

PEO 基聚合物电解质的制备

刘 辉¹, 崔新宇², 顾大明³, 肖 雪¹

(1. 黑龙江工程学院 材料与化学工程学院, 150050 哈尔滨; 2. 牡丹江医学院 公共卫生学院, 157011 黑龙江 牡丹江;
3. 哈尔滨工业大学 化学系, 150001 哈尔滨)

摘 要: 为采用蒸馏水替代有机溶剂溶解 PEO, 减轻对空气的污染, 改善由于有机溶剂挥发较快使得聚合物膜易裂的缺点, 采用溶液浇铸法, 首次以蒸馏水为溶剂溶解 PEO, 以纳米 SiO_2 为填料, 锂盐采用 LiClO_4 , 制备出复合聚氧化乙烯基电解质 $\text{PEO-LiClO}_4\text{-SiO}_2$, 并对纳米 SiO_2 的作用进行分析. 采用 SEM、XRD 和交流阻抗法等测试方法对 PEO 基复合电解质的微观形貌、晶体结构和相关电化学性能等进行表征. 结果表明: 添加纳米填料后, PEO 聚合物电解质的结晶度下降, 拉伸强度增加. $\text{PEO-LiClO}_4\text{-SiO}_2(6\%)$ 聚合物电解质的电化学稳定窗口为 4.8 V, 离子电导率 (25 °C) 为 $3.95 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 离子迁移数为 0.29.

关键词: 聚合物电解质; 电化学性能; 纳米 SiO_2 ; 聚氧化乙烯

中图分类号: O641; TM912.9

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2014)10-0124-05

Preparation of PEO matrix polymer electrolyte

LIU Hui¹, CUI Xinyu², GU Daming³, XIAO Xue¹

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Heilongjiang Institute of Technology, 150050 Harbin, China;

2. School of Public Health, Mudanjiang Medical University, 157011 Mudanjiang, Heilongjiang, China;

3. Dept. of Chemistry, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China)

Abstract: The method by using distilled water to replace organic solvents to dissolve PEO is simple and the air pollution caused by organic solvents volatilizing will be avoided. The $\text{PEO-LiClO}_4\text{-SiO}_2$ polymer electrolyte is prepared by solution-casting method, in which the water is as solvent, the nanometer SiO_2 is inorganic filler and the lithium salt is LiClO_4 . The effect of nano SiO_2 particles is analyzed. The micro-morphology, crystal structure and electrochemical properties of the electrolyte are characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and electrochemical impedance spectra (EIS). The results show that the crystallinity of PEO polymer electrolyte is decreased and the tensile intensity is increased when nanometer SiO_2 particles are doped in the polymer electrolyte. The electrochemical stability window is 4.8 V, the highest ionic conductivities (25 °C) of $\text{PEO-LiClO}_4\text{-SiO}_2(6\%)$ polymer electrolyte is $3.95 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ and the ionic transference number is 0.29.

Keywords: polymer electrolyte; electrochemical property; nanometer SiO_2 ; PEO

目前, 全固态聚合物电解质绝大多数都采用 PEO 作为基体材料^[1-3]. PEO 基聚合物电解质具有稳定的电化学性能、良好的机械性能以及与界

面相容性比较稳定等优点^[4-6]. 但是, PEO 的结晶度比较高, 锂盐在其中不易溶解, 因此, 锂离子的传导受到限制^[7-8]. PEO 基聚合物电解质的室温离子电导率一般为 $1 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 数量级, 只有在比较高的温度时 (约 60 °C) 才能得到较好的离子电导率, 因此, 限制了其在锂离子电池中的应用^[9-10]. 在聚合物电解质中加入无机纳米填料, 聚合物电解质的离子电导率、机械强度都有显著提高^[11]. Weston 等^[12] 首次在聚合物电解质中添加

收稿日期: 2013-12-12.

基金项目: 哈尔滨市学科带头人基金资助项目 (2007RFXXG014);
黑龙江工程学院青年科学基金项目 (2013qj15).

作者简介: 刘 辉 (1978—) 男, 博士研究生, 讲师;

顾大明 (1956—) 男, 博士, 教授, 博士生导师.

