

# LiTFSI-乙酰胺熔盐与聚丙烯膜 复合的聚合物电解质的研究

陈人杰<sup>1,2</sup> 吴 锋<sup>1,2</sup> 梁宏莹<sup>2</sup> 谢 曼<sup>1</sup>

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081; 2. 国家高技术绿色材料发展中心, 北京 100081)

**摘要:** 二(三氟甲基磺酸酐)亚胺锂  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ , 即 LiTFSI 与乙酰胺形成的新型室温熔盐具有优良的电化学性质和热稳定性。以高强度的聚丙烯多孔薄膜为基体, 制备了这种与熔盐体系复合的新型聚合物电解质, 测试表明其具有良好热稳定性、电导率高等特点, 室温电导率为  $0.27 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ,  $60^\circ\text{C}$  电导率为  $1.46 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

**关键词:** 聚合物电解质; 复合膜; 二(三氟甲基磺酸酐)亚胺锂; 乙酰胺

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)12-0035-03

## Studies on composite polymer electrolyte based on polypropene film and LiTFSI-acetamide molten salt

CHEN Ren-Jie<sup>1,2</sup>, WU Feng<sup>1,2</sup>, LIANG Hong-Ying<sup>2</sup>, XIE Man<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Environment Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. National Development Center of High Technology Green Materials, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The new low-temperature molten salt based on LiTFSI with acetamide has excellent thermal stability and electrochemical properties. A composite polymer electrolyte was prepared by dipping high strength porous-rich polypropene film in LiTFSI-acetamide molten salt. The conductive behavior of this CPE had been evaluated by using AC impedance spectroscopy, and the electrochemical window by cyclic voltammetry. This CPE exhibited not only outstanding thermal stability, but also higher ionic conductivity. The conductivity of CPE is  $0.27 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  at  $25^\circ\text{C}$  and  $1.46 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  at  $60^\circ\text{C}$ .

**Key words:** polymer electrolytes; composite film; LiTFSI; acetamide

低温熔盐是指在常温下由阴阳离子组成的液体, 也称为离子液体<sup>[1]</sup>, 近年来作为新型液态电解质得到广泛关注, 在电池、电容器、晶体管、电沉积等方面得到了一定的应用发展<sup>[2-7]</sup>。而在电池材料的研究中, 集成两类电解质的优良特性, 制备新型复合聚合物电解质的研究方向受到人们的关注, 并取得一些成果<sup>[8-9]</sup>。笔者选用高强度的聚丙烯多孔薄膜, 与二(三氟甲基磺酸酐)亚胺锂与乙酰胺形成的熔融盐复合形成新型聚合物电解质, 并对其电化学性质进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

乙酰胺(PA), 比利时 Acros 公司, 于  $55^\circ\text{C}$  真空干燥 10 h; 二(三氟甲基磺酸酐)亚胺锂(LiTFSI), 99%, 美国 3M 公司, 于  $140^\circ\text{C}$  真空干燥 12 h; 聚丙烯多孔薄膜, 型号 700/74, 英国 SciMAT 公司。

熔融盐电解质和复合聚合物电解质的制备、模具组装均在氩气气氛的手套箱(Labmaster 130, 德国 M. 布劳恩公司)中进行。电化学性质测试使用电化

收稿日期: 2003-09-05

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2002CB21800)和国家基础研究重大项目前期研究专项(2001CCA05000)资助

作者简介: 陈人杰(1976-), 男, 博士生; 吴锋(1951-), 男, 教授, 博导, 研究方向为应用化学与功能材料, 通讯联系人, 010-68912508,

wufeng863@vip.sina.com。

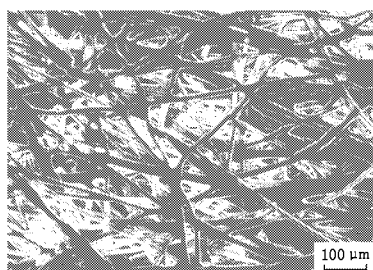
学工作站 (CHI660A, 上海辰华仪器公司) 完成。

## 1.2 制备

在手套箱中将 LiTFSI 与 PA 按摩尔配比称重后混合, 经充分搅拌形成熔融盐电解质。将聚丙烯多孔膜用模具裁成固定尺寸, 在 80℃ 条件下真空干燥 10 h, 取出后在手套箱中将其浸泡于 LiTFSI 与 PA 室温自发形成的液体中。2 天后取出, 薄膜成透明态, 将薄膜表面多余的液体用滤纸吸干, 形成复合聚合物电解质 (CPE), 薄膜吸液率为 217%。实验中, 将同样方法制得的聚丙烯多孔膜浸泡在商业锂离子电池常用的有机液体电解质 (1 mol/L LiPF<sub>6</sub> 在体积比 1:1 的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯混合物) 中, 吸液率为 151%。

