

以 PEO 为基质的离子及质子导电聚合物电解质

赵旭 熊焕明 陈接胜*

(吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130023)

本文以 PEO-LiClO₄ 为基质, 在其中加入适量的纳米氧化锌及氧化锡, 制备 PEO-LiClO₄-ZnO 及 PEO-LiClO₄-SnO₂ 离子导电聚合物电解质膜, 测定了复合电解质膜的电导率, 并探讨了纳米粒子与 PEO 链的相互作用, 提出复合电解质膜的电导率提高的主要影响因素。本文还合成以 PEO 为基质的 PEO-12- 钨硅酸质子导电聚合物电解质膜, 讨论 12- 钨硅酸的加入对 PEO 的构型及 Keggin 离子的影响并分析 PEO-12- 钨硅酸复合膜的质子电导提高的主要原因。该复合膜质子电导率室温最高可达 $6.3 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

关键词: PEO 12- 钨硅酸 纳米氧化锌 纳米二氧化锡 电解质
分类号: O614 O633.11

固体聚合物电解质在高效锂电池及燃料电池中具有广阔的应用前景^[1,2]。PEO(polyethylene oxide) 作为一种聚合物主体, 具有较高的化学稳定性并可大量溶解无机盐从而获得较高的电导率。以 PEO 为基质的聚合物电解质膜还具有优秀的机械性能: 可变形性、可伸缩性、易加工性等^[3,4]。PEO-LiClO₄ 复合物作为一种固体聚合物电解质, 可望代替目前普遍应用在锂电池中的液体电解质, 然而它在室温的电导率远远达不到实际应用的要求。最近几年国际上多次报道掺入纳米二氧化钛、氧化铝、二氧化硅等粒子可以提高 PEO-LiClO₄ 的电导率^[5,6]。我们利用以 PEO-LiClO₄ 为基质、掺杂纳米氧化锌或纳米二氧化锡后得到的离子导体导电性能有显著提高。我们还首次利用 PEO 作为基质, 掺杂 12- 钨硅酸 (12-TSA) 制备出具有较高电导率的质子导电聚合物膜。

1 实验部分

1.1 PEO-LiClO₄-ZnO 及 PEO-LiClO₄-SnO₂ 离子导电聚合物电解质膜的制备

以分析纯醋酸锌为原料, 用溶胶-凝胶法制备纳米氧化锌^[7,8]。按比例分别将适量的纳米氧化锌乙醇溶胶、高氯酸锂乙腈溶液与 PEO 乙腈溶液 (分子量 = 600000, Aldrich) 混合制备离子导电膜 PEO-

LiClO₄-ZnO。

以 SnCl₄ 为原料用水热法制备纳米二氧化锡^[9]。按比例分别将适量的纳米二氧化锡粉末、高氯酸锂乙腈溶液与 PEO 乙腈溶液在细胞粉碎机中混合制备离子导电膜 PEO-LiClO₄-SnO₂。

1.2 PEO-12- 钨硅酸质子导电聚合物电解质膜的制备

以 Na₂WO₄ · 2H₂O (分析纯) 及 Na₂SiO₃ · 9H₂O 为原料, 6 mol · L⁻¹ HCl 溶液酸化、乙醚萃取法制备 12- 钨硅酸 (12-TSA)。按比例将 12-TSA 乙醇溶液滴加到 PEO 乙腈溶液, 快速搅拌均匀后加入到特制的聚四氟乙烯模具中, 室温真空干燥, 制备系列质子导电聚合物电解质膜。

1.3 样品的测试

复合电解质膜的物相结构采用 Siemens D5005 X- 射线衍射仪测定, 红外光谱采用 Nicolet Impact 410 测得, 电导率采用 Solartron 1260A 固体离子电导仪获得, 拉曼光谱则用 Renishaw 1000 型共聚焦显微拉曼光谱仪测定, 激发波长 514.5 nm。

