

铝离子聚合物固态电解质

康树森^{*,a,b} 范少聪^{a,b} 刘岩^{a,b} 魏彦存^{a,b}

李莹^{a,b} 房金刚^{a,b} 孟垂舟^{*,a,b,c}

(^a 煤基低碳能源国家重点实验室 廊坊 065001)

(^b 新奥科技发展有限公司 廊坊 065001)

(^c 河北工业大学机械工程学院 天津 300130)

摘要 铝离子电池因其材料成本低、大倍率性能优异和循环寿命超长等优势,而被认为在大规模静态储能应用中具有广阔前景。目前的铝离子电池大部分采用离子液体、尿素和熔融盐等液态电解液,其在实际工程化应用当中存在电解液渗漏的风险。相对而言,全固态电池则可以避免电解液渗漏的问题,还具有因去除隔膜和简化封装所带来的电池整体能量密度提升的优点。但是,目前领域内少有关于全固态铝离子电池的研究。基于此,采用溶液浇筑法,以冠醚作为添加剂和配位基团、以聚乙二醇(PEO)作为基底,制备出无定型结构的聚合物固态铝离子电解质。其中,冠醚不仅作为配位基团与铝离子进行配位提高铝离子的稳定性,而且作为相容性高的添加剂降低聚合物结晶度,从而提高固态电解质的离子电导率。测试表明,制备出的 18-6/PEO/Al(CF₃SO₃)₃ 体系聚合物固态铝离子电解质是非晶态为主的晶态与非晶态共存的薄膜,且具备很高的离子电导率(室温, 5.5×10^{-6} S/cm; 100 °C 高温, 1.86×10^{-3} S/cm)和较宽的电化学稳定窗口(0~3 V),这为全固态铝离子电池的研发奠定了基础。

关键词 铝离子电池; 聚合物电解质; 溶液浇筑法; 冠醚

Al-Ion Polymer Solid Electrolyte

Kang, Shusen^{*,a,b} Fan, Shaocong^{a,b} Liu, Yan^{a,b} Wei, Yancun^{a,b}
Li, Ying^{a,b} Fang, Jingang^{a,b} Meng, Chuizhou^{*,a,b,c}

(^a State Key Laboratory for Coal-Based Low-Carbon Energy, Langfang 065001)

(^b ENN Research & Development Co., Ltd, Langfang 065001)

(^c School of Mechanical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

Abstract Lithium ion batteries have dominated the field of energy storage for portable electronics during the past twenty years, and now it is ambitious to power electric vehicles. However, drawbacks of limited power density and cycle life time as well as cost and safety concerns lead to limitations for the emerging large-scale stationary energy storage application. Therefore, researchers all over the world have been dedicated to find alternative next-generation energy storage technologies. Rechargeable Al-ion battery is emerging as one of the most promising sustainable candidates for the usage of large-scale energy storage because of its low-cost, high charge/discharge rate capability and extremely long cycling life. However, currently most of the Al-ion battery has been developed by using of liquid electrolyte, such as ionic liquid, urea and molten salt electrolyte, which has the risk of electrolyte leaking. Electrolyte evaporation also occurs when batteries undergo extremely long cycling charge/discharge process. While making all-solid-state Al-ion battery is able to effectively solve the leaking problem, but there are few reports on this topic. What is more, the all-solid-state Al-ion battery also has higher energy density due to device structure design of using no separators and bulky packaging. In this paper, we have developed a new kind of solid Al-ion electrolyte by using crown ether as both functional additive and coordination group and polyethyleneglycols (PEO) as basement through a solution casting method. Experiment tests indicates that the crown ether could not only yield a good stability and compatibility of Al ions with PEO but also reduce the crystallinity of composite electrolyte, which is helpful for achieving high ion conductivity. The obtained AF solid-state electrolyte has a high ion-conductivity (5.5×10^{-6} S/cm at room temperature, 1.86×10^{-3} S/cm at 100 °C), broad electrochemical potential window (0~3 V) and strong mechanical property. This work provides applicable high-performance polymer electrolyte and paves the way to develop the full all-solid-state Al-ion batteries.

Keywords Al-ion battery; solid polymer electrolyte (SPE); solution casting method; crown ether

* E-mail: kshusen@163.com; 2018108@hebut.edu.cn

Received April 8, 2019; published June 12, 2019.

