

# $\beta$ -CD 改性 PVDF-HFP 复合聚乙烯凝胶聚合物 电解质的性能

李明晔<sup>1</sup>, 李 钊<sup>1</sup>, 周敬源<sup>2</sup>, 郭红霞<sup>1\*</sup>

(1. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124;

2. 江苏北星新材料科技有限公司, 常州 213300)

**摘要:** 采用溶液浇铸法将含  $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)添加剂的聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)浇涂于预处理的聚乙烯(PE)基体上,制备了 PVDF-HFP/ $\beta$ -CD@PE 复合凝胶聚合物电解质. 利用 SEM、FTIR、交流阻抗法、计时电流法等对凝胶聚合物电解质膜的表面形貌、结构等物理和电化学性能进行表征,探究了不同  $\beta$ -CD 添加量对 PVDF-HFP/ $\beta$ -CD@PE 复合凝胶聚合物电解质的结构与电化学性能的影响. 结果表明,当  $\beta$ -CD 添加质量分数为 5.0% 时,得到的复合凝胶聚合物电解质的离子电导率、锂离子迁移数和电化学稳定窗口分别为  $4.85 \times 10^{-4}$  S/cm、0.77 和 5.2 V(vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ),以其组装的  $\text{Li}||\text{LiFePO}_4$  电池的放电比容量为 160.4 mAh/g,循环 150 圈仍保持稳定.

**关键词:** 聚烯烃隔膜; 聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物;  $\beta$ -环糊精; 凝胶聚合物电解质

**中图分类号:** TM911.3; TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)01-0011-09

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.01.002

锂离子电池(LIB)由于具有比能量高、放电电压高、循环性能良好、充放电效率高等优点,在电动汽车和便携式电子产品等领域得到广泛应用<sup>[1-2]</sup>. 隔膜作为 LIB 的重要组成部分之一,承担着隔绝阳极和阴极、储存电解质以及传输离子等作用<sup>[3]</sup>. 聚烯烃因具有良好的机械性能、优异的电化学稳定性和热稳定性等特点,被认为是一种理想的隔膜材料<sup>[4]</sup>. 然而,聚烯烃隔膜极性较弱、表面能较低,导致其与有机电解液的润湿效果较差,影响了其电化学性能和安全性<sup>[5]</sup>. 因此,研究者们<sup>[6-10]</sup>通常在聚烯烃隔膜表面构筑稳定修饰层,以增强隔膜的润湿性能和电化学性能,提高锂电池的整体性能和安全性.

PVDF 共聚物含有强吸电子基团( $-\text{C}-\text{F}-$ ),具有较高的介电常数( $\epsilon$  为 8.4),有利于促进锂盐溶解,提高载流子浓度<sup>[11]</sup>. 此外,PVDF 共聚物分子间的相互作用有利于形成均匀、连续的薄膜结构<sup>[12]</sup>. 因此,PVDF 共聚物被应用于涂覆改性聚烯烃隔膜,制备的复合聚合物电解质隔膜显示出较高的离子电导率(可达  $4.15 \times 10^{-4}$  S/cm)<sup>[13]</sup>. 尽管 PVDF 共聚物改性的聚烯烃隔膜表现出优异的性能,但应用于锂电池时仍含有电解液,电池运行过程的安全问题仍不容忽视<sup>[14]</sup>.

相较于传统液态锂电池隔膜,凝胶电解质(GPE)作为一种半固态电解质体系,具有较低的电

收稿日期: 2024-06-18; 修改稿收到日期: 2024-07-19

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22178007)

第一作者简介: 李明晔(1999-),女,北京市平谷人,博士生,研究方向为锂电池电解质膜及其性能. \* 通讯作者, E-mail: hxguo@bjut.edu.cn

引用本文: 李明晔,李 钊,周敬源,等.  $\beta$ -CD 改性 PVDF-HFP 复合聚乙烯凝胶聚合物电解质的性能[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(1): 11-19.

Citation: Li M Y, Li F, Zhou J Y, et al. Properties of  $\beta$ -CD modified PVDF-HFP composite polyethylene gel polymer electrolyte[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(1): 11-19.

解液挥发性、较高的离子传输性与界面相容性,能有效提升电池的安全性和稳定性. Zhang 等<sup>[15]</sup>以羟乙基纤维素(HEC)为基底制备了三明治结构的 PVDF/HEC/PVDF 凝胶聚合物电解质,组装的  $\text{Li}||\text{LiFePO}_4$  电池在 0.2 C 下循环 140 圈仍保持稳定. 还有研究<sup>[16]</sup>采用聚烯烃隔膜为基体,在其表面涂覆 PVDF、醋酸丁酸纤维素与卡波树脂凝胶聚合物,制得复合聚烯烃基凝胶电解质膜,具有较好的抗热收缩性能与电化学稳定性,以锂金属为负极、钴酸锂为正极组装的电池具有高的安全性能与长的使用寿命,循环 50 圈未发生电池短路现象. 但 PVDF 共聚物改性聚烯烃复合 GPE 存在部分结晶区域,一定程度上限制了离子传输的效率<sup>[17-18]</sup>,且与电极的界面相容性仍有待进一步提高.

$\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)是由葡萄糖单元组成的环状绿色天然材料,含有大量醚键( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ),能为  $\text{Li}^+$  传输提供结合位点,其外表面含有丰富的羟基( $-\text{OH}$ )基团,可与 F、O、N 电负性大的原子形成氢键,有助于提高电化学稳定性及离子传输性能. 因此,本研究采用  $\beta$ -CD 改性 PVDF-HFP 复合电解质,将其涂覆于表面活性剂处理的 PE 隔膜表面,制备 PVDF-HFP/ $\beta$ -CD@PE 凝胶聚合物电解质,探究  $\beta$ -CD 对凝胶聚合物电解质膜表面形貌、结构及电化学性的影响. 由于 PVDF-HFP 中 F 原子的电负性较大,具有较强的吸电子能力和较高的电子密度,能与  $\beta$ -CD 分子的多羟基( $-\text{OH}$ )产生氢键相互作用,形成聚合物交联网络结构,为锂离子传输提供更多路径,并改善界面相容性. 此外,氢键网络结构可降低 PVDF-HFP 的结晶度,提高其离子传递特性,使锂电池表现较好的充放电性能与循环性能.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与试剂

聚乙烯隔膜(PE,厚度为 9  $\mu\text{m}$ )由江苏北星新材料科技有限公司提供; $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD,分析纯)购于山东滨州智源生物科技有限公司;聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP,  $M_w \sim 400\,000$ )购自美国密苏里州 Sigma-Aldrich 公司;磷酸铁锂(LFP)、乙炔黑、双(三氟甲烷)磺酰亚胺锂(LiTFSI)、乙醇、 $N$ -甲基吡咯烷酮(NMP)、商用电解液[1 mol/L,  $\text{V}(\text{LiPF}_6\text{EC}) : \text{V}(\text{DMC}) = 1 : 1$ ]购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;以上试剂均为分析纯,且未经特殊处理. 去离子水为实验室自制.

