http://pmse.scu.edu.cn

黏弹性对复合固态电解质离子传输行为的影响机制

张振朋，徐郑帅，曹 兰，王庆富
（青岛科技大学 高分子科学与工程学院，山东 青岛 266042）

摘 要：有机/无机复合固态电解质的锂离子传输机理得到了广泛的研究，但无机粒子引入其中对其黏弹行为的影响却少有研究。文中以聚乙烯醇氰乙基醚（PVA-β-CN）为聚合物基体、双三氟甲基磺酰基亚胺锂（LiTFSI）为锂盐、0%~28%锂镧锆钽氧(LLZTO）为无机纳米粒子制备了锂离子电池复合固态电解质PVA-β-CN@LLZTO。首先研究了不同LLZTO含量的PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质结构的变化，在红外光谱中，锂离子与氰基耦合峰2276 cm^{-1}及LiTFSI特征峰位置的偏移证明PVA-β-CN具有优异的锂离子传输能力，与之对应其微观断面结构呈均匀分散随后逐渐出现的聚集现象对应于其离子电导率先升高后降低的变化。研究发现，PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质离子电导率在φ_{LLZTO}=20%达到最大值，对应于离子电导逾渗阈值（φ_l）。在不同LLZTO含量时复合固态电解质的黏弹性测试中，在φ_{LLZTO}≥20%时，储能模量对频率的依赖性减弱，对应于体系的模量逾渗阈值（φ_G）。$\varphi_l \approx \varphi_G$说明复合固态电解质的内部锂离子传输网络对应于填充体系的黏弹渗流网络，当φ接近20%时，修正因子K值出现突增，揭示了离子传输网络的形成与发展。复合体系的黏弹行为为锂离子传输机理研究提供了一种新的思路。

关键词：复合固态电解质；离子电导率；储能模量；黏弹性；锂离子电池
中图分类号：TM912 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）09-0097-07

锂离子电池具有能量密度高、无记忆效应、循环性能好等优点，已被广泛应用于手机、电脑、电动汽车等电子设备。传统的电解液在使用中会发生漏液、短路、爆炸等危险[1]，与液态锂离子电池相比，固态锂离子电池具有更有效的包装、更高的安全性和制造高电压单体的能力等优点[2~5]。目前的固态电解质主要包括无机固态电解质、聚合物固态电解质和有机-无机复合固态电解质三大类。

无机固态电解质具有非常高的离子电导率，但成膜性差且强度较低；聚合物固态电解质容易成膜且柔性好，但室温锂离子电导率低，因此无机固态和聚合物固态电解质单独使用都无法满足电池运行的要求。聚合物电解质中加入填料形成的复合电解质可以有效弥补以上两者的缺点，充分发挥协同效应，被认为是固态电解质的理想选择之一。研究表明，这类复合电解质离子传输机理较为复杂。有研究人员认为在聚合物-无机固态电解质中，锂离子主要沿着陶瓷-聚合物界面传输[6]，也有人认为复合电解质离子导电性的提高主要归因于无机粒子导致的聚合物基质结晶度的降低[7]，但都未考虑黏弹性对锂离子传输行为的影响。然而，黏弹性是聚合物非常重要的结构特性，其对宏观力学和电化学性能的影响不容忽视。

本文选取聚乙烯醇氰乙基醚（PVA-β-CN）为聚合物基体、以锂镧锆钽氧（LLZTO）作为无机纳米粒子制备了锂离子电池复合固态电解质PVA-β-CN@LLZTO，研究了黏弹性变化与离子传输行为的相关性。PVA-β-CN因为优异的柔顺性已经被证实具有良好的室温锂离子传导率[8]，锂镧锆钽氧是目前应用较广的快粒子导体。一般来说，动态流变行为测试不会对聚合物的结构造成损坏，本文用其来研究填料在聚合物中的分散情况，进一步研究了黏

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0193
收稿日期：2022-11-22
基金项目：科技部国际科技援助计划（KY202001016）；山东省高校青年创新人才引进与培养计划（2019）；山东省自然科学基金资助项目（ZR2020QE072）；京博集团教育部产学合作协同育人项目
通讯联系人：王庆富，主要从事固态电池储能高分子材料制备与应用研究，E-mail: wangqf@qust.edu.cn

