

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

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

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。

1990年Sony公司率先推出采用具有较低嵌锂电位的碳材料(嵌锂电位约为 0.2V vs. Li/Li^+)为负极、正极选用具有高嵌锂电位和嵌锂容量的过渡金属氧化物,如层状 LiCoO_2 、 LiNiO_2 以及尖晶石结构的 LiMn_2O_4 等,不仅提高了电池的安全性能和循环性能,而且大大降低成本。但是这种锂离子电池也不是完美的,它依然存在着内部短路、漏液和燃烧等安全隐患^[19]。因此,研究与开发以聚合物电解质取代液体电解质的聚合物锂离子二次电池成为一种必然的选择。

1. 2 聚合物锂二次电池简介

聚合物锂离子电池是在液态锂离子电池基础上发展起来的新一代高比能电池体系,是用固态或凝胶态的聚合物电解质替代液态电解质。与液态锂离子电池相比,聚合物二次锂电池在几何形状、安全性与环境保护问题等方面都具有明显的优势:在形状方面,由于没有自由流动的电解液,聚合物二次锂电池可以根据产品需要,做成任何形状的电池,而且电池可弯曲变形,最大可以弯曲 90° ;在安全特性方面,聚合物二次锂电池采用了聚合物作电解质材料,不会产生漏液污染与燃烧爆炸,减少了安全上的隐患^[20]。1994年美国Bellcore公司公布了一种聚合物锂离子电池的原理专利^[21],1999年日本率先实现了聚合物锂离子电池的商业化,其后日本、欧洲、美国以及中国在内的多家公司相继投入到聚合物锂离子电池的开发和生产中,并在移动电话、笔记本电脑等领域得到应用。从此聚合物锂离子电池的发展进入了一个崭新的阶段。

尽管聚合物锂离子电池的研究进展很快,已经有大批量的成品电池生产,但是从国内外对聚合物锂离子电池的研究来看,现有的聚合物锂离子电池的性能仍不够理想。与液态锂离子电池相比,聚合物锂离子电池存在如下主要问题:(1) 高倍率放电性能欠佳;(2) 低温性能差;(3) 化成时可能出现的气胀问题,使包装工艺复杂;(4) 对聚合物电解质的导电机理,电极/聚合物电解质接口性质及聚合物与电解质相互作用等基础问题的研究还不够深入。

聚合物电解质电导率低是导致高倍率充放电性能和低温性能差的主要原因,而且聚合物电解质在化成过程中又可能发生氧化或分解而引起气胀现象。因此,提高聚合物锂离子电池性能的关键在于研制具有良好性能的聚合物电解质。

1.3 聚合物电解质概述

1.3.1 聚合物电解质的发展

聚合物电解质最早于 1973 年由 Fenton 等开始研究, 后来 Wright 等发现聚环氧乙烷(PEO)与碱金属盐形成配合物(PEO-MX), 有较高的离子导电性^[22]。1975 年 Feullade 和 Perche 又发现聚环氧乙烷(PEO)和聚偏氟乙烯(PVDF)等聚合物的碱金属盐配合物具有离子导电性, 并制成了聚丙烯腈(PAN)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的离子电导膜^[23], 1979 年 Armand 等把这类聚合物用于制造电池^[24]。从此以后, 人们在聚合物电解质的组成、性能、应用以及合成开发新型聚合物电解质等方面进行了广泛的研究^[25]。目前, 已开发的聚合物电解质有 PEO 基、PMMA 基、PVDF 基和 PVC(聚氯乙烯)基等^[26-29], 在这类聚合物基础上形成的共聚物电解质有偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚物[P(VDF-HFP)]和丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯的共聚物[P(AN-MMA-ST)]等。目前, 聚合物电解质已广泛应用于电子产品和汽车用锂离子电池、光电化学太阳能电池、燃料电池以及超级电容器等电化学器件中。

最早的聚合物电解质是指由大分子量的聚合物本体和金属盐所构成的复合体系, 聚合物链上含有能与金属盐离子发生配位作用的给电子基团。后期的聚合物电解质也指可以包含有各种有机或无机添加剂的复合聚合物电解质。

聚合物电解质作为电池中的一个重要组成部分, 根据锂离子电池的性能要求和聚合物锂二次电池的现状, 从实用角度出发应尽可能满足以下要求:

- (1) 较高的离子电导率。为了达到液态电解质锂离子电池 mA/cm^2 数量级的放电能力, 聚合物电解质必须具有至少 $10^{-3} \text{ S}/\text{cm}$ 数量级的电导率。
- (2) 较高的锂离子迁移数。大多数现有电解质体系(包括液态电解质和聚合物电解质)的迁移数都小于 0.5, 即锂离子对电导率的贡献不足一半。
- (3) 良好的热力学稳定性。聚合物电解质的热稳定性是保证电池安全充放电的必要条件。在电池充放电过程中, 电池内部会产生热量, 造成局部过热, 可能导致聚合物电解质的融化和分解, 甚至造成电池短路。且考虑到电池的操作

温度，也必须具有一定的热稳定性。

- (4) 良好的电化学稳定性。电化学稳定性也是表征聚合物电解质的一个重要参数。不稳定的电解质会导致不可逆反应和电池容量的衰减。通常要求聚合物电解质的电化学稳定窗口至少为 4.5 V。
- (5) 对电子传输绝缘并且有一定的机械强度。聚合物电解质在电池中除了起电解质的作用，还充当着电池的隔膜，这就要求它具有足够的机械强度来隔离正负极，防止电池内部短路。
- (6) 具有良好的锂/聚合物电解质接口稳定性。由于高活性的金属锂可与聚合物电解质发生反应，在表面形成钝化膜。钝化膜会阻碍电解质/电极接口电荷的转移，导致电池的可充性衰退。
- (7) 无污染，成本低廉，以利于市场开发。

但是，目前的聚合物电解质还没有一种可以同时达到上述的条件，用聚合物电解质制作全固态锂电池基本属于实验室阶段，要进行商品化大规模生产，还有待进一步开发和研究。近年来，人们主要集中于保持其力学性能的前提下提高室温电导率。

1.3.2 聚合物电解质的分类

聚合物电解质按其物理形态可分为：固态聚合物电解质(solid polymer electrolyte, SPE)，凝胶聚合物电解质(gel polymer electrolyte, GPE)两大类。

1.3.2.1 固态聚合物电解质(SPE)

固态聚合物电解质是由聚合物和锂盐构成的，通过将聚合物和锂盐同时溶解在一种有机溶剂中，然后将所得的溶液涂成薄层，再除去有机溶剂，即可得到固体 SPE。因此不含增塑剂的聚合物电解质也可以看作是无机离子溶于聚合物这种特殊的溶剂中，与一般的溶剂相比，聚合物这种溶剂是干态的，不具有流动性，要使盐溶于聚合物中并形成均匀的溶液，聚合物与盐之间必须存在相互作用。若聚合物中含有电子施主如氧原子，硫原子或氮原子等，它们能同盐中的阳离子相

互作用形成晶态聚合物——无机盐络合物。

目前研究得最多的 SPE 基体材料是最早提出的高分子化合物——聚氧乙烯(PEO)，其分子链中的醚氧基团与 Li^+ 离子形成络合物^[30, 31]。此外，聚合物分子链中含有 $-\text{NH}-$ ^[32]， $-\text{CN}$ ^[33, 34]， $-\text{C}=\text{C}-\text{OH}$ ^[35]等官能团的高分子材料也可作为 SPE 的基体材料。

聚氧乙烯(PEO)与锂盐复合电解质是研究得最早也是较为成熟的聚合物电解质。PEO分子量可达 5×10^6 ，结晶度为 80%，在PEO-MX络合物中PEO作为离子传导物质，MX作为电荷载流子源。其导电原理是：PEO高分子链的醚氧原子与碱金属盐的阳离子形成配位络合物，碱金属盐同时解离为电荷载流子。通过聚合物中非晶部分的近程链断运动，迁移离子与极性基团不断发生络合与解络合过程，从而实现离子的迁移，因而具有一定的离子电导率。

PEO/MX在室温时具有较高的结晶度，离子电导率很低通常只有 10^{-5}S/cm ，只有在高于PEO晶体融化温度时其电导率才有较显著的提高，这是因为离子传导主要发生在聚合物电解质的非晶区，所以为了提高固态聚合物电解质的离子电导率，许多工作集中研究常温下为无定型态的聚合物。为了抑制PEO类材料的结晶，人们采用了多种物理和化学方法，主要包括以下几种：

(1) 共聚

共聚的目的是降低PEO的结晶性，提高电导率^[36]。另外通过共聚引入与PEO兼容的化学组分，可抑制相分离。共聚的方式可以有嵌段共聚、无规则共聚、交替共聚和接枝共聚等。主要引入的共聚对象包括：聚对苯类、聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、聚甲基丙烯酸酯以及聚丙烯酰胺等^[37-39]。他们与PEO形成共聚物电解质的电导率大小顺序如下： $\text{PAAM} > \text{PAA}$ (聚丙烯酸) $> \text{PMA}$ (聚甲基丙烯酸酯)。把低分子量的PEO接枝到大分子主链形成梳状结构的接枝聚合物是获得非晶态聚醚的另一种有效途径，侧链可以作为聚合物与锂盐的络合位。共聚后的PEO结晶度下降，其离子电导率可以提高两个数量级，达到约 10^{-3}S/cm ^[40]。

(2) 共混

共混可以综合多种聚合物的优点，得到机械性能和电化学性能俱佳的聚合物电解质。例如PEO与室温下完全无定形的大分子聚磷腈(MEEP)共混制备的电解质，电导率可以达到 10^{-5}S/cm ，远高于PEO-锂盐电解质的电导率^[41]。Chung等^[42]

将常用的偏二氟乙烯—六氟丙烯共聚物与亲水性聚 1,2-亚乙基乙醇(PEG)共混,得到多孔聚合物基质,增加PEG含量,电导率也随之增加。

(3) 交联

锂离子在聚合物中的运动是由于高分子链段的部分蠕动引起的,显然高晶化程度的高分子材料不利于电导率的改善,与共聚一样,交联也是一种有效减少晶区比例的方法^[43-45],还可以提高电解质的机械性能。交联聚合物、嵌段共聚物、梳状无定形的高分子材料都被用来作为高分子骨架材料使用。交联可以通过物理交联、化学交联等方式。物理交联是由于分子间存在相互作用力而形成的。当温度升高或长时间放置后,作用力会减弱从而导致链分解。化学交联是通过化学键的形成而产生的交联,不受温度和时间的影响,热稳定性好。一般化学法使用的交联剂有异氰酸酯、三氯氧磷、硅氧烷、环氧树脂。在交联剂中加入量不多或采用柔软交联剂时,交联聚合物的链段运动受影响不大,但其碱金属聚合物的机械性能和室温下的离子电导率可明显改善。

(4) 加入无机纳米材料

最初把无机纳米材料掺入聚合物电解质中是为了改善其力学性能及工作温度,后来发现无机纳米材料对聚合物电解质的电导率有一定的影响,研究发现电导率的提高主要是由于无机纳米材料与锂离子的相互作用导致聚合物电解质中富增塑剂相的 T_g 降低引起的。PEO基SPE的早期工作是加入导电陶瓷,包括具有高比表面积 ZrO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、二氧化硅、玻璃纤维、晶相和无定形铝土^[46-52]等。另外,具有高比表面积、表面易于改性、三维孔道结构的微孔、介孔分子筛近年来逐步成为研究的热点。分子筛在聚合物锂离子电池中主要用作无机粉末填料,通过在SPE体系中添加适量的分子筛粉末,能够显著改善固态聚合物电解质的机械性能、离子导电性以及接口稳定性能。席靖宇等^[53]将 SiO_2 、 Al_2O_3 、 SO_4^{2-}/ZrO_2 、层状材料蒙脱土等引入PEO基SPE中并与ZSM-5、MCM-41、HMS和SBA-15等介孔分子筛无机填料做对比。实验结果表明,分子筛ZSM-5的加入对PEO基固态聚合物电解质的室温离子电导率和锂离子迁移数 T_{Li^+} 等提高的贡献最大。随后的离子导电机理研究证明,ZSM-5同时可以通过三种途径提高 T_{Li^+} 。许金梅等^[54]对介孔分子筛SBA-15进行表面甲基修饰后,加入到PEO基固态聚合物电解质中,使室温电导率高于加入未修饰SBA-15的复合聚合物电解质,且使用

FTIR发射光谱技术研究了聚合物电解质的离子导电机理。

(5) 加入增塑剂

加入小分子量的增塑剂,可以有效降低聚合物体系的 T_g ,增加非晶区域,提高离子电导率,是目前提高聚合物电解质的室温电导率的最直接的方法。所用的增塑剂应具有较大的介电常数以促进盐的解离,要与聚合物具有良好的兼容性,在应用温度范围内蒸汽压低,不易挥发,对电极材料及电化学反应有良好的兼容性。常用的增塑剂有PC(碳酸丙稀酯),EC(碳酸乙烯酯),以及低分子量的聚乙二醇(PEG)等。但是增塑剂加入同时也会降低聚合物电解质的机械强度,为工业生产带来一定的难度。

由于增塑剂的加入,聚合物电解质的电导率可以高于传统的高分子固体电解质的电导率上限,这就需要从新的角度探索聚合物固体中的离子传输机理及聚合物的结构,由此产生了凝胶聚合物电解质的概念。

1.3.2.2 凝胶聚合物电解质

为了提高聚合物电解质的离子电导率,1975年,Feuillade发现^[55,56],在使用碱金属盐的质子惰性溶液塑化聚合物时,碱金属盐的有机溶液被陷于聚合物基体。这种混合物最终成为具有离子导电性的聚合物凝胶,阳离子的迁移主要发生在液化的凝胶中,其离子电导率接近于液态电解质,达到 10^{-3} S/cm 的数量级。此类电解质的制备简单,首先将一定量的有机溶剂、聚合物、增塑剂和锂盐加热直至成为透明的粘性高分子溶液。然后在光滑的惰性基体表面流延成膜。有机溶剂挥发后所得的聚合物膜就成为凝胶聚合物电解质。

由于凝胶型电解质的离子电导率就目前条件而言,最接近实用,并且采用的高分子基体材料为通用高分子,如PVdF、PVC、PAN、PVP、PMMA等,价格便宜、材料易得,适于批量生产,是一个诱人优点。因此现在有很多学者从事此类电解质的研究工作。其中,由于聚偏二氟乙烯(PVdF)或其共聚物具有很好的强度和很高的稳定性,研究得较多,特别是偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(P(VdF-co-HFP))比PVdF均聚物的结晶度低,可以吸收更多的电解液,因此近年来受到的关注最多。工业生产使用的即是PVdF-HFP聚合物电解质,以Bellcore技术为代表,其技

术关键是聚合物中的增塑剂的抽提和电解液对聚合物的溶胀。低沸点的溶剂如乙醚，甲醇用来抽提出聚合物中的增塑剂DBP(邻苯二甲酸二丁酯)，并在聚合物膜中留下大量的微孔用于吸收电解液，而浸入液态电解液量越大，膜的离子电导率越高，在 100 °C，液态电解液的含量达到 60 %时，试样的离子电导率可达 $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}^{-1}$ 。因此，现在对PVdF体系GPE的研究主要集中在PVdF-HFP共聚物上，而且在已经产业化的聚合物锂离子电池中绝大部分都是采用PVdF基凝胶聚合物电解质^[57]。

增塑剂主要是高沸点的碳酸酯类化合物，如碳酸乙烯酯(ethylene carbonate, EC)、碳酸丙烯酯(propylene carbonate, PC)、碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)等。增塑剂可以降低聚合物基体的结晶度，而且聚合物基体中大量增塑剂的存在，可以促使锂盐的离解，从而改善Li⁺离子的迁移性能。

对这类凝胶电解质而言，普遍存在的缺点是：(a) 力学性能差。由于这些凝胶电解质中有机小分子溶剂含量高，使这些电解质至多可作成自支撑膜。大多呈浆糊状，很难算真正意义上的固体材料。(b) 性能稳定性差。高分子凝胶电解质放置一段时间后，会由于溶剂的挥发使电导率下降。围绕如何克服这些缺点，人们进行了大量的研究工作。比如，采用交联高分子作基体来提高力学性能；用不挥发的增塑剂代替PC或EC等^[58]；以及采用互穿网络高分子(IPN)作基体^[59]。

但是由于有机溶液易挥发、热稳定性能差，有机增塑剂的加入使聚合物电解质与锂负极的接口稳定性降低，影响电化学器件的使用寿命；当电池在大电流密度、短路或者较高温度环境下使用时，聚合物电解质中的有机溶剂挥发引起电池壳体鼓胀甚至爆裂，带来使用过程中的安全隐患，不利于其高温工作性能。因此，开发电导率高、无挥发性组分、热稳定性能好的增塑体系对改善电化学器件的性能具有重要意义。

1.4 离子液体概述

离子液体(Ionic liquid)又称室温熔融盐(Room temperature molten salts)，是指一些熔点低于室温或接近室温的离子化合物。它们在室温或邻近温度下呈液态，其中只存在游离的阴、阳离子，无电中性分子。

最早关于离子液体的研究可以追溯到 1914 年。Sugden 等报导了第一个在室温下呈液态的盐类：硝基乙胺[EtNH₃]NO₃，其熔点为 12 °C，但是由于没有发现合适的应用领域，因此并未引起人们的注意。其中只存在游离的阴、阳离子，无电中性分子。在 20 世纪 40 年代，美国得克萨斯州的化学家 F. H. Hurley 和 T. P. Wier 在实验中偶然的合成了 AlCl₃ 型室温离子液体^[60]，但由于该类型的室温离子液体对水、空气不稳定，极大的限制了它的使用范围。直到 1992 年 Wilke 和 Zaworoko^[61]在 1, 3-二烷基咪唑盐类离子液体基础上，将氯铝酸盐离子液体中对水和空气敏感的氯铝酸根置换为 BF₄⁻、PF₆⁻和 NO₃⁻等阴离子，开辟了室温离子液体研究的新阶段。同传统的氯铝酸盐室温离子液体相比，这一类新型的室温离子液体具有对水和空气稳定、种类多样等优点，非常适合于作为化学研究的反应介质，大大扩展了氯铝酸盐室温离子液体的应用范围，引起了人们的广泛关注，近年来相关的研究日益活跃。2003 年 BASF 公司宣布利用离子液体进行两阶段净化工艺获得成功，标志这离子液体大规模工业应用时代的到来^[62]。

1.4.1 离子液体的种类

离子液体种类繁多，从理论上讲改变不同的阳离子/阴离子组合可设计合成许多种离子液体，北爱尔兰 Queen's 大学离子液体研究中心主任 Seddon 估计，可以组合出 10¹⁸种离子液体，而传统的分子溶剂只有 600 多种。不过当前研究的离子液体数量还远不及预测的多。

目前已知的离子液体，根据阳离子的不同，离子液体主要可以分为四类：烷基取代的咪唑离子，包括 N,N-二烷基取代 [RR'im]⁺ 离子和 2 或 4 位被取代的 [RR'R''im]⁺ 离子；烷基取代的吡啶离子 [Rpy]⁺；烷基季铵离子 [NR_xH_{4-x}]⁺；烷基季磷离子 [PR_xH_{4-x}]⁺ 等^[63]。其中，烷基取代的咪唑离子研究最多，如 1-乙基-3-甲基咪唑离子 [EMIM]⁺，1-丁基-3-甲基咪唑离子 [BMIM]⁺。

根据阴离子不同，可将室温离子液体分为两大类：一是卤化盐/AlCl₃，称为氯铝酸型离子液体，这种室温离子液体的组成不固定，且对水极其敏感，要完全在真空或惰性气氛下进行处理和应用，质子和氧化物杂质的存在对该类室温离子液体中的化学反应有决定性的影响。另一类室温离子液体是非氯铝酸型离子液

体, 也被称为新室温离子液体, 同传统的氯铝酸离子液体相比较, 这一类新型的室温离子液体具有对水和空气稳定、种类多样等优点, 非常适用于做反应介质。其阳离子多为烷基取代的咪唑离子 $[\text{RR}'\text{im}]^+$, 阴离子主要有 BF_4^- , PF_6^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- , SbF_6^- , ZnCl_3^- , SnCl_3^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)^{2-}$, $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$, $\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$, $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$, CF_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , CH_3SO_3^- 等^[64], 这类阴离子是碱性或者中性的。

1.4.2 离子液体的特性

(1) 电导率高。

离子液体的室温离子电导率一般在 10^{-3} S / cm 左右, 其大小与离子液体的粘度、分子量、密度以及离子大小有关。其中粘度的影响最明显, 粘度越大, 离子导电性越差。相反, 密度越大, 导电性越好。

(2) 电化学窗口宽。

离子液体电化学稳定电位窗口对其电化学应用也非常重要。大部分离子液体的电化学稳定电位窗为 4 V 左右, 这与传统的分子溶剂相比是比较宽的, 这也是离子液体的优点之一。一般认为阳极上发生的反应是阴离子的氧化反应, 而在阴极发生的则是咪唑阳离子的还原反应。

(3) 热稳定性好。

离子液体的热稳定性与组成它的阳离子和阴离子有关, 分别受杂原子碳键和杂原子氢键的限制。多数含氟阴离子的咪唑盐离子液体在较高的温度下仍然很稳定, 如 BMIPF_6 在 $433 \text{ }^\circ\text{C}$ 才开始分解^[65], 这一性质较水和有机溶剂来说显示了巨大的优势, 在实际应用中可以提供十分宽泛的温度操作范围。

(4) 无显著的蒸汽压, 无可燃性, 无着火点。

离子液体中, 阴阳离子间的作用力虽然相对较弱, 但是仍比一般分子溶剂中的分子间作用力大得多, 因而具有极低的蒸气压, 这是它与有机溶剂相比最明显的优势。而且从安全的角度而言, 离子液体的不可燃性是其在电池及精细有机合成中应用的一大优点。

(5) 特殊的溶解性能。

离子液体属于非质子型溶剂，有较高的离子环境，可以减少溶剂化效应和溶剂解现象。许多无机、有机盐能溶解于离子液体中，且能达到较高的浓度。离子液体对于许多无机和有机化合物都是很好的溶剂，也能使聚合物溶解。与其它物化性质一样，离子液体的溶解度性质也可以通过精选阴、阳离子加以调变。阳离子的影响可以调变杂原子上的烷基；阴离子的影响可由水在含有不同阴离子的[BMIM]⁺离子液体中的溶解性为例加以分析，CF₃COO⁻，CF₃SO₃⁻是高度水溶性的，而PF₆⁻，(CF₃SO₂)₂N⁻则与水形成两相混合物。

1.5 离子液体聚合物电解质

由于离子液体具有高导电性，电化学窗口宽，在较宽的温度范围内不挥发和不易燃，对环境友好等优点，因此离子液体作为电池和电化学电容器等器件的电解质和增塑剂具有十分诱人的应用前景。目前其应用形式主要为两类：其一是直接用做液态电解质^[66-80]；其二是将室温离子液体引入聚合物中复合得到离子液体聚合物电解质^[81-101]。特别是后者，更为引人注目。

由于离子液体复合的聚合物电解质兼备离子液体和聚合物电解质的优点，电导率高、力学性能较好，而且在较宽的温度范围内由于不存在溶剂挥发现象，使得电池的安全性和稳定性都将得到进一步提高。开发这类新型的离子液体/聚合物电解质，有望解决传统电解质所存在的一些问题，引起了人们的极大兴趣。

1.5.1 离子液体聚合物电解质的分类

离子液体/聚合物电解质大致可以分为两类：

- (1) 含离子液体的聚合物电解质，即离子液体分子与聚合物分子之间无化学键作用，实质是离子液体增塑固态聚合物形成的固态溶液；
- (2) 在聚合物分子链上引入离子液体结构，而得到的离子液体/聚合物电解质。

1.5.1.1 含离子液体的聚合物电解质

(1) 聚合物膜含离子液体

G. Cheruvally^[102]等将用电纺丝技术制备的PVdF-HFP膜浸渍在两种含有相应锂盐的离子液体中制成离子液体聚合物电解质膜, 所制备的膜在 25 °C 时其电导率可以达到 2.3×10^{-3} S/cm, 电化学稳定窗口可以达到 4.5 V。

(2) 离子液体与聚合物电解质直接混和

该类物质制备方法相对简单, 研究较多。J. Fuller 等^[82]分别把亲水的 EMIBF₄(1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐)和疏水的 BMIPF₆(1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷盐)掺入到 P(VdF-HFP)中, 直接混合制得离子液体/聚合物电解质凝胶, 室温电导率大于 10^{-3} S/cm。W. Ogihara 等^[83]研究了一种聚合物锂离子电池用电解质。将含碱金属的离子液体直接与 PAMPSLi(聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)锂盐)混合, 形成聚合物凝胶, 研究了其离子电导率和 Li⁺自扩散系数。在聚合物含量较低时, 该凝胶的室温电导率达到 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ S/cm。

(3) 单体在离子液体中进行聚合

为获得高导电性的聚合物电解质, A. Noda 等^[84]研究了具有高电导率的室温离子液体 EMIBF₄ 和 BPBF₄(N-丙基吡啶-四氟化硼), 并进行了乙烯基单体在其中的原位聚合。只有 HEMA (甲基丙烯酸羟乙酯) 能与以上离子液体形成网状聚合物电解质, 当 mBPBF₄: mHEMA = 6: 4 时, 其电导率在 30 °C 可达 10^{-3} S/cm 以上。

1.5.1.2 聚合物分子上引入离子液体结构的聚合物电解质

在单体或齐聚物中引入离子液体的结构(通常为阳离子), 直接得到离子导电性高分子电解质, 还可以在其中再掺一些无机盐以提高导电率。Ohno等^[103, 104]在一系列文章中研究了这一类聚合物电解质。然而这类普遍存在的问题是: 尽管合成的可聚合的离子液体单体的电导率较高, 但聚合后电导率下降太多。在后来的研究中, 他们在可聚合的具有离子液体结构的单体中, 引入氧化乙烯单元, 当对应阴离子为TFSI时, 聚合后可得到橡胶状固体, 这种聚合物在 30 °C 时的电导率可达到 10^{-4} S/cm 以上, 而且与单体相比, 电导率下降不多^[87]。Watanabe等^[95]利用乙

烯基单体在离子液体中的原位聚合, 得到所谓的“离子胶”SPE。他们将兼容性好的乙烯基单体在室温离子液体[EMIm]TFSI中进行自由基原位聚合, 得到了一系列新型SPE。不同的乙烯基单体在该离子液体中聚合后产物的性能不同, 有的出现相分离, 有的兼容性很好能够形成“离子胶”, 而有的则完全不能聚合。当甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体在存在少量交联剂的情况下, 于该离子液体中聚合时, 可以得到自支撑、柔软和透明的SPE膜。这种“离子胶”的玻璃化转变温度随离子液体EMITFSI摩尔含量的增加而下降, 而且PMMA和[EMIm]TFSI表现出完全兼容的二元体系。其离子电导率与温度的关系满足VTF方程, 室温下的电导率甚至接近 10^{-2} S/cm。

1.5.2 离子液体聚合物电解质的应用现状

1.5.2.1 双嵌式熔盐电池

S. Tait等^[79]曾对有机AlCl₃型离子液体电解液在双嵌式熔盐电池(DIME电池)中的应用进行了研究。采用价廉易得的石墨作电极材料,避免使用任何有机溶剂和挥发性物质,且电池可以在放电状态下自组装。DIME电池的性能尚未得到优化, 但它的出现为离子液体在电池中的应用提供了证据。

J. Fuller 等^[82]将离子液体凝胶聚合物电解质用于双极 DIME 电池中。将BMIPF₆-P(VDF-HFP)凝胶聚合物作为电解质, 阴极、阳极都用石墨, 构成单极或双极电池, 虽然二者的充放电效率分别仅为 60 %和 40 %, 但开路电压分别为 3.77 V 和 7.86 V, 说明该离子液体凝胶聚合物电解质可适用在双嵌式熔盐电池中, 这也是优于液态电解质的特点。

1.5.2.2 双电层电容器

A. Lewandowski 等以 PAN、PVdF、PVdF-HFP、PEO、PVA、PMMA为基体, 将离子液体 三氟甲基磺酸 1-乙基-3-甲基咪唑 (1-ethyl-3-methyl-imidazolium triflate) 作为离子源和增塑剂, 环丁砜(sulpholane)也用为增塑剂加入到聚合物电

解质钟, 直接混合制备了一系列离子导电的聚合物电解质, 进而组装并测试了一系列双电层电容器^[105]。该类聚合物电解质最大室温电导率达 16 mS/cm, 单位质量比电容最高达 230 F/g。该体系的优点之一是各组分不挥发, 提高了电容器的安全性能。

1.5.2.3 光电池

离子液体在光敏电化学系统如染料敏化光电池(DSC)这一领域中也显示出优良的性能。传统的光电池中使用的电解液易挥发, 与水或氧气相互作用, 影响了光电池的性能。将离子液体作为电解液使用在 DSC 中, 有利于克服以上缺点, 同时提高了该体系的热稳定和化学稳定性能^[106]。K. Suzuki 等^[93, 107]等做了一系列工作, 其中以琼脂糖(agarose), 天然多糖(natural polysaccharide)和 1-烷基-3-甲基咪唑盐(1-alkyl-3-methyl-imidazolium salts), 制备了聚合物电解质, 所制备的凝胶机械性能良好, 应用在准固态染料敏化光电池中, 其光电转化效率在光密度为 $100 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ 下达 2.93 %。由于该电解质不挥发、不漏液, 电池的耐久性和机械性能也得到提高。

1.5.2.4 燃料电池

聚合物电解质膜燃料电池正在开发之中, Nafion膜因其稳定性好、导电率高、机械性能优良得到广泛应用^[94], 不过在高温特别是超过 100 °C, 会因水的挥发而导致电导率下降。D. Marc等^[81]用Nafion膜浸渍无挥发性的离子液体所制备的 805EW DOW-H⁺膜在温度超过 200 °C仍很稳定。因此, 将离子液体作为电解液使用在膜燃料电池中, 有利于提供Nafion膜的热稳定性和化学稳定性。

1.5.2.5 锂离子电池

由 Li⁺与室温熔盐共存构成的液态和凝胶态电解质, 可作为锂离子电池的不易燃的电解质, 有望替代传统的有机溶液增塑型电解质, 提高锂离子电池的使用

温度范围，延长使用寿命以及降低安全隐患。

离子液体用于锂离子电池的研究正日趋深入。其中对咪唑类阳离子型离子液体的研究相对较多，但是由于咪唑类阳离子型离子液体的还原电位太高(1 V, vs Li/Li⁺)^[70]，在锂离子嵌入碳或锂负极的过程中，离子液体已被还原；且该类离子液体的还原产物不能在电极表面形成性能优良的 SEI 膜，因此不能直接用于碳或锂为负极的锂离子电池中^[67, 68]。