### 1.2 PH/ $\beta$ @PE 复合凝胶电解质的制备

将 PVDF-HFP 溶于 NMP 中得到质量浓度为 3.3 g/mL 的溶液,向其中加入质量分数 0~9.0%  $\beta$ -CD 和 30% LiTFSI,充分搅拌后得到聚电解质铸膜液. 然后,将该铸膜液浇铸于表面活性剂改性后的 PE 隔膜表面,涂覆均匀后,置于 60  $^{\circ}\text{C}$  真空烘箱干燥 48 h,得到 PVDF-HFP/ $\beta$ -CD@PE 聚电解质复合膜(PH/ $\beta$ @PE). 将 PH/ $\beta$ @PE 电解质复合膜置于惰性气氛的手套箱中,经商用电解液活化后,得到 PH/ $\beta$ @PE 凝胶聚合物电解质.  $\beta$ -CD 质量分数分别为 0、1.0%、3.0%、5.0%、7.0% 和 9.0% 时制备的 PH/ $\beta$ @PE 复合凝胶电解质膜分别命名为 PH/ $\beta$ @PE-0、PH/ $\beta$ @PE-1、PH/ $\beta$ @PE-2、PH/ $\beta$ @PE-3、PH/ $\beta$ @PE-4、PH/ $\beta$ @PE-5.

### 1.3 PH/ $\beta$ @PE 复合凝胶电解质的表征

采用 SU8020 扫描电子显微镜(SEM, Hitachi, 日本)观察 PH/ $\beta$ @PE 复合电解质膜的表面形貌,并用其附带的能谱仪(EDS)分析膜表面的元素组成及含量;采用 Vertex-70 型红外光谱仪(Bruker, 德国)分析 PH/ $\beta$ @PE 复合电解质膜的结构及所含官能团,扫描范围为 400~2 500  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率为 2  $\text{cm}^{-1}$ . 采用 DSA-100 型接触角仪(Cloos, 德国)表征 PH/ $\beta$ @PE 复合电解质膜表面的润湿性变化. 复合凝胶电解质膜的吸液率( $\Phi$ , %)由公式(1)计算<sup>[8]</sup>:

$$\Phi = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $m_0$  为 PH/ $\beta$ @PE 电解质膜浸泡电解液前的质量, g;  $m_1$  为 PH/ $\beta$ @PE 电解质膜浸泡电解液 6 h 后的质量, g.

### 1.4 PH/ $\beta$ @PE 复合凝胶电解质的电化学性能

将 PH/ $\beta$ @PE 电解质膜组装  $\text{SS}||\text{PH}/\beta@PE||\text{SS}$ (SS: 不锈钢)电池,在 25  $^{\circ}\text{C}$ ,频率范围为 0.1~ $10^5$  Hz 的条件下,通过电化学工作站(DH7000, 江苏东华分析仪器有限公司)测试本体阻抗( $R_b$ ,  $\Omega$ ),根据公式(2)计算 PH/ $\beta$ @PE 复合凝胶电解质的离子电导率( $\sigma$ , S/cm).

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

式中: $L$  为 GPE 的厚度, cm;  $S$  为电极和 GPE 之间的接触面积,  $\text{cm}^2$ <sup>[19]</sup>. 组装  $\text{Li}||\text{PH}/\beta@PE||\text{Li}$  电池,通过计时电流法,在电池两端施加 0.01 V 恒定极化电压( $\Delta V$ , V),测试电池极化过程中的电流及

阻抗变化,并根据公式(3)计算 PH/β@PE 复合凝胶电解质的锂离子迁移数( $t_{Li^+}$ )<sup>[20]</sup>:

$$t_{Li^+} = \frac{I_{ss}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{ss} R_{ss})}$$

(3)

式中: $I_0$  和  $I_{ss}$  分别为初始电流和稳态电流,A; $R_0$  和  $R_{ss}$  分别为极化前后阻抗,Ω. 组装 SS||PH/β@PE||Li 非对称电池,采用线性循环伏安法(LSV),测试 PH/β@PE 复合凝胶电解质的电化学稳定窗口.

将 PH/β@PE 复合凝胶电解质与 LiFePO<sub>4</sub> (LFP)正极(质量分数 80%LiFePO<sub>4</sub>,10%乙炔黑,10%PVDF)和锂金属负组装机 Li||PH/β@PE||LFP 扣式电池,使用新威电池测试仪在 25℃下进行电池的充放电性能测试,范围为 2.5~4.2 V.

2 结果与讨论

2.1 PH/β@PE 电解质复合膜的形貌及氧含量分析

通过 SEM 扫描电镜观察 β-CD 添加量不同时制备的 PH/β@PE 电解质复合膜的微观形貌,如图 1 所示.从图 1(a)看出,未添加 β-CD 时,PH/β@PE-0 电解质膜呈明显的团聚现象.添加质量分数 1.0%的

β-CD 时,制备的 PH/β@PE-1 电解质复合膜的团聚程度下降,如图 1(b)所示.这可能是由于电解质膜制备过程中 PVDF-HFP 和 β-CD 之间的分子间氢键相互作用,以及结晶度降低所致<sup>[21]</sup>.β-CD 质量分数增加至 3.0%时,如图 1(c)所示,PH/β@PE-2 电解质复合膜的团聚程度进一步降低.当添加质量分数为 5.0% β-CD 时,如图 1(d)所示,制备的 PH/β@PE-3 电解质复合膜的团聚程度最低.但当 β-CD 添加质量分数超过 5.0%时,如图 1(e)、1(f)所示,过量 β-CD 的堆叠导致 β-CD 与 PVDF-HFP 微观上形成相分离,影响了聚合物电解质的离子传输与界面相容性.因 β-CD 富含含氧基团,故对 PH/β@PE 复合膜表面的氧(O)元素进行 EDS 分析.如表 1 所示,未加入 β-CD 制备的 PH/β@PE-0 电解质膜的 O 元素质量分数为 10.25%,主要来源于锂盐 LiTFSI.随着 β-CD 添加量增加,制备的 PH/β@PE 复合膜表面的 O 元素含量增加,增加的 O 元素含量来源于 β-CD 中多羟基的 O 原子.PH/β@PE 复合膜中 O 含量的提升为 Li<sup>+</sup> 提供了更多结合位点,一定范围内有助于提升 PH/β@PE 离子传输性能.

