



ZIF-8复合PEO基固态电解质的制备与改性研究

黄渭彬, 张彪, 范金成, 杨伟, 邹汉波, 陈胜洲
(广州大学化学化工学院, 广东 广州 510006)

摘要: 在聚环氧乙烷(PEO)基固体聚合物电解质中加入无机填料, 是一种低成本、有效改善其力学和电化学性能的方法。为了更有效地改善PEO基固态电解质的电化学性能, 本工作采用流延法制备了纳米沸石咪唑骨架材料(ZIF-8)与聚氧化乙烯(PEO)复合的固态电解质。通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)等物理表征和电化学阻抗谱(EIS)、伏安线性扫描(LSV)、充放电循环等电化学测试手段, 证明了加入20%ZIF-8纳米粒子的PEO基复合固态电解质CPE20具有最小的体电阻、较宽的电化学稳定窗口与最低的活化能(8.4×10^{-3} eV); 20 °C时, 其电导率达到了 4.9×10^{-5} S/cm(比纯PEO高一个数量级); 70 °C时, 其电导率为 1.08×10^{-3} S/cm(与液态电解液相当); CPE20的锂离子迁移数提高至0.46, 而纯PEO基固态电解质为0.36; 采用CPE20制备的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 电池在室温下具有良好的容量和循环性能, 而且容量保持率超过96%。加入适量的惰性填料ZIF-8时, 可以有效降低聚合物的结晶度, 增加聚合物的非晶区, 促进锂盐的溶解, 提高锂离子的迁移率, 使复合固态电解质具有更加优异的电化学性能。因此添加ZIF-8的PEO基固相聚合物在固态金属锂电池中具有广阔的应用前景。

关键词: 电化学储能; 电解质; 聚氧化乙烯; 沸石咪唑骨架材料

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0532

中图分类号: TQ 152

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2023) 04-1083-10

Preparation and modification of ZIF-8 composite PEO based solid electrolyte

HUANG Weibin, ZHANG Biao, FAN Jincheng, YANG Wei, ZOU Hanbo, CHEN Shengzhou
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, Guangdong, China)

Abstract: Incorporating inorganic fillers into polyethylene oxide (PEO)-based solid polymer electrolytes is a low-cost and effective method to improve their mechanical and electrochemical properties. The solid electrolyte composite of zeolite imidazole skeleton material (ZIF-8) and PEO was prepared using flow-casting method to effectively improve the electrochemical performance of the PEO solid electrolyte. Physical characterizations of scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and electrochemical measurement methods, such as electrochemical impedance spectroscopy, linear sweep voltammetry, and charge-discharge cycle, proved that the PEO-based composite solid electrolyte CPE20 with 20%ZIF-8 nanoparticles had the lowest resistance, a broader electrochemical stability window, and an activation energy of 8.4×10^{-3} eV. At 20 °C, the conductivity of CPE20 reached 4.9×10^{-5} S/cm,

收稿日期: 2022-09-19; 修改稿日期: 2023-02-14。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21776051), 广东省自然科学基金项目 (2022A1515011715)。

第一作者: 黄渭彬 (1997—), 男, 硕士研究生, 研究方向为能源材料, E-mail: 1358622952@qq.com; 通讯作者: 邹汉波, 博士, 副教授, 研究方向为多相催化、电化学, E-mail: zouhb@gzhu.edu.cn; 陈胜洲, 博士, 教授, 研究方向为能源材料与储存技术, E-mail: szchen@gzhu.edu.cn。

引用本文: 黄渭彬, 张彪, 范金成, 等. ZIF-8复合PEO基固态电解质的制备与改性研究[J]. 储能科学与技术, 2023, 12(4):1083-1092.

Citation: HUANG Weibin, ZHANG Biao, FAN Jincheng, et al. Preparation and modification of ZIF-8 composite PEO based solid electrolyte[J]. Energy Storage Science and Technology, 2023, 12(4):1083-1092.

which is one order of magnitude higher than that of pure PEO. When the temperature was increased to 70 °C, the conductivity reached 1.08×10^{-3} S/cm. The number of lithium-ion transference of CPE20 increased to 0.46, while that of pure PEO solid electrolyte is 0.36. Thus, the CPE20 preparation of $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ battery has good capacity and cycle performance at room temperature, with a capacity rate of more than 96%. Therefore, adding an appropriate amount of ZIF-8 inert filler can effectively reduce the crystallinity and increase the amorphous zone of the polymer. It can also promote the dissolution of lithium salts and improve the mobility of lithium ions, which make the composite solid electrolyte has more excellent electrochemical performance. Thus, the findings show that the PEO-based solid polymer electrolytes with ZIF-8 have potential application in solid-state lithium batteries.

Keywords: chemical energy storage; electrolytes; polyvinyl oxide; zeolite imidazole skeleton material

目前锂离子电池使用的是液态电解质,存在漏液、易燃易爆等安全风险^[1-3],面对电动汽车“里程焦虑”以及电网调峰储能挑战,其能量密度稍显不足^[4-6]。与传统的液态电解质电池相比,固态电解质电池具有更高的能量密度、更大的功率密度、更长的循环寿命等优势^[7-10],同时固态电池热稳定性比较好,因此固态电池是解决锂电池安全问题与能量密度的最佳途径之一^[11-13]。PEO固态电解质常温下具有良好的成膜性、优秀的机械自支撑强度和出众的界面接触^[14]。但是研究发现,常温状态下PEO因受限于自身较高的结晶度,链段的运动能力低,导致其锂离子电导率低、电化学窗口窄、电化学循环稳定性差,而这些缺陷制约了PEO基固态电解质的应用^[15-16]。针对这些问题,有些人通过降低PEO基聚合物电解质的结晶度与扩大非晶相的区域来增加离子迁移率,从而提高材料的离子导电性^[17-18]。

