

• 研究论文 •

聚氧化乙烯基聚合物电解质中离子缔合与结晶状态的 傅立叶变换红外光谱(FTIR)研究

程 琥 朱昌宝 杨 勇*

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 通过 FTIR 光谱技术对 $P(\text{EO})_n\text{LiX}$ [$X=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, SCN , ClO_4] ($n=4\sim 60$) 聚合物电解质的离子缔合行为进行了研究, 结果表明在 PEO-LiSCN 体系中缔合现象较为严重. 在高浓度时 LiSCN 主要以离子对、离子簇以及二聚体形式存在, 自由离子含量较少. 而对于 LiTFSI 和 LiClO_4 体系, 则以自由离子形式为主. 随着锂盐的加入, 由于其阴离子的增塑作用使聚氧化乙烯(PEO)中的晶相成分逐渐向无定形相转化. 当锂盐含量增加到一定程度, 体系中会有不同晶相复合物的形成.

关键词 聚合物电解质; 离子缔合; 晶相; 红外光谱

FTIR Characterization of Ion Association and Phase Composition in PEO-based Polymer Electrolytes

CHENG, Hu ZHU, Chang-Bao YANG, Yong*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract FTIR spectra of $P(\text{EO})_n\text{LiX}$ [$X=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, SCN , ClO_4] polymer electrolytes have been obtained for ethylene oxide/Li ratios from 60 : 1 to 4 : 1. It was shown that ion association in the PEO-LiSCN system is more serious than in the other two systems. At a high LiSCN concentration, contact ion pairs, triple ions and dimers are main ion species in the polymer electrolytes. However, free ions are main ion species in PEO-LiTFSI and PEO- LiClO_4 systems. When Li salt was added into PEO, a plastizing role of Li salt anions can lead to transformation of a crystalline phase of PEO into an amorphous phase. When Li salt content exceeds a certain value, some kinds of crystalline complexes will be formed in PEO-LiX systems.

Keywords polymer electrolyte; ion association; crystal; FTIR

聚合物电解质将是新一代锂离子电池所需要的关键材料. 它通常由聚合物基体与锂盐复合而成, 前者含有能与锂离子络合的极性基团, 聚氧化乙烯(PEO)是迄今络合效果最佳的聚合物. 一般认为, PEO 基聚合物电解质的离子传导主要是通过锂离子与醚氧原子之间不断发生络合—解络合过程而进行的, 离子电导率主要取决于聚合物电解质中自由载流子数目和聚合物链段的运动性^[1]. 因此, 在聚合物电解质中, 离子-离子以及离

子-聚合物基体间的相互作用及其对离子迁移的影响一直是重要的研究课题. 深入研究聚合物电解质中各组分之间的相互作用, 对于了解锂离子在聚合物电解质中的传导机制, 从而探索性能更为优良的聚合物电解质具有重要意义.

对于聚合物电解质体系, 大量的电导率研究结果表明^[2-4], 在锂盐浓度相同的条件下, 锂盐的种类强烈影响着体系的电导率大小. 通常, 那些阴离子半径大的锂

* E-mail: yyang@xmu.edu.cn

Received December 8, 2006; revised June 15, 2007; accepted August 17, 2007.

国家自然科学基金(Nos. 20473068, 29925310)和教育部霍英东优秀青年教师基金资助项目.

盐解离能力比较强, 能够提供更多的有效载流子, 从而获得更高的电导率. 但是, 电导率与锂盐浓度并不是呈线性关系, 而经常表现为具有一个峰值. Lascaud 等^[5]通过比较聚合物电解质的相图与其电导率的关系时发现电解质内部的物理状态与它的电导率之间有密切的联系. 实际上, 由于聚合物的介电常数较低, 锂盐并不能完全解离, 体系中总有一定量的离子缔合体的存在, 这将直接导致体系中有效载流子数目的减少, 电导率下降.

对于聚合物电解质体系中离子缔合的研究, 傅立叶变换红外光谱(FTIR)是非常有效的手段之一. 文献报道^[6~10]利用 FTIR 技术对聚合物电解质体系进行了研究, 结果证实了体系中存在离子缔合以及离子-聚合物间的相互作用. LiSCN 的红外吸收峰主要出现在 2000~2200 cm^{-1} 之间, 与常见聚合物基体的吸收峰基本没有重叠, 因此, SCN^- 可以作为一种很好的探针分子用来研究体系中的离子缔合现象. 但是, 到目前为止我们还没有看到有关 PEO-LiSCN 体系红外研究的报道.

