

[Article]

DOI: 10.13208/j.electrochem.200409

Http://electrochem.xmu.edu.cn

Li-SGO 掺杂半互穿网络型多孔单离子 传导聚合物复合电解质的制备

张运丰*, 董佳明, 谭畅, 霍士康, 王佳颖, 何阳, 王雅莹

(中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 湖北武汉 430074)

摘要: 本文成功制备了磺酸锂功能化石墨烯, 通过原位聚合方式成功将其添加到单离子传导聚合物电解质中制备出磺酸锂功能化石墨烯改性半互穿网络型多孔单离子传导聚合物复合电解质。与未掺杂磺酸锂功能化石墨烯半互穿网络型多孔单离子传导聚合物电解质相比, 该电解质具有更高的孔隙率、吸液率、机械拉伸强度和离子电导率。电化学测试结果表明, 掺杂磺酸锂功能化石墨烯后, 单离子传导聚合物电解质表现出与电极界面更好的相容性, 组装的 $\text{Li}|\text{LiFePO}_4$ 锂离子电池表现出良好的循环性能和更高的倍率性能。对氧化石墨烯磺酸锂功能化可应用于对单离子传导聚合物电解质的改性, 有助于提升单离子传导聚合物电解质的综合性能, 获得更高的电池性能。

关键词: 锂离子电池; 单离子传导聚合物电解质; 孔隙率; 离子电导率; 磺化氧化石墨烯

1 引言

环境污染和能源危机是当今制约人类发展的两大主要挑战。高性能电化学储能和转化器件的开发是解决两大挑战的重要途径之一^[1]。锂离子电池由于具备能量密度高, 无记忆效应等优点, 已成为当前首选的电化学储能设备^[2]。隔膜/电解质是锂离子电池最关键的部件之一, 起防止正负极之间和提供离子传输通道双重作用^[3]。目前, 商业化应用的隔膜/电解质体系为聚烯烃隔膜/ $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 的碳酸酯类/醚类有机溶剂配成的溶液。然而, 该类隔膜/电解质体系的规模化应用仍面临巨大挑战。例如, 聚烯烃隔膜在 130°C 以上开始发生热收缩, 导致电池在高温条件下容易发生短路, 聚烯烃的疏水性使极性电解液在其隔膜内的浸润性差。该类隔膜的孔结构是通过机械拉伸过程产生的, 由于要考虑其机械拉伸性能, 该类隔膜的孔隙率低于 40%, 对获得高的离子电导率极其不利, LiPF_6 在高于 50°C 就开始缓慢分解、遇到痕量的水

(10 ppm) 就能发生反应生成 HF 气体^[4]。另外, 该类小分子锂盐的锂离子迁移数一般低于 0.3, 导致电池在高倍率充放电过程产生浓差极化, 极大降低电池的能量密度^[5]。单离子传导聚合物电解质是一类将电荷离域化大阴离子悬挂在聚合物骨架上的新型聚合物电解质, 其锂离子迁移数可高达 0.9 以上^[6-11], 另外, 聚合物骨架的可设计性和可修饰性使该类聚合物电解质具有许多优异的性能, 越来越受到关注, 已逐渐成为研究的热点^[12-15]。然而, 该类电解质的商业化应用一直受制于低的锂离子电导率。

通过聚合物骨架结构的巧妙设计, 可有效调控单离子传导聚合物电解质的相态结构, 微观相分离等, 进而构建出连续高效的纳米尺度锂离子传递通道, 成为人们关注的焦点。近日, 中山大学孟跃中教授和肖敏教授课题组将季戊四醇四巯基乙酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯与对乙烯苯磺酰三氟甲基磺酰亚胺锂三种单体在聚丙烯无纺布上通过硫醇-烯点击聚合反应制备出具有高锂离子电导

引用格式: Zhang Y F, Dong J M, Tan C, Huo S K, Wang J Y, He Y, Wang Y Y, H S. Preparation and performance investigation of Li-SGO doped semi-IPNs porous single ion conducting polymer electrolyte. *J. Electrochem.*, 2021, 27(1): 108-117.

收稿日期: 2020-04-16, 修订日期: 2020-07-01. * 通讯作者, Tel: (86)13971683127, E-mail: zhangyf329@gmail.com
科技部重点研发计划项目(No. 2018YFB1502903)、国家自然科学基金项目(No. 21603197)资助

率的单离子传导三维网络聚合物电解质^[7]。清华大学徐盛明教授和李双寿教授课题组将全芳香族单离子传导聚合物电解质与另一个超支化聚合物共混构建高锂离子传递速率的离子纳米线提高锂离子电导率^[16]。另外,通过多孔膜的制备方法构筑单离子传导聚合物电解质隔膜多孔结构提高有机溶剂的吸液率可有效提高锂离子电导率。目前,被广泛应用的多孔膜制备方法有模板法^[17],非溶剂诱导相分离法^[18-20]、静电纺丝法^[21]及“结构自组装”法^[22]等。本课题组开发的“结构自组装”法是利用脂肪族柔性 PVDF-HFP 粘接剂与芳香族刚性单离子传导聚合物电解质之间的不相容性,在溶剂挥发过程,二者在不同阶段从溶液中析出而发生相分离产生孔结构。为获得其更优异的性能,课题组又尝试采用原位聚合的方式达到二者分子尺度上的混合,使之更有利于建立连续高效的微观锂离子传递通道^[23]。

将无机物掺杂到聚合物电解质隔膜中制备的有机/无机复合聚合物电解质兼具有机高分子和无机物各自的特性,是获得性能优异的聚合物电解质常用的方法之一^[24]。氧化石墨烯(GO)具有高的比表面积、良好的电化学、机械和热稳定性能,在储能材料、太阳能电池、纳米器件、催化剂和治疗学等领域具有巨大的应用潜力^[25,26]。本文通过对 GO 进行磺化和锂化处理得到磺酸锂化氧化石墨烯(Li-SGO),在原位聚合过程将 Li-SGO 掺入到单离子传导聚合物电解质隔膜中获得具有优异电化学性能和机械性能的多孔单离子聚合物电解质隔膜,并深入研究了磺化氧化石墨烯的引入对主体聚合物的孔结构、孔隙率、热稳定性、机械性能及电化学性能的影响。

2 实验

2.1 试剂与仪器

4-甲基苯磺酰胺(98%)、4,4'-二氨基二苯砜(97%)、(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷(95%)、N-甲基吡咯烷酮无水级(99.5%)、亚磷酸三苯酯(98%)、PVDF-HFP 购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。甲苯-4-磺酰氯(98.5%)。一水合氢氧化锂(95%)、过氧化氢(30%)购买于国药集团化学试剂有限公司。

