

# 现场热引发聚丙烯酸酯类电解质的性能及应用

朴金丹, 袁利霞, 艾新平\*, 杨汉西, 曹余良

(武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

**摘要:** 应用热引发现场聚合方法制备聚丙烯酸酯类电解质, 并考察其电化学性能. 实验表明: 该聚合物电解质具有 4.5 V 的电化学稳定窗口, 较高的室温电导率及良好的低温性能. 当前驱体电解液中液态电解质含量为 85% 时, 其室温电导率为  $3.2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $-30^\circ\text{C}$  下的电导率达到  $5.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 采用现场聚合技术制备的聚合物电池, 其电化学性能与液态锂离子电池基本一致. 首次充放电效率为 92.1%, 1.0 C 率放电容量为 0.2 C 率的 95%,  $-20^\circ\text{C}$  下的放电容量为室温容量的 72%, 以 0.5 C 率循环 300 周后, 仍保持初始容量的 85% 以上.

**关键词:** 现场聚合; 聚合物电解质; 聚合物锂离子电池; 电导率

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

聚合物锂离子电池不仅具有液态锂离子电池的高比能量、长循环寿命, 以及与环境友好等特点, 而且由于采用全固态软塑封装结构, 改善了液态电池潜在的漏液、爆炸等问题, 外形设计也更加灵活方便. 但聚合物锂离子电池也存在一些技术问题, 主要有: 1) 聚合物电解质的性能尚不能完全满足应用要求; 尽管目前采用了以偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (PVDF-HFP)、聚丙烯腈 (PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 等为骨架基质材料的凝胶聚合物电解质膜, 其室温电导率已达  $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 但尚存在机械强度和热稳定性差等问题<sup>[1~5]</sup>; 2) 电池制造技术尚有待改善, 目前的制备方法大多仍基于 Bellcore 技术原理, 由于工艺相当复杂, 产品成品率低, 使得聚合物锂离子电池的规模化生产受到限制. 因此, 发展高性能的聚合物电解质及简单易控的电池制造技术是当前聚合物锂离子电池发展的关键.

本文报道一种新型聚合物电解质及其电池的制备方法—现场聚合技术, 并对该丙烯酸酯类聚合物电解质及其装配的电池性能作了较深入的研究.

## 1 实验

### 1.1 聚合物电解质及其电池的制备

在氩气环境中, 将一定比例的丙烯酸酯单体及热引发剂 (偶氮二异丁腈—(A·BN)) 溶入 1 mol/L

$\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC}$  (1:1:1, by vol) 的电解液中, 组成电解质前驱体溶液. 将厚度为 70  $\mu\text{m}$  的多孔聚丙烯膜放入上述前驱体溶液中浸润, 然后置入铝复合膜袋中. 抽真空热压封口后放在恒温烘箱中, 于  $100^\circ\text{C}$  下恒温 1 h 即得所需的聚合物电解质膜.

分别以  $\text{LiCoO}_2$  和 MCMB (中间相碳微球) 作正负极活性物质, Cellgard2300 为隔膜, 按照液态锂离子电池的制造工艺制成卷芯. 将卷芯加压定型后装入铝复合膜袋中. 注入质量百分组成为 94.3% 电解液 + 5% 丙烯酸酯单体 + 0.7% A·BN 的电解质前驱体溶液. 抽真空封口加热聚合, 聚合温度为  $90 \sim 100^\circ\text{C}$ , 聚合时间 1 h.

### 1.2 性能表征

应用微电极循环伏安法考察该聚合物电解质膜的电化学稳定性. 工作电极为直径 80  $\mu\text{m}$  的 Pt 微盘电极, 对电极和参比电极均用锂片. 扫描电势范围:  $0 \sim 5.0 \text{ V}$ , 扫速:  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , 仪器为 CH 1660 型电化学工作站 (上海辰华).

应用交流阻抗法研究聚合物电解质膜的离子电导特征, 包括电导率随组成及温度的变化. 测试过程为: 将面积约为  $2 \text{ cm}^2$  的聚合物电解质膜夹在两片不锈钢电极间组成电池, 测其阻抗谱, 再结合

复平面图解法求出膜的比电导. 实验时, 为达到充分的热平衡, 均将待测体系预先在指定温度下静置 4 h 频率范围:  $0 \sim 10^5$  Hz, 偏置电压 10 mV.

此外, 借助 WCT-1A 型差热分析仪 (北京光学仪器厂) 分析聚合物电解质膜的热稳定性. 应用 ISSE-40 型扫描电镜 (日本) 观察电池聚合后正极/隔膜/负极的界面形貌.