LiSCN, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 和 LiClO_4 都是锂电池电解质中常用的支持电解质. 为了深入了解它们在 PEO 中的离子状态, 本文用这 3 种锂盐分别合成了一系列不同氧锂比的 PEO 基聚合物电解质, 通过 FTIR 技术, 重点分析了 PEO-LiSCN 体系中的离子缔合行为, 并与另 2 种锂盐体系进行比较. 同时还讨论了 3 种锂盐对 PEO 晶相结构的影响.

1 实验部分

1.1 原料及其预处理

PEO (Aldrich, $M_w=600000$), 使用前于 50 $^\circ\text{C}$ 真空干燥 24 h. $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (简称 LiTFSI, Aldrich), 使用前于 120 $^\circ\text{C}$ 真空干燥 24 h. LiSCN (Aldrich), 使用前需按照文献^[10]提供的方法进行严格的脱水处理. LiClO_4 (分析纯, 上海化学试剂公司产品), 使用前于 120 $^\circ\text{C}$ 真空干燥 24 h. 乙腈(HPLC, 上海化学试剂公司产品), 直接使用.

1.2 样品制备

在手套箱中将一定量的锂盐加入到适量乙腈中, 室温搅拌 15 min 后, 加入适量 PEO, 在 50 $^\circ\text{C}$ 恒温搅拌 24 h 后得到均匀透明的粘稠溶液. 用滴管吸取少许溶液, 滴加 1 滴在干燥的 KBr 窗片上, 转移到 4 \AA 分子筛干燥器中挥发溶剂, 待乙腈完全除去后采集红外透射谱图. 聚合物电解质的组成表示为 $\text{P}(\text{EO})_n\text{LiX}$ ($X=\text{TFSI}, \text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-$), 其中 $n=[\text{EO}]/[\text{Li}]$, n 在 2~60 之间.

1.3 红外测试

使用美国 Nicolet 公司生产的 Avatar 360 型傅里叶变换红外光谱仪进行测试, 采集次数 32, 分辨率 2 cm^{-1} . 整个测试中使用干燥氮气进行吹扫以避免空气中 H_2O 和 CO_2 的干扰. 数据处理过程中使用 omnic 红外软件进行处理.

2 结果与讨论

2.1 不同锂盐对聚合物电解质中缔合行为的影响

图 1 给出了 $\text{P}(\text{EO})_4\text{-LiSCN}$ 样品在 2000~2120 cm^{-1} 之间的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动谱带. 为了更加清楚地观察其中的离子缔合情况, 我们对该谱带进行了分峰拟合. 可以看到实验数据与拟合曲线吻合良好. 其中位于 2066 cm^{-1} 的吸收峰属于自由离子(SCN^-)或溶剂隔离离子对($\text{Li}^+\cdots\text{SCN}^-$), 通过红外光谱不能区分这两种情况^[11], 而位于 2076 cm^{-1} 的吸收峰属于直接接触离子对(Li^+SCN^-)或溶剂隔离的二聚体($\text{Li}^+\text{SCN}^-\cdots\text{Li}^+\text{SCN}^-$), 同样红外光谱无法区分这两种情况^[12].

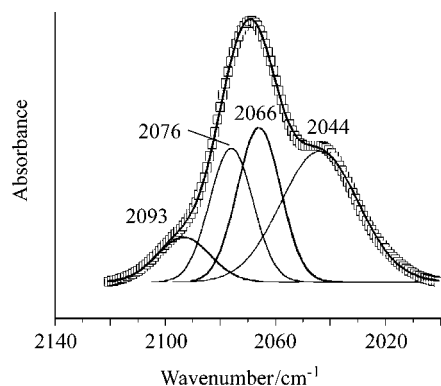


图 1 $\text{P}(\text{EO})_4\text{-LiSCN}$ 的 ν_{CN} 谱带及拟合曲线

Figure 1 Curve-fitted FTIR spectra of $(\text{PEO})_4\text{LiSCN}$ in the ν_{CN} spectral region

□: experimental plot; —: fitting plot

通常, 在一些中等介电常数的介质中, 比如四氢呋喃、乙二醇二甲醚、环己酮、硝基甲烷等, 直接接触二聚体(Li^+SCN^-)₂ 一般出现在 2039~2045 cm^{-1} 之间^[12]. 这是由于 LiSCN 以其 N 端作为二齿配体形成二聚体, 导致 ν_{CN} 向低波数移动. 因此, 可以认为在 2044 cm^{-1} 处出现的肩峰属于聚合物电解质体系的直接接触二聚体. 此外, 在 2093 cm^{-1} 的弱峰可以归属于三离子簇($[\text{Li}_2\text{SCN}]^+$ 或 $[\text{Li}(\text{SCN})_2]^-$) 中的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰.

