复合材料学报 第23卷 第5期 10月 2006年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 23 No. 5 October 2006

文章编号: 1000-3851(2006)05-0075-04

原位复合法制备 $TiO_2/(PEO)_8LiClO_4$ 聚合物电解质

戴潇燕, 潘春跃*, 冯 庆, 巢 猛
(中南大学 化学化工学院 功能有机高分子研究所, 长沙 410083)

摘 要: 以聚氧化乙烯/高氯酸锂络合物($(PEO)_8LiClO_4$)为基体, 通过钛酸四丁酯的水解缩合反应在基体中原位生成 TiO_2粒子, 制备了 $TiO_2/(PEO)_8LiClO_4$复合聚合物电解质膜。采用 SEM、DSC 和交流阻抗方法分别研究了电解质膜的表面形貌、热性能和离子导电性能。结果表明, 原位生成的 TiO_2粒子均匀分散于 PEO 基体中。复合 TiO_2后电解质膜的玻璃化转变温度和结晶度降低。电解质膜的离子导电行为满足 Arrhenius 方程, 并在 5% TiO_2含量时体系的电导率出现最大值 5.5×10^{-5} S/cm (20 ℃)。以此膜为电解质组装的全固态聚合物锂电池放电时电压平稳, 20 次循环后放电容量保持在 107 mAh/g。

关键词: 聚合物电解质; 聚氧化乙烯(PEO); TiO_2; 原位复合; 电导率
中图分类号: TB332 **文献标识码**: A

$TiO_2/(PEO)_8LiClO_4$ composite polymer electrolytes prepared by in-situ method

DAI Xiaoyan, PAN Chunyue*, FENG Qing, CHAO Meng
(Institute of Chemistry and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: $TiO_2/(PEO)_8LiClO_4$ composite polymer electrolyte films were prepared by a solution cast method. TiO_2 particles were *in-situ* formed in $(PEO)_8LiClO_4$ matrix by simply mixing PEO, $LiClO_4$ and tetrabutyl titanate and then drying. The morphology, thermal performance and conductivity of the films were studied using SEM, DSC and electrical impedance spectroscopy, respectively. The results show that the *in-situ* formed TiO_2 particles are found uniformly dispersed in PEO matrix. The glass transition temperature and crystallinity of the films are lowered due to the presence of TiO_2. The conductive behaviour of the films follows an Arrhenius type relation. A maximal conductivity 5.5×10^{-5} S/cm at 20 ℃ of the $TiO_2/(PEO)_8LiClO_4$ film was obtained at 5% mass fraction of TiO_2. The polymer lithium ion battery with the electrolyte films exhibits stable discharge voltage. The discharge specific capacity could still retain 107 mAh/g after 20 cycles.

Keywords: polymer electrolyte; polyethylene oxide (PEO); TiO_2; *in-situ* composites; conductivity

将无机粒子添加到固态聚合物电解质(SPE)中可以提高电解质膜的离子电导率、机械强度以及与锂电极的界面稳定性等[1-3]。目前, 这类电解质膜的制备主要还是采用将聚合物基体、无机粒子和锂盐在溶剂中搅拌机械混合, 然后通过溶液浇铸成膜的方法[4,5]。由于无机纳米粒子表面能高, 易聚集成团, 且表面亲水疏油, 在有机介质中难于分散均匀[6,7], 从而降低了其对聚合物电解质的改性效果。近年来, 在制备高性能聚合物基复合材料领域, 原位复合法受到研究者的广泛关注。所谓原位复合法是指利用某种前驱体的化学反应在聚合物基体中直接生成无机粒子的方法。采用原位复合法能够获得好的无机单元弥散相的复合材料, 显著提高复合材料的相关性能。将原位复合法应用于聚合物电解质的制备还少有报道[7]。

本文作者以聚氧化乙烯/高氯酸锂络合物($(PEO)_8LiClO_4$)为基体, 通过钛酸四丁酯的水解缩合反应在基体中原位生成 TiO_2 粒子。制备了 $TiO_2/(PEO)_8LiClO_4$ 复合聚合物电解质膜, 研究了膜的表面形貌、热性能及离子导电性, 并初步考察了以此膜为电解质组装的锂电池的性能。

收稿日期: 2005-11-09; **收修改稿日期**: 2006-02-27
通讯作者: 潘春跃, 博士, 教授, 研究方向: 应用电化学和功能高分子材料 E-mail: panchunyue@sina.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1　实　验

