

2020-06-28

Poly(ethylene oxide) Based Polymer Electrolytes for All-Solid-State Li-S Batteries

Xue LI

Zheng-liang GONG

College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China,, zlgong@xmu.edu.cn

Recommended Citation

Xue LI, Zheng-liang GONG, . Poly(ethylene oxide) Based Polymer Electrolytes for All-Solid-State Li-S Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(3): 338-346.

DOI: 10.13208/j.electrochem.190403

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss3/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.190403

Article ID:1006-3471(2020)03-0338-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(3): 338-346

Http://electrochem.xmu.edu.cn

PEO 基聚合物电解质及其锂硫电池性能研究

李雪, 龚正良*

(厦门大学能源学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 锂硫电池由于具有高的理论比能量引起了广泛关注, 然而传统液态锂硫电池由于多硫化物的“穿梭效应”以及安全问题而限制了其应用, 全固态锂硫电池可显著提高电池安全性能并有望解决多硫化物的穿梭问题. 本文采用传统的溶液浇铸法制备了具有不同的[EO]/[Li⁺]的 PEO-LiTFSI 聚合物电解质, 并将其应用于锂硫电池. 研究发现, 虽然[EO]/[Li⁺]=8 的聚合物电解质具有更高的离子电导率, 但是[EO]/[Li⁺]=20 的电解质与金属锂负极间的界面阻抗更低, 界面稳定性更好. Li|PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺]=20)|Li 对称电池在 60 °C, 电流密度为 0.1 mA·cm⁻² 时可稳定循环超过 300 h, 而 Li|PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺]=8)|Li 对称电池循环 75 h 就出现了短路现象. 基于 PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺]=20) 电解质的锂硫电池首圈放电比容量为 934 mAh·g⁻¹, 循环 16 圈后放电比容量为 917 mAh·g⁻¹ 以上. 而基于 PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺]=8) 电解质的锂硫电池, 由于与锂负极较低的界面稳定性不能够正常循环, 首圈就出现了严重过充现象.

关键词: 锂硫电池; 聚合物固体电解质; 聚氧化乙烯; 界面稳定性

中图分类号: TM911;O646

文献标识码: A

锂硫电池由于具有高的理论能量密度在近年来备受关注, 但是传统液态锂硫电池存在很多问题, 如硫及其放电产物的绝缘性、多硫化物的穿梭效应以及与电解液泄露相关的安全问题等, 会造成锂硫电池活性材料的损失、低的库仑效率以及容量的衰退^[1-4]. 聚合物电解质具有密度低、不挥发、不可燃、加工性能好等优点, 使得聚合物锂硫电池在几何形状、能量密度、安全性等方面具有明显的优势^[5-7]. 聚合物电解质主要是以聚环氧乙烷(PEO)及其衍生物络合锂盐组成, Li⁺ 的传输是通过锂盐中解离的 Li⁺ 和 PEO 中的氧原子配位, PEO 链的运动驱动着 Li⁺ 的迁移, 所以在高于 PEO 的熔融温度时, PEO 处于非晶相, 电解质具有较高的电导率, 但低温下 PEO 中有很多的结晶相, 抑制了锂离子的传输, 导致室温下低的电导率(10⁻⁷ S·cm⁻¹)^[8-11].

然而, 聚合物锂硫电池即使在高温下循环性能也受限, 这是由于 PEO 的分子结构与聚醚类电解液的分子结构非常相似, 基于 PEO 的锂硫电池在高温下的充放电行为与传统液态锂硫电池相

似, 还是会有多硫化物的产生. Zaghbi 等人^[12]研究发现多硫化物会溶解到聚合物电解质中并扩散到锂负极, 在锂负极上形成绝缘的富硫层会使电池内阻增加、容量衰减^[13]. 研究发现基于 PEO-LiTFSI 电解质和未改性硫正极的锂硫电池即使在首圈也不能成功充电^[14-15], 这是由于电解质和锂负极间形成的固体电解质界面层(SEI)不稳定, 不能抑制多硫化物的穿梭. 人们通过电解质改性来提高 SEI 层的稳定性, 包括使用能够形成更加稳定 SEI 的新型锂盐, 如 LiFSI、LiTnFSI^[10,14]. 然而使用昂贵的锂盐会使成本增加, 且基于 LiFSI 的锂硫电池放电比容量较低, 这是因为相比较 LiTFSI 中的-SO₂F₃⁻, LiFSI 中的-SO₂F⁻的界面润湿性较差^[16]. 通过向电解质中添加无机填料(如 Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂)也能改善锂负极的界面稳定性, 但是使用高密度无机材料会使电池的能量密度降低^[17-18]. Zhang 等人研究发现具有不同[EO]/[Li⁺]的聚合物电解质与锂负极的界面稳定性不同, 而且电解质本身也具有不同的性能^[10].

本文制备具有不同[EO]/[Li⁺]的 PEO-LiTFSI

收稿日期: 2019-04-04, 修订日期: 2019-04-29 * 通讯作者, Tel: (86-592)2880703, E-mail: zlgong@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 21875196, No. 21761132030, No. U1732121)、福建省引导性计划项目(No. 2019H0003)和厦门大学大学生创新创业训练计划项目(No. 2017X0280)资助

聚合物电解质(SPEs),研究了[EO]/[Li⁺]对电解质的离子电导率、与锂负极的界面阻抗及界面稳定性等的影响,并将制备的电解质应用于锂硫电池.正极方面研究了碳材料、活性物质比例以及正极合成方法对聚合物锂硫电池的影响.结果表明,以PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺]=20)聚合物电解质膜,与S:乙炔黑:PEO-LiTFSI=40:15:45质量比球磨制备的复合硫正极及金属锂负极组装的聚合物固态锂硫电池表现出最优的电化学性能,具有较高的放电比容量和较好的循环性能.

