http://pmse.scu.edu.cn

多孔环氧树脂基固体电解质微观结构与性能

孙小巍[1], 刘 帅[1], 叶金蕊[2,3], 雷 琴[2,3], 姬晓龙[2,3]
（1.沈阳建筑大学 材料科学与工程学院，辽宁 沈阳 110168；2. 北京理工大学 宇航学院，北京 100081；
3. 北京理工大学 唐山研究院，河北 唐山 063000）

摘要：文中以聚乙二醇200为制孔剂、双酚A二缩水甘油醚为树脂基体、4,4'-二氨基二环己基甲烷（PACM）和聚醚胺（D230）为固化剂，使用反应诱导相分离法制备了多种多孔环氧树脂，研究了制孔剂比例与固化剂种类对多孔环氧树脂微孔结构的影响。结果表明，随着制孔剂比例增加，PACM体系多孔环氧树脂微孔结构由非贯通圆孔变为由环氧树脂小球连接的贯通结构，而D230体系多孔环氧树脂由独立小孔逐渐发展为三维骨架孔道。D230三维贯通骨架结构更利于制孔剂的去除和离子通道的形成，可在保留较完整树脂骨架的同时获得较高离子电导率（1.81 mS/cm）；而PACM海绵状微孔更容易形成闭合孔道，在制孔剂与树脂质量比超过3:1的情况下可获得较高离子电导率（2.02 mS/cm），但此时微观形貌表现为独立树脂小球，失去力学性能。此外，在制备的树脂固体电解质块体结构中，D230体系在更低的制孔剂比例下（制孔剂与树脂质量比为2:1）测得离子电导率（0.35 mS/cm），表明大厚度条件下，D230体系三维网络结构对比PACM体系圆孔更有利于形成连续离子通道。

关键词：制孔剂；固化剂；多孔环氧树脂；微观形貌
中图分类号：TM912 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）06-0009-08

结构储能材料是一种新型结构功能一体化材料，主要由电极和聚合物固体电解质构成，其中固体电解质既能承担一定的外部载荷，又能为离子传输提供通道，其性能是实现结构储能复合材料多功能化的关键因素[1]。关于聚合物基电解质的研究最早始于电池隔膜的研究。电池隔膜是锂离子电池的重要组成部分，可防止短路，并在充放电期间充当离子传输通道，因此要求隔膜具有良好的尺寸稳定性、高离子电导率、良好的电解质润湿性和均匀的孔结构[2]。虽然隔膜是电池的非活性部件，但其结构和性能对电池的安全性、电化学性能和可重复使用性有重大影响[3]。传统聚烯烃隔膜虽然成本低、电化学性能稳定，但热稳定性差，温度达到或超过隔膜熔点时，隔膜自身会发生大面积收缩或熔融，从而导致电池内部产生热失控或短路现象[4]。聚合物隔膜具有良好的离子电导率、电极与电解质隔膜间的接触内阻低等优点，其基体通常使用一维线型分子链组成的热塑性聚合物，主要包括聚环氧乙烷（PEO）[5]、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）[6]、聚丙烯腈（PAN）[7]及聚偏氟乙烯（PVDF）[8]等。隔膜型聚合物电解质为薄膜结构，力学性能差，不满足作为结构储能复合材料固体电解质的使用要求。环氧树脂相较于传统热塑性树脂具有更高的力学性能与热稳定性，并且黏附性好，固化反应中不产生副产物，是一种有巨大潜力的多孔聚合物基体[9]。树脂基多孔聚合物不仅有作为复合材料基体的属性，更可以作为连续多孔结构骨架为电解质提供离子传输通道，在结构储能复合材料领域拥有巨大潜力。但现有聚合物固体电解质研

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0101
收稿日期：2023-07-23
基金项目：国家自然科学基金资助项目（12172024）
通讯联系人：叶金蕊，主要从事复合材料力学研究，E-mail: yejinrui@bit.edu.cn；
雷琴，主要从事结构功能复合材料研究，E-mail: leiq@bit.edu.cn