1.1　主要原料

聚环氧乙烷(PEO)：数均分子量 $M_w = 0.6 \times 10^6$，Aldrich 公司。$LiClO_4$：分析纯，天津化学试剂研究所。两种原料分别于 50 ℃、120 ℃真空干燥 24 h 后使用。乙腈：纯度 99.5 %，上海化学试剂厂。钛酸四丁酯：分析纯，广东陇西化工厂。

1.2　TiO_2/(PEO)$_8$LiClO$_4$ 电解质膜的制备

将 PEO、$LiClO_4$溶于乙腈，室温下搅拌 3 h 配制成 PEO 质量分数为 5 %的溶液，向溶液中缓慢滴加钛酸四丁酯，滴加完毕后继续搅拌 3 h，得到白色粘稠液体，将粘液倒入聚四氟乙烯模具，干燥环境中自然挥发溶剂，再于 50 ℃真空干燥 48 h 除去残留溶剂即制得 TiO_2/(PEO)$_8$LiClO$_4$ 复合聚合物电解质膜。样品中 EO/Li 物质的量比为 8∶1，TiO_2 的添加量为假定钛酸四丁酯完全转变成 TiO_2 后在(PEO)$_8$LiClO$_4$ 基体中的质量分数。

1.3　复合聚合物电解质膜的测试

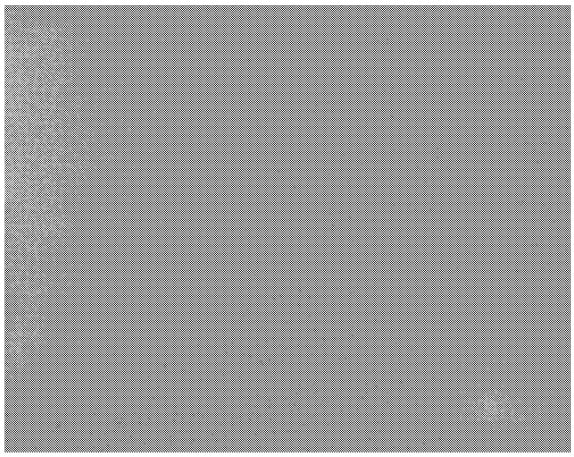
DSC 测试采用美国 TA 公司的 DSCQ-10 测试仪，在氮气气氛下进行，温度范围 - 60～100 ℃，扫描速率 10 ℃/min；SEM 测试在 KYKY-2800 型扫描电镜仪上进行，测试前经过喷金处理，扫描电压为 20 kV；离子电导率采用交流阻抗法在 CHI660 型电化学工作站上进行测试，将电解质膜夹在不锈钢阻塞电极之间组装成密封良好的测试体系，频率范围为 1～10 MHz，根据交流阻抗谱图得到复合电解质膜的本体电阻，再计算电导率。

