

高分子固体电解质 $\text{LiNO}_3\text{-LiOOCCH}_3\text{/}$ 聚丙烯酸锂的合成与性能研究*

唐爱东 潘春跃 赵晓娜 卢翠红

(中南大学化学化工学院 长沙 410083)

摘 要 以丙烯酸和氢氧化锂为原料用反相乳液聚合法合成聚丙烯酸锂(PAALi),将其熔于低共熔盐(一定比例的 $\text{LiNO}_3\text{-LiOOCCH}_3$ 混合物)中得到新型高分子固体电解质(SPE),用 XRD、IR、DTA、TG-DTG 等技术进行了表征,讨论了影响合成 PAALi 工艺及新型固体电解质电阻率的主要因素,在 $\text{LiNO}_3\text{-LiOOCCH}_3$ 摩尔比为 1:1 时,将其按质量百分比 80:20 与聚丙烯酸锂混合均匀并熔融,得到的电解质其室温离子电导率可达 $2 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,大量低共熔盐的加入可明显提高 SPE 的离子电导率. XRD、DTA 及 TG-DTG 结果表明低共熔盐与聚丙烯酸锂形成了新的配合物.

关键词 固体电解质, 离子导电性, 聚丙烯酸锂, 硝酸锂, 醋酸锂

固体聚电解质在电子、医疗、空间技术、电致变色、光电化学、传感器等^[1]方面有着广泛的应用.自 1975 年 wright 等^[2]首次发现了 PEO-碱金属盐配合物具有离子导电性和成膜性之后,人们对掺入各种锂盐的聚合物固体电解质的研究已取得了很大的进展,从材料合成到结构性能各方面的报道日益增多^[3,4],有关技术的专利和实际应用的技术开发也有所报道^[5-7],但大多可归结为少量的盐加入到大量的高分子基质中,即属于“Salt-in-polymer”体系,1993 年 Angell^[8]报道了由多组份盐组成的低共熔物与少量高分子共混体系的离子导电性后,这类被称之为“Polymer-in salt”的新型高分子固体电解质具有良好的离子导电性和高分子粘弹性,因而是最具应用前景的导电高分子聚合物材料.为了提高固体聚电解质的离子电导率,使其有可能作为锂离子电池的电解质得到应用,人们努力通过改变聚合物和掺杂盐的种类制备聚电解质,对其结构和性能进行探讨,Shriver 等^[9]证明,非 PEO 体系的聚合物也可以成为输送电荷的良好媒介,在聚电解质网络中引入小的极性分子将显著提高离子电导率;赵莹歆等^[10]最近的研究结果表明, $\text{LiClO}_4\text{-LiNO}_3$ 二元体系及 $\text{LiClO}_4\text{-LiNO}_3\text{-LiOOCCH}_3$ 三元体系与聚丙烯酸锂体系共混所得固体电解质室温电导率为 $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (29℃),比

由聚氧化乙烯制备的“Polymer-in salt”固体电解质的电导率有明显的提高,表明聚丙烯酸锂具有良好的离子传输性能.本文研究了在聚丙烯酸锂中添加 LiNO_3 和 LiOOCCH_3 之后,聚电解质的离子导电性、热稳定性的变化规律.

1 实验部分

1.1 聚丙烯酸锂的合成

将一定量的二甲苯(AR,长沙市国营化工一厂)和乳化剂置于四颈圆底烧瓶中,在圆底烧瓶上装上冷凝管搅拌桨,氮气导入管和滴液漏斗.将 LiOH (AR,广州化学试剂厂)溶于水中,缓慢滴加丙烯酸(AR,中国五联化工厂)配成单体水溶液,在 40℃ 水浴下进行乳化,然后升温至 60~70℃,开始滴加丙烯酸单体溶液,反应一定时间后,将产物移至烧杯中,加入甲醇,使之产生沉淀,抽滤,用甲醇洗涤滤饼,然后在 60℃ 下真空干燥,得到聚丙烯酸锂.

