

基于 $\gamma^{60}\text{Co}$ 辐照技术原位制备高性能聚乙二醇二丙烯酸酯 基准固态电解质

李新宇¹, 杨学英¹, 陈琦琛¹, 李睿洋², 李伟², 邓翊¹, 张鹏^{1*}, 赵金保²

(1. 厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102; 2. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: [目的] 为解决固态电解质中离子传输缓慢、电极和电解质界面接触不良等问题, 通过 $\gamma^{60}\text{Co}$ 辐照技术原位制备高性能准固态电解质. [方法] 以聚乙二醇二丙烯酸酯[poly (ethylene glycol) diacrylate, PEGDA]为单体, 碳酸酯基液态电解质为增塑剂和氧化铝涂覆的聚酰亚胺($\text{PI@Al}_2\text{O}_3$)隔膜为支撑膜, 利用 γ 射线电离辐照技术实现原位固化, 制得 PEGDA 基准固态电解质(PEGDA-based quasi solid electrolyte, PEGDA-QSE), 考察 PEGDA 的质量分数和辐照剂量对制备的 PEGDA-QSE 性能的影响, 并对优化条件下制得的 PEGDA-QSE 进行物性表征和电化学性能测试. [结果] 液态高亲和性单体 PEGDA 经过 γ 射线辐照之后原位交联形成三维结构, 并将液态小分子固定在其中, 减少泄露以及燃烧风险. 内部的小分子起到辅助离子传输、提升离子传导的作用. 在 PEGDA 质量分数为 10%、辐照剂量为 30 kGy 的条件下制备的 PEGDA-QSE 展现出优异的电化学性能和安全性能. 其室温离子电导率为 0.69 mS/cm, 电化学窗口为 4.7 V. 所组装的磷酸铁锂半电池在 0.5 C 倍率下稳定循环 300 圈, 循环后容量为 147.3 mAh/g. 软包电池在机械断裂条件下依然可以正常工作. [结论] 本研究基于 $\gamma^{60}\text{Co}$ 辐照技术原位制备的 PEGDA-QSE 具有高离子电导率、优异的界面接触和安全性能等特点, 为高性能固态锂电池的设计提供了一种可行的解决方案.

关键词: 准固态电解质; $\gamma^{60}\text{Co}$ 辐照; 原位固化; 锂电池

中图分类号: TM911.3

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2025)01-0103-09

High-performance poly (ethylene glycol) diacrylate-based quasi solid electrolyte via *in-situ* $\gamma^{60}\text{Co}$ irradiation

LI Xinyu¹, YANG Xueying¹, CHEN Qichen¹, LI Ruiyang²,

LI Wei², DENG Yi¹, ZHANG Peng^{1*}, ZHAO Jinbao²

(1. College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: [Objective] Traditional lithium-ion batteries with liquid electrolytes presents risks such as flammability and leakage, making them highly prone to safety accidents during application. A feasible solution to these problems is replacing the liquid electrolyte with a solid-state electrolyte. However, the requirement of ionic conductivity and interfacial compatibility often failed to simultaneously meet for solid-state electrolyte in the application. In order to achieve high ionic conductivity and good interfacial compatibility of solid-state electrolyte, poly (ethylene glycol) diacrylate-based quasi solid electrolyte (PEGDA-QSE) was prepared via *in-situ* $\gamma^{60}\text{Co}$ irradiation. [Methods] The PEGDA-QSE was prepared via *in-situ* $\gamma^{60}\text{Co}$ irradiation, using PEGDA as the monomer and a polyimide separator coated with Al_2O_3 ($\text{PI@Al}_2\text{O}_3$) as the support membrane. The precursor solution was made by mixing

收稿日期: 2024-06-15 录用日期: 2024-11-17

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB2400300); 国家自然科学基金(21875195); 中央高校基础科研经费(20720190040)

* 通信作者: pengzhang@xmu.edu.cn

引文格式: 李新宇, 杨学英, 陈琦琛, 等. 基于 $\gamma^{60}\text{Co}$ 辐照技术原位制备高性能聚乙二醇二丙烯酸酯基准固态电解质[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2025, 64(1): 103-111.

Citation: LI X Y, YANG X Y, CHEN Q C, et al. High-performance poly (ethylene glycol) diacrylate-based quasi solid electrolyte via *in-situ* $\gamma^{60}\text{Co}$ irradiation[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2025, 64(1): 103-111. (in Chinese)



commercial carbonate-based liquid electrolyte and PEGDA with appropriate proportions. The effects of PEGDA mass fraction and irradiation dose on the performance of the prepared PEGDA-QSE were investigated, along with physical characterization and electrochemical performance tests conducted under optimized conditions. The situation of PEGDA-QSE polymerization was analyzed using the Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) equipped with an attenuated total reflection (ATR) detector. The FT-IR spectral resolution was about 4 cm^{-1} . The crystal structures of PI@Al₂O₃ and PEGDA-QSE were characterized using the X-ray diffraction (XRD) with Cu K α ray ($\lambda=0.154\text{ nm}$). [Results] The liquid monomer PEGDA with high affinity was transformed into a poly(PEGDA) with solid-state three-dimensional crosslinked structure after appropriate dose irradiation with $\gamma^{60}\text{Co}$. The small liquid molecules of commercial liquid electrolyte were locked in the three-dimensional crosslinked structure of poly(PEGDA), which could reduce the risks such as flammability and leakage. The small liquid molecules in the three-dimensional crosslinked structure could aid in Li⁺ transport. In summary, PEGDA-QSE showed the following advantages: (1) PEGDA-QSE with excellent mechanical strength could suppress the growth of lithium dendrite. (2) The synergistic interaction of poly(PEGDA) and small liquid molecules could rapidly transport Li⁺. (3) The method of *in-situ* solidification could greatly reduce interfacial impedance between electrodes and PEGDA-QSE. The characterization results of FT-IR, XRD and scanning electron microscopy (SEM) indicated that the PEGDA-QSE was prepared successfully under the conditions of a PEGDA mass fraction of 10% and a $\gamma^{60}\text{Co}$ irradiation dose of 30 kGy. Meanwhile, the PEGDA-QSE demonstrated excellent electrochemical performance and safety performance. The ionic conductivity at room temperature reached 0.69 mS/cm, which was close to that of commercial liquid electrolytes. Additionally, the electrochemical window reached 4.7 V, making it suitable for matching high voltage cathode to achieve higher energy density compared to commercial liquid electrolytes. The Li|PEGDA-QSE|LiFePO₄ half cell demonstrated stable cycling performance for 300 cycles at 0.5 C (1 C=150 mAh/g), retaining a discharge capacity of 147.3 mAh/g and showing a polarization voltage around 0.2 V after 300 cycles. In addition, due to the excellent thermal stability of PI@Al₂O₃ supporting membrane of PEGDA-QSE, which PI@Al₂O₃ supporting membrane is not shrinking under 150 °C, and the Li|PEGDA-QSE|LiFePO₄ cell is not short circuit under high temperature condition. The solid-state pouch cells based on PEGDA-QSE can still work under mechanical fracture condition. [Conclusion] This work successfully prepared PEGDA-QSE through *in-situ* $\gamma^{60}\text{Co}$ irradiation solidification. The small liquid molecules in PEGDA-QSE facilitate rapid Li⁺ transport, while its excellent mechanical strength suppresses the growth of lithium dendrite. Under optimal preparation conditions (10% PEGDA mass fraction and 30 kGy $\gamma^{60}\text{Co}$ irradiation dose), PEGDA-QSE demonstrates high ionic conductivity, good interface contact, and enhanced safety performance. This study provides a feasible solution for designing high-performance solid-state lithium batteries in the future.