目前，解决方法主要有：

(1) 对咪唑类离子液体的结构进行改性，降低其还原性^[72, 108]；

增加烷基的链长及取代烷基数量都可以降低其还原性。Seki等^[108]用含有不同烷基(甲基-辛基)的咪唑离子液体制备聚合物电解质，对其电池性能进行了研究，结果表明随着烷基链长的增加离子电导率降低，但是电池的充放电性能得到提高，尤其烷基链的碳原子超过 6 个时，LiCoO₂为正极，Li为负极充放电 100 周后容量可以维持到 110mAh/g。Hayashi^[72]等合成了以 1, 2-二乙基-3, 4(5)-二甲基咪唑为阳离子，双三氟甲基磺酰亚胺为阴离子的离子液体，以LiTFSI为锂盐，应用于Li/LiCoO₂电池中，充放电容量可达到 100 mAh/g。

(2) 在电解质中加入某些添加剂使负极表面形成性能稳定的保护膜^[73-78]；

EC, VC, ES, SOCl₂等有机添加剂可以在咪唑阳离子之前先在石墨负极表面还原形成稳定的保护膜，防止离子液体与石墨负极的进一步反应。Holzapfel等^[73]研究发现当 5%的VC加入到含有 1M LiPF₆的EMI-TFSI中时，此电解质在SFG44 石墨负极上表现出良好的循环性能，充放电 100 周后没有发生明显的容量衰减，且可逆容量在 350m Ah/g左右，且与其它添加剂如ES, 丙稀腈相比，添加VC时，电池表现出最好的性能。

(3) 选用适宜的负极材料，其中锂的理论脱嵌电位大于 1 V (vs. Li/Li⁺)^[66, 69]。

比如可以用Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄作为负极，用于这种材料的电压为 1.5 V vs. Li/Li⁺，而比如EMIMBF₄，阴极极限电位在 1.1V vs. Li/Li⁺，因此可以用于咪唑为阳离子的离子液体中。H. Nakagawa 等^[69]将 EMIBF₄ 与 LiBF₄ 混合，制得二元室温熔盐(即室温离子液体)LiEMIBF₄，然后将交联的聚氧乙烯 PEO 加入其中，形成凝胶聚合物电解质(GLiEMIBF₄)，并组装了 Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ / LiEMIBF₄ / LiCoO₂ 电池和Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ / GLiEMIBF₄ / LiCoO₂ 电池。LiEMIBF₄ 和

GLiEMIBF₄ 均在 350 °C 时仍具有较好的热稳定性, 两者的电导率均达到 10⁻³ S/cm, 后者的容量较小, 可能是 GLiEMIBF₄ 的内阻较大和离子迁移较慢所致, 但循环 50 次后其容量并未明显衰减。

(4) 一些阴离子的存在可以抑制咪唑, 吡咯等阳离子的还原。

Joon-Ho Shin 等的一系列研究工作^[101, 109-111]证实了离子液体在TFSI存在下在锂金属表面可以形成稳定的钝化层, 防止离子液体的进一步反应, 从而可以用于锂二次电池。他们将室温离子液体 PYR₁₃TFSI(N-甲基-N-丙基吡咯-二(三氟甲基磺酰)亚胺)加入到 P(EO)₂₀LiTFSI(聚氧乙烯-二(三氟甲基磺酰)亚胺锂)中, 形成离子液体聚合物电解质, 并研究了其在 Li/LiFePO₄ 电池的应用。结果表明, 此种聚合物电解质在 40 °C 时, 电导率达到 0.6 × 10⁻³ S/cm。该锂离子电池在 240 次循环后容量保持率达 86 %, 500 次循环后仍显示优良的可逆循环性能。而且该 Li/LiFePO₄ 电池在 40 °C 的大电流放电性能明显优于传统的锂金属-聚合物电解质(无溶剂)电池系统, 可高达 1.52 × 10⁻³ A/cm²(2C)。从而说明, 离子液体的加入将大大改善锂金属-聚合物电池在适宜温度下的电化学性能。

Yeon Hwa Kim 等^[112, 113]将不同的离子液体BMIMBF₄, BMICF₃SO₃, BMITFSI 加入到P(EO)₂₀LiTFSI制成不同的电解质, 对其电导率、循环性能等进行了研究和比较, 所合成的聚合物电解质电化学稳定窗口可以达到-1.0 V 到 4.5 V (vs Li/Li⁺)的范围, 且在氧化还原反应中表现出了很好的可逆性。随后^[102], 他们使用电纺织技术制备了含有LiBF₄, BMIMBF₄和LiTFSI, BMIMTFSI的聚合物电解质, 其中含有LiTFSI, BMIMTFSI表现出更好的性能, 此种电解质 25 °C 时电导率可以达到 2.3 × 10⁻³ S/cm, 且在Li/LiFeO₄电池体系中放电容量可以达到 149 mAh/g(0.1C)。

综上所述, 离子液体复合的聚合物电解质兼备离子液体和聚合物电解质的优点, 作为一类新型聚合物电解质, 在染料敏化光电池、燃料电池、双电层电容器、锂聚合物电池等器件中展示了良好的应用前景, 有望解决传统电解质所存在的一些问题。

1. 6 聚合物电解质的离子导电模型^[114]

聚合物电解质的结构比较复杂,导电机理较难理解。另外聚合物为弱电解质,离子解离后形成离子对、三合离子及多合离子等。目前提出的模型主要有以下几种:阿仑尼乌斯(Arrhenius)理论、VTF方程(Vogel-Tamman-Fulcher)、动态键渗透模型(Dynamic Bond Percolation Model:DBPM)^[115]、自由体积模型和有效介质理论(Effective Medium Theory:EMT)^[116]。

从上述机理中,阿仑尼乌斯理论是描述离子在聚合物电解质中运动的最常见到,在说明聚合物导电率的时候常采用典型的 $\log\sigma/T$ 曲线,该理论认为导电离子被束缚在聚合物链中,所以在聚合物中的运动需要活化能,该理论适用于离子运动速度较快的导体。

VTF 方程 Arrhenius 方程形式上是一样的。通常用来将电导率与温度的关系联系起来:

$$\sigma(T) = AT^{0.5}e^{-(B/T-T_0)}$$

其中 $\sigma(T)$ 为温度 T 时的离子电导率, T_0 为基准温度(reference temperature),可认为近似为 T_g , B 为常数,与简单的活化过程无关,但是它具有能量的量纲。由于它是基于电解质在溶剂中发生全部解离而提出的,因此与扩散系数有关。高于 T_0 时,热运动导致离子发生松弛和迁移,因此 T_g 越低,离子的运动和松弛越快,电导率相对而言要更高。该过程认为离子的迁移是通过聚合物链段的半无规运动实现的,而聚合物链断则提供自由体积,允许离子发生扩散,可以简单地解释离子传导现象。

自由体积模型认为离子的迁移需要自由体积,该体积与聚合物链断、离子类型、压力等有关^[117]。但是它与微观结构无关,不能解释极化、离子对、溶剂化强度等对电导率的影响。实验结果发现,自由体积还与过程有关,再引入适当的2个参数,考虑压力对电导率的影响,这样VTF的形式基本上不变^[118]。

动态键渗透模型则是考虑局部的动力学过程而提出的简单模型,它考虑了化学相互作用,认为离子在连续不断更新的位置发生跳跃迁移,跳跃的几率随聚合物链的迁移而调整,其优点在于可处理多个不同的粒子如阴离子、阳离子等。

有效介质理论阐明了电导率的增加是由于电解质/填料接口空间电荷层的存在,将复合电解质看作由离子导电的聚合物主体和分散的复合单元组成的准两相体系。

1.7 本论文的主要研究内容和设想

目前,全世界对环境和能源问题的关注已极大促进了环境保护和能源的合理利用,而对于当前使用的锂离子电池而言,开发电化学性能优良和安全性好的电解质材料一直是发展的重点。而目前普遍使用有机溶剂如 EC 等作为增塑剂,有机增塑剂因其易挥发、热稳定性能差,且有机增塑剂的加入使聚合物电解质与锂负极的界面稳定性降低,当电池在大电流密度、短路或者较高温度环境下使用时,聚合物电解质中的有机溶剂挥发引起电池壳体鼓胀甚至爆裂,带来使用过程中的安全隐患,影响化学电源的使用寿命。由于离子液体具有较高的离子电导率、电化学窗口宽、不易挥发、不燃烧、热稳定性能好、环境友好等优良特性,将室温离子液体引入聚合物中复合得到的离子液体/聚合物电解质,兼具离子液体和聚合物电解质的优点,而且由于不再有溶剂挥发和漏液等现象,使得电池的安全性和稳定性都将得到进一步提高。目前对于以离子液体直接用作电解液的液态锂离子电池的研究较多,但是对于离子液体聚合物电解质的研究较少,且在我国研究起步较晚,研究较少。且深入开展有关聚合物电解质的制备、结构及其电化学性能的基础与应用基础研究,对于推动国内聚合物锂二次电池的发展将具有重要的理论与现实意义。

基于以上思考,本论文开展了以下研究:

1. 将BMIMPF₆分别加入到PVdF-HFP-LiPF₆和PEO-LiTFSI中,制备了离子液体聚合物电解质,通过电化学阻抗谱、直流电位阶跃、循环伏安扫描、线性电位扫描以及SEM、XRD、DSC等方法对聚合物电解质的电导率、电化学稳定窗口、锂离子迁移数、晶相成分变化等进行了较系统地表征和研究。
2. 运用FTIR透射和发射光谱监测了未添加和添加BMIMPF₆的聚合物电解质在室温和高于室温时其结构的变化,并结合SEM、XRD、DSC等实验技术探讨了离子液体添加量、以及温度的改变对聚合物结构和聚合物电解质电导率的影响,进而探索聚合物电解质离子导电机制。
3. 以 SBA-15 为无机填料,制备了复合聚合物电解质,与未加填料的聚合物电解质相对比进行了金属锂/聚合物电解质界面性质,与电极相容性以及充放

电等性能的研究，探讨了分子筛在其中的影响。

参考文献:

- [1] 雷永泉等. 新能源材料 [M]. 天津出版社, 2000.
- [2] 陈立泉. 锂离子电池中的物理问题 [J]. 物理, 1998, 27(6): 354-357.
- [3] K. Murata. An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 1995, 43(13-14): 2177-2184.
- [4] M. Broussely, G. Atchadale. Li-ion batteries and portable power sources prospects for the next 5-10 years [J]. *J. Power Sources*, 2004, 136: 386-394.
- [5] 董华, 几类高比能储氢锂材料的应用基础研究 [D]. 武汉大学博士论文, 2004.
- [6] M. Majima, T. Tada, S. Ujiie, E. Yagasaki, S. Inazawa, K. Miyazaki. Design and characteristics of large-scale lithium ion battery [J]. *J. Power Sources*, 1999, 81-82: 877.
- [7] B. Scrosati. Recent advances in lithium ion battery materials [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 1509-1512.
- [8] Oliver, M, Gies P. J, Pandalwar. S. L. Polymer gel electrolyte [J]. *J. Power Sources*, 1998, 70: 289.
- [9] 吴宇平, 万春荣, 姜长印等. 锂离子二次电池 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002, 2-5.
- [10] 杨遇春. 二次锂电池进展 [J]. 电池, 1993, 23(5): 230-233.
- [11] N. Goldenfield. Dynamics of dendritic growth [J]. *J. Power Source*, 1998, 26(1-2): 121-128.
- [12] Zon-Ichiro Takohara, Kiyoshi Kanamura. Historical development of rechargeable lithium batteries in Japan [J]. *Electrochim. Acta*, 1993, 38(9):1169-1177.
- [13] S. Tobishima, M. Arakawa, T. Hirai, J. Yamaki, Ethylene carbonate-based electrolytes for rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 1989, 26(3-4): 449-454.
- [14] Y. Geronov, P. Zlatilova, B. Puresheva, M. Psaquali. Behaviour of the lithium electrode during cycling in nonaqueous solutions [J]. *Journal of Power Sources*. 1989, 26(3-4), 585-591.
- [15] V. R. Koch. Status of the secondary lithium electrode [J]. *Jouranl of Power Sources*, 1981, 6(4): 357-370.
- [16] R. A. Huggins. Materials science principle related to alloys of potential use in rechargeable lithium cells [J]. *Journal of Power Sources*, 1989, 26(1-2): 109-120.
- [17] M. Armand. in *Materials for Advanced Batteries* [M]. New York: Plenum Press, 1980, 145.
- [18] J. J. Arborn, Y. L. Barberio. Lithium intercalation cells without metallic lithium $\text{MO}_2/\text{LiCoO}_2$ and $\text{WO}_2/\text{LiCoO}_2$ [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, 134 (3): 638-641.

- [19] S. Gopal, R. Ramchandran, R. S. A. Agnihotry. Polyvinyl butyral based solid polymeric electrolytes: Preliminary studies [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1997, 45: 17-25.
- [20] 王占良. 锂离子电池用聚合物电解质应用基础研究 [D]. 天津大学博士论文, 2003.
- [21] N. Shmutz, Caroline, Shokoohi, et al. Method of making a laminated lithium ion rechargeable battery cell [P]. USP5470357. 1995.
- [22] D. E. Fenton, J. M. Parker, P. V. Wright. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide) [J]. *Polymer*, 1973, 14(11): 589-594.
- [23] P.V. Wright. Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide) [J]. *J Br Polym*, 1975, 7(5): 319-327.
- [24] M. B. Armand, J. B. Chabagno, M. J. Duclot. Poly-ethers as solid electrolytes. Elsevier. Fast ion transport in solids [C]. New York: Elsevier, NY, 1979: 131-136.
- [25] 吴宇平, 戴晓兵, 马军旗等. 锂离子电池-应用与实践 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 268-269.
- [26] T. Osaka, X. M. Liu, M. Nojima. Acetylene black/PVDF gel electrolyte composite electrode for and electric double layer capacitor [J]. *J Power Sources*, 1998, 74(1): 122-128.
- [27] O. Borodin, G. D. Smith, R. Douglas. Force Field Development and MD Simulations of Poly(ethyleneoxide)/LiBF₄ Polymer Electrolytes [J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107(28): 6824-6837.
- [28] C. Capiglia, N. Imanishi, Y. Takeda, et al. Poly(ethylene oxide) LiN(SO₂CF₂CF₃)₂ Polymer Electrolyte [J]. *J Electrochem Soc*, 2003, 150(4): A525-531.
- [29] G. B. Appetecchi, J. Hassoun, B. Scrosati. PEO-Based Electrolyte Membranes II. All solid-state Li/LiFePO₄ polymer batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2004, 170(1-2): 63-72.
- [30] G. B. Appetecchi, D. Zane, and B. Scrosati. PEO-Based Electrolyte Membranes Based on LiBC₄O₈ Salt [J]. *J Electrochem. Soc.*, 2004, 151(9): A1369-1374.
- [31] G. B. Appetecchi and S. Passerini, Poly(ethylene oxide)-LiN(SO₂CF₂CF₃)₂ Polymer Electrolytes [J]. *J Electrochem. Soc.*, 2002, 149(7): A891-897.
- [32] Ten-Chin Wen, Yu-Lin Du and Mohanlal Digar. Compositional effect on the morphology and ionic conductivity of thermoplastic polyurethane based electrolytes [J]. *European Polymer Journal*, 2002, 38(5): 1039-1048.
- [33] T. C. Wen, H. H. Kuo, A. Gopalan. Studies on Composite Electrolytes Composed of Thermoplastic Polyurethane and Polyacrylonitrile [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(9): 2958-2963.
- [34] Jingze Li, Xuejie Huang, and Liquan Chen, X-Ray Diffraction and Vibrational Spectroscopic Studies on

- PAN-LiTFSI Polymer Electrolytes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147(7): 2653 -2657.
- [35] R. A. Silva, G. Goulart Silva and M. A. Pimenta. Micro-Raman study of poly(ethylene glycol) electrolytes near phase segregation compositions [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46 (10-11): 1687-1694.
- [36] D. J. Wilson, C. V. Nichlos, R.H.Mobbs. Synthesis of block copolymers based on oxyethylene chains and their use as polymer electrolytes [J]. *J. Br polym J.*,1990. 22: 129-134.
- [37] W. Wieczorek, K. Such, Z. Florjanczyk, et al. Application of acrylic polymer in blend-based polymeric electrolytes [J]. *Electrochimica Acta.*, 1992, 37(9): 1565-1567.
- [38] C. Silvestre, , S. Cimmino, E. Martuscelli, et al. Poly(ethylene oxide)/poly(methyl methacrylate) blends: Influence of tacticity of poly(methyl methacrylate) on blend structure and miscibility [J]. *Polymer*, 1987, 28(7): 1190-1199.
- [39] Y. Aihara, J. Kuratomi, T. Bando, et al. Investigation on solvent-free solid polymer electrolytes for advanced lithium batteries and their performance [J]. *J. Power. Sources*, 2003, 114(1): 96-104.
- [40] 刘长生, 过俊石, 谢洪泉. 聚氧化乙烯-聚氧丙稀-聚苯乙烯多嵌段聚合物的力学和导电性能研究 [J]. *高分子材料与工程*. 1998. 14(3): 130-132.
- [41] E. Morales, J. L. Acosta. Conductivity and electrochemical stability of composite polymer electrolytes [J]. *Solid State Ionics*, 1998, 111(1-2): 109-115.
- [42] N. K. Chung, Y. D. Kwon, D. Kim. Thermal, mechanical, swelling, and electrochemical properties of poly(vinylidene fluoride)-co-hexafluoropropylene/poly(ethylene glycol) hybrid-type polymer electrolytes [J]. *J. Power Sources*, 2003, 124(1): 148-154.
- [43] I. J. Lee, G. S. Song, W. S. Lee, et al. A new class of solid polymer electrolyte: synthesis and ionic conductivity of novel polysiloxane containing allyl cyanide groups [J]. *J. Power Source*, 2003, 114(1): 320-329.
- [44] N. Yoshimoto, Y. Tomonaga, M. Ishikawa, et al. Ionic conductance of polymeric electrolytes consisting of magnesium salts dissolved in cross-linked polymer matrix with linear polyether [J]. *Electrochim Acta*, 2001, 46: 1195-1200.
- [45] M. Armand, M Gauthier, T. Takahashi, High Conductivity Solid Ionic Conductors-Recent Trends and Applications[J], World Scientific. Singapore, 1989, 114.
- [46] W. Wieczorek, K. Such, H. Wycislik, et al. Modification of crystalline structure of PEO polymer electrolytes with ceramic additives [J]. *Solid State Ionics*, 1989, 36 (3-4): 255-257.
- [47] W. Wieczorek, K. Such, J. Przyluski, et al. Blend-based and composite polymer solid electrolytes [J]. *Synthetic Metal*, 1991, 45(3): 373.

- [48] B. Scrosati. Electrode and electrolyte materials for polymer-based lithium batteries [J]. *J. Electrochem. Soc.* 1989, 136: 2774-2782.
- [49] F. Croce, S. Passerini, A. Selvaggi. Properties and applications of lithium ion-conducting polymers [J]. *Solid State Ionics*, 1990, 40-41(1): 375-379.
- [50] F. Capuano, F. Croce, B. Scrosati. Composite polymer electrolytes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138(7): 1918-1922.
- [51] W. Gang, J. Roos, D. Brinkmann, et al. Comparison of NMR and conductivity in $(\text{PEP})_8\text{LiClO}_4 + \gamma\text{-LiAlO}_2$ [J]. *Solid State Ionics*, 1992, 53-56 : 1102-1105.
- [52] F. Croce, B. Scrosati, G. Mariotto. Electrochemical and spectroscopic study of the transport properties of composite polymer electrolytes [J]. *Chemistry of Materials*, 1992, 4 (6): 1134-1136.
- [53] J. Y. Xi, S. J. Miao, X. Z. Tang. Selective transporting of Lithium Ion by shape selective molecular sieves ZSM-5 in PEO-based composite polymer electrolyte [J]. *Macromolecules*, 2004, 37, 8592-8598.
- [54] Y. X. Jiang, J. M. Xu, Q. C. Zhuang, *et al.* A novel PEO-based composite solid-state polymer electrolyte with methyl group-functionalized SBA-15 filler for rechargeable lithium batteries [J], *J Solid State Electrochem.*, 2008, 12: 353-361.
- [55] E. Tsuchida, H. Ohno and K. Tsunemi. Conduction of lithium ions in polyvinylidene fluoride and its derivatives-I [J]. *Electrochimica Acta*, 1983, 28(5): 591-595.
- [55] G. Feuilleade, P. Perche. Ion-conductive macromolecular gels and membranes for solid lithium cells [J], *J. Appl. Electrochem.*, 1975, 5(1): 63-69.
- [57] 朴金丹. 聚合物电解质的制备及应用研究 [D]. 武汉大学硕士学位论文, 2005.
- [58] H. S. Lee, Q. X. Yang, et al. Ionic Conductivity of a Polymer Electrolyte with Modified Carbonate as a Plasticizer for Poly(ethylene oxide) [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141: 886-889.
- [59] X. Hou, K. S. Siow. Ionic conductivity and electrochemical characterization of novel interpenetrating polymer network electrolytes [J]. *Solid State Ionics*. 2002, 147: 391-395.
- [60] F. H. Hurley, T. P. Wier. Electrodeposition of metals from fused quarternary ammonium salts [J]. *J. Electrochem Soc*, 1951, 98(5): 203-211.
- [61] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based Ionic liquids [J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1992, 16(13): 965-967.
- [62] K. R. Seddon. IONIC LIQUIDS A taste of the future [J]. *Nature materials*. 2003, 2: 363-365.
- [63] P. Wasserscheid, W. Keim. Ionic liquids-New "Solutions" for Transition Metal Catalysis [J]. *Angew. Chem.*

- Int. Ed. Engl., 2000, 39: 3772-3789.
- [64] A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. LeCompte, et al. Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1999(146): 1687-1695.
- [65] A. Fericola, B. Scrosati, H. Ohno. Potentialities of ionic liquids as new electrolyte media in advanced electrochemical devices [J]. *Ionics*, 2006, 12: 95-102.
- [66] T. C. Richard, F. Joan. Stabilized rechargeable cell in MSE [P]. US:5589291, 1996-11-31.
- [67] P. Bonhote, A. P. Dias, M. Armand, et al. Hydrophobic, highly conductive ambient- temperature molten salts [J]. *Inorg Chem*, 1996, 35(5): 1168-1178.
- [68] Y. S. Fung, R. Q. Zhou. Room temperature molten salt as medium for lithium battery [J]. *J Power Sources*, 1999, 81-82(5): 891-895.
- [69] H. Nakagawa, S. Izuchi, K. Kuwana, et al. Liquid and polymer gel electrolytes for lithium batteries composed of room temperature molten salt doped by lithium salt [J]. *J Electrochem Soc*, 2003, 150(6): A695-700.
- [70] B. Garcia, L. Serge, G. Perron, et al. Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(26): 4583-4588.
- [71] M. Diaw, A. Chagnes, E. B. Carr, et al. Lemordant. Imidazolium-organic solvent mixtures as electrolytes for lithium batteries [J]. *J Power Sources*, 2005, 146(1-2): 682-684.
- [72] K. Hayashi, Y. Nemoto, K. Akuto, et al. Alkylated imidazolium salt electrolyte for lithium cells [J]. *J Power Sources*, 2005, 146(2): 689-692..
- [73] M. Holzapfel, C. Jost, S. A. Prodi, et al. Stabilisation of lithiated graphite in an electrolyte based on ionic liquids: an electrochemical and scanning electron microscopy study [J]. *Carbon*, 2005, 43(7): 1488-1498.
- [74] A. Chagnes, M. Diaw, B. Carre, et al. Imidazolium-organic solvent mixtures as electrolytes for lithium batteries [J]. *J Power Sources*, 2005, 145(1): 82-88.
- [75] L. X. Yuan, J. K. Feng, X. P. Ai, *et al.* Improved dischargeability and reversibility of sulfur cathode in a novel ionic liquid electrolyte [J]. *Electrochimistry Communications*, 2006, 8(4): 610-614.
- [76] K. Ui, T. Mnami, K. Ishikawa, et al. Development of non-flammable lithium secondary battery with ambient-temperature molten salt electrolyte [J]. *J Power Sources*, 2005, 146(2): 698-702.
- [77] H. H. Zheng, J. H. Qin, Y. Zhao, et al. Temperature dependence of the electrochemical behavior of LiCoO₂ in quaternary ammonium-based ionic liquid electrolyte [J]. *Solid state ionics*, 2005, 176(29): 2219-2226.
- [78] H. H. Zheng, K. Jiang, T. Abe, et al. Electrochemical intercalation of lithium into a natural graphite anode in quaternary ammonium-based ionic liquid electrolytes [J]. *Carbon*, 2006, 44: 203-210.

- [79] S. Tait, R. A. Osteryoung. Infrared study of ambient-temperature chloraluminates as a function of melt acidity[J]. *Inorg Chem*, 1984, 23(25): 4352-4360.
- [80] A. Noda, M. A. B. H. Susan, K. Kudu, et al. Bronsted Acid-Base Ionic Liquids as Proton- Conducting Non-aqueous Electrolytes [J]. *Phy Chem B*, 2003, 107(17): 4024-4033.
- [81] D. Marc, K. C. Susan, P. Grant. High-Temperature Proton Conducting Membrans Base on Perfluorinated Ionomer Membrane-Ionic liquid Composites [J]. *J. Eletrochem Soc*, 2004, 147(1): 34-37.
- [82] J. Fuller, A. C. Breda, R. T. Carlin Ionic liquid-polymer gel electrolytes from hydrophilic and hydrophobic ionic liquids [J]. *J Electro-analytical Chemistry*, 1998, 459(1): 29-34.
- [83] W. Ogihara, J. Sun, M. Forsyth. Ionic conductivity of polymer gels deriving from alkalimetal ionic liquids and negatively charged polyelectrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(11): 1791-1801.
- [84] A. Noda, M. Watanabe. Highly conductive polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room-temperature molten salts [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(8-9): 1265-1270.
- [85] H. Michiko, I. Kaori, O. Hiroyuki. Preparation and polymerization of new organic molten salts: N-alkylimadazolium salt derivatives [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(8-9): 1291- 1294.
- [86] W. Satoko, Y. Masahiro, N. Hiromitsu. Highly ion conductive flexible films composed of network polymers based on polymerizable ionic liquids [J]. *Polymer*, 2004, 45(5): 1577-1582.
- [87] M. Yoshizawa, H. Ohno. Synthesis of molten salt-type polymer brush and effect of brush structure on the ionic conductivity [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(10-11): 1723-1728.
- [88] M. Yoshizawa, I. Kaori, O. Hiroyuki. Evidence of interaction between anion and polyether in the bulk [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(11): 1617-1621.
- [89] M. Tomonobu, O. Hiroyuki. Molten lithium sulfonimide salt having poly(propylene oxide) tail[J]. *Polymer*, 2004, 45(5): 861-864.
- [90] T. Tetsuya, N. Toshiyuki, Y. Nakamori, *et al.* A highly conductive composite electrolyte consisting of polymer and room temperature molten fluorohydrogenates [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 149(3-4): 295-298.
- [91] A. Lewandouski, A. Swiderska. New composite solid electrolytes based on a polymer and ionic liquids [J]. *Solid State Ionics*, 2004, 169(1-4): 21-24.
- [92] A. Lewandouski, A. Swiderska. Electrochemical capacitors with polymer electrolytes based on ionic liquids [J]. *Solid State Ionics*, 2003, 161(3-4): 243-249.
- [93] K. Suzuki, M. Yamaguchi, S. Hotta, *et al.* A new alkyl-imidazole polymer prepared as an inonic polymer electrolyte by in situ polymerization of dye sensitized solar cells [J]. *Photochemistry and Photobiology A*:

- Chemistry 2004, 164(1-3): 81-85.
- [94] 任学佑. 质子交换膜燃料电池的进展与前景 [J]. 电池, 2003, 33(6): 395-397.
- [95] M.A.B.H. Susan, T. Kaneko, A. Noda, et al. Ion Gels Prepared by in Situ Radical Polymerization of Vinyl Monomers in an Ionic Liquid and Their Characterization as Polymer Electrolytes [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(13): 4976-4983.
- [96] Ki-Sub Kim, Seung-Yeob Park, Sukjeong Choi, et al. Ionic liquid-polymer gel electrolytes based on morpholinium salt and PVdF(HFP) copolymer [J]. J Power Sources, 2006, 155(2): 385-390.
- [97] Boor Singh, S. S. Sekhon. Ion conducting behaviour of polymer electrolytes containing ionic liquids [J]. Chemical Physics Letters, 2005, 414(1): 34-39.
- [98] Z. Y. Li, H. T. Liu, Y. Liu, et al. Effect of methylsisesquioxane filler on the properties of ionic liquid based polymer electrolyte [J]. Polymer, 2005, 46(18): 7578-7584.
- [99] S. Hitoshi, T. Hiroyuki, M.A.B.H. Susan, et al. Ion transport properties of lithium ionic liquids and their ion gels [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(19): 3872-3877.
- [100] S. K. Ki, Y. P. Seung, H. Y. Sun, et al. N-Butyl-N-methylmorpholinium bis(trifluoro-methanesulfonyl) imide-PVdF(HFP) gel electrolytes [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50 (28): 5673-5678.
- [101] J. H. Shin, W. A. Henderson, S. Scaccia, et al. Solid-state Li/LiFePO₄ polymer electrolyte batteries incorporating an ionic liquid cycled at 40 °C [J]. J Power Sources, 2006, 156: 560-566.
- [102] G. Cheruvally, J. K. Kim, J. W. Choi et al. Electrospun polymer membrane activated with room temperature ionic liquid : Novel polymer electrolytes for lithium batteries [J], J. Power Source, 2007, 172: 863-869.
- [103] M. Hirao, K. Ito, H. Ohno. Preparation and polymerization of new organic molten salts: N-alkylimidazolium salt derivative [J]. Electrochim. Acta, 2000, 45: 1291-1294.
- [104] S. Washiroa, M. Yoshizawa, H. Nakajima, H. Ohno. Highly ion conductive flexible films composed of network polymers based on polymerizable ionic liquids [J]. Polymer, 2004 (45): 1577-1582.
- [105] A. Lewandowski, A. Swiderska. Solvent-free double layer capacitors with polymer electrolytes based on 1-ethyl-3-methyl-imidazolium triflate ionic liquid [J]. Applied Physics A-Materials science & Processing, 2006, 82: 579-584.
- [106] 蒋晶. 凝胶型离子液体/聚合物电解质的制备及其性能研究 [D]. 湘潭大学硕士学位论文, 2006.
- [107] K. Suzuki, M. Yamaguchi, M. Kunagai, et al. Dye-sized solar cells with ionic gel electrolytes prepared from imidazolium salts and agarose [J]. Comptes Rendus Chimie, 2006, 9: 611-616.
- [108] S. Seki, Y. Mita, H. Tokuda, et al. Effects of Alkyl Chain in Imidazolium-Type Room-Temperature Ionic

- Liquids as Lithium Secondary Battery Electrolytes [J], *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2007, 10: A237.
- [109] J. H. Shin, W. A. Henderson, C. Tizzani, *et al.* Characterization of Solvent-Free Polymer Electrolytes Consisting of Ternary PEO-LiTFSI-PYR₁₄TFSI [J], *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153(9): A1649.
- [110] J. H. Shin, W. A. Henderson, S. Passerini. PEO-based Polymer Electrolytes with Ionic Liquids and Their Use in Lithium Metal-Polymer Electrolytes Batteries [J], *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152(5): A978.
- [111] J. H. Shin, W. A. Henderson, S. Passerini., Ionic liquids to the rescue? Overcoming the ionic conductivity limitations of polymer electrolytes [J], *Electrochemistry Communications*, 2003, 5: 1016-1020.
- [112] Y. H. Kim, G. Cheruvally, J. W. Choi, *et al.* Electrochemical Properties of PEO-Based Polymer Electrolytes Blended with Different Room-Temperature Ionic Liquids [J], *Macromol. Symp*, 2007, 249-250: 183-189.
- [113] J. W. Choi, G. Cheruvally, Y. H. Kim, *et al.* Poly(ethylene oxide)-based polymer electrolyte incorporating room-temperature ionic liquid for lithium batteries[J], *Solid State Ionics*, 2007, 178: 1235-1241.
- [114] 吴宇平, 张汉平, 吴锋, 李朝晖, 聚合物锂离子电池[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 2-3.
- [115] M. Ratner, in: J. R. MacCallum, C. Vincent(Eds.), *Polymer Electrolyte Review* [M], Vol.1, chapter 7, Elsevier, London, 1987,p173.
- [116] D. S. McLachlan, J. P. Burger. An analysis of the electrical conductivity of the two phase PdHx system [J]. *Solid State Commun.*1988, 65(20): 159-161.
- [117] M. H. Cohen, D. Turnbull, molecular transport in liquids and glasses [J]. *J. Chem. Phys.*1959, 31: 1164-1169.
- [118] G. Dlubek, D. Kilburn, M. A. Alam. Comments to the paper "The need to reconsider traditional free volume theory for polymer electrolytes [J]. *Electrochim Acta.* 2004, 49(28): 5241-5247.