2　结果与讨论

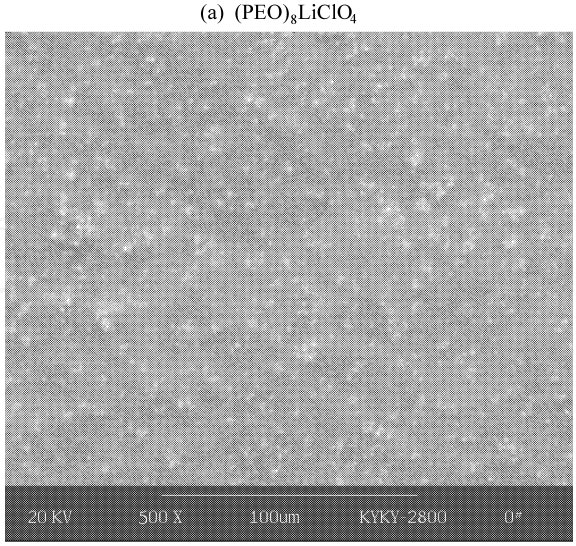
2.1　电解质膜的表面形貌

图 1 是(PEO)$_8$LiClO$_4$ 和(PEO)$_8$LiClO$_4$-5 % TiO_2 两种电解质膜的扫描电镜照片。

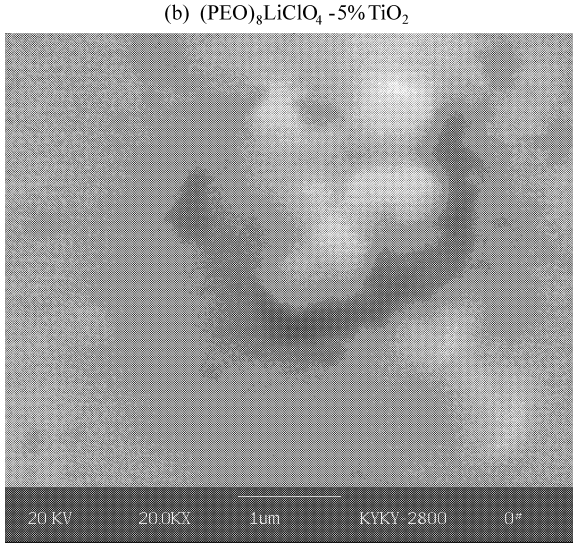
由图 1(a)可见，(PEO)$_8$LiClO$_4$ 电解质膜表面平整，没有裂纹和气孔。图 1(b)为 (PEO)$_8$LiClO$_4$-TiO_2 电解质膜在放大倍数 500 下的电镜照片，可以看出，原位生成的 TiO_2 粒子均匀分散于 PEO 基体中。图 1(c) 是局部放大 20000 的电镜照片，可以观察到，TiO_2 粒子在电解质膜中以聚集体形式存在，单个粒子粒径大约为 400 nm。



(a) (PEO)$_8$LiClO$_4$



(b) (PEO)$_8$LiClO$_4$ -5% TiO_2



(c) (PEO)$_8$LiClO$_4$ -5% TiO_2

图 1　电解质膜的 SEM 图

Fig. 1　SEM images of composite polymer electrolyte films

2.2　热分析

图 2 为(PEO)$_8$LiClO$_4$ 和(PEO)$_8$LiClO$_4$-5 % TiO_2聚合物电解质的 DSC 曲线。

由图 2 所示，DSC 曲线在低温部分有一个明显的转变，这是聚合物电解质的玻璃化转变温度 T_g，曲线中的吸热峰是聚合物电解质中 PEO 的结晶熔

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

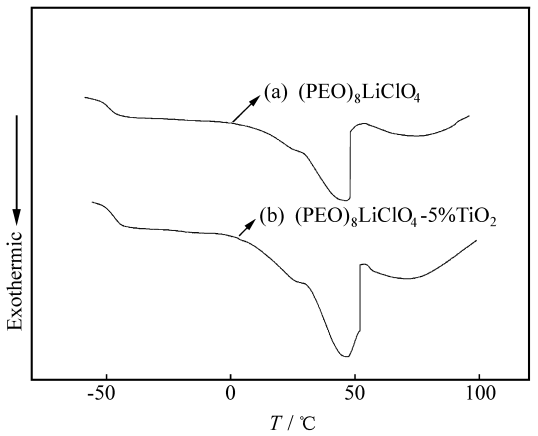


图 2　聚合物电解质的 DSC 曲线

Fig. 2　DSC thermograms of composite polymer electrolyte films

融峰。由 DSC 分析得到的不同 TiO_2 含量下聚合物电解质的热力学数据列于表 1 中。

表 1　$TiO_2/(PEO)_8LiClO_4$ 复合聚合物电解质的热力学数据

Table 1　The thermodynamic properties of $TiO_2/(PEO)_8LiClO_4$ composite polymer electrolyte

Mass fraction of TiO_2/ %	Glass point T_g/ ℃	Melting point T_m/ ℃	Melting enthalpy ΔH_m/ (J·g^{-1})	Crystallinity X_C/ %[a]
0	- 39.7	44.8	30.3	14.2
3	- 43.8	47.3	16.1	7.5
5	- 47.0	43.3	14.9	7.0
10	- 54.9	47.7	20.9	9.8
15	- 57.6	45.8	20.5	9.6

a —X_C values are calculated on the basis of ΔH_m^0 = 213.7 J·g^{-1} obtained when PEO is crystal entirely

由表 1 可知，随着 $(PEO)_8LiClO_4$ 体系中 TiO_2 含量的增加，聚合物电解质的 T_g 逐渐下降。一般说来，无机填料加入到聚合物中后会限制聚合物的链段运动，使其 T_g 增加，但在 $(PEO)_8LiClO_4$ 体系中，PEO 主要以结晶络合物和非晶络合物的形式存在，原位生成的 TiO_2 表面含有的羟基可以与 PEO 的醚氧基团产生氢键等相互作用[8]，削弱了醚氧基团与 Li^+ 的络合作用，使 PEO-Li^+-PEO 组成减少，增加了 PEO 链的柔性，从而使体系的 T_g 降低。另外，从表 1 可以看出，原位复合 TiO_2 后 PEO 的结晶度降低。T_g 的降低说明 PEO 链段的柔顺性增加，PEO 结晶度的降低说明复合电解质中无定形区域增加，这两者均应该有利于 Li^+ 在其中的快速移动。