Keywords: quasi solid electrolyte; $\gamma^{60}\text{Co}$ irradiation; *in-situ* solidification; lithium battery

自从 20 世纪锂离子电池的概念被提出以来,其因具有无记忆效应和优异的循环性能而迅速实现商业化,主要应用于便携式的小型电子产品和电动汽车领域^[1]. 然而随着电子产品和电动汽车的广泛应用,锂离子电池的安全问题受到人们的广泛关注. 目前传统的商业锂离子电池所使用的液态电解质(liquid electrolyte, LE)往往是高度易燃的,一旦电池出现滥用情况,包括机械滥用和热滥用,极有可能出现起火燃烧、爆炸等严重的安全事故^[2]. 为了从根本上解决液态锂离子电池容易起火爆炸的问题,一些研究者提出使用具有优异热稳定性和机械性能的固态电解质来代替 LE^[3]. 聚合物固态电解质因其优良的加工性能、高柔韧性和热稳定性而被广泛研究,其中的典型代表就是聚氧化乙烯[poly(ethylene oxide), PEO]^[4]. 然而,由于 PEO 醚氧基团与锂离子的高度螯合作用和聚合物大分子链段的缠结作用导致锂离子传输缓慢,离子电导率很低($10^{-6}\sim 10^{-8}\text{ S/cm}$),难以实现商业化应

用^[5]. 通过在聚合物基质中引入可与锂离子配位的小分子来加速锂离子的输运,这样可以在满足高离子电导率的同时具有优异的热稳定性和机械性能,从而实现良好的安全性能. 电极电解质的界面兼容性是固态电池的另一个应用瓶颈. 固-固接触导致极大的界面阻抗将会恶化电池的性能^[6]. 原位聚合的方式是以低黏度的前驱体溶液充分浸润电极界面,通过适当的条件原位转化为固态实现良好的固-固接触,降低界面阻抗. 目前主要应用的原位聚合方式有热引发^[7]和紫外线引发^[8]自由基聚合. Lu 等^[9]通过热引发聚乙二醇二丙烯酸酯[poly(ethylene glycol) diacrylate, PEGDA]的原位聚合方式制得的固态电解质具有优异的电化学性能,高负载的 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂(NCM811)软包电池($\geq 3\text{ mAh/cm}^2$) 在 0.5 C 的倍率下可以稳定循环 500 圈,容量保有率为 82.2%. Liu 等^[10]将含有碳酸乙烯基乙酯(vinylene carbonate, VEC)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂[lithium bis-(trifluoromethanesulphonyl)

imide, LiTFSI] 和 PEGDA 的前驱体溶液浸润到由聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer, PVDF-HFP) 和 $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{Li}$ 组成的基膜中, 再通过紫外线固化的方式制得复合固态电解质. 这种超薄复合固态电解质厚度仅 $3\ \mu\text{m}$, 室温离子电导率为 $0.17\ \text{mS/cm}$, 锂离子迁移数为 0.65 , 并具有较好的力学性能 (拉伸强度为 $29\ \text{MPa}$, 伸长率为 95%). 上述两种聚合方式虽然条件简单温和, 但是均需使用引发剂, 电解质中残留的引发剂往往会恶化电池性能, 同时引发界面寄生反应. 此外, 紫外线聚合因为紫外线穿透能力不足而无法实现一体化电池的组装.

辐照聚合与上述两种聚合方式的主要差异在于链的引发方式不同, 它是利用电离辐照 ($\text{keV}\sim\text{MeV}$) 引发单体聚合, 从而获得高分子化合物^[11]. 辐照聚合可以在没有引发剂的情况下实现自由基聚合, 因此有如下优势: 1) 聚合反应易于控制, 反应高效. 穿透性强的射线可以使聚合反应均匀连续进行, 防止局部过热或不均一的反应. 2) 没有引发剂残留, 生成的聚合物更加纯净, 解决了引发剂残留导致电池性能恶化的问题. 3) 调节辐照源和辐照剂量可以实现对聚合反应的控制与调节^[12].

为了解决液态电池的安全问题和固态电池中离子传输缓慢、界面接触不良等问题, 本研究选择 PEGDA 作为单体和氧化铝涂覆的聚酰亚胺 ($\text{PI@Al}_2\text{O}_3$) 隔膜作为支撑膜, 利用 γ 射线电离辐照技术实现原位固化, 制备 PEGDA 基准固态电解质 (PEGDA-based quasi solid electrolyte, PEGDA-QSE) 并对其进行物性表征和电化学性能测试.

