



γ 射线辐照交联原位固态化阻燃锂离子电池

沈 秀, 曾月劲, 李睿洋, 李佳霖, 李 伟, 张 鹏, 赵金保
(厦门大学, 福建 厦门 361005)

摘要: 电离辐射是一种高能辐射, 其能量可以达到 MeV 级别, 如此高的能量可以将原本稳定的分子或原子电离或激发, 进而产生离子、自由电子、自由基等活性中间体引发共聚、接枝、交联等化学反应。本研究利用了强穿透性和极高能量的 γ 射线, 辐照锂电池, 使其由液态原位固化为凝胶态。探讨了相同辐照剂量的 γ 射线, 对不同组分的前驱体溶液的固化程度、离子电导率、电化学窗口等的影响。利用静电纺丝, 制备了含有聚磷酸铵阻燃剂的无纺布, 将该阻燃多孔膜作为辐照前驱体溶液的基体, 进一步为电池的安全性提供保障。结果显示, 成功固化的凝胶电解质, 其离子电导率可达 2.5×10^{-4} S/cm。由拆解后锂片的扫描电镜图发现, 原位固化的凝胶电解质对锂枝晶的生长具有一定的抑制作用。组装的磷酸铁锂半电池, 室温 0.05 C 活化后 0.5 C 循环 100 圈, 放电比容量保持在 144.8 mAh/g, 容量保持率为 97.5%。采用高能 γ 射线原位辐照交联的固态化锂离子电池, 具有不漏液、高离子电导率、阻燃、抑制锂枝晶等特点。本研究有助于推动动力锂离子电池的进一步产业化应用和发展。

关键词: 锂离子电池; γ 射线辐照; 原位固态化; 阻燃

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0208

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2022) 06-1816-06

In situ solidification of flame-retardant lithium-ion batteries by γ-ray irradiation

SHEN Xiu, ZENG Yuejing, LI Ruiyang, LI Jialin, LI Wei, ZHANG Peng, ZHAO Jinbao
(Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Ionizing radiation is a type of high-energy radiation with a maximum energy of MeV. This high energy can ionize or excite initially stable molecules or atoms, generating ions, free electrons, free radicals, and other active intermediates to initiate copolymerization, grafting, and chemical reactions such as cross-linking. In this study, a liquid lithium battery was irradiated and solidified into a gel state lithium battery in situ using a strong penetrating and extremely high energy γ-ray. The effects of the same irradiation dose of γ-ray on the curing degree, ionic conductivity, and electrochemical window of precursor solutions with various components were discussed. A nonwoven membrane containing ammonium polyphosphate flame retardant was prepared using electrospinning, and the flame retardant porous film was used as the matrix of the irradiated precursor solution, providing additional assurance for the battery's safety. The results show that the successfully cured gel electrolyte has an ionic conductivity of 2.5×10^{-4} S/cm. The in-situ solidified gel electrolyte has a certain inhibitory effect on the growth of lithium dendrites, according to scanning electron microscope images of the

收稿日期: 2022-04-08; 修改稿日期: 2022-04-28。

共同第一作者: 沈秀 (1992—), 女, 博士, 博士后, 研究方向为锂电池电解质, E-mail: xiushen@xmu.edu.cn; 曾月劲 (1996—), 女, 硕士研究生, 研究方向为锂电池电解质, E-mail: yuejingzeng@stu.

xmu.edu.cn; 通讯作者: 张鹏, 副教授, 研究方向为锂电池材料, E-mail: pengzhang@xmu.edu.cn; 赵金保, 教授, 研究方向为二次储能材料, E-mail: jbzha@xmu.edu.cn。

disassembled lithium anode. The assembled lithium iron phosphate half-battery was activated at 0.05 °C at room temperature and cycled for 100 cycles at 0.5 °C, and the discharge specific capacity remains at 144.8 mAh/g, with a capacity retention rate of 97.5%. The solidified lithium-ion battery is cross-linked by high-energy γ -ray in-situ irradiation and has no leakage, high ionic conductivity, flame retardancy, and lithium dendrites inhibition. This study will aid in the advancement of industrial applications and the development of high-capacity lithium-ion batteries.

