

纳米复合全固态聚磷腈电解质*

周树华 向万春 方世璧** 林 原

(中国科学院化学研究所 北京分子科学国家实验室 光化学重点实验室 北京 100190)

摘 要 为了进一步提高聚合物电解质的室温离子电导率和锂离子的迁移数,通过对纳米二氧化硅的表面修饰,并采用可聚合的带氧化乙烯-氧化丙烯共聚侧链取代的聚磷腈大单体制备了纳米复合的全固态电解质.通过 X 射线光电子能谱,扫描电镜,差热扫描分析对纳米复合电解质的性能和形貌进行了分析,并通过交流阻抗考察了电解质与电极间的界面稳定性,用循环伏安表征了电解质的电化学稳定窗口,考察了锂盐含量对电解质离子电导率的影响,测试了电解质的离子电导率随温度的关系,并对锂离子的迁移数进行了测定.研究表明,通过纳米复合的方法,提高了聚合物电解质的离子电导率,降低了界面电阻,提高了锂离子迁移率.

关键词 纳米复合, 聚磷腈, 全固态聚合物电解质, 二氧化硅

迄今为止,固态聚合物电解质存在的一个最突出的问题就是室温下电导率较低,不能满足实用的要求($10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)^[1,2].加入小分子液体增塑剂,如碳酸丙烯酯(PC),碳酸乙烯酯(EC)等^[3~5]形成凝胶型聚合物电解质可以提高聚合物电解质的室温离子电导率.但是增塑剂的加入一方面降低了体系的力学性能,另一方面增加了与电极的反应性.这种反应使电极与电解质的界面生成一层钝化膜,使锂在充放电过程中电流分布不均,易产生枝晶,从而缩短电池的循环寿命和引起内部短路,甚至发生危险.

进入 20 世纪 90 年代以来,随着纳米复合物的研究兴起,研究人员提出了纳米复合聚合物电解质的概念^[6,7].在目前所有用来提高固态聚合物电解质的室温离子电导率的各种方法中,通过在聚合物中添加纳米无机粒子形成纳米复合固态聚合物电解质是一种较为有效的方法.纳米粒子的加入除了有对电解质增强的作用外,分散的无机粉末对残留在电解质中的水份和有机溶剂窟有亲和作用,能够将这些杂质“俘获”从而起到界面稳定剂的作用^[8].另一方面,高介电常数无机粒子的加入能够促使金属盐的解离,在粒子表面形成特殊的离子通道^[9],从而提高离子电导率.可见,通过固态聚合物电解质与纳米粒子复合的途径具有提高离子电导率,机械强度和电解质界面稳定性的功能.

所添加的纳米粒子种类可以分为非离子导体

如 LiAlO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 、 MgO 和 BaTiO_3 ,蒙脱土(MMT)等^[10~19]以及离子导体如 Li_3N , $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 等^[20,21].离子导体的纳米粒子分散在聚合物基体中除了具有一般纳米粒子的功能外,还能增加锂离子的传输通道,并提供载流子源.

本文以自行合成的可原位聚合的聚磷腈为基体^[22],在对纳米粒子表面改性的基础上,制备了不同纳米粒子含量的复合固态聚合物电解质,并考察了纳米复合物固态电解质的电化学性能.

1 实验部分

1.1 实验原料

三甲氧基硅氢,曲阜晨光化工有限公司,直接使用;氯丙烯,南开大学精细化学实验室,重蒸;四氢呋喃,北京化工厂,钠回流,蒸馏;醋酸,北京化工厂,直接使用;甲苯,北京化工厂,钠回流,蒸馏;二氧化硅, Aldrich,除水;聚氧化乙烯-氧化丙烯单甲醚,江苏钟山化工有限公司,直接使用;聚氧化乙烯-氧化丙烯醇,江苏钟山化工有限公司,直接使用;聚乙二醇单甲醚 350, Alfa Aesar,直接使用;苯,北京化工厂,钠回流,蒸馏;三乙胺,北京化工厂, KOH 回流,干燥; NaOH, 北京化工厂,直接使用;高氯酸锂, Acros, 干燥除水;过氧化苯甲酰(BPO),北京化学试剂公司,重结晶; $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 北京化学试剂公司,直接使用;异丙醇,北京化工

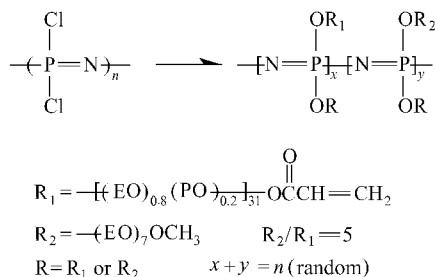
* 2008-01-08 收稿, 2008-03-14 修稿. 国家自然科学基金(基金号 20333040)和国家重点基础研究发展计划(973 计划, 项目号 2006CB202605)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: tangsb@iccas.ac.cn

厂, Na 回流后蒸馏 氯仿, 北京化工厂, 直接使用.

1.2 合成步骤

1.2.1 可原位聚合的聚膦腈大单体的合成

可交联的梳型的聚膦腈大单体如示意式 1 所示.