2 结果与讨论

2.1 PEO-LiClO₄-ZnO 离子导电聚合物电解质膜

PEO-LiClO₄ 导电膜具有较好的化学稳定性和电

收稿日期: 2001-10-08, 收修改稿日期: 2001-10-30。

国家自然科学基金 (杰出青年基金 No. 29725101, 重点基金 No. 29931010) 资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: chemcj@mail.jlu.edu.cn

第一作者: 赵旭, 女, 30岁, 博士生; 研究方向: 主-客体化学物理。

化学稳定性, 而且作为一种聚合物固体电解质易加工, 无泄漏, 十分安全。但是它在室温下的电导率远达不到实际应用范围, 一方面是因为 PEO 在通常条件下都是部分晶化的, 而载流子只能在无定形区域运动, 另一方面是因为 PEO 和锂离子配位, 限制了它的运动。要提高 PEO-LiClO₄ 复合物的电导率, 必须解决这两方面的问题。

将氧化锌纳米粒子 (大约 3.5nm) 掺入 PEO-LiClO₄ 导电膜之后, 其表面的醋酸根基团与溶解在 PEO 中的锂离子配位, 形成了 [PEO-Li⁺-Ac] 桥键 (红外光谱分析氧化锌表面的醋酸根的 C-O 和 C=O 吸收峰发生分裂)。这种桥键一方面阻碍了 PEO 的晶化, 使复合物有更多的无定形相供载流子迁移; 另一方面促使 Li⁺ClO₄⁻ 离子对的离解, 释放出更多的载流子。两方面协同作用使导电性能显著增强 (图 1)。

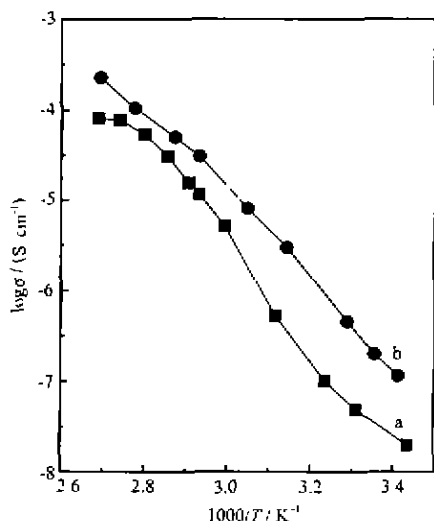


图 1 PEO-LiClO₄ 及 PEO-LiClO₄-ZnO 复合膜在不同温度下的电导率变化曲线

Fig. 1 Plots of conductivity versus temperature
(a) PEO-LiClO₄ film; (b) PEO-LiClO₄-ZnO film,
molar ratio [EO]/[Li] = 8

2.2 PEO-LiClO₄-SnO₂ 离子导电聚合物电解质膜

水热合成的二氧化锡粒子尺度在 3~4nm。在掺入 PEO-LiClO₄ 导电膜之后, 其表面的羟基基团和锂离子竞争与 PEO 链段配位, 一方面约束了 PEO 链, 阻碍其晶化, 另一方面释放出更多自由的锂离子参与导电, 从总体上提高了复合膜的导电性能。