Key words: Li-ion batteries; γ -rays irradiation; in situ solidification; flame retardant

锂离子电池自 1990 年商业化以来, 广泛应用于 3C 便携电子产品以及新能源汽车^[1-2]。随着新能源汽车的飞速发展, 锂离子电池潜在的安全问题受到越来越多的关注^[3-4]。2022 年 4 月, 工业和信息化部办公厅等五部门联合发布了《关于进一步加强新能源汽车企业安全体系建设的指导意见》, 其中建设高安全动力锂离子电池是关键。传统液态锂电池在物理撞击等不良工况下有漏液、易燃烧的风险。固态电解质可以解决锂二次电池的本征安全性。聚合物固态电解质具有高柔韧性、易加工性和与电极良好的界面接触等优异性能, 有潜力代替液态电解质^[5]。但聚合物固态电解质的离子电导率相对较低, 离子传输困难。凝胶电解质介于液态和固态之间, 离子电导率较高。利用原位固化的方法将液态电解质固化形成凝胶电解质, 有利于提高界面相容性, 简化生产工艺。

现有原位固态化电解质的报道中, 多采用热引发^[6]、紫外光(UV)辐射引发^[7-9]自由基聚合, 实现前驱体溶液的原位固态化。例如, 哈尔滨工业大学高云智课题组^[6]通过原位热交联聚乙氧基三丙烯酸酯(ETPTA)单体, 在玻璃纤维(GF)膜内直接制备了一种新型丁二腈(SN)基复合固体电解质, 其离子电导率、电化学窗口、离子迁移数分别可达 0.78 mS/cm、5.6 V、0.68。许晓雄课题组^[7]采用“无溶剂”方法在正极表面原位 UV 聚合, 使聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)单体和 LiTFSI 盐在 1% 安息香二甲醚(DMPA)引发剂的作用下固化, 并将其应用于高压 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ ||Li 固态锂电池中, 室温 200 次循环后容量保持率为 92.1%。热引发和紫外光使前驱体溶液固化, 条件温和, 工艺简单。然而, 热、光引发剂的添加, 会产生副产物等问题; 光辐射穿透性差, 能

量低(几个 eV), 不足以引起电离, 属于非电离辐射, 无法实现封装液态电池的原位固化。

电离辐射是一种高能辐射(十几个 keV 到几个 MeV), 能够引起物质的电离, 包括 α 、 β 带电粒子以及不带电粒子中子、 α 射线、 γ 射线产生的辐射, 已成为辐射化学中一种常用的高分子加工改性技术。相较于其他聚合方法, 具有如下优点: ①在反应体系内均匀地产生初级活性粒子, 使反应位点能够均匀分布; ②辐射聚合操作简单, 易于控制, 不需要加入催化剂、引发剂等助剂, 避免了胀气, 常温或低温下均可进行, 适于大规模工业化应用; ③辐照聚合拓宽了可发生聚合反应的范围, 许多通常情况下不能或不易发生的反应, 利用辐射法也可以发生; ④成本比一般方法低廉, 主要决定于辐射源装置; 随着辐射源装置的成本大幅降低和科研技术的进步, 辐射工艺成本也大大降低^[10]。 γ 射线辐照是电离辐照的一种, 相比于其他方法具有强穿透性以及高能量(表 1)。在我们之前的工作中, 通过辐照接枝的方法制备了单离子导体聚合物凝胶电解质^[11-12]以及阴离子捕获型功能化隔膜^[13]。在本工作中, 我们采用 γ 射线辐照聚合的方法实现液态锂离子电池的原位高效固态化, 并以阻燃基膜为载体, 不仅提供一定的阻燃效果, 而且可以提高凝胶电解质的机械强度。聚合原理主要是高能 γ 射线辐照带双键的单体, 使单体电离出自由基, 产生活性中心, 引发自由基聚合。采用 γ 射线电离辐照的方法原位固态化封装有前驱体溶液的锂离子电池: ①可以改善电极电解质的界面相容性; ②电解液固化后, 减少漏液, 提高电池的安全性能; ③接近现有的液态锂离子电池的生产工艺, 有利于锂离子电池的进一步工业化发展。