1 实验部分

1.1 实验试剂

PEGDA (安耐吉化学, $M_w=600$, 纯度 $>99.5\%$), 六氟磷酸锂 (LiPF_6 , 安耐吉化学, 纯度 99.95%), 碳酸乙烯酯 (ethylene carbonate, EC, 阿拉丁试剂, 电子级, 纯度 $>99.9\%$), 碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate, DMC, 阿拉丁试剂, 电子级, 纯度 $>99.9\%$), 磷酸铁锂 (LiFePO_4 , 台湾立凯, 纯度 99.5%), 石墨 (Gr, 台湾立凯, 纯度 99.5%), 乙炔黑 (安耐吉化学, 纯度 99.5%), 导电炭黑 (Super P, 安耐吉化学, 纯度 99.5%), PVDF (安耐吉化学, $M_w=6\times 10^5$, 纯度 99.5%), 羧甲基纤维素钠 (sodium carboxymethyl cellulose, CMC, 安耐吉化学, $M_w=2.5\times 10^5$, 纯度 99.5%), 丁苯橡胶

(polymerized styrene butadiene rubber, SBR, 安耐吉化学, 纯度 99.9%), N-甲基吡咯烷酮 (1-methyl-2-pyrrolidinone, NMP, 阿拉丁试剂, 电子级, 纯度 $>99.9\%$), $\text{PI@Al}_2\text{O}_3$ 隔膜 (江西先材纳米纤维科技有限公司).

1.2 实验步骤

1.2.1 电解质前驱体溶液的配制

电解质前驱体溶液由 PEGDA 和商业 $\text{LE}[1\ \text{mol/L}\ \text{LiPF}_6\text{溶解在 } V(\text{EC}):V(\text{DMC})=1:1\text{ 的混合溶剂中}]$ 按照不同的比例混合 (PEGDA 的质量分数分别为 10% , 30% 和 50%), 均匀搅拌 $1\ \text{h}$, 得到均匀透明的溶液备用.

1.2.2 γ 射线辐照原位固化

在氩气气氛的手套箱 (水、氧质量分数均低于 5×10^{-8}) 中, 将前驱体溶液浇筑在 $\text{PI@Al}_2\text{O}_3$ 隔膜上, 封装在不同型号的电池壳中.

将封装好的电池和样品送入辐照工厂在氩气气氛下进行不同剂量 $\gamma^{60}\text{Co}$ 射线辐照, 制备 PEGDA-QSE. 没有特殊说明时, PEGDA-QSE 中 PEGDA 的质量分数为 10% , 辐照剂量为 $30\ \text{kGy}$.

1.2.3 极片的制备

LiFePO_4 、乙炔黑和 PVDF 按 $8:1:1$ 的质量比混合在比例适当的 NMP 中. 使用高速脱泡机脱泡 $30\ \text{min}$ 得到混合均匀的浆料, 使用涂覆机将浆料涂覆到铝箔上. 烘干溶剂后切割成适当大小的形状供使用.

Gr, Super P, CMC 和 SBR 按 $8:1:0.5:0.5$ 的质量比混合在比例适当的超纯水中. 使用高速脱泡机脱泡 $30\ \text{min}$ 得到混合均匀的浆料, 使用涂覆机将浆料涂覆到铜箔上. 烘干溶剂后切割成适当大小的形状供使用.

1.3 物性表征

X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 测试采用日本理学公司 Ultima-IV 型 XRD 仪, 选择 $\lambda=0.154\ \text{nm}$ 的 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 设置工作电压 $40\ \text{kV}$, 扫描速率 $10\ (^{\circ})/\text{min}$, 扫描范围 $2\theta=10^{\circ}\sim 90^{\circ}$. 傅里叶红外光谱 (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) 测试采用 Nicolet Is5 型 FT-IR 仪, 测试分辨率 $4\ \text{cm}^{-1}$, 波数范围 $400\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$. 通过 TM3030 型扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 观察 $\text{PI@Al}_2\text{O}_3$ 隔膜和 PEGDA-QSE 的表面界面形貌. 接触角测试采用 Theta Flex 型接触角测试仪, 液滴滴下 $3\ \text{s}$ 待液滴

稳定后拍摄。

1.4 电化学性能测试

组装不锈钢垫片对称电池测试离子电导率. 采用电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)的方法, 使用 Solartron1287+1260 型电化学工作站测试, 施加的电流频率为 0.1~10⁶ Hz. 计算公式如下:

$$\sigma = \frac{L}{R \times S},$$

其中, σ 为离子电导率, L 为电解质层的厚度, R 为极化阻抗, S 为不锈钢垫片的面积.

组装锂金属对称电池测试 Li⁺ 迁移数(t_{Li^+}), 使用 Solartron1287+1260 型电化学工作站, 施加的极化电压为 10 mV. 计算公式如下:

$$t_{Li^+} = \frac{I_s(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_s R_s)},$$

其中, ΔV 为极化电压(10 mV), I_0 为初始电流, I_s 为稳态电流, R_0 为初始界面阻抗, R_s 为稳态界面阻抗.

组装不锈钢垫片和锂金属电池测试电化学窗口. 采用线性扫描伏安(linear sweep voltammetry, LSV)法, 在 CHI660E 型电化学工作站上测试, 电压的扫描范围为 2~6 V, 扫描速率为 1 mV/s.

2 结果与讨论

2.1 PEGDA-QSE 的基本物性

图 1 是 PEGDA-QSE 的制作流程, 这种原位辐照聚合的方法操作简易, 且与目前商业的液态锂离子电池装配方法十分相似, 具有大规模应用的前景. 单体 PEGDA 小分子两端各有一个碳碳双键(C=C), 具有良好的交联能力. 经过 30 kGy 辐照后, PEGDA 分子两端的 C=C 断裂, 引发聚合反应, 形成具有三维交联网络结构的聚 PEGDA. 同时 PEGDA 与 LE 具有良好的亲水性, 混合后的前驱体溶液均匀透明且黏度较低, 有利于浸润隔膜和表面.

