

红外光谱研究 PEO 基离子液体聚合物电解质

金兰英, 姜艳霞, 廖宏刚, 曾冬梅, 孙世刚

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

摘要 以聚氧化乙烯(PEO)为聚合物基体, 双三氟甲基磺酸亚酰胺锂(LiTFSI)为锂盐, 加入不同量的离子液体(BMIMPF₆)为增塑剂, 制备离子液体聚合物电解质. 运用发射 FTIR 光谱技术实时监测所制备聚合物电解质的结构随温度的变化. 结合 FTIR 透射光谱、SEM 和 XRD 的研究结果分析了离子液体对离子电导率的影响, 并初步提出离子导电增强机制.

关键词 FTIR 光谱; 聚合物电解质; 聚氧化乙烯; 双三氟甲基磺酸亚酰胺锂; 离子液体

中图分类号 O646

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)04-0767-05

聚合物锂离子电池由于采用聚合物电解质, 不仅可以做到薄型化, 而且克服了液体电解质的漏液污染和燃烧爆炸等安全隐患, 得到了广泛的关注. 其中聚氧化乙烯(PEO)基固态聚合物电解质是研究最早和最多的一类电解质^[1], 但由于室温电导率低, 限制了其应用. 加入有机增塑剂可以使这类材料的室温电导率达到 10^{-4} S/cm 以上^[2,3], 可以满足实际需要. 但是, 有机增塑剂的加入使聚合物电解质与锂负极的界面稳定性降低, 当电池在大电流密度、短路或者较高温度环境下使用时, 聚合物电解质中的有机溶剂挥发会引起电池壳体鼓胀甚至爆裂. 离子液体具有热稳定性好、不挥发、不燃烧和无显著蒸汽压等优点. 在聚合物体系中加入离子液体, 可以解决聚合物锂离子电池的安全性问题, 同时由于离子液体电导率高、电化学窗口宽, 可以在很大程度上改善聚合物电解质的各种性能^[4-7].

傅里叶变换红外光谱(FTIR)能准确地进行官能团指认、确定各种键的类型, 确定组分结构, 从分子水平上揭示材料的结构变化对材料性能的影响. FTIR 透射光谱技术已成为对室温下聚合物导电机理研究的一种重要手段^[8,9], 但在温度场下用 FTIR 光谱技术研究离子液体掺杂的聚合物电解质各组分结构变化对导电性能影响的报道较少^[10]. 发射 FTIR 光谱技术在研究需要控制温度的体系、腐蚀性强、透明度不高的样品以及粗糙或弯曲的表面时具有突出优势^[11]. 因此, 将透射 FTIR 和发射 FTIR 技术相结合, 研究室温和升高温度时锂离子电池聚合物电解质的结构与安全性、充放电性能和导电机制, 以及研究电化学电容器等器件的电解质均具有独特的优势. 本文在聚氧化乙烯-双三氟甲基磺酸亚酰胺锂(PEO-LiTFSI)中加入不同量的离子液体(BMIMPF₆), 制备了聚合物电解质, 用 FTIR 透射和发射光谱监测未添加和添加 BMIMPF₆ 的聚合物电解质在室温和高于室温时其结构的变化, 并探讨了离子液体的添加量以及温度的改变对聚合物结构和聚合物电解质电导率的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚环氧乙烷(PEO, $M_w = 600000$, 纯度 99.98%, 美国 Aldrich 公司)在 50 °C 真空箱中干燥 24 h, 乙腈(CH₃CN, HPLC 纯, 含水量 ≤ 0.05%, 上海化学试剂公司), 双三氟甲基磺酸亚酰胺锂(LiTFSI, 纯度 99.95%, 美国 Aldrich 公司)在 120 °C 真空烘箱中干燥 24 h 待用.

Nexus 870(美国 Nicolet 仪器公司)傅里叶变换红外光谱仪配备液氮冷却的 MCT-A 检测器, 发射光

收稿日期: 2008-06-17.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: 2002CB211804)和国家自然科学基金(批准号: 20433040, 20573085)资助.

