

[研究快报]

相态结构对聚氧化乙烯/丁二腈/高氯酸锂 复合电解质室温电导率的影响

岳瑞娟^{1,2}, 牛艳华¹, 王志刚¹

(1. 中国科学院化学研究所工程塑料院重点实验室, 北京 100190; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

关键词 聚氧化乙烯; 丁二腈; 复合电解质; 电导率; 相态结构

中图分类号 O631.1⁺1

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)06-1282-03

传统的聚合物电解质具有易结晶和电导率低等缺点, 因而难以满足锂离子电池的实用要求. 近年来, 新兴的塑晶电解质以其良好的电性能吸引了众多研究者的关注^[1,2]. Alarco 等^[3]在分子塑晶体丁二腈(SN)中掺杂二(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiTFSI)制得塑晶电解质, 其室温电导率可达到 3×10^{-3} S/cm, 此后人们相继开发出可用于电解质的离子塑晶体^[4,5]. 到目前为止, 丁二腈仍然是唯一一种可用于电解质的分子塑晶体(-43 ~ 56 °C为塑晶态), 但材料本身的低强度及成膜性差等缺陷也限制了其进一步的应用, 因此通过塑晶和聚合物复合的方法来改善和提高电解质的综合性能已成为当前研究的热点^[6-8]. 但在聚合物/塑晶复合电解质体系中, 有关复合物微结构对导电机理及电导率影响方面的研究却鲜有报道.

本文采用聚氧化乙烯(PEO)、丁二腈和高氯酸锂(LiClO₄)的复合电解质体系, 制备了一系列不同配比的PEO/SN/LiClO₄复合电解质, 对其室温电性能和相态结构进行了表征, 并探讨了相态结构对室温电导率的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 丁二腈(SN), 日本东京化成公司; LiClO₄, 美国 Alfa Aesar 公司; PEO, 长春市大地精细化工有限公司, 平均分子量 200000; 丙酮和无水硫酸钙为国产分析纯.

德国 Bruker 公司 D8 Discover with GADDS 型广角 X 射线衍射仪(WAXD); 德国 Leica 公司 DMLP-MP30 型偏光显微镜(POM); 日本日置公司 HIOKI LCR 3520 型交流阻抗仪.

1.2 实验过程 采用溶液共混法制备 PEO/SN/LiClO₄($x/95 \sim x/5$)复合电解质, 固定 LiClO₄的含量为 5% (本文提到的含量均为摩尔分数), 通过改变 PEO 的含量(0, 10%, 30%, 50%, 75%, 95%)得到一系列不同配比的复合电解质. 将按比例称量的 PEO, SN 和 LiClO₄与用无水硫酸钙提纯后的丙酮混合, 于室温搅拌 12 h, 再升温至 50 °C 搅拌 1 ~ 2 h, 直至混合物完全溶解, 然后在 30 °C 真空烘箱中干燥 48 h, 备用. 将干燥后的样品置于 1 mm 厚的中空 Teflon 垫片中心, 将填有样品的垫片夹在两片不锈钢电极之间组装成模拟电池, 固定交流阻抗仪频率为 1.0 kHz 进行电导率测试. 上述步骤均在氩气保护的手套箱中进行.

2 结果与讨论

2.1 复合电解质的室温电导率 图 1 是 PEO/SN/LiClO₄复合电解质的室温(27 °C)电导率随体系中 PEO 含量的变化曲线. 由图 1 可知, 塑晶电解质 SN/LiClO₄的室温电导率为 6.3×10^{-4} S/cm; 当 PEO 含量较低(10%)时, 电导率出现小幅下降, 随着 PEO 含量继续增加(30% ~ 50%), 电导率有明显上升, 并在 50% PEO 处 [$n(\text{PEO}):n(\text{SN}):n(\text{LiClO}_4) = 50:45:5$] 达到最高值 (1.5×10^{-3} S/cm); 当 PEO

收稿日期: 2008-03-12.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 10590355)和中国科学院“百人计划”资助.

联系人简介: 王志刚, 男, 研究员, 主要从事高分子体系相态结构和流变研究. E-mail: zgwang@iccas.ac.cn

含量超过 50% 后, 电导率则急剧下降, 在 95% PEO [$n(\text{PEO}) : n(\text{LiClO}_4) : 95 : 5$] 处降为 6.2×10^{-6} S/cm.

