

发射 FTIR 光谱技术在聚合物电解质导电机制研究中的应用

许金梅, 姜艳霞*, 庄全超, 曾冬梅, 孙世刚

厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005

摘要 运用发射 FTIR 光谱技术, 实时监测 SBA-15 掺杂制备的复合聚合物电解质随温度升高其结晶状态变化的规律, 结合电化学和 SEM 研究结果分析了无机填料对离子电导率的影响, 并初步提出离子导电增强的机制。文章将为发射 FTIR 光谱技术应用于锂电池研究进行了探索。

关键词 红外发射光谱; 聚合物电解质 PEO; 结晶相

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)02-0247-03

引言

使用金属锂为负极的固体聚合物电解质 (SPE) 锂电池具有工作电压高、比能量高、放电电压平稳和工作温度范围较宽等优点, 是新一代锂电池的发展方向。对聚合物电解质研究最广泛的是聚环氧乙烷 (PEO) 类聚合物电解质。常温下 PEO 易结晶, 导致 PEO 类电解质的离子电导率偏低, 仅为 $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 远不能满足作为锂电池聚合物电解质的应用要求^[1]。在聚合物中掺杂固体无机填料制备复合聚合物电解质 (CPE) 是改善 SPE 导电性能的重要途径之一^[2, 3]。CPE 结构复杂, 对其导电机制研究难度较大, 傅里叶变换红外 (FTIR) 透射光谱技术是室温下 CPE 导电机理研究中的一种重要手段^[2, 4]。但在温度场下用 FTIR 光谱研究 CPE 各组分结构变化对导电性能的影响文献中尚未见报道。FTIR 光谱能准确地进行官能团指认、确定各种键的类型, 确定组分的结构。发射 FTIR 光谱技术在研究需要控制温度的体系、腐蚀性强、透明度不高的样品以及粗糙或弯曲的表面时有突出优势^[5]。因此这项技术在研究锂离子电池随温度变化的安全性和充放电性能, 及在电极/电解液界面性质等方面都有着良好的应用前景。另外, 新型中孔分子筛 SBA-15, 由于其具有比表面积大, 孔道分布均匀, 孔径大小可以在 5~30 nm 之间调节, 表面含有大量 -OH 基团^[6], 便于进行各种官能团化, 含有丰富的吸附位点等优点, 是一种优良的固体无机填料。本研究工作运用发射 FTIR 光谱技术改变温度原位监测了掺杂与未掺杂 SBA-15 无机填料制备的 CPE 随温度的变化关系, 初步探索了掺杂与未掺杂 SBA-15 的 CPE 导电增强机制。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

聚环氧乙烷 PEO (WM600 000, 99.98%, Aldrich) 在真空箱中 50 °C 干燥 24 h, 乙腈 (Acetonitrile, CH₃CN, HPLC, 含水量 ≤ 0.05%), 高氯酸锂 LiClO₄ (ACROS) 和经过功能化修饰的分子筛 SBA-15 (mSBA-15) 在真空烘箱中 120 °C 干燥 24 h 备用。

Nexus870 (Nicolet) 傅里叶变换红外光谱仪配备液氮冷却的 MCT-A 检测器, 发射光谱附件为自制可控气氛的发射光谱池。电化学工作站 (CHI660B, 上海辰华仪器厂)。扫描电子显微镜 (SEM, LEO 1530)。

1.2 样品制备

三甲基氯硅烷溶于甲苯中, 加入完全干燥的 SBA-15, 充分反应完全后, 得到表面 -CH₃ 修饰的 SBA-15 (mSBA-15)。

取一定量 mSBA-15 和 LiClO₄, 加入适量乙腈, 超声分散均匀后, 室温下搅拌 2 h, 在搅拌的条件下加入一定量 PEO, 继续搅拌 24 h 得到透明粘稠溶液。选用进样器吸取一定的浆液, 将其滴加到经丙酮超声清洗的铜箔上流延成膜, 用 4A 分子筛吸附溶剂约 48 h, 并转移至真空干燥箱中。于 50 °C 真空干燥 24 h 除去残留溶剂, 转移至充满 Ar 的手套箱中保存待用。所制备的复合聚合物电解质记为 PEO₁₀-LiClO₄/5% mSBA-15 (PEO/Li 为 10, W_{mSBA-15}/W_{PEO} 为 5%)。

2 结果与讨论

2.1 聚合物电解质膜的表面形貌

聚合物基底与无机填料之间的相容性对复合聚合物电解质的各种性质 (机械性质, 热性质, 离子电导率及其与 Li 电

收稿日期: 2005-12-08, 修订日期: 2006-03-16

基金项目: 国家“973”项目 (2002CB211804) 和国家自然科学基金项目 (20433040, 20573085, 20673091) 资助

作者简介: 许金梅, 1979 年生, 厦门大学硕士研究生 * 通讯联系人 e-mail: yxjiang@xmu.edu.cn

极的界面性质) 有重要影响。图 1(a) 和图 1(b) 分别为 $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4$ 膜和 $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4/5\% \text{ }^m\text{SBA-15}$ 聚合物电解质膜的 SEM 形貌图。可以看出 $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4$ 膜中存在丝绸状的褶皱, 表明其结晶度很高。当加入一定量的无机填料, 没有出现 $^m\text{SBA-15}$ 团聚的现象, 并且丝绸状的褶皱明显减

