

文章编号: 1006-3471(2004)02-0215-07

PEO 基纳米复合聚合物电解质 电化学性质的研究

杜洪彦, 程 琥, 杨 勇*

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 以 $\text{PEO}_8\text{-LiClO}_4$ 作母体, 纳米 SiO_2 为填料, 制成 $\text{PEO}_8\text{-LiClO}_4\text{-SiO}_2$ ($x\%$) 系列复合聚合物电解质, 测定该电解质的电导率、锂离子迁移数和电化学稳定窗口, 并对其晶态结构作差热分析表征. 结果表明, 纳米 SiO_2 的引入, 显著提高了电解质的电导率, 在 22 时达到 $4.3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. 此外, 还探讨了填料对复合聚合物电解质电导率提高的影响机理.

关键词: PEO; 复合聚合物电解质; 可充锂电池; 电化学性质

中图分类号: O 646

文献标识码: A

可充聚合物锂电池由于其较高的能量密度、灵活的设计尺寸、超薄的厚度、无泄露污染等优点被认为是下一代较为理想的动力电源. 目前, 存在的问题是使用全固态聚合物电解质于室温下的电导率太低 ($10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$), 尚不能满足实际需要 ($10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 以上). 为了提高室温电导率, 人们探索了多种方法, 最为常用的是向电解质中加入碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸乙烯酯 (EC) 等低分子量溶剂制成凝胶型聚合物电解质. 这一措施虽可提高电解质的电导率, 但却降低了自身的机械稳定性, 而且有机溶剂的引入也增加了电解质与金属锂电极反应的可能性^[1, 2]. 80 年代后期, Wieczorek 为增强聚合物电解质的机械稳定性首先加入陶瓷填料^[3]. 之后的实验表明, 此种掺杂无机微粒的复合聚合物电解质, 其机械性能、电导率、以及锂离子迁移数 (T_{Li^+}), 乃至锂电极的界面稳定性均得到明显改善^[4~9]. 尽管如此, 关于纳米颗粒在聚合物电解质中所起的作用还没有一致的认识. 一般认为, 无机填料的加入将降低聚合物体系的晶相含量^[4], 增大离子易于传输的无定形相. Jayathilaka 曾将含有 Lewis 酸、碱以及中性弱酸性的 Al_2O_3 引入 $\text{PEO}_9\text{-LiTFSI}$ 电解质体系, 并研究该复合电解质的介电松弛、热力学及电化学性质, 指出由于填料与离子物种的相互作用而产生了更多的适合于离子传输的位置和通道^[10]. 最近, Wang^[11] 等又从 $\text{PAN-LiClO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合聚合物电解质的红外光谱研究发现, 在复合聚合物电解质中, 由于纳米颗粒和聚合物、 ClO_4^- 等竞相与 Li^+ 发生 Lewis 酸碱反应, 这就削弱了 PEO

收稿日期: 2003-11-03

*通讯联系人, E-mail: yyang@xmu.edu.cn

国家杰出青年科学基金 (29925310) 及教育部霍英东优秀青年教师基金 (71014) 资助

与 Li^+ 以及 Li^+ 与 ClO_4^- 的相互作用,导致电解质中自由 Li^+ 的数量增加,从而提高了其离子电导率. 为了进一步研究纳米填料在聚合物电解质中的作用机理以便合成出更优良性能的聚合物电解质,本文以表面改性的纳米 SiO_2 作填料,制备出 24 时电导率达到 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的 $\text{PEO}_8\text{-LiClO}_4\text{-SiO}_2$ 复合聚合物电解质.

