

掺杂 TiO₂ 杂化半固态高压锂离子电解液的研究

许和伟^{1,2*}, 陈松¹

(1. 太原工业学院材料工程系, 山西 太原 030008; 2. 山西省聚酰胺工程技术创新中心, 山西 太原 030008)

摘要: 通过向 1 mol/L LiPF₆-EC:DMC (3:7, 体积比) 电解液中添加 0%、5%、10%、15% 质量分数的 TiO₂, 配制高安全高压半固态电解液。电化学测试表明, 添加 5% TiO₂ 电解液的电池相比原电解液性能变差, 且放电比容量衰减明显; 添加 10% TiO₂ 电解液的 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Li 电池有最好的循环性能, 1 C 倍率下循环 400 圈后容量保持率 98.4%。在倍率测试中添加 10% TiO₂ 半固态电解质的电池性能和添加基础电解液的电池相似, 这是因为添加 10% TiO₂ 的电解液离子电导率稍微减低, 但是离子迁移数明显增加。

关键词: 锂二次电池; 半固态电解质; TiO₂; 高压; 离子迁移数; LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄

中图分类号: O645.17

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)08-0186-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.08.033

Research on TiO₂-doped hybrid semi-solid high-voltage electrolyte in lithium-ion batteries

XU He-wei^{1,2*}, CHEN Song¹

(1. Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China;

2. Shanxi Center of Technology Innovation for Polyamide Materials, Taiyuan 030008, China)

Abstract: TiO₂ is added into a 1 mol/L LiPF₆-EC:DMC (3:7) electrolyte, with a TiO₂ mass fraction of 0%, 5%, 10%, and 15%, respectively to develop high-safety, high-voltage semi-solid electrolyte. It is revealed through electrochemical testing that the electrolyte containing 5% of TiO₂ exhibits inferior performance compared to the baseline electrolyte, with a notable decline in discharge-specific capacity. In contrast, the LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Li battery using the electrolyte with 10% TiO₂ demonstrates the best cycling performance, achieving a capacity retention of 98.4% after 400 cycles at 1 C rate. During rate capability tests, the battery with 10% TiO₂ semi-solid electrolyte exhibits performance comparable to that of the battery with baseline electrolyte. This is because the ionic conductivity of the electrolyte with 10% TiO₂ added decreases slightly, but its ion transfer number increases significantly.

Key words: lithium secondary battery; semi-solid electrolyte; TiO₂; high voltage; ion migration number; LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄

为应对传统化石能源广泛使用带来的诸多环境问题, 开发和推广新能源已成为实现节能减排和可持续发展的重要方向^[1-2]。

锂离子电池作为当前主要的商业化能源存储技术, 在人类日常生活中的重要性日益突显^[3-4]。然而, 其相对较低的能量密度以及潜在的安全隐患依然是亟待解决的技术难题^[5-6]。因此, 开发高压电池体系和固态电池被视为未来研究与应用的关所在^[6-8]。

在锂离子电池中, 电解液是实现锂离子高效传输的核心组成部分^[9]。提升锂离子电池的能量密度需要电解液能够与高压体系及固态电池兼容^[10-11]。尽管固态电解质(例如 PEO 和 LPSCl)以其较高的离子电导率表现出显著优势, 但其商业化

进程仍面临诸多技术瓶颈^[12-15]。因此, 半固态电解质的开发引起了广泛关注。半固态电解质结合了固态电解质的高安全性和液态电解质的优良离子导电性, 为实现高性能电池提供了一种潜在解决方案^[16-18]。

半固态电解质主要分为两种形式: 第一类是基于聚合物的凝胶电解质^[19], 其骨架材料主要包括聚丙烯腈(PAN)、聚环氧乙烷(PEO)、聚偏二氟乙烯(PVDF)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等, 也包括某些聚离子凝胶电解质^[20], 尽管聚合物电解质具有优异的加工性能, 但其较低的电化学氧化稳定窗口和较高的工作温度限制了其进一步发展^[21]; 第二类是通过在无机固态电解质中添加少量传统液态电解质形成的复合体系^[22], 其中包括一些基于金属有机