表1 2 MeV的 α 、 β 和 γ 射线对比Table 1 Comparison of α , β and γ rays of 2 MeV

射线	射程/m	离子对密度/mm
α	0.01	6000
β	2~3	60
γ	10	几个

1 实验部分

1.1 材料试剂

甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(MPEGA), 聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA), 六氟磷酸锂(LiPF₆), 碳酸乙烯酯(EC), 碳酸二甲酯(DMC), 聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP), *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 聚磷酸铵(APP), 磷酸铁锂(LiFePO₄), 活性炭, 聚偏氟乙烯(PVDF), 锂片。

1.2 实验步骤

1.2.1 静电纺丝制备阻燃隔膜

将1.5 g PVDF-HFP片溶于DMF配成20%的黏稠溶液, 向其中加入聚磷酸铵阻燃剂粉末0.3 g(固含量为阻燃基膜的16.7%, 质量分数), 搅拌12 h, 进行静电纺丝。参数: 正压15 kV, 负压-1 kV, 25 G的针头, 距离25 cm, 推速0.2 mm/min。收集到的基膜在真空烘箱中烘干。裁成直径为18.5 cm的圆片, 得到阻燃基膜。

1.2.2 电解质前驱体溶液的配制

电解质前驱体溶液由MPEGA单体, PEGDA交联剂以及商业的301电解液(1 mol/L LiPF₆溶解在体积比为1:1的EC/DMC溶剂中)组成。在手套箱中, 配制5种不同比例的前驱体溶液于离心管中, 其具体的溶液组成参数如表2所示。另外, 将5种前驱体溶液浇筑于阻燃基膜上, 封装在2016电池壳中。这些封装好的电池壳以及离心管样品用于 γ 射线辐照, 以探究不同前驱体溶液组成与固化情况的关系。图1是静电纺丝阻燃基膜以及 γ 射线辐照流程示意图。

表2 电解质前驱体溶液的组成参数

Table 2 Compositional parameters of electrolyte precursor solutions

组分	1#	2#	3#	4#	5#
301	2 mL	2 mL	2 mL	2 mL	2 mL
MPEGA	0.2 mL	1 mL	0.1 mL	0.5 mL	2 mL
PEGDA	50 μ L	50 μ L	100 μ L	100 μ L	100 μ L

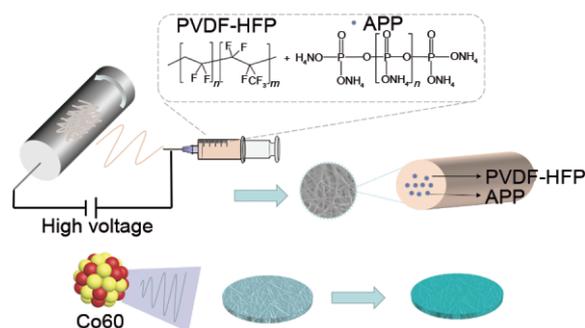


图1 静电纺丝阻燃基膜以及 γ 射线辐照流程示意图
Fig. 1 Schematic diagram of electrospinning of flame-retardant matrix and γ -ray irradiation process

1.2.3 电池的封装以及 γ 射线辐照

固化前的电池由正极片、阻燃基膜、电解质前驱体溶液、锂片组成。对封装好的电池以及离心管、前驱体溶液浇筑基膜封装电池壳进行 γ 射线辐照, 实现电解质原位固态化。放射源Co60, 辐照剂量为50 kGy。