1 实 验

$\text{PEO}_8\text{-LiClO}_4$ 和 $\text{PEO}_8\text{-LiClO}_4\text{-SiO}_2$ 的制备均采用溶剂浇铸法,全部试剂均经彻底干燥: PEO 使用前在真空干燥箱中、50 下干燥 24 h; LiClO_4 先后经过常压与真空两过程脱除所含结晶水; SiO_2 (Cabot 公司赠品, TS530, 经六甲基二硅氮烷处理, 表面基团为 $-\text{CH}_3$) 则于真空干燥箱中 120 下烘干 24 h. 制备时控制 SiO_2 的含量分别为 PEO_8 和 LiClO_4 总量的 5 % 或 10 %, 20 %. 步骤如下: 先取适量的 CH_3CN (HPLC, 上海试剂厂), 加入纳米 SiO_2 粉末, 待分散均匀后, 再依次加入 LiCF_3SO_3 (Aldrich) 和 PEO (分子量为 600 000, Aldrich), 加热、搅拌 24 h 使成均匀溶胶, 将此混合物浇铸到聚四氟乙烯模板上流延成膜, 用分子筛吸附挥发的溶剂. 48 h 后, 再将电解质膜转移到真空干燥箱, 50 ~ 60 下保持 24 h, 进一步脱除残余的溶剂, 即得均匀、干性、厚度为 100 μm 左右的复合聚合物电解质膜.

应用交流阻抗的方法测量电解质电导率. 将待测电解质膜夹在两抛光不锈钢片为堵塞电极之间, 组成量测电导率的电解池, 用 Auto Lab PGSTA T30 电化学工作站 (Swiss Eco Chemie) 进行测试, 频率范围: 100 000 ~ 1 Hz; 扰动信号为 5 mV; 控制温度从室温逐步升至 90, 每温度测量点至少稳定 3h 以上.

锂离子迁移数的测量采用交流阻抗与电位跃迁相结合的方法, 该法由 Evans^[12] 最先提出后经 Abraham^[13] 改进, 测量时将电解质膜夹在两个锂电极之间组成半电池, 先测其初始状态的电化学交流阻抗, 随后在 10 mV 直流电压下测量体系的电流随时间变化. 至电流达到稳定状态时, 再测其稳态的交流阻抗.

电化学稳定窗口由线性电位扫描测定. 以抛光的不锈钢片 (工作电极) 和金属锂 (分别作为参比电极和对电极) 组成三电极系统. 0V 起向阳极化方向扫描, 扫速 $2 \cdot 10^{-4} \text{ V/s}$.

差热分析 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 实验采用 Netzsch 热分析仪 (DSC 204), 在 N_2 气氛下从室温加热到 110, 加热速率为 20 / min.

2 结果与讨论

2.1 电导率测量

图 1a、b 分别示出 $\text{PEO}_8\text{-LiClO}_4\text{-SiO}_2$ (10 %) 复合聚合物电解质于 23 和 90 的交流阻抗谱及其拟合曲线, 室温下 (图 1a), 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给值即电解质的体电阻 (R_b), 其低频部分呈一直线, 这是由扩散阻抗而引起的. 高温下 (图 1b), 由于电解质电导率的提高其高频端的半圆变小并移至更高的频率段^[14], 低频处则表现为由电容引起的直线, 上述阻抗谱的解析采用等效电路拟合, 如图所见, 在测量温度范围内拟合曲线与实验曲线吻合良好.

聚合物电解质及复合聚合物电解质电导率 (σ) 由工作电极面积 (s)、电解质厚度 (l) 及其体电阻 (R_b) 组合公式计算得到:

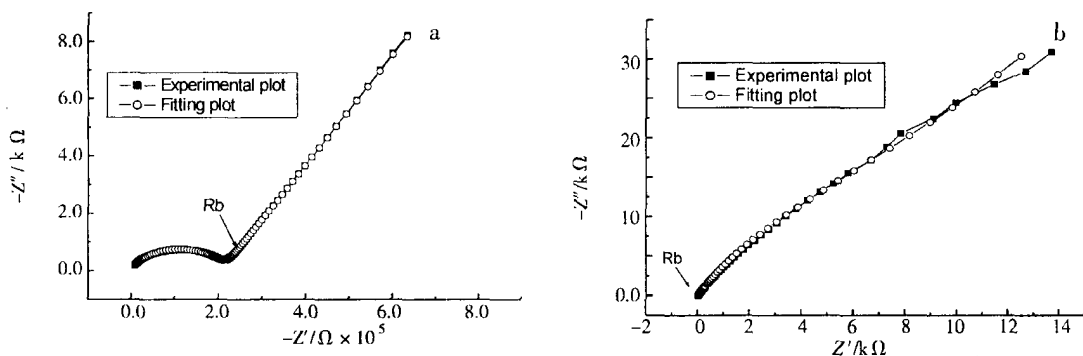


图1 复合聚合物电解质 $\text{PEO}_8\text{-LiClO}_4\text{-SiO}_2$ (10%) 在 23 (a) 和 90 (b) 时的交流阻抗谱实验和拟合曲线