弹渗流网络与离子导电性能的关联性并初步提出了相关性模型。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

PVA-β-CN：M_w≈1.2×10^5，购自无锡三友化工，在60 ℃真空干燥12 h后备用；LLZTO($Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$)：纯度99.99%，粒径300 nm，购自苏州多多化学科技有限公司；丙酮：购自国药试剂，将丙酮加入活化后的分子筛浸泡24 h后备用。

1.2 PVA-β-CN@LLZTO的制备

将LiTFSI 0.1 g，PVA-β-CN 0.5 g，不同质量分数的LLZTO（4%，6%，8%，10%，12%，16%，18%，20%，24%和26%，选择尽可能小的跨度来降低含量增加所带来的误差）混合分散于6 mL的丙酮中均匀搅拌12 h，再静置12 h，真空60 ℃烘干12 h后备用。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱分析：采用BRUKER VERTEX70红外光谱仪（德国布鲁克公司）分析PVA-β-CN与LiTFSI及LLZTO之间的相互作用。扫描次数为32，分辨率4 cm^{-1}，扫描范围为400~4000 cm^{-1}。

1.3.2 形貌表征：采用扫描电子显微镜（SEM，SEMJSM-7500F，日本电子株式会社）分析LLZTO在PVA-β-CN的分散情况。将电解质膜在低温脆断后将其黏附在导电胶带之上，利用离子溅射镀膜法对样品进行喷金，电子束激发电压为3.0 kV。

1.3.3 黏弹行为分析：采用旋转流变仪（HR20，美国TA公司）频率扫描（0.1~100 rad/s）分析PVA-β-CN@LLZTO体系的黏弹行为。

1.3.4 电化学性能测试：采用电化学工作站（VMP300，法国Bio-Logic）测试交流阻抗。测试的频率范围为100 mHz~ 7 MHz，偏压为10 mV，离子电导率通过式(1)计算

$$\sigma=L/(R\cdot S) \quad (1)$$

式中：L——电解质膜的厚度，cm；R——电阻，Ω；S——电解质膜的面积，cm^2。

1.3.5 热性能分析：采用差示扫描量热仪（DSC，240F1，德国耐驰仪器）分析LLZTO对聚合物体系玻璃化转变温度的影响（测试温度范围为－40~50 ℃，升温速率为10 ℃/min，工作气氛为氮气）；采用热失重分析仪（TG，TG209F1，德国耐驰仪器）分析聚合物体系的热稳定性，判断聚合物电解质的热稳定温度（升温速率为10 ℃/min，测试温度范围为30~600 ℃，工作气氛为氮气）。

2 结果与讨论

2.1 PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质的化学结构

采用红外光谱和拉曼光谱研究了LLZTO及LiTFSI的引入对PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质结构的影响。LiTFSI，PVA-CN及PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质的红外谱图如Fig.1所示。对于LiTFSI，1346 cm^{-1}对应于S=O的伸缩振动，1242 cm^{-1}对应于CF_3的伸缩振动[9]，1059 cm^{-1}对应于S—N—S的伸缩振动。在PVA-β-CN谱图中，1089 cm^{-1}对应于C—O—C的伸缩振动，2249 cm^{-1}对应于C≡N的伸缩振动，在PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质谱图中，出现的新峰2276 cm^{-1}对应于锂离子与氰基的耦合峰[10]，证实了PVA-β-CN具有优异的锂离子传输能力。此外，从谱图中可以看到LLZTO的引入并没有对PVA-β-CN@LLZTO的结构造成影响，说明LLZTO稳定存在于体系内部。