收稿日期: 2025-04-03; 修回日期: 2025-06-11

基金项目: 山西省留学回国人员科技活动择优资助项目(20240031); 太原工业学院引进人才科研资助项目(2024LJ002); 太原工业学院引进人才科研资助项目(2024KJ006); 山西省高等学校科技创新项目(2024L365)

作者简介: 许和伟(1991-), 博士, 讲师, 主要从事半固态电解液、固态电解质在碱金属电池中的应用研究, 通讯联系人, xuhewei@tit.edu.cn。

框架(MOFs)的特殊半固态电解质^[23],无机固态电解质在锂金属界面上的电化学稳定性和化学稳定性仍然面临诸多挑战,这也是未来研究的重点方向之一^[22,24]。

通过传统商用电解液中引入适量的无机纳米粒子,不仅实现制备工艺简便,同时还能显著提升电解质的电化学性能以及界面稳定性。这种设计结合了液态电解质的高离子电导率和无机纳米粒子的机械强化效应,在提高整体性能的同时克服现有半固态电解质的技术瓶颈。现有研究已探索了多种半固态电解质材料,如泥浆态的 Li₂SiO₃^[25]和改性硅烷-Al₂O₃^[26]纳米颗粒等。本文制备了一种掺杂 TiO₂的半固态杂化电解液材料,并对其电化学性能进行测试。

1 实验

1.1 电解液的制备

电解液的制备过程在氩气手套箱内完成,确保水分和氧气含量不超过 0.1 mg/L。实验开始时,使用高精度电子天平称量所需试剂,并将其置于干燥的玻璃瓶中混合。混合后的电解液充分摇匀,密封后静置保存在手套箱内。TiO₂(AEROXIDE TiO₂ P25 购于 Evonik)纳米颗粒在 100℃ 的真空干燥箱中干燥 48 h。干燥完成后,通过简单共混法将 TiO₂粉末加入 1 mol/L LiPF₆-EC:DMC(3:7,体积比,购于多多试剂)液态基础电解液中,整个操作需在真空条件下进行。制备完成的电解液需静置至凝胶状态。为了便于描述,1 mol/L LiPF₆-EC:DMC 基础电解液记作 T0;添加质量分数 5%、10%和 15% TiO₂后的电解液样品分别标记为 T5、T10 和 T15。

1.2 电池极片制备

根据实验要求,提前准备正极[镍锰酸锂, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, LNMO, 购于厦门特普特新能源科技有限公司]和负极材料。在使用前,将正、负极粉末材料分别于 80℃ 下干燥 48 h,以去除残余水分。随后,根据质量比 8:1.5:0.5,将活性材料、导电剂(超级碳)和粘合剂(PVDF)混合制备浆料。将浆料均匀搅拌 12 h 后,分别涂覆于铝箔(正极)和铜箔(负极)上。涂覆后的电极材料在 80℃ 的烘箱中干燥 24 h。干燥完成后,将其裁切成直径为 10 或 11 mm 的片状电极,并在 8~10 MPa 的压力下进行压实处理。压实后的电极称重,随后在 120℃ 的真空条件下干燥 4 h,进一步去除残留溶剂。干燥完成后,立即将电极转移至氩气手套箱中存放备用,以避免环

境中水分和氧气的污染。

1.3 扣式电池组装

在氩气手套箱中,利用制备好的电解液和极片进行电池组装。按照正极壳、正极极片、隔膜、锂片、垫片、弹片及负极壳(2025型,316SS)的顺序依次组装。将隔膜放置到位后,滴加 3~4 滴电解液,确保电解液能够充分浸润正极、负极和隔膜。组装完成后,使用封装机在 10~12 MPa 的压力下对电池进行压封。随后,用无尘纸清理电池表面的残余电解液,并将电池静置 12 h 以保证内部平衡,待其稳定后进行测试。

