

用于锂离子电池的新型超支化聚醚- 聚氨酯聚合物电解质

白莹^{1,2}, 潘春花¹, 吴锋^{1,2}, 吴川^{1,2}, 叶霖³, 冯增国³

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 2. 国家高技术绿色材料发展中心,
3. 材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要 采用溶剂聚合法, 将一种自制新型超支化聚醚(PHEMO)与异氰酸酯在电解液中进行缩合反应, 生成了一种含有电解液的新型超支化聚醚聚氨酯(PHEU)聚合物电解质. 利用傅里叶红外光谱(FIR)、示差扫描量热分析(DSC)、热重分析(TGA)和交流阻抗谱等测试方法对PHEU的结构、热稳定性和离子电导率进行了研究. 研究表明, 当电解液中锂盐的浓度为3 mol/L, 电解液的质量为骨架材料质量加和的3倍时, 电解质体系的室温电导率可达 6.12×10^{-4} S/cm; 电化学稳定窗口为2.2~4.0 V, 具有良好的热稳定性和优良的机械性能. 另外, 在这种新型的电解质中, 聚氨酯大分子将电解液小分子牢固地包裹在里面, 有效地防止了凝胶聚合物电解质的漏液问题, 从而可以提高电池的安全性能.

关键词 阳离子开环聚合; 聚合物电解质; 聚氨酯; 超支化聚醚; 离子电导率

中图分类号 O631.2 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)09-1796-05

聚合物电解质除了具有液态电解质的特点外, 还具有封装简单、形状多样性、易规模化生产和安全性高等特点. 目前研究较多的是聚氧化乙烯(PEO)体系^[1,2]. 由于PEO在常温下易结晶, 导致体系的玻璃化转变温度升高, 使锂离子的移动和扩散受到限制, 因而室温电导率很低, 力学性能差.

超支化聚合物具有高度枝化的结构, 可以有效地防止链段的结晶, 因而可避免PEO体系存在的问题. 与聚醚类电解质不同, 在聚氨酯型聚合物电解质中, 位于软段的醚氧基团和位于硬段的羰基基团均能与金属离子发生络合作用, 随着链段的运动, 会促进锂离子的传输, 保证体系具有较好的离子导电性能^[3]. 为了进一步提高聚合物电解质的电导率, 本文引入小分子增塑剂, 一方面, 增塑剂会提高聚合物链段的柔顺性, 降低聚合物的玻璃化转变温度; 另一方面, 可以促进锂盐离解, 提高载流子浓度, 最终使得体系的离子电导率有所增加. 此外, 与传统的聚醚类电解质相比, 聚氨酯中强烈的氢键作用会促使硬段的聚集, 产生物理交联点, 从而保证其具有良好的力学性能和加工性能, 吸水性较低.

本文以聚醚3-[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]甲基-3'-甲基氧杂环丁烷(PHEMO)为软段, 六次甲基二异氰酸酯(HDI)为硬段, 在电解液中进行缩聚反应, 通过改变电解液中的锂盐浓度和电解液在聚合物中的含量, 制备了一系列含有电解液的新型PHEU聚合物电解质. 利用FTIR、DSC、TGA、交流阻抗谱和循环伏安等测试方法对聚合物电解质的结构、热稳定性、离子导电性和电化学稳定窗口进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

双三氟甲基磺酸亚胺锂(LiTFSI, Aldrich公司); 三乙二醇二甲醚(TGE, Acros公司); 二丁基二月桂酸锡(T-12, Acros公司); 三氟化硼乙醚($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, 北京化学试剂公司)为分析纯试剂; 二氯甲烷和正己烷均为北京化工厂分析纯试剂; HDI为分析纯(洛阳黎明化工研究院).

收稿日期: 2006-12-04.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: 2002CB211800)和北京理工大学优秀青年教师资助计划(批准号: 000Y05-21)资助.