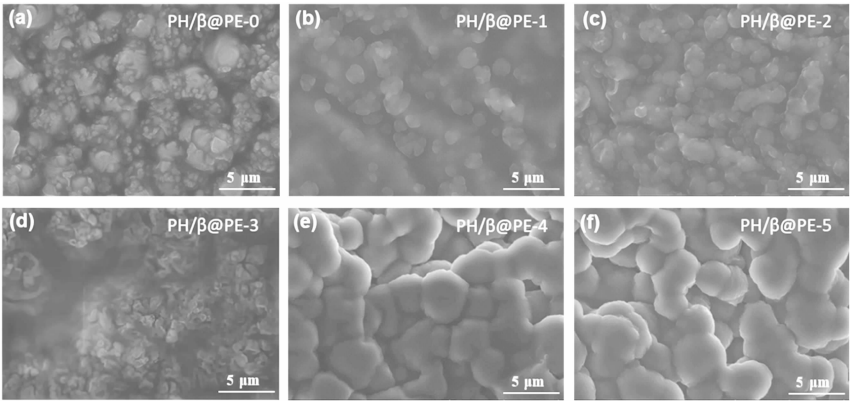


图 1 PH/β@PE 电解质复合膜的 SEM 表面形貌

Fig. 1 SEM images of PH/β@PE gel polymer electrolyte membrane

表 1 PH/β@PE 复合膜的 O 元素质量分数

Table 1 The content of O element in PH/β@PE composite membrane

序号	膜编号	O 元素质量分数/%
1	PH/β@PE-0	10.25
2	PH/β@PE-1	11.23
3	PH/β@PE-2	11.93
4	PH/β@PE-3	12.36
5	PH/β@PE-4	13.30
6	PH/β@PE-5	15.45

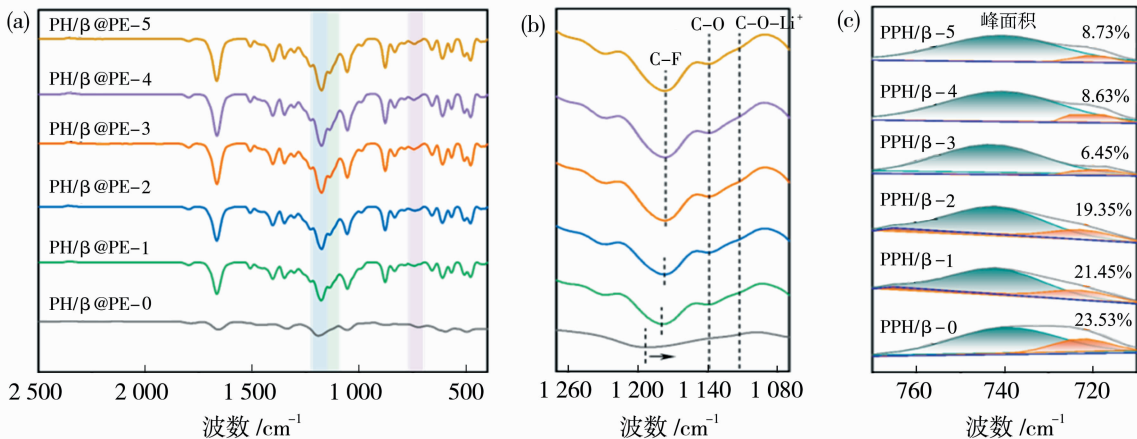
2.2 PH/β@PE 电解质复合膜的红外光谱分析

为了探究 β-CD 与 PVDF-HFP 聚合物之间的相互作用以及电解质复合膜与 Li<sup>+</sup> 的作用机理,对 PH/β@PE 复合膜进行 FT-IR 光谱分析,结果如图 2(a)所示,其中 1 080~1 260 cm<sup>-1</sup> 范围内的 FTIR 光谱放大部分,如图 2(b)所示.未添加 β-CD 时,制备的 PH/β@PE-0 在 1 193 cm<sup>-1</sup> 显示 C-F 伸缩振动峰.添加质量分数为 1.0% β-CD 后,制备的 PH/β@PE-1 在该处的 C-F 特征吸收峰移至

1 180  $\text{cm}^{-1}$ , 这归因于 PVDF-HFP 和  $\beta$ -CD 之间的氢键作用, 使得吸收峰向低波数发生红移<sup>[22]</sup>.  $\beta$ -CD 质量分数增加至 3.0%, 由于 F 原子与 -OH 产生的氢键作用增大, 制备的 PH/ $\beta$ @PE-2 在该处特征吸收峰进一步偏移至 1 178  $\text{cm}^{-1}$ . 当  $\beta$ -CD 质量分数增加至 5.0% 时, PH/ $\beta$ @PE-3 的 C-F 特征吸收峰偏移最大, 至 1 176  $\text{cm}^{-1}$ . 但当  $\beta$ -CD 质量分数超过 5.0% 后, PH/ $\beta$ @PE-4 与 PH/ $\beta$ @PE-5 的 C-F 特征吸收峰与 PH/ $\beta$ @PE-3 峰位保持一致, 这是由于  $\beta$ -CD 与 PVDF-HFP 之间的氢键相互作用达到饱和并趋于稳定. 此外, 相比于未添加  $\beta$ -CD 的 PH/ $\beta$ @PE-0, 添加  $\beta$ -CD 制备的 PH/ $\beta$ @PE 均在 1 141  $\text{cm}^{-1}$  处显示出 C-O 的特征峰, 由于  $\text{Li}^+$  与 C-O 中 O 原子的相互作用导致 C-O 官能团的电子云密度降低, 使 PH/ $\beta$ @PE 红外特征峰红移至 1 112  $\text{cm}^{-1}$ , 为 C-O- $\text{Li}^+$  特征峰, 表明添加  $\beta$ -CD 可为 PH/ $\beta$ @PE 凝胶聚合物电解质提供较多的离子传输路径.

