

新型大分子锂盐——超支化聚缩水甘油硫酸锂 的合成及其溶液性质的研究*

石桥¹ 周啸^{1,2**}

(清华大学¹ 化工系 ² 材料科学与工程研究院 北京 100084)

摘 要 用阳离子聚合法制备了超支化聚缩水甘油,¹³C-NMR分析表明它的支化度在0.5左右.将超支化聚缩水甘油上的羟基硫酸化,再用碳酸锂中和得到了超支化的大分子锂盐,元素分析表明羟基的取代度大于0.6.用FTIR和热分析对超支化聚缩水甘油及其硫酸锂盐进行了表征.粘度和电导率的测量结果表明超支化聚缩水甘油硫酸锂的非水溶液在低浓度下粘度低、电导率高,适合于作为锂离子电池的电解质,具有很好的潜在应用价值.

关键词 超支化聚缩水甘油, 硫酸化, 大分子锂盐, 粘度, 电导率

锂离子电池以其良好的性能已在便携式电子设备上得到了广泛应用,而聚合物锂离子电池则是其进一步发展的方向^[1].在通常的锂离子电池中,阴阳离子同时在电场作用下迁移,但其中只有锂离子的迁移是有用的,阴离子不参与电极反应,它的迁移会导致电解质中出现浓度梯度,形成极化反电势,降低电流密度.这对于锂离子电池的工作是不利的,特别是大电流充放电时会成为严重问题.锂离子电池目前所用的电解质的锂离子迁移数一般在0.1~0.4之间^[2],而已有的研究结果证明,使用这种电解质的锂离子电池与使用电导率低一个数量级的单离子导体(锂离子迁移数为1)的锂离子电池具有相近的性能^[3,4].因此,提高锂离子迁移数或使用单离子导体是提高锂离子电池性能的重要途径.而制备单离子导体的最重要的方法是将阴离子连接到聚合物骨架上,目前用这种方法制备的聚合物固体电解质的电导率最高可以达到 10^{-5} S/cm^[5],加入极性溶剂后电导率可以超过 10^{-4} S/cm^[6,7].但这种离聚物的溶液粘度大、且电导率不够高,难以取代小分子锂盐而用于液体电解质或微孔型聚合物电解质.

超支化聚合物成为近年来聚合物领域的研究热点之一^[8],它的分子呈似球形,表面较为致密且存在大量官能团,而内部相对疏松.这一独特的分子形态使其在催化剂、药物缓释等领域有很好的应用前景.而且超支化聚合物分子间的作用力小,因而具有良好的溶解性以及较低的溶液粘度和熔

体粘度.此外,超支化聚合物分子上的大量官能团有利于化学改性,从而制备出各种功能材料^[9].

如果将超支化聚合物的官能团离子化后制成大分子锂盐用于锂离子电池,不但可以提高电解质的锂离子迁移数,而且其离子基团集中在似球形分子结构的外层,有利于大分子锂盐的解离,而其溶液的低粘度则可以保证大分子锂盐顺利地进入隔膜和电极的微孔中.这样就可以充分发挥超支化聚合物的特点,使这类大分子锂盐有可能取代小分子锂盐用于锂离子电池.为此,本研究拟合成以超支化聚缩水甘油(HPG)为母体的新型超支化大分子锂盐.

文献报道的 HPG 的聚合有两类方法,即阳离子聚合法和阴离子聚合法. Penczek 和 Dworak 等^[10]曾对缩水甘油的阳离子聚合进行了系统研究,并用¹³C-NMR 表征了其结构.在此基础上, Frey 等^[11]采用阴离子聚合法得到了分子量分布窄且分子量可控的 HPG,并根据¹³C-NMR 谱图计算得到了支化度.此外,唐小真等^[12]也用阳离子聚合法合成了 HPG,并指出提高催化剂浓度有利于提高分子量和支化度.本研究拟采用阳离子聚合法,以三氟化硼乙醚络合物为催化剂来合成 HPG(图1).然后将 HPG 上的羟基硫酸化,再用碳酸锂中和得到超支化的大分子锂盐,研究这种大分子锂盐的非水溶液的性质,以探索它在锂离子电池中的可能应用.

