

嵌段共聚物薄膜在电化学能源领域的应用

李晶泽^{1*}, 陈国光¹, 梅 迪¹, 邹 威¹,
李剑文¹, 小村元宪², 弥田智一²

(1. 电子科技大学 微电子与固体电子学院, 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054;

2. 日本东京工业大学资源化学研究所, 横滨 243-8506, 日本)

摘要: 采取选择性掺杂方法, 将新型两亲性液晶嵌段共聚物薄膜功能化为具有各向异性的锂离子导电材料。这类薄膜不仅具有同轴且垂直取向的一维离子导电通道, 而且可以在大面积范围内形成规则的阵列, 可以作为锂离子电池、燃料电池等电化学能源系统的新型电解质。另一方面, 这类薄膜作为模板可制备周期性排列的纳米孔、纳米粒子、纳米线阵列, 形成的有序纳米结构材料可作为锂离子电池的三维电极。

关键词: 嵌段共聚物; 离子导电; 锂离子电池; 纳米材料

中图分类号: TM911

文献标识码: A

锂离子电池由于放电电压高、质量轻等优点而倍受关注, 尤其是可以充当电动汽车、混合动力汽车等交通工具动力单元的大功率型或者高能量密度型的动力锂离子电池更是当前研究的热点。另一方面, 随着半导体技术高速发展, 各类便携式器件的微型化、多功能化、非在线式使用已经成为必然的发展, 从而要求作为供电系统的化学电源也必须进一步体积小型化、结构紧凑化。所以, 发展固态聚合物电解质来取代常规液体电解质是一种可能的选择。

固态聚合物电解质是金属盐“溶解”在聚合物介质中形成的一种“固溶体”。最早是 P. V. Wright 于 1973 年发现聚环氧乙烯 [poly (ethylene oxide)、PEO] 和碱金属盐形成的复合物表现出明显的离子电导率^[1]。随后, M. B. Armand 于 1979 年提出将 PEO-Li⁺ 复合物薄膜作为锂电池的固体电解质^[1]。自此之后, 研究者在这方面做了大量的工作。但是由于全固态聚合物电解质电导率低, 直至今天尚未商品化。

改善离子输运特性的一种方法是优化材料结构, 提高离子电导率。PEO 是一种价格便宜且广泛使用的半晶类聚合物, 非常适合于作为锂盐的载体^[2]。研究表明, 其非晶部分对离子输运起主要作

用, 因此大多采用超支化、添加有机/无机纳米增塑剂等方法来降低这类材料的玻璃化温度、提高其无定形相的比例, 但是 PEO 基的聚合物电解质室温电导率仍然只有 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 量级。另一种方法就是控制其离子导电通道的取向, 缩短离子的迁移距离来提高电导率。在常规的无定形聚合物电解质中, 由于高分子链是无序交叉排列的, 离子输运不能总是沿着距离最短的路线进行, 而且离子的输运具有各向同性的特点, 因此所得电导率不高。改进方法首先是由 E. Peled 小组以一个非常简单的实验展示^[3]: 利用机械拉伸匀相的 PEO 电解质, 发现沿着拉伸方向的离子电导率可以增加好几倍。现今, 已经人工制成了大量具有各向异性结构的聚合物材料, 包括有规则取向的纳米复合物、相分离作用形成的纳米结构化嵌段共聚物、液晶等^[4]。

嵌段共聚物是指其分子链由化学性质不同的几个链段构成, 且不同的链段是借助化学键结合在一起^[5]。本研究小组合成了一种新型嵌段共聚物, 在它的支链上引入了液晶基元, 增强了纳米结构的可控性^[6], 然后将其功能化为离子导电材料^[7], 最后利用此类嵌段共聚物结构周期有序的特点, 作为模板来制备有序结构化的材料, 以期成