据报道,无机填料的加入可以有效降低聚合物的结晶度,增加聚合物的非晶区,提高锂离子的迁移率^[19-20]。近年来,利用 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 纳米线^[21]、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[22]、 SiO_2 ^[23]等填料改善聚合物的结构,复合聚合物电解质的电化学性能得到进一步改善。Liang等^[24]通过溶液浇铸法制备了以纳米金属-有机骨架(MOF)材料UIO-66作为PEO惰性填料的复合固态电解质,其电导率在25 °C为 3.0×10^{-5} S/cm,60 °C下为 5.8×10^{-4} S/cm;锂离子迁移数为0.36,复合固态电解质电化学窗口拓宽至4.9 V;结果表明UIO-66与PEO链中的氧配位以及UIO-66与锂盐的相互作用显著提高了固态电解质的锂离子电导率。ZIF-8是由 Zn^{2+} 和2-甲基咪唑配体合成的

MOFs,它与四面体 $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$ 结构相似,有特殊孔结构,孔隙率高,BET比表面积大($1947 \text{ m}^2/\text{g}$),具有优异的化学和热稳定性,在医药、化学、生物等多个领域得到应用,是理想的聚合物电解质填料^[25]。

本工作制备了金属有机框架材料ZIF-8,将其作为无机惰性填料,采用操作性强的流延法得到有机-无机复合的PEO基固态电解质。利用电化学测试和表征技术,证明了ZIF-8材料可以提高PEO基聚合物电解质的离子电导率和电化学稳定窗口(从4.7 V提高到5.6 V)、增加锂离子的迁移数(从0.36到0.46)、提升了锂对称电池和全电池的循环稳定性。

1 实验材料和方法

1.1 材料

六水合硝酸锌、1-乙基-3-甲基咪唑啉双亚胺(EMIMTFSI)、无水甲醇、2-甲基咪唑、PEO、双三氟甲基磺酸亚酰胺锂(LiTFSI)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)购买于上海麦克林生化科技有限公司;Super P、聚偏氟乙烯(PVDF)购买于广州市南屋电子商务有限公司;磷酸铁锂(LiFePO_4)购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 纳米材料ZIF-8的制备

将1.0 g的六水合硝酸锌溶解于40 mL无水甲醇中,室温下机械搅拌、超声,得到透明澄清的硝酸锌溶液。将4.0 g的2-甲基咪唑加入到40 mL无水甲醇中,搅拌超声,得到分散均匀的2-甲基咪唑溶液。随后将上述硝酸锌溶液滴加至2-甲基咪唑溶液中,并不断搅拌,待滴加结束后,得到的混合溶

液在油浴锅中40℃下恒温搅拌4h,并在室温下陈化24h,使其沉淀完全。将所得的悬浮液离心分离,用甲醇洗涤滤渣三遍并离心分离。将所得的白色沉淀置于真空干燥箱中,60℃下真空干燥48h后取出,研磨粉碎后再置于真空干燥箱中80℃下干燥12h,去除残留的溶剂,最后将得到的ZIF-8材料取出,并转移至手套箱中保存。

1.3 ZIF-8复合PEO基固态电解质的制备

在手套箱中称取一定质量的ZIF-8,将其均匀分散到20mL乙腈中,加入0.32g锂盐LiTFSI与离子液体EMIMTFSI,搅拌2h,再慢慢地加入0.88gPEO,搅拌24h后得到黏稠浆状液。将该浆液倒入至聚四氟乙烯模具中,在手套箱中自然挥发,待基本成型后,放入真空干燥箱中50℃下干燥48h,彻底去除残留的乙腈溶剂,得到复合固态电解质,置于手套箱中保存。其中ZIF-8的添加量是PEO和锂盐LiTFSI总质量的0%、5%、10%、15%、20%、25%;离子液体的质量是PEO、锂盐、ZIF-8质量之和的20%;合成出的样品依据ZIF-8添加的质量,分别记作CPEX(X=0、5、10、15、20、25)。

1.4 全固态锂金属电池的制备

按8:1:1的质量比分别称取LiFePO₄、Super P、PVDF,将其与一定质量的NMP混合,得到均匀的黏稠浆状物;将该浆料涂覆在铝箔上,80℃下真空干燥24h,得到LiFePO₄正电极片。最后将该正电极片冲切成直径为12mm的圆盘,置于手套箱中保存备用。在手套箱中以锂片作负极, LiFePO₄为正极, CPEX作为电解质,最后利用液压进行封口,组装成Li|CPEX|LiFePO₄全固态锂金属电池。Li|CPEX|SS不对称电池是以锂片作负极,阻塞电极钢板(SS)为正极, CPEX作为电解质组装而成; SS|CPEX|SS对称电池、Li|CPEX|Li对称电池分别是以阻塞电极钢板、锂片作为正负极, CPEX作为电解质组装而成。

1.5 性能测试

采用PANalytical PW3040/60型号的X射线衍射仪对材料的晶体结构进行表征,其中扫描速率为10°/min,扫描范围10°~80°,采用Cu靶,测试电压为40kV。使用JSM-7001F型号的场发射扫描电子显微镜,对制备的ZIF-8复合PEO基固态电解质的形貌进行采集和分析。

采用ASAP2020型号的全自动比表面与孔隙分析仪对样品进行氮气吸脱附测试。测试温度为77K。

在CHI660D型号的电化学工作站上对SS|CPEX|SS对称电池进行电化学阻抗谱测试,测试频率范围在0.1~10⁶Hz,振幅为10mV。根据公式(1)计算固态电解质的离子电导率:

$$\sigma = \frac{L}{R_b S} \quad (1)$$

其中, σ 是材料的离子电导率(S/cm), L 是复合固态电解质的厚度(cm), R_b 是材料的体电阻(Ω), S 是电解质与阻塞电极之间的有效接触面积(1.9cm²)。通过Arrhenius公式出复合固态电解质的锂离子迁移活化能 E_a (eV)。

采用伏安线性扫描测试Li|CPEX|SS不对称电池中固态电解质的电化学稳定窗口,扫描电压范围为0~7V,扫描速率为10mV/s,测试温度为60℃。对Li|CPEX|Li的对称电池进行固态电解质与负极材料之间的界面兼容性的测试,测试温度为25℃;对全固态电池Li|CPEX|LiFePO₄进行充放电测试,测试温度为60℃,测试电压范围为2.5~4.2V。

