一种高离子电导率复合聚合物电解质的 简易热处理制备

汪勋¹, 杨晶晶^{1*}, 邵乐^{2*}, 李娇娇¹, 赵卫峰¹, 马爱洁¹, 张改¹, 陈卫星¹

1. 西安工业大学材料与化工学院, 西安 710021

2. 陕西煤业化工技术有限责任公司, 西安 710005

*通讯作者, E-mail: yangjingjing@xatu.edu.cn; shaole@sxcciti.com

收稿日期: 2018-05-23; 接受日期: 2018-07-16; 网络版发表日期: 2018-09-04

陕西省重点产业创新链项目(编号: 2017ZDCXL-GY-08-03)、西安工业大学校长基金项目(编号: XAGDXJJ18007)和国家自然科学基金青年科学基金(编号: 21501139)资助项目

摘要 固态聚合物电解质是发展柔性全固态锂离子电池的核心, 但是目前室温离子电导率低限制了其应用. 本研究以热聚合方法制备石墨相氮化碳(g-C₃N₄), 并将其与聚氧化乙烯/高氯酸锂(PEO/LiClO₄)共混制备复合聚合物固态电解质. 采用X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描量热仪(DSC)和电化学工作站对复合聚合物电解质膜进行表征. 结果表明, 通过120℃退火-淬冷热处理及复合聚合物电解质内部的相互作用, 可以较大程度抑制PEO的结晶, 从而使该复合聚合物固态电解质膜的离子电导率在25℃时达到 $2.4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, 提高了3个数量级.

关键词 复合聚合物固态电解质, 聚氧化乙烯, 石墨相氮化碳, 离子电导率

1 引言

锂离子电池由于具有高的能量密度、高的工作电压、长的使用寿命、没有记忆效应等优点在便携式设备和电动汽车等诸多领域得到了广泛应用^[1]. 然而, 当前商用的锂离子电池大多采用液态有机电解质, 其具有易挥发、易泄露、易燃烧、易爆炸的缺点, 在使用过程中存在着巨大的安全隐患^[2]. 因而, 采用固态电解质的全固态锂离子电池成为当前的研究热点^[3,4].

全固态锂离子电池的发展, 核心在于固态电解质的研发^[5]. 与液态有机电解质相比, 固态电解质具有安全性高、电化学窗口宽、力学性能好、灵活性强等优点^[6,7].

固态电解质一般分为两类: 一类是聚合物固态电解质, 另一类是固态无机电解质. 与固态无机电解质相比, 聚合物固态电解质具有质轻、易成膜、黏弹性好等优点, 在柔性全固态电池领域更受关注^[8]. 已报道的聚合物固态电解质(solid state polymer electrolytes, SPEs)体系中, 聚氧化乙烯(PEO)由于具有较高的介电常数、与Li⁺良好的络合能力以及环境友好等优势, 是目前研究最多、工业化前景最好的聚合物固态电解质^[9]. 但是PEO具有室温下结晶度高, 室温离子电导率低(约为 $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$)的缺点, 不能满足锂离子电池电解质的实际工业需求^[10,11]. 为获得离子电导率高、电化学性能好, 同时兼具优良力学性能及柔性的PEO聚合

引用格式: Wang X, Yang J, Shao L, Li J, Zhao W, Ma A, Zhang G, Chen W. A facile preparation of composite polymer electrolyte with high ionic conductivity by thermal treatment. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 360–367, doi: 10.1360/N032018-00121

物电解质, 研究者报道了诸多的化学或物理改性方法^[11]. 其中, 通过多相复合、以无机非离子导体粒子及无机固态电解质为填料得到的复合聚合物电解质, 兼具聚合物与无机填料两种材料的优点, 是目前极具研究前景的电解质材料. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所利用硫化物无机快离子导体 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)、琥珀腈(SN)与PEO形成PEO-LiTFSI-1% LGPS-10% SN复合聚合物电解质, 该复合体系在室温下的最高离子电导率为 $9.1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ^[12]. 余桂华等^[13]报道以具有三维微-纳结构的水凝胶为前驱体, 合成了具有三维纳米结构的钛酸镧锂(LLTO)固态电解质, 再将聚氧化乙烯(PEO)填入到框架的空隙中, 形成了有机-无机复合柔性固态电解质, 其室温离子电导率为 $8.8 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. 但是, 所涉及复合聚合物电解质膜的制备过程条件苛刻, 成膜工艺繁琐.