2.2 表征方法

核磁共振氢谱(¹H NMR)采用 400 MHz 超导核磁共振波谱仪(AVANCE III HD),以氘代试剂

DMSO-d₆ 为溶剂。采用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet-6700, Thermo Fisher)对有机聚合物分子进行结构测试分析。采用超高分辨率场发射扫描电子显微镜(日本日立公司, SU8010)对隔膜的表面和截面的微观形貌进行分析,样品进行干燥并喷金 120 s。采用智能热重分析仪(STA 409 PC, Germany NETZSCH)对聚合物电解质隔膜进行热稳定性分析,测试条件为 N₂ 氛围,室温 ~ 600 °C,升温速率为 10 °C·min⁻¹。采用差示扫描量热仪(DSC3, METTLER-TOLEDO)对聚合物电解质隔膜的热稳定性性质进行分析,测试条件为 N₂ 氛围,60 ~ 300 °C,升温速率为 50 °C·min⁻¹。采用智能电子拉力试验机(XLW-PC)对隔膜进行拉伸强度和伸长率测试,样品为长 40 mm,宽 10 mm 的规矩长方形,测试的位移速率为 25 mm·min⁻¹。热收缩性能测试是将直径为 19 mm 样品放置在加热板上,在不同温度下放置 30 min 后,记录隔膜的热收缩情况。

孔隙率(porosity)测试过程如下:测量干膜和饱和吸附正丁醇的质量,采用公式 1 计算孔隙率:

$$\text{Porosity (\%)} = \left(\frac{\Delta m}{\rho} \right) / V_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中, w_d 是膜的干重, w_w 是膜的湿重, ρ_b 为正丁醇的密度, V_m 为膜的体积。

隔膜吸液率测试过程如下:将直径为 19 mm 的圆形隔膜在真空条件下充分干燥后称取初始质量 w_0 ,然后将该膜浸泡在 EC/DMC($v:v=1:1$)混合溶剂中浸泡 24 h,取出隔膜,擦干膜表面的电解液并称取质量 w_i ,用下列公式(2)计算得到吸液率:

$$\text{Solvent uptake} = (M_b - M_d) / M_b \times 100\% \quad (2)$$

其中, w_0 和 w_i 分别是浸入电解质(EC/DMC, $v:v=1:1$)之前和之后膜的重量。

采用 EC-Lab 电化学工作站(VMP3)对电解质的电化学窗口进行测试,电压范围为 0 ~ 5 V,扫描速率为 1 mV·s⁻¹,测试装置为组装“不锈钢片|隔膜|锂片”电池。采用稳态电流法测试电解质隔膜的锂离子迁移数(t_{Li}^+),电池施加的恒定小幅度的极化电压为 5 mV,记录电流随时间的变化和测试前后该体系的阻抗,测试频率范围为 100 kHz 至 10 mHz,将电池装置为“锂片|隔膜|锂片”,锂离子迁移数计算公式(3)如下:

$$t_{Li}^+ = \frac{I_s(\Delta V - I_0 - R_0)}{I_0(\Delta V - I_s - R_s)} \quad (3)$$

其中, t 为锂离子迁移数; ΔV 为所施加在电池两端

的极化电压; I_0 和 R_0 分别代表初始电流和初始电阻; I_s 和 R_s 分别代表达到稳态时的电流和电阻。

采用电化学阻抗谱法(EIS)测定电解质隔膜的离子电导率,将电池组装成不锈钢片|隔膜|不锈钢片的结构,使用 EC-Lab 电化学工作站(VMP3)进行测试,频率范围为 100 kHz 到 10 mHz,振荡电压为 5 mV,测试温度范围为 30 °C ~ 80 °C 并采用如下公式计算离子电导率:

$$\sigma = \frac{L}{R \times A} \quad (4)$$

其中, L 为电解质隔膜的厚度(cm), R 为 EIS 所测得的电解质隔膜的阻抗值(Ω), A 为不锈钢片与电解质隔膜的有效接触面积(cm^2)。

本论文中采用 EC-Lab 电化学工作站(VMP3)对电池进行界面阻抗测试后,再采用多通道充放电测试仪对电池进行倍率性能和循环性能的测试,测试温度为 25 °C,电压范围为 2.5 V ~ 4.2 V。

2.3 正极片的制备

本论文使用的正极材料为磷酸铁锂,先将粘合剂 PVDF 溶解在 NMP 中,将活性物质 LiFePO_4 和导电剂乙炔黑用研钵充分研磨后加入到上述溶液中, LiFePO_4 、乙炔黑和 PVDF 的质量比为 7:2:1。搅拌 12 h,期间超声处理 3 次,每次 20 min,得到均一粘稠的浆料,然后把浆料倒在平坦的铝箔上并用刮刀均匀涂布。待溶剂充分挥发后,用冲压机切割成直径为 15 mm 的圆片,活性物质的负载量越 $4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,在 60 °C 下真空干燥 24 h 以用于扣式电池。

2.4 磺酸锂化氧化石墨烯的制备

磺酸锂化氧化石墨烯(Li-SGO)的制备方法如

图 1 所示,在 100 mL 三口瓶中分别加入 10 mg GO, 100 mg (3-巯基丙基)三甲氧基硅烷(MPTMS)和 100 mL 无水四氢呋喃,在 60 °C 搅拌条件下反应 24 h 后将其冷却至室温,过滤后将所得滤饼用 30wt.% H_2O_2 溶液室温下处理 24 小时,将巯基充分转化为磺酸基,得到磺化氧化石墨烯(SGO),将 SGO 过滤后置于 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiOH 水溶液进行锂交换,最后,将得到的 Li-SGO 过滤,分别用水和甲醇洗涤三次后,在真空下干燥 24 h 备用。

2.5 Li-SGO-FPAS 的制备

原位聚合法制备磺酸锂化氧化石墨烯改性单离子传导半互穿网络聚合物复合电解质(Li-SGO-FPAS)的原理如图 2 所示。4,4'-二羧基二苯磺酰亚胺(CBSI)的合成方法参考本课题组前期的工作^[27, 28]。将 PVDF-HFP(5.977 g)和 NMP(25 mL)加入到 100 mL 三口烧瓶,室温下搅拌,直至完全溶解。将无水氯化锂(1.6 g, 4wt.%)、4,4'-二氨基二苯砜(2.483 g)、CBSI(3.854 g)、亚磷酸三乙酯(5.2 mL)、吡啶(15 mL)和磺化氧化石墨烯(5 mg)加入到上述溶液中,100 °C 下剧烈搅拌 6 h,整个反应过程在氩气保护下进行。将反应液冷却至 60 °C 后将其转入甲醇溶液中,边加入边搅拌,待沉淀完全析出后过滤,将滤饼分别用甲醇和水洗涤 3 次,在 60 °C 下干燥 12 h,最后在 100 °C 下真空干燥 24 h 备用。同时,采用相同的合成方法合成不含 Li-SGO 的单离子传导复合聚合物电解质 FPAS 和单离子传导聚合物电解质 PAS。

