

## PEO/LiClO<sub>4</sub>/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合聚合物电解质的电化学研究\*

于明昕<sup>1</sup> 石 桥<sup>1</sup> 周 啸<sup>1,2\*\*</sup>

(<sup>1</sup>清华大学化工系高分子研究所 北京 100084) (<sup>2</sup>清华大学材料科学与工程研究院 北京 100084)

严玉顺 万春荣

(清华大学核能技术设计研究院 北京 102201)

**摘 要** 将实验室制备的纳米二氧化硅和市售纳米二氧化硅粉末与 PEO/LiClO<sub>4</sub> 复合,制得了复合 PEO 电解质.它们的室温离子电导率可比未复合的 PEO 电解质提高 1~2 个数量级,最高可以达到  $1.24 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ .离子电导率的提高有两方面的原因:一是无机二氧化硅粉末的加入抑制了 PEO 的结晶,是二氧化硅粉末和聚合物电解质之间形成的界面对电导率的提高也有一定的作用.在进一步加入 PC/EC(碳酸丙烯酯/碳酸乙烯酯)混合增塑剂后制得的复合凝胶 PEO 电解质,可使室温离子电导率再提高 2 个数量,达到  $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ .用这种复合凝胶 PEO 电解质组装了 Li|composite gel electrolyte|Li 半电池,并测量了该半电池的交流阻抗谱图随组装后保持时间的变化,实验观察到在保持时间为 144 h 以内钝化膜的交流阻抗迅速增大,但在随后的时间内逐渐趋于平稳,表明二氧化硅粉末的加入可以有效地抑制钝化膜的生长.

**关键词** 纳米二氧化硅, PEO, 锂离子电池, 聚合物电解质

目前锂离子电池在便携式设备,电动汽车等方面得到了广泛的应用,使用聚合物固体电解质将是新一代锂离子电池的发展方向.对聚合物电解质研究最多、最广泛的是聚环氧乙烷(PEO)类聚合物电解质.由于 PEO 的结晶性导致 PEO 类电解质的离子电导率偏低,仅为  $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ S/cm}$ <sup>[1]</sup>,远不能满足作为锂离子电池聚合物电解质的应用要求.通过向聚合物电解质中加入无机陶瓷粉末可以抑制 PEO 的结晶,并且可以使聚合物电解质的强度以及对电极的稳定性得到提高,这类电解质通常称作复合聚合物电解质<sup>[2]</sup>.复合聚合物电解质所使用的无机陶瓷粉末通常包括 LiAlO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Li<sub>3</sub>N、沸石等<sup>[3-8]</sup>, Matsuo 等<sup>[9]</sup>对添加纳米级二氧化硅的 PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 电解质体系也进行过研究,通常电导率可提高 1~2 个数量级.但是对添加纳米级无机陶瓷粉末的复合聚合物电解质目前还研究得比较少,并且对复合聚合物电解质电导率提高的机理及电化学研究还不是很深入.本工作中合成了纳米二氧化硅,对纳米二氧化硅填充的 PEO/LiClO<sub>4</sub> 体系的电化学性质进行了深入的研究,并提出了纳米二氧化硅对提高电解质离子电导率的两种作用机理.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

纳米级二氧化硅,商品号 MN1P,颗粒尺寸 10 nm,舟山明日纳米科技有限公司出品;表面改性 MN1P,表面基团为氯化硅烷,商品号 MN1P-0210,颗粒尺寸 10 nm,舟山明日纳米科技有限公司出品;本实验室通过溶胶-凝胶法合成的纳米级二氧化硅粉末,颗粒尺寸 ~ 20 nm,简称 NMSiO<sub>2</sub>; PEO,分子量  $4 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ ,化工部北京化工研究院产品;LiClO<sub>4</sub>,分析纯,北京化学试剂厂.

