

双锂盐凝胶复合电解质的制备及其在锂金属电池中的应用

郭宇翔¹, 黄立强², 王 刚¹, 王宏志¹

(1. 东华大学 材料科学与工程学院 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620; 2. 同济大学 材料科学与工程学院 车用新能源研究院, 上海 201804)

摘 要: 锂金属具有理论比容量高、还原电位低及储量高等优势, 是高能量密度锂离子电池的理想负极材料之一。然而, 传统的液态电解质与锂金属的不相容性极大地限制了其应用。本研究采用原位聚合的方法, 开发了一种与锂金属负极相容性良好的凝胶复合电解质(Gel Complex Electrolyte, GCE)。向该电解质中引入的双锂盐体系可与聚合物组分共同作用, 拓宽了电解质的电化学窗口(5.26 V, 商用电解液的电化学窗口为 3.92 V), 并能够获得较高的离子电导率(30 °C, $1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。锂金属负极表面的形貌表征及元素分析结果显示, 在双锂盐体系的作用下, GCE 表现出对锂金属明显的保护效果, 锂金属负极的体积效应及枝晶生长得到了明显抑制。同时, 匹配商业磷酸铁锂(LiFePO_4)正极材料组装的锂金属全电池也展现出优异的循环稳定性和良好的倍率性能, 在 25 °C 下以 0.2C($1 \text{ C} = 0.67 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)的恒定电流循环 200 圈后, 容量保持率可以达到 92.95%。研究表明, 该 GCE 能有效提高锂金属电池的安全稳定性以及综合的电化学性能, 有望提供一种普适化的准固态电解质设计策略。

关 键 词: 锂金属; 原位聚合; 凝胶复合电解质; 电化学稳定性

中图分类号: TM911 文献标志码: A

Dual-lithium-salt Gel Complex Electrolyte: Preparation and Application in Lithium-metal Battery

GUO Yuxiang¹, HUANG Liqiang², WANG Gang¹, WANG Hongzhi¹

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Institute of New Energy for Vehicles, School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: Metallic Li is one of the ideal anodes for high energy density lithium-ion battery due to its high theoretical specific capacity, low reduction potential as well as abundant reserves. However, the application of Li anodes suffer from serious incompatibility with traditional organic liquid electrolyte. Herein, a gel complex electrolyte (GCE) with satisfactory compatibility with metallic Li anode was constructed *via in situ* polymerization. The double lithium salt system introduced into the electrolyte can cooperate with the polymer component, which broadens electrochemical window of the electrolyte to 5.26 V compared to 3.92 V of commercial electrolyte, and obtains a high ionic

收稿日期: 2022-12-19; 收到修改稿日期: 2023-02-10; 网络出版日期: 2023-03-10

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助(2232021G-12, 2232020A-03, 2232021G-02); 上海市自然科学基金(21520710700); 国家自然科学基金(51903189)

Fundamental Research Funds for the Central Universities (2232021G-12, 2232020A-03, 2232021G-02); Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (21520710700); National Natural Science Foundation of China (51903189)

作者简介: 郭宇翔(1997—), 男, 硕士研究生. E-mail: 18939371679@163.com

GUO Yuxiang (1997—), male, Master candidate. E-mail: 18939371679@163.com

通信作者: 王 刚, 研究员. E-mail: gw8707@dhu.edu.cn; 王宏志, 教授. E-mail: wanghz@dhu.edu.cn

WANG Gang, professor. E-mail: gw8707@dhu.edu.cn; WANG Hongzhi, professor. E-mail: wanghz@dhu.edu.cn

conductivity of $1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 30°C as well. Results of morphology characterization and elemental analysis of Li anode surface show that GCE exhibits obvious protective effect on lithium metal under the condition of double lithium salt system, and volume effect and dendrite growth of Li anode are obviously inhibited. At the same time, the lithium metal full battery, assembled with commercial lithium iron phosphate (LiFePO_4) cathode material, exhibits excellent cycling stability and rate performance. The capacity retention rate of the battery reaches 92.95 % after 200 cycles at a constant current of $0.2C$ ($1C = 0.67 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) at 25°C . This study indicates that the GCE can effectively improve the safety, stability and comprehensive electrochemical performance of lithium-metal battery, which is expected to provide a strategy for universal quasi-solid electrolyte design.

Key words: metallic Li; *in-situ* polymerization; gel complex electrolyte; electrochemical stability

自 2020 年“双碳”目标提出以来,我国正面临一场空前的能源体系改革,中国需要在未来 30 年内完成深度脱碳,绿色能源将逐步强化直至取代传统化石能源的“垄断”地位。作为可再生能源体系的重要组成部分,锂离子电池技术一经问世便吸引了广泛关注^[1-2]。目前,除了作为 3C 电子产品的主要能源器件,锂电池在汽车工业、航空航天和智慧电网等领域中的应用也逐渐增加,对其性能提出了更高的要求^[3-4]。为了获得更持久的续航里程,动力锂电池需要开发能量密度更高的电池系统。其中,具有超高比容量($3860 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)和低还原电位(-3.04 V (vs SHE))的锂金属有望成为下一代高能量密度电池的负极材料^[5-6]。然而,锂金属与有机液态电解质接触时,界面处持续发生副反应,导致锂枝晶不可控生长,刺穿电池内部隔膜,引发短路甚至安全问题。针对这一缺陷,通常考虑使用固态电解质替代液态电解质,提升电池的安全性^[7-9]。但是,其过低的室温离子电导率和较差的界面相容性严重阻碍了进一步发展与应用^[10]。

在此背景下,能够平衡界面接触和离子电导率的凝胶态电解质受到了越来越多的关注。谭双杰等^[11]将阻燃有机磷酸盐固定在具有高机械强度的聚碳酸亚乙烯酯的聚合物基质中,开发了一种不可燃凝胶态电解质,该电解质同时具有高离子电导率和锂离子转移数、不可燃性、高机械强度和良好的电化学相容性等优点。此外,利用原位聚合在电池内部形成的凝胶态电解质具备的低黏度、易处理、润湿能力强等特性,能够充分浸润活性材料,产生理想的界面接触,从而获得良好的离子迁移路径^[12-14]。例如,郭玉国课题组^[15]将传统的醚基单体 1,3-二氧戊环(1,3-Dioxolane, DOL)与 1,2-二甲氧基乙烷(1,2-Dimethoxyethane, DME)混合,商用六氟磷酸锂(Lithium Hexafluorophosphate, LiPF_6)作为锂盐的同时可引发 DOL 的开环聚合,获得了一种可在锂硫

