

聚合物纳米复合电解质 (PEO)₈-ZnO-LiClO₄ 微结构及电导率研究*

王君君 龚 静 官振丽 闫晓丽 高 舒 王 波†

(武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072)

(2011 年 2 月 25 日收到; 2011 年 7 月 1 日收到修改稿)

以聚氧化乙烯(PEO)为基质,成功制备出纳米 ZnO 掺杂的 (PEO)₈-ZnO-LiClO₄ 离子导电聚合物电解质,并利用多种实验技术,包括扫描电子显微镜、X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱和正电子湮没寿命谱(PALS),系统地研究了纳米 ZnO 与基质间相互作用及其对聚合物链段运动、纳米尺度自由体积、离子输运和复合电解质电导率的影响. 实验结果发现,纳米 ZnO 的掺杂使聚合物电解质的离子电导率得到了大幅度提高,当 ZnO 与 PEO 质量比为 6% 时达到最大, (PEO)₈-ZnO-LiClO₄ 的电导率为 $1.82 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 比 (PEO)₈-LiClO₄ 的电导率 ($6.58 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 提高了大约一个数量级. XRD 结果显示,纳米 ZnO 的加入降低了 PEO 的结晶性,增加了锂离子传输的非晶相,从而提高了电导率. 离散 PALS 测量结果表明,随着纳米 ZnO 的加入,复合电解质的自由体积、浓度和相对自由体积分数 f_v 均增加. 连续 PALS 分析揭示了自由体积的分布由一个峰劈裂成两个峰,表明纳米 ZnO 的掺杂对聚合物的微结构有很大影响. 基于实验测量的 f_v 和离子电导率,研究了离子导电机理. 研究发现, f_v 与电导率之间存在一个直接关系,即 f_v 越大,越有利于锂离子的传输,导致电导率越大. 这个结果支持聚合物电解质导电的自由体积理论.

关键词: 正电子湮没寿命谱, 聚合物纳米复合电解质, 离子电导率, 自由体积

PACS: 78.70.Bj, 72.80.Tm, 82.45.Gj

1. 引言

由于具有高能量密度、塑型灵活、较为安全可靠以及更长的循环寿命等优点,聚合物锂离子二次电池有望成为最有希望的新一代电源之一,将会在便携式电子设备中得到广泛应用. 由于聚合物固态电解质提高了电池造型设计的灵活性,形状上可以做到薄型化(0.1 mm)和任意面积化,而且具有质量轻、成本低等优点. 同时由于固态电解质中没有可流动的电解液,因此避免了由电池漏液带来的燃烧、易爆等问题^[1-3]. 目前最常用的聚合物电解质基质是聚氧化乙烯(PEO). 1973 年,文献[4]首次报道了 PEO 与碱金属盐配位具有离子导电性,PEO 基聚合物电解质的研究引起了人们极大的兴趣. PEO 作为一种聚合物主体,具有能大量溶解无机盐的特殊结构,从而有利于锂离子的传输,最终可以得到较

高的电导率. 此外,以 PEO 为基质的聚合物电解质还具有可变形性、可伸缩性、易加工性等优良的机械性能.

由于 PEO 在室温下有很高的结晶性,因而导致了室温下较低的电导率(约为 $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),这不利于实际应用. 如何提高室温及较低温度下聚合物电解质的电导率已成为人们关注的一个重要课题. 提高聚合物固态电解质的电导率主要有两种方法. 一种方法是向聚合物电解质中添加有机增塑剂,例如碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、二甲基碳酸酯等. 有机增塑剂可以增加聚合物链段运动,促进锂离子迁移. 然而添加有机增塑剂会破坏聚合物电解质的机械性能,并且会与锂电极发生反应,所以还需要进一步改进. 另外一种方法是添加无机纳米颗粒,常用的无机纳米颗粒有 TiO₂^[5-7], SiO₂^[8,9], Al₂O₃^[10], ZnO^[11,12] 等. 无机纳米颗粒可以降低聚合物的结晶度,提高电导率(可达 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),并且

* 国家自然科学基金(批准号:10875089)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: bowang@whu.edu.cn

可以提高其机械性能和热学稳定性,同时提高聚合物电解质与电极之间的界面稳定性^[5].

大量的研究表明,锂离子传导发生在聚合物的非晶区.纳米颗粒的添加会降低链段的有序排列,降低结晶性能,因此聚合物电解质的微结构会相应发生变化.正电子湮没寿命谱(PALS)可以用来研究纳米复合聚合物电解质的微结构、原子尺度自由体积和界面效应,能够直接给出自由体积的大小、浓度及分布^[13-15].从20世纪80年代后期以来,PALS在研究聚合物的自由体积特性、结构转变、力学性能及电学性能、物理老化、辐照效应等方面得到广泛应用,成为研究聚合物微结构及性能的重要试验方法^[16-18].与其他技术相比,它具有灵敏度高、干扰小和对样品无损等优点.文献[6,19,20]利用PALS研究了聚合物电解质的微结构与电导率的关系.

文献[6,21,22]报道了聚合物纳米复合电解质的研究,但纳米相的加入对聚合物微结构和导电离子运输的影响仍然是一个有待深入研究的课题.本文利用PALS并辅之以其他实验方法系统地研究了纳米ZnO的掺杂及分布对聚合物复合固体电解质的微结构、原子尺度的自由体积、结晶性能以及电导率的影响,据此讨论了聚合物纳米复合电解质的导电机理.