采用恒电位极化法测定Li|CPEX|Li对称电池中固态电解质的锂离子迁移数,电化学工作站型号为CHI760E,测试电压0.01V,极化时间为10800s,采用直流极化与交流阻抗相结合的测试手段,根据公式(2)计算复合固态电解质的锂离子迁移数 t_{Li^+} 。

$$t_{Li^+} = \frac{I_{ss}(\Delta V - R_0 I_0)}{I_0(\Delta V - R_{ss} I_{ss})} \quad (2)$$

其中, I_0 是始态电流(A); I_{ss} 是稳态电流(A); ΔV 是极化电压(V); R_0 是始态膜电阻(Ω); R_{ss} 是稳态时的膜电阻(Ω)。

2 实验结果与讨论

2.1 不同材料的形貌和结构分析

所制备的ZIF-8材料的XRD测试结果如图1所示,在2 θ 为7.4°、12.7°、16.4°等处出现了明显的衍射峰,这与标准的ZIF-8特征峰谱图^[26]吻合度较高,表明常温下合成的ZIF-8样品结晶度较高、晶体骨架结构较为完美。

利用SEM表征研究了ZIF-8样品的表面形貌,结果如图2所示。由图可以看到,制备的ZIF-8粒子大小相近,未出现团聚现象,呈现出规则的正多

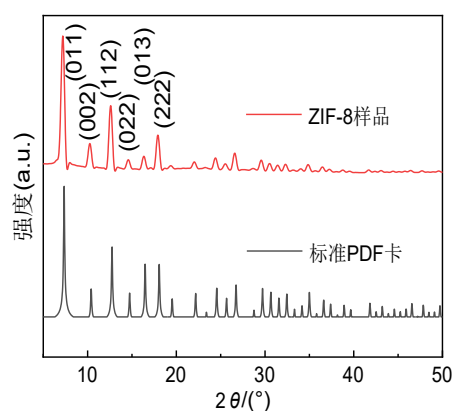


图1 ZIF-8样品的XRD谱图
Fig. 1 XRD spectra of ZIF-8 sample

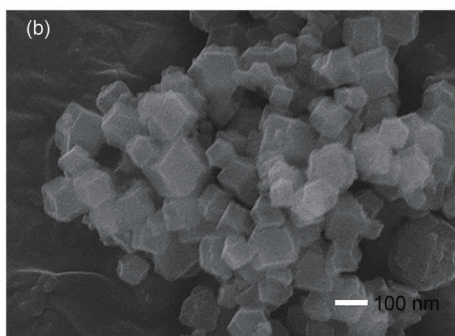
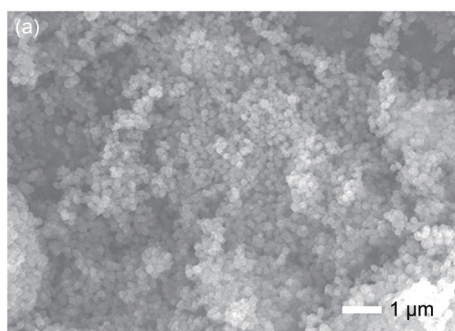


图2 ZIF-8样品的SEM图
Fig. 2 SEM photographs of ZIF-8 sample

面体形貌^[26], 单个粒子直径约为100 nm。

ZIF-8材料的氮气吸脱附测试结果见图3。图3(a)所示的ZIF-8的氮气吸脱附等温线没有出现回滞环, 属于I型等温线, 说明其合成的ZIF-8材料属于微孔结构, 材料内部没有介孔存在。图3(b)为ZIF-8材料的孔径分布图, 此图也证实了ZIF-8材料包含多级微孔结构, 孔径主要集中在0.45~0.73 nm和0.73~0.95 nm范围内。制备的ZIF-8材料的比表面积达到1636 m²/g, 孔体积为0.65 cm³/g。氮气吸脱附测试的结果表明制备的

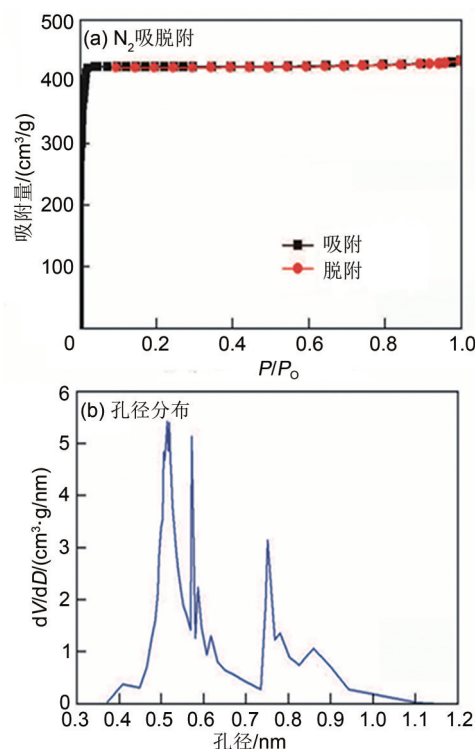


图3 ZIF-8样品的氮气吸脱附测试图(a)与孔径分布图(b)
Fig. 3 Nitrogen adsorption and desorption test diagram (a) and pore size distribution curve (b) of ZIF-8 sample

ZIF-8样品具有超大的比表面积, 这使得ZIF-8可以提供大量的路易斯酸活性位点^[25, 27-28]。

图4是常温下CPEX复合固态电解质膜材料的扫描电镜图, 图4(a)~(f)分别为CPE0、CEP5、CPE10、CPE15、CPE20、CPE25样品, 图4(a)中CPE0表面呈现不同程度的裂纹, 这是模具表面不均匀以及材料剥离过程中的应力所致。从图中可以发现, 随着ZIF-8添加量增加, 膜材料表面逐渐变得粗糙, 当ZIF-8添加含量超过20%时, 膜材料表面的凸起和裂纹急剧增加。这是因为纳米粒子ZIF-8的加入, 会破坏PEO高分子整齐有序的结构, 使链段之间稳定的作用力下降, 而过量添加ZIF-8会导致粒子相互团聚, 破坏固态电解质体系。