2.3　离子导电性能

不同 TiO_2 含量的聚合物电解质膜电导率与温度的依赖关系见图 3。

由图 3 可知，以 lg σ 对 1000/ T 作图基本上是一条直线，表明体系的电导率与温度的依赖关系基本满足 Arrhenius 方程 $\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-E_a/RT]$。其中：$\sigma$ 是聚合物电解质的电导率；σ_0 是与载流子数目相关的指前因子；E_a 是 Li^+ 迁移的活化能。对

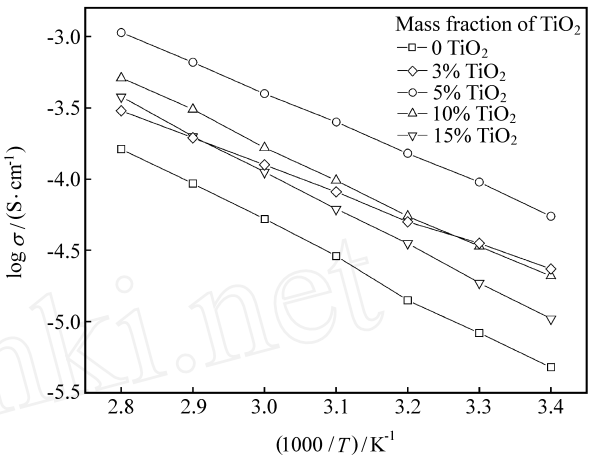


图 3　$TiO_2/(PEO)_8LiClO_4$ 的电导率与温度依赖关系曲线

Fig. 3　Dependence of the ionic conductivity on temperature for $TiO_2/(PEO)_8LiClO_4$ composite polymer electrolyte films

电导率与温度依赖关系曲线进行线性拟合，可得出各体系 Li^+ 迁移的活化能 E_a，结果见表 2。

表 2　$TiO_2/(PEO)_8LiClO_4$ 电解质体系 Li^+ 迁移活化能

Table 2　Activation energies of $TiO_2/(PEO)_8LiClO_4$ composite polymer electrolyte films

Mass fraction of TiO_2/ %	0	3	5	10	15
E_a/ (kJ·mol^{-1})	48.8	48.7	35.4	41.2	44.2

表 2 表明，添加 TiO_2 降低了聚合物电解质体系的 Li^+ 迁移活化能，Li^+ 的迁移速率增大，使电导率增大，这可以从 DSC 分析结果得到证明。TiO_2 的加入降低了聚合物电解质的 T_g 和结晶度，聚合物链段运动能力增强，Li^+ 迁移所要克服的能垒随之降低。另外，TiO_2 与聚合物电解质之间可能存在具有高导电性的界面层，但其作用机理还不是十分清楚[8,9]。

TiO_2 添加量对聚合物电解质体系电导率的影响见图 4。

从图 4 可以看出，随着 TiO_2 含量的增加，体系电导率先增大；当 TiO_2 含量为 5 %时，电导率达到最大值 5.5 ×10^{-5} S/cm (20 ℃)；TiO_2 含量继续

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

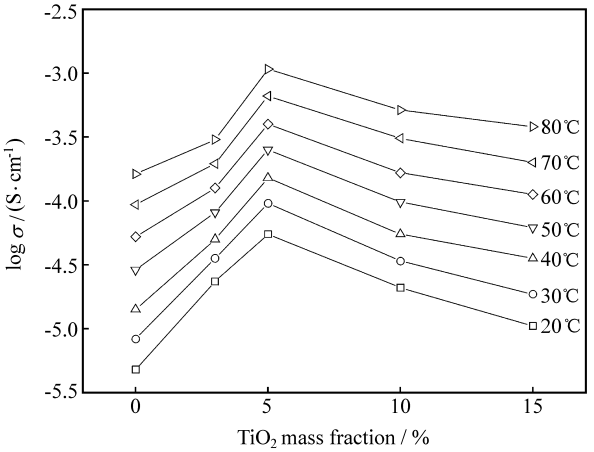


图 4　不同 TiO_2 含量下 TiO_2/ $(PEO)_8LiClO_4$ 的离子电导率

Fig. 4　Ionic conductivities of TiO_2/ $(PEO)_8LiClO_4$ composite polymer electrolyte films at different mass fractions of TiO_2

