

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 19120051301865

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

离子液体聚合物电解质的制备及其性能研究

Preparation and Characterization of
Ionic Liquid Polymer Electrolyte

金兰英

指导教师姓名: 姜艳霞 教授

孙世刚 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2008年8月

论文答辩时间: 2008年 月

学位授予日期: 2008年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2008年8月

**Preparation and Characterization of
Ionic Liquid Polymer Electrolyte**



A Thesis

Submitted to the Graduate School of Xiamen University
for the Degree of
Master of Science

By

Jin Lan-Ying

Directed by

Professor Jiang Yan-Xia

Professor Sun Shi-Gang

Department of Chemistry, Xiamen University

Xiamen, Fujian, P.R.China

August 2008

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(离子液体聚合物电解质制备及其性能研究)课题(组)的研究成果,获得(“973”项目“绿色二次电池新体系相关基础研究”子课题-电池反应中两极间相互影响的规律)课题(组)经费或实验室的资助,在(电化学催化)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
第一章 绪论	1
1.1 锂离子电池的发展历程	1
1.2 聚合物锂二次电池简介	2
1.3 聚合物电解质概述	3
1.3.1 聚合物电解质发展.....	3
1.3.2 聚合物电解质分类.....	4
1.4 离子液体概述	8
1.4.1 离子液体的种类.....	9
1.4.2 离子液体的特性.....	10
1.5 离子液体聚合物电解质	11
1.5.1 离子液体聚合物电解质的分类.....	11
1.5.2 离子液体聚合物电解质的应用现状.....	13
1.6 聚合物电解质的离子导电模型	16
1.7 本论文的主要研究内容和设想	18
参考文献	19
第二章 实验仪器和方法	27
2.1 主要的化学试剂及处理方法	27
2.2 离子液体聚合物电解质和电极的制备以及电池组装、测试	27
2.2.1 PVdF-HFP基聚合物电解质的制备.....	27
2.2.2 PEO 基聚合物电解质的制备.....	28
2.2.3 LiFePO ₄ 电极的制备.....	28
2.2.4 扣式电池的组装及充放电实验.....	28
2.3 聚合物电解质的表征方法及技术	28

2.3.1 扫描电子显微镜(SEM).....	28
2.3.2 X-射线粉末晶体衍射技术(XRD).....	29
2.3.3 热重法(TG).....	30
2.3.4 差示扫描量热法(DSC).....	30
2.3.5 聚合物电解质的电化学性质测定.....	31
2.3.6 傅立叶变换红外光谱(FTIR).....	34
参考文献	37
第三章 PVdF-HFP 基离子液体聚合物电解质制备表征	38
3.1 引言.....	38
3.2 离子液体聚合物电解质的制备.....	39
3.3 离子液体聚合物电解质的表征.....	39
3.3.1 离子液体聚合物电解质形貌的 SEM 表征.....	39
3.3.2 离子液体聚合物电解质的热重分析.....	41
3.3.3 离子液体聚合物电解质的 DSC 研究.....	41
3.3.4 聚合物电解质的 XRD 分析.....	43
3.3.5 离子电导率的测定.....	44
3.3.6 FTIR 研究.....	48
3.3.7 电化学稳定窗口的测试.....	54
3.3.8 CV 研究.....	54
3.4 本章小节.....	56
参考文献	58
第四章 PEO 基离子液体聚合物电解质制备及其性能研究	61
4.1 引言.....	61
4.2 PEO 基离子液体聚合物电解质的表征.....	62
4.2.1 离子电导率测试.....	62
4.2.2 锂离子迁移数的测定.....	64

4.2.3 聚合物电解质的表面形貌.....	66
4.2.4 透射红外光谱研究.....	67
4.2.5 发射红外光谱研究.....	69
4.2.6 XRD 表征.....	71
4.2.7 DSC 表征.....	73
4.2.8 电化学循环伏安研究.....	73
4.2.9 电化学稳定窗口的测试.....	75
4.3 本章小结.....	75
参考文献.....	77
第五章 SBA-15 复合离子液体聚合物电解质制备及其性能.....	79
5.1 引言.....	79
5.2 离子电导率的测试.....	79
5.3 Li/IGPE/Li 电池界面阻抗随存储时间的变化.....	81
5.4 Li/IGPE/Li 的循环伏安表征.....	83
5.5 PEO 基聚合物电解质与正极相容性研究.....	85
5.6 充放电性能研究.....	86
5.7 本章小结.....	89
参考文献.....	90
第六章 主要结论.....	91
攻读硕士期间发表的论文.....	93
致谢.....	94