石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)纳米片是一种具有大的比表面积和具有路易斯酸性表面的二维纳米材料. 其片层以三嗪环或七嗪环为基本结构单元, 环之间通过末端的N原子相连, 形成一层无限扩展的平面, 被认为是一种高氮掺杂量的石墨烯, 在电化学储能领域具有较大的应用潜能^[14]. Hu等^[15]报道利用球形多孔的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与二乙二醇二甲醚作溶剂的双三氟甲烷磺酰亚胺锂盐混合, 得到了一种浆状固态电解质, 其组装的锂离子电池在120圈后容量高达 6 mA h cm^{-2} . 但是, 目前 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 作为PEO基聚合物电解质填料的研究鲜有报道. 本文制备了纳米片状的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 并将其作为填料与PEO/ LiClO_4 体系进行溶液共混制备PEO/ LiClO_4 / $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合聚合物固态电解质. 采用一种便捷的热处理方法控制体系中PEO的结晶行为, 制备得到了高室温离子电导率的复合聚合物电解质膜. 并利用多种手段、从不同尺度对其进行表征, 研究了填料 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及热处理过程对复合聚合物电解质膜性能的影响机制.

2 实验部分

2.1 主要原料

尿素(AR级), 购于天津大茂化学试剂厂(中国); 乙腈(AR级), 购于天津大茂化学试剂厂(中国); 无水高氯酸锂(LiClO_4 , AR级), 购于阿拉丁(中国); PEO ($M_w = 6.0 \times 10^5$), 购于阿法埃莎(美国)化学有限公司.

2.2 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的制备

取20 g尿素置于100 mL的加盖坩埚中, 在马弗炉中以 3°C min^{-1} 的升温速率加热到 580°C , 保温4 h, 待马弗炉的温度自然降至室温后, 从坩埚中收集得到淡黄色的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品^[16].

2.3 PEO/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合聚合物电解质的制备

首先, 将蓬松的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末在乙腈溶剂中超声分散. 然后, 将一定比例的PEO和 LiClO_4 ($[\text{EO}]/[\text{Li}] = 15:1$)溶解在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的悬浮液中, 其中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 占PEO质量的10%, 磁力搅拌24 h. 最后, 将混合均匀的溶液浇注到自制的聚四氟乙烯模具中, 在 40°C 真空干燥箱中干燥48 h, 得到PEO/ LiClO_4 / $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合聚合物固态电解质膜. 电解质膜厚度由数显螺旋测微器测得, 并控制在 $100 \mu\text{m}$ 左右, 命名为PLCN. 将上述所得复合聚合物电解质膜在 120°C (高于PEO的熔点)真空干燥箱中退火2 h后淬冷至室温, 得到热处理过的PEO/ LiClO_4 / $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合聚合物电解质膜, 命名为PLCN-120T. 作为对比, 同时也制备了相同组成的PEO/ LiClO_4 聚合物电解质膜, 并对其进行了相同 120°C 退火2 h后淬冷的热处理, 记为PEO/ LiClO_4 -120T.

2.4 测试与表征

X射线衍射(XRD)分析采用日本岛津公司XRD-6000 (Cu靶, 管电压40 kV, 管电流30 mA), 扫描范围为 $5^\circ \sim 50^\circ$, 扫描速率为 4° min^{-1} . 采用德国布鲁克科技有限公司的VERTEX70型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 配备美国Harrick公司的Access ATRTM附件进行FTIR-ATR分析, 分辨率为 2 cm^{-1} , 扫描次数为128次. 利用美国FEI公司生产的Nova Nano SEM 450扫描电子显微镜来观察样品形貌. 采用瑞士Mettler公司的DSC823e差示扫描量热仪、TGA/DSC1联用仪进行热分析. 交流阻抗测试采用美国普林斯顿的PARSTAT 4000型电化学工作站, 并配备实验室用控温箱. 将复合聚合物固态电解质膜夹在两个不锈钢电极(直径为16.2 mm, 面积为 206.015 mm^2)之间组成阻塞电池, 在10 Hz~500 kHz范围内测试, 所加电压为10 mV. 通过下式计算得到样品的电导率:

$$\sigma = \frac{d}{R_b S}$$

式中 σ 为电解质的本体阻抗大小, d 为电解质膜的厚度, R_b 为交流阻抗测试中电解质膜的本体阻抗值, S 指电解质与电极之间的有效接触面积, 在本研究中即为不锈钢电极片的面积。

3 结果与讨论

3.1 g-C₃N₄的表征

图1为所制备的g-C₃N₄样品的XRD图谱, 由图可以看出样品分别在 $2\theta=13.1^\circ$ 和 27.5° 出现了两个特征衍射峰, 分别对应着g-C₃N₄内堆积的(100)晶面和层间堆积的(002)晶面^[17]。进一步, 通过Bragg方程计算得到所制备的g-C₃N₄层间距约为0.32 nm。

图2为g-C₃N₄样品的扫描电子显微镜(SEM)图, 从图中可以看出所制备的g-C₃N₄为纳米片形貌, 且纳米

图1 所制备g-C₃N₄样品的XRD图谱
Figure 1 The XRD curve of g-C₃N₄ sample.

图2 所制备g-C₃N₄样品的SEM图
Figure 2 The SEM image of g-C₃N₄ sample.

片自组装堆叠形成多孔结构, 孔道尺寸为1~2 μm。样品中孔结构的形成主要由热聚合过程中大量逸出的氨气造成^[18]。并且, 这一多孔结构可能限制其内部PEO分子链的有序折叠, 抑制PEO的结晶。

图3为g-C₃N₄样品的热重分析(TGA)曲线。从图中可以看出g-C₃N₄样品的热解温度为450℃, 在30~450℃之间, 质量几乎没有变化, 这一结果说明所制备的g-C₃N₄样品具有良好的热稳性, 有助于保证复合聚合物固态电解质膜的耐高温性能。

3.2 PEO/g-C₃N₄复合聚合物电解质的表征

图4为不同聚合物固态电解质膜的离子电导率随温度变化的曲线图。由图4(A)可得, 聚合物固态电解质膜的离子电导率随温度的升高而升高, 并且填料g-C₃N₄的加入以及高温退火-淬冷处理可以提高电解质膜的离子电导率, 见表1。例如, PEO/LiClO₄固态聚合物电解质膜室温离子电导率为 $3.3 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$, 但是经高温退火-淬冷处理后PEO/LiClO₄-120T聚合物电解质膜的室温离子电导率为 $3.6 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$, 室温离子电导率提高一个数量级。当掺入g-C₃N₄后, PLCN与PLCN-120T的室温离子电导率进一步提升, 分别为 8.3×10^{-7} 与 $2.4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, 即复合聚合物电解质膜经120℃退火-淬冷处理后, 其室温离子电导率提高了2个数量级。并且, 该复合聚合物电解质膜的离子电导率在80℃时接近 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 。

由于PEO聚合物电解质中, 锂离子的传输是通过与PEO分子链中的醚氧键络合配位, 在电场作用下通过高分子网络中PEO分子链、链段的运动实现跃迁

图3 所制备g-C₃N₄样品的TGA曲线, 升温速率10℃/min
Figure 3 The TGA curve of g-C₃N₄ sample with a heating rate of 10℃ min⁻¹.

图 4 (A) 不同聚合物固态电解质膜的离子电导率随温度变化的曲线图。(a) PEO/LiClO₄; (b) PEO/LiClO₄-120T; (c) PLCN; (d) PLCN-120T. (B) PLCN-120T 样品室温离子电导率随时间变化的曲线图

Figure 4 (A) Arrhenius plots for the ionic conductivities of solid polymer electrolyte membranes with various composition and thermal treatment. (a) PEO/LiClO₄; (b) PEO/LiClO₄-120T; (c) PLCN; (d) PLCN-120T. (B) Change of the ionic conductivity of PLCN-120T at room temperature over time.