电池和商用正极电池中稳定运行的新型凝胶态电解质。虽然聚醚基聚合物是一种对锂金属负极最稳定的电解质,但其电化学窗口狭窄,室温下离子电导率较低,限制了在高能量密度电池中的应用^[16-20]。 LiPF_6 虽然具有理想的离子电导率和优异的电极相容性,但存在电化学稳定性差的问题^[14, 21-23]。因此,开发综合性能优异的凝胶态电解质,需要选取合适的聚合物主体、锂盐等组分。

为了平衡电导率、高压稳定性及电极相容性之间的关系,本研究开发了一种固液复合的高性能 GCE。采用热引发原位聚合的方法,以聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(Poly(ethylene glycol) Diacrylate, PEGDA)为单体,添加碳酸乙酯(Ethylene Carbonate, EC)和碳酸二乙酯(Diethyl Carbonate, DEC)的混合溶剂,并引入双三氟甲磺酰亚胺锂(Lithium Bis(trifluoromethane)sulfonimide, LiTFSI)和二氟草酸硼酸锂(Lithium Difluoro(oxalato)borate, LiDFOB)作为双锂盐体系与聚合物组分共同作用,在提升电化学性能的同时,进一步增强电解质与锂金属负极间的界面稳定性。

1 实验方法

1.1 GCE 的制备

LiTFSI、LiDFOB、EC 和 DEC(苏州多多化学科技有限公司)均为无水级电池材料。将 EC 和 DEC 试剂按混合,分别称取 LiTFSI 和 LiDFOB 溶于溶剂中,制备的双盐体系电解液(Liquid Electrolyte, LE)为 1 mol/L LiTFSI 和 0.2 mol/L LiDFOB 的 EC/DEC (体积比 1 : 1)溶液。PEGDA($\geq 99\%$, $M_n=400$)和偶氮二异丁腈(Azodiisobutyronitrile, AIBN, 98%)购于上海阿拉丁试剂有限公司。将 PEGDA 与 LE 混合后配制 GCE 的前驱体溶液,PEGDA 的质量分数为 10%、20%、30%。添加质量分数 1%的热引发剂 AIBN,充

分搅拌。PEGDA 前驱体溶液于 70 °C 下加热 2 h, 获得聚合完全的 PEGDA 基凝胶复合电解质, 制得的电解质分别命名为 GCE- x ($x=10, 20, 30$)。上述实验均在无水无氧的手套箱中进行。

1.2 电池的组装

CR2025 型纽扣电池的电池组件(316 不锈钢, SS)、锂金属片(14 mm×0.45 mm, Li)、铝箔(电池级)均购于深圳市科晶智达有限公司。根据不同的测试需求, 在手套箱中分别组装了 SS||SS 电池、Li||SS 电池、Li||Li 电池、Li||LiFePO₄ 电池, 正极材料中的 LiFePO₄、科琴黑、聚偏二氟乙烯(Polyvinylidene Difluoride, PVDF)的投料质量比为 90:5:5, 面容量为 0.67 mAh·cm⁻²。正极极片制备工艺及电池组装流程详见补充材料 S1。

1.3 材料的表征方法

采用美国赛默飞世尔科技公司的 Thermo Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR)分析 PEGDA 单体及其聚合物的官能团与化学结构, 波长范围为 400~4000 cm⁻¹。采用德国布鲁克 AXS 公司的 D2 Phaser 型 X 射线衍射仪(X-Ray Diffractometer, XRD)表征不同聚合物含量的凝胶态电解质的结晶度, 扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim80^\circ$ 。采用北京东方德菲仪器有限公司的 OCA40Micro 接触角测量仪测试不同 PEGDA 含量的前驱体溶液在 LiFePO₄ 电极片表面的接触角。通过日本电子 JSM-7500F 型场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)观察锂金属片截面及表面的微观形貌。使用美国赛默飞世尔科技公司 Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)分析锂金属片表面的元素信息。

1.4 电化学测试

采用线性扫描伏安法(Linear Sweep Voltammetry, LSV)测试电解质的电化学稳定窗口, 电压范围为开路电压(Open Circuit Voltage, OCV)~6 V, 扫速 1 mV·s⁻¹。电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)的频率范围为 10⁻²~10⁶ Hz, 扰动电压为 10 mV。采用计时电流法(Chronoamperometry)测试电解质的锂离子迁移数, 设置电势差为 10 mV, 时间 800 s, 根据公式(1)得到锂离子迁移数:

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_S(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_S R_S)} \quad (1)$$

其中, t_{Li^+} 为锂离子转移数, ΔV 为电势差, R_0 和 R_S 分别为测试前后电极与电解质的界面阻抗值, I_0 和 I_S 分别为初态电流和稳态电流。上述测试均在美国阿

美特克公司的 PARSTAT MC 多通道电化学工作站上进行。

采用武汉蓝电电子股份有限公司的 LAND CT3001A-1U 电池测试平台测试电池的充放电循环性能。

2 结果与讨论

2.1 GCE 的制备及结构分析

本研究以 PEGDA 为单体, AIBN 作聚合反应的引发剂, 同时引入 EC 和 DEC 作为增塑剂, 在 70 °C 合成以交联聚合的聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(p(PEGDA))为骨架结构的凝胶态电解质。聚合反应式如图 1(a)所示, 带有两个活性末端 C=C 基团的 PEGDA 在加入热引发剂 AIBN 后, 加热至 70 °C 时迅速发生分子间均聚。AIBN 的活性链使分子链之间发生相互或内部连接, 最终得到 p(PEGDA)网络骨架结构, 成功利用原位聚合手段在电池内部获得了凝胶态电解质。如图 S1 所示, PEGDA 含量不同的三种前驱体溶液在 LiFePO₄ 正极极片上均表现出良好的浸润性, 这是电解质与电极之间获得良好界面接触的关键。

为了获得离子电导率较高的 GCE, 使用在聚合物中具有高解离度的 LiTFSI 作为锂盐, 同时引入 0.2 mol/L LiDFOB 构筑双盐体系的凝胶网络。LiDFOB 具有良好的溶解度及热稳定性, 特别是在成膜性方面具有突出的优势。碳酸酯类溶剂与锂金属负极接触时, 锂金属表面容易产生大量疏松多孔或树枝状的锂沉积层, 引入 LiDFOB 可以辅助形成不含 HF 成分的固态电解质界面(Solid Electrolyte Interphase, SEI)层, 改善与锂金属负极的相容性。同时, LiTFSI 对金属集流体具有腐蚀作用, 而 LiDFOB 可以钝化铝金属, 缓解 LiTFSI 对集流体的腐蚀作用^[24]。然而, LiDFOB 的单盐电解质表现出比同等浓度的 LiTFSI-LiDFOB 双盐电解质更高的阻抗。如图 S2 所示, 分别使用 1.2 mol/L 的 LiDFOB 和 LiTFSI-LiDFOB 的凝胶电解质组装 Li||LiFePO₄ 电池, LiTFSI-LiDFOB 电池的阻抗明显较小。

