

无机-有机杂化聚合物电解质的制备与电化学性能*

邱玮丽 杨清河 马晓华** 付延鲍 宗祥福

(复旦大学材料科学系 上海 200433)

摘 要 以有机改性聚硅氧烷为单体加入液态电解质通过紫外光辐射固化制备了无机-有机杂化聚合物电解质. 含有丙烯酸酯端基的有机改性聚硅氧烷单体是通过正硅酸甲酯(TMOS)的水解缩合反应产物与丙烯酸-2-羟乙酯(HEA)进行脱甲醇反应合成的. 它是一种多官能团单体, 其结构通过核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)分析、红外光谱(FT-IR)分析及二氧化硅分析进行了表征, 分子式可表达为 $\text{SiO}_{1.143}(\text{OH})_{0.016}(\text{OCH}_3)_{1.339}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2)_{0.357}$. 无机-有机杂化聚合物电解质的电化学性能通过交流阻抗和循环伏安法进行了表征. 其离子电导率随着液态电解质含量的增大而提高, 当液态电解质含量为 85 wt% 时, 电导率在 22°C 为 $5.5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, 在 -23°C 也能达到 $1.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. 界面电阻经过开始 2 天的增大后达到稳定, 电化学稳定窗口超过 5.0 V, 不锈钢电极上锂的电化学沉积与剥离循环可逆性很高.

关键词 无机-有机杂化聚合物电解质, 有机改性聚硅氧烷, 正硅酸甲酯, 凝胶聚合物电解质, 紫外光辐射固化

聚合物电解质(Solid polymer electrolyte, SPE)用于可充锂电池的研究已经进行了 30 年, 聚合物电解质主要是基于聚环氧乙烷体系, 这一体系室温下由于结晶区的存在离子电导率较低, 而高温下尺寸稳定性差^[1]. 针对这一缺点, 许多工作致力于制备无定形聚合物如梳型^[2]、超支化聚合物^[3,4], 或加入增塑剂制备凝胶聚合物电解质^[5]. 另一种尝试则是在聚合物基体中引入无机元素, 形成无机-有机杂化聚合物电解质. 主要有两类, 一是在聚合物中加入无机粉末形成复合聚合物电解质^[6], 另一类则是所谓的有机改性无机材料聚合物电解质^[7,8], 在这类聚合物电解质中, 有机组分与无机组分之间以化学键相连, 无机组分分散非常均匀. 无机网络的存在不但能够增加聚合物电解质的机械和热稳定性, 还可以增加无定形区, 提高电导率^[9,10].

本文以有机改性聚硅氧烷为单体, 在液态电解质存在下通过紫外光辐射固化制备无机-有机杂化聚合物电解质. 含有丙烯酸酯端基的有机改性聚硅氧烷单体通过正硅酸甲酯(TMOS)的水解缩合反应产物与丙烯酸-2-羟乙酯(HEA)进行脱甲醇反应合成. 单体的结构通过核磁共振氢谱分析、红外光谱分析及二氧化硅分析进行了表征, 凝胶态无机-有机杂化聚合物电解质的离子电导率、电化学稳定性及界面稳定性等电化学性能通过交流

阻抗和循环伏安法进行了表征.

1 实验

1.1 有机改性聚硅氧烷的制备和表征

在反应瓶中放入 152 g TMOS 和 128 g 甲醇, 搅拌均匀, 滴加 $18 \text{ g } 2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的盐酸. 然后回流反应 2 h, 升温将甲醇蒸出, 得到无色澄清的液体产物聚硅氧烷 104 g, 产率 99.0%.

在用上述方法制备的 10 g 聚硅氧烷中加入 9.28 g HEA、0.004 g 催化剂二月桂酸二丁基锡和 0.004 g 阻聚剂氢醌单甲醚, 90°C 反应 12 h 后, 将未反应的 HEA 减压脱除, 冷却, 得到无色澄清的液体产物有机改性聚硅氧烷 15.02 g, 产率 89.7%.

聚硅氧烷和有机改性聚硅氧烷的结构通过核磁共振氢谱分析、红外光谱分析及二氧化硅分析进行表征, 具体方法见文献[11]. 分子量和分子量分布通过凝胶渗透色谱仪测试.

1.2 无机-有机杂化聚合物电解质的制备和电化学性能测试

将有机改性聚硅氧烷单体与液态电解质(1 mol/L LiPF_6 /碳酸乙烯酯(EC): 二甲基碳酸酯(DMC) = 1:1 W/W, Merck)、光引发剂(Darocur 1173, Ciba Geigy)混合均匀, 经紫外光辐射固化, 得到凝胶态聚合物电解质.