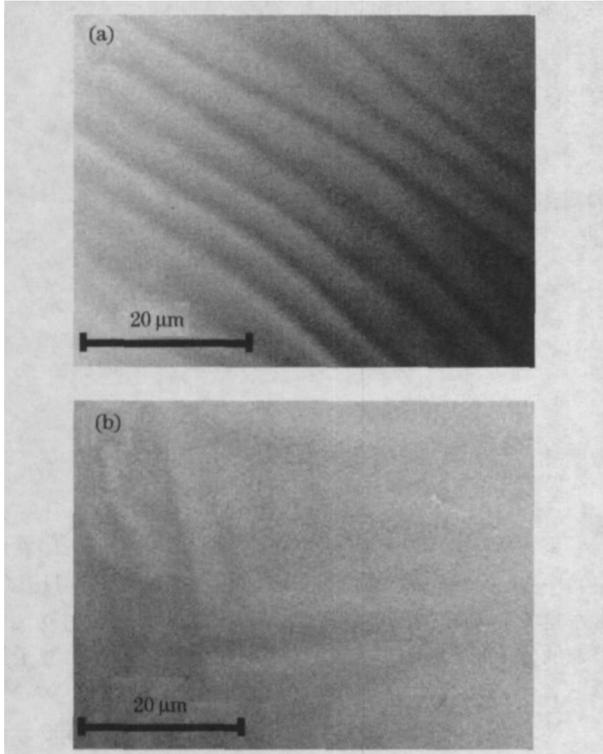


Fig 1 SEM images of pure PEO-LiClO_4 film (a), $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4/5\% \text{ }^m\text{SBA-15}$ (b)

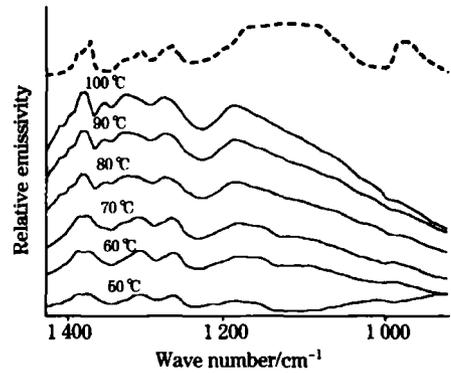


Fig 2 Temperature dependence of emission FTIR spectra of $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4$, the dot line is transmission spectrum at room temperature

少, 显示在 $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4$ 膜中掺杂 $^m\text{SBA-15}$, 二者相容性良好, 且 $^m\text{SBA-15}$ 的加入能够明显降低 PEO 基底的结晶度。

2.2 聚合物电解质的离子电导率及结晶状态与温度的相关系

表 1 为 $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4$ 和 $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4/5\% \text{ }^m\text{SBA-15}$ 聚合物电解质膜离子电导率随温度的变化。可以看到掺杂 $^m\text{SBA-15}$ 后, 在 PEO 熔点 ($\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$) 以下的各个温度点, 聚合物电解质的电导率都得到了不同程度的提高, 然而在其熔点以上掺杂和未掺杂的 $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4$ 聚合物电解质离子电导率相近。

为进一步解释掺杂 $^m\text{SBA-15}$ 后的聚合物电解质导电性增加的机制, 用发射 FTIR 光谱技术研究 PEO 在不同温度下结构的变化。图 2 是 PEO-LiClO_4 聚合物膜的红外透射和发射光谱图, 其中的透射光谱峰归属见表 2^[7]。

Table 1 Temperature dependence of ionic conductivity of $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4$ and $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4/5\% \text{ }^m\text{SBA-15}$ composite polymer electrolyte

温度/ $^\circ\text{C}$		30	40	50	60	70	80	90
电导率/ $10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4$	0.02	0.18	1.35	6.68	14.40	34.40	62.20
	$\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4/5\% \text{ }^m\text{SBA-15}$	0.38	0.60	4.20	9.00	19.21	38.44	58.76

Table 2 Frequencies observed and assignment of IR peaks of PEO in transmission spectra

波数/ cm^{-1}				
			1144	
	1343	1295	1107	954
	1360	1250	1062	
指认	$-\text{CH}_2-$ 弯曲振动	$-\text{CH}_2-$ 扭曲振动	C-O-C 伸缩振动	$-\text{CH}_2-$ 对称、非对称摇摆振动