2 结果与讨论

2.1 固化电解质的基本表征

1#~5#前驱体溶液中, 经过50 kGy的 γ 射线辐照后, 1#和3#保持液态, 2#、4#、5#固化(图2), 说明了单体或者交联剂比例相对较小时, 电解质前驱体溶液无法固化。

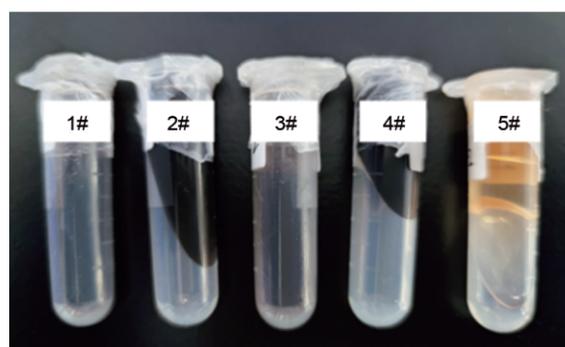


图2 不同组分参数的前驱体溶液辐照后的光学图片
Fig. 2 Optical pictures of precursor solutions after irradiation with different composition parameters

浇筑后封装的样品通过拆电池观察到, 如图3(a)所示, 2#、4#、5#样品固化为表面不黏的状态, 而1#、3#仍然含有自由液体。进一步对固化的固态电解质进行阻燃测试, 结果见图3(b), 点燃2 s,

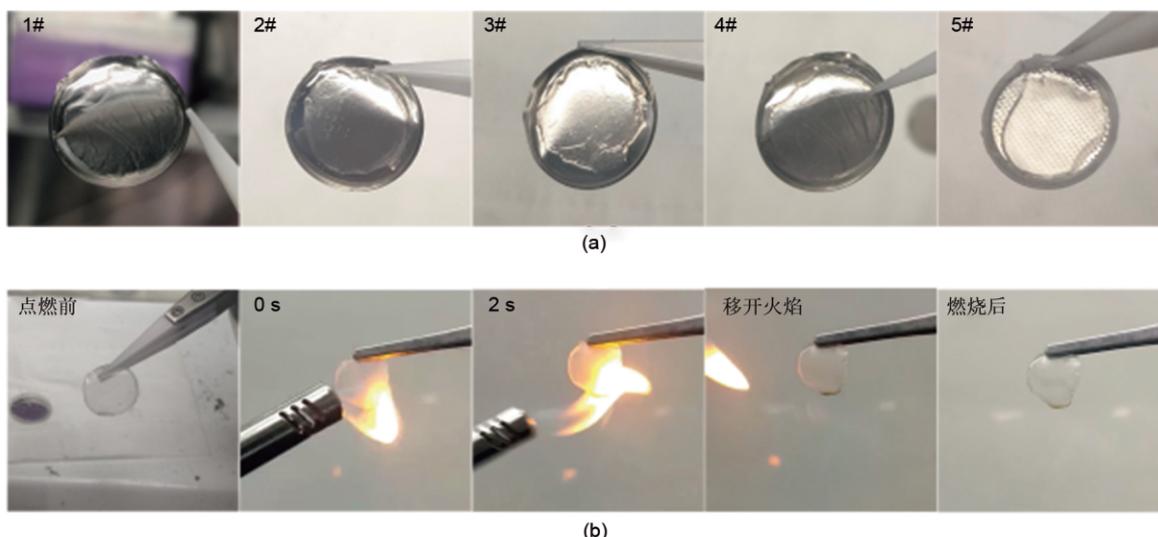


图 3 扣式电池中原位辐照后的电解质膜(a)照片; (b) 阻燃实验不同时间的光学照片
Fig. 3 (a) Optical photos of electrolyte after irradiation in the cell battery; (b) flame retardant experiments photos at different time