通信作者: 顾大明, gudaming@126.com.

无机陶瓷材料,研究了无机填料对聚合物电解质相关性能的影响.Croce 等^[13]将纳米 TiO_2 粉添加于 PEO-LiClO_4 体系,聚合物电解质的电导率达 $10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 数量级.席靖宇等^[14]在 PEO 基电解质中掺杂“择形”分子筛 ZSM5 ,通过溶液浇铸法制备了全固态复合聚合物电解质,室温下具有 $1.4\times 10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电导率.但现有的文献报道中均采用有机溶剂溶解 PEO ,蒸发过程中易于污染环境,而且有机溶剂挥发过快容易导致聚合物膜开裂,从而影响聚合物电解质的综合性能.

本实验采用溶液浇铸法,首次采用蒸馏水为溶剂,在 PEO 基体中添加纳米 SiO_2 制备 PEO 基复合聚合物电解质.与有机溶剂相比,以蒸馏水为溶剂不会对环境造成污染,同时能够减轻聚合物膜干燥过程中易裂的问题,从而提高 PEO 基复合聚合物电解质的综合性能.

1 实 验

1.1 实验药品

PEO (相对分子质量 600 000, 美国 ACROS ORGANICS 公司),三水高氯酸锂(国药集团化学试剂有限公司),纳米 SiO_2 (10~20 nm,无定型态,比表面积 $(640\pm 30)\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,舟山明日纳米材料有限公司).

1.2 PEO 基复合聚合物电解质的制备

将 PEO 粉末和三水高氯酸锂加入烧杯中,并加入一定量的蒸馏水,磁力搅拌至聚合物完全溶解.之后加入一定量的纳米 SiO_2 ,搅拌 30 min,并超声分散 15 min.将分散好的溶液倒入自制模具中,置于真空干燥箱中进行干燥,干燥后即可制得 $\text{PEO-LiClO}_4\text{-SiO}_2$ 复合聚合物电解质.

1.3 材料的结构和形貌表征

结构分析采用日本理学电机 D/max-rB 旋转阳极 X 射线衍射仪(XRD);形貌分析采用日本日立 S-4700 场发射扫描电子显微镜(SEM);交流阻抗分析采用 CHI604C 型电化学工作站($1\sim 10^5\text{Hz}$);拉伸强度测试采用 Instron5569 电子万能材料试验机.

2 结果与讨论

2.1 材料的结构性能分析

纳米 SiO_2 的透射电镜照片和 XRD 谱图分别如图 1、2 所示.由图 1 可以看出,纳米 SiO_2 的粒径约为 10~20 nm,且分布比较均匀.由图 2 可以看出,在 2θ 为 23° 处的馒头峰为非晶衍射峰,表明纳米 SiO_2 主要以不定型态存在^[15].