厦门大学博硕士学位论文摘要库

TABLE OF CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Brief introduction of polymer lithium ion batteries	1
1.2 Brief introduction of rechargeable lithium polymer batteries	2
1.3 Brief introduction of polymer electrolytes	3
1.3.1 Development of polymer electrolytes.....	3
1.3.2 Classification of polymer electrolytes.....	4
1.4 Brief introduction of room temperature ionic liquids	8
1.4.1 Types of ionic liquids.....	9
1.4.2 Feature of ionic liquids.....	10
1.5 Ionic liquid-polymer electrolytes	11
1.5.1 Classification of ionic liquid-polymer electrolytes.....	11
1.5.2 Application of ionic liquid- polymer electrolytes.....	13
1.6 Ion conducting model of polymer electrolyte	16
1.7 The objectives and plans of this thesis	18
References	19
Chapter 2 Experimental	27
2.1 Reagents and materials	27
2.2 Preparation of ionic liquid-polymer electrolyte, electrode and cell assembly, test	27
2.2.1 Preparation of PVdF-HFP based ionic liquid-polymer electrolytes.....	27
2.2.2 Preparation of PEO based ionic-liquid polymer electrolytes...	28
2.2.3 Preparation of LiFePO ₄ electrode.....	28

2.2.4 Cell assembly and charge-discharge test.....	28
2.3 Characterization of polymer electrolyte.....	28
2.3.1 Scanning electron microscopy(SEM).....	28
2.3.2 X-ray diffraction(XRD).....	29
2.3.3 Thermogravimetry (TG).....	30
2.3.4 Differential scanning calorimetry (DSC).....	30
2.3.5 Electrochemical characteriation.....	31
2.3.6 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).....	34
References.....	37
Chapter 3 Preparation and characterization of PVdF-HFP	38
based ionic liquid-polymer electrolyte.....	38
3.1 Introduction.....	38
3.2 Preparation of ionic liquid-polymer electrolyte.....	39
3.3 Characterization of ionic liquid-polymer electrolyte.....	39
3.3.1 SEM morphology of ionic liquid-polymer electrolyte.....	39
3.3.2 TG analysis of ionic liquid-polymer electrolyte.....	41
3.3.3 DSC characterization of ionic liquid-polymer electrolyte.....	41
3.3.4 XRD characterization of ionic liquid-polymer electrolyte.....	43
3.3.5 Ionic conductivity of ionic liquid-polymer electrolyte.....	44
3.3.6 FTIR studies of ionic liquid-polymer electrolyte.....	48
3.3.7 Electrochemai stability window of ionic liquid-polymer electrolyte.....	54
3.3.8 CV measurement of ionic liquid-polymer electrolyte.....	54
3.4 Summary.....	56
References.....	58
Chapter 4 Preparation and characterization of PEO based ionic	61

liquid-polymer electrolyte.....
4.1 Introduction.....	61
4.2 Characterization of PEO based ionic liquid-polymer electrolyte...	62
4.2.1 Ionic conductivity of ionic liquid-polymer electrolyte.....	62
4.2.2 Li-ion transference number of ionic liquid-polymer electrolyte.....	64
4.2.3 SEM morphology of ionic liquid-polymer electrolyte.....	66
4.2.4 FTIR transmission spectroscopy of ionic liquid-polymer electrolyte.....	67
4.2.5 FTIR emission spectroscopy of ionic liquid-polymer electrolyte	69
4.2.6 XRD.....	71
4.2.7 DSC.....	73
4.2.8 CV measurement of ionic liquid-polymer electrolyte.....	73
4.2.9 Electrochemai stability window of ionic liquid-polymer electrolyte.....	75
4.3 Summary.....	75
References.....	77
Chapter 5 Preparation and characterization of SBA-15 composite ionic liquid-polymer electrolyte.....	79
5.1 Introduction.....	79
5.2 Ionic conductivity of ionic liquid-polymer electrolyte.....	79
5.3 Evolution of Li/IGPE/Li interfacial resistance with progressing storage time.....	81
5.4 CV measurement of Li/IGPE/Li.....	83
5.5 Studies of compatibility between SPE and LiFePO₄ cathode.....	85
5.6 Charge and discharge test of IGPE.....	86
5.7 Summary.....	89
References.....	90