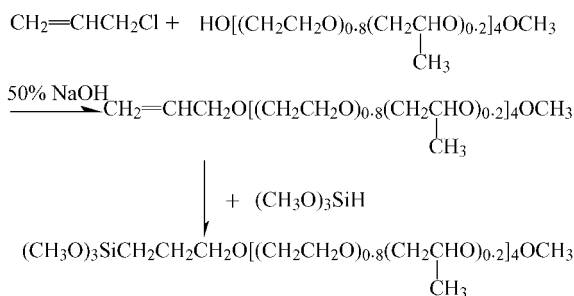
Scheme 1 Synthesis of polyphosphazene macromonomer

在一个 250 mL 烧瓶中, 加入 100 mL 无水苯溶液, 聚氧化乙烯-氧化丙烯单丙烯酸酯 25.43 g (16.67 mmol) 和三乙胺 1.7 g (16.79 mmol), 冰水浴下搅拌混合均匀. 用恒压漏斗慢慢滴加 50 mL 含有聚二氯膦腈 5.8 g (50 unit mmol) 的无水苯溶液, 滴加完成后在室温下搅拌反应 12 h, 过滤除去生成的三乙胺盐酸盐, 然后往滤液中加入少许铜屑, 在氮气保护下加热至 60℃ 反应 12 h, 冷却过滤除去生成的盐沉淀. 在室温下往上述溶液中慢慢滴加含有聚乙二醇单甲醚 29.1 g (83.3 mmol), 三乙胺 8.5 g (84 mmol) 的 80 mL 苯溶液, 滴加完成后继续在室温下反应 12 h, 过滤除去生成的沉淀. 然后在 N₂ 保护下加热至 60℃, 搅拌反应 12 h, 冷却过滤除去生成的三乙胺盐酸盐. 旋转蒸发除掉溶剂, 得到淡黄色的透明的粘稠液体 52.5 g, 收率 92.6%. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 2875 (CH), 1724 (C=O), 1636 (C=C), 1351 (P-O-C), 1250 (P=N), 1100 (C-O-C). ¹H-NMR (CDCl₃, δ): 1.2 (m, CHCH₃), 3.2 (m, OCH₃), 3.4 ~ 4.3 (m, CH₂O), 6.1 (q, CH=CH₂), 5.8, 6.4 (d, CH₂=CH).

1.2.2 含有聚醚柔性链的硅烷偶联剂的合成

含有聚醚柔性链的硅烷偶联剂的合成方法见示意式 2.

在一个三口瓶中, 称取 NaOH 20 g (0.5 mol), 加入蒸馏水 20 g, 配成浓度为 50% 的碱溶液, 冷却至室温后, 加入 48 g (0.2 mol) 聚氧化乙烯-氧化丙烯单甲醚, 室温搅拌混合 1 h. 然后慢慢滴加入 50 g (0.65 mol) 烯丙基氯, 滴加完成后在 N₂ 保护下, 先室温反应 12 h, 再加热至 50℃ 反应 12 h, 冷却分层, 除去下层的盐. 分出上层的滤液, 旋蒸除去多余的烯丙基氯, 水洗至中性. 氯仿萃取, 干燥, 过滤, 旋蒸



Scheme 2 Synthesis of PEOPO-Silane

除去氯仿得到淡黄色的烯丙基封端的聚氧化乙烯-氧化丙烯单甲醚 (allyl PEOPOME) 31 g, 产率 56%. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 2872 (C-H), 1664 (C=C), 1456 (C-H), 1104 (C-O-C); ¹H-NMR (CDCl₃, δ): 6.1 (CH₂=CH), 5.5 (CH=CH₂), 3.39 ~ 4.3 (OCH₂CH₂O), 1.18 (CH₃CH), 3.3 (CH₃O).

在 250 mL 的三口烧瓶中, 加入 100 mL 的无水甲苯, 烯丙基封端的聚氧化乙烯-氧化丙烯单甲醚 27.6 g (0.1 mol), 三甲氧基硅氢 24.4 g (0.2 mol), 氮气保护下缓慢加热到 60℃. 用微量注射器加入 1 wt% 的氯铂酸催化剂的异丙醇溶液 0.42 g, 最后升温至 85℃ 反应 24 h, 反应结束后, 旋转蒸发掉溶剂甲苯得到产物 35.5 g, 收率 89%. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 2961 (CH₃), 2871 (CH₂), 1453 (C-H), 1095 (Si-O), 1026 (C-O-C). ¹H-NMR (CDCl₃, δ): 3.3 ~ 4.0 (OCH₂CH₂O), 1.18 (CH₃CH), 3.36 (CH₃O).

1.2.3 含有柔性链的改性纳米二氧化硅的合成

在一个单口烧瓶中, 加入 2 g SiO₂ (14 nm), 100 mL 的 THF, 超声分散均匀. 然后加热搅拌到 60℃, 慢慢滴加 0.35 g 的含有柔性链的硅烷偶联剂, 滴加完毕回流反应 10 h, 即得表面改性的纳米二氧化硅. 由于本实验反应中偶联剂的量通过计算采取的最小的量, 而且使用的是易挥发的 THF 溶剂, 所合成的表面改性纳米粒子可以直接复合使用, 不必要把 THF 蒸干再使用. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 2871 (C-H), 1636 (Si-OH), 1457 (C-H), 1260 (Si-C), 1103 (Si-O-Si), 1027 (C-O-C), 801 (Si-OH).