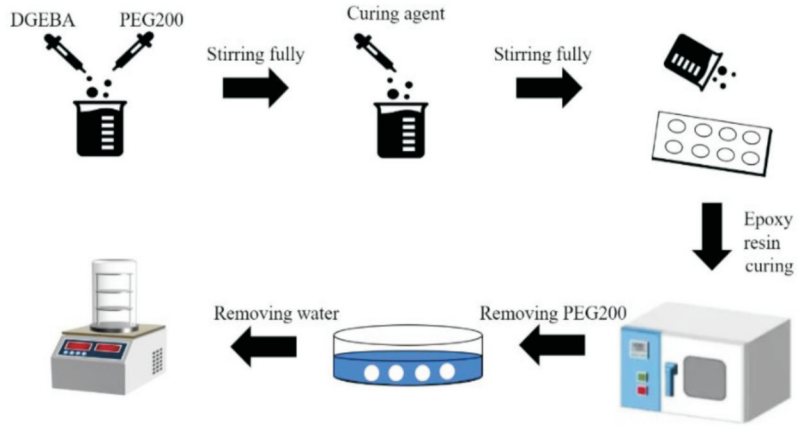


Fig. 1 Preparation process of porous epoxy resin

Tab. 1 Formulation of porous epoxy resin

Sample	*m*(DGEBA)/g	*m*(PEG200)/g	*m*(PACM)/g	*m*(D230)/g
PACM-1	1	1	0.27	
PACM-2	1	2	0.27	
PACM-3	1	3	0.27	
D230-1	1	1		0.3
D230-2	1	2		0.3
D230-3	1	3		0.3

究多集中于电池隔膜技术，连续孔道仅能在较薄厚度下实现，材料本身厚度超过一定范围后孔道均一性差，且容易出现分层，因此开展适用于结构储能复合材料基体、大厚度的多孔环氧树脂固体电解质制备技术至关重要，对结构储能复合材料制备及工程应用有重要意义。

本文采用反应诱导相分离法制备了多孔环氧树脂，其中双酚A二缩水甘油醚（DGEBA）为树脂基体、聚乙二醇200（PEG200）为制孔剂、4,4'-二氨基二环己基甲烷（PACM）和聚醚胺D230为固化剂。通过扫描电子显微镜测试（SEM）、差示扫描量热仪测试（DSC）和热重分析（TGA）方法研究了制孔剂比例与固化剂种类对多孔环氧树脂孔道结构和孔道形貌的影响机制，吸液率与离子电导率测试结果揭示了不同孔结构对固体电解质电化学性能的影响规律，为电池用多孔聚合物隔膜和结构储能复合材料用树脂固体电解质制备提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

双酚A环氧树脂：工业级，购自南亚环氧树脂有限公司；4,4'-二氨基二环己基甲烷（纯度>99%）、聚醚胺D230（分析纯）、聚乙二醇200（分析纯）、碳酸丙烯酯（PC，纯度99%）、三氟甲磺酸锂（LiOTF，纯度>99.5%）：均购自阿拉丁试剂有限公司。

1.2 样品制备

如Fig.1所示，按照Tab.1中的比例将DGEBA和PEG200混合，在60 ℃搅拌30 min，分别加入PACM和D230固化剂后搅拌均匀，使用真空泵进行去泡处理后浇筑在聚四氟乙烯模具上，放入烘箱中按照100 ℃加热2 h，120 ℃加热2 h进行固化。固化脱模后的样品放入去离子水中浸泡24 h去除制孔剂，将带水样品低温冷冻8 h，使用冷冻干燥机冷冻干燥24 h，去除水分后得到多孔环氧树脂样品。

