

聚氧乙烯-高氯酸锂-水复合物体系的固体核磁共振研究*

陈 旻 邓惠文 杨 光 陈 群**

(华东师范大学物理系 教育部光谱学与波谱学重点实验室 上海 200062)

摘 要 运用 ^{13}C 和 ^7Li 固体高分辨核磁共振(NMR)技术对一系列以水作溶剂制备的不同配比聚氧乙烯(PEO)-高氯酸锂(LiClO_4)复合物样品的相态结构进行了研究.发现在样品中有一定量水存在的条件下,随着 LiClO_4 含量的增加,复合物体系经历了PEO的结晶逐渐被破坏,PEO与 LiClO_4 形成的新的晶型逐渐增加的过程,当PEO单体与 LiClO_4 的摩尔比在6/1与8/1之间时,样品完全非晶,水的存在对PEO与 Li^+ 的相互作用起到了明显的阻碍作用.

关键词 聚氧乙烯/高氯酸锂复合物,水,固体高分辨核磁共振,结晶

20世纪70年代初,Wright等首次发现与碱金属盐络合的PEO具有离子导电性^[1],从此揭开了以PEO为基材的聚合物电解质研究的序幕.随后Armand等发现PEO与Li盐的络合物在40~60℃时电导率达 10^{-5} S/cm ,具有作为固体锂电池电解质的潜质^[2].由此,以PEO为基的固体电解质的研究逐渐成为电池研究的热点.Berthier等通过NMR实验来考察PEO电解质的导电机理,认为室温下离子传导发生在PEO的非晶相^[3].

水在PEO体系中作用很独特.Johansson认为水对于PEO类聚合物电解质的导电能力有相当大的影响^[4].随着PEO中水含量的增加,PEO分子链的运动能力会得到加强,同时,PEO的结晶度也随着其吸水量的增加而降低.Rabitaile等的大量工作表明,PEO类固体电解质中 Li^+ 迁移是通过 Li^+ 同PEO分子链上的氧原子络合,然后在电场作用下 Li^+ 与氧原子不断发生络合-解络合过程而实现的^[5].适量的水的存在将可能提高离子运动速度而有利于 Li^+ 的迁移.Ennari等的研究则发现当PEO类固体电解质中水的含量很低时,会使其失去导电能力^[6].但是尽管经过了多年的研究,在PEO/ Li^+ 的导电机理,特别是水在其中的作用机制方面仍然存在许多有待进一步探讨的问题.

由于PEO的相态结构以及 Li^+ 和PEO链段的分子运动对于PEO类聚合物电解质的导电过程

有着直接的影响.本文利用固体 ^{13}C 和 ^7Li -NMR在有一定量水存在的条件下,对一系列不同配比的PEO/ LiClO_4 复合物样品的相结构和分子运动进行研究,力图在分子水平上,对PEO/ LiClO_4 复合物体系的相态结构随着配比的变化,特别是水在其中所发挥的作用进行阐释.

1 实验部分

1.1 样品

实验中所用PEO的数均分子量为 5×10^6 ,由上海化工研究所提供;99%纯度的 LiClO_4 从百灵威化学技术有限公司购买.PEO单体与 LiClO_4 以摩尔比为16/1、10/1、8/1、6/1、4/1、2/1溶于去离子水中,经48 h机械搅拌后,在常温常压氮气流中自然挥发成膜.样品分别命名为PEO/ LiClO_4 ($n/1$),其中 $n=16,10,8,6,4$ 及2.经测定,成膜后样品中水与混合物样品质量比,在PEO/ LiClO_4 (16/1~6/1)中为0.17~0.19,在PEO/ LiClO_4 (4/1~2/1)重约为0.10.

1.2 实验

NMR实验所用的谱仪是Bruker DSX-300, ^{13}C 共振频率为75.47 MHz, ^1H 共振频率为300.13 MHz, ^7Li 共振频率为116.64 MHz.所有实验均在室温下进行.主要实验参数为魔角旋转(MAS)转速为5 kHz, ^{13}C 交叉极化/魔角旋转(CP/MAS)实验的重复时间为2 s,交叉极化时间为100 μs ,以抑

* 2005-04-14 收稿,2005-06-15 修稿;上海市科委重大基础研究项目(项目号 04DZ14002)、国家自然科学基金(基金号 20474019)资助项目;

** 通讯联系人,E-mail: qchen@ecnu.edu.cn

制非晶区信号, ^{13}C 谱用甘氨酸的羰基峰(176.03)定标. ^7Li CP/MAS 实验的重复时间为 5 s,交叉极化时间为 1 ms,用纯 LiClO_4 晶体定标(0).X 射线衍射(XRD)所用仪器为 Bruker D8 Discover GADDS 面探测器 X 射线衍射仪,示差扫描量热(DSC)所用仪器为 Perkin Elmer Pyris 1.

