

含锂沸石 Li-FER 提高 PEO 复合聚合物电解质电导率*

李雪莉 郭娟 吴强 程岩 龙英才 江志裕

(复旦大学化学系,上海分子催化和功能材料重点实验室,上海 200433)

摘要 通过离子交换方法使锂部分取代了镁碱沸石(FER)孔道壁上羟基中的氢,制得含锂沸石 Li-FER. 将这种沸石作为无机填料加入到 PEO/LiClO₄ 聚合物电解质中,可以使其室温电导率提高三个数量级以上. 电化学测量表明,锂离子与 PEO 和含锂沸石中氧的相互作用提高了聚合物电解质中锂离子的迁移数. 另一方面,采用 XRD, DSC, PLM 等方法研究了电解质的结晶状况. 结果表明, Li-FER 可以作为 PEO 链段结晶的成核剂,使 PEO 电解质的晶粒得到细化,结晶度降低,为 Li⁺ 的传输提供了更多的非晶区通道. 这是 Li-FER 的加入促使 PEO 聚合物电解质电导率提高的两个主要原因.

关键词: 沸石, 镁碱沸石(FER), 聚氧乙烯(PEO), 聚合物电解质, 电导率

中图分类号: O646

自从 1973 年 Wright 等人^[1]发现碱金属盐在聚氧乙烯(PEO)聚合物中具有离子导电性以来,人们开始尝试把聚合物骨架作为固态溶剂,将锂盐溶解在聚合物中形成全固态聚合物电解质,并用于锂电池. 与液态锂离子电池相比,全固态聚合物锂电池完全不含液态电解液,电池的安全性大大提高,同时还具有比能量大,外形设计灵活,与电极材料之间的稳定性好等优点. 但因全固态聚合物电解质室温下电导率较低而使其实际应用受到很大限制.

人们已经尝试了多种提高全固态聚合物电解质电导率的方法,其中,在聚合物电解质中添加一些惰性的无机陶瓷材料微粒,或纳米材料是一种有效的方法. 这是因为这些材料的加入可以提高聚合物中非晶区的比例和链段的运动能力,从而提高聚合物电解质的离子电导率. 最常用的无机微粒填料为具有高比表面积 of ZnO₂、TiO₂、Al₂O₃、SiO₂ 和无定形铝土等^[2-6].

本文中,我们采用了一种含锂的微孔材料 Li-FER 沸石作为填料加入到 PEO 聚合物电解质中,使电解质的室温电导率提高了三个数量级以上,同时对 Li-FER 的作用机理进行了探讨.

1 实验

1.1 Li-FER 的制备

以硅溶胶为硅源,硫酸铝为铝源,四氢呋喃作模板剂,用氢氧化钠调节碱度,按摩尔配比 Na₂O: SiO₂: Al₂O₃: THF(四氢呋喃): H₂O = 0.215: 0.05: 0.5: 20 进行混和. 搅拌均匀后倒入不锈钢高压釜中密封,在 180~220 °C 恒温静置晶化 2~4 d. 然后冷却,洗涤至中性,抽滤,烘干,在空气气氛下 550 °C 焙烧 6 h,得到沸石 FER. 通过离子交换方法制备 Li-FER. 以 Li: Al = 2: 1(摩尔比)将适量的 LiClO₄ 和 FER 配制成悬浮液,在室温下进行交换反应,经过搅拌、静置、洗涤、过滤和干燥后得到 Li-FER.

1.2 PEO 复合聚合物电解质隔膜的制备

PEO 复合聚合物电解质隔膜的制备采用传统的溶胶涂覆方法. 按 PEO/Li 的摩尔比为 8.2: 1,将 PEO (分子量为 4 000 000, Elf Atochem 公司)和 LiClO₄ 溶解在乙腈中,然后加入已超声分散好的含有填料 Li-FER 的乙腈溶液继续搅拌均匀,均匀铺在制膜模具中,在干燥空气条件下挥发 24 h 成膜,然后在 60~80 °C 温度下真空干燥 48 h,即制得含 Li-FER 的 PEO/LiClO₄ 复合聚合物电解质膜.