1.4 电化学性能测试

将制备完成的扣式电池放入 LAND 电池测试系统进行性能评估,测试在室温条件下进行。根据电池的不同类型,进行循环性能和倍率性能的充放电测试。对于 Li/LNMO 半电池,循环测试的电压范围设置为 3.0~5.0 V,长循环测试倍率固定为 1.0 C。倍率性能测试依次采用 0.1、0.3、0.5、1.0、2.0 C 和 5.0 C 的倍率进行充放电,最后恢复至 0.2 C。本文定义 1 C 放电倍率为 147 mA·h/g。

1.5 电化学窗口的测试

电解液的电化学窗口越宽,表明其氧化电位越高、还原电位越低,从而在电池循环过程中具备更高的稳定性。电化学窗口通过线性扫描伏安(LSV)法测定。本研究采用两电极体系进行 LSV 测试。具体操作如下:在白色玻璃瓶中加入 2 mL 电解液,将铂棒(直径 0.1 mm)作为工作电极,锂条作为参比电极,插入电解液中。实验全程在氩气手套箱内进行,测试由电化学工作站完成。电压扫描从开路电压开始,逐步升至 6.5 V,扫描速率设定为 5 mV/s。

1.6 离子电导率的测试

采用不锈钢作为电池的上下电极,并在其间放置一个厚度为 1 mm 的环形中空硅胶片,以构建密封电池。所使用的环形硅胶片内径为 10 mm、外径为 18 mm。

离子电导率通过式(1)计算:

$$\sigma = (1/R) \cdot (L/A) \quad (1)$$

式中: σ 为离子电导率, S/m; R 为电池的阻抗, Ω ; L 为环形硅胶的内径, mm; A 为内径对应的横截面积, cm²。

1.7 锂离子迁移数

组装 Li/Li 对称电池,使用不同电解质进行测试,并依据 Bruce 和 Vincent 的方法[式(2)]计算锂

离子迁移数^[27-29]。

$$t^+ = I_s(\Delta V - R_0 I_0) / I_0(\Delta V - R_s I_s) \quad (2)$$

式中: R_0 为锂电极极化前的界面阻抗, Ω ; R_s 为锂电极极化后的界面阻抗, Ω ; I_0 为极化开始的电流,A; I_s 为极化稳定后的电流,A; ΔV 为极化电压,10 mV;阻抗频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz。

2 结果与讨论

2.1 电解液状态分析

从图 1 可以看出,添加质量分数 5% 的 TiO_2 电解质呈泥浆状,且流动性较强;当添加量增加至 10% 时,电解质仍为泥浆状,但流动性明显降低; TiO_2 质量分数进一步增加至 15% TiO_2 时,电解质的流动性达到最低。向原电解液中引入 TiO_2 粉末,有助于降低电解液的流动性,从而减少泄漏风险并显著提高锂二次电池的安全性。

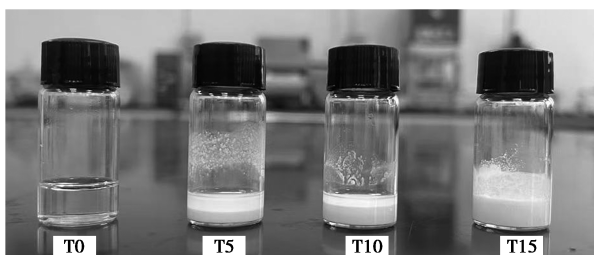


图 1 电解液 T0, T5, T10 和 T15 的图片

2.2 电解液离子电导率分析

测定了不同电解液在室温(25℃)的离子电导率,结果见表 1。掺杂 5% TiO_2 后的电解液,离子电导率微弱增长。这与图 1 中显示的电解液状态一致,T5 电解液含有较多液态成分,因此其离子电导率接近于纯液态电解液。随着 TiO_2 掺杂量的增加,电解液的离子电导率由 T0 的 0.057 98 S/m 下降至 T10 的 0.054 86 S/m。这是由于陶瓷颗粒的引入降低了电解质的整体离子电导率^[26]。当 TiO_2 添加量进一步增加至 15%,电解液状态变得更加黏稠,离子电导率降至最低值 0.042 12 S/m。