的。而且, 无定形态 PEO 分子链的运动能力高于结晶态的运动能力。因此, g-C₃N₄ 的引入, 一方面其内部的 N 原子可能与锂离子发生配位促进锂盐的解离; 另一方面其端基 -NH₂ 也可能与 PEO 分子链间发生氢键相互

表 1 电解质膜在不同温度条件下的离子电导率

Table 1 Ionic conductivity of electrolyte membrane at different temperature conditions

	离子电导率 (S cm ⁻¹)					
	25°C	50°C	60°C	80°C	100°C	120°C
PEO-LiClO ₄	3.3×10^{-8}	1.2×10^{-6}	1.5×10^{-5}	1.2×10^{-4}	2.7×10^{-4}	5.8×10^{-4}
PEO-LiClO ₄ -120T	3.6×10^{-7}	5.3×10^{-6}	3.1×10^{-5}	1.5×10^{-4}	3.2×10^{-4}	6.3×10^{-4}
PLCN	8.3×10^{-7}	1.8×10^{-5}	7.1×10^{-5}	3.6×10^{-4}	7.2×10^{-4}	1.4×10^{-3}
PLCN-120T	2.4×10^{-5}	1.4×10^{-4}	3.6×10^{-4}	9.7×10^{-4}	2.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}

作用, 抑制 PEO 分子链的规则折叠排列。并且 g-C₃N₄ 的多孔结构还可以作为 PEO 分子链结晶的硬受限壁垒, 达到抑制 PEO 结晶, 提高聚合物电解质膜的锂离子输运能力的目的。此外, 将聚合物电解质膜样品在高于 PEO 熔点退火后淬冷处理, 使得体系中 PEO 分子链结晶过程中结晶的生长速率被抑制, 会直接降低其结晶度, 这有助于提高聚合物电解质膜体系中 PEO 分子链的运动能力, 使得复合聚合物电解质膜的锂离子传输能力得到进一步提高。这一分析进一步通过差示扫描量热 (DSC) 以及 XRD 进行了验证。

另一方面, 如图 4(B) 所示, 经过高温退火-淬冷处理的复合聚合物电解质膜的室温离子电导率有一定的稳定性, 样品室温离子电导率在放置 30 d 后仍可以达到 1.74×10^{-5} S cm⁻¹。

为了研究复合聚合物固态电解质膜中各组元间的相互作用, 利用 FTIR-ATR 从分子尺度上进行分析, 结果如图 5 所示。PEO 分子链中 C-O-C 键的振动吸收峰出现在约 1092 cm⁻¹ 位置; 623 cm⁻¹ 位置的吸收峰则对应 LiClO₄ 中游离 ClO₄⁻ 的振动吸收峰^[19,20]。由图 5 可得, 随填料 g-C₃N₄ 的加入以及高温退火-淬冷热处理, 复合聚合物固态电解质膜在 623 cm⁻¹ 处吸收峰强度逐渐增强, 表明体系中锂盐的解离程度逐渐增加, 可能原因是 g-C₃N₄ 表面的 -NH₂ 与 LiClO₄ 发生相互作用, 促进其解离。此外, 对比图 5(a)、(b) 与 (c) 中 C-O-C 键的振动吸收峰吸收强度, A_{1092}/A_{623} 从 1.45、1.57 增加至 1.87; 说明体系中 g-C₃N₄ 与 PEO 的相互作用促使 PEO 在膜表面富集; 进一步经高温退火-淬冷热处理后, 复合聚合物电解质膜表面 PEO 含量进一步增加。

固态聚合物电解质膜 DSC 曲线如图 6 所示。从图中可看出, 纯 PEO 膜中 PEO 的熔融峰值约为 66.6°C; 而 PEO 的熔点在 PEO-LiClO₄ 固态聚合物电解质膜、PEO-LiClO₄-120T 固态聚合物电解质膜、PLCN 以及

图5 聚合物固态电解质膜的FTIR-ATR图谱。(a) PEO-LiClO₄; (b) PLCN; (c) PLCN-120T (网络版彩图)

Figure 5 FTIR-ATR curves of solid polymer electrolyte membranes with various composition and thermal treatment. (a) PEO-LiClO₄; (b) PLCN; (c) PLCN-120T (color online).