联系人简介: 姜艳霞, 女, 博士, 教授, 主要从事表面电化学和电催化、谱学电化学以及化学电源方面的研究.

E-mail: yxjiang@xmu.edu.cn

谱附件配备自制可控气氛的发射光谱池. 电化学工作站(CHI660B, 上海辰华仪器厂), 扫描电子显微镜(LEO 1530, 英国 Oxford Instrument 公司), X 射线粉末衍射仪(Panalytical X'Pert, 荷兰 Philip 公司).

1.2 实验过程

取一定量 LiTFSI, 加入适量乙腈, 超声分散均匀后, 于室温下搅拌 2 h, 在搅拌条件下加入一定量 PEO, 待 PEO 溶解后, 加入一定量 BMIMPF₆, 继续搅拌 24 h 得到悬浊液, 将悬浊液浇铸到聚四氟乙烯膜具中, 用 4A 分子筛吸附溶剂约 48 h, 并转移至真空干燥箱中, 于 50 °C 真空中干燥 24 h 以除去残留的溶剂, 转移至充满 Ar 气的手套箱中保存待用. 所制备的复合聚合物电解质记为 PEO₂₀-LiTFSI-*x*BMIMPF₆ [$n(\text{PEO})/n(\text{Li}) = 20$, $m(\text{BMIMPF}_6)/m(\text{PEO}) = x$].

FTIR 透射和发射实验所用样品是将一定的浆液选用进样器吸取, 分别将其滴加到 KBr 红外窗口片和经丙酮超声清洗的铜基片上流延成膜, 经过与上述同样方法进行干燥待用. 电导率测试采用 SS/GPE/SS 对称电池体系(SS 为不锈钢电极), 采用电化学交流阻抗法进行测量, 频率范围为 1 MHz ~ 0.1 Hz, 交流阻抗激励信号振幅为 5 mV. 电化学循环伏安采用两电极 Li/GPE/Li 体系, 在室温下进行测试, 扫描速度为 1 mV/s, 扫描范围为 -1 ~ 1 V.

2 结果与讨论

2.1 聚合物电解质的表面形貌

图 1(A) 和(B) 分别为 PEO₂₀-LiTFSI-20%BMIMPF₆ 和 PEO₂₀-LiTFSI-40%BMIMPF₆ 聚合物电解质膜的 SEM 照片. 由图 1 可以看到, 加入离子液体的聚合物电解质表现出无序的薄片状结构, 离子液体量的增多使聚合物的微观结构更均匀; 与加入 20% 离子液体的聚合物电解质相比, 当加入 40% 离子液体时聚合物的褶皱减少, 研究表明, 聚合物的结晶度与其褶皱密切相关, 褶皱的减少表明结晶度降低^[10], 因此, SEM 实验结果表明离子液体量的增多可以降低聚合物结晶度.

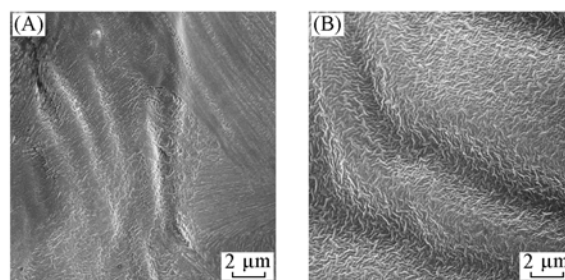


Fig. 1 SEM images of PEO₂₀-LiTFSI-20%BMIMPF₆ (A) and PEO₂₀-LiTFSI-40%BMIMPF₆ (B)

2.2 离子电导率的测试

图 2 为掺杂不同量 BMIMPF₆ 的聚合物电解质由 30 °C 逐步升温到 90 °C 的过程中电导率-绝对温度倒数曲线. 加入 20% 离子液体可以使聚合物电解质的电导率提高 1 个数量级, 当加入离子液体的量为 40% 时, 室温电导率可达到 9.24×10^{-5} S/cm, 40 °C 时可达 1.80×10^{-4} S/cm. 聚合物电解质电导率的提高, 在低温时更明显, 可能是由于低温时, 高介电常数离子液体的加入可以增加体系自由载流子的浓度, 同时离子液体还可以起到增塑作用; 而高温时电导率的提高主要依靠聚合物链段与锂盐中锂离子络合能力的增强和锂盐解离能力的增强, 离子液体在其中起的作用相对较小而使得电导率的增幅程度降低.

