

聚合物固体电解质中的离子状态与导电机理的研究*

任天斌 黄小彬 赵喜安 唐小真**

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

摘 要 制备得到了一种新颖的聚氨酯和丙烯酸酯复合梳形交联聚合物(Comb cross-linked polymer),并以此聚合物为基体加入不同含量的高氯酸锂盐制得一系列聚合物固体电解质,其室温电导率可以达到 $3.4 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 通过 Raman、DSC、SEM 及电性能等研究了电解质中的盐浓度与离子存在状态及离子电导率之间的关系. 结果显示随着盐浓度的增加,聚合物固体电解质中离子对的比例和电导率都迅速增加,说明离子对(由多个醚氧原子、阴离子和阳离子组成)对体系导电起着积极的作用.

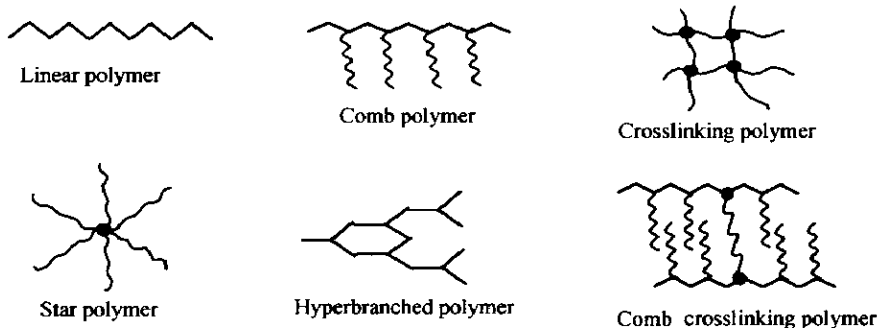
关键词 梳形交联聚合物, 固体聚合物电解质, 离子导电, 导电机理, 离子状态

自 Wright 等^[1]在 70 年代首次发现聚氧化乙烯(PEO)与碱金属盐络合物具有离子导电性以来,近 30 年来国内外学者对聚合物固体电解质进行了大量的研究,目前已经在高分子电解质的结构、类型、分子设计和离子导电等方面取得了很大的进展. 所进行的聚合物电解质研究主要集中在两个大的方面:(1)设计出不同类型的电解质,开发能实用的产品,努力提高电导率,最好能达到 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,并且要求有较好的力学、加工性能和化学稳定性;(2)解决离子电导,特别是在聚合物单相及多相体系中的离子导电的基本理论问题,如盐在电解质中的溶解、稳定状态,导电的影响因素,导电模型、机理等^[2].

在开发高电导率的电解质体系方面主要是通过高分子链设计、聚集态设计和聚合物改性来破坏链的聚集态规整度、降低 T_g 或提高链的运动能

力. 80 年代及 90 年代大量的研究者合成了各种结构的电解质体系,包括共聚嵌段结构电解质、梳状高分子电解质、交联网络体系电解质、超支化聚合物电解质、共混改性电解质等. 然而在研究中发现电性能和力学性能通常是相互矛盾的,提高电性能通常会损害力学性能,提高力学性能通常会导致电性能的降低^[3].

得到一种能使以上两种性能都兼顾的聚合物电解质材料一直是我们的研究方向,在进行了大量的研究后,我们设计了一种梳型交联结构的聚合物(结构式 1 列出了不同结构聚合物的示意图). 这种聚合物既具有自由的梳形长分子链,又有低化学交联密度的网状结构,有利于同时达到较高的电导率和较好的力学性能. 这种结构的聚合物也有利于制备高离子电导率和良好稳定性的凝胶电解质.



Scheme 1 Structure schemes of different polymers

* 2002-07-04 收稿, 2002-09-27 修稿; ** 通讯联系人

对于聚合物电解质的导电机理目前的研究虽然还不是很完善,但较为一致的看法是:在聚醚体系中,金属盐在分子链中醚氧原子的作用下解离为电荷载流子,在外加电场的作用下借助聚合物的近程链段运动,离子在聚合物介质中定向迁移而表现出离子导电性.从中可以得出两点:(1)起导电作用的载流子主要依赖于被醚氧原子完全解离的所谓自由离子;(2)链段运动能力是制约离子运动的主要因素.为了对导电机理进行深入研究,我们制备了一类聚氨酯丙烯酸复合梳形交联聚合物电解质,考察了不同盐浓度下电解质中的离子状态,以及离子状态与电解质导电性能及稳定性的关系,得到了一些有意义的结果.