1.2 固体聚电解质的制备

先将硝酸锂晶体(AR,汕头市先华化学厂)和醋酸锂晶体(AR,天津市化学试剂厂)在 200℃ 真空干燥 48 h,脱去结晶水,然后在氩气保护手套箱中将硝酸锂和醋酸锂盐与一定量的聚丙烯酸锂混合,充分研磨,在适当温度下,使样品熔化,所得液体冷却至室温研磨得到白色或浅黄色固体电解质

* 2001-10-29 收稿,2001-12-02 修稿

粉末.

1.3 性能测试

在惰性气体保护的手套箱中将制备的固体聚电解质熔融后在玻片上涂膜,制成圆形薄片(直径约 10 mm,厚度约为 0.3 mm),夹于两块平行的不锈钢电极之间,用数字电桥(LCR2810,天津无线电六厂)测得其电阻,经计算得电导率;以水作参比采用乌氏粘度计测量相对粘度;红外光谱在 FTIR-750 型红外光谱仪上进行;XRD 在 SIMENS-D500 型 X 射线衍射仪上进行;差热分析(DTA),在静止空气气氛下,用石英坩埚盛装试样,以 α -Al₂O₃ 为参比物,升温速率 8 K·min⁻¹,试样量 200 mg,采用由微机控制的差热分析仪(中南大学自制)记录 DTA 曲线;热重分析(TG-DTG),在静止空

气气氛下,用瓷坩埚盛装试样,试样量 10 mg 左右,升温速率 5 K·min⁻¹,采用由微机控制的 WRT-3P 型微量热天平(上海天平仪器厂)记录 TG-DTG 曲线.

2 结果与讨论

2.1 PPALi 的合成

产物聚丙烯酸锂的粘度与其分子量成正比,体系的 pH 值对聚丙烯酸锂的产率和粘度有明显影响.由表 1 可知,由于反应速度慢,pH = 7 时产率最低,随 pH 值的增大,产物的粘度也增加,故要得到分子量高的聚合物,必须在碱性条件下进行聚合反应.随着聚合时间的增长,聚合物的产率有所提高,产物的粘度增大.

Table 1 Effects of pH value, polymerization time and oil/water ratio on recovery and viscosity of products

Index	pH value			Polymerization time(h)			Oil/Water ratio		
	3	7	13	1.5	2.5	4.0	1.5:1	1:1	1:1.5
Recovery(wt%)	90	85	93	60	75	85	80	85	90
Viscosity(10 ² Pa·S)	61	109	417	60	55	114	58	114	232

在反相乳液聚合中,油水比对乳液的稳定性、乳液粒子的大小和其分布及聚合反应过程均有影响,如果降低油的用量,则乳液的固含量提高,产物的粘度增大,但油水比过低时,会影响乳液的稳定性,若油相介质过少则不能有效地分散液滴及胶束,在聚合反应时将使乳液粒子发生粘并而破裂,而且油水比过低,聚合体系中单体浓度增加,产物固含量会提高,因此,整个聚合反应体系的粘度变大,反应过程热不容易散发出去,将导致聚合反应过于剧烈而发生凝胶或爆聚.

由图 1 的 IR 检测表明,产物中特征吸收峰归属为 3420 cm⁻¹,2928 cm⁻¹ 为 C—H 的伸展吸收峰,1574 cm⁻¹、1414 cm⁻¹ 为一COO 的伸展振动吸收峰,1363 cm⁻¹、1328 cm⁻¹ 和 1119 cm⁻¹ 为 C—C

的特征吸收峰,在 1600 ~ 1700 cm⁻¹ 和 3600 cm⁻¹ 处分别未出现 C=C、—OH 的特征吸收峰,故判断聚合物中不含游离的丙烯酸.

所得到的聚烯酸锂易溶于水,不溶于醇、醚、腈、三氯甲烷等有机试剂,测得电导率为 10⁻⁹ ~ 10⁻¹⁰ S·cm⁻¹.