使用不锈钢(ss)阻塞电池采取交流阻抗法测量聚合物电解质的离子电导率,测量温度为 $-23 \sim 55^{\circ}\text{C}$,测量电池在每个测量点恒温 1 h. 聚合物电解质与锂电极的界面稳定性通过 Li/SPE/Li 测量电池采取交流阻抗法测试,观察电池在组装完毕后本体电阻和界面电阻随存放时间的变化,存放温度为 22°C . 聚合物电解质的电化学稳定性通过循环伏安法测试,测量体系, ss/SPE/Li; 测量温度为 22°C ; 扫描速率为 5 mV/s ; 电压范围为 $-0.5 \sim 5.0 \text{ V}$.

交流阻抗测试和循环伏安测试在 Solartron

1287 电化学界面和 Solartron 1260 阻抗/增益分析仪上进行,频率扫描范围 $1 \text{ MHz} \sim 0.1 \text{ Hz}$.

2 结果与讨论

2.1 有机改性聚硅氧烷的制备和表征

对有机改性聚硅氧烷的制备及结构的控制,已有研究^[12]. 反应过程及结构示意图如图 1 所示. 从红外谱图(图 2)上可以看出,有机改性聚硅氧烷中没有游离的 HEA,丙烯酸酯基团通过 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 键与 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 网络结构相连. 而且聚硅氧烷和有机改性聚硅氧烷分子中的硅羟基含量都很少.

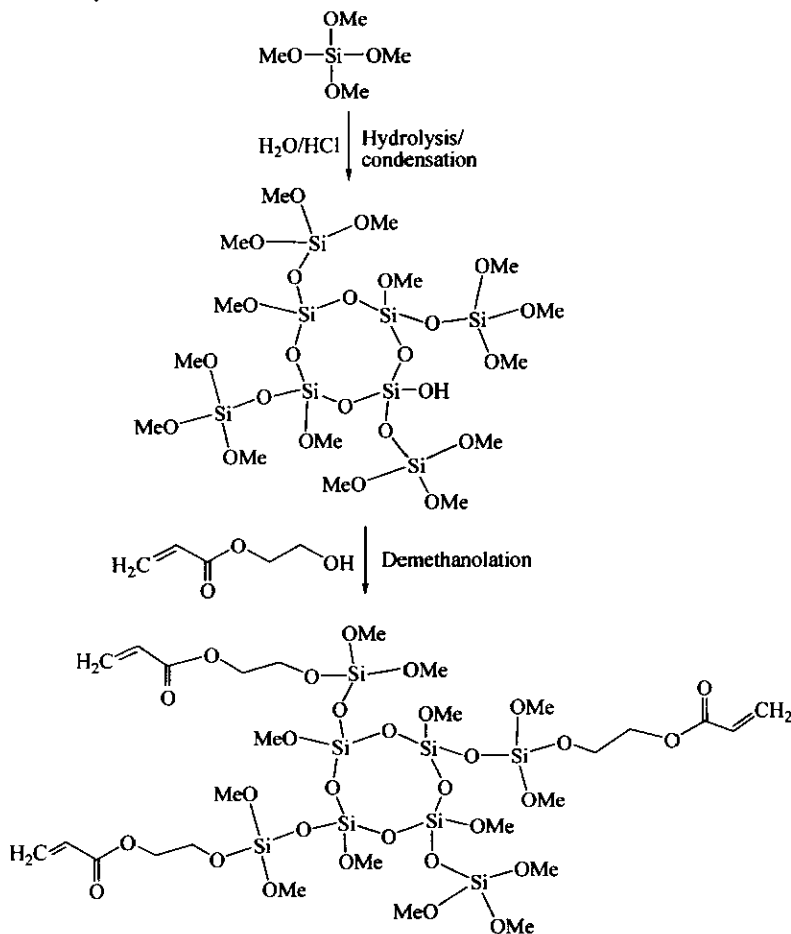


Fig. 1 Scheme for the synthesis of polysiloxane establishing the inorganic oxidic backbone and the organically modified polysiloxane with acrylate groups at the terminal position

聚硅氧烷及有机改性聚硅氧烷单体的结构通过核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)分析、红外光谱(FT-IR)分析及二氧化硅分析进行了表征,其分子式可以分别表达为 $\text{SiO}_{0.834}(\text{OH})_{0.107}(\text{OCH}_3)_{2.225}$ 和 $\text{SiO}_{1.143}(\text{OH})_{0.016}(\text{OCH}_3)_{1.339}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2)_{0.357}$. GPC 分析得到有机改性聚硅氧烷单体的数均分子量为 1180, 重均分子量为 2290, 分子量分布为 1.94. 可见,有机改

性聚硅氧烷单体是一种多官能团单体,可以聚合成三维网络结构. 用此合成方法可以通过 HEA 的加入量及反应转化率的控制进行交联密度的控制.

