

溶剂化离子液体修饰的高性能聚环氧乙烷基固态电解质

邱安^{1,2}, 王子涵^{1,2}, 董鑫^{1,2}, 董金超^{1,2}, 蒋玉雄^{3*}, 李剑锋^{1,2,4*}

(1. 厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102; 2. 厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005; 3. 厦门高容纳新材料科技有限公司, 福建 厦门 361021; 4. 嘉庚创新实验室, 福建 厦门 361102)

摘要: [目的] 针对聚环氧乙烷(PEO)基固态电解质存在高压稳定性差、锂离子迁移数和电导率低等问题, 设计制备了一系列溶剂化离子液体[Li(G4)][FSI]修饰的 PEO 基固态电解质。[方法] 引入溶剂化离子液体[Li(G4)][FSI]作为 PEO 基固态电解质的锂源和添加剂, 运用各种谱学和电化学方法对固态电解质进行表征, 并考察了[Li(G4)][FSI]含量对固态电解质的影响。[结果] 当 $n(\text{EO}) : n(\text{Li}) = 20 : 1$ 时, 与 PEO-LiFSI-20 : 1(PF-20)相比, 制备的 PEO-[Li(G4)][FSI]-20 : 1(PGF-20)固态电解质的结晶度和机械强度未产生明显变化, 在 60 °C 下其锂离子电导率(0.44 mS/cm)和迁移数(0.253)明显提升。随着[Li(G4)][FSI]含量的增加, 固态电解质的结晶度和机械性能未产生明显变化, 其 60 °C 下的锂离子电导率随之增加, 而孔道直径和数量则呈先减小后增大的趋势, 其中 PGF-20 的孔道直径最小、数量最少, 且具有最低的对称电池过电位和最高的氧化电位。将 PGF-20 应用到 Li || LiFePO₄ 全固态电池, 可以在 60 °C、0.5 C 的条件下稳定循环 100 次, 且容量保持率可达 88.7%。[结论] 溶剂化离子液体的引入使得固态电解质表面产生微米级的孔道结构, 从而有利于锂离子的传输; 适量引入溶剂化离子液体可生成富含 LiF 的稳定固态电解质界面, 使其锂对称电池具有较低的过电位。本研究成功构筑基于溶剂化离子液体的高性能 PEO 基固态电解质, 可为同类型固态电解质的开发提供借鉴。

关键词: 聚环氧乙烷基固态电解质; 溶剂化离子液体; 固态锂金属电池; 锂离子电导率; 锂离子迁移数

中图分类号: O69; O646

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2025)01-0093-10

High-performance poly (ethylene oxide)-based solid-state electrolytes modified with solvated ionic liquid

QIU An^{1,2}, WANG Zihan^{1,2}, DONG Xin^{1,2}, DONG Jinchao^{1,2},
JIANG Yuxiong^{3*}, LI Jianfeng^{1,2,4*}

(1. College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 2. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 3. Xiamen Gaorong Nanomaterial Science & Technology Co., Ltd., Xiamen 361021, China; 4. Tan Kah Innovation Laboratory, Xiamen 361102, China)

Abstract: [Objective] As a cutting-edge innovation designed to enhance the safety and energy density of lithium-based batteries, all-solid-state battery technology has shown significant potential for development. Among these advancements, organic solid-state electrolytes based on poly(ethylene oxide) (PEO) offer promising applications in high-energy-density lithium-metal batteries due to their exceptional chemical stability and compatibility with lithium metal. However, PEO-based solid-state electrolytes face limitations in high-voltage stability, lithium-ion mobility, and conductivity, which significantly hinder their practical application. As a result, researchers are seeking simple and effective methods to improve the electrochemical performance of PEO-based solid-state

收稿日期: 2024-06-14 录用日期: 2024-10-01

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFA0705402); 国家自然科学基金(21925404, 22021001); 福建省高校产学研联合创新项目(2023H6029)

* 通信作者: Li@xmu.edu.cn(李剑锋); jiangyuxiong@grnanotech.com(蒋玉雄)

引文格式: 邱安, 王子涵, 董鑫, 等. 溶剂化离子液体修饰的高性能聚环氧乙烷基固态电解质[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2025, 64(1): 93-102.

Citation: QIU A, WANG Z H, DONG X, et al. High-performance poly(ethylene oxide)-based solid-state electrolytes modified with solvated ionic liquid[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2025, 64(1): 93-102. (in Chinese)



electrolytes. Recently, ionic liquids, particularly solvated ionic liquids, have emerged as cost-effective and easily prepared materials in solid-state electrolyte, indicating their potential to enhance the performance of solid-state electrolytes. [Methods] In this study, the solvated ionic liquid [Li(G4)][FSI] was introduced as a lithium source and additive for PEO-based solid-state electrolytes. PEO-based solid electrolytes modified with [Li(G4)][FSI] were prepared using the solution casting method. Initially, tetraethylene glycol dimethyl ether (G4) and LiFSI were utilized as raw materials, resulting in the creation of the solvated ionic liquid [Li(G4)][FSI] through a 1 : 1 mixing ratio of $n(\text{LiFSI}) : n(\text{G4})$. Subsequently, PEO and [Li(G4)][FSI]/LiFSI were dissolved in acetonitrile at varying ratios of $n(\text{EO}) : n(\text{Li})$ ($x : 1$, with x values of 16, 18, 20, 22, 24) to produce a solid-state electrolyte solution. This solution was then evenly spread within a polytetrafluoroethylene mold, and the solid-state electrolyte film was formed by evaporating the solvent under vacuum at 60 °C. The solid-state electrolyte films were characterized using various spectroscopic and electrochemical methods. [Results] Scanning electron microscopy (SEM) images revealed that the incorporation of [Li(G4)][FSI] prompted the formation of pores within the PEO solid-state electrolyte, potentially creating conducive conditions for the rapid movement of lithium-ions. Results from electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and constant potential polarization tests demonstrated a considerable enhancement in ionic conductivity of the PEO-based solid-state electrolyte and an increase in lithium-ion mobility with the addition of [Li(G4)][FSI]. In lithium symmetric batteries, the overpotentials at 0.1 mA/cm² and 0.1 mAh/cm² decreased significantly and remained stable for 800 h. The optimal formulation of the PEO-based solid-state electrolyte was determined by adjusting the concentrations of [Li(G4)][FSI]. The developed PEO-[Li(G4)][FSI]-20 : 1 (PGF-20) solid-state electrolyte displayed notably enhanced ionic conductivity (0.44 mS/cm) and lithium-ion transference number (0.253) at 60 °C with a ratio of $n(\text{EO}) : n(\text{Li})$ at 20 : 1. Raman spectroscopic analysis of PEO-based solid-state electrolytes containing varying concentrations of [Li(G4)][FSI] revealed that the solvated structure of PGF-20 exhibited a higher number of contact ion pairs (CIPs). The presence of more CIPs promotes the formation of fluorine-containing solid electrolyte interphases (SEIs), leading to more stable interfaces at the electrode-electrolyte junctions and thereby enhancing overall stability. SEM images further depicted that PGF-20 displayed microstructural characteristics with fewer and smaller pores, along with a smoother surface, which likely contributes to the overall enhancement of electrolyte performance. Additionally, X-ray diffraction (XRD) results confirmed that the addition of [Li(G4)][FSI] and its concentration adjustments did not compromise the crystallinity or mechanical strength of the PEO, ensuring the physical stability and mechanical reliability of the electrolyte materials. Leveraging these attributes, PGF-20 demonstrated the capability to sustain 100 cycles in Li || LiFePO₄ all-solid-state batteries at 60 °C and 0.5 C, with an impressive capacity retention rate of 88.7%, showcasing its significant practical value. [Conclusion] This study successfully prepared the high-performance PEO-based solid-state electrolyte, modified with solvated ionic liquid, using a straightforward solution casting method. The substantial improvement in lithium-ion conductivity and mobility, as evidenced by EIS and constant potential polarization testing, validates the effectiveness of incorporating solvated ionic liquids in enhancing the ionic conductivity and lithium-ion mobility of polymer solid-state electrolytes. This research not only established a high-performing PEO-based solid electrolyte enhanced with solvated ionic liquids but also broadened the scope of solvated ionic liquids' applications. This work offers valuable insights and references for the design and development of future solid electrolytes.