2 结果与讨论

2.1 ^{13}C CP/MAS 实验结果

PEO 室温下的 ^{13}C CP/MAS 谱的特征与一般的结晶高分子有很大的区别,一般的结晶高分子晶区的信号较窄,而非晶的信号较宽,PEO 则正好相反,由于室温下其晶区的分子运动频率恰好与质子去偶频率相当,使得去偶失效,晶区信号明显宽于非晶信号^[4].图 1 是样品的 ^{13}C CP/MAS 谱,由于交叉极化时间仅为 100 μs ,分子运动能力较强的

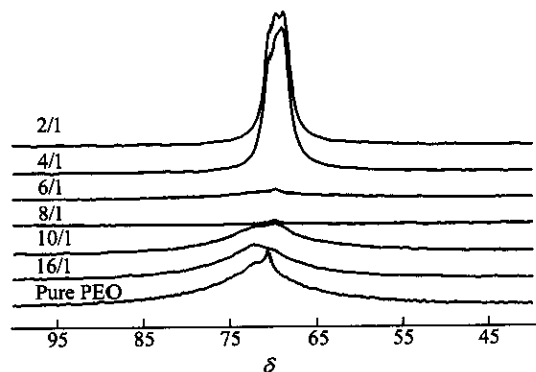


Fig. 1 ^{13}C CP/MAS spectra of pure PEO and $\text{PEO}/\text{LiClO}_4$ complex samples with the contact time of 100 μs

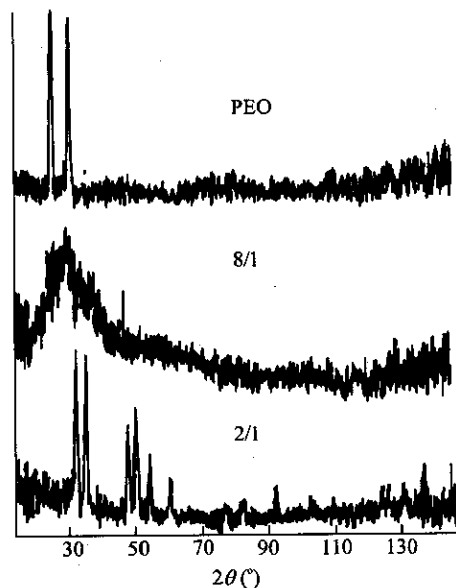


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of pure PEO and $\text{PEO}/\text{LiClO}_4$ complex samples

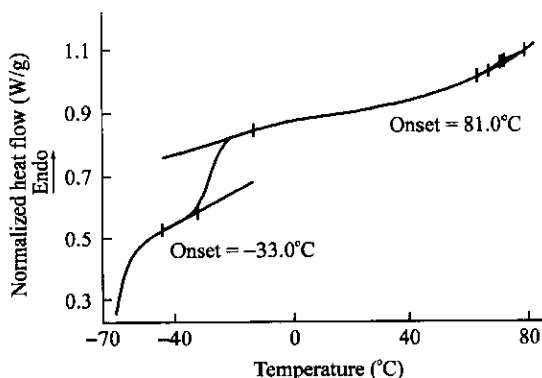


Fig. 3 DSC heating curve of $\text{PEO}/\text{Li}(8/1)$ complex sample

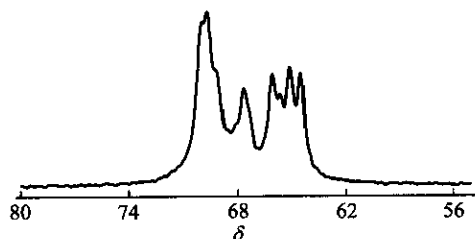


Fig. 4 ^{13}C CP/MAS spectrum of $\text{PEO}/\text{Li}(8/1)$ dry complex sample with the contact time of 100 μs