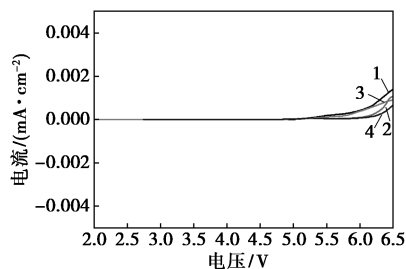
表 1 离子电导率

电解液	R/Ω	$\sigma/(\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$
T0	21.19	0.05798
T5	20.28	0.06281
T10	23.32	0.05486
T15	30.24	0.04212

2.3 电化学稳定窗口分析

测试了不同电解液的电化学稳定窗口,如图 2

所示。结果表明,T0 的电化学稳定窗口约为 5.1 V, T5 与 T0 的电化学窗口相近。当 TiO_2 的添加量增加到 10% 时,电化学稳定窗口有所扩大。T15 的电化学稳定窗口最大,超过 6.1 V。这是因为 TiO_2 无机粒子的添加,使得电解液形成局部高浓度,导致电解液的电化学窗口提升^[30-32]。这表明,T10 和 T15 电解液能够在较高的电压窗口下稳定循环,从而提高电池的工作稳定性。



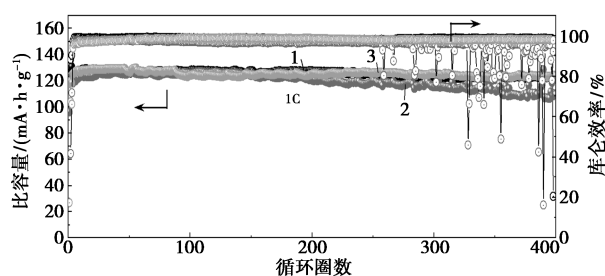
1—T0;2—T5;3—T10;4—T15

(Pt 为工作电极,锂为对电极和参比电极;扫描速率 5 mV/s)

图 2 不同电解质的 LSV 曲线

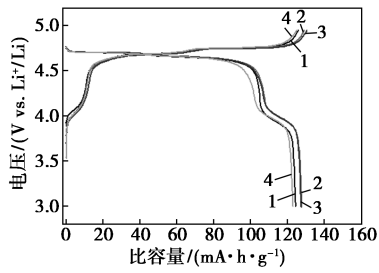
2.4 电池循环稳定性分析

对电解液的循环稳定性进行了测试,结果见图 3。使用 T10 电解液的电池表现出最好的循环稳定性。第 5 圈的放电比容量为 126 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,经过 200 圈循环之后放电比容量保持在 125 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,容量保持率为 99.2%,非常接近甚至优于掺杂 silane- Al_2O_3 的电解液(99.1%)^[26]。经过 400 圈循环后,放电比容量保持在 124 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,容量保持率为 98.4%。相比之下,使用基础电解液的 LNMO/Li 电池也具有较好的循环稳定性,容量保持率为 95.4%。使用 T5 电解液的电池表现最差,原因是由于该电解液中的副反应较为严重,导致电池的循环稳定性下降。随着 TiO_2 添加量的增加,副反应显著减少,电池的循环稳定性得到改善。根据文献研究,尽管电解液的离子电导率有所下降,但电池性能并未出现显著恶化,这主要归因于离子迁移数的提升^[26,29]。锂离子迁移数的增加可以归因于 TiO_2 核心的存在,其作为