从图 2 PEO-LiClO_4 聚合物膜红外发射图中可以看到, 随着样品温度的升高, 表征聚合物 PEO 结晶特征的峰形和峰强度均发生变化。但是, PEO 聚合物的各个特征峰的峰位与红外透射谱图一致。其中 $1144, 1107, 1062\text{ cm}^{-1}$ 处 C-O-C 伸缩振动三重峰, $1343, 1360\text{ cm}^{-1}$ 处 CH_2 弯曲振动的双重峰通常是用来确认结晶相 PEO 存在的依据^[7]。在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 三重峰和双重峰均转变为单峰, 表明聚合物膜中无定形相增多^[7]。当 PEO 大部分处于无定形态时, 锂离子的传输变得更容易, 电导率相应提高。这与表 1 中的实验结果

相一致。

根据电化学实验结果, 当无机填料的含量达到 5% 时室温电导率最高(另文)。图 3 是 $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4/5\% \text{ }^m\text{SBA-15}$ 复合聚合物电解质的发射 FTIR 光谱图。从图中可以看到, 从 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 开始, 1343 和 1360 cm^{-1} 处 CH_2 的弯曲振动一直是单峰形式存在, 而 $1144, 1107$ 和 1062 cm^{-1} 处的三重峰 (C-O-C 伸缩振动) 也非常弱。说明在低于 PEO 结晶温度时, CPE 中已经存在大量的无定形相, 此时, Li^+ 传输阻力已经变小, 电导率相应提高。这一结果解释了表 1 中关于

掺杂样品在熔点温度 70 °C 以下离子电导率显著增强的实验结果。由此可以认为, 5% mSBA-15 的加入, 降低了 PEO 的

结晶度, 使得 PEO₁₀-LiClO₄/5% mSBA-15 复合聚合物电解质的离子电导率显著提高。

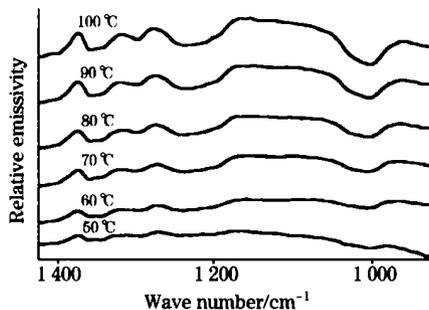


Fig 3 The temperature dependence of emission FTIR spectra of PEO₁₀-LiClO₄/5% mSBA-15

3 结 论

本研究工作以甲基修饰的 SBA-15 为填料制备固态聚合物电解质, 用发射红外光谱研究了其导电增强机制, 研究结果表明, 在 PEO 结晶温度 (~ 70 °C) 以下, 5% mSBA-15 与 PEO 具有良好的相容性, 它的加入大大地降低了 PEO 基地的结晶度, 是离子电导率得到提高的主要原因。本文的研究结果表明, 发射 FTIR 光谱技术是研究 CPE 导电增强机制的一种十分有效的手段, 可为合理解释 CPE 离子导电机制提供可靠的信息。

参 考 文 献

- [1] YU Ming-xin, SHI Qiao, ZHOU Xiao(于明昕, 石 桥, 周 啸). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (1): 38.
- [2] XI Jing-yu, QIU Xi-ping, MA Xiao-mei, et al. Solid State Ionics, 2005, 176: 1249.
- [3] Kao H M, Tsai Y Y, Chao S W. Solid State Ionics, 2005, 176: 1261.
- [4] YANG Shu-ting, CHEN Hong-jun, DONG Hong-yu, et al(杨书廷, 陈红军, 董红玉). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(4): 434.
- [5] WU Ji-guang(吴谨光). The Technique and Application of Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy(近代傅里叶变换红外光谱技术及应用). Beijing: Science and Technology Document Press(北京: 科学技术文献出版社), 1994. 410.
- [6] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q H et al. Science, 1998, 279 (23): 548.
- [7] Wiczeorek W, Raducha D, Zalewska A, et al. J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 8725.

Ion-Conducting Mechanism of Composite Polymer Electrolyte: An Emission FTIR Spectroscopy Study

XU Jin-mei, JIANG Yan-xia*, ZHUANG Quan-chao, ZENG Dong-mei, SUN Shi-gang

State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

Abstract Solvent-free, composite electrolytes based on poly(ethylene oxide) (PEO) were prepared by using mesoporous silica SBA-15 with surface modification of (trimethylchlorosilane) as the filler. The samples were explored by emission FTIR spectroscopy at elevated temperatures. The results of emission FTIR spectra illustrated the dependence of crystalline PEO phase on temperature. On the basis of electrochemistry, SEM, and emission FTIR studies, the effect of inorganic filler on the ionic conductivity was analyzed, and a conclusion concerning the ion-conducting mechanism of composite polymer electrolyte was drawn. The exploratory experiments demonstrated that the emission FTIR spectroscopy is an important method to be applied in the study of lithium batteries.

Keywords Infrared emission spectra; Composite polymer electrolyte; Crystalline phase

(Received Dec. 8, 2005; accepted Mar. 16, 2006)

* Corresponding author