第二章 实验仪器和方法

2.1 主要化学试剂及处理方法

- 高纯锂片(Lithium foil, Li), 直径15.4 mm, 厚度1.8 mm, 纯度99.9%, 北京有色金属研究院。
- 所用聚合物为偏氟乙烯-六氟丙稀共聚物(PVdF-HFP, Elf Atochem 产品, 型号 Kynar LBG), 80 °C下真空干燥24 h。
- 聚环氧乙烯(PEO, 美国Aldrich公司, Mw~600,000, 99.98 %): 在真空干燥箱中50 °C加热24 h^[1]。
- 双三氟甲基磺酸亚酰胺锂 (Lithium trifluoromethane sulfonimide, LiN(CF₃SO₂)₂), 美国Aldrich公司, 纯度99.95 %, 120 °C真空干燥箱中烘干24 h。
- 六氟磷酸锂 (LiPF₆), 张家港国泰华荣化工新材料有限公司。
- 乙腈(Acetonitrile, CH₃CN), HPLC, 含水量≤0.05 %, 上海化学试剂公司生产: 4A分子筛吸水处理后使用。
- N, N-二甲基甲酰胺(N, N-Dimethylformamide, DMF, HCON(CH₃)₂), HPLC, 含水量≤0.05 %, 国药集团化学试剂有限公司: 4A分子筛吸水处理后使用。
- BMIMPF₆(1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate), 由廖宏刚提供。

2.2 离子液体聚合物电解质和电极的制备以及电池的组装、测试

2.2.1 PVdF-HFP 基聚合物电解质的制备

称取一定量的PVdF-HFP溶解于N, N-二甲基甲酰胺中充分搅拌, 加入一定量的LiPF₆和不同质量的BMIMPF₆, 搅拌24 h, 使充分混合。将粘稠液体倒入聚四氟膜具上, 在装有13X分子筛的干燥器中放置3天, 以除去大部分溶剂转入真空

干燥箱中在80 °C干燥24 h以除去残留溶剂即得到离子液体聚合物电解质膜。

2.2.2 PEO基聚合物电解质的制备

在保持EO/Li摩尔比恒为20:1的条件下,按离子液体BMIMPF₆的相对PEO的质量百分含量分别为20wt%, 40wt%,将LiN(CF₃SO₂)₂与离子液体混合,加入适量乙腈,超声30 min,室温下搅拌2 h,在搅拌的条件下将PEO粉末加入到浆液中,充分混合直到形成均匀的悬浊液,将得到的悬浊液浇铸到聚四氟乙烯模具中,然后将其置于装有4 Å分子筛的干燥器中2 d,待溶剂蒸发,随后转移至真空烘箱中,60 °C干燥1 d以除去残余的溶剂,得到厚度为100~200 μm膜,保存于充满Ar气的手套箱中备用,即得复合固态聚合物电解质膜,标记为PEO₂₀-LiTFSI/x%BMIMPF₆。以上两种离子液体聚合物电解质在本论文中以IGPE表示。

2.2.3 LiFePO₄电极的制备

本论文实验中所用的LiFePO₄正极是有本实验室魏国祯博士生所提供。LiFePO₄, PVdF-HFP粘合剂(Kynar FLEX LBG, Elf-atochem, USA)和导电碳黑(上海杉杉科技有限公司)的比例为70:10:20。

2.2.4 扣式电池的组装及充放电实验

2025扣式电池的组装在充满氩气的手套箱(型号 Mikrouna,水份<1ppm,氧<4ppm)中进行。以LiFePO₄为正极,锂片为负极装配电池。充放电测试仪器为新威电池通用测试仪。电池充放电以0.01mA电流在3~4.3 V之间恒流充放电。

2.3 聚合物电解质的表征方法及技术

2.3.1 扫描电子显微技术(SEM)

扫描电镜是观察样品表面形貌和确定粒子大小的一种有效而直观的工具。对于聚合物二次锂电池的研究来说,通过 SEM 照片,可以清楚地了解固态聚合物电解质隔膜的结构情况。在中等放大倍数的条件下,可以观察聚合物膜表面的结构情况;在高倍放大倍数的条件下,则可了解其内部结构的均匀性、颗粒和孔径大小等。

实验过程中,当一束动能为 1~25 KeV 的电子撞击到样品表面时,电子会发生反射。入射电子称为一次电子,反射回来的为二次电子。扫描电子显微镜利用样品表面激发出的二次电子或背散射电子作为信号,来确定样品的各种性质和表面形貌。当聚焦很细的电子束在样品表面扫描时,反射的二次电子随表面形貌不同而发生变化,在电场的作用下进入检测器,检测、放大和显示这些信号,就可得到清晰放大的样品表面图象。因为二次电子的发射局限于电子束轰击区附近的小区域内,所以可获得高分辨率的图象,放大倍数可以在十到几十万之间^[2]。整个实验过程中,电子束的发射、反射、与样品表面的作用及检测,都有电子的参与并在电场的作用下完成,因此要求被测样品有良好的导电性能。否则电荷将在样品表面局部产生积累,影响观察效果。本实验中,我们所要观察的固态聚合物电解质膜在室温下导电性比较差,样品与样品台之间不能良好导电,在成像时会模糊、变形。为此,我们在实验时在聚合物膜表面作喷金处理,这不但可以防止局部电荷积累,而且可以提高二次电子的产率,从而得到较强的信号,同时可以减少试样的热损伤。实验中采用英国 Oxford Instrument 公司生产的 LEO 1530 型场发射电子显微镜进行测量。

2.3.2 X-射线粉末晶体衍射技术(XRD)

XRD 是材料物相分析中常用的方法。任何一种结晶物质都具有特定的晶体结构,在一定波长的 X 射线照射下,晶体的周期性结构使其能够对 X-射线产生衍射效应,晶体中特定的晶面组成决定了其特定衍射特征,从而能够从衍射谱图中反映出材料的晶体结构。衍射谱图主要由衍射方向和衍射强度两部分组成,衍射方向取决于晶体的晶胞参数和空间群,衍射强度取决于原子种类及其分布,包括原子分数坐标,占有率,热振动参数等。因此,任何结晶物种都有自己特有的

衍射花样，每一种物质和它的衍射花样都是一一对应的。此外，XRD 还具有所需样品量少，样品不被破坏等优点，因而广泛应用于多晶材料及其混合物的定性分析，例如晶相鉴定、同一物质不同晶态以及晶态含量的变化测试等。

本论文中样品的XRD测试采用荷兰Philip公司生产的Panalytical X' Pert 型粉末X-射线衍射仪，石墨单色器，Cu靶， $\lambda(\text{Cu K}\alpha 1) = 1.5406 \text{ \AA}$ ，管电压 40 KV，管电流 30 mA。使用步进扫描方式，在小角和广角范围内分别对样品进行扫描。粉末样品处理采用压片方式将其装入平板样品架中。物相鉴定和晶体结构信息由 High Score软件进行分析^[3~5]。

2.3.3 热重法(TG)

许多物质在加热过程中常伴随质量的变化，热重法(Thermogravimetry, TG)就是在程序控温下，测量物质的质量与温度的关系，热重分析的结果用热重曲线或微分热重曲线表示。本文中TG测试所采用的是德国Netzsch公司的STA 409EP热分析仪，实验在N₂气氛下进行，温度范围为室温到550 °C，升温速率为10 °C/min。实验时直接把固体聚合物电解质放在氧化铝坩锅中，该技术用来比较研究聚合物电解质的热稳定性。

2.3.4 差示扫描量热法(DSC)

热扫描不仅可以检测样品的晶化度，而且可以分析样品的热稳定性。一个实用的聚合物电解质，应该在常温范围-20~60 °C没有显著的热效应，即不发生玻璃化转变、融化、氧化、脱水、热分解等现象，因为这些变化往往伴随着样品导电性、机械性能等基本性质大幅度的改变。无机填料的存在对电解质隔膜热性质及结晶性质有影响^[6]。

差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)不但可以记录样品与参比物之间的温度差随温度的变化，而且还可以定量地测定热焓、熵、比热等热力学参数，通常工作温度范围在-175~1000 °C之间。实验时，首先称量空的盘式氧化铝坩锅的质量，然后在手套箱中将适当大小的离子液体聚合物电解质膜剪碎

置于坩埚中，然后用电子天平再次称量坩埚，将前后两次坩埚的质量相减即为样品质量。称取的适宜质量为 5~10 mg。本论文中DSC实验采用的是德国Netzsch公司生产的DSC 204 差示扫描量热仪，实验时以一个空氧化铝坩埚作为参比，以 100 ml/min的N₂为载气，升温速率为 10 °C/min。本实验中，DSC用来测定固态聚合物电解质的熔化焓，其计算采用下面的公式^[7]：

$$\Delta H = \frac{k}{m} \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt \quad (2-1)$$

式中 ΔH 为单位样品质量的焓变， m 为样品质量， t_1 和 t_2 分别为起始和终止时间，应选择相应于基线部分， k 为常数。

2.3.5 聚合物电解质的电化学性质测定

1. 离子电导率的测定

交流阻抗法测定频率范围广阔，而且可以精确测量，在聚合物电解质的研究中已得到广泛的应用并取得了很大的发展。本实验中采用交流阻抗谱测量电解质薄膜的离子电导率。交流阻抗法测量的是聚合物电解质和电极组成的电池的阻抗与微扰频率间的关系。对于聚合物电解质，用交流法测量离子电导率时，电阻数值往往随频率而改变。此外，因电解质本身不均匀性和受电极部分阻抗响应的影响，需对测量电池的阻抗随频率的变化作全面的分析。一般是把不同频率下测得的阻抗(Z')和容抗(Z'')作复数平面图，并利用等效电路分析图形，求出聚合物电解质离子电导率^[8]。本论文工作中，根据离子液体聚合物电解质的测量特点，制作了两电极的测量电解池，其剖面结构如图 2-1 所示。

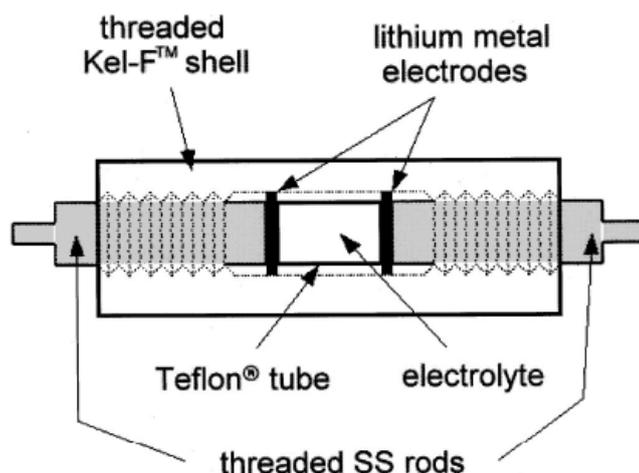


Fig. 2-1 Schematic structure of SS/SPE/SS cell

作为工作电极的不锈钢(stainless steel, SS)依次用 2[#]、4[#]、6[#]金相砂纸打磨，以保证表面尽可能平滑。测试采用SS/IGPE/SS对称电极体系，由于离子液体聚合物电解质/电极界面是固-固界面，所以在组装时要注意保证电极与电解质界面的良好接触。在手套箱中装配并用聚四氟乙烯(PTFE)密封带密封后，移出手套箱进行测试。测量电导率随温度的变化关系曲线时，在每一个测试温度下先恒温 2 h 以保证电池内部达到热平衡。

本论文中，所测交流阻抗谱的频率扫描范围都是在 1 MHz~0.1 Hz，交流激励信号振幅为 5 mV。阻抗谱的解析采用 Zview 软件。

2. 锂离子迁移数的测量原理及方法

锂离子迁移数采用Bruce和Vincent等建立的交流阻抗和稳态电流相结合的方法进行测定^[9]。测量体系采用 Li/IGPE/Li两电极模拟对称电池，首先对电池进行交流阻抗分析(频率范围 1 MHz~0.1 Hz)，得到IGPE的体相电阻 R_b 和IGPE/Li初始界面电阻 R_0 。然后对电池两端持续施加一较小的极化电压(8 mV)，当极化电流衰减到一较稳定的值 I_{ss} 后停止施加极化电压，最后再对电池进行交流阻抗分析，得到IGPE的体相电阻 R_b' 和IGPE/Li终了界面电阻 R_f 。锂离子迁移数(T_{Li^+})按下式计算：

$$T_{Li^+} = \frac{I_{ss}}{I_0} \left(\frac{\Delta V - I_0 R_0}{\Delta V - I_{ss} R_f} \right) \quad (2-2)$$

式中， I_0 为初始极化电流， ΔV 为极化电压。实验过程中，离子液体聚合物电解质锂离子迁移数的测定是采用两电极系统的电解池，组装之前先用手术刀把Li表面的氧化层薄膜小心刮去，然后压平。电解质膜裁剪成稍微大于电极的圆形(防止两电极短路)，夹在两个电极之间。电解池接口处用PTFE生料带密封。

测量时，把电解池放在静电屏蔽箱内，以鼓风干燥箱控制在设定温度，如40 °C，误差为±1 °C。考虑到离子液体聚合物电解质的热平衡和电极/电解质稳定性特点，用EIS连续监测其变化，直到完全稳定才开始测量，一般需要稳定24 h以上。

3. 循环伏安技术

循环伏安(CV)技术是目前电化学实验中最常用的实验手段之一，这是因为CV法具有实验设备简单，检测灵敏度高，获得的信息丰富，理论模型成熟等优点。实验时一般以恒电位仪控制电位在一定区间内，按固定速率往复扫描，同时记录体系电流对电位的响应；常用于研究电极体系内的氧化还原过程，通过对CV曲线的分析，可以得到氧化还原电位，以及相应过程的电流峰值等。因此，它是电化学研究的重要测试方法，也是电化学分析的重要技术^[10]。在本论文的实验中，我们主要是观察离子液体聚合物电解质与金属锂组成的电解池中， Li^+ 在工作电极上的沉积与溶出的氧化、还原峰的位置，比较各类离子液体聚合物电解质的导电能力和电极/电解质界面的稳定性。在CV实验中，扫描速率对所获得的信号有非常大的影响。速率过大，双电层电容的充电电流和电解质的欧姆电阻会明显增大，不利于获得准确的电化学信息；扫描速率过慢，会由于电流的降低影响检测准确度。本实验中采用的是较慢扫描速率，1 mV/s。在两电极体系中，扫描速度的电位区间视具体情况而定^[1]。

4. 电化学稳定窗口测试

电化学稳定窗口是指电解质能够稳定存在的电压极限，测定聚合物电解质电

化学稳定窗口的方法有伏安法和交流阻抗法^[11]。锂电池工作电压高达 3~5 V，因此要求电解质在 0~5 V 稳定不分解。用伏安法测量电化学稳定窗口可以使用不锈钢电极或实际体系所用的电极。不锈钢电极通常用来做快扫，电位从电流密度为零的电压开始，扫到电解质开始分解的电压(即电流密度迅速上升处)为止。快扫得到的电化学稳定窗口是近似值，而慢扫得到的结果比较准确，但是需要使用实际电池体系的电极，例如，用LiCoO₂做正极，Li做负极^[7]。本论文中采用两电极体系Li/IGPE/SS测定离子液体聚合物电解质的电化学稳定窗口，扫描速率为0.2mV/s。。

2.3.6 傅立叶变换红外光谱

红外光谱技术在锂离子电池体系中的应用很广，主要包括电极材料合成过程中的表征、电解液、电解质及其各组分的表征以及电极/电解质界面的原位研究等^[12]。傅立叶变换红外光谱技术(FTIRs)是研究锂离子电池相关基础问题的有利工具。当样品受到频率连续变化的红外光照射时，该样品的分子会吸收某些频率的辐射，产生分子振动能级和转动能级从基态到激发态的跃迁，使相对于这些吸收区的光强度发生变化。红外光谱属于带状光谱，分子在振动和转动过程中只要有净的偶极矩变化就具有红外活性。除少数同核双原子分子如O₂、N₂和Cl₂等无红外活性外，大多数分子都有红外活性。记录红外光的百分透射比与波数或波长关系的曲线，即红外光谱。红外光谱与傅立叶技术相结合，大大提高了红外光谱的灵敏度、波数精度、分辨能力、扫描速度和应用范围，尤其是对微弱信号和微小样品的测量具有极大的优越性^[12, 13]。红外光谱法对汽、固、液的样品测试具有普适性，不破坏样品，且可以配合多种功能附件如透射附件、反射附件、发射附件、显微红外附件、衰减全反射附件、时间分辨光谱附件等的使用，本论文主要采用红外透射和红外发射光谱两种技术对所制样品进行研究。

1. 傅立叶变换红外透射光谱

在锂离子电池研究中，红外透射光谱特别适用于研究聚合物电解质隔膜等难

以用反射红外光谱进行研究的材料,实验时要求隔膜较薄,以利于红外光的透过。此外,对于颗粒较细的聚合物粉末以及液体物质等样品,也适合于用红外透射光谱进行研究。本论文工作中测试离子液体聚合物电解质的透射红外光谱时,以压好的KBr片作窗片和材料的载体,将聚合物电解质浆液滴涂在KBr载体上,去除溶剂后进行红外透射光谱实验。扫描波数范围为4000~400 cm^{-1} ,采集次数为16次,谱峰分辨率为8 cm^{-1} 。

2. 傅立叶变换发射透射光谱

发射 FTIR 光谱技术在研究需要控制温度的体系、腐蚀性强、透明度不高的样品以及粗糙或弯曲的表面时有突出优势。发射 FTIR 光谱技术是研究随温度变化聚合物电解质离子电导率与其各组分结构之间关系的有效手段。

与红外反射和红外透射光谱相比,红外发射光谱最大的特点是它不需要入射探针(光源),因此它是一种无干扰(non-interfering)分析技术。当样品被加热时,其分子或原子受到热激发而发射红外辐射,从而成为光谱仪的红外光源。样品红外辐射强度依赖于处于较高振动能级的分子数目,而分子在不同能级的分布遵从波尔兹曼分布定律。因此,样品红外辐射强度与样品的温度有关,温度越高,发射出的红外辐射越强。

理论上认为,当一个物体处于热平衡时,它吸收的能量和发射的能量是相等的。所有物体的红外发射都可以用一个参照物来表示它们辐射能力。这个参照物称为“黑体”。所谓黑体可以定义为在任意温度下能够吸收和发射所有能量的物体。因此,黑体是一个理想的红外辐射源,在红外发射光谱中常作为参照物。相对于黑体,其它物体的发射可以用发射率来表示:

$$E = \frac{S_s - S_{bg}}{S_{bb} - S_{bg}} \quad (2-3)$$

S_s 为样品单光束发射光谱; S_{bb} 为黑体单光束发射光谱; S_{bg} 为基底背景单光束发射光谱。为了避免测试样品在高温条件下可能释放的气态物种对红外仪器腔体的污染,更重要的是为了方便对测量体系进行环境气氛控制,我们设计并加工了如图2-2所示温度和环境气氛可控红外发射光谱池。

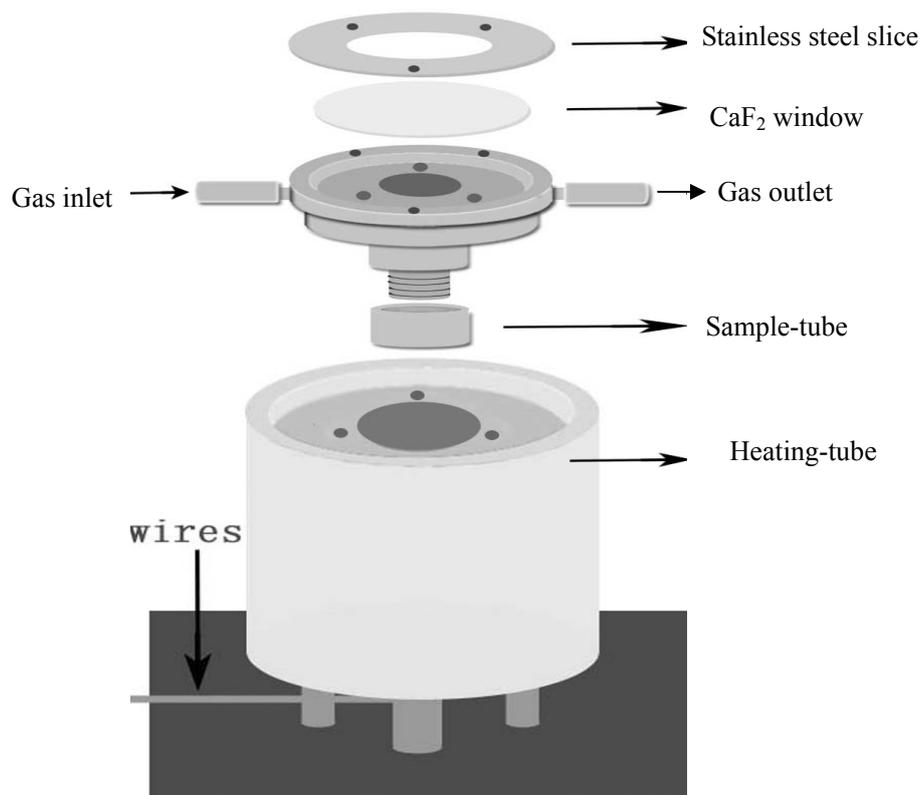


Fig. 2-2 The map of FTIR emission cell

由图可知，利用该装置使样品处于相对的密闭状态，在对样品进行温度控制的同时可以方便地引出气体^[12, 14, 15]。测试离子液体聚合物电解质的发射红外光谱时，以清洗干净的Cu片作为材料的载体，将聚合物电解质浆液滴涂在Cu片上，去除溶剂后进行红外发射光谱实验扫描。波数范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ，采集次数为 100 次，谱峰分辨率为 8 cm^{-1} 。

本论文中红外发射和红外透射光谱研究所使用的仪器为，Nexus870 (Nicolet) 傅立叶变换红外光谱仪配备液氮冷却的 DTGS-TEC 检测器。

参考文献:

- [1] 杜洪彦. 厦门大学理学博士学位论文 [D], 厦门, 2004.
- [2] 连世阳. 现代实验方法概要 [M]. 厦门大学出版社, 1992, P: 216.
- [3] 梁栋材著. X射线晶体学基础 [M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- [4] 蔡惠群. 厦门大学理学硕士学位论文[D]. 厦门, 2004.
- [5] P Novak, J. C. Panitz, F. Joho, *et al.* Advanced in situ methods for the characterization of practical electrodes in lithium ion batteries [J]. J Power Sources, 2000, 90: 52-58.
- [6] 熊焕明. 吉林大学博士学位论文 [D], 长春, 2004.
- [7] 熊兆贤等. 无机材料研究方法-合成制备、分析表征与性能检测 [M], 厦门大学出版社 2001. P:178-179.
- [8] 赵胜利. 复旦大学博士学位论文 [D], 上海, 2003.
- [9] 席靖宇, 马晓梅, 崔孟中等. 有机-无机杂化 P123-em-SBA-15 对复合聚合物电解质中锂离子迁移性能的影响 [J]. 科学通报, 2004, 49(3): 217-220.
- [10] 赵胜利. 复旦大学博士学位论文 [D], 上海, 2003.
- [11] 郭炳焜, 徐徽, 王先友等. 锂离子电池 [M]. 中南大学出版社, 长沙, 2002.
- [12] 吴瑾光主编. 近代傅立叶变换红外光谱技术及应用 [M]. 科学技术文献出版社, 北京, 1994.
- [13] 林水水, 吴平平, 周文敏, 王俊德编著. 实用傅立叶变换红外光谱学 [M]. 中国环境科学出版社, 北京, 1991.
- [14] 陈作锋. 厦门大学硕士学位论文 [D]. 厦门, 2005.
- [15] 许金梅. 厦门大学硕士学位论文 [D]. 厦门, 2006.

第三章 PVdF-HFP 基离子液体聚合物电解质制备与表征

3.1 引言

聚偏氟乙烯具有良好的耐阳极氧化能力和机械强度,符合锂离子电池电解质隔膜所必备的条件。另外它还具有较大的介电常数(8.4),有利于锂盐的离解,从而提高聚合物电解质中载流子的浓度^[1]。而在偏氟乙烯中引入六氟丙烯可以降低偏氟乙烯的结晶度,提高其吸附电解质溶液的能力。以偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物PVdF-HFP为基质材料制成的聚合物电解质,具有双相结构。六氟丙烯相吸附了大量的液态电解液,形成锂离子传输的通道。而偏氟乙烯吸附电解液很少,可以起到良好的支撑作用。因而 PVdF-HFP基聚合物电解质既具有较高的电导率又具有良好的机械强度。

离子液体具有高导电性,电化学窗口宽,在较宽的温度范围内不挥发和不易燃,对环境友好等优点,作为电池和电化学电容器等器件的电解质和增塑剂具有十分诱人的应用前景。因此将PVdF-HFP作为聚合物基体,离子液体为增塑剂所制备的聚合物电解质具有良好的机械性能和较高电导率,同时由于没有有机增塑剂,消除了当电池在大电流密度、短路或者较高温度环境下使用时,因有机溶剂挥发所引起的电池壳体鼓胀、爆裂等安全隐患。因此作为锂二次电池电解质具有很好的应用前景。近年来,此类聚合物电解质用于锂二次电池方面也开展了一些工作。如Kim^[2]等,以PVdF-HFP为聚合物基体,双三氟甲基磺酰亚胺N-乙基-N-甲基甲基吗啉 (Mor_{1,2}TFSI)为离子液体增塑剂,制备了的新型聚合物电解质,实验结果表明聚合物电解质的离子电导率随着温度的升高和离子液体量的增大而增大,当加入PC时可以进一步提高聚合物电解质的离子电导率,电导率在 60 °C 时可以达到 1.1×10^{-2} S/cm,但是PC的加入使聚合物电解质热稳定性降低。最近 G. Cheruvally等^[3]用电纺织技术制备了PVdF-HFP,分别浸在含有LiBF₄, BMIMBF₄和LiTFSI, BMIMTFSI的溶液中进行活化,对其性能进行了研究。结果表明含有LiTFSI, BMIMTFSI的聚合物电解质表现出更好的性能,此种电解质在 25 °C

时电导率可以达到 2.3×10^{-3} S/cm, 且在Li/LiFePO₄电池体系中放电容量可以达到 149 mAh/g(0.1C)。BMIMPF₆作为一类最常见的离子液体, 具有易合成, 价格相对便宜, 电导率高, 憎水等特点, 在活性碳//聚(3-甲基噻吩(poly(3-methylthiophene))混合型超级电容器^[4]中的测试得到了成功, 比能量最高达 42 Wh/kg, 但此种离子液体用于锂电池中的则少见报道。

本研究工作基于以上背景, 以PVdF-HFP聚合物基体, 加入LiPF₆和BMIMPF₆制备了离子液体聚合物电解质(IGPE), 对其性能及离子电导率提高机理进行了研究和讨论。

3.2 离子液体聚合物电解质的制备

取一定量PVdF-HFP, 加入适量DMF, 超声分散均匀后, 室温下搅拌 2 h, 在搅拌的条件下加入一定量LiPF₆和BMIMPF₆, 继续搅拌 24 h得到粘稠液, 将粘稠液浇铸到聚四氟乙烯模具中, 用 13X分子筛吸附溶剂约 72 h, 并转移至真空干燥箱中, 于 80 °C真空干燥 24 h 除去残留溶剂, 转移至充满Ar的手套箱中保存待用。所制备的复合聚合物电解质记为PVdF-HFP-LiPF₆- BMIMPF₆(1:x), 其中 1:x为聚合物与离子液体的质量比。

3.3 离子液体聚合物电解质的表征

3.3.1 离子液体聚合物电解质形貌的 SEM 表征

聚合物电解质的制备是通过将成膜的粘稠液浇铸到模具中, 再在 13X 分子筛中去除溶剂的一步法进行的, 成膜液中溶剂的性质、挥发速度以及添加的离子液体对聚合物的微观形貌均有较大的影响。图 3-1 是加入不同量离子液体的聚合物电解质的 SEM 图, 所给的聚合物电解质均为独立支撑的透明膜。从图中可以

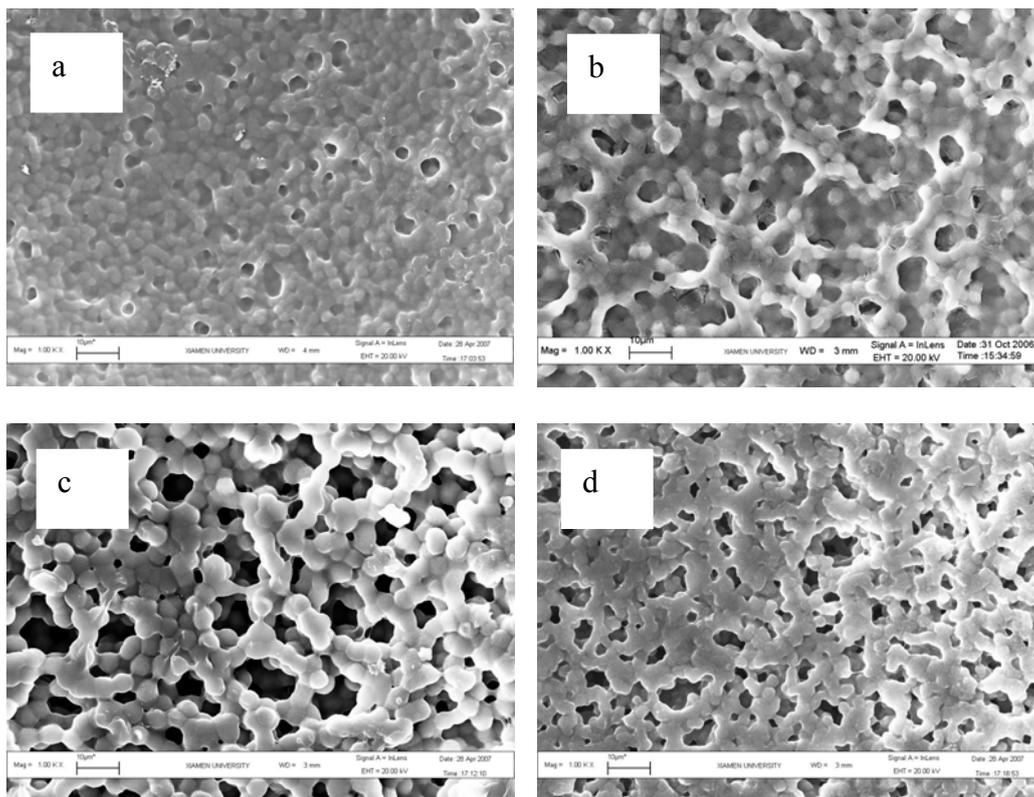


Fig. 3-1 SEM images of PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆ polymer electrolyte. (a) Pure PVdF-HFP film. Weight ratio of the PVdF-HFP and BMIMPF₆ (b) 1:0 (c) 1:1 (d) 1:2.