1 实验部分

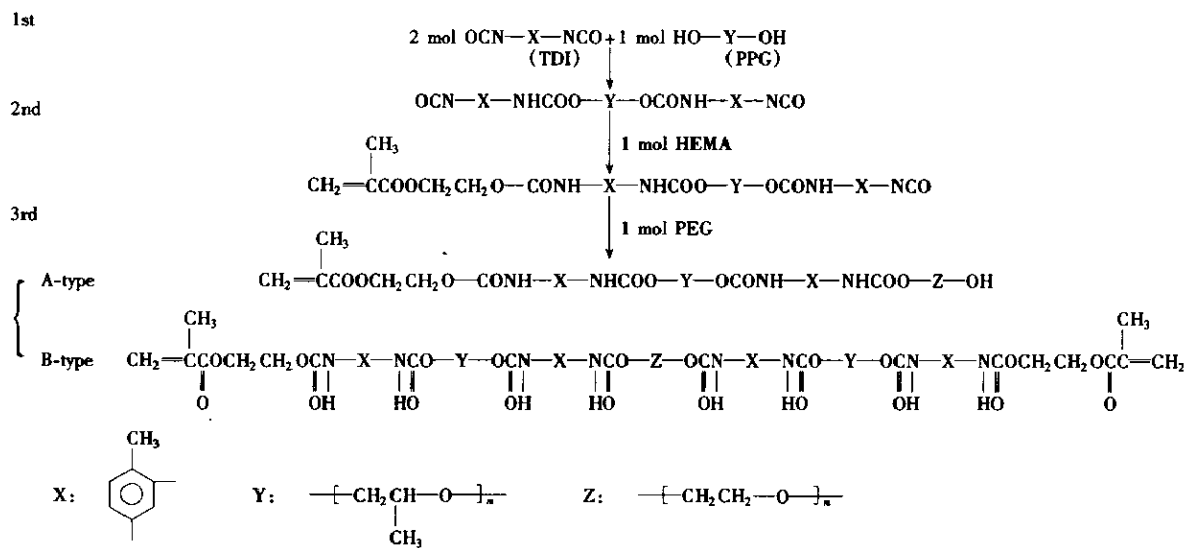
1.1 原料及处理

甲苯二异氰酸酯(TDI)(Aldrich Chemical Co);

甲基丙烯酸 β -羟乙酯(HEMA、CP、天津化学试剂研究所);聚丙二醇(PPG、 $M_n = 1000$,山东东大化工厂);聚乙二醇(PEG、 $M_n = 600$,上海高桥化工厂),真空 80°C 下脱水;二氧六环(CP、上海溶剂厂);偶氮二异丁腈(AIBN、AR、Aldrich Chemical Co 生产,重结晶干燥);高氯酸锂(LiClO_4 、AR、上海化学试剂厂), 120°C 下真空脱水 10 h.

1.2 梳形交联聚合物的合成

首先按照三步法合成含有两种结构的大单体(合成步骤如反应式 2,具体方法见先前的文章^[4,5]).大单体被溶在二倍的二氧六环中,加入单体的 0.25% 的 AIBN,将混合液转移到一个铝管中,把一组被固定的有一定间隔的载波片插入溶液中.通氮排氧后聚合 8 h 得到有一定厚度的、透明的、弹性的凝胶膜.凝胶膜用二氧六环及丙酮反复浸洗后在真空干燥箱中 70°C 以上干燥 24 h 即得到梳形交联聚合物.