1.2.4 纳米复合聚合物电解质的制备 把一定量的聚膦腈大单体, 高氯酸锂, 引发剂溶解在 THF 中, 另外要复合的一一定量的纳米粒子先在 THF 中超声分散均匀, 然后在超声下把两者混合, 混合后继续超声 5 次, 每次时间为 30 s, 减压下旋

转蒸发除去 THF,将粘性流体浇铸成型,在 85℃ 烘箱中固化 2~3 h 成膜.将膜在 80℃ 真空烘箱中干燥 24 h 以上备用.

1.2.5 X-射线光电子能谱测试 样品用 VG Scientific ESCALab220i-XL 型光电子能谱一起分析.激发光源为 $\text{AlK}\alpha$ X 射线,功率约 300 W.分析时的基础真空为 3×10^{-7} Pa,电子结合能用外加的 C1s (284.8 eV) 峰校正.

1.2.6 扫描电镜 将制备的纳米复合电解质膜液氮冷却,取比较平的切面,用导电胶粘于铜台上面,在 Hitachi S-4300 扫描电镜下观察.

1.2.7 差热扫描分析 取一定量的不同纳米粒子含量的固态聚合物电解质,进行差热扫描分析,测量电解质的玻璃化转变温度,扫描温度范围 -100~100℃,扫描速率 10 K/min.

1.2.8 电化学性能测试 所有的电解质的电导率的测试均是在自制的电池模型上完成的,电池的组装采用不锈钢电极/固态聚磷腈电解质/不锈钢电极的“三明治”的方式组装.其中固态聚磷腈电解质放在一个具有一定厚度和中空面积的聚四氟乙烯垫片中.电导率测试在 HIOKILCR 3250 HI TESTER 仪器,固定频率为 1.0 kHz 下完成的,由测得的电阻求算固态聚磷腈电解质的离子电导率.

电导率计算公式如下:

$$\sigma = L/RA \quad (1)$$

其中, σ 为特定温度下的离子电导率 (S cm^{-1}), L 为电解质样品的厚度 (cm), A 为电解质样品的面积 (cm^2), R 为电解质的测试电阻 (Ω).

电解质与电极间的界面稳定性通过测量交流阻抗来考察,电池的组装采用锂电极/固态聚磷腈电解质/锂电极的对称的非阻塞电极测量模式,采用德国 HNATER IM6e 电化学工作站,工作方式恒电位方式 (potentiostatic),交流扰动幅度为 5 mV,扫描频率范围为 1 MHz 到 100 mHz.

电解质的电化学稳定窗口用循环伏安来表示.电池的组装采用锂电极/固态聚磷腈电解质/不锈钢电极的非对称电极方式.其中金属锂作为对电极和参比电极,不锈钢电极为工作电极,采用德国 HNATER IM6e 电化学工作站,扫描速率为 5 mV/s,扫描电压范围为 -0.5 到 +5.0 V.

1.2.9 离子迁移数的测定 采用稳态电流法,利用恒电位跃迁,在电池两端加一小幅恒定电压,加电压的瞬间会产生一个大的初始电流,而后电

流逐渐减少并趋于一个稳定值,用两者的比值得到电解质的离子迁移数.

2 结果与讨论

2.1 聚磷腈大单体的选择

本文中选的聚磷腈大单体是梳型的交联链段为氧化乙烯-氧化丙烯共聚链取代的聚磷腈,其中交联链段的重复单元数达到 31,在聚磷腈的侧链中还悬挂有聚氧化乙烯单甲醚的短链,根据以往的实验结果^[23]选取了侧链氧化乙烯的重复单元数为 7 的最佳值,所得到的大单体为可原位聚合,在室温下为可流动的液态.

2.2 纳米二氧化硅的表面改性

一般认为硅烷偶联剂的偶联机理为偶联剂先发生水解,即 $\text{Si}(\text{OMe})_3$ 中 $\text{Si}-\text{O}$ 键断裂,生成 $\text{Si}-\text{OH}$,然后 $\text{Si}-\text{OH}$ 同纳米二氧化硅表面的 $\text{Si}-\text{OH}$ 发生脱水缩合,生成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键,实现偶联剂对纳米二氧化硅的表面改性.为了实现偶联剂的水解,一般是把偶联剂加到乙醇-水的混合溶液中,然后用醋酸调节 $\text{pH} = 4 \sim 5$ 左右进行水解,我们采用此方法发现偶联剂会水解产生自身的缩合,不利于对纳米二氧化硅表面的改性,因此在反应过程中我们采用回流溶剂的办法来蒸出低分子的产物.

对于纳米粒子改性中硅烷偶联剂的用量,一般的计算方法是:

硅烷用量 = (无机粒子质量 $\times$ 无机粒子比表面积)/硅烷的可润湿面积 (2)

但是对于具有相同比表面积的纳米粒子,由于处理方法不同,处理温度不同,纳米粒子表面羟基含量肯定会不同,用此种计算方法计算出来的误差就比较大.另外对于查不到可润湿面积值的偶联剂^[24],此种计算方法也不能使用,因此我们认为应该采用更精确的办法,即通过纳米二氧化硅的表面羟基含量来计算偶联剂的用量,本文使用的纳米二氧化硅比表面积为 $200 \text{ m}^2/\text{g}$,表面羟基含量为 $4 \sim 6$ 个 nm^{-2} ,因此通过计算可以得到相对应的偶联剂的用量.