1.3 测试

交流阻抗谱的测试仪器为 EG&G Model 273A 电化学系统,测定频率范围是 100 kHz ~ 100 Hz,外

加微扰电压为 5 mV. 电极为圆形, 面积约为 2 cm². 采用不锈钢(SS)组成的 SS//PEO 复合电解质 //SS 测试电解池, 测定电导率. 用 Bruker 公司 D8 型 X 射线衍射仪, CuK_α(λ=0.15406 nm), 在 2θ 为 5°~60° 之间以 4.5°·min⁻¹ 的速率扫描, 测定聚合物的结晶状况.

差示扫描量热(DSC)实验是在美国 DuPont 公司 910 型仪器上完成, 测试时以 30 mL·min⁻¹ 速率通入氮气保护, 以液氮为低温冷媒, 在 -60 °C 至 110 °C 的温度范围内, 以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率测试. 实验采用的偏光显微镜型号为 BH2, 由日本 Olympus 公司生产.

2 结果与讨论

2.1 Li-FER 的结构

四氢呋喃作模板剂自发结晶合成的 FER 沸石其颗粒成纺锤形, 这种纺锤形的颗粒是由厚 0.1~0.2 μm, 长 5~15 μm 的片状晶体聚集而成. 图 1 TEM 结果显示它具有均匀的孔径结构. 通过测量氮气吸附脱附等温线得出 Li-FER 的平均孔径约为 0.7 nm, BET 表面积为 662.6 m²·g⁻¹. ICP 元素分析测定沸石中 Li 的含量为 0.59%. FER 沸石是一种具有交叉孔道结构的硅铝分子筛, 即沿 [001] 方向的十元环孔道和 [010] 方向的八元环孔道. 而且, 该沸石结构中还存在一个以六元环和八元环为边界的小笼^[7].

2.2 复合聚合物电解质电导率对温度的 VTF 行为

PEO 全固态聚合物电解质的最大缺点是室温下离子电导率太低, 所以本研究的主要目的是提高它在室温下的电导率. 实验测得空白 PEO 全固态聚合物电解质在 30~60 °C 间, 其相应的交流阻抗图由

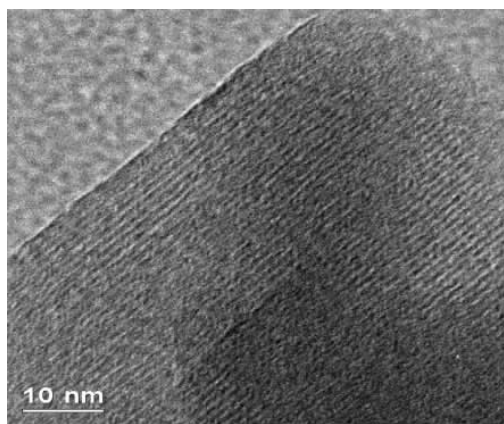


图 1 Li-FER 沸石的 TEM 图谱

Fig.1 TEM image of zeolite Li-FER

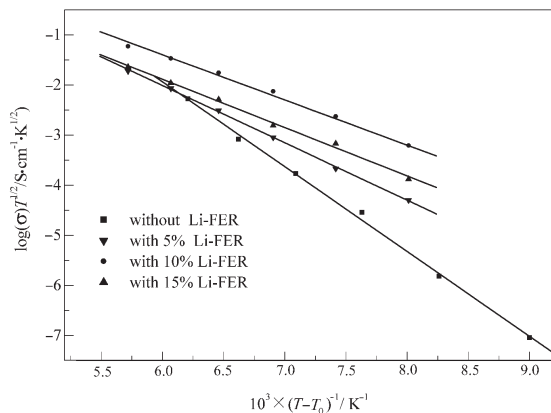


图 2 不同含量 Li-FER 的 PEO/LiClO₄ 复合电解质的电导率与温度之间的 VTF 关系

Fig.2 The VTF relationships for PEO/LiClO₄ electrolytes containing different amounts of Li-FER

一半圆和低频区的斜线组成. 从半圆的直径可以求出聚合物电解质膜的电阻 R . R 值随温度的升高而迅速变小, 即电解质膜电阻下降, 电导率升高. 对于含 10% Li-FER PEO 的复合全固态聚合物电解质, 在 30~80 °C 间, 其相应的交流阻抗图由一斜线组成. 由斜线与横轴的交点可求电解质膜的电阻值. 从聚合物电解质隔膜的厚度, 测量面积和交流阻抗方法测得的电阻值可以算得电解质的电导率 σ .