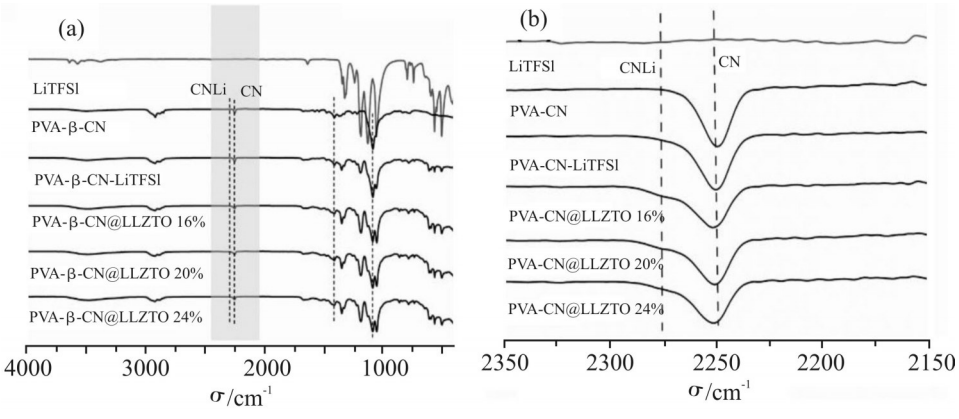


Fig. 1 FT-IR spectra of LiTFSI, PVA-CN and PVA-β-CN@LLZTO

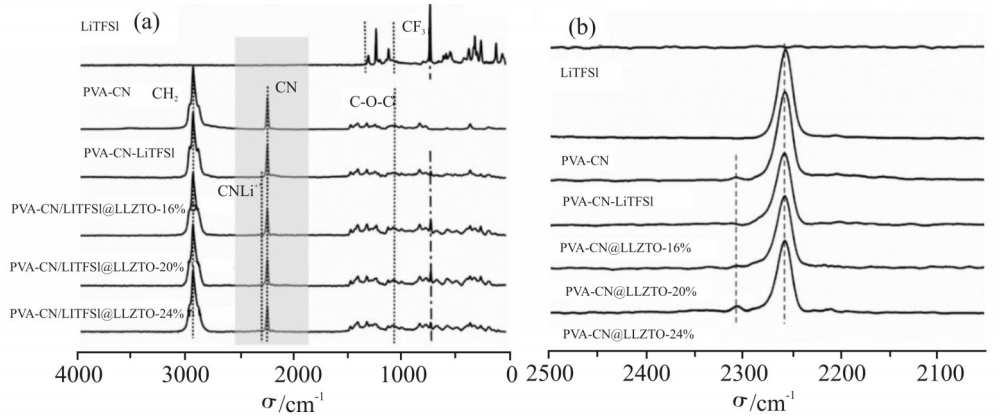


Fig. 2 Raman spectra of LiTFSI, PVA-β-CN and PVA-β-CN@LLZTO

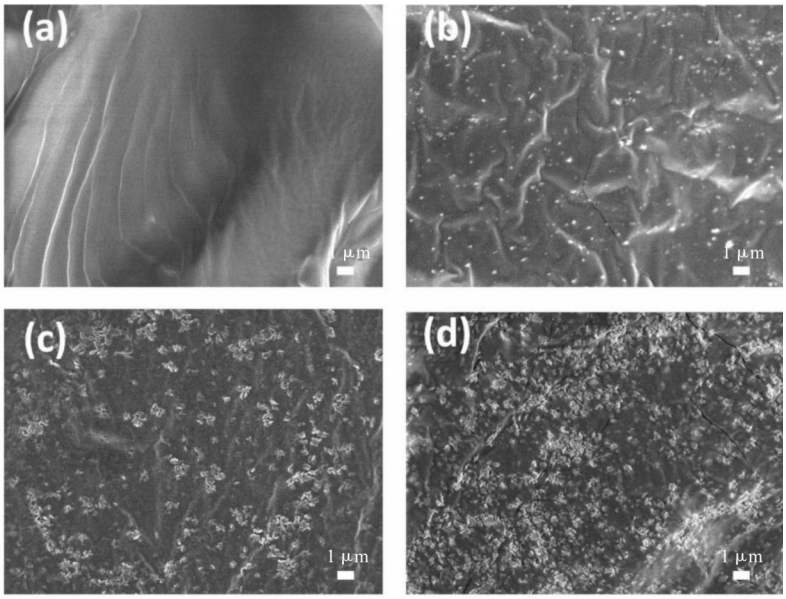


Fig. 3 SEM images of (a) PVA-β-CN, (b) PVA-β-CN@LLZTO-16%, (c) PVA-β-CN@LLZTO-20% and (d) PVA-β-CN@LLZTO-24%