## 2 结果与讨论

高强度聚丙烯多孔薄膜是一种具有丰富孔率的纤维交织体, 图 1 显示了该型号薄膜的扫描电镜照片, 由图 1(a) 可知薄膜孔径大于 100 μm, 图 1(b) 显示薄膜成交联网状, 内部孔径大于 10 μm。由于 LiTFSI 与乙酰胺形成的熔盐体系具有较大的阴阳离子, 因此选用该大孔径、高孔隙率的薄膜适于该熔盐体系离子传输。



(a)



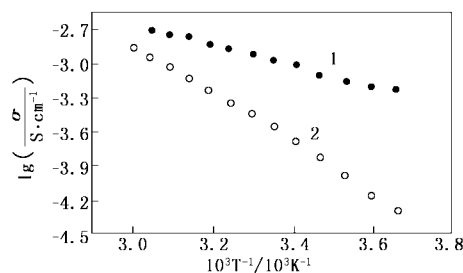
(b)

图 1 多孔聚丙烯薄膜的 SEM 照片

复合聚合物电解质的电导率测量由交流阻抗谱 (频率范围 100kHz ~ 1Hz) 拟合得到。在手套箱中将 CPE 夹于 2 个精抛光的不锈钢阻塞电极间, 组装为试验电池, 密封后从手套箱取出置于恒温箱中, 在

0 ~ 60℃ 区间进行测量。

图 2 给出了复合聚合物电解质体系和添加 LiPF<sub>6</sub> 样品的 Arrhenius 关系图, 可以看出, 复合聚合物电解质的电导率与温度不成线性关系, 而略有弯曲; 添加 LiPF<sub>6</sub> 的样品, 虽然在 0 ~ 60℃ (1 000/T 约为 3.00 ~ 3.66) 测量范围内电导率高于 CPE 体系, 但随着温度的升高, 电导率的增幅明显小于 CPE 体系, 并且 LiPF<sub>6</sub> 有机电解液本身不稳定, 受热易分解为 PF<sub>5</sub> 和 LiF。因此从图 2 可以看出, 在 60℃ LiPF<sub>6</sub> 样品的电导率急剧减小, 并略低于 CPE 体系。比较分析可知, 在整个测量温度范围内, CPE 体系稳定, 室温 (25℃) 电导率为 0.274 × 10<sup>-3</sup> S/cm, 60℃ 电导率为 1.46 × 10<sup>-3</sup> S/cm, 是相同条件下单纯 LiTFSI-乙酰胺熔盐电解质电导率的 1/4, 也低于 LiPF<sub>6</sub> 有机液体电解质, 但 CPE 体系具有良好的热稳定性, 这是优于有机液体电解质的显著特征。



1—LiPF<sub>6</sub>; 2—复合聚合物电解质

图 2 CPE 体系和添加 LiPF<sub>6</sub> 样品的电导率与温度的 Arrhenius 关系 (25℃)

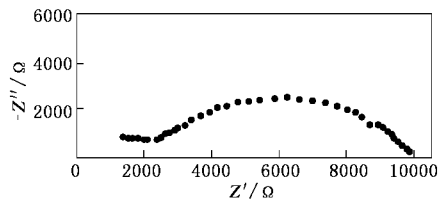
测量聚合物薄膜电解质离子迁移数的方法有交流阻抗法和直流极化法, 由于锂电极表面存在固态电解质 (SEI) 膜, 交流阻抗法得到的是锂离子在 SEI 膜和电解质中迁移的综合结果; 直流极化法由于初始电流值的不确定而难以得到可靠数据。因而笔者采用了二者结合的方法, 用较容易准确测定的体电阻  $R_b$  和界面电荷转移电阻  $R_c$  来代替初始电流  $I_0$ <sup>[10]</sup>:

$$t_+ = \frac{R_b}{\frac{V}{I_\infty} - R_c} \quad (1)$$

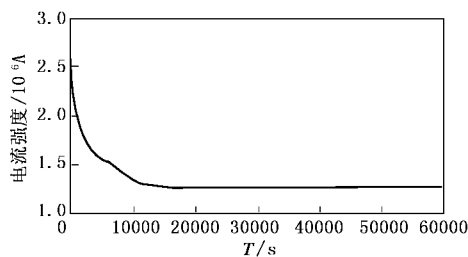
式中  $R_b$  为电解质的体电阻,  $R_c$  为电解质界面电荷转移电阻,  $V$  为施加电压,  $I_\infty$  为稳态电流,  $t_+$  为锂离子的迁移数。

在手套箱中将 CPE 夹于 2 个金属锂片 (99.9%) 间, 组装为试验电池, 密封后从手套箱中取出。首先进行交流阻抗测试 (频率范围 1 ~ 1 × 10<sup>5</sup> Hz, 测量温

度为 25℃), 结果见图 3(a); 然后进行直流极化测试, 施加电压为 20 mV, 测量到电流不随时间变化为止, 结果见图 3(b)。结合两方法的测试数据, 利用 (1) 式, 可求出 CPE 体系的锂离子迁移数为 28.2%。

