

增塑对 UV 固化型高分子固体电解质性能的影响

艾变开 魏杰

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘要 将合成的大分子量的聚乙二醇丙烯酸酯(PEGDA)齐聚物与光引发剂、 LiClO_4 组成光敏体系,与一定比例的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)或其混合物进行混合,经紫外光辐照制得了一种新型的高分子固体电解质膜,考察了增塑剂种类和用量对光固化速率、电导率和机械性能的影响。结果表明,增塑是提高 UV 固化型高分子固体电解质导电性能的有效方法,在机械性能满足使用要求的条件下,增塑的 UV 固化型固体电解质的电导率可以高达 10^{-4}S/cm 左右。

关键词 增塑, UV 固化, 高分子固体电解质, 电导率

中图分类号 O69, O626.326

近 20 年来,随着电解质研究的深入,化学电池不断改进,其中以重量轻、体积小、无污染的全固态高能锂电池最为引人注目。目前通用的一些无机电解质,由于存在各种缺陷,使其在锂电池应用中受到限制。寻找合适的固体电解质成为当前发展高能锂电池的技术关键。80 年代初发展起来的高分子固体电解质(SPE)材料,除具备一般固体电解的性能外,容易加工成薄膜、粘弹性好,能适应电池充放电过程中电极的体积变化。同时,有较好的化学和电化学稳定性,被认为是发展全固态高能锂电池的理想电解质材料。

目前,研究较多也较完善的一类高分子电解质是聚环氧乙烷(PEO)或聚环氧丙烷(PPO)等聚醚碱金属盐复合物。但未经改性的 PEO/锂盐体系极易结晶,其室温电导率很低,通常仅为 $10^{-8}-10^{-7}\text{S/cm}^{[1]}$ 。现在已经知道,降低 PEO 基体的分子量以减少所形成的电解质膜的结晶部分的比例和降低无定形部分的玻璃化温度(T_g)以提高链段的运动能力,都可以提高电解质的电导率,但同时也都会降低电解膜的机械性能。因此,机械性能和导电性这一对矛盾势必要求人们寻找既能获得低结晶度以及低 T_g 而又易于加工的高分子基质材料。本工作一方面将丙烯酸酯官能团引入 PEO 主链,进而通过紫外光(UV)固化获得轻度交联的网络型高分子固体电解质薄膜,这种电解质薄膜本身的结晶度很低,导电性能和机械性能都比纯 PEO 体系好;一方面在该电解质中加入一定比例的增塑剂,以进一步提高电解质的导电性能。

1 实验材料和方法

1.1 原料

聚乙二醇(PEG #1000),分析纯,北京化工厂。丙烯酸,工业级,北京东方化工厂,减压蒸馏处理后待用。CZ 型固体酸催化剂,北京化工大学理学院。高氯酸锂,分析纯,天津市化学试剂四厂。Darocur1173,瑞士汽巴精化公司。碳酸乙烯酯(EC)和碳酸丙烯酯(PC),百灵威 J&K

高等学校骨干教师资助计划(JG2000-285)资助

第一作者:艾变开,女,1975年1月出生,2002年7月毕业于北京化工大学,应用化学专业,硕士研究生

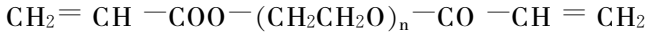
通讯联系人:魏杰

收稿日期:初稿 2002-01-22, 修回 2002-03-11

化学公司。

1.2 聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)的合成

丙烯酸多缩乙二醇二酯采用以固体酸为催化剂的直接酯化法合成^[2]。在接有搅拌器、温度计、分水器和回流冷凝管的反应器中,加入聚乙二醇、丙烯酸、对苯二酚、环己烷、CZ 型固体酸催化剂等试剂,搅拌下升温,反应温度控制在 90—120℃,用分水器将反应生成的水引出体系,取样滴定游离酸值,以确定反应终止时间。减压抽滤反应产物,以分离出产物中残存的溶剂和未反应的丙烯酸。所得产物 PEGDA 的结构为



1.3 电解质膜的制备

将一定比例的 PEGDA、光引发剂等配制的光敏物质与一定量的高氯酸锂和增塑剂混合,然后均匀涂覆在铝箔(或不锈钢板等)上,用 1kw 高压汞灯,以 80 W·cm⁻¹照度的紫外光照射数秒,光聚合涂层即固化成交联网络结构的 SPE 膜材料。