1.3 测试与表征

1.3.1 *扫描电子显微镜表征*：将制备好的多孔环氧树脂试样在液氮中进行脆断处理，暴露其内部孔隙，随后在样品表面镀铂（约5 nm）以增强导电性。采用

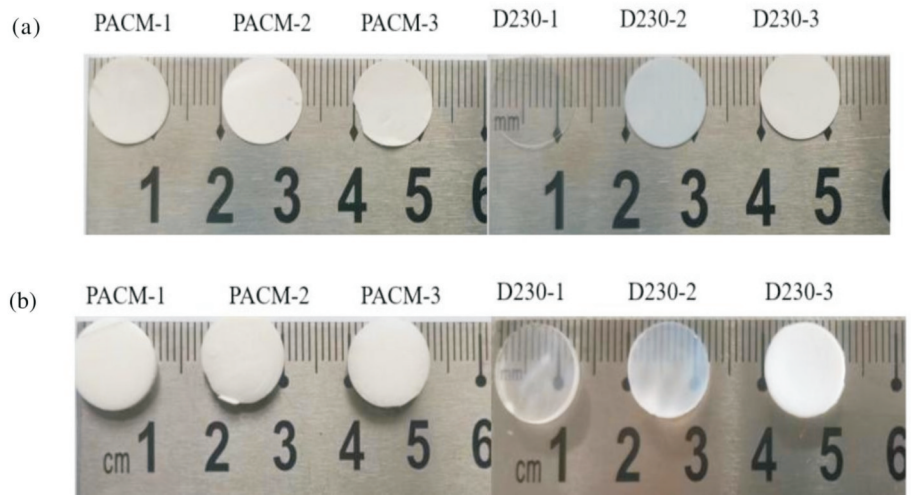


Fig. 2 Photo of porous epoxy resin of PACM and D230 curing agent systems
(a): film; (b): block

Regulus8230（日本Hitachi）场发射扫描电子显微镜对样品断面形貌进行观察。加速电压5 kV，从不同倍数的角度分析其孔隙大小、形状和连通性。

1.3.2 *差示扫描量热仪分析*：称取5~10 mg样品，密封于铝盖穿刺的铝质DSC坩埚中，保护气体为干燥高纯氮气，氮气流量为50 mL/min。随后采用DSC-Q2000（美国TA Instruments）型差示扫描量热仪进行测试，测试温度为25~230 ℃，升温速率为10 ℃/min。

1.3.3 *热重分析*：采用STA200（日本Hitachi）型热重分析仪对样品在N_2氛围中进行热失重分析。测试温度范围为25~600 ℃，升温速率为10 ℃/min。

1.3.4 *力学性能测试*：将多孔环氧树脂剪成10 mm×60 mm规格的长条，采用微机控制电子万能试验机LE3104-H300(力试科学仪器有限公司)以2 mm/min加载速率对试样开展力学性能测试。

1.3.5 *吸液率测试*：首先将多孔树脂在真空干燥箱中干燥至恒量，称取其初始质量为W_0的样品，随后将多孔树脂放入电解液（1 mol/L LiOTF/PC）中浸泡24 h，此时质量为W_1，吸液率（η）可根据式(1)计算得到

$$\eta = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \tag{1}$$

1.3.6 *离子电导率测试*：将多孔环氧树脂置于电解质中浸泡24 h进行活化，然后制成不锈钢/电解质膜/不锈钢阻塞型电池，采用CHI660E（上海辰华仪器有限公司）电化学工作站进行电解质本体阻抗测试。测试参数为交流微扰电压0.1 V、设置频率范围0.1~10^6Hz。离子电导率（σ）可根据式(2)计算得到

$$\sigma = \frac{L}{R_b \cdot A} \tag{2}$$

式中：σ——离子电导率，S/cm；L——电解质厚度，cm；R_b——电解质本体阻抗，Ω；A——电解质与不锈钢接触面积，cm^2。

2　结果与讨论

2.1　多孔环氧树脂形貌分析

Fig.2为PACM和D230固化剂体系多孔环氧树脂薄膜和块体图片。环氧树脂与制孔剂在配置阶段能够混合均匀，形成透明均一溶液；但环氧树脂相对分子质量和交联密度随着固化反应进行而逐渐增加，导致制孔剂在溶液中溶解度下降，进而产生相分离现象，多孔环氧树脂表观颜色由透明转变为乳白色，如Fig.2所示。此外，不同制孔剂比例的PACM试样均呈现白色不透明状，而D230试样中制孔剂比例较高时表观颜色才由透明转变为乳白色，结果表明，PACM体系试样更易产生相分离现象。

Fig.3为不同固化剂体系和不同制孔剂比例的多孔环氧树脂截面扫描电镜图像。从Fig.3中可以看出，当制孔剂与环氧树脂质量比为1:1时（PACM-1），多孔树脂断面呈现非贯通孔且直径较大，如Fig.3(a)所示。这是因为制孔剂添加量较少，在固化过程中被树脂包裹，导致制孔剂无法联通，形成一个个孤立