为考察聚合物电池性能, 以恒电流充放电方式检测了聚合物电池的倍率充放电能力、低温放电性能以及循环性能. 仪器: BTS-0518001 型电池测试系统 (深圳新威公司).

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物电解质的性能

图 1 示出聚合物电解质的室温电导率随前驱体电解质含量的变化曲线. 由图可见, 电导率随液态电解质含量的增加而迅速上升. 当前驱体电解质中的液态电解质含量为 50% 时, 室温电导为  $3.8 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 含量增至 90%, 则电导率可达  $5.6 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 接近相同组成的液态电解质的电导率 ( $7.8 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 表现出非常高的离子电导特征. 以上说明, 离子电导的主要贡献来源于贮存于聚合物微孔网络之中的液态电解质分子. 考虑到聚合物电解质膜的机械强度随贮液量增加而下降, 在无其它辅助吸液材料存在的情况下, 单纯聚合物电解质膜中丙烯酸酯骨架与电解液的质量比最高宜控制在 1:9 (即前驱体电解质中液态电解质含量为 90%) 以内. 否则, 将因电解质膜机械强度差而易出现电解液渗漏现象.

图 2 为含有 85% 液态电解质的聚合物电解质膜, 其电导率随温度的变化曲线. 由图可见, 随着温度升高, 电导率明显上升. 20 °C 时的电导率为  $3.2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 至 60 °C 时, 上升到  $4.98 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 如将各温度下的电导率取对数对温度的倒数作图, 发现两者之间呈良好线性关系, 符合阿仑尼乌兹公式 (图略). 表明其导电机制与液态电解质电导相近. 也进一步佐证了聚合物电解质主要依靠固定在聚合物微结构中的液态电解质进行离子传输. 此外, 即使在 -20 °C 的低温下, 聚合物电解质仍表现出  $5.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  的较高电导率. 由此可见, 这一电解质体系亦具有良好的低温电导行为.

作为锂离子电池电解质, 必须具备较宽的电化

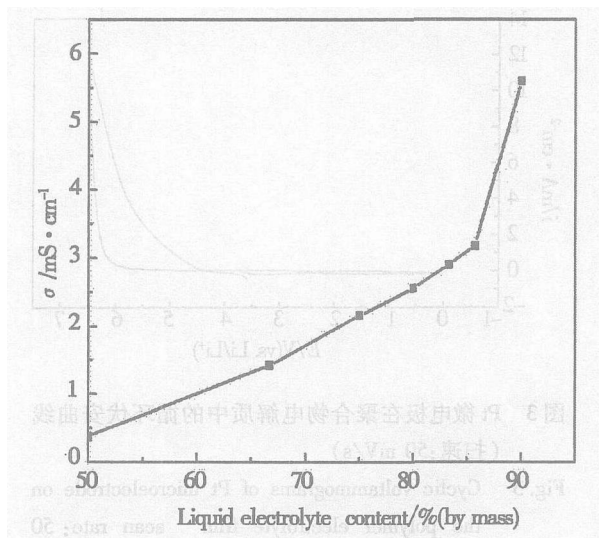


图 1 聚合物电解质的室温电导率随前驱体溶液中电解质含量的变化曲线

Fig 1 Ionic conductivity for the polymer electrolyte as a function of contents of liquid electrolyte at 20 °C

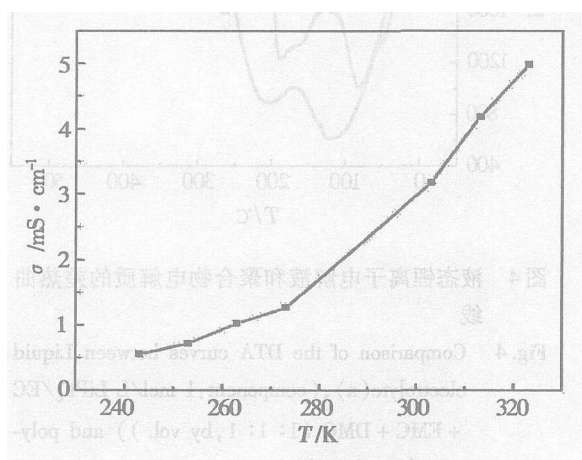


图 2 液态电解质含量为 85 % 的聚合物电解质电导率随温度的变化

Fig 2 Ionic conductivity of the polymer electrolyte film containing 85% liquid electrolyte at various temperatures