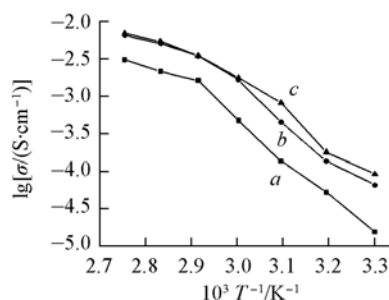


Fig. 2 Temperature dependence of the ionic conductivity of PEO₂₀-LiTFSI-*x*BMIMPF₆ polymer electrolytes from 30 to 90 °C

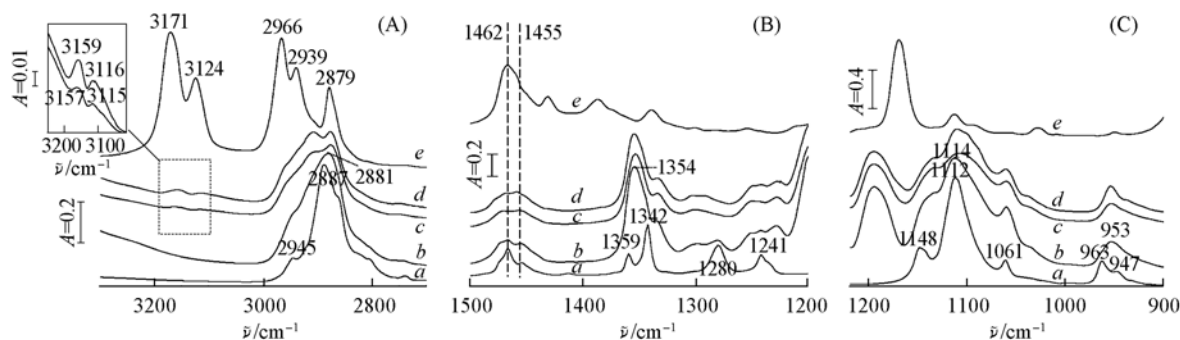
$x = m(\text{BMIMPF}_6)/m(\text{PEO})$. a. $x = 0$; b. $x = 20\%$; c. $x = 40\%$.

2.3 透射红外光谱

图 3 为聚合物电解质的透射 FTIR 光谱, 为了清楚地观察谱峰的变化, 将谱图分为 $3200 \sim 2800$ cm^{-1} [图 3(A)], $1500 \sim 1200$ cm^{-1} [图 3(B)] 及 $1200 \sim 900$ cm^{-1} [图 3(C)] 3 部分, 其中谱峰归属见表 1.

Table 1 Assignment for FTIR bands of PEO and BMIMPF₆

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Type of vibration in PEO ^[12]	Type of vibration in BMIMPF ₆	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Type of vibration in PEO ^[12]	Type of vibration in BMIMPF ₆
2945, 2887	$\nu_a(\text{CH}_2) + \nu(\text{CH}_2)$	—	963, 947	$r(\text{CH}_2)$	—
1462, 1455	$\delta(\text{CH}_2)$	—	3171, 3124	—	$\nu(\text{CH})$ (Cyclic BMIM ⁺)
1359, 1342	$w(\text{CH}_2)$	—	2966, 2939, 2879	—	$\nu(\text{CH})$ (Aliphatic)
1280, 1241	$t(\text{CH}_2)$	—	1462	—	$\nu(\text{CH}_3)$
1148, 1112, 1061	$\nu(\text{COC})$	—			