现有研究结果显示, LiTFSI 与 LiDFOB 可产生共同作用, 有效提升电解质与锂金属负极的相容性。焦淑红等^[25]利用 XPS 和 FT-IR 等手段发现 LiTFSI 与 LiDFOB 的双盐电解质能够钝化正极的铝集流体, 并且在锂金属负极表面形成稳定的 SEI 层, 以实现锂金属电池的长期稳定循环。以此为基础, 刘越等^[26]采用混合分子动力学模拟研究了 LiTFSI

与 LiDFOB 在锂金属电池中的共同作用机制, 阐释了 LiTFSI 对于 LiDFOB 的保护作用。研究表明, LiDFOB 的 B-O 键相对最弱, 易发生断裂。LiDFOB 会在自由基的作用下迅速分解并与锂金属反应, 产生游离的 Li^0 和硼原子。硼原子插入反应使电解质中的溶剂分子发生分解, 产生的分子碎片会与锂盐分子碎片及硼原子持续反应。而在双锂盐体系中, LiTFSI 优先发生分解, 依靠“牺牲机制”保护 LiDFOB, LiDFOB 的分解速度明显降低。从而减少游离 Li^0 和硼原子的数量, 起到优化 SEI 层、保护锂金属负极的作用。

如图 1(b)所示, GCE-*x* 均为质地均匀且透明的果冻状, 不再具备流动性。为了进一步验证单体聚合, 使用 FT-IR 表征 LE、PEGDA 单体和 GCE-20 的化学结构。如图 1(c)所示, 三个样品均显示 C=O 拉伸振动的典型吸收峰 ($\sim 1726\text{ cm}^{-1}$), GCE 的 1280 cm^{-1} 处的吸收峰对应醚键的反对称和对称伸缩振峰, 表明单体中的 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-$ 在聚合中未被破坏。1095 和 2867 cm^{-1} 位置的峰分别属于 $-\text{COOR}$ 和 $-\text{CH}_2$ 。如图 1(d)所示, PEGDA 的 C=C 键的特征峰位于 $1616\sim 1636\text{ cm}^{-1}$ 处, 而在 GCE 中消失, 表明 PEGDA 已聚合完全^[27]。

由于锂离子仅在 GCE 的非晶区迁移, 因此降低电解质的结晶度有利于提升离子电导率^[28-29]。图 1(e) 为 GCE-*x* 的 XRD 图谱, 三类样品均在 $2\theta=21^\circ$ 处出现唯一的衍射吸收峰, 说明所制备的电解质存在

非晶区并伴随少量微晶。随着 PEGDA 含量升高, 谱峰面积明显增大, 凝胶态电解质的非晶区占比下降, 电解质中的无定形组分含量降低, 不利于离子迁移。

2.2 GCE 的电化学性能及锂金属相容性分析

为研究不同聚合物含量的电解质在电池中与锂金属负极的相容性, 分析 GCE-*x* 电解质的 Li||Li 对称电池在初始状态下的阻抗谱图(如图 S3 所示)。图中 GCE-10 和 GCE-20 电池的界面阻抗值均较小, 分别为 93 和 152 Ω , GCE-30 电池达到了 409 Ω , 表明锂离子在聚合物含量较高的 GCE 中迁移需要克服更大的迁移势垒, 不利于锂离子在界面快速传导。

观察 Li||Li 对称电池在充放电循环测试中的过电势情况, 可知在此过程中离子对向迁移产生的电势差, 进而评估锂的沉积/剥离行为。图 S4 为 GCE-*x* 的 Li||Li 对称电池的电压-时间曲线, 测试温度为 25°C , 电池在比容量 $0.5\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$, 电流密度 $0.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的恒定电流下进行充放电循环, Li|GCE-10|Li 电池的初始过电势为 22 mV, 250 h 后电压升高至 137 mV。GCE-30 对称电池在初始阶段的过电势为 104 mV, 在后续的循环中过电势快速升高, 227 h 达到 509 mV 的峰值后骤降, 表明电池已经发生内部短路。相比之下, GCE-20 电池可以在 30 mV 附近的低过电势下运行, 具有最稳定的电化学性能, 下文将对 GCE-20 电解质进行重点研究。