### 1.2 样品制备

**1.2.1 纳米二氧化硅的制备** 在 25℃将稀释、过滤后的水玻璃溶液与乙酸乙酯搅拌混合,在超声波振动下反应 1 h.随着乙酸乙酯水解反应的进行,体系的碱度降低并诱发硅酸盐的聚合反应,而聚合反应促进乙酸乙酯水解,乙酸乙酯的水解与硅酸盐的聚合相互促进,硅酸盐发生聚合反应生成溶胶并聚集转化为乳白色絮状凝胶.将凝胶过滤后用大量去离子水冲洗,除去凝胶中的杂离子.把所得凝胶在常温下真空干燥 24 h,然后在 100℃继续干燥 24 h.

**1.2.2 纳米复合聚合物电解质的制备** 在保

\* 2001-03-21 收稿,2001-05-20 修稿; \*\* 通讯联系人

持 Li/O 摩尔比为 1:8, 纳米二氧化硅/PEO 的重量比为 0.02 ~ 0.1:1 的情况下, 将 PEO、LiClO<sub>4</sub> 和纳米二氧化硅粉末充分搅拌混合, 然后加入溶剂乙腈在搅拌下充分溶解. 若先将 PEO 配制成乙腈溶液, 再加入纳米陶瓷粉末, 则由于 PEO-乙腈溶液的粘度较大, 陶瓷粉末很难在 PEO 溶液中分散得相当均匀. 所以制备时只有将 PEO 和纳米陶瓷粉末在固态情况下充分混合, 才能使纳米粉末在聚合物电解质中得到充分的分散. 在聚合物完全溶解之后将溶液倒入聚四氟乙烯模具中, 使之在干燥环境中自然蒸发成膜. 再在 60℃ 温度下真空干燥 24 h, 即制得纳米二氧化硅/PEO 复合聚合物电解质 (Nano-SiO<sub>2</sub>/PEO composite polymer electrolyte).

把与 PEO 等重量的 PC/EC 增塑剂加入到上述纳米复合聚合物电解质中, 则制得复合凝胶聚合物电解质 (Composite gel polymer electrolyte).

### 1.3 纳米二氧化硅粒径的测定

将少量待测粉末分散在样品座上, 用离子溅射法蒸上一层金膜, 用 SEM 拍摄扫描电子显微照片. 依据照片上的标尺估算纳米二氧化硅粒径.

### 1.4 复合聚合物电解质红外光谱测定

用乙腈将待测的复合聚合物电解质溶解后流延成膜, 在岛津傅里叶红外光谱分析仪上测定其红外光谱.

### 1.5 复合聚合物电解质电导率的测定

将复合聚合物电解质置于两个不锈钢阻塞电极之间, 在抽真空的条件下, 使用上海仪器仪表厂生产的 ZLS 型 LCR 智能测量仪测定 30 ~ 80℃ 温度下的交流阻抗谱图. 再依据测得的交流阻抗谱图计算出聚合物电解质膜的离子电导率.

### 1.6 复合凝胶聚合物电解质对锂电极的稳定性测试

将复合凝胶聚合物电解质膜置于两锂金属片电极之间, 并密封于电池盒中, 然后测量其交流阻抗谱图随时间的变化. 依据所得谱图考察其对锂电极的稳定性.

### 1.7 复合聚合物电解质中锂离子迁移数的测量

用电化学工作站在阶跃直流电压作用下测量通过上述样品的电流变化曲线, 以恒定电流与初始电流的比值来确定复合聚合物电解质中的锂离子迁移数.

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米二氧化硅的微观形态及粒径

自制纳米二氧化硅粉末的 SEM 照片如图 1 所示. 由照片可以看出制得的纳米二氧化硅粉末的尺寸比较均匀, 但有少量的颗粒聚集. 依据照片上的标尺估算, 粉末颗粒的基本粒径约为 20 nm.