火焰离开后, 固态膜自熄并冒出白烟, 说明了基膜中的 APP 使该凝胶电解质具有一定的阻燃效果。

为了验证前驱体溶液中单体是否完全固化, 进行了红外谱图的测试。由红外图(图 4)可知, 1636 cm^{-1} 处是 MPEGA 单体的 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰, 此峰聚合后消失, 说明经过 50 kGy 剂量的 γ 射线辐照后, 单体已经完全聚合。静电纺丝无纺布复合膜 PVDF-HFP/APP 中出现了 1686.6 cm^{-1} 处 APP 的弱峰, 说明了 APP 被复合在了 PVDF-HFP 无纺布纤维中。

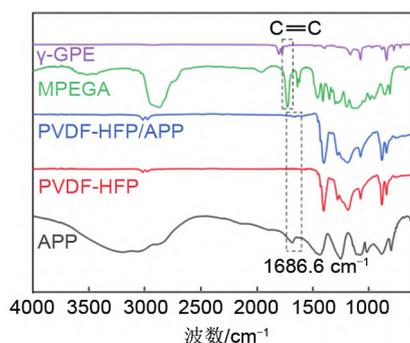


图 4 红外谱图
Fig. 4 IR spectra

对静电纺丝的无纺布阻燃基膜以及 γ 射线辐照后固化的 2#、4#、5# 电解质膜进行 SEM 测试。结果显示, 阻燃基膜的纤维直径比较均匀, 主要分布在 $200\sim 300\text{ nm}$ [(图 5(a))。2#、4#、5# 的阻燃基膜, 首先被前驱体溶液溶胀后经 γ 射线辐照, 被固化

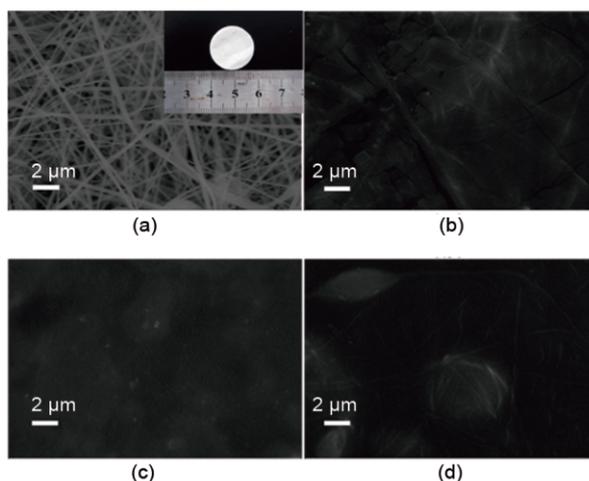


图 5 (a) 阻燃基膜光学图片(内图)以及表面 SEM 图; (b)~(d) 2#、4#、5# 固化后电解质表面 SEM 图
Fig. 5 (a) Optical image (inner image) and surface SEM image of flame retardant non-woven matrix; (b)-(d) SEM images of electrolyte surface after solidification of 2#, 4# and 5#

的电解质填充, 表面光滑平整, 如图 5(b)~(d) 所示。

2.2 电化学性能表征

为了探究 γ 射线辐照固化的电解质的电化学性能, 对离子电导率, 电化学窗口以及循环性能等进行测试。测试所用的电解质需要具有较高的电导率。为此, 对 1#~5# 固化后的电解质进行电导率测试, 结果如图 6(a), 电导率顺序为: $1\# > 3\# > 4\# > 2\# > 5\#$ 。由此, 固化样品中(2#、4#、5#), 4# 电导率最高, 为

