

交联 PEO 嵌段共聚物固体电解质的制备及导电性研究*

陈国荣 史鹏飞 白永平 范太炳

(哈尔滨工业大学应用化学系 哈尔滨 150001)

摘 要 利用低分子聚乙二醇(PEG, $M_n = 600$)与 CH_2Cl_2 在碱性条件下通过 Williamson 反应生成氧亚甲基连接的聚氧化乙烯嵌段聚合物。 $^1\text{H-NMR}$ 表明,其分子平均组成以 $[\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}]$ 为重复单元结构。适量的 2,4-二异氰酸甲苯酯(TDI)与聚合物/锂盐电解质形成交联网络结构,具有较好的成膜性能、力学性能与热稳定性。在测试温度范围内,电导率与温度的关系很好的符合 Arrhenius 关系式($\sigma = Ae^{-E_a/RT}$)。锂盐浓度不同,Arrhenius 曲线有一个或两个活化能(E_a)值出现。该聚合物掺混 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 形成的固体电解质具有良好的导电性,在 $\text{EO/Li} = 25:1$ (摩尔比)时,室温下 $\sigma = 1.12 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$,分解电压可达 5.0 V。

关键词 交联, 聚合物电解质, 电导率, 电化学稳定性

固体聚合物电解质(SPE)材料要求室温下具有较高的离子电导率($> 10^{-3} \text{ S/cm}$),良好的几何稳定性和弹性。聚氧化乙烯(PEO)是目前研究最多的电解质基体材料。由于 PEO 室温下的高结晶性,PEO/碱金属盐络合物体系的电导率较低($10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ S/cm}$)^[1]。几十年来,用低分子 PEG 合成线形或梳形改性 PEO 聚合物,以降低结晶度提高电导率的研究有许多报道^[2-4]。1988 年 Booth 等^[5]报道用 CH_2Cl_2 与 PEG 400 在碱性条件下缩聚生成线形共聚物,与 LiCF_3SO_3 络合后具有较高的电导率,但成膜性及热稳定性有待提高。交联可以改善聚合物由于使用低玻璃化转变温度(T_g)的链段作为骨架结构所致的机械性能下降^[6-8]。在交联度不高或使用含柔性基团交联剂时,交联聚合物电解质的力学性能明显改善,且保持较高的离子电导率。本文利用 PEG 600 与 CH_2Cl_2 缩聚成线形高聚物,通过适量 TDI 与聚合物电解质交联,得到具有较高力学性能及热稳定性的薄膜。通过改变盐的配比及种类提高电导率,同时对导电机理进行探讨。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PEG 600 (进口分装)、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (Aldrich company Inc, USA) 真空 383 K 脱水 24 h 后使用,2,4-二异氰酸甲苯酯(TDI) (天津市化学

试剂六厂)直接使用,其余溶剂、试剂均为国产分析纯级,使用前蒸馏。电渗析两极薄膜(旭化成公司 Aciplex),磺酸阳膜 K-101,季铵阴膜 A-101。

Unity-400 MHz 核磁共振仪,以 CDCl_3 为溶剂,TMS 为内标进行 $^1\text{H-NMR}$ 测定。Perkin Elmer DSC 7 型补偿式示差扫描量热计(DSC)测量 T_g ,温度范围 203 ~ 473 K,扫描速率 10 K/min。参照国标 GB/T 528-92,用电子拉力试验机,对哑铃状交联聚合物电解质标准试样进行力学性能测试。Solartron 1280 频率分析仪测交流阻抗,频率范围为 10 ~ 20 000 Hz,每个测量温度恒温 1 h,升温至 358 K 恒温 3 h 后降至室温,再升温测量。本体电阻 R_b 取高频半圆与低频直线交点的横坐标值。利用下面的公式得出某温度的电导率。

$$\sigma = d/SR_b$$

式中 σ 为离子电导率(S/cm); d 为电解质膜的厚度(cm); S 为电解质膜与电极的接触面积(cm^2); R_b 为本体电阻(Ω)。

1.2 PEO 嵌段聚合物的合成

将 30 g PEG 600、100 mL CH_2Cl_2 及 15 g KOH 粉末加入四口烧瓶中, N_2 保护下回流加热 10 h,得无色胶团。减压加热除去过量的 CH_2Cl_2 后用甲苯溶解,通过硅藻土深层过滤,除去 KOH 及 KCl 细小颗粒,得到无色透明的粘稠液体。用石油醚沉淀高聚物,反复溶解-沉淀两次,产物真空 333 K 干燥 12 h,溶于无水乙醇,置于以石墨为电极的电渗

* 2003-01-06 收稿,2003-03-30 修稿

析槽的中间室进行电渗析.以 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 为检测 K^+ 试剂,定期检测乙醇溶液中是否存在 K^+ .电渗析后,用旋转蒸发仪蒸出乙醇,产物在真空 333 K 条件下干燥 48 h.用 GPC 410 凝胶色谱仪,以 THF 为淋洗剂,得数均分子量达 10^5 , $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.73$.