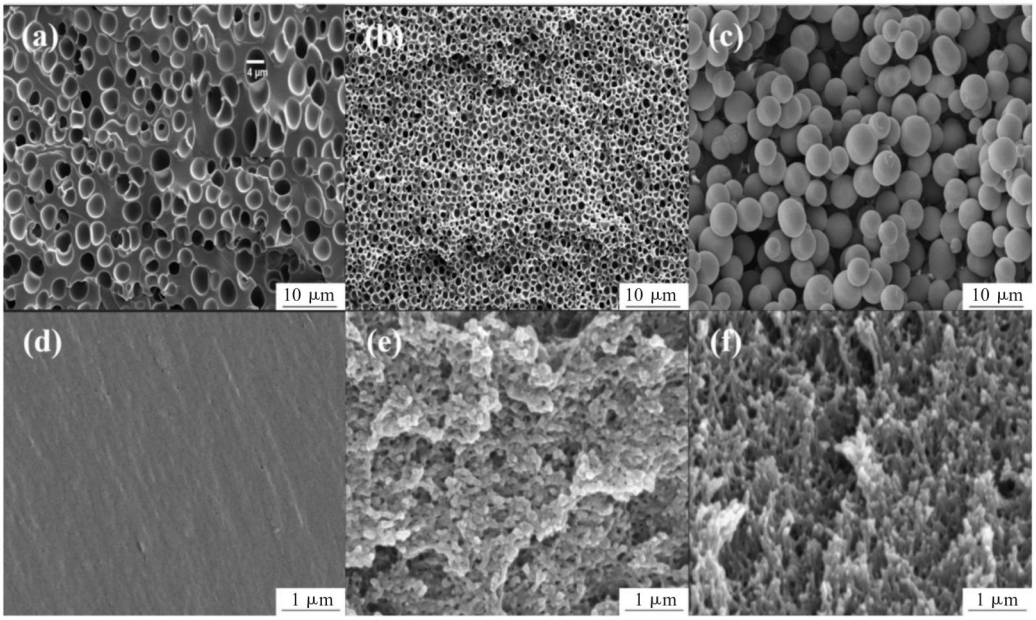


Fig. 3 Images of SEM at porous epoxy resin cross-sections
(a): PACM-1; (b): PACM-2; (c): PACM-3; (d): D230-1; (e): D230-2; (f): D230-3

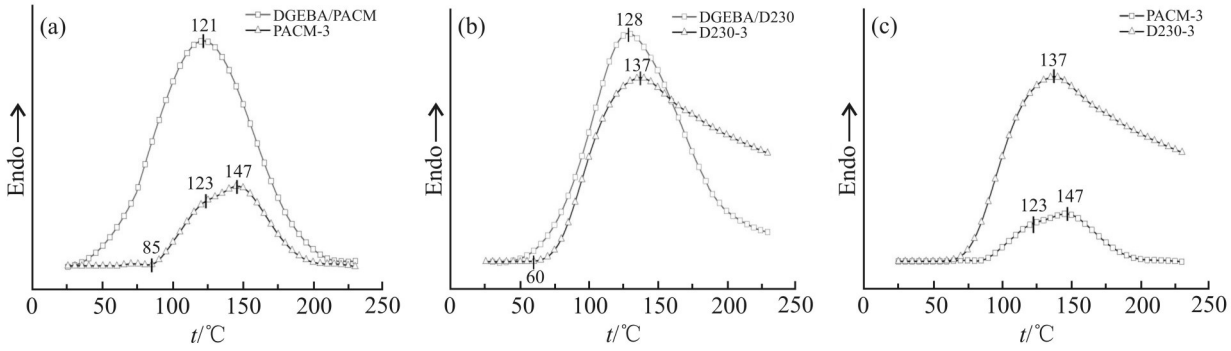


Fig. 4 DSC heat flow-temperature maps for different porous epoxy resin systems
(a): PACM curing agent system; (b): D230 curing agent system; (c): contrast curves of PACM-3/D230-3

的小孔。当制孔剂与环氧树脂的质量比为2:1时(PACM-2),树脂断面形成孔洞数量增加,孔洞孔径减小,但依然存在大量非贯通孔,孔洞结构没有产生明显改变,如Fig.3(b)所示。当制孔剂与环氧树脂的质量比进一步增加至3:1时(PACM-3),固化后的树脂骨架转变为交联的小球结构,微球间存在大量空隙,如Fig.3(c)所示,形成"相反转"。