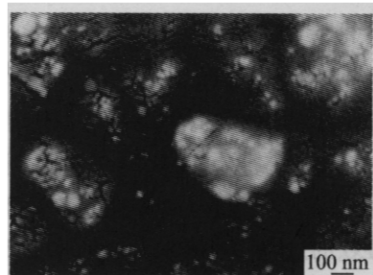


Fig. 1 SEM micrograph of nano-SiO<sub>2</sub> particles prepared by sol-gel method

### 2.2 复合聚合物电解质红外光谱解析

为了探讨锂盐和纳米 SiO<sub>2</sub> 对 PEO 结晶行为的影响, 先用红外光谱对结晶的 PEO 和处于熔融态的非晶 PEO 进行了对照分析, 再在常温下对加锂盐的 PEO/LiClO<sub>4</sub> 和既加锂盐又加纳米 SiO<sub>2</sub> 的样品 PEO/LiClO<sub>4</sub>/NMSIO 进行对照分析. 这 4 种样品的对照红外谱图如图 2 所示.

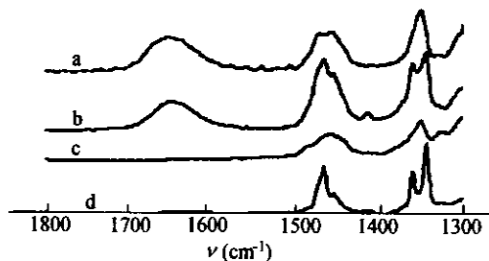


Fig. 2 Infrared spectra of PEO and PEO based polymer electrolytes

a) PEO/LiClO<sub>4</sub>/NMSIO; b) PEO/LiClO<sub>4</sub>; c) PEO (above  $T_m$ ); d) PEO

由图 2 可以看出结晶 PEO 与非晶 PEO 的红外谱图有明显的不同. 在 1350 cm<sup>-1</sup> 附近, 结晶 PEO 有两个独立的峰构成双峰, 而非晶 PEO 则仅有一个单峰; 在 1470 cm<sup>-1</sup> 附近, 结晶 PEO 由两个十分靠近的峰构成双峰, 而非晶 PEO 则为一个较宽的单峰. PEO 加入锂盐后, 在 1350 cm<sup>-1</sup> 和 1470 cm<sup>-1</sup> 两处的双峰向单峰演变, 说明锂盐的加入使 PEO 的结晶度有所降低. 进一步加入纳米二氧化硅粉末之后, 1350 cm<sup>-1</sup> 附近的双峰完全演变为一个单峰, 而 1470 cm<sup>-1</sup> 处的双峰也接近于演变成单峰, 这说明纳米二氧化硅的加入对抑制 PEO 的结晶起了很大的作用. 但是 1470 cm<sup>-1</sup> 处的双峰没有

完全演变为单峰说明在复合聚合物电解质中仍有部分的 PEO 晶区存在. 把图 2 中的 3、4 谱线与 1、2 谱线对照后可以得知,  $1650\text{ cm}^{-1}$  处应该是与  $\text{LiClO}_4$  有关的峰.

### 2.3 复合聚合物电解质的电导率

图 3(a) 为复合聚合物电解质——纳米  $\text{SiO}_2/\text{PEO}/\text{LiClO}_4$  典型的电导率随温度变化的曲线. 从图中可以看出, 它是由两条斜率不同、但都符合 Arrhenius 方程的直线组成, 转折点在  $50^\circ\text{C}$  左右, 对应于 PEO 的熔点. 纯 PEO 的熔点在  $65^\circ\text{C}$  左右, 在聚合物电解质中随着盐浓度以及其它添加剂的含量不同, 会有一定程度的下降, 通常都在  $50\sim 60^\circ\text{C}$  之间变化. 出现这种情况是因为尽管加入纳米二氧化硅粉末后对 PEO 的结晶起到了一定的抑制作用, 但仍是部分结晶的. 聚合物电解质的离子导电主要是在非晶区进行的, 晶粒的存在会影响离子的迁移, 因而离子导电的表观活化能较高, 体现在 PEO 熔点以下各实验点连线的斜率较大. 在温度高于 PEO 的熔点时, 聚合物电解质变成完全的非晶状态, 离子导电变得容易, 离子导电的表观活化能降低, 因而  $60^\circ\text{C}$  以上的各实验点连线的斜率较低.

