

高分子凝胶电解质高氯酸锂-碳酸乙二醇酯- 聚甲基丙烯酸甲酯体系的研究*

杨新河 李长江 王文才

(北京化工大学高分子系 北京 100029)

摘 要 研究了高分子凝胶电解质高氯酸锂-碳酸乙二醇酯-聚甲基丙烯酸甲酯体系(LiClO_4 -EC-PMMA)的离子导电性、热稳定性和电化学稳定性. 该体系的离子电导率与温度的关系服从 VTF 方程. 当 LiClO_4 的浓度 $C_{\text{LiClO}_4} = 1.5 \text{ mol/L}$ 、PMMA wt% (质量百分数) = 35 时, 其离子电导率达极大值 $\delta = 1.92 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 光学透明度高, 在空气中的稳定性较好, 且具有一定的粘附性. 该体系在 102°C 以下的热稳定性较高(失重率为 3.28%); 电化学稳定性窗口为 4.5V, 可满足固态电致变色“Smart”窗的要求.

关键词 高分子凝胶电解质, 离子电导率, 热稳定性, 电化学稳定性, VTF 方程

近年来, 固体电解质广泛应用于电致变色显示器、电致变色窗、传感器和全固二次电池等方面而受到科学界的关注. 高分子固体电解质因其易于加工成型、耐腐蚀和质量轻等优点而成为固体电解质的理想材料. 研究开发的一般路线是为了得到机械性能良好且在室温下有高的离子电导率的离子导体. 第一代高分子固体电解质, 即聚乙二醇-碱金属盐体系($\text{PEO-M}_2\text{Z}_x$), 其结构特点和离子传导机理决定了无论怎样改变两种组分材料或其相对含量, 都很难达到这两种性能的统一^[1]. 如聚醚和 LiClO_4 盐或 LiCF_3SO_3 组成的离子导体, 其室温下离子电导率仅为 $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ S/cm}$, 这么低的离子电导率是由于高分子量的聚醚是结晶态聚合物^[2]. 虽然人们对提高离子电导率做了大量的研究工作, 但仍满足不了电致变色器件对离子导体室温电导率要高于 10^{-4} S/cm 的要求. 因此, 新型结构和组成的新一代高分子凝胶电解质作为代替材料便应运而生. 在这种高分子-溶剂-碱金属盐体系中, 高分子作为一种固化剂使离子导体成为凝胶, 溶剂用来溶解碱金属盐并作为离子传导的介质. Mani 等^[3]报道了一种透明的高分子凝胶电解质 LiClO_4 -PPG-PMMA 体系 (PPG 是聚丙二醇), 室温离子电导率达 10^{-5} S/cm . 聚丙烯腈、 LiClO_4 和碳酸丙二醇酯/碳酸乙二醇酯 (LiClO_4 -PC/EC-PAN) 组成的高分子凝胶电解质, 其离子电导率可达 10^{-4} S/cm ^[4].

作者对高分子凝胶电解质 LiClO_4 -EC-PMMA 体系的制备、离子导电性、热稳定性和电化学稳定性等进行了研究, 表明该体系能很好地应用于电致变色器件上, 尤其是电致变色窗 (Smart Windows).

* 1996-11-25 收稿, 1997-07-02 修稿

1 实验部分

1.1 高分子凝胶电解质 $\text{LiClO}_4\text{-EC-PMMA}$ 的制备

用溶液聚合法合成 PMMA, 其分子量约为 40000. 在 100°C 下真空干燥 24h, 得到无水 PMMA; LiClO_4 在 120°C 时真空干燥 24h 得到无水 LiClO_4 . 将无水 LiClO_4 溶于无水碳酸乙二醇酯(EC)中, 配制摩尔浓度不同的液体电解质($\text{LiClO}_4\text{-EC}$). 在干燥箱中将一定量的 PMMA 于 100°C 下溶于 $\text{LiClO}_4\text{-EC}$ 中, 制得 C_{LiClO_4} 不同的透明高分子凝胶电解质 $\text{LiClO}_4\text{-EC-PMMA}$ 体系.

1.2 交流阻抗谱的测量

将高分子凝胶电解质涂于两个不锈钢电极之间压制成膜, 精确测定膜的厚度, 再用聚四氟乙烯螺旋套密封, 固定, 组成电池. 用 Solartron Schlumberger 1250 型频率响应分析仪和 1286 型电化学界面仪测定交流阻抗谱, 频率范围为 $0.1\sim 65\text{kHz}$. 将电池置于自制的加热套中, 在 $25\sim 80^\circ\text{C}$ 范围内测量不同温度下的交流阻抗. 以阻抗谱与实轴的交点作为高分子凝胶电解质的体电阻 R_b , 根据下式求得离子电导率: $\delta = d/(R_b \times S)$.