Keywords: poly(ethylene oxide)-based solid-state electrolyte; solvated ionic liquid; solid-state lithium metal battery; lithium-ion conductivity; lithium-ion transference number

全固态锂金属电池技术利用不可燃或不易燃的固态电解质代替常规的液态电解液,大幅增加了电池的安全系数,减少了电池的安全隐患,因此受到研究者的重视^[1]. 固态电解质作为固态锂金属电池的核心组成部分,在电池中承担锂离子传输、电子隔绝和机械支撑等重要作用^[2-3]. 因此,开发高性能固态电解质是固态电池体系中最关键和重要的科学问题. 在各类固态电解质中,聚环氧乙烷(PEO)基有机固态电解质具有与锂金属相容性好、易加工成型、化学稳定性好、柔韧性好、价格低廉以及环境友好的优势,具有良好的应用前景^[4-10]. 然而,PEO基固态电解质的室

温离子电导率仍然较低,仅有 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mS/cm,且锂离子迁移数低(< 0.15),其性能远未达到液态电解液的水平,亟需进一步开发和完善^[11-12].

为了提高PEO基固态电解质的锂离子电导率和迁移数,研究人员开展了大量研究,提出了多种解决方案,可以归纳为以下两个方面:一是降低PEO基体的结晶度以增加非晶相的比例,进而促进锂离子的传输,如将PEO与聚丙烯腈(PAN)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等其他聚合物基体共混^[13],或将PEO基体与其他有机材料进行交联、互穿或共聚形成聚合物网络结构^[14-15],以及在PEO基体中加入无机填料提高锂盐解离度^[16-18]

或使用阴离子离域能较大的锂盐、添加小分子增塑剂^[19-21]等,但这一类方法在降低 PEO 基体结晶度的同时会降低其机械性能;二是通过加入聚酰胺薄膜、聚乙烯薄膜或者纤维素薄膜等作为支撑体,在降低 PEO 结晶度的同时保持固态电解质的机械性能^[22-27],但支撑体的加入会导致固态电池能量密度的降低。总体上,目前还没有一种简单有效的办法可以在不降低固态电解质机械性能和电池能量密度的同时提高其锂离子电导率和迁移数。

溶剂化离子液体是一类很有前景的电解质体系,其特点在于低聚醚(如甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚等)和锂盐(如 LiTFSI 等)等摩尔混合,使得 Li⁺ 和低聚醚发生强溶剂化作用形成 [Li(低聚醚)]⁺ 络合阳离子结构,进而与阴离子形成室温离子液体^[28-30]。溶剂化离子液体具备离子液体共有的低饱和蒸汽压和高离子电导率等优点,并且还具备其他离子液体不具备的低成本、易制备的优势。目前已有报道将溶剂化离子液体用于固态电解质。Yi 等^[31] 采用溶剂化离子液体 [Li(G3)][TFSI] 修饰硫化物固态电解质 Li₆PS₅Cl 和金属锂负极界面从而提升界面相容性。Yuan 等^[20] 将溶剂化离子液体 [Li(G4)][TFSI] 引入到聚(偏二氟乙烯-co-六氟丙烯)(PVDF-HFP) 中,并加入适当添加剂形成固态电解质,表现出良好的倍率性能。由此可见,开发基于溶剂化离子液体的固态电解质体系对于提升固态电池的性能具有重要意义。

本研究设计制备了一系列 [Li(G4)][FSI] 溶剂化离子液体修饰的 PEO 基固态电解质,对其理化性进行表征,并将其应用在 Li || LiFeO₄ 全电池中进行性能测试。

1 实验部分

1.1 实验试剂

四乙二醇二甲醚(G4,纯度 99.8%,苏州多多化学

科技有限公司),双氟磺酰亚胺锂(LiFSI,纯度 99.9%,苏州多多化学科技有限公司),PEO($M_w = 6 \times 10^5$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),乙腈(超干溶剂,北京百灵威科技有限公司),磷酸铁锂(LiFePO₄,电池级,台湾立凯电能科技股份有限公司),Super-p 炭黑(电池级,东莞市科路得实验器材科技有限公司),聚偏二氟乙烯(PVDF,电池级,合肥科晶材料技术有限公司),N-甲基吡咯烷酮(NMP,电池级,东莞市科路得实验器材科技有限公司)。

1.2 PEO 基固态电解质的制备

以 PEO 和溶剂化离子液体 [Li(G4)][FSI] 为原料,采用溶液浇筑法制备 PEO 基固态电解质。以 $n(\text{EO}) : n([\text{Li}(\text{G4})][\text{FSI}]) = 20 : 1$ 为例,具体过程如下:首先,将 150 μL G4 和 0.1274 g LiFSI 混合,在室温下 400 r/min 搅拌 2 h,得到 [Li(G4)][FSI] 溶剂化离子液体[其中 $n(\text{LiFSI}) : n(\text{G4}) = 1 : 1$];然后,将 [Li(G4)][FSI]、0.6 g PEO 和 15 mL 乙腈混合,在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下 400 r/min 搅拌 12 h,得到固态电解质浆料[其中 $n(\text{EO}) : n(\text{Li}) = 20 : 1$];搅拌完成待浆料冷却后倾倒在正方形聚四氟乙烯槽内,在室温常压下干燥 5 h,待固态电解质薄膜定型后,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥以形成固态电解质薄膜;最后,待薄膜完全冷却至室温后,使用打孔机将其切割成直径为 19 mm 的圆片,以便进行后续的性能测试。固态电解质的制备流程和成膜情况如图 1 所示。为了便于后续描述,将 $n(\text{EO}) : n(\text{Li}) = 20 : 1$ 的 PEO-LiFSI-20 : 1 记作 PF-20,将 $n(\text{EO}) : n(\text{Li}) = x : 1$ 的 PEO-[Li(G4)][FSI]- $x : 1$ 记作 PGF- x 。制备的 PEO 基固态电解质薄膜厚度约为 120 μm ,密度约为 0.78 g/cm^3 。