通常对于无定形的聚合物电解质来说, 其离子电导率和温度的关系遵循 Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) 关系式^[8]:

$$\sigma = AT^{-1/2} \exp[-B/(T-T_0)] \quad (1)$$

式中, A 为指前因子, 与自由载流子浓度有关; B 为准活化能; T 为测试时的温度; T_0 为高分子中由构象变化导致的熵耗为零的温度. 它和高分子电解质的玻璃化转变温度 T_g 有关, 但并不等于玻璃化温度, 一般选取 $T_0 = T_g - 50$. 这种关系可以用非晶自由体积模型理论来解释. 以 $\lg(\sigma T^{1/2})$ 对 $(T-T_0)^{-1}$ 作图, 得到图 2. 可以看出, 复合体系的离子电导率随温度的变化较好地符合 VTF 公式, 说明材料中有相当量的无定形区存在.

与空白 PEO 电解质相比, Li-FER/PEO 复合固态电解质的离子电导率有很大提高. 当 Li-FER 填料的含量为 10% 左右时, 30 °C 下固态电解质的电导率从 $5.2 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 升高到 $3.8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 提高了三个数量级以上. 在其他温度下电导率也同样得到提高, 出现减小的趋势. 但是当 Li-FER 的含量达到

15%时,材料的电导率减小.这是由于过多地加入 Li-FER 会导致富集相的出现,限制了 Li⁺在 PEO 电解质中的运动.

2.3 PEO 复合电解质的阳离子迁移数

在锂离子电池电解液中存在两种离子:Li⁺和 ClO₄⁻,其中仅 Li⁺参加电极反应.阳离子的迁移数 t_+ 是一个重要参数.当锂离子的 t_+ 较低时,不仅 Li⁺ 的传输效率降低,而且在隔膜中容易产生浓差极化,限制锂电池的放电能力.

对阳离子迁移数的测定采用下述方法.在 Li/固体电解质/Li 电池上外加 10 mV 直流电压,测得其电流随时间的变化,如图 3 所示.起初电流较大,达到 I_0 值,然后又逐渐下降,最终趋于稳定电流 I_{ss} .根据公式可计算出阳离子迁移数^[9],

$$t_+ = \frac{I_{ss}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{ss} R_{ss})} \quad (2)$$

式中 R_0 和 R_{ss} 分别为初始状态和稳定状态下的电化学极化电阻,可用电化学交流阻抗方法测得. ΔV 为外加电位 (10 mV).这是因为通电初始时的电流是由阴、阳离子共同承担的,而由于阴离子并不反应,达稳态时的电流则是单独由阳离子承担.鉴于两种情况下界面电化学极化状态不同,式(2)考虑了校正.

实验测得 80 °C 空白 PEO 电解质的阳离子迁移数 t_+ 为 0.23,而添加 10% Li-FER 后其 t_+ 值上升到 0.49. Li-FER 的加入,明显提高了 PEO 电解质中 Li⁺ 的离子迁移数.这表明在复合 PEO 电解质中更

容易形成能够输送电荷的阳离子, Li⁺ 在聚合物非晶区域和微孔材料的孔道内外壁的传输更加容易. Croce 等^[4] 也曾报导过通过添加纳米 TiO₂ 使 PEO/LiClO₄ 阳离子迁移数提高了约 2 倍.