* 2003-05-07 收稿,2003-06-25 修稿;得到清华大学 985 材料科学与工程研究院重点项目“燃料电池与新型二次电池材料及应用”(项目号 ZA21)的资助;** 通讯联系人

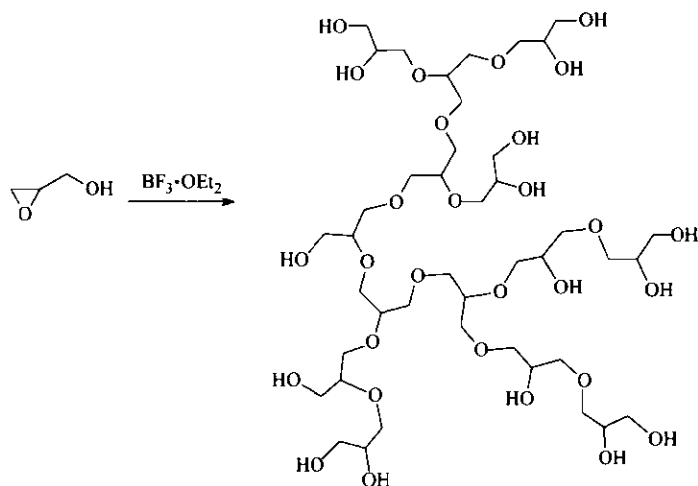


Fig. 1 Synthesis of HPG

1 实验部分

1.1 主要原料

缩水甘油, Fluka, 分析纯. 三氟化硼乙醚络合物, Fluka, 分析纯. 二氯甲烷, 北京益利精细化学品有限公司, 分析纯, 用无水碳酸钠处理再经蒸馏后使用. 氧化钙, 北京化学试剂公司, 分析纯. 甲醇, 北京化学试剂公司产品, 分析纯. 氯磺酸, 北京化学试剂公司, 分析纯, 蒸馏后使用. *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 北京益利精细化学品有限公司, 分析纯, 先用活化分子筛干燥再经减压蒸馏后使用. 碳酸锂, 北京化学试剂公司产品, 分析纯. 碳酸乙烯酯(EC), Baker Chemical Co, 分析纯, 用活化分子筛干燥后再经减压蒸馏后使用. 碳酸丙烯酯(PC), 上海试剂一厂, 化学纯, 用活化分子筛干燥后减压蒸馏, 并加分子筛保存备用. 高氯酸锂(LiClO_4), 上海试剂一厂, 分析纯, 100°C 真空干燥 48 h 除去结晶水后使用. 二(三氟甲基磺酰基)亚胺基锂(LiTFSI), Fluka, 分析纯, 100°C 真空干燥 48 h 后使用.

1.2 HPG 的合成

将装有恒压滴液漏斗和机械搅拌的三口瓶置于低温浴槽中. 称量 7.09 g (0.05 mol) 三氟化硼乙醚络合物并溶于 60 mL 的二氯甲烷中, 将此溶液加入三口瓶中. 称量 37.04 g (0.5 mol) 缩水甘油, 加入到恒压滴液漏斗中. 通入高纯氮气 0.5 h 以上排除反应器中的空气, 并将低温浴槽的温度调到 -20°C , 恒温 0.5 h 以上. 开动搅拌, 在氮气保护下逐滴滴加缩水甘油, 控制滴加速度防止反应过于剧烈, 滴加完毕后继续在氮气保护下恒温搅

拌 48 h.

反应完毕后, 瓶中有大量不溶的粘稠状物质. 加入 50 mL 甲醇使其溶解, 并加入氧化钙中和, 离心去掉不溶物, 将溶液倒入大量丙酮中沉淀, 得到粗产品. 粗产品再次用甲醇溶解, 并在丙酮中沉淀进行提纯, 经真空干燥后得产品.