Fig. 1 Experimental and fitting plots of $\text{PEO}_8\text{-LiClO}_4\text{-SiO}_2$ (10%) composite polymer electrolytes at 23 (a) and 90 (b)

$$= \frac{l}{R_b \cdot s} \quad (1)$$

图2示出不同量的纳米 SiO_2 的复合聚合物电解质由于升温过程(a)和降温过程(b)时的电导率 Arrhenius 曲线,并以未加填料的纯聚合物电解质作为比较.如图可见,未掺填料的纯聚合物电解质和只含 5% 填料的复合聚合物电解质,其升温过程(图 2a)的 \log 从晶相到无定形相的转变;而降温(图 2b)时于 30 左右电导率突然降低,则表示聚合物又从无定形相转变为晶相.但对掺杂了 10% 和 20% 填料的复合聚合物电解质,则均不出现明显的转折点(除了 $\text{PEO}_8\text{-LiClO}_4\text{-SiO}_2$ (20%) 升温时在 30 有个突跃外),这可能与体系中晶相含量很低有关.无论是在升温还是降温过程中,复合聚合物电解质都表现出了更高的离子电导率,而且随着掺杂量的增多,电导率越发明显提高,尤其是当掺入浓度为 10% 或 20% 时,24 下电导率比未掺加时提高了两个数量级以上,达到 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$.

锂离子快速传输是聚合物电解质中无定形相的一个重要特征^[4],所以复合聚合物电解质电导率得以提高很可能是因为纳米颗粒影响了 PEO 分子链段的有序排列,致使体系中的晶相多数转化为无定形相.随着填料含量的增加,聚合物电解质的电导率同时提高,这很可能是因为聚合物/无机填料界面形成了离子快速传输的相界,其化学状态决定着复合电解质的传输能力^[15].

2.2 复合聚合物电解质的晶相结构分析

DSC 实验是确定聚合物电解质体系内晶相含量常用实验方法^[16],为了证实当聚合物在掺杂 SiO_2 后,即引起电解质中晶相成分发生变化,本文应用 DSC 方法对掺杂量为 10% 和 20% 的复合电解质进行了分析和表征.聚合物电解质的熔化焓 ($H_{\text{m, P.E.}}$) 与纯晶态 PEO 熔化焓 ($H_{\text{m, PEO}}$) 的比值即为该体系的结晶度 (c):

$$c = \frac{H_{\text{m, PE}}}{H_{\text{m, PEO}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $H_{\text{m, PEO}} = 213.7 \text{ J/g}$. 表 1 列出纯 PEO、PEO 基聚合物电解质及复合聚合物电解质的熔

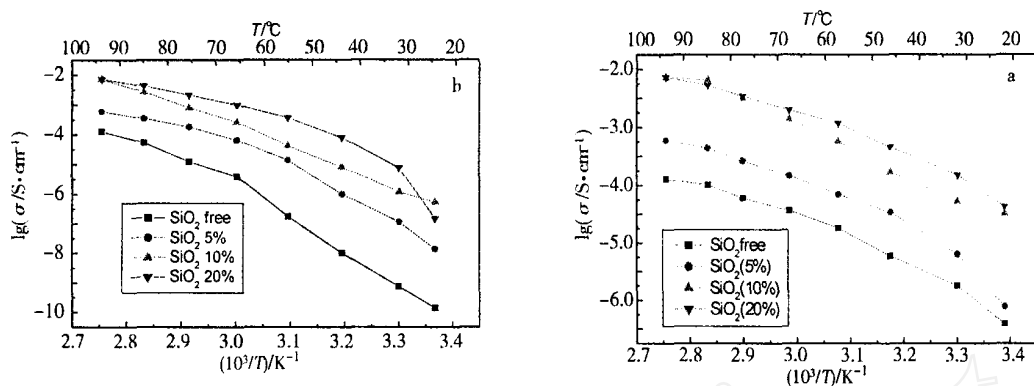


图 2 复合聚合物电解质的电导率 Arrhenius 曲线 (a) 升温过程 (b) 降温过程

Fig. 2 Conductivity Arrhenius plots of composite and pristine polymer electrolytes

