

苯酐改性聚氨酯基固态电解质的制备与性能

宋有信, 鲍俊杰*, 许戈文, 黄毅萍, 程 芹

(安徽大学 化学化工学院, 安徽省绿色高分子材料重点实验室, 水基高分子材料安徽省工程技术研究中心, 安徽 合肥 230601)

摘要: 以异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、聚对苯二甲酸-3-甲基-1,5-戊二醇酯二醇 (TPA-1000)、聚乙二醇 (PEG-2000)、一缩二乙二醇 (DEG) 为主要原料合成了系列热塑性聚氨酯弹性体, 然后加入占体系质量分数 20% 的锂盐, 制备了不同的苯酐改性聚氨酯基固态聚合物电解质 (SPE), 研究了 TPA-1000 的加入量对 SPE 的影响。利用 FTIR、DSC、TGA 等对 SPE 的性能进行表征。结果表明: 随着 TPA-1000 质量分数的减少, 固态聚合物电解质的耐热性增加, 玻璃化转变温度 (T_g) 减小。其离子电导率与温度的关系符合 Arrhenius 方程, 在 80 °C 时, 电化学窗口达到 4.0 V 以上。以 $m(\text{TPA-1000}) : m(\text{PEG-2000}) = 1 : 2$ 制备的固态聚合物电解质 (SPE4) 综合性能最佳, 拉伸强度为 1.87 MPa, 电导率为 2.15×10^{-4} S/cm、电化学窗口为 4.3 V。SPE4 组装的固态电池在 80 °C、0.2 C 放电比容量为 150 mA·h/g。

关键词: 热塑性聚氨酯; 固态聚合物电解质; 聚乙二醇; 离子电导率; 有机电化学

中图分类号: TQ32 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2018) 12-2091-07

Preparation and Properties of Terephthalic Anhydride Modified Polyurethane Solid Polymer Electrolytes

SONG You-xin, BAO Jun-jie*, XU Ge-wen, HUANG Yi-ping, CHENG Qin

(Key Laboratory of Environment-friendly Polymer Materials of Anhui Province, Anhui Province Engineering Technology Research Center of Water-Borne Polymer Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, Anhui, China)

Abstract: A series of thermoplastic polyurethane elastomers were prepared by using isophorone diisocyanate (IPDI), poly-3-methyl-1,5-pentadiene terephthalate glycol (TPA-1000), polyethylene glycol (PEG-2000) and diethylene glycol (DEG) as main raw materials. Then, mass fraction 20% lithium salt (based on the mass of the system) was added to prepare different terephthalic anhydride modified polyurethane solid polymer electrolytes (SPEs). The influence of adding amount of TPA-1000 on the properties of SPE was discussed. These SPEs were characterized by FTIR, DSC, TGA, and so on. The results show that with the decrease of TPA-1000 content, the heat resistance of SPEs increases and the glass transition temperature (T_g) decreases. The relationship between ionic conductivity and temperature is consistent with Arrhenius equation. The electrochemical windows of SPEs reach 4.0 V at 80 °C. Especially, the SPE4 prepared with a TPA-1000/PEG-2000 mass fraction of 1 : 2 has the best comprehensive performances. The mechanical strength of SPE4 is 1.87 MPa, the conductivity is 2.15×10^{-4} S/cm and the electrochemical window reaches 4.3 V. The discharge capacity of solid state battery assembled with SPE4 is 150 mAh/g at 0.2 C under 80 °C.

Key words: thermoplastic polyurethane; solid polymer electrolytes; polyethylene glycol; ionic conductivity; electro-organic chemistry

Foundation item: Natural Science Research Project of Universities in Anhui (KJ2017A031)

锂离子电池由于具有能量密度高、循环寿命长和无自放电效应等优点,已广泛用于手机、电脑、无人机、机器人和新能源汽车等领域。然而,当前使用的锂离子电池采用易挥发、易泄露和易燃烧的有机液态电解质,存在较大的安全隐患,以固态电解质制备得到的固态电池可以从根本上避免此类问题,是下一代锂离子电池的重要发展方向^[1]。目前固态电解质主要包括固态氧化物电解质、固态硫化物电解质和固态聚合物电解质 3 种类型。固态氧化物电解质具有较宽的电化学窗口,但存在电极与固态电解质界面阻抗大的问题^[2]。固态硫化物电解质离子电导率较高,但在空气和极性溶剂中储存不稳定,难以加工制备^[3]。与以上无机电解质相比较而言,固态聚合物电解质具有质量轻、力学性好、与电极相容性好、可加工设计性强等优点,是最有商业化前景的固态电解质之一^[4]。

目前用于固态聚合物电解质的基体主要有聚氧化乙烯、聚偏氟乙烯、聚碳酸酯和聚氨酯等,其中聚氨酯具有特殊的软硬段结构,通过设计软硬段结构的组成,可以得到具有优异力学性能和高离子电导率的新型聚合物电解质^[5]。如 Liu^[6]等合成了一种阳离子型的聚氨酯,将 LiClO₄ 溶解在聚氨酯中得到系列聚氨酯基固态电解质,揭示聚氨酯可以作为固态聚合物电解质的可行性。李月姣^[7]等以 PEO 为软段制备水性聚氨酯,并将聚二甲基硅氧烷(PDMS)与其共混,然后加入不同质量分数的 LiClO₄ 制成聚氨酯基固态电解质。但目前研究报道的聚氨酯基固态聚合物电解质的力学性能普遍较差,影响了聚氨酯基固态聚合物电解质的实际应用^[8]。