1.3 交联网络聚合物电解质膜的制备

按不同的(EO/Li)摩尔比称取聚合物与锂盐,溶于适量的乙腈中,混合均匀后滴加适量 TDI,迅速搅拌混和均匀,倒入自制聚四氟乙烯膜具中.在干燥的环境下,缓慢蒸干溶剂,真空 373 K 干燥 72 h 后,置于充满 Ar 的干燥箱中备用.

2 结果与讨论

2.1 交联剂用量的确定

本文所合成的嵌段聚合物数均分子量虽可达到 10^5 ,但该聚合物主链由 $-\text{C}-\text{C}-\text{O}-$ 组成,较为柔顺,很难形成自支撑膜.利用 TDI 将聚合物分子扩链交联,有效的改善了聚合物的成膜性能.

TDI 的用量对电解质膜的柔软程度、电导率及力学性能有很大的影响.TDI 用量较少增强效果不明显;过多则膜弹性降低,变得硬而脆,电导率急剧下降(表 1).因此,TDI 用量是以保持较高电导率、较好的成膜性和力学性能为原则.加入聚合物质量 8% 的 TDI,聚合物电解质的成膜性能、力学性能及电导率均较好.

2.2 $^1\text{H-NMR}$

图 1 为共聚物的核磁谱图,该图上出现两组主要吸收峰.其中, $\delta = 4.740$ 处出现峰面积较小的单峰,为 $-\text{OCH}_2\text{O}-$ 单元质子共振吸收峰. $\delta = 3.645$ 处出现峰面积较大的重峰,为 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 单元质子共振吸收峰. $\delta = 7.27$ 处吸收峰为溶剂 CDCl_3 中微量 CHCl_3 的吸收峰.前两峰的峰面积比为 2.4:62.9.因此,可计算出嵌段聚合物分子组成中 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{O} = 13.10$,这与根据 PEG 600 计算理论值 13.21 相吻合.根据合成步骤及上述表征结果得出嵌段聚合物分子平均以 $[\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{13}]$ 为重复单元结构.

Table 1 The effect of TDI concentration on block polymer/LiClO₄ electrolyte system properties (EO/Li = 25,30 ℃)

TDI(%)	Apparent properties	Conductivity $\sigma \times 10^{-5}(\text{S/cm})$	Tensile strength (MPa)	Ultimate elongation(%)	Permanent set (%)
4	Softer	1.35	8.7	514	390
6	Soft	1.12	11.2	703	310
8	Soft and elastic	1.0	17.9	938	260
10	Stiff	0.61	21.5	890	270
12	Stiffer	0.11	27.3	603	315

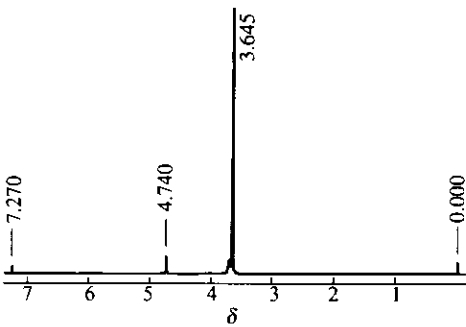


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PEO block polymer

2.3 示差扫描量热分析(DSC)

图 2 中(1)、(2)分别为 EO/Li = 15:1 和 EO/Li = 30:1 的 DSC 曲线,它们的 T_g 分别为 360 K, 348 K.在 203 ~ 473 K 范围内没出现结晶峰和热分解峰,说明氧亚甲基引入到 PEO 大分子链形成了嵌段共聚物,有效地降低 PEO 的结晶度,使之成为无定形结构.交联赋予该电解质足够的热稳定

性能.