Project supported by the Key Research and Development Program in Hebei Province (No. 18394405D).

河北省重点研发计划(No. 18394405D)资助项目。

1 引言

国民经济的可持续发展问题以及国家能源安全问题至关重要。近年来,随着光伏、风电等可再生能源的大面积使用和智能电网建设的加速推进,大规模储能技术被多国政府定位为支撑新能源发展的战略性技术。绝大多数储能系统都需要具有低成本、长寿命、长循环和高安全性能等特点,对于容量和能量密度的要求相对较低。目前,锂离子电池储能技术是应用最为广泛的储能技术。但是,其受到锂、钴等原材料价格攀升、循环寿命不够长和易燃易爆安全问题的影响,而在大规模储能领域中应用受限。因此,在储能领域,寻找并开发出原材料价格低廉、循环寿命超长且稳定安全性高的新电池技术以取代锂离子电池,便成为当务之急。

在钠、钾、镁、铝等廉价金属元素电池体系中,铝离子电池因其极低的原材料成本、超长的循环寿命和稳定性能,而备受关注。负极方面,金属铝是地球上含量第三的元素,其体积容量为 8040 mAh/cm^3 ,是金属锂的四倍^[1]。正极方面, V_2O_5 ^[2], VO_2 ^[3], 钙钛矿^[4], 氟化天然石墨^[5]和聚合物^[6]等被研究,但是大都存在电压平台不高、容量偏低循环稳定性不高等缺陷,限制了其应用。2015年,焦树强课题组^[7]采用碳纸作为正极、铝作为负极和 $\text{AlCl}_3 \cdot [\text{EMIm}]\text{Cl}$ 离子液体作为电解液,首次制备出可较长循环稳定充放电的铝离子电池,放电电压平台为 1.8 V , 循环 100 圈后充放电容量为 69.9 mAh/g 。同年,戴宏杰课题组^[8]基于同样的电解液,采用三维石墨作为正极和铝作为负极,开发出实现超长循环寿命的铝离子电池,电压平台约为 2 V , 容量为 70 mAh/g , 循环 7500 圈后,无明显的能量衰减,并详细阐述了其中的电化机理。2017年,高超课题组^[9]采用高质量石墨烯作为正极,制备出性能更加优异的铝离子电池,容量可达 100 mAh/g 以上,充放电倍率达到 500 C, 循环 25000 圈后,容量保持率为 97%。

目前,上述课题组对于铝离子电池的研究都是集中在液态电池^[10],然而液态铝离子电池存在着长久循环后液态电解液产气、漏液和湿度等问题,限制了铝离子电池的实用化发展。而开发固态铝离子电池则可以避免

上述液态电解液所造成的影响,提高铝离子电池的电化学稳定性和安全性能。目前,对于铝离子固态电池的研究主要集中在铝离子固态电解质薄膜的研究。例如,宋树峰课题组^[11]采用 $\text{PEO}/\text{AlCl}_3/\text{SiO}_2/\text{EMIM} \cdot \text{FSI}$ 杂化体系制备出铝离子固态电解质薄膜,其室温时离子电导率为 $9.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。戴胜课题组^[12]采用 AlCl_3 络合丙烯酸酰胺单体和离子液体作为前驱体聚合制备出聚合物铝离子固态电解质,其离子电导率为 $5.29 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$,并解释了聚合物铝离子固态电解质中活性离子和溶剂的相互选择性关系。但是,上述工作中的聚合物电解质均无法实现铝离子电池的充放电,原因在于铝离子电池的活性离子为 Al_2Cl_7^- ,更容易与溶剂中的孤对电子形成配位作用,导致离子电导率很低,电解质薄膜的电化学活性很差。就在最近,焦树强课题组^[13]制备出凝胶态铝离子固态电解质,并实现了铝离子电池的充放电,容量达到 120 mAh/g 。但是,凝胶态电解质尚存在液态成分,其机械性能还需要进一步提高。