2. 实 验

2.1. 样品制备

实验采用长春大地精细化工有限公司生产的PEO,分子结构式为 $-(CH_2CH_2O)_n-$,分子量为90万.采用南京海泰纳米有限公司生产的粒径为20 nm左右的纳米ZnO,纳米ZnO经硅烷偶联剂改性.使用上海化学试剂公司生产的 $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ 和乙腈.PEO和 $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ 使用前分别在60和120℃下真空干燥24 h,去除水分.制备时控制纳米ZnO与PEO的质量比 $\chi_{(ZnO)/(PEO)}$ 在2%—8%,控制摩尔比 $\gamma_{[EO]/[Li]} = 8$. $(PEO)_8-LiClO_4$ 和 $(PEO)_8-ZnO-LiClO_4$ 均采用溶剂浇铸法.将一定量的纳米ZnO粉末加入乙腈溶剂中,电磁搅拌使之分散均匀.依次加入 $LiClO_4$ 和PEO,继续搅拌24 h成均匀溶胶.将均匀溶胶倒入洁净的聚四氟乙烯模板中,在干燥环境中自然蒸发成膜,然后在60℃下真空干燥24 h,进一步脱除残留的溶剂,即制得纳米复合聚合物电

解质.所制备的电解质样品厚度大约为1.2 mm.

2.2. 表征方法

实验采用荷兰Sirion公司生产的FEI型扫描电子显微镜(SEM)观察聚合物电解质的表面形貌及纳米ZnO在基体中的分散性.采用上海辰华仪器厂生产的Chi660A型电化学平台测量聚合物电解质电导率.用交流阻抗法测量电导率,测试频率范围为1 MHz—1 Hz.测试时采用两电极体系,即把聚合物电解质放置于两片不锈钢阻塞电极之间,组装成不锈钢/电解质/不锈钢对称电池进行测量.采用德国Bruker公司生产的D8 Advance型X射线衍射(XRD)仪研究纳米ZnO颗粒的粒径大小以及聚合物电解质的结晶性,主要参数如下:管压为40 kV,管流为30 mA,Cu靶 $K\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.154$ nm,扫描速率为 $1^\circ/\text{min}$.使用美国Nicolet公司生产的5700型傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪分析聚合物电解质中的相互作用,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描范围为700—4000 cm^{-1} .PALS用来研究聚合物电解质的自由体积及其分布.PALS分析采用美国ORTEC公司的快-快符合PALS仪,仪器的分辨率为280 ps.正电子源为 ^{22}Na ,样品和放射源采用夹心方式,即放射源在两片样品中间.进行分立谱分析和连续谱分析,计数分别为 1×10^6 和 4×10^6 ,分别用PATFIT和MELT程序进行结果拟合.

3. 结果及分析

3.1. 聚合物电解质的表面形貌

图1所示为 $(PEO)_8-ZnO-LiClO_4$ 聚合物电解质的SEM像.从图1可以看出,聚合物电解质的表面非常平整,纳米ZnO很好分散在聚合物基体中.

3.2. 离子电导率

离子电导率 σ (单位为 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)可以由下式计算得到:

$$\sigma = \frac{d}{R_b S}, \quad (1)$$

式中 R_b 为聚合物电解质的本体电阻,单位为 Ω ; d 为聚合物电解质的厚度,单位为cm; S 为电极和聚合物电解质试样接触的面积,单位为 cm^2 .

聚合物电解质的电导率随 $\chi_{(ZnO)/(PEO)}$ 的变化情

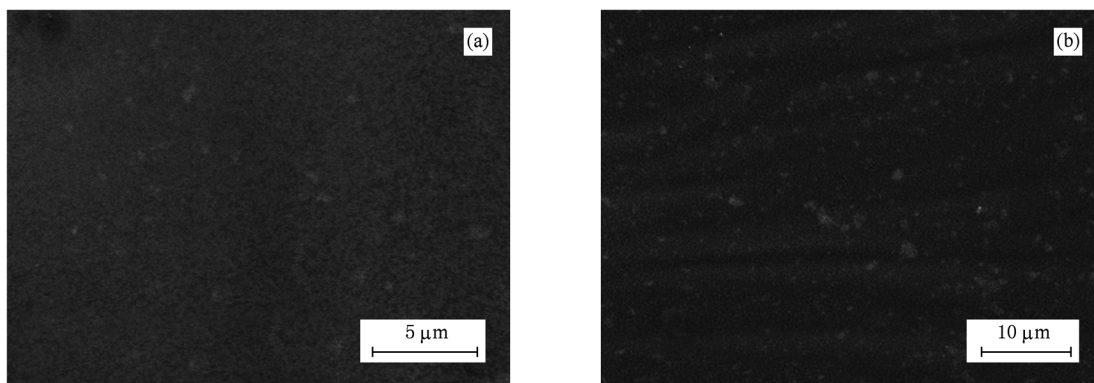


图1 (PEO)₈-ZnO-LiClO₄ 聚合物电解质 SEM 像 (a) $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})} = 2\%$, (b) $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})} = 6\%$