图 4(a)、(b) 和 (c) 是由不同纳米二氧化硅粉末制得的三种复合聚合物电解质在不同温度下的离子电导率随二氧化硅含量的变化曲线. 可以看到加入纳米二氧化硅粉末之后, 复合聚合物电解质的离子电导率从纯  $\text{PEO}/\text{LiClO}_4$  体系的  $10^{-7}\text{ S/cm}$  提高到  $10^{-6}\sim 10^{-5}\text{ S/cm}$ , 即提高了  $1\sim 2$  个数量级.

从图 4 还可以发现常温下基本上都是在  $\text{SiO}_2$  与 PEO 的重量比为  $0.08$  时离子电导率达到最大值. 3 种体系在室温时的最高离子电导率分别是  $5.33\times 10^{-6}$ 、 $7.75\times 10^{-6}$  和  $1.24\times 10^{-5}\text{ S/cm}$ . 在 3 种  $\text{SiO}_2$  颗粒尺寸均属  $10^1\text{ nm}$  量级的情况下, 由 NMSIO 或 NMIP  $\text{SiO}_2$  制得的复合聚合物电解质的电导率相差不大, 但由表面经过改性的 MNIP-0210  $\text{SiO}_2$  制得的复合聚合物电解质的离子电导率则比较高. 这表明纳米  $\text{SiO}_2$  的表面物理化学性质对离子电导率的影响还是比较大的. 由此可知, PEO 与纳米  $\text{SiO}_2$  复合以后, 电导率的提高有两方面原因: 首先是由于纳米  $\text{SiO}_2$  粉末的加入破坏了 PEO 结晶的完善性, 使得对于离子导电起主要作用的非晶区增大, 致使电导率提高; 其次是纳米

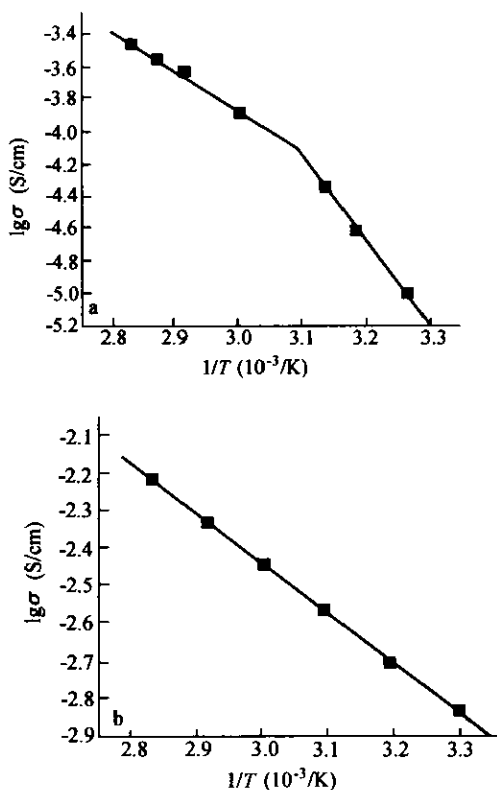


Fig. 3 Dependence of ionic conductivity on temperature for the composite  $\text{PEO}/\text{nano-SiO}_2$  electrolyte and the composite gel  $\text{PEO}/\text{nano-SiO}_2$  electrolyte

a)  $\text{PEO}/\text{LiClO}_4/\text{MNIP-0210}$  ( $W_{\text{SiO}_2}/W_{\text{PEO}} = 0.1$ )

