

·研究简报·

一种新型聚合物固体电解质的导电性的研究*

赵莹歆 刘昌炎**

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

关键词 低温共熔盐, 聚合物固体电解质, 离子导电性

自从1975年Wright等^[1]首次发现了PEO-碱金属盐络合物的离子导电性后,人们对不同类型的聚合物固体电解质进行了深入的研究,其中最成功的是玻璃化温度 T_g 较低、盐浓度适中的“salt-in-polymer”固体电解质^[2,3],但在没有其它小分子溶剂和增塑剂的情况下,它们的室温电导率一般小于 10^{-5} S/cm.无机超离子导体具有较高的室温电导率,但它们十分坚硬,缺乏粘弹性.1993年,Angell等^[4]试图将无机超离子导体和聚合物的优点有效地结合起来,通过将很少量的聚合物溶于低温共熔盐中,制备了一种新型的聚合物固体电解质——“Polymer-in-salt”固体电解质,它具有良好的离子导电性和粘弹性,是最具有应用前景的固体电解质材料之一.

低温共熔盐是“polymer-in-salt”固体电解质的主体,它的组成对体系离子导电性起决定性的影响.1993年Caldeira等^[5]报道了碱金属的硝酸盐能与乙酰胺-尿素形成低温共熔盐,并具有良好的室温导电性,但它不稳定,容易析出结晶.

在本文中,制备了多种新型的无机盐-乙酰胺-尿素共熔盐,然后加入少量的聚氧化乙烯(PEO),得到了“Polymer-in-salt”固体电解质,它们具有较高的室温电导率,良好的成膜性和稳定性.

1 试剂和仪器

所用的化学试剂均为分析纯,在使用前经干燥除去微量水分.电导率的测定使用的是DDS-11A型电导率仪.

2 样品的制备和测试

称取不同组成和比例的无机盐、乙酰胺、尿素和PEO,各种低温共熔盐和“Polymer-in-salt”固体电解质的组成均为摩尔百分比,混合均匀,密封在小瓶中,在适当的温度下加热使溶解,插入两块平行的铂电极,自然冷却至室温.在每次测量前,样品被恒温1h.上述操作均在氩气保护下的手套箱中进行.

3 低温共熔盐的导电性

乙酰胺与尿素在适当的组成范围内可形成共熔物^[5],我们以这种共熔物作为固体熔剂,将各种锂盐或钠盐的混合物溶解于其中,得到新型的低温共熔盐,它们具有很低的熔点和明显的过冷趋势,表现出良好的离子导电性.以 LiNO_3 -乙酰胺-尿素体系为例,其室

* 1998-05-26 收稿, 1998-09-22 修稿; 通讯联系人

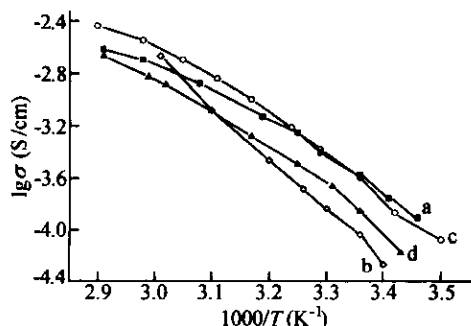


Fig. 1 Conductivity in relation to temperature for lithium salt(s)-acetamide-urea eutectic

- a) 30LiNO₃-42acetamide-28urea;
 b) 30LiClO₄-42acetamide-28urea;
 c) 30(50LiNO₃-50LiClO₄)-42acetamide-28urea;
 d) 30(40LiNO₃-40LiClO₄-20LiOAc)-42acetamide-28urea

导率逐渐降低,而且体系形成过冷液体的趋势明显减弱,稳定性下降,析出晶体的倾向也明显增强.当 LiNO₃ 的加入量大于 40% 后,熔盐一经冷却,即析出结晶,导致体系电导率显著下降.