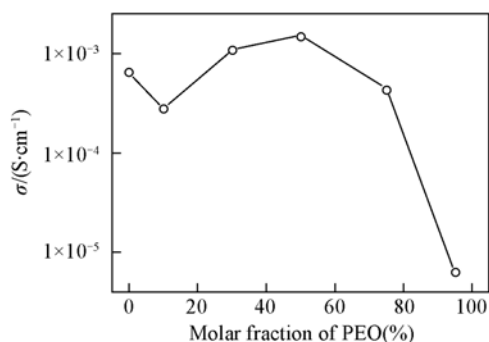


Fig. 1 Ionic conductivity of PEO/SN/LiClO₄ composite electrolytes as a function of PEO molar fraction at 27 °C

$n(\text{PEO}) : n(\text{SN}) : n(\text{LiClO}_4) = 50 : 45 : 5$ when
 $n(\text{PEO}) = 50\%$.

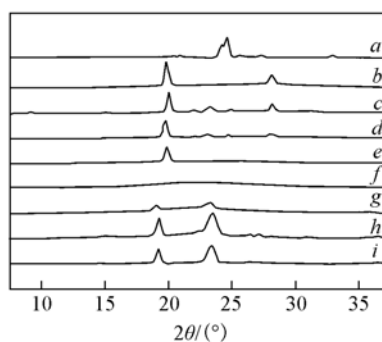


Fig. 2 WAXD patterns for LiClO₄ (a), SN (b), PEO/SN/LiClO₄ composite electrolytes (c–h) and PEO (i)

$n(\text{PEO}) : n(\text{SN}) : n(\text{LiClO}_4)$: c. 0:95:5; d. 10:85:5;
e. 30:65:5; f. 50:45:5; g. 75:20:5; h. 95:0:5.

2.2 复合电解质的相态结构 图 2 是室温下不同组成的样品在 2θ 为 $7.5^\circ \sim 37.5^\circ$ 的 WAXD 谱图. LiClO₄ 在 24.6° 附近有特征峰, 塑晶态 SN 在 19.8° 和 28.1° 附近存在特征峰, 而 SN/LiClO₄ 塑晶电解质除 SN 的 2 个塑晶特征峰外, 在 22.0° , 23.2° 和 24.8° 处出现新的衍射峰, 28.1° 处的峰强度却有降低, 表明 SN 与 LiClO₄ 分子间存在一定的相互作用. 当 PEO 含量从 10% 增大到 50% 时, SN 的塑晶特征峰及对应于 22.0° , 23.2° 和 24.8° 的衍射峰都逐渐减小直至消失.

我们认为, PEO 含量的增加破坏了 SN 的塑晶结构, 使之逐渐由塑晶态变成液态, 而液态 SN 的增塑作用也使 PEO 结晶受阻, 因此当 PEO 含量为 50% 时, WAXD 曲线上不再有明显的衍射峰, 整个体系完全处于均相的无定形状态, 这恰好对应于其较高的电导率. 当 PEO 含量增加到 75% 以上时, 在 19.2° 和 23.3° 处出现 PEO 的结晶衍射峰, 且峰强随 PEO 含量的增大而增大, 表明 PEO 的结晶程度渐趋完善, 这也与其电导率的骤然下降直接相关.

2.3 复合电解质的微观形貌 为进一步证实 WAXD 的分析结果, 图 3 给出了 PEO/SN/LiClO₄ 复合电解质在室温下的偏光显微镜照片.

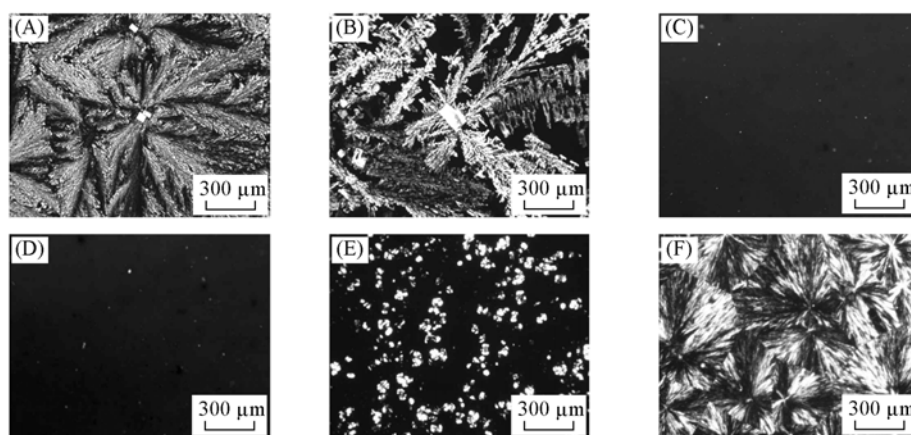


Fig. 3 Polarized optical micrographs of PEO/SN/LiClO₄ composite electrolytes at room temperature

Micrographs indicate PEO molar fractions as follows respectively: (A) 0; (B) 10%; (C) 30%; (D) 50%; (E) 75%; (F) 95%.