Chapter 6 Conclusion.....	91
Publications list during M.S. study.....	93
Acknowledgements.....	94

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

离子液体具有电导率高、电化学窗口宽、热稳定性好、无显著蒸汽压、无可燃性等特性。因此将离子液体作为聚合物电解质的增塑剂，可使电池在维持较高电导率的同时消除当电池在大电流密度、短路或者较高温度环境下使用时，由于有机溶剂挥发所引起的电池壳体鼓胀、爆裂等安全隐患，显示出离子液体聚合物电解质作为锂二次电池电解质的应用前景。

本论文分别在PVdF-HFP-LiPF₆和PEO-LiTFSI体系中加入BMIMPF₆制备了两类离子液体/聚合物电解质。两类聚合物体系中离子液体的加入都使得聚合物电解质电导率得到显著提高，其中含有相同量的锂盐和离子液体时，PEO-LiTFSI-BMIMPF₆表现出更高的离子电导率。应用发射FTIR光谱研究离子液体/聚合物电解质的导电机理，结合透射FT-IR光谱、XRD、DSC、SEM等方法探索离子电导增强的主要因素。发现在所制备的聚合物电解质中，离子液体一方面起到增塑作用，改变聚合物的晶相组成，增加无定形相含量；另一方面离子液体通过与聚合物分子链间的相互作用，从而增加自由载流子数目；此外，增塑剂离子液体在聚合物的局部区域形成富集区，即可提供离子迁移通道，加快了离子的迁移。

应用电化学阻抗谱和电化学循环伏安扫描考察了SBA-15的加入对PEO-LiTFSI-BMIMPF₆/金属锂电极界面性质以及与正负极相容性的影响，比较了添加和未添加SBA-15的离子液体聚合物电解质的充放电性能。从实验结果得到加入SBA-15后，使得聚合物与锂负极间的界面稳定性增加，与正负极具有更好的相容性，以及电池在充放电过程中表现出更平稳的电压平台，且充放电容量也得到提高。

本论文的创新之处在于选择了最为常见、易合成的BMIMPF₆作为增塑剂，制备了离子液体聚合物电解质，对其性能进行了系统性得研究，使用FTIR透射光谱技术和FTIR发射光谱从分子水平上研究了这种离子液体对聚合物电解质体系结构的影响，为解释聚合物电解质电导率增强机制提供分子水平的的信息，为研究这类体系的研究提供基础的数据和方法。本研究工作将SBA-15加入到聚合物体系中、，不仅使得电池的充放电性能得到提高，而且首次将此种离子液体掺杂聚合物电解质用于充放电实验。

关键词：离子液体；聚合物电解质；FTIR 光谱

Abstract

Ionic liquids, due to their excellent properties, such as high ionic conductivity, good thermal and electrochemical stability, negligible vapor pressure, nonflammability, are suitable for incorporation into polymers as plasticizer. The incorporation of ionic liquid into polymer electrolytes can distinctively increase the ionic conductivity of the polymer electrolytes and can solve safety problems, such as explosion, which are evoked by the volatile nature of small molecular solvent, particularly when short circuits create localized heating, using in large-scale batteries or at high temperature. The promising application foreground of them in lithium batteries is brought forth.