联系人简介: 吴川, 男, 博士, 副教授, 主要从事二次电池与洁净能源材料研究. E-mail: chuanwu@bit.edu.cn

FTIR 测试采用 Shimadzu IR Prestige-21 红外光谱仪, 测试范围为中红外区 ($4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$), 扫描 20 次, 分辨率为 4 cm^{-1} ; DSC 测试采用 Netzsch PC-200 示差扫描量热仪, 用 N_2 气保护, 先升温后再猝冷以消除热历史, 正常测试升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; 离子电导率采用交流阻抗分析法, 在电化学工作站 (CHI660A, 上海辰华仪器公司) 上测试, 频率范围为 $10 \sim 10^5 \text{ Hz}$, 测定 $30 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的电导率, 每 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 测试一次; TGA 测试采用 TGA2000 型热重分析仪, 升温速度为 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 气保护; 电化学稳定窗口采用循环伏安法, 工作电极为铝电极, 对电极和参比电极均为锂电极, 将制备的聚合物电解质夹在铝片和锂片之间, 在 MBRAUB 氩气手套箱内完成组装, 在电化学工作站 (CHI660A) 上进行测试, 电极面积为 1.13 cm^2 , 扫描速率 $5 \text{ mV}/\text{s}$, 电压范围: 开路电压 $\sim 5 \text{ V}$, 测试温度为 $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.2 PHEMO 的合成

3-羟甲基-3'-甲基氧杂环丁烷 (HMO) 和 3-[2-[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]乙氧基]甲基-3'-甲基氧杂环丁烷 (HEMO) 的合成方法分别参见文献 [4] 和 [5].

室温下, 依次将 $4.4 \text{ mL CH}_2\text{Cl}_2$ 、 4.62 g HEMO 单体和 $0.22 \text{ g BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 加入到 N_2 气保护下的干燥圆底烧瓶中, 常温下反应 72 h. 然后以 CH_2Cl_2 为溶剂, 正己烷作沉淀剂, 反复溶解沉淀 3 次, 得到无定形聚合物 PHEMO. 于 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空中干燥 24 h, 产率为 $50\% \sim 60\%$.

1.3 PHEU 的制备

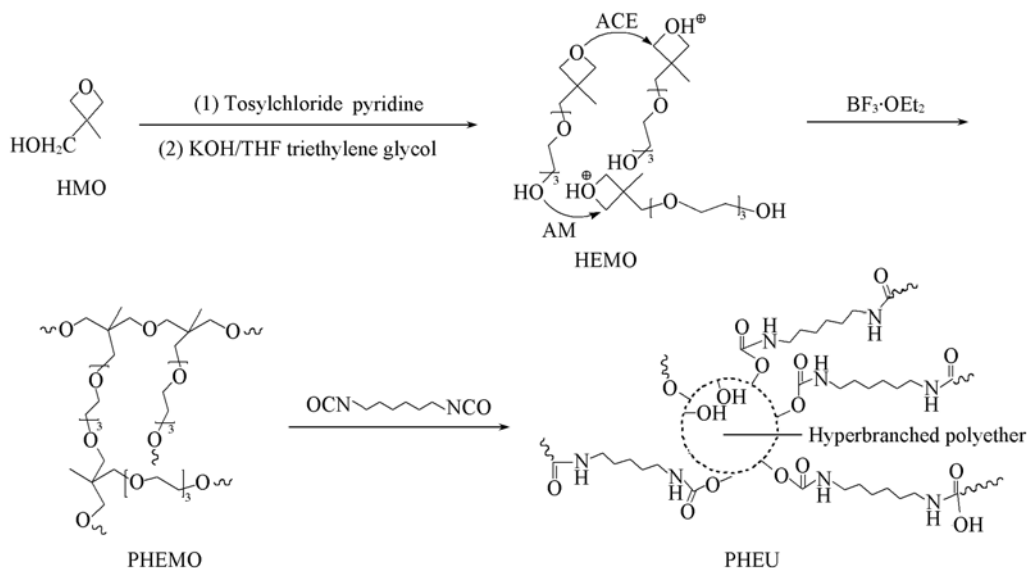
在聚四氟乙烯盘中称取干燥好的 PHEMO 0.25 g , 将其加入到一定量的电解液中 (其中锂盐是 LiTFSI, 溶剂是 TGE), 搅拌均匀后加入 0.10 g HDI , 以 T-12 (体积分数为 0.1% 的甲苯溶液) 作催化剂, 然后放入充满 N_2 气的真空干燥箱中, 在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h, PHEMO 和 HDI 发生聚合反应, 生成的聚氨酯将电解液包裹在其中, 改变电解液浓度及添加量, 即可得到一系列成膜性良好的聚合物电解质.