1.3 HPG 硫酸锂的合成

称量 3.7 g (含 0.05 mol 羟基) HPG 溶于 20 mL DMF 中, 将溶液加入装有搅拌器和恒压滴液漏斗的三口瓶中. 称量 11.6 g (0.1 mol) 氯磺酸加入恒压滴液漏斗中. 通入高纯氮 0.5 h 以上排除反应瓶中的空气. 用冰盐浴冷却反应瓶, 使瓶中液体温度降到 0°C 左右, 开动搅拌, 在氮气保护下逐滴滴加氯磺酸, 控制滴加速度保持瓶中液体温度不超过 5°C . 滴加完毕后去掉冰盐浴, 在室温下继续搅拌反应 12 h.

停止反应后用冰盐浴将反应瓶中液体的温度降至 0°C 左右, 缓慢滴入 10 mL 水用以分解过量的硫酸化试剂, 并加入过量的碳酸锂中和生成的酸, 离心去掉不溶物, 蒸发掉绝大部分溶剂和水后得到的固体物用甲醇溶解, 离心去掉不溶物后将溶液倾入大量丙酮中沉淀, 得到粗产品. 将粗产品再次溶于甲醇后倾入丙酮中沉淀进行提纯, 最后在 80°C 下真空干燥 48 h 以上, 得最终产品.

1.4 HPG 及 HPG 硫酸锂的分析与表征

^{13}C 核磁共振 (^{13}C -NMR) 分析使用 Varian Inova 500NB 型核磁共振波谱仪, 溶剂为氘代甲醇, 操作温度为 50°C , 并采用反转门控去耦(IG)技术进行定量分析. 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析使用 Nicolet 560-IR 型红外光谱仪. 热失重(TGA)分析

使用 TA Instruments 的 TGA 2050 热重分析仪. 示差扫描量热(DSC)分析使用 TA Instruments 的 DSC 2910 型示差扫描量热仪. 上述热分析在氮气氛下进行, 升温速率 10 K/min. 元素分析使用 Vario EL III 型元素分析仪.

1.5 HPG 硫酸锂溶液粘度的测量

用 Brookfield DV-I + 数字式粘度计测量超支化聚缩水甘油硫酸锂溶液的粘度.

1.6 HPG 硫酸锂溶液电导率的测量

在充满高纯氮气并严格干燥的手套箱中, 将厚度为 0.22 mm、内径为 6 mm 的聚四氟乙烯垫圈夹在两个不锈钢电极之间, 垫圈里充满超支化聚缩水甘油硫酸锂溶液, 外面用石蜡密封防止溶液渗出. 整个装置密封后从手套箱中取出, 并置于恒温槽中恒温 0.5 h 以上, 然后用上海仪器仪表研究所生产的 ZL5 智能 LCR 测量仪, 在计算机控制下测量其交流阻抗谱, 电压幅值 0.1 V, 频率范围 10 ~ 100 kHz. 按照等效电路对交流阻抗谱进行拟合, 得到电解质的本体电阻, 并按下式计算其电导率.

$$\sigma = \frac{h}{\frac{\pi}{4} d^2 \cdot R_b}$$

式中的 σ 和 R_b 分别是电解质的电导率和本体电阻, d 和 h 分别是聚四氟乙烯垫圈的直径和厚度.

2 结果与讨论

2.1 HPG 的表征

图 2 是 HPG 的 FTIR 谱图, 可以看到在 1100 cm^{-1} 左右有两个重叠的强吸收峰, 分别对应醚键和羟基的 C—O 伸缩振动吸收峰, 另外在 3360 cm^{-1} 左右有一个宽而强的吸收峰, 这是典型的缔合羟基的吸收峰, 表明 HPG 中的羟基之间有较强的氢键相互作用.

图 3 是 HPG 的 ^{13}C -NMR 谱图. 参照 Dworak^[10] 和 Frey^[11] 的研究, HPG 中有四种结构单元, 分别命名为线性 1,3 单元(L_{13}), 线性 1,4 单元(L_{14}), 支化单元(D)和端基单元(T), 具体的结构见图 4. 对比 Dworak 和 Frey 所得到的 ^{13}C -NMR 谱图, 我