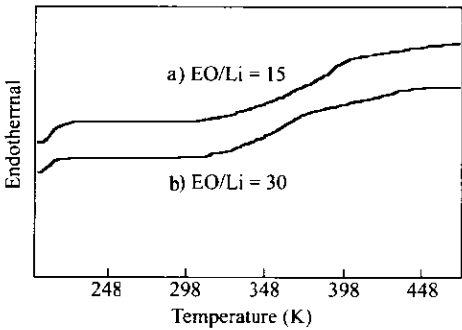


Fig. 2 DSC thermograms of cross-linked polyether/LiClO₄ electrolytes with different salt concentrations

锂盐浓度增加 T_g 升高($T_{g1} > T_{g2}$).因为在聚合物电解质中,随着盐浓度增加,一方面聚合物与盐的相互作用加强,链段活动能力变差;另一方面盐起到了弱交联剂的作用,使聚合物分子之间形

成物理交联, 束缚链段运动。

2.4 交流阻抗谱

通常认为低频直线和高频半圆阻抗谱分别对应于 SPE/SS 界面阻抗和 SPE 膜的本体特性。本体电阻 R_b 对应于低频直线与高频半圆交点的横坐标值。如果测试频率不够高(或高温时), 高频半圆没有出现, 体电阻 R_b 的值取低频直线延伸至横轴交点的值。图 3 是络合物电解质于 298 K 时典型交流阻抗谱, R_b 取高频弧线与低频直线交点的横坐标值。

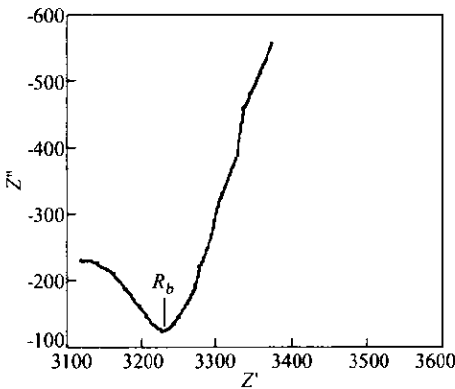


Fig. 3 Impedance spectra of cross-linked polyether/ LiClO_4 electrolyte ($\text{EO/Li} = 20$, 298 K)

2.5 盐的浓度与温度对电导率的影响

图 4 为不同盐浓度下, 电导率与温度的 Arrhenius 关系曲线。在测量温度范围内, 只有一条曲线呈线性变化且很好地符合 Arrhenius 关系($\sigma = Ae^{-E_a/RT}$); 其余曲线均有一个转折点, 转折点的上下仍呈线性变化, 整个曲线基本符合 Arrhenius 关系。每条曲线有两个不同的 E_a 值, 整个温度范围内, 电导率随温度的升高而增加。通常在转折点以下低温区, 电导率增加比较快; 转折点以上的高温区, 电导率增加较缓慢。这是因为无定形聚合物电解质中, 离子的电导率主要依赖载流子数与聚合物分子的链段运动。低温区, 随温度的升高, 聚合物链段运动加剧, 离子的热运动增强, 载流子数增加, 离子电导率增加较快; 随温度的继续升高, 离子的热运动达平衡, 载流子数不再增加, 电导率增加主要依赖链段运动, 因此, 高温区电导率增加较慢。

离子电导率受盐浓度的影响很大。通常电解质中盐浓度增大, 载流子数增多, 有利于电导率提高; 但盐浓度增加的同时, 载流子之间及载流子与

聚合物链段之间的相互作用加强, 形成离子聚集体, 链段运动减弱, T_g 上升(图 2), 阻碍离子的传导。因此, 离子电导率随锂盐浓度的增加出现最大值, 在 $\text{EO/Li} = 25:1$ 时, 影响电导率的正负效应达平衡, 电导率最大, Arrhenius 曲线呈现良好的线性变化。

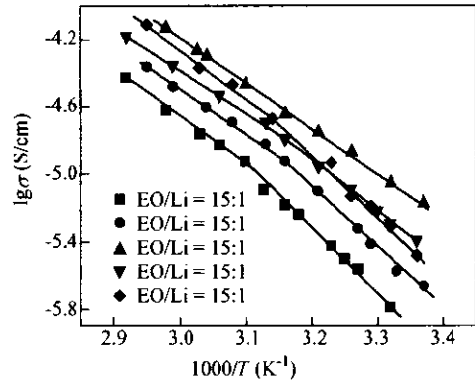


Fig. 4 Arrhenius plots of ionic conductivity for cross-linked polyether/ LiClO_4 electrolytes

2.6 不同盐对电导率的影响

用介电常数高的聚合物和离解能小的添加盐是提高电导率较好的办法。通常阴离子较大的锂盐, 其晶格能较小, 解离度较大, 电导率较高。图 5 为 $\text{EO/Li} = 25:1$ 时, 两种锂盐络合物电解质的电导率对数与温度的关系。从图中可以看出 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 聚合物络合电解质的电导率高于 LiClO_4 络合电解质。 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 的阴离子是强吸电子基团, 组成酸的酸性较强, 促进盐自解离, 因此具有较高的导电性, 297 K 时, $\sigma = 1.12 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。

