li 模拟电池 (III) 两端施加以小幅直流极化电压  $V$ , 记录极化电流随时间的变化. 直流极化曲线和极化前后的电化学阻抗谱如图 3 所示. 从图 3a 读取初始极化电流  $I$  和达到稳态时的极化电流  $I_s$ , 图 3b 读取直流极化前后的 Li/GPE 界面阻抗  $R^0$  和  $R^s$ . 利用 Vincent 公式:

$$T_+ = \frac{I(V - I_s R^0)}{I_s(V - I R^s)} \quad (2)$$

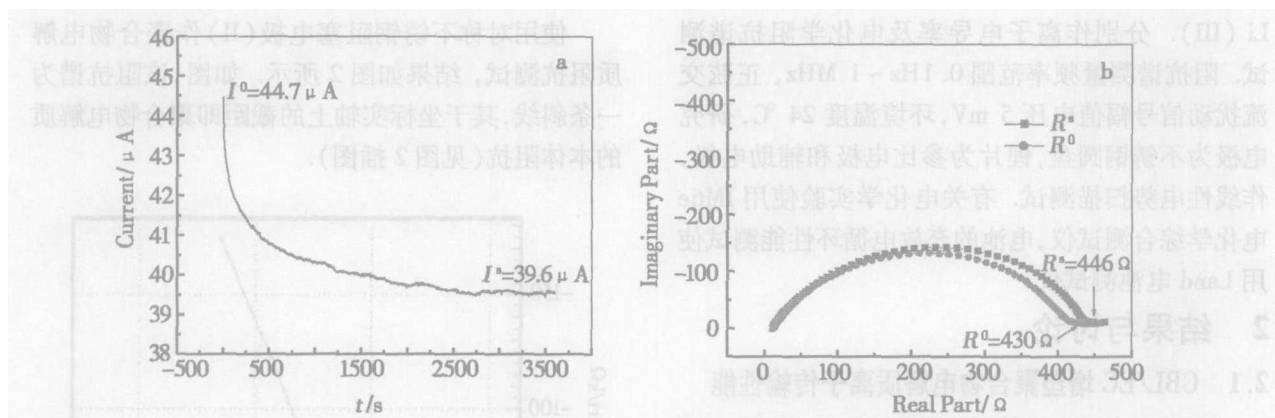


图 3 Li/GPE/Li 的直流极化曲线 (a) 和极化前后的电化学阻抗谱 (b)

Fig 3 Polarization curve (a) and impedance spectra (b) of the Li/GPE/Li cell

计算 GBL/EC 增塑聚合物电解质的阳离子迁移数, 得  $T_+$  为 0.33.

## 2.2 聚合物电解质的电化学稳定性

用浸在聚合物电解质中的惰性电极在充满高纯氩气的干燥箱中组装三电极体系, 从开路电位向

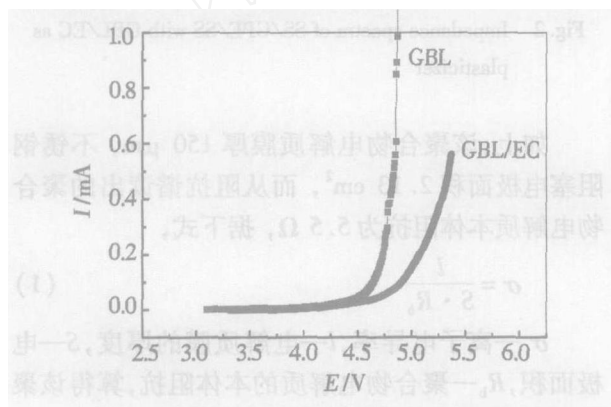


图 4 GBL 和 GBL/EC 增塑的 GPE 线性伏安扫描曲线

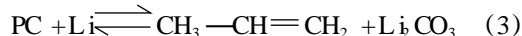
Fig 4 Linear voltage-ampere scans curves of the GPE with GBL or GBL/EC as plasticizers

阳极方向作线性伏安扫描, 结果如图 4. 图中, 在较高的阳极电位范围内电流出现突增, 预示着电极附近聚合物电解质的降解. 对单纯 GBL 增塑的聚合物电解质, 起始分解电位在 4.5V 附近 (vs Li/Li<sup>+</sup>), 而由 GBL 与 EC 复配增塑制备的聚合物电解质, 其阳极分解电压接近 5.0V (vs Li/Li<sup>+</sup>). 应指出, 在此实验的电位区间内, 除增塑剂 GBL 和 EC 分解外, 聚合物基体也可能在由阴离子产生的自由基的诱导下发生降解.

