

PEI - PEO 基全固态电解质的性能

高 农¹, 陈志刚¹, 王淑堂², 隋旭磊², 顾大明²

(1. 黑龙江工程学院 电子工程系, 150050 哈尔滨; 2. 哈尔滨工业大学
理学院, 150001 哈尔滨, gudaming@126.com)

摘 要: 聚氧乙烯(PEO)基全固态复合电解质可作为高能全固态锂电池的电解质膜材料. 采用溶液浇铸法, 以 PEO 为基质, LiClO_4 为锂盐, 聚乙烯亚胺(PEI)和柠檬酸(CA)及无机纳米粉体(NCA)做性能改进剂, 制备 PEI - PEO - LiClO_4 - CA - NCA 全固态复合聚合物电解质(SCPE)膜, 对其进行 X 射线衍射(XRD)表征和交流阻抗(EIS)测试. 结果表明, PEI 和 NCA 等的加入降低了 PEO 的结晶度, 大大提高材料的室温电导率. 所制备的 SCPE 膜的室温(25 °C)电导率达 $5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 具有很好的力学强度和柔韧性.

关键词: 聚合物电解质; PEO; PEI; 电导率

中图分类号: TQ314.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367 - 6234(2011)04 - 0145 - 04

Research on PEI - PEO based solid state polymer electrolyte

GAO Nong¹, CHEN Zhi-gang¹, WANG Shu-tang², SUI Xu-lei², GU Da-ming²

(1. Department of Electronic Engineering, Heilongjiang Institute of Technology, 150050 Harbin, China; 2. School of Science, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China, gudaming@126.com)

Abstract: Polyethylene oxide (PEO)-based solid composite polymer electrolyte (SCPE) may be used as electrolyte material in high energy density all solid lithium batteries. The SCPE films made from PEI - PEO - LiClO_4 - CA - NCA were prepared using a solution casting method when PEO was used as matrix, LiClO_4 as Li^+ donor, polyethylene imine (PEI), citric acid (CA), inorganic nano-powder(NCA), were used as properties improver. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD) and the electrochemical impedance spectra (EIS) of the SCPE had been measured. The results show that the additives decrease the crystallinity of the SCPE films, improve the conductivity of the PEO-based SCPE. The conductivity of the SCPE reached $5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C), while retaining a good mechanical strength and flexibility.

Key words: polymer electrolyte; PEO; PEI; conductivity

固态复合聚合物电解质(SCPE)因具有诸多优点(如柔韧性好、可薄层化、用其制备的电池无泄漏、自放电率低等)有替代二次电池液态电解质的应用前景,而且在燃料电池、超级电容器、敏感元件和多种手提电子装置中有潜在应用^[1]. 在 SCPE 膜中, Li^+ 主要依靠高分子的链段运动进行传递,而 Li^+ 在无定形区的传输速率比结晶区高 2 ~ 3 个数量级^[2]. 室温下,聚氧乙烯(PEO)主要以

晶相结构存在,所以,单纯的 PEO/锂盐体系室温电导率一般较低($10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ S/cm}$). 为提高 PEO 基聚合物电解质的电导率,可通过基质改性,或加入无机填料及增塑剂以提高 SCPE 中无定形相的比例,使聚合物链段的运动更加活跃,提高离子传输能力. G. Derrien 等^[3]在 PEO 基 SPE 膜中加入多孔硫酸氧锆(Zr-O-SO_4),提高了室温电导率和离子迁移数. H. M. J. C. Pitawala 等^[4]在 PEO - LiTf (氟甲基磺酸锂)膜中加入纳米 Al_2O_3 和增塑剂[乙烯基碳酸酯(EC)],其电导率达 $1.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$. S. Ramesh 等^[5]在 PEO 复合电解质膜中加入 PVC,改善了 SPE 膜的力学性能. Zhang

收稿日期: 2009 - 12 - 25.

基金项目: 哈尔滨市学科带头人基金项目(2007RFXXG014);
黑龙江省教育厅科技项目(11531300).

作者简介: 高 农(1957—),女,副教授;
顾大明(1956—),男,教授,博士生导师.