综上所述,开发出兼具高的离子电导率、稳定的电化学活性和强的机械性能的固态铝离子电解质,对全固态铝离子电池的研发具有重要意义。针对上述挑战,本文采用溶液浇筑法,以冠醚作为添加剂和配位基团、以 PEO 作为基底,制备出无定型结构的聚合物固态铝离子电解质。其中,冠醚不仅作为配位基团与铝离子进行配位提高铝离子的稳定性,而且作为相容性高的添加剂降低聚合物结晶度,从而提高固态电解质的离子电导率。测试表明,制备出的 18-6/PEO/ $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 体系聚合物固态铝离子电解质,形态上呈现出均一连串的无定型薄膜,性能上具备很高的离子电导率(室温, $5.5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$; 100°C 高温, $1.86 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$)和较宽的电化学稳定窗口($0 \sim 3 \text{ V}$),为全固态铝离子电池的研发奠定了基础。

2 结果与讨论

浇筑法是常用的合成基体为 PEO 的锂离子聚合物电解质的方法,本文借鉴合成思路将其用于铝离子聚合物固态电解质的制备,如图 1 所示。其中盐的浓度

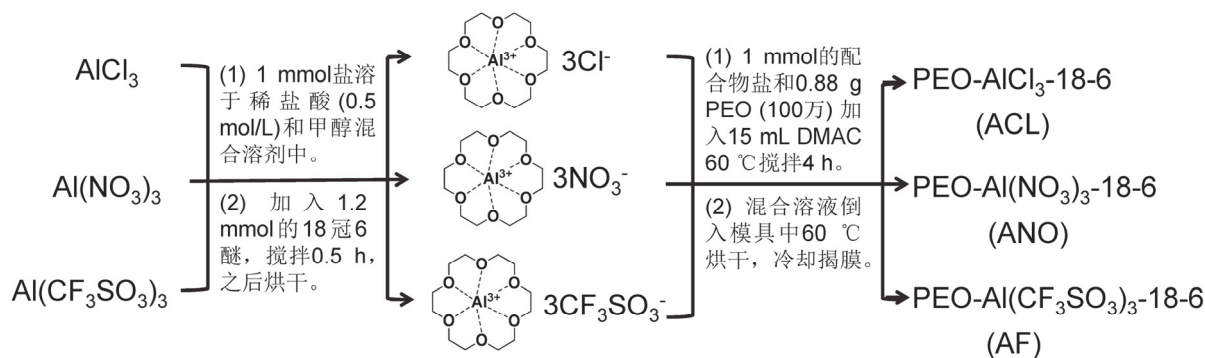


图 1 铝离子固态电解质合成路线

Figure 1 Route to prepare the Al-ion solid electrolyte

尤为重要, 在锂离子聚合物固态电解质制备过程中, 锂离子盐与聚合物重复单元的比例为 1 : 20, 经实验发现, 该比例同样适用于铝离子聚合物固态电解质的制备. 我们采用 AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 三种铝盐, 分别表征冠醚对聚合物铝离子固态电解质的离子电导率的提升效果.

2.1 聚合物电解质薄膜的形貌

薄膜的宏观和微观形貌如图 2 所示. 三种电解质薄膜都具有一定的透明性, 且都是以非晶态为主. 但是, 其中又都有部分的乳白色不透光部分, 这是薄膜中的聚合物晶体造成的, 说明电解质薄膜为晶态和非晶态共存的薄膜, 其中以非晶态为主. 三体系中 ACL 和 ANO 体系的透光性较弱, 说明这两个体系的结晶性略高于 AF 体系, 这是由于三氟甲磺酸根阴离子体积较大, 且与 PEO 的共混性更好, 而且与冠醚配位后作为添加剂降低聚合物结晶的效果更为明显.

通过 SEM 观察三种电解质薄膜的微形貌可以看出, 在微观上三种电解质薄膜都有一定的空隙, 表面不是光

滑的平面, 这是聚合物团聚造成的. 而且 AF 体系的孔隙率最高, 一定的空隙有利于离子电导率的提高, 所以该体系的离子电导率最高. 而且在 SEM 图中, 我们并没有观察到明显的聚合物结晶, 这也说明了电解质薄膜是以非晶态为主的聚合物电解质薄膜.