样品代号: 以 3M-Z3 为例, 3M 表示电解液中锂盐的浓度是 $3 \text{ mol}/\text{L}$; Z3 表示在合成的聚合物电解质中, 电解液的质量是 PHEMO 与 HDI 质量加和的 3 倍. 样品代号 Blank 为空白样品, 表示不添加锂盐, 聚合反应仅在 TGE 中进行, 合成的聚合物电解质中 TGE 质量为 PHEMO 与 HDI 质量加和的 1 倍.

2 结果与讨论

2.1 聚合物电解质的合成

PHEU 的合成步骤如下:



Scheme 1 Synthetic routes of the polymer electrolytes

由于单体 HEMO 有两个亲核点, 即环氧原子和侧链上的羟基氧原子, 因此可以通过阳离子开环聚合构建一个超支化的聚醚 PHEMO. 对于 PHEMO, 超支化结构使其具有较低的玻璃化转变温度, 抑制了聚合物链段的结晶, 可保证聚合物电解质具有较高的离子电导率. 在聚氨酯的合成过程中, 由于

PHEMO 端基上具有大量的羟基, 直接将其与 HDI 反应, 其反应速度很快, 难以控制, 反应程度不均一. 因此实验中聚氨酯的合成反应在电解液中进行, 聚氨酯的反应速度降低, 反应程度比较均一, 可以制备出力学性能较好的 PHEU 聚合物电解质. 反应完成后, 电解液被牢固地包裹在聚合物的骨架中, 不但可以通过增塑作用进一步降低玻璃化转变温度, 提高聚合物电解质的电导率, 而且还可有效地防止漏液现象的发生.

2.2 FTIR 分析

图 1 为样品 1M-Z1 聚合物电解质的红外光谱图. 图 1 中 2274 cm^{-1} 位置的异氰酸酯峰 (—NCO) 完全消失, 说明反应物已经完全转化; 而 3407 cm^{-1} 位置的吸收峰归属于仲胺基 (N—H), 1707 cm^{-1} 处的吸收峰则是羰基 (C=O) 的伸缩振动峰, 这两个吸收峰对应于产物聚氨酯中的氨基甲酸酯基 (—NH—COO—), 这说明了聚氨酯已经生成. 此外, 1097 cm^{-1} 处的峰归属于 PHEMO 的醚氧键 (C—O—C) 的伸缩振动峰, 这是聚氨酯中主要的导电基团; 而 2881 和 2937 cm^{-1} 位置的吸收峰为甲基 (—CH_3) 和亚甲基 ($\text{—CH}_2\text{—}$) 的伸缩振动峰.

PHEU 聚合物电解质中含有羰基 (C=O), 羰基上的氧原子和锂离子之间产生一定的配位作用, 这个配位作用会削弱羰基的强度, 从而使羰基 (C=O) 红外吸收峰发生红移. 图 2(A) 是锂盐浓度对体系中羰基吸收峰的影响. 由图 2(A) 可见, 在电解液添加量相同时, 随着锂盐浓度的增加, 羰基的吸收谱带发生了明显的红移; 而且锂盐浓度越高, 锂离子数目越多, 配位作用越强, 羰基的吸收谱带的红移幅度越大. 而在同一锂盐浓度下, 随着电解液添加量的提高, 锂离子数目越多, 红移幅度也越大 [图 2(B)].