图6 不同固态聚合物电解质膜的DSC曲线。(a) PEO; (b) PEO/LiClO₄; (c) PEO/LiClO₄-120T; (d) PLCN; (e) PLCN-120T. 升温速率为10 °C min⁻¹

Figure 6 DSC curves of PEO and solid polymer electrolyte membranes with various composition and thermal treatment. (a) PEO; (b) PEO/LiClO₄; (c) PEO/LiClO₄-120T; (d) PLCN; (e) PLCN-120T. Heating rate is 10 °C min⁻¹

PLCN-120T样品中则分别为56.9、51.9、52.2及47.9 °C, 熔融峰逐渐向低温迁移。这表明PEO分子链与锂盐的络合配位以及与填料g-C₃N₄间的相互作用会抑制体系中PEO的结晶。进一步, 由图6可知, 单组分PEO膜中PEO的熔融峰曲线较尖锐、峰宽窄; 而在聚合物固态电解质膜中PEO的熔融峰变宽, 尤其在PLCN-120T高温退火-淬冷样品中PEO的熔融峰最宽, 表明体系中存在片晶厚度分布较宽的PEO结晶。对不同样品中PEO的结晶度进行分析, 结果见表2 (PEO的平衡熔融焓 ΔH_m^0 为197 J g⁻¹)。由表2可得, 随着体系中PEO与

其他组分相互作用程度的加强, 其结晶度逐渐降低, 从54%降至14%。并且通过高温退火-淬冷处理PEO的结晶度被进一步降低, 在PLCN-120T样品中PEO的结晶度仅8%。这一结果说明, 填料g-C₃N₄的加入可以抑制PEO的结晶, 结合适当的热处理控制, 可以较好地实现复合聚合物电解质体系中PEO结晶的抑制。

进一步利用XRD对不同聚合物固态电解质中PEO的结晶进行研究, 结果如图7所示。在 $2\theta=19^\circ$ 和 23° 处, 4种聚合物固态电解质膜均表现出明显的衍射峰, 分别归属为PEO结晶(120)晶面, (132)/(032)/(212)/(112)多个重叠晶面的特征衍射峰^[21]。但是, 对比图7(a)、(b)与(c)可知, 随着LiClO₄和g-C₃N₄的加入, PEO结晶的特征衍射峰强度逐渐降低, 说明体系中PEO的结晶完善程度降低。这主要是由于LiClO₄与PEO间的络合作用以及g-C₃N₄对PEO结晶的限制作用会抑制体系中PEO的结晶。此外, 如图7(d)所示, 在PLCN经高温退火-淬冷处理后所得的PLCN-120T样品中, PEO的特征结晶衍射峰降至最低, 无定形态的“馒头峰”占主导, 说明经过热处理后样品中PEO的结晶被极大程度地抑制, 与DSC结果相吻合。以上结果表明, 通过高温退火-淬冷热处理可以进一步控制体系中PEO的结晶过程, 达到进一步抑制PEO结晶的目的。

此外, 对复合聚合物固态电解质膜的形貌也进行了研究, 结果如图8所示。图8(a~c)为聚合物固态电解质膜表面形貌的光学显微镜结果。从图中可以看出, 在PEO/LiClO₄聚合物电解质膜中PEO的结晶能力较强, 球晶尺寸较大直径可达约100 μm (图8(a)中箭头所示); 当g-C₃N₄掺入后, PLCN聚合物固态电解质膜中PEO的结晶成核较多, 球晶尺寸减小且不完善, 球晶直径约为30 μm (图8(b)中箭头所示); 当复合聚合物固