1 实验

1.1 聚合物电解质的制备

聚合物电解质的制备是通过传统的溶液浇铸法. PEO和LiTFSI在使用之前需要分别再60℃和100℃下恒温24 h. 因为样品对于水和氧气都是非常敏感的,所有的操作过程都必须在水和氧气浓度低于1 ppm的充满Ar手套箱中进行,聚合物电解质的制备过程如下:1)将PEO和LiTFSI按不同的-CH₂-CH₂O-/Li⁺([EO]/[Li⁺])溶解到乙腈中,[EO]/[Li⁺]分别为8和20;2)将获得的溶液浇铸到聚四氟乙烯膜板上流延成膜,在4Å型分子筛中放置48 h;3)得到厚度约为70 μm的电解质,将其撕下,然后冲成直径10 mm和19 mm的膜备用.直径为10 mm的电解质膜用于测量聚合物电解质的离子电导率,直径为19 mm的电解质膜用于组装扣式电池.

1.2 硫正极的制备

单质硫(S)、乙炔黑(AB)、PEO和LiTFSI在使用之前需要烘干,实验中PEO-LiTFSI的比例采用[EO]/[Li⁺]=20. 硫正极的制备过程如下:

1)制浆:将S、多孔碳(PBX-51)以60:40的质量比在500 r·min⁻¹下球磨3 h,获得硫碳粉末.将硫碳粉末在手套箱中密封后在155℃下加热20 h,获得S@C复合材料,将S@C复合材料与AB、PEO-LiTFSI以70:10:20的比例球磨获得正极①;将S、AB、PEO-LiTFSI分别以质量比为30:15:55;40:15:45;50:15:35的比例球磨获得正极②、③、④;将S、Super P、PEO-LiTFSI以质量比为40:15:45的比例球磨获得正极⑤;正极浆料球磨条件为500 r·min⁻¹球磨3 h.

2)集流体预处理:将直径为12 mm的镍网用0.1 mol·L⁻¹ NaOH、0.1% H₂C₂O₂溶液分别超声清洗15 min,用去离子水清洗后80℃烘干,称量极片的

质量.

3)涂片:在充满氩气气氛的手套箱中,用玻璃棒将正极材料均匀地涂到处理后的镍网上,硫载量控制在0.5 mg·cm⁻².

4)极片干燥:将涂覆正极材料的极片转移到真空干燥箱中,50℃恒温12 h.

5)压片:将烘干的极片转移到手套箱中,以10 MPa的压力压实,将压好的极片称重.

1.3 仪器与表征

本文采用日本日立公司生产的Hitachi S-4800冷场发射扫描电子显微镜对材料的微观形貌进行表征.采用日本理学公司生产的Rigaku Ultima IV X射线衍射仪进行测试.管电流为30 mA,管电压为40 kV,扫描速率为10°·min⁻¹,测试角度范围为10°~90°,测试时采用连续扫描方式测试.采用德国耐驰公司生产的NETZSCH STA449F5型同步热分析仪进行DSC分析,升温速率设置为10℃·min⁻¹,样品的质量为10~20 mg,将样品在手套箱中进行密封,并在N₂气氛下进行测试.采用荷兰Eco Chemie生产的型号为PGSTA302的电化学工作站测量EIS,测量的频率范围为100000 Hz~1 Hz,振幅为10 mV,温度范围为30~90℃.测量的方法是将电解质材料夹在两个不锈钢电极之间,不锈钢电极的半径是10 mm.在测量各温度下离子电导率之前,电池需要在其所测量温度下放置2 h以使电池达到平衡状态.离子电导率通过公式(1)进行计算:

$$\sigma = \frac{L}{RS} \quad (1)$$

式中, σ 是离子电导率(S·cm⁻¹), L 是电解质的厚度(cm), S 是电解质的面积(cm²), R 是电解质的体相阻抗.通过Li|聚合物电解质|Li对称电池在电流密度为0.1 mA·cm⁻²的恒电流循环研究聚合物电解质与金属锂负极间的界面稳定性,半循环持续时间为0.5 h.以制备的硫电极作为正极、金属锂为负极、聚合物电解质作为隔膜,使用2025型纽扣电池在氩气填充的手套箱中组装固态锂硫电池.本文中使用的武汉蓝电有限公司生产的CT2001A充放电仪测试,充放电电流设定为1 C=1675 mA·g⁻¹,在1.6和2.8 V之间进行恒电流充电/放电测试.

2 结果与讨论

2.1 聚合物固态电解质的表征

图1分别为制备的具有不同[EO]/[Li⁺]的聚合

物电解质的图片和 SEM 图像,摩尔比分别为 $[\text{EO}]/[\text{Li}^+] = 8$ 和 20. 从图 1 中可以看出, 在较低的摩尔比 $[\text{EO}]/[\text{Li}^+] = 20$ 时, PEO-LiTFSI 电解质是半透明的, 并且保持良好的延展性和机械强度, 不会出现明显的弯曲或拉伸. 随着 $[\text{EO}]/[\text{Li}^+]$ 进一步提高到 8 (即提高锂盐浓度), PEO-LiTFSI 聚合物电解质膜的粘性增加, 并且会出现弯曲现象, 说明随着锂盐浓度提高, 电解质的柔性增加, 机械强度下降. 从 SEM 图像中观察到, PEO-LiTFSI ($[\text{EO}]/[\text{Li}^+] = 20$) 电解质表面较为光滑平整, 而 PEO-LiTFSI ($[\text{EO}]/[\text{Li}^+] = 8$) 电解质表面可以观察到一些团聚的小颗粒, 可能是由于锂盐浓度过高, 在成膜过程中偏析形成的.