2.6 Li-SGO-po-FPAS 隔膜的制备

本文采用溶液浇铸法制备磺酸锂化氧化石墨烯改性多孔单离子传导聚合物复合电解质隔膜

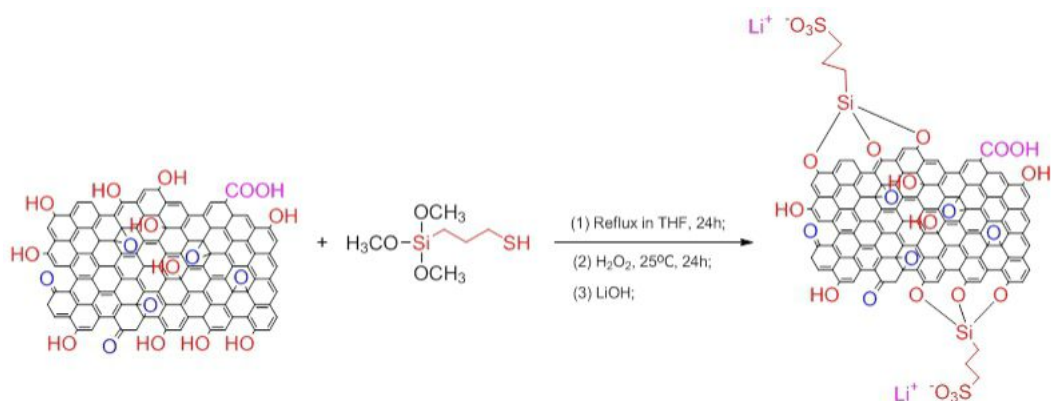


图 1 锂化磺酸锂化氧化石墨烯的制备示意图。(网络版彩图)

Figure 1 Schematic illustration showing lithiation and sulfonation of GO. (color on line)

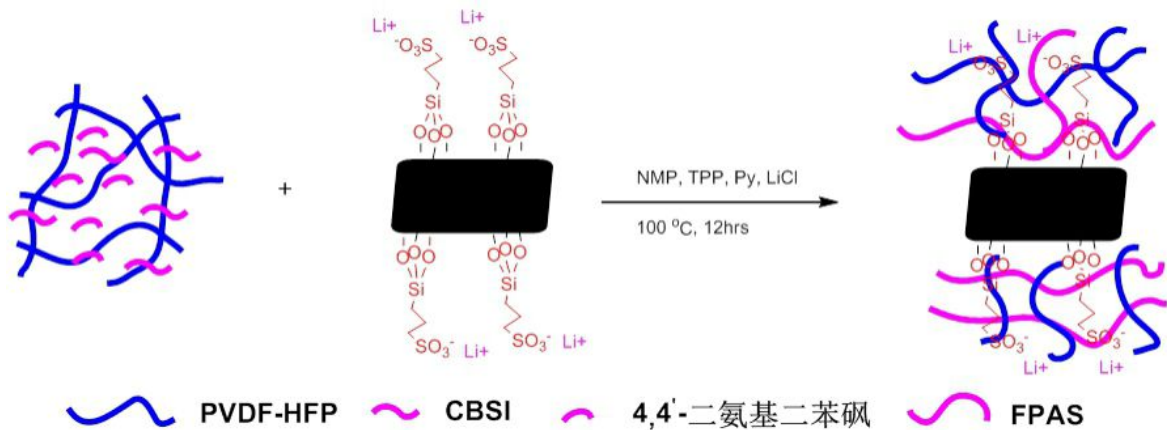


图 2 原位聚合法制备磺酸锂化氧化石墨烯改性半互穿网络型单离子传导聚合物复合电解质的示意图。(网络版彩图)

Figure 2 Schematic illustration of the *in-situ* polymerization for Li-SGO doped semi-interpenetrating single ion conducting composite polymer electrolyte. (color on line)

(Li-SGO-*po*-FPAS), 将 0.25 g Li-SGO-FPAS 在 60 °C, 搅拌条件下溶解于 4 mL DMF 中, 将所得溶液进行超声 15 min, 然后转移到干净平整的玻璃培养皿上, 50 °C 下加热缓慢蒸发 DMF, 隔膜的多孔结构是在 DMF 缓慢蒸发过程中, 因刚性聚酰胺基单离子传导聚合物电解质和柔性 PVDF-HFP 粘接剂之间的不相容产生微相分离(结构自组装过程)而产生的^[29]。待成膜后将其从玻璃器皿上取下, 然后切成直径为 19 mm 的圆片, 置于真空干燥箱中 100 °C 干燥 24 h, 最后转入充满氩气的手套箱中保存备用, 标记为 Li-SGO-*po*-FPAS。未添加 Li-SGO 的多孔单离子聚合物电解质隔膜按照相同步骤制备, 标记为 *po*-FPAS。

3 结果与讨论

3.1 化学结构分析

SGO 和 Li-SGO-FPAS 的结构通过红外光谱得到证实, 其结果如图 3 所示。GO 的红外光谱出现了 3455、1743、1646、1382、1051 cm^{-1} 处的强震动峰, 分别对应 -OH、C=O、C-O 键的伸缩震动。SGO 的红外光谱图在 2927 cm^{-1} 处出现了 C-H 的伸缩震动峰, 1085 cm^{-1} 和 682 cm^{-1} 处出现了 Si-O 基团的拉伸振动峰和 Si-C 基团的拉伸振动峰, 以及 1029 cm^{-1} 和 1232 cm^{-1} 处出现了磺酸基团的伸缩振动, 表明磺酸基团被成功引入到 GO 中。从 Li-SGO-FPAS 的红外光谱图可以看到, 在 3270 cm^{-1} 和 1650 cm^{-1} 处出现了单离子传导聚合物的 -CONH- 的伸缩震动峰, 在波长 1172

cm^{-1} 左右处为 PVDF-HFP 的 C-F 键的伸缩振动, 在 1076 cm^{-1} 和 1230 cm^{-1} 处出现了 Li-SGO 的磺酸基团的伸缩震动峰, 表明 Li-SGO-FPAS 被成功合成。

3.2 形貌、孔隙率、吸液率、机械拉伸和柔性分析

本文采用扫描电子显微镜对制备的 *po*-FPAS 隔膜和 Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜进行形貌测试。如图 4A 所示, *po*-FPAS 隔膜的表面呈均匀的多孔结构, 孔径大小在 1 ~ 3 μm 之间, 对孔结构进行放大后发现, 内部孔结构相互贯通。图 4B 说明