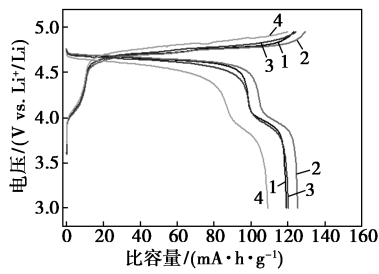


1—T0;2—T5;3—T10

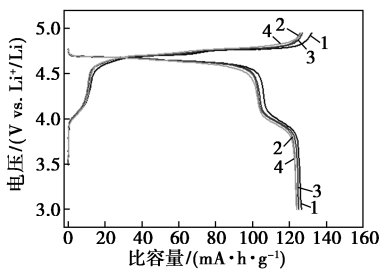
(a) 1 C 下电池的循环性能



1—5 圈;2—100 圈;3—200 圈;4—400 圈
(b) LNMO/Li-T0



1—5 圈;2—100 圈;3—200 圈;4—400 圈
(c) LNMO/Li-T5



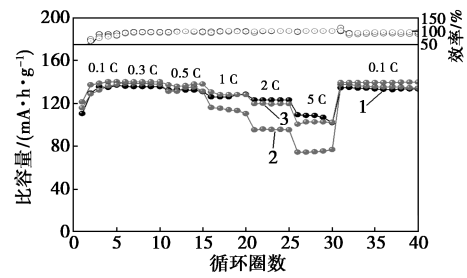
1—5 圈;2—100 圈;3—200 圈;4—400 圈
(d) LNMO/Li-T10

图 3 电池的循环稳定性

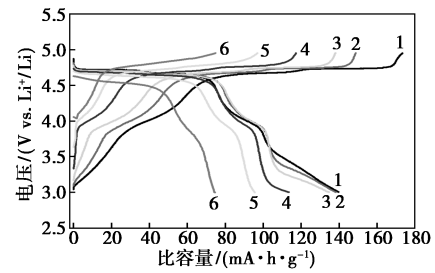
路易斯酸发挥作用,吸引 PF₆⁻,促进离子对的解离,从而提高锂离子的迁移率^[33-35],电池的循环更稳定,倍率容量更高。

2.5 电池的倍率性能分析

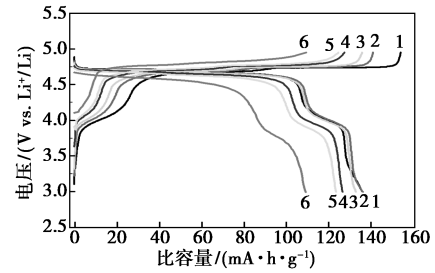
由图 4 可知,相较于不添加 TiO₂(0.1~5 C 下,137~109 mA·h/g)和添加 5% TiO₂ 电解质(0.1~5 C 下,140~75 mA·h/g)的锂离子电池,添加 10% TiO₂ 电解质的锂离子电池在实验倍率(0.1~5 C)下的放电容量保持基本稳定(140~103 mA·h/g)。这一现象可归因于离子迁移数的提升,改善了电池的倍率性能。如图 5 所示,T10 电解液的离子迁移数为 0.6,与报道的掺杂 10% silane-Al₂O₃ 的基础电解质(0.77)^[26]接近,远高于未添加 TiO₂ 的基础电解质(0.44);而 T5 电解液的倍率性能较差,部分原因是 T5 电解质在低倍率下副反应较为显著,另一个原因是锂离子迁移数较低,仅为 0.23。