2.2 聚合物电解质薄膜结晶性

通过 XRD 衍射图谱(Figure 3), 我们可以看出三种薄膜的晶型类似, 都为晶态与非晶态共存的混合态, 其中以非晶态为主, 三个体系都是在 $2\theta = 18.6^\circ$ 和 22.88° 出现较为尖锐的峰^[11], 为 PEO 的结晶峰. 但在 $20^\circ \sim 40^\circ$ 之间存在一个较大的宽峰, 是非晶态 PEO 造成的, 这说明聚合物电解质薄膜都是非晶态为主的晶态与非晶态共存的材料. 聚合物电解质(铝盐/PEO 高分子网络)中冠醚与 PEO 形成了某些新的作用形式, 同时冠醚发挥了很好的增塑效果, 更有利于铝离子固态电解质电导率的提高. 而三氟甲磺酸铝薄膜体系的结晶性峰更多, 可能是因为其与 PEO 相互作用更为复杂造成的.

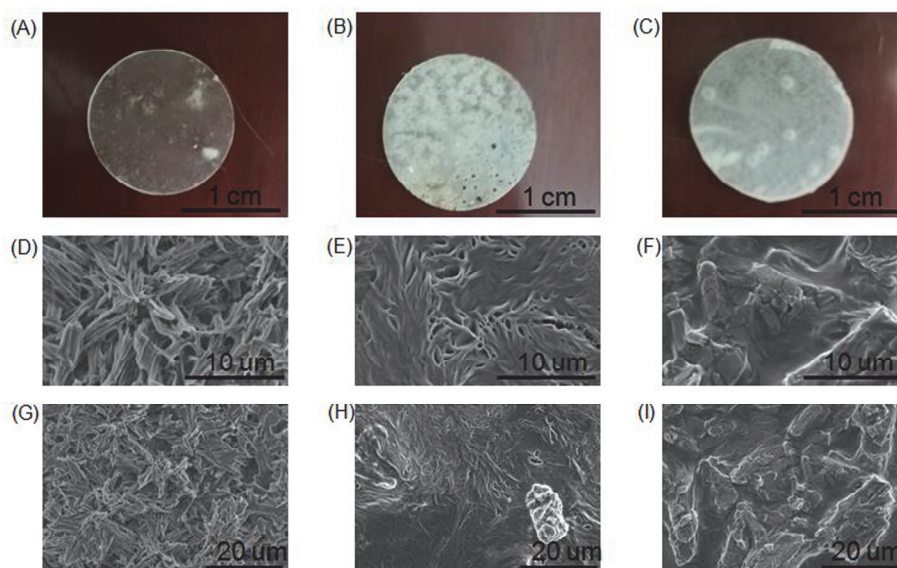


图 2 铝离子聚合物固态电解质的照片和 SEM 图

Figure 2 Photo and SEM image of Al-ion solid electrolyte films

AF electrolyte film (A), (D), (G); ANO electrolyte film (B), (E), (H); ACL electrolyte film (C), (F), (I)

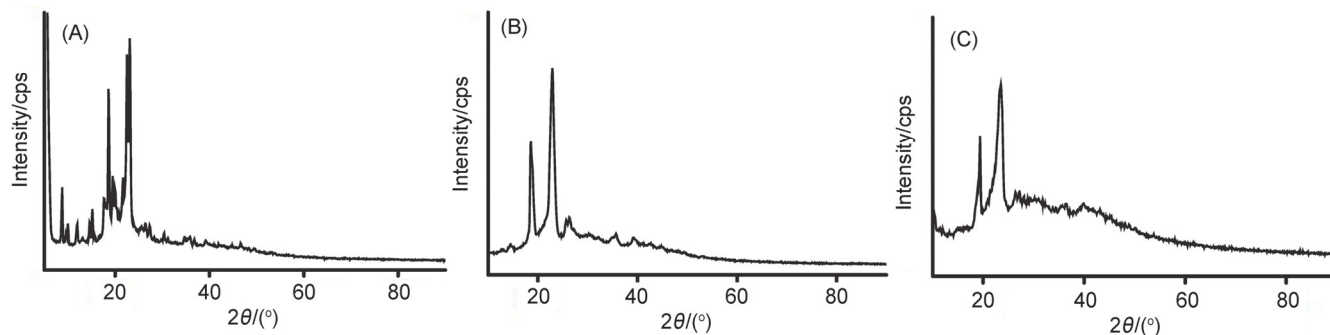


图 3 电解质薄膜的 XRD 图谱

Figure 3 XRD of Al-ion solid electrolyte films

AF electrolyte film (A); ANO electrolyte film (B); ACL electrolyte film (C)