学窗口, 以满足锂离子电池正极高氧化电势、负极低还原电势的需要. 现以 Pt 微盘电极为工作电极, 锂片为对电极和参比电极, 应用二电极循环伏安扫描, 考察该聚合物电解质的电化学稳定性. 即如图 3 所见, 该聚合物电解质仅在 4.5 V 以后出现一较大电流的氧化峰, 与电解液氧化分解的特征相似, 似可归因于贮存于微结构中的液态电解液的分解. 而在 0 ~ 4.5 V 电势范围内, 无任何明显的氧化/还

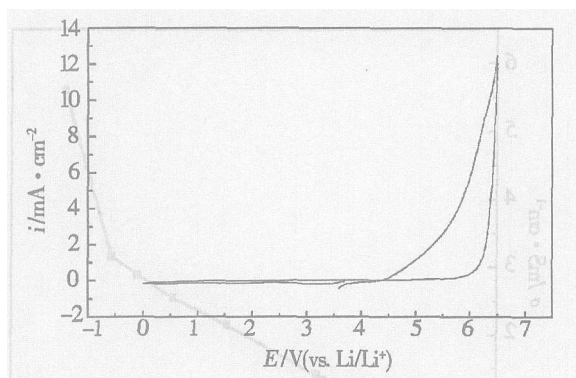


图 3 Pt微电极在聚合物电解质中的循环伏安曲线  
(扫速: 50 mV/s)

Fig 3 Cyclic voltammograms of Pt microelectrode on the polymer electrolyte film scan rate: 50 mV/s

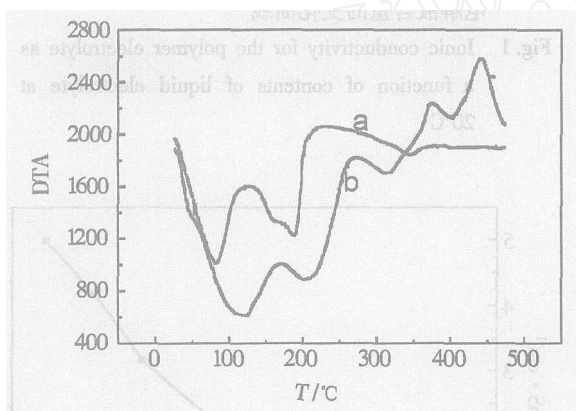


图 4 液态锂离子电解质和聚合物电解质的差热曲线

Fig 4 Comparison of the DTA curves between Liquid electrolyte (a), (component 1 mol/L  $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{BMC} + \text{DMC}$  (1:1:1, by vol)) and polymer electrolyte (b)

原峰出现,表明该聚合物电解质的电化学稳定窗口可达 4.5V,适用于构建锂离子电池。

图 4分别给出液态电解质溶液(曲线 a)和聚合物电解质(曲线 b)的差热分析(DTA)曲线。比较图中 a、b两曲线即可以看出,300℃以下时,两曲线峰特征非常相似。其中液态电解质溶液分别在 80~140℃和 190~250℃范围内出现了较大的吸热峰。根据电解液的组成,可分别归因于低沸点组分

DMC及 EMC和高沸点组分 EC的挥发。而对于聚合物电解质,则其相应的吸热峰均向高温方向偏移了 20~30℃,说明该聚合物骨架分子与电解液分子之间存在相互作用。正是这种相互作用,使得电解液液态分子能稳定地贮存于聚合物微孔结构中,故而不发生电解液渗漏现象。而当温度超过 300℃时, a、b曲线则表现出较大差异。后者分别在 360℃和 420℃左右出现两个较大的吸热峰。这显然与骨架材料聚丙烯酸酯的分解有关。以上结果表明,在 300℃范围内聚丙烯酯类材料具有很好的热稳定性,可满足锂离子电池的实际应用需要。

## 2.2 聚合物锂离子电池的性能

图 5为热固化后的锂离子电池正极/隔膜/负极横截面的 SEM照片。图中显示出,高度交联的丙烯酸酯骨架在固定电解液的同时,也使锂离子电池的正负极极片与 Cellgard隔膜紧密粘接成一体,为电极反应提供了畅通的离子传输通道及稳定的反应界面。