图 2 分别为 PEO、LiTFSI 以及具有不同 $[\text{EO}]/[\text{Li}^+]$ 的电解质膜的 XRD 谱图. PEO 的 XRD 谱图在 19.2° 和 23.6° 附近存在两个明显的尖峰, 其对应于 PEO 的 (120) 和 (112) 晶面, 说明 PEO 中存在结晶相和无定形相^[9]. 当 LiTFSI 融入 PEO 中后, PEO-LiTFSI 在 19.2° 和 23.6° 附近的峰强度明显减弱, 这可能归因于与 LiTFSI 复合后, PEO 链中的结晶相被破坏, 使结晶相区域变为非晶相区域, 降低了 PEO 的结晶度^[11]. 在 PEO-LiTFSI 电解质谱图中没有出现对应于 LiTFSI 的衍射峰, 表明 LiTFSI

完全溶解到 PEO 基质中, 表明 PEO 和 LiTFSI 形成了聚合物锂盐络合物. 相比较 PEO-LiTFSI ($[\text{EO}]/[\text{Li}^+] = 20$) 电解质, PEO-LiTFSI ($[\text{EO}]/[\text{Li}^+] = 8$) 电解质的峰强明显减弱, 说明随着锂盐浓度的增加, PEO-LiTFSI 电解质的结晶度下降.

为了研究聚合物电解质的相变行为, 作者通过 DSC 表征了 PEO-LiTFSI ($[\text{EO}]/[\text{Li}^+] = 8$ 或 20) 电解质, DSC 测试结果和详细数据分别总结在图 3 和表 1 中. 图 3 比较了 PEO-LiTFSI 的两种聚合物电解质的 DSC 曲线. 在正向扫描时, PEO-LiTFSI 电解质在 40°C 开始出现吸热峰, 随着温度的升高, 结晶相的 PEO 逐渐熔融. PEO-LiTFSI ($[\text{EO}]/[\text{Li}^+] = 8$) 电解质的熔融温度为 62°C , 比 $[\text{EO}]/[\text{Li}^+] = 20$ 的 PEO-LiTFSI 电解质熔融温度低 (67°C), 表明随着 LiTFSI 含量的增多, 降低了 PEO 主体的熔融温度. 而在 60°C 以后, 扫描过程中没有吸热峰的出现, 说明 PEO 全部处于非晶态.

通过方程 (2) 计算电解质的结晶度 (χ_c), 其中 ΔH_m 是电解质的熔化焓, ΔH_{PEO} 表示 100% 结晶 PEO 的熔化焓, 其值为 $196.4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, f_{PEO} 是电解质样品中 PEO 重量分数^[10]

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{\text{PEO}} f_{\text{PEO}}} \times 100\% \quad (2)$$

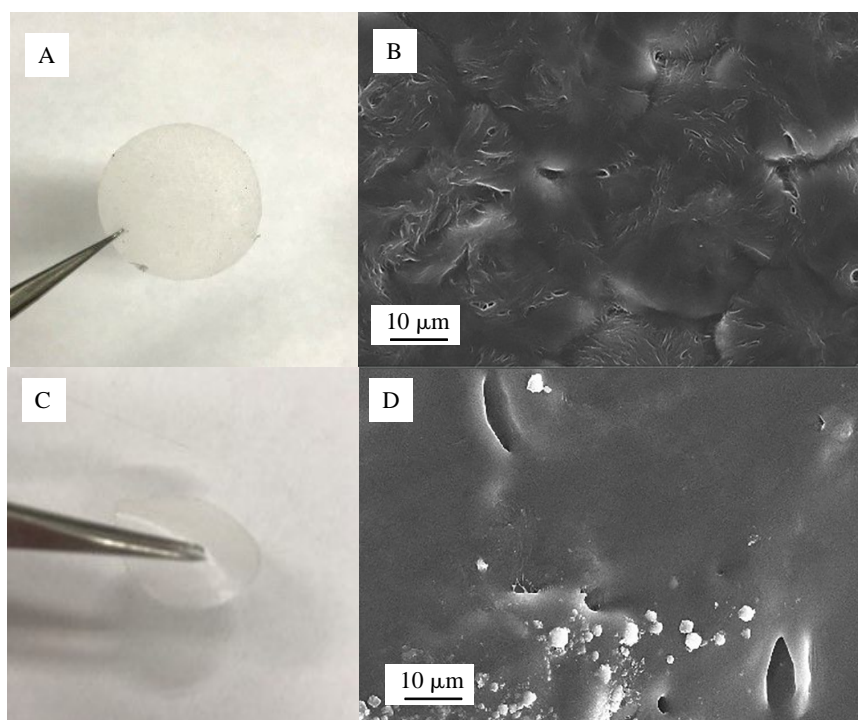


图 1 $[\text{EO}]/[\text{Li}^+] = 20$ (A, B) 和 $[\text{EO}]/[\text{Li}^+] = 8$ (C, D) 的 PEO-LiTFSI 电解质膜的照片和 SEM 图像

Fig. 1 Pictures and SEM images of PEO-LiTFSI electrolyte with $[\text{EO}]/[\text{Li}^+] = 20$ (A, B) and $[\text{EO}]/[\text{Li}^+] = 8$ (C, D)