1.3 固态电解质的表征和测试

采用 X 射线衍射(XRD)仪(Rigaku Ultima IV)测定固态电解质的结晶度,扫描范围为 $10^{\circ} \sim 60^{\circ}$,扫描速度为 $5^{\circ}/\text{min}$ 。通过扫描电子显微镜(SEM, GeminiSEM

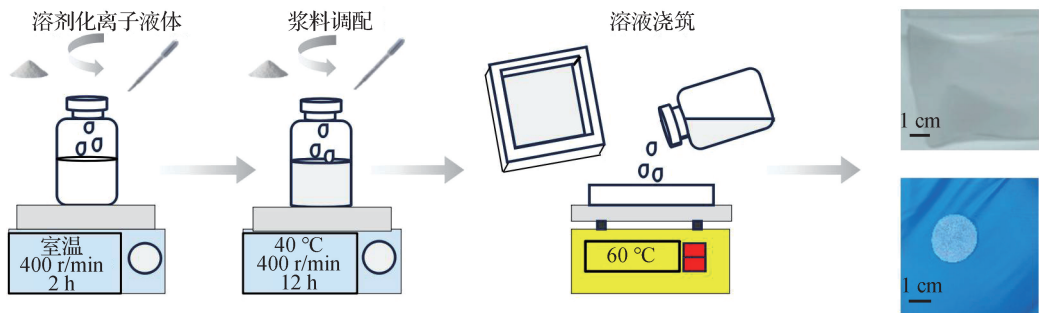


图 1 固态电解质的制备流程和成膜照片

Fig. 1 Preparation process of solid-state electrolyte and photos of film formation

500)及其自带的能谱仪(EDS)对固态电解质的表面形貌进行表征和分析,加速电压 5 kV. 通过拉曼光谱(XploRA PLUS)和衰减全反射(ATR)模式下的傅里叶红外光谱(FTIR, Nicolet Is5)对固态电解质的谱学性质进行表征,拉曼光谱采用 532 nm 激光,测试范围为 200~2 000 cm^{-1} , FTIR 测试范围为 400~4 000 cm^{-1} . 通过同步热分析仪(德国耐驰 STA449F5)对固态电解质进行差示扫描量热(DSC)分析,测试在氩气氛下进行,氩气流速为 80 mL/min,测试温度从 50 $^{\circ}\text{C}$ 开始以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 200 $^{\circ}\text{C}$. 在室温下对长 60 mm、宽 15 mm、厚 0.1 mm 的 PF-20 和 PGF-20 固态电解质薄膜进行拉伸测试.

运用线性扫描伏安法(LSV)表征固态电解质的电化学稳定窗口,测试时将固态电解质组装在 Li || Al 电池中,扫描速率为 0.1 mV/s,测试温度为 60 $^{\circ}\text{C}$. 采用电化学阻抗谱(EIS)对固态电解质的离子电导率进行测试,测试时采用不锈钢对称电池构型,测试温度为 30~90 $^{\circ}\text{C}$,每隔 10 $^{\circ}\text{C}$ 采集一次,且每个温度下需要保温 1 h 以保证固态电解质温度恒定,频率范围为 0.1 Hz~100 kHz,振幅为 5 mV. 离子电导率(σ)通过式(1)计算^[27]:

$$\sigma = \frac{L}{R \times S}, \quad (1)$$

其中, L 是固态电解质层的厚度, S 是不锈钢电极与固态电解质的接触面积, R 是通过 EIS 测出的阻抗.

采用恒电位极化法测量固态电解质的锂离子迁移数,测试时将固态电解质组装成锂对称电池. 首先通过 EIS 对初始锂对称电池极化前固态电解质的界面阻抗进行测试;随后对电池施加 10 mV 的极化电压,采集恒电位计时的电流曲线并记录初始及稳定后的电流;最后在测试完成后再次测试极化后固态电解质的界面阻抗. 以上测试均在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下完成. 锂离子迁移数(t_{Li^+})采用式(2)计算^[32]:

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_s(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_s R_s)}, \quad (2)$$

其中, ΔV 是恒定的极化电压 10 mV, I_0 是初始电流, R_0 是初始阻抗, I_s 是终止稳定电流, R_s 是终止阻抗.

1.4 固态电解质全电池性能测试

以匀浆涂布法配合固态电解质浇筑制备 LiFePO_4 和固态电解质复合极片. 首先将 2.4 g LiFePO_4 、0.3 g Super-p 炭黑、0.3 g PVDF 和 5 mL NMP 加入匀浆罐中,将匀浆罐放置在匀浆机中搅拌均匀;接着,将搅拌后的浆料均匀涂覆在铝箔上,并在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥;干燥完成后,使用辊压机辊压极片至其 80% 的厚度,

并用打孔机切割成直径 14 mm 的圆片,保存备用,其中 LiFePO_4 正极片载量约 2 mg/cm^2 . 为了使极片和固态膜更好地接触,将调配好的固态电解质浆料浇筑在极片上干燥成膜. 最后组装成 $\text{LiFePO}_4 | \text{固态电解质} | \text{Li}$ 纽扣电池在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下进行性能测试.