5 “polymer-in-salt”固体电解质的离子导电性

在低温共熔盐中加入聚氧化乙烯 PEO 后,制得“polymer-in-salt”固体电解质是无色透明的固体或粘度很大的类固态物质.如图 3,体系的电导率较相应的低温共熔盐没有明显地下降,部分体系的室温电导率为 10⁻⁴ S/cm,在 70℃ 时达 10⁻³ S/cm.而且在加入 PEO 后,PEO 通过缠绕机理^[6]提供给体系所需的粘弹性,有效地抑制了体系析出晶体倾向,部分样品可保持数月,没有晶体析出.

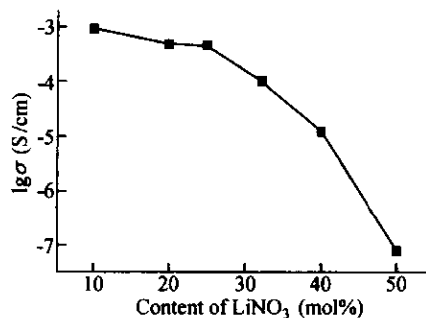


Fig. 2 Conductivity of LiNO₃-acetamide-urea system dependence on the content of LiNO₃

温电导率为 2.65×10^{-4} S/cm (25℃), 在 70℃ 时,电导率达 2.40×10^{-3} S/cm.但锂盐的类型或锂盐混合物的组成对低温共熔盐的离子导电性的影响不明显,如图 1,这可能是由于对于一般的固体物质,离子传导率可用下式表示:

$$\sigma = \sum n e \mu$$

式中, n 是载流子数, e 是电荷量, μ 是载流子迁移率.由于在上述四种体系中,锂离子的浓度基本相同,即体系中载流子数 n 基本相同,使得它们的电导率无明显差异.

4 锂盐的加入量对低温共熔盐电导率的影响

如图 2,以 LiNO₃-乙酰胺-尿素体系为例,随着硝酸锂的浓度的增加,低温共熔盐的电

导率逐渐降低,而且体系形成过冷液体的趋势明显减弱,稳定性下降,析出晶体的倾向也

明显增强.当 LiNO₃ 的加入量大于 40% 后,熔盐一经冷却,即析出结晶,导致体系电导率

显著下降.

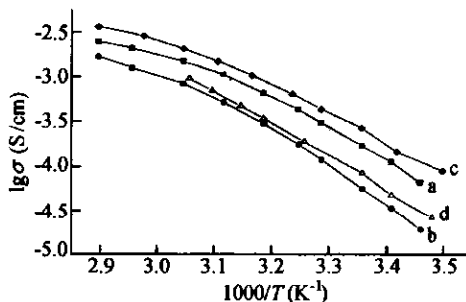


Fig. 3 Conductivities in relation to temperature for polymer-in-salt electrolytes

- a) salts1: 32LiNO₃-41acetamide-27urea;
 b) 86salts1-14PEO12000;
 c) salts: 30(50LiNO₃-50LiClO₄)-42acetamide-28urea;
 d) 86salts2-14 PEO12000

6 高分子分子量对“Polymer-in-salt”固体电解质离子导电性的影响

以 LiNO_3 -乙酰胺-尿素体系为例,在其中加入不同分子量的 PEO. 如图 4, 随着 PEO 分子量的增加, 体系的电导率略有提高, 这种差异在低温时比较明显, 随着温度的升高, 差异变小. 这可能是由于在低温时, 较高分子量的 PEO 分子通过缠绕机理可以有效地抑制体系析出晶体, 当温度升高时, 这种作用的影响相对减弱. 但在 LiNO_3 -乙酰胺-尿素体系中加入 PEO60,000 时, PEO60,000 不能与低温共熔盐互熔, 无法形成均匀的“polymer-in-salt”固体电解质.