b)  $\text{PEO}/\text{LiClO}_4/\text{MNIP-0210/PC-EC}$

$\text{SiO}_2$  颗粒与聚合物电解质之间的界面对于提高离子电导率也有一定的贡献, 但其作用机理还不是十分清楚<sup>[2]</sup>. 在这两种导致离子电导率提高的机理中, 前者的贡献要比后者更大. 但前者只在 PEO 的熔点以下起作用, 后者则在 PEO 的熔点以上和以下的温度都起作用. 关于这一点, 从图 4(a)、(b) 和 (c) 中也可以看得很清楚. 在  $60^\circ\text{C}$  温度以上,  $\lg\sigma\text{-SiO}_2/\text{PEO}(\text{wt})$  曲线的变化都相对比较平缓. 这表明在这样的温度范围, 聚合物电解质的离子电导率对  $\text{SiO}_2$  含量的依赖性降低, 这与上述第一项机理不起作用有关.

在上述 3 种体系中加入重量比为  $1:1$  的 PC/EC (碳酸丙烯酯/碳酸乙烯酯) 混合增塑剂 (增塑剂总量相对于 PEO 的重量比也为  $1:1$ ) 之后, 离子电导率有了明显的提高. 由 NMSIO、MNIP、MNIP-0210 制得的复合凝胶聚合物电解质体系的室温电导率分别提高到  $1.13\times 10^{-3}$ 、 $1.47\times 10^{-3}$  和  $1.46\times 10^{-3}\text{ S/cm}$ . 由图 3(b) 可以发现加入增塑剂之后, 离子电率与温度的关系基本上符合

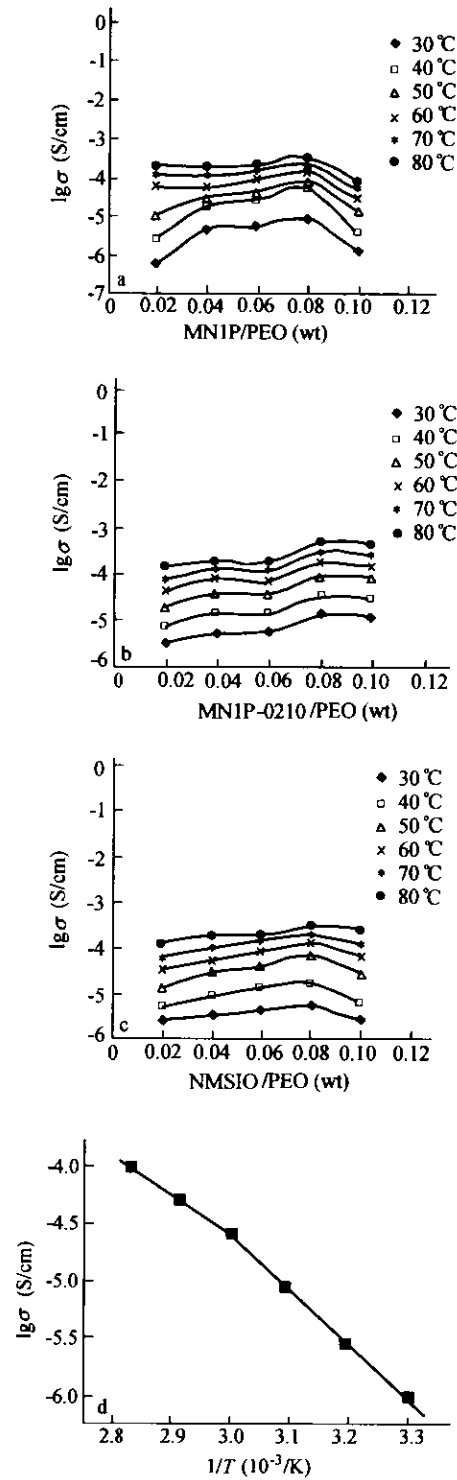


Fig. 4 Ionic conductivity of composite polymer electrolyte and PEO/LiClO<sub>4</sub>

Arrhenius 方程,  $\lg \sigma \text{ (S/cm)} - 1/T$  基本上是一条直线, 其上没有转折点. 这表明此时聚合物电解质为完全的非晶状态. 另外还可以发现, 3 种体系在加入增塑剂以后它们的电导率差别不是很大. 这是

因为增塑剂对离子电导率的提高作用要显著超过纳米 SiO<sub>2</sub> 粉末的作用. 此时纳米 SiO<sub>2</sub> 的尺寸和表面物化性质的影响相对于增塑剂来说就很不明显了.