Fig. 3 FTIR transmission spectra of PEO, BMIMPF₆ and PEO₂₀-LiTFSI-*x*BMIMPF₆ polymer electrolytes

(A) 3200—2800 cm^{-1} ; (B) 1500—1200 cm^{-1} ; (C) 1200—900 cm^{-1} . a. PEO; b. PEO₂₀-LiTFSI; c. PEO₂₀-LiTFSI-20% BMIMPF₆; d. PEO₂₀-LiTFSI-40% BMIMPF₆; e. BMIMPF₆.

在所观察到的谱峰中, 2900 cm^{-1} 附近的 C—H 伸缩振动峰对锂盐与 PEO 的配位作用最敏感^[13]. 当向 PEO 中加入锂盐之后, 可以观察到 2945 cm^{-1} 处谱峰变为肩峰, 强度减小, 2887 cm^{-1} 处谱峰移到 2881 cm^{-1} 处, 证实 LiTFSI 的加入降低了聚合物的结晶度, 且 Li⁺ 与 PEO 中 O²⁻ 间的路易斯酸碱作用使相邻的 C—H 振动峰发生移动. 当继续加入 20% BMIMPF₆ 时, 2881 cm^{-1} 处谱峰分裂为 2907 和 2875 cm^{-1} 两个峰, 且谱峰强度明显降低; 随着离子液体量的继续增加, 2907 和 2875 cm^{-1} 处两个谱峰的强度略有增强, 文献[14, 15]中对 P(EO)_{*n*}-LiTFSI 体系研究结果指出, 当锂盐含量增加到一定程度以后, 体系中会形成一种或多种具有明确化学计量比的晶相复合物, 如 P(EO)₆LiTFSI 和 P(EO)₂LiTFSI 等, 且出现在 2900 cm^{-1} 附近, 与所观察到的新生成的谱峰位置相似, 因此可推测当聚合物中加入离子液体时, 一部分 PEO 与 LiTFSI 形成了晶相复合物, 离子液体与 PEO 中的 O²⁻ 与锂盐的相互作用扰乱了 PEO₂₀-LiTFSI 体系的结晶相, 导致新的晶复合物的形成. 相应地也观察到, 在离子液体中加入锂盐和 PEO 后, 离子液体在 3171 和 3124 cm^{-1} 处的谱峰分别位移到 3159, 3157 cm^{-1} 和 3116, 3115 cm^{-1} 处, 进一步验证了离子液体与聚合物的相互作用.

1100 cm^{-1} 附近的三重峰和 1350 cm^{-1} 附近的双重峰通常被用来确认 PEO 结晶相的存在^[16], 加入锂盐之后, 963 和 947 cm^{-1} 处的峰变为 953 cm^{-1} 单峰, 1359 和 1342 cm^{-1} 峰变为 1354 cm^{-1} 处的单峰. 这表明锂盐的加入显著降低了聚合物的结晶度, 使聚合物中无定形的含量增加. 由于 LiTFSI 阴离子体积大, 在电解质体系中起到一种相当于增塑剂的作用, 这也是 LiTFSI 体系具有较高电导率的主要原因之一^[15]. 而 1200 ~ 1000 cm^{-1} 是 PEO 链中最强峰, 锂离子与氧原子络合作用也强烈地影响这一谱带. 加入锂盐使得 1148 和 1112 cm^{-1} 处的峰分别位移到 1138 和 1114 cm^{-1} 处, 且 1148 cm^{-1} 处的峰变为肩峰, 表明锂离子与 PEO 中氧原子之间存在的络合作用. 随着离子液体的加入, 1100 cm^{-1} 左右的三重峰及 1462 和 1455 cm^{-1} 处的谱峰强度逐渐减小, 峰逐渐变宽, 且 1148 和 1112 cm^{-1} 处谱峰再次分别移到 1136 和 1108 cm^{-1} 处, 说明离子液体的加入降低了聚合物的结晶度, 并证实了离子液体与 PEO 和锂盐的相互作用. 此外, 在图 3 中未观察到离子液体的主要谱峰, 也说明离子液体中的阴、阳离子通过与电解质成分的相互作用, 均匀地分散在聚合物中, 因此在此聚合物浓度之下没有离子液体相的存在.