由于 PH/ $\beta$ @PE 电解质膜的锂离子传输不仅

依赖于传输通道, 还与 TFSI $^-$  的自由移动密切相关. 为了验证 PH/ $\beta$ @PE 对 TFSI $^-$  的作用机理, 在 710~770  $\text{cm}^{-1}$  范围内进行 FTIR 光谱分析. 图 2(c) 为解离 TFSI $^-$  中的 S-N-S 伸缩振动区域, 显示两个特征峰, 分别归属于固定的 TFSI $^-$  (742  $\text{cm}^{-1}$ ) 和游离的 TFSI $^-$  (718  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[23-24]</sup>. 未加入  $\beta$ -CD 制备的 PH/ $\beta$ @PE-0 中游离的 TFSI $^-$  峰面积为 23.53%. 加入质量分数为 1.0%  $\beta$ -CD 制备的 PH/ $\beta$ @PE-1 电解质的游离 TFSI $^-$  峰面积降至 21.45%, 这是由于 TFSI $^-$  优先与  $\beta$ -CD 中的 -OH 结合<sup>[25]</sup>, 因此  $\beta$ -CD 的添加限制了 TFSI $^-$  移动. 随着  $\beta$ -CD 质量分数增加至 3.0%, PH/ $\beta$ @PE-2 电解质的游离 TFSI $^-$  峰面积逐渐降低至 19.35%. 当  $\beta$ -CD 质量分数为 5.0% 时, PH/ $\beta$ @PE-3 电解质的游离 TFSI $^-$  峰面积最低 (6.45%). 然而, 当  $\beta$ -CD 质量分数超过 5.0% 时, PH/ $\beta$ @PE 中游离 TFSI $^-$  峰面积值变化较小且趋于稳定, 是由于 TFSI $^-$  与  $\beta$ -CD 中 -OH 结合达到饱和, 因此饱和后的  $\beta$ -CD 不能提高游离 TFSI $^-$  含量.



(a) 400~2 500  $\text{cm}^{-1}$  范围; (b) 1 080~1 260  $\text{cm}^{-1}$  范围; (c) 710~770  $\text{cm}^{-1}$  范围

图 2 PH/ $\beta$ @PE 复合膜的 FT-IR 光谱

Fig. 2 The FT-IR spectra of PH/ $\beta$ @PE membrane

### 2.3 PH/ $\beta$ @PE 电解质复合膜的表面润湿性和亲液性

通过动态接触角和吸液率探究  $\beta$ -CD 对 PH/ $\beta$ @PE 复合膜与电解液的润湿性及亲液性的影响. 图 3(a) 为 PH/ $\beta$ @PE-0 及 PH/ $\beta$ @PE-3 复合膜与电解液的动态接触角变化, 结果表明, 添加质量分数为 5.0%  $\beta$ -CD 制备的 PH/ $\beta$ @PE-3 复合膜电解液接触角远低于未添加  $\beta$ -CD 制备的 PH/ $\beta$ @PE-0 复合膜, 0.5 s 时, PH/ $\beta$ @PE-0 与 PH/ $\beta$ @PE-3 复合

膜电解液接触角分别为 40.2° 与 8.7°. 此外, 电解液在 PH/ $\beta$ @PE-3 膜表面的润湿速率明显高于 PH/ $\beta$ @PE-0 复合膜, 表明 PH/ $\beta$ @PE-3 复合膜具有较高的电解液润湿性与亲液性.

进一步测试 PH/ $\beta$ @PE-0 与 PH/ $\beta$ @PE-3 复合膜对电解液的吸液率, 结果如图 3(b) 所示, 未添加  $\beta$ -CD 制备的 PH/ $\beta$ @PE-0 复合膜对电解液的吸液率为 154.5%, PH/ $\beta$ @PE-3 复合膜对电解液吸液率 (339.8%) 明显高于 PH/ $\beta$ @PE-0, 这是由于

β-CD 的多羟基极性基团具有较好的亲液性<sup>[26]</sup>,显著增强了 β-CD 改性后的 PH/β@PE-3 复合膜与电解液的润湿性。此外,根据动态接触角的测试结果

果,相比于 PH/β@PE-0,PH/β@PE-3 复合膜与电解液具有较好的亲液性与表面润湿性,因此,添加 β-CD 有助于提升 PH/β@PE 复合膜的吸液率。

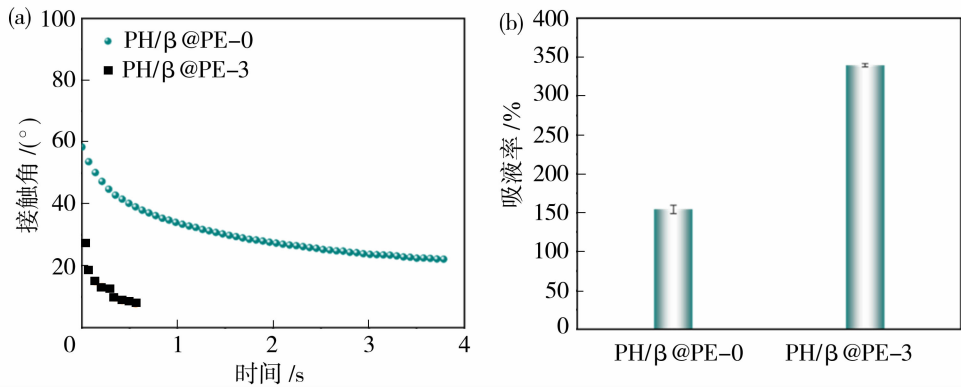


图 3 PH/β@PE-0 与 PH/β@PE-3 复合膜的动态电解液接触角(a)和电解液吸液率(b)

Fig. 3 Dynamic electrolyte contact angle (a) and electrolyte uptake (b) of PH/β@PE-0 and PH/β@PE-3

2.4 PH/β@PE 电解质复合膜的电化学性能

2.4.1 PH/β@PE 电解质复合膜的离子传输性能

在 25℃下,探究 β-CD 添加量对聚合物电解质电化学性能的影响。图 4(a)为不同 β-CD 添加量制备的 PH/β@PE 凝胶电解质的阻抗。结果表明,未添加 β-CD 制备的 PH/β@PE-0 凝胶电解质的阻抗为 69.94 Ω,当 β-CD 质量分数从 1.0%增加至 5.0%时,制备的 PH/β@PE 凝胶电解质的阻抗由 49.85 Ω降至 30.76 Ω;继续增加 β-CD 质量分数至 9.0%时,PH/β@PE-5 凝胶电解质的阻抗略有上升,为 41.29 Ω。计算的锂离子电导率和锂离子迁移数如图 4(b)所示,可以看出,PH/β@PE-0 凝胶电解质的离子电导率为  $2.13\times10^{-4}$  S/cm,其锂离子迁移数为 0.67。当 β-CD 质量分数为 1.0%时,PH/