为新型电极材料^[8-9]。

1 各向异性离子导电聚合物电解质

采用两嵌段共聚物,一段是由亲水性的 PEO 组成,另一段是憎水性的由聚甲基丙烯酸酯 (Poly-methacrylate, PMA) 构成。在甲苯等有机溶剂挥发过程中,借助纳米相分离作用以使形成的纳米结构保持一定的结构有序性,但是一般只局限在平方微米的有限面积内。为了在更大面积内得到均匀可控的纳米结构,本研究在憎水性单元中引入偶氮苯 (Azobenzene, Az) 液晶性支链。该嵌段共聚物 $P(\text{EO})_m-b\text{-PMA}(\text{Az})_n$ 分子结构如图 1 所示。借用液晶分子的长程有序性来调控纳米相的排列,从而得到大面积有序纳米结构。

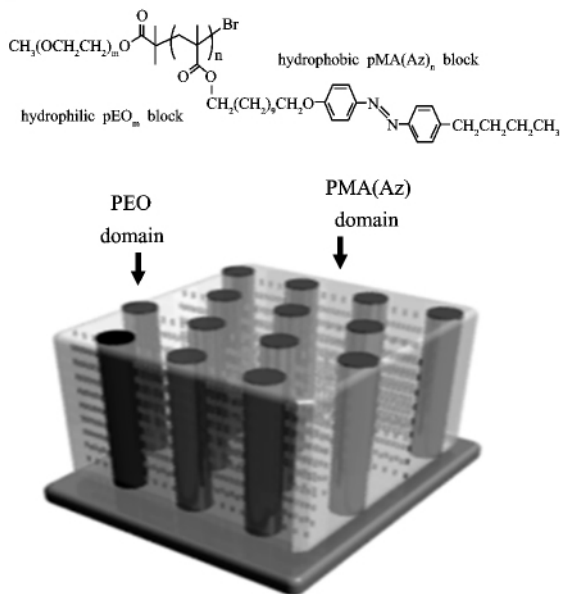


图 1 嵌段共聚物 $P(\text{EO})_m-b\text{-PMA}(\text{Az})_n$ 化学结构 (上) 和相分离作用形成的有序纳米结构 (下)

Fig. 1 The molecular structure of $P(\text{EO})_m-b\text{-PMA}(\text{Az})_n$ (up) and the schematic drawing for ordered nano-structure of the phase segregated block copolymer (down)

图 2a 示出在单晶 Si 基板上的嵌段共聚物薄膜经过热退火处理后的原子力显微镜 (Atomic force microscope, AFM) 相模式扫描图像。如将 Si 基片倾斜 45° , 可以同时测量薄膜表面和薄膜横截面结构。从薄膜表面形貌部分可以看出, PEO 相呈纳米点阵列状, 且为规则的六角排列、均匀地分布在 PMA (Az) 憎水性连续相介质中。又从其横截面可以看出, PEO 纳米相实际上是由纳米柱构成的, 且

近乎垂直地贯穿于嵌段共聚物膜。如此, 该 PEO 纳米柱阵列也紧紧连接着薄膜的上下两个表面。由于 AFM 扫描尺寸的限制, 至多只能同时测量几十平方微米内薄膜的微结构, 但经过在平方米量级范围内随机检测不同位置的纳米结构, 均表明该薄膜具有较好的规则性。目前, 该纳米结构化薄膜的大规模制备及结构可控性已基本接近工业水平要求^[10]。

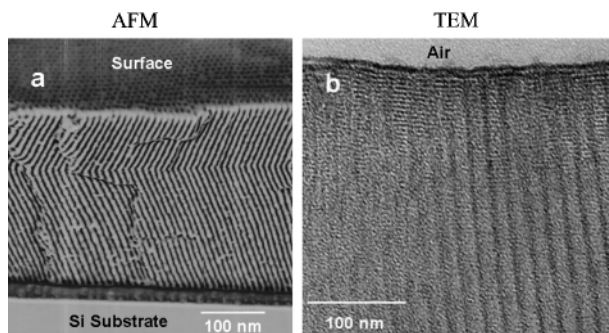


图 2 $\text{PEO}_{114}-b\text{-PMA}(\text{Az})_{51}$ 薄膜的原子力显微镜相模式图像 (左) 和透射电镜图像 (右)

Fig. 2 AFM image of phase mode image (a) and TEM image of the $\text{PEO}_{114}-b\text{-PMA}(\text{Az})_{51}$ (b)