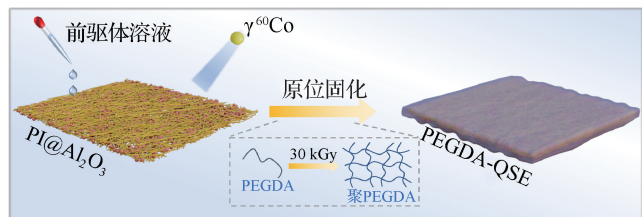


图 1 γ 射线辐照聚合以及原位固化制备 PEGDA-QSE 的流程
Fig. 1 Process of γ -ray irradiation-induced polymerization and PEGDA-QSE prepared by *in-situ* solidification

为了展示前驱体溶液对 PI@Al₂O₃ 隔膜与商业聚乙烯(polyethylene, PE)隔膜的浸润性, 分别对这两种隔膜进行接触角测试. 如图 2 所示, 将前驱体溶液滴在 PI@Al₂O₃ 隔膜和 PE 隔膜上, 3 s 稳定之后的接触角分别为 6° 和 40°, 更小的接触角表明 PI@Al₂O₃ 隔膜具有优异的浸润性, 更有利于前驱体溶液进入隔膜孔道内部, 避免辐照固化后出现隔膜和聚合物相的分离现象, 导致离子传输路径的中断和电化学性能的劣化.



图 2 前驱体溶液在 PI@Al₂O₃ 隔膜和 PE 隔膜表面上的接触角
Fig. 2 Contact angle of precursor solution on the surface of PI@Al₂O₃ separator and PE separator

探究不同辐照剂量(10, 30 和 50 kGy)对前驱体溶液固化的影响, 如图 3 所示, 10 kGy 辐照剂量处理后的前驱体溶液固化效果不明显, 产物仍然具有流动性; 50 kGy 辐照剂量处理后的前驱体溶液成功固化, 但辐照剂量过大导致 LE 产生副产物, 固化后颜色变为黑褐色; 而当辐照剂量为 30 kGy 时, 前驱体溶液可以成功固化且固化产物均匀透明, 未产生气泡, 说明辐照剂量为 30 kGy 时既可以使前驱体溶液成功固化也不会产生副产物恶化电池性能.

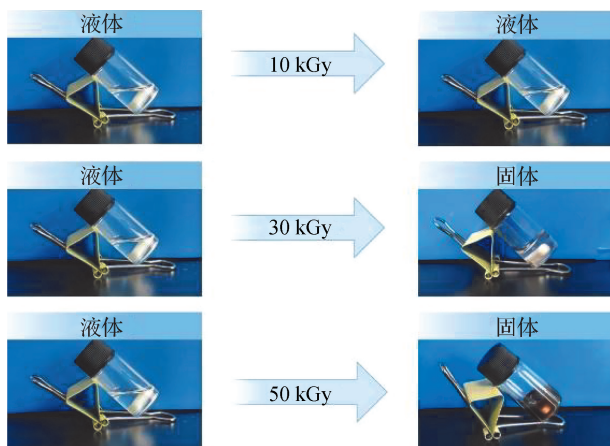


图 3 不同辐照剂量处理前驱体溶液前后的光学图片
Fig. 3 Optical pictures of precursor solutions before and after irradiation with different irradiation doses

通过 FT-IR 分析前驱体溶液辐照处理后的变化情况. 如图 4 所示, 1 637 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 PEGDA 单体分子中 C=C 的伸缩振动, 经过 30 kGy

的辐照处理后,PEGDA-QSE 中 $1\ 637\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰消失,表明经辐照处理后 $\text{C}=\text{C}$ 断裂发生聚合反应.同时, $1\ 700\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 对应 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰.PEGDA 单体中 $\text{C}=\text{O}$ 不饱和键与 $\text{C}=\text{C}$ 双键存在共轭效应,而经过 $\gamma^{60}\text{Co}$ 辐照交联反应后的 PEGDA-QSE $\text{C}=\text{C}$ 消失,共轭效应削弱,使得 $\text{C}=\text{O}$ 不饱和键伸缩振动的力常数增大,发生蓝移. $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动,由于交联后有更多 Li^+ 参与到配位结构中,因而也产生了变化.上述结果证明聚合成功形成固化交联网络聚 PEGDA.

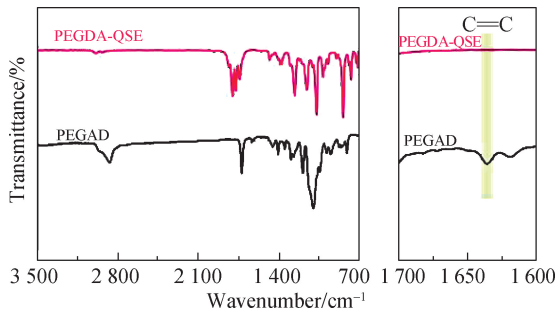


图 4 PEGDA-QSE 和 PEGDA 的 FT-IR 谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of PEGDA-QSE and PEGDA

图 5 为 $\text{PI@Al}_2\text{O}_3$ 隔膜和 PEGDA-QSE 的 XRD 谱图. $\text{PI@Al}_2\text{O}_3$ 隔膜中的结晶峰是 Al_2O_3 涂层导致的. PEGDA-QSE 中 Al_2O_3 的特征峰没有出现明显偏移,表明辐照聚合并没有改变 PEGDA-QSE 中 Al_2O_3 的晶体结构. PEGDA-QSE 在 $10^\circ\sim 30^\circ$ 范围内并未出现聚合物结晶特征峰,表明固化后的电解质主要是无定形相,离子传输较为流畅.