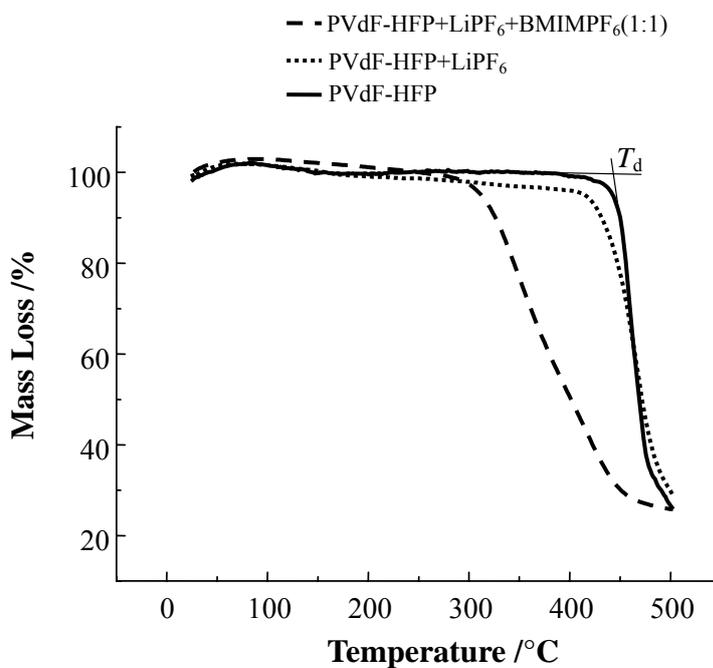


Fig. 3-2 TGA curves for polymer membranes.

观察到聚合物电解质均表现为球形颗粒。加入离子液体之前聚合物是一种均匀排列的致密结构，而加入离子液体之后聚合物母体为骨架，骨架之间形成液体相。加入离子液体之前聚合物骨架之间空隙小，锂离子运动碰撞聚合物骨架的几率大，因此锂离子运动阻力大；而加入离子液体之后骨架之间有较大空隙，锂离子运动阻力小，对离子电导率的增大有贡献。随着离子液体量的增加聚合物球形颗粒逐渐减少，相互溶解在一起。

3.3.2 离子液体聚合物电解质的热重(TG)分析

图 3-2 为PVdF-HFP, PVdF-HFP-LiPF₆和PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆聚合物膜的热失重曲线 (TG)。从图中可以看出所有的聚合物膜都表现出一步失重过程。纯PVdF-HFP膜的初始热分解温度为 443 °C，对应于聚合物骨架的分解；加入锂盐之后聚合物电解质只是初始分解温度发生了微小变化；当加入离子液体后聚合物电解质的热分解温度降低到 312 °C，对应于离子液体的分解，在此温度之前几乎没有失重。以上实验结果表明加入离子液体的聚合物电解质在 300 °C以上才开始有明显的失重，说明该体系具有良好的热稳定性，基本没有溶剂挥发现象；而在加入有机增塑剂的传统聚合物电解质体系中，当温度超过 100 °C就开始发生明显的失重现象^[5]。

3.3.3 离子液体聚合物电解质的 DSC 研究

DSC热分析技术是确定聚合物电解质体系内晶相含量的常用方法^[6]。本工作采用DSC技术测定了熔点温度,以及定量确定了聚合物电解质结晶度的变化。图 3-3 是PVdF-HFP, PVdF-HFP-LiPF₆和PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆聚合物膜的DSC曲线。体系中的晶相含量常用“结晶度”来表示，聚合物电解质的熔化焓(ΔH_m)与晶态PVdF-HFP熔化焓(ΔH_m^0)的比值即为该体系的结晶度(x_c)，其数学定义为：

$$x_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (3-1)$$

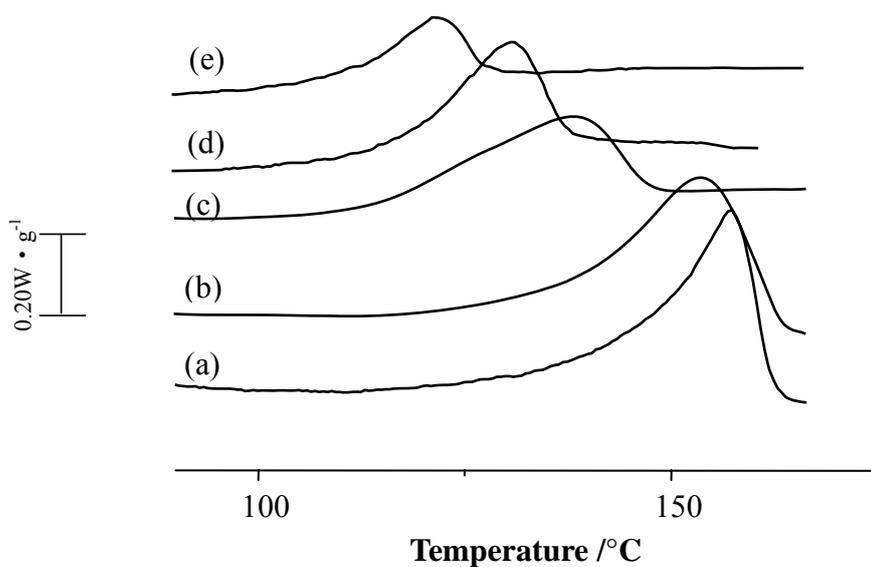


Fig. 3-3 DSC curves: (a) PVdF-HFP film (b) PVdF-HFP-LiPF₆ (c) PVdF-HFP -LiPF₆-BMIMPF₆(1:0.5) (d) PVdF-HFP -LiPF₆-BMIMPF₆(1:1) (e) PVdF-HFP -LiPF₆-BMIMPF₆(1:2).

Table. 3-1 Thermal data of PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆ polymer electrolytes.

Polymer electrolyte	$\Delta H(\text{J/g})$	$T_{mptn}(\text{°C})$	$\chi_c(\%)$
PVdFHFP	37.42	157.39	35.7
PVdFHFP-LiPF ₆	37.96	153.78	35.2
PVdFHFP-LiPF ₆ -BMIMPF ₆ (1:0.5)	18.01	138.33	17.2
PVdFHFP-LiPF ₆ -BMIMPF ₆ (1:1)	16.81	130.55	16.0
PVdFHFP-LiPF ₆ -BMIMPF ₆ (1:1.5)	8.383	129.58	8.0
PVdFHFP-LiPF ₆ -BMIMPF ₆ (1:2)	7.271	121.04	6.9

根据式 (3-1) 式计算了结晶度, 结果列于表 3-1。

PVdF-HFP 是半晶态物质, 因此较难确定其玻璃态转化温度 (T_g), 但是可以从 DSC 曲线上观察到熔点峰的位置以及强度的变化。图中各曲线上出现的尖锐吸收峰是由聚合物的熔融所引起的, T_{mp} 值取其峰值。不同聚合物电解质的熔点值及结晶度如表 3-1 所示。可以看到在聚合物中加入锂盐之后, 聚合物的熔点峰值有所降低, 说明 Li^+ 与 F^- 离子间存在相互作用, 此外熔点谱峰变宽, 指出聚合物结晶度的降低。随着离子液体量的增加聚合物熔点温度和结晶度继续降低, 即离子液体的加入不仅可以进一步降低聚合物的结晶度, 而且由于离子液体与聚合物间的相互作用使聚合物的熔点温度也受到影响。

3.3.4 聚合物电解质的 XRD 分析

图 3-4 给出加入不同量离子液体的聚合物电解质的 XRD 谱图。从图 3-4(a) PVdF-HFP 粉末的 XRD 图中可以观察到 $2\theta = 18.4^\circ$, 20° , 26.6° 和 38.2° 处的谱峰, 分别归属于 PVdF 中 (100) + (020), (110), (021) 和 (002) 晶面^[7]。其中 $2\theta = 18.4^\circ$, 26.6° 和 38.2° 处谱峰对应于以大颗粒为主导的 α 相^[8,9], 而 $2\theta = 20^\circ$ 处谱峰

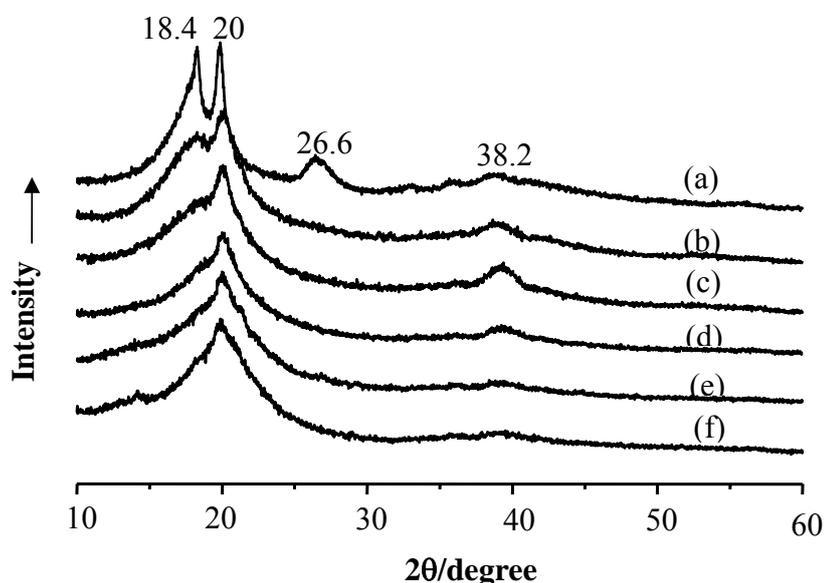


Fig. 3-4 XRD patterns: (a) PVdF-HFP powder (b) PVdF-HFP film (c) PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆(1:0) (d) PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆(1:0.5) (e) PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆(1:1) (f) PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆(1:2).

则归属于 α 相的(110) 晶面和 γ 相的(021) 晶面的混合物^[9], 表明一些小颗粒晶相 γ 相的存在。聚合物粉末制成膜之后 26.6° 处谱峰消失, 且谱峰强度降低, 对应成膜过程中结晶度降低。当加入 LiPF_6 后, 18.4° 处谱峰变为肩峰, 强度减弱; 进一步加入离子液体后, $2\theta = 18.4$ 和 38.2° 处谱峰几乎消失, 而且谱峰强度降低, 这些结果表明离子液体的加入可以进一步降低聚合物的结晶度。当聚合物与离子液体的质量比为 1:2 时, $2\theta = 18.4$ 和 38.2° 处对应于 α 晶相的谱峰全部消失, 而 $2\theta = 20^\circ$ 处对应于 α 相的(110) 面和 γ 相的(021) 晶面的混合物的谱峰仍然存在, 且谱峰宽化, 推测其可能归属于PVdF-HFP的 γ 相。因此, 我们认为聚合物结晶度的降低是由 α 晶相的消失引起的。

XRD 实验结果表明离子液体可以降低聚合物的结晶度, 与 DSC 实验结果相对应, 且也可以从 SEM 实验结果得到解释。

3.3.5 离子电导率的测定

离子电导率是聚合物电解质最基本、最有用的信息, 离子电导率的测试一般采用交流阻抗谱技术。交流阻抗谱测电导率的过程是将电解质夹在两个惰性电极之间, 施加一个正弦变化的电压, 由于导电离子不能穿过电极/电解质界面, 只

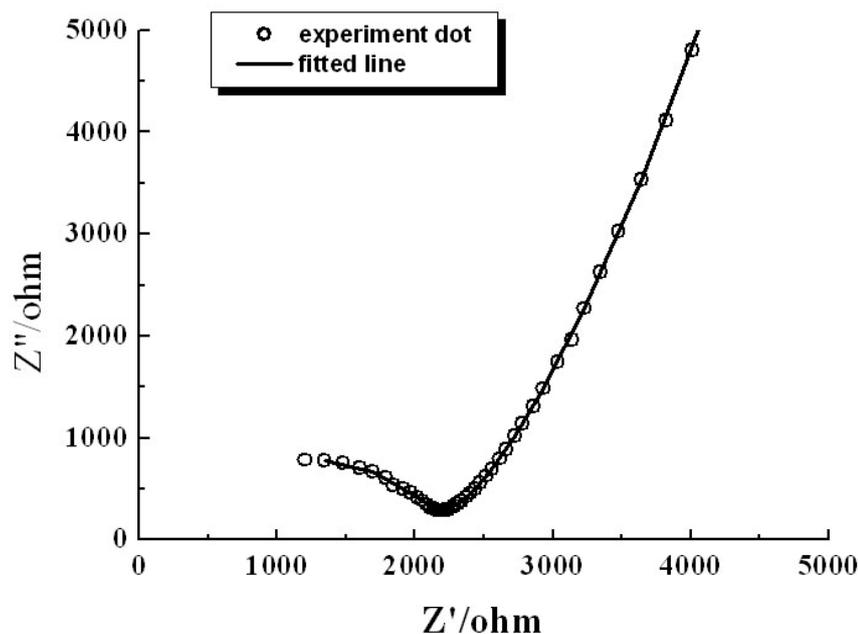


Fig. 3-5 A typical impedance response (at 30 °C) and its fitted curve.

能在电场力的作用下，在一个电极/电解质界面富集，而在另一个界面耗尽，形成化学梯度，导致电解质中的离子向相反方向扩散，不久就与外加电场平衡，离子的迁移也就停止，形成了浓差极化电池。

图3-5 为SS/PVdF-HFP-LiPF₆/SS电解池在30 °C下的交流阻抗谱图及其拟合曲线，虚线部分为实验数据，实线部分为拟合曲线，两者吻合良好。图3-6给出拟合过程中所用的模拟等效电路。这种阻抗谱不能用常规电容和电阻元件方法来模拟。若在等效电路中采用纯电容元件，则在高频与低频部分应分别出现标准的半圆以及与实轴垂直的直线，这与实验数据不符。虽然SS/IGPE/SS 这种结构类似于一个平板电容器，但由于聚合物电解质中存在扩散导电的Li⁺，在电化学测试中，Li⁺的扩散引起浓度梯度的变化，使得这种结构在交流阻抗谱中不仅仅表现为一个纯电容的特性^[6]。而当在等效电路中用CPE(constant phase element)元件来代替纯电容以后，可以获得较理想的拟合曲线^[10]。本章在测量电导率获得的交流阻抗谱都采用图3-6所示的等效电路进行拟合。

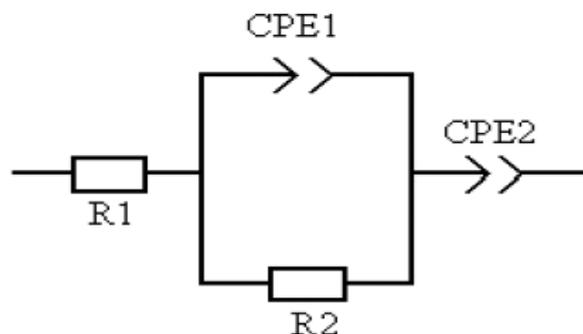


Fig. 3-6 The equivalent circuit of SS/PVdF-HFP-LiPF₆/SS.

聚合物电解质的电导率(σ , S/cm)可由下式求得:

$$\sigma = \frac{L}{R_b S} \quad (3-2)$$

式中 σ 为离子电导率(S/cm)， L 为电解质膜的厚度(cm)， S 为电极面积(cm²)， R_b 为本身电阻(Ω)。在交流阻抗谱图上， R_b 具体体现在高频部分不完整半圆和实部轴的交点处对应的电阻。

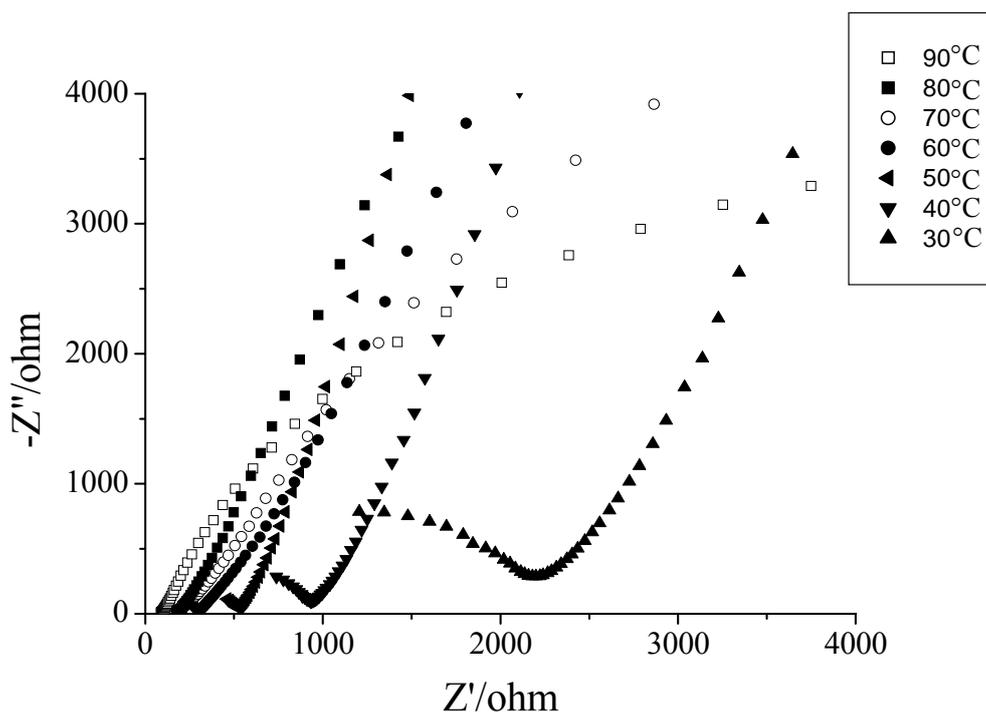


Fig. 3-7 Impedance plots of SS/PVdF-HFP-LiPF₆/SS at different temperature.

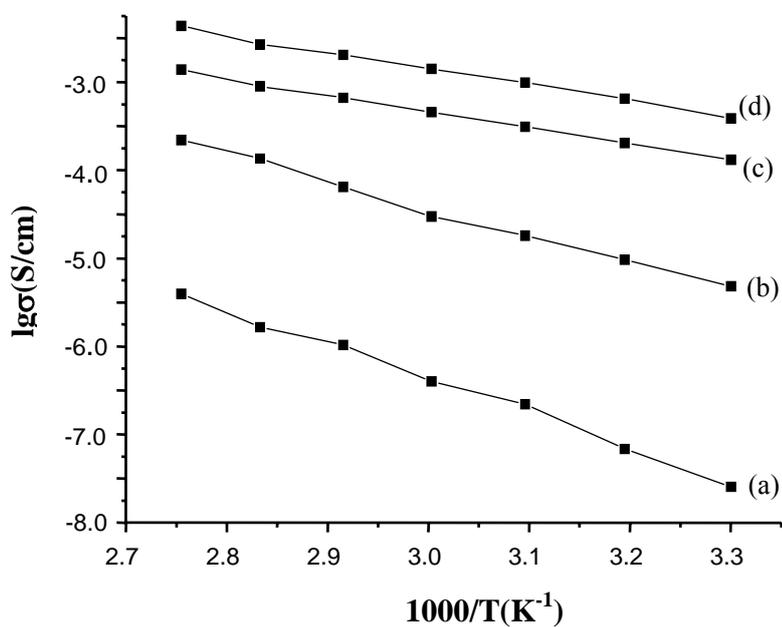


Fig. 3-8 Temperature dependence of the ionic conductivity of PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆ polymer electrolytes from 30 °C to 90 °C. (a) PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆(1:0) (b) PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆(1:0.5) (c) PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆(1:1) (d) PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆(1:2).

从图3-7可以看出, 在30 °C下获得的阻抗谱在高频部分呈现出一个不完整的半圆, 半圆弧与实轴的右交点对应着电解质膜的本体电阻(R_b); 在低频部分表现为具有一定斜率的直线, 这是由 Li^+ 在聚合物电解质内传输时的扩散阻抗引起的。高温时, 由于电解质离子电导率提高, 高频端的半圆移到更高频率段, 在本实验频率范围内表现为变小直至消失。

掺杂不同量BMIMPF₆的IGPE在由 30 °C逐步升温到 90 °C过程中的电导率—绝对温度倒数($1/T$)曲线如图 3-8 所示, 而不同温度下的离子电导率列于表 3-2。从图 3-8 中可以看出, 离子液体的加入可以在整个温度范围内显著提高聚合物电解质的电导率, 当聚合物与离子液体的质量比为 1:2 时聚合物电解质表现出最高的电导率, 30 °C时可以达到 $3.86 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 90 °C时为 $4.37 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 与 PVdF-HFP-LiPF₆相比提高了 4 个数量级。

Table. 3-2 Composition (wt%) and conductivity of PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆.

σ (mS/cm)	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
PVdF-HFP-LiPF ₆	2.5E-5	6.86E-5	2.20E-4	3.98E-4	1.04E-3	1.66E-3	3.93E-3
PVdF-HFP-LiPF ₆ -BMI MPF ₆ (1:0.5)	4.82E-3	9.62E-3	1.81E-2	2.97E-2	6.47E-2	0.136	0.220
PVdF-HFP-LiPF ₆ -BMI MPF ₆ (1:1)	0.132	0.204	0.312	0.455	0.667	0.893	1.39
PVdF-HFP-LiPF ₆ -BMI MPF ₆ (1:2)	0.386	0.651	0.990	1.41	2.05	2.68	4.37

离子电导率的提高在低温时更为明显, PVdF-HFP分子链上的 F 原子与 Li^+ 离子发生相互作用, 形成了聚合物- Li^+ 复合物。因此聚合物电解质中 Li^+ 离子的传导, 包括两个部分: 一是 Li^+ 离子沿聚合物链段蠕动而迁移, 二是 Li^+ 离子在无定形相区的迁移。两种迁移中, 前者为慢迁移, 后者则是快迁移。结合XRD, DSC, SEM实验结果, 当离子液体的含量逐渐增大, 一方面离子液体降低聚合物体系的结晶度, 增加无定形含量, 减弱聚合物分子链间的相互作用, 增强链段柔性, 从而加强锂盐的解离; 另一方面, 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, 离子液体含量的增大使得聚合物电解质膜的黏度逐渐减小, 加快了离子的迁移。由于两方面的影响, 从而离子液体聚合物电解

质的电导率升高。

3.3.6 FTIR 研究

(1) 透射 FTIR 光谱研究

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 能准确地进行官能团指认、确定各种键的类

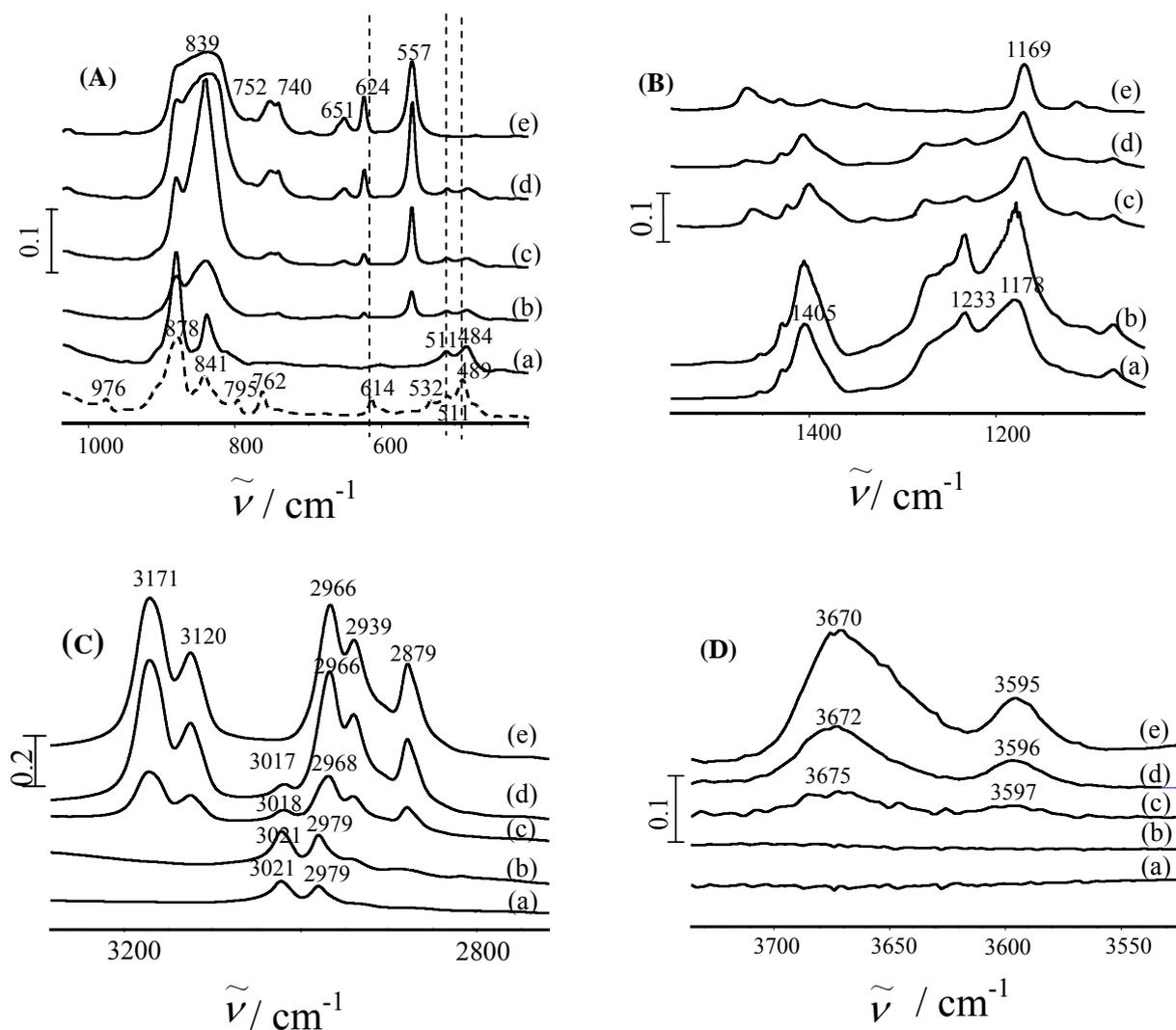


Fig. 3-9 FTIR spectra of different wavenumber range, (A) 1000-400 cm^{-1} (B) 1450-1150 cm^{-1} (C) 3200-2800 cm^{-1} (D)3700-3550 cm^{-1} : (a) PVdF-HFP blank film (b) PVdF-HFP-LiPF₆ (c) PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆(1:1) (d) PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆(1:2) (e) neat BMIMPF₆. Dashed line in (A) is spectrum of PVdF-HFP powder.

Table. 3-3 Assignment of FTIR bands of BMIMPF₆.

Band(cm ⁻¹)	Group and vibrational mode	assignment
752, 651, 624 cm ⁻¹	C-H for cyclic BMI ⁺	[13]
839 cm ⁻¹	PF ₆ ⁻ stretching	[13]
1169 cm ⁻¹	C-H for cyclic BMIM ⁺	[14,15]
2966, 2939, 2879 cm ⁻¹	aliphatic C-H groups stretching	[16]
3171, 3120 cm ⁻¹	C-H for cyclic BMIM ⁺	[16]
3670, 3595 cm ⁻¹	N-H in BMIMPF ₆ stretching	[17]

Table. 3-4 Assignment of FTIR bands of PVdF-HFP.