阳离子迁移数的提高可以通过含锂沸石与 PEO 相互作用的 Lewis 酸碱反应模型来理解^[10-11]. 在本文所采用的体系中,填料微孔孔道内外壁的部分羟基中的氢被 Li⁺ 取代,这样 PEO 中的氧和 Li-FER 上的氧原子都可以作为 Lewis 碱中心,而 Li⁺ 作为 Lewis 酸,相互作用.在外加电场的作用下, Li⁺ 不仅容易沿着 PEO 中的非晶链段,还可以通过取代 Li-FER 孔道表面的空位来实现电荷的迁移,从而提高阳离子迁移数. Chu 等^[12] 通过 NMR 实验也证实了 PEO 聚合物电解质中的 Li⁺ 和介孔材料 MCM-41 孔道上的氧原子之间的这种相互作用.

2.4 PEO 复合聚合物电解质的结晶性质

图 4 为含有不同量 Li-FER 的复合 PEO 聚合物电解质的 XRD 图谱.可以看出, PEO/LiClO₄ 聚合物的晶态特征很明显, $2\theta=19^\circ$ 和 23° 的位置有两个明显的衍射峰,说明该聚合物中有晶体存在.

当在聚合物电解质中加入不同含量的 Li-FER 填料后,两个衍射峰均有明显的弱化,而且其半峰宽增大,显示了聚合物晶化程度的降低,晶粒细化.当填料添加量为 10% 时,晶体峰最弱,当添加量达到 15% 时,制备膜的过程 Li-FER 微粒很难在 PEO 凝胶溶液中分散均匀,造成成膜后聚合物电解质的

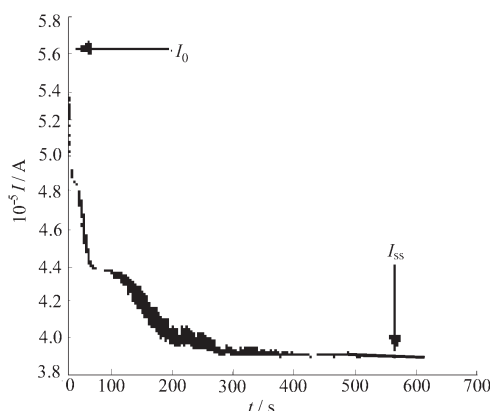


图 3 阳离子迁移数测试中,含 10% Li-FER 的 PEO 复合电解质在 10 mV 电位下的电流随时间的变化

Fig.3 Current relaxation plot after 10 mV step in cation transference number measurement for PEO composite electrolyte containing 10% Li-FER at 80 °C

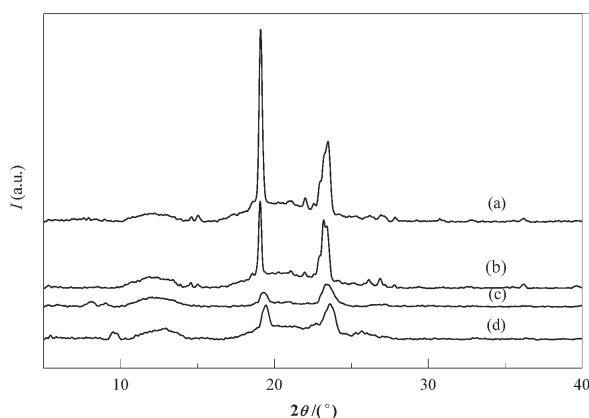


图 4 不同 Li-FER 含量的 PEO 复合电解质的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of PEO/LiClO₄ containing different amounts of Li-FER mass fraction(%) of Li-FER: (a)0, (b) 5, (c) 10, (d) 15