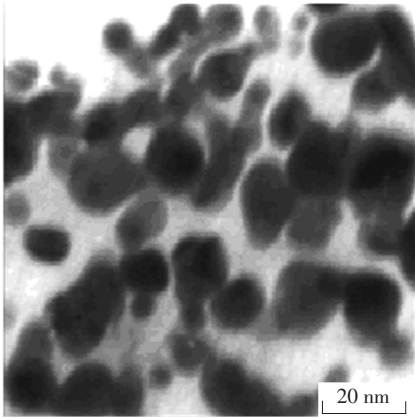


图 1 纳米 SiO_2 的 TEM

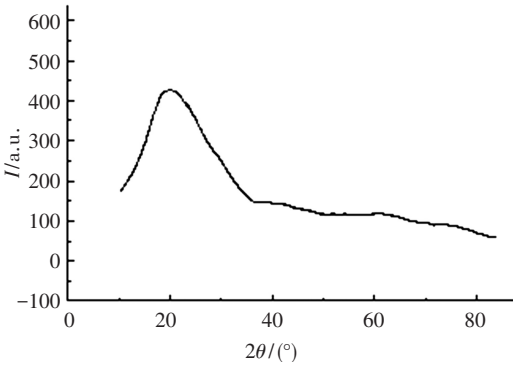


图 2 纳米 SiO_2 的 XRD

2.1.1 聚合物电解质的 XRD 测试结果

PEO 基聚合物电解质的 XRD 谱图如图 3 所示.可以看出,未掺杂的 PEO 在 14° , 19° 和 23° 存在比较明显的峰,说明该材料的结晶性较强.但添加纳米 SiO_2 后,相应衍射峰的位置基本没变,说明材料的晶体结构基本没发生改变,但衍射峰强度有所降低,说明纳米 SiO_2 的加入确实能降低 PEO 基体的结晶度^[16],提高电解质材料的离子电导率.这一现象主要是纳米粉末比表面积大,抑制了 PEO 链的结晶,使 PEO 链无序化增加而引起的^[17].

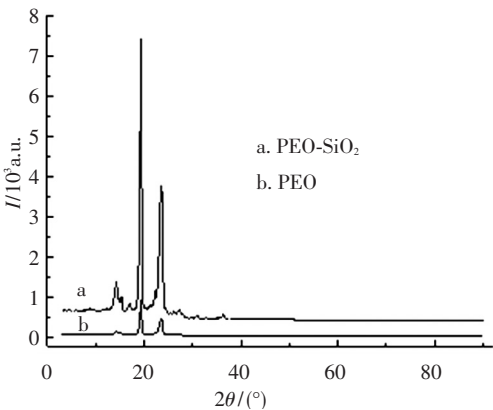


图 3 PEO 复合聚合物的 XRD

2.1.2 聚合物电解质的 SEM 测试结果

图 4 分别为以乙腈和蒸馏水为溶剂溶解 PEO 所制得的复合电解质的照片.可以看出,以乙腈为溶剂制得的电解质材料表面出现少量裂纹,而以蒸馏水为溶剂的电解质材料表面基本没有裂纹.对于聚合物膜,溶剂快速的蒸发将会导致膜中产生应力,最终使得表面产生裂缝^[18].蒸馏水的沸点高于乙腈,所以蒸发速率较慢,能够减少材料表面的应力,没有开裂现象,从而更有利于锂离子的传导.

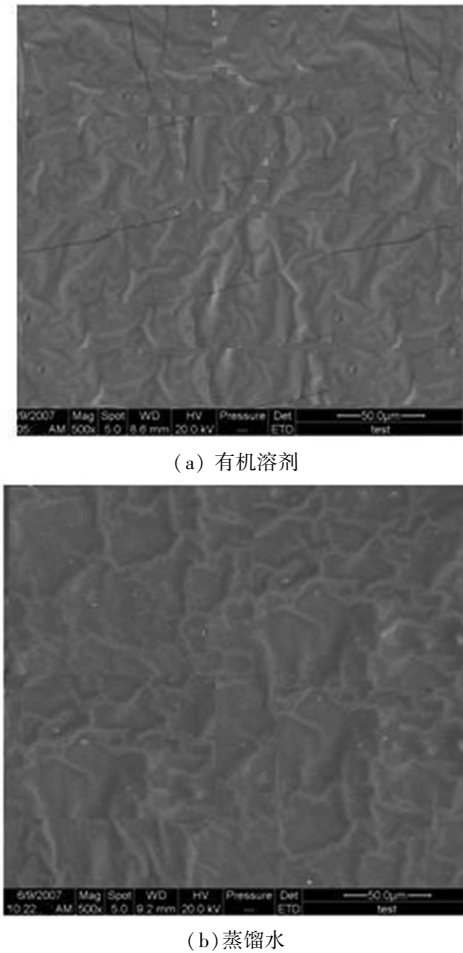


图 4 PEO-LiClO₄-SiO₂ 电解质 SEM 照片

2.1.3 聚合物的拉伸强度测试结果

为了防止电池短路,聚合物电解质必须具有一定的强度,使其能够支撑电池正负极片,同时起到隔离作用. PEO-LiClO₄ 和 PEO-LiClO₄-SiO₂ (6%) 复合聚合物的拉伸曲线如图 5,6 所示.