2 结果与讨论

2.1 溶剂化离子液体[Li(G4)][FSI]的作用

为确定[Li(G4)][FSI]的作用,首先对其及 PF-20、PGF-20 进行拉曼和 FTIR 光谱测试,结果如图 2(a)和(b)所示. 图 2(a)中位于 725 cm^{-1} 处的振动峰为锂盐阴离子 FSI^- 中 S—N—S 伸缩振动的特征拉曼峰,对其进行去卷积拟合,该峰可分为 720、733 和 745 cm^{-1} 3 个峰,分别对应于游离态 FSI^- 、接触离子对(CIPs, FSI^- 与单个 Li^+ 相互作用)以及聚集体(AGGs, FSI^- 与两个或更多 Li^+ 相互作用)^[33]. 在[Li(G4)][FSI]的拉曼谱图中,代表游离 FSI^- 的 720 cm^{-1} 峰占主导地位,说明 LiFSI 和 G4 形成了溶剂化离子液体, Li^+ 和 G4 形成配位与 FSI^- 基本完全解离;但 CIPs 和 AGGs 仍有一定占比,说明一定量的 FSI^- 进入[Li(G4)]⁺ 的溶剂化壳层中形成配位. 图 2(b)中 1 376 和 1 172 cm^{-1} 处的吸收峰对应于—SO₂ 的振动,而 828 和 730 cm^{-1} 处的吸收峰则归属于 S—N—S 的振动^[34]. 对比两种电解质和[Li(G4)][FSI]的 FTIR 谱图可以发现,两种电解质都具有—SO₂ 和 S—N—S 的谱峰,表明[Li(G4)][FSI]成功掺入到固态电解质中. 对比 PF-20 和 PGF-20 的拉曼谱图可知,两种固态电解质均为游离态 FSI^- 占主导,表明其中的 Li^+ 和 FSI^- 基本完全解离;但 CIPs 的峰仍占一定比例,说明仍有部分 FSI^- 与一个 Li^+ 配位. 这可能是由于 PEO 和 G4 结构相似,均会与 Li^+ 大量配位,因而基本没有 AGGs,并且二者可能与 Li^+ 存在竞争配位关系,在 PEO、G4 和 FSI^- 的协同作用下形成独特的 Li^+ 传输通道.

随后,对不同固态电解质的结晶度进行表征. 图 2(c)为 PF-20 和 PGF-20 的 XRD 谱图,可以看到这两种电解质在 19 $^{\circ}$ 和 23 $^{\circ}$ 出现了 PEO 的特征衍射峰,分别对应 PEO 的(120)和(112)晶面,但是其峰强度和宽度基本都没有变化,表明溶剂化离子液体的引入并未对 PEO 结晶度产生较大影响. 这可能是由于 G4 完全与 LiFSI 形成溶剂化离子液体,无 G4 单分子游离的情况,从而不会降低固态电解质的结晶度. 对 PF-20 和 PGF-20 进行拉伸测试,结果如图 2(d)所示. 可以看到拉伸后的 PF-20 和 PGF-20 长度基本相同,表明

溶剂化离子液体的加入并未对固态电解质的机械强度产生显著影响. 同时, 为了确定固态电解质的形貌结构, 利用 SEM 对 PF-20 和 PGF-20 进行表征, 结果如图 2(e)和(f)所示. 可以看到: 溶剂化离子液体的添加使得固态电解质表面生成微米级的孔道结构, 这可能有利于锂离子的传输; 且溶剂化离子液体的添

加使得固态电解质表面更加平整. 图 2(g)为 PGF-20 的 EDS 谱图: S 和 F 元素在电解质中分布均匀, 表明 [Li(G4)][FSI]与 PEO 充分混合均匀; 且在孔道附近 S 和 F 元素的能谱显示出比界面更强的信号, 表明溶剂化离子液体可能在孔道内形成离子通道, 从而有利于锂离子的运输和传递.

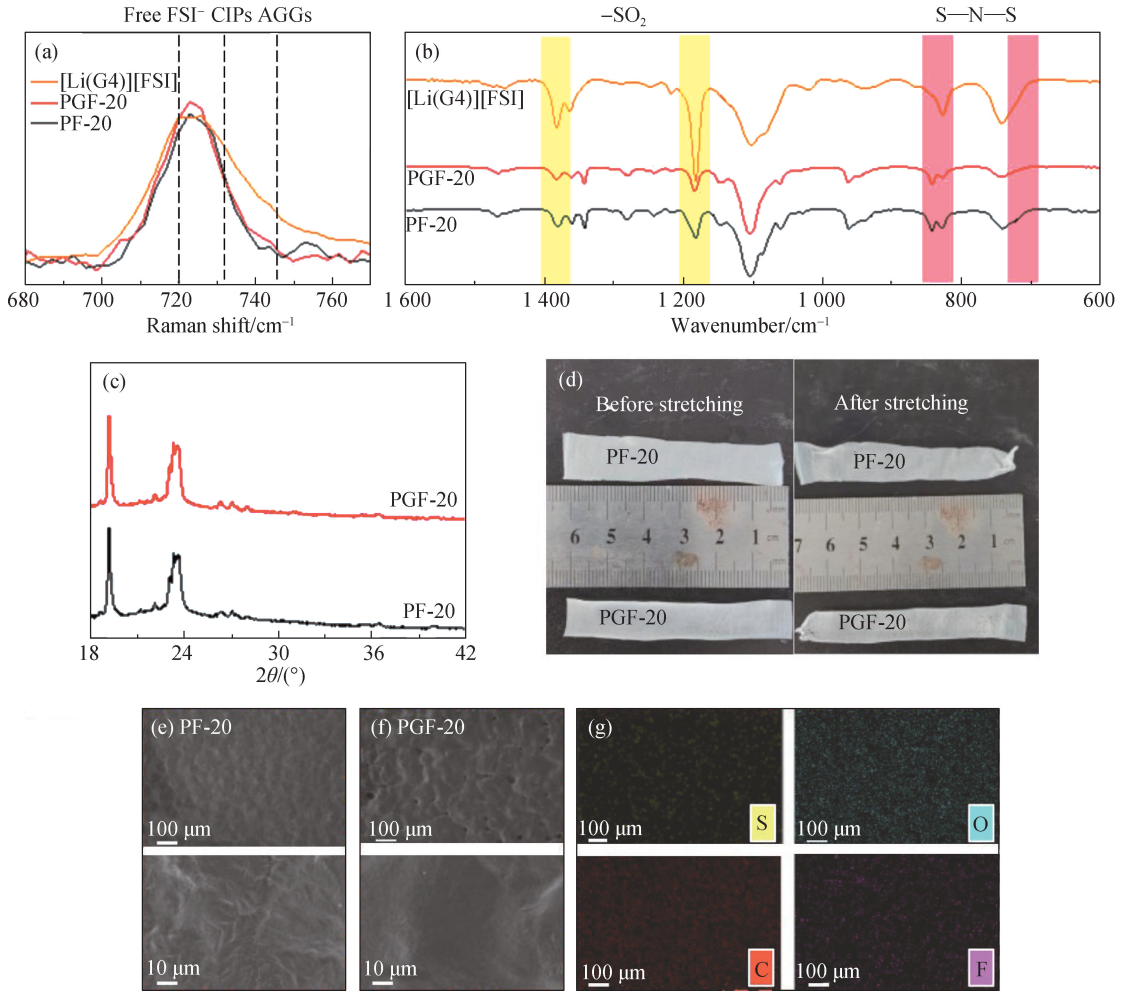
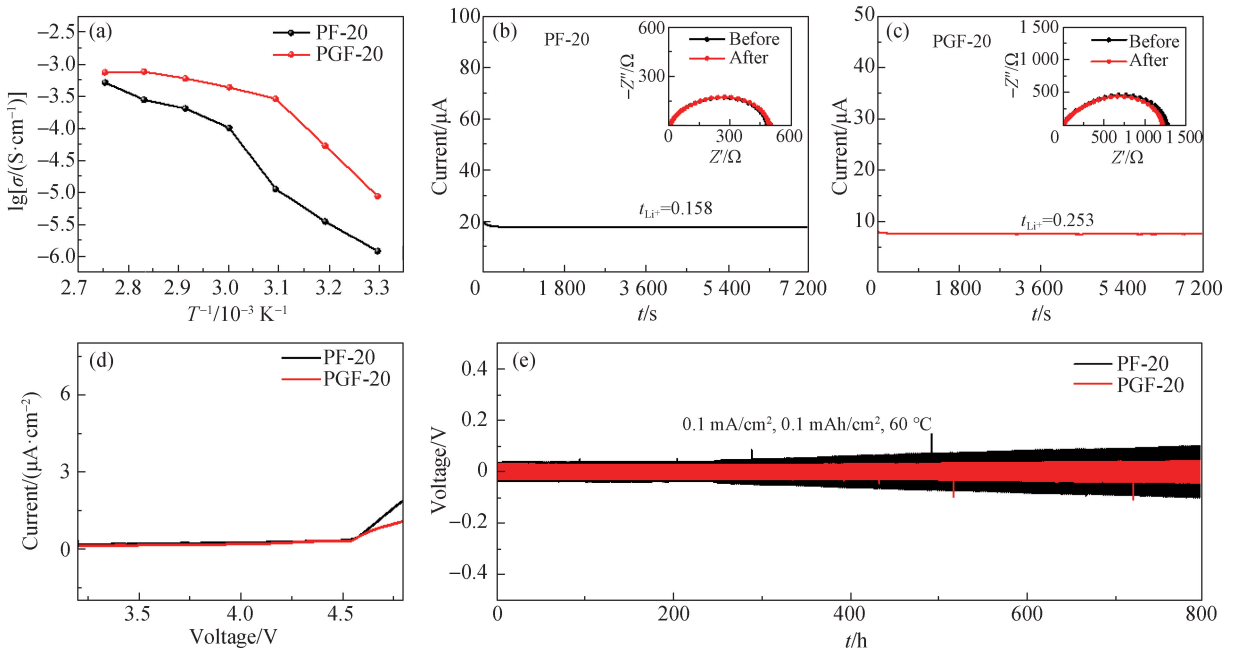