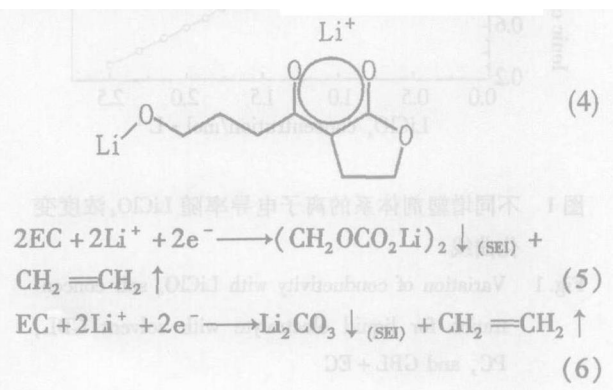
## 2.3 与金属锂电极的相容性

电化学阻抗谱监测 GBL/EC 体系与 PC/EC 体系与金属锂电极的界面稳定性. 发现, 两者与金属锂电极的界面稳定性存在差别, 界面阻抗时效曲线如图 5 所示. 由图可见, 对 GBL/EC 体系, 无论是新鲜锂电极还是具有原始表面膜的锂电极, 其界面阻抗都随时间的延长迅速增加而后趋于平稳, 这对新鲜锂电极更为突出, 而对 PC/EC 体系, 则无论是新鲜锂电极还是含有原始表面膜的锂电极, 界面阻抗都随时间延长而缓慢增加, 达到稳定时的阻值比较大.

文献报道, PC 与锂电极表面能发生如式 (3) 的可逆反应, 反应过程中钝化膜于不断生成的同时也有部分被溶解, 因此生长缓慢.



在锂电极表面, GBL 主要的还原产物是丁基氧化锂, 结构式如式 (4). EC 在锂电极表面可能发生式 (5) 和式 (6) 的还原反应. 由于烷氧基在锂电极表面调整、排列从而降低了 EC 的还原性.



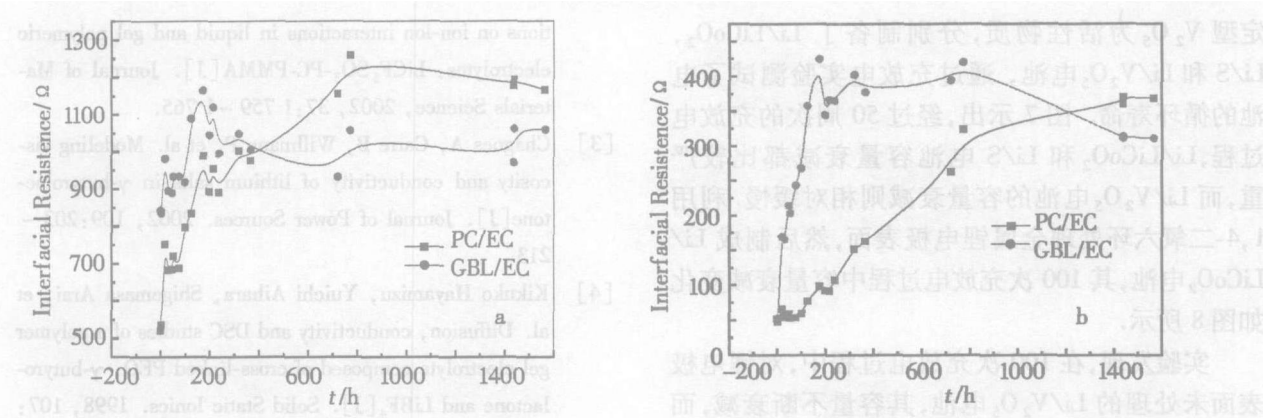


图 5 GPE/Li界面阻抗的时效曲线  
Fig 5 Time evolution of GPE/Li interfacial resistance  
a) Aged lithium symmetric electrode cell, b) Fresh lithium symmetric electrode cell