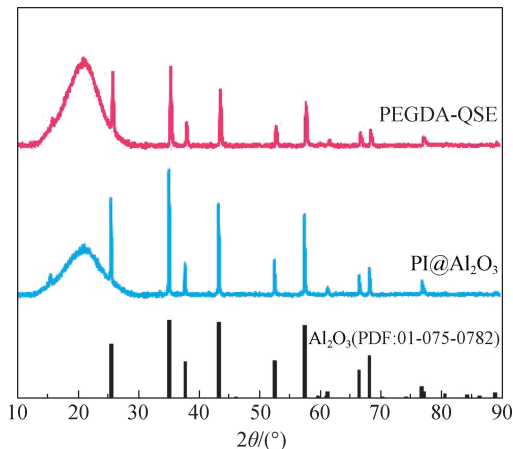
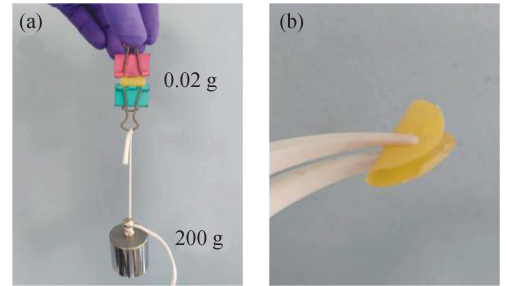


图 5 PEGDA-QSE 和 $\text{PI@Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of PEGDA-QSE and $\text{PI@Al}_2\text{O}_3$

$\text{PI@Al}_2\text{O}_3$ 隔膜是陶瓷涂覆的纤维隔膜,其中 PI 纤维具有优异的抗拉强度,而 Al_2O_3 陶瓷涂层可以起

到增强的作用,二者协同为 PEGDA-QSE 提供了具有优异拉伸强度的骨架.如图 6(a)所示,质量约为 0.02 g 的 PEGDA-QSE 可以承受质量 200 g 砝码的重力拉伸,说明 PEGDA-QSE 具有优异的抗拉性.此外,如图 6(b)所示,PEGDA-QSE 还具有优异的柔韧性.



(a) 抗拉性; (b) 柔韧性.

图 6 PEGDA-QSE 的机械性能

Fig. 6 Mechanical properties of PEGDA-QSE

图 7 为 $\text{PI@Al}_2\text{O}_3$ 隔膜和 PEGDA-QSE 的 SEM 图.如图 7(a)所示, $\text{PI@Al}_2\text{O}_3$ 中 PI 纤维表面的 Al_2O_3 颗粒分布均匀,PI 纤维的直径为 $0.5\sim 1.0\ \mu\text{m}$, Al_2O_3 颗粒的直径为 $0.5\sim 4.0\ \mu\text{m}$.如图 7(b)所示,PEGDA-QSE 的表面被充分填充,且聚合后表面光滑平整.如图 7(c)和 (d)所示,对比 $\text{PI@Al}_2\text{O}_3$ 隔膜和 PEGDA-QSE 的截面图发现,前驱体溶液在 $\text{PI@Al}_2\text{O}_3$ 隔膜中聚合充分,未出现相分离现象,这得益于 $\text{PI@Al}_2\text{O}_3$ 隔膜优异的浸润性,前驱体溶液可以充分浸润到 $\text{PI@Al}_2\text{O}_3$ 隔膜的孔道内部完成原位聚合反应.

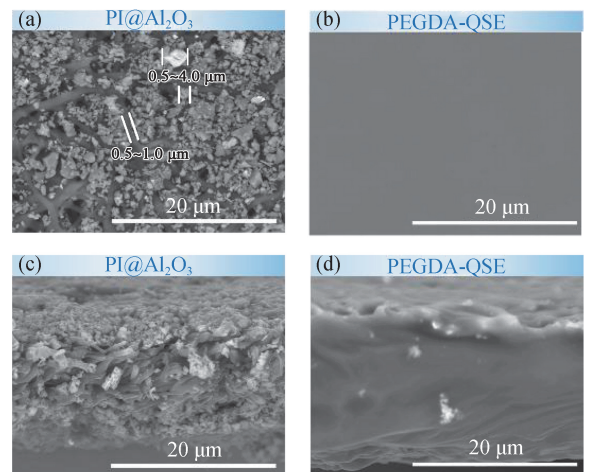


图 7 $\text{PI@Al}_2\text{O}_3$ 隔膜(a,c)和 PEGDA-QSE(b,d)的表面(a,b)和截面(c,d)SEM 图

Fig. 7 SEM surfaces (a,b) and cross-section (c,d) images of $\text{PI@Al}_2\text{O}_3$ separator (a,c) and PEGDA-QSE (b,d)

2.2 PEGDA-QSE 的电化学性能

为了探究不同单体添加量对电化学性能的影响, 分别对 PEGDA 质量分数为 10%, 30% 和 50% 的 PEGDA-QSE 的离子电导率进行测试. 如图 8 所示, 随着 PEGDA 质量分数的增大, 离子电导率逐渐下降, 从 0.69 mS/cm 下降到 0.03 mS/cm.

离子电导率随着单体质量分数的增大而降低, 主

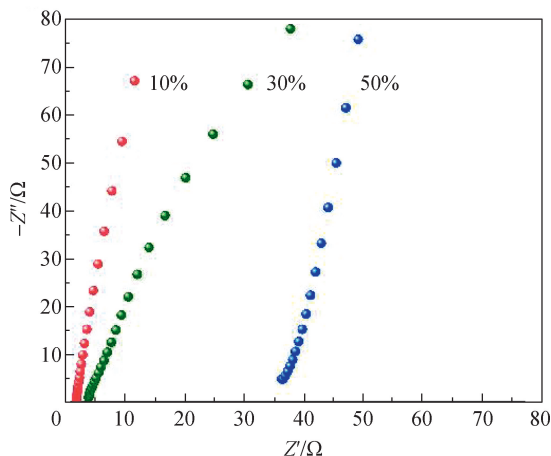


图 8 不同单体质量分数制备的 PEGDA-QSE 的 EIS 曲线

Fig. 8 EIS curves of PEGDA-QSE prepared with different monomer mass fractions

要原因是辐照过后交联网络成为电解质的主要成分, 三维交联网络中醚氧链段的导锂活性比小分子的低, 所以出现离子电导率下降的现象; 同时, 体系黏度增大也会影响离子电导率. 从以上的结果分析中得出最优的 PEGDA 质量分数为 10%.

对优化条件下(PEGDA 质量分数为 10%经 30 kGy 辐照)制备的 PEGDA-QSE 和商业 LE 的离子电导率进行对比, 如图 9(a)和(b)所示, 二者的离子电导率分别为 0.69 和 0.80 mS/cm. 与 LE 相比, PEGDA-QSE 的离子电导率未出现严重的恶化.