图 2 [Li(G4)][FSI]、PF-20 及 PGF-20 的拉曼(a)和 FTIR(b)谱图; PF-20 和 PGF-20 的 XRD 谱图(c)、拉伸前后对比图(d)和 SEM 图(e~f); PGF-20 的 EDS 谱图(g)

Fig. 2 Raman (a) and FTIR (b) spectra of [Li(G4)][FSI], PF-20 and PGF-20; XRD patterns (c), comparison photos before and after stretching (d) and SEM images (e-f) of PF-20 and PGF-20; EDS spectra of PGF-20 (g)

对 PF-20 和 PGF-20 进行电化学性质表征. 首先, 测试固态电解质的锂离子传输特性. 图 3(a)为 PF-20 和 PGF-20 的离子电导率 Arrhenius 曲线图, 在 60 °C 下 PF-20 的离子电导率仅为 0.1 mS/cm, 而 PGF-20 的离子电导率比 PF-20 提升 3 倍以上(0.44 mS/cm), 表明溶剂化离子液体的加入可以有效提高固态电解质的锂离子电导率. 图 3(b)和(c)分别为 PF-20 和 PGF-20 的电流-时间曲线, 结果显示, 与 PF-20 相比 PGF-20 的锂离子迁移数更高, 表明溶剂化离子液体的加入有

助于锂离子迁移数的提升. 其次, 对固态电解质的电化学窗口进行测试. 图 3(d)为 PF-20 和 PGF-20 的 LSV 曲线, 可以看到 PGF-20 的电化学窗口与 PF-20 的基本一致, 说明高稳定性的溶剂化离子液体并未改变 PEO 基固态电解质的电化学稳定性. 最后, 为了探究 [Li(G4)][FSI]的引入对锂沉积和溶解过程的影响, 对组装的锂对称电池进行循环测试. 图 3(e)为固态电解质在 60 °C、0.1 mA/cm²、0.1 mAh/cm² 的条件下进行充放的锂对称电池循环曲线, 结果表明: PGF-20 的



(b)和(c)中插图为放电前后的奈奎斯特图。

图3 PF-20 和 PGF-20 的 Arrhenius 曲线(a)、电流-时间曲线(b~c)、LSV 曲线(d)以及锂对称电池循环曲线(e)

Fig. 3 Arrhenius curves (a), current-time curves (b~c), LSV curves (d), and cycle curves of lithium symmetric batteries (e) of PF-20 and PGF-20

过电位仅有 33 mV,且稳定循环 800 h后过电位基本保持不变;而 PF-20 的初始过电位和 PGF-20 相似,但随着循环时间的增加其过电位不断增大,在循环 800 h后过电位超过 100 mV. 这可能是由于 PGF-20 具有较高的锂离子迁移数和电导率,电极表面浓差极化较低,所以 PGF-20 的过电位保持较低且稳定的状态。

2.2 溶剂化离子液体[Li(G4)][FSI]含量的影响

为了探究溶剂化离子液体[Li(G4)][FSI]添加的最优比例,将[Li(G4)][FSI]和 PEO 按不同比例制备了固态电解质 PGF-16、PGF-18、PGF-20、PGF-22、PGF-24. 首先,为了确定[Li(G4)][FSI]含量对电解质中锂盐溶剂化结构的影响,对不同含量[Li(G4)][FSI]的固态电解质进行拉曼光谱表征,结果如图 4(a)所示. 可以看出:随着溶剂化离子液体含量的增加,725 cm⁻¹左右的峰呈先向高波数移动后向低波数移动的变化趋势;其中 PGF-20 的位移最大,表明 PGF-20 中存在更多的 CIPs,有更多的 FSI⁻参与[Li(G4)]⁺的溶剂化结构及固态电解质界面(SEI)的形成,使得生成的 SEI 富含 LiF,界面性能更加稳定^[35]. 对不同含量[Li(G4)][FSI]的固态电解质进行 ATR-FTIR 测试,结果如图 4(b)所示. 随着溶剂化离子液体含量增加,