β@PE-1 凝胶电解质的离子电导率与锂离子迁移数分别增加至  $2.84\times10^{-4}$  S/cm 与 0.71。这是由于 β-CD 的—OH 基团与 PVDF-HFP 的 F 原子之间存在氢键作用力[图 2(a)],形成的交联网络通道可以为 Li<sup>+</sup> 的定向传输提供路径。β-CD 中丰富的 C—O 键为 Li<sup>+</sup> 提供更多的配位点,促进 Li<sup>+</sup> 在 PH/β@PE 凝胶电解质中的传输。此外,根据尺寸效应,TFSI<sup>-</sup> 阴离子(直径 0.79 nm)将被 β-CD(空腔尺寸 0.6~0.65 nm)阻挡<sup>[27]</sup>,由于 TFSI<sup>-</sup> 与—OH 基团之间的结合能(−325.1 kJ/mol)较强<sup>[25]</sup>,因而 TFSI<sup>-</sup> 优先与 β-CD 中的—OH 结合,限制了 TFSI<sup>-</sup> 移动[图 2(b)],有助于 Li<sup>+</sup> 离子传输。随着 β-CD 含量的增加,PH/β@PE 凝胶电解质的离子电导率及锂离子迁移数进一步增大,当 β-CD 质量分

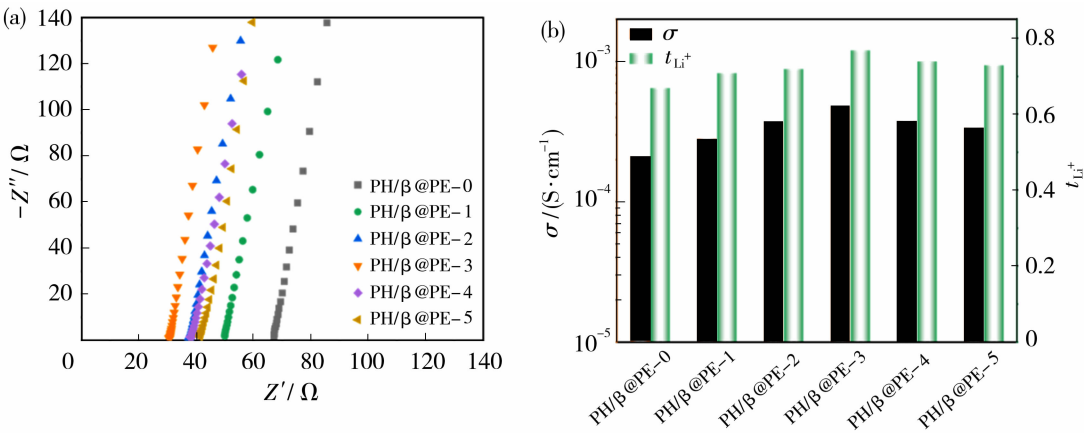


图 4 在 25℃下,PH/β@PE 凝胶电解质复合膜的 EIS 阻抗图谱(a)和离子电导率与锂离子迁移数(b)

Fig. 4 The EIS spectrum (a) and the ionic conductivity and Li<sup>+</sup> transport number (b) of PH/β@PE composite membrane at 25℃

数为 5.0% 时,制备的 PH/ $\beta$ @PE-3 凝胶电解质离子电导率与锂离子迁移数最高,分别为  $4.85 \times 10^{-4}$  S/cm 与 0.77[图 4(b)]. 但当  $\beta$ -CD 的质量分数超过 5.0% 时,PH/ $\beta$ @PE 凝胶电解质的离子电导率及锂离子迁移数降低,这是由于过量的  $\beta$ -CD 在 PVDF-HFP/ $\beta$ -CD 复合物中形成的相分离[如图 1(e)、1(f)],阻碍了聚合物链段迁移,影响了 PH/ $\beta$ @PE 电解质的离子传输性能.

### 2.4.2 PH/ $\beta$ @PE 电解质复合膜的界面相容性

为了探究制备的 PH/ $\beta$ @PE 凝胶电解质与锂金属负极的界面相容性,组装了 Li||PH/ $\beta$ @PE||Li 对称电池,测试了其界面阻抗、电压极化及循环稳定性. 如图 5(a) 所示,PH/ $\beta$ @PE-0 的界面阻抗

为 82.80  $\Omega$ ,制备的 PH/ $\beta$ @PE-3 电解质的界面阻抗为 73.21  $\Omega$ . 在 25  $^{\circ}\text{C}$ ,电流密度为 0.01 mA/cm<sup>2</sup> 条件下,进一步测试电池的电压极化,如图 5(b) 所示,Li||PH/ $\beta$ @PE-0||Li 与 Li||PH/ $\beta$ @PE-3||Li 对称电池均可稳定循环 1 000 h,未发生短路现象. 此外,如图 5(b) 中插图所示,Li||PH/ $\beta$ @PE-3||Li 电池的极化电压(0.009 V) 低于 Li||PH/ $\beta$ @PE-0||Li 电池(0.012 V),表明 PH/ $\beta$ @PE-3 凝胶电解质与锂金属负极间具有更好的界面相容性. 这归因于 PH/ $\beta$ @PE-3 与电解液表现出更好的润湿性(图 3),有助于形成高质量、稳定性强、高 Li<sup>+</sup> 导电性的固体电解质界面(SEI)膜<sup>[28]</sup>,进而提高电解质与电极的界面相容性.

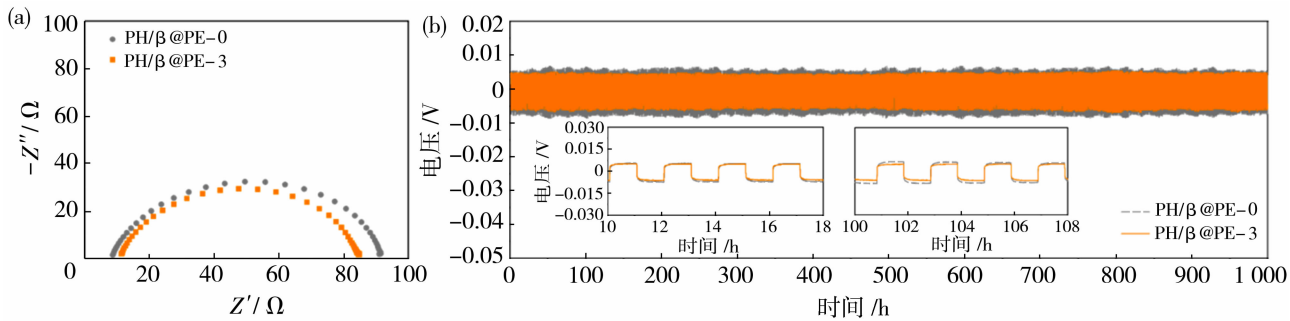


图 5 PH/ $\beta$ @PE-0 与 PH/ $\beta$ @PE-3 电解质的界面阻抗图谱(a)和 Li||PH/ $\beta$ @PE-0||Li 与 Li||PH/ $\beta$ @PE-3||Li 对称电池锂离子沉积/析出的时间-电压曲线(b) (插图为 10~18 h、100~108 h 的放大图)