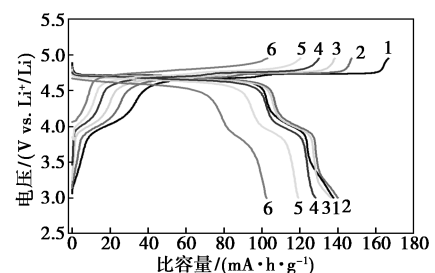
1—T0;2—T5;3—T10
(a) 不同倍率下电池放电容量



1—0.1 C;2—0.3 C;3—0.5 C;4—1 C;5—2 C;6—5 C
(b) LNMO/Li-T0



1—0.1 C;2—0.3 C;3—0.5 C;4—1 C;5—2 C;6—5 C
(c) LNMO/Li-T5



1—0.1 C;2—0.3 C;3—0.5 C;4—1 C;5—2 C;6—5 C
(d) LNMO/Li-T10

图 4 电池的倍率性能

注:图 4(b)、(c)、(d)分别使用 T0、T5 和 T10 电解液在不同速率下电池的放电容量。

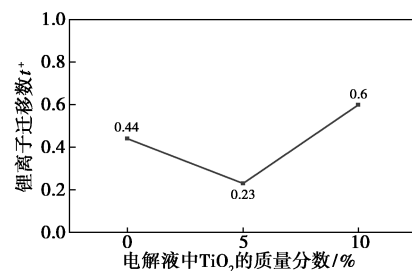


图 5 锂离子迁移数

3 结论

在 1 mol/L LiPF_6 -EC:DMC 基础电解液中添加无机氧化物 TiO_2 粉末,随着 TiO_2 添加量的增加,电解液的流动性逐渐变差。当 TiO_2 的添加量为 5% 和 10% 时,电解质呈黏稠状态;当添加量达到 15% 时,电解质转变为半固态,导致电解液流动性显著减弱。离子电导率测试表明,添加 5% TiO_2 的电解液离子电导率与基础电解液相近,而添加 10% 和 15% TiO_2 时,电解液的离子电导率明显降低。通过 LSV 测试发现, TiO_2 的加入显著提高了电解液的电化学稳定窗口。当 TiO_2 的添加量为 10% 时,电解液的电化学稳定窗口可扩展至 6.1 V,并且在长时间的充放电循环中,电池的放电比容量衰减较小,1 C 的倍率下循环 400 圈后容量保持率 98.4%,综合性能优异。