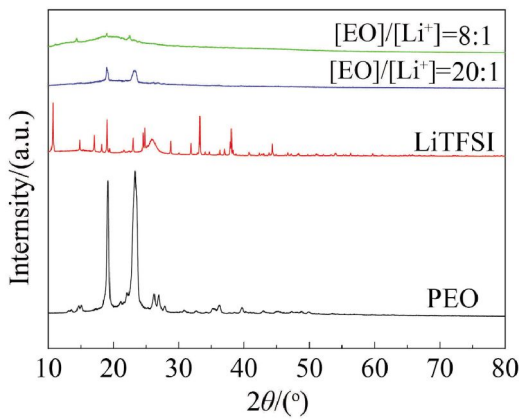


图 2 PEO、LiTFSI、PEO-LiTFSI ([EO]/[Li⁺]=8)和 PEO-LiTFSI ([EO]/[Li⁺]=20)电解质的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of PEO, LiTFSI, PEO-LiTFSI ([EO]/[Li⁺]=8) electrolyte and PEO-LiTFSI ([EO]/[Li⁺]=20) electrolyte

PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺]=8)电解质的结晶度为 42%，相比于 PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺]=20)电解质的 44.6% 有所下降,表明在 PEO-LiTFSI ([EO]/[Li⁺]=20)电解质中含有更多的晶相组分,造成这种现象的原因可能由于是 TFSI 的-SO₂-N-SO₂-链段具有高柔韧性,具有较好的增塑效果,这有利于降低 PEO 的结晶度^[20]。

图 4 为两种电解质离子电导率随温度变化的曲线.可以看出在所测量温度范围内,PEO-LiTFSI ([EO]/[Li⁺]=8)电解质的离子电导率始终高于 PEO-LiTFSI ([EO]/[Li⁺]=20)电解质.室温下两种电解质电导率均较差,PEO-LiTFSI ([EO]/[Li⁺]=8)电解质的离子电导率为 1.51×10⁻⁶ S·cm⁻¹,PEO-LiTFSI ([EO]/[Li⁺]=20)电解质的为 2.27×10⁻⁶ S·cm⁻¹.随着温度从 40 °C 升高 60 °C,可以观察到电解质的离子电导率急剧增加,PEO-LiTFSI ([EO]/[Li⁺]=8)电解质在 40 和 60 °C 的电导率分为 2.33×10⁻⁵ S·cm⁻¹ 和 1.81×10⁻⁴ S·cm⁻¹,PEO-LiTFSI ([EO]/[Li⁺]=20)电解质在 40 和 60 °C 的电导率分别为 8.27×10⁻⁶ S·cm⁻¹ 和 1.42×10⁻⁴ S·cm⁻¹.电解质的离子电导率急剧增加是因为此温度范围为 PEO 的熔融温度范围,结晶态的 PEO 开始转化为非晶态,有利于离子的迁移,电导率的测量结果与 DSC 的测量结果吻合.在 60 至 100 °C 的高温区域,此时电解质完全处于熔融态,这时两种电解质的电导率随温度变化的曲线符合 Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) 方程^[11],这也与 DSC 的测试结果一致,即在此温度范围内未观察到熔融峰.在 80 °C 时,PEO/LiTFSI ([EO]/[Li⁺]=8)

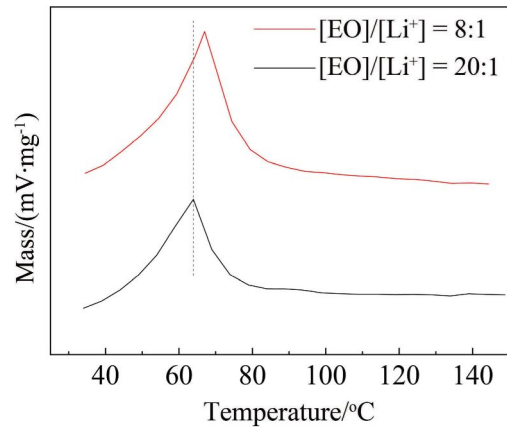


图 3 两种 PEO-LiTFSI 聚合物电解质的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of two PEO-LiTFSI polymer electrolytes

表 1 PEO-LiTFSI 聚合物电解质的 DSC 表征结果数据

Tab. 1 DSC characterization data of PEO-LiTFSI polymer electrolytes

SPEs	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\chi_d/\%$
[EO]/[Li ⁺]=8	62	45.44	42.0
[EO]/[Li ⁺]=20	67	66.17	44.6

电解质的离子电导率已达到 6.64×10⁻³ S·cm⁻¹, PEO-LiTFSI ([EO]/[Li⁺]=20)电解质的离子电导率为 2.07×10⁻⁴ S·cm⁻¹.

2.2 聚合物电解质的电化学性能

锂负极与聚合物电解质之间形成的界面稳定性在锂电池中具有至关重要的作用,其决定着电

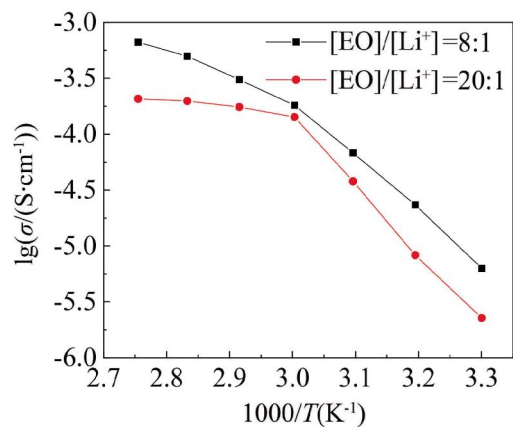


图 4 PEO-LiTFSI 电解质的离子电导率随温度变化的曲线

Fig. 4 Temperature dependence of ionic conductivity for the PEO-LiTFSI electrolyte