在Fig.2拉曼光谱图中，2939 m^{-1}对应于CH_2的伸缩振动，1067 cm^{-1}对应于C—O—C的伸缩振动，2249 cm^{-1}对应于C≡N的伸缩振动峰。在PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质中均可以观测到上述峰位，值得注意的是，在2310 cm^{-1}出现新的峰位[11]，该峰位归因于PVA-CN的C≡N极性基团与LiTFSI中锂离子的相互耦合作用，再次证实该复合电解质可以实现锂离子的有效传输。

2.2　不同LLZTO含量的PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质的断面形貌

采用SEM观测了LLZTO在PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质中的分散情况，如Fig.3所示。在φ_{LLZTO}=16%时PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质中LLZTO均匀分散，无团聚现象。在φ_{LLZTO}=20%时，由于LLZTO纳米粒子之间的相互作用，在PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质中有团聚现象的产生。在φ_{LLZTO}=24%时出现了大范围的纳米粒子团聚，造成LLZTO与PVA-β-CN相互作用界面比例的降低，将可能导致LLZTO表面的锂离子传输通道减少。因此推测在该复合固态电解质体系中，φ_{LLZTO}=20%是电化学性能最优比例，φ_{LLZTO}>20%将可能导致电化学性能下降，在后续离子电导率测试中证明了上述结论。

2.3　PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质的流变行为

Fig.4(a)表示PVA-β-CN@LLZTO体系中，不同φ_{LLZTO}时G'对ω的依赖性。在高频区时，PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质体系由于时间短内部

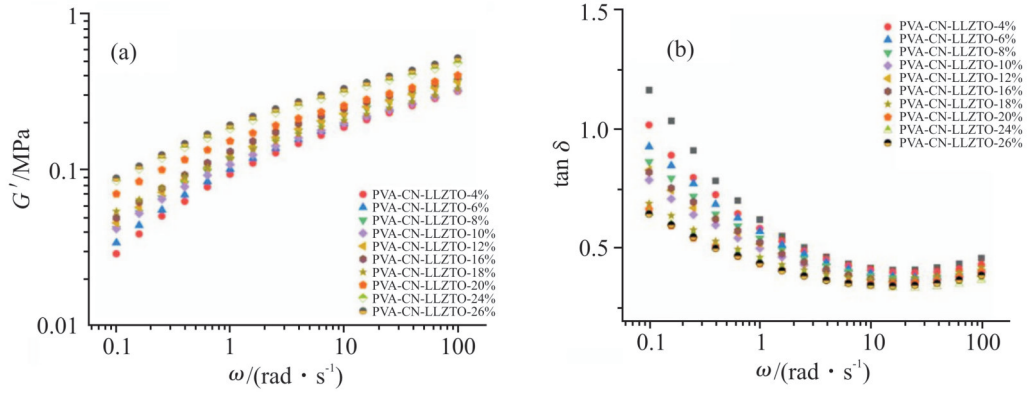


Fig. 4 Rheological frequency scans at 100 °C with different mass fractions of LLZTO

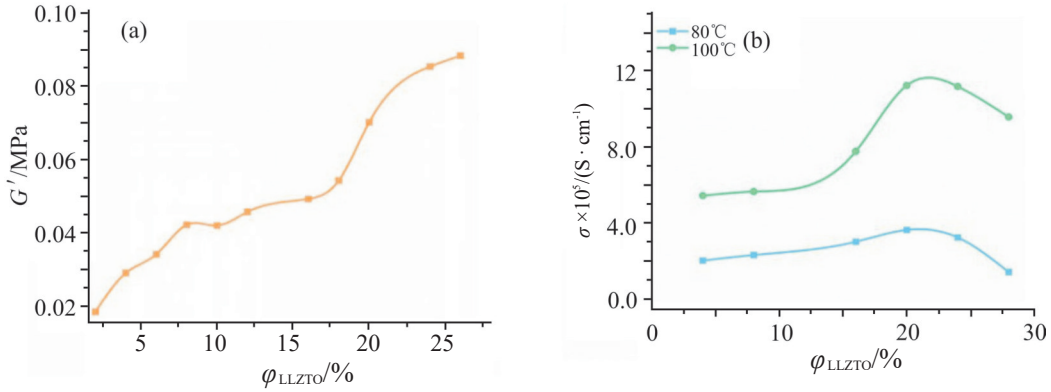


Fig. 5 (a) Storage modulus(*G′*) and (b) ionic conductivity(*σ*) versus LLZTO mass fraction