Band(cm ⁻¹)	Group and vibrational mode	assignment
511 and 489 cm ⁻¹	CF ₂ bending and rocking	[18]
762, 614 and 532 cm ⁻¹	CF ₂ bending	[19]-[21]
795 cm ⁻¹	CH ₂ rocking	[19]-[21]
841 cm ⁻¹	CH ₂ rocking	[14]
878 cm ⁻¹	CF ₂ symmetric stretching	[14]
976 cm ⁻¹	CH out-of-plane deformation	[19]-[21]
1178 cm ⁻¹	C-F stretching	[22]
1233 cm ⁻¹	C-F out-of -plane deformation	[22]
1405 cm ⁻¹	CF ₂ scissoring	[14,15]
3021, 2979 cm ⁻¹	CH ₂ asymmetric and symmetric stretching	[17]

型，确定组分的结构，能从分子水平揭示材料的结构变化对材料性能的影响。FTIR透射光谱技术是室温下聚合物电解质导电机理研究中的一种重要手段^[11-12]。BMIMPF₆和PVdF-HFP的谱峰归属列于表 3-3 和 3-4。从图 3-9(A)中 976, 795, 762, 614 和 532 cm⁻¹处谱峰为 α 相PVdF的特征峰^[19-21]; 878 cm⁻¹处谱峰

在 α -、 β -和 γ 相中都非常常见，因此不能用于晶相的辨认。841 and 511 cm^{-1} 处谱峰则为 β 相的特征峰，而489 cm^{-1} 处则为 α 相的特征峰。

当用PVdF-HFP粉末制成膜之后，可以观察到 976, 795, 762, 614 和 532 cm^{-1} 处 α 相PVdF的特征峰消失，对应聚合物结晶度降低。489 cm^{-1} 处谱峰移到 484 cm^{-1} 处，且当加入离子液体时不再发生位移；489 cm^{-1} 处谱峰为 α 相PVdF的特征峰，而 484 cm^{-1} 处谱峰则为 γ 相的特征峰，说明在制膜过程中发生了从 α 相到 γ 相的相转变。随着离子液体加入量的增加，511, 484 cm^{-1} 处谱峰强度逐渐减小，可以说说明离子液体可以进一步降低聚合物的结晶度。当聚合物与离子液体的质量比为 1:2 时， α 相的特征峰全部消失，而 511, 484 cm^{-1} 处归属为 β 相和 γ 相PVdF的谱峰仍然存在，结果与XRD实验结果相对应，说明聚合物电解质结晶度的降低是由 α 相的消失引起的。随着离子液体量的增多，878 和 841 cm^{-1} 处谱峰逐渐宽化且变为单峰，是由 CF_2 和 PF_6 振动峰的重叠所致的。

从图 3-9(B)中可以看到加入离子液体的聚合物电解质中PVdF-HFP的 1178 cm^{-1} 处谱峰和BMIMPF₆的 1169 cm^{-1} 处谱峰表现为 1169 cm^{-1} 处单峰，且与离子液体相比时半峰宽变宽，与离子液体峰重合。因此我们可以认为这种现象并不是由谱峰的位移引起的，而是由于离子液体的加入降低了聚合物的结晶度，谱峰强度降低，使聚合物的谱峰被离子液体的谱峰覆盖所引起，也是两个谱峰的物理叠加所造成的。2979 cm^{-1} 处谱峰也表现出相同的现象。1405, 1233 cm^{-1} 处谱峰强度的降低进一步说明结晶度的降低。从图 3-9(C), (D)中 3670, 3595 cm^{-1} 处谱峰随着离子液体的加入逐渐移到 3675 和 3597 cm^{-1} 处，同时聚合物中 3021 cm^{-1} 处谱峰移到 3017 cm^{-1} 处，而 752, 651, 624 cm^{-1} 处谱峰未发生位移(图 3-9A)^[23]。以上结果说明聚合物中的F原子是与离子液体咪唑环中N原子上的H原子相互作用，且因为F原子是亲电子基团，使N-H的振动峰往高波数移动，而 CH_2 基团的振动峰往低波数方向移动，受此影响 1405 cm^{-1} 的 CF_2 的剪切振动峰也发生位移，移到 1407 cm^{-1} 处。

以上红外透射光谱研究结果指出当 PVdF-HFP 粉末制成膜之后，聚合物的结晶度降低；当加入离子液体时，聚合物的结晶度进一步降低，归因于 α 相的消失，与 XRD 实验结果相符，是聚合物电解质电导率提高的主要原因。我们也可以观察到聚合物与离子液体之间的相互作用，离子液体量的增加使其与聚合物间的相

互作用增强,促进了离子的解离,加速了离子在聚合物中的迁移,使得离子电导率得到提高。

(2) 发射 FTIR 光谱研究

FTIR透射光谱技术已经成为室温下聚合物电解质导电机理研究中的一种重要手段^[7,8]。但FTIR透射光谱技术较难应用于研究聚合物电解质各组分随温度发生的结构变化对导电性能的影响,发射FTIR光谱技术在研究需要控制温度的体系、腐蚀性强、透明度不高的样品以及粗糙或弯曲的表面时有突出优势^[24]。但在温度场下用FTIR光谱技术研究离子液体掺杂的聚合物电解质各组分的结构变化对导电性能影响的工作少见报道^[25]。因此将透射FTIR和发射FTIR技术相结合,研究室温和升高温度时锂离子电池聚合物电解质的结构与安全性、充放电性能和导电机制,及研究电化学电容器等器件的电解质都有着良好的应用前景。

鉴于红外发射光谱在原位温度检测方面所具有的独特优势,我们试图将红外发射光谱用于锂离子电池的研究,为此进行了一些初步的探索。

理论上认为,当一个物体处于热平衡时,它吸收的能量和发射的能量相等。所有的物体的红外发射都可以用一个参照物来表示它们的辐射能力。这个参照物称为“黑体”。所谓黑体可以定义为在任意温度下能够吸收和发射所有能量的物体。因此,黑体是一个理想的红外辐射源,在红外光谱中常作为参照物。相对于黑体,其他物体的发射可以用发射率来表示:

$$E = \frac{S_s - S_{bg}}{S_{bb} - S_{bg}} \quad (3-3)$$

S_b 为样品的单光束发射光谱, S_{bb} 为黑体单光束发射光谱, S_{bg} 为样品池单光束发射光谱,其结果光谱以相对发射率的形式给出。

图 3-10 为PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆ (1:1) 在不同温度下的的单光束光谱图,3-11 为黑体在不同温度下的单光束光谱图。由公式 3-3 可得发射结果光谱如图 3-12 所示,且为证明发射光谱的可靠性,将发射红外光谱与透射红外光谱进

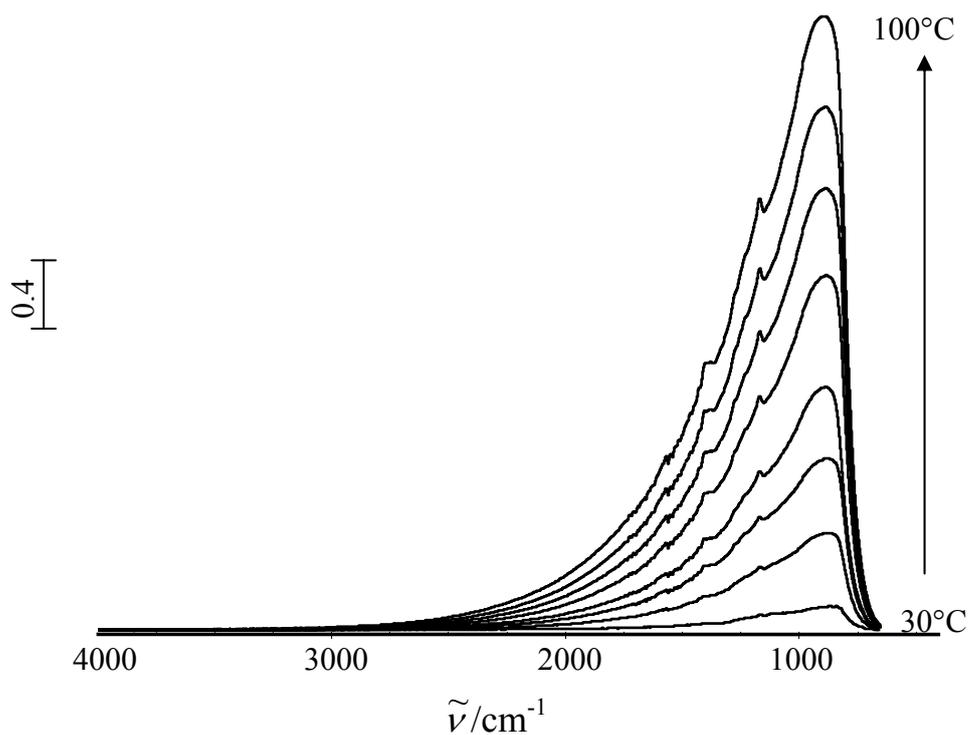


Fig. 3-10 The single beam spectra of PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆(1:1) from 30 °C to 90 °C.

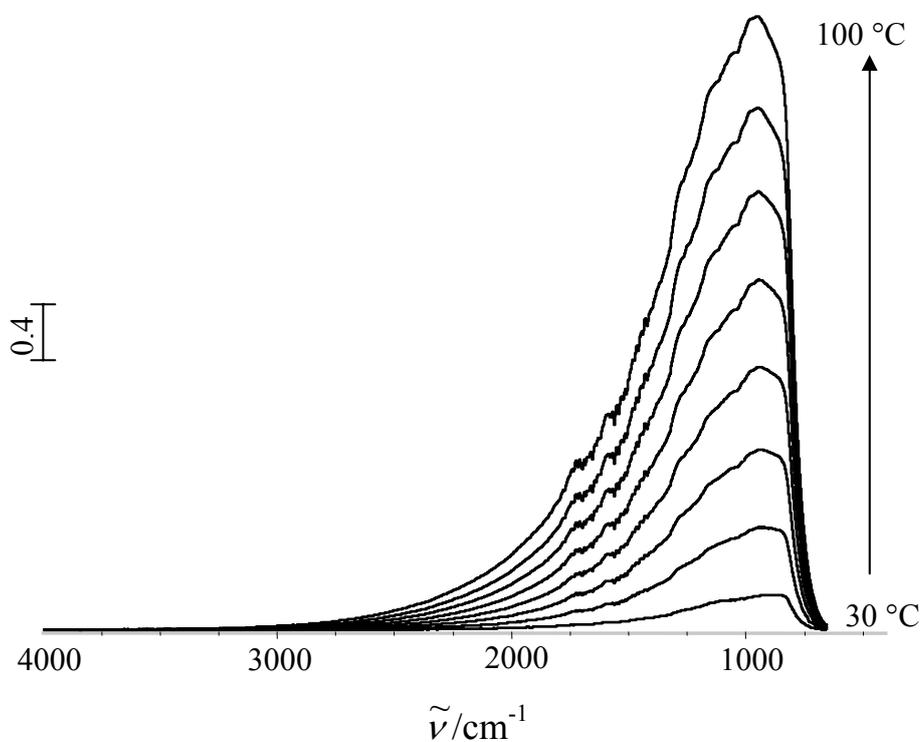


Fig. 3-11 The single beam spectra of blackbody from 30 °C to 90 °C.

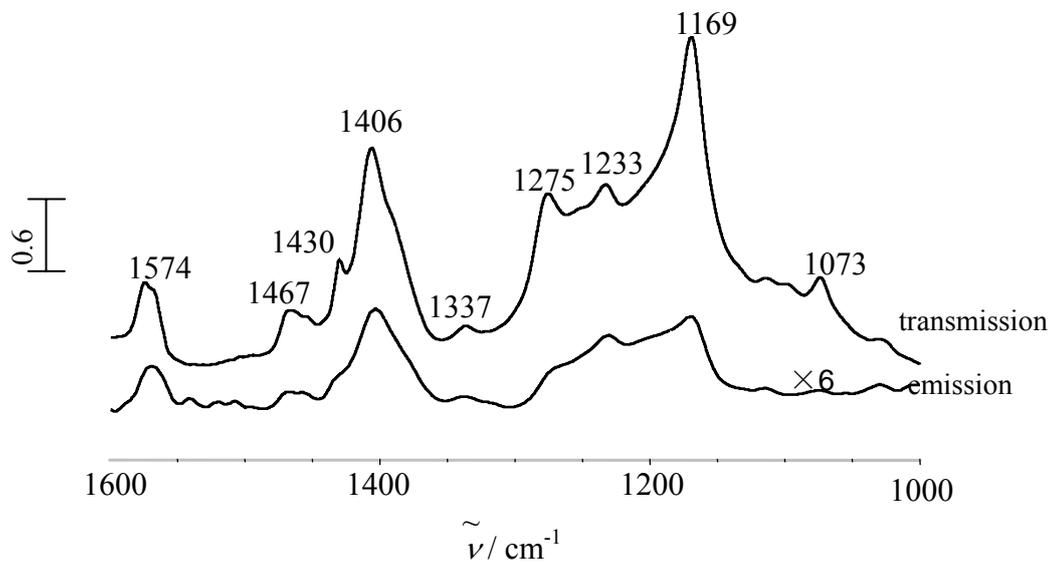


Fig. 3-12 Emission and transmission FTIR spectra of PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆(1:1).

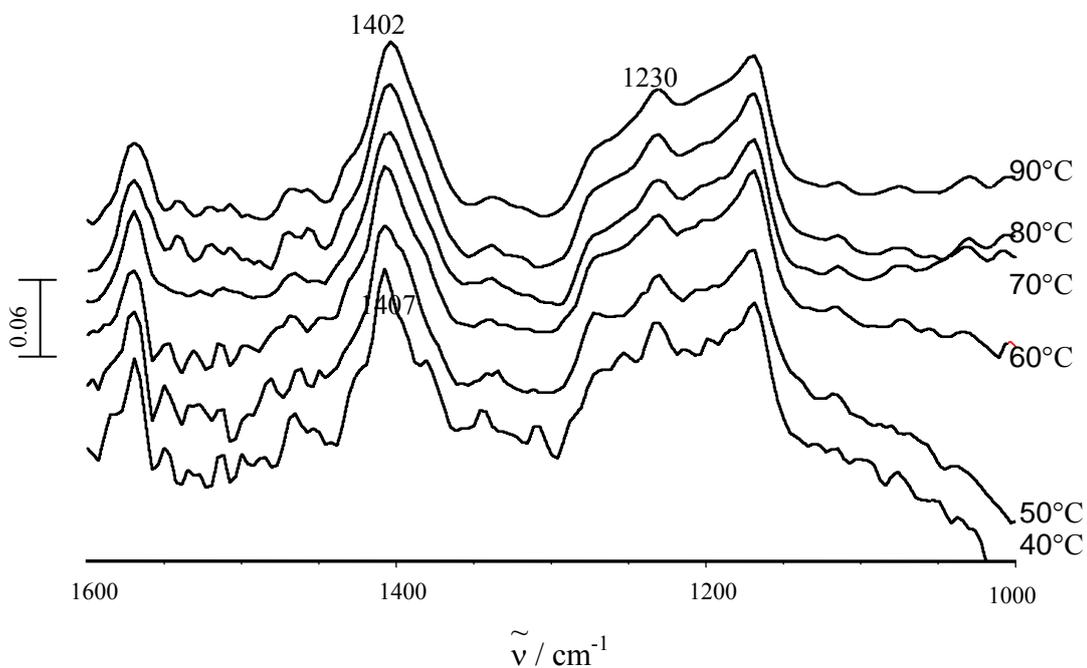


Fig. 3-13 Temperature dependence of FTIR emission spectra of PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆(1:1) from 40 °C to 90 °C.

行了比较, 可以看到红外发射光谱可以很好的与透射光谱结果相对应。

图 3-13 是PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆(1:1) 聚合物电解质的发射FTIR光谱。从图中可以看到温度从 40 °C升高到 90 °C的过程中, 发射光谱图没有发生太大的变化, 说明此类聚合物在此温度范围内具有高度的热稳定性。而 1407cm⁻¹处谱峰随着温度的升高逐渐移到 1402 cm⁻¹处, 归结于聚合物与离子液体之间的相互作用。

由以上结果可知, 用红外发射光谱可以方便地对锂电池中聚合物电解质膜等材料进行表征, 所得的结果和红外透射谱能够较好的对应, 并且可以对其组成和结构随温度的变化进行原位监测, 通过升高温度, 还可增强物质本身所具有的微弱红外信号, 在绿色二次电池研究中具有独特的应用价值。

3.3.7 电化学稳定窗口的测试

电化学稳定窗口是指电解质能够稳定存在的极限电压范围。锂电池的工作电压一般高达 3~5V, 因此所用的电解质必须保证在 0~5 V 的电压范围内安全工作。固态聚合物电解质的一个突出优势就是电化学稳定窗口宽, 能够使电池在较宽的电压范围内进行充放电。

图 3-14 为离子液体聚合物电解质在室温下的线性电位扫描曲线。可以看到此类聚合物电解质电化学稳定窗口可以达到 4.9 V, 可以满足锂电池工作电压。

3.3.8 CV 研究

因为BMIMPF₆^[26]中咪唑阳离子的阴极极限电位为 0.5 V, 处于聚合物锂离子电池的工作范围内, 因此限制了其在锂电池中的应用。EMI-基离子液体用作聚合物锂离子电池的增塑剂时也存在同样的现象^[27]。Kim^[28, 29]等将BMIMBF₄和BMIMTFSI加入到PEO-LiTFSI体系所制备的聚合物电解质, 研究发现此类电解质阴极极限电位可达到-1.0V (vs. Li/Li⁺), 是由于锂盐中TFSI存在时, 可以有效抑制咪唑阳离子的还原^[29-30]。G. Cheruvally等^[3]研究表明电纺织技术制备的PVdF-HFP浸入LiBF₄, BMIMBF₄中所得到的聚合物电解质中也可以观察到锂离子

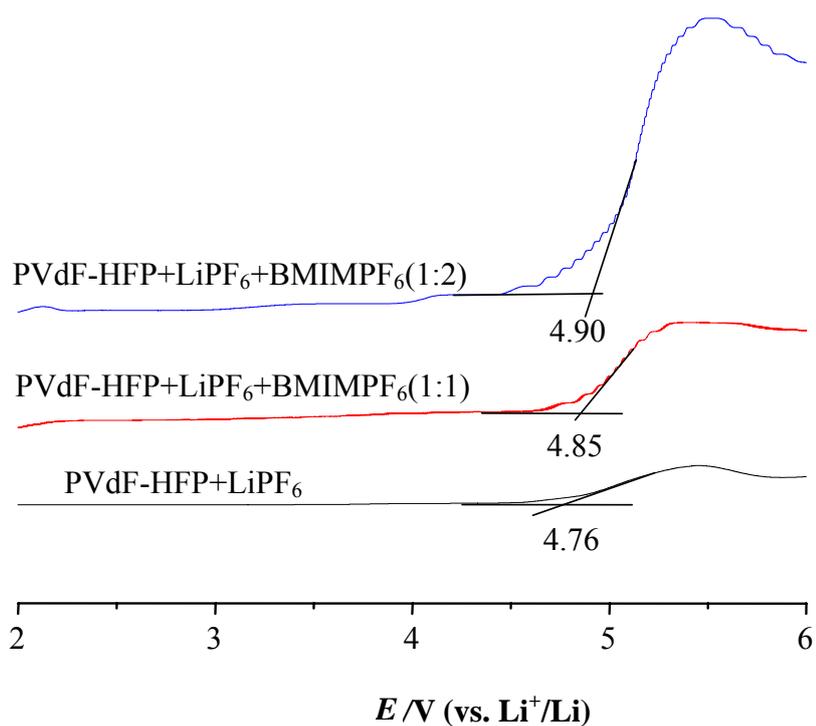


Fig. 3-14 Current-voltage responses of PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆(1:x) at ambient temperature supported on stainless steel working electrode, scan rate: 0.2mV/s.

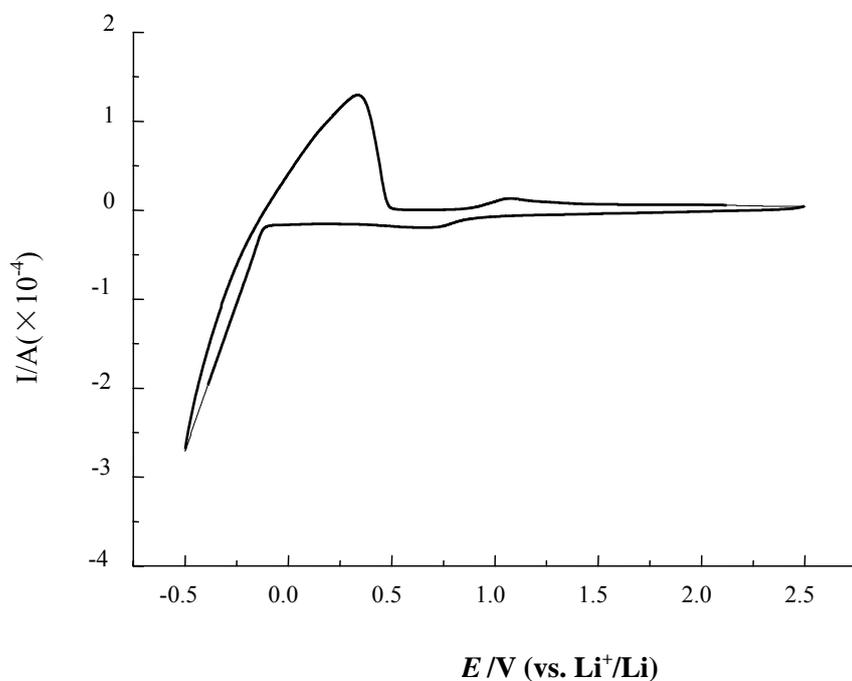


Fig. 3-15 CVs of ionic liquid electrolyte PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆ (1:1) at room temperature. Scan rate: 1mV/s.

子的嵌入和脱出。图 3-15 为聚合物电解质在 $-0.5\text{ V}\sim 2.5\text{ V}$ 范围内以不锈钢为工作电极, Li为辅助和参比电极, 用两电极体系进行循环伏安扫描的实验结果。从CV图中可以观察到锂离子的嵌入和脱出峰, 表明聚合物电解质与锂负极具有相容性。可能是由于在BMIMPF₆与PVdF-HFP相混和制备的聚合物中, 由于离子液体存在于聚合物骨架内, 通过与聚合物的相互作用, 使得在一定程度上可以抑制咪唑阳离子的还原, 且与所制备的聚合物电解质的微观结构有一定的关联, 但其具体原因仍需要进一步研究。

3.4 本章小结

本章以PVdF-HFP为聚合物基体, 加入LiPF₆和BMIMPF₆制备了离子液体聚合物电解质, 对其各种性能进行了测试, 主要得到如下结论:

1. SEM 实验结果表明, 加入离子液体后骨架之间更大空隙, 使锂离子运动阻力小, 对离子电导率的增大有贡献。随着离子液体量的增加聚合物球形颗粒逐渐减少, 相互溶解在一起。
2. TG 实验结果表明此类聚合物电解质温度在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时才开始有明显的分解, 在此温度之前几乎没有失重, 表明其具有良好的热稳定性, 可以改善电池的安全性能。
3. 从 DSC 和 XRD 实验结果均可以表明离子液体的加入可以降低聚合物的结晶度, 此外实验结果表明聚合物结晶度的降低是由 α 相的消失所引起的。
4. 离子液体的加入可以在整个温度范围内显著提高聚合物电解质的电导率, 当聚合物与离子液体的质量比为 1:2 时聚合物电解质表现出最高的电导率, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 $3.86\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时为 $4.37\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 与PVdF-HFP-LiPF₆相比提高了 4 个数量级。电导率的提高一方面是由于离子液体降低聚合物体系的结晶度; 另一方面, 离子液体量的增加使其与聚合物间的相互作用增强, 促进了离子的解离, 加速了离子在聚合物中的迁移, 使得离子电导率得到提高。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。
5. 红外透射光谱研究结果表明当加入离子液体时, 聚合物的结晶度的降低, 且是由 α 相的消失引起的, 此外离子液体量的增加使其与聚合物间的相互作用增

强，促进了离子的解离，加速了离子在聚合物中的迁移，深入研究离子液体与组分间的相互作用对解释聚合物电解质的导电机理在理论上具有重要意义。

6. 所制备的聚合物电解质与锂负极具有相容性，可能是由于在BMIMPF₆与PVdF-HFP相混和制备的聚合物中，由于离子液体存在于聚合物骨架内，通过与聚合物的相互作用，使得在一定程度上可以抑制咪唑阳离子的还原，且与所制备的聚合物电解质的微观结构有一定的关联，而其具体原因需要进一步的研究。

参考文献:

- [1] S. H. Kim, J. K. Choi, Y. C. Bae. Mechanical properties and ionic conductivity of gel polymer electrolyte based on poly(vinylidene-fluoride-co-hexafluoropropylene) [J]. Journal of applied science, 2001, 81: 948-956.
- [2] Ki-Sub Kim, S. Y. Park, Sukjeong Choi, H. Lee. Ionic liquid-polymer gel electrolytes based on morpholinium salt and PVdF(HFP) copolymer [J]. J. Power. Sources, 2006, 155: 385-390.
- [3] G. Cheruvally, J. K. Kim, J. W. Choi, *et al.* Electrospun polymer membrane activated with room temperature ionic liquid : Novel polymer electrolytes for lithium batteries [J]. J. Power. Sources, 2007, 172: 863-869.
- [4] A. Balducci, F. Soavi, M. Mastragostino. The use of ionic liquids as solvent-free green electrolytes for hybrid supercapacitors [J]. Appl. Phys. A, 2006, 82: 627-632.
- [5] A. M. Stephan, S. G. Kumar, N. G. Renganathan, M. A. Kulandainathan, Characterization of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) electrolytes complexed with different lithium salts [J]. European Polymer Journal, 2005, 44: 15-21.
- [6] 古宁宇, 钱新明, 程志亮等. Al_2O_3 掺杂的符合聚合物电解质室温电导研究 [J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(8): 1403-1405.
- [7] S. Abbrent, J. Plestil, D. Hlavata, J. Lindgren, J. Tegenfeldt, A. Wendsjo, Crystallinity and morphology of PVdF-HFP-based gel electrolytes [J]. Polymer, 2001, 42: 1407.
- [8] J. W. Prest, D. J. Luca. The formation of the γ -phase from the α and β polymorphs of polyvinylidene fluoride [J]. J Appl Phys, 1978, 49: 5042.
- [9] H. L. Marand, R. S. Stein, G. M. Stack, Isothermal crystallization of poly(vinylidene fluoride) in the presence of high static electric fields. I. Primary nucleation phenomenon [J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys 1988, 26: 1361.
- [10] 程琥, 厦门大学博士学位论文[D], 厦门, 2007.
- [11] Jing-yu Xi, Xin-ping Qiu, Xiao-mei Ma, Meng-zhong Cui, Jun Yang, Xiao-zhen Tang, Wen-tao Zhu, Li-quan Chen., Composite polymer electrolyte doped with mesoporous silica SBA-15 for lithium polymer battery [J]. Solid State Ionics. 2005, (176): 1249.
- [12] 杨书廷, 陈红军, 董红玉. 新型聚合物固体电解质的红外光谱研究 [J], 光谱学与光谱分析, 2004, 24: 434 .

- [13] N. N. Anbu, Y. Sasaki, F. Kitamura, In situ FT-IR spectroscopic observation of a room-temperature molten salt vertical bar gold electrode interphase[J]. *Electrochem. Commun.*, 2003, 5: 383-387.
- [14] R. Saint-Loup, A. Manseri, B. Ameduri, *et al.*, Synthesis and properties of novel fluorotelechelic macrodiols containing vinylidene fluoride, hexafluoropropene and chlorotrifluoroethylene [J]. *Macromolecules*, 2002, 35: 1524-1536.
- [15] T. E. Sutto, H. C. Delong, P. C. Trulove, Physical properties of substituted imidazolium based ionic liquids gel electrolytes [J]. *Zeitschrift fur Naturforschung A*, 2002, 57a(11): 839-846.
- [16] W. N. Richard, P. W. Faguy, S. C. Weibei, An in situ infrared spectroscopic study of imidazole films on copper electrodes [J]. *Electroanal. Chem.*, 1998, 448: 237.
- [17] W. Tatara, M. J. Wojcik, J. Lindgren, M. Probst, Theoretical Study of Structures, Energies and Vibrational Spectra of the Imidazole-Imidazolium System [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107: 7827-7831.
- [18] Z. Yaqtu, M. W. Urban. Spectroscopic Studies of Microwave Plasma Reactions of Maleic Anhydride on Poly(vinylidene fluoride) Surfaces: Crystallinity and Surface Reactions [J]. *Langmuir*, 1999, 15: 3538-3544.
- [19] R. Gregorio Jr., R.C. Capitaio, Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized PVDF [J]. *J. Mater. Sci.*, 2000, 35: 299.
- [20] A. Salimi, A. A. Yousefi. FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films [J]. *Polym. Test.*, 2003, 22: 699.
- [21] T. Bocaccio, A. Bottino, G. Capanelli, P. Piaggio, Characterization of PDVF membranes by vibrational spectroscopy [J]. *J. Membr. Sci.*, 2002, 210: 315.
- [22] Y. Bormashenko, R. Pogreb, O. Stanevsky, E. Bormashenko, Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation [J]. *Polymer Testing*, 2004, 23: 791-796.
- [23] J. Jiang, D. C. Gao, Z. Z. Li, G. Y. Su. Gel polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room-temperature ionic liquids [J]. *Reactive&Fuctional Polymers* 2006;66:1141-1148.
- [24] Jin-Guang WU (吴谨光) . The Technique and Application of Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy(近代傅里叶变换红外光谱技术及应用) [M]. Beijing : Science and Technology Document Press (北京: 科学技术文献出版社), 1994, 410.
- [25] Y. X. Jiang, J. M. Xu, Q. C. Zhuang, *et al.*, A novel PEO-based composite solid-state polymer electrolyte with methyl group-functionalized SBA-15 filler for rechargeable lithium batteries [J]. *J Solid State Electrochem.* 2008, 12: 353-361.
- [26] 许金强, 杨军, 努丽燕娜, 张万斌. 二次锂电池用离子液体电解质研究 [J]. *化学学报*, 2005, 63(18):

1733-1738.

