

The Synthesis and Properties of a Novel Solid Polyphosphazene Electrolyte for Lithium Ion Battery

Ming-shan Yang¹, Jian-wei Liu², Jin Yu¹, Xu Zhang¹, Jing Wei¹, Lin-kai Li³

¹Department of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing, China

²College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, China

³Guangdong Rongtai Industry Co., Ltd., Jieyang Guangdong, China

Email: yangms001@126.com

Abstract: Polydichlorophosphazene was synthesized from hexachlorocyclotripphosphazene by high-temperature decyclopolymerization, and poly (2-(2-methoxyethoxy)ethanol phosphazene)(MEEP) was synthesized by alcohol-Na⁺ reaction. The optimal synthesis parameters were obtained and the structure of MEEP was analyzed by FTIR, ³¹P-NMR, ¹³C-NMR and ¹H-NMR. The results show that the product synthesized in this paper is MEEP and its molecular weight is up to 3400. Then polyphosphazene electrolyte was prepared by mixing MEEP with LiCF₃SO₃ and its heat stability and ionic conductivity were determined. The results indicate that the electrolyte prepared in this paper has high thermo-decomposed temperature, and its room-temperature conductivity is up to 1.187×10⁻⁴ S/cm.

Keywords: Polydichlorophosphazene; poly(2-(2-methoxyethoxy)ethanol phosphazene) (MEEP); solid polymer electrolyte for lithium ion battery

新型全固态聚磷腈电解质的制备与性能

杨明山¹, 刘建伟², 于今¹, 张旭¹, 魏进¹, 李林楷³

¹北京石油化工学院材料科学与工程系, 北京, 中国 102617

²北京化工大学材料科学与工程学院, 北京, 中国 100015

³广东榕泰实业股份有限公司, 广东揭阳, 中国 522000

Email: yangms001@126.com

摘要: 采用六氯环三磷腈高温开环聚合方法制备聚二氯磷腈, 然后采用醇钠法制备聚二(二乙二醇单甲醚)磷腈(MEEP), 获得了较佳的合成工艺, 采用 FT-IR、³¹P-NMR、¹³C-NMR 质谱对其进行结构表征和分析。采用自制的 MEEP 与三氟甲基磺酸锂(LiCF₃SO₃)盐进行复配, 制备了新型锂离子电池用聚合物固体电解质, 对其热稳定性、导电性进行了测试, 结果表明, 其开始分解温度在 200 °C 以上, 室温电导率达到了 1.187×10⁻⁴ S/cm(25 °C), 具有较佳的导电性和热稳定性。

关键词: 聚二氯磷腈; 聚二(二乙二醇单甲醚)磷腈; 固态锂离子电池电解质

目前大部分锂离子电池还是使用液体电解质, 液体电解质离子电导率高, 但是由于液体电解质中使用了有机溶剂, 因而存在充放电过程中电解液泄漏造成的安全问题。为了解决这些问题, 开发电导率高的固体电解质成为当务之急^[1-3]。

高分子固体电解质分为两大类, 一类是凝胶态固体电解质, 另一类是全固态固体电解质。凝胶态固体电解质的研究已经取得了进展, 并且在实际中已经有了一定的应用, 由于凝胶态固体电解质是通过增塑剂的添加来提高电导率, 没有完全解决液体电解质的缺点, 因而其

发展受到了一定限制。全固态聚合物电解质研究最多的是聚氧化乙烯(PEO)体系, 但 PEO 具有一定的结晶性和可燃性, 锂离子电导率不高, 所以寻求新型高电导率全固态聚合物电解质是研究方向之一。

聚磷腈具有玻璃化温度低、结晶性低、化学稳定性好、阻燃、热稳定性高等优点, 得到了重视, 并进行了研究, 但室温离子电导率较低是其最大问题^[4-5]。本文主要研究了磷腈类聚合物电解质的制备与性能, 通过在磷腈高分子的侧链引入 PEO 链段实现了高电导率, 对促进我国锂离子电池材料的发展具有较大的