表2 电解质膜的 T_m 、 ΔH_m 和 X_c ^{a)}

Table 2 T_m , ΔH_m , and X_c of the electrolyte membrane

	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	X_c (%)
PEO	66.64	106.22	54
PEO/LiClO ₄	56.86	51.34	26
PEO/LiClO ₄ -120T	51.87	37.99	19
PLCN	52.21	27.45	14
PLCN-120T	47.92	16.13	8

a) T_m 表示样品中PEO的熔点(熔融峰值); ΔH_m 表示样品中PEO的熔融焓; X_c 表示样品中PEO的结晶度, $X_c = \text{样品中PEO的熔融焓} (\Delta H_m) / \text{PEO的平衡熔融焓} (\Delta H_m^0) \times 100\%$

图 7 PEO膜及聚合物固态电解质膜的XRD谱图. (a) PEO; (b) PEO-LiClO₄; (c) PLCN; (d) PLCN-120T

Figure 7 XRD patterns of PEO and solid polymer electrolyte membranes with various composition and thermal treatment. (a) PEO; (b) PEO-LiClO₄; (c) PLCN; (d) PLCN-120T.

态电解质膜经过高温退火-淬冷热处理后(PLCN-120T), 样品中观察不到明显的PEO结晶(图8(c)). 进一步, 聚合物固态电解质膜的表面形貌SEM结果如图8(d~f)所示. 由图可以看出, 复合聚合物电解质膜表面平整, g-C₃N₄填料分散均匀、无团聚现象. 同时, 电解质膜中PEO的结晶形貌结果与光学显微镜一致, 即随着填料g-C₃N₄的加入, 以及热处理过程可以将体系中PEO的结晶进行较大程度的抑制, 即提高体系中无定形态PEO分子链的含量, 达到锂离子输运能力的提高.

对不同热处理过程的复合聚合物固电解质膜(PLCN与PLCN-120T)的FTIR-ATR、DSC、XRD以及形貌表征结果表明, 体系中g-C₃N₄的端-NH₂基团可以分别与LiClO₄以及PEO分子链间发生配合与氢键相互作用, 从而促进体系中锂盐的解离, 抑制PEO分子链的规则折叠结晶. 同时PEO分子链可以进入g-C₃N₄的孔状结构中, 发生受限结晶, 使复合体系中PEO的结晶度进一步降低. 而通过高温退火-淬冷处理的复合聚合物电解质膜(PLCN-120T)中PEO的结晶过程受温度的影响会进一步被抑制, 最终PEO分子链基本上以无定形态存在, 使得电解质膜的锂离子传输性能得到提高, 在25℃可以达到 $2.35 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. 这一通过控制热处理以及复合体系内部相互作用, 达到提高聚合物固态

图 8 聚合物固态电解质膜的反射光学显微镜(OM)照片((a) PEO-LiClO₄; (b) PLCN; (c) PLCN-120T)与电解质膜的SEM照片((d) PEO-LiClO₄; (e) PLCN; (f) PLCN-120T)

Figure 8 Reflective OM images ((a) PEO-LiClO₄; (b) PLCN; (c) PLCN-120T) and SEM images ((d) PEO-LiClO₄; (e) PLCN; (f) PLCN-120T) of solid polymer electrolyte membranes.

电解质锂离子电导率的基本过程如模型图(图9)所示。

4 结论

为获得高室温离子电导率的聚合物固态电解质膜, 本文用热聚合制备了纳米片形貌的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 并利用其作为填料与PEO/ LiClO_4 形成复合聚合物固态电解质。采用一种简便的高温退火-淬冷的热处理方法, 将复合聚合物固态电解质膜的室温离子电导率增加了3个数量级, 达到 $2.4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 。同时, 复合聚合物固态电解质膜的离子电导率在 80°C 接近 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, 实现了性能的显著提高。

图9 PLCN与PLCN-120T的内部结构模型图(网络版彩图)
Figure 9 The structure schematic diagram of PLCN and PLCN-120T (color online).