电解质的电化学窗口可以很好地反映电解质耐受高电压的能力, 电化学窗口越宽, 可以匹配的正负极的电位越宽, 进而实现更高的能量密度. 如图 9(c)所示, PEGDA-QSE 和 LE 的电化学窗口分别为 4.7 和 4.3 V. 这是由于电解质体系内未参与配位的“自由溶剂”分子是影响电解质体系电化学窗口的关键因素. PEGDA-QSE 具有三维交联结构, 将部分溶剂分子封锁在其三维结构中, 内部的“自由溶剂”含量大大减少, 同时聚 PEGDA 具有优异的电化学稳定性, 所以 PEGDA-QSE 的电化学窗口可以达到 4.7 V; 而 LE 中存在部分“自由”的 EC/DMC 溶剂, EC/DMC 的分解电位在 4.3 V 左右, 说明 PEGDA-QSE 的三维交联网络比 LE 具有更优的电化学稳定性. 如图 9(d)所

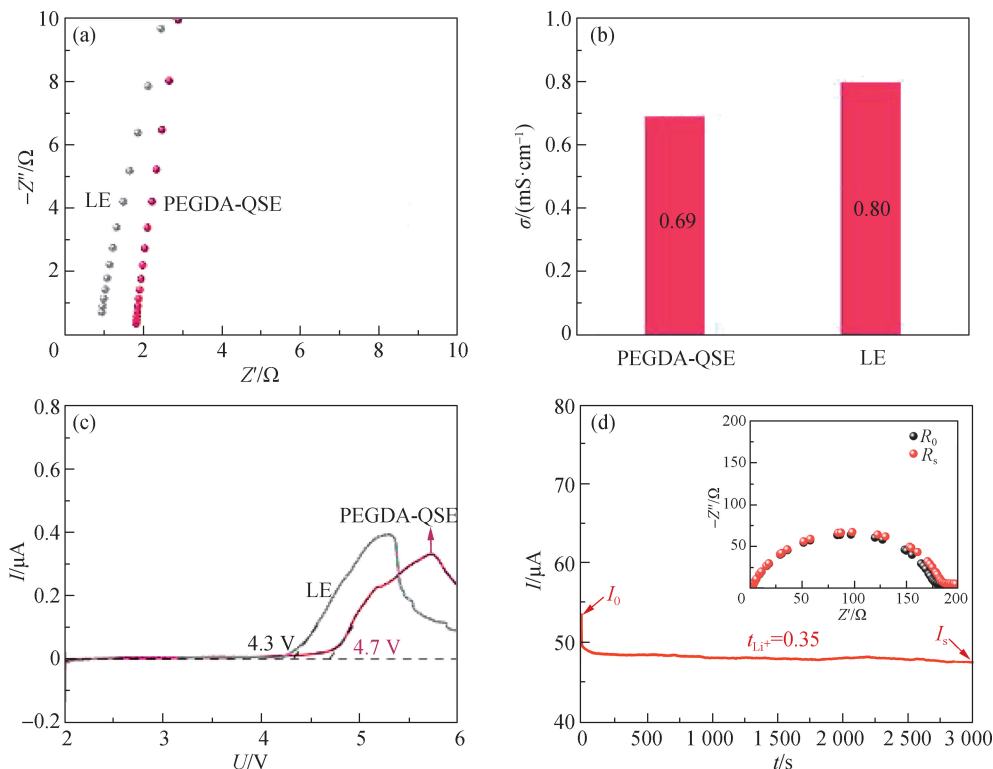


图 9 PEGDA-QSE 和 LE 的 EIS 曲线(a)、离子电导率(b)、LSV 曲线(c)和 PEGDA-QSE 的极化曲线(d)

Fig. 9 EIS curves (a), ionic conductivities (b), LSV curves (c) of PEGDA-QSE and LE, and polarization curve for PEGDA-QSE (d)

示,PEGDA-QSE 的锂离子迁移数(t_{Li^+})为 0.35。

对组装的 $\text{Li}|\text{PEGDA-QSE}|\text{LiFePO}_4$ 半电池在室温下进行 0.5 C 长循环测试,循环前先以 0.1 C 的小倍率活化,结果如图 10(a)和(b)所示。0.1 C 活化时,放电比容量为 169.8 mAh/g,活化完成后以 0.5 C 倍率循环时,首圈放电比容量为 147.6 mAh/g,首圈库仑效率为 99.38%,0.5 C 循环 300 圈后放电比容量为 147.3 mAh/g,由此可见容量几乎没有衰减,而且在 300 圈循环中,容量还出现逐渐上升的情况,在第 200 圈循环过后放电比容量为 151.6 mAh/g。这是由于随着循环深入, LiFePO_4 开始逐步活化,锂离子在材料内部的固体扩散逐渐改善。此外,如图 10(b)所示,循环 300 圈后的 $\text{Li}|\text{PEGDA-QSE}|\text{LiFePO}_4$ 半电池的极化

电压是 0.2 V,表明在循环过程中未出现严重的副反应。测试循环 300 圈前后 $\text{Li}|\text{PEGDA-QSE}|\text{LiFePO}_4$ 半电池的阻抗,如图 10(c)所示,循环后的阻抗略高于循环前,表明循环后界面没有发生严重恶化,这得益于原位固化的策略实现了 PEGDA-QSE 与电极的良好接触。图 10(d)为 $\text{Li}|\text{PEGDA-QSE}|\text{LiFePO}_4$ 半电池循环 300 圈后锂金属表面的 SEM 图,可以看出循环后的锂金属表面较为平整,说明在循环过程中锂的沉积与剥离是均匀的,同时由于 PEGDA-QSE 具有较强的机械强度,在一定程度上可以抑制锂枝晶的生成。

对组装的额定容量为 26 mAh 的 $\text{LiFePO}_4|\text{PEGDA-QSE}|\text{Gr}$ 软包电池在室温下进行 0.3 C 长循环测试,如图 11 所示,循环 50 圈后容量保持率为 82.6%。