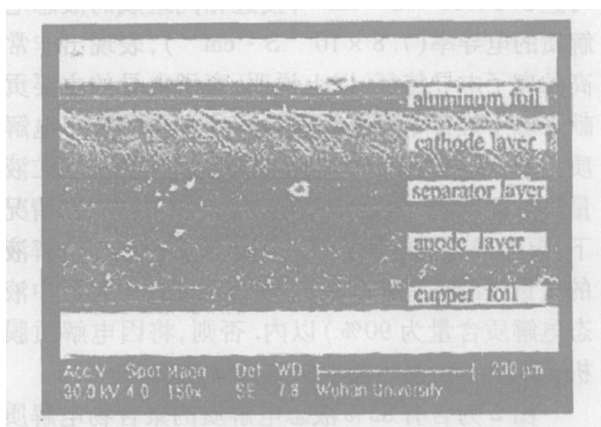


图 5 聚合物电池的电极/隔膜界面的截面 SEM照片

Fig 5 SEM image of the cross section for electrode/ separator interface in the polymer cell

图 6是 363458型(厚度 3.6 mm,宽 34 mm,高 58 mm)聚合物锂离子电池的初始充放电曲线,充放电制度为:以 0.2 C恒流充电至 4.2 V,再以 4.2 V恒压充电到电流衰减至 20 mA,然后以 0.2 C电流放电至电池电压下降到 2.75 V为止。图中数据表明,电池初始充放电效率可达 92.1%,平均放电电压 3.7 V,放电容量为 780 mAh,与同型号软包装液态锂离子电池性能基本一致。

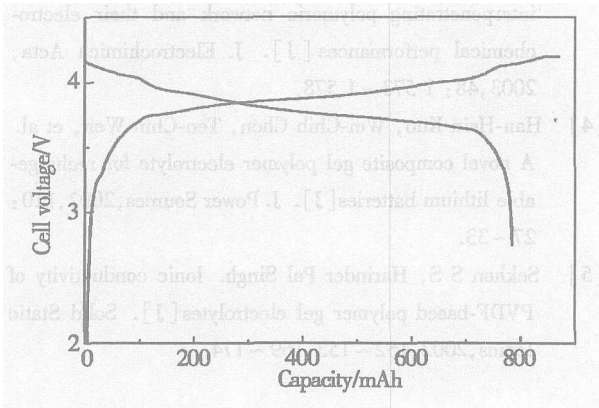


图 6 聚合物电池的初始充放电曲线

Fig 6 The first charge and discharge curves of polymer lithium ion cell

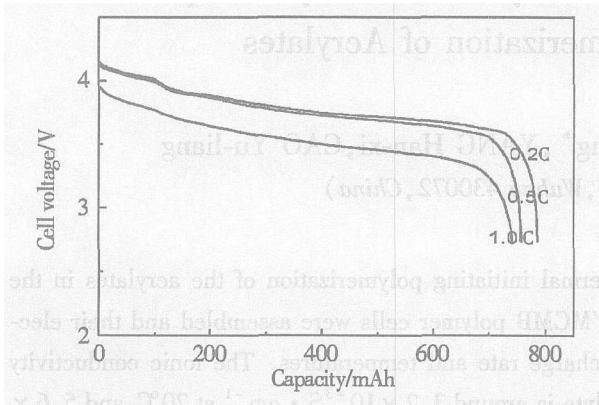


图 7 聚合物电池以不同速率放电时的放曲线

Fig 7 The discharge curves of polymer lithium ion cell at different discharge rate

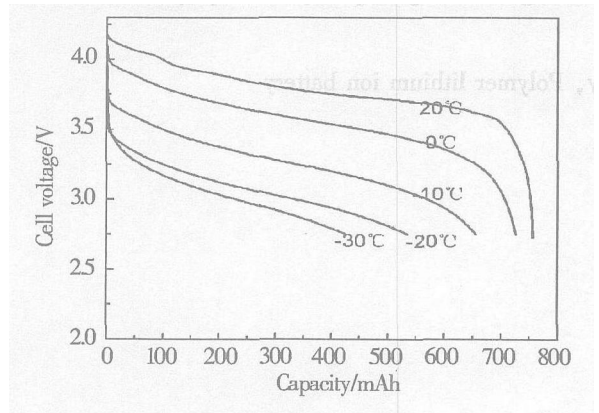


图 8 聚合物电池在不同温度下的放电曲线

Fig 8 The discharge curves of polymer lithium ion cell at different temperature

线.如图可见,提高放电速率,则电池放电容量及放电平台下降.其中,0.5C率的容量为0.2C率的97%,1.0C率的容量为0.2C率的95%.与液态锂离子电池相比,聚合物锂离子电池的大电流放电容量及平均放电电压平台均略有下降.表明其倍率放电性能当较液态锂离子电池略差.其原因主要是由于聚合物电解质与液态电解质相比,电导率有所降低所致.