为了提高聚氨酯基电解质的力学性能,本文以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),聚对苯二甲酸-3-甲基-1,5-戊二醇酯二醇(TPA-1000),聚乙二醇(PEG-2000),一缩二乙二醇(DEG)等为原料合成一系列热塑性聚氨酯弹性体,并加入占体系质量分数 20% 的双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI),制备得到固态聚合物电解质(SPE),通过改变 TPA-1000 与 PEG-2000 的质量比,探究 TPA-1000 含量对固态聚合物电解质性能的影响。其中苯酐中的刚性苯环结构可以有效提高聚合物电解质的力学性能,而聚乙

二醇中的—CH₂CH₂O—(EO)链段可以使 SPE 具有较高的离子电导率。通过这种“刚柔并济”的设计,得到兼具优异力学性能和较高离子电导率的 SPE,以满足固态锂电池的实际应用要求。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业级,德国 Bayer 公司;聚乙二醇(PEG-2000),工业级,中国 Aladdin 公司;聚对苯二甲酸-3-甲基-1,5-戊二醇酯二醇(TPA-1000),工业级,日本可乐丽公司;一缩二乙二醇(DEG),分析纯,中国国药集团化学试剂有限公司;丙酮(Ac),分析纯,上海申博化工公司;二月桂酸二丁基锡(T-12)、辛酸亚锡(T-9),分析纯,上海试剂一厂;双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI),分析纯,上海萨恩化学技术有限公司;磷酸铁锂(LiFePO₄),电池级,合肥国轩高科动力能源有限公司;导电炭黑(SP),电池级,太原市迎泽区力之源电池有限公司。

Nexus-870 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 仪器公司;XWL-500 电子拉力试验机,深圳市新三思材料检测有限公司;TA-50 差示扫描量热仪,日本岛津公司;449F3 型同步热分析仪,德国耐驰公司;RST5200F 电化学工作站,郑州世瑞思仪器科技有限公司。

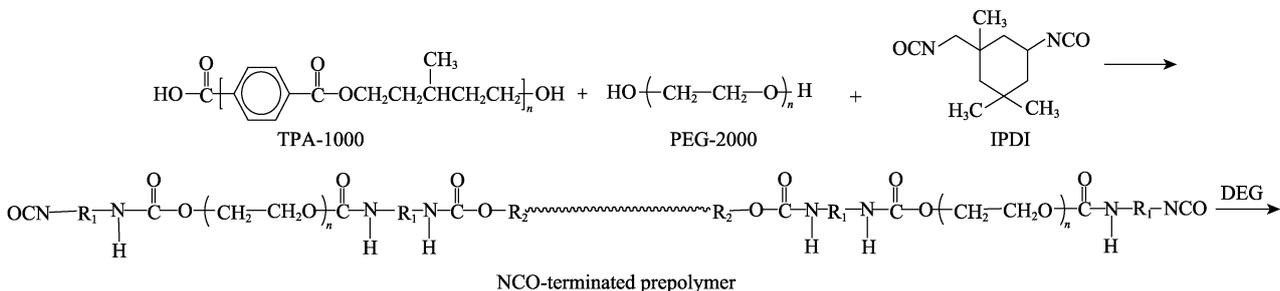
1.2 热塑性聚氨酯弹性体的合成

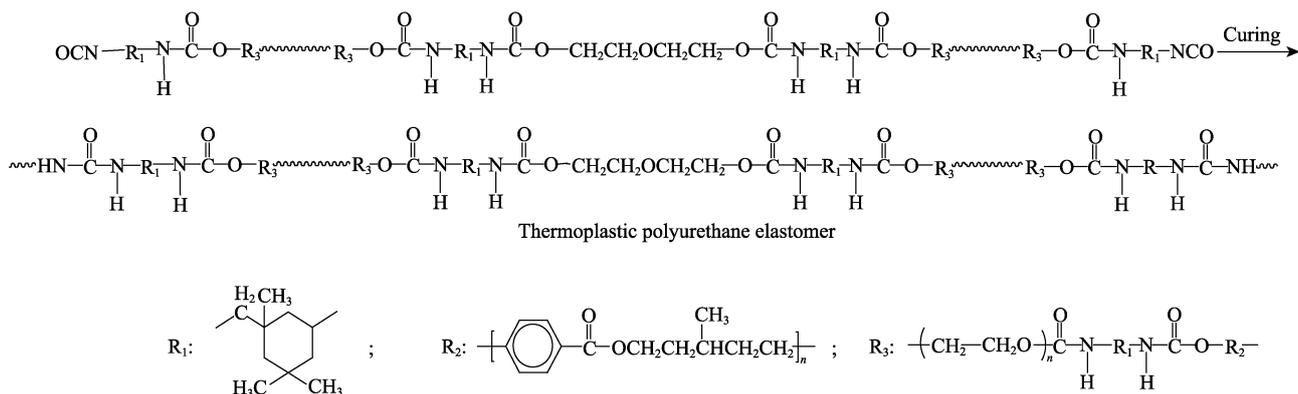
采用预聚体法合成了不同的热塑性聚氨酯弹性体,配方如表 1 所示,合成路线如下所示。