2.3 聚合物电解质薄膜离子电导率

如 Figure 4、Figure 5 和 Table 1 所示, 三种铝盐在室温下的离子电导率为: ACL 为 2.34×10^{-6} S/cm, ANO 为 3.98×10^{-7} S/cm, AF 为 5.5×10^{-6} S/cm. 不同温度下, 三种铝盐的交流阻抗图谱如 Figure 5 所示. AF 体系的离子电导率一直优于其他两个体系, 这与锂离子聚合物电解质类似, 因为三氟甲磺酸根的阴离子半径较大, 大于氯离子和硝酸根离子, 阴离子半径越大, 晶格能越小, 铝盐解离越容易, 所以同样的配比下 AF 的离子电导率最高^[14]. 而与之对比, 没有掺杂冠醚的聚合物铝离子固

态电解质的离子电导率则较低, 例如 PEO/ AlCl_3 体系室温的离子电导率仅为 1.62×10^{-8} S/cm, 表明冠醚的存在有利于提升离子在高聚物骨架结构中的传导性能.

在三体系的离子电导率-温度关系图中可以看出, 三条曲线都存在一个斜率明显变大的拐点, 这是因为低温时, 聚合物电解质存在晶区和非晶区, 温度升高, 晶区逐渐向非晶区转变, 体系中非晶区含量增加, 而聚合物电解质中, 离子的移动是依靠聚合物非晶区部分完成的, 所以温度升高, 离子电导率提高. 而聚合物电解质在拐点温度以上, 晶区很少甚至消失, 温度继续上升,

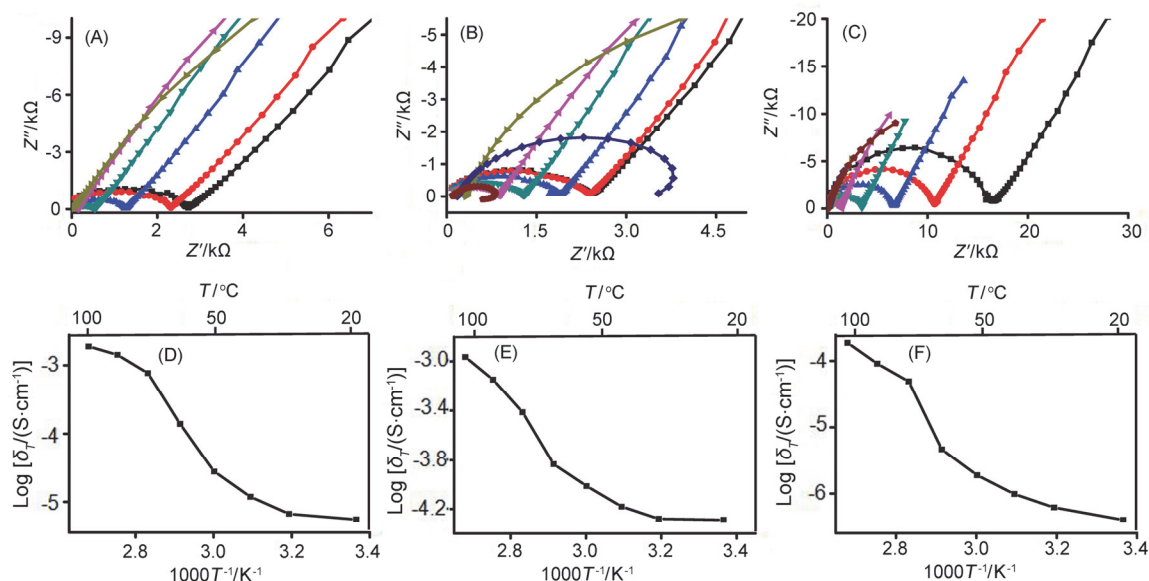


图4 铝离子聚合物电解质薄膜的 EIS 曲线和阿伦尼乌斯曲线

Figure 4 Nyquist plots and Arrhenius plots for Al-ion solid electrolyte films

AF electrolyte film (A), (D); ANO electrolyte film (B), (E); ACL electrolyte film (C), (F). (r.t.; -40 °C; -50 °C; -60 °C; -70 °C; -80 °C)