Scheme 2 Synthetic route of urethane acrylate macromonomer

1.3 聚合物电解质的制备

配制不同浓度的高氯酸锂二甲基甲酰胺溶液,将干聚合物膜浸在不同浓度的溶液中一定时间后取出, 90°C 真空干燥 48 h 以上至衡重,聚合物固体电解质在充满干燥氮气的干燥器中保存.固体电解质中盐的浓度(c_s)根据公式求得: $c_s = (W - W_0)/W_0$, W 表示含盐聚合物电解质膜的质量, W_0 表示浸溶液前干聚合物膜的质量.表 1 给出了不同样品的盐浓度及对应的醚氧原子与锂的摩尔比.

Table 1 Molar ratio of oxygen to lithium and salt concentration with different samples

Sample	—O—:Li	c_s (wt%)
A	—	0
A1	35:1	4.2
A2	20:1	8.1
A3	8.8:1	15
A4	5.7:1	21.4
A5	4.4:1	26

1.4 拉曼光谱分析

以薄膜为样品,在德国 Bruker 公司产的 EQUINOX-55 型傅立叶红外拉曼光谱仪上采用

FRA106/S型拉曼附件测得,波长范围 500 ~ 3500 cm^{-1} ,分辨率为 2 cm^{-1} .

1.5 示差扫描量热分析(DSC)

仪器采用 Perkin-Elmer Pyris-1 型差热分析仪.温度范围 -100 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$,测试在氮气气氛下进行,流量 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.测试前用光谱纯铟作能量和温度校正.

1.6 复阻抗谱的测定

在 Hewlett Packard 生产的 Hp 4192A LF Impedance Analyzer 上进行.在 1 Hz ~ 1 MHz 频率范围内测定 20 $^{\circ}\text{C}$ 至 85 $^{\circ}\text{C}$ 间不同温度的电导率.将样品制成直径 1.0 cm 的圆片,两侧夹以同样大小的铜片,插入两个铜电极间,组装成 Cu|聚合物固体电解质|Cu 电池.升温速率为 1 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$,每次测定前恒温 20 min.测出某个温度下不同频率的电池阻抗(Z')和容抗(Z'')值,对非理想的 Cole-Cole 图进行计算机模拟,求出体积电阻 R_b .利用下式可由 R_b 计算出样品的离子电导率:

$$\sigma = (1/R_b) \cdot d/s$$

式中, d 为样品厚度, s 为铜片的面积.

1.7 扫描电镜分析(SEM)

将薄膜样品喷金后用日本日立公司产 S2150 型扫描电子显微镜观察.

2 结果与讨论

2.1 盐浓度对离子状态的影响

图1是 ClO_4^- 弯曲振动的 Raman 谱带,这个谱带可分为两个部分,低频部分在 624 cm^{-1} 左右对应自由阴离子,高频部分在 633 cm^{-1} 左右对应处于离子对中的阴离子,自由离子和离子对的相对比例可由两部分的峰面积计算^[6].图2就是图

1中不同样品所对应的分峰图,及相应的峰面积比例.图1和图2反映了在不同盐浓度下电解质中的离子存在状态,可以看出随着盐浓度的增加,正、负离子在体系中的状态会发生改变,当盐浓度较低时(15%以下),盐绝大多数被醚氧键离解为自由离子.当体系中盐浓度不断增加时, ClO_4^- 所对应的 Raman 谱向高波数方向移动,聚合物电解质中的自由离子数的比例减少,离子对的比例升高.当盐浓度达到 26% 时,体系中离子对占了绝对多数.

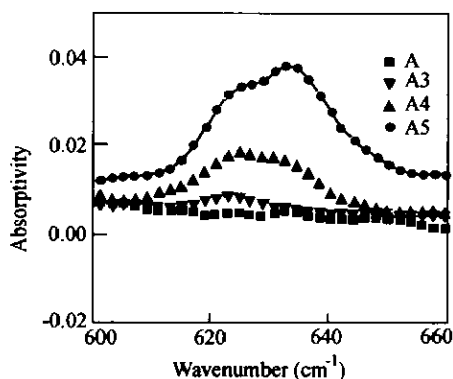


Fig. 1 Raman band associated with ClO_4^- bending mode at 298 K

图3是本体系统中各种离子状态示意图,自由离子状态下,阳离子周围都是醚氧原子,它们形成一个正电荷氛围,此时的正负离子间的相互作用很弱,这时整个体系能量很低,比较稳定.除了自由离子外,离子对是盐在聚合物固体电解质中存在的重要形式,只是这种离子对与一般的阴、阳离子对是不同,它可以说是介于自由离子和阴、阳离子之间的一种存在形式,有一些文章对这种离子状态进行了探讨^[7].离子对会存在单离子对和