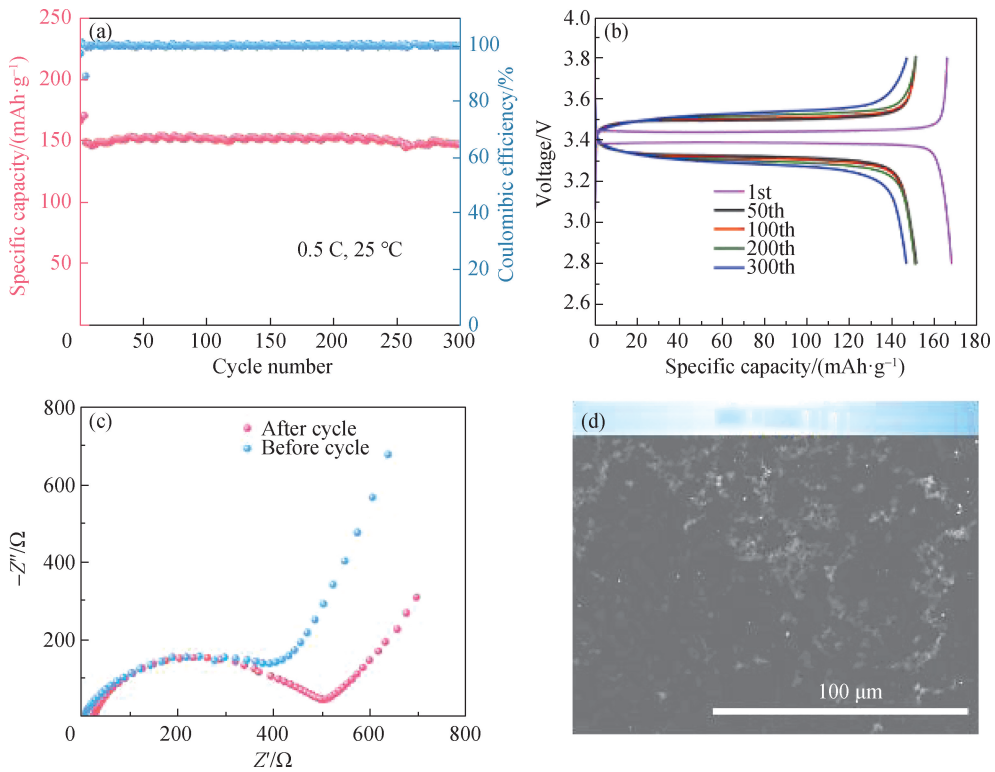


图 10 $\text{Li}|\text{PEGDA-QSE}|\text{LiFePO}_4$ 半电池 0.5 C 循环 300 圈的循环性能(a),不同圈数的放电比容量-电压曲线(b),
 $\text{Li}|\text{PEGDA-QSE}|\text{LiFePO}_4$ 半电池循环 300 圈前后的 EIS 曲线(c),循环后锂片表面的 SEM 图(d)

Fig. 10 $\text{Li}|\text{PEGDA-QSE}|\text{LiFePO}_4$ half cell cycling performance of 300 cycling at 0.5 C (a), discharge capacity-voltage curves at different cycle numbers (b), EIS curves of $\text{Li}|\text{PEGDA-QSE}|\text{LiFePO}_4$ half cell before and after cycling 300th (c), SEM image of the lithium surface after cycling (d)

2.3 热稳定性和机械稳定性

热收缩性是评估隔膜安全性能的重要指标之一,在高温下的尺寸稳定性是安全性能的追求目标。为了探究 PEGDA-QSE 中 $\text{PI}@\text{Al}_2\text{O}_3$ 隔膜和商业 PE 隔膜的高温尺寸稳定性,分别在 50, 100 和 150 °C 下保温 30 min 观察两种隔膜的尺寸变化,结果如图 12 所示。

商业 PE 隔膜在 50 和 100 °C 下保温 30 min 后,表面出现不同程度褶皱;而在 150 °C 下保温 30 min 之后,由于温度超过其熔点商业 PE 隔膜熔化消失。与商业 PE 隔膜相比, $\text{PI}@\text{Al}_2\text{O}_3$ 隔膜在高温下展现出优异的尺寸稳定性,在 3 个温度下保温 30 min 后尺寸均未发生变化。

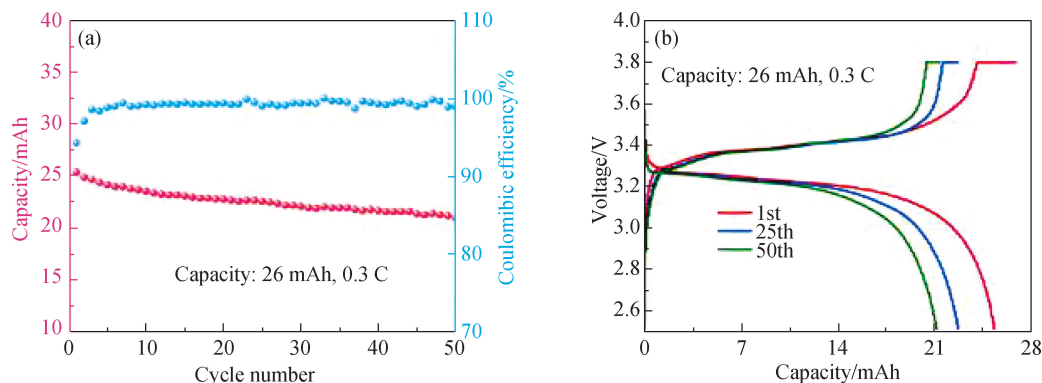


图 11 LiFePO₄ | PEGDA-QSE | Gr 软包电池 0.3 C 循环 50 圈的循环性能(a),不同圈数的放电比容量-电压曲线(b)

Fig. 11 LiFePO₄ | PEGDA-QSE | Gr pouch cell cycling performance of 50 cycling at 0.3 C (a), discharge capacity-voltage curves at different cycle numbers (b)

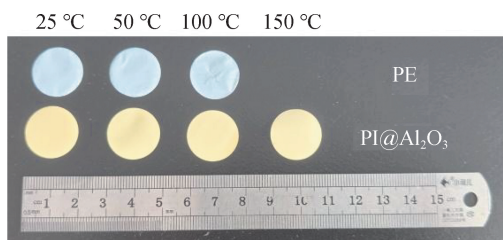


图 12 PE 和 PI@Al₂O₃ 隔膜在不同温度下的热收缩实验

Fig. 12 Thermal shrinkage test of PE and PI@Al₂O₃ separators at different temperatures

为了进一步探究 PEGDA-QSE 和 LE 组装电池的高温稳定性,使用 LiFePO₄ 正极和锂金属负极,将两种电池分别在 25, 50, 100 和 150 °C 下保温 30 min,待电池冷却后测试开路电压(V_{OC}),结果如图 13 所示.得益于 PI@Al₂O₃ 优异的热稳定性,PEGDA-QSE 电池在 4 个温度下均未出现短路,LE 电池在 150 °C 下开路电压迅速下降,出现短路.