无法发生松弛；在低频区时，PVA-β-CN@LLZTO复合电解质中可以保证足够的时间使聚合物发生松弛。随着LLZTO的增加，区别于聚合物松弛现象的填料粒子之间的松弛行为得以显现。随着φ_{LLZTO}的增加，*G'*不断升高。在ω=0.1 rad/s时，φ_{LLZTO}=20%体系出现*G'*骤然提高的现象，由0.054 MPa提高至0.070 MPa，体系低频区域*G'*对ω的依赖性明显减弱[12]，对应PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质中发生了微观结构的变化，说明内部结构中LLZTO之间的相互关系逐渐起到了主导作用，可以确定φ_G=20%对应于模量渗流阈值。Fig.4(b)给出了PVA-β-CN@LLZTO中，随φ_{LLZTO}提高tanδ与ω的关系。随着φ_{LLZTO}含量的增加，低频区tanδ降低，当含量继续增加至$\varphi_{LLZTO}\geqslant$18%时，低频区tanδ对φ_{LLZTO}的依懒性减弱，损耗峰有出现的趋势，说明此含量为体系的损耗渗流阈值，且与上述模量渗流阈值相近。

2.4 PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质的黏弹性与离子导电渗流的相关性

Fig.5(a)给出了*G'*随φ_{LLZTO}变化的关系图，可知在φ=20%时G'出现大幅提高，对应于模量渗流阈值。Fig.5(b)给出了PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质离子导电渗流曲线，在低φ_{LLZTO}区域，体系的离子电导率(σ)随φ_{LLZTO}缓慢增加，当φ=20%时，体系σ出现急剧增加，达到峰值，对应于离子导电的渗流阈值(φ_1)；随着φ_{LLZTO}继续增加，由于纳米粒子相互作用使LLZTO进一步聚集，导致σ下降。离子电导率的变化对应于PVA-β-CN@LLZTO内部网络形成的过程，锂离子在复合固态电解质中的传导方式发生了转变，由LLZTO提高体系的链段移动能力致使离子电导率的提高，到LLZTO的大量引入形成导离子通路，锂离子传输能力大大增加，随着填料的聚集造成其比表面积的减小，界面的锂离子传输通路的减少是造成离子电导率下降的原因。综上，在该体系中模量渗流阈值(φ_G)与φ_1相接近，说明黏弹渗流网络与离子导电渗流网络具有一定的一致性。

由Kerner首先提出并由Nielsen加以归纳的通用混合方程在预测填充体系弹性模量、导热率、电导率、介电常数和黏度方面均得到令人满意的结

果[13]。然而其只适用于在低填料含量的条件下，且填料粒子的敏感因子（A）不是固定的，因此提出了修正因子（K）来代替修正后的方程

$$\frac{G'_C}{G'_P}=\frac{1+KB\varphi}{1-\varphi\Psi} \tag{2}$$

$$B=\frac{G'_C/G'_P-1}{G'_C/G'_P+1} \tag{3}$$

$$\Psi=1+\frac{(1+\varphi_m)\varphi}{\varphi^2_m} \tag{4}$$

式中：G'_C,G'_P——分别为复合材料、聚合物基体的储能模量，Pa；φ——填料的体积份数；φ_m——填料的最大堆砌份数，对于无机刚性粒子，B=1，无机刚性球状粒子，φ_m=0.637，而系数K对应于无机粒子的敏感因子的修正因子。