嵌段共聚物 $P(\text{EO})_m-b\text{-PMA}(\text{Az})_n$ 的规则有序结构也可以从透射电子显微镜 (Transmission electron microscope, TEM) 的截面图像得到进一步的证实。即如图 2b 所示, 颜色较深的竖条代表 PEO 纳米柱, 呈等间距排列。除此之外, 从其憎水性介质的区域也可以清晰地观察到密集、等间距排列的横条纹, 条纹间距明显小于 PEO 纳米柱间的距离, 仅约 3 nm。据文献报道 Az 支链的长度为 3.37 nm^[6]。显然, 这是由于 Az 支链排列在 PMA 主链之间而形成的沿纵向规则层状。这一结果直接印证了图 1 所示的结构状态。

离子导电性薄膜的制备: 将嵌段共聚物 $P(\text{EO})_m-b\text{-PMA}(\text{Az})_n$ 和 LiCF_3SO_3 分别溶解在四氢呋喃溶剂里, 在一定的范围内按盐与聚合物比例分别称量两种溶液 (文中盐的浓度定义为 PEO 相中 EO 单元数量与 Li^+ 离子数量之比)。混合后于室温下磁力搅拌至少 6 h 以达到均匀混合。再用甩胶法在玻璃或者导电性硅片上制备不同厚度的薄膜。将薄膜放入 140°C 的真空烘箱中热处理 24 h 后, 以 $-0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率慢慢冷却到室温。聚合物薄膜的离子电导由交流阻抗谱等技术测量^[11]。

图 3 给出退火处理后的纯聚合物薄膜和聚合物-锂盐复合物($\text{EO}/\text{Li}^+ = 20/1$)的 AFM 相模式表面形貌图像. 图中颜色较深的点代表 PEO 相,其快速傅里叶变换如插图所示. 由图可见,PEO 纳米相形成了规则的六角密排结构(a),直径大约 15 nm,纳米柱间的间距大约是 33 nm. 但经与足量的锂盐复合之后,在纳米相分离作用下形成的聚合物膜表面形貌发生了变化(图 3b). 其 PEO 纳米柱没有在大面积范围内形成有序结构,仅在极小的面积内出现周期排列. 相分离作用不是十分彻底,甚至有的地方没有出现纳米结构. PEO 纳米柱的直径变化较大,分布在较宽的范围内. 相比 AFM,小角 X 射线散射可以给出材料微结构特征参数的统计平均分布. 测试表明,尽管聚合物与锂盐复合前后的 XRD 衍射曲线均显示了相似的图形,表明复合物中的 PEO 纳米柱主要以六角密排的方式堆积,但当它与金属盐复合后,衍射峰的半高宽变得更宽,这意味着纳米结构的规整性降低了. 由此可见锂盐的浓度过高将改变纳米相分离的进程,纳米柱的规则排列和垂直取向的趋势将遭到破坏. 相应的,这种结构上的变化将导致锂离子的输运性质发生变化.

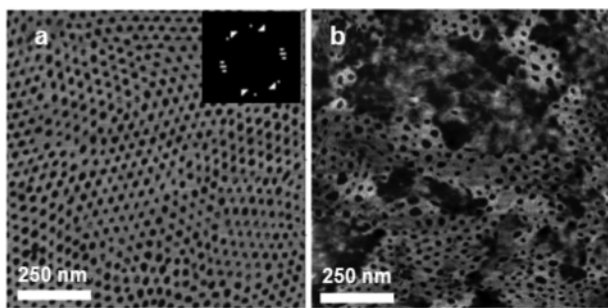


图 3 甩胶法镀在 Si 片表面 $\text{P}(\text{EO})_{272}\text{-b-PMA}(\text{Az})_{102}$ 共聚物膜(a,插图对应快速傅里叶变换图)及 $\text{EO}/\text{Li}^+ = 20/1$ 的 $\text{P}(\text{EO})_{272}\text{-b-PMA}(\text{Az})_{102} + \text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 复合物(b)原子力显微镜相模式图像

Fig. 3 AFM phase images of $\text{P}(\text{EO})_{272}\text{-b-PMA}(\text{Az})_{102}$ spin coated on a Si wafer (a) (the inset is the corresponding FFT image) and the complex film of $\text{P}(\text{EO})_{272}\text{-b-PMA}(\text{Az})_{102} + \text{LiCF}_3\text{SO}_3$ at molar ratio of $\text{EO}/\text{Li}^+ = 20/1$ (b)

图 4 是共聚物-锂盐形成的复合物体系在锂盐浓度为 $\text{EO}/\text{Li}^+ = 20/1$ 时的离子电导率随测量温度的变化. 图中: σ_{\perp} 表示测量的电导率垂直于薄膜方向, σ_{\parallel} 表示测量的电导率平行于薄膜方向.