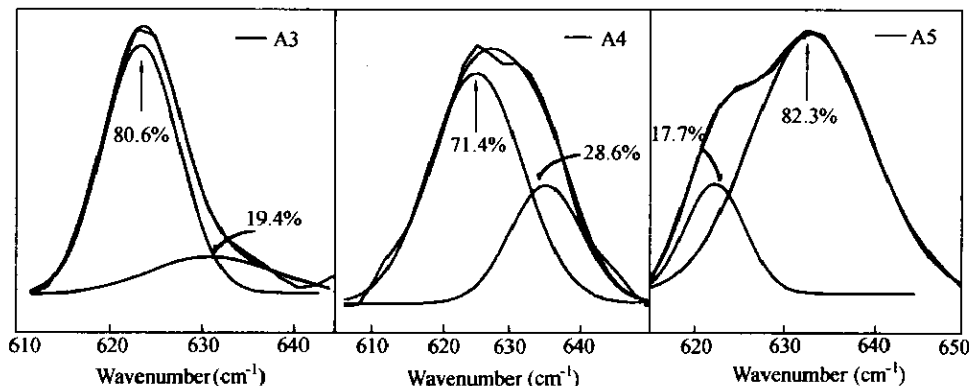


Fig. 2 Raman band associated fitted by the sum of Lorentzian lines

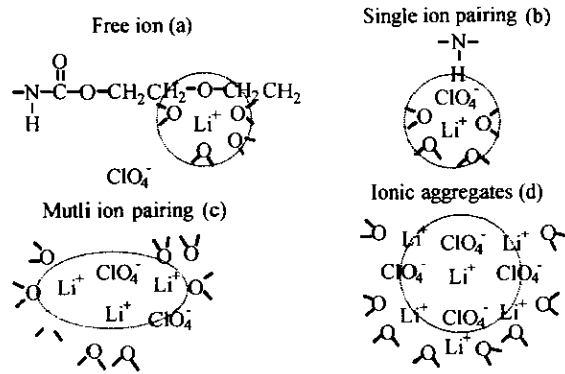


Fig. 3 Different states of salt in solid polymer electrolytes

多离子对两种情况,单离子对是指阳离子除了与周围的几个醚氧原子络合外,还与一个阴离子有较强的相互作用,这样就由一个阳离子、一个阴离子和多个醚氧原子及氢原子组成了一个相互平衡的离子对,在这个离子对中既存在阳离子与醚氧原子和阴离子的相互吸引,又存在醚氧原子和阴离子之间的相互排斥,因此能态较高,容易遭到破坏.多离子对是由两、三个阴、阳离子和多个醚氧原子共同组成的.由于梳形聚合物具有较高溶解盐的能力,因此在本体系中即使在高盐浓度下也没有出现盐聚集体^[8].

2.2 盐浓度对 T_g 的影响

图 4 是所制得的梳形交联聚合物及其不同盐浓度的固体电解质在部分温度下的 DSC 谱图,所对应的是体系中软段的玻璃化转变.结果显示在低盐浓度下(15%以下),体系中均有较明显的玻璃化转变温度,随着盐浓度的增加,软段的 T_g 升高,单位重量的热容变化(ΔC_p)减少,玻璃化转变的温度范围变宽.值得注意的是高盐浓度的 DSC

曲线(A4),仅在起始温度处保留了较小的玻璃化转变,在高温部分的转变消失,因此其 ΔC_p 值很小,而且所表现出的 T_g 相对 A3 变小(表 2).结合关于离子状态的分析,可以认为当盐浓度小于 15%时,随盐浓度的增加,被络合的醚氧原子逐渐增加,聚合物软段变得越来越硬,但在这一范围内聚合物中都存在能被络合而未被络合的软段,而盐达到 20%时,能被络合的醚氧原子都被络合了,低盐浓度下与自由离子络合的醚氧原子被更多的阳离子分配而形成离子对.