式中, δ 为离子电导率(S/cm), R_b 为体电阻(Ω), S 为膜面积(cm^2), d 为膜厚度(cm).

1.3 DSC 测试

采用美国 Perkin-Elmer 公司的 DSC-2C 型热分析仪记录 DSC 谱图, 升温速率为 20°C/min , 温度范围为 $-120\sim 100^\circ\text{C}$, 从 DSC 谱图上确定高分子凝胶电解质的玻璃化温度(T_g).

1.4 热重测量(TG)

采用美国 Perkin-Elmer 公司的 TGS-2 型热分析仪, 测定试样的热稳定性. 升温速率为 10°C/min , 温度范围为 $50\sim 200^\circ\text{C}$, N_2 气流速为 40mL/min .

1.5 循环伏安特性的测量

采用 HDV-7B 型晶体管恒电位仪和 DCD-3 型信号发生器来测量; 以 LZ-204 型函数记录仪来记录高分子凝胶电解质的循环伏安特性曲线. 测量在三电极系统中进行, 以铂(Pt)电极为工作电极, Pt 电极和甘汞电极分别为对电极和参比电极, 扫描速率为 50mV/s .

2 结果和讨论

2.1 离子电导率与 C_{LiClO_4} 的关系

随着 C_{LiClO_4} 增大, 高分子凝胶电解质 $\text{LiClO}_4\text{-EC-PMMA}$ 体系的粘度增大很快. 当 $C_{\text{LiClO}_4} < 1.0\text{mol/L}$ 时, PMMA 与液体电解质 $\text{LiClO}_4\text{-EC}$ 的混溶性较差, 在空气中出现混浊现象; 当 $C_{\text{LiClO}_4} > 1.0\text{mol/L}$ 时, 两者混溶性变好, 透明度和粘附性较高. 其离子电导率与 C_{LiClO_4} 的关系存在一个极大值, 如图 1 所示, C_{LiClO_4} 从 1.0mol/L 到 1.5mol/L 时, 离子电导率增大很快, 由 $0.9 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 增至 $1.92 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 而达到极大值, 这时 LiClO_4 在 EC 中的溶解度也近饱和; 当 C_{LiClO_4} 进一步增大时, 过量的 LiClO_4 并不能完全被溶解, 对离子电导率无所贡献, 并且 Li^+ 和 ClO_4^- 易形成中性离子对而发生凝聚而结晶; 同时, 凝胶电解质的微观粘度增大较多, 阻碍了自由离子的迁移, 使电解质的离子电导率下降.

2.2 离子电导率与温度的关系

图2表示高分子凝胶电解质 $\text{LiClO}_4\text{-EC-PMMA}$ 体系的离子电导率对 $1000/T$ 的关系. 由图可知, 其离子导电行为并不服从 Arrhenius 方程: $\delta = \delta_0 \exp(-E_a/kT)$. 这是由于 PMMA 为非晶态聚合物, 且当 $C_{\text{LiClO}_4} > 1.0 \text{ mol/L}$ 时与液体电解质 $\text{LiClO}_4\text{-EC}$ 混溶性良好, 形成了均相的无定形高分子凝胶电解质. 然而, 如图3所示, 离子电导率与温度的关系很好地符合由非晶态自由体积理论导出的 VTF 方程 (Vogel-Tammann-Fulcher equation): $\delta T^{1/2} = A \exp(-E_a/R(T - T_0))^{[5]}$. 其中 A 为指前因子, 是与自由离子数目有关的常数, E_a 是表观活化能, R 是气体常数, T_0 是理想的玻璃化温度, 通常取 $T_0 = T_g - 50(\text{K})^{[6]}$. 由图中直线的斜率和截距可计算出体系的 E_a 和 A . 表1列出了两者与 C_{LiClO_4} 的关系.