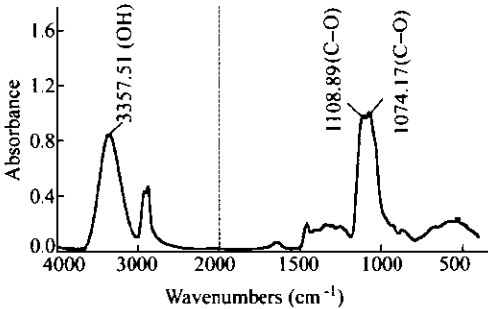


Fig. 2 FTIR spectrum of HPG

们可以发现其中所有峰的位置均有 $S = 2 \sim 3$ m 的偏移. 而本研 究所得到的 ^{13}C -NMR 谱图与 Dworak 的基本一致, 峰的形状和位置吻合得很好. 说明 Dworak 和 Frey 的 ^{13}C -NMR 谱图中峰位的偏差可能与合成方法的不同有关, 但具体原因尚不清楚. 虽然如此, 我们仍然可以综合二者对谱图的指认来确定图 3 中几个主要吸收峰的归属, 并根据峰面积计算出支化度. 峰的归属已在图 3 中列出, 谱图的解释及计算列于表 1 中.

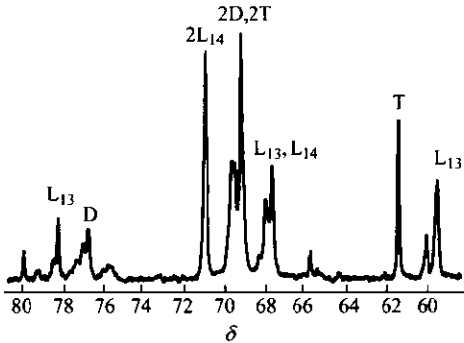


Fig. 3 ^{13}C -NMR inverse gated spectrum of HPG

Frey 导出的支化度的计算公式为:^[11]

$$DB = \frac{2D}{2D + L_{13} + L_{14}}$$

本研究合成的 HPG 按照这一公式计算得到的支化度为 51%. 理论上, AB_2 型单体当 B 官能团的活性相同时, 随机缩合反应所得到的聚合物的支化度应当为 0.5. 本研究合成的 HPG 的支化度十分接近 0.5, 表明该聚合反应的机理在某种程度上

Table 1 Interpretation of ^{13}C -NMR inverse gated spectrum

Region	D	2L ₁₄	2D, 2T	L ₁₃ , L ₁₄	T
δ	76.5 ~ 78.0	70.5 ~ 71.5	68.5 ~ 70.5	67.0 ~ 68.5	61 ~ 62
Relative integral	1.22	2.38	4.72	2.38	1
Structural unit	L ₁₃	L ₁₄	D	T	
Relative abundance	25.9%	25.9%	26.5%	21.7%	

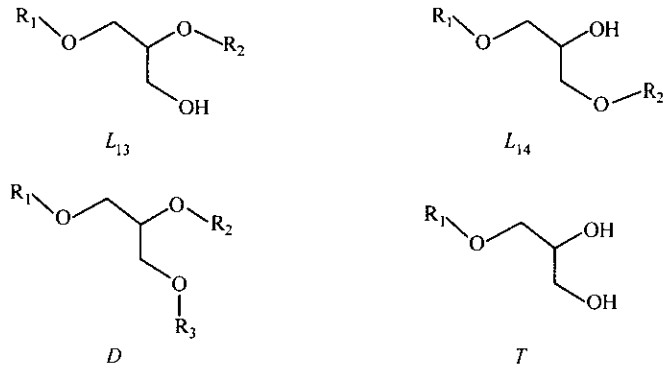


Fig. 4 Structural units of HPG

类似于理想的 AB₂ 型单体的随机缩聚反应.

图 5 是 HPG 的热失重曲线,从图上可以看到 HPG 的分解温度约为 362℃,表明 HPG 的热稳定性是相当好的.图 6 是 HPG 的 DSC 曲线,它与一般的 DSC 曲线不同之处是出现了两个玻璃化转变台阶,一个在 -10.8℃ 处,另一个在 14.2℃ 处.由于超支化聚合物分子结构的复杂性,出现两个玻璃化转变是可能的.它可能反映了 HPG 的似球形分子结构中外部链段运动与内部链段运动的差异,因为外部的链段较之于内部的链段有更强的活动能力.