图5是不同ZIF-8含量的复合固态电解质的XRD谱图。由图可知, 2θ位于19.3°和23.4°处有PEO的特征峰, 其峰强度与PEO的结晶度成正比。从图5(b)可知, 随着ZIF-8纳米粒子含量的增加, 复合固态电解质在19.3°和23.4°的特征峰强度下降, 其中CPE25的特征峰强度最弱, 表明加入

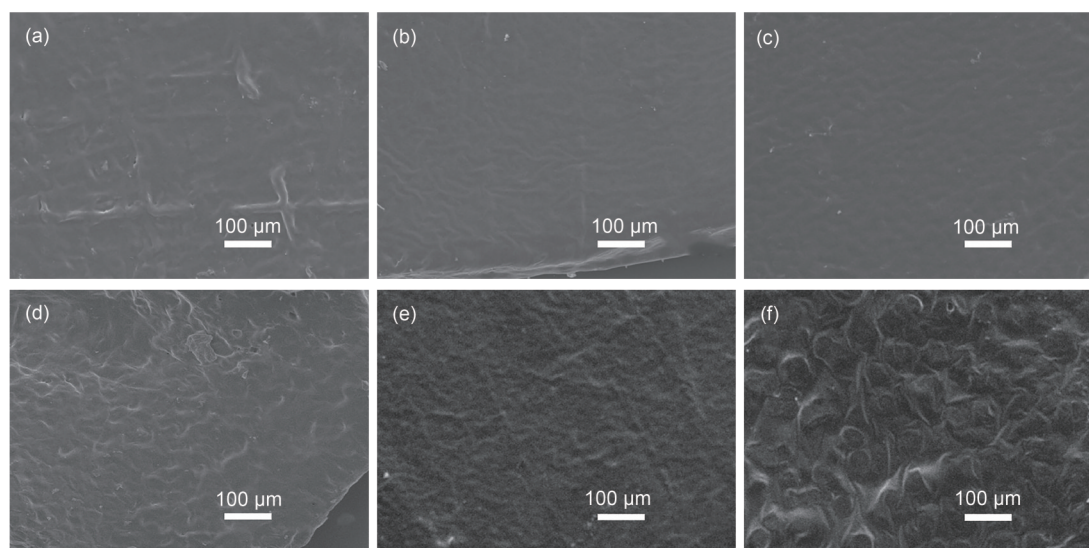


图4 CPEX系列样品的SEM图(a)CPE0; (b)CPE5; (c)CPE10; (d)CPE15; (e)CPE20; (f)CPE25
Fig. 4 SEM photographs of the CPEX-series samples (a) CPE0; (b) CPE5; (c) CPE10; (d) CPE15; (e) CPE20; (f) CPE25

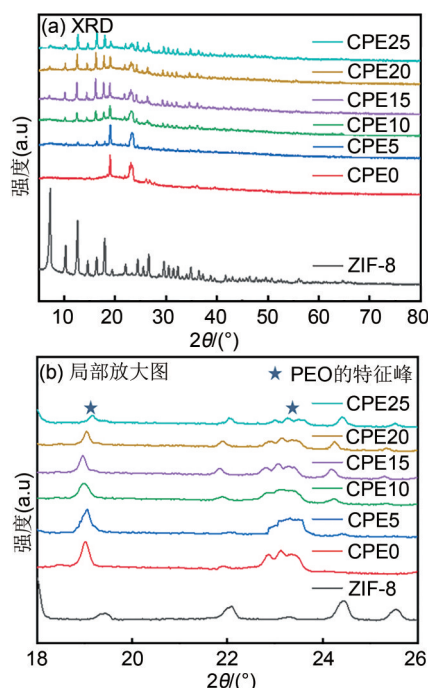


图5 CPEX复合固态电解质XRD图(a)和局部放大图(b)
Fig. 5 XRD spectra of CPEX composite solid electrolyte (a) and local enlarged spectra (b)

25%的ZIF-8纳米粒子, 结晶度最低。

2.2 材料的电化学性能研究

2.2.1 复合固态电解质交流阻抗与锂离子电导率

图6是所制备CPEX复合固态电解质在20℃时的交流阻抗图, 该阻抗谱线于高频端呈现出一个不规则的半圆, 圆弧与实轴的右交点的值即电解质

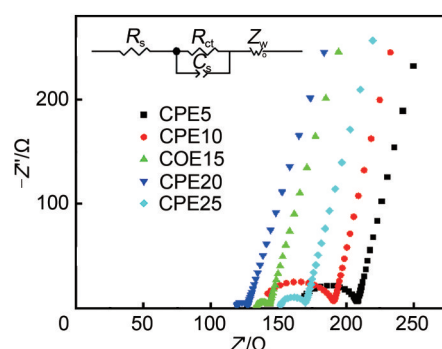


图6 20℃下CPEX复合固态电解质的交流阻抗谱图
Fig. 6 AC impedance spectra of CPEX composite solid electrolytes at 20 °C

的体电阻(R_b), 其低频部分呈一直线, 低频倾斜曲线与 Li^+ 扩散有关^[23]。图6内左上角的小图为SS|CPEX|SS阻塞电极的等效电路图。对CPEX复合固态电解质进行不同温度下的交流阻抗测试, 利用电导率计算公式(1), 得到了CPEX样品在不同温度下的锂离子电导率, 结果如图7所示。从图可知, 加入不同含量的ZIF-8纳米粒子对CPEX复合固态电解质材料阻抗 R_b 的影响明显。随着ZIF-8纳米粒子含量的增加, CPEX复合固态电解质的 R_b 减小, 电导率增加, 但当ZIF-8纳米粒子的加入量超过20%时, CPEX复合固态电解质的 R_b 增加, 电导率下降。因此, CPE20复合固态电解质有最小的 R_b , 其在20℃时电导率达到了 $4.9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, 高于纯PEO基电解质一个数量级。因此, 加入适