氧化锌纳米粒子和二氧化锡纳米粒子的掺杂提高聚合物的离子导电性能说明纳米材料由于表面积

大能够与主体材料有充分的作用, 达到改良其性质的目的。进一步的分析证明纳米粒子的表面基团 (无论是酸性的羟基还是碱性的醋酸根) 起着重要的作用 (图 2)。

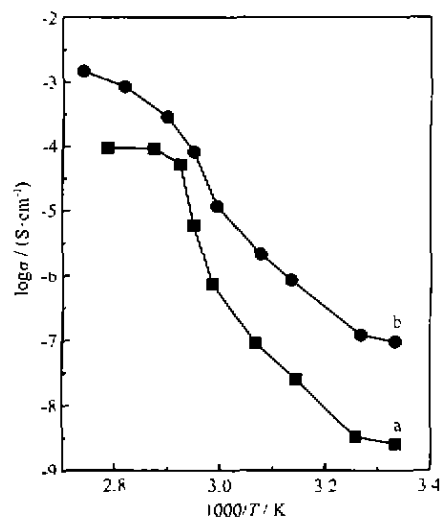


图 2 PEO-LiClO₄ 及 PEO-LiClO₄-SnO₂ 复合膜在不同温度下的电导率变化曲线

Fig. 2 Plots of conductivity versus temperature
(a) PEO-LiClO₄ film; (b) PEO-LiClO₄-SnO₂
film, molar ratio [EO]/[Li] = 25

2.3 PEO-12-TSA 质子导电聚合物电解质膜

X-射线衍射表明, 在 PEO-12-TSA 复合膜中随 12-TSA 加入量的增多, 在 $2\theta = 6.8^\circ$ 及 7.5° 出现新的衍射峰并逐渐增强; 另一方面, PEO 的特征峰逐渐减弱至完全消失。这说明 12-TSA 与 PEO 混合后形成了新的化合物。利用红外及拉曼光谱进行结构分析表明, PEO-12-TSA 复合膜中 Keggin 阴离子结构未被破坏, 水合质子分别与 Keggin 的 W=O 及 PEO 的 CH₂-O-CH₂ 中的氧原子形成氢键。纯的 PEO 有 *trans*; *gauche* 及 T₂G 三种构型。在 Raman 光谱中 844cm^{-1} 振动峰归属为 O-C-C-O 的 *gauche* 构型, 810cm^{-1} 振动峰归属为 *trans* 构型^[10]。

图 3 为不同 12-TSA 含量的 PEO-12-TSA 复合膜拉曼光谱。由图可以看出, 本文所用的 PEO 的 O-C-C-O 基团为 *gauche* 构型, 在 12-TSA 的加入量较少时, 复合膜中 PEO 的 O-C-C-O 基团保持 *gauche* 构型, 但当 12-TSA 中 H⁺ 与 PEO 的乙氧基 (乙氧基: CH₂CH₂O, 简称 EO) 摩尔比超过 0.025 时 (即 [H⁺]/[EO] ≥ 0.025), 复合膜中 PEO 的 O-C-C-O 基团的构型为 *gauche* 与 *trans* 构型共存。

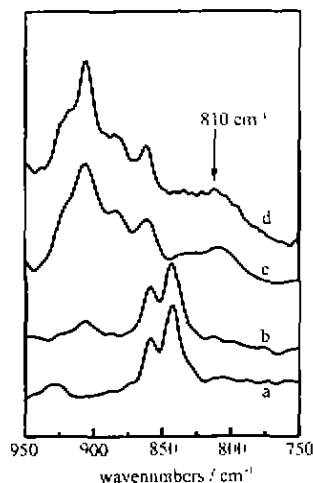


图 3 不同 12-TSA 含量 PEO-12-TSA 复合膜的 Raman 光谱
Fig. 3 Raman spectra of PEO-12-TSA composite films with different concentrations of 12-TSA

(a) pure PEO film and PEO-12-TSA composite films with (b) $[H^+]/[EO] = 0.010$, (c) $[H^+]/[EO] = 0.025$, (d) $[H^+]/[EO] = 0.033$

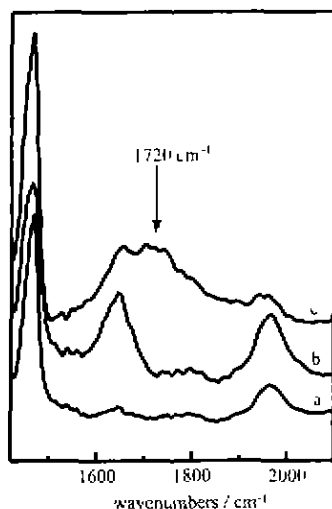


图 4 PEO-12-TSA 复合膜的 IR 光谱
Fig. 4 IR spectra of PEO-12-TSA composite films

(a) anhydrous PEO-12-TSA with $[H^+]/[EO] = 0.010$, (b) pure PEO film (moisture content 10 wt%), (c) PEO-12-TSA composite film with $[H^+]/[EO] = 0.010$ (moisture content 10wt%)