图 2 给出了 PEO-LiSCN 体系中属于 ν_{CN} 的 2093, 2076, 2066 和 2044 cm^{-1} 4 个吸收峰的相对强度随锂盐浓度的变化关系. 由图可知, 在锂盐浓度较低的范围

($n > 40$), 可以认为体系中基本没有三离子簇物种, 锂盐主要是以自由离子形式存在, 仅含有少量接触离子对和二聚体; 随着锂盐浓度的增加, 自由离子含量逐渐减少, 而接触离子对与二聚体含量相应增加; 当锂盐浓度达到 $n=4$ 时, 二聚体与三离子簇含量增加显著, 而离子对与自由离子均呈下降趋势. 这表明在 PEO-LiSCN 体系中存在比较严重的缔合行为. 离子缔合可以导致体系粘度增大, 有效载流子数目减少, 从而导致电解质电导率的下降.

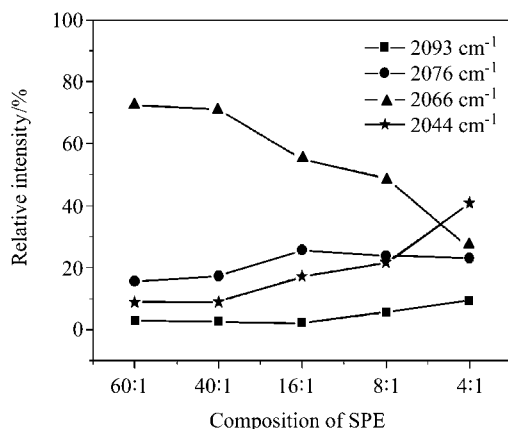


图2 P(EO)_n-LiSCN 中 ν_{CN} 的相对强度随锂盐浓度的变化关系

Figure 2 Changes of the relative intensity of ν_{CN} for P(EO)_n-LiSCN electrolytes as a function of Li salt concentration

为了辨别 LiTFSI 中自由离子吸收峰的位置, 我们配制了不同锂盐浓度的水溶液, 可以认为在极稀的水溶液中锂盐主要以自由离子形式存在. 图3为不同浓度的 LiTFSI 水溶液在 $1000 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 之间的红外吸收谱图. 可以看出在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LiTFSI 水溶液中, SO_2 , CF_3 基团的不对称伸缩振动分别位于 1351 , 1207 cm^{-1} ,

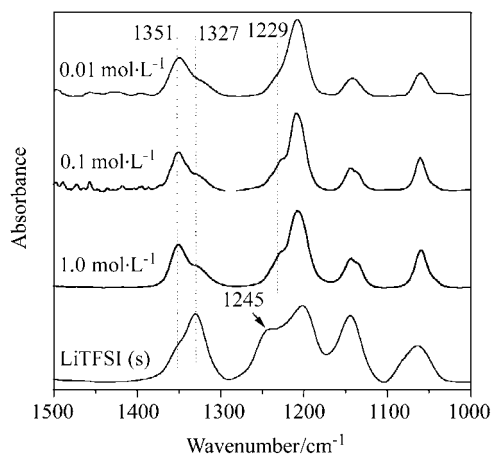


图3 LiTFSI 水溶液的红外吸收谱图($1000 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$)

Figure 3 FTIR absorption spectra of aqueous solutions of LiTFSI in the region of $1000 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$

均属于自由离子 TFSI^- 的特征吸收, 而分别在其附近还能发现两个极其微弱的肩峰, 位于 1327 , 1229 cm^{-1} , 无疑属于离子对(Li^+TFSI^-)的吸收. 随着 LiTFSI 浓度增大, 两个肩峰的强度逐渐加强, 说明离子对含量逐渐增大. 对于固体 LiTFSI 则主要以离子对为主.

图4给出了 P(EO)_n-LiTFSI 体系在 $1160 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 之间的红外吸收谱图. 与图3比较可以发现, 随着锂盐浓度增大, $\nu_a(\text{SO}_2)$ 的峰位置由 1345 cm^{-1} ($n < 40$) 移到 1335 ($n < 8$), 1328 cm^{-1} ($n = 4$), 另外 $\nu_a(\text{CF}_3)$ 的肩峰在 $n = 4$ 时也出现在 1245 cm^{-1} , 表明体系中离子对的含量逐渐增加, 但没有发现其它缔合体存在的证据.