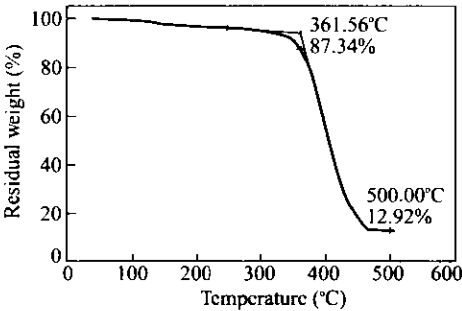


Fig. 5 TGA trace of HPG

2.2 HPG 硫酸锂的表征

图 7 是提纯后的 HPG 硫酸锂的 FTIR 谱图.与图 2 相比,图 7 中的羟基吸收峰明显减弱了,且峰位移动到了 ~3470 cm⁻¹ 处.这说明大部分的羟基已被取代,并且导致羟基的缔合减少,峰位向高波数方向移动.另外,在 1240 ~ 1260 cm⁻¹ 处出现了很强的 S=O 双键的振动吸收峰,证明硫酸根基团已经连接到了聚合物骨架上.

HPG 中羟基的取代度可以通过元素分析来计算,元素分析的结果及相应的羟基取代度的计

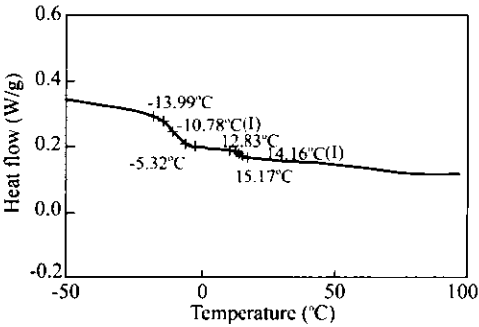


Fig. 6 DSC trace of HPG

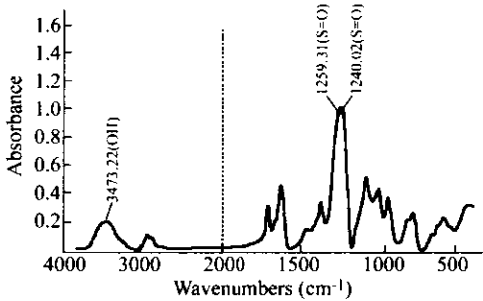


Fig. 7 FT-IR spectrum of lithium HPG sulfate after purification

算结果见表 2.由表中数据可见经过一次硫酸化后羟基的取代度达到了 52.6%,将产物进行二次硫酸化后羟基的取代度提高到了 64%.在以后的研究中使用的是经两次硫酸化后的羟基取代度为 64% 的产物.

经两次反应后羟基取代度仍不是很高,其原因主要是 HPG 的羟基密度大,特别是端基上两个羟基的距离很近,反应的空间位阻比较大.

图 8 是 HPG 硫酸锂的热失重曲线,图中有两个失重温度,分别是 217℃ 和 693℃.其起始分解

温度较 HPG 有明显的降低,可能与硫酸根基团从聚合物骨架上脱离、分解,并进一步促进聚合物的分解有关.图 9 是 HPG 硫酸锂的 DSC 曲线,图中有两个台阶,分别在 7.3℃ 处和 95.7℃ 处.7.3℃ 附近的台阶具有比较明显的玻璃化转变特征,可能对应聚合物骨架的玻璃化转变.而 95.7℃ 附近的台阶与一般的玻璃化转变差别较大,吸热很强,可能与 HPG 硫酸锂上离子基团的相互作用有关.