电解质的离子电导率直接反映了离子在电场中

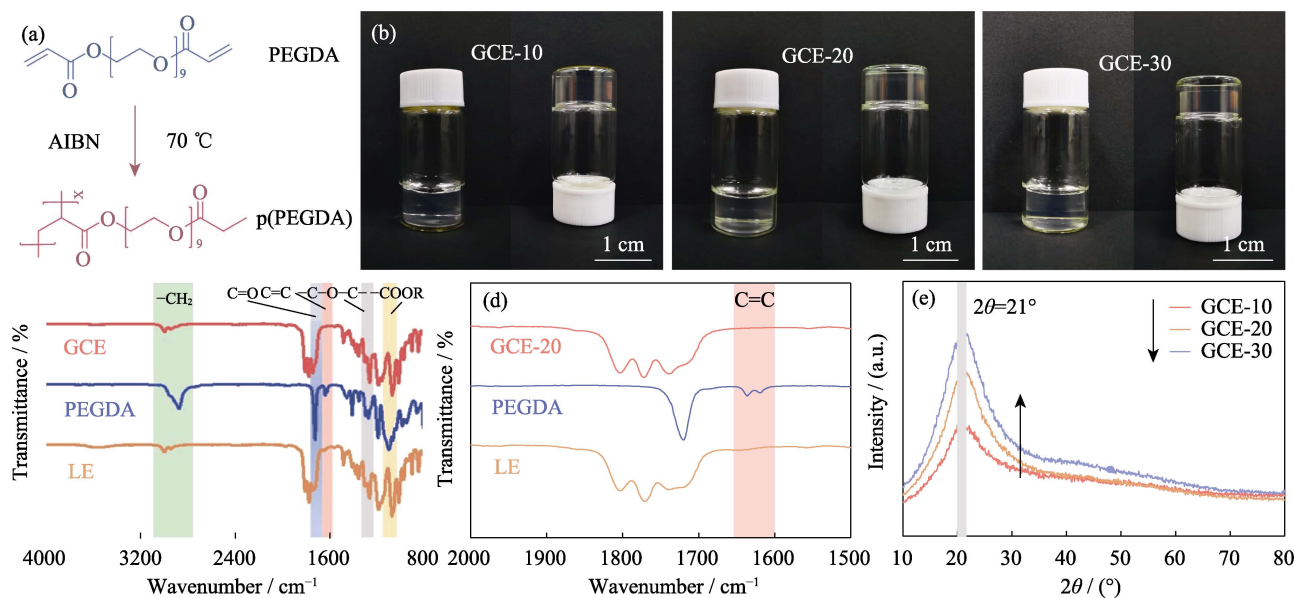


图 1 GCE 的制备及结构分析

Fig. 1 Preparation and structural analysis of GCE

(a) Polymerization reaction of PEGDA; (b) Optical photographs of GCE-*x*; (c, d) FT-IR spectra of GCE-20, PEGDA and LE; (e) XRD patterns of GCE-*x*; Colorful figures are available on website

进行迁移的能力。分别在 60、50、40、30、20、10 和 0 °C 环境中, 测试 LE 和 GCE-20 的离子电导率。如图 2(a)所示, GCE-20 在 30 °C 下的离子电导率为 $1.00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, 当测试温度升高至 60 °C 时, 电导率达到 $1.39 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。这是由于活化能随着测试温度升高而下降, 聚合物链段及锂离子的运动活性增强所导致的, 而聚合物链段的运动速度明显受到温度影响, 因此 GCE-20 凝胶电解质的电导率变化较电解液幅度更大。

提升电池的能量密度需要保证电解质在高工作电压下的稳定性。研究表明, 羰基配位的聚合物基电解质通常具有较宽的电化学窗口, 高工作电压的稳定性良好^[30-32]。图 2(b)显示, GCE-20 电池的 LSV 曲线在 5.26 V 处才开始出现明显波动, 可认为 GCE-20 凝胶电解质的电化学窗口达到 5.26 V。相比之下, 商用电解液的电化学窗口仅为 3.92 V。因此, 该凝胶态电解质在高电压下具有出色的电化学稳定性。

除此之外, 电解质的锂离子迁移数也是衡量锂离子传导能力的指标之一, 定义为单位时间内通过电解质某一垂直于锂离子迁移方向的截面的锂离子数量与通过该截面阴阳离子总和之比。数值越高, 锂离子在离子迁移过程中所占的比例越大, 迁移效率越高。图 2(c)为 Li|GCE-20|Li 电池的计时电流测试曲线, 其中, 插图为该电池测试前后的电化学阻抗的对比。根据公式(1), GCE-20 的锂离子迁移数为 0.21。引入添加剂或者使用无机填料掺杂可以获得

更高的锂离子迁移速率, 这既有利于提高电池的充放电速率, 又可以增强其循环稳定性。

Li|Li 对称电池在充放电过程中, 电解质中的阴阳离子发生对向迁移。充电时, 锂离子向负极迁移, 阴离子向正极迁移, 放电时则相反。因此, 在充放电过程中正负极间的离子浓度梯度与内建电场逐渐升高, 阻碍阴阳离子的对向移动, 导致电池内部出现浓差极化, 造成过电势变化。如图 2(d)所示, Li|GCE-20|Li 电池稳定循环 300 h 后过电势为 46 mV。而 Li|LE|Li 电池在测试过程中产生的过电势明显高于 Li|GCE-20|Li 电池(65~118 mV), 这是因为生长的锂枝晶使内部某些位点发生了软短路。结果表明 GCE-20 电池内部的电化学行为更为理想。图 2(e)为对称电池经历了 10、20、50 及 100 圈循环的 EIS 测试。随着充放电循环次数增加, 电池阻抗出现下降趋势。在此过程中, 电解质与锂金属界面间构筑了稳定的 SEI 层, 界面接触得到优化, 从而使界面阻抗明显下降。

25 °C 时, 分别在 0.2、0.5、1、2、0.2 和 0.5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下对 Li|GCE-20|Li 电池进行 10 次充放电循环。图 2(f)反映了该过程中对称电池的过电势随时间变化的趋势。低电流密度下的过电势很小且能够保持相对稳定, 在流密度升高后, 过电势随之提升, 过程中未出现电压骤增/骤减的现象。