S—N—S 的峰先向高波数位移后向低波数位移,且 PGF-20 的位移最大,这与拉曼光谱结果相符。

随后,对不同含量[Li(G4)][FSI]的固态电解质结晶度进行表征. 图 4(c)是不同含量[Li(G4)][FSI]固态电解质的 XRD 谱图,可以看到[Li(G4)][FSI]含量对 PEO 的(120)和(112)晶面的峰基本没有影响,表明[Li(G4)][FSI]含量对其结晶度基本没有影响,其机械性能不随[Li(G4)][FSI]含量而改变. 使用 SEM 观察不同含量[Li(G4)][FSI]固态电解质的形貌结构,如图 2(f)和图 4(d)~(g)所示,5 种固态电解质都具有很多微米级别的孔道,且随着[Li(G4)][FSI]含量的增加,其孔道直径和数量呈先降低后增大的趋势,其中 PGF-20 的孔道直径最小且数量最少. 这是由于采用溶液浇铸法制备固态电解质的过程中 5 种电解质含有的锂盐浓度不同,溶剂与锂盐之间的相互作用以及溶剂挥发速率存在明显差异. 当 n(EO) : n(Li) = 20 : 1 时,溶剂和锂盐之间的相互作用最为显著,此时溶剂的挥发速度也相应减至最慢,因此该比例下所形成的孔道直径最小、孔道的数量最少. 虽然孔道本身并不具备直接传导锂离子的功能,但是过大或过多的孔道会导致固体电解质的比表面积增加,从而增大锂离子传输的距离并可能引起传输受阻^[36-37]. 因此,具

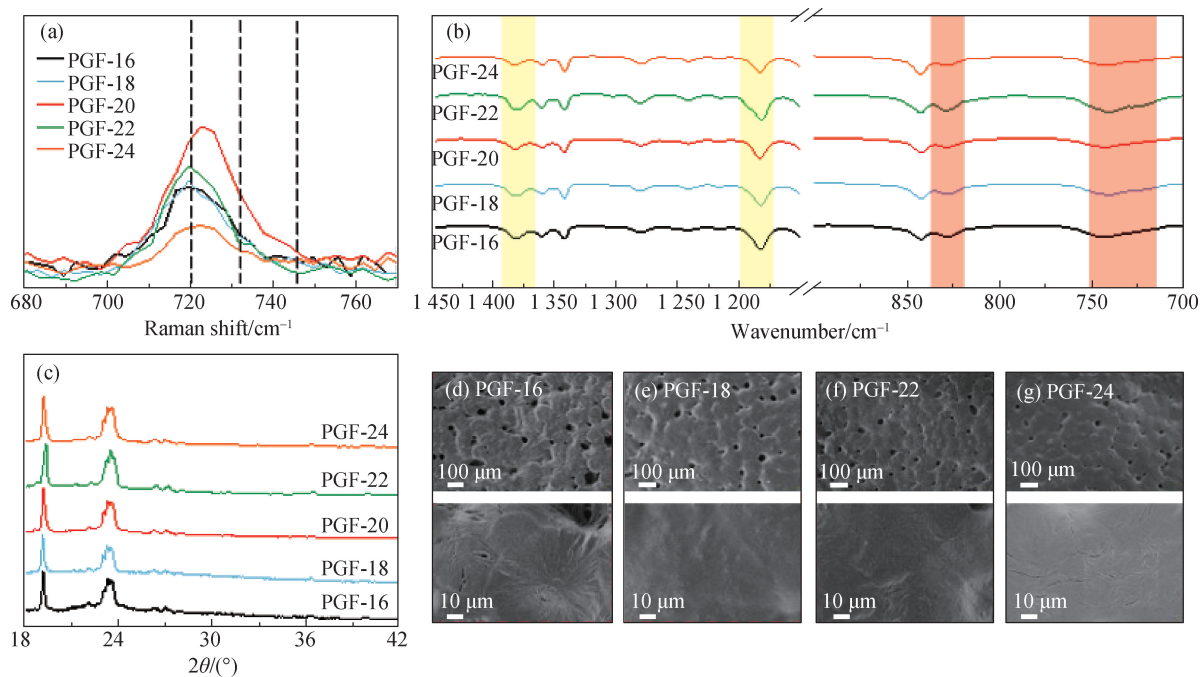


图 4 不同含量[Li(G4)][FSI]的固态电解质的拉曼谱图(a)、FTIR 谱图(b)、XRD 谱图(c)以及 SEM 图(d~g)
 Fig. 4 Raman spectra (a), FTIR spectra (b), XRD patterns (c) and SEM images (d - g) of solid-state electrolytes with different contents of [Li(G4)][FSI]

有较小孔径且孔道数量较少的固态电解质更有利于锂离子的有效传导。

进而对不同含量[Li(G4)][FSI]的固态电解质进行一系列电化学测试。图 5(a)是不同含量[Li(G4)][FSI]的固态电解质的 Arrhenius 曲线。从曲线可知,在 60 °C 下 PGF-16 的锂离子电导率最高,为 0.93 mS/cm,且随着[Li(G4)][FSI]含量的降低,固态电解质的离子电导率先降低后升高的趋势。图 5(b)是不同含量[Li(G4)][FSI]的固态电解质的 LSV 曲线,从图可知 PGF-16、PGF-18、PGF-22、PGF-24 的电化学稳定窗口均低于 4.5 V;而 PGF-20 的电化学稳定窗口高于 4.5 V,表明 PGF-20 具有适配高电压正极的可能性。不同含量[Li(G4)][FSI]的固态电解质对电池充放电过程中锂沉积和溶解过程的影响如图 5(c)所示:其中含有 PGF-16 的锂对称电池在 0.1 mA/cm²、0.1 mAh/cm² 的条件下过电位超过 300 mV,且循环 60 h 后发生短路;而 PGF-20 的对称电池过电位最低(约 33 mV)且可以稳定循环超过 800 h。LiFSI 较易生成富含 LiF 的 SEI^[35],且 LiF 带隙较大(13.6 eV),因而富含 LiF 的 SEI 可以阻止电子隧穿并增加界面稳定性^[38],使得锂对称电池具有较低的过电位。在本研究中,由于 G4 和 Li⁺ 配位,G4 会随着 Li⁺ 一起迁移到锂金属表面,PGF-16 和 PGF-18 中 G4 含量较高,容易生成富含

有机物、缺乏 LiF 的 SEI,导致界面不稳定,使得其锂对称电池过电位增高,甚至最终导致短路;与之相反,PGF-22 和 PGF-24 虽然 G4 含量较低,但是 FSI⁻ 含量也较低,迁移到锂金属负极表面的 LiFSI 减少使得生成的 SEI 缺乏 LiF,导致界面稳定性下降;而 PGF-20 中[Li(G4)][FSI]含量适宜,因此生成富含 LiF 的稳定 SEI,表现为锂对称电池过电位最低。鉴于以上表征结果,在不同含量[Li(G4)][FSI]的固态电解质中,PGF-20 的性能最为优异。