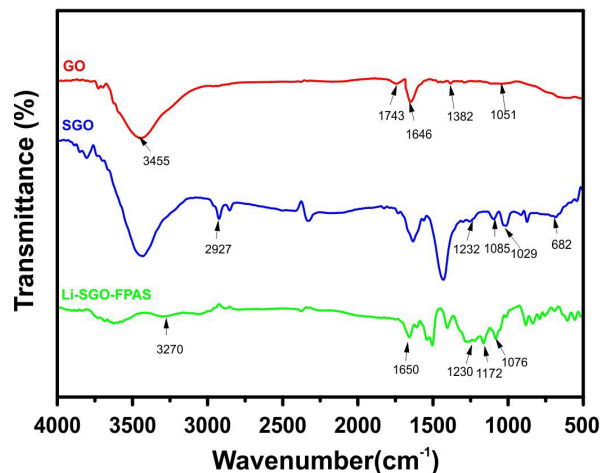


图 3 GO、SGO 和 Li-SGO-FPAS 的红外光谱图。(网络版彩图)

Figure 3 FT-IR spectra of the GO, SGO and Li-SGO-FPAS. (color on line)

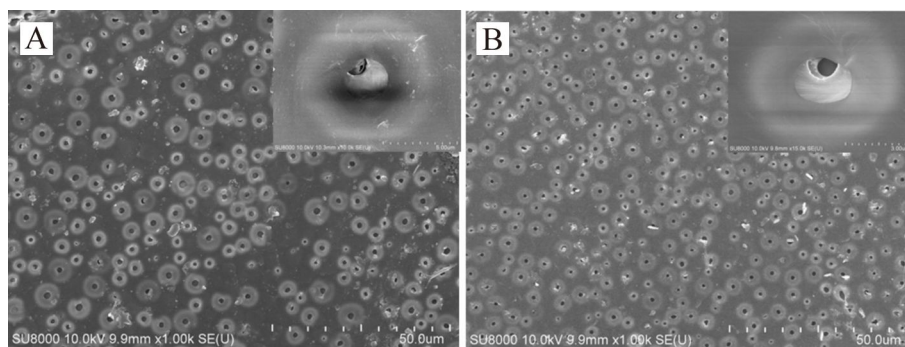


图 4 (A) *po*-FPAS 隔膜; (B) Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜的扫描电子显微镜图片。

Figure 4 SEM images of the membranes. (A) *po*-FPAS and (B) Li-SGO-*po*-FPAS.

Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜呈现与 *po*-FPAS 隔膜相似的均匀多孔结构,只是 Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜的孔结构要小一些,密度更高些,表明 Li-SGO 的加入对“结构自组装”过程产生了影响,可能是由于 Li-SGO 上的强极性磺酸锂基团与单离子传导聚合物电解质的强极性双磺酰亚胺锂基团发生强相互作用,影响了二者的 PVDF-HFP 与 PAS 之间的相分离过程。对单孔结构进行观察发现多孔膜也相互连通。孔隙率的测试结果(表 1)表明, Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜的孔隙率略高于 *po*-FPAS 隔膜,也证明了 Li-SGO 的加入增强了 PVDF-HFP 与 PAS 之间的相分离。与之相对应的是 Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜具有更高的吸液率。另外, *po*-FPAS 和 Li-SGO-*po*-FPAS 的孔隙率和吸液率都远高于商业化的 PP 膜^[30],表明利用芳香族刚性单离子传导聚合物电解质与脂肪族柔性 PVDF-HFP 之间的“结构自组装”过程可成功应用于制备多孔单离子传导聚合物电解质。

聚合物电解质隔膜良好的机械拉伸性能可进一步提升锂离子电池循环稳定性和安全性能。表 1 列出了 PP 膜, *po*-FPAS 和 Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜的拉伸强度及伸长率性能参数,通过 Li-SGO

的改性, Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜的机械拉伸强度得到了一定的增强,其数值从 8.3 MPa 提升到 9.9 MPa,可能的原因是纳米结构的 SGO 被聚合物链包裹,增加了与 PVDF-HFP 柔性链以及全芳族聚酰胺聚合物链之间的界面接触面积有效提高了 Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜的机械强度。该数值虽略低于商业化的 PP 膜(14.5 MPa),但可与许多报道的单离子传导聚合物电解质隔膜相比较,能够满足电池对隔膜拉伸强度的要求^[31, 32]。

3.3 热分析

良好的热稳定性和热尺寸稳定性对提高锂离子电池的安全性能起着至关重要的作用。如图 5A 所示, FPAS 的热分解温度高达 305 °C,完全满足锂离子电池对材料热稳定性的要求。Li-SGO 的加入将材料的热稳定性提升至 320 °C,主要得益于石墨烯良好的热稳定性。本文采用差示扫描量热技术(DSC)对隔膜的熔点进行了测试,如图 5B 所示,纯 PVDF-HFP 膜在 142.0 °C 出现了吸收峰,对应其聚合物骨架的熔融,而 PAS 在测试范围内 DSC 曲线未出现任何变化,表明 PAS 的熔点高于测试温度(280 °C)。另外, *po*-FPAS 和 Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜在 142.0 °C 附近也出现了吸热峰,来自

表 1 隔膜的厚度、孔隙率、吸液率、机械拉伸强度和伸长率。

Table 1 Physical properties of membranes.

Membrane	Thickness/ μm	Porosity/%	Solvent uptake/wt. %	Tensile strength/MPa	Elongation/%
P	22	45.9	85.0	14.5	823
<i>po</i> -FPAS	29	48.8	123.1	8.3	82
Li-SGO- <i>po</i> -FPAS	32	55.9	139.3	9.9	101