况如图2所示.从图2可以看出,纳米 ZnO 的掺杂可以明显增加聚合物电解质的电导率.未掺杂纳米 ZnO 时, (PEO)₈-LiClO₄ 的电导率约为 $6.58 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 随着 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})}$ 的增大, 聚合物电解质的电导率也增大, $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})}$ 为 6% 时达到最大, 约为 $1.82 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 这比纯的聚合物电解质增加了大约一个数量级. 当 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})}$ 继续增大时, 电导率反而下降了. 这可能是因为较多的纳米颗粒会形成团聚, 从而影响锂离子的传导, 导致电导率下降. 电导率随纳米颗粒的添加而增大的原因之一是纳米颗粒的加入会降低聚合物电解质的结晶性, 增强了链段的运动能力, 使锂离子可以更快的传输. 文献[11, 23]也报道了类似的现象. 另外一个原因可能是由于纳米颗粒表面与聚合物基体之间可以产生电导率较高的界面层, 锂离子可以通过这个界面层进行传导, 增加了电导率^[23]. 文献[24, 25]通过有效介质理论 (effective medium theory) 研究了复合聚合物电解质, 认为电导率的增加是由于随着小颗粒

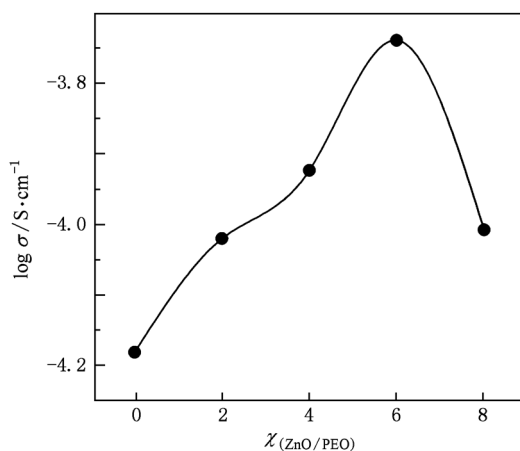


图2 聚合物电解质的电导率 σ 随 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})}$ 的变化

无机填料的加入, 在聚合物基体与纳米颗粒之间产生了具有高导电的界面层, 增加了锂离子传输的通道, 允许锂离子以较低的活化能通过.

3.3. 聚合物电解质的结晶性能

图3显示的是纳米 ZnO 粉末的 XRD 谱. 从图3可以看出, 纳米 ZnO 颗粒是典型的六方纤锌矿结构. 通过德拜-谢勒公式 $t = 0.89\lambda / (\beta \cos \theta)$ 计算出纳米颗粒的平均粒径约为 23.2 nm, 其中 t 为颗粒粒径, λ 为 X 射线波长, β 为衍射线的半高宽, θ 为衍射角的一半. 图4显示的是聚合物电解质的 XRD 谱, 包括纯的 PEO 和 (PEO)₈-ZnO-LiClO₄ ($\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})} = 0, 2\%, 6\%, 8\%$). 图4(a)中纯 PEO 的 XRD 谱显示, 在 2θ 约为 19° 和 23° 位置出现两个比较尖锐的衍射峰, 代表的是结晶态 PEO 的特征衍射峰^[26, 27]. 从图4(a)中 (PEO)₈-LiClO₄ 的 XRD 谱可以看到, 加入 LiClO₄ 后 PEO 的两个特征衍射峰强度明显下降, 说明 LiClO₄ 的加入降低了 PEO 的结晶性. 图4(b)显示的是 (PEO)₈-LiClO₄ 和 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})}$ 分别为 2%, 6% 和 8% 的复合聚合物电解质 (PEO)₈-ZnO-LiClO₄ 的 XRD 谱, 从中可以看到加入纳米 ZnO 后特征衍射峰强度进一步降低, 说明纳米 ZnO 的掺杂进一步降低了电解质的结晶性. 当 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})} = 6\%, 8\%$ 时, 在 $2\theta = 30^\circ - 40^\circ$ 间出现小的衍射峰, 与图3比较后发现是纳米 ZnO 颗粒的衍射峰, 这可能是由纳米颗粒的团聚引起的. $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})} = 6\%$ 的复合聚合物电解质 XRD 谱显示, PEO 衍射峰强度和纳米 ZnO 衍射峰强度都非常小, 说明 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})} = 6\%$ 时电解质的结晶性最小, 同时纳米 ZnO 没有明显的团聚现象.