- [27] H. Nakagawa, S. Izuchi, K. Kuwana, T. Nukuda, Y. Aihara, Liquid and polymer gel electrolytes for lithium batteries composed of room temperature molten salt doped by lithium salt[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150: A695.
- [28] Y. H. Kim, G. Cheruvally, J. W. Choi, *et al.* Electrochemical Properties of PEO-Based Polymer Electrolytes Blended with Different Room-Temperature Ionic Liquids[J]. *Macromol. Symp.* 2007, 249-250: 183-189.
- [29] J. W. Choi, G. Cheruvally, Y. H. Kim, *et al.* Poly(ethylene oxide)-based polymer electrolyte incorporating room-temperature ionic liquid for lithium batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2007, 178 : 1235-1241.
- [30] Joon H Shin, W. A. Henderson, S. Passerini. PEO-based Polymer Electrolytes with Ionic Liquids and Their Use in Lithium Metal-Polymer Electrolytes Batteries[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152(5): A978.

第四章 PEO 基离子液体聚合物电解质的制备及其性能研究

4.1 引言

从第三章得知, PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆聚合物电解质具有良好的机械性能及较高的电导率。与PVdF-HFP相比PEO具有更高的电导率;对于聚合物电解质体系,大量的研究表明^[1-3]在锂盐的选择上,锂盐的种类强烈影响着体系电导率的大小。LiN(SO₂CF₃)₂(简称LiTFSI),由于阴离子半径大,锂盐解离能力强,能够提供更多的有效载流子,从而获得更高的电导率。对于离子液体用于PEO-LiTFSI体系,科学家们做了一些研究工作。Joon-Ho Shin 等的一系列研究工作中^[4-7]将室温离子液体 PYR₁₃TFSI(N-甲基-N-丙基吡咯-二(三氟甲基磺酰)亚胺)加入到 P(EO)₂₀LiTFSI(聚氧乙烯-二(三氟甲基磺酰)亚胺锂)中,形成离子液体聚合物电解质,并研究了其在 Li/LiFePO₄ 电池的应用。结果表明,此种聚合物电解质在 40 °C时,电导率达到 0.6×10^{-3} S/cm,且TFSI可以抑制离子液体阳离子的还原。该锂离子电池在 240 次循环后容量保持率达 86 %,500 次循环后仍显示优良的可逆循环性能。而且该 Li/LiFePO₄电池在 40 °C的大电流放电性能明显优于传统的锂金属-聚合物电解质(无溶剂)电池系统,可高达 1.52×10^{-3} A/cm²(2C)。Yeon Hwa Kim等^[8, 9]将不同的离子液体BMIMBF₄、BMICF₃SO₃和BMITFSI加入到P(EO)₂₀LiTFSI中制成不同的电解质,并对其电导率、循环性能等进行了研究和比较,所合成的聚合物电解质在-1.0 V ~ 4.5 V (vs Li/Li⁺)范围内都可以稳定存在,电化学稳定窗口>5.5 V,且在氧化还原反应中表现出很好的可逆性。

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 能准确地进行官能团指认、确定各种键的类型,确定组分的结构,能从分子水平揭示材料的结构变化对材料性能的影响。FTIR透射光谱技术已成为室温下聚合物导电机理研究中的一种重要手段^[10, 11],但在温度场下用FTIR发射光谱技术研究离子液体掺杂的聚合物电解质各组分的结构变化对导电性能影响的工作少见报道^[12]。发射FTIR光谱技术在研究需要控制温度的体系、腐蚀性强、透明度不高的样品以及粗糙或弯曲的表面时具有突出

优势^[13]。因此将透射FTIR和发射FTIR技术相结合，研究室温和升高温度时锂离子电池聚合物电解质的结构与安全性、充放电性能和导电机理，及研究电化学电容器等器件的电解质都有着良好的应用前景。

本章在PEO-LiTFSI中加入不同量的BMIMPF₆制备聚合物电解质，用FTIR透射和发射光谱监测了未添加和添加BMIMPF₆的聚合物电解质在室温和高于室温时其结构的变化，并探讨了离子液体添加量以及温度的改变对聚合物结构和聚合物电解质电导率的影响。

4.2 PEO 基离子液体聚合物电解质的性能研究

4.2.1 离子电导率测试

图 4-1 为在PVdF-HFP和PEO中分别加入相同质量的离子液体和相同浓度的锂盐 (LiPF₆或LiTFSI) 所制备的聚合物电解质的电导率随温度变化的曲线。

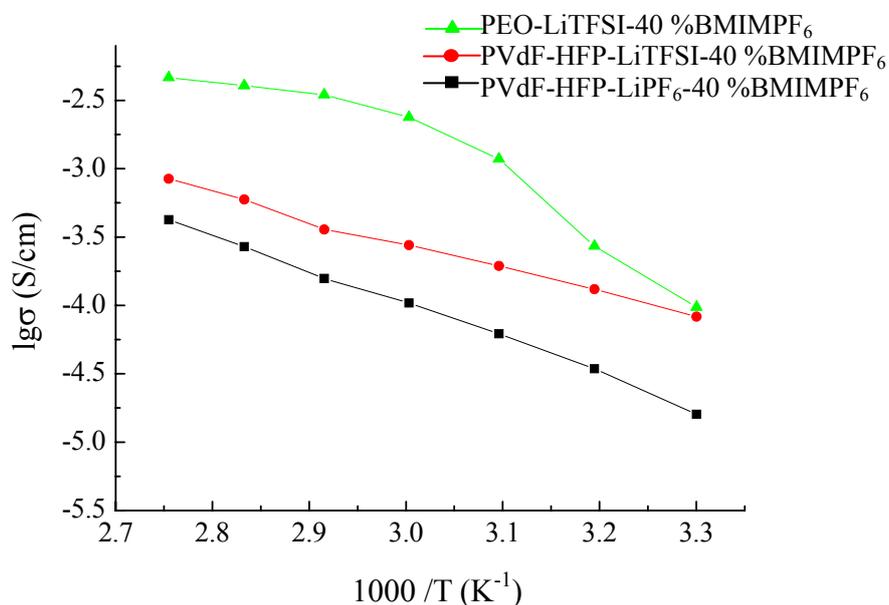


Fig. 4-1 Temperature dependence of the ionic conductivity of different polymer electrolytes from 30 °C to 90 °C.

从图中可以看到，与 LiPF_6 相比，加入的锂盐为 LiTFSI 后，其室温电导率提高了一个数量级，而 $\text{PEO-LiTFSI-40\%BMIMPF}_6$ 具有最高的电导率，且在高温时离子电导率增加更为明显。这是因为PEO熔点温度低，使聚合物成为熔融态，加快了锂离子的迁移，而此时 PVdF-HFP 还未达到其熔融态。

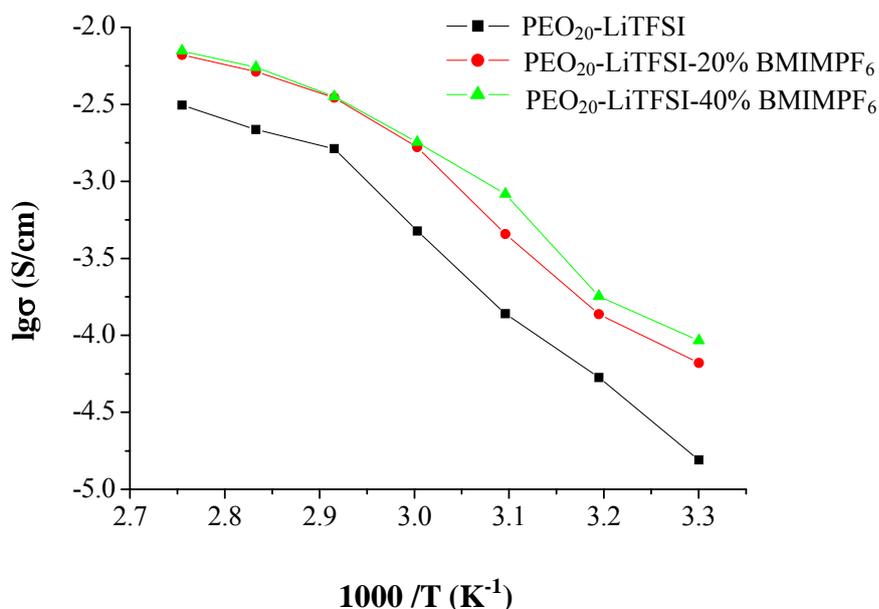


Fig. 4-2 Temperature dependence of the ionic conductivity of $\text{PEO}_{20}\text{-LiTFSI-x\%BMIMPF}_6$ polymer electrolytes from 30 °C to 90 °C. (a) $\text{PEO}_{20}\text{-LiTFSI}$ (b) $\text{PEO}_{20}\text{-LiTFSI-20\%BMIMPF}_6$ (c) $\text{PEO}_{20}\text{-LiTFSI-40\%BMIMPF}_6$.

Table. 4-1 Comparison of ionic conductivity of $\text{PEO}_{20}\text{-LiTFSI-x\%BMIMPF}_6$ polymer electrolytes at different temperature.

$\sigma/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
$\text{PEO}_{20}\text{LiTFSI}$	9.78E-6	4.23E-5	1.38E-4	4.76E-4	1.29E-3	2.17E-3	3.28E-3
$\text{PEO}_{20}\text{LiTFSI-20\%BMIMPF}_6$	8.32E-5	1.37E-4	4.54E-4	1.67E-3	3.49E-3	5.14E-3	6.64E-3
$\text{PEO}_{20}\text{LiTFSI-40\%BMIMPF}_6$	9.24E-5	1.80E-4	8.27E-4	1.79E-3	3.55E-3	5.49E-3	7.02E-3

图4-2是掺杂不同量BMIMPF₆的聚合物电解质在由室温逐步升温到90 °C过程中电导率随温度变化的曲线，表1是其电导率值。可以看到20 %离子液体的加入可以使聚合物电解质的电导率提高1个数量级，当加入离子液体的量为40 %时，室温电导率可达到 $9.24 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，40 °C时可达到 $1.80 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。聚合物电解质电导率的提高，在低温时更为明显，可能是由于在低温范围内，高介电常数离子液体的加入，可以显著提高锂盐的解离能力，增加体系自由载流子的浓度；同时离子液体还可以起到增塑的作用从而减少PEO的结晶相；而高温时电导率的提高主要依靠聚合物链段与锂盐中的锂离子的络合能力的增强和锂盐离解能力的增强，离子液体在其中起的作用相对较小而使得电导率增幅程度降低。

4.2.2 锂离子迁移数的测定

聚合物二次锂电池充、放电循环时，电解质中的锂离子在正、负极之间往复脱嵌、嵌入、沉积、溶出，在电解质中起实质导电作用的就是快速迁移的锂离子。电解质中锂离子的传输速度越快，电池在充放电过程中的电极反应浓差极化越小。表述电解质中某种离子的迁移对整个电解质电导率的贡献时有一个专用电化学参数-离子迁移数。可充锂电池中，理想聚合物电解质的锂离子迁移数应该等

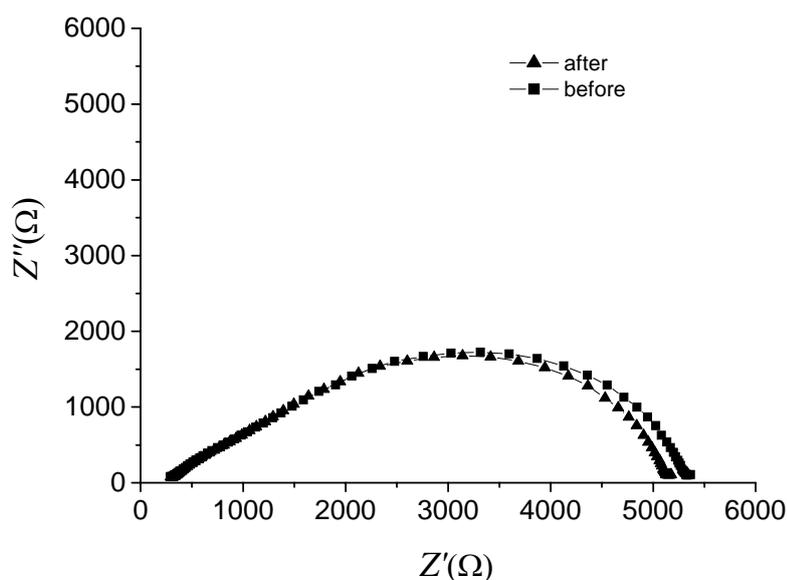


Fig. 4-3 The Nyquist plots of Li/PEO₂₀-LiTFSI/Li before and after polarization.

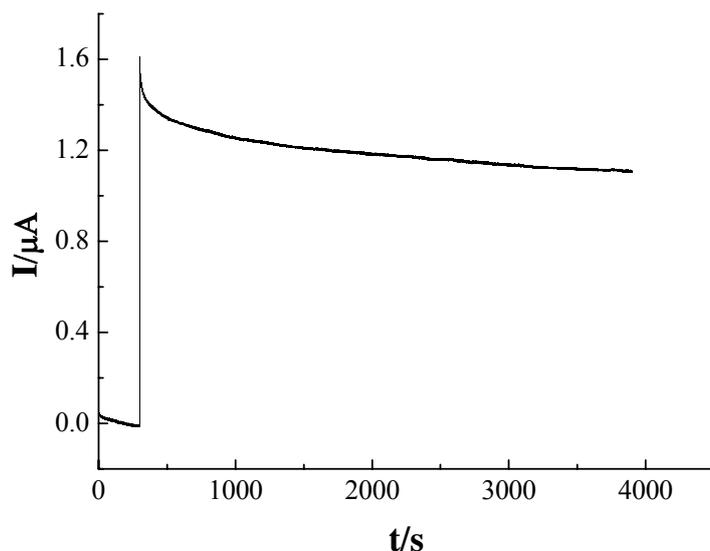


Fig. 4-4 Current-time curve of Li/PEO₂₀-LiTFSI/Li with a dc potential polarization of 8 mV.

于1。测定聚合物电解质中锂离子迁移数及其变化，不但可以评价该电解质的性能，而且也可以探究其的导电机理。

图4-3为 Li/PEO₂₀-LiTFSI/Li在40 °C下、8mV直流极化前后的EIS；图4-4为极化过程中的电流-时间曲线。从图中可以看出，随着测量时间的进行，由于形成稳定的界面钝化膜，以及电解质内存在离子浓度梯度，因此电解池体系响应电流越来越小，最后趋近于稳定值。由于施加的直流极化电压较小，所以EIS变化不大。电化学交流阻抗谱的解析采用图4-5所示等效电路。

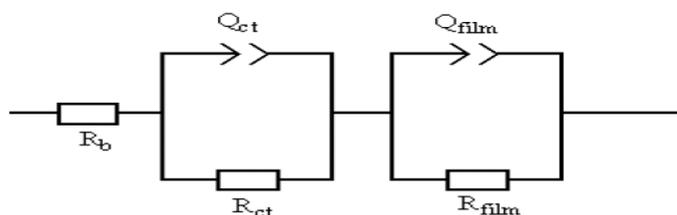


Fig. 4-5 The equivalent circuit of Li/PEO₂₀-LiTFSI-x%BMIMPF₆/SS.

图中 R_b 为聚合物电解质的本体电阻， R_{ct} 为电极/电解质界面的电荷传递阻抗， R_{film} 为钝化膜电阻。阻抗谱中半圆的直径大约等于 R_{ct} 与 R_{film} 之和，经过拟合

后可以得到 R_{ct} 与 R_{film} 的准确值。因此，聚合物电解质的锂离子迁移数可以通过式(2-2)计算获得，其数值如表4-2所示。

Table. 4-2 Comparison of transference number of PEO₂₀-LiTFSI- x %BMIMPF₆ polymer electrolytes at 40 °C.

Polymer electrolytes	$\sigma / S \cdot cm^{-1}$	t_{Li^+}	$\sigma_{Li^+} / S \cdot cm^{-1}$
PEO ₂₀ LiTFSI	9.78E-6	0.406	3.97E-6
PEO ₂₀ LiTFSI-20%BMIMPF ₆	8.32E-5	0.106	8.82E-6
PEO ₂₀ LiTFSI-40%BMIMPF ₆	9.24E-5	0.098	9.05E-6

从表中可以看到PEO₂₀LiTFSI的锂离子迁移数为0.406，而加入离子液体后锂离子迁移数迅速降低，可能是由于离子液体中阳离子的大量迁移所引起的；继续加入离子液体时变化幅度减小。虽然随着离子液体量的增加聚合物电解质的锂离子迁移数降低，但是聚合物电解质的锂离子电导率呈增长趋势。

4.2.3 聚合物电解质的表面形貌

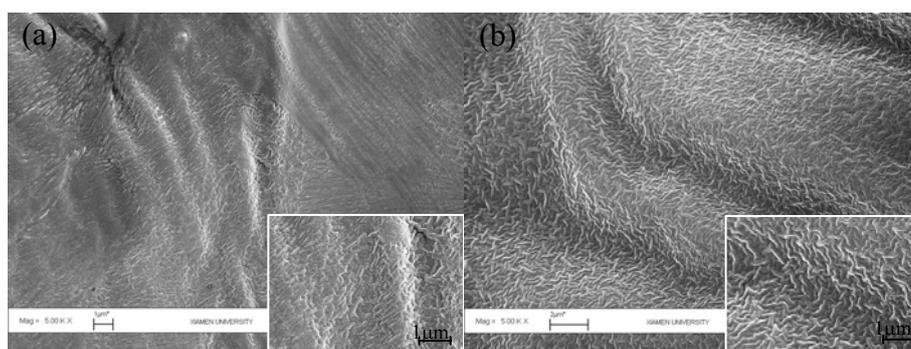


Fig. 4-3 SEM images of (a) PEO₂₀-LiTFSI-20 % BMIMPF₆ (b) PEO₂₀-LiTFSI-40 % BMIMPF₆.

图4-3(a)，分别为PEO₂₀-LiTFSI-20 % BMIMPF₆和PEO₂₀-LiTFSI-40 % BMIMPF₆聚合物电解质膜的SEM形貌图。可以看到加入离子液体的聚合物电解质表现出无序的薄片状结构，离子液体量的增多使聚合物的微观结构更为均匀；与加入20 %离子液体的聚合物电解质相比，加入40 %离子液体时聚合物的褶皱

减少, 我们先前的研究工作表明, 聚合物的结晶度与其褶皱密切关联, 褶皱的减少表明结晶度的降低^[12], 因此SEM结果表明离子液体量的增多可以降低聚合物结晶度。

4.2.4 透射红外光谱研究

图 4-4 为聚合物电解质的透射FTIR光谱图, 为了更清楚地观察谱峰的变化, 将谱图分为 3200~2800 cm^{-1} (a), 1500~1200 cm^{-1} (b)及 1200~900 cm^{-1} (c)三部分, 其中的谱峰归属见表 4-3。在所观察到的谱峰中, 2900 cm^{-1} 附近的C-H伸缩振动峰

Table. 4-3 Assignment for FTIR bands of PEO and BMIMPF₆.

Wave number/ cm^{-1}	type of vibrations in PEO ^[14]	type of vibrations in BMIMPF ₆
2945, 2887	$\nu_a(\text{CH}_2)+ \nu(\text{CH}_2)$	
1462,1455	$\delta(\text{CH}_2)$	
1359,1342	w(CH_2)	
1280,1241	t(CH_2)	
1148,1112,1061	$\nu(\text{COC})$	
963,947	r(CH_2)	
3171,3124		$\nu(\text{CH})$ (cyclic BMIM ⁺)
2966,2939,2879		$\nu(\text{CH})(\text{aliphatic})$
1462		$\nu(\text{CH}_3)$

对锂盐与PEO的配位作用最为敏感^[15]。当向PEO中加入锂盐之后可以观察到2945 cm^{-1} 谱峰变为肩峰, 强度减小, 2887 cm^{-1} 处谱峰移到2881 cm^{-1} 处, 说明LiTFSI的加入降低了聚合物的结晶度, 且Li⁺与PEO中O²⁻间的路易斯酸碱作用使相邻的C-H振动峰发生移动。当继续加入20 %BMIMPF₆时, 2881 cm^{-1} 处谱峰分裂为2907,

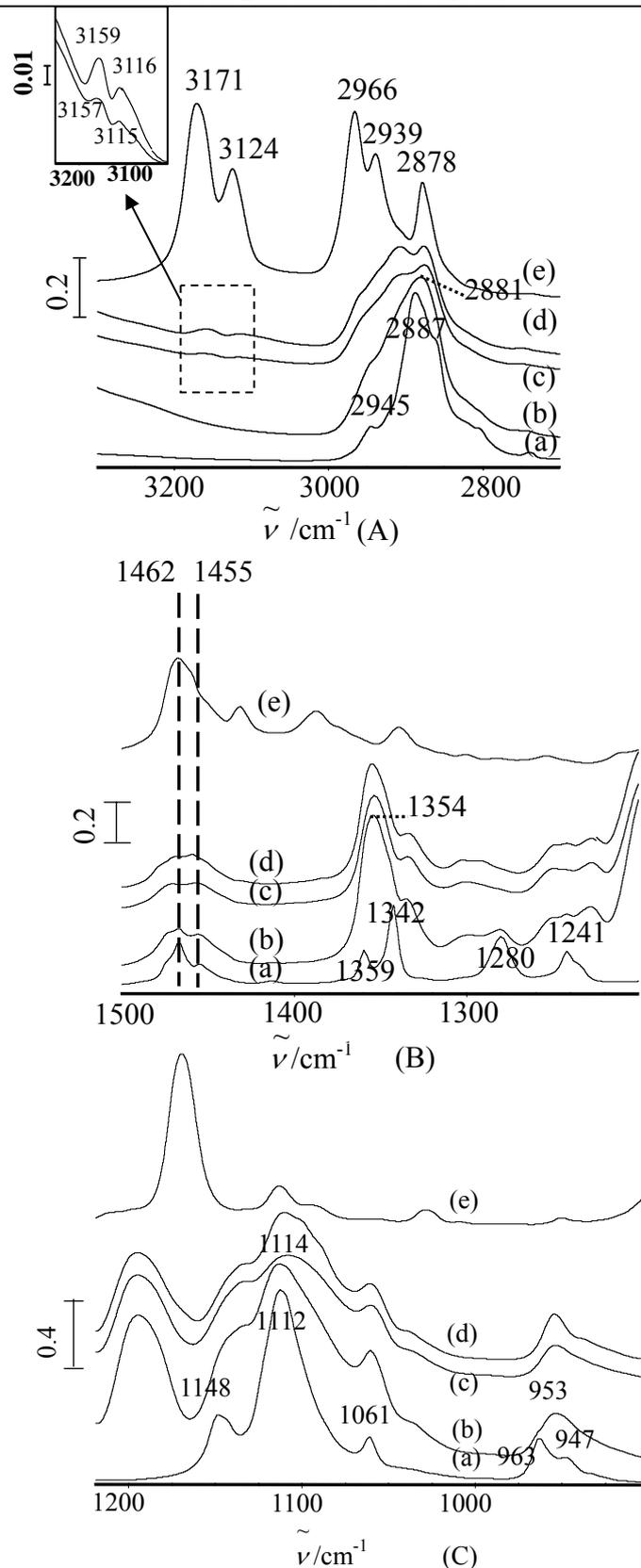


Fig. 4-4 FTIR transmission spectra of PEO, BMIMPF₆ and PEO₂₀-LiTFSI- *x* %BMIMPF₆ polymer electrolytes (A) 3200~2800cm⁻¹ (B) 1500~1200cm⁻¹ (C) 1200~900cm⁻¹, (a) PEO (b) PEO₂₀-LiTFSI (c) PEO₂₀-LiTFSI-20%BMIMPF₆ (d) PEO₂₀-LiTFSI-20%BMIMPF₆ (e) BMIMPF₆.

2875 cm^{-1} 处的两个峰，且谱峰强度明显降低；随着离子液体量的继续增加，2907和2875 cm^{-1} 处的两个谱峰的强度略有增强，文献^[16, 17]中对P(EO) n -LiTFSI体系研究结果表明，当锂盐含量增加到一定程度以后，体系中会形成一种或多种具有明确化学计量比的晶相复合物，如P(EO)₆LiTFSI, P(EO)₂LiTFSI等，且出现在2900 cm^{-1} 附近，与本文所观察到的新生成的谱峰位置相似，因此我们推测当在聚合物中加入离子液体时一部分PEO与LiTFSI形成了晶相复合物，离子液体与PEO中O²⁻与锂盐的相互作用扰乱了PEO₂₀-LiTFSI体系的结晶相，导致了新的晶相复合物的形成。相应我们也观察到当在离子液体中加入锂盐和PEO后，离子液体在3171, 3124 cm^{-1} 处谱峰在也分别移到3159, 3157 cm^{-1} 和3116, 3115 cm^{-1} 处，这也进一步验证离子液体与聚合物的相互作用。

1100 cm^{-1} 附近的三重峰和 1350 cm^{-1} 附近的双重峰通常用来确认PEO结晶相的存在^[18]，加入锂盐之后 963, 947 cm^{-1} 峰变为 953 cm^{-1} 单峰，1359和1342 cm^{-1} 峰变为 1354 cm^{-1} 单峰。这些现象表明锂盐的加入显著降低聚合物的结晶度，使聚合物中无定形含量增加。由于LiTFSI阴离子体积大，在电解质体系中起到一种相当于增塑剂的作用，也是LiTFSI体系具有较高电导率的主要原因之一。而1200~1000 cm^{-1} 是PEO链中最强峰，锂离子与氧原子的络合作用也强烈影响这一带。加入锂盐使得 1148和1112 cm^{-1} 处的峰分别位移到 1138和1114 cm^{-1} 处，且1148 cm^{-1} 处的峰变为肩峰，表明锂离子与PEO中的氧原子间的络合作用。随着离子液体的加入 1100 cm^{-1} 左右三重峰及 1462和1455 cm^{-1} 谱峰强度逐渐减小，峰逐渐变宽，且 1148和1112 cm^{-1} 处谱峰再次分别移到 1136和1108 cm^{-1} 处，表明离子液体的加入降低了聚合物的结晶度以及证实了离子液体与PEO和锂盐的相互作用。此外，从以上三个红外透射谱中还可以观察到在聚合物电解质中离子液体的大部分谱峰消失，可以说明离子液体中的阴阳离子通过与电解质成分的相互作用，均匀地分散在聚合物中，因此在此聚合物浓度之下没有离子液体相的存在。

4.2.5 发射红外光谱研究

为进一步解释聚合物电解质导电性增加的机制，用发射 FTIR 光谱技术研究

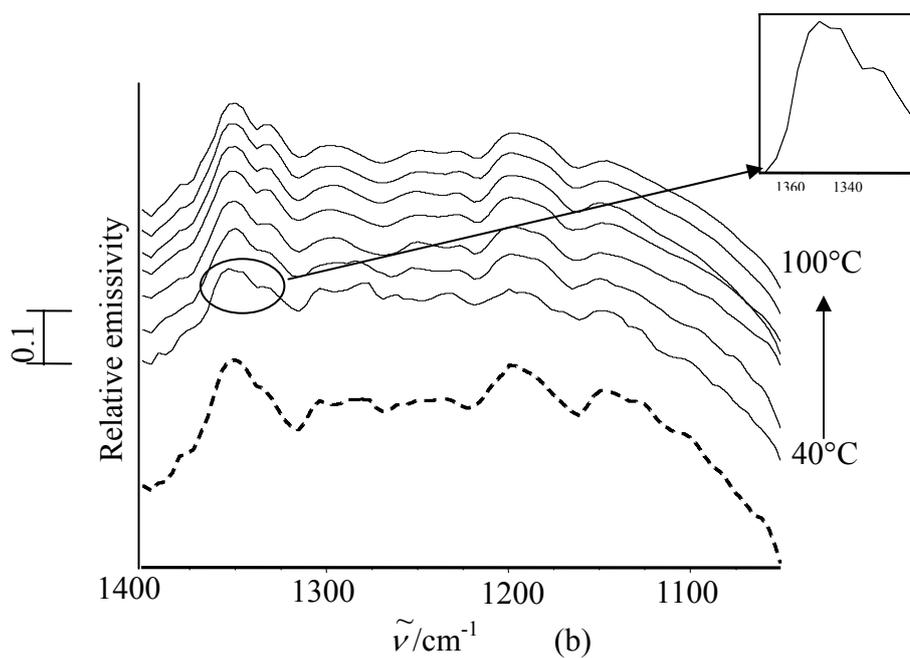
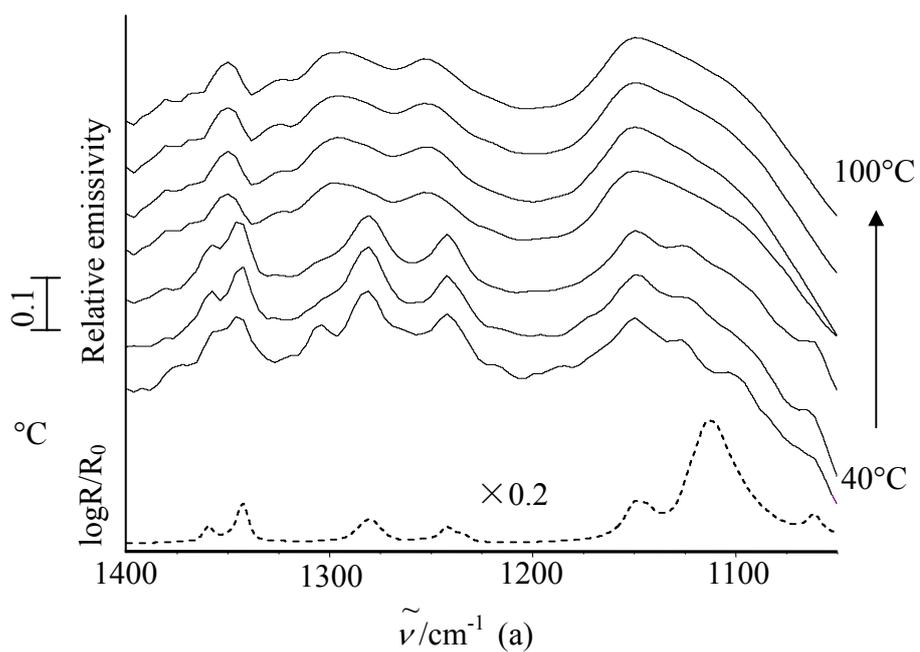


Fig. 4-5 Temperature dependence of emission FTIR spectra of (a) PEO, the dot line is transmission spectrum at room temperature (b) PEO₂₀-LiTFSI, the dot line is emission spectrum of PEO₂₀-LiTFSI-20 %BMIMPF₆ at 40 °C.