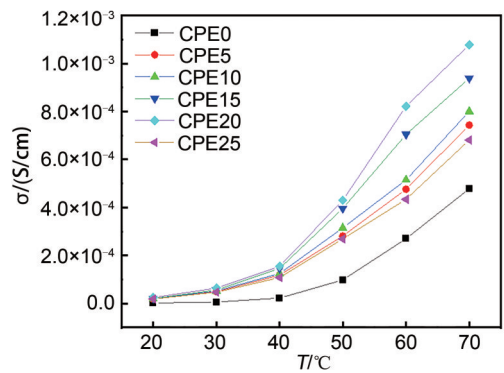


图7 CPEX复合固态电解质在不同温度下的锂离子电导率

Fig. 7 Li-ion conductivities of CEPX composite solid electrolytes at different temperatures

量的ZIF-8纳米填料会提高复合固态电解质的电导率,但ZIF-8纳米填料过量加入,粒子之间发生团聚,体系无序度增加(图4),反而会阻塞锂离子的迁移通道,这对于固态电解质的设计是不利的。

由图7可知,随温度上升,CPEX复合固态电解质的锂离子电导率随之增大。在30~40℃,CPEX样品的锂离子电导率增长趋势明显增大,这是因为在此温度范围内,PEO晶相开始转化为无定形,结晶度快速下降,PEO链的运动更为活跃^[29]。与此同时,复合固态电解质材料变软,与测试电极之间的接触更为紧密,界面电阻减小。在70℃时,CPE20复合固态电解质的电导率达到了 1.08×10^{-3} S/cm,与液态电解质的电导率相当。

将CPEX复合固态电解质材料的锂离子电导率取对数,作 $\lg \sigma \sim 1000/T$ 散点图,如图8所示。

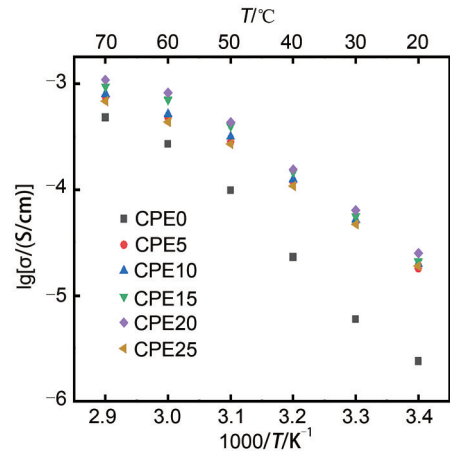


图8 CPEX复合固态电解质的lg σ与1000/T散点图
Fig. 8 CPEX composite solid electrolytes lg σ and 1000/T scatter diagram

由图可以看出,添加不同ZIF-8含量的CPEX样品的散点呈现线性关系,这符合Arrhenius方程的规律。将60℃时CPEX系列固态电解质的 $\lg \sigma$ 与 $1000/T$ 进行变换拟合,计算得到该温度下的锂离子迁移活化能,列于表1。由表1中结果可知,随着ZIF-8含量的增加,CPEX样品的锂离子迁移活化能先减后增,因此CPE20具有最低的锂离子迁移活化能 8.4×10^{-3} eV,锂离子在其中传输的能垒最小。

表1 60℃下CPEX(X=0、5、10、15、20、25)样品的活化能
Table. 1 Activation energies of CPEX (X=0、5、10、15、20、25) samples at 60℃

项目	CPE0	CPE5	CPE10	CPE15	CPE20	CPE25
R_s/Ω	18.1	10.6	10.1	7.6	6.7	13.2
电导率 $/(\times 10^{-4} \text{ S/cm})$	2.72	4.76	5.15	7.04	8.21	4.34
厚度/ μm	94	97	100	102	104	109
$E_a/(\times 10^{-4} \text{ eV})$	1.14	1.10	1.05	0.96	0.84	1.07

2.2.2 复合固态电解质电化学稳定窗口分析

20%的ZIF-8复合固态电解质(CPE20)与纯PEO基固态电解质(CPE0)的LSV测试结果如图9所示。图9显示,纯PEO基固态电解质的电化学稳定窗口在4.3 V左右,而CPE20复合固态电解质的电化学窗口高达5.5 V。因此,添加ZIF-8可以提高固态电解质的电化学稳定窗口,这可能是由于ZIF-8对小分子的有效捕获能力^[30]和ZIF-8纳米颗粒与PEO链之间的相互作用^[31]。具有5 V以上的高分解电压意味着该复合固态电解质能完美匹配市场上的高压正极材料,能有效提升固态电池的能量密度。本工作测到的电化学窗口在全电池中未经过验证,后续需要进一步研究。

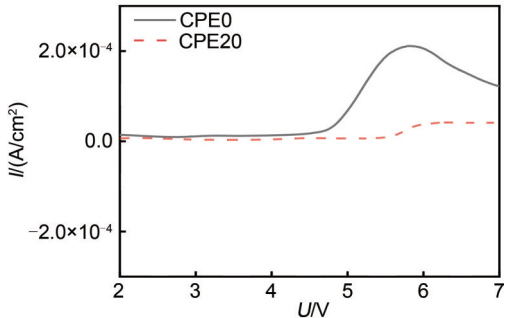


图9 60℃时样品CPE0和CPE20的伏安线性扫描图
Fig. 9 Voltammetric linear sweep diagrams of CPE0 and CPE20 samples at 60℃

2.2.3 复合固态电解质与负极界面的分析

复合固态电解质与负极材料之间的界面测试结果如图10所示,在 $100\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 电流密度下,未复合ZIF-8的CPE0电解质,其极化电压为 $0.18\ \text{V}$,而CPE20仅为其一半。较小的极化电压表明复合20%ZIF-8后,固态电解质与负极之间的兼容性提高。恒电流充放电120 h后,纯PEO基电解质的极化电压波动明显,而CPE20极化电压仍保持平稳,展现出CPE20与金属锂之间良好的界面稳定性。