非晶区很难在如此短的时间里发生足够多的极化传递,因此在这些谱中能观察到的主要是结晶信号,非晶区的信号被极大地抑制^[7].图 1 中 LiClO_4 含量较低的(16/1)和(10/1)的两个样品,信号主要由化学位移为 72.5,且线宽很宽的结晶信号构成,化学位移为 70.0 的非晶信号很弱,这样的谱线特征与纯 PEO 相同,说明在这样的比例条件下,样品中的结晶区主要仍然是由 PEO 链构成.图中 $\text{PEO}/\text{LiClO}_4$ (8/1)和(6/1)样品的信号非常弱,且信号的化学位移与纯 PEO 样品的非晶峰相同,表明体系中结晶度很低.如图 2 所示,样品 $\text{PEO}/\text{LiClO}_4$ (8/1)在 XRD 谱中有很强的非晶峰出现,结晶峰非常微弱.同时,在 DSC 实验中也仅观察到微弱的结晶熔融转变(图 3).这些实验事实进一步证明了样品 $\text{PEO}/\text{LiClO}_4$ (8/1)主要为非晶态结构.

图 1 中 LiClO_4 含量较高的 $\text{PEO}/\text{LiClO}_4$ (4/1)、 $\text{PEO}/\text{LiClO}_4$ (2/1)样品的信号,由 3 个窄峰相互交叠而成,其化学位移与纯 PEO 的结晶信号有很大的差别.虽然以目前所具有的数据,我们还无法对图 1 中这 3 个窄峰做进一步的归属,但可以认为这 3 个窄峰是与 PEO 与 LiClO_4 相互作用形成的新的晶型相对应的.如图 2 所示, $\text{PEO}/\text{LiClO}_4$ (2/1)

样品的 XRD 谱与纯 PEO 相比出现较多结晶峰,表明体系中确有多种结晶结构存在.在有一定量水存在的条件下,PEO/LiClO₄ 复合体系的相态结构随着两者的比例发生如此大的变化,这样的结果在此前的工作中鲜见报道.显然从降低体系的结晶度,以提高导电率这个角度来看,在有一定量水存在的条件下,PEO 和 LiClO₄ 的比例在 8/1 ~ 6/1 附近较为合适.前人的工作曾证明 500 万 PEO 与 Li 盐在无水条件下和有机溶剂共混时,摩尔比为 8/1 的样品结晶度最低^[8],但远没有达到本文中所观察到的结晶度几乎为零的状态. PEO/LiClO₄ (8/1)样品室温下在真空干燥箱经过一周的干燥之后,在同样实验条件下,¹³C CP/MAS 谱中出现较强的多重峰,如图 4,显示体系中可能出现多种结晶形态,这说明水和 LiClO₄ 的协同作用是促使 8/1 体系达到完全非晶的原因.

2.2 ⁷Li CP/MAS 实验

图 5 是室温下不同比例的 PEO/LiClO₄ 复合物样品的 ⁷Li CP/MAS 谱以及纯 LiClO₄ 晶体样品的 ⁷Li 质子偶极去偶/魔角旋转(DD/MAS)谱.由于只有相互接近的 ¹H 核与 ⁷Li 核才能发生交叉极化作用,因此 ⁷Li CP/MAS 谱获得的是与 ¹H 接近的 ⁷Li 的信号.由于在所有复合物样品的 ⁷Li DD/MAS 谱中无法观察到与纯的 LiClO₄ 晶体相同的信号,所以我们认为所制备的复合物中不存在团聚的 LiClO₄.同时,复合物的 ⁷Li CP/MAS 谱的信号无论是在化学位移还是在线宽上都与纯 LiClO₄ 晶体的 DD/MAS 谱信号存在很大差别,也证明 ⁷Li CP/MAS 谱中的信号是与均匀分散在 PEO 中 LiClO₄ 相对应的,图 5 中 PEO/LiClO₄ (16/1 ~ 6/1)样品均

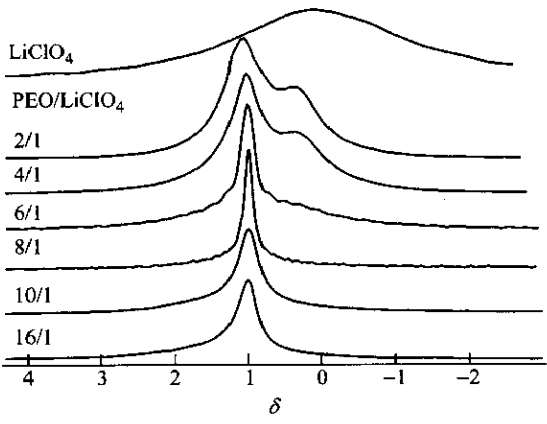


Fig.5 ⁷Li DD/MAS spectra of LiClO₄ and ⁷Li CP/MAS spectra of complex samples with the contact time of 1 ms