2.2 热分析

原料、PAALi 及 SPE 的热分析结果见图 2 ~ 图 4,SPE 的差热曲线(图 2b)表明电解质在 196℃ 有一个吸热峰,而在图 4 的 TG 曲线上无相应的重量

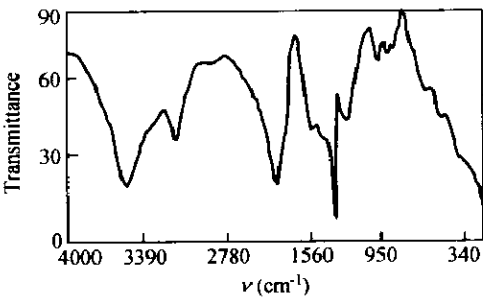


Fig. 1 IR spectrum of PAALi

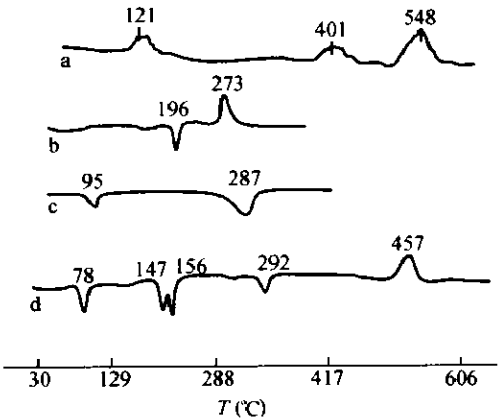


Fig. 2 DTA curve of samples
All the labeled temperatures are peak temperature.
a) PALLi; b) SPE; c) LiNO₃; d) LiOOCCH₃

变化,故此过程为盐-电解质化合物的熔化过程,其熔点比原料 LiNO_3 (熔点为 287°C)- LiOOCCH_3 (熔点为 292°C) 的熔点都低,形成了低共熔组成,随后在 273°C 开始放热,发生剧烈的热分解反应,其 TG 结果也与以上分析一致.图 4 中, 75°C 左右有 14.86% 的失重为送样测试过程中样品所吸附的水份,表明电解质极易吸水,因此,将其用作锂离子电池的电解质时,一定要在无水无氧的手套箱中操作,妥善保存.

从 PAALi 的 DTA 曲线(图 2a)可知,其热分解是一个十分复杂的过程,主要在 $90 \sim 121^\circ\text{C}$ 、 $400 \sim 440^\circ\text{C}$ 及 548°C 左右有十分明显的放热过程,样品由乳白色逐步碳化变黑,未发现有吸热熔融峰,说明 PAALi 以非晶态形式存在,结合 PAALi 的 TG-DTG 曲线图 3 可知,PAALi 在 121°C 开始有低分子的分解反应并伴随有少量的失重,在 408°C 开始由于断链产生剧烈分解,在 TG 曲线上显示为十分明显的快速失重,在 722°C 为残余物的碳化过程.