等^[6]将纳米 SiO_2 加入到 $\text{PEO} - \text{LiClO}_4$ 体系中,使其电导率达 $1.1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (40°C); Pandey 等^[7]将纳米 SiO_2 加到 $\text{PEO} - \text{NH}_4\text{HSO}_4$ 体系,并采用热压合成方法,得到 $2.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的室温离子电导率. Linfeng Hu^[8] 和 Yan - Jie Wang 等^[9]分别用含锂化合物 LiAlO_2 和 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 作添加剂,制备 PEO 基 SCPE 膜,室温电导率分别达 $2.3 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25°C) 和 $8.0 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (室温). Wang 等^[10]用聚硅氧烷与 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 复合制备了性能优良的聚合物电解质.

本文采用溶液浇铸法,用 $\text{PEO} - \text{PEI}$ (聚氧乙烷 - 聚乙炔亚胺) 共混物作为基体,纳米锂镍钴铝复合氧化物 (NCA) 为无机添加剂,柠檬酸 (CA) 为辅助添加剂,高氯酸锂 (LiClO_4) 作为锂盐,制备了全固态复合聚合物电解质膜材料.

1 实验

1.1 SCPE 膜的制备

将 PEO (相对分子质量 $M_w \sim 600\,000$)、 PEI (相对分子质量 $M_w \sim 10\,000$)、 $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 NCA 分别真空干燥,以乙腈为溶剂,先后分时段加入柠檬酸、 $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 PEI 、 PEO , 常温超声、磁力搅拌、分散均匀后,用溶液浇铸法成膜,在真空下干燥、除去溶剂,得到 SCPE 膜材料样品 (厚度在 $180 \sim 200 \mu\text{m}$).

1.2 样品的测试

对样品进行了 XRD 测试 ($\text{D}/\text{max} - \gamma\beta$ 型 X 射线衍射仪,日本理学电机公司)、电化学性能测试 (CHI650D 电化学测量仪,上海辰华仪器公司).

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

所制备的 4 种 SPE 膜材料的 XRD 测试结果如图 1 所示.

对比图 1 中 4 个图谱可以看出:纯 PEO 膜材料衍射峰的强度较高,表明具有较高的结晶度,不利于 Li^+ 离子的传输;在基质中加入 PEI (引入胺基后),各衍射峰的强度均有所减小,说明体系中无定形相的比例增加;对比 b、c 的 XRD 谱图可知,加入 LiClO_4 后各衍射峰进一步减小,且没有其他衍射峰出现,这说明 LiClO_4 不是以晶态的形式出现在体系中;值得注意的是,当加入 NCA 和 CA 后,极大地降低体系各衍射峰的强度,主要衍射峰均基本消失,新出现的衍射峰的强度非常小,说明体系的结晶度非常小,以无定形相为主.

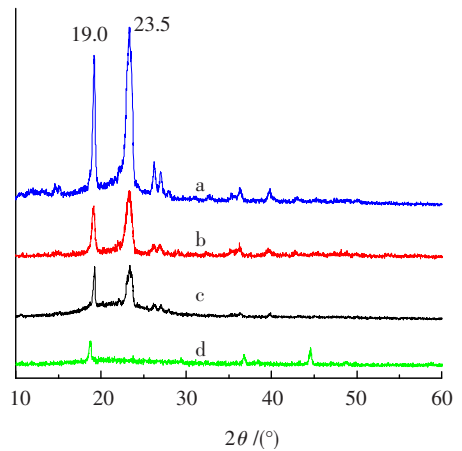


图 1 膜材料的 XRD 图谱
a—纯 PEO ; b— $(\text{PEI})_{0.2} - (\text{PEO})_8$; c— $(\text{PEI})_{0.2} - (\text{PEO})_8 - \text{LiClO}_4$; d— $(\text{PEI})_{0.2} - (\text{PEO})_8 - \text{LiClO}_4 - \text{CA} - \text{NCA}$.

图 1 膜材料的 XRD 图谱

2.2 电化学稳定窗口测量

“ $\text{PEI}_{0.2} - \text{PEO}_8 - \text{LiClO}_4$ ” 和 “ $\text{PEI}_{0.2} - \text{PEO}_8 - \text{LiClO}_4 - \text{CA} - \text{NCA}$ ” 体系 SCPE 膜的电化学稳定窗口测试结果如图 2 所示. 可以看出, 添加了 CA 和 NCA 后的 SPE 膜具有较宽的化学稳定窗口, 可达 5 V , 可以满足作为聚合物电解质的电化学稳定窗口的要求.