2.4 发射红外光谱研究

为进一步认识聚合物电解质导电性增加的机制, 用发射 FTIR 光谱研究了 PEO 在不同温度下结构的变化. 图 4(A)中实线为不同温度下 PEO 的发射红外光谱, 虚线为 PEO 膜的透射红外光谱图. 比较

可知, 两种方式的红外特征一致, 随着温度升高表征聚合物结晶度的谱峰强度和峰形发生变化. 当温度高于 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 表征聚合物结晶度的 1359 和 1342 cm^{-1} 处的双重峰以及 1100 cm^{-1} 左右的三重峰都转变为单峰, 表明聚合物从结晶相到无定形相的转变. 且 1280 和 1241 cm^{-1} 处的谱峰强度显著降低, 谱峰宽化, 且向高波数处移动, 这也归因于聚合物结晶度降低. 图 4(B) 实线为不同温度下 $\text{PEO}_{20}\text{-LiTFSI}$ 聚合物电解质的发射 FTIR 光谱, 虚线为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 $\text{PEO}_{20}\text{-LiTFSI-20\% BMIMPF}_6$ 聚合物电解质的发射 FTIR 光谱图. 从图 4(B) 实线中 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的光谱可以看到, 1359 和 1342 cm^{-1} 处的双重峰仍以双峰形式存在; 但从 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始, 即转变为单峰, 1100 cm^{-1} 附近三重峰的强度也非常弱, 说明在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时聚合物电解质中已存在大量的无定形相, 锂盐的加入可以使聚合物电解质在较低的温度下出现更多的无定形相. 而在 $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4$ 体系中^[10], 这个变化是从 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始的, 这也进一步验证了 LiTFSI 中阴离子能起到增塑剂的作用, 降低聚合物的结晶度. 从图 4(B) 虚线可以看到, 当加入 20% 离子液体时, 在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 1359 和 1342 cm^{-1} 处的双重峰以单峰形式存在, 与 $\text{PEO}_{20}\text{-LiTFSI}$ 相比结晶度进一步降低. 说明加入离子液体的聚合物电解质在更低的温度下就存在大量的无定形相, 这是离子液体聚合物电解质在室温下具有高电导率的主要原因.

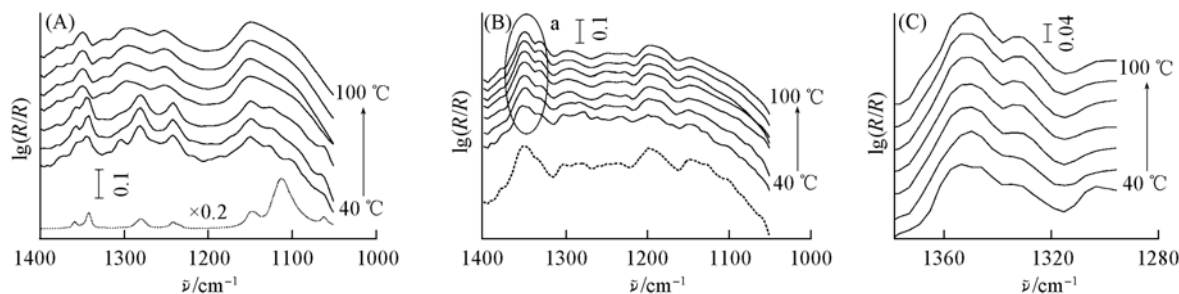


Fig. 4 Temperature dependence of emission FTIR spectra of PEO (A) and $\text{PEO}_{20}\text{-LiTFSI}$ (B, C)

(A) The dot line is transmission spectrum at room temperature; (B) the dot line is emission spectrum of $\text{PEO}_{20}\text{-LiTFSI-20\% BMIMPF}_6$ at $40\text{ }^{\circ}\text{C}$; (C) is the enlarged drawing of area a in (B).