Table 2 Degree of substitution (DS) of HPG after sulfation

Reaction times	Sulfur content	DS
1	14.03%	52.6%
2	15.90%	64.0%

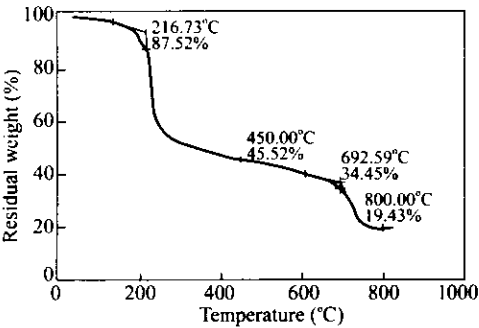


Fig. 8 TGA trace of lithium HPG sulfate

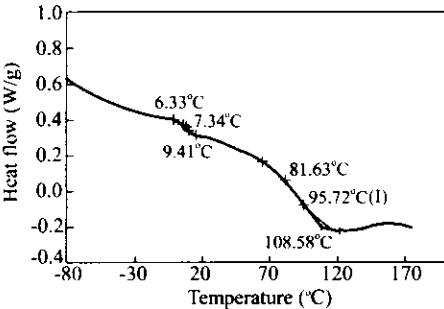


Fig. 9 DSC trace of lithium HPG sulfate

2.3 HPG 硫酸锂的溶液性质

由于 HPG 硫酸锂只能溶于水、甲醇、乙醇等质子溶剂以及 DMF、NMP、DMSO 等极性非质子溶剂,不溶于通常的有机溶剂.而锂离子电池广泛使用强极性的碳酸酯类溶剂,而且一般采用多种碳酸酯类溶剂的混合物.为了探索 HPG 硫酸锂在锂离子电池中的应用,我们采用 DMF/EC/PC 混合溶剂.DMF 保证溶解性,EC/PC 则可以提高溶剂的极性促进离子的解离.

表 3 是 HPG 硫酸锂在 DMF/EC/PC(重量比 2/

1/1) 混合溶剂中的溶液粘度的测量结果.可见 HPG 硫酸锂的溶液粘度在低浓度时很小,但当浓度超过 10% 以后粘度上升很快,超过 20% 以后粘度更是急剧上升.对比一下常见的小分子电解质溶液的粘度 1 mol/L 的 LiClO₄ 的 EC/PC 溶液 25℃ 时的粘度是 5.25 mPa·s;1 mol/L 的 LiTFSI 的 EC/PC 溶液 25℃ 时的粘度是 7.00 mPa·s,我们可以发现当 HPG 硫酸锂的浓度不超过 10% 的时候,其溶液粘度与小分子电解质的溶液粘度相当,而不象是聚合物溶液.但当浓度超过 10% 以后粘度上升很快,特别是在超过 20% 以后,粘度急剧上升.其原因可以解释为 HPG 硫酸锂的分子呈似球形,在溶剂中不能象线形的聚电解质那样由于带电基团之间的静电斥力而成伸直链构象,因此在低浓度下,部分离解的分子如同许多极微小的带电小球分散在溶剂中,相互之间的作用力很小使得溶液的粘度很低.但当溶液浓度逐渐提高以后,分子之间的距离越来越远,相互作用增强,粘度明显上升,而当分子之间靠得很近,不同分子的离子基团之间发生较强的相互作用时,体系的性质就与普通的聚合物溶液相似,粘度就会急剧上升.

Table 3 Viscosity of lithium HPG sulfate solution in DMF/EC/PC (2/1/1 by weight) at 25℃

Concentration (wt%)	5%	10%	15%	20%	30%
Viscosity (mPa·s)	2.66	5.46	14.0	36.6	> 1000

表 4 给出了 HPG 硫酸锂溶液的电导率随浓度的变化情况.可以看出,无论在室温下还是 60℃ 时,溶液的电导率均在 10% 浓度附近出现一个极大值.当浓度降低到 5% 的时候,溶液的电导率略有下降,而当溶液浓度提高到 10% ~ 20% 的时候,电导率迅速下降,进一步提高溶液浓度,电导率缓慢下降.这一结果可以根据离子导电机理来分析.溶液的离子电导率主要取决于两个因素,一个是自由离子的浓度,另一个是离子的迁移率.若用公式表示,可以写成:

$$\sigma = \sum (q_c^+ \rho_c^+ \mu_c^+) + \sum (q_a^- \rho_a^- \mu_a^-)$$

式中是 σ 电解质溶液的离子电导率, q_c^+ 和 q_a^- 分别为第 c 种自由阳离子和第 a 种自由阴离子所带的电荷数, ρ_c^+ 和 ρ_a^- 分别为第 c 种自由阳离子和第 a 种自由阴离子的浓度, μ_c^+ 和 μ_a^- 分别为第 c 种自由阳离子和第 a 种自由阴离子的迁移率.在 HPG 硫酸盐的溶液中,由于阴离子体积很大,迁