升高温度将使 PEO 结晶相发生溶解、乃至近晶相 X 到近晶相 C 的变化以及液晶近晶相 A 到各向同性相之间的转化^[11]. 从图中可以看出,随着温度的上升,电导率随之增加;但当温度高于各向同性转变温度 117 °C 时, σ_{\perp} 不再增加,甚至突然降低. 但 σ_{\parallel} 却随着温度而单调递增. σ_{\perp} 的值一般大于 σ_{\parallel} ,这个结果恰与期望的垂直取向的纳米柱离子导电通道具有各向异性离子输运性质相吻合. 在约 117 °C 附近,各向异性离子输运能力指数($\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$)达到最大值——454. 值得注意的是,在 140 °C 附近,两种电导率的大小趋于一致. 这是由于从 117 °C 开始,发生了从各向异性的液晶相到各向同性匀质相的转化,并在 140 °C 左右完全变为各向同性介质.

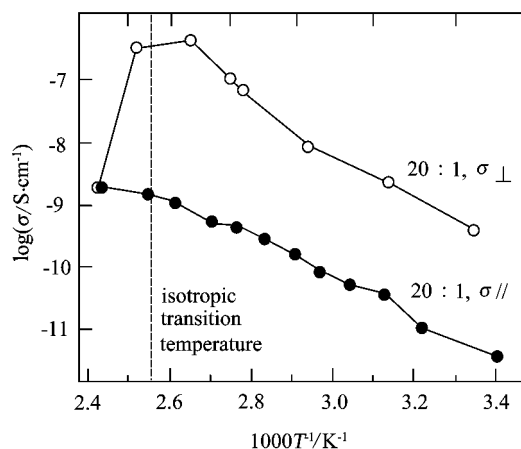


图 4 锂盐浓度为 $\text{EO}/\text{Li}^+ = 20/1$ 时 $\text{P}(\text{EO})_{114}\text{-b-PMA}(\text{Az})_{51} + \text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 复合物薄膜在垂直、平行于基板两个方向的电导率(σ_{\perp} 和 σ_{\parallel})随温度变化之关系

Fig. 4 Ion conductivity of the $\text{P}(\text{EO})_{114}\text{-b-PMA}(\text{Az})_{51} + \text{LiCF}_3\text{SO}_3$ complex at $\text{EO}/\text{Li}^+ = 20/1$ as a function of temperature measured from two different directions: perpendicular to the film σ_{\perp} and parallel to the film σ_{\parallel}

2 模板法制备有序纳米电极材料

1) 纳米 Si 阵列负极

Si 的理论容量高达 4200 mAh/g,比传统的负极材料石墨提高了十多倍^[12]. 因此,近十多年来,以纳米 Si 作为新型负极材料已经做了大量的研究. 发现活性材料的尺寸纳米化不仅仅有利于提高循环性能,而且能够大大缩短锂离子的嵌入/脱嵌距离,提高动力学性能. 另一方面,纳米 Si 的高

比表面积可以有效增加电极-电解质的接触面积,增加反应活性点,表现出更优异的倍率性能.在保持纳米 Si 颗粒良好电化学性能的基础上,一维纳米 Si 线或者 Si 棒由于与导电添加剂能够保持更好的电接触,具有更优异的载流子输运能力,进一步提升了材料的电化学性能,因而一维材料是当前的研究热点之一^[13].