2.5 XRD 表征

从 XRD 实验结果(图 5) 可以看到, 纯 PEO 膜在 18.6° 和 22.8° 处有两个尖峰, 并在 15° 和 28° 处有两个双重峰, 表明该聚合物具有很高的结晶性. 加入锂盐之后, 18.6° , 22.8° 和 28° 处的谱峰强度逐渐降低, 而加入离子液体时强度进一步降低, 对应聚合物结晶度降低. 加入离子液体之后, 在 14.2° 处还出现一个新峰, 可归属于 $\text{PEO}_6\text{:LiTFSI}$ 共晶相^[17], 这与 FTIR 透射实验结果相符合, 说明离子液体的加入不但降低了聚合物的结晶度, 同时扰乱了 PEO:LiTFSI 的晶相结构, 导致新的晶相复合物的生成.

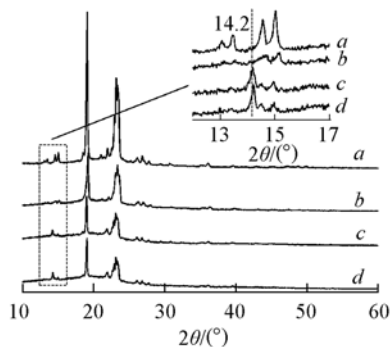


Fig. 5 XRD patterns of PEO (a), $\text{PEO}_{20}\text{-LiTFSI}$ (b) and $\text{PEO}_{20}\text{-LiTFSI-xBMIMPF}_6$ (c, d) polymer electrolytes

$x = m(\text{BMIMPF}_6)/m(\text{PEO})$. c. $x = 20\%$; d. $x = 40\%$.

2.6 电化学循环伏安研究

图 6 为 $\text{Li/PEO}_{20}\text{-LiTFSI-xBMIMPF}_6/\text{Li}$ 半电池在室温下在 $-1\text{ }^{\circ}\text{V}$ 范围内的 CV 图. 由图 6 可见, $\text{PEO}_{20}\text{-LiTFSI}$ 在扫描过程中还原和氧化电流较小; 加入 20% 的 BMIMPF_6 后可以明显观察到锂的氧化

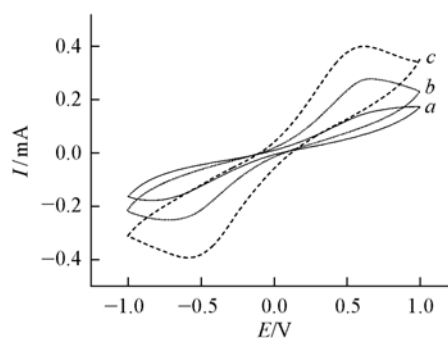


Fig. 6 CVs for $\text{PEO}_{20}\text{-LiTFSI-xBMIMPF}_6$ polymer electrolytes

Scan rate: 1 mV/s . $x = m(\text{BMIMPF}_6)/m(\text{PEO})$.

a. $x = 0$; b. $x = 20\%$; c. $x = 40\%$.

还原峰, 峰电流分别为 0.279 和 -0.252 mA, 加入的离子液体量增加到 40% 后, 氧化还原峰的电流分别增加到 0.4 和 -0.4 mA, 氧化还原峰电位差约为 1.2 V. CV 结果表明, 离子液体的加入可以提高聚合物电解质的氧化还原性能. BMIMPF₆ 的阴极极限电位为 0.5 V (*vs.* Li/Li⁺), 限制了其在锂电池中的应用; 而将 BMIMPF₆ 加入到 PEO-LiTFSI 体系中时, 可以与锂负极相容, 这与文献[4]报道的其它类型离子液体表现出相似的现象, 因此, PEO₂₀-LiTFSI-*x*BMIMPF₆ 聚合物电解质可用于锂聚合物电池中.