循环后的锂片镀层形貌可以直观地表征电池内

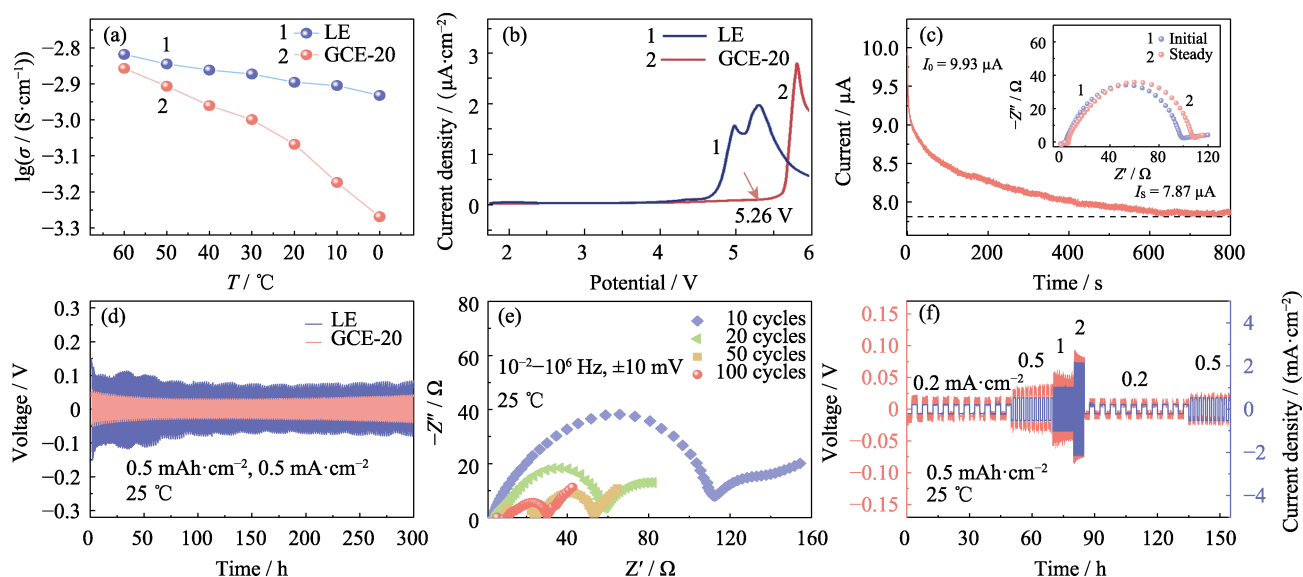


图 2 GCE-20 的电化学性能

Fig. 2 Electrochemical performance of GCE-20

(a) Ionic conductivities of LE and GCE-20; (b) LSV curves of LE and GCE-20; (c) Current-time profile of Li|GCE-20|Li cell with inset showing corresponding Nyquist plots; (d) Voltage-time curves of symmetric Li|Li cells assembled with LE and GCE-20; (e) Nyquist plots of Li|GCE-20|Li cell after cycling; (f) Voltage-time and current density-time curves of Li|GCE-20|Li cell; Colorful figures are available on website

部锂的沉积/剥离行为情况。Li||Li 对称电池在容量 $0.5 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$, 电流密度 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流下充放电循环 100 h 后进行拆解, 通过 FESEM 观察锂金属片截面及表面的微观形貌。如图 3(a, b)所示, 未经处理的原始锂片厚度为 $353 \mu\text{m}$, 且表面平整光滑。液态电解质与锂金属相互作用导致 Li|LE|Li 电池的锂片表面沉积了大量疏松多孔的锂沉积层, 多呈细碎不均匀的苔藓状, 锂金属片的厚度增至 $446 \mu\text{m}$, 出现明显的体积膨胀效应, 并产生了大量枝晶。相比之下, Li|GCE-20|Li 电池内的锂片的厚度为 $391 \mu\text{m}$, 表面沉积层致密均匀, 未出现细碎锂镀层(图 3(c)), 表明该凝胶态电解质可以有效抑制锂金属负极的体积膨胀。GCE-20 中的 LiDFOB 可以辅助形成稳定的 SEI 层以平衡电池内部电势, 通过诱导锂均匀沉积来延缓锂枝晶生长, 从而在一定程度上起到优化锂沉积/剥离行为、保护锂金属负极的作用。

随后, 使用 XPS 表面元素分析探究在 LiTFSI-LiDFOB 双盐体系 GCE 作用下的锂金属负极表面 SEI 层的成分。图 S5 为使用 LE 与 GCE-20 的锂金属负极表面 XPS 图谱。C1s 谱图(图 S5(a, d))主要有 4 个信号峰, 284.8 eV 处对应 C-C/C-H。 286.4 和 289.4 eV 的两个峰分别对应 C-O 和 C=O, 它们主要来源于碳酸酯类溶剂的分解产物(如 ROCO_2 -, ROC -等)。 292.7 eV 处的峰对应 CF_3 , 主要来源于锂盐的分解产物。在 O1s 谱图(图 S5(b, e))中, 531.1 和 532.3 eV 位置的峰分别对应 C=O 和 C-O, C-O 的相对含量明显降低, 这主要与分解产物的含量下降有关。在 LiTFSI 与 LiDFOB 的共同作用下, LiOCH_3 、

$\text{Li}_2\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4$ 等副产物的形成受到限制。此外, 与 LE 不同(图 S5(e)), 在 GCE-20 的 F1s 谱图(图 S5(f))中, 684.5 eV 处为 LiF 的信号峰, LiF 可辅助形成致密稳定的 SEI 层。

2.3 Li||LiFePO₄ 电池的电化学性能分析

LiFePO₄ 具有容量高、循环寿命长、安全性出众等优势, 是一种主流的正极活性材料, 其理论比容量为 $170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 25°C 时, 以 0.2C ($1\text{C}=0.67 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的恒定电流对 Li|GCE-20|LiFePO₄ 电池进行 200 次充放电循环。如图 4(a, b)所示, 首次循环的放电比容量为 $141.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 第 200 圈的放电比容量为 $131.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率达到 92.95%, 单圈容量衰减不足 0.04%。平台电压稳定, 符合 LiFePO₄ 电池的特征。库仑效率作为评估电池循环稳定性的重要指标, 指电池放电容量与同循环过程中充电容量之比。Li|GCE-20|LiFePO₄ 电池的首圈库仑效率为 97.8%, 由于首圈放电过程会形成 SEI 层, 产生部分不可逆容量, 导致首圈库仑效率较低。

此外, 分别以 0.3C 、 0.5C 、 1C 、 1.5C 、 0.5C 倍率的电流对 Li|GCE-20|LiFePO₄ 进行充放电测试, 探究其倍率性能。如图 4(c)所示, 电流倍率为 0.5C 时, 电池的首圈放电比容量为 $160.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。随着电流倍率增大, 电池的放电比容量在可控范围内下降。倍率增至 2C , 首圈放电比容量为 $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。随后, 电流倍率再次返回 0.5C , 首圈放电比容量为 $156.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。相关的电压-容量曲线如图 4(d)所示, 不同倍率下的平台电压稳定, 未造成过电势增大, 电池表现出了良好的倍率性能及可逆性。