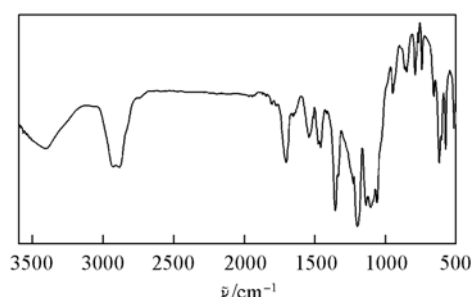


Fig. 1 FTIR spectrum of the polymer electrolyte 1M-Z1

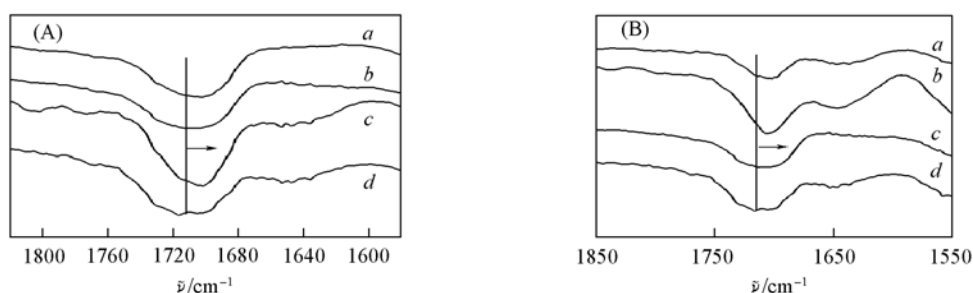


Fig. 2 FTIR spectra of carbonyl bond of polymer electrolytes

(A) Different lithium salt concentrations: a. 3M-Z1; b. 2M-Z1; c. 1M-Z1; d. blank;

(B) different adding amounts of electrolytes: a. 2M-Z3; b. 2M-Z2; c. 2M-Z1; d. blank.

2.3 DSC 和 TGA 分析

图 3 为不同电解液添加量的 PHEU 的 DSC 谱图. 由图 3 可以看出, 随着电解液添加量的增加, 由于溶剂 TGE 有效的增塑作用, 聚合物链段活动能力增强, PHEU 的玻璃化转变温度显著降低, 这对电

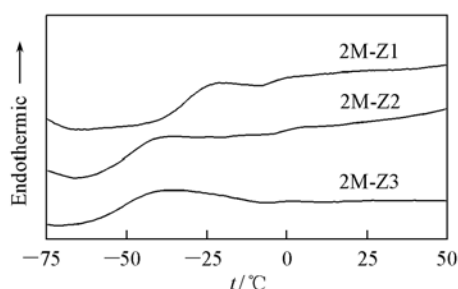


Fig. 3 DSC thermograms of polymer electrolytes at different adding amounts of electrolytes

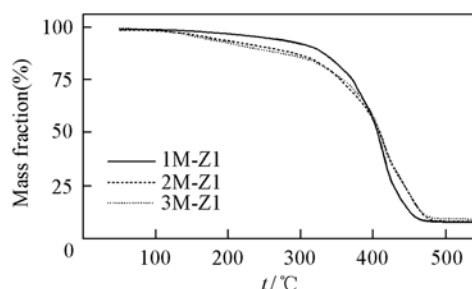


Fig. 4 TGA thermograms of polymer electrolytes at different lithium salt concentrations

导率的提高是十分有利的. 但当进一步增加电解液添加量时, 会导致聚合物电解质力学性能下降.

图4为不同锂盐浓度的PHEU的TGA测试结果. 热重分析表明, 体系在230℃才有可能开始分解, 有气体生成, 这说明聚合物的稳定性较高. 此外, 锂盐浓度越高的电解质在失重的前期失重越多, 热分解温度越低. 这是由于锂盐浓度的升高, 锂离子与聚合物中氧原子的络合作用将加强, 从而相应地减弱氧原子与碳原子之间的相互作用所致.

2.4 电导率的测定分析

聚合物电解质电导率通常采用阻塞型电池组成不锈钢/聚合物电解质/不锈钢体系. 其等效电路见图5. 其中, R_s 是聚合物电解质的本体电阻; R_{ct} 是电化学反应电阻; C_{dl} 是双电层电容.