对于D230体系多孔环氧树脂,当制孔剂与环氧树脂质量比为1:1时(D230-1),断面存在极少量独立微孔,如Fig.3(d)所示。随着制孔剂比例增加至2:1(D230-2),多孔环氧树脂断面出现均匀致密的三维连续孔道;但制孔剂比例进一步增加至3:1(D230-3),"相反转"现象并未发生,反而生成更致密均匀的网络状结构,如Fig.3(e)和Fig.3(f)所示。对比Fig.3可以看到,相同制孔剂比例的多孔环氧树脂微观孔道形貌完全不同,PACM体系多孔环氧树脂所形成的微孔结构大多为圆形大孔,且随着制孔剂比例发生"相反转",而D230体系多孔环氧树脂则表现为介孔结构,表明固化剂体系对相分离存在重要影响。

2.2 非等温DSC分析

为了探究不同固化剂反应速率对树脂相分离的影响,对不同多孔环氧树脂体系开展了非等温DSC测试。Fig.4为升温速率为10 ℃/min时,DGEBA/PACM纯树脂和PACM-3、DGEBA/D230纯树脂和D230-3不同固化剂体系的热流-温度谱图。从Fig.4(a)中可以看出,对于纯的环氧-胺反应体系,

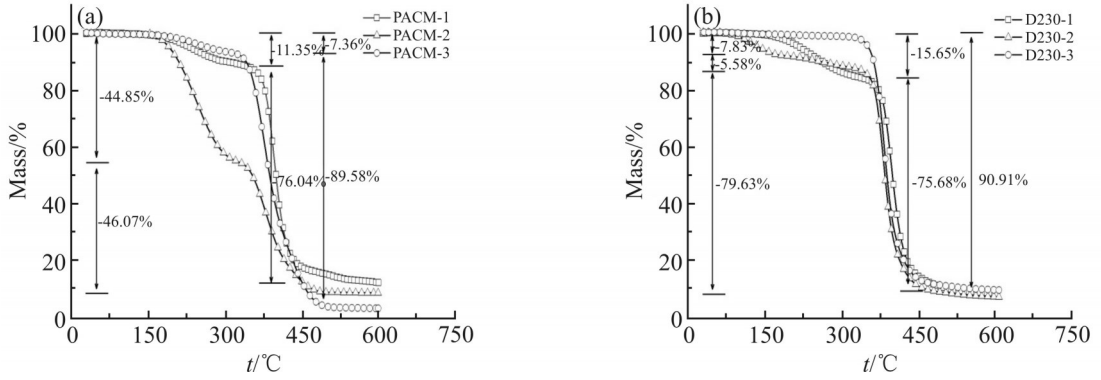


Fig. 5 Thermogravimetric analysis diagramd of different curing agent systems
(a): PACM curing agent system; (b): D230 curing agent system

PACM活性较高,放热曲线上升较早,在121 ℃时出现放热峰;加入制孔剂后,PACM-3固化反应放热峰起始温度大约在85 ℃左右,峰值温度为147 ℃,较PACM纯树脂曲线发生整体右移。然而,D230体系固化反应相对较缓,在60 ℃时放热曲线开始上升,128 ℃时达到峰值;且D230-3固化反应曲线同样发生右移,峰值温度升高。对于含有制孔剂组分的体系中,不同固化剂体系放热峰起始温度和达到峰值的时间都发生了改变。这是因为PEG的加入阻碍了树脂之间的交联移动,使得交联反应放热延迟,峰值向后移动。此外,PACM-3出现了2个放热峰,这可能是因为PACM固化剂活性高,导致固化反应较快,在发生相分离过程中部分组分发生聚集产生富集相,对应第1个峰,之后继续进行交联反应,在整体聚合反应最剧烈时产生第2个峰。