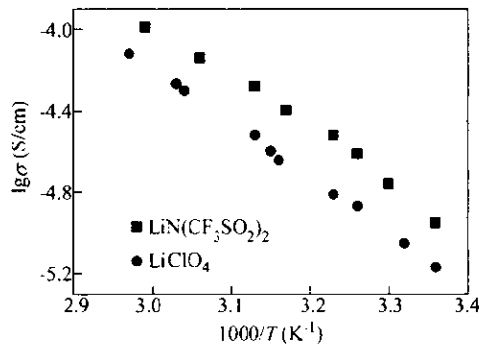


Fig. 5 Arrhenius plots of ionic conductivity for cross-linked polyether electrolytes containing $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_4$ and LiClO_4 ($\text{EO/Li} = 25$)

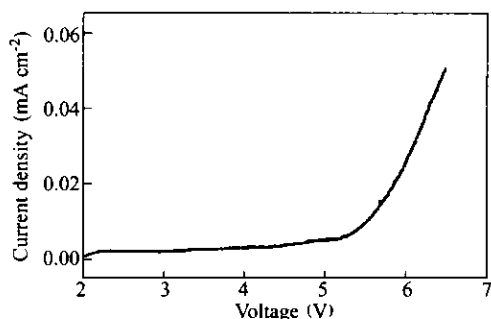


Fig. 6 Linear-Sweep voltammetry for cross-linked polyether/
LiN(CF₃SO₂)₂ electrolytes (EO/Li = 25, 323 K)

2.7 电化学稳定性

一种新型的聚合物电解质材料,在锂离子电池中应用时,除了需要具有较高的离子传导性外,需要具有较好的电化学稳定性,否则,无法在塑料锂离子电池中得到应用.采用线性扫描伏安法,对 Li(锂电极)//SPE//SS(不锈钢电极)体系,以 SS 为研究电极,锂电极为对电极和参比电极,扫描速率 10 mV/S,电位范围 0~6.5 V.如图 6 所示,极化电流突然升高时的电压为该电解质的分解电压,5.0 V 左右,具有足够的电化学稳定性.

REFERENCES

- 1 Scrosati B, Croce F, Persi L. *J Electrochim Society*, 2000, 147: 1718 ~ 1721
- 2 Liu Changsheng (刘长生), Guo Junshi (过俊石), Xie Hongquan (谢洪泉). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 1994, 15: 1715 ~ 1718
- 3 Kim J Y, Kim S H. *Solid State Ionics*, 1999, 124: 91 ~ 99
- 4 Jannasch P. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 1641 ~ 1649
- 5 Christian V, Nicholas, David J, Wilson Colin Booth. *British Polymer Journal*, 1988, 20: 289 ~ 292
- 6 Hayamizu K, Aihara Y, William S P. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 1475 ~ 1485
- 7 Aihara Y, Hayamizu K, Sugimoto K, Bando T, Iguchi T, Kuratomi J, Ono T, Kuwana K. *Journal of Power Sources*, 2001, 97-98: 628 ~ 631
- 8 Florjanczyk Z, Bzducha W, Langwald N, Dygas J R, Krok F, Misztal-Faraj B. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 3563 ~ 3571

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CONDUCTING CROSS-LINKED PEO BLOCK COPOLYMER ELECTROLYTES

CHEN Gourong, SHI Pengfei, BAI Yongping, FAN Taibing

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract A mixture of a low molecular weight poly(ethylene glycol) (PEG, $M_n = 600$) and dichloromethane (CH₂Cl₂) was polycondensated to form a block polymer. The block polymer electrolytes containing lithium salt reacted with an appropriate amount of toluene 2,4-diisocyanate(TDI) to form a cross-linked polymer network, with improving the film processability, mechanical and thermal stability properties. Enhancement of the ionic conductivity and electrochemical stability of cross-linked polymer electrolyte was observed by adding lithium bis(trifluoromethane sulfonylimide) (LiN(CF₃SO₂)₂). In the range of measured temperature, the relationship between conductivity and temperature coincided with Arrhenius formula ($\sigma = Ae^{-E_a/RT}$). One or two activity energy(E_a) values appeared in curves of Arrhenius plots with different salt concentrations. The cross-linked polymer electrolyte exhibited a high ionic conductivity of 1.12×10^{-5} S/cm at room temperature, and a decomposition voltage at about 5.0 V.

Key words Cross-linked, Polymer electrolyte, Conductivity, Electrochemical stability