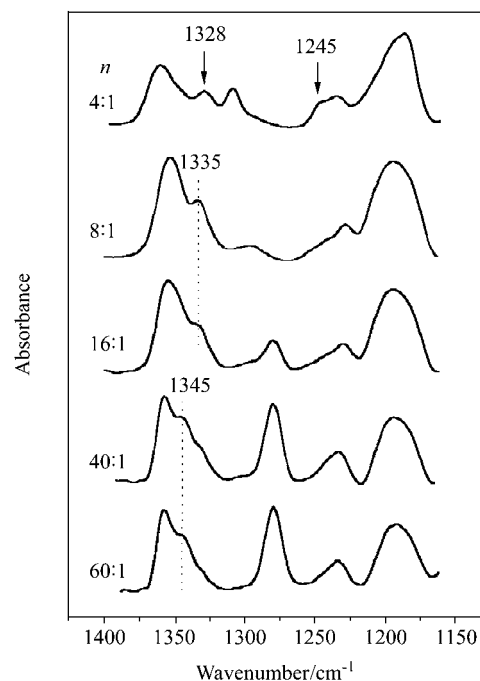


图4 P(EO)_n-LiTFSI 体系的红外吸收谱图($1160 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$)

Figure 4 FTIR absorption spectra of P(EO)_n-LiTFSI system in the region of $1160 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$

对于 LiClO_4 体系, 由于 ClO_4^- 的 ν_3 吸收峰与聚合物基体的谱峰严重重叠, 不利于谱图的解析. 因此, 我们利用 ν_4 (623 cm^{-1}) 谱带对其中的离子缔合进行研究. 图5给出了 P(EO)_n-LiClO₄ 体系在 ($600 \sim 655 \text{ cm}^{-1}$) 之间的 ν_4 谱带及拟合曲线. 可以看到, 对于 $n > 40$ 的样品, 谱图中存在 635 和 623 cm^{-1} 两个谱峰, 分别对应于直接接触离子对($\text{Li}^+\text{ClO}_4^-$)和自由离子(ClO_4^-)^[13]. 其中离子对的相对含量随锂盐浓度增幅很不明显, 表明在 P(EO)_n-LiClO₄ 体系中缔合现象并不严重, 这可能是由于自由 ClO_4^- 具有高对称正四面体结构, 比起锂离子在 PEO 中的溶剂化能力来讲, 它与锂离子的结合能力较弱, 易于离解.

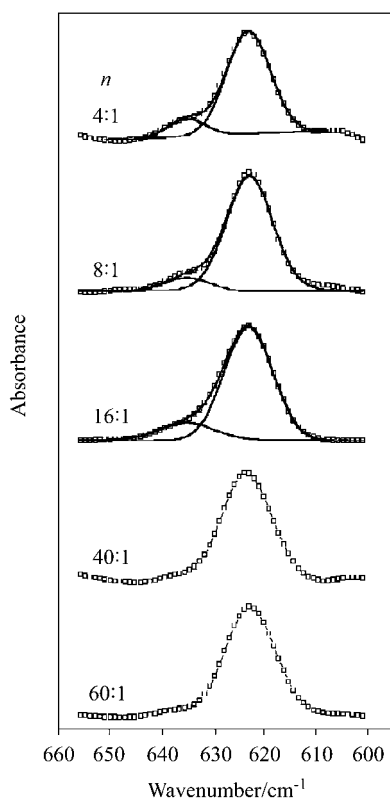


图5 P(EO)_n-LiClO₄体系ν₄的红外吸收谱图(600~655 cm⁻¹)
Figure 5 FTIR absorption spectra of P(EO)_n-LiClO₄ system in the ν₄ region of 600~655 cm⁻¹

2.2 不同锂盐对聚合物电解质中结晶状态的影响

纯 PEO 是结晶度较高的(70%~80%)线型化合物,具有 7/2 螺旋构型,它的振动光谱已经被广泛的研究^[14]. PEO 谱峰主要是由 CH₂ 和 COC 振动吸收引起的,其中 CH₂ 吸收主要发生在 3 个区域,分别是: 2900 cm⁻¹ 附近的强峰(C—H 对称和不对称伸缩振动区域); 1200~1500 cm⁻¹ 之间的谱带(CH₂ 弯曲和扭曲振动的混合区域); 800~1000 cm⁻¹ 之间的谱带(CH₂ 摇摆振动区域). PEO 的最强峰是出现在 1100 cm⁻¹ 附近的 COC 伸缩振动吸收. 这些谱带对于 PEO 链构象变、结晶状态以及晶相复合物的形成均非常敏感.

为了清楚地了解锂盐对 PEO 结构的影响,以 PEO-LiTFSI 体系为例,我们分别对上述谱带进行了详细的分析. 图 6 给出了 P(EO)_n-LiTFSI 体系中 CH₂ 振动模式的红外吸收谱图. 由图可知,在锂盐浓度较低时,CH₂ 振动的吸收峰分别位于 2881, 1467, 951 与 841 cm⁻¹, 主要表现为单峰; 而当 n=4 1 时,在 2929, 973 cm⁻¹ 处出现新峰,相应的 1467 与 841 cm⁻¹ 处的吸收峰发生分裂,这些变化暗示体系中晶相复合物的形成. 文献^[5]中对聚合物电解质体系的相图研究结果已经表明,当锂盐含量增加到一定程度以后,体系中会形成一种或多种具有明确化学计量比的晶相复合物,如 P(EO)₆Li-

TFSI, P(EO)₃LiTFSI 或 P(EO)₂LiTFSI 等.