1.4 性能测定

电导率测定采用 HIOKI-3520LCR 型变温介电测定仪(日本)。拉伸强度测定使用 ZLL30 弹力伸长测试仪。

2 结果和讨论

2.1 增塑对 UV 固化性能的影响

在光敏预聚物 PEGDA 和光引发剂 Darocur1173 组成的光敏体系中,加入高氯酸锂和增塑剂,混合均匀,然后将该混合物均匀涂覆在铝箔上,经 UV 辐照制得电解质薄膜。结果发现,增塑剂种类和用量都对光固化速率有不同程度的影响,图 1 为光固化时间随 PC、EC 加入量的变化关系。

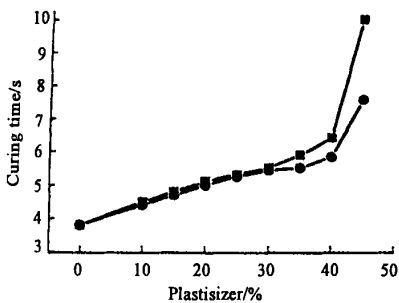


Fig.1 Effect of plasticizing on curing velocity for PEO/Li system LiClO₄/PEO=0.33 Darocur1173/PEO=0.04 (weight ratio) ■. PEO+PC, ○. PEO+EC

从图 1 可见,随增塑剂用量的增加,光固化速率减慢,成膜性变差,其中 PC 对光固化速率的影响大于 EC。本体系属于自由基型光引发体系,其反应机理主要是以光引发剂在光照下形成自由基,再与丙烯酸酯基反应形成初级自由基,这些初级自由基进一步引发丙烯酸酯基从而发生自由基连锁反应,最终形成交联网状结构。在上述反应中,只有所生成的自由基在自由基的寿命期内与丙烯酸酯官能团相接触才有可能进一步反应生成更大的分子,所以保持链段的运动能力及自由基和官能团的一定浓度对于反应速率是重要的。由于 PC 和 EC 相对于 PEGDA 都是小分子基团,所以这两种低分子量增塑剂的加入相当于是对原光敏体系的稀释,增大了分子

间的距离,因而光固化反应速率降低,成膜性也相应变差。

2.2 增塑对导电性能的影响

先将 PC 与 EC 配制成相对含量不同的混合液体,再将其以不同的比例加入到光敏体系中,UV 固化成膜,考察该电解质膜的导电性能,测定其电导率如下:

自 80 年代以来,许多的研究成果都已证实^[3],增塑是提高电解质电导率的一种有效方法。

从图 2 可见,在光固化体系中,加入增塑剂 PC 和 EC 也可以改善电解质的导电性能,且混合增塑的效果更好。文献[3]报道,未经改性的 PEO/锂体系室温电导率仅仅为 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ S/cm}$,远远不能满足使用要求,一般需加入高达 100% 甚至 300%、400% 的增塑剂,电导率才能达到 10^{-5} S/cm 左右,但过高的增塑剂加入量不仅会造成电解质膜机械性能的下降,还会带来漏液、腐蚀金属电极等负面影响。而在光固化型电解质中,由于网络结构基本抑制了 PEO 链段的结晶,未经改性的电解质的室温电导率就可以达到 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ S/cm}$,经增塑改性后,其室温电导率可以达到 $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$,比在通常体系中加入几百%的增塑剂所达到的效果还要好。

增塑对电导率的提高主要是基于两方面的原因,一方面,增塑剂的加入进一步降低了体系的玻璃化温度(示差扫描量热分析(DSC)结果显示,加入 30% 的混合增塑剂,玻璃化温度可以下降到 -40°C 以下),提高了链段的柔顺性,有利于锂离子与 PEO 链段的络合与解络合作用;另一方面,小分子极性化合物的加入提高了锂盐的溶解性,增加了载流子数。由于锂离子与 PEO 络合与解络合能力的提高和一定范围内载流子数的提高都有利于导电,所以增塑剂的加入大大提高了电解质膜的电导率。此外,EC 的介电常数高于 PC,所以从介电常数方面考虑,EC 比 PC 有利于锂盐的溶解,因而更有利于提高电导率,但 EC 的熔点较高,在常温下为固态,这不利于提高 PEO 链段的运动能力,因而从这方面考虑 PC 优于 EC。结合使用两者可以综合其优点,最有效地改善导电性能,图 3 的实验结果证实了这一点。

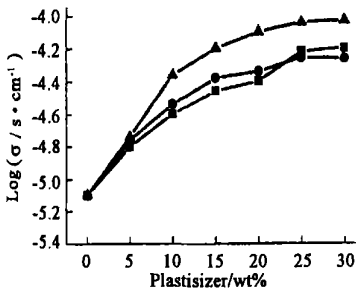


Fig. 2 The dependence of ionic Conductivity on the kind and weight percentage of plasticizer
Darocur 1173 / PEO=0.04 (weight ratio)
LiClO₄ / PEO=0.33
■. PC, ○. EC, ▲. PC+3EC