借鉴作用。

2 实验部分

2.1 原料与试剂

六氯环三磷腈,纯度 99%,上海福添福科技有限公司;四氢呋喃、石油醚(沸程 60~90 °C)、苯、无水乙醇、乙腈、正庚烷,分析纯,北京化工厂;金属钠,天津市福晨化学试剂公司;二乙二醇单甲醚,苏州工业园区正兴化工研究院;三氟甲基磺酸锂(Li(CF₃SO₃)), Alfa Aesar 公司。

2.2 仪器与设备

低温恒温反应箱 DFY-51/30、循环水式真空泵 SHZ-D(III)、磁力搅拌 FIH, 巩义市予华仪器有限责任公司;电热恒温鼓风干燥箱 DHG-9030A、真空干燥箱 DZF-6020, 上海一恒科技有限公司;陶瓷纤维马弗炉 TM-0610P, 北京盈安美诚科学仪器有限公司;电子分析天平 AL204, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限责任公司;傅立叶红外光谱仪 Nicolet 380 FT-IR, 美国 Thermo 公司;热失重分析仪 TGA Q500, 美国 TA 公司;数字电导率仪 DSJ-308A, 上海雷磁仪器厂;铂黑电导电极 DJS-1A, 上海光电器件厂。

2.3 聚二氯磷腈的合成

(1) 取 5 g 重铬酸钾溶于 1000 mL 去离子水中配制成低浓度重铬酸钾洗液。用重铬酸钾洗液浸泡安培瓶,然后用去离子水清洗多次,放入鼓风干燥箱中 120 °C 加强热烘干。

(2) 取约 5 g 六氯环三磷腈于 10 mL 和 20 mL 安培瓶中,真空泵抽真空约 5 min 钟后用酒精喷灯封瓶口。

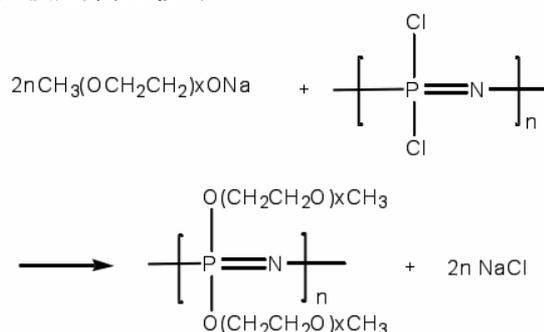
(3) 将封口的安培瓶放入陶瓷马弗炉中,设定反应时间(5~25 h)和温度(230~270 °C)进行反应,待反应结束后取出静置,冷却至室温。

(4) 热聚合完毕后,将安培瓶隔绝空气,在石油醚中打碎,过滤,洗去未反应的三聚体,之后将线性聚二氯磷腈溶解在溶剂中。

2.4 MEEP 的合成

醇钠的制备: 取约 11 mL 二乙二醇单甲醚和 20 mL 新蒸 THF 于 250 mL 三颈烧瓶中,将 1.98 g 金属钠切成小块分次加入,控制反应温度 60 °C,搅拌,回流,并连接干燥管。该反应中醇应过量以保证金属钠反应完全。反应完全后,反应体系呈深褐色。

MEEP 的制备: 将制备好的醇钠过滤到 250 mL 三颈烧瓶中,聚二氯磷腈的 THF 溶液置于恒压滴液漏斗滴加至醇钠中。反应在 65 °C 下搅拌回流,48 h 后反应完全,整个反应通氮气保护。反应完全后将反应液冷却至室温,减压蒸发 THF 溶剂,将浓缩后的褐色反应产物滴至大量的新蒸石油醚中,产生黄褐色沉淀,抽滤后真空干燥(80 °C,压力小于 1329Pa) 8 h,称重。反应方程式如下:



2.5 聚磷腈电解质的制备

在干燥箱中取约 0.2 g MEEP,按比例计算所需锂盐的质量。将锂盐和 MEEP 分别在 60~70 °C 回流条件下,用无水 THF 溶解成均相溶液。在持续搅拌下,将锂盐溶液快速加入聚磷腈高分子溶液中,并用 THF 多次洗涤容器,倒入混合溶液中。再于 60~70 °C 回流搅拌 1~2 h。反应结束后,用旋转蒸发器蒸走大部分溶剂,待瓶中仅剩少量粘稠液体时,停止蒸馏,真空干燥(80 °C,压力小于 1329Pa) 4 h 后,得到高分子固体电解质。