2.2 无机-有机杂化聚合物电解质的制备和电化学性能

有机改性聚硅氧烷单体与液体电解质、光引发剂混合,经紫外光辐射固化制备凝胶态无机-有

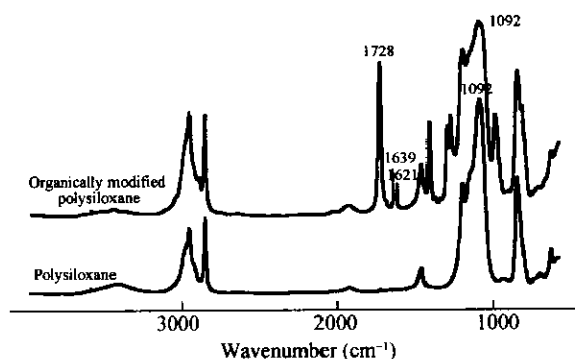


Fig. 2 FT-IR spectra of polysiloxane and organically modified polysiloxane

机聚合物电解质. 有机改性聚硅氧烷单体澄清透明, 能与液态电解质以任意比例相溶, 固化后无相分离. 单体含量大于 5 wt%, 即可形成凝胶, 单体含量大于 15 wt%, 才可形成较好的自支撑薄膜. 凝胶态无机-有机杂化聚合物电解质的离子电导率与液态电解质含量的关系如图 3 所示. 随着液态电解质含量的增大, 电导率增大. 液体电解质含量为 95 wt% 时, 聚合物电解质的室温电导率为 $9.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, 接近液体电解质的电导率 ($11.7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$).

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

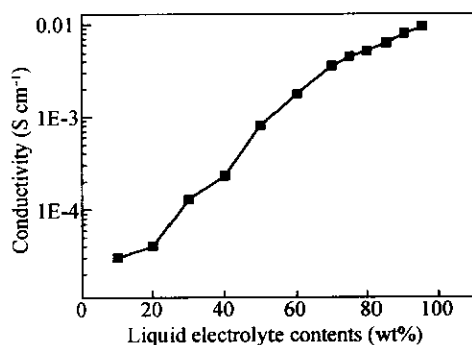


Fig. 3 Relationship between the conductivity and the contents of liquid electrolyte in the inorganic-organic hybrid polymer electrolyte

无机-有机杂化聚合物电解质的电导率(σ)随温度的变化曲线如图 4 所示, 电导率随温度的降低而降低. 该关系曲线符合 VTF(式 1)关系式, 这说明在该凝胶态无机-有机杂化聚合物电解质中离子传导机理主要是自由体积理论^[13]. 当液态电解质含量为 85 wt% 时, 电导率在 22℃ 为 $5.5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, 在 -23℃ 也达到了 $1.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$.

聚合物电解质的电化学稳定性用循环伏安法进行表征. 液态电解质含量为 85 wt% 的凝胶态无机-有机杂化聚合物电解质的 10 次循环伏安曲线

如图 5 所示. 可见, 聚合物电解质在电压达到 5 V 时也没有明显的氧化降解, 说明电化学稳定窗口达到了 5 V. 不锈钢电极上锂的电化学沉积与剥离发生在 -0.5 ~ 0.5 V 之间, 向负电势方向扫描时, 在 -0.45 V 左右出现负极峰, 这对应着锂在不锈钢电极上的沉积过程. 向反方向扫描时, 锂从不锈钢电极上的剥离出现在 0.4 V 左右. 无机-有机杂化聚合物电解质的循环伏安曲线重复性非常好, 说明锂的沉积与剥离可逆度非常高^[14]. 可见无机组分的存在大大增加了聚合物电解质的电化学稳定性.