为了进一步说明复合聚合物电解质 (PEO)₈-

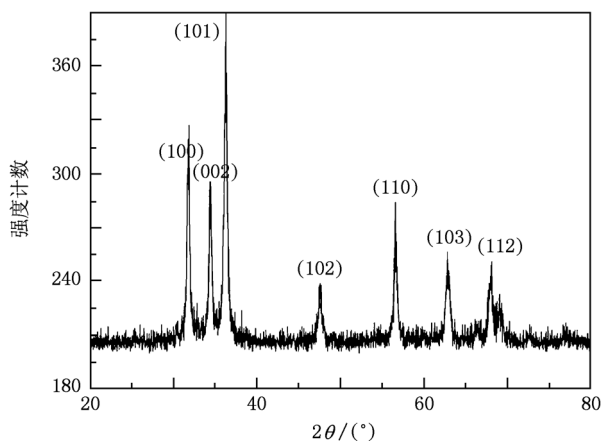
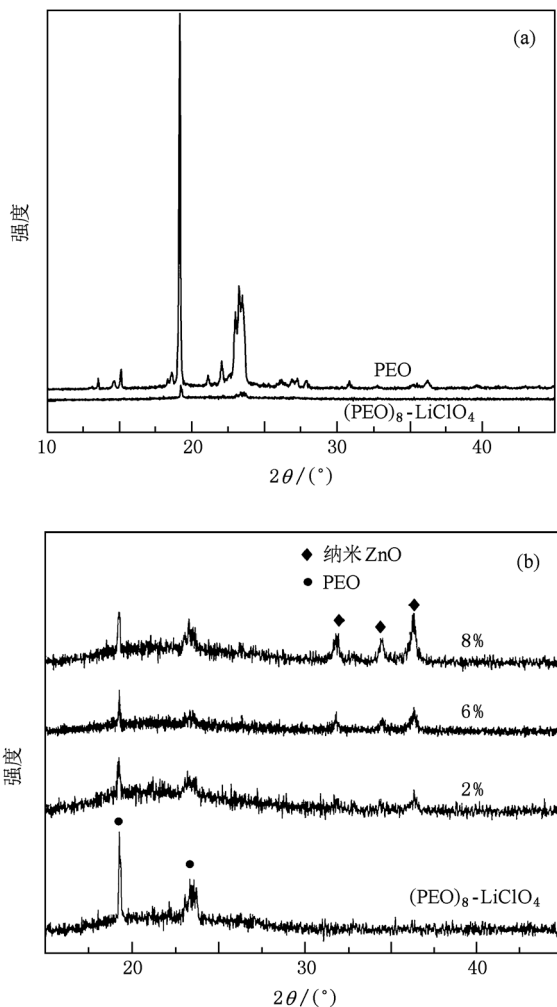


图3 纳米 ZnO 的 XRD 谱

图4 聚合物电解质的 XRD 谱 (a) PEO 和 $(\text{PEO})_8\text{-LiClO}_4$, (b) $(\text{PEO})_8\text{-ZnO-LiClO}_4$ ($\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})} = 0, 2\%, 6\%, 8\%$)

ZnO-LiClO_4 结晶性的变化,利用 MDI jade 5.0 程序来计算电解质的结晶度. 根据 XRD 理论,聚合物结

晶度 X_c 定义为^[28]

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + KI_a}, \quad (2)$$

式中 I_c 为聚合物样品结晶部分衍射积分强度, I_a 为聚合物样品非晶部分衍射积分强度, K 为聚合物样品结晶部分和非晶部分单位质量的相对散射因子.

使用 MDI jade 5.0 程序计算所得结果如表 1 所列,括号内为计算误差. 从表 1 可知: 纯的 PEO 的结晶度很高, 大约为 66.64%. 加入 LiClO_4 后迅速下降到 13.5%. 随着纳米 ZnO 颗粒的加入, 结晶度又进一步减小, 当 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})} = 6\%$ 时达到最小, 约为 3.26%. XRD 结果显示纳米 ZnO 颗粒可以降低 PEO 的结晶性, 增加锂离子传输的非晶相, 从而有利于锂离子传输, 最终将导致离子电导率的增加.

表1 PEO 和 $(\text{PEO})_8\text{-ZnO-LiClO}_4$ ($\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})} = 0, 2\%, 6\%, 8\%$) 的结晶度

样 品	结晶度(误差)/%
PEO	66.64 (2.52)
$\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})} = 0$	13.50 (0.97)
$\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})} = 2\%$	4.63 (0.04)
$\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})} = 6\%$	3.26 (0.16)
$\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})} = 8\%$	4.84 (1.73)

3.4. 聚合物电解质中的相互作用

FTIR 谱对分子振动和结构变化非常敏感, 可以从分子水平上揭示材料的结构变化对材料性能的影响, FTIR 谱已经成为聚合物导电机理研究的一种重要手段^[29, 30]. 图 5 显示的是 PEO 和不同 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})}$ 的 $(\text{PEO})_8\text{-ZnO-LiClO}_4$ 的 FTIR 谱, 波数范围为 $1600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$. 从 PEO 的吸收谱可以看出, 位于 1100 cm^{-1} 附近的是 C—O—C 的伸缩振动三重峰, 三重峰的位置分别为 1146, 1096 和 1055 cm^{-1} , 位于 1350 cm^{-1} 附近的 C—H 摇摆振动两重峰, 两重峰的位置分别为 1359 和 1340 cm^{-1} , 这些是表征 PEO 的特征结晶峰. 这和文献^[30]报道一致. 从图 5 的 $(\text{PEO})_8\text{-LiClO}_4$ 的 FTIR 谱中可以看出, 加入 LiClO_4 后, 原三重峰处变为 1101 cm^{-1} 单峰, 原两重峰处变为 1348 cm^{-1} 单峰, 这表明锂盐的加入显著降低了聚合物的结晶度, 使聚合物中的无定形相的含量增加. 这说明 Li^+ 与 PEO 中的氧原子间存在络合作用, 可以影响 C—O—C 和 C—H 的振动峰. 从图 5 还可以看出, 当纳米 ZnO 加入到聚合物电解

质体系中, C—O—C 的伸缩振动峰偏移到 1070 cm^{-1} 处, 说明纳米 ZnO 与基体之间的相互作用进一步降低了聚合物的结晶性. FTIR 谱表明, 通过锂盐与基体之间的相互作用, 聚合物电解质体系的结晶性降低, 随着纳米 ZnO 颗粒的加入, 体系的结晶性进一步降低. 这与 XRD 的结果一致.