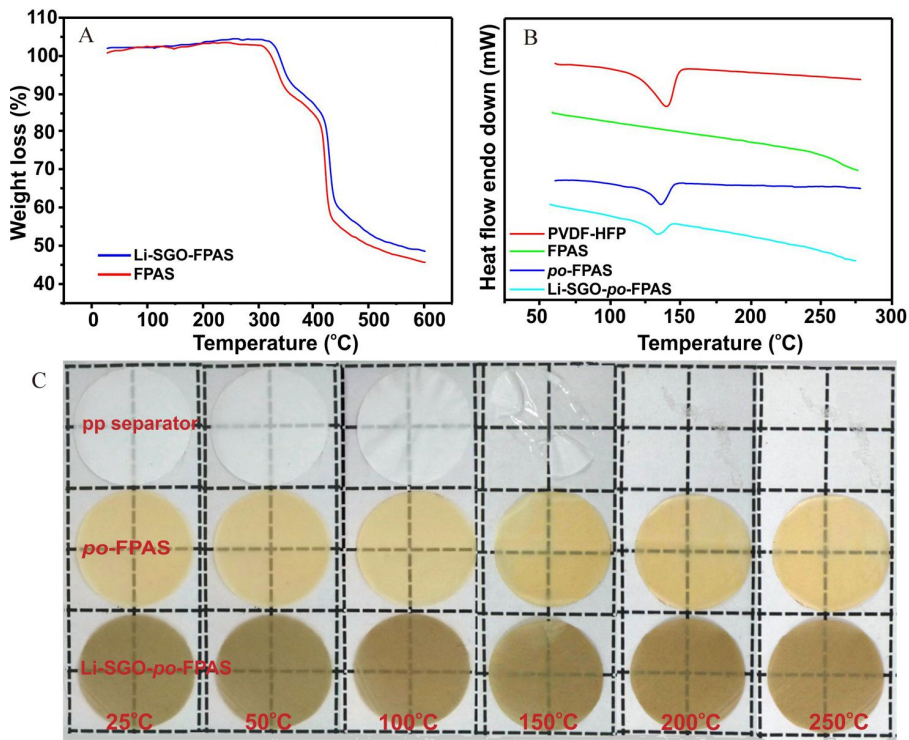


图 5 (A)FPAS 和 Li-SGO-FPAS 的 TG 曲线;(B)PVDF-HFP、FPAS、*po*-FPAS 和 Li-SGO-FPAS 的 DSC 曲线;(C)PP 膜、*po*-FPAS 膜和 Li-SGO-*po*-FPAS 膜的热收缩情况。(网络版彩图)

Figure 5 (A) TG curves of FPAS and Li-SGO-FPAS, (B) DSC curves of PVDF-HFP, FPAS, *po*-FPAS and Li-SGO-FPAS. (C) Thermal stabilities of PP, *po*-FPAS and Li-SGO-*po*-FPAS. (color on line)

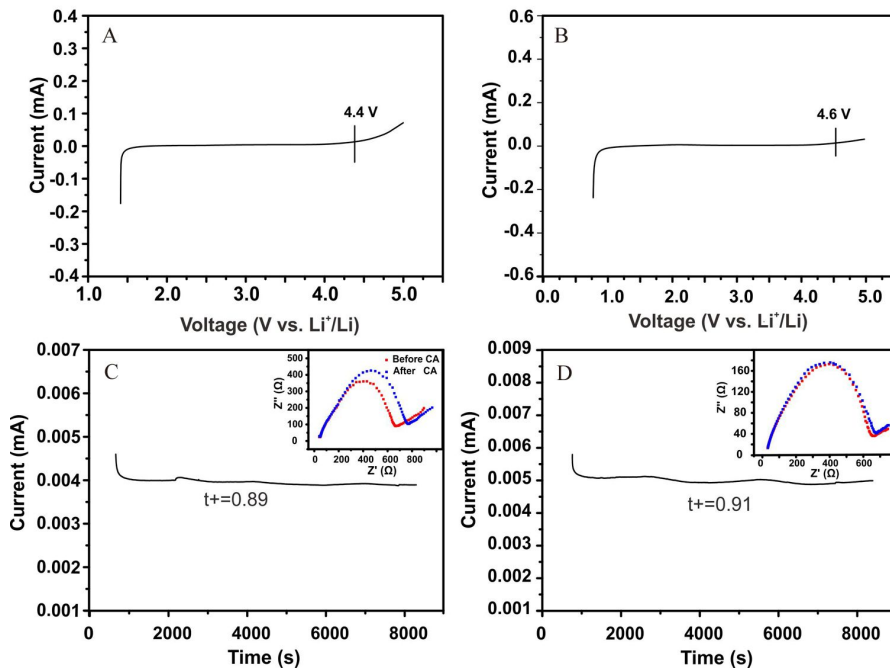


图 6 (A) *po*-FPAS 与(B) Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜的电化学窗口,(C) Li|*po*-FPAS|Li 与(D) Li|Li-SGO-*po*-FPAS|Li 对称电池的 dc 极化的时变响应曲线,极化电压为 100 mV。

Figure 6 Electrochemical windows of (A) *po*-FPAS and (B) Li-SGO-*po*-FPAS, the time-dependent responses of dc polarization with the inserted impedance spectra for (C) Li|*po*-FPAS|Li symmetric cell and (D) Li|Li-SGO-*po*-FPAS|Li symmetric cell polarized with a potential of 100 mV.

PVDF-HFP 骨架的熔融,然而,峰强度大大降低,特别是掺入 Li-SGO 后隔膜的吸热峰的面积降低到最小。本文对三种隔膜的热尺寸稳定性进行了测试,如图 5C 所示,PP 隔膜在 150 °C 以下出现严重的热收缩,而 *po*-FPAS 和 Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜表现出优异的热尺寸稳定性,在 250 °C 几乎没有收缩变化,表明 Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜可有效提高锂

离子电池的安全性能。

3.4 电化学稳定性和锂离子迁移数

电化学稳定性是电池对聚合物电解质隔膜最基本的要求。本文采用线性扫描伏安法对分析聚合物电解质隔膜的电化学稳定性。从图 6A 可知 *po*-FPAS 隔膜的电化学窗口为 4.4 V,可满足锂离子电池最高充电电压 4.2 V 的要求。从图 6B 可知,