池的循环寿命、倍率能力和电池的安全性,SEI膜的性能很大程度上依赖于阴离子的特性.本文中比较了PEO-LiTFSI电解质中不同 $[EO]/[Li^+]$ 对于聚合物电解质与锂负极间的界面阻抗及界面稳定性的影响. Li|PEO-LiTFSI|Li 对称电池在 60 °C 下的电化学阻抗谱结果如图 5 所示. EIS 曲线由高频区域的大半圆和低频的斜线组成. 高频区域与 X 轴的第一个交点为聚合物的体电阻; 半圆为电解质与锂负极的界面阻抗(R_i); 低频区域的直线为锂离子在电解质中扩散引起的阻抗^[20]. 可以看出, 基于 PEO-LiTFSI ($[EO]/[Li^+]=8$) 电解质的锂/锂对称电池的 R_i 值在 60 °C 时为 74 Ω , 高于 PEO-LiTFSI ($[EO]/[Li^+]=20$) 电解质的 48 Ω , 表明 PEO-LiTFSI ($[EO]/[Li^+]=20$) 电解质与锂负极之间的界面阻抗更小.

作者通过在 60 °C 下的恒电流充放电测试来获得 Li|PEO-LiTFSI|Li 对称电池的界面稳定性特征. 如图 6 所示, Li|PEO-LiTFSI ($[EO]/[Li^+]=8$)|Li 对称电池的过电位为 70 mV, 且在循环 75 h 后就发生短路现象, 基于 PEO-LiTFSI ($[EO]/[Li^+]=20$) 电解质的锂/锂对称电池过电位为 40 mV, 且在循环超过 300 h 以上仍然维持稳定. 这些结果表明, 与 PEO-LiTFSI ($[EO]/[Li^+]=8$) 电解质相比, PEO-LiTFSI ($[EO]/[Li^+]=20$) 电解质与锂负极间具有更好的界面稳定性, 其循环稳定性的显著改善可能归因于电解质对锂负极的界面阻抗较低, 界面稳定性较好以及良好的机械性能.

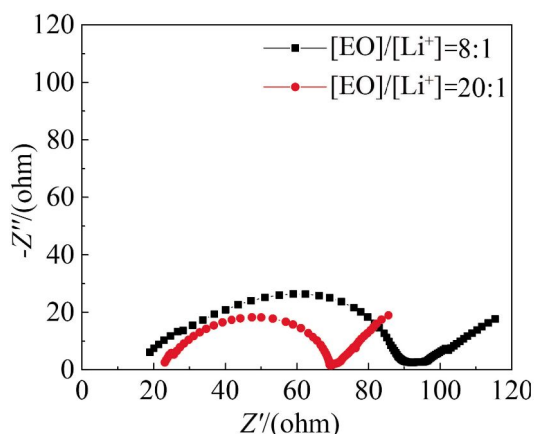


图 5 Li|PEO-LiTFSI|Li 对称电池在 60 °C 下的电化学阻抗谱

Fig. 5 The electrochemical impedance spectra of Li|PEO-LiTFSI|Li symmetrical cells at 60 °C

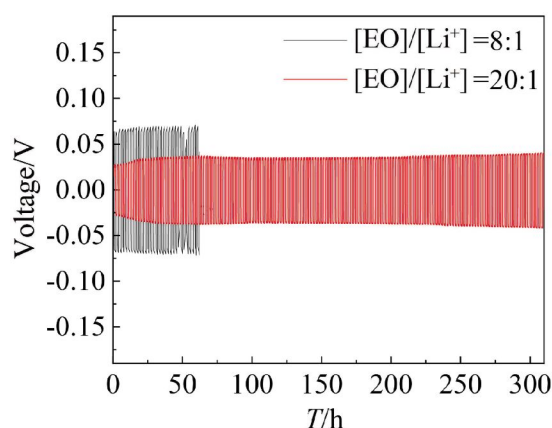


图 6 Li|PEO-LiTFSI|Li 电池在 60 °C, 电流密度为 0.1 mA·cm⁻² 时的恒电流循环性能比较

Fig. 6 Galvanostatic cycling curves of Li|PEO-LiTFSI|Li symmetrical cells at 60 °C and current density of 0.1 mA·cm⁻²

2.3 硫正极的比较

聚合物锂硫电池中电化学反应发生在硫或硫化物、导电剂以及电解质的三相界面^[22], 聚合物锂硫电池在高温下具有和液态锂硫电池相似的充放电行为, 会有多硫化物的产生, 所以我们需要对硫正极进行改性, 以改善聚合物锂硫电池的循环性能. 图 7 为使用不同的碳材料, 活性物质含量以及合成方法制备的硫正极组装的锂硫电池在 60 °C 和电流密度为 0.1 C 时第 1 圈的充放电曲线, 充放电电压范围为 1.8 至 2.6 V. 从图中可以看出, 这些电池在 2.4 V 有一个短的放电平台, 在 2.0 V 有一个长的放电平台. 第一个放电平台对应于单质硫 (S₈) 还原为多硫化锂 (Li₂S_x), 第二个放电平台对应于多硫化物转化为 Li₂S₂ 并最终转化为 Li₂S.