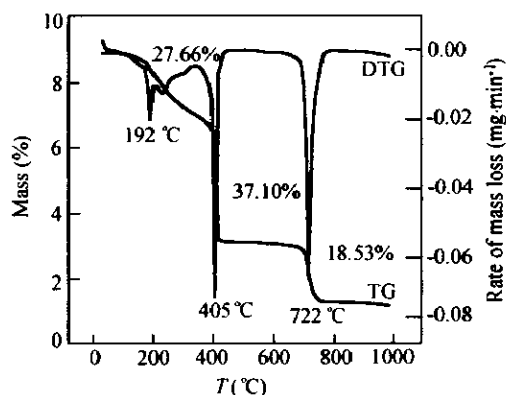


Fig. 3 TG-DTG curve of PAALi

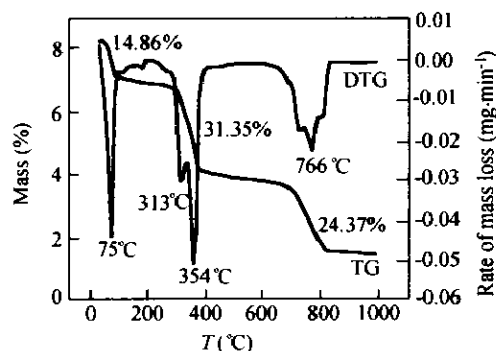


Fig. 4 TG-DTG curve of $\text{LiNO}_3\text{-LiOOCCH}_3/\text{PAALi}$

比较 PAALi 与 $\text{LiNO}_3\text{-LiOOCCH}_3/\text{PAALi}$ 的 TG-

DTG 曲线(图 3 和图 4)发现,二者失重温度和失重量有明显不同, $\text{LiNO}_3\text{-LiOOCCH}_3/\text{PAALi}$ 在 283°C 开始失重,其失重过程比 PAALi 缓慢,而且分为两个过程,说明在 PAALi 中掺入 LiNO_3 和 LiOOCCH_3 后,形成了新的配合物,其分解温度比 PAALi 的快速分解温度低 92°C ,而最后的碳化温度则比 PAALi 要高出 44°C .固体电解质的降解过程受电解质组成的影响,盐的加入使得 PAALi 变得不稳定,这可能是由于盐与聚合物发生反应,削弱了聚合物骨架中的键力而使其易于分解.

2.3 XRD 分析

SPE 的 XRD 图(见图 5)表明所形成的晶体排列规则,图中有 $[-\text{CH}_2\text{CHCOOLi}-]$ 、 CH_3COOLi 和 LiNO_3 晶相的部分衍射特征峰,还有未知相的衍射特征峰,说明电解质中形成了盐-聚合物的配合物,与前面热分析结果相吻合,聚电解质中晶体结构明显,说明当盐浓度较高时,其导电机理与文献^[11]的研究结果类似,可能是以晶相离子导电为主,其详细的导电机理尚待进一步研究.

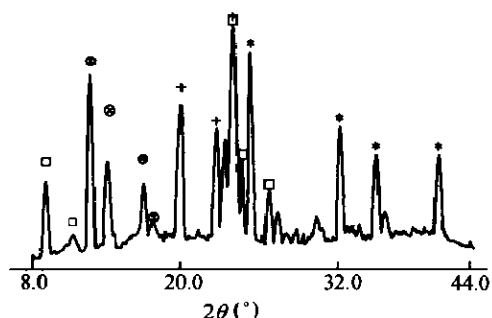


Fig. 5 XRD pattern of $\text{LiNO}_3\text{-LiOOCCH}_3/\text{PAALi}$ solid electrolyte
* : LiNO_3 ; + LiOOCCH_3 ; □ $[-\text{CH}_2\text{CHCOOLi}-]$; ⊗ New phase

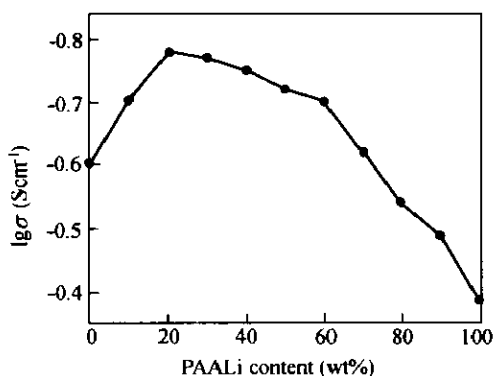


Fig. 6 Plot of PAALi content versus $\lg(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
 $\text{LiNO}_3:\text{LiOOCCH}_3 = 1:1(\text{mol})$; σ : Ion conductivity

2.4 PAALi- LiOOCCH_3 - LiNO_3 固体电解质的电导率

实验测得 LiOOCCH_3 - LiNO_3 低共熔盐(摩尔比为 1:1 时)的电导率为 $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, LiNO_3 - LiOOCCH_3 /PAALi 固体电解质电导率为 $10^{-5} \sim 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, PAALi 的电导率为 $10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

当低共熔盐的摩尔比为 $\text{LiNO}_3 : \text{LiOOCCH}_3 = 1:1$ 时, PAALi 与锂盐的对比对电导率的影响见图 6. 固体电解质的电导率随着 PAALi 含量的增加先增大, 经过一个最大值后再减小, 因为适量的 PAALi 可为 Li^+ 提供通道, 若 PAALi 的量太少, 通道被未解离的 LiNO_3 - LiOOCCH_3 阻塞, 离子传递速

度减慢; 若 PAALi 的量过多, Li^+ 数目太少, 使得离子迁移数减少, 因而电导率下降.