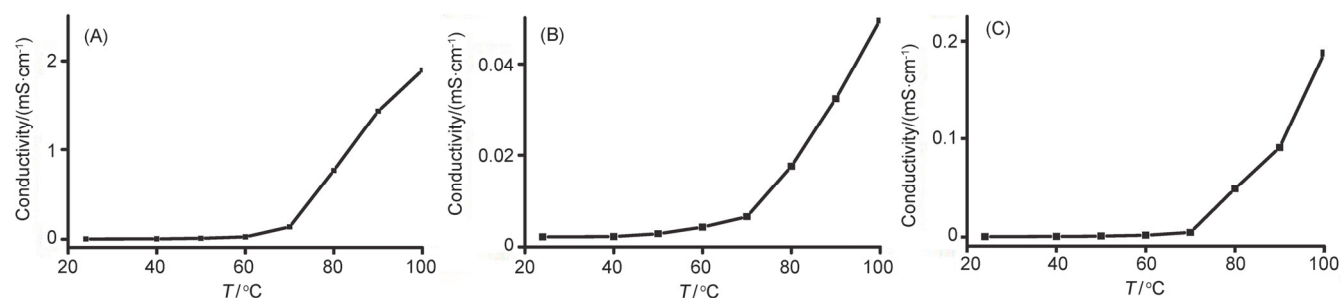


图5 铝离子固态电解质离子电导率与温度的关系

Figure 5 Ion-conductivity of Al-ion solid electrolyte at different temperatures

AF electrolyte film (A); ANO electrolyte film (B); ACL electrolyte film (C)

表1 不同温度下铝离子固态电解质离子电导率

Table 1 Ion-conductivity of Al-ion solid electrolyte at different temperatures

温度/°C	24	40	50	60	70	80	90	100
AF	5.5×10^{-6}	6.6×10^{-6}	1.19×10^{-5}	2.79×10^{-5}	1.37×10^{-4}	7.65×10^{-4}	1.43×10^{-3}	1.89×10^{-3}
ACL	2.34×10^{-6}	2.38×10^{-6}	3.01×10^{-6}	4.42×10^{-6}	6.70×10^{-6}	1.76×10^{-5}	3.23×10^{-5}	4.95×10^{-5}
ANO	3.98×10^{-7}	6.16×10^{-7}	9.8×10^{-7}	1.89×10^{-6}	1.90×10^{-6}	4.88×10^{-5}	9.07×10^{-5}	1.88×10^{-4}

则会增加聚合物中链段运动的剧烈程度, 离子电导率增加变快.

而添加大环配体 18-6 后, 与无冠醚体系相比, 所有体系的离子电导率都有很大提高, 这是因为 18 冠 6 醚的大环状结构有利于铝离子的嵌入与脱出, 而且 18-6 由 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ 组成的环状结构, 与基底 PEO 重复单元相同具有很好的兼容性, 有利于提高铝离子的稳定性. 同时冠醚作为一种添加剂, 有效地提高了聚合物基底中非晶相的比例, 降低了聚合物基底的结晶度. 而且冠醚可以有效地降低铝离子盐和聚合物之间的相互作用, 从而有效地提高了聚合物电解质的离子电导率^[14].

2.4 聚合物电解质薄膜电化学稳定性

电解质薄膜的稳定性测试结果如 Figure 6. 通过 Figure 6 的循环伏安曲线我们可以分析三种体系电化学稳定窗口. 其中, AF 体系的电化学稳定性最好, 在 0~3 V 循环伏安电流变化较小, 可以忽略不计, 表明其电化学稳定窗口为 3 V vs. Al/Al^{3+} . 其在 3 V 之后氧化电流开始急剧增加, 表明电解质薄膜在 3 V 以后开始发生电化学反应, 不再具有电化学稳定性. AF 体系适合用于高电压的铝离子电池体系, 是能够满足大部分现有铝离子电池的电解质. 而且, AF 体系的电化学稳定窗口还大于一般铝离子液态电池所用离子液体的电化学稳定窗口(大约 2.3 V vs. Al/Al^{3+})和大部分非水电解液的稳定窗口(大约 2.8 V vs. Al/Al^{3+}). ANO 和 ACL 体系在 0~3 V 的循环伏安电流变化较大, 且在 2 V 附近都出现了氧化峰, 说明硝酸铝和氯化铝薄膜体系在 0~3 V 内的电化学稳定性较差. 对于上述三个体系, 在 0 V 附近都没有 Al 沉积和溶解的还原峰, 这是因为铝箔表面的 Al_2O_3 抑制了 Al/Al^{3+} 的还原反应^[15].