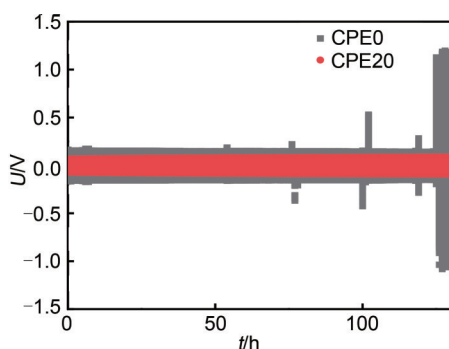


图10 样品CPE0和CPE20的恒电流充放电图
Fig. 10 Constant current charge-discharge diagrams of CPE0 and CPE20 samples

2.2.4 复合固态电解质锂离子迁移数测试

CPE0和CPE20的直流极化曲线如图11所示,图中的插图是直流极化测试前后CPE0和CPE20的交流阻抗测试结果,相应的测试参数和锂离子迁移数的计算结果如表2所示。根据表中的结果可知,室温下,纯PEO基固态电解质锂离子迁移数仅为0.36,而CPE20复合固态电解质的锂离子迁移数提高到了0.46。这是因为在CPEX复合固态电解质中,ZIF-8纳米粒子具有独特的孔道结构以及超高的比表面积,其配位结构使其具有丰富的路易斯酸活性位点,通过酸碱对作用,促进锂盐的溶解^[32]。而溶解出的自由锂离子能有效提高锂离子迁移数,减小电池在充放电过程中的浓度差极化,提高全固态电池的倍率性能。

2.2.5 复合固态电解质充放电循环测试

在电流密度 $0.1\ \text{C}$ 和 $0.5\ \text{C}$ 下,CPE0和CPE20电池的首次充放电曲线和循环稳定性如图12所示,图12(a)和(b)分别为电流密度 $0.1\ \text{C}$ 时CPE0和CPE12电池的首次充放电曲线。由图可知, $0.1\ \text{C}$ 电流密度下,电池 $\text{Li}|\text{CPE20}|\text{LiFePO}_4$ 的首次放电容量达到 $135.4\ \text{mAh/g}$,而同样条件下电池 $\text{Li}|\text{CPE0}|\text{LiFePO}_4$ 的

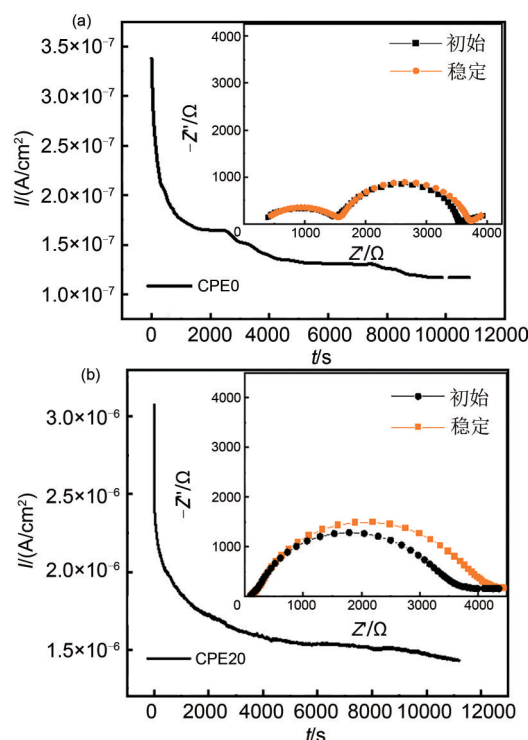


图11 室温下CPE0(a)和CPE20(b)锂离子迁移数测试图
Fig. 11 Test diagrams of Li-ion transference numbers of CPE0 and CPE20 samples at room temperature

表2 CPE0和CPE20恒流极化参数和结果

Table 2 Constant current polarization parameters and results of CPE0 and CPE20 samples

固态电解质	$I_0/\mu\text{A}$	$I_{ss}/\mu\text{A}$	R_0/Ω	R_{ss}/Ω	$\Delta V/\text{mV}$	t_{Li^+}
CPE0	0.338	0.129	262.9	267.7	10	0.36
CPE20	3.07	1.44	86.7	90.1	10	0.46

首次放电容量仅有 $119.3\ \text{mAh/g}$ 。由图12(b)可知,在电流密度为 $0.5\ \text{C}$ 时,CPE0和CPE12的首次放电容量的趋势与 $0.1\ \text{C}$ 一致,CPE20电池具有 $120.5\ \text{mAh/g}$ 首次放电容量,而CPE0电池首次放电容量仅有 $94.1\ \text{mAh/g}$,同时CPE20电池的充放电平台电压差明显小于CPE0。这表明了添加惰性填料ZIF-8可增加固态电解质的比容量,这可能是因为ZIF-8的加入导致离子导电性的增强和锂离子迁移数的增加^[30]。图12(c)、(d)分别是全固态电池在 $0.1\ \text{C}$ 和 $0.5\ \text{C}$ 电流密度下的容量循环图,由图可知,在 $0.1\ \text{C}$ 电流密度下,CPE20电池循环10次后容量保持率为98.2%,而CPE0电池的容量保持率仅为96.6%。在 $0.5\ \text{C}$ 电流密度下,循环50次后CPE20