表 1 热塑性聚氨酯的原料

Table 1 Raw material amount for thermoplastic polyurethane elastomer

样品	TPA-1000/g	PEG-2000/g	IPDI/g	DEG/g
TPU1	20.00	0	13.34	3.94
TPU2	13.33	6.67	11.11	3.28
TPU3	10.00	10.00	4.00	0.73
TPU4	6.67	13.33	8.89	2.63
TPU5	0	20.00	6.67	1.97





将 TPA-1000 和 PEG-2000 加入到装有电动搅拌器的 250 mL 三口烧瓶中,并在氮气保护下加热至 60 °C。将计量的 IPDI 加入到烧瓶中,并将反应混合物升温到 90 °C 反应 3 h。然后将计量的 DEG、T-9 和 T-12 加入到烧瓶中并剧烈搅拌再反应 1 h,直到反应混合物变黏稠。最后,将反应混合物倒入预热模具中,在 100 °C 继续聚合 24 h,所得聚氨酯弹性体用于测试。根据加入 TPA-1000 和 PEG-2000 质量比不同,分别记为 TPU1、TPU2、TPU3、TPU4、TPU5。

1.3 固态聚合物电解质 (SPE) 的制备

取适量 TPU1~5 溶于 Ac 中,将占体系质量 20% 的 LiTFSI 溶解其中,搅拌充分后倒入聚四氟乙烯板上,在室温下自然干燥 6 h,然后在 80 °C 真空烘箱中干燥 24 h。待膜干燥完全后将其揭下,放在手套箱里备用。即得到固态聚合物电解质,分别记 SPE1、SPE2、SPE3、SPE4、SPE5。

1.4 测试电池的制备

1.4.1 离子电导率及电化学窗口测试电池的制备

将干燥的 SPE 裁成半径为 8 mm 的圆片,测试离子电导率,按照负极壳、钢片、SPE、钢片、弹片、正极壳的顺序组装电池;测试电化学窗口,按照负极壳、锂片、SPE、钢片、弹片、正极壳的顺序组装电池。

1.4.2 固态电池的制备

按照 m (磷酸铁锂) : m (粘结剂) : m (导电炭黑) = 70 : 15 : 15 于研钵中研磨均匀后倒在铝箔上,用 125 μm 的刮刀切出均匀的正极膜,将制得的正极膜先在 60 °C 烘箱中干燥,再放入到 80 °C 真空烘箱中干燥,待干燥完全后取出,裁成半径为 5 mm 的圆片,称重,放入手套箱中备用。然后按照负极壳、锂片、SPE、正极片、钢片、弹片、正极壳的顺序组装电池。

1.5 性能测试

1.5.1 FTIR 测试

采用红外光谱仪,在 4000~600 cm^{-1} 的波数范围

内,采样点数为 32,分辨率为 2 cm^{-1} 的条件下对电解质膜进行衰减全反射红外测试。

1.5.2 力学性能测试

将干燥好的电解质膜裁切成 4 mm×25 mm 的哑铃状,采用拉力机进行测试。在拉伸速度为 100 mm/min 的测试条件下,重复 3 次并取平均值。

1.5.3 DSC 测试

采用差示扫描量热仪,测试范围为 -80~180 °C,在氮气保护下以 20 °C/min 的升温速度升温到 180 °C,保温 4 min 后用液氮以 160 °C/min 的速率快速降温至 -80 °C。保温 2 min 后再以 20 °C/min 的升温速率进行扫描并记录曲线。

1.5.4 TG 测试

采用热分析仪,在 N_2 环境下,参数设置为:升温范围 20~600 °C,以升温速率 20 °C/min 对电解质进行热稳定测定。

1.5.5 离子电导率测试

采用电化学工作站,运用交流阻抗法对电解质的离子电导率进行考察。将 SPE 夹在不锈钢阻隔电极 (SS, 直径 16 mm) 之间并装配在 CR2032 纽扣电池中,测试时施加的扰动电压振幅为 5 mV,测量温度范围为 25~100 °C,测试时的频率范围在 0.01~100000 Hz。离子电导率 (σ , S/cm) 通过以下公式计算得到:

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

式中: L 为 SPE 的厚度 (由游标卡尺测得), cm; R 为 SPE 的电阻, Ω ; S 为 SPE 的面积, cm^2 。

1.5.6 电化学窗口测试

采用电化学工作站,运行线性伏安扫描法,参数设置为:扫描电位区间 2~6 V,扫描速度 0.01 V/s。将电解质按照锂片/电解质膜/钢片的顺序制成扣式模型电池来测试。