2.3 改性纳米二氧化硅的红外光谱分析

对于含有柔性链的二氧化硅的红外图上 2871 cm^{-1} 及 1457 cm^{-1} 出现 C—H 的强的吸收峰, 1261 cm^{-1} 出现 Si—C 的峰, 1103 cm^{-1} 出现 Si—O—Si 的峰,如图 1 所示.

以上这些现象初步表明二氧化硅表面上的羟

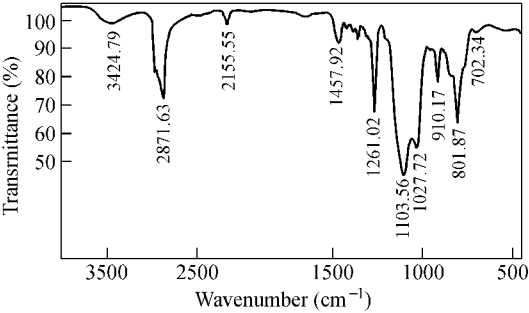


Fig. 1 FT-IR of SiO₂ modified with PEOPO-Silane

基发生了反应,也有可能是产生了有机分子的包复作用,为了排除里面有偶联剂的自缩合的混合物,我们又采用了 XPS 来分析二氧化硅表面.

2.4 改性纳米二氧化硅的 XPS 分析

图 2 为纳米二氧化硅经过具有聚醚链表面处理后的 XPS 全谱,从图上可以看到改性后 Cl1s 峰强度明显增强,而 Si2p 峰的强度明显下降,而改性后 Si2p 的结合能向低能方向移动,在 XPS 全谱上只出现一个 Si2p 峰,证明不是 SiO₂ 与硅烷偶联剂的混合物.

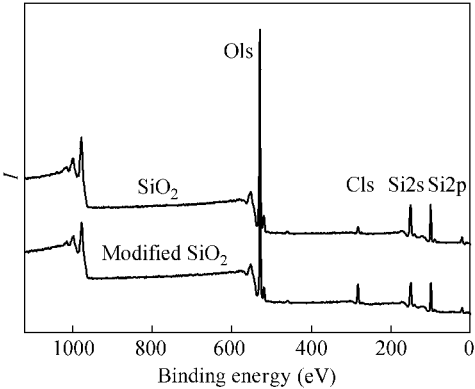


Fig. 2 XPS full scan spectra of SiO₂ and SiO₂ modified with PEOPO-Silane

图 3 为纳米 SiO₂ 未改性与改性后的 Si2p 峰的电子结合能,图中 a 为用柔性的聚醚链改性的纳米二氧化硅,b 为未进行表面改性的二氧化硅.从图中可以看出经过聚醚链改性后电子结合能分别由 103.4 eV 降到 101.8 eV,这充分说明了在二氧化硅表面上发生了反应.

2.5 纳米复合固态聚合物电解质的形态分析

图 4 为改性二氧化硅含量为 10% 的复合聚合物电解质的扫描电镜照片,从照片上可以看到

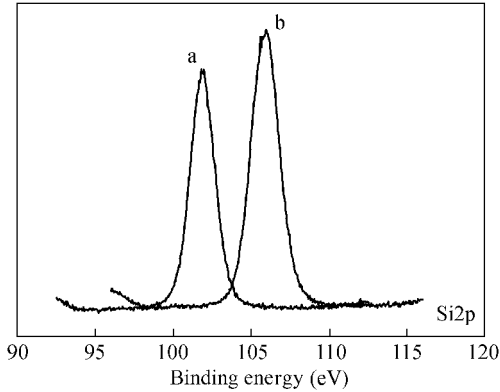


Fig. 3 XPS Si2p spectra of SiO₂ and modified SiO₂
a) SiO₂ modified with PEOPO-Silane ; b) SiO₂

改性的纳米二氧化硅较均匀地分散在聚合物电解质中,其中只有少部分团聚.

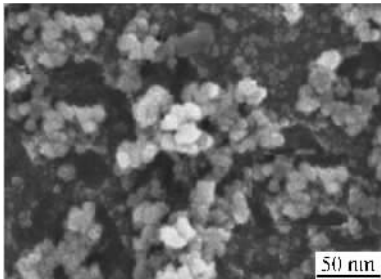


Fig. 4 SEM photograph of nanocomposite electrolytes

2.6 纳米粒子含量对电导率的影响

图 5 表示的为柔性的聚醚改性的二氧化硅填充后的固态聚合物电解质的电导率的变化.从图中可以看到纳米复合电解质也表现出随着纳米粒子的增加电导率先增加而后降低的现象.最高的电导率发生在纳米二氧化硅含量为 10% 时,此时纳米复合固态聚合物电解质在室温下的电导率达到了 $3.14 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$,比非复合体系的电导率提高了 2.4 倍.