PEO 在不同温度下的结构变化。图 4-5 是 PEO 聚合物电解质膜的发射光谱图，为证明发射光谱的可靠性，将 PEO 基的 FTIR 发射光谱与 PEO 基透射 FTIR 光谱进行了比较。图 4-5(a)实线为不同温度下 PEO 的发射红外光谱，虚线为 PEO 膜的透射红外光谱图。从图中可以看到发射谱中各个谱峰的位置与透射谱一致，且随着温度的升高表征聚合物结晶度的峰形峰强发生变化。当温度超过 70 °C 以上时，表征聚合物结晶度的 1359 和 1342 cm^{-1} 的双重峰以及 1100 cm^{-1} 左右的三重峰都转变为单峰，表示聚合物从结晶相到无定形相的转变。且 1280 和 1241 cm^{-1} 处的峰在 70 °C 以上时谱峰强度显著降低，谱峰宽化，且向高波数处移动，这也是由于聚合物结晶度的降低所致。图 4-5(b)实线为不同温度下 PEO₂₀-LiTFSI 聚合物电解质的发射 FTIR 光谱图，虚线为 40 °C 时 PEO₂₀-LiTFSI-20%BMIMPF₆ 聚合物电解质的发射 FTIR 光谱图。从图 4-5(b)实线中可以看到 40 °C 的时候，1359 和 1342 cm^{-1} 的双重峰仍以双峰形式存在；而从 50 °C 开始，即以单峰形式存在，1100 cm^{-1} 左右的三重峰强度也非常弱，说明在 50 °C 的时候聚合物电解质中已存在大量的无定形相，锂盐的加入可以使聚合物电解质在更低的温度下存在更多的无定形相。而 PEO₂₀-LiClO₄ 体系中^[10]，这个变化是从 70 °C 开始的，这也进一步验证了 LiTFSI 中阴离子能起到增塑剂的作用，降低聚合物的结晶度。从图 4(b)虚线可以看到当加入 20 % 离子液体的时候，在 40 °C 时 1359 和 1342 cm^{-1} 处的双重峰就以单峰形式存在，与 PEO₂₀-LiTFSI 相比结晶度进一步降低。以上结果给出加入离子液体的聚合物电解质在较低的温度下就存在大量的无定形相，这是离子液体聚合物电解质在室温下具有高电导率的主要原因。

4.2.6 XRD 表征

图 4-6 为 XRD 实验结果。从图中可以看到纯 PEO 膜在 18.6° 和 22.8° 有两个尖峰，以及在 15°，28° 有两个双重峰，表明该聚合物具有很高的结晶性。加入锂盐之后 18.6° 和 22.8° 和 28° 的谱峰强度逐渐降低，而加入离子液体时强度进一步降低，表明聚合物结晶度的降低。加入离子液体之后可以看到在 14.2° 处出现一个新峰，归属于 PEO₆:LiTFSI 共晶相^[19]，与 FTIR 透射实验结果相符合，表明离子液体的加入降低了聚合物的结晶度，同时扰乱了 PEO:LiTFSI 的晶相结构，

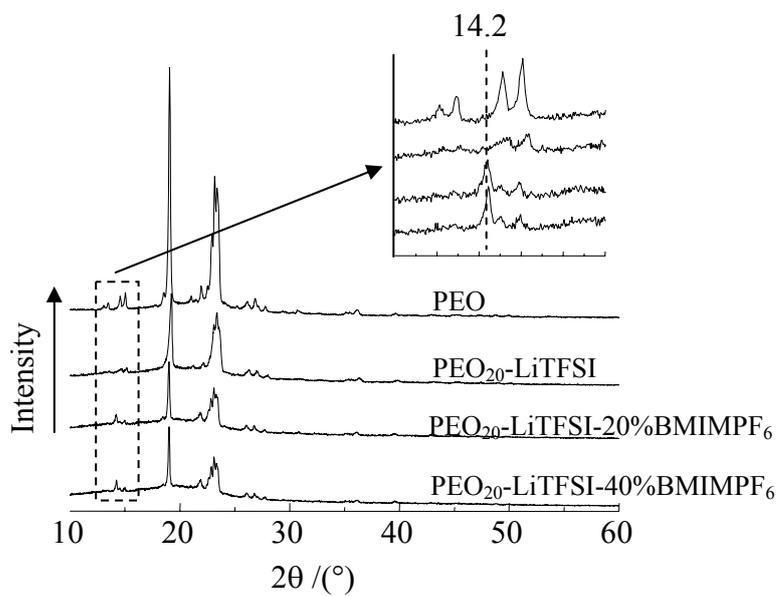


Fig. 4-6 XRD patters of PEO₂₀-LiTFSI- x %BMIMPF₆ polymer electrolytes.

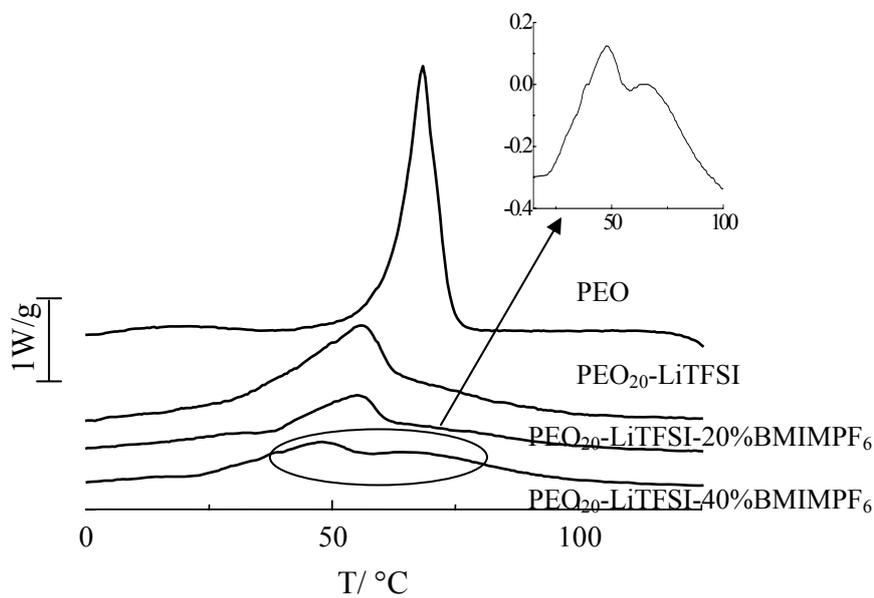


Fig. 4-7 DSC curves of PEO₂₀-LiTFSI- x %BMIMPF₆ polymer electrolytes.

导致新的晶相复合物的生成。

4.2.7 DSC 表征

图 4-7 为 PEO₂₀-LiTFSI-*x*%BMIMPF₆ 聚合物电解质的 DSC 实验结果。如图所示纯 PEO 电解质膜在 68 °C 表现出尖锐的吸收峰，对应于 PEO 的熔点峰值；当加入 LiTFSI 时 PEO 熔点峰值明显降低到 55 °C，且谱峰宽化，强度明显降低。继续加入离子液体时，谱峰强度进一步降低，当加入的离子液体量为 40% 时谱峰继续宽化，且分裂为两个熔融峰，说明新的晶相复合物的生成，与红外及 XRD 实验结果相对应。但是在红外和 XRD 实验结果中，当离子液体量为 20% 时就可以观察到晶相复合物的形成，而在此实验中离子液体量达到 40% 时才能观察到。可能是因为红外和 XRD 为较为敏感的实验技术，可以检测到微量的晶相的变化；而在 DSC 实验中微量晶相的熔融峰可能被大量晶相的熔融峰所覆盖，因此当新的晶相复合物达到一定量后，可以观察到晶相的变化。

4.2.8 电化学循环伏安研究

图 4-8 为 Li/PEO₂₀-LiTFSI-*x*%BMIMPF₆/Li 半电池在室温下在 -1~1 V 范围内

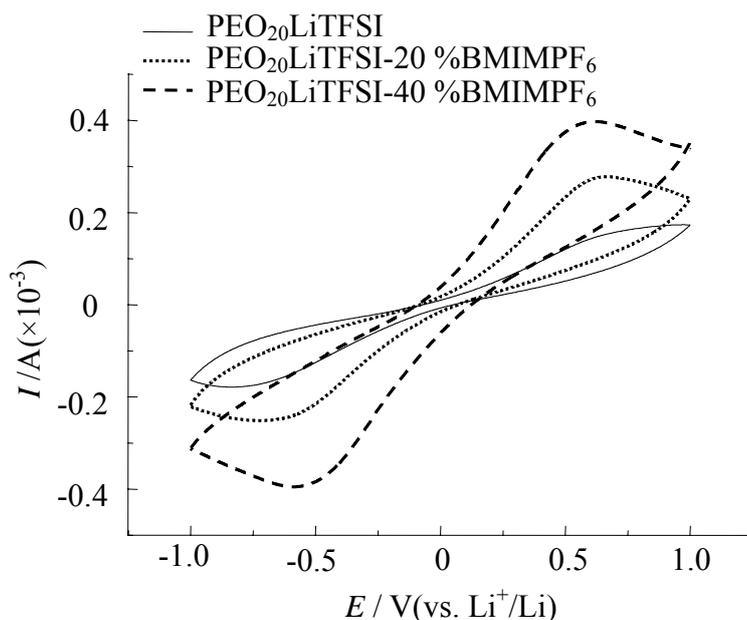


Fig. 4-8 CVs for PEO₂₀-LiTFSI-*x*%BMIMPF₆ polymer electrolytes, scan rate: 1mV/s.

的CV图。从图中可以看到PEO₂₀LiTFSI在扫描过程中还原和氧化电流较小；加入20%BMIMPF₆时可以观察到明显的锂的氧化还原峰，峰电流分别为0.279 mA和-0.252 mA。加入的离子液体量从20%提高到40%之后氧化还原峰电流分别增加到0.4 mA和-0.4 mA，氧化还原峰电位差为1.2 V，离子液体的加入可以提高聚合物电解质的氧化还原性能，而离子液体量的增多可以进一步提高氧化还原性能。BMIMPF₆的阴极极限电位为0.5 V(vs. Li/Li⁺)，不能在锂电表面形成稳定的钝化膜，因此限制了其在锂电池中的应用；而BMIMPF₆加入到PEO-LiTFSI体系中时，可以与锂负极相容，与文献^[6]中所报道的其它类型的离子液体表现出相似的现象，是由于LiTFSI的存在可以使锂电表面形成稳定的钝化膜，所生成的钝化膜在抑制咪唑阳离子还原的同时可以让锂离子自由通过。因此PEO₂₀-LiTFSI-x %BMIMPF₆聚合物电解质可用于锂聚合物电池中。

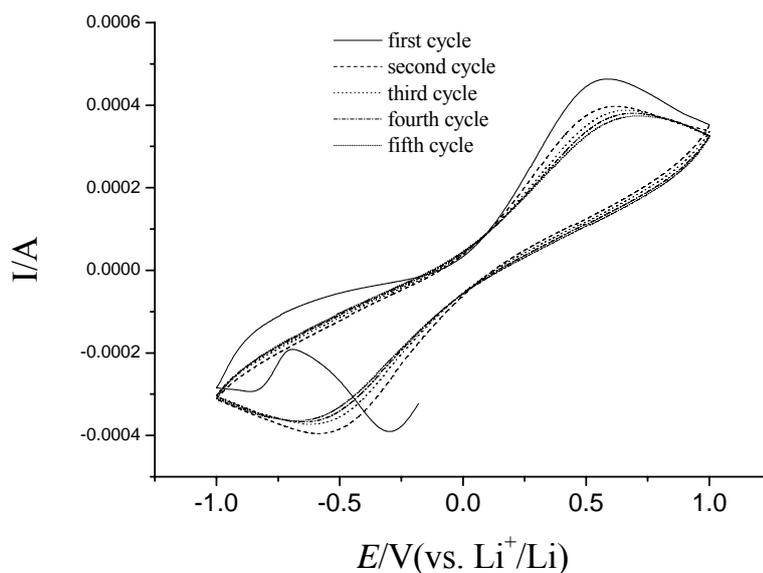


Fig. 4-9 CVs for PEO₂₀-LiTFSI- 40 %BMIMPF₆ polymer electrolyte, scan rate: 1mV/s.

图 4-9 为Li/PEO₂₀-LiTFSI-40 %BMIMPF₆/Li半电池于室温下在-1.0 ~ 1.0 V范围内的CV图。循环扫描 4 周后，基本可以达到稳定；循环扫描中氧化还原峰电位分别位于 0.6 和-0.6 V，氧化还原峰电流值位于 0.4 mA处，表明氧化还原过程具有较高的库仑效率。

4.2.9 电化学稳定窗口的测试

电化学稳定窗口是指电解质能够稳定存在的极限电压范围。锂电池的工作电压一般高达 3~5 V，因此所用的电解质必须保证在 0~5 V 的电压范围内安全工作。固态聚合物电解质的一个突出优势就是电化学稳定窗口宽，能够使电池在较宽的电压范围内进行充放电。

图 4-10 为离子液体聚合物电解质在室温下的线性电位扫描曲线。可以看到此类聚合物电解质电化学稳定窗口可以达到 4.9 V，可以满足锂电池工作电压。

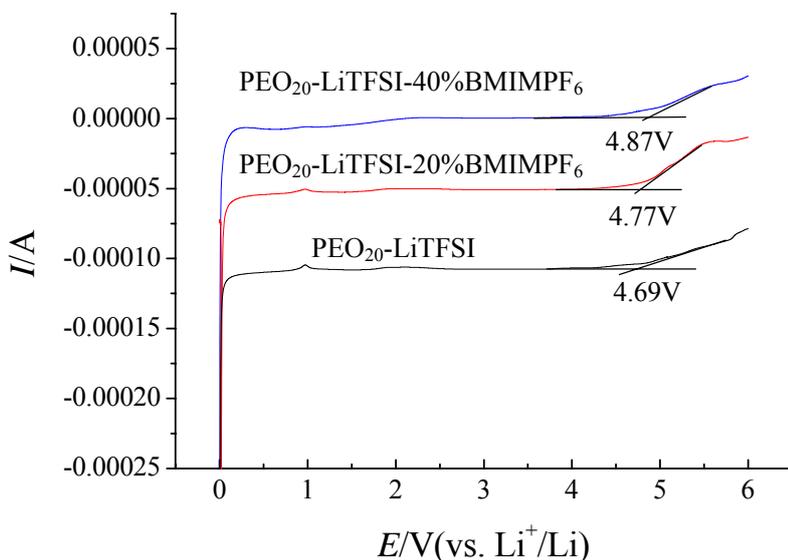


Fig. 4-10 Current-voltage response of PEO₂₀-LiTFSI- x %BMIMPF₆ polymer electrolytes, scan rate: 0.2mV/s.

4.3 本章小结

运用透射红外光谱和发射红外光谱技术研究了未加入和加入不同量 BMIMPF₆ 的聚合物电解质的结构特征，结果表明加入 LiTFSI 可以降低聚合物的结晶度，使聚合物电解质离子电导率提高；当进一步加入离子液体时，其与聚合物醚氧原子的相互作用使聚合物的结晶度进一步降低，使聚合物电解质离子电导率得以进一步提高，且改变了 PEO-LiX 体系晶相结构，产生 PEO : LiTFSI 共晶相

结构。FTIR发射光谱技术观察到了离子液体的加入在 40 °C时就可以使聚合物具有更多的无定形相,这也是更直观得证明离子液体加入提高了聚合物电解质的室温电导率。此外,离子液体的加入使聚合物电解质氧化还原性能增强,此类离子液体聚合物电解质与锂负极具有良好的相容性,有望应用于锂二次电池体系中。本章通过FTIR透射光谱技术和FTIR发射光谱技术从分子水平上研究了这种离子液体对PEO-LiX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信息,且为这类体系的研究提供基础的数据和方法。

参考文献:

- [1] J. W. Kim, K. S. Ji, J. P. Lee, J. W. Park. Electrochemical characterization of two types of PEO-based composite electrolyte with functional SiO₂ [J]. J. Power Sources, 2003, 119-121: 415-421.
- [2] R. Dupon, B. L. Papke, M. A. Ratner, D. H. Whitmore, D. F. Shriver. Influence of ion pairing on cation transport in the polymer electrolytes formed by poly(ethylene oxide) with sodium tetrafluoroborate and sodium tetrahydroborate [J]. J. Am. Chem. Soc., 1982, 104: 6247-6255.
- [3] J. R. MacCallum, A. S. Tomlin, C. A. Vincent. An investigation of the conducting species in polymer electrolytes [J]. Eur. Poly. J., 1986, 22: 787-795.
- [4] J. H. S, W. A. Henderson, S. Scaccia, *et al.* Solid-state Li/LiFePO₄ polymer electrolyte batteries incorporating an ionic liquid cycled at 40°C [J]. J Power Sources, 2006, 156: 560-566.
- [5] J. H. Shin, W. A. Henderson, C. Tizzani, *et al.* Characterization of Solvent-Free Polymer Electrolytes Consisting of Ternary PEO-LiTFSI-PYR₄TFSI [J]. J. Electrochem. Soc., 2006, 153(9): A1649.
- [6] J. H. Shin, W. A. Henderson, S. Passerini. PEO-based Polymer Electrolytes with Ionic Liquids and Their Use in Lithium Metal-Polymer Electrolytes Batteries [J]. J. Electrochem. Soc., 2005, 152(5): A978.
- [7] J. H. Shin, W. A. Henderson, S. Passerini., Ionic liquids to the rescue? Overcoming the ionic conductivity limitations of polymer electrolytes [J]. Electrochemistry Communications, 2003, 5:1016-1020.
- [8] Y. H. Kim, G. Cheruvally, J. W. Choi, *et al.* Electrochemical Properties of PEO-Based Polymer Electrolytes Blended with Different Room-Temperature Ionic Liquids [J]. Macromol. Symp. 2007, 249-250: 183-189.
- [9] J. W. Choi, G. Cheruvally, Y. H. Kim, *et al.* Poly(ethylene oxide)-based polymer electrolyte incorporating room-temperature ionic liquid for lithium batteries [J]. Solid State Ionics, 2007, 178 : 1235-1241.
- [10] J. Y. Xi, X. P. Qiu, X. M. Ma, *et al.* Composite polymer electrolyte doped with mesoporous silica SBA-15 for lithium polymer battery [J]. Solid State Ionics, 2005, 176: 1249.
- [11] Shu-Ting Yang, Hong-Jun Chen, Hong-Yu Dong, *et al.* 新型聚合物固体电解质的红外光谱研究 [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(4): 434.
- [12] Y. X. Jiang, J. M. Xu, Q. C. Zhuang, *et al.* A novel PEO-based composite solid-state polymer electrolyte with methyl group-functionalized SBA-15 filler for rechargeable lithium batteries [J]. J Solid State Electrochem., 2008, 12: 353-361.
- [13] Jin-Guang Wu. The Technique and Application of Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy(近代傅

- 里叶变换红外光谱技术及应用) [M]. Beijing : Science and Technology Document Press (北京: 科学技术文献出版社), 1994, 410.
- [14] Z. Q. Shen, G. P. Simon, Y. B. Cheng, Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer-clay nanocomposites [J]. *Polymer*, 2002, 43: 4251.
- [15] S. J. Wen, T. J. Richardson, D.I. Ghantous, *et al.* FTIR characterization of PEO + LiN(CF₃SO₂)₂ electrolytes [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 408: 113.
- [16] S. Lascaud, M. Perrier, A. Vallee, *et al.*. Phase Diagrams and Conductivity Behavior of Poly(ethylene oxide)-Molten Salt Rubbery Electrolytes [J]. *Macromolecules*, 1994, 27: 7469.
- [17] Hu Cheng , Chang-Bao Zhu, Yong Yang. FTIR Characterization of Ion Association and Phase Composition in PEO-based Polymer Electrolytes [J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2007, 65(24): 2832.
- [18] X. Li, S. L. Hsu, *J Polym Sci Polym Phys Ed.* [J], 1984, 22: 1331.
- [19] M. Marzantowicz, J. R. Dygas, F. Krok, *et al.* Crystalline phases, morphology and conductivity of PEO : LiTFSI electrolytes in the eutectic region [J]. *J Power Sources*, 2006, 159: 420.

第五章 SBA-15 复合离子液体聚合物电解质的制备及其性能

5.1 引言

向聚合物电解质体系中引入无机填料可以增加聚合物电解质的室温离子电导率、改善聚合物电解质的机械性能及其与电极界面的相容性。介孔分子筛 SBA-15 于 1998 年由赵东元等^[1]首次合成, 具有比表面积大, 孔道分布均匀, 孔径大小可以在 5 ~ 30 nm 之间调节, 孔壁上还分布有微孔等特点, 且这些可调变的表面性质, 特有的均匀分布的孔道和微孔为离子传输提供了通道, 在锂二次电池聚合物电解质研究中逐步受到重视, 最近有不少关于将介孔分子筛用作聚合物电解质无机填料的报道。Reddy 等^[2]首次将分子筛 SBA-15 引入到固态聚合物电解质中, 使用 ^7Li NMR 技术对其离子导电增强作用机制进行了分析, 其结果认为锂离子除了通过聚合物链段的伸缩运动进行传递外, 还有一部分锂离子通过介孔分子筛的孔道和其表面进行传递。李雪莉等^[3]将 Li^+ 引入到 SBA-15 孔道制备了纳米无机介孔填料 LiAISBA, 并将其用作无机填料制备了 PEO-LiClO₄/LiAISBA 复合聚合物电解质, 通过交流阻抗方法测得其具有良好的室温电导率, 并结合其它电化学方法对其电化学性能进行了研究。席靖宇等^[4]对 SBA-15 掺杂的复合固态聚合物电解质的各种性能进行了更加深入的研究, 使用了透射 FT-IR 技术对此类复合聚合物电解质离子导电增强机理做了进一步的研究, 结果表明此类复合固态聚合物电解质的离子电导率、锂离子迁移数、电化学稳定窗口以及与锂负极的界面稳定性等均得到提高; 而使用了未去除模板剂 P123 的介孔 SBA-15 (P123-em-SBA-15) 为填料, 通过溶液浇铸法制得 PEO-LiClO₄-P123-em-SBA-15 复合固态聚合物电解质^[5], 其锂离子迁移数显著增加。本章将 SBA-15 加入到 PEO₂₀-LiTFSI-BMIMPF₆ 中, 考察了分子筛作为无机填料对所制备的聚合物电解质的电导率、界面性质和充放电性能等的影响。

5.2 离子电导率的测试

以 LiTFSI 为锂盐，SBA-15 为无机填料，离子液体为增塑剂，控制填料含量分别为 PEO 总质量的 5%、10%、15%制备了 SBA-15 复合离子液体聚合物电解质，在本章中以 CIGPE 表示，研究了 SBA-15 掺杂的 PEO 基 CIGPE 离子电导率随温度和 SBA-15 掺杂含量的变化规律。

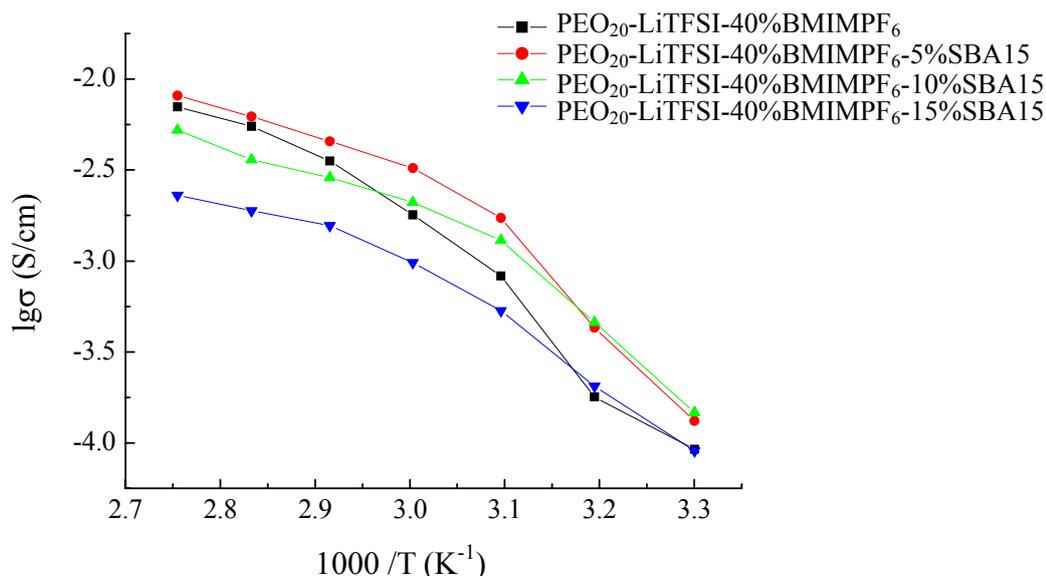


Fig. 5-1 Temperature dependence of the ionic conductivity of PEO₂₀-LiTFSI -40%BMIMPF₆- x% SBA-15 from 30 °C to 90 °C.

Table. 5-1 Comparison of ionic conductivity of PEO₂₀-LiTFSI-40 %BMIMPF₆ - x %SBA-15 polymer electrolytes at different temperature.

$\sigma/S\cdot cm^{-1}$	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
Without SBA-15	9.78E-6	4.23E-5	1.38E-4	4.76E-4	1.29E-3	2.17E-3	3.28E-3
5% SBA-15	1.31E-4	4.29E-4	1.72E-3	3.24E-3	4.54E-3	6.21E-3	8.12E-3
10% SBA-15	1.47E-4	4.60E-4	1.30E-3	2.1E-3	2.87E-3	3.6E-3	5.24E-3
15% SBA-15	9.04E-5	2.04E-4	5.33E-4	9.79E-4	1.56E-3	1.89E-3	2.30E-3

图 5-1 为掺杂不同量 SBA-15 的 CIGPE 从 30 °C 逐步升高到 90 °C 过程中的电导率-绝对温度倒数(1/T)曲线。从图中可以看出,当加入 5 %的 SBA-15 时聚合物电解质电导率在整个测试温度范围内得到提高;当 SBA-15 的添加量为 10%时,聚合物电解质室温下的离子电导率最高,而在熔点温度(70 °C)以上时,聚合物电解质的离子电导率较之未添加填料时有所降低;而当无机填料的添加量为 15%时,较之添加 10 %无机填料的复合聚合物电解质,在整个温度范围内离子电导率明显降低,且在 40 °C 以上时低于未添加无机填料的聚合物电解质。在复合离子液体聚合物电解质中,离子电导率随温度升高而增大的趋势减缓,这说明无机填料 SBA-15 的加入使复合体系中晶相含量较低,即使发生晶相到无定形相的转变,在电导率曲线上也表现得不太明显,而当填料含量超过一定值后聚合物基质 PEO 的比例降低,这将不利于离子电导率的提高。电导率值如表 5-1 所示。

5.3 Li/IGPE/Li 电池界面阻抗随存储时间的变化

组装非阻塞型对称电池Li/IGPE/Li,运用EIS对添加离子液体和SBA-15 分子筛掺杂的锂电极/IGPE界面性质进行研究。在本章 5-2 节的研究结果中知:当在 PEO₂₀-LiTFSI-40 %BMIMPF₆中添加 10 %SBA-15 时,聚合物电解质在室温下具有最高的电导率,因此以下实验中都选择了SBA-15 含量为 10 %的CIGPE研究了无机填料掺杂对正负极相容性及充放电性能影响。

图 5-2 分别给出了 (a) PEO₂₀-LiTFSI、(b) PEO₂₀-LiTFSI-40 %BMIMPF₆和 (c) PEO₂₀-LiTFSI-40 %BMIMPF₆-10 %SBA-15 三种聚合物电解质组装成的非阻塞型对称电池Li/IGPE/Li在开路电压下随放置时间变化的电化学阻谱,阻抗谱的 Nyquist图给出了一系列压缩的半圆,阻抗谱图中中频区域半圆归属于固体电解质相界面膜(SEI)电阻。从图中可以观察到,无论是否掺杂离子液体和无机填料,锂电极表面SEI膜的阻抗随着放置时间的延长均不断增大,且初始阶段增长幅度较大,最初锂金属表面与聚合物电解质接触,在较短时间内形成钝化层,导致锂金属原子化,电荷传递阻抗与钝化层阻抗随之增加。到钝化膜基本形成后,使电解质膜与活性锂金属表面的有效接触减少,界面钝化膜的生长缓慢^[6]。不同的是,

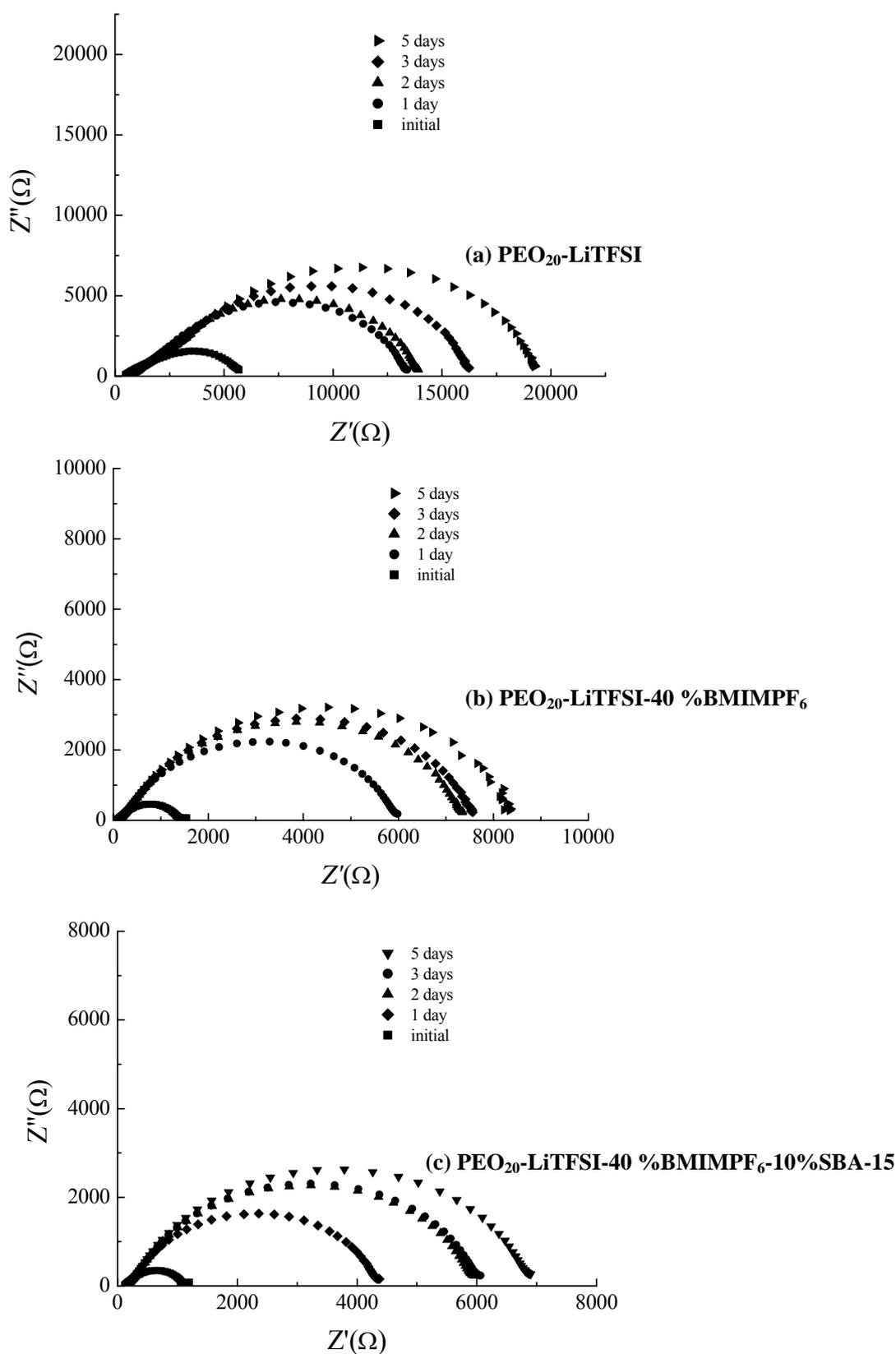


Fig. 5-2 Nyquist plots of Li/IGPE(CIGPE)/Li cell at progressive prolonging storage time.