Fig. 5 The EIS interface spectrum of PH/ $\beta$ @PE-0 and PH/ $\beta$ @PE-3(a) and the potential profiles of repeated Li plating/stripping in Li||PH/ $\beta$ @PE-0||Li and Li||PH/ $\beta$ @PE-3||Li symmetric batteries (b) (The inserts are enlarged views of 10~18 h and 100~108 h)

### 2.4.3 PH/ $\beta$ @PE 电解质复合膜的电化学稳定性

25  $^{\circ}\text{C}$  下,通过线性伏安法(LSV)探究了 PH/ $\beta$ @PE-0 与 PH/ $\beta$ @PE-3 凝胶聚合物电解质的电化学稳定窗口,如图 6 所示. 未添加  $\beta$ -CD 制备的 PH/ $\beta$ @PE-0 电解质的电化学稳定窗口为 4.9 V( $v_{\text{S}} \text{Li}^+/\text{Li}$ ). 添加质量分数为 5.0%  $\beta$ -CD 时,制备的 PH/ $\beta$ @PE-3 电解质的电化学稳定窗口为 5.2 V ( $v_{\text{S}} \text{Li}^+/\text{Li}$ ),较 PH/ $\beta$ @PE-0 有所提高,这是由于 PVDF-HFP 中 F 原子与  $\beta$ -CD 中羟基形成氢键,使分子间作用力增强,其电化学稳定性提高<sup>[29]</sup>.

### 2.5 Li||PH/ $\beta$ @PE||LFP 电池的充放电倍率及循环性能

为了评价 PH/ $\beta$ @PE 凝胶电解质在锂电池中的应用性能,以磷酸铁锂(LFP)为正极,锂金属作为负极,组装 Li||PH/ $\beta$ @PE-0||LFP 和 Li||PH/ $\beta$ @PE-3||LFP 电池,测试其充放电倍率及循环性

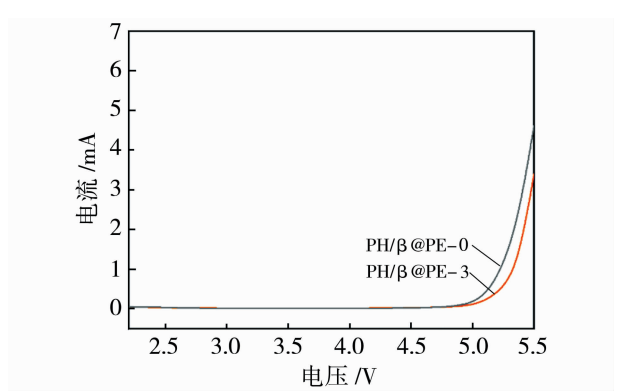


图 6 PH/ $\beta$ @PE-0 与 PH/ $\beta$ @PE-3 电解质的 LSV 曲线

Fig. 6 The LSV curves of PH/ $\beta$ @PE-0 and PH/ $\beta$ @PE-3

能. 图 7(a)为 Li||PH/ $\beta$ @PE-0||LFP 和 Li||PH/ $\beta$ @PE-3||LFP 电池在 25 $^{\circ}\text{C}$  下的倍率性能. 从图 7(a) 中看出,在较低倍率(0.1、0.2、0.3、0.5 C)的电

流密度下,  $\text{Li}||\text{PH}/\beta@PE-3||\text{LFP}$  的放电比容量 (168.1、152.0、123.5 mAh/g) 远高于  $\text{Li}||\text{PH}/\beta@PE-0||\text{LFP}$  的放电比容量 (112.9、103.8、95.8 mAh/g), 表明  $\text{Li}||\text{PH}/\beta@PE-3||\text{LFP}$  电池的性能优于  $\text{Li}||\text{PH}/\beta@PE-3||\text{LFP}$ 。这归因于  $\text{PH}/\beta@PE-3$  凝胶电解质的高离子传输能力(图 4)、良好的电化学稳定性(图 6), 以及与锂金属优异的界面相容性(图 5)。在较高倍率(1.0、1.5、2.0 C)下,  $\text{Li}||\text{PH}/\beta@PE-3||\text{LFP}$  电池的放电比容量略低于

$\text{Li}||\text{PH}/\beta@PE-0||\text{LFP}$ 。主要是由于在高倍率条件下, PVDF-HFP/ $\beta$ -CD 聚合物的结构可能发生变化, 其中的锂离子扩散速率跟不上电子传输速率, 导致容量损耗<sup>[30]</sup>。 $\text{Li}||\text{PH}/\beta@PE-3||\text{LFP}$  电池在 0.1、0.2、0.3、0.5、1.0、1.5、2.0 C 的倍率下各循环 5 次后, 再恢复倍率至 0.1 C 时, 其放电比容量可恢复至 162.8 mAh/g, 仍高于  $\text{Li}||\text{PH}/\beta@PE-0||\text{LFP}$  电池, 表明  $\text{PH}/\beta@PE-3$  凝胶电解质具有优良的倍率性能。

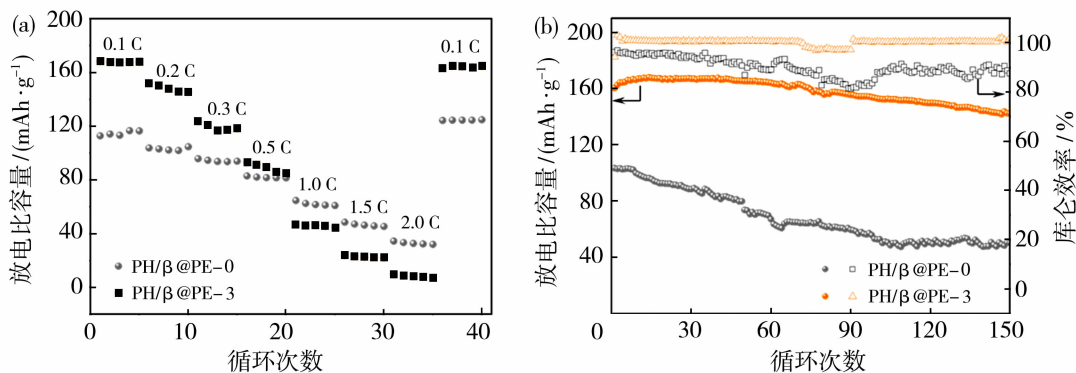


图 7  $\text{Li}||\text{PH}/\beta@PE-0||\text{LFP}$  与  $\text{Li}||\text{PH}/\beta@PE-3||\text{LFP}$  电池的充放电倍率性能(25 °C)(a) 和长期循环稳定性能(25 °C, 0.1 C)(b)