对于 1000~1200 cm⁻¹ 之间的 COC 伸缩振动吸收峰,锂离子与氧原子的络合必定会强烈影响这一谱带. 图 7 显示了 PEO-LiTFSI 体系 ν_{COC} 的红外吸收谱图. 可以看到,随着 LiTFSI 浓度的增加,ν_{COC} 从 1098 cm⁻¹ 处位移到 1114 cm⁻¹ 处,这表明了锂离子与氧原子之间具有强烈的络合作用. 当 LiTFSI 浓度达到 n=4 1 时,在 1088 cm⁻¹ 处出现新峰,这是与体系中晶相复合物的形成有关.

为了进一步证实晶相复合物的形成,我们将 P(EO)₄-LiTFSI 样品在 80 °C 真空保存 48 h,确保 PEO 基聚合物电解质处在完全无定形态,趁热迅速采集其红外谱图. 图 8 给出了 P(EO)₄-LiTFSI 样品在加热前后的红外吸收谱图. 可以看出,经过 80 °C 加热 2 d 后,属于晶相复合物的如 1309, 1245, 1112, 1088, 973, 860 cm⁻¹ 等吸收峰完全消失,表明了聚合物电解质经过热处理后,破坏了晶相复合物的组成,导致体系显示无定形相的特征.

对于 PEO-LiSCN, PEO-LiClO₄ 体系,在锂盐浓度足够大时,红外吸收谱图中相应波数处也出现了属于晶相复合物的吸收峰. (本文在此没有给出具体谱图). 此外,谱图中 1355 cm⁻¹ 附近的 w(CH₂) 是反映 PEO 体系中晶相向无定形相转化最特征的吸收峰^[15],当体系中晶相含量较多时,在 1344 和 1360 cm⁻¹ 处出现双峰,随着无定形相的增多,双峰相对强度逐渐发生变化,最后在 1355 cm⁻¹ 附近转化为单峰.

图 9 给出了具有不同锂盐的聚合物电解质体系中 w(CH₂) 的红外吸收谱图. 由图可知,在 PEO-LiTFSI 体系中, w(CH₂) 在 n≥8 1 前表现为单峰特征,均出现在 1355 cm⁻¹,而对于右侧的肩峰,如前所述,应该是由 TFSI 阴离子引起的. 这表明在锂盐浓度极低情况下, PEO-LiTFSI 体系仍表现为无定形相特征. 这是由于锂盐阴离子在聚合物电解质体系中可以起到一种类似于增塑剂的作用,改变聚合物结晶状态. 至于在更高浓度下 w(CH₂) 位移至 1359 cm⁻¹,主要是与体系中晶相复合物的形成有关. 而对于 PEO-LiSCN, PEO-LiClO₄ 体系,只有锂盐最高浓度下才勉强表现为单峰特征,表明在对 PEO 的增塑效果方面,这二者远远不如 LiTFSI.

综上所述,当锂盐与 PEO 复合后,锂盐除了本身的缔合作用外,其阴离子还会对 PEO 起一种增塑作用. 从离子传导的角度来看,这两种作用造成的效果是互相矛盾的. 增塑作用可以改变聚合物结构,增加无定形相含量,有利于离子传导;而离子缔合必将导致体系粘度增大,离子淌度降低,有效载流子数目减少,从而导致电解质电导率的下降. 因此,在电导率-锂盐浓度曲线上