为单峰,而 PEO/LiClO₄ (4/1 ~ 2/1)样品的信号裂分成两重峰. Dai 等也曾经观察到在 ⁷Li 的变温 DD/MAS 谱中存在一个高场峰和一个低场峰^[9],他们将高场峰归属为紧密结合的 Li⁺,而将低场峰归属为与 PEO 不存在相互作用的高运动能力的 Li⁺.由于图 5 中出现高场峰的复合物样品比例与图 1 中 PEO 信号出现多重裂分的复合物样品比例恰好吻合,我们认为 4/1 和 2/1 两个样品谱图中出现的高场峰可能是与 PEO 和 Li⁺ 共同形成的结晶中的 Li⁺ 相对应的.

图 6 为复合物样品真空箱室温干燥一周后得到的部分复合物样品的 ⁷Li CP/MAS 谱.与未经干燥的样品相比,图 6 中除了 PEO/Li (16/1)样品,其它两个样品(10/1,8/1)的谱图中均出现了高场信号,PEO/LiClO₄ (8/1)的谱图中,高场信号在强度上甚至超过了低场信号.这一现象显然与图 4 中干燥后样品的 ¹³C CP/MAS 谱的变化规律相同.

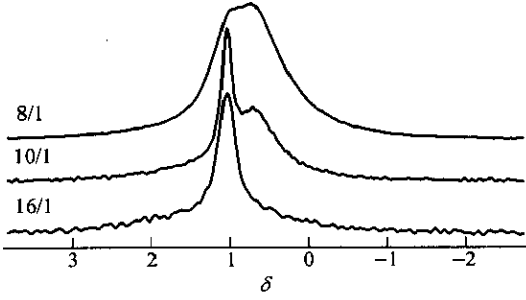


Fig. 6 ⁷Li CP/MAS spectra of dry complex samples with the contact time of 1 ms

为了对 ⁷Li CP/MAS 谱中高场与低场信号做进一步归属,我们通过 ¹H → ⁷Li 的交叉极化,间接测量了干燥后 PEO/LiClO₄ (8/1)样品的 ¹H 自旋-自旋弛豫时间 T₂,该实验的脉冲序列如图 7 所示.图 8 为测量 PEO/LiClO₄ (8/1)样品的 ¹H T₂ 所得到的堆积谱,从图中可见,随着弛豫延迟时间 τ 的变大,两峰均迅速减弱,高场信号衰减得更快.对堆积谱进行分峰拟合获得低场信号 ¹H T₂ 约为 65.0 μs,高场信号 ¹H T₂ 约为 5.0 μs.由于 ¹H T₂ 直接反映了 PEO 链段分子运动的状况,较长的 T₂ 对应运动能力较强的区域,较短的 T₂ 则对应运动能力较弱的区域.显然 ¹H T₂ 的测量结果支持我们的归属,即 ⁷Li 谱中的高场峰对应于与 PEO 结合形成了新的结晶的 Li⁺,而低场峰则对应于未形成结晶,运动能力相对较强的 Li⁺.

通过上述实验可以对有一定量水存在的

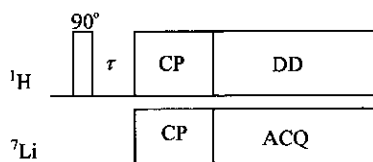


Fig. 7 Pulse sequence for acquiring ^1H T_2 via ^7Li CP/MAS NMR spectroscopy

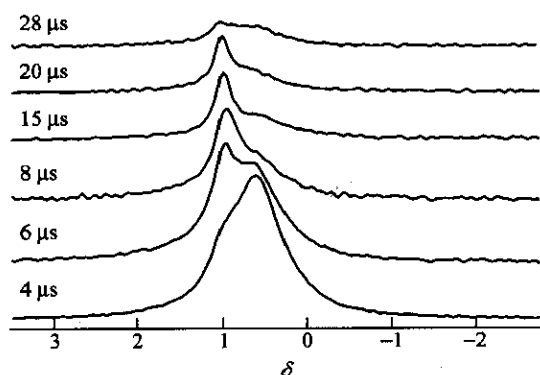


Fig. 8 Partially relaxed ^7Li CP/MAS spectra of 8/1 complex samples with the different delay time