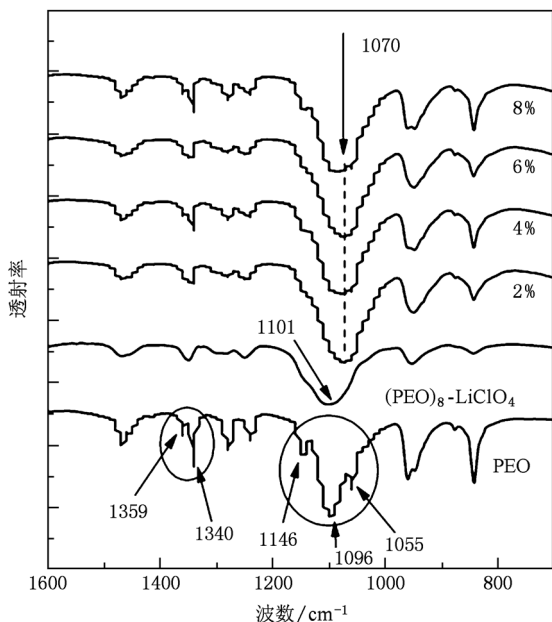


图5 PEO, $(\text{PEO})_8\text{-LiClO}_4$ 和 $(\text{PEO})_8\text{-ZnO-LiClO}_4$ ($\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})} = 0, 2\%, 4\%, 6\%, 8\%$) 的 FTIR 谱 波数范围为 $1600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$

3.5. 纳米 ZnO 对复合聚合物电解质微结构的影响

3.5.1. PALS 分立谱结果

为了更好地了解纳米 ZnO 颗粒的掺杂对聚合物电解质微结构的影响, 进行了 PALS 实验. 实验得到的寿命谱用 PATFIT 解谱程序进行三寿命分量拟合, 拟合优度均小于 1.2. 第一寿命分量 $\tau_1 \approx 125\text{ ps}$ 和第二寿命分量 $\tau_2 \approx 300\text{--}350\text{ ps}$ 分别表示仲态电子偶素 (p-Ps) 和自由正电子的湮没, 与自由体积特性无关; 第三寿命分量 $\tau_3 \approx 1.4\text{--}2.6\text{ ns}$ 表示正态电子偶素 (o-Ps) 在聚合物基体自由体积中的俘获湮没. 由于 o-Ps 的寿命 τ_3 及强度 I_3 直接与聚合物中的自由体积的大小和数量相关, 本研究主要通过分析该分量来进行高分子材料微结构的研究. 根据下式可以由 τ_3 计算得到聚合物材料的自由体积的半径 R :

$$\tau_3 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R_0}\right) \right]^{-1}. \quad (3)$$

这里 $R_0 = R + \Delta R$, 其中 ΔR 是假定球势阱内均匀电子层的厚度, 并且 $\Delta R = 0.1656\text{ nm}$. Ps 亚稳态原子仅在此电子层内湮没. 自由体积尺寸可以由下式计算得出:

$$V = 4\pi R^3/3. \quad (4)$$

此外, 自由体积分数 f 可以由第三寿命强度 I_3 和自由体积 V 得到, 即 $f = CVI_3$, 其中 C 为常数. 在进行分析时, 相对的变化已经足够, 我们引入相对自由体积分数 $f_r = VI_3$.

图6给出了室温下 o-Ps 寿命 τ_3 、强度 I_3 和相对自由体积分数 f_r 随 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})}$ 的变化. f_r 可以通过 (3), (4) 式及 $f_r = VI_3$ 计算得到. 从图6可以看出, τ_3 , I_3 和 f_r 均随 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})}$ 的增大而增大, 当 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})}$ 为 6% 时达到最大. 这说明随着纳米 ZnO 颗粒的添加, 聚合物电解质的自由体积孔洞半径、自由体积浓度和 f_r 均增加, 表明纳米 ZnO 颗粒的加入“打乱”了聚合物分子原来的有序排列, 增加了体

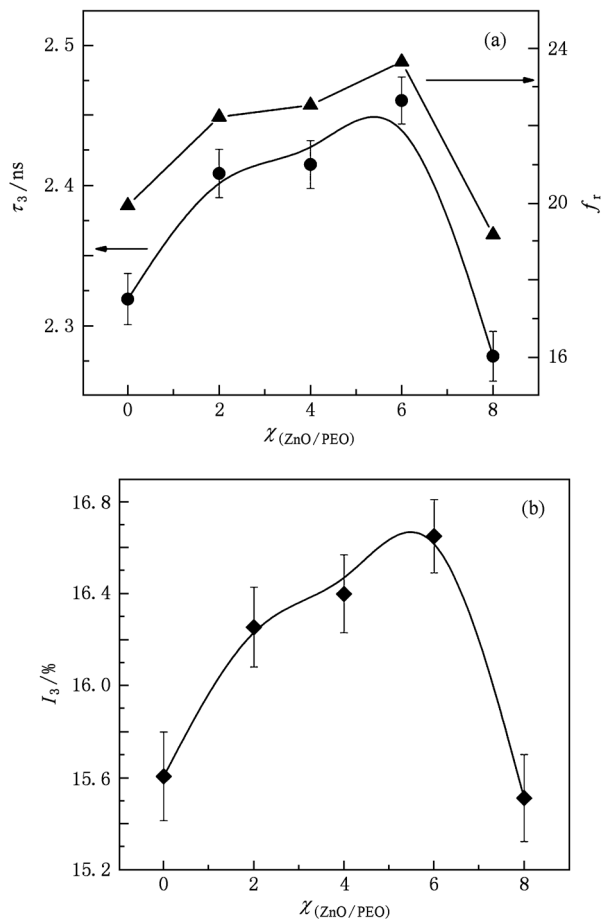


图6 o-Ps 寿命 τ_3 、相对自由体积分数 f_r 以及第三寿命强度 I_3 随 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})}$ 的变化 (a) τ_3 和 f_r 随 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})}$ 的变化, (b) I_3 随 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})}$ 的变化