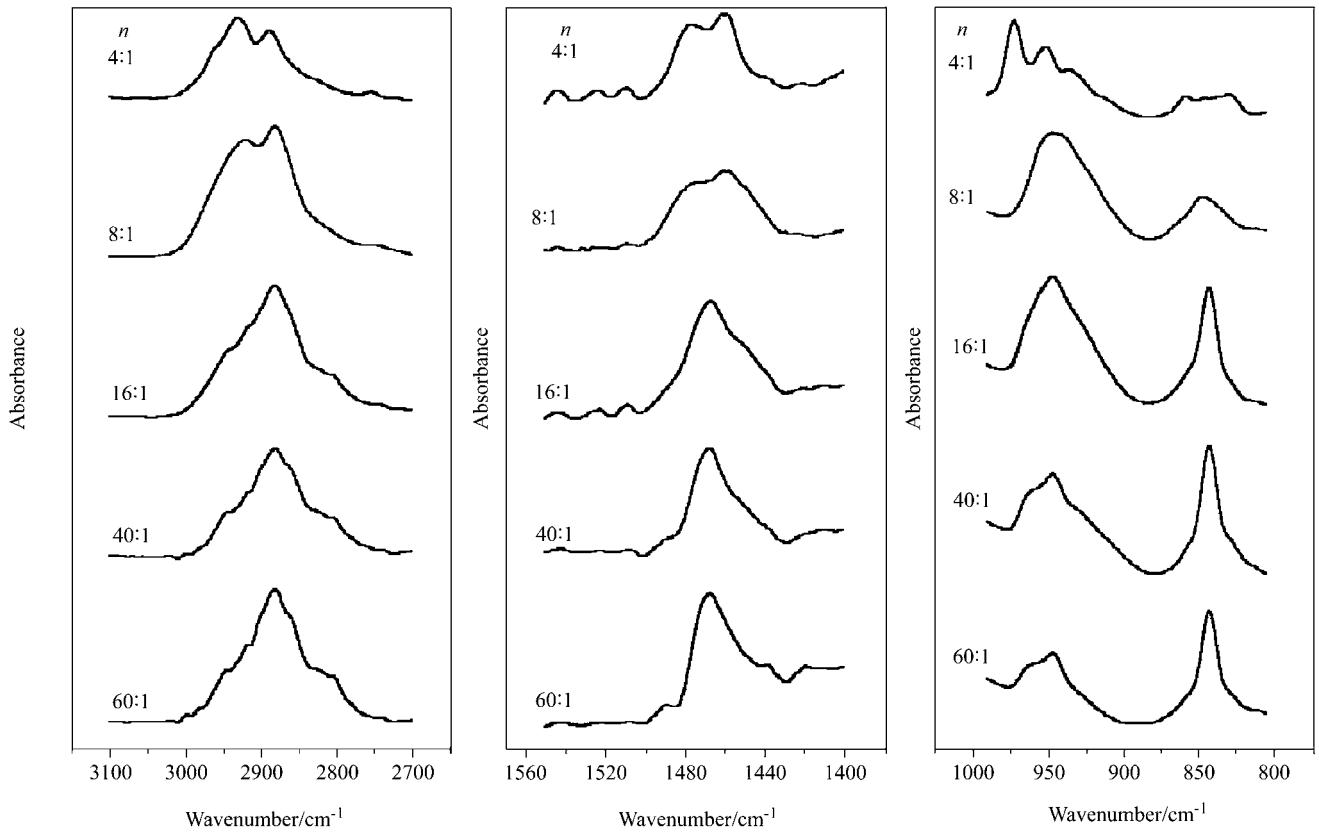


图6 P(EO)_n-LiTFSI 体系中 CH₂ 振动模式的红外吸收谱图

Figure 6 FTIR absorption spectra of P(EO)_n-LiTFSI system on the CH₂ modes

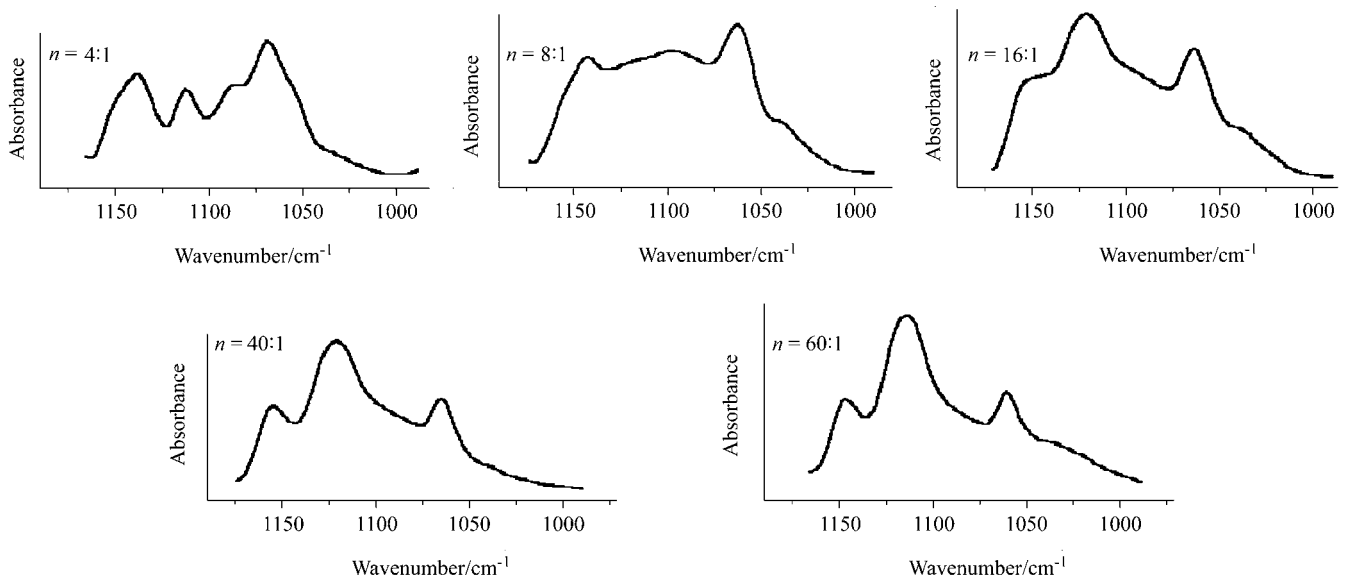


图7 P(EO)_n-LiTFSI 体系 ν_{COC} 的红外吸收谱图(980~1160 cm⁻¹)