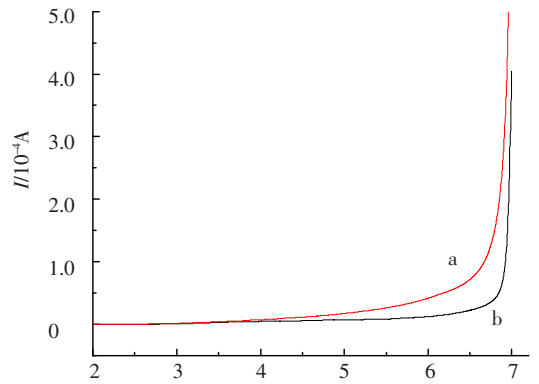


图 2 膜材料的电化学窗口
a— $(\text{PEI})_{0.2} - (\text{PEO})_8 - \text{LiClO}_4$; b— $(\text{PEI})_{0.2} - (\text{PEO})_8 - \text{LiClO}_4 - \text{CA} - \text{NCA}$.

图 2 膜材料的电化学窗口

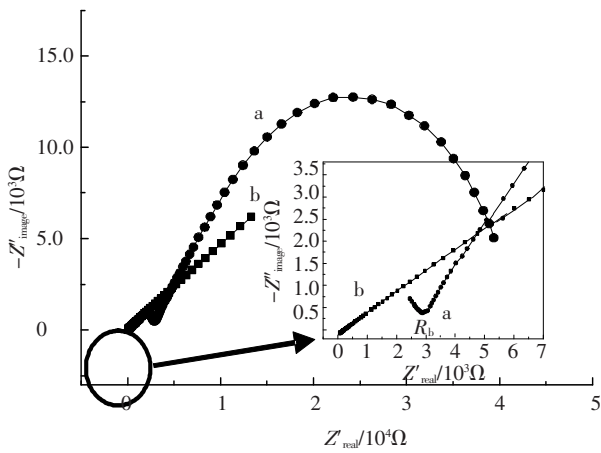
2.3 交流阻抗分析

测试两种膜材料 ($\text{PEI})_{0.2} - (\text{PEO})_8 - \text{LiClO}_4$ 、 $(\text{PEI})_{0.2} - (\text{PEO})_8 - \text{LiClO}_4 - \text{CA} - \text{NCA}$ 的室温交流阻抗谱, 结果如图 3 所示. 由 a 曲线可以看出, 交流阻抗图谱在低频区显示为一个“ \checkmark ”型, 与横坐标相交于 $3 \times 10^3 \Omega$, 而在高频区表现为一个半圆形; 而 b 曲线表现为高频区的半圆形曲线消失, 只能观察到位于低频区的直线. 由图 3 可以看出, 添加 CA 和 NCA 后, 膜材料的阻抗明显减小.

2.4 电导率测试

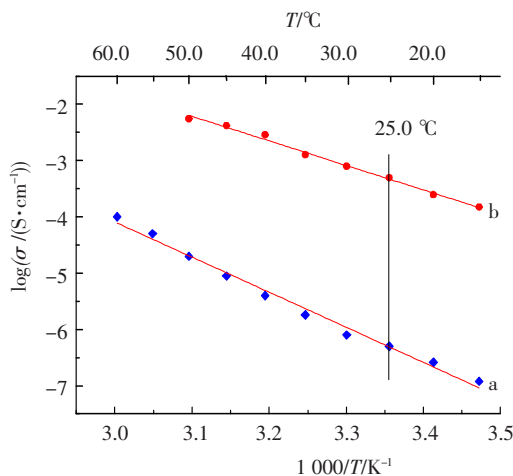
图 4 是聚合物电解质中加入“ NCA 和 CA ”前、后电导率随温度变化的曲线. 可以看出, PEO

-LiClO₄ 的 SCPE 膜的室温 (25 °C) 导电率只有 10⁻⁷ S · cm⁻¹ 数量级;而 PEO - PEI - LiClO₄ - CA - NCA 体系的电导率 (25 °C) 达 5 × 10⁻⁴ S · cm⁻¹.



a—(PEI)_{0.2} - (PEO)₈ - LiClO₄; b—(PEI)_{0.2} - (PEO)₈ - LiClO₄ - CA - NCA.