系的无定形相含量,提高了分子链段的运动能力,从而使体系的自由体积孔洞半径和浓度均增加. 纳米 ZnO 颗粒此时起着类似增塑剂的作用. PALS 结果与 XRD 和 FTIR 结果相一致,纳米 ZnO 降低了体系的结晶度,增加了体系的无定形相,从而改变了体系的自由体积特性. 从图 6 还可以看出,当 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})} > 6\%$ 时, τ_3 , I_3 和 f_r 均减小. 这可能是由于纳米颗粒的团聚所引起.

3.5.2. 自由体积分布

为了进一步研究纳米 ZnO 颗粒对聚合物电解质自由体积特性的影响,使用 MELT 程序对正电子结果进行了分析,得到 o-Ps 寿命的分布情况. 图 7 所示为室温下样品的 o-Ps 寿命分布. 从图 7 可以看出,随着 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})}$ 的增大,自由体积分布的峰位向高端漂移. 这说明纳米 ZnO 的加入增加了体系的自由体积,这和 PATFIT 程序得到的结果一致. 值得注意的是,没有掺杂纳米 ZnO 样品 $(\text{PEO})_8\text{-LiClO}_4$ 的自由体积分布只有一个峰;当加入纳米 ZnO 颗粒之后, $(\text{PEO})_8\text{-ZnO-LiClO}_4$ 的自由体积分布劈裂成了两个峰,分别用 τ_3 和 τ_4 标记. o-Ps 寿命分布曲线存在两个分裂的峰说明体系中存在两种不同的 o-Ps 湮没态和自由体积. 这种现象在一些半晶聚合物中也会出现,例如聚乙烯和 PTFE^[31]. 根据文献[31]报道, $\tau_4 > 1.5$ ns 对应非晶区的自由体积, τ_3 对应 o-Ps 在晶区内界面空隙处的湮没. 当纳米 ZnO 颗粒加入到聚合物电解质内自由体积分布曲线出现了两个

分立的峰,说明纳米 ZnO 颗粒的加入对体系的自由体积分布有很大的影响,纳米 ZnO 颗粒可以影响链段的运动,使体系链段重新排列.

另外,通过比较不同 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})}$ 的 $(\text{PEO})_8\text{-ZnO-LiClO}_4$ 自由体积分布情况,可以看到自由体积分布峰有很大的差异. 当 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})} = 2\%$ 时, o-Ps 寿命分布的两个峰非常窄且对称性非常好,随着 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})}$ 的增大, τ_3 和 τ_4 峰逐渐变宽且对称性变差. 表 2 为 $(\text{PEO})_8\text{-ZnO-LiClO}_4$ 聚合物电解质中 o-Ps 寿命分布峰的半高宽. 从表 2 可知,两个峰的半高宽随着 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})}$ 的增大而增加,这可能与纳米 ZnO 在基体中的分散性有关. 当 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})} = 2\%$ 时,纳米 ZnO 可以非常均匀地分散在基体中,所以自由体积的分布较窄;当 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})}$ 增大时,纳米 ZnO 分散性以及和基体的相容性变差,故自由体积分布变宽. 所以, PALS 可以定性地区分聚合物复合材料中纳米颗粒在基体的分散性. 文献[32]也报道了类似的结果.

表 2 $(\text{PEO})_8\text{-ZnO-LiClO}_4$ 聚合物电解质中 o-Ps 寿命 τ_3 和 τ_4 峰的半高宽

样 品	τ_3/ps	τ_4/ps
$\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})} = 2\%$	127.84	144.55
$\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})} = 4\%$	261.84	280.91
$\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})} = 6\%$	653.46	352.66

3.6. 电导率与自由体积的关系

根据以上讨论,锂离子电导率的增大是因为纳米 ZnO 颗粒的掺杂降低了体系的结晶性,增加了体系的无定形区域,从而增强了链段的运动能力,使锂离子可以更快传输,最终增大了锂离子的电导率. PALS 结果表明,随着纳米 ZnO 颗粒的加入,体系的自由体积大小、自由体积浓度和 f_r 均增加,这可以用锂离子传输的自由体积理论来解释. 在温度高于聚合物玻璃化转变温度 T_g 时,非晶相中高分子的链段松弛运动可促进阳离子的迁移运动. 根据文献[33]可知, PEO 基聚合物电解质玻璃化转变温度大约在 -30°C 左右. 本文的实验是在室温下进行,故样品均处在高弹态. 图 8 给出了室温下相对自由体积分数 f_r 与电导率 σ 随 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})}$ 的变化. 从图 8 可以看出,体系的 f_r 与电导率 σ 有一个很好的关系,即 f_r 越大,电导率 σ 越大.