Fig.6(a)是G'_C/G'_P与LLZTO含量的关系，Fig.6(b)给出了K与φ_{LLZTO}的关系曲线，在LLZTO复合固态电解质体系中，当大尺寸的LLZTO填料质量分数（φ_{LLZTO}）在2%~20%范围内，K值以－16.2的斜率不断降低。当φ接近20％时，K值出现突增，揭示了离子传输网络的形成与发展；当φ_{LLZTO}≥20%时，K值继续以－3.15的斜率降低，在一个小范围内发生变化，对应于内部结构逐渐趋于稳定。K值的突变恰好发生在离子渗流突变点所对应φ_{LLZTO}附近，与电渗流与黏弹渗流的关联性具有相近的结论，但是K值变化规律呈现相反的关联关系[13]。离子渗流体系中K值与传统电渗流K值不同的原因主要是，电渗流研究中采用N550炭黑作为导电通路形成基材，其尺寸约50 nm，且聚集态为发达的链枝状结构，和基体间具有较强的相互作用；而在离子渗流体系中采用LLZTO作为导离子介质，粒子尺寸约300 nm，呈现为石榴石结构，该LLZTO陶瓷粒子之间相互作用及与基体之间相互作用，远弱于电渗流体系。

上述结果表明，用式(2~4)可以定性建立离子渗流与黏弹渗流之间的关联，且K值的降低与粒子网络通路搭建密切相关。离子传输与电流传输差异产生的原因以及如何借助K来定量描述离子渗流与黏弹渗流的关联性，将会进一步研究。