2.6 测试

FT-IR: 采用溴化钾压片法,取适量待测物粉末与 KBr 粉末在玛瑙研钵中混合并研磨成极细的粉末,然后放入模具,用压片机压制成几乎透明的薄片。

质谱: 利用基质辅助激光解吸电离-飞行时间质谱仪(MALDI-TOF)测定聚合物相对分子质量, Bruker 公司 Autoflex III MALDI-TOF 质谱仪,线性正离子谱模式, N₂ 激光源。

热失重: 升温速率 10 °C/min,温度范围在室温到 600 °C, N₂ 气氛。

电导率: 将样品填入铂黑电导电极两极板之间,保证电解质紧密填实。将夹有电解质的电极和温度补偿计放入提前干燥过的大试管中,在胶塞上钻孔使电极和温度补偿计的测试引线得以引出,用胶塞封住试管口,用凡士林与生胶带密封。将测试引线与电导率

仪连接好, 调整电导率仪的参数(电极常数 $K=0.971$ 、温度补偿 $a=0.015$ 等), 同时将盛有测试装置的大试管置于水浴中。采用带制冷的水浴进行制冷和加热, 升温速率约为 $0.5\sim 1.0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 每隔 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 读取电导率值(每一测量温度保持恒温 $1\sim 2\text{ min}$)。

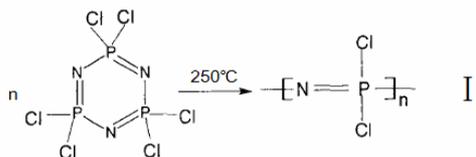
核磁共振: $^1\text{H-NMR}$ 以 D_2O 为溶剂, $^{13}\text{C-NMR}$ 以 CDCl_3 为溶剂、以四甲基硅烷(TMS)为内标; $^{31}\text{P-NMR}$ 以 CDCl_3 为溶剂、 H_3PO_4 (质量分数为 85%)为内标。

3 结果与讨论

3.1 六氯环三磷腈的开环聚合工艺及溶解行为

目前聚磷腈高分子的合成方法主要有热开环聚合(本体聚合)、溶液聚合以及室温“活性阳离子”聚合等等。由于在 高分子电解质中用到的聚磷腈高分子多为烷氧基、苯氧基和胺基聚磷腈衍生物, 因而研究人员多采用先热开环聚合, 得到聚二氯磷腈, 再通过取代反应连上不同功能化侧链。

将环状的氯代磷腈三聚体于真空条件下在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开环聚合得长链聚合物, 反应式见式 (I) 所示:



由于热开环法需要较高的反应温度(在 $200\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), 如何提供高温反应环境便是在研究中遇到的第一个难题。在文献中, 有盐浴法、蜡浴法、油浴法等等。考虑到热开环法的反应时间较长(一般在 10 h 以上)、加热源能够长时间连续保持且在反应过程中安全和不污染环境, 选择了操作控制方便、最高设定温度能达到 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的陶瓷马福炉作为反应器。在多次反复实验中得出: 最优反应温度在 $240\sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间在 $15\sim 25\text{ h}$ 。

线性聚二氯磷腈溶解在四氢呋喃中, 溶液呈透明, 然后立即进行下步反应, 不可放置太久。因为在研究过程中观察到, 放置 6 小时溶液仍为澄清透明, 但放置时间超过 6 小时, 溶液变得浑浊, 超过 12 小时溶液分层, 容器底部甚至出现了性状如生蛋清的浅白色弹性沉淀。采用苯、甲苯作溶剂, 也发现出现了同样的情况。因此聚二氯磷腈溶液只能在干燥环境和一定温度范围内短暂保存, 长时间存放会使聚合物交联而产生凝胶。