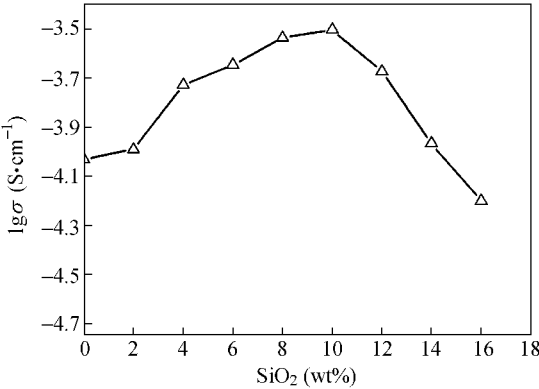


Fig. 5 The effect of SiO₂ content of the electrolytes on conductivity
8 wt% LiClO₄, 28℃

2.7 纳米复合固态聚合物电解质的差热分析

图 6 表示全固态的纳米复合聚合物电解质的 DSC 曲线,其中高氯酸锂盐含量为 8%,图中的 2%~10% 表示改性的纳米二氧化硅的含量.从图中可以看出,在锂盐含量不变的情况下,虽然二氧化硅含量从 2% 增加到 10%,而所得到的电解质的玻璃化转变温度基本没有发生变化.我们知道,一般纳米粒子复合到高分子中,由于纳米粒子的高比表面积,会产生物理交联,从而提高复合物的力学性能,并表现出玻璃化温度升高的现象.因此表明经聚醚链段表面改性的纳米二氧化硅不改变纳米复合物体系的交联密度,同时通过其表面的聚醚链段的增塑使得此纳米复合固态聚合物电解质保持较好的柔性.

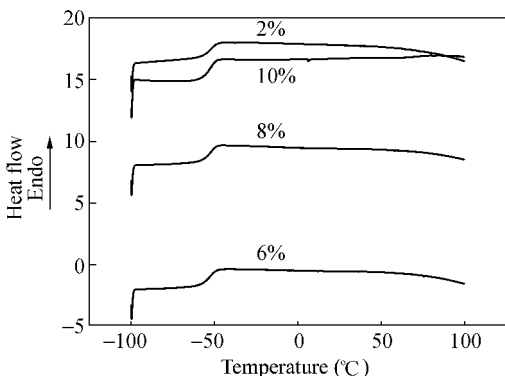


Fig. 6 DSC curves of nanocomposite solid electrolytes
8 wt% LiClO_4

2.8 纳米复合固态聚合物电解质的离子电导率的温度依赖性

图 7 所示为改性纳米二氧化硅含量分别为 8% 和 10% 时纳米复合固态聚合物电解质的电导率的温变曲线,可以看出纳米复合电解质的离子电导率随温度的升高而增大,在温度升高到 50°C 时,最高的电导率达 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. 我们认为如此高的电导率一方面是由于我们选用的聚磷腈大单体侧链含有能够溶解锂盐的氧化乙烯链段,而且交联链段采用了氧化乙烯与氧化丙烯的共聚链使聚合物保持较低的玻璃化温度并且限制了聚氧化乙烯链段的结晶行为的发生;另一方面是由于采用具有聚醚柔性链改性的纳米粒子,使纳米粒子能够均匀分散,同时所含的聚醚链段起到增塑的作用,DSC 的分析结果也可以证明这一点.

无定型聚合物电解质的离子传导率随温度的变化规律还可以用 Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 方程来描述^[25]: $\sigma = AT^{-1/2} \exp \{ -E_a / R(T - T_0) \}$,

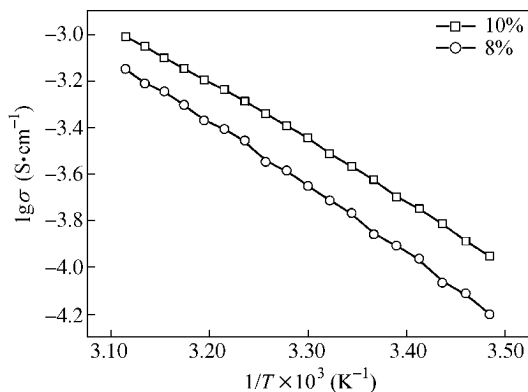


Fig. 7 Arrhenius plots of the ionic conductivity for the nanocomposite electrolytes
8 wt% LiClO_4

从中可得到活化能数据.

图 8 为不同纳米二氧化硅含量的温变曲线的 VTF 方程拟合图,根据经验选取 $T_0 = T_g - 50 \text{ K}$, 以 $\lg\sigma$ 对 $1/(T - T_0) \times 10^3$ 作图,发现呈直线关系,从拟合直线得到改性二氧化硅含量分别为 8% 和 10% 的两条直线的斜率,由斜率根据 VTF 方程分别求两种固态纳米复合聚合物电解质的活化能,8% 时活化能为 4.51 kJ mol^{-1} ,10% 时为 4.07 kJ mol^{-1} . 对于两种纳米复合电解质,由于活化能的不同,所以表现出对温度的敏感程度也不一样,活化能越低,受温度的影响也越不敏感,因此表现出在室温下具有更高的离子电导率.