为了更好探究自由体积与电导率之间的关系,我们对离子扩散系数 D 进行讨论. 一般情况下,离

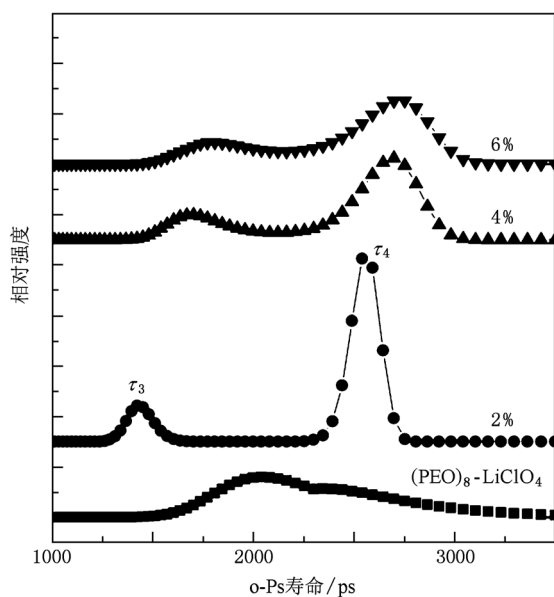


图 7 $(\text{PEO})_8\text{-LiClO}_4$ 和 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})}$ 为 2%, 4%, 6% 的 $(\text{PEO})_8\text{-ZnO-LiClO}_4$ 聚合物电解质在室温下 o-Ps 寿命分布

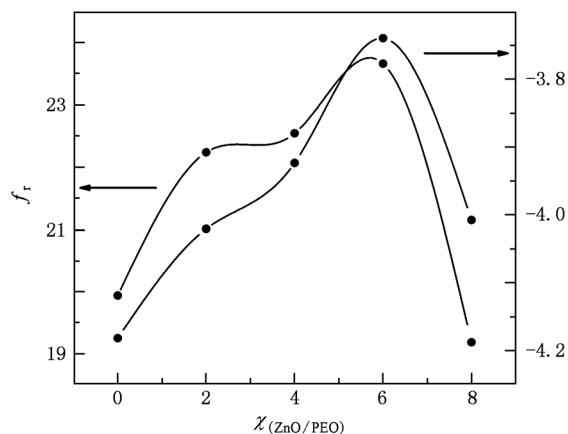


图8 室温下相对自由体积分数 f_r 和电导率 σ 随 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})}$ 的变化

子电导率 σ 可以用下式表示:

$$\sigma = nq\mu, \quad (5)$$

其中 n 为离子的浓度, q 为离子所带电荷, μ 为离子迁移率.离子的扩散系数 D 与离子迁移率 μ 有关. μ 可以用 Nernst-Einstein 公式表示为

$$\mu = \frac{qD}{k_B T}, \quad (6)$$

其中 k_B 为 Boltzmann 常数.假设离子的运动可以用 Nernst-Einstein 公式表示,离子电导率可以表示为

$$\sigma = CT^{-1} \exp(-\gamma V^*/V_f), \quad (7)$$

则离子扩散系数 D 可以用 Cohen-Turnbull 自由体积的扩散系数表达式来表示^[34],即

$$D = A \exp(-\gamma V^*/V_f). \quad (8)$$

这里 C 为拟合参数, γ 为常数, V^* 为离子运动所需的临界自由体积, V_f 为测量温度下每个分子所占据的平均自由体积, A 为常数.所以,在相同温度下,

离子的扩散系数和离子迁移率与自由体积成正比关系.由此可以得出,聚合物电解质的自由体积 V_f 越大,离子的扩散系数和迁移率也相应越大,从而离子电导率也越大. PALS 结果显示,随着纳米 ZnO 加入到 $(\text{PEO})_8\text{-LiClO}_4$ 中,自由体积、浓度和 f_r 均增加,改善了离子的输运特性.图8显示出 f_r 与电导率之间有一个很好的关系,这支持了聚合物电解质导电的自由体积理论.

4. 结 论

本文利用 PALS 并辅之以其他重要实验方法系统地研究了 PEO 基纳米复合聚合物电解质的微结构及导电性能.实验结果显示,纳米 ZnO 颗粒可以降低 PEO 的结晶性,从而改善离子传输性能,提高 $(\text{PEO})_8\text{-ZnO-LiClO}_4$ 的电导率.当 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})} = 6\%$ 时,锂离子室温电导率达到最大,约为 $1.82 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. PALS 和电导率结果显示, f_r 与电导率之间有一个很好的关系,即 f_r 越大,电导率越大.有限寿命谱和连续寿命谱分析均表明,随着 $\chi_{(\text{ZnO})/(\text{PEO})}$ 的增大,纳米复合聚合物电解质 $(\text{PEO})_8\text{-ZnO-LiClO}_4$ 的自由体积孔洞半径和浓度均相应增加,说明纳米 ZnO 可以降低体系的结晶性,“打乱”聚合物分子原来的有序排列,增加体系的无定形相含量,提高分子链段的蠕动力. MELT 结果揭示出一个有趣的现象, $(\text{PEO})_8\text{-LiClO}_4$ 的自由体积分布只有一个峰,而当加入纳米 ZnO 颗粒之后, $(\text{PEO})_8\text{-ZnO-LiClO}_4$ 的自由体积分布劈裂成了两个峰,说明纳米 ZnO 的加入对聚合物电解质的微结构有很大的影响.