由图 3(A) 可见, 不含 PEO 的 SN/LiClO₄ 塑晶电解质呈现较为完善的球晶结构, 此时分布在晶界的锂盐能够随塑晶的旋转运动而发生迁移, 为塑晶电解质的导电机理^[9]. 加入 10% 的 PEO [图 3(B)], SN 球晶的完善结构被部分破坏, 晶界变得不连续, 根据导电机理, 锂离子的迁移必然受到阻碍, 而电导率的高低直接与电解质中 Li⁺ 的迁移能力密切相关, 因此, 该组成的电导率较 SN/LiClO₄ 塑晶电解质

出现一定幅度的下降. 当 PEO 含量增加至 50% 时, 偏光下观察不到任何晶体, 体系形成均一的无定形态, 这与 WAXD 结果一致.

根据经典的自由体积理论^[10], 聚合物电解质中的离子传输主要发生在非晶相高弹区, Li^+ 首先与 PEO 链上的醚氧原子形成配位结构, 在电场作用下, 随非晶相高弹区聚合物链段的热运动, Li^+ 与氧基团不断发生配位-解离, 从而实现离子的迁移, 而晶相的存在对离子传输有阻碍作用. 无定形态对锂离子迁移是非常有利的, 因而对于 PEO 含量为 50%, 即 $n(\text{PEO})/n(\text{SN})/n(\text{LiClO}_4)$ 为 50/45/5 的体系, 其室温电导率达到最大值. 当 PEO 含量增加至 75%, 即 $n(\text{PEO})/n(\text{SN})/n(\text{LiClO}_4)$ 为 75/20/5 时 [图 3(E)], 样品中出现均匀分散的直径约为 40 μm 的小晶粒, 结合 WAXD 曲线, 我们认为这是 PEO 的球晶结构. 由于结晶会明显抑制锂离子的运动, 因此, 该配比下室温电导率较 PEO 含量为 50% 的体系下降约 70%. 当 PEO 含量为 95% 时, PEO 结晶较为完善 [图 3(F)], 锂离子迁移更加困难, 导致该聚合物电解质体系的室温电导率急剧下降.

参 考 文 献

- [1] MacFarlane D. R., Huang J. H., Forsyth M. . Nature[J], 1999, **402**(6763): 792—794
- [2] Long S., MacFarlane D. R., Forsyth M. . Solid State Ionics[J], 2003, **161**(1/2): 105—112
- [3] Alarco P. J., Abu-Lebdeh Y., Abouimrane A., *et al.* . Nature Materials[J], 2004, **3**(7): 476—481
- [4] Pas S. J., Efthimiadis J., Pringle J. M., *et al.* . J. Mater. Chem. [J], 2004, **14**(17): 2603—2605
- [5] HE Xiang-Ming(何向明), PU Wei-Hua(蒲薇华), WANG Li(王莉), *et al.* . Progress in Chemistry(化学进展)[J], 2006, **18**(1): 24—29
- [6] Fan L. Z., Maier J. . Electrochem. Commun. [J], 2006, **8**(11): 1753—1756
- [7] Fan L. Z., Hu Y. S., Bhattacharyya A. J., *et al.* . Adv. Funct. Mater. [J], 2007, **17**(15): 2800—2807
- [8] Chen Z. G., Yang H., Li X. H., *et al.* . J. Mater. Chem. [J], 2007, **17**(16): 1602—1607
- [9] MacFarlane D. R., Forsyth M. . Adv. Mater. [J], 2001, **13**(12/13): 957—966
- [10] Meyer W. H. . Adv. Mater. [J], 1998, **10**(6): 439—447

Influences of Phase Structure on Room Temperature Conductivity of Polyethylene Oxide/Succinonitrile/Lithium Perchlorate Composite Electrolytes

YUE Rui-Juan^{1,2}, NIU Yan-Hua¹, WANG Zhi-Gang^{1*}

(1. CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract The polyethylene oxide/succinonitrile/lithium perchlorate (PEO/SN/LiClO₄) composite electrolytes with different PEO/SN molar ratios were prepared and their room temperature (RT) ionic conductivities were detected. The influences of phase structure and morphology on ionic conductivity of composite electrolytes were characterized *via* wide-angle X-ray diffraction and polarized optical microscopy. The results show that with addition of PEO, the spherulitic morphology for plastic crystal phase of SN gradually disappears and the liquid phase of SN as a plasticizer role to PEO starts to appear, which is beneficial to the enhancement of RT ionic conductivity, thus the PEO/SN/LiClO₄ (molar ratio 50/45/5) sample shows the highest RT ionic conductivity of 1.5×10^{-3} S/cm. With PEO molar fraction above 50%, the RT ionic conductivity of composite electrolytes decreases due to increasing crystallinity of PEO.

Keywords Polyethylene oxide (PEO); Succinonitrile; Composite electrolyte; Conductivity; Phase structure (Ed.: W, Z)