结合 PEO 基聚合物的截面积和图 5,6 中强度拉伸曲线,计算得到拉伸强度,结果如表 1 所示.可以看出,纳米 SiO₂ 加入到 PEO-LiClO₄ 基质中,材料的拉伸强度、断裂延伸率均有提高.这是由于无机纳米材料可以填充材料表面及内部的部分微空隙,使聚合物材料连接得更紧密.同时,无机纳米材料具有一定的刚性,加入到聚合物中可以提高聚合物的机械强度.

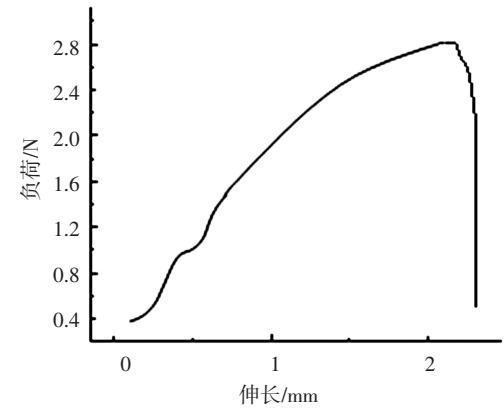


图 5 PEO-LiClO₄ 材料的拉伸曲线

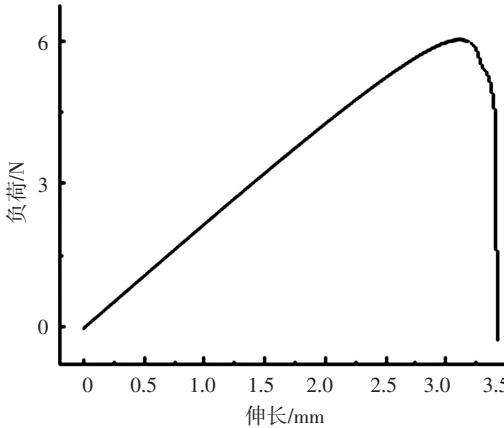


图 6 PEO-LiClO₄-SiO₂ (6%) 材料的拉伸曲线

表 1 PEO 基电解质的拉伸强度

材料	截面积/ mm ²	断裂应力/ kN	拉伸强度/ MPa
PEO-LiClO ₄	4.126	0.002 81	0.68
PEO-LiClO ₄ -SiO ₂ (6%)	4.237	0.006 47	1.53

2.2 材料的电化学性能分析

2.2.1 离子电导率的测试

PEO-LiClO₄-SiO₂ 电解质的交流阻抗图谱如图 7 所示. PEO 基聚合物电解质交流阻抗谱等效电路如图 8 所示. R_b 为电解质的本体电阻, CPE1 为界面离子扩散阻抗和不平整接触界面电容效应的总和, CPE2 为聚合物内离子传递阻抗和法拉第电容的总和.

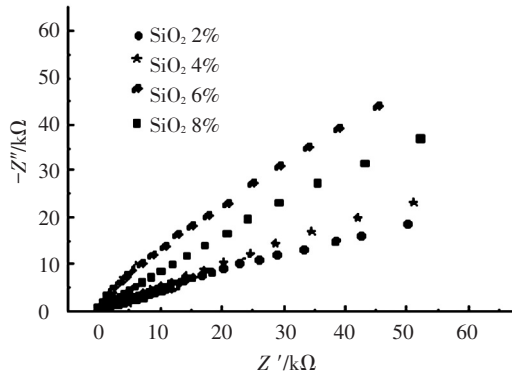


图 7 PEO-LiClO₄-SiO₂ 电解质的电化学阻抗谱

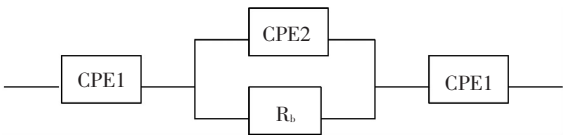


图 8 聚合物电解质交流阻抗谱等效电路

结合等效电路, 聚合物电解质的本体电阻可以通过对图 7 中的交流阻抗测量结果进行拟合得到. 离子电导率可以通过 $\sigma = d/RS$ 计算得到. 其中, S 为聚合物膜的面积, R 为本体电阻, d 为聚合物电解质的厚度, σ 为电导率. 结果如表 2 所示.