PEO/ LiClO_4 复合物体系随组成比所发生的结构变化做出如下的推断, (1) PEO/ LiClO_4 比例大于 8/1 的样品中, 体系中存在 PEO 自身的结晶. 在 8/1 和 6/1 样品中不存在结晶或结晶度极低. 在 PEO/ LiClO_4 比例低于 6/1 的体系中, 存在着 PEO 与

LiClO_4 共同形成的结晶; (2) 复合物中 LiClO_4 含量越高, 松散结合的有着较强运动能力的 Li^+ 比例越低. 显然水的存在会对 PEO 与 Li^+ 形成结晶形成障碍, 这应该就是前人观察到在有一定量水存在的情况下, PEO/ Li^+ 体系导电率会有所提高的重要原因之一. 由于无论是 PEO 自身形成的结晶, 还是 PEO 与 LiClO_4 形成的结晶都会导致体系导电率的降低, 所以一个理想的复合物体系应该是完全没有结晶的体系. 显然, 在本文所涉及的复合物中, 只有 6/1 至 8/1 这个比例段的样品满足这个要求.

综上所述, 通过采用固体高分辨 ^{13}C 谱和 ^7Li 谱技术, 对有一定量水存在的 PEO/ LiClO_4 复合物体系进行了研究, 得到了如下的主要结论, (1) 在有水存在的条件下, 随着复合物中 LiClO_4 含量的增加, 由 PEO 形成的结晶含量逐渐降低, 在 8/1 和 6/1 的样品中, 由 PEO 形成的结晶含量接近为零, 但随着 LiClO_4 含量的继续增加, 由 PEO 与 LiClO_4 共同形成的结晶开始形成; (2) 水的存在对 Li^+ 与 PEO 形成结晶有明显的阻碍作用. 8/1 和 10/1 的样品中, 在有水存在的条件下, 不存在与 PEO 形成结晶的 Li^+ , 但干燥之后, 样品中产生很高比例的 Li^+ /PEO 结晶.

REFERENCES

- 1 Fenton D E, Parker J M, Wright P V. *Polymer*, 1973, 14: 589 ~ 595
- 2 Armand M B, Chabagno J B, Duclot M J. *Fast Ion Transport in Solids*. In: Vashishta P, Mundy J N, Shenoy G C, eds. New York: North Holland Publishing Co, 1979. 131 ~ 136
- 3 Berthier C, Gorecki W, Minier M. *Solid State Ionics*, 1983, 11: 91 ~ 95
- 4 Johansson A, Tegfeldt J. *Macromolecules*, 1992, 25: 4712 ~ 4715
- 5 Rabitaile C D, Fauteux D J. *Electrochem Soc*, 1986, 133: 315 ~ 325
- 6 Ennari J, M Elomaa M, I Neelov I, Sundholm F. *Polymer*, 2000, 41: 985 ~ 990
- 7 Yao Yefeng (姚叶锋), Yang Guang (杨光), Chen Qun (陈群). *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2004, (3): 531 ~ 534
- 8 Quartarone E, Mustarelli P, Magistris A. *Solid State Ionics*, 1998, 110: 1 ~ 14
- 9 Dai Y, Greenbaum S, Golodnitsky D, Ardel G, Strauss E, Peled E, Rosenberg Y. *Solid State Ionics*, 1983, 106: 25 ~ 32

SOLID-STATE HIGH-RESOLUTION ^{13}C and ^7Li -NMR STUDIES OF POLY(ETHYLENE OXIDE)/LITHIUM PERCHLORATE/WATER COMPLEXES

CHEN Yang, DENG Huiwen, YANG Guang, CHEN Qun

(*Physics Department and the Key Laboratory of Education Ministry for Optical and Magnetic*

Resonance Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200062)

Abstract A series of poly(ethylene oxide)(PEO)/ LiClO_4 complex samples with different molar ratios were studied systematically by solid-state high-resolution ^{13}C and ^7Li -NMR spectroscopy. It was found that with the presence of a small amount of water (9% ~ 16% by weight), the initial increase of LiClO_4 gradually destroys crystals formed by PEO, while further increase of LiClO_4 brings about the crystals formed by PEO and Li^+ . When the molar ratio of PEO to LiClO_4 is in the range of 6/1 to 8/1, the complex samples are completely amorphous. The ^7Li -NMR results indicate clearly that the existence of water hinders the formation of Li^+ -PEO crystals.

Key words PEO/ LiClO_4 complexes, Crystalline structure, Water, Solid-state high-resolution, ^{13}C and ^7Li -NMR