1.5.7 首次充放电测试

使用电化学工作站对固态电池的首次充放电容量进行测试,测试电压区间为 2.2~4.0 V,电流大小

为 0.2 C, 温度为 80 °C。

2 结果与讨论

2.1 SPE 的红外光谱分析

SPE 的红外图谱见图 1, 局部放大图见图 2。

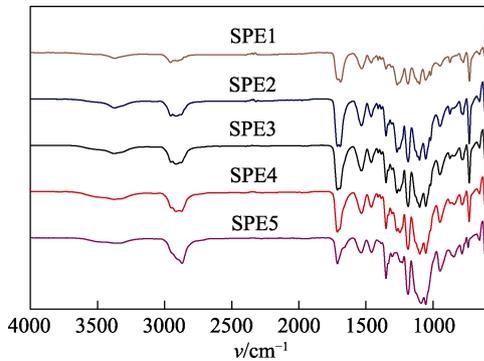


图 1 SPE 的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectra of SPE samples

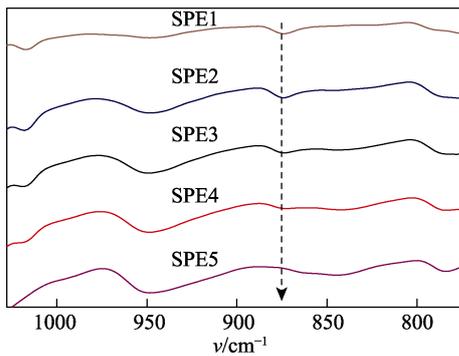


图 2 SPE 的局部放大红外谱图

Fig. 2 Partial enlargement FTIR spectra of SPE samples

图 1 中 3500 cm^{-1} 左右为自由的 N—H 伸缩振动吸收峰; 3370 cm^{-1} 附近的吸收峰为氨基甲酸酯中氢键化的 N—H 伸缩振动峰; 在 $2780\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为—CH₃、—CH₂—的 C—H 伸缩振动吸收峰。在 1710 cm^{-1} 附近出现的比较尖锐的吸收峰为氨基甲酸酯中—C=O 的伸缩振动吸收峰; 1535 cm^{-1} 处出现的吸收峰为 N—H 的弯曲振动峰; 1240 cm^{-1} 左右为氨基甲酸酯中 C—N 的吸收振动峰; 1183 cm^{-1} 左右为—C—SO₂—N 的伸缩振动峰; 1047 cm^{-1} 左右为 C—S 的伸缩振动峰; 780 cm^{-1} 左右为—S—N 的伸缩振动峰; 1105 cm^{-1} 附近为 C—O—C 振动吸收峰, 且 C—O—C 振动吸收峰逐渐增强^[9]。图 1 中 2270 cm^{-1} 附近没有吸收峰, 表明—NCO 已完全参与反应, 异氰酸酯反应完全。图 2 中 875 cm^{-1} 左右为苯环的对二取代特征峰^[10], 由于 TPA-1000 质量比的减少, SPE1~5 中苯环的对二取代特征峰逐渐减弱至消失。图 1、2 表明反应成功合成了聚氨酯基固态聚合物电解质。

2.2 SPE 的力学性能分析

聚氨酯是多嵌段共聚物, 其硬段主要提供分子链的刚性, 软段则主要提供分子链的柔顺性。而分子链之间的极性基团可产生范德华力和氢键作用力。其中最主要的是氢键作用力, 能起到物理交联的作用, 故当受到外力时, 聚氨酯能表现出良好的力学性能^[11]。SPE 的应力-应变曲线图见图 3 (由于 SPE1 和 SPE2 成膜发脆开裂, 故无法测量其力学性能)。

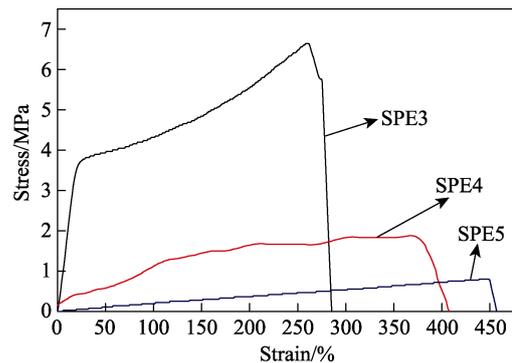


图 3 SPE 的应力-应变曲线图

Fig. 3 Stress-strain curves of SPE samples

由图 3 可知, SPE3、SPE4 和 SPE5 的拉伸强度分别为 6.64、1.87 和 0.79 MPa; 断裂伸长率分别为 259%、369%、448%, SPE 的拉伸强度呈减小, 断裂伸长率呈增加的趋势。原因是 TPA-1000 中有苯环结构, 苯环不能自由旋转, 链柔顺性差, 刚性较强, 而 C—O—C 可以自由旋转, 构像数多, 链柔顺性较好^[12]。而由于 TPA-1000 质量比的减少, SPE 分子中苯环数目减少, 刚性减弱, C—O—C 数目增加, 链柔顺性变好, 故 SPE 拉伸强度减小, 断裂伸长率增加。