Figure 7 FTIR absorption spectra of P(EO)_n-LiTFSI system in the ν_{COC} region of 980~1160 cm⁻¹

电导率会有先增大后减小的变化趋势. 对于 LiTFSI, LiSCN 和 LiClO₄ 3 种聚合物电解质体系, 在相同锂盐浓度条件下, LiTFSI 以其较低的缔合行为和良好的增塑效果, 从而具有最高的电导率性能; 而对于增塑效果相似的 LiSCN 和 LiClO₄, 前者因其比较严重的缔合行为使

电导率略低于后者, 这与文献报道^[15]的电导率结果一致.

3 结论

对 P(EO)_n-LiX (X=TFSI, SCN, ClO₄) (n=4~60)

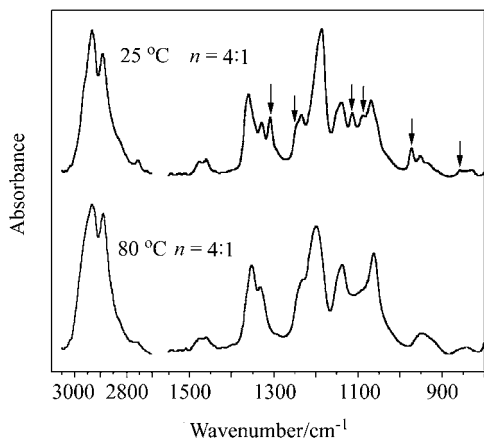


图 8 P(EO)₄-LiTFSI 在热处理前后的红外吸收谱图

Figure 8 FTIR absorption spectra of P(EO)₄-LiTFSI electrolyte before and after heat treatment

聚合物电解质的 FTIR 研究结果表明:

(1) 在这 3 种锂盐体系中, LiSCN 的缔合现象较为严重. 当 $n < 4$ 1 时, LiSCN 主要以离子对、离子簇以及二聚体形式存在, 自由离子含量变少. 而对于 LiTFSI 和 LiClO₄ 体系, 则以自由离子形式为主.

(2) 当锂盐加入到 PEO 中, 由于其阴离子能够起到类似于增塑剂的作用, 改变了 PEO 的结晶状态, 使之向无定形相转化. 在这 3 种锂盐中, LiTFSI 阴离子体积最大, 增塑效果最好, 使得 PEO-LiTFSI 在锂盐浓度极低得情况下仍保持无定形相特征.

(3) 对于这 3 种锂盐体系, 在 $n < 8$ 1 时, 均会发现晶相复合物的形成.