3 结论

本文通过在聚合物中引入冠醚作为添加剂, 用浇筑法制备三种铝离子聚合物固态电解质. 冠醚具有大环结构, 作为添加剂和配位剂可以有效地提高铝离子固态电解质薄膜电导率和电化学稳定性. AF 体系的室温离子电导率最高达到 $5.5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$, 且其电化学稳定窗口最宽, 最高达到 3 V vs. Al/Al^{3+} . 本文开发的铝固态电解质, 为全固态铝离子电池的开发奠定了基础. 同时, 本文所提出的技术路线可以拓展到其他类似固态电解质的开发当中, 即根据电化学体系, 筛选具有特定结构和性能的冠醚、聚合物和盐制备新的聚合物固态电解质.

4 实验部分

4.1 主要原料

冠醚(18-6)、硫酸铝、硝酸铝和三氟甲磺酸铝、PEO(100 万)、甲醇、 N,N -二甲基乙酰胺(DMAC), 都购买于阿拉丁试剂有限公司.

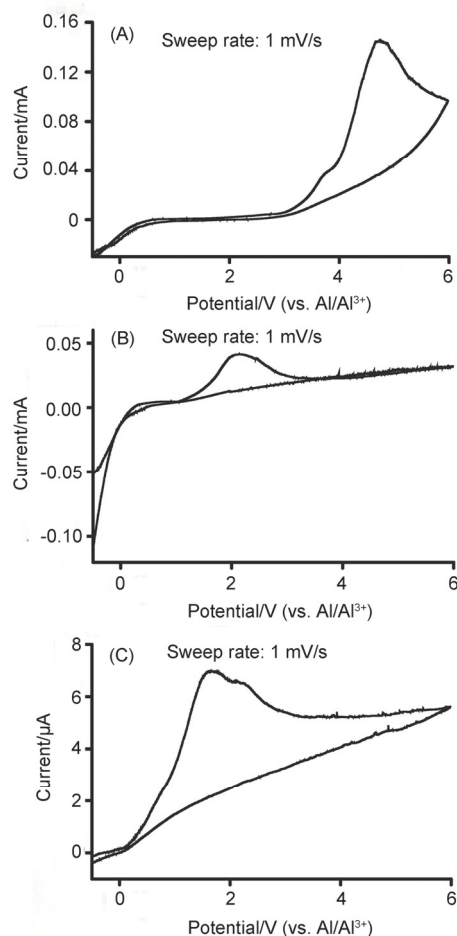


图6 铝离子固态电解质薄膜的循环伏安

Figure 6 Cyclic voltammetry (CV) curves of Al-ion solid electrolyte. AF electrolyte film (A); ANO electrolyte film (B); ACL electrolyte film (C)

4.2 实验仪器

聚合物铝离子固态电解质薄膜的相结构由 Shimadzu XRD 600 测得. 电化学测试使用电化学工作站 CHI 660E. 加热实验为矫正过 JTE-6000 烘箱. 聚合物铝离子固态电解质薄膜的微形貌是由 FEG XL30 型扫描电镜表征.

4.3 冠醚配位铝盐制备

首先冠醚(3 mmol)和对应铝盐(3 mmol)(物质的量比为 1:1)溶解在甲醇和水(1:1)的混合溶剂(10 mL)中, 搅拌形成透明的溶液. 然后加热, 120 °C 加热浓缩, 制备得到铝离子冠醚配合物, 备用.

4.4 聚合物铝离子固态电解质的制备

制备聚合物基体 PEO(100 万分子量)880 mg 和制备的冠醚配位铝盐 1 mmol 溶解在 DMAC (10 mL)溶液中, 搅拌 2 h, 形成均匀透明的溶液, 然后放在聚四氟模具中 80 °C 烘干成膜. 之后 60 °C 真空干燥 24 h, 移除剩余溶剂, 并切割成直径为 19 mm 的圆片备用. 依据铝盐的不同得到三种聚合物电解质薄膜, 分别为 $\text{AlCl}_3/18-6/$

PEO (ACL), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/18\text{-}6/\text{PEO}$ (ANO)和 $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3/18\text{-}6/\text{PEO}$ (AF).