- [1] Manuel S A, Nahm K S 2006 *Polymer* **47** 5952
- [2] Ahmad S 2009 *Ionics* **15** 309
- [3] Fergus J W 2010 *J. Power Sources* **195** 4554
- [4] Fenton D E, Parker J M, Wright P V 1973 *Polymer* **14** 589
- [5] Croce F, Appetecchi G B, Persi L, Scrosati B 1998 *Nature* **394** 456
- [6] Forsyth M, MacFarlane D R, Best A, Adebahr J, Jacobsson P, Hill A J 2002 *Solid State Ionics* **147** 203
- [7] Adebahr J, Ciccotillo N, Shekibi Y, MacFarlane D R, Hill A J, Forsyth M 2006 *Solid State Ionics* **177** 827
- [8] Kim J W, Ji K S, Lee J P, Park J W 2003 *J. Power Sources* **119**—**121** 415
- [9] Agrawal S, Singh M, Tripathi M, Dwivedi M, Pandey K 2009 *J. Mater. Sci.* **44** 6060
- [10] Köster T K J, Wüllen V L 2010 *Solid State Ionics* **181** 489
- [11] Xiong H M, Zhao X, Chen J S 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 10169
- [12] Bhattacharya S, Ghosh A 2008 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8** 1922
- [13] Lin D, Wang S J 1992 *Acta Phys. Sin.* **41** 668 (in Chinese) [林 东,王少阶 1992 物理学报 **41** 668]
- [14] Wang B, Wang Z F, Zhang M, Liu W H, Wang S J 2002 *Macromolecules* **35** 3993
- [15] Zhou W, Wang J J, Gong Z L, Gong J, Qi N, Wang B 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 021904
- [16] Kobayashi Y, Zheng W, Meyer E F, McGervey J D, Jamieson A M, Simha R 1989 *Macromolecules* **22** 2302
- [17] Jean Y C 1990 *Microchem. J.* **42** 72
- [18] Suzuki T, Oki Y, Numajiri M, Miura T, Kondo K, Ito Y 1992

- J. Polym. Sci. B* **30** 517
- [19] Peng Z L, Wang B, Li S Q, Wang S J, Liu H, Xie H Q 1994 *Phys. Lett. A* **194** 228
- [20] Wang B, Peng Z L, Wu W, Li S Q, Wang S J, Liu H, Xie H Q 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 153 (in Chinese) [王波、彭治林、吴弯、李世清、王少阶、刘浩、谢洪泉 1996 物理学报 **45** 153]
- [21] Stephan A M, Kumar T P, Kulandainathan M A, Lakshmi N A 2009 *J. Phys. Chem. B* **113** 1963
- [22] Li Z R, Meng Q A, Guan D H, Wang G 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1175 (in Chinese) [李子荣、孟庆安、管获华、王刚 1999 物理学报 **48** 1175]
- [23] Wang L, Yang W, Wang J, Evans D G 2009 *Solid State Ionics* **180** 392
- [24] Przyluski J, Siekierski M, Wieczorek W 1995 *Electrochim. Acta* **40** 2101
- [25] Wieczorek W, Zalewska A, Siekierski M, Przyluski J 1996 *Solid State Ionics* **86–88** 357
- [26] Kao H M, Tsai Y Y, Chao S W 2005 *Solid State Ionics* **176** 1261
- [27] Hu L, Tang Z, Zhang Z 2007 *J. Power Sources* **166** 226
- [28] Wu R J 1987 *Modern Analytical Techniques in Polymer Application* (Shanghai: Shanghai Science and Technology Press) p300 (in Chinese) [吴人杰 1987 现代分析技术在高聚物中的应用 (上海:上海科学技术出版社) 第300页]
- [29] Wieczorek W, Lipka P, Żukowska G, Wycislik H 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 6968
- [30] Wieczorek W, Raducha D, Zalewska A, Stevens J R 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 8725
- [31] Dlubek G, Saarinen K, Fretwell H M 1998 *J. Polym. Sci. B* **36** 1513
- [32] Wang H M, Chen Z, Fang P F, Wang S J, Xu Y Z, Fang Z P 2008 *J. Appl. Polym. Sci.* **108** 1557
- [33] Ji K S, Moon H S, Kim J W, Park J W 2003 *J. Power Sources* **117** 124
- [34] Murday J S, Cotts R M 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 4938

Investigations of microstructure and ionic conductivity for (PEO)₈-ZnO-LiClO₄ polymer nanocomposite electrolytes*

Wang Jun-Jun Gong Jing Gong Zhen-Li Yan Xiao-Li Gao Shu Wang Bo[†]

(School of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

(Received 25 February 2011; revised manuscript received 1 July 2011)

Abstract

The effects of nanosized ZnO on the microstructure, the free volume and the ionic conductivity of poly ethylene oxide (PEO) nanocomposite electrolytes (PEO)₈-ZnO-LiClO₄ are systematically studied by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS), respectively. The experimental results show that the presence of the nanosized ZnO brings about a reduction in the crystallinity of the PEO phase and a very marked increase in ionic conductivity. PALS discrete analysis shows that the free volume size, the free volume concentration and the relative free volume fraction significantly increase with the increase of nano-ZnO. Specially, it is the first time to observe the occurrence of peaks of the free volume distribution split after nano-ZnO has been filled, which indicates that the ZnO added into (PEO)₈-LiClO₄ has an important effect on the microstructure for nanocomposites due to the interaction between the nano-ZnO and matrix. A direct correlation between the free volume fraction and the ionic conductivity is observed, and the ionic conductivity mechanism is discussed.

Keywords: positron annihilation lifetime spectroscopy, nanocomposite polymer electrolytes, ionic conductivity, free volume

PACS: 78.70.Bj, 72.80.Tm, 82.45.Gj

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10875089).

[†] Corresponding author. E-mail: bowang@whu.edu.cn