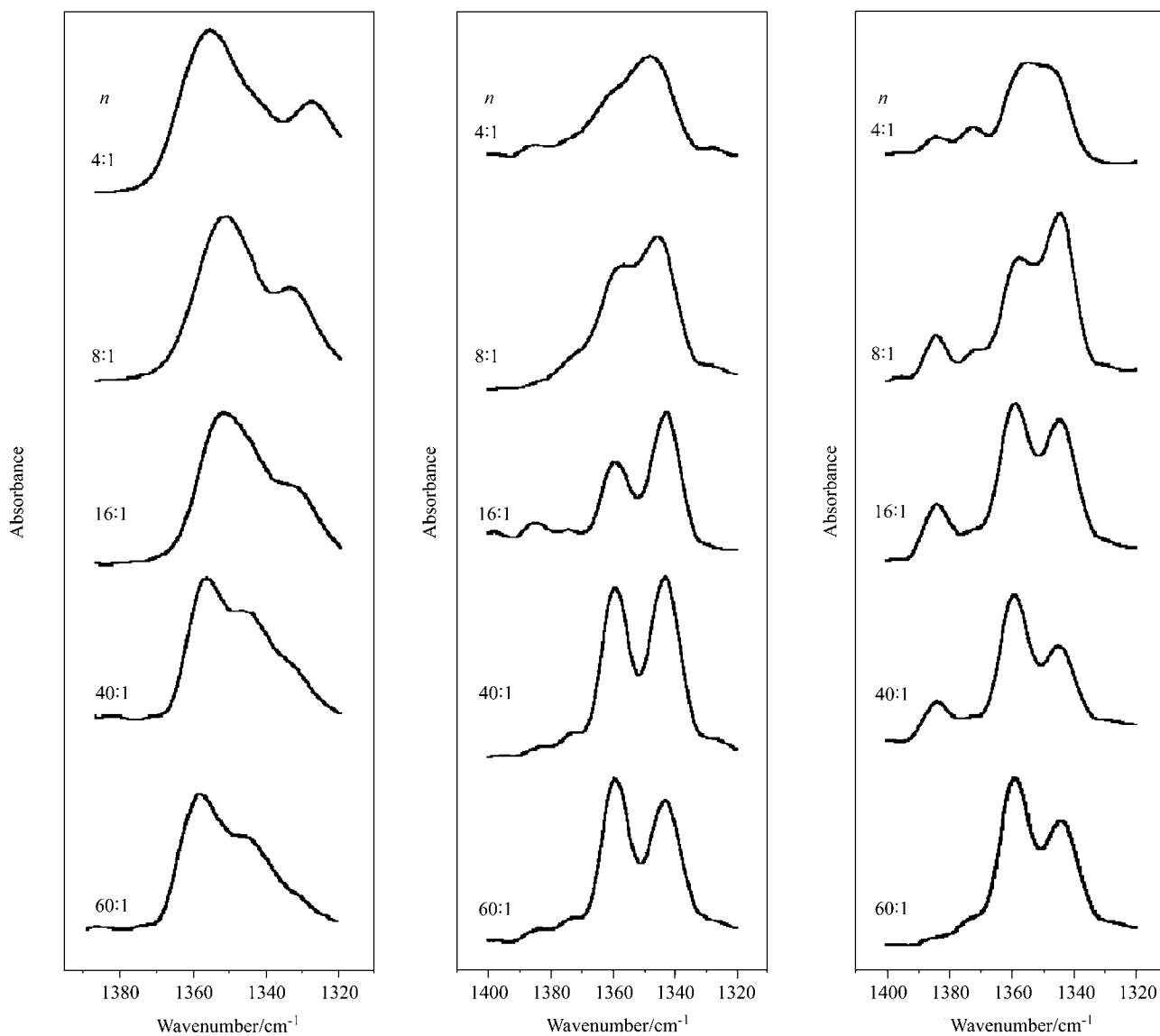


图 9 P(EO)_n-LiX (X=TFSI, SCN, ClO₄)中 w(CH₂)的红外吸收谱图(1320~1400 cm⁻¹): 左: LiTFSI; 中: LiSCN; 右: LiClO₄

Figure 9 FTIR absorption spectra of P(EO)_n-LiX (X=TFSI, SCN, ClO₄) in the w(CH₂) region of 980~1160 cm⁻¹: left: LiTFSI; middle: LiSCN; right: LiClO₄

References

- 1 Kim, J. W.; Ji, K. S.; Lee, J. P.; Park, J. W. *J. Power Sources* **2003**, *119*~*121*, 415.
- 2 Dupon, R.; Papke, B. L.; Ratner, M. A.; Whitmore, D. H.; Shriver, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6247.
- 3 MacCallum, J. R.; Tomlin, A. S.; Vincent, C. A. *Eur. Polym. J.* **1986**, *22*, 787.
- 4 Lemaître-Auger, F.; Prud'homme, J. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 1359.
- 5 Lascaud, S.; Perrier, M.; Vallee, A.; Besner, S.; Prud'homme, J.; Armand, M. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7469.
- 6 Papke, B. L.; Ratner, M. A.; Shriver, D. F. *J. Phys. Chem. Solids* **1981**, *42*, 493.
- 7 Papke, B. L.; Ratner, M. A.; Shriver, D. F. *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 1434.
- 8 Teeter, S. D.; Frech, R. *Solid State Ionics* **1986**, *18/19*, 271.
- 9 Zhang, H. C.; Xuan, X. P.; Wang, J. J.; Wang, H. Q. *Solid State Ionics* **2003**, *164*, 73.
- 10 Lee, D. A. *J. Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 289.
- 11 Irish, D. E.; Tang, S. Y.; Talts, H.; Petrucci, S. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83(25)*, 3268.
- 12 Saar, D.; Petrucci, P. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90(15)*, 3326.
- 13 Marcinek, M.; Ciosek, M.; Zukowska, G.; Wieczorek, W.; Jeffrey, K. R.; Stevens, J. R. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 367.
- 14 Yoshihara, T.; Tadokoro, H.; Murahashi, S. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 2902.
- 15 Wieczorek, W.; Raducha, D.; Zalewska, A.; Stevens, J. R. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8725.

(A0612081 QIN, X. Q.; FAN, Y. Y.)