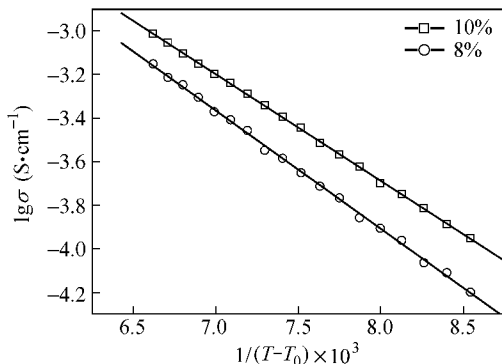


Fig. 8 VTF plots-fitted of the ionic conductivity for the nanocomposite electrolytes
8 wt% LiClO_4

2.9 锂盐含量对纳米复合固态聚合物电解质的离子电导率的影响

锂盐含量对纳米复合固态聚合物电解质的离子电导率的影响如图 9 所示,随着锂盐含量增加电解质的离子电导率表现出先增加而后减小的现

象.我们选取的电解质基体是带有氧化乙烯侧链的聚腈睛的大单体的聚合物,离子电导率出现在锂盐含量为 8%.但是,不论是否进行纳米复合,固态电解质的离子电导本质上同电解质中的有效载流子有关.由于二氧化硅与离子间的相互作用减缓了离子间的聚集,所以纳米二氧化硅的加入提高了在最大离子电导率时盐的含量.

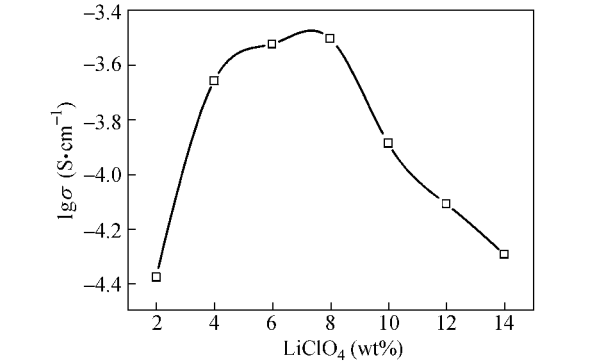


Fig. 9 Dependence of ionic conductivity on lithium salt concentration for the nanocomposite electrolytes
10 wt% modified-SiO₂, 25℃

2.10 纳米复合固态聚合物电解质的电化学稳定窗口

纳米复合固态聚合物电解质的电化学稳定窗口可采用循环伏安法来测定.如图 10 所示,在 -0.5至 5.0 V 电压范围内进行扫描,可以看到正向扫描到 4.0 V 电极上也没有发生明显的氧化还原反应,可以认为电解质的电化学稳定性好.从图上还可以看到所制备的电解质的电化学稳定窗口高于 4.2 V.

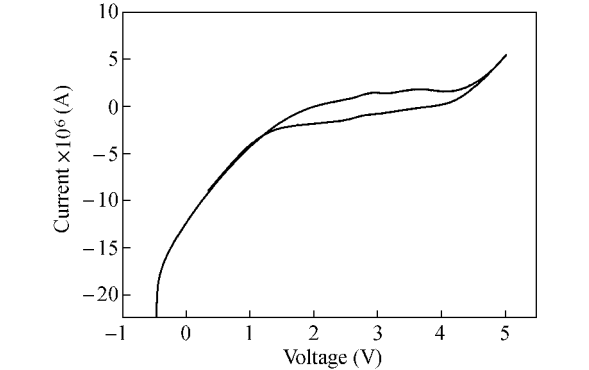


Fig. 10 Cyclic voltammogram of the nanocomposite electrolyte at 25℃
10 wt% modified-SiO₂, 8 wt% LiClO₄

2.11 纳米复合固态聚合物电解质与电极的界面稳定性

图 11 表示了所制备的纳米复合聚合物电解质的交流阻抗随时间变化谱.电解质与电极的界面稳定性可通过交流阻抗上界面电阻的变化来考察,一般界面电阻随时间变化越小表示界面越稳定.从图中可以看到,电池初始界面电阻很大,这是由于锂电极的放置过程中界面发生钝化所致,钝化阻碍离子传输,所以表现出一个很大的电荷传递电阻.放置一天之后,锂电极的界面得到改善,界面电阻减小,其中表现最明显的就是电荷传递电阻大大减小.我们认为这是由于电解质复合了具有柔性链改性的纳米粒子,使得电极与电解质间的接触得到改善,离子传输变得容易.经过 7 天之后,界面电阻开始变得稳定,表明所制备的电解质与锂电极间具有较好的界面稳定性.

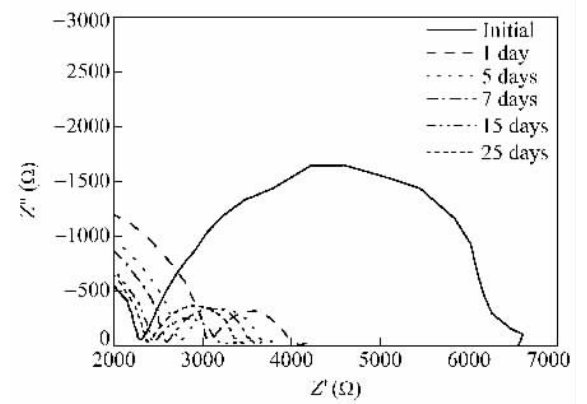


Fig. 11 The alternating current impedance spectra of the nanocomposite electrolyte at 25℃
10 wt% modified-SiO₂, 8 wt% LiClO₄

图 12 表示我们所制备的不同类型聚合物电解质界面电阻的比较,在交流阻抗谱上 a 为纳米复合的固态聚腈睛电解质, b 为含有氧化乙烯-氧化丙烯共聚链取代的固态聚腈睛电解质.可以看出 a 通过纳米复合可降低界面的电荷传递电阻.一方面纳米粒子能够吸收电解质与电极界面上的“杂质”^[8],改善接触性能,另一方面纳米粒子上的柔性链有助于离子的传输.