3.2 MEEP 的结构分析

MEEP 的红外光谱测定结果如图 1 所示。

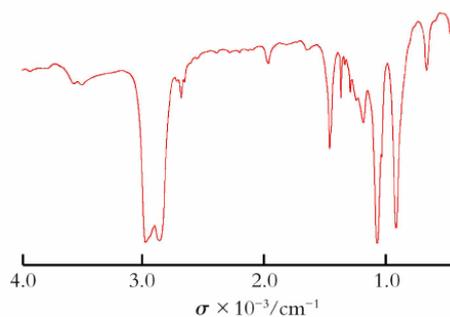


Figure 1 The FTIR spectrum of MEEP

图 1 MEEP 的红外光谱图

由图 1 可以看出, $\text{P}=\text{N}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动分别出现在 1290 cm^{-1} 和 1180 cm^{-1} 。在 1070 cm^{-1} 处有强烈的吸收, 这是 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 的特征吸收峰。在图上还可以看到 911 cm^{-1} 处的 $\text{P}-\text{N}-\text{P}$ 环振动峰和 655 cm^{-1} 处的 $\text{P}-\text{N}-\text{C}$ 对称伸缩振动峰, 由此可知醇钠和聚二氯磷腈确实发生了反应, 生成了 MEEP。

核磁共振测试结果如图 2 所示。

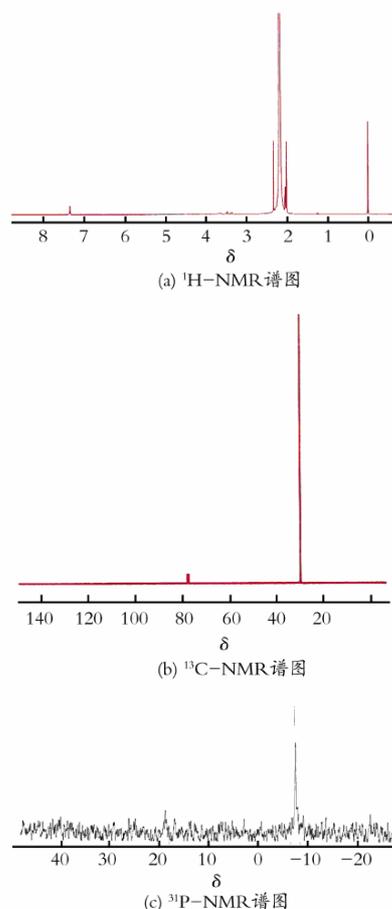


Figure 2 The NMR spectra of MEEP

图 2 MEEP 的核磁共振图谱

图 2 (a) 为 MEEP 的 ^1H -NMR 谱, $\delta=2.1, 2.3$ 处对应于侧链亚甲基及甲基结构的 H。图 2 (b) 为 MEEP 的 ^{13}C -NMR 谱图, $\delta=29.9$ 处对应的尖峰为侧链上 C-O 的 C。图 3 (c) 为 MEEP 的 ^{31}P -NMR 谱图, 文献报道六氯环三磷腈中 P 的化学位移为 20.1, 而 ^{31}P -NMR 谱图中, 该处的峰已消失, 但 $\delta=-7.8$ 处的唯