图 8 为聚合物电池在不同温度下以 0.2C 率放电时的放电曲线.从图中可以看出,电池放电容量随温度的降低而下降. - 10 时,电池的放电容量为常温容量的 87%;在 - 20 时,为常温容量的 72%;与液态锂离子电池相比,低温性能基本一致.说明现场聚合的聚合物电池具有较优的低温使用性能.

图 9 为聚合物锂离子电池的循环性能曲线.室温下,电池以 0.5C 率循环 300 周后,仍保持住初始容量的 85% 以上,表现出优良的循环性能.

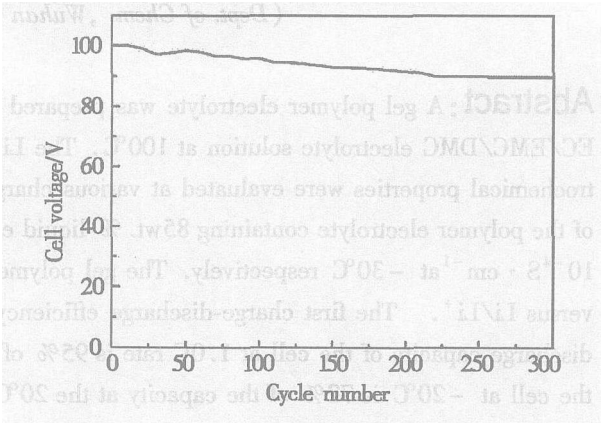


图 9 室温下聚合物电池以 0.5C 电流循环时循环性能曲线

Fig 9 Cycling performance of polymer lithium ion cell at 0.5C rate at ambient temperature

### 3 结 论

丙烯酸酯类聚合物电解质具有较宽的电化学稳定窗口、高的室温电导率、良好的低温导电行为,是一类极具应用前景的新型聚合物电解质体系.采用现场聚合技术制备的聚合物锂离子电池具有与液态锂离子电池基本相同的电性能.与现行聚合物电池制造技术相比,现场聚合方法工艺简单、易控,更加适合于聚合物锂离子电池的工业化生产.

图 7 为同一电池以不同速率放电时的放电曲

## 参考文献 (References):

- [1] Kazuo Murata, Shuichi Izuchi, Youetsu Yoshisa An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries [J]. J. Electrochimica Acta, 2000, 45: 1 501 ~ 1 508
- [2] Qiao Shi, Mingxin Yu, Xiao Zhou, et al Structure and performance of porous polymer electrolytes based on P(VDF-HFP) for lithium ion batteries [J]. J. Power Sources, 2002, 103: 286 ~ 292
- [3] Hyun-Soo Kim, Jung-Han Shin, Seong-In Moon, et al Preparation of gel polymer electrolytes using PMMA-interpenetrating polymeric network and their electrochemical performances [J]. J. Electrochimica Acta, 2003, 48: 1 573 ~ 1 578
- [4] Han-Hsin Kuo, Wei-Chih Chen, Ten-Chin Wen, et al A novel composite gel polymer electrolyte for rechargeable lithium batteries [J]. J. Power Sources, 2002, 110: 27 ~ 33.
- [5] Sekhon S S, Harinder Pal Singh Ionic conductivity of PVDF-based polymer gel electrolytes [J]. Solid State Ionics, 2002, 152 ~ 153: 169 ~ 174

## Electrochemical Performance of Gel Polymer Electrolyte Prepared by Thermal Initiating Polymerization of Acrylates

PAO Jin-dan, YUAN Li-xia, A I X in-ping\*, YANG Han-xi, CAO Yu-liang

(Dept of Chem., Wuhan Univ, Wuhan 430072, China)

**Abstract:** A gel polymer electrolyte was prepared by thermal initiating polymerization of the acrylates in the EC/EMC/DMC electrolyte solution at 100 °C. The LiCoO<sub>2</sub>/MCMB polymer cells were assembled and their electrochemical properties were evaluated at various charge-discharge rate and temperatures. The ionic conductivity of the polymer electrolyte containing 85wt % liquid electrolyte is around  $3.2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  at 20 °C and  $5.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  at -30 °C respectively. The gel polymer electrolyte has good electrochemical stability up to 4.5V versus Li/Li<sup>+</sup>. The first charge-discharge efficiency of the polymer cell at 0.2C rate is almost 92.1%. The discharge capacity of the cell at 1.0C rate is 95% of the capacity at the 0.2C rate and the discharge capacity of the cell at -20 °C is 72% of the capacity at the 20 °C. The charge-discharge capacity of the polymer cell is stable with charge-discharge cycling.

**Key words:** In-situ, Polymer electrolyte, Conductivity, Polymer lithium ion battery