Table 2 DSC data of solid polymer electrolytes with different salt concentration

Samples	$T_g(^{\circ}\text{C})$		$\Delta C_p(\text{J/g}\cdot^{\circ}\text{C})$
	Onset	Midpoint	
A	-43.049	-36.901	0.815
A1	-37.449	-30.492	0.804
A2	-32.256	-23.688	0.608
A3	-28.055	-15.405	0.406
A4	-29.785	-26.488	0.225

2.3 盐浓度及温度对电导率的影响

通过交流阻抗分析得到聚合物固体电解质的离子电导率,图 5 是不同样品在 25℃下所测得的交流阻抗图.图 6 是 $\lg\sigma$ 对 Temperature 的变化曲线,由图可以发现,温度对电导率有明显的影响而且对不同盐浓度的电解质影响不同,根据线形可以明显地将其分为两组,样品 A1 和 A2 为线性变化,样品 A3 至 A5 的电导率在 45℃以下变化缓慢,在此温度以上成线性增加.图 7 表明在不同的温度下,随着盐浓度增加,电导率均会增加,值得注意的是当盐浓度较低时,电导率变化很缓慢,从图中可以看出,含盐 4%和含盐 8%的两体系电导率几乎没有差别,而随着盐浓度增加,电导率变化

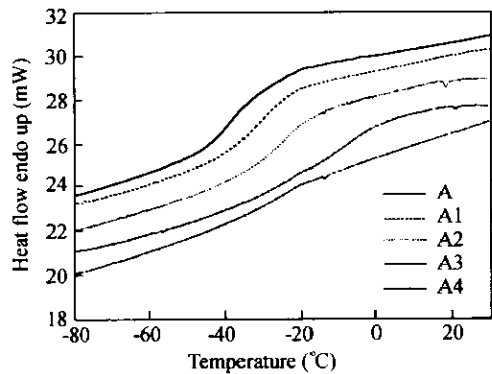


Fig. 4 DSC cure of polymer electrolytes with different salt concentrations

加快.Owens 等^[9]在研究聚合物固体电解质时观察到离子迁移活化能随着盐浓度的增大而下降,达到一极小值后回升.丁黎明等^[10]所得到的盐浓度对电导率的影响结果也显示了相同的结论:盐浓度在 15% 以下时,电导率变化很小,随后变化越来越大,盐浓度从 25% 增加到 30% 时,电导率增加了 1.5 个数量级;而从 5% 增加到 20%,电导率增加不到一个数量级.

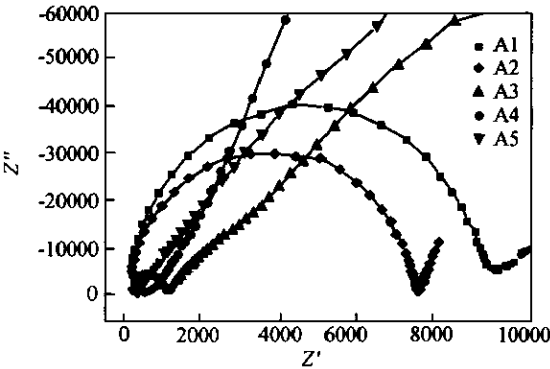


Fig. 5 Nyquist plots of comb cross-linked solid polymer electrolytes at 25 °C

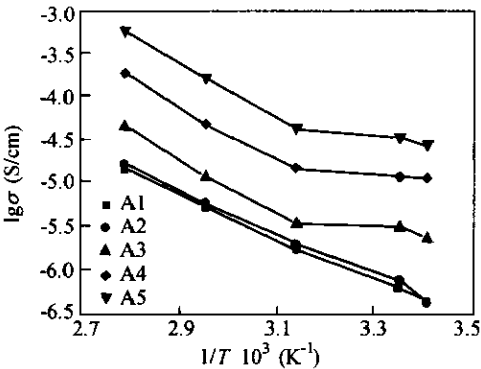


Fig. 6 Temperature dependence of the conductivity for electrolytes with different salt concentrations