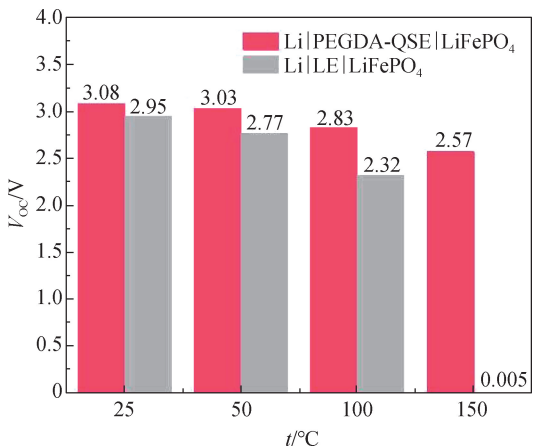


图 13 Li || LiFePO₄ 电池在不同温度下的开路电压

Fig. 13 The open circuit potential of Li || LiFePO₄ cells at different temperatures

机械滥用是导致电池出现起火爆炸的重要原因之一.分别使用 LiFePO₄ 和 Gr 作为软包电池的正负极,探究 PEGDA-QSE 组装的固态软包电池机械滥用条件下的使用情况,结果如图 14 所示. PEGDA-QSE 软包电池在正常条件下和机械断裂条件下均可以点亮 LED 灯;而 LE 软包电池在机械断裂条件下不能点亮 LED 灯.这说明使用 PEGDA-QSE 组装的固态软包电池在断裂机械滥用条件下依然能正常工作,展现出优异的安全性能.

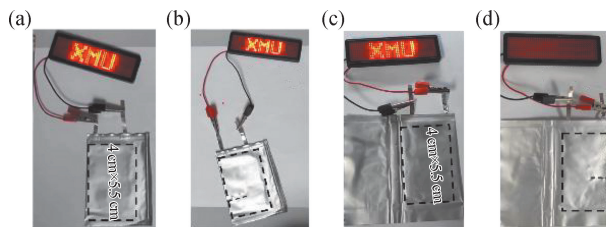


图 14 正常条件下(a,c)和机械断裂条件下(b,d)PEGDA-QSE 软包电池(a,b)和 LE 软包电池(c,d)的安全性能测试

Fig. 14 Safety test of pouch cells with PEGDA-QSE (a, b) and LE (c, d) under normal (a, c) and mechanical fracture (b, d) conditions

3 结 论

本研究使用 γ 射线原位固化制得高性能的准固态锂电池.在 30 kGy 的辐照剂量和 10% 的单体质量分数下制备的 PEGDA-QSE 的室温锂离子电导率为 0.69 mS/cm,接近于 LE 的离子电导率. PEGDA-QSE 的电化学窗口高达 4.7 V,比 LE 的 4.3 V 有所提高,其组装的 Li || LiFePO₄ 半电池在 0.5 C 的倍率下可稳定循环 300 圈且容量几乎没有衰减.基于 PEGDA-QSE

的固态电池在安全性能方面较商业锂离子电池有巨大提升。PEGDA-QSE 使用的 $\text{PI@Al}_2\text{O}_3$ 隔膜在 150 °C 下保温 30 min 后尺寸基本没有变化。使用 PEGDA-QSE 组装的固态软包电池在机械断裂的条件下依然可以正常工作。本研究通过 $\gamma^{60}\text{Co}$ 辐照技术原位固化策略搭配 $\text{PI@Al}_2\text{O}_3$ 隔膜获得了高性能 QSE, 为高性能的锂离子电池提供了一种解决方案。

参考文献:

- [1] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries [J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652-657.
- [2] LI W, LI H, LIU J X, et al. Systematic safety evaluation of quasi-solid-state lithium batteries: a case study [J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(11): 5444-5453.
- [3] FAN L Z, HE H C, NAN C W. Tailoring inorganic-polymer composites for the mass production of solid-state batteries [J]. *Nature Reviews Materials*, 2021, 6(11): 1003-1019.
- [4] YANG X F, SUN Q, ZHAO C T, et al. Self-healing electrostatic shield enabling uniform lithium deposition in all-solid-state lithium batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 22: 194-199.
- [5] YUE J F, MA L B, ZHONG Z X, et al. Effects of chain length and anions on ion transport in PEO-lithium salt systems [J]. *Molecular Simulation*, 2023, 49(7): 720-728.
- [6] ZHAO W, ZHANG Y, SUN N, et al. Maintaining interfacial transports for sulfide-based all-solid-state batteries operating at low external pressure [J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(12): 5050-5060.
- [7] 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: 229861.
- [8] WEI Z Y, ZHANG Z H, CHEN S J, et al. UV-cured polymer electrolyte for $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2 \parallel \text{Li}$ solid state battery working at ambient temperature [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 22: 337-345.
- [9] LU Q W, WANG C H, BAO D N, et al. High-performance quasi-solid-state pouch cells enabled by *in situ* solidification of a novel polymer electrolyte [J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(4): e12447.
- [10] LIU K X, CHENG H, WANG Z Y, et al. A 3 μm -ultrathin hybrid electrolyte membrane with integrative architecture for all-solid-state lithium metal batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(14): 2303940.
- [11] 沈秀, 曾月劲, 李睿洋, 等. γ 射线辐照交联原位固态化阻燃锂离子电池 [J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(6): 1816-1821.
- [12] CHEN Z Q, YANG X Y, PEI N B, et al. *In situ* solidification by γ -ray irradiation process for integrated solid-state lithium battery [J]. *Batteries*, 2023, 9(5): 255.

(责任编辑: 曾礼娜)