一峰说明聚合物结构中只有一种 P 原子, 进一步证明二缩二乙二醇单甲醚将聚二氯磷腈上的氯原子完全取代, 生成了 MEEP。

利用 MALDI-TOF 质谱仪测定了 MEEP 的单元结构及其相对分子质量, 如图 3 所示。

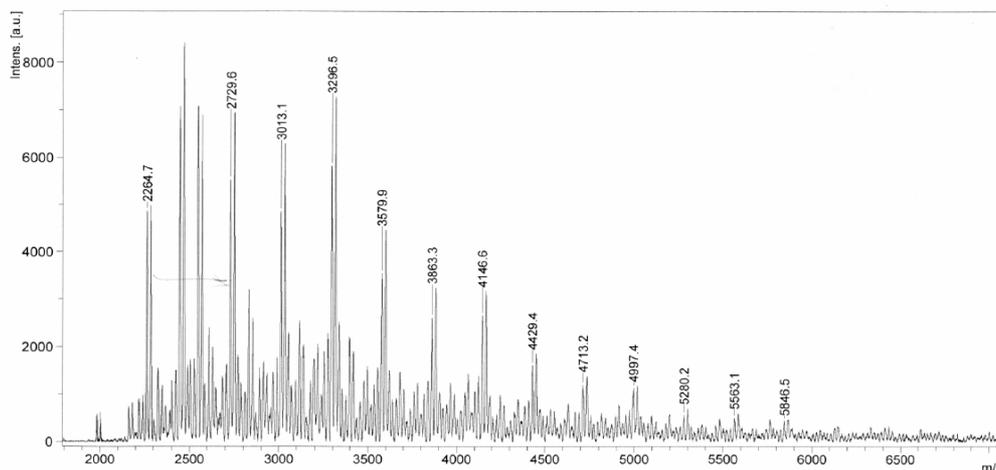


Figure 3 The MALDI - TOF mass spectrum of MEEP
图 3 MEEP 的 MALDI - TOF 质谱

质谱图中相间隔峰之间的数值差为理论聚合单元的相对分子质量, 由图 3 可以看出, 醇钠和聚二氯磷腈反应生成的产物其重复单元的相对分子质量约为 283.8, 正好是 MEEP 的结构单元分子量, 且其分子量具有一个较宽的分布。通过谱图分析, 所制得的 MEEP 的相对分子质量为 3400。

3.3 MEEP 与 Li 盐复配后电解质的结构分析

采用 FT-IR, 对 MEEP 与 Li 盐复配后电解质的结构进行了分析, 结果见图 4 所示。

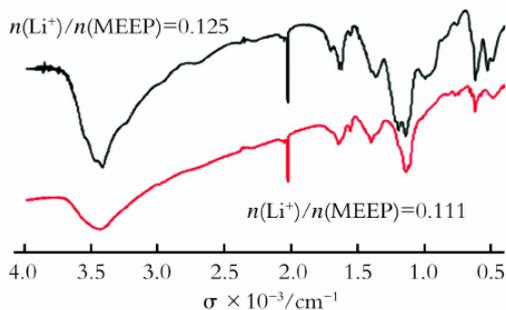


Figure 4 The FTIR spectra of MEEP+Li⁺ electrolytes
图 4 MEEP 与锂离子复合电解质的红外光谱图

由图 4 可知, 由于 MEEP 同 Li^+ 的配位主要发生在聚醚侧链的氧原子上, 所以 C-O-C 在电解质中的振动模式与单纯的高分子是不同的。从图 4 中可以看到, 该 C-O-C 的振动在电解质中向低频发生位移, 从而证明 MEEP 与 LiCF_3SO_3 进行了很好的复配, 而且锂盐的物质的量比不同, 其在红外光谱图上的透光率也不同。

3.4 全固态聚磷腈电解质的热稳定性

采用热失重分析研究电解质的热稳定性, 如图 5 所示。

从图 5(a)可以看出, MEEP 具有较好的热稳定性, 220 $^\circ\text{C}$ 开始分解, 当温度达到 270 $^\circ\text{C}$ 时才有明显的热失重 (失重 5%), 说明聚合物使用温度上限很高。在 600 $^\circ\text{C}$ 分解后, 仍然有 59.2% 的残碳率, 反映出具有较好的阻燃性能。

从图 5(b)可以看出, MEEP 与 Li 盐复配后的电解质在 200 $^\circ\text{C}$ 开始分解, 600 $^\circ\text{C}$ 左右分解完全, 并出现了 3 个失重过程。将图 5(a)和(b)进行对比可知, 图 5 (b) 中的第 1 个台阶即为 MEEP 的热失重过程, 在 220 $^\circ\text{C}$ 开始分解。第 2 个失重台阶的起始温度为 300 $^\circ\text{C}$, 第 3 个失重台阶的起始温度为 460 $^\circ\text{C}$, 说明

MEEP 与 Li 盐复配形成了 2 种新的复配物,而且这两种复配物具有高的热分解温度,亦即具有高的热稳定性,这对研究聚磷腈类锂离子电池电解质的导电机理具有重要意义。

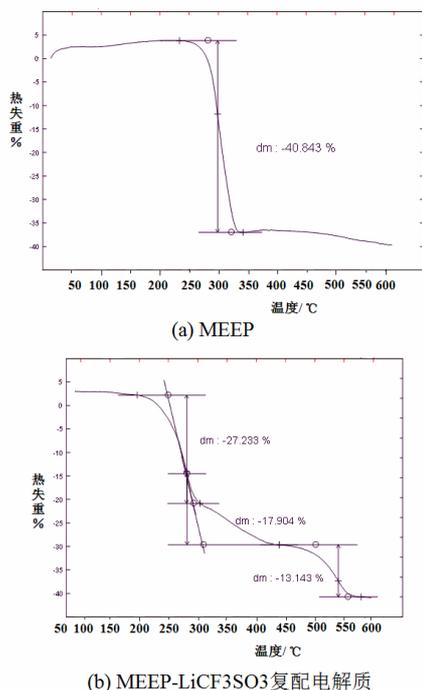


Figure 5 The TGA curve of MEEP and MEEP-LiCF₃SO₃
图 5 MEEP 及 MEEP-LiCF₃SO₃ 电解质的热失重曲线