一般研究认为在聚合物固体电解质中,起主导作用的载流子是自由离子;对于离子对,多数学者认为由于正、负离子间库仑作用增强,其运动比单个离子运动困难得多,无论从迁移体积还是迁移动力学上看对导电都非常不利.不过也有一些学者,如 Vincent^[11]认为正、负离子结合为离子对,离子对又离解为自由离子,也是离子迁移的一种方式,对导电也是有贡献的.如果载流子全部依靠自由离子,那么当盐浓度较低时,盐全部离解为自由离子,相同质量的样品 A2 中的自由离子应是 A1 的两倍,因此前者的电导率应该比后者大得

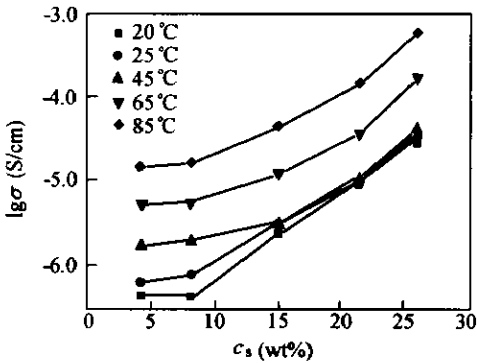


Fig. 7 Salt concentration dependence of the conductivity for polymer electrolytes

多.当盐浓度较大时,特别是接近电导率最大值时,盐的增加不但不会增加自由离子浓度,反而会大大减少自由离子的浓度,增加离子对的浓度.这时电导率的增加会很小,甚至应该减小,但结果不是这样.因此可以认为在某些体系中高盐浓度下离子对对电解质导电起着一定的作用.

在外加电场的作用下,聚合物电解质中自由离子通过链段的热运动及与醚氧原子的络合与解络合发生迁移导电,这种方式导电的效率不高,受温度影响较大,低温下电导率较低,盐的增加虽然会提高自由离子的浓度,但体系 T_g 升高,迁移活化能增加,因此电导率增加有限.同时聚合物电解质中的离子对处于动态平衡,其会不断地发生旧离子对解离、新离子对的生成和与自由离子的相互转化,动态的离子对在外加电场的作用下也会对电荷的定向移动产生积极的影响^[12].然而由于离子对能态较高,低温下可能聚集而不太稳定.

2.4 SPE 膜中离子状态的稳定性及其转变

通过 TEM 研究了高盐浓度下 SPE 膜中离子状态的稳定性.透明的凝胶 SPE 膜加热除溶剂后,膜保持透明,强度很高(如图 8a).然而当膜被放在潮湿的空气中存放一段时间之后,LiClO₄ 在聚合物中会逐渐发生聚集,形成结晶,其大小形状比较不规则,膜也逐渐变得半透明及泛白(如图 8b).随着膜在潮湿的空气中存放时间的延长,LiClO₄ 会部分生成枝晶,并且逐步从膜的表面析出(如图 8c).再次加热后,聚合物中及表面的 LiClO₄ 结晶会逐渐消失,SPE 膜再次变为透明.而在充满氩气的干燥器中,SPE 膜的稳定性会好得多,可以放置数月保持透明.这些充分说明了即使在没有电场的情况下,离子也是在不断运动的.外

界环境(如水分子、温度等)对离子的运动有很大影响.水分子进入到 SPE 膜中离子对周围,代替醚氧原子与阳离子发生作用,从而破坏离子对的平衡,生成聚集体并逐渐形成结晶.加热时,水分子被赶走,高温下聚合物链段运动加剧,聚合物的

溶盐能力增强,致使盐的聚集体和结晶又被重新解离为自由离子和离子对.这也同时说明了虽然离子对的能量比较高,但是在一定条件下它是可以稳定存在的.