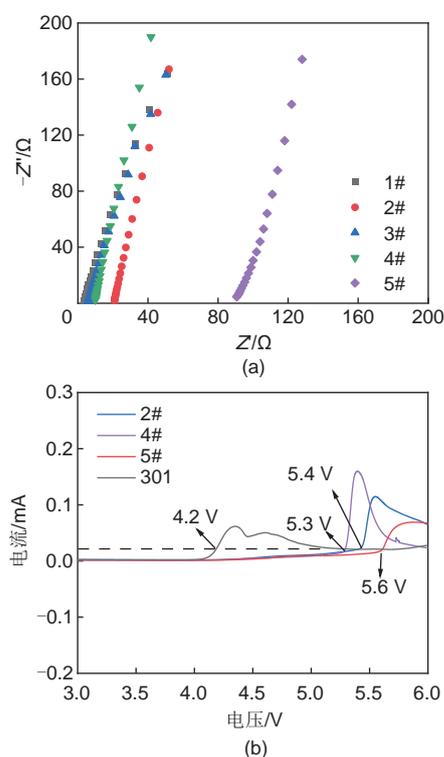


图6 (a) 辐照后凝胶电解质交流阻抗图; (b) 301 电解质以及 2#, 4#, 5# 固化后的电解质的 LSV 曲线

Fig. 6 (a) The AC impedance plots of the gel electrolyte after irradiation; (b) LSV curves of 301 electrolyte and solidified electrolyte of 2#, 4#, 5#

2.5×10^{-4} S/cm。原因可能是其前驱体溶液中 MPEGA 单体的浓度相对较低, 而 2# 和 5# 由于单体浓度高,

导致固化程度过高, 从而离子电导率降低。进一步对 301 电解质、固化的电解质 2#、4#、5# 进行 LSV 测试, 如图 7(b)。301 电解质的窗口为 4.2 V, 辐照后 2#、4#、5# 固化的电解质的氧化电位可达 5.4 V、5.3 V、5.6 V。说明固化交联后, 电解质的电化学窗口得到提高。综上, 结合力学性能以及离子电导率, 4# 样品成功固化, 且在固化样品中具有最高的离子电导率, 以及高电化学窗口, 因此, 优选 4# 比例作为前驱体溶液的最优比进行电池的充放电性能测试。

用 4# 前驱体溶液组装 Li/LiFePO₄ 半电池, 对固化后的电池进行循环前的阻抗测试以及室温下的 0.5 C 循环, 循环前先 0.05 C 活化一圈, 循环 100 圈后进行阻抗测试, 结果如图 7 所示。如图 7(a), 0.05 C 活化时, 放电比容量为 168.5 mAh/g, 0.5 C 循环时, 首圈放电比容量为 144.8 mAh/g, 首圈库仑效率为 94.3%, 0.5 C 循环 100 圈后容量保持率为 97.5%。由放电比容量-电压曲线[图 7(b)], 0.5 C 循环后极化电压略微减小, 说明循环过程对固态化电池有一定的活化作用, 且界面没有发生明显的劣化。如图 7(c), 循环后阻抗略小于循环前的阻抗, 可能是由于固态化的电池经过了活化, 界面阻抗降低, 这与容量-电压曲线相对应。界面阻抗的稳定可能也是容量保持率较高的原因之一。对 4# 固化电解质装配的循环 100 圈后 Li/LiFePO₄ 半电