Fig. 7 The rate capability (25 °C) (a) and cycling stabilities (25 °C, 0.1 C) (b) of  $\text{Li}||\text{PH}/\beta@PE-0||\text{LFP}$  and  $\text{Li}||\text{PH}/\beta@PE-3||\text{LFP}$  batteries

在 0.1 C 下对  $\text{Li}||\text{PH}/\beta@PE-0||\text{LFP}$  与  $\text{Li}||\text{PH}/\beta@PE-3||\text{LFP}$  电池进行长期循环稳定性测试, 结果如图 7(b) 所示,  $\text{Li}||\text{PH}/\beta@PE-3||\text{LFP}$  电池的初始放电比容量为 160.4 mAh/g, 高于  $\text{Li}||\text{PH}/\beta@PE-0||\text{LFP}$  电池 (103.5 mAh/g); 循环 150 圈后, 仍显示较高的容量保持率(~90%)与库仑效率(~100%)。

### 3 结论

将含  $\beta$ -CD 的 PVDF-HFP 电解质溶液涂覆于预处理的 PE 基体上, 制备了 PVDF-HFP/ $\beta$ -CD@PE 复合凝胶聚合物电解质, 显示良好的电解液润湿性和较高的亲液性。当  $\beta$ -CD 质量分数为 5.0% 时, 制备的  $\text{PH}/\beta@PE-3$  电解质的综合性能最佳, 在 25 °C 下的离子电导率为  $4.85 \times 10^{-4}$  S/cm、锂离子迁移数为 0.77、电化学窗口为 5.2 V (*vs* Li<sup>+</sup>/Li)。此外, 该凝胶电解质还显示较好的界面相容性、极化电势较低且稳定。组装的  $\text{Li}||\text{PH}/\beta@PE-3||\text{LFP}$  电池在 0.1 C 下初始放电比容量为 160.4 mAh/g, 循环 150 圈后, 容量保持率为 ~90%, 库仑效率为 ~

100%。

### 参考文献:

- [1] Zhou S, Huang P, Xiong T, *et al.* Sub-thick electrodes with enhanced transport kinetics via in situ epitaxial heterogeneous interfaces for high areal-capacity lithium ion batteries[J]. *Small*, 2021, 17(26): 2100778.
- [2] Huang Y, Yang H, Xiong T, *et al.* Adsorption energy engineering of nickel oxide hybrid nanosheets for high areal capacity flexible lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 25: 41–51.
- [3] Yang Y, Wang W, Meng G, *et al.* Function-directed design of battery separators based on microporous polyolefin membranes[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(27): 14137–14170.
- [4] Liu Y, Zhang Z, Du X, *et al.* Poly(ether ether ketone) conferred polyolefin separators with high dimensional thermal stability for lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(31): 37354–37360.
- [5] Zhang S S, Fan X, Wang C. Preventing lithium dendrite-related electrical shorting in rechargeable batteries by coating separator with a Li-killing additive[J]. *J Ma-*

- ter Chem A, 2018, 6(23): 10755—10760.
- [6] Huang Z, Chen Y, Han Q, *et al.* Vapor-induced phase inversion of poly (*m*-phenylene isophthalamide) modified polyethylene separator for high-performance lithium-ion batteries[J]. Chem Eng J, 2022, 429: 132429.
  - [7] Dai J, Shi C, Li C, *et al.* A rational design of separator with substantially enhanced thermal features for lithium-ion batteries by the polydopamine-ceramic composite modification of polyolefin membranes[J]. Energy Environ Sci, 2016, 9(10): 3252—3261.
  - [8] Chi M, Shi L, Wang Z, *et al.* Excellent rate capability and cycle life of Li metal batteries with  $\text{ZrO}_2$ /POSS multilayer-assembled PE separators[J]. Nano Energy, 2016, 28: 1—11.
  - [9] Zuo X, Wu J, Ma X, *et al.* A poly(vinylidene fluoride)/ethyl cellulose and amino-functionalized nano- $\text{SiO}_2$  composite coated separator for 5 V high-voltage lithium-ion batteries with enhanced performance[J]. J Power Source, 2018, 407: 44—52.
  - [10] Wang Y, Shi L, Zhou H, *et al.* Polyethylene separators modified by ultrathin hybrid films enhancing lithium ion transport performance and Li-metal anode stability[J]. Electrochim Acta, 2018, 259: 386—394.
  - [11] Shi C, Zhang P, Chen L, *et al.* Effect of a thin ceramic-coating layer on thermal and electrochemical properties of polyethylene separator for lithium-ion batteries [J]. J Power Source, 2014, 270: 547—553.
  - [12] Zheng H, Xu G, Wu K, *et al.* Highly intrinsic thermally conductive electrospinning film with intermolecular interaction[J]. J Phys Chem C, 2021, 125(39): 21580—21587.
  - [13] 王 丹, 赵中令, 于力娜, 等. 商品化 PE 隔膜 PVDF-HFP 改性及性能研究[C]//中国汽车工程学会年会, 2013, 4: 459—462.
  - [14] Cheng X, Pan J, Zhao Y, *et al.* Gel polymer electrolytes for electrochemical energy storage[J]. Adv Energy Mater, 2017, 8(7): 1702184.
  - [15] Zhang M Y, Li M X, Chang Z, *et al.* A sandwich PVDF/HEC/PVDF gel polymer electrolyte for lithium ion battery[J]. Electrochim Acta, 2017, 245: 752—759.
  - [16] 左晓希, 赵敏凯, 南俊民. 一种锂离子电池用凝胶聚合物电解质及其制备方法[P]. 中国: CN105119012A. 2015-07-16.
  - [17] Zhai P, Yang Z, Wei Y, *et al.* Two-dimensional fluorinated graphene reinforced solid polymer electrolytes for high-performance solid-state lithium batteries[J]. Adv Energy Mater, 2022, 12(42): 2200967.
  - [18] Xu D, Su J, Jin J, *et al.* In situ generated fireproof gel polymer electrolyte with Li 6. 4 Ga 0. 2  $\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  as initiator and ion-conductive filler[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(25): 1900611.
  - [19] Zheng Y, Li X, Li C Y. A novel de-coupling solid polymer electrolyte via semi-interpenetrating network for lithium metal battery [J]. Energy Storage Mater, 2020, 29: 42—51.
  - [20] Zheng Y, Yao Y, Ou J, *et al.* A review of composite solid-state electrolytes for lithium batteries: Fundamentals, key materials and advanced structures [J]. Chem Soc Rev, 2020, 49(23): 8790—8839.
  - [21] Chen G, Zhang F, Zhou Z, *et al.* A flexible dual-ion battery based on PVDF-HFP-modified gel polymer electrolyte with excellent cycling performance and superior rate capability[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(25): 1801219.
  - [22] Chen D, Zhu M, Kang P, *et al.* Self-enhancing gel polymer electrolyte by in situ construction for enabling safe lithium metal battery[J]. Adv Sci, 2021, 9(4): 2103663.
  - [23] Cai X, Ding J, Chi Z, *et al.* Rearrangement of ion transport path on nano-cross-linker for all-solid-state electrolyte with high room temperature ionic conductivity[J]. ACS Nano, 2021, 15(12): 20489—20503.
  - [24] Yu L, Yu L, Liu Q, *et al.* Monolithic task-specific ionogel electrolyte membrane enables high performance solid-state lithium-metal batteries in wide temperature range[J]. Adv Funct Mater, 2021, 32(14): 2110653.
  - [25] Seo J, Lee G, Hur J, *et al.* Mechanically interlocked polymer electrolyte with built in fast molecular shuttles for all solid state lithium batteries[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(44): 2102583.
  - [26] Wang P, Liang S, Chen C, *et al.* Spontaneous construction of nucleophilic carbonyl-containing interphase toward ultrastable zinc-metal anodes[J]. Adv Mater, 2022, 34(33): 2202733.
  - [27] Qu X, Guo Y, Liu X. Highly stretchable and elastic polymer electrolytes with high ionic conductivity and Li-ion transference number for high-rate lithium batteries[J]. Chin J Chem, 2022, 40(21): 2559—2567.
  - [28] Dong W, Ye B, Cai M, *et al.* Superwetable high-voltage  $\text{LiCoO}_2$  for low-temperature lithium ion batteries[J]. ACS Energy Lett, 2023, 8(2): 881—888.
  - [29] Wang H, Song J, Zhang K, *et al.* A strongly complexed solid polymer electrolyte enables a stable solid