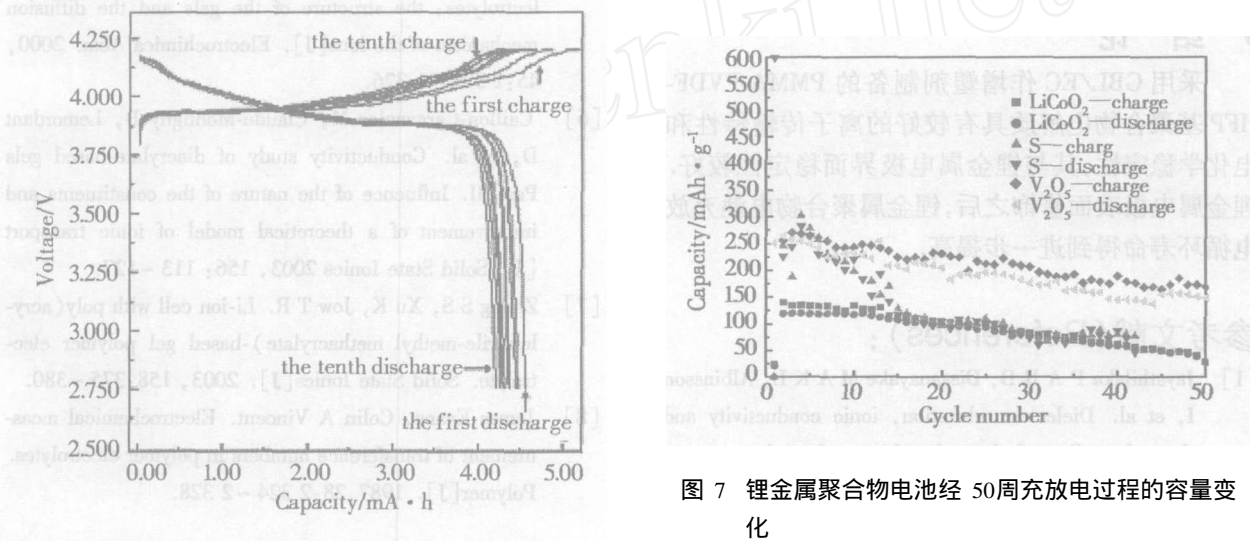


图 6 锂金属聚合物电池前 10 周充放电过程电位与容量的关系曲线  
Fig 6 Voltage-capacity curve of the first ten cycles of GPE lithium cell, which was recorded at 0.1 C

2.4 聚合物锂电池的充放电实验

将质量比为 92% 的锂钴氧、3% 乙炔黑和 5% 电解质混合均匀,经拉浆、烘干、压片制成聚合物锂电池的正极. 电解质选用 13.5% PMMA-16.5% PVDF-HFP-70% GBL/EC-LiClO<sub>4</sub> 的膜片,将锂负极、正极和聚合物电解质在充满高纯氩气的手套箱中组装成 2016 型扣式实验电池. 以 0.1 C 速率进行充放电,前 10 个周期的充放电曲线如图 6 所示.

电池充放电循环的可逆性较好,说明以 GBL/EC 增塑制备的聚合物电解质具有较好的离子传输特性和与电极材料的界面相容性.

以 LiCoO<sub>2</sub>、实验室自制的碳硫复合材料和无

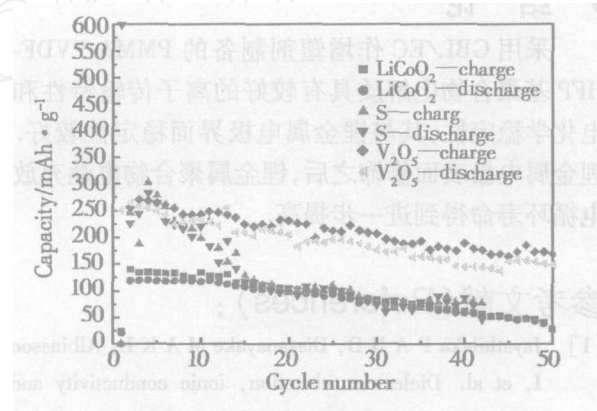


图 7 锂金属聚合物电池经 50 周充放电过程的容量变化  
Fig 7 Capacity of the GPE lithium cell with cycle number for the 50 charge/discharge

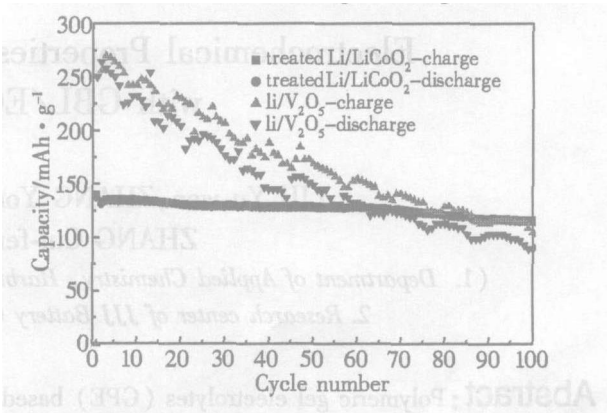


图 8 锂金属聚合物电池 100 周充放电过程中的容量变化  
Fig 8 Capacity of the GPE lithium cell with cycle number for the 100 charge/discharge