移率必然很小,它对离子电导的贡献也很小,于是溶液的电导率主要由锂离子的迁移决定.即上述公式可简化为:

$$\sigma \approx \rho_{Li}^{+} \mu_{Li}^{+}$$

在低浓度区域,提高溶液的浓度,体系的粘度变化不大,对锂离子的迁移率 μ_{Li}^{+} 的影响不大,但却可以离解出更多的锂离子,提高了自由锂离子的浓度 ρ_{Li}^{+} ,因此电导率也随之提高.但当浓度提高到一定程度时,离子基团发生聚集和缔合,自由锂离子的浓度 ρ_{Li}^{+} 增加不多,甚至下降,同时分子之间的相互作用增强,体系粘度迅速上升,使锂离子的迁移率 μ_{Li}^{+} 大幅度减小,导致电导率迅速下降.

特别值得注意的是,HPG 硫酸锂在 10% 浓度下的室温电导率达到了 1.7 mS/cm,这一数值是相当高的.作为比较,我们测试了常见的小分子锂盐溶液的电导率,结果是 1 mol/L LiClO₄-EC/PC 溶液的室温电导率是 3.2 mS/cm,而 1 mol/L LiTFSI-EC/PC 溶液的室温电导率是 5.4 mS/cm.可见,HPG 硫酸锂溶液的电导率与小分子锂盐溶液的电导率属同一个数量级.如果考虑到 HPG 硫酸锂的阴离子对电导率的贡献很小,锂离子迁移数很高,则 HPG 硫酸锂溶液的离子导电性能可以与小分子锂盐溶液相媲美.

Table 4 Conductivity of lithium HPG sulfate solution in DMF/EC/PC (2/1/1 by weight)

Concentration (wt%)	5%	10%	15%	20%	30%
Conductivity at 25 °C (mS/cm)	1.55	1.70	1.05	0.594	0.362
Conductivity at 60 °C (mS/cm)	2.23	2.45	1.48	0.952	0.822

通常情况下硫酸锂在有机溶剂中难以解离出大量的自由阳离子,而 HPG 硫酸锂却能在有机溶剂中获得接近高氯酸锂的高电导率,这应当归功于超支化聚合物的独特结构.实际上,我们可以将 HPG 硫酸锂的稀溶液看作由许多解离出来的自由锂离子和一些表面均匀分布有负电荷的似球形大阴离子组成的体系(图 10).由于似球形大阴离子象一个个孤岛一样稀疏地分散在溶剂中,自由

锂离子在溶液中迁移时很少受到阻碍,锂离子的迁移率 μ_{Li}^{+} 很大,虽然硫酸锂基团离解出自由锂离子的能力较弱,溶液中的自由锂离子浓度 ρ_{Li}^{+} 有限,但溶液的电导率仍然很高.由此也可以推断,如果能够用离解能更低的离子基团取代硫酸根基团,使之离解出的自由锂离子的浓度 ρ_{Li}^{+} 更大,那么要使 HPG 大分子锂盐溶液的电导率超过普通小分子锂盐溶液的电导率也不是不可能的.另外,这类大分子锂盐用于锂离子电池将可以使电解质具有很高的锂离子迁移数,因而具有很强的应用潜力.