a) heating process, b) cooling process

点、熔化焓及结晶度。室温下, PEO 主要以结晶状态存在, 加入 LiClO_4 后 C-O-C 分子链与 Li^+ 形成络合结构, 改变了原来的有序排列, 使其结晶度降低。 SiO_2 的加入也使 PEO- LiClO_4 聚合物电解质的相结构发生变化, 很可能是因为 SiO_2 粉末作为一个纳米微粒掺杂在聚合物分子之间, 增添了体系的“杂乱”程度, 帮助更多的分子链从被束缚的结晶状态(位置)解放出来, 增大了传输 Li^+ 的能力。

表 1 PEO 和 PEO 基复合聚合物电解质的 DSC 实验结果

Tab. 1 DSC results of pure PEO and PEO-based composite polymer electrolytes

Sample	Melting temperature/	Melting enthalpy/ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	Crystalline/ %
Pure PEO	72.7	175.50	82.2
$\text{PEO}_8\text{-LiClO}_4$	73.9	68.55	32.1
$\text{PEO}_8\text{-LiClO}_4\text{-SiO}_2$ (10 %)	53.0	55.96	26.2
$\text{PEO}_8\text{-LiClO}_4\text{-SiO}_2$ (20 %)	46.7	44.51	20.8

2.3 锂离子迁移数

锂电池充放电时, 对应着锂离子在电池内部的沉积与溶出, 聚合物电解质中的锂离子迁移数 (T_{Li^+}), 是反映 Li^+ 导通型电解质的一个重要性能, 同时也是研究电解质内离子传输机理的一个重要参数。 T_{Li^+} 由以下公式求得^[13]:

$$T = \frac{I_s R_f (V - I_0 R_0)}{I_0 R_i (V - I_s R_s)} \quad (3)$$

式中, T 为锂离子迁移数, I_s 为稳态电流, R_f 为稳态电解质体电阻, V 为直流极化电压, I_0 , R_0 和 R_i 分别为起始状态的电流、钝化膜电阻、电解质体电阻。图 3 示出该体系于 10mV 直流电

压下的 $I \sim t$ 曲线. 表 2 列出 PEO₈-LiClO₄ 及其 3 种掺杂不同 SiO₂ 量的电解质于不同温度下的 T_{Li^+} 值. 显然, 纳米填料的加入对电解质的 T_{Li^+} 只是稍有提高, 这很可能是因为 SiO₂ 的介电常数 (3.5 ~ 4.2) 与 PEO 的 (2.8 ~ 3.3) 很接近^[17], SiO₂ 的加入并没有明显拆散 Li⁺-ClO₄⁻ 离子对, 形成更多自由的 Li⁺, 所以不能像铁电陶瓷^[18] 或 Al₂O₃^[5] 那样大幅度地提高 T_{Li^+} 值.

表 2 PEO 基聚合物电解质和复合聚合物电解质 90 °C 时的 T_{Li^+}

Table 2 T_{Li^+} values of PEO-based pristine and composite polymer electrolytes

Sample	T_{Li^+}
PEO ₈ -LiClO ₄	0.18
PEO ₈ -LiClO ₄ -SiO ₂ (5 %)	0.195 ± 0.045
PEO ₈ -LiClO ₄ -SiO ₂ (10 %)	0.205 ± 0.040
PEO ₈ -LiClO ₄ -SiO ₂ (20 %)	0.28 ± 0.060