2.12 固态聚腈睛电解质的离子迁移数

聚合物电解质体系中正负离子可以同时移动,在电场作用下电解质内部将形成锂盐的浓度梯度,产生浓差极化电池,结果导致电池的电化学性能下降.因此努力提高聚合物电解质的 Li⁺ 迁

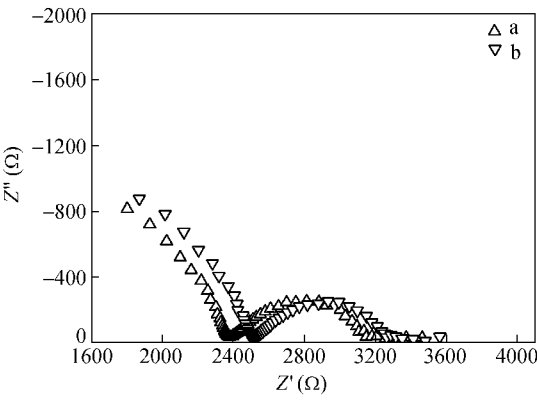


Fig. 12 The alternating current impedance spectra of the different kinds of electrolytes at 25 °C

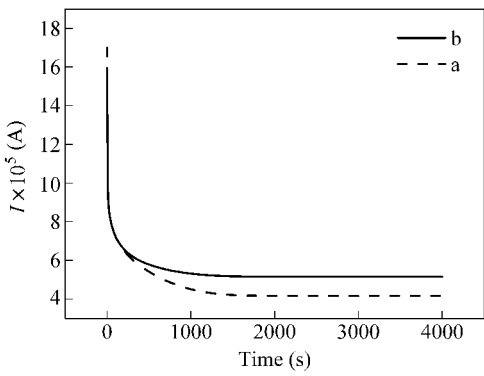


Fig. 13 Electrical current versus time for solid polyphosphazene electrolyte (a) and solid nanocomposite electrolyte (b) (18 °C)

移数是锂离子电池用固态聚合物电解质一个要求. 最接近真实的正离子迁移数的测定是采用交流阻抗和直流极化相结合的方法. 本文中我们直接采用稳态电流法, 电池组装采用锂电极/聚合物电解质/锂电极, 在电池两端加一小幅恒定电压, 加电压的瞬间会产生一个大的初始电流 I_i , 而后电流逐渐减少并趋于一个稳定值 I_∞ , 离子迁移数可用下式计算^[26] :

$$t_+ = I_\infty / I_i \tag{3}$$

图 13(a) 为含有氧化乙烯-氧化丙烯共聚链段取代的聚磷腈固态电解质的稳态电流图, 从图中

可以求出离子迁移数约 $t_+ = 0.25$, 图 13(b) 为纳米复合的固态电解质的稳态电流图, 同理可得 $t_+ = 0.34$, 由此可见, 纳米复合后固态聚合物电解质的离子迁移数得到提高.

3 结论

通过对纳米二氧化硅进行表面处理, 采用可聚合的聚磷腈大单体制备了纳米复合的固态聚磷腈电解质. 实验结果表明, 此种复合固态聚合物电解质在室温下表现出高的离子电导率, 稳定的界面和相对高的锂离子迁移数.

REFERENCES

1 Stephan A M, Nahm K S. *Polymer*, 2006, 47 5952 ~ 5964
2 Croce F, Persi L, Ronci F, Scrosati B. *Solid State Ionics*, 2000, 135 47 ~ 52
3 Periasamy P, Tatsumi K, Shikano M, Fujieda T, Sakai T. *J Power Sources*, 2000, 88 269 ~ 273
4 Jacob M E, Arof A K. *Electrochim Acta*, 2000, 45 1701 ~ 1706
5 Saito Y, Capiglia C, Yamamoto H, Mustarelli P. *J Electrochem Soc*, 2000, 147 1645 ~ 1650
6 Croce F, Appetecchi G B, Persi L, Scrosati B. *Nature*, 1998, 394 456 ~ 458
7 Nishio K, Tsuchiya T. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2001, 68 295 ~ 306
8 Appetecchi G. B, Croce F, Persi L, Ronci F, Scrosati B. *Electrochim Acta*, 2000, 45 1481 ~ 1490
9 Tambelli C C, Bloise A C, Rosario A V, Pereira E C, Magon C J, Donoso J P. *Electrochim Acta*, 2002, 47 1677 ~ 1682
10 Singh T J, Bhat S V. *J Power Sources*, 2004, 129 280 ~ 287
11 Liu Y, Lee Y, Hong L. *J Power Sources*, 2004, 129 303 ~ 311
12 Forsyth M, MacFarlane D R, Best A, Adebahr J, Jacobsson P, Hill A J. *Solid State Ionics*, 2002, 147 203 ~ 211
13 Ponomareva V G, Lavrova G V, Simonova L G. *Solid State Ionics*, 1999, 119 295 ~ 299
14 Itoh T, Horii S, Uno T, Kubo M, Yamamoto O. *Electrochim Acta*, 2004, 50 271 ~ 274
15 Wachtler M, Ostrovskii D, Jacobsson P, Scrosati B. *Electrochim Acta*, 2004, 50 357 ~ 361
16 Xi J, Tang T. *Chemical Physics Letters*, 2004, 393 271 ~ 276
17 Sun H Y, Takeda Y, Imanishi N, Yamamoto O, Sohn H. *J Electrochem Soc*, 2000, 147 2462 ~ 2467
18 Chang K C, Jang G W, Peng C W, Lin C Y, Shieh J C, Yeh J M, Yang J C, Li W T. *Electrochim Acta*, 2007, 52 5191 ~ 5200
19 Chen H W, Lin T P, Chang F C. *Polymer*, 2002, 43 5281 ~ 5288
20 Wang Y J, Pan Y, Chen L S. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 92 354 ~ 360
21 Zhang X W, Wang C S, Appleby A J, Little F E. *J Power Sources*, 2002, 112 209 ~ 215