Tsujioka等[10]认为,微观形貌的形成主要由树脂固化速率和与PEG200分相速率二者的竞争关系决定,而制孔剂在不同固化剂体系中的溶解度决定了他们的分相速率。首先,DGEBA和PEG200的溶解度参数分别为9.8和11.3,相近的溶解度参数使得二者可以制备均匀的前驱体溶液,随着固化剂的加入,聚合物链开始形成,PEG200溶解度逐渐下降,直到固化反应完成,除去PEG200留下孔隙得到多孔结构。PACM活性高导致固化反应速率快,树脂固化速率高于PEG200分相速率,得到了树脂包围PEG200的海绵孔结构,当PEG200过量时发生相反转。D230固化反应速率慢,低于PEG200分相速率,聚合缓慢进行,因此有足够的时间促进相分离形成均匀的三维连续骨架。

2.3　热重分析

热稳定性是电池隔膜安全的重要保证,Fig.5展示了不同固化剂体系的热失重分析图。从Fig.5(a)中可以出,PACM体系多孔环氧树脂都存在2个降解阶段,根据样品组分可知多孔树脂中都有一定量的PEG200残留,PEG200的分解温度为220 ℃,DGEBA的分解温度高于300 ℃。因此,热失重曲线中第1阶段的质量损失是由PEG200分解引起的,第2阶段的质量损失是由DGEBA分解引起的。PACM-1第1降解阶段质量损失为11.35%,而PACM-2在第1降解阶段质量损失率达44.85%,表明此样品内存在大量未被水置换的PEG200。这是由于内部存在较多直径小且非贯通的孔结构,使得PEG200难以被置换,如Fig.3(b)所示;而同样存在非贯通孔的PACM-1由于制孔剂比例低,整体被树脂包裹残留相对较少,所以第1降解阶段质量损失率相对较低。PACM-3第1阶段质量损失率为7.36%,此时树脂骨架为微球结构,PEG200为Fig.3(c)中连通的整体相,较易去除,导致残留较少。

然而,D230固化剂体系中D230-1产生了类似PACM体系的2段分解温度。D230-2产生了3段质量损失,第1阶段的质量损失为7.83%,主要来自于试样保存时吸收的水分;第2阶段的质量损失为5.58%,主要来自于PEG200的分解;第3阶段质量损失为79.63%,主要由DGEBA的分解导致。PACM-2在分解PEG200时产生较高质量损失率,而D230-3几乎无PEG200残留,表明贯通的三维网络在去除

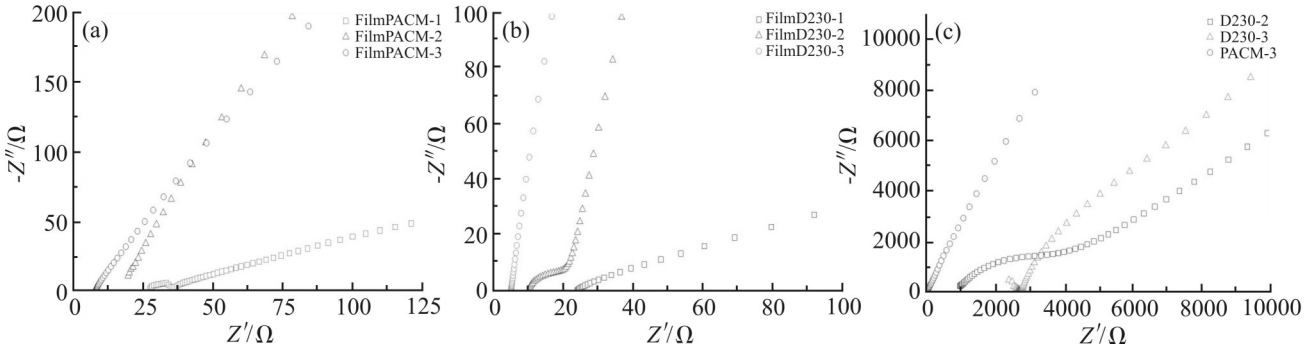


Fig. 6 AC impedance distribution diagram
(a): PACM film; (b): D230 film; (c): PACM/D230 block

Tab. 2 Electro-mechanical properties of porous resin electrolyte

Samples	Film			Block	
	Ion conductivity /(mS·cm^{-1})	Aspiration rate/%	Tensile strength/MPa	Ion conductivity /(mS·cm^{-1})	Aspiration rate/%
PACM-1	0.51	60.5	23.49		30.2
PACM-2	0.86	113.1	7.75		82.3
PACM-3	2.02	210.7		1.8	187.7
D230-1	0.16	40	17.25		41.5
D230-2	0.43	122.7	11.9	0.35	93.6
D230-3	1.81	193.2	4.05	1.3	180.6