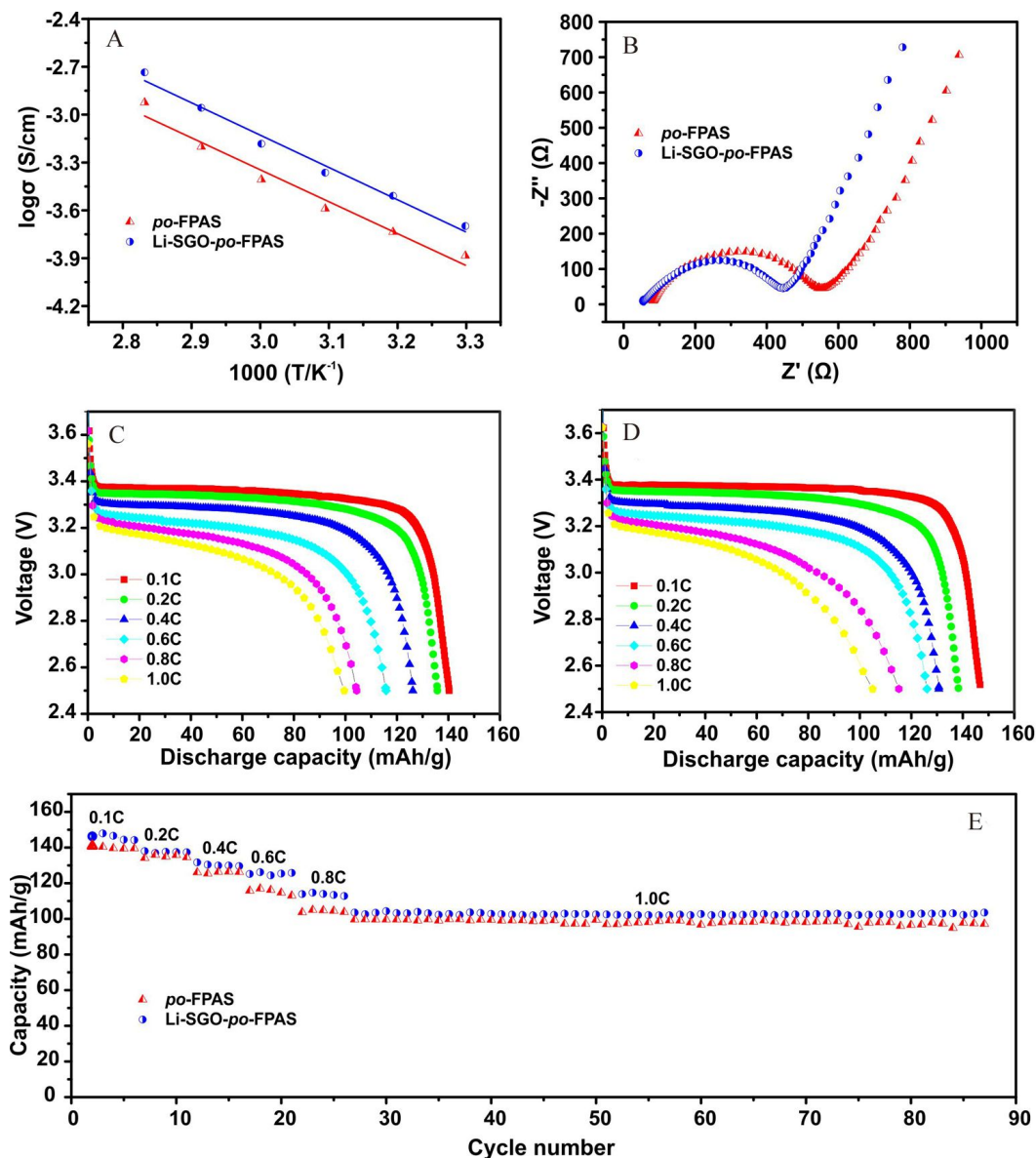


图 7 (A) *po*-FPAS 和 Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜的电导率, (B) *po*-FPAS 和 Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜电池室温下的阻抗图, (C) 和 (D) 分别为 *po*-FPAS 和 Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜电池在不同倍率下的放电曲线, (E) *po*-FPAS 和 Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜电池的倍率性能。(网络版彩图)

Figure 7 (A) Ionic conductivity and (B) Nyquist plots of *po*-FPAS and Li-SGO-*po*-FPAS; Galvanostatic charge-discharge curves of (C) *po*-FPAS and (D) Li-SGO-*po*-FPAS assembled cells; (E) Long-term cycle performances of *po*-FPAS and Li-SGO-*po*-FPAS assembled cells at different C-rates and room temperature. (color on line)

由于 Li-SGO 的加入, Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜的电化学窗口升高至 4.6 V。图 6C 和 6D 分别为 *po*-FPAS 和 Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜的锂离子迁移数测试结果。从图中可知二者的锂离子迁移数分别为 0.89 和 0.91, 该值远高于商业化的双离子型 LiPF₆ 电解质 (< 0.3)^[29, 33, 34]。Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜锂离子迁移数的提高可能是由于 Li-SGO 的极性基团能与锂离子发生酸碱相互作用增强了锂离子和解离和迁移, 高的锂离子迁移数能够有效改善电池工作过程中因电极反应不均匀而引起的浓差极化^[35]。

3.5 电化学性能测试

聚合物电解质高的离子电导率以及与电极界面良好的相容性可有效降低锂离子电池内阻, 提升锂离子电池的倍率性能。图 7A 列出了 *po*-FPAS 和 Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜随温度变化离子电导率的变化情况, 从图中可以看出, Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜室温和 80 °C 的离子电导率分别为 0.23 mS·cm⁻¹ 和 1.84 mS·cm⁻¹, 明显高于 *po*-FPAS (0.14 mS·cm⁻¹ 和 1.20 mS·cm⁻¹)。从图 7B 可知, Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜锂离子电池的界面电阻低于 *po*-FPAS 隔膜锂离子电池, 表明 Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜具有与电极更好的相容性, 可能得益于 Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜高的孔隙率和吸液率。图 7C-E 分别为两种电池的循环与倍率性能比较, 结果表明, Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜锂离子电池具有比 *po*-FPAS 隔膜锂离子电池更高的倍率性能。并且在 1 C 下循环 80 多圈, 容量几乎没有衰减。上述结果表明, Li-SGO 的加入对提高离子电导率, 增强单离子传导聚合物电解质隔膜与电极的界面相容性, 进而提高锂离子电池的电化学性能具有积极的作用。

4 结 论

本文将氧化石墨烯经磺酸化和锂化处理后得磺酸锂化氧化石墨烯 (Li-SGO), 将 Li-SGO 与 4,4'-二氨基二苯砜和 4,4'-二羧基双苯磺酰亚胺单体加入到 PVDF-HFP 反应液中进行原位聚合反应, 成功制备出 Li-SGO 掺杂的半互穿网络型单离子传导聚合物电解质。利用全芳香族刚性单离子传导聚合物电解质与脂肪族柔性 PVDF-HFP 粘接剂之间的结构不相容性, 在成膜过程中发生相分离过程成功制备出 Li-SGO 掺杂半互穿网络型多孔单离子传导聚合物电解质 (Li-SGO-*po*-FPAS)。并对 Li-SGO-*po*-FPAS 隔膜的形貌、孔隙率、吸液率、热

稳定性、热尺寸稳定性、机械拉伸性能、电化学稳定性及电池电化学性能进行系统的测试, 并与未掺杂 Li-SGO 的 *po*-FPAS 隔膜进行了对比。测试结果表明, Li-SGO 的掺杂有助于增强单离子传导聚合物电解质与 PVDF-HFP 之间的相分离, 提高多孔膜的孔隙率, 且 Li-SGO 的掺杂有助于提高隔膜的机械拉伸强度、离子电导率、电化学稳定性和与电极界面的相容性, 组装的 LiFePO₄ 锂离子电池表现出较好的倍率性能和循环性能, 证明 Li-SGO 可应用于单离子传导聚合物电解质的掺杂。

参考文献(References):