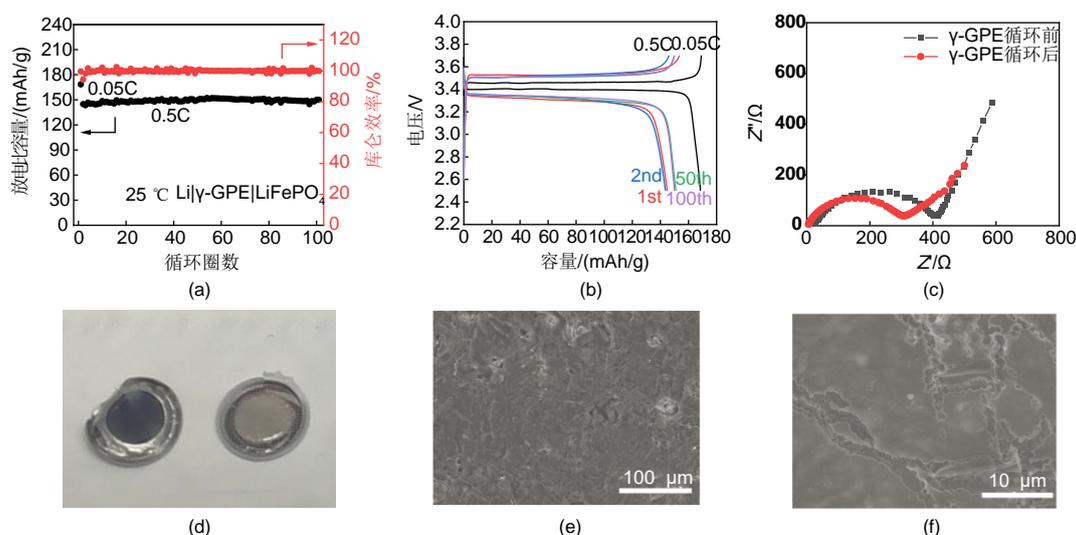


图7 Li/LiFePO₄ 半电池 (a) 0.05 C 活化 1 圈以及 0.5 C 循环 100 圈的循环性能图; (b) 不同圈数的放电比容量-电压曲线; (c) 循环前后的阻抗谱图; (d) 循环后的电池拆解后光学图片; (e)~(f) 循环后锂片表面的 SEM 图

Fig. 7 Li/LiFePO₄ half battery (a) cycling performance of 0.05 C activation and 100 cycling at 0.5 C; (b) discharge capacity-voltage curve at different cycle number; (c) the impedance spectrum before and after cycling; (d) optical picture of the disassembled battery after cycling; (e)-(f) SEM images of the lithium surface after cycling

池进行拆解[图 7(d)]。观察锂片表面的 SEM 图可以发现, 在较大视野范围内观察, 锂片表面均为相对光滑平整[图 7(e)]; 沉积的形貌主要是岛状沉积[图 7(f)]。这可能是由于 γ -GPE 固化电解质的表面光滑平整, 且在阻燃基膜的支撑下具有一定的力学性能, 所以对锂离子的沉积-剥离产生了一定的机械应力, 应力的作用可以抑制锂枝晶的生成^[14]。

继续对固化的比例进行拓展(图 8), 可以发现, 在没有交联剂(6#)时, MPEGA 单体含量增加也可以发生固化; 同时, 随着交联剂含量和单体含量的增加, 固化的可能性增加。

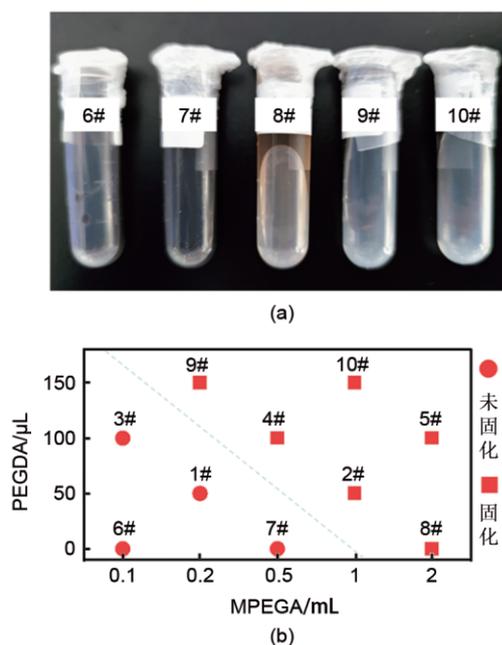


图 8 (a) 不同比例的前驱体溶液(6#~10#, 301 电解液均为 2 mL)的固化后的光学图片; (b) 不同组分的前驱体溶液辐照后固化结果图

Fig. 8 (a) Optical pictures after curing of precursor solutions (6#-10#, 301 electrolyte for each sample is 2 mL) with different proportions; (b) Curing results photos of precursor solutions with different compositions after irradiation