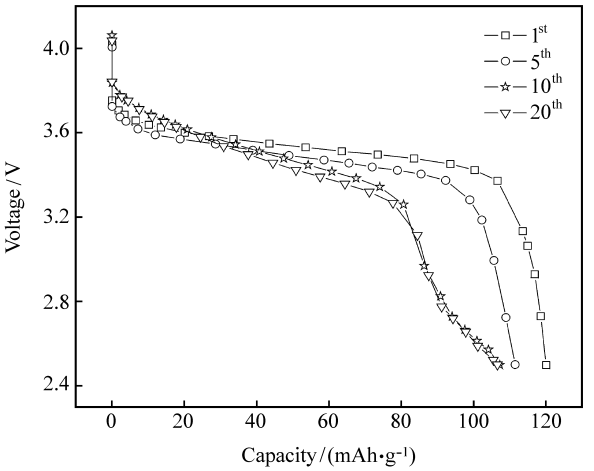


图 5　以 TiO_2/ $(PEO)_8LiClO_4$ 为电解质膜的全固态锂离子电池的放电曲线

Fig. 5　Discharge curves of lithium ion battery with TiO_2/ $(PEO)_8LiClO_4$ polymer electrolyte films

增加，电导率反而下降，这可能是因为添加的 TiO_2 粒子过多而难于分散，形成团簇，阻碍了载流子的迁移。

2.4　电池性能

为了考察所制聚合物电解质膜在锂离子电池中应用的可行性，组装了全固态聚合物锂离子电池。电池的正极活性物质为钴酸锂(单位面积活性物质的质量为 0.01 g·cm^{-2})，负极为锂片。电池的装配在充满氩气的手套箱中进行。对电池采用恒电流充放电循环，电流密度为 0.1 mA·cm^{-2}，测试温度为 60 ℃。图 5 给出了所制全固态聚合物锂离子电池前 20 次循环的放电曲线。由图 5 可见，所制的电池放电时电压稳定，在 3.6 V 左右有放电平台区。经过 20 次循环后，电池容量由最初的 120 mAh/g 下降到 107 mAh/g，容量衰减 10 %左右，这可能是聚合物电解质膜与锂电极界面间的钝化层厚度增加，导致界面电阻增大。

3　结　论

本文作者研究表明：原位复合法制备的 TiO_2/ $(PEO)_8LiClO_4$ 聚合物电解质中无机粒子分散均匀，电解质膜的玻璃化转变温度和结晶度与 $(PEO)_8LiClO_4$ 相比有所降低，离子电导率明显增大，当 TiO_2 含量为 5 %时，室温电导率达到最大值，为 5.5×10^{-5} S/cm。以此膜为电解质组装的全固态聚合物锂离子电池放电电压平稳，放电平台在 3.6 V 左右，经过 20 次循环后电池容量衰减 10 %，为 107 mAh/g。

参考文献：

[1] Park C H, Kim D W, Prakash J, et al. Electrochemical stability and conductivity enhancement of composite polymer electrolytes [J]. Solid State Ionics, 2003, 159(1/2): 111 - 119.

[2] Shin J H, Passerini S. Effect of fillers on the electrochemical and interfacial properties of PEO-$LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$ polymer electrolytes [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(9/10): 1605 - 1612.

[3] Chung S H, Wang Y, Persi L, et al. Enhancement of ion transport in polymer electrolytes by addition of nanoscale inorganic oxides [J]. J Power Sources, 2001, 97/98: 644 - 648.

[4] Singh T J, Bhat S V. Increased lithium-ion conductivity in $(PEG)_{46}LiClO_4$ solid polymer electrolyte with δ-Al_2O_3 nanoparticles [J]. J Power Sources, 2004, 129(2): 280 - 287.

[5] Kim K M, Park N G, Ryu K S, et al. Characterization of poly (vinylidenefluoride-co-hexafluoropropylene)-based polymer electrolyte filled with TiO_2 nanoparticles [J]. Polymer, 2002, 43(14): 3951 - 3957.

[6] Liu Y, Lee J Y, Hong L. *In situ* preparation of poly (ethylene oxide)-SiO_2 composite polymer electrolytes [J]. J Power Sources, 2004, 129(2): 303 - 311.

[7] 毌　伟，贾梦秋，陈建峰，等. 硅烷偶联剂对溶胶凝胶法纳米二氧化硅复合材料制备及应用的影响 [J]. 复合材料学报，2004, 21(2): 70 - 75.
Wu Wei, Jia Mengqiu, Chen Jianfeng, et al. Effect of silane coupling agent on the preparation and application of nano silicon dioxide composite material by sol-gel methode [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(2): 70 - 75.

[8] Bloise A C, Donoso J P, Magon C J, et al. NMR and conductivity study of PEO-based composite polymer electrolytes [J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(14/16): 2239 - 2246.

[9] Przyluski J, Siekierski M, Wieczorek W. Effective medium theory in studies of conductivity of polymeric electrolytes [J]. Electrochimica Acta, 1995, 40(13/14): 2101 - 2108.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net