然而,如何简单快速制备纳米 Si 且将之分散开是研究的难点.作者提出直接使用单晶 Si 片作为原料,利用化学腐蚀方法制备纳米 Si 线阵列或者有序纳米孔 Si 阵列(可以认为这是相邻纳米管壁互相融合在一起).将覆盖嵌段共聚物薄膜的 Si 片置于 33% (by mass) NH_4F 水溶液中 5 min,取出用甲苯溶液冲洗除去聚合物模板,干燥后的表面形貌(SEM 观察)如图 5a,可以看到规则的纳米孔阵列.孔的深度在 2 nm 左右.改变模板 PEO 直径的大小和腐蚀时间,可以得到尺寸不同的纳米孔阵列.但是如果孔的深度大于 4 nm 之后,纳米孔阵列将失去其规整性.

进一步改进以上方法:利用 HF 作为腐蚀剂,金属 Ag 作为催化剂诱导在 Si 片内实现各向异性腐蚀,由此而制得纳米 Si 线阵列.典型结构如图 5b 图所示.该 Si 纳米线取向一致,且大部分垂直于衬底,其平均直径在 200 nm 左右.有关它的电化学储锂性能待做进一步研究.

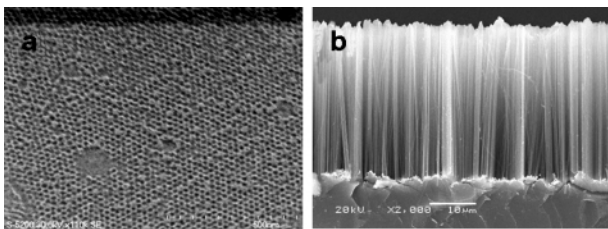


图 5 以 $\text{PEO}_{114}\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_{54}$ 为模板,33% NH_4F 腐蚀 5 min 得到的有序纳米 Si 孔阵列(a)和以纳米银薄膜为催化剂,1% HF 腐蚀 10 min 得到的纳米 Si 线阵列(b)图像

Fig. 5 Images of the $\text{PEO}_{114}\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_{54}$ film templated the chemical etching of Si wafer for 5 min with 33% NH_4F (a) and metallic Ag catalyzed the chemical etching of Si wafer for 10 min with 1% HF (b)

2) 规则纳米 Ag 柱阵列

鉴于 PEO 纳米柱可以选择与金属阳离子形成

配位键,而水是 PEO 的良好溶剂,据此设想如将嵌段共聚物薄膜浸泡在 Ag^+ 水溶液一段时间后,以使 PEO 纳米柱内储存一定数量的 Ag^+ .再利用波长为 172 nm 的真空紫外光照射,不仅仅可以使 Ag^+ 直接还原为 Ag,还可以破坏嵌段共聚物薄膜内相关的化学键,导致薄膜的降解,最终得到纳米 Ag 柱阵列.图 6 示出的各纳米粒子大小基本一致,平均直径 22 nm 左右,粒子之间的中心距离约 38 nm,纳米柱高度在 6 nm 左右,与所使用的模板特征尺寸吻合(模板中 PEO 柱的直径是 22 nm,纳米柱与柱之间的中心距离是 38 nm).选用不同的纳米模板,可以制备不同尺寸的纳米粒子阵列,从而系统地研究有序纳米柱阵列作为电极在化学电源等领域的应用.

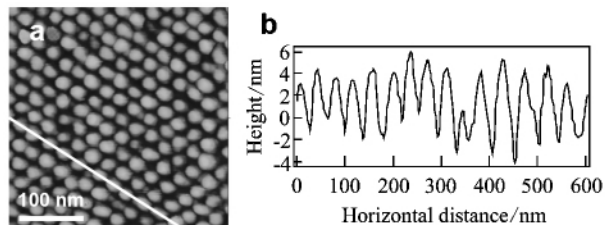


图 6 以嵌段共聚物作为模板,光化学还原法制备的 Ag 纳米粒子阵列的 AFM 高度模式图像(a)和一系列纳米粒子高度沿 a 图白线分布曲线(b)

Fig. 6 AFM height image of photochemically reduced Ag nanoparticle array by block copolymer templating (a) and the height profile of the nanoparticles marked with white line (b)

3 结 论

液晶性嵌段共聚物可以形成大面积规则有序的纳米结构化薄膜.利用金属阳离子与 PEO 的络合作用,可选择性地将嵌段共聚物薄膜中的亲水性 PEO 纳米柱阵列功能化为离子导电性阵列,从而可将嵌段共聚物作为新型聚合物电解质薄膜.垂直取向的 PEO 纳米柱充当了一维离子导体,呈现出明显的各向异性离子运输特性.这些结果揭示了提高离子电导率的一种方法,有望将这类薄膜作为新型电解质薄膜,提高能量储存和转换器件的效率.此外还利用 PEO 柱是离子运输通道并具有离子储存功能的特性,制备了规则纳米孔阵列和纳米点、线阵列.这类周期性结构化纳米材料可以作为锂离子电池的新型电极材料.