state high-voltage lithium metal battery[J]. Energy Environ Sci, 2022, 15(12): 5149–5158.

[30] He Y, Jiang L, Chen T, *et al.* Progressive growth of the solid-electrolyte interphase towards the Si anode interior causes capacity fading[J]. Nat Nanotechnol, 2021, 16(10): 1113–1120.

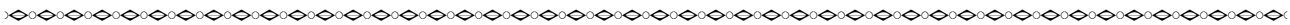
Properties of β-CD modified PVDF-HFP composite polyethylene gel polymer electrolyte

LI Mingye<sup>1</sup>, LI Fan<sup>1</sup>, ZHOU Jingyuan<sup>2</sup>, GUO Hongxia<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;  
2. Jiangsu Beixing New Materials Technology Co., Ltd., Changzhou 213300, China)

**Abstract:** PVDF-HFP/β-CD@PE composite gel polymer electrolyte (PH/β@PE) was prepared by solution casting method, with surfactant treated polyethylene (PE) membrane as substrate, poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) as the modified layer and β-cyclodextrin (β-CD) as an additive. The surface morphology, structure and electrochemical properties of gel polymer electrolyte membrane were characterized by SEM, FTIR, AC impedance and chronoamperometry. The effect of different β-CD amount on the ion transport performance of the electrolyte were investigated. The results indicate that the hydroxyl groups on the surface of β-CD can form hydrogen bonds with polyvinylidene fluoride copolymers, leading to physical cross-linking. Additionally, its macrocyclic structure can effectively immobilize anions as well as promote lithium ion migration. When the mass fraction of β-CD was 5.0%, the prepared PH/β@PE composite gel polymer electrolyte exhibited ion conductivity of  $4.85 \times 10^{-4}$  S/cm, lithium transference number of 0.77, and electrochemical stability window of 5.2 V (*vs* Li<sup>+</sup>/Li). The assembled Li|PH/β@PE-3||LFP battery has a discharge specific capacity of 160.4 mAh/g after 150 cycles.

**Key words:** polyolefin membrane; poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene); β-cyclodextrin; gel polymer electrolyte



天津大学姜忠义团队 Angew:  
磷酸限域于季铵化 COF 通道内助力超稳定/快速无水质子传输!

2025 年 1 月 9 日,天津大学姜忠义教授团队在 Angewandte Chemie International Edition 期刊发表题为“Confining Phosphoric Acid in Quaternized COF Channels for Ultra-stable and Fast Anhydrous Proton Transport”的研究论文,团队成员逢霄为论文第一作者,姜忠义教授为论文通讯作者.

该研究将 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 引入到季铵化共价有机框架膜(QACOFMs)的正电荷纳米通道中,利用强静电相互作用和限域效应,在水合条件下实现卓越的 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 保留.此外,H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>@QACOFMs 中 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(O-H...O<2.7 Å,1 Å=10<sup>-10</sup> m)的氢键长度缩短,以及高度互联的氢键网络,促进了超快速无水质子传输.因此,H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>@QACOFMs 在更宽的温度范围内(60~200 °C)表现出优异的无水质子传输性能,最高质子导电率达到约 379.7 mS/cm(200 °C).

研究人员将 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 掺入到季铵化共价有机框架膜(QACOFMs)中.具体而言,通过相转移聚合合成 QACOF 纳米片,随后在真空辅助下组装成 QACOFMs,并进一步引入 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.通过对季铵盐(QA)基团烷基链长度的精确调节,可以调节局部静电力强度,同时侧链的疏水性和位阻可以同时调控 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 分子在膜中的分布.与传统的聚电解质和 COF 粉末相比,QACOFMs提供了明确的一维通道,构建了源自 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 分子的高度互连的氢键网络.此外,强静电和毛细作用的引入显著稳定了纳米通道中的 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 分子,显著增强了 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的保留能力.强静电相互作用还通过离子对相互作用(QA 基团与 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 之间)促进了质子解离,并将氢键长度缩短至小于 2.7 Å.这些协同效应使 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>@QACOFMs 能够在高温无水条件下实现优异的 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 保留能力和高质子导电性,有效解决了高温质子交换膜燃料电池(HT-PEMFCs)中的关键挑战.