正极①是使用传统液态锂硫电池正极材料的合成方法, 将熔融的硫渗入多孔碳中制备硫碳复合材料, 基于正极①的锂硫电池其放电比容量只有 220 mAh·g⁻¹. 从结果来看, 此制备方法并不适用于聚合物锂硫电池, 在液态锂硫电池中将硫载入多孔碳中可以抑制多硫离子从正极向电解液中扩散, 减少活性物质的损失, 但是在聚合物锂硫电池中硫载入多孔碳的孔道后可能使得活性物质与电解质间的接触变差, 降低三相反应界面面积, 从而使得活性物质无法得到有效利用. 使用正极②、③、④组装的锂硫电池其第一圈放电比容量分别为 960 mAh·g⁻¹、934 mAh·g⁻¹、580 mAh·g⁻¹, 正极④

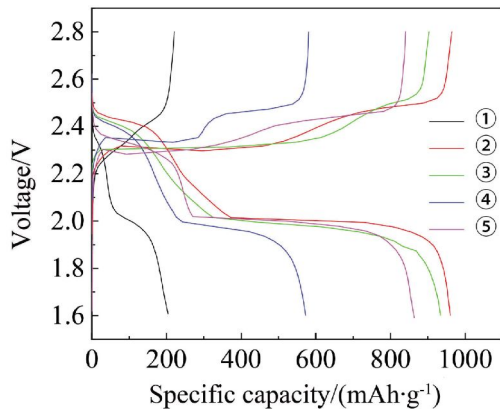


图7 使用不同的硫正极的锂硫电池在 60 °C 和电流密度为 0.1 C 时第 1 圈的充放电曲线

Fig. 7 Charge-discharge curves for the first cycle of Li-S batteries with different sulfur cathodes at 60 °C and current density of 0.1 C

的放电比容量明显下降. 这可能是因为当硫含量增高后, 复合正极中聚合物电解质的比例相对下降, 无法构建有效的离子传输通道, 进而使得电池的放电比容量下降. 使用正极⑤组装的锂硫电池其放电比容量为 840 mAh·g⁻¹, 与使用乙炔黑为导电剂的正极相比, 放电比容量明显下降. 这可能是因为相比 Super P, 乙炔黑的导电性更好.

2.4 不同[EO]/[Li⁺]对锂硫电池电化学性能的影响

作者使用 PEO-LiTFSI 为电解质, 金属锂作为

负极和正极③组装全固态锂硫电池, 比较了具有不同[EO]/[Li⁺]的电解质对锂硫电池电化学性能的影响. 图 8 为基于 PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺] = 8)电解质(A)和 PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺] = 20)电解质(B)的锂硫电池的首圈充放电曲线. 在 60 °C 和 0.1 C 电流密度下, 基于 PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺] = 8)电解质的锂硫电池首圈放电比容量为 660 mAh·g⁻¹, 但是在第一次放电后电池发生了过充现象(即电池放电后恒流充电不能到达截止电压 2.8 V). 作者发现, [EO]/[Li⁺] = 8 的电解质应用于锂硫电池过充现象非常严重. 原因可能是电解质与锂负极形成的 SEI 层不够稳定, 溶解在电解质中长链多硫化锂在锂负极表面持续被还原, 从而导致严重的“穿梭效应”, 这与锂/锂对称电池测试结果一致. 而基于 PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺] = 20)电解质的锂硫电池表现出较好的电化学性能, 这可能归因于电解质良好的机械性能以及与锂负极较好的界面稳定性.

图 9 为基于 PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺] = 20)电解质的锂硫电池在 60 °C 下的循环性能曲线. 基于 PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺] = 20)电解质的锂硫电池在 60 °C 和 0.1 C (1C = 1675 mA·g⁻¹) 电流密度下, 首圈放电比容量为 934 mAh·g⁻¹, 电池循环 16 圈后放电比容量为 917 mAh·g⁻¹. 而基于 PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺] = 8)电解质的锂硫电池由于无限充电现象导致电池不能正常循环. 可以看出, 相较于基于 PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺] = 8)电解质的锂硫电池, 基于 PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺] = 20)电解质锂硫电池的

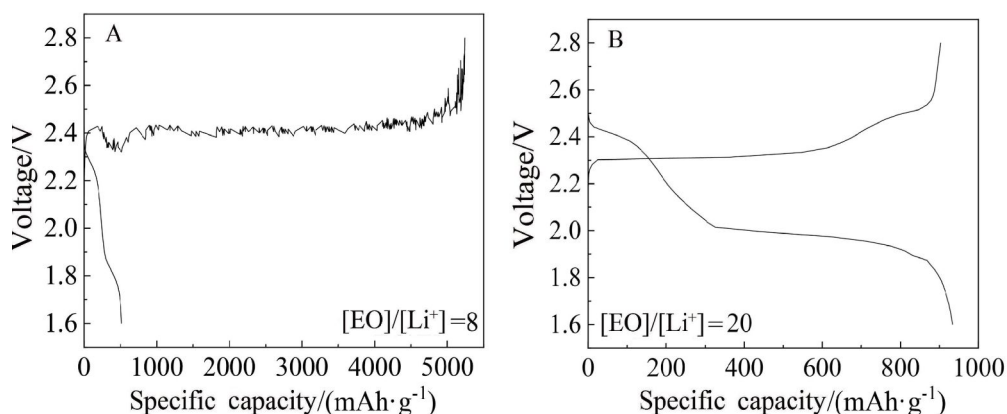


图8 基于 PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺] = 8)电解质锂硫电池(A)和基于 PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺] = 20)电解质锂硫电池(B)在 60 °C、0.1 C 电流密度下第 1 圈的充放电曲线

Fig. 8 Charge/discharge curves for the first cycle of Li-S batteries using PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺] = 8) (A) and PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺] = 20) electrolytes (B) at 60 °C and current density of 0.1 C