In this study, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMIMPF₆) was incorporated into PVdF-HFP-LiPF₆ and PEO-LiTFSI system respectively to synthesize ionic liquid-polymer electrolytes (IGPEs) for rechargeable lithium batteries. The results show that ionic conductivity of PVdF-HFP-LiPF₆ or PEO-LiTFSI electrolytes were both increased by incorporation of ionic liquid and when there are the same amount of ionic liquid and lithium salt in the two kinds of ionic liquid-polymer electrolytes, PEO-LiTFSI-BMIMPF₆ shows higher ionic conductivity than PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆ does. Emission FT-IR at different temperature was used to study the ion-conducting mechanism of IGPE. Combining the results of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), it can be known that the incorporation of ionic liquid can increase ionic conductivity by (1) decreasing the crystallinity of polymer electrolyte; (2) the interaction between ionic liquid and polymer matrix, accelerates the decoupling of the ion transport from polymer segmental motion; (3) providing more transfer tunnels for lithium ions.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic voltammetry (CV) were applied to investigate the effect of SBA-15 on compatibility between IGPE and lithium anode and LiFePO₄ cathode, and the performance of charge and discharge gel polymer electrolytes with and without SBA-15 were compared. The results

demonstrate that the addition of SBA-15 to ionic liquid-polymer electrolyte results in a better interface stability and a better compatibility with lithium anode and LiFePO_4 cathode. The test performed on Li metal/ LiFePO_4 batteries contains SBA-15 shows a better capacity performance.

The innovation of this theme is based on the synthesizing of ionic liquid-polymer electrolyte, in which BMIMPF_6 was chosen as plasticizer because it is the most common kind of ionic liquid and for its easy synthesis, the physical and chemical characterization of polymer electrolyte was studied systemically. Fourier transform infrared spectroscopy and emission FTIR were used to investigate the effect of ionic liquid on the structure of polymer matrix at molecule level; the exploratory experiments demonstrated that the FTIR spectroscopy is an important method to be applied in the study of lithium batteries. The addition of SBA-15 results in a better capacity performance, and to our knowledge, it is the first time that this kind of ionic liquid tested in Li metal/ LiFePO_4 batteries.

Key words: Ionic liquid; Polymer electrolyte; Fourier transform infrared spectroscopy

第一章 绪论

1.1 锂离子电池的发展历程

随着微电子技术的迅速发展和人们生活水平的提高,便携式电子产品日益普及。作为便携式电子产品的配套电源,小型二次电池因此而获得了新的发展机遇。但日益小型化、轻量化的便携式电子产品和日趋增强的环保意识,对化学电源性能及化学组成提出了越来越高的要求。传统二次电池如镍镉电池、铅酸电池等因比能量低以及环境污染等问题,越来越难以适应新的应用需求。因此,迫切要求发展具有高比能量的绿色二次电池新体系。在这种需求背景下,锂离子电池应运而生^[1]。

与其它二次电池体系相比,锂离子电池具有工作电压高、能量密度大、循环寿命长、自放电率小、低污染以及无记忆效应等显著优势。因此,从上世纪 90 年代初问世起就一直是化学电源研发的热点^[2]。经过十多年的发展,锂离子电池技术日趋成熟,并已广泛应用于移动电话、笔记本电脑、摄录机等便携式电子产品中,市场需求与日俱增。此外,其显著的高比能优势近年来也已引起包括电动汽车、航天、太阳能储能等高技术应用领域的广泛关注^[3-8]。

锂离子二次电池研制始于二十世纪六十年代^[9]。当时的研究主要集中在金属锂为负极的体系中,但以金属锂为负极的锂二次电池在充放电过程中负极锂表面容易形成锂支晶,存在充放电效率低、循环寿命短及安全性能差的缺点^[10-12]。后来人们虽然试图通过各种方法克服这些缺点^[13-16],但无法从根本上解决金属锂负极存在的问题,所以一直没有实现商品化。1980年Armand^[17]首先提出用嵌锂化合物代替锂离子二次电池中金属锂负极的新构想,人们把这种电化学体系形象的描述为“摇椅式电池”。1987年,J. J. Arborn^[18]成功装配出安全性能改善,并且有良好循环寿命的 MoO_2 (或 WO_2)/ $\text{LiPF}_6\text{-PC}$ / LiCoO_2 型的“摇椅式电池”,证明了这种构想的可行性,但由于负极材料(MO_2 或 WO_2 等)的嵌锂电位较高,嵌锂容量较低,丧失了锂离子二次电池高电压、高比能量的优点。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库