总阻抗可表示如下:

$$Z' = R + BX^A \cos \frac{AP}{2} \text{ (实部)}$$

$$Z'' = BX^A \sin \frac{AP}{2} \text{ (虚部)}$$

以虚部 Z'' 对实部 Z' 作图可得一条直线, 即 $Z'' = (Z' - R) \tan(AP/2)$. 该直线与实轴的交点为 $(R_s, 0)$, 由此可得到聚合物电解质的本体电阻 R_s . 电导率 σ 与聚合物的本体电阻的关系如下^[6]:

$$\sigma = l / (R_s \times S)$$

式中, l 为电解质的厚度, S 为工作电极面积. 图6为3M-Z3体系室温下的交流阻抗谱. 图6中直线与实轴的交点为本体电阻, 进而可得到聚合物电解质的电导率.

表1是PHEU体系的电导率数值. 从表1可以看出, 随着温度的升高, 体系的电导率升高. 离子电导率主要依赖于聚合物链段运动和载流子数, 随着温度的升高, 聚合物链段的活动能力增强, 体系的自由体积增大, 离子的热动能也增加, 有利于离子迁移, 故电导率随温度的升高而增大.

Table 1 Ionic conductivities of polymer electrolytes

Sample	Ionic conductivity / (S · cm ⁻¹)					
	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
1M-Z1	6.38×10^{-6}	6.88×10^{-6}	9.21×10^{-6}	1.48×10^{-5}	1.82×10^{-5}	3.31×10^{-5}
2M-Z1	1.48×10^{-5}	3.25×10^{-5}	4.80×10^{-5}	7.73×10^{-5}	1.04×10^{-4}	1.56×10^{-4}
2M-Z2	2.44×10^{-4}	4.70×10^{-4}	5.94×10^{-4}	7.88×10^{-4}	9.43×10^{-4}	1.32×10^{-3}
2M-Z3	4.17×10^{-4}	9.50×10^{-4}	1.10×10^{-3}	1.85×10^{-3}	2.40×10^{-3}	2.83×10^{-3}
3M-Z1	6.18×10^{-5}	1.09×10^{-4}	1.43×10^{-4}	1.78×10^{-4}	2.42×10^{-4}	2.86×10^{-4}
3M-Z2	2.49×10^{-4}	4.37×10^{-4}	5.77×10^{-4}	7.33×10^{-4}	9.06×10^{-4}	1.22×10^{-3}
3M-Z3	6.12×10^{-4}	7.65×10^{-4}	1.03×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.65×10^{-3}	2.25×10^{-3}

此外, 锂盐浓度增大, 体系的电导率增大; 电解液添加量越多, 电导率也越高. 这是因为随着锂盐浓度的提高, 锂离子数目增多, 即体系内载流子数目增多, 从而使得电导率提高. 体系中的电解液可起到溶剂化作用, 所以其添加量的提高一方面会使得更多锂盐离解, 载流子数目增加; 另一方面也使得聚合物玻璃化转变温度降低, 自由体积增加, 链段的柔顺性增强, 链段运动变得更加容易, 这两方面原因均可提高体系的电导率. 3M-Z3的聚合物电解质体系在室温下的电导率最高 (6.12×10^{-4} S/cm).

2.5 电化学稳定窗口

图7为样品3M-Z3聚合物电解质的前3周循环伏安曲线. 正方向从2.2V开始扫描, 到4.0V时电流明显升高, 说明此时Al发生氧化反应, 反向扫描时电流迅速下降回到基线. 随后的第二、三圈的

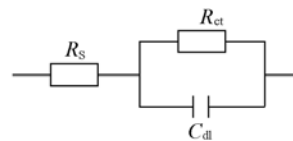


Fig. 5 Equivalent circuit of the experimental equipment

R_s : The bulk resistance; R_{ct} : the charge transfer resistance; C_{dl} : the double layer capacitance.