- [1] Hu J (胡静), Huang B B (黄碧斌), Jiang L P (蒋莉萍), Feng K H (冯凯辉), Li Q H (李琼慧), Xu Z (许钊). Application and major issues of electrochemical energy storage under the environment of power market[J]. Electric Power (中国电力), 2020, 53(1): 100-107.
- [2] Lee K T, Jeong S, Cho J. Roles of surface chemistry on safety and electrochemistry in lithium ion batteries[J]. Accounts Chem. Res, 2012, 46(5): 1161-1170.
- [3] Chen W, Lei T Y, Wu C Y, Deng M, Gong C H, Hu K, Ma Y C, Dai L P, Lü W Q, He W D, Liu X J, Xiong J, Yan C L. Designing safe electrolyte systems for a high-stability lithium-sulfur battery[J]. Adv. Energy Mater., 2018, 8(10): 1702348.
- [4] Li H, Wu D B, Wu J, Dong L Y, Zhu Y J, Hu X. Flexible, high-wettability and fire-resistant separators based on hydroxyapatite nanowires for advanced lithium-ion batteries [J]. Adv. Mater., 2017, 29(44): 1703548-n/a.
- [5] Zhang H, Li C M, Piszcz M, Coya E, Rojo T, Rodriguez-Martinez L M, Armand M, Zhou Z B. Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: advances and perspectives[J]. Chem. Soc. Rev., 2017, 46(3): 797-815.
- [6] Zhang Y F, Pan M Z, Liu X P, Li C C, Dong J M, Sun Y B, Zeng D L, Yang Z H, Cheng H S. Overcoming the ambient-temperature operation limitation in lithium-ion batteries by using a single-ion polymer electrolyte fabricated by controllable molecular design[J]. Energy Technol., 2018, 6(2): 289-295.
- [7] Zhang J W, Wang S J, Han D M, Xiao M, Sun L Y, Meng Y Z. Lithium (4-styrenesulfonyl) (trifluoromethanesulfonyl) imide based single-ion polymer electrolyte with superior battery performance[J]. Energy Storage Mater., 2020, 24: 579-587.
- [8] Shin D M, Bachman J E, Taylor M K, Kamcev J, Park J G, Ziebel M E, Velasquez E, Jarenwattananon N N, Sethi G K, Long J R. A single-ion conducting borate network

- polymer as a viable quasi-solid electrolyte for lithium metal batteries[J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(10): 1905771.
- [9] Liu J C, Pickett P D, Park B, Upadhyay S P, Orski S V, Schaefer J L. Non-solvating, side-chain polymer electrolytes as lithium single-ion conductors: synthesis and ion transport characterization[J]. *Polym. Chem.*, 2020, 11(2): 461-471.
- [10] Deng K R, Zeng Q G, Wang D, Liu Z, Qiu Z P, Zhang Y F, Xiao M, Meng Y Z. Single-ion conducting gel polymer electrolytes: design, preparation and application[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(4): 1557-1577.
- [11] Chen Y Z, Elangovan A, Zeng D L, Zhang Y F, Ke H Z, Li J, Sun Y B, Cheng H S. Vertically aligned carbon nanofibers on Cu foil as a 3D current collector for reversible Li plating/stripping toward high-performance Li-S batteries[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(4): 1906444.
- [12] Zhang Y F, Liu Y, Liu X P, Li C C, Dong J M, Sun Y B, Zeng D L, Yang Z H, Cheng H S. Fluorene-containing cardo and fully aromatic single ion conducting polymer electrolyte for room temperature, high performance lithium ion batteries[J]. *ChemistrySelect*, 2017, 2(26): 7904-7908.
- [13] Zhang Y F, Cai W W, Rohan R, Pan M Z, Liu Y, Liu X P, Li C C, Sun Y B, Cheng H S. Toward ambient temperature operation with all-solid-state lithium metal batteries with a sp^3 boron-based solid single ion conducting polymer electrolyte[J]. *J. Power Sources*, 2016, 306: 152-161.
- [14] Zhang Y F, Lim C A, Cai W W, Rohan R, Xu G D, Sun Y B, Cheng H S. Design and synthesis of a single ion conducting block copolymer electrolyte with multifunctionality for lithium ion batteries[J]. *RSC Adv.*, 2014, 4(83): 43857-43864.
- [15] Zhang Y F, Xu G D, Sun Y B, Han B, Teguh B W T, Chen Z X, Rohan R, Cheng H S. A class of sp^3 boron-based single-ion polymeric electrolytes for lithium ion batteries[J]. *RSC Adv.*, 2013, 3(35): 14934-14937.
- [16] Li Z, Yao Q M, Zhang Q, Zhao Y Q, Gao D X, Li S S, Xu S M. Creating ionic channels in single-ion conducting solid polymer electrolyte by manipulating phase separation structure[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6(48): 24848-24859.
- [17] Rohan R, Sun Y B, Cai W W, Pareek K, Zhang Y F, Xu G D, Cheng H S. Functionalized meso/macro-porous single ion polymeric electrolyte for applications in lithium ion batteries[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2(9): 2960-2967.
- [18] Wu P(吴鹏), Li Z L(李忠伦), Y. Z(余智), Liu P B(刘鹏波). Preparation of porous polyimide film with low dielectric constant by nonsolvent induced phase separation[J]. *Polym. Mater. Sci. Eng.* (高分子材料科学与工程), 2018, 34(3): 132-137.
- [19] Wang J Y, He Y, Wu Q, Zhang Y F, Li Z Y, Liu Z H, Huo S K, Dong J M, Zeng D L, Cheng H S. A facile non-solvent induced phase separation process for preparation of highly porous polybenzimidazole separator for lithium metal battery application[J]. *Sci. Rep.*, 2019, 9: 19320.
- [20] Dong J M, Zhang Y F, Wang J Y, Yang Z H, Sun Y B, Zeng D L, Liu Z H, Cheng H S. Highly porous single ion conducting polymer electrolyte for advanced lithium-ion batteries via facile water-induced phase separation process[J]. *J. Membr. Sci.*, 2018, 568: 22-29.
- [21] Zan L N(咎丽娜). Comprehensive experimental design of preparation of multiwalled carbon nanotubes/polyvinyl alcohol composite fiber by electrospinning[J]. *Chin. J. Chem. Edu.* (化学教育(中英文)), 2020, 41(2): 76-80.
- [22] Zhang Y F, Rohan R, Cai W W, Xu G D, Sun Y B, Lin A, Cheng H S. Influence of chemical microstructure of single-ion polymeric electrolyte membranes on performance of lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(20): 17534-17542.
- [23] Zhang Y F, Chen Y Z, Liu Y, Qin B S, Yang Z H, Sun Y B, Zeng D L, Varzi A, Passerini S, Liu Z H, Cheng H S. Highly porous single-ion conductive composite polymer electrolyte for high performance Li-ion batteries[J]. *J. Power Sources*, 2018, 397: 79-86.
- [24] Liu X P, Yang Z H, Zhang Y F, Li C C, Dong J M, Liu Y, Cheng H S. Electrospun multifunctional sulfonated carbon nanofibers for design and fabrication of SPEEK composite proton exchange membranes for direct methanol fuel cell application[J]. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2017, 42(15): 10275-10284.
- [25] Yang J(杨娟), Lang J W(郎俊伟), Zhang P(张鹏), Liu B(刘宝). Preparations of nanostructural MnO-porous graphene hybrid material by thermally-driven etching of MnO for lithium-air batteries[J]. *J. of Electrochem.* (电化学), 2019, 25(5): 621-630.
- [26] Hu X L(胡晓兰), Zhou C(周川), Dai S W(代少伟), Liu W J(刘文军), Li W D(李伟东), Zhou Y J(周玉敬), Qiu H(邱虹), Bai H(白华). Micro-structures and dynamic thermal mechanical properties of graphene oxide modified carbon fiber/epoxy resin composites with different fiber surface properties[J]. *Acta Mater. Compos. Sin.* (复合材料学报), 2020: 37(5): 1070-1080.
- [27] Zhang Y F, Ting J W Y, Rohan R, Cai W W, Li J, Xu G D, Chen Z X, Lin A, Cheng H S. Fabrication of a proton exchange membrane via blended sulfonimide functionalized polyamide[J]. *J. Mater. Sci.*, 2014, 49(9): 3442-3450.