2.3 SPE 的 DSC 分析

图 4 是 SPE 的 DSC 曲线图。由图 4 可知, SPE1、SPE2、SPE3、SPE4 和 SPE5 的软段玻璃化转变温度分别为 25、24、5、-18 和 -40 °C。图中每条曲线只有一个 T_g , 表明 TPA-1000 和 PEG-2000 的相容性较好^[13]。SPE 的玻璃化转变温度 $T_{g1} > T_{g2} > T_{g3} > T_{g4} > T_{g5}$, 原因是 TPA-1000 质量比减少, 分子链中的苯环数目减少, 分子刚性减弱, 同时分子链中的 C—O—C 数目增多, 而 C—O 和 C—C 单键的内旋转位垒较低容易旋转, 因而其旋转频率高, 链的柔顺性增强, 故 T_g 逐渐降低^[14]。又因为 SPE1 和 SPE2 中 TPA-1000 含量较高, 其苯环结构导致分子链的刚性很强, 故 SPE1 和 SPE2 的 T_g 较高, 常温下成膜发脆开裂。而当温度在 T_g 以上, 链段的运动能力比较强, 因此 T_g 越小越有利于提高 SPE 的离子电导率。

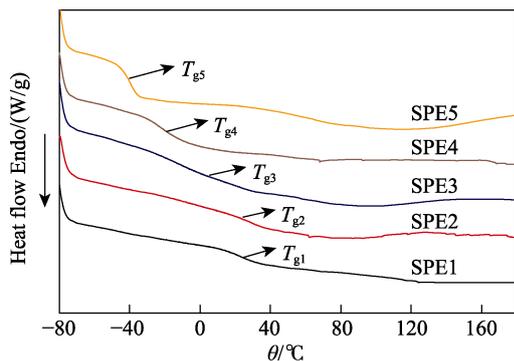


图 4 SPE 的 DSC 曲线图
Fig. 4 DSC curves of SPE samples

2.4 SPE 的 TG 分析

SPE 的 TG 曲线图见图 5, 热失重数据见表 2, 其中, $T_{d,5\%}$ 为失重 5% 时的温度, $T_{d,50\%}$ 为失重 50% 时的温度。

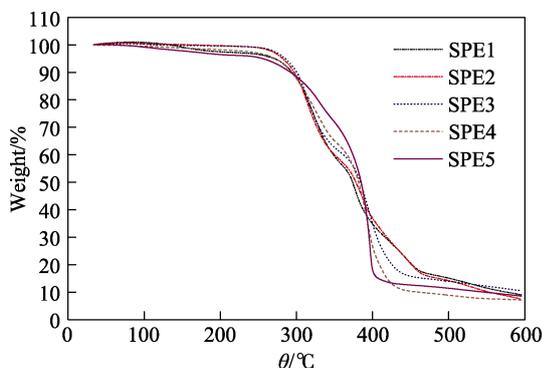


图 5 SPE 的 TG 曲线图
Fig. 5 TG curves of SPE samples

表 2 SPE 的热重损失数据

Table 2 Weight loss data of SPE samples

	SPE1	SPE2	SPE3	SPE4	SPE5
$T_{d,5\%}/^{\circ}\text{C}$	271	281	286	272	255
$T_{d,50\%}/^{\circ}\text{C}$	373	378	383	381	384

由图 5 可知, 在 250 °C 以下, SPE 的热重损失率都较小, 可能是因为聚合物中残留的溶剂和一些小分子杂质分解所致。由表 2 知, SPE 的热分解温度均在 250 °C 以上, 说明 SPE 有良好的热稳定性。而锂电池的工作温度为 25~100 °C, SPE 能够满足锂离子电池对聚合物电解质热稳定性的要求。由图 5 还可看出, SPE 的分解有两个阶段, 第一个阶段为聚氨酯中硬段的分解, 即聚氨酯中氨基甲酸酯或者脲基甲酸酯的分解; 第二阶段为聚氨酯中软段的分解, 即软段 PEG-2000 和软段 TPA-1000 的分解。表 2 中 SPE 的 50% 的热失重温度呈增加的趋势, 因为 TPA-1000 的分解占主要所致, 而 PEG-2000 含量增加, 对聚氨酯中的硬段和软段的保护作用增强, 故 SPE 的耐热性增强^[15]。

2.5 SPE 的电导率分析

图 6 是加入占体系质量分数 20% LiTFSI 的 TPU 性 SPE (热塑性聚氨酯基固态聚合物电解质) 的离子电导率与温度的关系图, 表 3 是 SPE 在不同温度下的离子电导率数据。

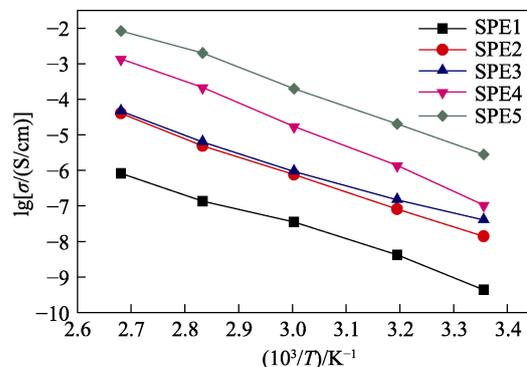


图 6 SPE 的离子电导率与温度关系图
Fig. 6 Relationship between ionic conductivity and temperature for SPE samples