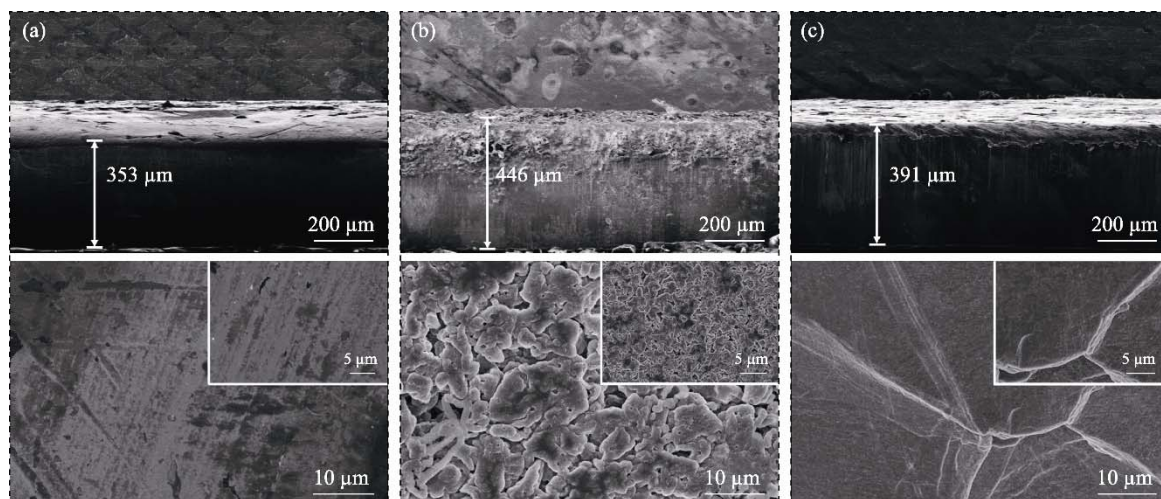
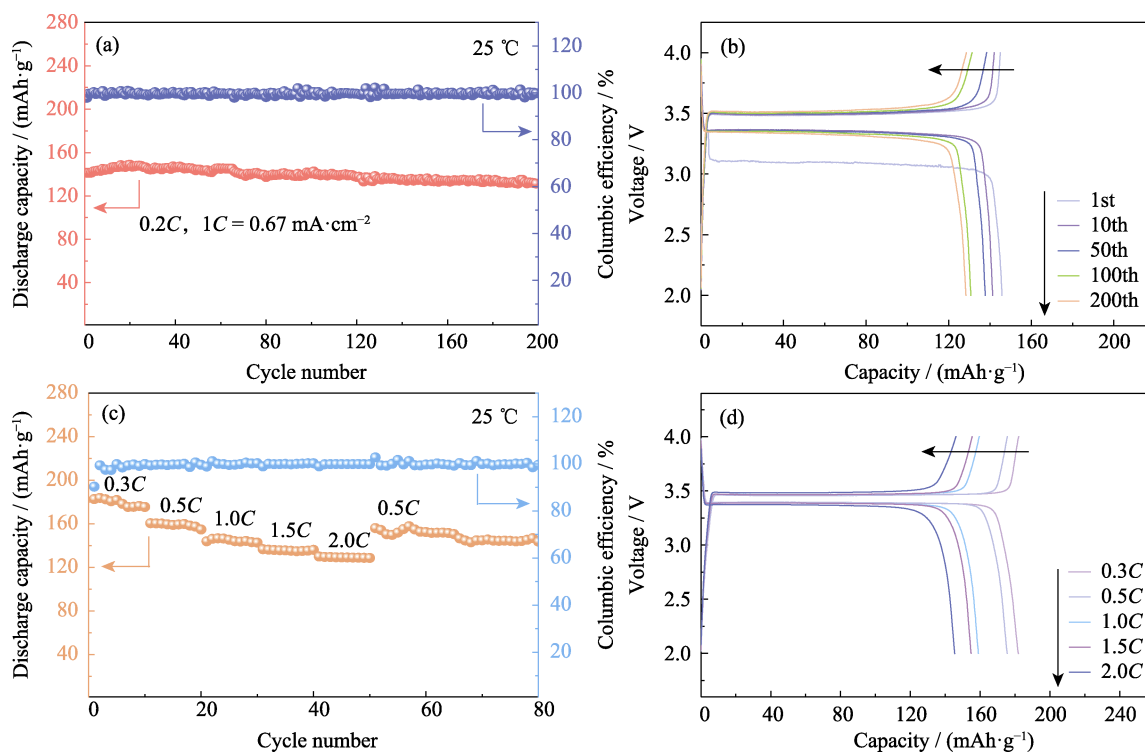


图 3 锂金属的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of metallic Li

Cross-sectional (up) and top-view (down) SEM images of (a) fresh metallic Li and lithium deposition morphology in symmetric Li||Li cells with (b) LE and (c) GCE-20

图 4 Li|GCE-20|LiFePO₄ 电池的电化学性能Fig. 4 Electrochemical performance of the Li|GCE-20|LiFePO₄ cells

(a) Cycling performance and (b) corresponding voltage-capacity curves at 0.2C; (c) Rate performance and (d) corresponding voltage-capacity curves; Colorful figures are available on website

3 结论

研究采用热引发原位聚合的方法, 开发了 PEGDA 基 GCE。对 GCE 进行 FT-IR、XRD 表征分析, 结合电化学测试, 筛选出最优的 GCE 配方。进一步组装电池研究电解质的电化学性能, 并通过观察锂金属的微观形貌及表面元素表征, 分析电解质对于锂金属负极的保护作用, 说明:

1) 原位聚合法制备的 GCE- x ($x=10, 20, 30$) 可以良好地浸润电极片, PEGDA 质量分数为 20% 时, 电解质具有最优的电化学稳定性。

2) 引入 LiTFSI 和 LiDFOB 的双锂盐体系, 可以与聚合物组分形成良好的相互作用, 使电解质获得了宽电化学窗口 (5.26 V) 以及高离子电导率 (30 °C, $1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。同时, 该双锂盐体系可以用于构筑稳定的 SEI 层, 有效保护锂金属负极。

3) 使用 GCE-20 匹配商业 LiFePO₄ 正极材料, 组装的全电池能够在 0.2C 的电流下稳定充放电循环 200 圈, 容量保持率达到 92.95%, 并且表现出良好的倍率性能。

综上所述, 本工作获得了一种安全且电化学性能优异的 GCE, 为开发安全稳定的高能量密度锂金属电池提供了一种有效的解决方案。

补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20220761> 查看。

参考文献:

- [1] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(3): 587.
- [2] ZHAO J, LIAO L, SHI F, *et al.* Surface fluorination of reactive battery anode materials for enhanced stability. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**(33): 11550.
- [3] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, **414**(6861): 359.
- [4] ZHI J, YAZDI A Z, VALAPPIL G, *et al.* Artificial solid electrolyte interphase for aqueous lithium energy storage systems. *Science Advances*, 2017, **3**(9): e1701010.
- [5] JUN K, SUN Y, XIAO Y, *et al.* Lithium superionic conductors with corner-sharing frameworks. *Nature Materials*, 2022, **21**: 924.
- [6] LIU J, BAO Z, CUI Y, *et al.* Pathways for practical high-energy long-cycling lithium metal batteries. *Nature Energy*, 2019, **4**(3): 180.
- [7] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. *Science*, 2011, **334**(6058): 928.
- [8] MAUGER A, JULIEN C M, PAOLELLA A, *et al.* Building better batteries in the solid state: a review. *Materials*, 2019, **12**(23): 3892.
- [9] MANTHIRAM A, YU X, WANG S. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. *Nature Reviews Materials*, 2017, **2**(4): 16103.
- [10] ZHOU D, SHANMUKARAJ D, TKACHEVA A, *et al.* Polymer electrolytes for lithium-based batteries: advances and prospects.