定型  $V_2O_5$  为活性物质,分别制备了  $Li/LiCoO_2$ ,  $Li/S$  和  $Li/V_2O_5$  电池,通过充放电实验测试了电池的循环寿命.图 7 示出,经过 50 周次的充放电过程, $Li/LiCoO_2$  和  $Li/S$  电池容量衰减都比较严重,而  $Li/V_2O_5$  电池的容量衰减则相对缓慢.利用 1,4-二氧化六环处理金属锂电极表面,然后制成  $Li/LiCoO_2$  电池,其 100 次充放电过程中容量衰减变化如图 8 所示.

实验发现,在 100 次充放电过程中,对锂电极表面未处理的  $Li/V_2O_5$  电池,其容量不断衰减,而对锂电极表面经过处理的  $Li/LiCoO_2$  电池,不但保持了充放电稳定的特点而且充放电循环寿命与图 7 中的  $Li/LiCoO_2$  电池相比,也得到很大提高.

### 3 结 论

采用 GBL/EC 作增塑剂制备的 PMMA-PVDF-HFP 基聚合物电解质具有较好的离子传输特性和电化学稳定性,其与锂金属电极界面稳定性较好.锂金属电极表面修饰之后,锂金属聚合物电池充放电循环寿命得到进一步提高.

### 参考文献 (References):

- [1] Jayathilaka P A R D, Dissanayake M A K L, Albinsson I, et al Dielectric relaxation, ionic conductivity and thermal studies of the gel polymer electrolyte system PAN/EC/PC/LiTFSI [J]. Solid State Ionics, 2003, 156: 179 ~ 195.
- [2] Deepa M, Sharma N, Agnihotry S A. FTIR investiga-

tions on ion-ion interactions in liquid and gel polymeric electrolytes:  $LiCF_3SO_3$ -PC-PMMA [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37: 1 759 ~ 1 765.

- [3] Chagnes A, Carre B, Willmann P, et al Modeling viscosity and conductivity of lithium salts in  $\gamma$ -butyrolactone [J]. Journal of Power Sources 2002, 109: 203 ~ 213.
- [4] Kikuko Hayamizu, Yuichi Aihara, Shigemasa Arai, et al Diffusion, conductivity and DSC studies of a polymer gel electrolyte composed of cross-linked PEO,  $\gamma$ -butyrolactone and  $LiBF_4$  [J]. Solid State Ionics 1998, 107: 1 ~ 12.
- [5] Yuichi Aihara, Shigemasa Arai, Kikuko Hayamizu Ionic conductivity, DSC and self diffusion coefficients of lithium, anion, polymer, and solvent of polymer gel electrolytes: the structure of the gels and the diffusion mechanism of the ions [J]. Electrochimica Acta 2000, 45: 1 321 ~ 1 326.
- [6] Caillon-Caravanier M, Claude-Montigny B, Lemordant D, et al Conductivity study of diacrylate-based gels Part III Influence of the nature of the constituents and improvement of a theoretical model of ionic transport [J]. Solid State Ionics 2003, 156: 113 ~ 127.
- [7] Zhang S S, Xu K, Jow T R. Li-ion cell with poly(acrylonitrile-methyl methacrylate)-based gel polymer electrolyte. Solid State Ionics [J]. 2003, 158: 375 ~ 380.
- [8] James Evans, Colin A Vincent Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes Polymer [J]. 1987, 28: 2 324 ~ 2 328.

## Electrochemical Properties of Polymeric Gel Electrolyte with GBL/EC as Plasticizers

L U Yu-wen, ZHANG Yong, L I Xiao-long, GU Qi-ping,  
ZHANG Cui-fen, HUANG Yu-dong

(1. Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China,  
2. Research center of JJJ Battery Co. LTD., Jiangmen 529000, China)

**Abstract:** Polymeric gel electrolytes (GPE) based on PMMA and PVDF-HFP were prepared using the binary mixtures of  $\gamma$ -butyrolactone (GBL) and ethylene carbonate (EC) as plasticizers. The ionic transport properties and electrochemical stability were studied. The room temperature conductivity reached  $1.2 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ , electrochemical stability window exceeded 4.5V. The interfacial stability between GPE and lithium electrode was also investigated. The lithium metal polymer battery (LMPB) prepared with the GPE showed better charge and discharge life cycle when the lithium metal electrode was treated with 1,4-dioxane.

**Key words:**  $\gamma$ -butyrolactone, Lithium electrode, Polymer electrolyte, Interfacial stability