表 3 SPE 在不同温度下的离子电导率

Table 3 Ionic conductivities of SPE at different temperatures

	$\sigma / (\text{S/cm})$				
	298 K	313 K	333 K	353 K	373 K
SPE1	4.34×10^{-10}	4.22×10^{-9}	3.54×10^{-8}	1.36×10^{-7}	8.27×10^{-7}
SPE2	1.40×10^{-8}	8.10×10^{-8}	7.68×10^{-7}	4.87×10^{-6}	4.04×10^{-5}
SPE3	4.02×10^{-8}	1.48×10^{-7}	9.30×10^{-7}	6.28×10^{-6}	4.62×10^{-5}
SPE4	1.06×10^{-7}	1.38×10^{-6}	1.71×10^{-5}	2.15×10^{-4}	1.36×10^{-3}
SPE5	2.82×10^{-6}	2.03×10^{-5}	1.98×10^{-4}	2.01×10^{-3}	8.37×10^{-3}

由图 6 可知, 基于 TPU 性的 SPE 的离子电导率与温度的关系图符合 Arrhenius 方程, 公式如下所示:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (2)$$

式中: σ_0 是在 $T=0$ 时的电导率, S/cm; E_a 是活化能, eV; T 是测试的温度, K; k 是玻尔兹曼常数, 1.38×10^{-23} J/K。

按上式计算, SPE1~5 的 E_a 分别为 0.41、0.44、0.39、0.52 和 0.45 eV。 E_a 值表明 SPE 基质中 Li^+ 与聚合物链段运动之间的瞬态动力学耦合^[16]。由表 3 知, 在相同温度下, SPE1~5 的离子电导率逐渐增加, 因为随着 TPA-1000 质量比的减少, SPE 分子链中苯环数目减少, 醚氧键数目增多, 与醚键络合的锂离子数目增加, 故相同温度下, SPE 的离子电导率逐渐增加^[17]。随着温度的升高, SPE 的离子电导率也逐渐增加, 因为 SPE 的 T_g 逐渐降低 (图 4), 当温度大于 T_g 时, 分子链开始运动, 温度升高 SPE 分子链运动加快, 锂离子的运输加快, 故 SPE 的离子电导率增加^[18]。

2.6 SPE 的电化学窗口分析

SPE 在 80 °C 下的 LSV 曲线见图 7。

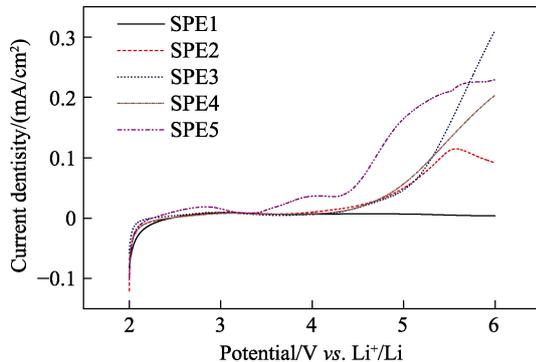


图 7 SPE 膜的 LSV 曲线图

Fig. 7 LSV curves of SPE membranes

由图 7 可知, SPE1 在 2~6 V 的范围内没有分解峰,说明 SPE1 耐高电压, SPE2~5 的分解电压在 4.1、4.1、4.3 和 4.2 V 左右, SPE 的电化学窗口均在 4.0 V 以上。这就保证 SPE1~5 所装电池具有较宽的电化学窗口。图中 SPE1~5 具有较高的分解电压,可能是由于 TPA-1000 分子中的苯环和酯键具有较高的内聚能,增加了 SPE 的耐压性^[19]。

2.7 SPE 的首次充放电分析

由表 3 可知,在 80 °C 下, SPE4 和 SPE5 的离子电导率分别为 2.15×10^{-4} 和 2.01×10^{-3} S/cm。由图 4 知,力学性能 SPE4 (1.87 MPa) 优于 SPE5 (0.79 MPa)。由图 7 知,电化学窗口 SPE4 (4.3 V) 也优于 SPE5 (4.2 V), SPE3 虽然力学性能最好,但 80 °C 条件下的电导率较差。为了进一步研究基于 TPU 性 SPE 的性能,考虑到综合性能,选取 SPE4 组装成固态电池。同时使用 LiFePO_4 阴极和锂阳极组装成基于 SPE4 的纽扣电池。80 °C 下, SPE4 在 0.2 C 下 $\text{LiFePO}_4/\text{SPE4}/\text{Li}$ 固态电池的充放电曲线见图 8。