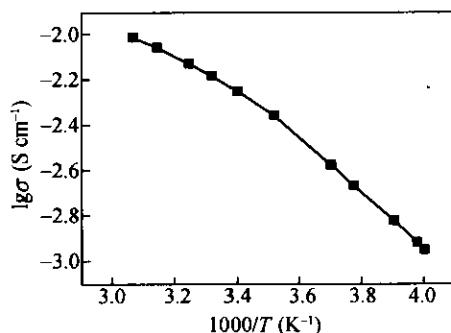


Fig. 4 Temperature dependence of ionic conductivity of the inorganic-organic hybrid polymer electrolyte containing 85 wt% liquid electrolyte

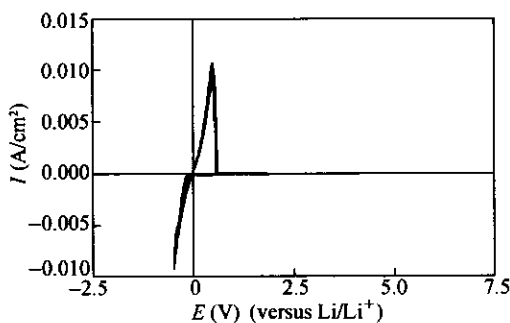


Fig. 5 Cyclic voltammograms of the inorganic-organic hybrid polymer electrolyte containing 85 wt% liquid electrolyte

2.3 界面稳定性

液态电解质含量为 85 wt% 的凝胶态无机-有机杂化聚合物电解质在不同存放时间的交流阻抗曲线如图 6 所示. 曲线在高频区与横轴的交点值为本体电阻, 中频区的半圆直径值为界面电阻. 由图可见, 本体电阻随存放时间的变化很小, 界面电阻则是先增大, 2 天后达到稳定, 在 9 天后还稍有减小. 本体电阻变化很小, 说明无机-有机杂化聚合物电解质本身是很稳定的. 界面电阻的增大一般认为是由于聚合物电解质或聚合物电解质中的

杂质与锂电极反应生成钝化膜造成的^[7,15],如聚合物分子链上的硅羟基、未完全聚合的单体或电解质中的痕量水等都可以与锂电极反应.根据 Song 等的研究结果,传统的紫外光固化 PEGDA 凝胶态聚合物电解质的界面电阻经历了 3 个星期的增加后仍不能稳定^[16].这说明在无机-有机杂化聚合物电解质中无机组分的存在有利于较快的生成较薄、致密、稳定的界面膜,因而增加了聚合物

电解质与锂电极的界面稳定性.

综上所述,以有机改性聚硅氧烷为单体,加入液态电解质和光引发剂,通过紫外光辐射固化制备了无机-有机杂化聚合物电解质.含有丙烯酸酯端基的有机改性聚硅氧烷单体是通过 TMOS 的水解缩合反应产物与 HEA 进行脱甲醇反应合成的.它是一种多官能团单体,其分子式可表达为 $\text{SiO}_{1.143}(\text{OH})_{0.016}(\text{OCH}_3)_{1.139}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2)_{0.37}$. 无机-有机杂化聚合物电解质的离子电导率随着液态电解质含量的增大而提高,液态电解质含量为 85 wt% 时,电导率在 22℃ 为 $5.5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$,在 -23℃ 也达到了 $1.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. 无机-有机杂化聚合物电解质还表现出优异的电化学稳定性和界面稳定性.界面电阻经过开始 2 天的增大后达到稳定,电化学稳定窗口超过 5.0 V,不锈钢电极上锂的电化学沉积与剥离循环可逆性很好.因此,相对于传统的 PEGDA 凝胶态聚合物电解质,无机-有机杂化聚合物电解质由于无机网络结构的存在不仅可以增加电解质的尺寸稳定性,还可以明显改善电化学稳定性和界面稳定性,成为非常有潜力应用于可充聚合物锂离子电池的一类材料.

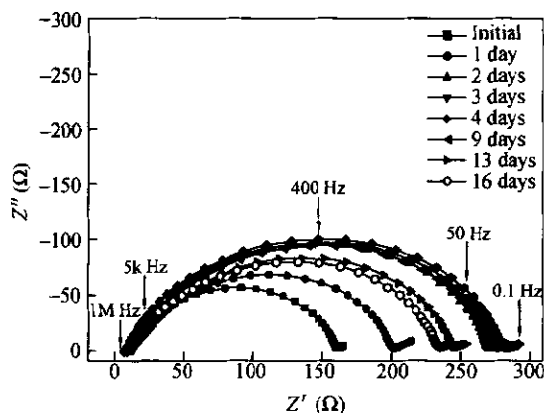


Fig. 6 Alternating current impedance spectra of Li/SPE/Li cell based on the inorganic-organic hybrid polymer electrolyte containing 85 wt% liquid electrolytes with storage time