当低共熔盐的质量百分比为 80% 时, 与 20% 聚丙烯酸锂在熔融状态下混合均匀, 得到的电解质其室温离子电导率可达 $2 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

综上所述, PAALi 反相乳液聚合的最佳条件是 $\text{pH} = 13$, 油水比为 1:1, 反应时间为 4 h. 经 XRD 及 DTA、TG-DTG 检测表明, LiNO_3 、 LiOOCCH_3 与 PAALi 之间形成了新的配合物, 在聚电解质中聚丙烯酸锂主要起改善体系结构状态的作用, 可为锂离子的迁移提供通道. 锂盐的加入使得聚丙烯酸锂的热稳定性下降.

REFERENCES

- 1 Wu Xu, Kok Sing Siow, Zhi Qianggao. Polymer Electrochemical Society, 1999, 146(12): 4410 ~ 4418
- 2 Wright P V. Br Polymer J, 1975, 7: 319 ~ 323
- 3 Silva G G, Marzana B E. J of Materials Science, 2000, (35): 4721 ~ 4728
- 4 Michael J, Maria M S, Sandra C, James R. Solid State Ionics, 2001, (140): 345 ~ 351
- 5 Ju Jinlan(剧金兰), Lou Yongbin(娄永兵), Gu Qingchao(顾庆超). Polym Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2001, 17(2): 88 ~ 90
- 6 Benrabah D, Sylla S, Alloin F. Electrochimica Acta, 1995, (4): 2259
- 7 Simzo Kohjiya, Taka Horiuchi, Shinzo Yamashita. Electrochimica Acta, 1992, 37(9): 1721
- 8 Angell C A, Liu C, Sanchez E. Nature, 1993, 362 ~ 346
- 9 Wei X, Shrive D F. Chem Mater, 1998, (10): 2307
- 10 Zhao Yingxin(赵莹歆), Liu Changyan(刘昌炎). Electrochemistry(电化学), 1999, 5(1): 94 ~ 98
- 11 Xu Peixin(许佩新), Xie Wenming(谢文明), Cheng Zhizhong(陈治中). Polym Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1999, 15(4): 23 ~ 25

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NEW SOLID ELECTROLYTE LiNO₃-LiOOCCH₃/POLY(LITHIUM ACRYLATE)

TANG Aidong, PAN Chunyue, ZHAO Xiaona, LU Cuihong

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract The results of preliminary studies of a new polymer electrolytes based on poly(lithium acrylate), PAALi, with low-melting-point eutectic lithium salts consisted of lithium nitrate and lithium acetate were described. The inverse emulsion polymerization of PAALi was prepared from acrylic acid and LiOH under optimum conditions of pH 13, oil/water ratio of 1:1, polymerization time 4 h. The ion conductivity of PAALi was measured at range of $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Thin films of these electrolytes were obtained by coating homogeneous molten mixtures of known masses of host polymer and salt. Electrolytes with compositions of n between 5 and 95, where n represents the mass ratio of the low-melting-point eutectic lithium salt, have been prepared. These solid polymer electrolytes were characterized by measurements of total ionic conductivity, IR, XRD, differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG). The highest conductivity (approximately $2 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) was found at room temperature (30°C) with the electrolyte composition of n equal to 80. XRD, DTA and TG-DTG results indicated that a new complex was formed. DTA result show that the melting point of SPE is at 196°C (peak temperature), and the temperature of decomposition is at 273°C. TG-DTG reveal that the temperature of SPE is 92°C lower than that of PAALi, which may be as consequence of interaction between lithium salts and PAALi, weakening the bonds within the macromolecular backbone and making it less resistant to thermal degradation.

Key words Solid electrolyte, Ion conductivity, Poly(lithium acrylate), Lithium nitrate, Lithium acetate