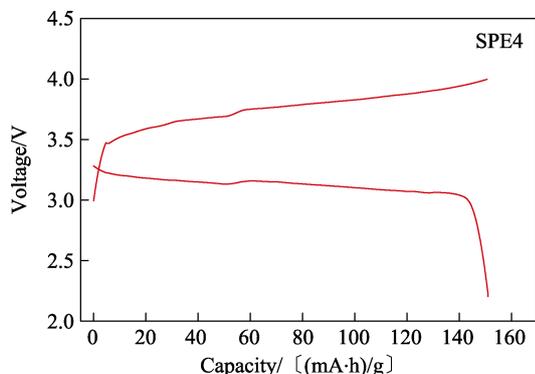


图 8 SPE4 的充放电曲线图

Fig. 8 Charge and discharge curves of SPE4

由图 8 可知,在 80 °C 时, SPE4 的充电比容量为 150 (mA·h)/g, 放电比容量为 150 (mA·h)/g, 效率

达到 100%。表明此电池在低的充电速率和高温下能够提供相对较高的比容量,这可归因于 SPE4 较高的离子电导率^[20]。而在组装固态电池时,不仅要考虑电解质的离子电导率,同时也要考虑电解质的力学性能,因为优良的力学性能可以有效抑制锂枝晶的生长^[21]。

3 结论

(1) 合成了一系列不同质量比的 PEG-2000 和 TPA-1000 的热塑性聚氨酯弹性体,并成功制备了力学性能良好和电导率较好的聚氨酯性固态聚合物电解质。

(2) 红外谱图表明,实验成功制备了聚氨酯固态聚合物电解质;力学性能测试结果表明,引入 TPA-1000 能有效提高 SPE 的力学强度;TG 和 DSC 谱图表明,该系列 SPE 具有良好的耐热性能,且随着 TPA-1000 含量的减少, SPE 的玻璃化转变温度逐渐减小;交流阻抗和电化学窗口测试表明,聚氨酯基固态聚合物电解质的离子电导率随温度的升高而增加,并符合 Arrhenius 方程。在 80 °C 时,以 $m(\text{TPA-1000}) : m(\text{PEG-2000}) = 1 : 2$ 制备的固态聚合物电解质 (SPE4) 的离子电导率达到 2.15×10^{-4} S/cm, 拉伸强度为 1.87 MPa, 电化学窗口为 4.3 V。且 80 °C 下, SPE 的电化学窗口均达到 4.0 V 以上,电化学性能稳定。

(3) 考虑综合性能,选取 SPE4 组装成 $\text{LiFePO}_4/\text{SPE4}/\text{Li}$ 固态电池。电池充放电表明,在 80 °C、0.2 C 下, SPE4 放比容量分别为 150 mA·h/g, 具有较高的比容量。这种“刚柔并济”的聚氨酯基固态电解质在锂电池中有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] Wang A, Xu H, Zhou Q, *et al.* A new all-solid-state hyperbranched star polymer electrolyte for lithium ion batteries: synthesis and electrochemical properties[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 2(12): 372-379.
- [2] Dong Tiantian (董甜甜), Zhang Jianjun (张建军), Chai Jingchao (柴敬超), *et al.* Research progress of polycarbonate based solid polymer electrolytes[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2017, (6): 906-921.
- [3] Ma Qiang (马强), Qi Xingguo (戚兴国), Rong Xiaohui (容晓晖), *et al.* Novel solid polymer electrolytes for all-solid-state lithium-sulfur batteries [J]. *Energy Storage Science and Technology (储能科学与技术)*, 2016, (5): 713-718.
- [4] Kim J G, Son B, Mukherjee S, *et al.* A review of lithium and non-lithium based solid state batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 282: 299-322.
- [5] Zhu Chunliu (朱春柳), Tao Can (陶灿), Bao Junjie (鲍俊杰), *et al.* Study on the preparation and properties of polymer electrolytes based on waterborne polyurethane[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 2015, 43(12): 132-136.
- [6] Liu L, Wu X, Li T. Novel polymer electrolytes based on cationic polyurethane with different alkyl chain length[J]. *Journal of Power*

- Sources, 2014, 249: 397-404.
- [7] Li Yuejiao (李月皎), Wu Feng (吴峰), Chen Renjie (陈人杰), *et al.* Polymer electrolytes based on blends of waterborne polyurethane and polysiloxanes[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2009, 37(3): 50-52.
- [8] Prabakaran P, Manimuthu R P, Gurusamy S. Influence of barium titanate nanofiller on PEO/PVdF-HFP blend-based polymer electrolyte membrane for Li-battery applications[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017, 21(5): 1273-1285.
- [9] Luo Zhen (罗珍), Tao Can (陶灿), Han Xixi (韩曦曦), *et al.* Effect of water content on the aggregation and adhesion properties of waterborne polyurethane[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报)*, 2017, 31(3): 641-649.
- [10] Chen Yazhong (陈亚中), Zhu Hao (朱昊), Yao Lulu (姚路路), *et al.* Preparation of water borne polyurethane membranes based upon benzoic anhydride polyester polyol and pervaporation performances for benzene/cyclohexane separation[J]. *Membrane Science and Technology (膜科学与技术)*, 2017, 37(1): 51-57.
- [11] Zuber M, Zia K M, Iqbal M A, *et al.* Synthesis and characterization of polyurethane based on aliphatic diisocyanate and stiff chain extenders[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2015, 32(1): 184-190.
- [12] Vélez J F, Aparicio M, Mosa J. Covalent silica-PEO-LiTFSI hybrid solid electrolytes via sol-gel for Li-ion battery applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 213: 831-841.
- [13] Ge Z, Huang C, Zhou C, *et al.* Synthesis of a novel UV crosslinking waterborne siloxane- polyurethane[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 90: 304-308.
- [14] Zhao Y, Huang Z, Chen S, *et al.* A promising PEO/LAGP hybrid electrolyte prepared by a simple method for all-solid-state lithium batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2016, 295: 65-71.
- [15] Huang Yiping (黄毅萍), Xu Gewen (许戈文). Waterborne polyurethane and its application[M]. Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2015.
- [16] Ren N, Song Y, Tao C, *et al.* Effect of the soft and hard segment composition on the properties of waterborne polyurethane-based solid polymer electrolyte for lithium ion batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018, 22(4): 1109-1121.
- [17] Polu A R, Rhee H W. Ionic liquid doped PEO-based solid polymer electrolytes for lithium-ion polymer batteries[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(10): 7212-7219.
- [18] Zhu Chunliu (朱春柳), Tao Can (陶灿), Bao Junjie (鲍俊杰), *et al.* Preparation and properties of solid polymer electrolytes based on comb like waterborne polyurethane[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2016, 32(7): 17-23.
- [19] Kimura K, Motomatsu J, Tominaga Y. Highly concentrated polycarbonate based solid polymer electrolytes having extraordinary electrochemical stability[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2016, 54(23): 2442-2447.
- [20] Shim J, Kim D G, Kim H J, *et al.* Polymer composite electrolytes having core-shell silica fillers with anion-trapping boron moiety in the shell layer for all-solid-state lithium-ion batteries[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 7(14): 7690-7701.
- [21] Long L, Wang S, Xiao M, *et al.* Polymer electrolytes for lithium polymer batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(26): 10038-10069.