PEG200时具有高效性。

2.4 离子电导率分析

将制备好的多孔树脂浸泡在电解液（1 mol/L的LiOTF/PC）中24 h充分活化，随后组装成不锈钢片/多孔聚合物电解质/不锈钢片阻塞型纽扣电池进行测试。Fig.6为PACM和D230体系交流阻抗分布图。如Fig.6(a)所示，随着制孔剂质量比的增加，多孔聚合物薄膜电解质本体阻抗不断减小，其中PACM-3电解质的阻抗值仅为8.1 Ω。通过式(2)计算可知PACM-1的离子电导率为0.51 mS/cm，且有明显的接触电阻；这是由于PACM-1中的非贯通孔影响了不锈钢电极与多孔聚合物中电解液的接触，形成了接触电阻。通过式(2)计算可知PACM-2离子电导率为0.86 mS/cm，但仍受限于其中相当部分的非贯通孔，孔洞利用效率依然较低。通过式(2)计算可知PACM-3离子电导率为2.02 mS/cm，离子电导率的提升是因为相反转结构为电解液的吸收和离子传输提供了空间。通过对制备的多孔环氧树脂薄膜进行拉伸性能测试得到多孔树脂力学强度，如Tab.2所示，可以看到，PACM固化剂体系随着制孔剂比例的增大，多孔树脂力学急速下降，形成PACM-3相反转结构后，虽然离子电导率较高，但此时多孔树脂呈脆性易碎状，几乎无力学强度。

D230体系多孔聚合物薄膜电解质交流阻抗图谱如Fig.6(b)所示。D230-1经电解液活化后仍测得有吸液率，这是因为制孔剂比例比较低，去除制孔剂后虽未能形成明显的可观测孔洞，但仍有少量独立微孔存在，离子电导率仅有0.16 mS/cm。随着制孔剂比例增加，D230-2离子电导率达到0.43 mS/cm，结合SEM图中环氧树脂孔结构，表明贯通的三维孔结构更有利于吸收电解液。此外，D230-3的交流阻抗图谱没有界面阻抗且斜率较高，根据SEM微观图像及吸液率测试结果，表明此比例下内部有均匀介孔孔洞出现，促使电解液较好的响应电化学信号，离子电导率可达到1.81 mS/cm。对制备的多孔环氧树脂薄膜的拉伸性能测试表明，D230固化剂体系随着制孔剂比例增大，多孔树脂力学同样呈下降趋势，但形成的三维连续骨架微观结构较PACM的非贯通圆孔

结构对环氧树脂力学性能保持率较高,在D230-3体系中达到较好离子电导率的同时仍能有4 MPa的拉伸强度。

块体多孔聚合物电解质交流阻抗图谱如Fig.6(c)所示,仅PACM-3离子电导率为1.8 mS/cm,略低于薄膜结构性能,这是由于较大厚度的PACM多孔树脂在低制孔剂时容易形成闭孔结构,无法提供连续离子传输通道。此外,厚度较大时的D230体系离子电导率同样低于薄膜结构电化学性能,且低制孔剂比例下仍可测得离子电导率,D230-2和D230-3离子电导率分别为0.35 mS/cm和1.3 mS/cm,表明D230体系多孔环氧树脂在一定厚度下更容易形成连续的三维网络通道。

3　结论

(1)制孔剂比例对多孔环氧树脂微观形貌有重要影响,随着制孔剂比例增加,PACM体系与D230体系均产生了不同形貌的孔结构。固化反应速率也会影响孔道微观形貌,PACM体系树脂固化速率快,倾向于形成海绵结构,D230体系则倾向于形成三维连续骨架结构。

(2)固体电解质的性能受到厚度的影响,PACM-3体系薄膜试样具有树脂球结构,其特征是高离子电导率和低力学强度;而块体试样由于易形成闭孔结构,离子电导率明显下降。D230体系薄膜与块体均易形成连续骨架结构,在致孔剂含量较低时,如D230-2,离子电导率仍处于可接受范围。

(3)本文明确了制孔剂比例与固化剂种类对多孔树脂微孔结构的影响规律,为制备不同微孔结构的环氧树脂材料提供了技术途径及理论依据,同时为结构储能复合材料用大厚度树脂固体电解质的应用提供了可行性。

参考文献:

[1] Xu Y, Lu W B, Xu G B, *et al.* Structural supercapacitor composites: a review[J]. Composites Science and Technology, 2021, 204: 108636.