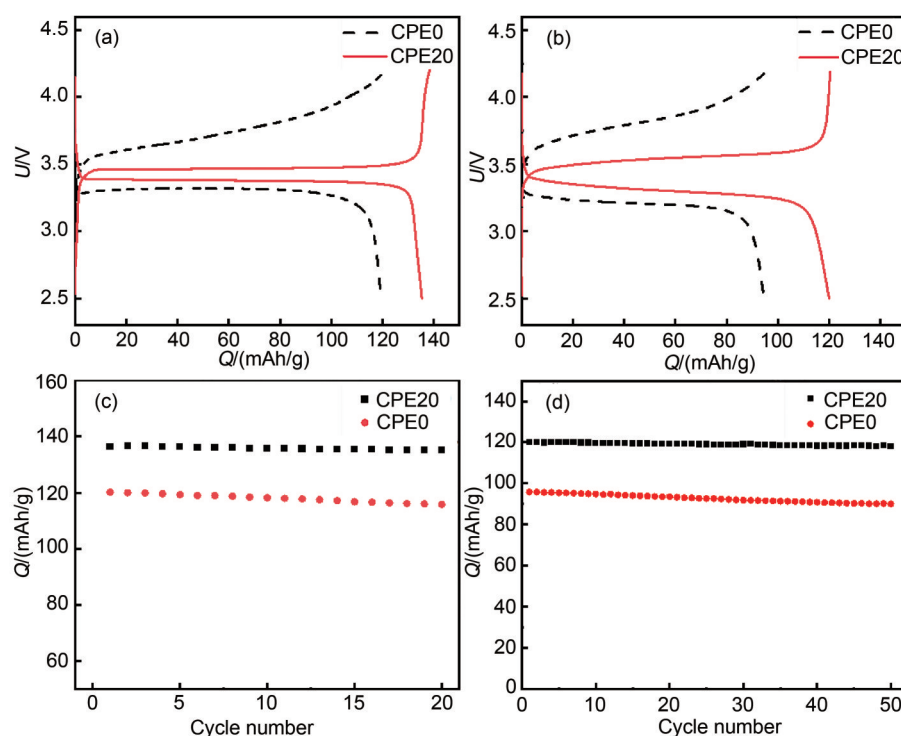


图 12 室温下全固态电池在 0.1 C (a)和 0.5 C (b)电流密度下的首次充放电曲线和在 0.1 C (c)和 0.5 C (d)电流密度下的循环稳定性图

Fig. 12 First cycle charge-discharge curves of all solid state batteries under (a) 0.1 C and (b) 0.5 C current density and cycle stability diagrams at (c) 0.1 C and (d) 0.5 C current density at room temperature

电池的容量保持率为96.1%，高于CPE0电池94.7%的容量保持率。由此说明，添加ZIF-8惰性填料可以增加固态电解质的比容量，提高电池的稳定性。

PEO链的结构稳定性，削弱PEO链之间的相互作用力，降低了PEO的结晶度，扩大了PEO无定形区域，提高PEO自身电导率和电化学稳定窗口。

3 结 论

通过沉淀法制备出大小均一、形貌规则，具有独特的孔道结构与大比表面积($1636 \text{ m}^2/\text{g}$)的纳米材料ZIF-8。通过流延法制备了20% ZIF-8复合的PEO基固态电解质，具有较好的电化学性能，拥有最小阻值与最低的活化能($8.4 \times 10^{-3} \text{ eV}$)；20 °C时，其电导率达到了 $4.9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ，70 °C时，电导率达到 $1.08 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ；60 °C时，与纯PEO基聚合物电解质的电化学稳定窗口(4.3 V)相比，复合固态电解质的电化学窗口高达5.5 V(本工作测到的电化学窗口在全电池中未经过验证，后续需要进一步研究。)；锂离子迁移数提高到了0.46。ZIF-8的加入可以提供大量的路易斯酸活性位点，促进锂盐的溶解，释放出更多的自由锂离子；而ZIF-8丰富、独特的孔结构，有利于构建锂离子多迁移通道，提升复合固态电解质的电导率和锂离子迁移数。ZIF-8纳米粒子破坏了

符号说明

C_s	——	电容
E_a	——	锂离子迁移活化能, eV
I_0, I_{ss}	——	分别为始态电流和稳态电流, μA
L	——	复合固态电解质的厚度, cm
$R, R_o, R_{ct}, R_o, R_{ss}, R_s$	——	分别为材料的电阻、体电阻、电荷转移电阻、始态膜电阻、稳态时的膜电阻和电解质电阻, Ω
S	——	电解质与阻塞电极之间的有效接触面积, cm^2
ΔV	——	极化电压, V
Z, Z_w	——	分别为电池阻抗和 Warburg 阻抗, Ω
p/p_o	——	相对压力
t_{Li^+}	——	锂离子迁移数
σ	——	锂离子电导率, S/cm
θ	——	角度, ($^\circ$)