2.5　PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质的热性能

为进一步验证离子渗流体系中LLZTO与基体材料间的相互作用，采用差示扫描量热仪分析了

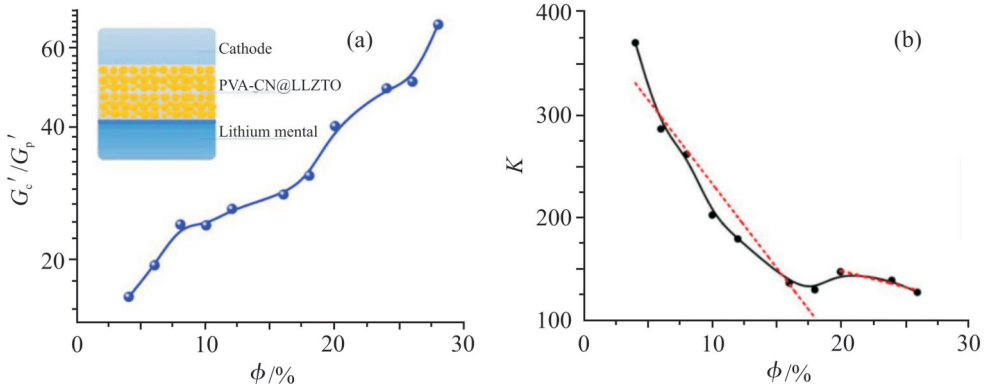


Fig. 6 (a) G'_C/G'_P and (b) K versus LLZTO mass fraction

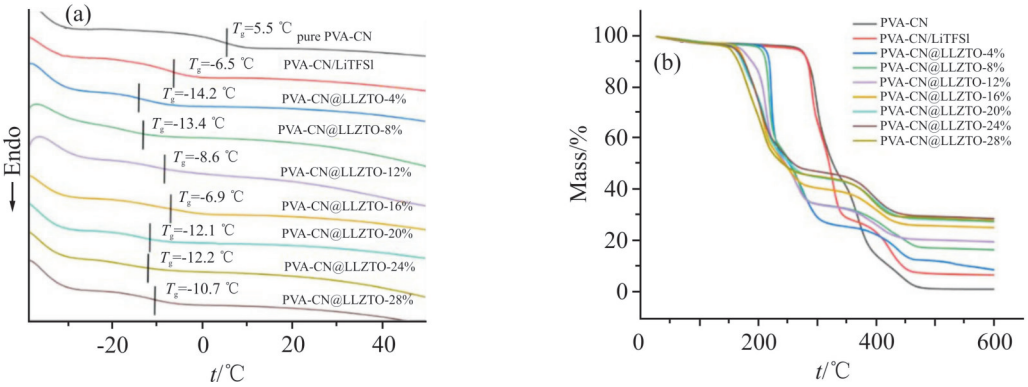


Fig. 7 (a)DSC and (b)TG curves of PVA-β-CN, PVA-β-CN/LiTFSI and PVA-β-CN@LLZTO

PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质的热性能，如Fig.7(a)所示。复配LiTFSI的PVA-β-CN/LiTFSI的玻璃化转变温度（T_g=－6.5 ℃）比PVA-β-CN（T_g=5.5 ℃）降低了11 ℃，说明LiTFSI的引入，与增塑剂作用相似增加了聚合物体系链段的运动能力导致其玻璃化转变温度降低。在φ_{LLZTO}=4%~28%时，可以看到PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质在4%和8%时，其玻璃化转变温度降低到－14.2 ℃和－13.4 ℃，说明LLZTO粒子在PVA-β-CN中起到了增塑的作用，猜测是由于PVA-β-CN与LLZTO的相互作用形成包覆结构增加了链段的运动能力，导致T_g的进一步降低，随着LLZTO质量分数继续增加到12%和16%，LLZTO纳米粒子网络逐步形成，从而在一定程度上阻碍了链段的运动和迁移。随着含量的继续增加，由于LLZTO之间的相互作用造成了粒子团聚从而影响了纳米粒子在PVA-β-CN的分散程度，导致玻璃化转变温度降低。PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质T_g均小于复配LiTFSI的PVA-β-CN/LiTFSI的T_g，说明LLZTO与PVA-β-CN之间的相互作用增加了体系聚合物链段的运动能力，与修正因子K具有对应关系，更利于锂离子传输。

为了进一步分析PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质的热稳定性，对样品进行了热失重分析。从Fig.7(b)中可以看到PVA-β-CN的分解温度在320 ℃，约470 ℃时完全分解。LiTFSI的分解温度大约在350 ℃，说明锂盐具有优异的热稳定性，保证了实际应用中的电化学稳定性。在PVA-β-CN/LiTFSI可以看到2段分解，约350 ℃时，LiTFSI开始分解，470 ℃时完全分解。随着LLZTO的引入，由于LLZTO在与空气的接触中发生了表面钝化生成的Li_2CO_3对聚合物的稳定性造成一定的影响[14]。并且随着LLZTO的引入，PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质黏度逐渐增加，随着温度的升高，聚合物之间的反应程度降低，因此PVA-β-CN@LLZTO的分解温度逐渐下降，但是满足200 ℃时锂离子电池的安全使用。

3 结论

以PVA-CN作为固态电解质的基体和LLZTO制备了PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质，研究了其结构特征和离子电导渗流阈值与模量逾渗阈值的相关性，并得到如下结论。

(1) 通过复合固态电解质结构分析证实，PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质具有优异的锂离子传输能力，LLZTO的逾渗含量为20%，与离子电导率测试结果具有一致性。

(2) PVA-β-CN@LLZTO复合固态电解质的模量渗流阈值（φ_G）与离子导电渗流阈值（φ_1）相同，证实离子电导率提高在复合电解质内部所形成的锂离子导通网络时，聚合物填充体系的内部黏弹渗流网络逐步形成。在此基础上揭示了离子渗流与黏弹渗流之间的关联性，为分析复合固态电解质分散情况以及锂离子传输机理提供了新的思路。

参考文献：

[1] Cheng F, Liang J, Tao Z, *et al*. Functional materials for rechargeable batteries [J]. Advanced Materials, 2011, 23: 1695-1715.

[2] Liu T F, Yuan Y F, Tao X Y, *et al*. Bipolar electrodes for next-generation rechargeable batteries [J]. Advanced Science, 2020, 7: 2001207.

[3] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries [J]. Nature, 2008, 451: 652-657.

[4] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices [J]. Science, 2011 334: 928-935.

[5] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. Nature, 2001,414:359-367.

[6] Wang Z X, Huang J, Cheng L Q. Understanding of effects of nano-Al_2O_3 particles on ionic conductivity of composite polymer electrolytes [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2003, 6: E40-E44.