我们还研究了 PEO-12-TSA 复合膜中 Keggin 阴离子的作用。将复合膜真空干燥,缓慢通入空气,测定不同含水量的复合膜的红外光谱。分析结果表明,随着复合膜中含水量逐渐增加,归属为 H_2O^+ 的 OH 弯曲振动峰 1720cm^{-1} 也逐渐增强,而对于纯

PEO 膜则不存在这种现象 (图 4)。这表明 PEO-12-TSA 复合膜中 Keggin 阴离子不仅提供用于质子导电的质子,它的存在还有利于水合质子的形成,从而有利于其电导率的提高。对 PEO-12-TSA 复合膜进行电导率测试发现其电导值随 12-TSA 的加入量及体系的湿度、温度的增加而提高,最高室温电导率可达 $6.3 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

3 结 论

本文以 PEO 为基质,合成制备了 PEO- LiClO_4 - ZnO 、PEO- LiClO_4 - SnO_2 离子导电聚合物电解质膜及 PEO-12-钨硅酸质子导电聚合物电解质膜,讨论了纳米 ZnO 、 SnO_2 及 12-钨硅酸提高复合膜的电导率的机理。

参 考 文 献

- [1] Bruce P. G., Vincent C. A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, **89**, 3187
- [2] Kreuer K. D. *Chem. Mater.* **1996**, **8**, 610.
- [3] Mendolia Michael S., Farrington Gregory C. *Materials Chemistry an Emerging Discipline*. Interrante L. V., Caspar L. A., Ellis A. B. Eds. American Chemical Society, Washington, D. C., **1995**, p107.
- [4] Fenton D. E., Parker J. M., Wright P. V. *Polymer*, **1973**, **14**, 589.
- [5] Croce F., Appetecchi G. B., Persi L., Scrosati B. *Nature*, **1998**, **394**, 456.
- [6] Croce F., Curni R., Martinelli A., Persi L., Rouni F., Scrosati B., Caminiti R. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**, 10632.
- [7] Spauhel L., Anderson M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **113**, 2826.
- [8] Sakohara S., Ishida M. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**, 10169.
- [9] Liu Y., Yang J., Yang W., Xie T., Bai Y., Li T. *J. Nano. Res.* **2000**, **5**, 309
- [10] Maxfield J., Shepherd I. W. *Polymer*, **1975**, **16**, 505

Proton-conducting and Ionic-conducting Polymer Electrolytes Based on Polyethylene Oxide(PEO)

ZHAO Xu XIONG Huan-Ming CHEN Jie-Sheng*

(State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Polymer-inorganic composite films of PEO-ZnO-LiClO₄, PEO-SnO₂-LiClO₄ and PEO-12-TSA(12-TSA: 12-tungstosilicic acid; PEO: polyethylene oxide, Aldrich, MW = 600000) have been prepared through a film-casting method. The interactions between PEO and ZnO nanoparticles and those between PEO and SnO₂ nanoparticles decrease the crystallinity of the composite films so as to produce more amorphous regions for charge carriers to transfer, and to release more Li⁺ or ClO₄⁻ from Li⁺ ClO₄⁻ ion pairs as charge carriers. As a result, the ionic conductivity of the films is significantly enhanced. The Keggin anions and the polymer molecules are linked together by hydrogen bonds to form a new composite compound of PEO-12-TSA. The ether oxygens of the PEO are associated with H₃O⁺ cations provided by 12-TSA. 12-TSA not only provides the protons but also favors the formation of the H₃O⁺ species and increases the proton conductivity of the PEO-12-TSA films.

Keywords: PEO ZnO nanoparticles SnO₂ nanoparticles 12-tungstosilicic acid electrolyte