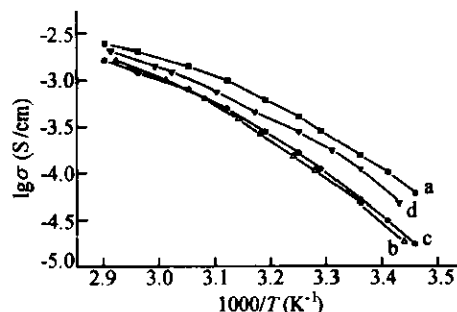


Fig. 4 Polymer weight dependence of conductivity in system of for polymer-in-salt electrolyte

a) salts; 32LiNO₃-41acetamide-27urea;

b) 86salts-14PEO4000;

c) 86salts-14PEO12000;

d) 86salts-14PEO20000

7 高分子加入量对“Polymer-in-salt”固体电解质离子导电性的影响

以 LiNO_3 -乙酰胺-尿素体系为例, 如图 5, PEO 的加入量对 LiNO_3 浓度不同的低温共熔盐的影响是不同的. 在 LiNO_3 浓度较高的体系如 50LiNO₃-30 乙酰胺-20 尿素中, 随着 PEO4000 的加入量的增加, 体系的电导率出现了两个极大值, 一个在 PEO4000 的摩尔分数为 26%, 可归于形成了“polymer-in-salt”固体电解质, 另一个在 PEO4000 的摩尔分数为 67%, 这是由于形成了盐浓度适宜的“salt-in-polymer”固体电解质的原因. 而对于 LiNO_3 浓度较低的低共熔盐, 这种现象并不明显.

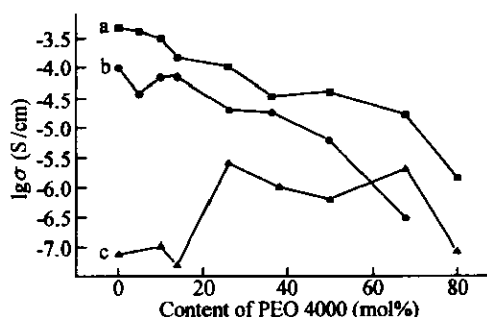


Fig. 5 Conductivity of polymer-in-salt electrolyte dependence on the content to PEO

a) (20LiNO₃-48acetamide-32urea)-PEO4000;

b) (32LiNO₃-41acetamide-27urea)-PEO4000;

c) (50LiNO₃-30acetamide-20urea)-PEO4000

REFERENCES

- 1 Wright P V. Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide), Br polymer J, 1975, 7: 319~327
- 2 Cowie J M G, Cree S H. Electrolytes Dissolved in Polymers, Ann Rev Phys Chem, 1989, 40: 85~113
- 3 Shriver D F, Papke B L, Ratner M A. Structure and ion transport in polymer-salt complexes, Solid State Ionics, 1981, 5: 83~91
- 4 Angell C A, Lin C, Sanchez E. Rubbery Solid Electrolytes with Dominant Cationic Transport and High Ambient Conductivity, Nature, 1993, 362: 137~139
- 5 Caldeira M O S P, Sequeira C A C. Electrochemical studies in low temperature amide melts, Molt Salt Forum, 1993, 1-2: 407~410
- 6 Berry G C, Fox T G. The Viscosity of Polymers and Their Concentrated Solutions, Fortschr Hochpolym-Forsch, 1968, 5

(3):262~357

A STUDY ON IONIC CONDUCTIVITY OF A NEW SOLID POLYMER ELECTROLYTE

ZHAO Yingxin, LIU Changyan

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract Ionic conductivity of a novel predominantly lithium-ion-conducting solid polymer electrolyte is studied. The electrolyte comprises molten lithium salt (s)-acetamide-urea mixtures in which a small amount of an poly(ethylene oxide) is dissolved to stabilized it against recrystallization. The electrolyte has exceptionally high conductivity at temperature of 70°C or lower, including ambient temperature, for example 10^{-3} S/cm at 70°C and 10^{-4} S/cm at 25°C. The electrolyte combines the best features of the other two, superionic glass electrolyte and salt-in-polymer electrolyte. Its ionic conductivity depends on the low melting-point eutectic as well as the molecular weight and content of poly(ethylene oxide).

Key words Low melting-point eutectic, Solid polymer electrolyte, Ionic conductivity