[7] Croce F, Appetecchi G B, Persi L, *et al*. Nanocomposite polymer electrolytes for lithiumbatteries [J]. Nature, 1998, 394: 456-458.

[8] Zhou D H, Yan B, Cai Q, *et al*. Investigation of cyano resin-based gel polymer electrolyte: in situ gelation mechanism and electrode–electrolyte interfacial fabrication in lithium-ion battery [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2: 20059-20066.

[9] Yu S, Xu Q, Lu X, *et al*. Single-ion-conducting "polymer-in-ceramic" hybrid electrolyte with an intertwined NASICON-type nanofiber skeleton [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13: 61067-60177.

[10] Wang A X, Huang B Y, Huang H, *et al*. Investigation of the position of Li^+ ions in a polyacrylonitrile-based electrolyte by Raman and infrared spectroscopy [J]. Electrochim Acta, 1996, 41: 1443-1446.

[11] Wang Q F, Zhang H B, Zhang J, *et al*. Heat-resistant and rigid-flexible coupling glass-fiber nonwoven supported polymer electrolyte for high-performance lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2015, 157: 191-198.

[12] Gandhi K, Salovey R. Dynamic mechanical behavior of polymers containing carbon black [J]. Polymer Engineering and Science, 1988, 28:877-887.

[13] 郑强, 吴刚, 沈烈, 等. CB/HDPE 导电复合体系中 Kerner-Nielson方程 修正及电渗流与粘弹渗流的相关性 [J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(6): 1186-1188.
Zheng Q, Wu G, Shen L, *et al*. Modification of Kerner-Nielson equation and correlation between electrical percolation and viscoelastic percolation in CB/HDPE conductive composites [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2004, 25(6): 1186-1188.

[14] Chen W P, Duan H, Shi J L, *et al*. Bridging interparticle Li^+ conduction in a soft ceramic oxide electrolyte[J]. Journal of the American Chemical Society,2021, 143: 5717-5726.

Influence Mechanism of Viscoelasticity on Ion Transport Behavior of Composite Solid Electrolyte

Zhenpeng Zhang, Zhengshuai Xu, Lan Cao, Qingfu Wang

(*School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China*)

ABSTRACT: The lithium ion transport mechanism of organic/inorganic composite solid-state electrolytes was widely studied, but the effect of introduced inorganic particles on their viscoelastic behavior was less studied. In this paper, using polyvinyl alcohol cyanoethyl ether (PVA-β-CN) as polymer matrix lithium, bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (LiTFSI) as lithium salt and 0% ~28% lithium lanthanum zirconium tantalum oxygen (LLZTO) as inorganic nanoparticle, composite solid-state electrolytes PVA-β-CN@LLZTO for lithium-ion batteries were prepared. In this paper, the structural changes of PVA-β-CN@LLZTO composite solid-state electrolytes with different LLZTO mass fractions were firstly investigated. In the infrared spectra, the coupling peak of lithium ion and cyanide 2276 cm^{-1} and the shifted position of the characteristic peaks of LiTFSI prove that PVA-β-CN has excellent lithium ion transport ability, which corresponds to its microscopic cross-sectional structure showing a uniform dispersion. The phenomenon of homogeneous dispersion followed by aggregation in microstructure corresponds to the variation of ionic conductivity which increases and then decreases. The ionic conductivity of PVA-β-CN@LLZTO composite electrolytes is found to reach the maximum at φ_{LLZTO}=20%, which corresponds to the ionic conductivity overshoot threshold φ_I. In the dynamic modulus test of the composite electrolytes, at different LLZTO mass fractions, the frequency dependence of storage modulus decreases at $\varphi_{LLZTO}\geqslant$20%, which corresponds to the modulus overshoot threshold φ_G. The over-percolation threshold $\varphi_I\approx\varphi_G$ indicates that the internal lithium ion transport network of the composite solid electrolytes corresponds to the viscoelastic percolation network of the filled systems, and the viscoelastic behavior of composite system provides a new approach for the study of lithium ion transport mechanism.

Keywords: composite solid electrolytes; ionic conductivity; storage modulus; viscoelasticity; lithium-ion batteries