参考文献

- [1] WANG M Q, LIU X L, QIN B Y, et al. *In-situ* etching and ion exchange induced 2D-2D MXene@Co₉S₈/CoMo₂S₄ heterostructure for superior Na⁺ storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: doi: 10.1016/j.cej.2022.138508.
- [2] CHEN W, CHEN J L, DENG J Y, et al. Improvement of cycling stability of Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O₂ microrods cathode material modified with *in situ* polymerization of aniline in HTFSI solution[J]. International Journal of Energy Research, 2022, 46(15): 22960-22970.
- [3] 周伟东, 黄秋, 谢晓新, 等. 固态锂电池聚合物电解质研究进展[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(6): 1788-1805.
- ZHOU W D, HUANG Q, XIE X X, et al. Research progress of polymer electrolyte for solid state lithium batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(6): 1788-1805.
- [4] WU Y X, LI Y, WANG Y, et al. Advances and prospects of PVDF based polymer electrolytes[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 64: 62-84.
- [5] CHENG X B, ZHANG R, ZHAO C Z, et al. A review of solid electrolyte interphases on lithium metal anode[J]. Advanced Science (Weinheim, Baden-Wurttemberg, Germany), 2015, 3(3): doi: 10.1002/advs.201500213.
- [6] DU Z Z, AI W, YANG J, et al. *In situ* fabrication of Ni₂P nanoparticles embedded in nitrogen and phosphorus codoped carbon nanofibers as a superior anode for Li-ion batteries[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(11): 14795-14801.
- [7] 汤匀, 岳芳, 郭楷模, 等. 全固态锂电池技术发展趋势与创新能力分析[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(1): 359-369.
- TANG Y, YUE F, GUO K M, et al. Analysis of the development trend and the innovation ability of an all-solid-state lithium battery technology[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(1): 359-369.
- [8] GUAN P Y, ZHOU L, YU Z L, et al. Recent progress of surface coating on cathode materials for high-performance lithium-ion batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 43: 220-235.
- [9] JI X Q, XIA Q, XU Y X, et al. A review on progress of lithium-rich Manganese-based cathodes for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2021, 487: doi:10.1016/j.jpowsour.2020.229362.
- [10] MANTHIRAM A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 1-9.
- [11] BORAH S, GUHA A K, SAIKIA L, et al. Nanofiber induced enhancement of electrical and electrochemical properties in polymer gel electrolytes for application in energy storage devices[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 886: doi: 10.1016/j.jallcom.2021.161173.
- [12] 许卓, 郑莉莉, 陈兵, 等. 固态电池复合电解质研究综述[J]. 储能科学与技术, 2021, 10(6): 2117-2126.
- XU Z, ZHENG L L, CHEN B, et al. Overview of research on composite electrolytes for solid-state batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2021, 10(6): 2117-2126.
- [13] ZHANG H, OTEO U, ZHU H J, et al. Enhanced lithium-ion conductivity of polymer electrolytes by selective introduction of hydrogen into the anion[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2019, 58(23): 7829-7834.
- [14] ZHAO Q, STALIN S, ZHAO C Z, et al. Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries[J]. Nature Reviews Materials, 2020, 5(3): 229-252.
- [15] ZHANG Z, YINGHUANG, ZHANG G Z, et al. Three-dimensional fiber network reinforced polymer electrolyte for dendrite-free all-solid-state lithium metal batteries[J]. Energy Storage Materials, 2021, 41: 631-641.
- [16] 刘当玲, 王诗敏, 高智慧, 等. 三维 NZSPO/PAN-[PEO-NaTFST]复合钠离子电池固体电解质[J]. 储能科学与技术, 2021, 10(3): 931-937.
- LIU D L, WANG S M, GAO Z H, et al. Properties of three-dimensional NZSPO/PAN-[PEO-NaTFST]sodium-battery-composite solid electrolyte[J]. Energy Storage Science and Technology, 2021, 10(3): 931-937.
- [17] XU L, WEI K Y, CAO Y, et al. The synergistic effect of the PEO-PVA-PESf composite polymer electrolyte for all-solid-state lithium-ion batteries[J]. RSC Advances, 2020, 10(9): 5462-5467.
- [18] CHEN H, ZHOU C J, DONG X R, et al. Revealing the superiority of fast ion conductor in composite electrolyte for dendrite-free lithium-metal batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(19): 22978-22986.
- [19] FAN L Z, NAN C W, ZHAO S J. Effect of modified SiO₂ on the properties of PEO-based polymer electrolytes[J]. Solid State Ionics, 2003, 164(1/2): 81-86.
- [20] ROSENWINKEL M P, ANDERSSON R, MINDEMARK J, et al. Coordination effects in polymer electrolytes: Fast Li⁺ transport by weak ion binding[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(43): 23588-23596.
- [21] SHENG O W, JIN C B, LUO J M, et al. Mg₂B₂O₅ nanowire enabled multifunctional solid-state electrolytes with high ionic conductivity, excellent mechanical properties, and flame-retardant performance[J]. Nano Letters, 2018, 18(5): 3104-3112.
- [22] 张林森, 王士奇, 王利霞, 等. PEO基 Li⁺-g-C₃N₄复合固态电解质的制备及其电化学性能[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(11): 3463-3469.
- ZHANG L S, WANG S Q, WANG L X, et al. Synthesis and performances of Li⁺ modified g-C₃N₄ for PEO-based composite solid electrolyte[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(11): 3463-3469.
- [23] LI X L, YANG L, SHAO D S, et al. Preparation and application of poly (ethylene oxide) -based all solid-state electrolyte with a walnut-like SiO₂ as nano-fillers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(24): 48810.
- [24] LIANG F Q, WEN Z Y. MOF/poly(ethylene oxide) composite polymer electrolyte for solid-state lithium battery[J]. Journal of Inorganic Materials, 2021, 36(3): 332.
- [25] QI Z Y, PEI Y C, GOH T W, et al. Conversion of confined metal@ZIF-8 structures to intermetallic nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon for electrocatalysis[J]. Nano Research, 2018, 11(6): 3469-3479.

- [26] YANG X B, WEN Z D, WU Z L, et al. Synthesis of ZnO/ZIF-8 hybrid photocatalysts derived from ZIF-8 with enhanced photocatalytic activity[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, 5(3): 687-693.
- [27] TRAN U P N, LE K K A, PHAN N T S. Expanding applications of metal-organic frameworks: Zeolite imidazolate framework ZIF-8 as an efficient heterogeneous catalyst for the Knoevenagel reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(2): 120-127.
- [28] CHIZALLET C, LAZARE S, BAZER-BACHI D, et al. Catalysis of transesterification by a nonfunctionalized metal-organic framework: Acido-basicity at the external surface of ZIF-8 probed by FTIR and *ab initio* calculations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(35): 12365-12377.
- [29] XI J Y, QIU X P, CUI M Z, et al. Enhanced electrochemical properties of PEO-based composite polymer electrolyte with shape-selective molecular sieves[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 156(2): 581-588.
- [30] SUN C, ZHANG J H, YUAN X F, et al. ZIF-8-based quasi-solid-state electrolyte for lithium batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(50): 46671-46677.
- [31] KASNERYK V, POSCHMANN M P M, SERDECHNOVA M, et al. Formation and structure of ZIF-8@PEO coating on the surface of zinc[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 445: doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128733.
- [32] JAYATHILAKA P A R D, DISSANAYAKE M A K L, ALBINSSON I, et al. Effect of nano-porous Al_2O_3 on thermal, dielectric and transport properties of the $(\text{PEO})_9\text{LiTFSI}$ polymer electrolyte system[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(20): 3257-3268.