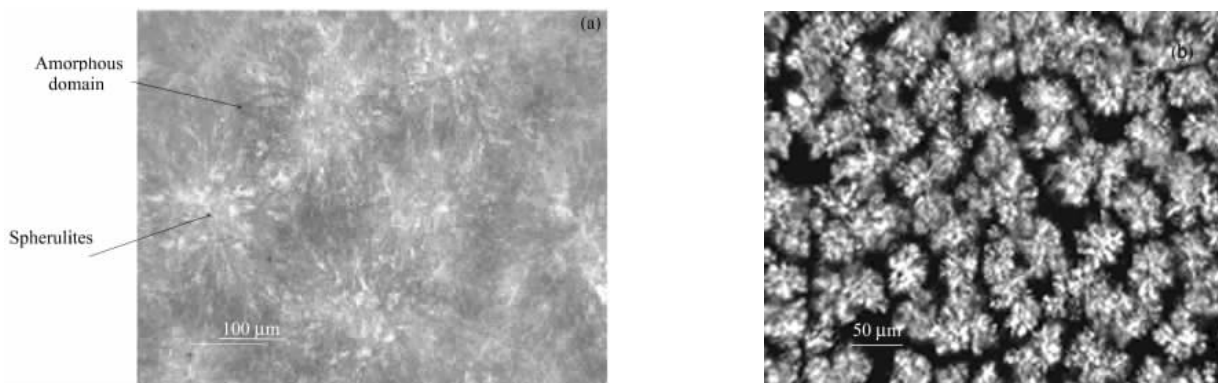


图5 PEO 电解质的偏光显微照片 (a) 空白 PEO 电解质, (b) 含 10% Li-FER 的 PEO 复合电解质

Fig.5 Images of polarizing microscope for (a) pure PEO electrolyte, (b) PEO electrolyte containing 10% Li-FER

相分离. XRD 图谱显示其结晶峰与 10% 填料含量的聚合物的结晶峰相比反而有些增强, 说明结晶度略有增加.

PEO 聚合物中离子的传输主要是发生在非晶区域. 可以通过 DSC 方法分析一定温度范围内聚合物的晶态变化. 表 1 列出了它们的热性能的数据, 表中 ΔH_m 是聚合物中的晶态熔融时吸收的热量, 这可以从 T_m 峰拟合得到. 由表可知, 添加了 Li-FER 后, PEO 电解质的玻璃化转变温度 (T_g) 向低温移动. T_g 的降低表明复合聚合物电解质中链段更易于运动. 并且, 复合聚合物中晶体的熔融温度 T_m 也降低, 表明复合聚合物电解质中的晶体有序性差, 容易熔融. 添加 Li-FER 以后, ΔH_m 也明显降低. T_g 、 T_m 和 ΔH_m 的降低反映了复合电解质中的无序态的增加和链段运动能力的增强, 有利于 PEO 聚合物电解质电导率的提高.

通过偏光显微镜可以清楚地观察到聚合物中的晶体区和非晶区的界限. 同时还可以获得晶体的结晶形状、晶粒大小和晶体类型等信息. 图 5 为 PEO/LiClO₄ 和含 10% Li-FER 的 PEO/LiClO₄ 聚合物电解质的偏光显微照片.

表 1 从 DSC 实验计算出的 PEO 聚合物电解质的 T_g 、 T_m 和 ΔH_m 值

Table 1 T_g , T_m , ΔH_m of PEO composite electrolytes obtained from DSC data

Composite PEO/LiClO ₄	T_g /°C	T_m /°C	ΔH_m /J·g ⁻¹
Filler free	-31.0	47.0	41.3
with 10% Li-FER	-44.8	30.9	12.8

T_g : glass-transition temperature; T_m : crystal-melting temperature; ΔH_m : heat of crystal fusion in polymer

从图 5 (a) 中可以清楚地看出空白 PEO 聚合物电解质中的晶形为球晶, 由中心向四周发散, 球晶边缘处相交, 形成半连续晶界. 晶粒的直径大约为 175 μm , 图中绝大部分的区域都被晶体占据, 非晶区域非常少. 图 5(b) 显示了含 10% 的 Li-FER 的 PEO 复合电解质中的晶区和非晶区的分布状况. 在整个视野范围内存在大量分散的小球晶, 小球晶由微小的片晶组成, 晶面的双折射增强. 此种晶粒尺寸小, 直径约 30 μm , 并均匀地分散在连续的非晶相中. 这是因为聚合物结晶时需要的临界晶核尺寸非常小, 沸石 Li-FER 中的微孔孔道或某个晶面都有可能作为成核剂, PEO 链段在这些晶核周围缠绕结晶, 可使晶粒细化, 降低了材料的结晶度. 由图可见其非晶相区增大并连续相通. 这些连续的非晶相形成了连续的离子传输通道, 有利于聚合物电导率的提高.