3.5 全固态聚磷腈电解质的导电性能

按照不同比例的锂盐与 MEEP 复配测定其电导率,结果如图 6 所示。

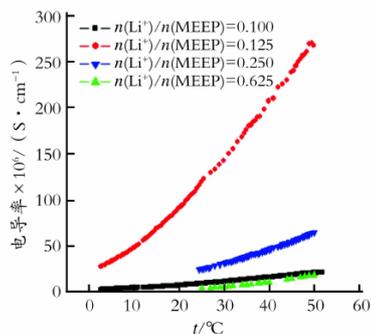


Figure 6 The ionic conductivity of MEEP-LiCF₃SO₃
with varied mol ratio

图 6 电解质离子电导率与 MEEP-LiCF₃SO₃ 物质的量比的关系
由图 6 可知, MEEP 与 LiCF₃SO₃ 按不同比例混合,其电导率随温度增加的变化趋势几乎都是呈线性增长

的。当锂盐的物质的量比不变时,升高温度,可以提高电导率;当其他条件不变,改变锂盐的配比,固体电解质的电导率也发生变化。在相同室温条件下(25℃),锂盐物质的量比为 0.125 以上时,锂盐物质的量比越大,电导率越小。然而若锂盐浓度过小(物质的量比在 0.1 以下),电导率的数值也小。由图 6 的实验数据比较,锂盐与 MEEP 的摩尔比为 0.125~0.25 比较合适。

4 结论

采用高温开环聚合制备聚二氯磷腈,与醇钠反应制得了 MEEP,并对 MEEP 进行红外光谱、核磁共振等结构分析,证明所得产物为预期产物。将 MEEP 与 LiCF₃SO₃ 复配制得了固体电解质 MEEP—LiCF₃SO₃(mol Li/rpt=0.25),其室温电导率达到 $1.187 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ (25℃),高于文献报道值,同时具有较高的热稳定性。

5 致谢

本文得到广东省教育部产学研结合项目(2007A090302051)、北京市教育委员会科技计划项目(KM200910017008)、北京市教育委员会科研基地建设项目(2009)、北京石油化工学院“新型生态多功能磷腈聚合物材料设计、制备、结构与应用”学术创新团队资助。

Reference (参考文献)

- [1] Rong Luo, Jin Nie. Recent Advances of the Solid Polymer Electrolytes Based on Polyphosphazene[J]. *Journal of Functional Polymers(Chinese)*, 2004, 17: 151-158.
骆蓉, 聂进. 聚磷腈高分子固体电解质研究进展[J]. *功能高分子学报*, 2004, 17: 151-158.
- [2] Li Yu. Application Research of Polyphosphazene Polymers[J]. *Journal of Chongqing University of Science and Technology(Natural Sciences Edition)*, 2008, 10(2): 29-32, 40.
遇丽. 聚磷腈的应用研究进展[J]. *重庆科技学院学报(自然科学版)*, 2008, 10(2): 29-32, 40.
- [3] Mingsheng Gui, Yu Guan, Qingkang Zheng, Juchuan Shan. Research and Development of Linear Polyphosphazene[J]. *Journal of Guangdong Chemical Industry*, 2006, 33(11): 40-43.
桂明胜, 管宇, 郑庆康, 单巨川. 线性聚磷腈的研究进展[J]. *广东化工*, 2006, 33(11): 40-43.
- [4] Fernando López Ortiz. The chemistry of phosphazenes. Synthetic Applications of Ca-Lithiated Derivatives[J]. *Current Organic Synthesis*, 2006, 3(2): 187-214.
- [5] Y Pokonova, L Mitrofanova. Modification of asphalts with phosphazenes[J]. *Chemistry & technology of fuels & oils*, 2005, 41(4): 315-318.