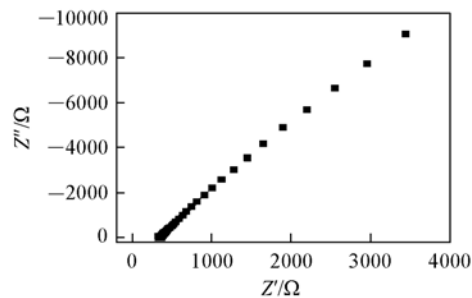


Fig. 6 Impedance response spectrum of the polymer electrolyte 3M-Z3

扫描, 氧化反应发生的电位逐渐正移, 电流显著减小. 这是由于在多次的电化学氧化过程中, 在 Al 表面形成了一层致密稳定的钝化膜. 该钝化膜对 Al 的进一步氧化有阻碍作用, 即使电压达到 4 V 时, 电流密度依然很小.

由此可知, 在整个 2.2 ~ 4.0 V 电位范围内, 聚合物电解质都有很好的电化学稳定性, 即电化学稳定窗口为 2.2 ~ 4.0 V, 有望应用于锂离子电池.

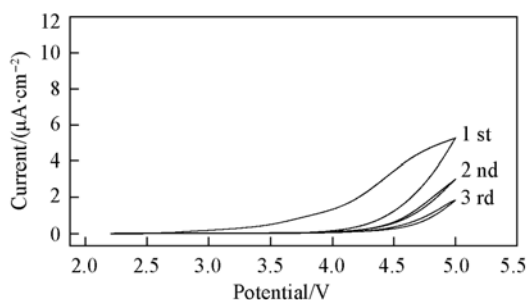


Fig. 7 Cyclic voltammograms of the polymer electrolyte 3M-Z3

参 考 文 献

- [1] Fenton D. E., Park J. M., Wright P. V.. *Polymer*[J], 1973, **14**: 589—591
- [2] XI Jing-Yu(席靖宇), MA Xiao-Mei(马晓梅), CUI Meng-Zhong(崔孟忠), *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[J], 2005, **26**(2): 330—333
- [3] Digar M., Hung S. L., Wang H. L., *et al.*. *Polymer*[J], 2002, **43**: 681—691
- [4] YE Lin(叶霖), FENG Zeng-Guo(冯增国), LI Shi-Ting(李世亭), *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[J], 2005, **26**(10): 1946—1951
- [5] YE Lin, FENG Zeng-Guo, ZHAO Yu-Mei, *et al.*. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*[J], 2006, **44**: 3650—3665
- [6] BAI Ying(白莹), WU Feng(吴锋), WU Chuan(吴川). *Journal of Beijing Institute of Technology(北京理工大学学报)*[J], 2006, **15**(3): 344—348

Novel Hyperbranched PEU Polymer Electrolytes for Lithium-ion Batteries

BAI Ying^{1,2}, PAN Chun-Hua¹, WU Feng^{1,2}, WU Chuan^{1,2*}, YE Lin³, FENG Zeng-Guo³

(1. *School of Chemical Engineering and Environment,*

2. *National Development Center for High Technology Green Materials,*

3. *School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

Abstract A novel type of hyperbranched PEU (PHEU) was prepared from the reaction of the hyperbranched polyether (PHEMO) with hexaethylene diisocyanate (HDI) in electrolytes containing lithium salts. The thermal stabilities and ionic conductivities of the as-prepared electrolytes were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and alternating current (AC) impedance. When the concentration of the electrolyte is 3 mol/L, and the mass of the electrolyte is three folds as high as that of the polymer matrix, the polymer electrolyte can achieve an ionic conductivity of 6.12×10^{-4} S/cm at room temperature. Cyclic voltammogram indicates that the electrochemical stability window is from 2.2 to 4.0 V. In addition, the small molecules of electrolyte were perfectly enclosed by the polymer chains, which can avoid liquid leaking. Therefore, it is benefit for the safety of lithium-ion batteries.

Keywords Cationic ring-opening polymerization; Polymer electrolytes; Polyurethane; Hyperbranched polyether; Ionic conductivity

(Ed.: S, I)