(上接第 2090 页)

- [3] Chou Jikuan (仇记宽), Liu Guosheng (刘国生), Li Jianping (李建平), *et al.* Synthesis and biological activity of α -aminophosphonate derivatives containing novel substituted pyrazole [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry (有机化学)*, 2011, 31(1): 63-67.
- [4] Yang J Q, Song B A, Bhadury P S, *et al.* Synthesis and antiviral bioactivities of 2-cyano- 3- substituted -amino (phenyl) methylphosphonylacrylates (acrylamides) containing alkoxyethyl moieties [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58: 2730-2735.
- [5] Liang Ying (梁英), Huo Hongwu (贺红武), He Haifeng (何海峰), *et al.* Synthesis, crystal structure and biological activity of α -(5-chloro-3-trifluoromethyl-1-phenylpyrazol-4-carbonyloxy)- α -arylmethyl Phosphonates [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry (有机化学)*, 2012, 32(8): 1513-1518.
- [6] Yang Jiaqiang (杨家强), Gu Qing (谷晴), Shu Bo (束波), *et al.* Synthesis and antitumor activity of *O*, *O'*-dialkyl- α -phenyl- α -(substituted benzoylanoxy)-methylphosphonate [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry (有机化学)*, 2013, 33: 1113-1118.
- [7] Yang Jiaqiang (杨家强), Gu Qing (谷晴), HU Yuewei (胡月维), *et al.* Synthesis of *O*, *O'*-dialkyl- α -phenyl- α -phenylsulfonyloxy-methylphosphonate under ultrasound and their antitumor activity [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry (有机化学)*, 2013, 33: 2226-2231.
- [8] Yang Jiaqiang (杨家强), Ma Jun(马俊), Che Wanli (车万莉), *et al.* Microwave-assisted synthesis and antitumor activity of salicyl acyloxy phosphonate derivatives [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry (有机化学)*, 2014, 34(12): 2566-2571.
- [9] Yang Jiaqiang (杨家强), Che Wanli (车万莉), Ma Jun (马俊), *et al.* Synthesis and bioactivity of quinolone derivatives containing carboxylic ester [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2014, 31(4): 463-466.
- [10] Yang Jiaqiang (杨家强), Liu Silan(刘思兰), Che Wanli (车万莉), *et al.* Design, synthesis and antitumor activities of novel *E*-substituted 2, 3-diaryl propenoic acyloxy phosphonate derivatives [J]. *Acta Pharmaceutica Sinica (药学报)*, 2015, 50(4): 464-468.
- [11] Yang Jiaqiang (杨家强), Yang Xuan(杨璇), Zhang Dehua(张德华), *et al.* Synthesis and antitumor activity of amino acid derivatives containing phosphonate backbones [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(5): 564-567.
- [12] Martos M B, Korosy F. Preparation of acetobmmme-sugar[J]. *Nature*, 1950, 165: 369.
- [13] Dickler M N, Ragupathi G, Liu N X, *et al.* Immunogenicity of a fucosyl-GM1-keyhole limpet hemocyanin conjugate vaccine in patients with small cell lung cancer[J]. *Clinical Cancer Research*, 1999, 5(10): 2773-2779.
- [14] Singh S, McCoy J G, Zhang C, *et al.* Structure and mechanism of the rebeccamycin sugar 4-O-methyltransferase reb M[J]. *The Journal of Biological Chemistry*, 2008, 283(33): 22628-22636.
- [15] Mosmann T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays[J]. *Journal of Immunological Methods*, 1983, 65(1/2): 55-63.