- Chem*, 2019, **5**(9): 2326.
- [11] TAN S J, YUE J, TIAN Y F, *et al.* In-situ encapsulating flame-retardant phosphate into robust polymer matrix for safe and stable quasi-solid-state lithium metal batteries. *Energy Storage Materials*, 2021, **39**: 186.
- [12] ZHAO Q, LIU X, STALIN S, *et al.* Solid-state polymer electrolytes with in-built fast interfacial transport for secondary lithium batteries. *Nature Energy*, 2019, **4**(5): 365.
- [13] ZHOU Z, FENG Y, WANG J, *et al.* A robust, highly stretchable ion-conductive skin for stable lithium metal batteries. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **396**: 125254.
- [14] WILKEN S, TRESKOW M, SCHEERS J, *et al.* Initial stages of thermal decomposition of LiPF₆-based lithium ion battery electrolytes by detailed Raman and NMR spectroscopy. *RSC Advances*, 2013, **3**(37): 16359.
- [15] LIU F Q, WANG W P, YIN Y X, *et al.* Upgrading traditional liquid electrolyte via *in situ* gelation for future lithium metal batteries. *Science Advances*, 2018, **4**(10): eaat5383.
- [16] XU C, SUN B, GUSTAFSSON T, *et al.* Interface layer formation in solid polymer electrolyte lithium batteries: an XPS study. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(20): 7256.
- [17] WEI Z, CHEN S, WANG J, *et al.* Superior lithium ion conduction of polymer electrolyte with comb-like structure via solvent-free copolymerization for bipolar all-solid-state lithium battery. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(27): 13438.
- [18] DI NOTO V, LAVINA S, GIFFIN G A, *et al.* Polymer electrolytes: present, past and future. *Electrochimica Acta*, 2011, **57**(15): 4.
- [19] XUE Z, HE D, XIE X. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(38): 19218.
- [20] MINDEMARK J, LACEY M J, BOWDEN T, *et al.* Beyond PEO-Alternative host materials for Li⁺-conducting solid polymer electrolytes. *Progress in Polymer Science*, 2018, **81**: 114.
- [21] ARAVINDAN V, GNANARAJ J, MADHAVI S, *et al.* Lithium-ion conducting electrolyte salts for lithium batteries. *Chemistry-A European Journal*, 2011, **17**(51): 14326.
- [22] XU K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(23): 11503.
- [23] YANG H, ZHUANG G V, ROSS JR P N. Thermal stability of LiPF₆ salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF₆. *Journal of Power Sources*, 2006, **161**(1): 573.
- [24] LI Q, LIU G, CHENG H, *et al.* Low-temperature electrolyte design for lithium-ion batteries: prospect and challenges. *Chemistry-A European Journal*, 2021, **27**(64): 15842.
- [25] JIAO S, REN X, CAO R, *et al.* Stable cycling of high-voltage lithium metal batteries in ether electrolytes. *Nature Energy*, 2018, **3**(9): 739.
- [26] LIU Y, YU P, SUN Q, *et al.* Predicted operando polymerization at lithium anode via boron insertion. *ACS Energy Letters*, 2021, **6**(6): 2320.
- [27] CAO W, LU J, ZHOU K, *et al.* Organic-inorganic composite SEI for a stable Li metal anode by *in-situ* polymerization. *Nano Energy*, 2022, **95**: 106983.
- [28] CHENG S, SMITH D M, LI C Y. How does nanoscale crystalline structure affect ion transport in solid polymer electrolytes? *Macromolecules*, 2014, **47**(12): 3978.
- [29] JOHANSSON P. First principles modelling of amorphous polymer electrolytes: Li⁺-PEO, Li⁺-PEI, and Li⁺-PES complexes. *Polymer*, 2001, **42**(9): 4367.
- [30] SUN B, MINDEMARK J, EDSTRÖM K, *et al.* Polycarbonate-based solid polymer electrolytes for Li-ion batteries. *Solid State Ionics*, 2014, **262**: 738.
- [31] SILVA M M, BARROS S C, SMITH M J, *et al.* Characterization of solid polymer electrolytes based on poly (trimethylenecarbonate) and lithium tetrafluoroborate. *Electrochimica Acta*, 2004, **49**(12): 1887.
- [32] BARBOSA P, RODRIGUES L, SILVA M M, *et al.* Characterization of pTMCnLiPF₆ solid polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 2011, **193**(1): 39.

补充材料:

双锂盐凝胶复合电解质的制备及其在锂金属电池中的应用

郭宇翔¹, 黄立强², 王 刚¹, 王宏志¹

(1. 东华大学 材料科学与工程学院 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620; 2. 同济大学 材料科学与工程学院 车用新能源研究院, 上海 201804)

S1 电池制备工艺

将 LiFePO_4 、科琴黑与 PVDF 按目标比例混合研磨, 加入溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮 (*N*-Methylpyrrolidone, NMP), 充分搅拌分散, 获得均匀且黏稠的活性物质浆料。使用平板涂敷机在铝箔上进行浆料刮涂, 随后转移至真空干燥箱中, 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 12 h, 将电极片裁切后再次进行干燥, 转移至无水无氧的手套箱内。

依次在负极壳中央放置垫片、弹片和锂金属片, 锂金属片的厚度为 0.35 mm 。随后, 使用移液枪将 GCE 的前驱体溶液滴加在负极片表面中央(添加量为 $50\text{ }\mu\text{L}$), 再依次放置 Celgard 2500 型电池隔膜与正极极片 (Celgard 2500 型电池隔膜购自美国 Celgard 公司)。组装 $\text{Li}||\text{LiFePO}_4$ 电池前, 对正极极片进行称重, 记录活性物质负载量, LiFePO_4 正极的活性物质面载量为 $3.94\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。最后, 在电池封口机上加压封口, 转移至 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 环境中加热 2 h, 引发聚合从而获得凝胶态电解质。为了保证电解质充分浸润 LiFePO_4 极片, 电池组装完毕后需要先静置 1 h。