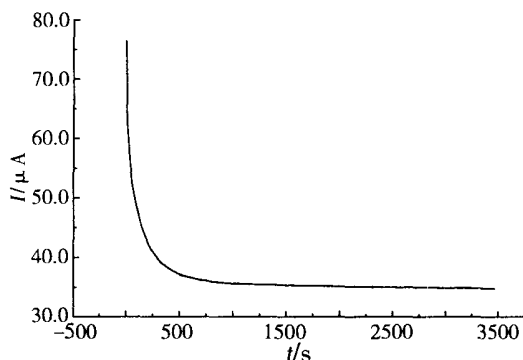


图 3 Li/ PEO₈-LiClO₄-SiO₂ (10 %) /Li 于 90 °C 时的电流 ~ 时间曲线

直流极化电压为 10mV

Fig. 3 Variation of current with time during polarization of a Li/ PEO₈-LiClO₄-SiO₂ (10 %) /Li at 90 °C with total applied potential difference of 10mV

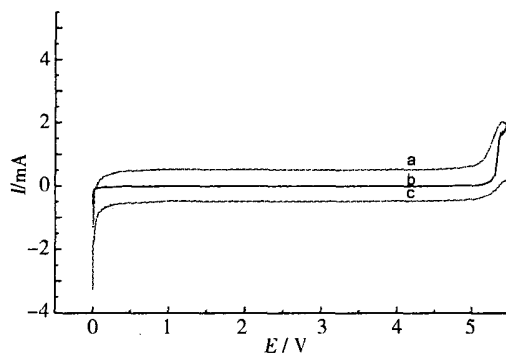


图 4 复合聚合物电解质在 90 °C 时的线性电位扫描曲线

Fig. 4 Linear sweep voltammogram of polymer electrolytes membranes
scan rate: 0.2mV/s, WE: stainless steel electrode, RE & CE: Li electrode a) PEO₈-LiClO₄-SiO₂ (5 %), b) PEO₈-LiClO₄-SiO₂ (10 %), c) PEO₈-LiClO₄-SiO₂ (20 %)

2.4 电化学稳定窗口

与液态电解质相比, 聚合物电解质另一个优点就是电化学稳定窗口宽, 能够在更高的电压下进行循环工作. 图 4 示出复合聚合物电解质于 90 °C 时的线性电位扫描曲线, 图中, 0V 附近的负电流表示 Li⁺ 在工作电极上的沉积, 高电位下, 与电流不可逆迅速增大相对应的电位即代表该电解质发生氧化分解电位. 即如图 4 所见, 这一电位在达到了 5.0 V 以上 (vs. Li/Li⁺), 表明该复合电解质具有良好的电化学稳定性和与锂电极的界面稳定性.

3 结 论

1) 将纳米 SiO_2 引入 $\text{PEO}_8\text{-LiClO}_4$ 体系制成复合聚合物电解质, 其电导率比纯聚合物电解质有明显提高, 尤其是在 22 °C 下, 电导率达到 $4.3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, 增大了两个数量级。

2) 比较含有不同 SiO_2 填料量的复合聚合物电解质, 发现随着填料的增多, 电解质的电导率同时增大, 这说明聚合物与填料界面所形成的相界是电导率增大的一个重要原因。

3) DSC 实验表明, 掺入纳米填料后复合聚合物电解质的体相组成发生了变化, 晶相结构含量显著降低, 也即是增加了聚合物分子链活动的能力。

4) 通过测量锂离子迁移数表明, SiO_2 的掺入只是稍微提高了复合电解质的 t_{Li^+} 。

5) SiO_2 掺杂的复合聚合物电解质电化学稳定窗口达到 5.0 V (相对于 Li/Li^+), 以之组成的电池可在更高的电压下工作。

Study on Electrochemical Properties of PEO-based Composite Polymer Electrolytes

DU Hong-yan , CHENG Hu , YANG Yong *

(State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Chemistry,
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Composite polymer electrolytes were prepared by introducing nano-scale SiO_2 into $\text{PEO}_8\text{-LiClO}_4$ matrix. The ionic conductivity, lithium transference number and the electrochemical stability windows were measured. The phase component was evaluated with DSC techniques. The results showed that the introduction of nano fillers enhanced the ionic conductivity. It reached $4.3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ at 22 °C. The conductivity enhancement of the composite polymer electrolytes is analyzed and proposed.