与锂电极/PEO₂₀-LiTFSI构成的界面相比,掺杂BMIMPF₆后锂电极/IGPE构成的界面初始界面阻抗减小,且增长变化较为缓慢,说明离子液体的加入没有破坏聚合物与负极间的界面钝化膜,反而可以减小锂/聚合物电解质的界面阻抗,改善其界面稳定性。而掺杂SBA-15的CIGPE与锂电极的界面较未掺杂SBA-15的IGPE相比初始界面阻抗更低,而且界面阻抗随放置时间的延长变化趋势更为稳定,能够有效阻止锂电极与固态聚合物电解质之间的进一步反应。Slane等^[7,8]指出,许多无机填料,如SiO₂^[9]、陶瓷以及BaTiO₃^[10]等能够吸收聚合物电解质中残余的溶剂及其少量杂质,从而能够提高聚合物电解质与锂电极之间的界面稳定性。本文所使用的SBA-15分子筛具有大的比表面积、三维孔道结构等特殊的结构性质,具有对聚合物电解质中残余的溶剂及其少量杂质更强的吸收能力,因此SBA-15分子筛加入后对IGPE与锂电极之间的界面稳定性具有增强效应,具有界面稳定作用。

5.4 Li/IGPE/Li 的循环伏安表征

图 5-3 是Li/GPE/Li两电极体系在-1.0~1.0 V之间的循环伏安曲线,实验时从开路电压 0 V 开始先向阴极方向扫描,速率为 1 mV/S。图 5-3 分别为(a) PEO₂₀-LiTFSI-40%BMIMPF₆, (b) PEO₂₀-LiTFSI-40%BMIMPF₆-10%SBA-15在室温下前 5 周的循环伏安图。可以看出两者具有基本相似的CV特征,锂离子的脱出峰电流随着扫描圈数的增加逐渐减小,5 周后基本达到稳定。上述结果表明,锂离子在此类聚合物电解质中具有较好的嵌脱可逆性,并且CIGPE与锂负极之间表现出良好的相容性,CIGPE对电极片自身的性能没有明显影响,可用于进一步组装成电池。

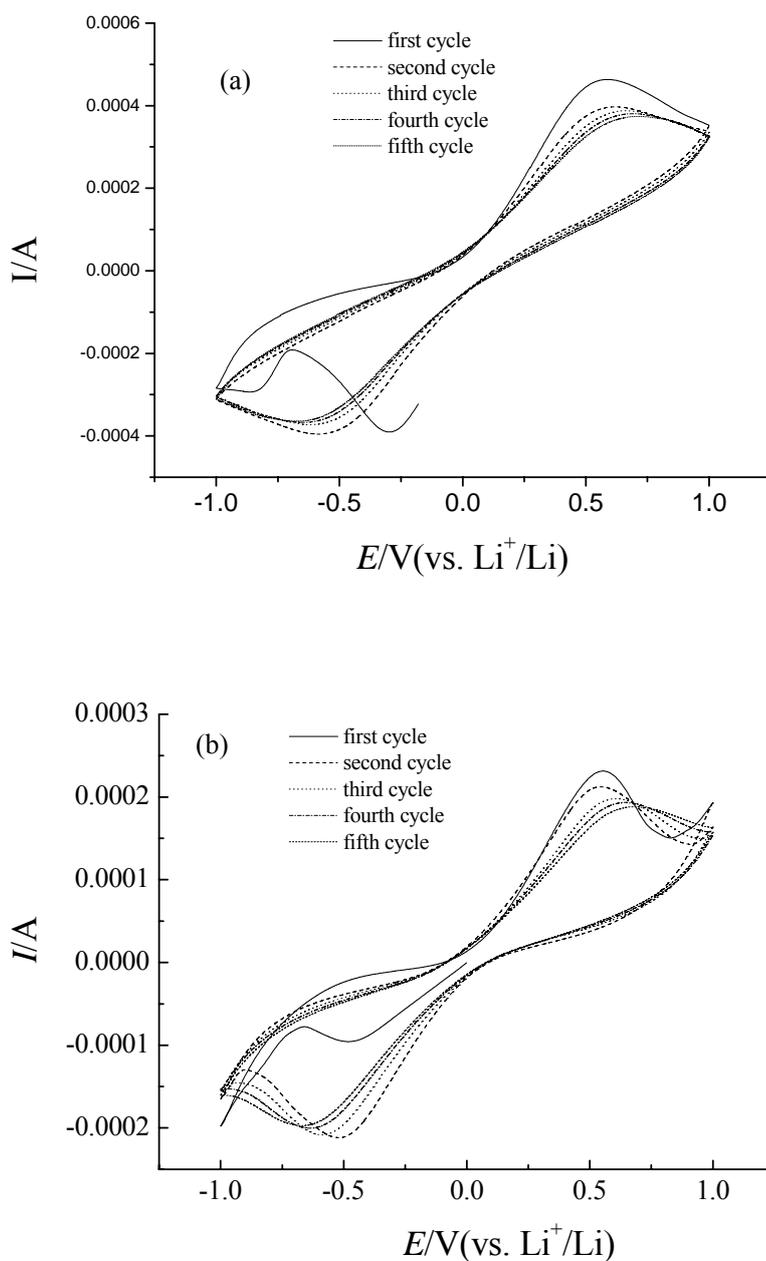


Fig. 5-3 Cyclic voltammograms of (a) PEO₂₀-LiTFSI-40 %BMIMPF₆ (b) PEO₂₀-LiTFSI-40 % BMIMPF₆ - x %SBA-15 polymer electrolytes at ambient temperature, scan rate: 1mV/s..

5.5 PEO 基聚合物电解质与正极相容性研究

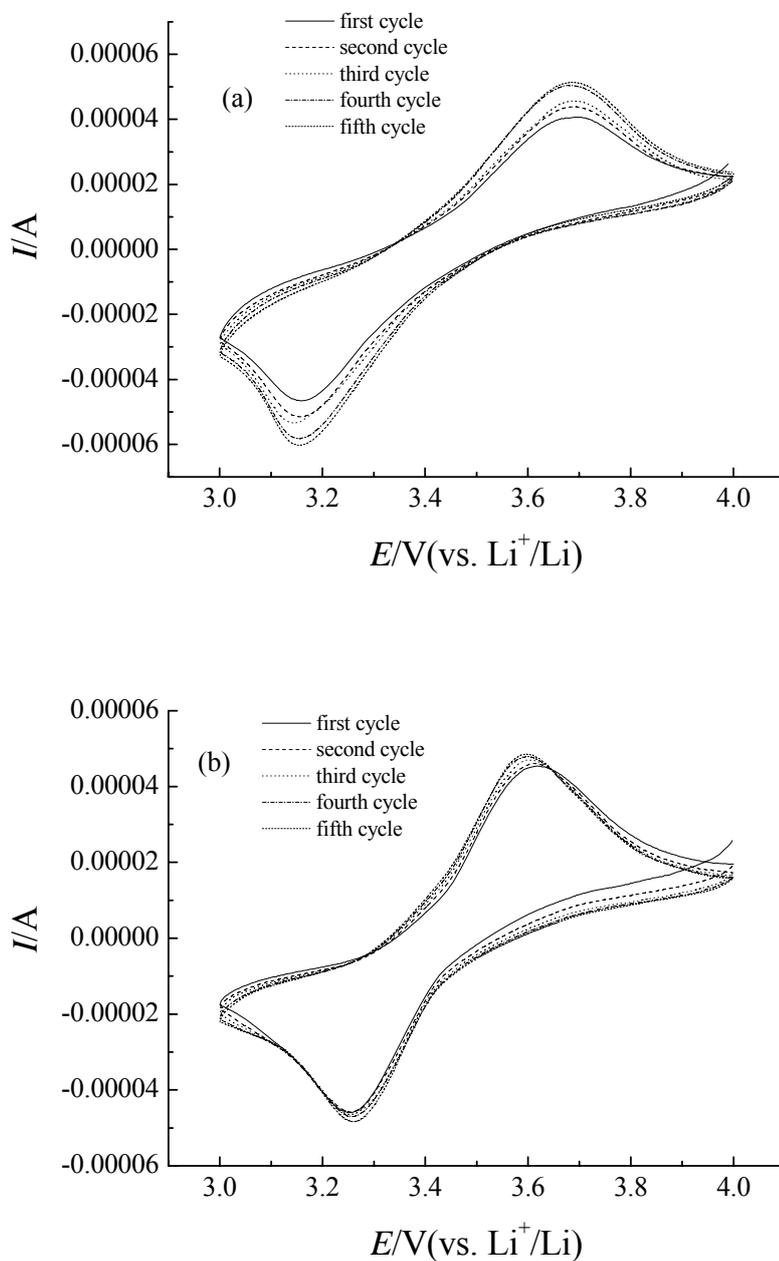


Fig. 5-4 Cyclic voltammograms of (a) PEO_{20} -LiTFSI-40 %BMIMPF₆ (b) PEO_{20} -LiTFSI-40 % BMIMPF₆ - 10 %SBA-15 polymer electrolytes at 30 °C, scan rate: 0.05mV/s.

图 5-4 为LiFePO₄/IGPE/Li两电极体系在 3.0 ~ 4.0 V之间的循环伏安曲线，扫描速率为 0.05 mV/S。图 5-4 分别给出(a) PEO₂₀-LiTFSI-40 %BMIMPF₆ 和 (b) PEO₂₀-LiTFSI-40 % BMIMPF₆ - 10%SBA-15 在室温下前 5 周的循环伏安图。可以看到，随着扫描周数的增加锂离子的嵌入和脱出峰电流逐渐增大。对于 PEO₂₀-LiTFSI-40 %BMIMPF₆电解质(图a)，锂离子的氧化和还原峰电位分别在 3.68 V和 3.15 V， $\Delta E_p=53$ 。而对于PEO₂₀-LiTFSI-40 % BMIMPF₆ - 10%SBA-15(图 b)，加入分子筛后在扫描过程中聚合物电解质可以更快得达到稳定，且随着扫描周数的增加锂离子的氧化峰不断向低电位移动，还原峰逐渐向高电位移动，扫描到第五周时锂离子的氧化和还原峰电位分别为 3.59 V和 3.25 V， $\Delta E_p=34$ 。因此，SBA-15 的加入使聚合物电解质在LiFePO₄/GPE/Li体系进行循环扫描时可以更快得达到稳定，且分子筛的加入可以提高可逆性。

5.6 充放电性能研究

为进一步评价所制备聚合物电解质在锂二次电池中应用的可行性，组装了

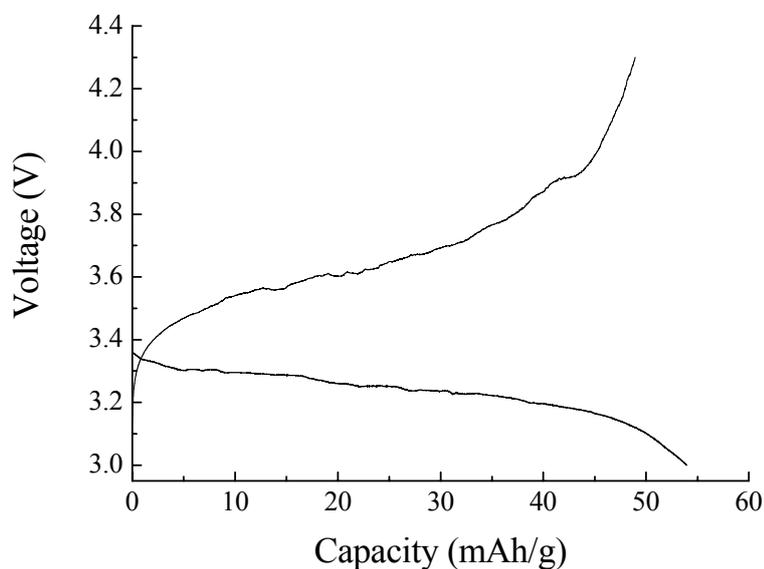


Fig. 5-5 Discharge curve of 52th cycle of Li/PEO₂₀-LiTFSI-40 %BMIMPF₆/LiFePO₄, Discharge current: 0.005mA/cm².

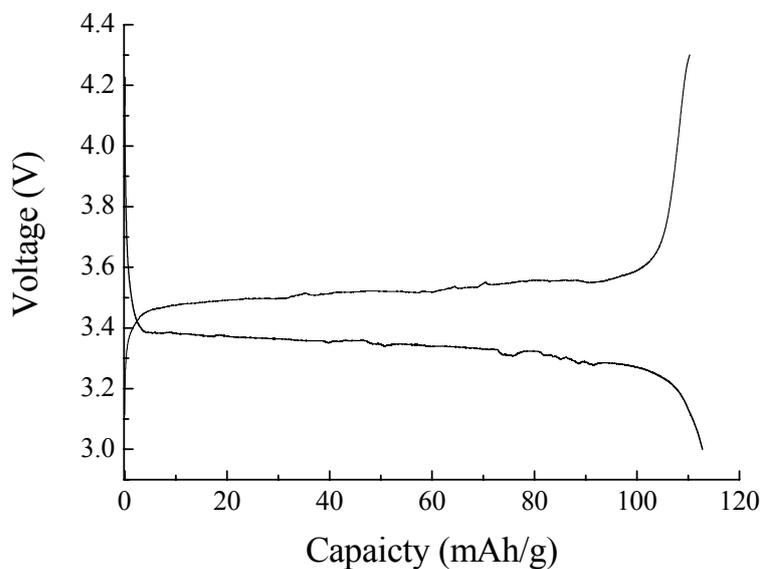


Fig. 5-6 Charge-discharge curve of 52th cycle of Li/PEO₂₀-LiTFSI-40 %BMIMPF₆ - 10 %SBA-15/LiFePO₄, discharge current: 0.005mA/cm².

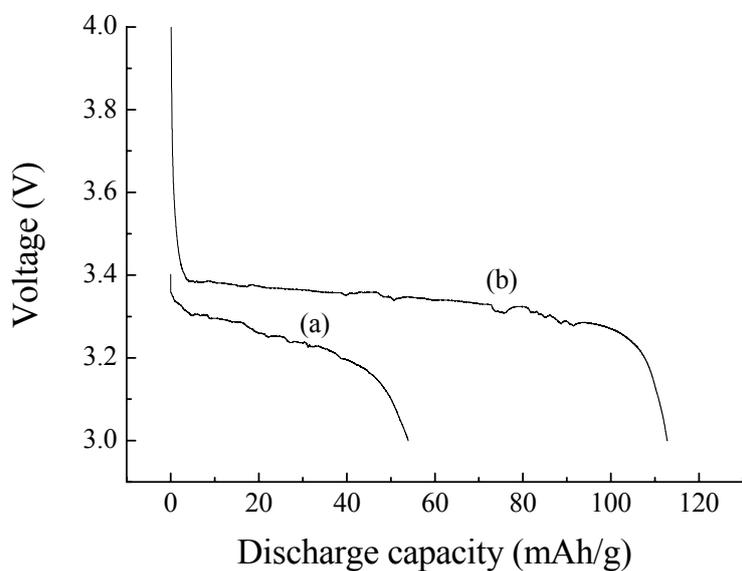


Fig. 5-7 Discharge curve of 52th cycle of (a) Li/PEO₂₀-LiTFSI-40 %BMIMPF₆/LiFePO₄ (b) Li/PEO₂₀-LiTFSI-40 %BMIMPF₆ - 10 %SBA-15/LiFePO₄, discharge current: 0.005mA/cm².

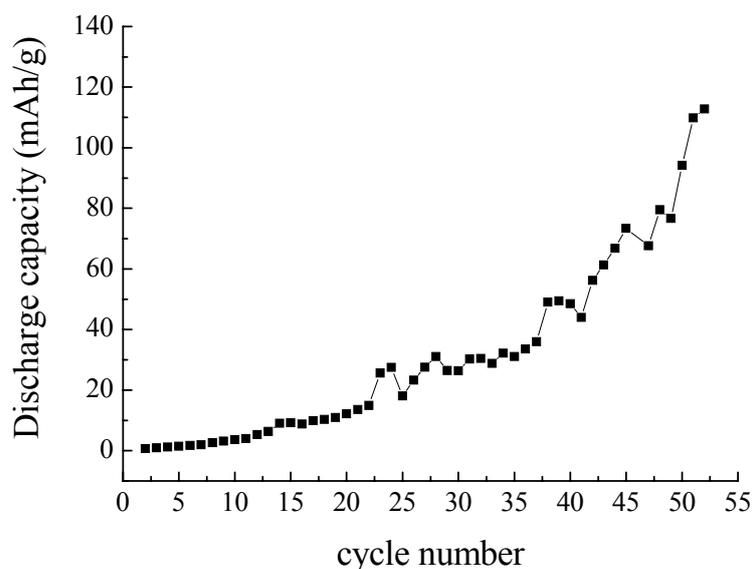


Fig. 5-8 Cycle performance of Li/PEO₂₀-LiTFSI-40 %BMIMPF₆ - 10 %SBA-15/LiFePO₄.

Li/PEO₂₀-LiTFSI-40 %BMIMPF₆-x %SBA-15/LiFePO₄电池, 在室温下进行了充放电测试, 充放电电流为 0.01mA。图 5-5 为PEO₂₀-LiTFSI-40 %BMIMPF₆的充放电曲线。可以看到充电容量为 49 mAh/g放电容量为 54 mAh/g; 当加入 10% SBA-15 时, 可以明显提高充放电性能(图 5-6), 充电容量增加为 110 mAh/g, 放电容量可以达到 112 mAh/g, 为理论容量的 65.8 %, 且在分别在 3.35 和 3.52 V表现出了平稳的充放电电压平台。从图 5-8 可以更清楚地观察到分子筛对电池性能的影响。电极/电解质的界面电阻直接影响电池的性能, SBA-15 具有大的比表面积、三维孔道结构等特殊的结构性质, 具有对聚合物电解质中残余的溶剂及其少量杂质更强的吸收能力, 可以改善聚合物电解质与电极间的界面稳定性, 因此可以提高电池的充放电性能。由图 5-8 为电池第 1-52 周的容量曲线可知, 此类电解质需要较长的活化过程, 随着循环周数的增加放电容量逐渐增加, 在 52 周时可以达到 112 mAh/g, 而随后电池性能急剧降低。其原因可能是因为起初电解质与电极间接触不良, 在电池循环过程中电极与电解质之间逐渐可以达到充分接触; 而循环周数大于 52 周后, 电解质与电极界面的电阻增大到一定数值, 从而导致电池性能降低。以上充放电结果为初步的实验结果, 对于其充放电性能需进一步的研究。

5.7 本章小结

本章通过在PEO₂₀-LiTFSI-40 %BMIMPF₆加入分子筛SBA-15, 制备了复合凝胶聚合物电解质, 离子电导率实验结果表明当加入的填料含量为 10%具有最高的室温电导率, 且以此与PEO₂₀-LiTFSI-40 %BMIMPF₆进行了比较。研究结果表明离子液体可以改善聚合物与电极之间的界面性质, 分子筛的加入可以进一步提高聚合物与电极之间的界面稳定性。循环伏安结果表明, SBA-15 的加入使聚合物电解质在以Li为负极, LiFePO₄为正极的两电极体系进行扫描时具有更高的可逆性。此外, 分子筛的加入在充放电实验中使电池表现出更高的容量以及具有更平稳的放电平台。但聚合物电解质在充放电过程中的性能稳定性需进一步的研究和提高。

参考文献:

- [1] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. H. Huo, et al. Triblock Copolymer syntheses of Mesoporous [J]. Science, 1998, 279 (23): 548-552.
- [2] M. J. Reddy, P. P. Chu. ^7Li NMR spectroscopy and ion conduction mechanism in mesoporous silica (SBA-15) composite poly (ethylene oxide) electrolyte [J]. Journal of Power Sources 135 (2004) 1-8.
- [3] 李雪莉, 赵毅, 程亮, 吴强, 江志裕. 纳米无机填料 LiAISBA 提供 PEO 导电率的研究. 第十二次全国电化学会议论文集 [M]. C070. 上海, 2003.
- [4] J. Xi, X. Qiu, X. Ma, M. Cui, et al. Composite polymer electrolyte doped with meso porous silica SBA-15 for lithium polymer battery [J]. Solid State Ionics, 2005, 176: 1249-1260.
- [5] 席靖宇, 黄小彬, 唐小真. 有机-无机杂化 P123-em-SBA-15 对复合聚合物电解质中锂离子迁移性能的影响 [J]. 科学通报, 2004, 49(17): 1706-1710.
- [6] A. S. Manual, Y. Saito, N. Muniyandi, Preparation and characterization of PVC/PMMA blend polymer electrolytes complexed with $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ [J]. Solid State Ionics, 2002, 148: 467-473.
- [7] S. Slane, M. J. Salomon. Composite gel electrolyte for rechargeable lithium batteries [J]. J Power Sources, 1995, 55: 7-10.
- [8] 石桥, 黄薇, 周啸等. 水蒸气沉淀法制备 $\text{SiO}_2/\text{PVDF-HFP}$ 复合微孔型聚合物电解质的研究 [J]. 高分子学报 2004, 3: 350-354.
- [9] Y. Liu, J. Y. Lee, L. Hong. Functionalized SiO_2 in poly(ethylene oxide)-based polymer electrolytes [J]. J Power Sources, 2002, 109: 507-514.
- [10] Q. Li, H. Y. Sun, Y. Takeda, et al. Interface properties between a lithium metal electrode and a poly(ethylene oxide) based composite polymer electrolyte [J]. J Power Sources, 2001, 94: 201-205.

第六章 主要结论

本硕士论文工作通过溶液浇铸法制备了PVdF-HFP基与PEO基聚合物电解质，并向其中引入BMIMPF₆离子液体，制备了一系列离子液体聚合物电解质，测定了它们的电导率、锂离子迁移数、电化学稳定窗口等电化学性质；探索了发射FT-IR光谱技术在离子液体聚合物电解质离子导电机理研究中的应用，结合FT-IR透射光谱、SEM、XRD、DSC等实验方法研究离子液体聚合物电解质的离子导电机制；此外，本工作运用交流阻抗法研究了Li电极/聚合物电解质界面性质，及其介孔分子筛SBA-15的加入对聚合物电解质与正负极相容性和充放电性能的影响，得到以下主要结论：

1. 在PVdF-HFP-LiPF₆中加入不同量BMIMPF₆制备了离子液体聚合物电解质，发现此类聚合物电解质温度在300 °C以上时才开始有明显的分解，在此温度之前几乎没有失重，表现出该聚合物电解质具有良好的热稳定性。以此作为聚合物电解质可以改善聚合物锂离子电池的安全性能。离子液体的加入引起聚合物PVdF α 相消失，降低了聚合物PVdF的结晶度，在整个温度范围内显著提高聚合物电解质的电导率，当聚合物与离子液体的质量比为1:2时聚合物电解质表现出最高的电导率，30 °C时 $3.86 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，90 °C时为 $4.37 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，与PVdF-HFP-LiPF₆相比提高了4个数量级。
2. 与PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆相比，当含有相同量的锂盐及离子液体时，PEO-LiTFSI-BMIMPF₆表现出更高的离子电导率。用透射红外光谱和发射红外光谱技术研究了未加入和加入不同量BMIMPF₆的聚合物电解质，离子液体的加入改变了PEO-LiX体系晶相结构，产生PEO:LiTFSI共晶相结构。FTIR透射光谱和FTIR发射光谱提供了关于这种离子液体对PEO-LiX体系结构的影响的分子水平上的信息。此外，此类离子液体聚合物电解质与锂负极具有良好的相容性，有望应用于锂二次电池体系中。
3. 在PEO₂₀-LiTFSI-40 %BMIMPF₆加入分子筛SBA-15，制备了复合凝胶聚合物电解质，加入的填料含量为10 %时具有最高的室温电导率。比较PEO₂₀-LiTFSI-40 %BMIMPF₆-SBA-15和PEO₂₀-LiTFSI-40 %BMIMPF₆的性能

知：离子液体可以改善聚合物与电极之间的界面性质，而 SBA-15 分子筛的加入可以进一步提高聚合物与电极之间的界面稳定性，在以Li为负极， LiFePO_4 为正极的两电极体系进行扫描时具有更高的可逆性。此外，分子筛的加入在充放电实验中使电池表现出更高的容量以及具有更平稳的放电平台。

本工作用FTIR透射光谱技术和FTIR发射光谱技术从分子水平层次研究了离子液体对PEO-LiX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了分子水平的信息，且为这类体系的研究提供基础的数据和方法。实验结果显示将SBA-15 加入到聚合物体系中，可以提高电池的充放电性能，本文的工作首次将BMIMPF₆离子液体首次用于充放电实验。从实际应用的角度出发聚合物电解质在充放电过程中的性能稳定性需进一步的研究和提高。

作者攻读硕士学位期间发表与交流的论文

一、在国内外期刊上正式发表或被接收的论文

1. 金兰英, 姜艳霞, 廖宏刚, 曾冬梅, 孙世刚. 红外光谱法研究 PEO 基离子液体聚合物电解质 [J]. 已投高等学校化学学报.
2. Lan-Ying Jin, Yan-Xia Jiang, Hong-Gang Liao, Xiao-Yong Fan, Guo-Zhen Wei, Shi-Gang Sun. Gel polymer electrolytes with different amount of ionic-liquid for rechargeable lithium-ion batteries [J]. To be submitted.
3. 金兰英, 姜艳霞, 廖宏刚, 孙世刚. 离子液体增塑的聚合物电解质红外透射光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析(增刊), 已接收.
4. Yan-Xia Jiang, Jin-Mei Xu, Quan-Chao Zhuang, Lan-Ying Jin, Shi-Gang Sun. A novel PEO-based composite solid-state polymer electrolyte with methyl group-functionalized SBA-15 filler for rechargeable lithium batteries [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2008, 12(4): 353-361.
5. Zuo-Feng Chen, Yan-Xia Jiang, Ye Wang, Jin-Mei Xu, Lan-Ying Jin, Shi-Gang Sun. Electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol at Pt nanoparticles confined in SBA-15: voltammetric and in situ infrared spectroscopic studies [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2005, 9(5): 363-370.
6. Yan-xia Jiang, Wei Chen, Hong-gang Liao, Lan-ying Jin, Shi-gang Sun, Special IR properties of palladium nanoparticles and their aggregations in CO molecular probe infrared spectroscopy [J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(15): 1581-1585.
7. 姜艳霞, 陈卫, 廖宏刚, 金兰英, 孙世刚, 钯纳米粒子及其团聚体特殊红外性能的CO分子探针红外光谱 [J], 科学通报, 49(14): 1363-1367.
8. 姜艳霞, 金兰英, 孙世刚, 电化学诱导 Pd-PVP 纳米粒子团聚的红外光谱研究 [J], 光谱学与光谱分析, 光谱学与光谱分析(增刊), 2004, 24(11), 145.

二、会议论文

1. Lan-ying Jin, Hong-gang Liao, Yan-xia Jiang, Shi-gang Sun. Synthesis and characterization of gel polymer electrolyte doping ionic-liquid (PVdF-HFP-LiPF₆-BMIMPF₆) for rechargeable lithium batteries. The 58th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, in Banff Calgary Canada.
2. Lan-ying Jin, Yan-xia Jiang, Hong-gang Liao, Xiao-yong Fan, Guo-zhen Wei, Shi-gang Sun. Synthesis and Characterization of gel polymer electrolyte doping with different amount of ionic-liquid for rechargeable lithium batteries. 2007 Conference of the International Battery Materials Association, in Shenzhen (China).

致 谢

本论文是在孙世刚教授和姜艳霞教授悉心关怀和严格指导下完成的。在我攻读硕士学位期间，孙老师不仅为我创造了良好的实验条件，而且在其它各个方面给予了热情的教导和帮助。孙老师渊博的知识、活跃的学术思想、严谨求实的治学态度、正直无私的高尚品德和丰富的实践经验深深影响着我。姜老师则在整个硕士期间给了我全面而具体的指导；姜老师对科研的投入，努力工作的态度以及对人生的积极的态度无时无刻不在感染着我。值此论文完成之际，学生谨向两位老师表示最诚挚的谢意。

同时还要感谢本课题组的陈声培、甄春花、周志有、田娜、黄令老师，他们在工作和在生活上都给予了我许多帮助和关心。还要感谢翟和生老师、郑薇老师等在实验测试方面给予的诸多帮助。

本论文能够顺利完成，离不开本实验组的师兄姐妹们平时对我的诸多支持。他们是李君涛、周新文、樊小勇、庄全超、魏国祯、范纯洁、曾冬梅、许金梅、柯福生、陈青松、苏章菲、廖宏刚、潘磊明、郑庆炜、林东海、陈燕鑫、邱瑾、黄蕊、孔德文、陈德俊、黄志忠、周佑辰、陈书如等，在此向他们深表谢意。

我要特别感谢我的家人和朋友，他们给予了我精神和物质上大力支持和无微不至的关怀。是他们支持我在学业上不断前进。在此特别向他们表示我由衷的谢意，祝福远方的亲人们幸福、平安！

金兰英 2008年8月于厦门大学