参 考 文 献

- [1] GUO Bing-Kun(郭炳焜). Lithium-ion Battery(锂离子电池)[M], Changsha: Central South University Document Press, 2002: 309—310
- [2] Chintapalli S., Frech R.. Solid State Ionics[J], 1996, **86—88**: 341—346
- [3] Bandara L. R. A. K., Dissanayake M. A. K. L., Mellander B. E.. Electrochim. Acta[J], 1998, **43**: 1447—1451
- [4] Shin J. H., Henderson W. A., Passerini S. J. Electrochem. Soc. [J], 2005, **152**: A978—A983
- [5] Shin J. H., Henderson W. A., Scaccia S., *et al.*. J. Power Sources[J], 2006, **156**: 560—566
- [6] Shin J. H., Henderson W. A., Passerini S. J. Electrochem. Solid State Lett. [J], 2005, **8**: A125—A127
- [7] JIANG Jing(蒋晶), GAO De-Shu(高德淑), LI Zhao-Hui(李朝晖), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(7): 1319—1322
- [8] Xi J. Y., Qiu X. P., Ma X. M., *et al.*. Solid State Ionics[J], 2005, **176**: 1249—1260
- [9] YANG Shu-Ting(杨书廷), CHEN Hong-Jun(陈红军), DONG Hong-Yu(董红玉), *et al.*. Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)[J], 2004, **24**(4): 434—436
- [10] Jiang Y. X., Xu J. M., Zhuang Q. C., *et al.*. J. Solid State Electrochem. [J], 2008, **12**: 353—361
- [11] WU Jin-Guang(吴谨光). The Technique and Application of Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy(近代傅里叶变换红外光谱技术及应用)[M], Beijing: Science and Technology Document Press, 1994: 410—416
- [12] Shen Z. Q., Simon G. P., Cheng Y. B.. Polymer[J], 2002, **43**: 4251—4260
- [13] Wen S. J., Richardson T. J., Ghantous D. I., *et al.*. J. Electroanal. Chem. [J], 1996, **408**: 113—118
- [14] Lascaud S., Perrier M., Vallee A., *et al.*. Macromolecules[J], 1994, **27**: 7469—7477
- [15] CHENG Hu(程琥), ZHU Chang-Bao(朱昌宝), YANG Yong(杨勇). Acta Chimica Sinica(化学学报)[J], 2007, **65**(24): 2832—2838
- [16] Li X., Hsu S. L.. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. [J], 1984, **22**: 1331—1342
- [17] Marzantowicz M., Dygas J. R., Krok F., *et al.*. J. Power Sources[J], 2006, **159**: 420—430

FTIR Spectroscopic Studies of PEO-based Polymer Electrolyte with Ionic Liquid

JIN Lan-Ying, JIANG Yan-Xia*, LIAO Hong-Gang, ZENG Dong-Mei, SUN Shi-Gang

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) (PEO) was prepared using LiTFSI as lithium salt and doping with 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMIMPF₆) by solution casting method. The addition of BMIMPF₆ resulted in an increase of the ionic conductivity. When the amount of the ionic liquid is 40%, the ionic conductivity could reach 1.80×10^{-4} S/cm at 40 °C. The samples were explored by emission FTIR spectroscopy at elevated temperatures, which illustrated the dependence of crystalline PEO phase on temperature. Based on results of SEM, XRD, transmission FTIR and emission FTIR, the effect of ionic liquid on the ionic conductivity was analyzed. It was revealed that the ionic liquid decreased crystallinity of the polymer, and resulted in the increase of ionic conductivity. The study has demonstrated that the FTIR spectroscopy is an important method for investigations of lithium batteries.

Keywords FTIR spectroscopic; Polymer electrolyte; Poly(ethylene oxide) (PEO); LiTFSI; Ionic liquid

(Ed.: S, I)