XRD、DSC 和偏光显微镜的研究结果表明, Li-FER 的加入提高了链段的运动能力, 降低了 PEO 聚合物的结晶度, 提高了非晶区的比例. 由于聚合物电解质的离子传输主要是在非晶区进行, 因此 Li-FER 的加入能显著提高材料的电导率.

3 结 论

通过添加含锂的小尺寸微孔填料 Li-FER 沸石使 PEO/LiClO₄ 聚合物电解质的室温电导率提高了三个数量级以上. 测试结果表明 Li-FER 的加入提高了聚合物电解质中 Li⁺ 的移迁数. Li-FER 沸石微粒还可以作为成核剂, 使聚合物电解质的晶粒得到细化, 结晶度降低, 非晶区增加. 这二方面均使得添加 Li-FER 后 PEO 聚合物电解质的电导率得到大幅度的提高.

References

- 1 Fenton, D. E.; Parker, J. M.; Wright, P. V. *Polymer*, **1973**, **14**:589
- 2 Croce, F.; Scrosati, B.; Mariotto, G. *Chem. Mater.*, **1992**, **4**:1134
- 3 Croce, F.; Appetecchi, B. B.; Persi, L.; Scrosati, B. *Nature*, **1998**, **394**:456
- 4 Croce, F.; Curini, R.; Martinelli, A.; Persi, L.; Ronci, F.; Scrosati, B. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**:10632
- 5 Angell, C. A.; Liu, C.; Sanchez, E. *Nature*, **1993**, **362**:137
- 6 Shin, J. H.; Passerini, S. *Journal of the Electrochemical Society*, **2004**, **151**(2):A238
- 7 Kibby, C. L.; Perrotta, A. J.; Massoth, F. E., *J. Catalysis*, **1974**, **35**:256
- 8 Ding, L. M.; Shi, J.; Yang, C. Z. *Synthetic Metals*, **1997**, **87**:157
- 9 Bruce, P. G.; Hardgrave, M. T.; Vincent, C. A. *Electrochim. Acta*, **1992**, **37**:1517
- 10 Wiczorek, W.; Florjanczyk, Z.; Stevens, J. R. *Electrochim. Acta*, **1995**, **40**:2251
- 11 Przulski, J.; Siekierski, M.; Wiczorek, W. *Electrochim. Acta*, **1995**, **40**:2101
- 12 Chu, P. P.; Reddy, M. J.; Kao, H. M. *Solid State Ionics*, **2003**, **156**:141

Research on the Enhanced Conductivity of Poly(ethylene oxide) Electrolyte by Adding Zeolite Li-FER *

LI, Xue-Li GUO, Juan WU, Qiang CHENG, Yan LONG, Ying-Cai JIANG, Zhi-Yu
(Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Li-ferrierite (Li-FER) fine powder was prepared *via* an ion exchange process using lithium ions to replace the hydrogen atoms in hydroxyl group of FER. Compared with bare LiClO₄/PEO [poly (ethylene oxide)] polymer electrolyte, the ionic conductivity of PEO composite polymer electrolyte was enhanced more than three orders by adding the Li-FER powder in it. The results of electrochemical measurements show that the Li⁺ transference number increased obviously by adding the Li-FER powder. The crystal properties of the composite polymer electrolytes were investigated by XRD, DSC, and polarized light microscopy (PLM) methods. It was found that the Li-FER fine powder could act as crystal nucleator to make grain refinement and provide more continuous amorphous domain, in which Li⁺ ions can move more easily. Therefore the conductivity of the PEO composite polymer electrolytes increased greatly.

Keywords: Zeolite, Ferrierite (FER), PEO, Polymer electrolyte, Conductivity