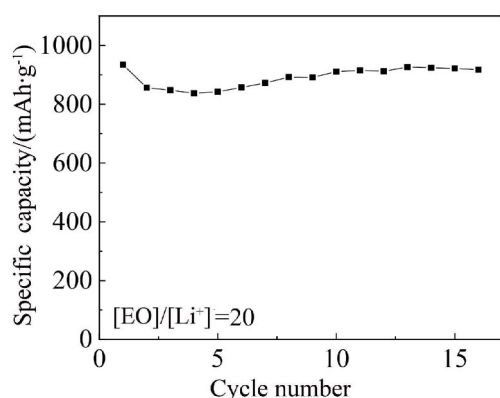


图 9 基于 PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺]=20)电解质的锂硫电池在 60 °C、0.1 C 电流密度下的循环性能曲线

Fig. 9 Cycling performance of Li-S batteries using PEO-LiTFSI ([EO]/[Li⁺]=20) electrolyte at 60 °C and current density of 0.1C

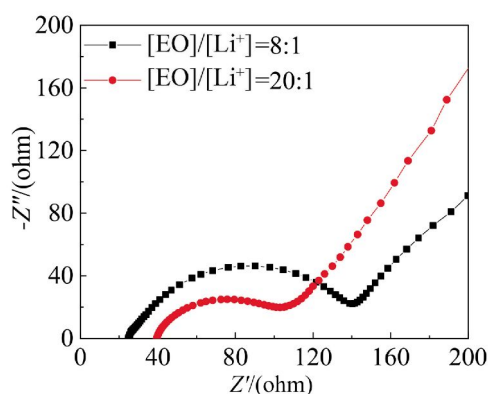


图 10 基于 PEO-LiTFSI 电解质的全固态锂硫电池在 60 °C 下电化学阻抗谱图

Fig. 10 Electrochemical impedance spectra of all-solid-state Li-S batteries using PEO-LiTFSI electrolyte at 60 °C

电化学性能有了很大的改善。

图 10 为基于 PEO-LiTFSI 电解质的全固态锂硫电池在 60 °C 下 EIS 的谱图。电池的 EIS 谱图在高频率处为半圆，在低频处为有一定斜率的直线。与实轴在高频处的第一交点与电池中电解质和电极的欧姆电阻(R_o)有关，半圆对应于电极/电解质界面阻抗(R_i)和电荷转移的传荷阻抗(R_c)，低频的斜线与锂离子在电极材料本体中的扩散相关。在 60 °C 时，基于 PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺]=8)电解质的锂硫电池具有更低的界面阻抗和电荷转移阻抗，这说明与 PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺]=8)电解质相比，PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺]=20)电解质与锂负极以

及硫正极之间的界面阻抗更小。

3 结 论

本文制备了具有不同的[EO]/[Li⁺]的 PEO-LiTFSI 聚合物电解质，研究了[EO]/[Li⁺]对聚合物锂电池电化学性能的影响。作者发现[EO]/[Li⁺]=8 的 PEO-LiTFSI 电解质具有更高的离子电导率，PEO-LiTFSI ([EO]/[Li⁺]=8)电解质在室温和 60 °C 的电导率分别为 $1.51 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $1.81 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，PEO-LiTFSI ([EO]/[Li⁺]=20)电解质在室温和 60 °C 的电导率分别为 $2.27 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $1.42 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。研究表明，LiTFSI 含量的增多降低了 PEO 的熔融温度，使 PEO 在相同温度下具有更高的非晶相组分。但是[EO]/[Li⁺]=20 的电解质与锂负极具有更低的界面阻抗和更好的界面稳定性。在 60 °C，电流密度为 0.1 mAh·cm⁻² 时，Li/PEO/LiTFSI([EO]/[Li⁺]=20)Li 电池能够稳定循环超过 300 h 以上，而基于[EO]/[Li⁺]=8 电解质的锂/锂对称电池循环 75 h 就发生了短路现象。通过对复合硫正极组成及制备方法的优化，发现硫单质:乙炔黑:PEO-LiTFSI 的质量比为 40:15:45 时直接球磨制备的硫正极具有最优电化学性能。基于上述硫正极和 PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺]=20)电解质的锂硫电池首圈放电比容量为 914 mAh·g⁻¹，循环 16 圈后放电比容量为 917 mAh·g⁻¹。相比之下，基于 PEO-LiTFSI([EO]/[Li⁺]=8)电解质的锂硫电池，由于与锂负极较低的界面稳定性不能够正常循环，首圈就出现了严重过充现象。

参考文献(References):

- [1] Seh Z W, Sun Y M, Zhang Q F, et al. Designing high-energy lithium-sulfur batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(20): 5605-5634.
- [2] Chen J H(陈加航), Yang H J(杨慧军), Wang J L(王久林), et al. Current status and prospect of battery configuration in Li-S system[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2019, 25(1): 3-16.
- [3] Deng D R, Lei J, Xue F, et al. *In situ* preparation of a macro-chamber for S conversion reactions in lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(45): 23497-23505.
- [4] Yin Y X, Xin S, Guo Y G, et al. Lithium-sulfur batteries: Electrochemistry, materials, and prospects[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(50): 13186-13200.
- [5] Croce F, Appetecchi G B, Persi L, et al. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries[J]. Nature, 1998, 394(6692): 456-458.