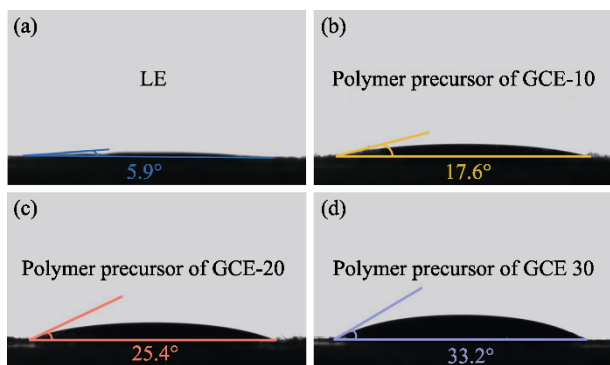


图 S1 聚合物前驱体溶液与正极片的接触角

Fig. S1 Contact angles between polymer precursor solution and cathodes

(a) LE; (b) GCE-10; (c) GCE-20; (d) GCE-30

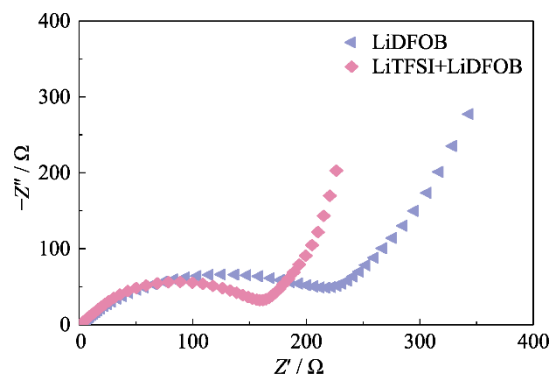


图 S2 不同锂盐 GCE 的 $\text{Li}||\text{LiFePO}_4$ 电池的 Nyquist 谱图

Fig. S2 Nyquist plots of GCE assembled $\text{Li}||\text{LiFePO}_4$ cells with different lithium salt

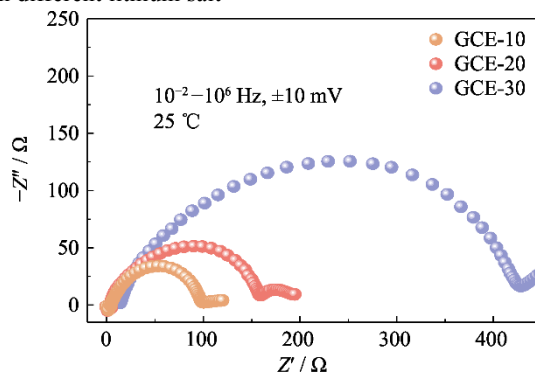


图 S3 GCE-x 电解质 $\text{Li}||\text{Li}$ 对称电池的 Nyquist 谱图

Fig. S3 Nyquist plots of symmetric $\text{Li}||\text{Li}$ cells assembled with GCE-x electrolytes

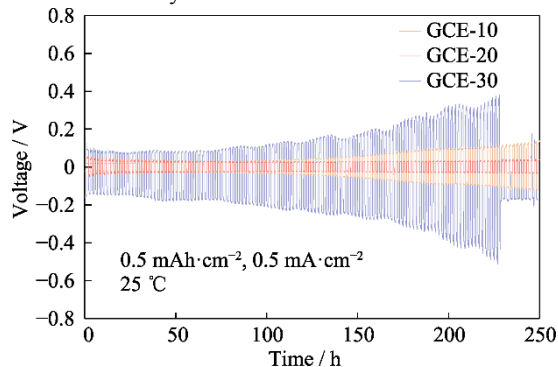


图 S4 GCE-x 电解质 $\text{Li}||\text{Li}$ 对称电池的电压-时间曲线

Fig. S4 Voltage-time profiles of symmetric $\text{Li}||\text{Li}$ cells assembled with GCE-x electrolytes

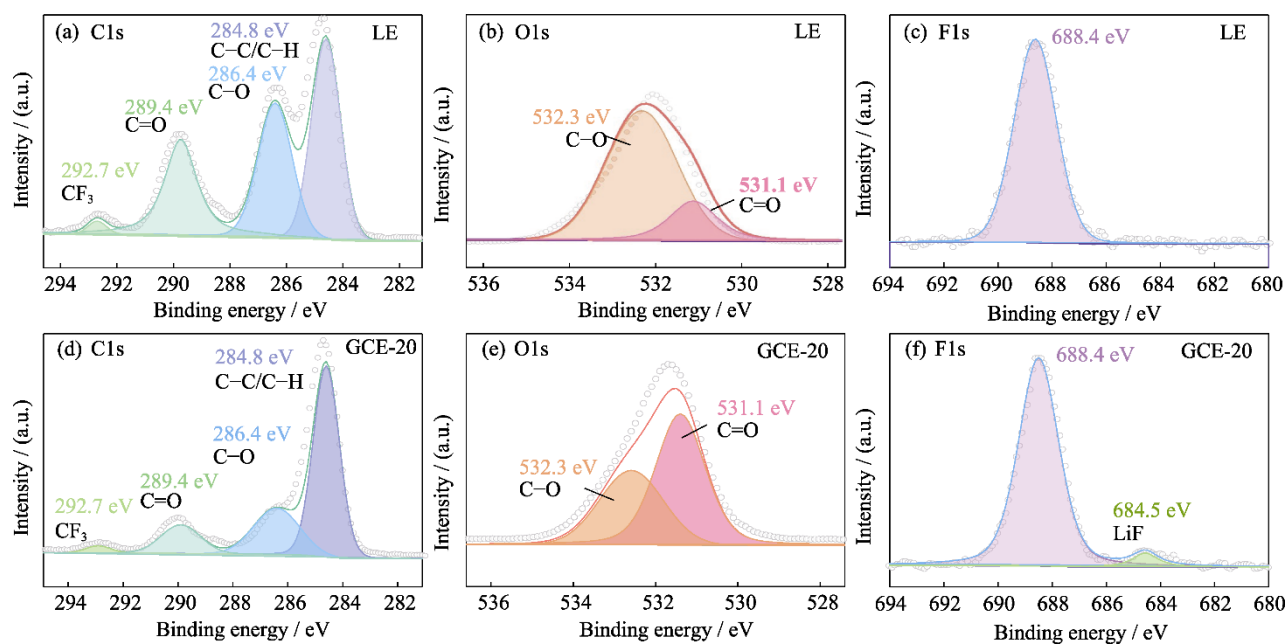


图 S5 Li||Li 对称电池中的锂金属负极表面 XPS 谱图

Fig. S5 XPS spectra of metallic Li anode in symmetric Li||Li cells

(a, d) C1s, (b, e) O1s, (c, f) F1s XPS spectra of metallic Li anode with (a-c) LE and (d-f) GCE-20