图3 SCPE膜材料的流阻抗谱图



σ 为电导率, T 为绝对温标. a—PEO - LiClO₄; b—PEO - PEI - LiClO₄ - CA - NCA (5%, 质量分数).

图4 SCPE膜的温度-电导率曲线

图4中的曲线(基本为直线)符合 Arrhenius 公式,可以计算出各体系的活化能 *E_a*, 结果见表1. 可以看出,加入 PEI、NCA 和 CA 等添加剂后,降低了 SCPE 体系的活化能,这有利于锂离子的传输.

表1 各体系的活化能

体系	PEO - LiClO ₄	PEO - LiClO ₄ - LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂
<i>E_a</i> / eV	1.278	0.867

2.5 CSPE 的导电增强机理探讨

通常认为,聚合物电解质的离子电导率可由公式 $\sigma = \sum n_i Z_i \mu_i$ 决定,其中 *n_i* 为载流子数目

(对于锂离子电池来说,载流子主要是指 Li⁺), *Z_i* 为电荷量, μ_i 为载流子迁移速率. 从公式可知,可以通过增加载流子数目和提高载流子迁移能力来实现电导率的提高.

所制备的 SCPE 膜中烷氧基“—CH₂—CH₂—O—”为 Lewis 碱,可以与 Lewis 酸 (Li⁺) 发生配位作用,将锂盐 Li⁺ X⁻ “溶解”. SCPE 膜中 Li⁺ 主要是依靠 PEO 的链段运动实现迁移的,在 Li⁺ 的迁移过程中,烷氧基对 Li⁺ 的强烈吸引、配位作用又降低了载流子的迁移速率. PEI 的主链单体结构“—CH₂—CH₂—N—”与 PEO 的类似. 但是相比之下“—N—”对 Li⁺ 的吸引、配位能力小于“—O—”,为减小基质对载流子的引力,在 PEO 基质中掺入 PEI,降低了基质对载流子 (Li⁺) 的吸引、配位作用,可以提高载流子的迁移速率. 值得注意的是,需要在保证锂盐可以充分“溶解”在基质的前提下,加入其他基质改性剂,如 PEI 等.

载流子 Li⁺ 的迁移主要非晶区进行,加入到体系中的 NCA 可分散在聚合物链段之间,有效地阻止高分子规整排列,使其呈高度的无定形态,降低体系的结晶度 (XRD 分析也得到一致的结论),提高链段运动能力,提高离子的传输能力,提高载流子迁移速率 μ_i . NCA 还可以将锂盐吸附到刚性无机粉体晶体结构、空隙和缺陷中,使电解质盐具有高的离解度和快速运动能力,使体系载流子数目 *n_i* 和载流子迁移速率 μ_i 都有所提高. NCA 可以作为 Lewis 酸与锂盐中负离子 (ClO₄⁻) 及聚合物中电负性大的 X (X = N、O) 等 Lewis 碱发生相互作用,减弱 Li⁺ - X⁻ 的相互作用,减少 Li⁺ - X⁻ 离子对数,增加自由载流子数目 *n_i*,使锂离子更容易传输,从而增大了锂离子的电导率. 此外, NCA 是含锂化合物,本身也可以在体系中进行解离,提高体系中载流子 (Li⁺) 的数目 *n_i*,有利于离子电导率的提高. CA 的加入可以增加无机粉体 (NCA) 在基质中的分散度,提高材料的综合性能.

3 结论

1) PEO - PEI - LiClO₄ - CA - NCA 聚合物电解质的电导率达 5 × 10⁻⁴ S/cm (25 °C), 电化学窗口为 5 V.

2) NCA 的加入提高了 PEO 的非晶相比例,降低了体系的活化能,提高了材料的室温电导率,同时保持了 SCPE 膜的力学性能.

参考文献:

[1] KUILA T, ACHARYA H, SRIVASTAVA S K, et al.