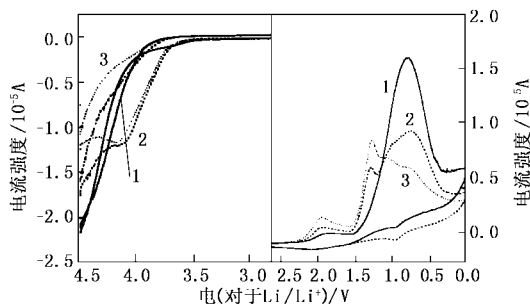


(a) 交流阻抗谱图



(b) 极化电流与时间的关系图

图 3 Li/CPE/Li 电池体系(测量温度为 25℃)



扫描周数 1—1 周; 2—2 周; 3—3 周

扫描速率为 0.1 mV/s, 测量温度为 25℃, 不锈钢薄片为工作电极, Li 箔为参比电极和对电极

图 4 CPE 的循环伏安曲线

CPE 体系的电化学窗口采用循环伏安方法进行测量。将 CPE 夹于精抛光的不锈钢阻塞电极(作为工作电极)和金属锂片电极(作为对电极和参比电极)间, 密封后从手套箱中取出, 在 0~4.5 V 电压范

围内以 0.1 mV/s 的扫描速度进行线性扫描。如图 4 所示, 其氧化峰电位第一周在 3.8 V(对于 Li/Li<sup>+</sup>)附近, 还原峰电位第一周为 0.8 V(对于 Li/Li<sup>+</sup>), 随着扫描周数的增加, 0.8 V 附近的还原峰电流值逐渐减小, 在 1.3 V 处出现一逐渐增大的还原峰电位, 与之相对应的氧化峰电位在第二周、第三周的 4.1 V 附近也出现一氧化峰, 氧化峰电流值逐渐减小, 体系逐渐趋于稳定。随着扫描周数的增加, 氧化峰、还原峰电位分别稳定在 4.1 V 和 0.9 V 左右, 这与纯的 LiTFSI-PA 熔盐体系基本相同。

### 3 结语

采用高强度的聚丙烯多孔膜为基体, 将适宜摩尔配比的 LiTFSI 与乙酰胺形成的室温熔盐对其浸渍形成复合聚合物电解质。该复合聚合物电解质具备了聚合物电解质机械强度高、变形小、易设计的性质, 又具有良好的热学稳定性和高的电导性, 是对工业化聚合物锂离子电池、熔盐电解质和聚合物电解质复合的新型复合聚合物电解质的初步探索。

### 参考文献

- [1] Welton T. [J]. Chem Rev, 1999, 99: 2071 - 2083.
- [2] Papageorgiou N, Athanassov Y, Grätzel M, et al. [J]. J. Electrochem Soc, 1996, 143: 3099 - 3108.
- [3] MacFarlane D R, HUANG J H, Forsyth M. [J]. Nature, 1999, 402 (16): 792 - 794.
- [4] McEwen A B, Ngo H L, Goldman J L, et al. [J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(5): 1687 - 1695.
- [5] Ito Y, Nohira T. [J]. Electrochim Acta, 2000, 45: 2611 - 2622.
- [6] Xu Kang, Ding M S, Jow T R. [J]. J Electrochem Soc, 2001, 148: A267 - A274.
- [7] Song J Y, Wang Y Y, Wan C C. [J]. J Power Sources, 1999, 77: 183 - 197.
- [8] Watanabe M, Mizumura T. [J]. Solid State Ionics, 1996, 86 - 88: 353 - 356.
- [9] Liang Hongying, Li Hong, Wang Zhaoxiang, et al. [J]. J Phys Chem B, 2001, 105: 9966 - 9966.
- [10] 周如琪, 刘庆国, 仇卫华, 等. [J]. 电化学, 1996, 2(1): 41 - 46. ■

## 中国化工信息网改版

中国化工信息中心近日宣布, 酝酿已久的中国化工信息网(www.cheminfo.gov.cn)3.0 全新信息门户网站系统新妆面市。新版中国化工信息网依托中国化工信息中心原有资源优势, 共开设了 9 个频道 40 多个信息服务栏目, 收录信息近 3 000 万条, 使化工行业信息交流有了更加通畅的平台。

改版后的网站系统使用更方便。它为每个常用化工产品建立了一张产品卡片, 用户可以方便地浏览到各个数据库中的信息内容, 不再需要打开多个数据库来检索信息。新系统将海关进出口数据库、化工产品厂家数据库的检索功能进行了重新设计。

新版的交互性更突出。借助庞大的专家队伍, 建立网上论坛, 用户可随时得到专家的帮助。同时确立了基于 XML 标准数据库体系的数据交换功能, 网上数据内容可方便地与企业进行交换, 传递到企业内部网络中。(王武)