REFERENCES

- Fenton D E, Parker J M, Wright P V. *Polymer*, 1973, 14: 589 ~ 592
- Ikeru Y, Wada Y, Matoba Y, Murakami S, Kohjiya S. *Electrochim Acta*, 2000, 45: 1167 ~ 1174
- Itoh T, Hirata N, Wen Z Y, Kubo M, Yamamoto O. *J Power Sources*, 2001, 97-98: 637 ~ 640
- Itoh T, Ichikawa Y, Hirata N, Uno T, Kubo M, Yamamoto O. *Solid State Ionics*, 2002, 150: 337 ~ 345
- Dias F B, Plomp L, Veldhuis J B J. *J Power Sources*, 2000, 88: 169 ~ 191
- Croce F, Appetecchi G B, Persi L, Scrosati B. *Nature*, 1998, 394: 456 ~ 459
- Skaarup S, West K, Zachau-Christiansen B, Popall M, Kappel J, Kron J, Eichinger G, Semrau G. *Electrochim Acta*, 1998, 43: 1589 ~ 1592
- Münchow V, Noto V D, Tondello E. *Electrochim Acta*, 2000, 45: 1211 ~ 1221
- Popall M, Andrei M, Kappel J, Kron J, Olma K, Olsowski B. *Electrochim Acta*, 1998, 43: 1155 ~ 1161
- Popall M, Buestrich R, Semrau G, Eichinger G, Andrei M, Parker W O, Skaarup S, West K. *Electrochim Acta*, 2001, 46: 1499 ~ 1508
- Qiu Weili (邱玮丽), Ma Xiaohua (马晓华), Yang Qinghe (杨清河), Fu Yanbao (付延鲍), Zong Xiangfu (宗祥福). *J Functional Polymers (功能高分子学报)*, 2003, 16(4): 463 ~ 468
- Qiu Weili (邱玮丽), Ma Xiaohua (马晓华), Yang Qinghe (杨清河), Fu Yanbao (付延鲍), Zong Xiangfu (宗祥福). *J Functional Polymers (功能高分子学报)* 2003, 16(4): 456 ~ 462
- Kang Y, Kim H J, Kim E, Oh B, Cho J H. *J Power Sources*, 2001, 92: 255 ~ 259
- Kim H S, Shin J H, Moon S I, Yun M S. *J Power Sources*, 2003, 119-121: 482 ~ 486
- Fonseca C P, Neves S. *J Power Sources*, 2002, 104: 85 ~ 89
- Song M K, Cho J Y, Cho B W, Rhee H W. *J Power Sources*, 2002, 110: 209 ~ 215

PREPARATION AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF AN INORGANIC-ORGANIC HYBRID POLYMER ELECTROLYTE

QIU Weili, YANG Qinghe, MA Xiaohua, FU Yanbao, ZONG Xiangfu

(*Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433*)

Abstract An inorganic-organic hybrid polymer electrolyte based on organically modified polysiloxane was prepared by UV radiation curing in the presence of liquid electrolyte. The organically modified polysiloxane with acrylate groups at the terminal positions was synthesized by hydrolytic condensation of tetramethoxysilane and followed by ester exchange reaction using 2-hydroxyethyl acrylate. This monomer was polyfunctional with the rational formula of $\text{SiO}_{1.143}(\text{OH})_{0.016}(\text{OCH}_3)_{1.339}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2)_{0.357}$ obtained from $^1\text{H-NMR}$ analysis, FT-IR analysis and silica analysis. The electrochemical properties of the inorganic-organic hybrid polymer electrolyte were determined by ac impedance and cyclic voltammetry. Ionic conductivity was greatly enhanced with increasing amounts of liquid electrolyte. When the polymer electrolyte contained 85 wt% liquid electrolytes, the conductivity was around $5.5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ at 22°C and $1.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ even at -23°C . Interface resistance increased initially and reached a steady value after 2 days. Oxidation stability was up to 5.0 V against the lithium reference electrode, and electrochemical plating/stripping of lithium on the stainless steel electrode was reversible.

Key words Inorganic-organic hybrid polymer electrolyte, Organically modified polysiloxane, Tetramethoxysilane, Gel polymer electrolyte, UV radiation curing