- 22 Zhou S H, Fang S B. *European Polymer J*, 2007, 43: 3695 ~ 3700
- 23 Zhou S H, Fang S B. *Polym Adv Technol*, 2006, 17: 518 ~ 522
- 24 Xing Songmin (幸松民), Wang Yilu (王一璐). *Synthesis Technics and Products Application of Organic Silican (有机硅合成工艺及产品应用)*. Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2000. 278
- 25 Vogel H. *Phys Z*, 1921, 22: 645 ~ 646
- 26 Evans J, Vincent C A, Bruce P G. *Polymer*, 1987, 28: 2324 ~ 2328

ALL-SOLID-STATE POLYPHOSPHAZENE NANOCOMPOSITE ELECTROLYTE

ZHOU Shuhua, XIANG Wanchun, FANG Shibi, LIN Yuan

(*Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Photochemistry,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190*)

Abstract In order to improve the ambient conductivity of all-solid-state electrolytes as well as enhance the diffusion number of lithium ion, all-solid-state polyphosphazene electrolytes containing nanoSiO₂ modified with poly(oxyethylene-co-oxypropylene) silane were prepared. The macromonomer of polyphosphazene was prepared through reaction of phosphazene with poly(oxyethylene-co-oxypropylene) monoacrylic ester and poly(ethylene glycol) monomethylether with the yield of 92.6%. Silane coupling agent with polyether was prepared by the hydrosiloxane addition reaction between trimethyloxyl siloxane and allyl poly(ethylene-co-propylene glycol) methyl ether. The silane coupling agent refluxed with SiO₂ to form nanoSiO₂ modified with poly(oxyethylene-co-oxypropylene) silane. The FT-IR spectrum and XPS together show that SiO₂ has been successfully modified by the soft chain. The SEM images of composite electrolytes show that modified nano SiO₂ could easily disperse among polymer electrolyte with only a little conglomeration. It is found that the nanoSiO₂ content in electrolyte fixed at 10% could reach the best ambient conductivity of $3.14 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, which is 2.4 times higher than that of the noncomposite system. Differential scanning calorimetry of nanocomposite solid state electrolytes showed that the glass transition temperature of the electrolyte did not change with the variation of nanoSiO₂ content from 2% to 10%, which indicated that nano SiO₂ modified with polyether did not change the crosslinking density of nanocomposite system, and the polyether chain could maintain the original flexibility of the solid state electrolytes. The conductivity of electrolyte is increasing with the increase of temperature, which obeys the VTF equation. When the temperature rises up to 50°C, the electrolyte with 10% modified SiO₂ shows the best conductivity of $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, the corresponding active energy is 4.07 kJ mol^{-1} . The high conductivity can be explained on the one hand, the polyphosphazene monomer has the side chain of oxyethylene, which is helpful to solve the lithium salt, the copolymerization of oxyethylene and oxypropylene reduces the glass transition temperature of the polymer and inhibits the crystallization of polyoxyethylene; on the other hand, the nanoparticles modified with soft polyether chains can uniformly disperse in the polymer electrolyte, and the polyether plays the role of plasticizer. The result of DSC also proves such explanation. With increasing the content of lithium salt, the ionic conductivity first increases, then shows a subsequent decline. The highest ambient conductivity of nanocomposite electrolyte is obtained when the concentration of lithium perchlorate is fixed at 8%. The addition of nanoSiO₂ reduces the formation of ion cluster. Cyclic voltammogram gives the result of good electrochemical stability of nanocomposite electrolyte and an electrochemical window of more than 4.2 V. Alternating current impedance spectrum accounts for the good interfacial stability between electrolyte and electrode after 7 days of the assembling of the cell, which was explained by the composition of nanoparticles modified with flexible chains which may reduce the interfacial impedance and help the transfusion of ions. The diffusion number of lithium ion in the nanocomposite all-solid-state polymer electrolyte is realized through stable current method, the result indicates that the ion diffusion number increased from 0.25 to 0.34 due to the composite of nanoparticles.

Keywords Nanocomposite, Polyphosphazene, All-solid-state polymer electrolyte, SiO₂