4.5 离子电导率测试

采用自制模具测试聚合物电解质薄膜的离子电导率(Figure 7 所示). 首先将聚合物电解质薄膜圆片置于负极顶端端面上, 然后一次套上绝缘内衬、外壳和正极部分并拧紧压实. 将整套模具置于恒温烘箱中, 由正负极引出导线, 并采用恒温烘箱进行控温, 以测试不同温度下的离子电导率. 采用交流阻抗法进行测试, 电化学工作站所用频率为 1~100 MHz. 离子电导率计算公式为:

$$\delta = L/(RA)$$

其中, δ 为固态电解质的离子电导率, L 为电解质薄膜的厚度, A 为电解质薄膜的面积.

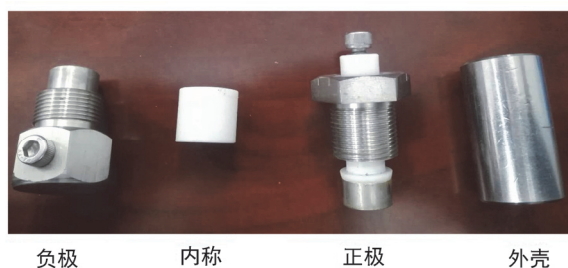


图7 自制聚合物薄膜电导率测试模具
Figure 7 The mould to test the ion conductivity

4.6 聚合物电解质薄膜电化学稳定性测试

采用循环伏安法进行聚合物电解质薄膜的电化学稳定性测试. 聚合物电解质薄膜置于铝片和铁片之间, 铝片端连接参比电极和对电极, 铁片端连接工作电极. 循环伏安的扫描范围为 $-0.5 \sim 6$ V.

References

- [1] Masanobu, C.; Hiroki, T.; Shota, M.; Eiji, H.; Hiroshi, I. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 24385.
- [2] Jayaprakash, N.; Das, S. K.; Archer, L. A. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12610.
- [3] Wang, W.; Jiang, B.; Xiong, W.; Sun, H.; Lin, Z.; Hu, L.; Tu, J.; Hou, J.; Zhu, H.; Jiao, S. *Sci. Rep.* **2013**, *160*, 3383.
- [4] Liu, S.; Hu, J. J.; Yan, N. F.; Pan, G. L.; Li, G. R.; Gao, X. P. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9743.
- [5] Rani, J. V.; Kanakaiah, V.; Dadmal, T.; Rao, M. S.; Bhavanarushi, S. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A1781.
- [6] Hudak, N. S. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5203.
- [7] Sun, H.; Wang, W.; Yu, Z.; Yuan, Y.; Wang, S.; Jiao, S. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11892.
- [8] Lin, M.; Gong, M.; Lu, B.; Wu, Y.; Wang, D.; Guan, M.; Angell, M.; Chen, C.; Yang, J.; Wang, B.; Dai, H. *Nature* **2015**, *520*, 324.
- [9] Chen, C.; Guo, F.; Liu, Y.; Huang, T.; Zheng, B.; Ananth, N.; Xu, Z.; Gao, W.; Gao, C. *Adv. Mater.* **2017**, 1605958.
- [10] Fu, L.; Li, N.; Liu, Y.; Wang, W.; Zhu, Y.; Wu, Y. *Chin. J. Chem.* **2017**, *35*, 13.
- [11] Song, S.; Kotobuki, M.; Zheng, F.; Li, Q.; Xu, C.; Wang, Y.; Dong, W.; Li, Z.; Hua, N.; Lu, L. *Solid State Ionics* **2017**, *300*, 165.
- [12] Sun, X.; Fang, Y.; Jiang, X.; Yoshii, K.; Tsuda, T.; Dai, S. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 292.
- [13] Yu, Z.; Jiao, S.; Li, S.; Chen, X.; Song, W.; Teng, T.; Tu, J.; Chen, H.; Zhang, G.; Fang, D. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 1806799.
- [14] Li, C.; Wang, J.; Chang, Z.; Yin, Y.; Yang, X.; Zhang, X. *Scientia Sinica Chimica* **2018**, *48*, 964. (李超乐, 王金, 常志文, 尹彦斌, 杨晓阳, 张新波, 中国科学:化学, **2018**, *48*, 964.)
- [15] Nagasubramanian, G.; Stefano, S. D. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 3380.

(Cheng, F.)