Enhancing the ionic conductivity of PEO based plasticized composite polymer electrolyte by LaMnO_3 nanofiller [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2007, 137 (1/3): 217 - 224.

[2] BERTHIER C, GORECKI W, MINIER M, *et al.* Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts - poly (ethylene oxide) adducts [J]. *Solid State Ionics*, 1983, 11(1): 91 - 95.

[3] DERRIEN G, HASSOUN J, SACCHETTI S, *et al.* Nanocomposite PEO - based polymer electrolyte using a highly porous, super acid zirconia filler [J]. *Solid State Ionics*, 2009, 180(23/25): 1267 - 1271.

[4] PITAWALA H M J C, DISSANAYAKE M A K L, SENEVIRATNE V A. Combined effect of Al_2O_3 nano - fillers and EC plasticizer on ionic conductivity enhancement in the solid polymer electrolyte (PEO)₉LiTf [J]. *Solid State Ionics*, 2007, 178 (13/14): 885 - 888.

[5] RAMESH S, WINIE T, AROF A K. Investigation of mechanical properties of polyvinyl chloride - polyethylene oxide (PVC - PEO) based polymer electrolytes for lithium polymer cells [J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43 (5): 1963 - 1968.

[6] ZHANG H J, MAITRA P, WUNDER S L. Preparation

and characterization of composite electrolytes based on PEO(375) - grafted fumed silica [J]. *Solid State Ionics*, 2008, 178(39/40): 1975 - 1983.

[7] PANDEY G P, HASHMI S A, AGRAWAL R C. Hot - press synthesized polyethylene oxide based proton conducting nanocomposite polymer electrolyte dispersed with SiO_2 nanoparticles [J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179 (15/16): 543 - 549.

[8] HU L F, TANG Z L, ZHANG Z T. New composite polymer electrolyte comprising mesoporous lithium aluminate nanosheets and PEO/ LiClO_4 [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 166(1): 226 - 232.

[9] WANG Y J, PAN Y, KIM D. Conductivity studies on ceramic $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ - filled PEO - based solid composite polymer electrolytes [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(1): 690 - 701.

[10] WANG F M, HU C C, LO S C, *et al.* The investigation of electrochemical properties and ionic motion of functionalized copolymer electrolytes based on polysiloxane [J]. *Solid State Ionics*, 2009, 180(4/5): 405 - 411.

(编辑 刘 彤)

(上接第 144 页)

表 6 方案 2 几何非线性稳定安全系数

张拉序号	整体稳定安全系数
1	36.57
2	37.76
3	40.89
4	42.23
5	41.95
6	43.21
7	44.56

4 结 论

1) 根据拱肋的压屈理论, 理想条件下, 线性分析结果比非线性分析结果保守, 但在工程实际应该采用非线性分析结果作为方案比选参考.

2) 特征值屈曲分析结果表明, 两种张拉方案的最终结构稳定系数是一样的, 但是张拉前几根吊杆时稳定系数相差很大, 第 1 种方案最小为

30.08, 第 2 种方案最小为 45.73.

3) 考虑了 $P - \Delta$ 效应和大变形效应之后, 两种方案的各阶段稳定系数都明显变小, 但最小的稳定系数仍远大于 4, 可以保证安全. 实际中建议选用方案 2 以保证较大的整体稳定安全系数.

参 考 文 献:

[1] 李国豪. 桥梁结构稳定与振动 [M]. 北京: 中国铁道出版社, 1996: 142 - 181.

[2] 王元清, 姜波, 石永久, 等. 大跨度钢管混凝土拱桥施工稳定性分析 [J]. *铁道科学与工程学报*, 2006, 13 (15): 1 - 5.

[3] 赵雷. 龙潭河大桥施工阶段非线性稳定分析 [J]. *中南公路工程*, 2000, 25(3): 35 - 37.

[4] 葛俊颖, 王立友. 基于 ANSYS 的桥梁结构分析 [M]. 北京: 中国铁道出版社, 2007: 121 - 128.

[5] 王新敏. ANSYS 工程结构数值分析 [M]. 北京: 人民交通出版社, 2007: 410 - 463.

(编辑 刘 彤)