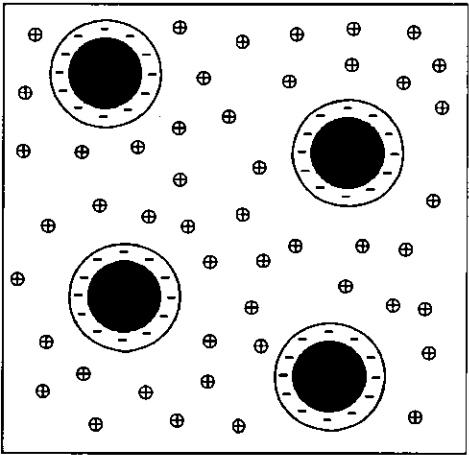


Fig. 10 Scheme of dissociation of lithium HPG sulfate in dilute solution

综上所述,缩水甘油的阳离子聚合可以制得支化度为 0.5 左右的超支化聚缩水甘油.将超支化聚缩水甘油硫酸化并中和后可以制得一种新型的大分子锂盐——超支化聚缩水甘油硫酸锂.其溶液在浓度低时粘度低、电导率高,而当浓度增大到一定值(10%)以后,粘度开始迅速上升,电导率也逐渐下降.因此,低浓度的超支化聚缩水甘油硫酸锂溶液适合于作为锂离子电池的电解质.另外,超支化聚缩水甘油硫酸锂的阴离子体积大,用于锂离子电池将可以使电解质具有很高的锂离子迁移数,因而具有很好的潜在应用价值.

REFERENCES

1 Tarascon J-M, Armand M. Nature, 2001, 414: 359 ~ 367
2 Dai H, Zawodzinski T A. J Electroanal Chem, 1998, 459: 111 ~ 119
3 Doyle M, Fuller T F, Newman J. Electrochimica Acta, 1994, 39: 2073 ~ 2081
4 Thomas K E, Sloop S E, Kerr K B, Newman J. J Power Sources, 2000, 89: 132 ~ 138
5 Cowie J M G, Spence G H. Solid State Ionics, 1999, 123: 233 ~ 242

- 6 Watanabe M, Suzuki Y, Nishimoto A. *Electrochim Acta*, 2000, 45: 1187 ~ 1192
- 7 Travas-Sejdic J, Steiner R, Desilvestro J, Pickering P. *Electrochim Acta*, 2001, 46: 1461 ~ 1466
- 8 Jikei M, Kakimoto M. *Prog Polym Sci*, 2001, 26: 1233 ~ 1285
- 9 Inoue K. *Prog Polym Sci*, 2000, 25: 453 ~ 571
- 10 Tokar R, Kubisa P, Penczek S, Dworak A. *Macromolecules*, 1994, 27: 320 ~ 322
- 11 Sunder A, Hanselmann R, Frey H, Mulhaupt R. *Macromolecules*, 1999, 32: 4240 ~ 4246
- 12 Wang X L, Chen J J, Hong L, Tang X Z. *J Polym Sci Part B-Polym Phys*, 2001, 39: 2225 ~ 2230

SYNTHESIS OF A NOVEL MACROMOLECULAR LITHIUM SALT — HYPERBRANCHED LITHIUM POLYGLYCIDOL SULFATE AND PROPERTIES OF ITS NONAQUEOUS SOLUTION

SHI Qiao¹, ZHOU Xiao^{1,2}

(¹ Department of Chemical Engineering, ² School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Higher cationic transference number is preferred for electrolytes of lithium ion batteries, and employing macromolecular lithium salt is effective to improve the cationic transference number of the electrolytes. Therefore, a novel macromolecular lithium salt was synthesized through sulfation and neutralization of hyperbranched polyglycidol, which was obtained by cationic ring-opening polymerization. ¹³C-NMR analysis indicates the degree of branching of polyglycidol is about 0.5, and element analysis confirms the degree of substitution of hydroxyls can excess 0.6 after sulfation. FTIR and thermal analysis were used to characterize the hyperbranched polyglycidol and the macromolecular lithium salt derived from it. For the application of this macromolecular lithium salt in lithium ion batteries, viscosity and conductivity of its solution in the mixed solvent of EC/PC/DMF were studied. The results show that the viscosity of its dilute solution is so low that it can be compared with that of small molecular lithium salts. However, when the concentration of the solution is increased above 10%, the viscosity of the solution increases quickly and reaches a very high level at the concentration of about 30%. There exists a maximal conductivity of the solution while the concentration of the solution increases, and the maximum is reached at a concentration of about 10%. This can be explained by the concentration and mobility of free lithium ions in the solution. Besides, the maximal conductivity of the solution is about 1.7 mS/cm at 25°C, which can be compared with that of small molecular lithium salts. Considering the low viscosity and the high conductivity of its dilute solution, this macromolecular lithium salt has great potential application in lithium ion batteries.

Key words Hyperbranched polyglycidol, Sulfation, Macromolecular lithium salt, Viscosity, Conductivity