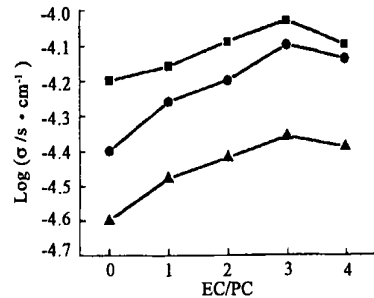


Fig. 3 The effect of the ratio of EC to PC on ionic conductivity
Darocur 1173 / PEO=0.04 (weight ratio)
LiClO₄ / PEO=0.33
■. (PC+nEC)/PEO=30%,
○. (PC+nEC)/PEO=20%,
▲. (PC+nEC)/PEO=10%

2.3 增塑对机械性能的影响

如表 1 所示,在光固化体系中加入小分子增塑剂,当加入量比较小时,所形成的光固化膜的柔顺性可以得到改善,拉伸强度会降低,但当加入量比较大时,柔顺性和拉伸强度都会降低。这是由于加入量比较小时,增塑剂的加入降低了体系的玻璃化温度,从而提高了链段的柔顺性,导致光固化膜的伸长率提高,也即柔顺性改善。但当加入量继续增大时,由于小分子的存在,一方面降低了分子间作用力,降低了膜的强度;另一方面由于交联密度的降低,导致伸长率也下降。此外,为了提高体系的机械强度也可以在增塑的同时,加入纳米材料进行改性^[4]。

Tab.1 Effects of the content of plasticizer on mechanical performance of films

Content of plas- ticizer ⁽¹⁾ /%	PC		EC		PC+EC	
	Tensile strength/kg·cm ⁻²	Elongation /%	Tensile strength/kg·cm ⁻²	Elongation /%	Tensile strength/kg·cm ⁻²	Elongation /%
0	5.3	145	5.3	145	5.3	145
10	4.8	175	5.0	165	5.0	165
20	3.2	150	3.5	138	3.4	148
30	1	65	1.8	60	1.5	70

⁽¹⁾Compared with PEO, LiClO₄/PEO=0.33, Darocur1173 / PEO=0.04 (weight ratio)

3 结论

对 PEGDA 为基体的 UV 固化型高分子固体电解质进行增塑改性。研究表明,增塑可以有效提高电解质膜的电导率,但会降低成膜时的光固化速率和所形成的膜的柔顺性和拉伸强度。在增塑剂相对 PEGDA 的质量分数为 30%—40%时,电导率可以达到 10⁻⁴S/cm 左右,且此时的固化时间不超过 6s,机械强度也能满足使用要求。

参 考 文 献

- 1 赵地顺,孙凤霞,张星辰等. 功能高分子学报,2000, **13** (4): 469—475
ZHAO D S, SUN F X, ZHANG X C *et al.* J Funct Polym, 2000, **13** (4): 469—475
- 2 张敬畅,曹维良,杨爱军等. 北京化工大学学报,1999, **26**(1):72—75
ZHANG J C, CAO W L, YANG A J *et al.* J Beijing Univ Chem Technol, 1999, **26**(1):72—75
- 3 张升水,刘庆国,杨蕾铃. 石油化工,1992, **21**(8):553—556
ZHANG S S, LIU Q G, YANG L L. Petrochem Technol, 1992, **21**(8):553—556
- 4 乔麟兆,魏 杰. 化工进展,2001, **20**(6):36—39
QIAO L Z, WEI J. Chem Ind Eng Prog, 2001, **20**(6): 36—39

EFFECT OF PLASTISIZER ON THE PROPERTIES OF UV-CURABLE POLYMER SOLID ELECTROLYTES

AI Biankai WEI Jie

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

ABSTRACT Polyethylene glycol diacrylate (PEGDA), which contained acrylic end-groups, was prepared for solid polymer electrolytes(SPE)with a solid acid as catalyst. A novel type of SPE was obtained by mixing PEGDA with photoinitiator, LiClO₄, and plasticizer, and then being irradiated by UV light. The UV-curing, conducting and mechanical performances, depending on the type and the contend of plasticizer, were primarily discussed. The conclusion showed: plasticizing was an efficient method of improving the conductivity of UV-curable solid polymer electrolytes, and the conductivity of this kind of electrolytes was up to about 10⁻⁴S/cm when the mechanical performance of it was satisfying.

KEYWORDS Plasticizing, UV-curing, Polymer solid electrolytes, Conductivity
CLC O69, O626.326