2.3 LiFePO₄ | PGF-20 | Li 全电池性能

将 PGF-20 应用于实际全固态电池体系。首先对 PGF-20 和 PGF-20 的熔点进行测试,结果如图 6(a)所示;对 PGF-20 和 PGF-20 的 DSC 曲线吸热峰取拐点,两者的熔点 T_m 约为 60 °C,说明 PEO 在 60 °C 即将开始熔融,处于黏弹状态。将 PGF-20 加热至不同温度并保持 4 h 进一步观察其状态,结果如图 6(b)所示,可以看到在 60 °C 保温的情况下 PGF-20 仍旧保持稳定的固体薄膜形态,并没有熔化成液体。随后对 PGF-20 的可燃性进行评估,结果如图 6(c)所示:丁烷枪火焰的温度达到 1 300 °C,使用丁烷枪可以轻易将 PGF-20 点燃,但点燃后的 PGF-20 很快发生自熄灭且没有进一步燃烧,说明其具有较好的阻燃效果。最后,PGF-20 匹配 Li || LiFePO₄ 全电池并考察其循环性能,图 6(d)

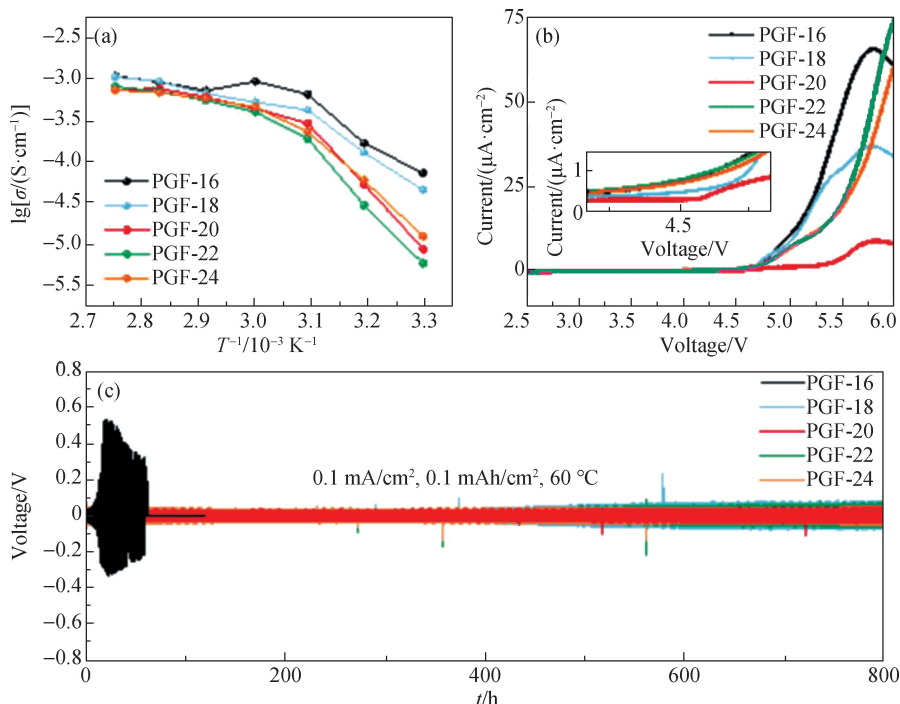


图 5 不同含量[Li(G4)][FSI]的固态电解质的 Arrhenius 曲线(a)、LSV 曲线(b)以及锂对称电池循环曲线(c)
Fig. 5 Arrhenius curves (a), LSV curves (b) and cycle curves of lithium symmetric batteries (c) of solid-state electrolytes with different contents of [Li(G4)][FSI]

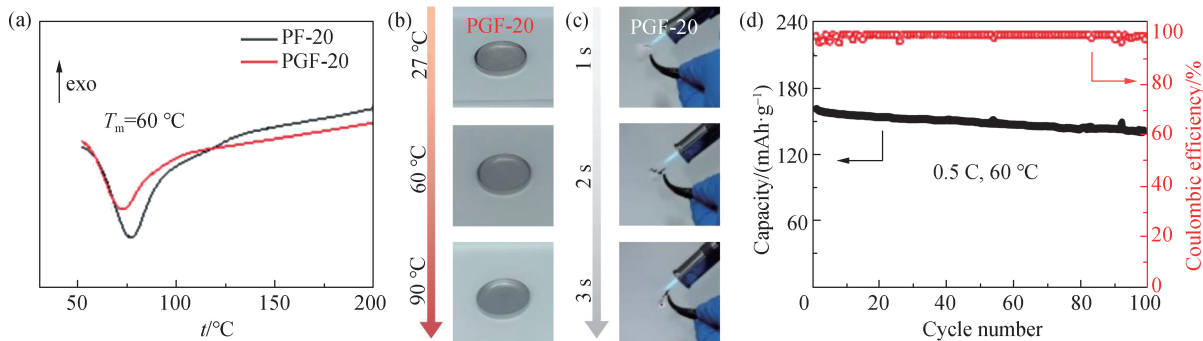


图 6 PF-20 和 PGF-20 的 DSC 曲线(a), PGF-20 的热稳定性(b)和可燃性(c)试验结果,以及 LiFePO₄ | PGF-20 | Li 全电池的长循环性能(d)

Fig. 6 DSC curves of PF-20 and PGF-20 (a), thermal stability (b) and flammability (c) test results of PGF-20 and long cycle performance of LiFePO₄ | PGF-20 | Li full cell (d)

是 LiFePO₄ | PGF-20 | Li 全电池在 0.5 C、60 °C 下的循环测试图,结果显示:该全电池的初始放电比容量为 158.9 mAh/g,循环 100 次后仍然具有 140.9 mAh/g 的放电比容量,容量保持率可达 88.7%,平均库伦效率为 99.7%,验证了 PGF-20 的实用性。

3 结 论

本研究通过添加溶剂化离子液体[Li(G4)][FSI]作为锂盐和添加剂,并调控[Li(G4)][FSI]的含量,成功制

备了高性能 PEO 基固态电解质,当 $n(\text{EO}) : n(\text{Li}) = 20 : 1$ 时,所制备的固态电解质具有理想的锂离子电导率(0.44 mS/cm)以及较高的锂离子迁移数(0.253)。PGF-20 的这些优点和性质使得 LiFePO₄ | PGF-20 | Li 全固态电池可以在 60 °C、0.5 C 的条件下稳定循环 100 次且容量保持率高达 88.7%。该工作可为开发综合性能优异的固态聚合物电解质提供指导和借鉴。

参考文献:

[1] CHANG X, ZHAO Y M, YUAN B H, et al. Solid-state

- lithium-ion batteries for grid energy storage: opportunities and challenges[J]. *Science China Chemistry*, 2024, 67(1): 43-66.
- [2] SONG Z Y, CHEN F F, MARTINEZ-IBANEZ M, et al. A reflection on polymer electrolytes for solid-state lithium metal batteries[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 4884.
- [3] YAO M, RUAN Q Q, PAN S S, et al. An ultrathin asymmetric solid polymer electrolyte with intensified ion transport regulated by biomimetic channels enabling wide-temperature high-voltage lithium-metal battery[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(12): 2203640.
- [4] 程实, 汪建元, 徐剑芳, 等. 固态电解质 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 薄膜的溅射制备及其性能研究[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2022, 61(5): 800-807.
- [5] MA Q, FU S, WU A J, et al. Designing bidirectionally functional polymer electrolytes for stable solid lithium metal batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(11): 2203892.
- [6] LEE M J, HAN J, LEE K, et al. Elastomeric electrolytes for high-energy solid-state lithium batteries[J]. *Nature*, 2022, 601(7892): 217-222.
- [7] XIAO S J, REN L T, LIU W, et al. High-voltage polymer electrolytes: challenges and progress[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 63(2023): 102970.
- [8] WU J H, LIU S F, HAN F D, et al. Lithium/sulfide all-solid-state batteries using sulfide electrolytes [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(6): 2000751.
- [9] LI X N, LIANG J W, YANG X F, et al. Progress and perspectives on halide lithium conductors for all-solid-state lithium batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(5): 1429-1461.
- [10] GU Y, CHEN H N, WANG W W, et al. An ionic liquid-based gel electrolyte: formation mechanism and feasibility for lithium metal batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2024, 11(4): e202300684.
- [11] TANG S, GUO W, FU Y Z. Advances in composite polymer electrolytes for lithium batteries and beyond [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(2): 2000802.
- [12] WANG X E, KERR R, CHEN F F, et al. Toward high-energy-density lithium metal batteries: opportunities and challenges for solid organic electrolytes[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(18): 1905219.
- [13] LIU X Z, WANG D, WANG X T, et al. Designing compatible ceramic/polymer composite solid-state electrolyte for stable silicon nanosheet anodes[J]. *Small*, 2024, 20(25): 2309724.
- [14] AO Z R, ZOU Y L, LI H Y, et al. Introduction of UV-cured interpenetrating polymer network in PEO-based all-solid-state Li-S battery[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2023, 38: e00712.
- [15] WANG X E, ZHANG C, SAWCZYK M, et al. Ultra-stable all-solid-state sodium metal batteries enabled by perfluoropolyether-based electrolytes [J]. *Nature Materials*, 2022, 21(9): 1057-1065.
- [16] LI J, CAI Y J, ZHANG F J, et al. Exceptional interfacial conduction and LiF interphase for ultralong life PEO-based all-solid-state batteries[J]. *Nano Energy*, 2023, 118: 108985.
- [17] KHAN K, HANIF M B, XIN H, et al. PEO-based solid composite polymer electrolyte for high capacity retention all-solid-state lithium metal battery[J]. *Small*, 2024, 20(4): 2305772.
- [18] MA Y H, WU J X, XIE H N, et al. The synthesis of three-dimensional hexagonal boron nitride as the reinforcing phase of polymer-based electrolyte for all-solid-state Li metal batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(13): e202317256.
- [19] ZHANG X Y, FU C K, CHENG S C, et al. Novel PEO-based composite electrolyte for low-temperature all-solid-state lithium metal batteries enabled by interfacial cation-assistance[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 56: 121-131.
- [20] YUAN Y, PENG X P, WANG B, et al. Solvate ionic liquid-derived solid polymer electrolyte with lithium bis(oxalato) borate as a functional additive for solid-state lithium metal batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(3): 1301-1311.
- [21] LIU P, ZHONG L, WANG S J, et al. Ultra-long-life and ultrathin quasi-solid electrolytes fabricated by solvent-free technology for safe lithium metal batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 58: 132-141.
- [22] DU A, LU H T, LIU S S, et al. Breaking the trade-off between ionic conductivity and mechanical strength in solid polymer electrolytes for high-performance solid lithium batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(31): 2400808.
- [23] ZHANG J B, SU Y X, QIU Y Q, et al. High-strength, thin, and lightweight solid polymer electrolyte for superior all-solid-state sodium metal batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(23): 30128-30136.
- [24] LI J J, HU H M, FANG W H, et al. Impact of fluorine-based lithium salts on SEI for all-solid-state PEO-based lithium metal batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(38): 2303718.

- [25] XU Y J, ZHANG S Z, LIANG T B, et al. Porous polyamide skeleton-reinforced solid-state electrolyte: enhanced flexibility, safety, and electrochemical performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(9):11018-11025.
- [26] SHI P R, MA J B, HUANG Y F, et al. A thin and high-strength composite polymer solid-state electrolyte with a highly efficient and uniform ion-transport network[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(25):14344-14351.
- [27] CHENG Y C, CAI Z C, XU J L, et al. Zwitterionic cellulose-based polymer electrolyte enabled by aqueous solution casting for high-performance solid-state batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(30):e202400477.
- [28] MANDAI T, YOSHIDA K, UENO K, et al. Criteria for solvate ionic liquids [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(19):8761-8772.
- [29] UENO K, YOSHIDA K, TSUCHIYA M, et al. Glyme-lithium salt equimolar molten mixtures: concentrated solutions or solvate ionic liquids? [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(36):11323-11331.
- [30] HE X, NI Y X, HOU Y P, et al. Insights into the ionic conduction mechanism of quasi-solid polymer electrolytes through multispectral characterization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(42):22672-22677.
- [31] YI J G, YAN C, ZHOU D, et al. A robust solid electrolyte interphase enabled by solvate ionic liquid for high-performance sulfide-based all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Nano Research*, 2023, 16(6):8411-8416.
- [32] EVANS J, VINCENT C A, BRUCE P G. Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes[J]. *Polymer*, 1987, 28(13):2324-2328.
- [33] KIMURA K, MOTOMATSU J, TOMINAGA Y C. Correlation between solvation structure and ion-conductive behavior of concentrated poly(ethylene carbonate)-based electrolytes [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(23):12385-12391.
- [34] YUNIS R, GIRARD G M A, WANG X E, et al. The anion effect in ternary electrolyte systems using poly(diallyldimethylammonium) and phosphonium-based ionic liquid with high lithium salt concentration[J]. *Solid State Ionics*, 2018, 327:83-92.
- [35] ZHANG Y, FENG W, ZHEN Y C, et al. Effects of lithium salts on PEO-based solid polymer electrolytes and their all-solid-state lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2022, 28(6):2751-2758.
- [36] LIU W, LEE S W, LIN D C, et al. Enhancing ionic conductivity in composite polymer electrolytes with well-aligned ceramic nanowires[J]. *Nature Energy*, 2017, 2(5):17035.
- [37] WU J Y, RAO Z X, CHENG Z X, et al. Ultrathin, flexible polymer electrolyte for cost-effective fabrication of all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(46):1902767
- [38] SUO L M, XUE W J, GOBET M, et al. Fluorine-donating electrolytes enable highly reversible 5-V-class Li metal batteries [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115(6):1156-1161.

(责任编辑:曾礼娜)