参考文献

- [1] Kong F. A better understanding of the role of new energy and green finance to help achieve carbon neutrality goals, with special reference to China [J]. *Science Progress*, 2022, 105(1): 1-23.
- [2] Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future [J]. *Nature*, 2012, 488(7411): 294-303.
- [3] Gao Y, Pan Z, Sun J, *et al.* High-energy batteries: Beyond lithium-ion and their long road to commercialisation [J]. *Nano-micro Letters*, 2022, 14(1): 94.
- [4] Goodenough J B, Park K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1167-1176.
- [5] Xu K, Zhang S, Allen J L, *et al.* Nonflammable electrolytes for Li-ion batteries based on a fluorinated phosphate [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002, 149(8): A1079-A1082.
- [6] Zhao C, Liu L, Qi X, *et al.* Solid-state sodium batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(17): 1703012.
- [7] Zhang S, Zhao F, Wang S, *et al.* Advanced high-voltage all-solid-state Li-ion batteries enabled by a dual-halogen solid electrolyte [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(32): 1-10.
- [8] Kim K J, Balaish M, Wadaguchi M, *et al.* Solid-state Li-metal batteries: Challenges and horizons of oxide and sulfide solid electrolytes and their interfaces [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 11(1): 2002689.
- [9] Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries [J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(10): 4303-4418.
- [10] Winter M, Barnett B, Xu K. Before Li ion batteries [J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(23): 11433-11456.
- [11] Li M, Wang C, Chen Z, *et al.* New concepts in electrolytes [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(14): 6783-6819.
- [12] Li J, Ma C, Chi M, *et al.* Solid electrolyte: The key for high-voltage lithium batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(4): 1401408.
- [13] Zhang T, He W, Zhang W, *et al.* Designing composite solid-state electrolytes for high performance lithium ion or lithium metal batteries [J]. *Chemical Science*, 2020, 11(33): 8686-8707.
- [14] Chen R, Qu W, Guo X, *et al.* The pursuit of solid-state electrolytes for lithium batteries: From comprehensive insight to emerging horizons [J]. *Materials Horizons*, 2016, 3(6): 487-516.
- [15] Janek J, Zeier W G. A solid future for battery development [J]. *Nature Energy*, 2016, 1(9): 1-4.
- [16] Danks A E, Hall S R, Schnepf Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis [J]. *Mater Horiz*, 2016, 3(2): 91-112.
- [17] Park R J Y, Eschler C M, FINCHER C D, *et al.* Semi-solid alkali metal electrodes enabling high critical current densities in solid electrolyte batteries [J]. *Nature Energy*, 2021, 6(3): 314-322.
- [18] Lin C, Yan H, Qi C, *et al.* Thermal runaway and gas production characteristics of semi-solid electrolyte and liquid electrolyte lithium-ion batteries: A comparative study [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 189: 577-586.
- [19] Zhu M, Wu J, Wang Y, *et al.* Recent advances in gel polymer electrolyte for high-performance lithium batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 37: 126-142.
- [20] Huang Y, Liu J, Wang J, *et al.* An intrinsically self-healing NiCo||Zn rechargeable battery with a self-healable ferric-ion-crosslinking sodium polyacrylate hydrogel electrolyte [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(31): 9810-9813.
- [21] Baskoro F, Wong H Q, Yen H J. Strategic structural design of a gel polymer electrolyte toward a high efficiency lithium-ion battery [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(6): 3937-3971.
- [22] Sarkar S, Chen B, Zhou C, *et al.* Synergistic approach toward developing highly compatible garnet-liquid electrolyte interphase in hybrid solid-state lithium-metal batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(8): 2203897.
- [23] Yang H, Liu B, Bright J, *et al.* A single-ion conducting UiO-66 metal-organic framework electrolyte for all-solid-state lithium batteries [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(4): 4007-4013.
- [24] Xiao Y, Wang Y, Bo S H, *et al.* Understanding interface stability in solid-state batteries [J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(2): 105-126.
- [25] Ren Y, Mu D, Wu F, *et al.* Novel slurry electrolyte containing lithium metasilicate for high electrochemical performance of a 5 V cathode [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(41): 22898-22906.
- [26] Xu H, Shi J, Hu G, *et al.* Hybrid electrolytes incorporated with dendrion-like silane- Al_2O_3 nanoparticles for high-safety high-voltage lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 391: 113-119.
- [27] Bruce P G, Vincent C A. Steady state current flow in solid binary electrolyte cells [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1987, 225(1): 1-17.
- [28] Suo L, Hu Y S, Li H, *et al.* A new class of solvent-in-salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1481.
- [29] Xu H, He Y, Zhang Z, *et al.* Slurry-like hybrid electrolyte with high lithium-ion transference number for dendrite-free lithium metal anode [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 48: 375-382.
- [30] Kameda Y, Saito S, Umabayashi Y, *et al.* Local structure of Li^+ in concentrated LiPF_6 -dimethyl carbonate solutions [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 217: 17-22.
- [31] Wang J, Yamada Y, Sodeyama K, *et al.* Superconcentrated electrolytes for a high-voltage lithium-ion battery [J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 1-9.
- [32] Drozhzhin O, Shevchenko V, Zakharkin M, *et al.* Improving salt-to-solvent ratio to enable high-voltage electrolyte stability for advanced Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 263: 127-133.
- [33] Bhattacharyya A J, Maier J. Second phase effects on the conductivity of non-aqueous salt solutions: "Soggy sand electrolytes" [J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(9/10): 811-814.
- [34] Kim J K, Scheers J, Park T J, *et al.* Superior ion-conducting hybrid solid electrolyte for all-solid-state batteries [J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(4): 636-641.
- [35] Popovic J, Hasegawa G, Moudrakovski I, *et al.* Infiltrated porous oxide monoliths as high lithium transference number electrolytes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(19): 7135-7140. ■