参考文献

- Goodenough JB, Park KS. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 1167–1176
- Zhao JB, Liu B, Zhang P. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 18–30 (in Chinese) [赵金保, 刘波, 张鹏. 中国科学: 化学, 2018, 48: 18–30]
- Sun C, Liu J, Gong Y, Wilkinson DP, Zhang J. *Nano Energy*, 2017, 33: 363–386
- Fan L, Wei S, Li S, Li Q, Lu Y. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1702657
- Du AB, Chai JC, Zhang JJ, Liu ZH, Cui GL. *Energy Storage Sci Tech*, 2016, 5: 627–648 (in Chinese) [杜奥冰, 柴敬超, 张建军, 刘志宏, 崔光磊. 储能科学与技术, 2016, 5: 627–648]
- Yang C, Fu K, Zhang Y, Hitz E, Hu L. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701169
- Kwon SJ, Kim DG, Shim J, Lee JH, Baik JH, Lee JC. *Polymer*, 2014, 55: 2799–2808
- Arya A, Sadiq M, Sharma AL. *Ionics*, 2017, 10: 1–25
- Armand MB. *Annu Rev Mater Sci*, 1986, 16: 245–261
- Chen S, Wang J, Zhang Z, Wu L, Yao L, Wei Z, Deng Y, Xie D, Yao X, Xu X. *J Power Sources*, 2018, 387: 72–80
- Xue Z, He D, Xie X. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 19218–19253
- Chen B, Huang Z, Chen X, Zhao Y, Xu Q, Long P, Chen S, Xu X. *Electrochim Acta*, 2016, 210: 905–914
- Bae J, Li Y, Zhang J, Zhou X, Zhao F, Shi Y, Goodenough JB, Yu G. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 2096–2100
- Wang Y, Wang X, Antonietti M. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 68–89
- Hu J, Tian J, Li C. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 11615–11625
- Liu J, Zhang T, Wang Z, Dawson G, Chen W. *J Mater Chem*, 2011, 21: 14398–14401
- Zheng Y, Zhang Z, Li C. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2017, 332: 32–44
- Dong F, Zhao Z, Xiong T, Ni Z, Zhang W, Sun Y, Ho WK. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 11392–11401
- Salomon M, Xu M, Eyring EM, Petrucci S. *J Phys Chem*, 1994, 98: 8234–8244
- Wang XL, Fan LZ, Mei A, Ma FY, Lin YH, Nan CW. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 2448–2452
- Everaert V, Groeninckx G, Koch MHJ, Reynaers H. *Polymer*, 2003, 44: 3491–3508

A facile preparation of composite polymer electrolyte with high ionic conductivity by thermal treatment

Xun Wang¹, Jingjing Yang^{1*}, Le Shao^{2*}, Jiaojiao Li¹, Weifeng Zhao¹, Aijie Ma¹, Gai Zhang¹, Weixing Chen¹

¹ School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China

² Shaanxi Coal Chemical Industry Technology Research Institute Co. Ltd., Xi'an 710005, China

*Corresponding authors (email: yangjingjing@xatu.edu.cn; shaole@sxcciti.com)

Abstract: Solid polymer electrolyte plays an important part in the development of flexible solid-state lithium ion battery. However, the low ionic conductivity at room temperature limits its practical application. In this article, graphite carbonitride (g-C₃N₄) was prepared by thermal polymerization method and was blended with polyethylene oxide/lithium perchlorate (PEO/LiClO₄) to prepare composite solid polymer electrolyte. X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimeter (DSC) and electrochemical workstation were used to characterize the prepared composite solid polymer electrolyte. Results demonstrated that not only the 120 °C annealing and then quenching thermal treatment, but also the interaction among components in composite solid polymer electrolytes could restrict the crystallization of PEO. As a result, the ionic conductivity of composite solid polymer electrolytes at 25 °C could reach to $2.35 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, which was three order higher than that of the PEO/LiClO₄ polymer electrolyte film.

Keywords: composite solid polymer electrolyte, polyethylene oxide, graphite carbonitride, ionic conductivity

doi: [10.1360/N032018-00121](https://doi.org/10.1360/N032018-00121)