表 2 SiO₂ 质量分数对离子电导率的影响

$w(\text{SiO}_2)/\%$	d/cm	R/Ω	S/cm^2	$\sigma/(10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
2	0.053	5 987	0.785	0.113
4	0.052	4 318	0.785	1.530
6	0.055	1 774	0.785	3.950
8	0.053	2 961	0.785	2.280

由表 2 可以看出, 基质中随着纳米 SiO₂ 粒子的加入, 材料的离子电导率的变化趋势是先增后降. 结合 XRD 的测试结果可知, 纳米 SiO₂ 粒子的加入可以有效降低 PEO 基质的结晶度, 从而更加有利于锂离子的迁移, 因此, 电解质材料的离子电导率有所增加. 但纳米粒子的比表面能比较大, 容易团聚, 不易加入过多.

2.2.2 离子迁移数的测试

采用稳态极化法分别对 PEO-LiClO₄ 和 PEO-LiClO₄-SiO₂ 电解质的离子迁移数进行测试, 对应的计时电流曲线如图 9 所示.

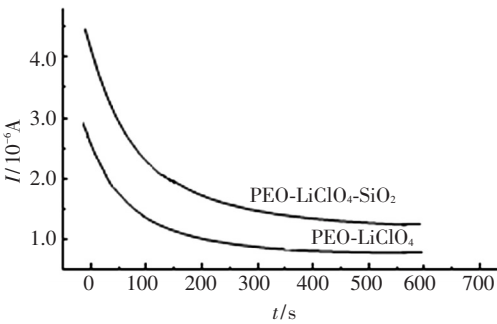


图 9 不同材料的计时电流曲线

由图 9 中数据计算得到 PEO-LiClO₄ 和 PEO-LiClO₄-SiO₂ 电解质的锂离子迁移数分别为 0.15, 0.29, 说明纳米 SiO₂ 的加入有利于锂离子的迁移. 这是由于纳米 SiO₂ 的加入可以降低 PEO 的结晶度, 增加了聚合物的链段运动, 从而有利于 Li⁺ 的传导.

2.2.3 电化学稳定窗口的测试

电化学稳定窗口是通过响应电流考察聚合物电解质的稳定性, 是评价聚合物电解质电化学性

能的重要指标之一, 测量方法是采用惰性电极进行正向电位扫描. 其电化学稳定窗口测试结果如图 10 所示. 可以看出, PEO-LiClO₄ 电解质的分解电压为 4.5 V 左右, PEO-LiClO₄-SiO₂ 电解质的分解电压达 4.8 V, 完全满足聚合物锂离子电池的需要.

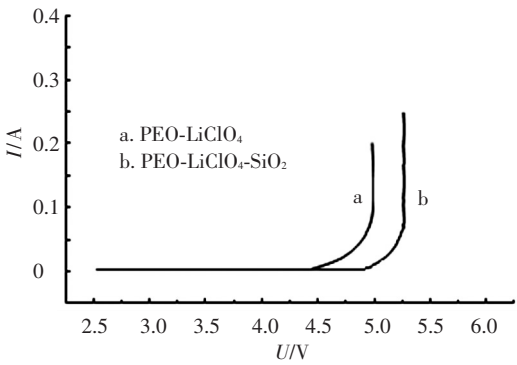


图 10 不同隔膜的线性扫描伏安曲线

3 结 论

1) 采用溶液浇铸法, 以蒸馏水为溶剂, 以纳米 SiO₂ 为填料, LiClO₄ 为锂盐, 成功制备出 PEO-LiClO₄-SiO₂ 复合聚合物电解质.

2) 该方法相对于以有机溶剂溶解 PEO 更利于环保, 而且蒸馏水蒸发过程中, PEO 基质并没有发生开裂现象. 基质中加入纳米 SiO₂ 可以有效降低 PEO 的结晶度, 提高电解质的离子电导率, 改善材料的拉伸强度. 但是, 由于纳米材料的表面效应, 纳米材料不易添加过多, 否则容易产生团聚, 使得电解质的性能下降, 纳米 SiO₂ 的最佳掺杂量为 6%.