2.4 复合凝胶聚合物电解质体系对锂电极的稳定性研究

PEO/LiClO<sub>4</sub>/NMSIO/PC-EC 体系和两个锂电极组成的半电池的交流阻抗谱图随着时间的变化情况如图 5 所示. 与上述体系相应的等效电路列在图 6 中. 其中  $R_b$  为样品的本体电阻,  $C_s$  为电池盒系统的几何电容,  $R_e$  和  $C_e$  为钝化膜的电阻和电容,  $C$  为界面双层电容,  $Z_w$  为离子扩散引起的阻抗,  $R_a$  为电荷传递电阻. 与这一等效电路相对应的理想交流阻抗谱图, 在忽略电池盒系统电容的情况下应该是两个相连的半圆.

图 5 中的交流阻抗谱图为一系列不通过原点的半圆. 低频半圆与实轴的左交点对应于电解质的本体电阻  $R_b$ , 它们基本上不随时间变化, 而且都是 53 Ω 左右. 低频半圆与实轴的右交点对应于电解质本体电阻与钝化膜电阻  $R_e$  之和, 即  $R_b + R_e$ . 本实验所用仪器的最高频率为 100 kHz, 因而高频半圆在交流阻抗谱图上没有出现. 图中与钝化膜电阻和电容对应的半圆直径随半电池存放时间的延长而扩大, 表明钝化膜随时间的增长而逐渐增厚, 其电阻也不断增大. 增塑剂 PC/EC 及少量的残余水份与锂电极的反应是产生钝化膜的主要原因. 例如锂电极会与 PC 发生如下反应:

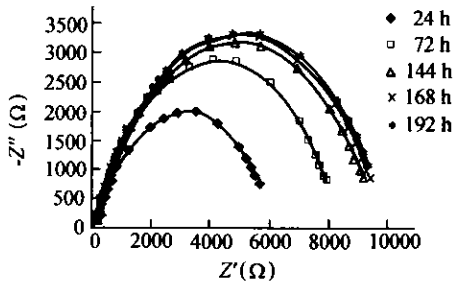
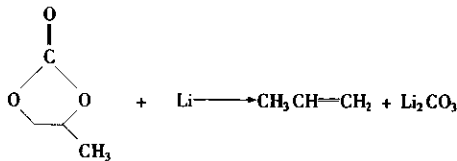


Fig. 5 AC impedance spectra varying with post-preparing time for Li|composite gel electrolyte|Li half cell

聚合物电解质与锂电极界面处的钝化膜在半

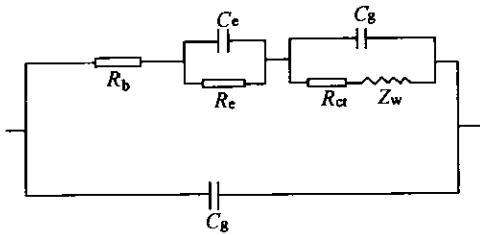


Fig. 6 Equivalent circuit of the AC impedance measurement of Li|composite gel electrolyte|Li half cell