参考文献 (References) :

- [1] Gray F M. Polymer electrolytes [M]. London: The Royal Society of Chemistry, 1987.
- [2] Bandara L, Dissanayake M, Mellander B E. Ionic conductivity of plasticized (PEO)-LiCF₃SO₃ electrolytes [J]. Electrochim Acta, 1998, 43:1447.
- [3] Golodnitsky D, Livshits E, Rosenberg Y, et al. Stretching-induced changes in ion-polymer interactions in semicrystalline Li-P(EO)(n) polymer electrolytes [J]. Solid State Ionics, 2002, 147:265.
- [4] Kato T. Self-assembly of phase-segregated liquid crystal structures [J]. Science, 2002, 295:2414.
- [5] Maki-Ontto R, K de Moel, Polushkin E, et al. Tridirectional protonic conductivity in soft materials [J]. Adv Mater, 2002, 14:357.
- [6] Tian Y Q, Watanabe K, Kong X X, et al. Synthesis, nanostructures, and functionality of amphiphilic liquid crystalline block copolymers with azobenzene moieties [J]. Macromolecules, 2002, 35:3739.
- [7] Li J Z, Kamata K, Komura M, et al. Anisotropic ion conductivity in liquid crystalline diblock copolymer membranes with perpendicularly oriented PEO cylindrical domains [J]. Macromolecules, 2007, 40:8125.
- [8] Li J Z, Kamata K, Iyoda T. Tailored Ag nanoparticle array fabricated by block copolymer photolithography [J]. Thin Solid Films, 2008, 516:2577.
- [9] Li J Z, Kamata K, Watanabe S, et al. Template- and vacuum-ultraviolet-assisted fabrication of a Ag-nanoparticle array on flexible and rigid substrates [J]. Adv Mater, 2007, 19:1267.
- [10] Komura M, Iyoda T. AFM cross-sectional imaging of perpendicularly oriented nanocylinder structures of microphase-separated block copolymer films by crystal-like cleavage [J]. Macromolecules, 2007, 40:4106.
- [11] Yu H F, Li J Z, Ikeda T, et al. Macroscopic parallel nanocylinder array fabrication using a simple rubbing technique [J]. Adv Mater, 2006, 18:2213.
- [12] Li H, Huang X J, Chen L Q, et al. A high capacity nano-Si composite anode material for lithium rechargeable batteries [J]. Electrochem Solid State Lett, 1999, 2:547.
- [13] Maier J. Mass storage in space charge regions of nano-sized systems (Nano-ionics. Part V) [J]. Faraday Discuss, 2007, 134:51.

Applications of Block Copolymer Films in the Field of Electrochemical Energy Systems

LI Jing-ze^{1*}, CHEN Guo-guang¹, MEI Di¹, ZOU Wei¹,
LI Jian-wen¹, KOMURA Motonori², IYODA Tomokazu²

(1. State Key Laboratory of Electronic Thin Film and Integrated Device, School of Microelectronic and Solid-state Electronic, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China; 2. Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8503, Japan)

Abstract: A new series of amphiphilic liquid crystalline block copolymer thin films, having normally aligned and highly ordered nanocylinder array, were functionalized as anisotropic ion conducting materials by selectively infiltration. These ion-active nanocylinders are coaxially aligned and hexagonally arranged in a large area, which might be used as novel types of electrolyte films for electrochemical energy systems such as lithium ion battery, fuel cell, etc. Since the ordered cylinders can carry on and store the ions, the block copolymer films can be utilized as the advanced template to fabricate the ordered array of nanoporous, nanoparticles, and nanowires for the potential application in lithium ion battery as three dimensional electrode materials.

Key words: block copolymer; ionic conducting; lithium ion battery; nanomaterials