[2] Lu W J, Yuan Z Z, Zhao Y Y, *et al*. Porous membranes in secondary battery technologies[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46: 2199-2236.

[3] Arora P, Zhang Z M. Battery separators[J]. Chemical reviews, 2004, 104: 4419-4462.

[4] Yang Y F, Wang W K, Meng G L, *et al.* Function-directed design of battery separators based on microporous polyolefin membranes [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10: 14137-14170.

[5] Mindemark J, Lacey M J, Bowden T, *et al.* Beyond PEO—alternative host materials for Li- conducting solid polymer electrolytes[J]. Progress in Polymer Science, 2018, 81: 114-143.

[6] 黄雪妍, 黄嘉怡, 武健锋, 等. PEO/PPC/Nano TiO-PMMA复合聚合物电解质膜的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(6): 177-180.
Huang X Y, Huang J Y, Wu J F, *et al*. Fabrication and properties of PEO/PPC/Nano TiO- PMMA composite polymer electrolyte[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(6): 177-180.

[7] Jiang M F, Zhang Z Q, Tang B, *et al.* Polymer electrolytes for Li-S batteries: polymeric fundamentals and performance optimization [J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 58: 300-317.

[8] 宁景霞, 李柯, 肖阳, 等.熔融静电纺β-PVDF超细纤维隔膜的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(3): 151-156.
Ning J X, Li K, Xiao Y, *et al.* Preparation and characterization of melt electrospinning β- PVDF microfiber separator[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(3): 151-156.

[9] Liu K, Liu Y Y, Lin D C, *et al*. Materials for lithium-ion battery safety[J]. Science Advances, 2018, 4: eaas9820.

[10] Tsujioka N, Ishizuka N, Tanaka N, *et al.* Well- controlled 3D skeletal epoxy- based monoliths obtained by polymerization induced phase separation[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2008, 46: 3272-3281.

Microstructure and Properties of Porous Epoxy Resin Based Solid Electrolyte

Xiaowei Sun[1], Shuai Liu[1], Jinrui Ye[2,3], Qin Lei[2,3], Xiaolong Ji[2,3]

(*1.School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China;*

2. School of Aerospace Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

3. Tangshan Research Institute, Beijing Institute of Technology, Tangshan 063000, China)

ABSTRACT: A variety of porous epoxy resins were prepared by reaction-induced phase separation method with polyethylene glycol 200 as pore making agent, bisphenol A diglycidyl ether as resin matrix, 4,4'-diaminodicyclohexylmethane (PACM) and polyether amine (D230) as curing agent. The effects of pore making agent ratio and curing agent on the micropore structure of porous epoxy resins were studied. The results show that with the increase of the proportion of pore-making agent, the porous epoxy resin structure of PACM system changes from non-through round holes to through structures connected with epoxy resin pellets, while the porous epoxy resin of D230 system gradually develops from independent pores to three-dimensional skeleton pores. The D230 three-dimensional through skeleton structure is more conducive to the removal of pore-making agents and the formation of ion channels, and obtains higher ionic conductivity (1.81 mS/cm) while retaining more complete resin skeleton. PACM spongy micropores are more likely to form closed pores, and higher ionic conductivity (2.02 mS/cm) can be obtained when the mass ratio of pore-making agent and resin is over 3:1, but at this time, the microscopic morphology is independent resin pellets, and the mechanical properties are lost. In addition, in the prepared resin solid electrolyte block structure, the ionic conductivity of D230 system was measured (0.35 mS/cm) at a lower pore-making agent ratio (mass ratio pore-making agent and resin of 2:1), indicating that the three-dimensional network structure of D230 system is more conducive to the formation of continuous ion channels than that of PACM system under large thickness conditions.

Keywords: pore-making agent; curing agent; porous epoxy resin; micromorphology