电池组装后的开始几天内,生长得较快.经过第一个24 h后,  $R_b + R_e$  迅速地增大到  $6\text{k}\Omega$ . 在随后的

时间内钝化膜继续增厚,在经过约168 h之后趋于稳定,钝化膜几乎不再继续增厚.而对于未加入无机陶瓷粉末的凝胶电解质来说,再经过120 h之后钝化膜仍然在不停地增厚<sup>[8]</sup>.这表明与纳米  $\text{SiO}_2$  复合的聚合物电解质能与锂电极之间形成稳定的钝化膜,从而阻止锂电极的进一步消耗.加入纳米二氧化硅之所以能够提高凝胶电解质与锂电极之间的稳定性是因为它可以吸收凝胶电解质中的水分等杂质,另外还可以提高凝胶电解质的粘度,能够抑制腐蚀性溶剂向凝胶电解质与锂电极之间的界面迁移.

## REFERENCES

- 1 Fenton D E, Parker J M, Wright P V. *Polymer*, 1973, 14: 589
- 2 Quartarone E, Mustarelli P, Magistris A. *Solid State Ionics*, 1998, 110: 1 ~ 14
- 3 Wen Z Y, Itoh T, Ikeda M, Hirata N, Kubo M. *J Power Sources*, 2000, 90: 20 ~ 26
- 4 Yamamoto O, Weston J E, Steele B C H. *Solid State Ionics*, 1982, 1: 75
- 5 Croce F, Appetecchi G B, Persi L, Scrosati B. *Nature*, 1998, 394: 456 ~ 458
- 6 Walls H J, Zhou J, Yeran J A, Fedkiw P S, Khan S A, Stoweb M K, Baker G L. *J Power Sources*, 2000, 89: 156 ~ 162
- 7 Kumar B, Scanlon G, Schaffer D. US patent 5695873. 1995-06-05
- 8 Slane S, Salomon M. *J Power Sources*, 1995, 55: 7 ~ 10
- 9 Matsuo Y, Kuwano J. *Solid State Ionics*, 1995, 79: 295 ~ 299

## STUDIES ON COMPOSITE POLYMER ELECTROLYTE PEO/ $\text{LiClO}_4$ /NANO- $\text{SiO}_2$

YU Mingxin<sup>1</sup>, SHI Qiao<sup>1</sup>, ZHOU Xiao<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

(<sup>2</sup> School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

YAN Yushun, WAN Chunrong

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201)

**Abstract** In order to enhance the ionic conductivity of PEO based polymer electrolytes and improve the stability of the interface between the lithium electrode and the polymer electrolyte, PEO/ $\text{LiClO}_4$ /nano- $\text{SiO}_2$  composite polymer electrolytes were prepared by adding self-synthesized nanometric  $\text{SiO}_2$  (NMSIO) or commercial nanometric  $\text{SiO}_2$  (MN1P and modified MN1P) powder into the PEO/ $\text{LiClO}_4$  complex. There was 1 ~ 2 orders of magnitude increase in the ionic conductivities for these composite PEO electrolytes. It could reach as high as  $1.24 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  at room temperature. There are two reasons of the increase in ionic conductivity. First, the addition of  $\text{SiO}_2$  powder can suppress the crystallization of PEO. Secondly, the interface between the  $\text{SiO}_2$  powder and polymer electrolyte also makes a contribution to the increase in ionic conductivity. PEO based composite gel electrolytes were prepared by the addition of plasticizer PC(propylene carbonate)/EC(ethylene carbonate) into the PEO based composite electrolytes. The ionic conductivity was increased by another two orders of magnitude. The highest one reached  $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  at room temperature. A half-cell of Li|composite gel electrolyte|Li was assembled with the above mentioned composite gel PEO electrolyte. The variation of the AC impedance spectra with post-preparing time of the half-cell was measured. It was found that the AC impedance of the passivation layer increased quickly within 144 h, but stabilized gradually in the following time. It revealed that  $\text{SiO}_2$  powder could suppress the growth of the passivation layer between the composite gel PEO electrolyte and the lithium electrode.

**Key words** Nanometric silicon dioxide, PEO, Lithium ion battery, Polymer electrolyte