Key words: PEO, Composite polymer electrolytes, Rechargeable lithium batteries, Electrochemical properties

References:

- [1] Jacob M M E, Hackett E, Giannelis E P. From nanocomposite to nanogel polymer electrolytes [J]. J. Mater. Chem., 2003, 13: 1 ~ 5.
- [2] Chintapilli S, Frech R. Effect of plasticizers on high molecular weight $\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$ complexes [J]. Solid State Ionics, 1996, 86 ~ 88 (1): 341 ~ 347.
- [3] Wiczeorek W, Such K, Wycislik H, et al. Modifications of crystalline structure of PEO polymer electrolytes with ceramic additives [J]. Solid state Ionics, 1989, 36 (3 ~ 4): 255 ~ 257.

- [4] Croce F, Appetecchi GB, Persi GB, et al. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries[J]. Nature, 1998, 394(6 692): 456 ~ 458.
- [5] Croce F, Curini R, Martinelli A, et al. Physical and chemical properties of nanocomposite polymer electrolytes[J]. J. Phys. Chem. B, 1999, 103(48): 10 632 ~ 10 638.
- [6] Li Q, Sun HY, Takeda Y, et al. Interface properties between a lithium metal electrode and a poly(ethylene oxide) based composite polymer electrolyte[J]. J. Power Sources, 2001, 94(2): 201 ~ 205.
- [7] Tambelli C C, Bloise A C, Rosario A V, et al. Characterisation of PEO-Al₂O₃ composite polymer electrolytes[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(11): 1677 ~ 1682.
- [8] Liu Y, Lee J Y, Hong L. Functionalized SiO₂ in poly(ethylene oxide)-based polymer electrolytes[J]. Journal of Power Sources, 2002, 112(2): 671 ~ 675.
- [9] Forsyth M, Macfarlane D R, Best A, et al. The effect of nanoparticle TiO₂ fillers on structure and transport in polymer electrolytes[J]. Solid State Ionics, 2002, 147(3 ~ 4): 203 ~ 211.
- [10] Jayathilaka P A R D, Dissanayake M A K L, Albinsson I, et al. Effect of nanoporous Al₂O₃ on thermal, dielectric and transport properties of the (PEO)₉ LiTFSI polymer electrolyte system[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(20): 3257 ~ 3268.
- [11] Wang Z X, Huang X J, Chen L Q. Understanding of effects of nano-Al₂O₃ particles on ionic conductivity of composite polymer electrolytes[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2003, 6(11): E40 ~ E44.
- [12] Evans J, Vicent C A, Bruce P G. Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes[J]. Polymer, 1987, 28(12): 2 324 ~ 2 328.
- [13] Abraham K M, Jiang Z, Carroll B. Highly conductive PEO-like polymer electrolytes[J]. Chem. Mater., 1997, 9(9): 1 978 ~ 1 988.
- [14] Capiglia C, Mustarelli P, Quartarone E, et al. Effect of nanoscale SiO₂ on the thermal and transport properties of solvent-free, poly(ethylene oxide) (PEO)-based polymer electrolytes. Solid State Ionics, 1999, 118 (1 ~ 2): 73 ~ 79.
- [15] Appetecchi GB, Passerini S. PEO-carbon composite lithium polymer electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(13): 2 139 ~ 2 145.
- [16] Krawiec W, Scanlon L G, Fellner Jr L P, et al. Polymer nanocomposites: a new strategy for synthesizing solid electrolytes for rechargeable lithium batteries[J]. Journal Power Sources, 1995, 54 (2): 310 ~ 315.
- [17] Ji Kwang-Sun, Moon Hee-Soo, Kim Jong-Wook, et al. Role of functional nano-sized inorganic fillers in poly(ethylene) oxide-based polymer electrolytes[J]. Journal of Power Sources, 2003, 117(1 ~ 2): 124 ~ 130.
- [18] Sun H Y, Takeda Y, Imanishi N, et al. Ferroelectric materials as a ceramic filler in composite polyethylene oxide-based electrolytes[J]. Electrochem. Soc., 2000, 147(7): 2 462 ~ 2 467.