- [6] Zhou H, Fedkiw P S. Ionic conductivity of composite electrolytes based on poly(ethylene oxide) and fumed oxides[J]. *Solid State Ionic*, 2004, 166(3/4): 275-293.
- [7] Ma Q(马强), Qi X G(戚兴国), Rong X F(容晓飞). Novel solid polymer electrolytes for lithium-sulfur batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology(储能科学与技术)*, 2016, 5(5): 713-718.
- [8] Hu X L(户献雷), Liang X X(梁晓旭), Zhang M Q(章明秋), et al. Effects of lithium salts on the properties of hyperbranched/comb-like composite polymer electrolytes [J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2016, 22(5): 535-541.
- [9] Gadjourova Z, Andreev Y G, Tunstall D P, et al. Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes[J]. *Nature*, 2001, 412(6846): 520-523.
- [10] Zhang H, Liu C Y, Zheng L P, et al. Lithium bis(fluoro-sulfonyl)imide/poly(ethylene oxide) polymer electrolyte [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 133: 529-538.
- [11] Yang Y(杨勇). *Solid state electrochemistry[M]*. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2016.
- [12] Marceau H, Kim C S, Paoletta A, et al. In operando scanning electron microscopy and ultraviolet-visible spectroscopy studies of lithium/sulfur cells using all solid-state polymer electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 319: 247-254.
- [13] Lei D N, Shi K, Ye H, et al. Progress and perspective of solid-state lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28: 1707570.
- [14] Judez X, Zhang H, Li C M, et al. Lithium bis(fluorosulfonyl)imide/poly(ethylene oxide) polymer electrolyte for all solid-state Li-S cell[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(9): 1956-1960.
- [15] Zhu Y W, Li J, Liu J. A bifunctional ion-electron conducting interlayer for high energy density all-solid-state lithium-sulfur battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 351: 17-25.
- [16] Eshetu G G, Judez X, Li C M, et al. Ultrahigh performance all solid-state lithium sulfur batteries: Salt anion's chemistry-induced anomalous synergistic effect[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(31): 9921-9933.
- [17] Liang J N, Sun Q, Zhao Y, et al. Stabilization of all-solid-state Li-S batteries with a polymer-ceramic sandwich electrolyte by atomic layer deposition[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(46): 23712-23719.
- [18] Sun C W, Liu J, Gong Y D, et al. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 33: 363-386.
- [19] Polu A R, Kumar R, Rhee H W. Magnesium ion conducting solid polymer blend electrolyte based on biodegradable polymers and application in solid-state batteries[J]. *Ionics*, 2015, 21(1): 125-132.
- [20] Stephan A M, Nahm K S. Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries[J]. *Polymer*, 2006, 47(16): 5952-5964.
- [21] Carbone L, Hassoun J. A low-cost, high-energy polymer lithium-sulfur cell using a composite electrode and polyethylene oxide (PEO) electrolyte[J]. *Ionics*, 2016, 22(12): 2341-2346.
- [22] Croce F, Appetecchi G B, Persi L, et al. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries[J]. *Nature*, 1998, 394(6692): 456-458.

Poly(ethylene oxide) Based Polymer Electrolytes for All-Solid-State Li-S Batteries

LI Xue, GONG Zheng-liang*

(College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: In recent years, research on lithium-sulfur (Li-S) batteries has received much attention because the sulfur positive electrode and the lithium metal negative electrode produce a high theoretical specific capacity (lithium metal $\sim 3800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, sulfur $\sim 1675 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$). In addition, sulfur is considered to be the most promising cathode material for secondary lithium batteries, due to its advantages of low price and environmental friendly. However, the practical application of conventional liquid Li-S batteries is still obstructed by several critical issues, such as lithium polysulfides shuttle effect, long-term stability of lithium metal anode with organic liquid electrolytes, and the safety concerns related to the lithium anode and liquid electrolyte. All-solid-state Li-S batteries using solid state electrolytes are considered as one of the most promising techniques to address the safety challenges of lithium ion batteries. Herein poly(ethylene oxide) (PEO)-based solid polymer electrolytes were prepared and investigated as electrolyte membranes for all-solid-state Li-S batteries. PEO/LiTFSI polymer electrolytes with different $[\text{EO}]/[\text{Li}^+]$ ratios were prepared and applied to Li-S batteries. It is found that although the PEO/LiTFSI ($[\text{EO}]/[\text{Li}^+] = 8$) electrolyte had higher ionic conductivity, the PEO/LiTFSI ($[\text{EO}]/[\text{Li}^+] = 20$) electrolyte resulted in lower interfacial resistance and higher interfacial stability with lithium anode. The Li|PEO/LiTFSI ($[\text{EO}]/[\text{Li}^+] = 20$) |Li symmetric cell exhibited very stable voltage evolution without obvious erratic values or Li infiltration even being cycled for over 300 h at $60 \text{ }^\circ\text{C}$ and current density of $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. However, the PEO/LiTFSI ($[\text{EO}]/[\text{Li}^+] = 8$) based one failed due to intern short circuit after being cycled for less than 75 h. The polymer Li-S cells comprising PEO/LiTFSI ($[\text{EO}]/[\text{Li}^+] = 20$) electrolyte delivered a high first discharge capacity of $934 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and good cycling stability with a capacity retention of 917 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 16 cycles at $60 \text{ }^\circ\text{C}$. In contrast, the PEO/LiTFSI ($[\text{EO}]/[\text{Li}^+] = 8$) electrolyte based cell was not able to be charged normally and severe overcharge occurred even at the first cycle due to the poor interfacial stability of PEO/LiTFSI ($[\text{EO}]/[\text{Li}^+] = 8$) electrolyte with lithium anode.

Key words: Li-S batteries; solid polymer electrolyte; polyethylene oxide; interfacial stability