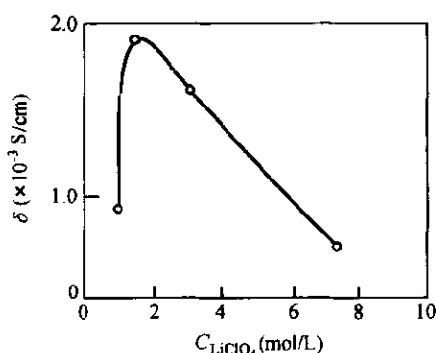


Fig. 1 Conductivity as a function of LiClO_4 concentration in the polymeric gel electrolytes of $\text{LiClO}_4 (x \text{ mol/L})\text{-EC-35 wt\% PMMA}$ at 25°C

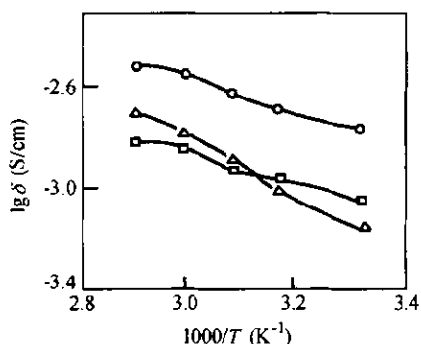


Fig. 2 Arrhenius plots of conductivity for polymeric gel electrolytes of $\text{LiClO}_4 (x \text{ mol/L})\text{-EC-35 wt\% PMMA}$
 $x = 1.0 (\square)$; $x = 3.0 (\circ)$; $x = 7.5 (\triangle)$

Table 1 E_a and A values of polymeric gel electrolytes of $\text{LiClO}_4 (x \text{ mol/L})\text{-EC-35 wt\% PMMA}$ as a function of C_{LiClO_4}

$C_{\text{LiClO}_4} (\text{mol/L})$	$E_a (\text{kJ/mol})$	$A (\text{S/cm} \cdot \text{K}^{1/2})$
1.0	4.16	0.31
3.0	4.82	0.70
7.5	6.98	1.82

图4,5表示该体系的 E_a 、 A 与 C_{LiClO_4} 的关系, 可见, C_{LiClO_4} 从 1.0 mol/L 到 3.0 mol/L 时, E_a 增大不多, 而自由离子数目有较大幅度增加, 因此此时的离子电导率增大很快, 且在 $C_{\text{LiClO}_4} = 1.5 \text{ mol/L}$ 处达到极大值; 从 3.0 mol/L 到 7.5 mol/L 时, E_a 增大较快, 且这时 C_{LiClO_4} 增大很多, 使高分子凝胶电解质的微观粘度增加很多, 同时, EC 和 PMMA 之间通过 Li^+ 交联程度较大, 阻碍了离子的迁移. 因此, 虽然这时 C_{LiClO_4} 增加较快, 离子电导率仍有所下降. 但当温度较高 ($T > 40^\circ\text{C}$) 时, 凝胶电解质的粘度降低, 为离子迁移提供通道的

自由体积增大, 所以 C_{LiClO_4} 越大, 离子迁移率增大越快; 同时, 高温时表观活化能对离子迁移的影响为次要因素, 因此, C_{LiClO_4} 为 7.5 mol/L 的高分子凝胶电解质体系的离子电导率随温度升高而增大的速度很快。

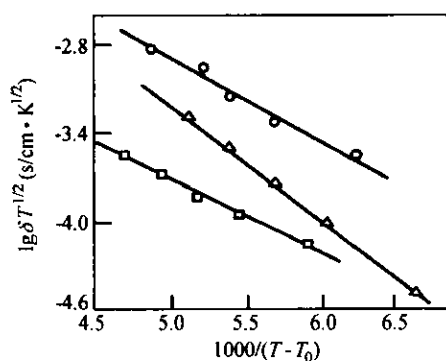


Fig. 3 Conductivity of polymeric gel electrolytes of LiClO_4 (x mol/L) - EC-35 wt% PMMA plotted according to the VTF equation
 $x = 1.0$ ($\square$); $x = 3.0$ ($\circ$); $x = 7.5$ ($\triangle$)

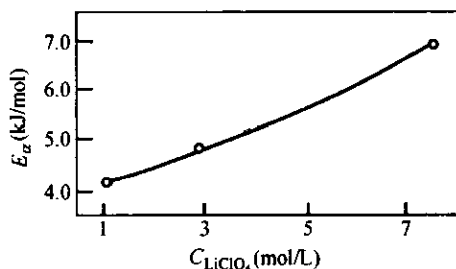


Fig. 4 E_a as a function of LiClO_4 concentration in the polymeric gel electrolytes of LiClO_4 (x mol/L) - EC-35 wt% PMMA