3 结 论

本工作采用 γ 射线辐照一体化原位制备具有阻燃功能的高安全锂离子电池。探究了组分和固化程度之间的关系。改变单体和交联剂的比例, 可以得到固化程度不同的凝胶电解质。固化的电解质离子电导率最高为 2.5×10^{-4} S/cm。固态化电解质电化学窗口可达 5 V 以上, 高于液态电解质(4.2 V); 良好的界面相容

性和力学性能, 允许匹配金属锂负极, 大幅提升能量密度。 γ 射线辐照聚合法, 适用于现有的液态电池生产技术, 通过简单的工艺流程可以固化锂电池, 匹配多孔阻燃基膜, 提高了电池的安全性能, 为推动锂二次电池的工业化发展提供了一种新策略。

参 考 文 献

- [1] WU J Y, YUAN L X, ZHANG W X, et al. Reducing the thickness of solid-state electrolyte membranes for high-energy lithium batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(1): 12-36.
- [2] 赵金保. 改变我们生活和社会建设基础的锂电池——诺奖背后波澜壮阔的研发竞争[J]. *电化学*, 2019, 25(5): 616-620.
- [3] PARK K H, BAI Q, KIM D H, et al. Design strategies, practical considerations, and new solution processes of sulfide solid electrolytes for all-solid-state batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(18): doi: 10.1002/aenm.201800035.
- [4] WU J H, LIU S F, HAN F D, et al. Lithium/sulfide all-solid-state batteries using sulfide electrolytes[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(6): doi: 10.1002/adma.202000751.
- [5] PAN Q W, SMITH D M, QI H, et al. Hybrid electrolytes with controlled network structures for lithium metal batteries[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(39): 5995-6001.
- [6] FU C K, MA Y L, ZUO P J, et al. *In-situ* thermal polymerization boosts succinonitrile-based composite solid-state electrolyte for high performance Li-metal battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 496: doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229861.
- [7] WEI Z Y, ZHANG Z H, CHEN S J, et al. UV-cured polymer electrolyte for $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ Li solid state battery working at ambient temperature[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 22: 337-345.
- [8] WEI Z Y, CHEN S J, WANG J Y, et al. Superior lithium ion conduction of polymer electrolyte with comb-like structure via solvent-free copolymerization for bipolar all-solid-state lithium battery[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(27): 13438-13447.
- [9] WEI Z Y, CHEN S J, WANG J Y, et al. A large-size, bipolar-stacked and high-safety solid-state lithium battery with integrated electrolyte and cathode[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 394: 57-66.
- [10] 刘玉铭等译. 辐射化学的应用[M]. 上海: 上海人民出版社, 1980.
- [11] DING Y, SHEN X, ZENG J, et al. Pre-irradiation grafted single lithium-ion conducting polymer electrolyte based on poly(vinylidene fluoride)[J]. *Solid State Ionics*, 2018, 323: 16-24.
- [12] LI H, SHEN X, HUA H M, et al. A novel single-ion conductor gel polymer electrolyte prepared by co-irradiation grafting and electrospinning process[J]. *Solid State Ionics*, 2020, 347: doi: 10.1016/j.ssi.2020.115246.
- [13] MA H S, LIU J X, HUA H M, et al. Facile fabrication of functionalized separators for lithium-ion batteries with ionic conduction path modifications via the γ -ray co-irradiation grafting process[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(23): 27663-27673.
- [14] HATZELL K B, CHEN X C, COBB C L, et al. Challenges in lithium metal anodes for solid-state batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(3): 922-934.