3) 室温 (25 ℃) 时 PEO-LiClO₄-SiO₂ 复合电解质的离子电导率最高为 $3.95\times10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 对应的电化学稳定窗口为 4.8 V, 离子迁移数为 0.29.

参考文献

[1] 周恒, 何丹, 刘继延. 锂离子电池安全型电解质的研究进展[J]. 江汉大学学报, 2013, 41(3): 13-18.

[2] ASHOK K, MADHURYU D. PEO/P (VdF-HFP) blend based Li⁺ ion-conducting composite polymer electrolytes dispersed with dedoped (insulating) polyaniline nanofibers. [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2012, 16(1): 35-44.

[3] AUGESK C, ARCHANA C, THAKUR K. Synthesis and ion transport properties of hot-pressed solid polymer electrolytes (SPEs), (1-x) PEO: x KI [J]. Polymer Science, 2013, 31(2): 302-308.

- [4] ABDEL H E, ELASHMAWI I S, HAKEEM N H. Preparation and characterization of antimicrobial microfiltration: PEO/PVDF membranes doped Ag^+ nanoparticles[J]. Canadian Journal on Scientific and Industrial Research, 2012, 3(4):227-236.
- [5] LIAO Y H, RAO M M, LI W S. Fumed silica-doped poly (butyl methacrylate-styrene)-based gel polymer electrolyte for lithium ion battery [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 352:95-99.
- [6] REDDEPPA N, SHAMMA A K, RAO V V. Preparation and characterization of pure and KBr doped polymer blend (PVC/PEO) electrolyte thin films [J]. Microelectronic Engineering, 2013, 112:57-62.
- [7] 高农,陈志刚,王淑堂,等. PEI-PEO 基全固态电解质的性能[J].哈尔滨工业大学学报,2011,43(4):145-148.
- [8] MOHAMED T, PADMANATHAN N, SELLADURAI S. Structural, conductivity and dielectric characterization of PEO—PEG blend composite polymer electrolyte dispersed with TiO_2 nanoparticles[J]. Ionics, 2013, 19(8):1115-1123.
- [9] DISSANAYAKE M A K L, RUPASINNGHE W N S, JAYASUNDARA J M N I, et al. Ionic conductivity enhancement in the solid polymer electrolyte PEO9LiTf by nanosilica filler from rice husk ash [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2013, 17(6):1775-1783.
- [10] ANETTE M E, BENGT W, PETER S L, et al. Ion conductive electrolyte membranes based on co-continuous polymerblends [J]. Journal of Materials Chemistry, 2013, 13: 2168-2176.
- [11] FAHMI E M A, AHMAD M, RAHMAN A, et al. Effect of NiO nanofiller concentration on the properties of PEO—NiO— LiClO_4 composite polymer electrolyte [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2012, 16(7): 2487-2491.
- [12] WESTON J E, STEELE B C H. Effects of inert fillers on the mechanical and electrochemical properties of lithium salt poly (ethylene oxide) polymer electrolytes [J]. Solid State Ionics, 1982, 7(1):75-79.
- [13] CROCE F, APPETECCHI G B, PERSI L, et al. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries [J]. Nature, 1998, 394:456-458.
- [14] 席靖宇,邱新平,朱文涛,等. PEO- LiClO_4 -ZSM5 复合聚合物电解质[J].中国科学 B 辑:化学,2005, 35(6): 478-483.
- [15] 韩静香,余利娟,翟立新,等.化学沉淀法制备纳米二氧化硅[J].硅酸盐学报,2010,2(3):681-685.
- [16] JITENDER P S, YANADA K, SATPAL S. Conductivity studies of plasticized PEO - HPF6 - fumed silica nanocomposite polymer electrolyte system [J]. Ionics, 2012, 18(1/2):151-158.
- [17] LIANG Guijie, XU Jie, XU Weilin, et al. Thermal, mechanical and electrical properties of the PEO-based solid polymer electrolytes filled by yttrium oxide nanoparticles [J]. Journal of Wuhan University of Technology: Mater Sci Ed, 2012, 27(3):495-500.
- [18] 刘富,左丹英,操建华,等.有机-无机支撑复合膜的制备与应用[J].功能材料,2004,35(增刊): 2109-2114.

(编辑 刘 彤)