- [28] Li C C, Zhang Y F, Liu X P, Dong J M, Wang J Y, Yang Z H, Cheng H S. Cross-linked fully aromatic sulfonated polyamide as a highly efficiency polymeric filler in SPEEK membrane for high methanol concentration direct methanol fuel cells[J]. *J. Mater. Sci.*, 2018, 53(7): 5501-5510.
- [29] Liu Y, Zhang Y F, Pan M Z, Liu X P, Li C C, Sun Y B, Zeng D L, Cheng H S. A mechanically robust porous single ion conducting electrolyte membrane fabricated via self-assembly[J]. *J. Membr. Sci.*, 2016, 507: 99-106.
- [30] Zhai C X, Zhou H H, Gao T, Zhao L L, Lin S C. Electrostatically tuned microdomain morphology and phase-dependent ion transport anisotropy in single-ion conducting block copolyelectrolytes[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(12): 4471-4483.
- [31] Nguyen H D, Kim G T, Shi J L, Paillard E, Judeinstein P, Lyonard S, Bresser D, Iojoiu C. Nanostructured multi-block copolymer single-ion conductors for safer high-performance lithium batteries[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2018, 11(11): 3298-3309.
- [32] Kamal A Z, Çelik S Ü, Bozkurt A. Single ion conducting blend polymer electrolytes based on LiPAAOB and PPEGMA[J]. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2018, 28(4): 1616-1623.
- [33] Zhang Y F, Rohan R, Sun Y B, Cai W W, Xu G D, Lin A, Cheng H S. A gel single ion polymer electrolyte membrane for lithium-ion batteries with wide-temperature range operability[J]. *RSC Adv.*, 2014, 4(40): 21163-21170.
- [34] Hu M F, Yuan Y, Liu Y J, Tian L Y, Zhang Y Y, Long D H. Progressively providing ionic inhibitor via functional nanofiber layer to stabilize lithium metal anode[J]. *Electrochim. Acta*, 2019, 302: 301-309.
- [35] Deng K R, Qin J X, Wang S J, Ren S, Han D M, Xiao M, Meng Y Z. Effective suppression of lithium dendrite growth using a flexible single-ion conducting polymer electrolyte[J]. *Small*, 2018, 14(31): 1801420.

Preparation and Performance Investigation of Li-SGO doped Semi-IPNs Porous Single Ion Conducting Polymer electrolyte

Yun-Feng Zhang*, Jia-Ming Dong, Chang Tan, Shi-kang Huo, Jia-ying Wang,
Yang He, Ya-Ying Wang

(Sustainable Energy Laboratory, Faculty of Material Science and Chemistry, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, HuBei, China)

Abstract: Herein, the lithiated sulfonated graphene oxide (Li-SGO) was successfully prepared via three steps by sulfonation of graphene oxide with 3-mercaptopropyl trimethylsilyl silane, oxidation of thiol into sulfonate with hydrogen peroxide and lithiation of sulfonate with aqueous lithium hydroxide. The as-prepared Li-SGO was then introduced into the semi-interpenetrating networks of single ion conducting polymer electrolyte (Li-SGO-FPAS) and poly(vinylidene fluoride-hexafluoro propylene) (PVDF-HFP) binder by *in-situ* polymerization to fabricate the porous single ion conducting polymer electrolyte membrane (Li-SGO-*po*-FPAS) generated from the poor compatibility between aromatic Li-SGO-FPAS and aliphatic PVDF-HFP binder. The key properties such as morphology, porosity, solvent uptake, mechanical strength, flexibility, lithium ion transference number, ionic conductivity and rate-capacity were successfully investigated. In addition, the neat single ion polymer electrolyte membrane without Li-SGO (FPAS) (*po*-FPAS) was prepared for comparison. The Li-SGO-*po*-FPAS possessed the high porosity of 55.9% and electrolyte uptake of 139.3wt.%, which are much higher than the values derived from the PP separator. As a result, the enhanced ionic conductivities of $0.23 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ and $1.84 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ were obtained at room temperature and $80 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively, comparing to those of $0.14 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ and $1.20 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ for the *po*-FPA membrane. Furthermore, the mechanical strength of 9.9 MPa was obtained for the Li-SGO-*po*-FPAS, which is acceptable for the application in Li-ion batteries. The electrochemical characterizations indicate the better compatibility between the single ion conducting polymer electrolyte and the electrode interface after doping with the Li-SGO. The Li-SGO-*po*-FPAS showed the lithium ion transference number of 0.91 and electrochemical window of 4.6 V vs. Li^+/Li . The $\text{Li}|\text{LiFePO}_4$ Li-ion battery assembled from the Li-SGO-*po*-FPAS exhibited good cyclability and higher C-rate capacity. The results suggest that the treatment of GO by lithiation and sulfonation processes is useful for application in single ion conducting polymer electrolyte, and it is also favorable for improving the comprehensive performance of single ion conducting polymer electrolyte, subsequently superior battery performance.

Key words: lithium-ion battery; single-ion conducting polymer electrolyte; porosity; ionic conductivity; sulfonated graphene oxide