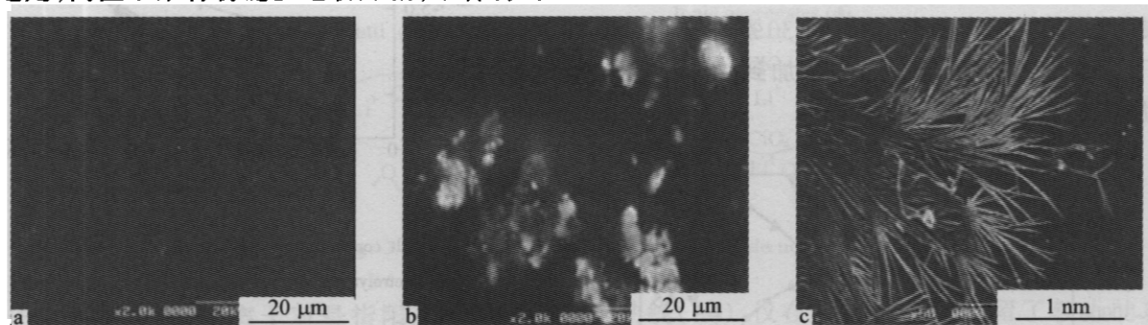


Fig. 8 SEM micrographs for sample A5 at different time laid in air (a) after 1 day (b) after two weeks (c) after one month

综上所述,梳形交联聚合物固体电解质可以得到较高的室温电导率.聚合物固体电解质中随着盐浓度的增加,离子状态会发生改变,离子对逐步增加,自由离子比例减少.当体系中有大量的离

子对时,离子对对电导起了一定积极的作用.由于能量高,离子对同时也存在不稳定的缺点.然而在一定的条件下可以得到电导率高,而且稳定的聚合物固体电解质.

REFERENCES

- 1 Wright P V. Br Polymer J, 1975, 7: 319 ~ 327
- 2 Hu Shuwen(胡树文), Zhang Zhengcheng(张正诚), Fang Shibi(方世璧). Polymer Bulletin(高分子通报), 2001, (1): 9 ~ 15
- 3 Wright P V. Electrochimica Acta, 1998, 43: 1137 ~ 1143
- 4 Ren Tianbin(任天斌), Zhang Hongtao(张洪涛). Chinese J Colloid Polym(胶体与聚合物), 1999, 2: 1 ~ 5
- 5 Zhang H T, Ren T B, Yin Z H. Chinese J Polym Sci, 2001, 19(1): 45 ~ 51
- 6 Costa A M A, Amado A M. Polymer, 2000, 41: 5361 ~ 5365
- 7 Andreev Y G, Bruce P G. Electrochimica Acta, 2000, 45: 1417 ~ 1423
- 8 Andreev Y G, Bruce P G. Electrochimica Acta, 2000, 45: 1687 ~ 1694
- 9 Munshi M Z A, Owens B. Br Polym J, 1988, 20(7): 577 ~ 586
- 10 Ding Liming(丁黎明), Lin Yunqing(林云青), Zhou Zinan(周子南). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 1994, 15(11): 1727 ~ 1729
- 11 Gray F M, Vincent C A, Kent M. Solid State Ionics, 1988, 29: 936 ~ 940
- 12 MacGlashan G S, Andreev Y G, Bruce P G. Nature, 1999, 398: 792 ~ 794

STUDIES ON THE ION STATES AND ION TRANSPORT MECHANISM OF SOLID POLYMER ELECTROLYTES

REN Tianbin, HUANG Xiaobin, ZHAO Xi'an, TANG Xiaozhen

(*School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240*)

Abstract A series of new solid polymer electrolytes (SPE) were prepared based on polyurethane/acrylate comb cross-linked polymers. The ionic conductivity of the electrolytes could reach $3.4 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 25°C . Raman spectroscopy, DSC, SEM and conductivity measurement were used to study interrelations among salt concentration, ion states and ionic conductivity. In solid polymer electrolytes with high salt concentrations, it was considered that the ion pairs may play an important role in ion transport. When the salt content was low, the free ion was the main form of salt in the electrolytes. The content of ion pairs increased with increasing the salt content. The ion pair became an important form of salt in the electrolyte when the salt content was high, and the ionic conductivity increased greatly in a certain range. Under these conditions, the ion pairs should act as an active entity in the ionic conduction of the electrolytes. When the SPE films were in atmosphere, the ions were unstable, and they would congregate and form crystallinities. Proper conditions could keep the ion stability of the polymer electrolyte films.

Key words Comb cross-linked polymer, Solid polymer electrolyte, Ionic conductivity, Ion transport mechanism, Ion state