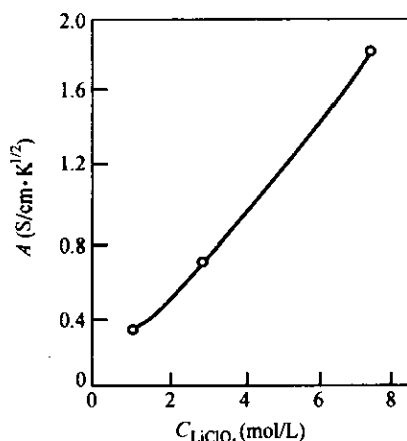


Fig. 5 A as a function of LiClO_4 concentration in the polymeric gel electrolytes of LiClO_4 (x mol/L) - EC-35 wt% PMMA

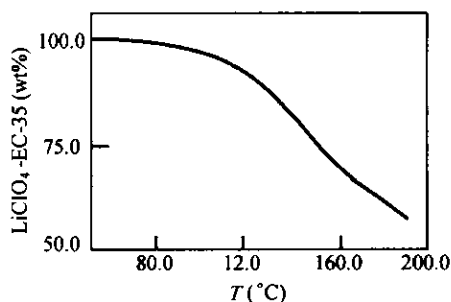


Fig. 6 TG curve of the polymeric gel electrolyte of LiClO_4 (1.5 mol/L) - EC-35 wt% PMMA

2.3 热稳定性

图 6 是该体系的 TG 曲线. 从 50~102℃, 失重部分主要是水蒸气和部分 EC, 失重率为 3.28%. 可见该电解质中含有少量的水. 应用中应严格除净电解质中的水分, 提高其热稳定性. 由一般电致变色器件的应用温度范围为 -20~70℃ 可知该电解质可满足其要求.

2.4 电化学稳定性

图 7 为该体系的循环伏安特性曲线. 对照 Jasinski 所研究的液体电解质的循环伏安

曲线可知^[7], 峰 1, 在 -0.5V (对甘汞电极, 下同), 为 O_2 的还原峰; 峰 2, 在 -1.5V , 是 H_2O 的还原峰; 峰 5, 在 -1.0V , 为 H_2O 还原放出的 H_2 的氧化峰。由峰 1 和峰 2、5 可知, 该高分子凝胶电解质中含有少量的水和 O_2 ; 其电化学稳定性窗口为 4.5V ($-4.0 \sim 0.5\text{V}$, 对甘汞电极), 可满足一般电致变色器件的要求。

综上所述, 当 $\text{C}_{\text{LiClO}_4} = 1.5\text{mol/L}$, PMMA wt% = 35 时, 高分子凝胶电解质 $\text{LiClO}_4\text{-EC-PMMA}$ 体系的离子电导率达极大值, $\delta = 1.92 \times 10^{-3}\text{S/cm}$, 光学透明度高, 在空气中的稳定性较好, 且具有一定的粘附性; 离子电导率随温度升高而增大, 两者关系服从 VTF 方程; 在 102°C 以下的热稳定性较好 (失重率为 3.28%); 电化学稳定性窗口为 4.5V , 可满足在电致变色器件中的应用。其在电致变色“Smart”窗上的应用研究正在进行中。

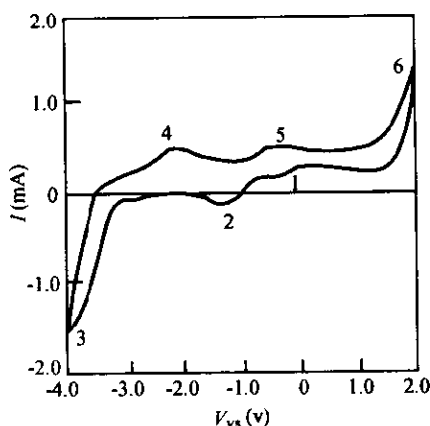


Fig. 7 Cyclic voltammogram of the polymeric gel electrolyte of LiClO_4 (1.5mol/L)-EC-35 wt% PMMA at a Pt electrode. Scan rate = 50mv/S

REFERENCES

- 1 Groce F, Panero S, Passerini S. *Electrochimica Acta*, 1994, 39: 255 ~ 260
- 2 Armand M. *Solid State Ionics*, 1983, 9 ~ 10: 745 ~ 749
- 3 Mani R, Mani T, Stevens J R. *J Polym Sci, (Chem)*, 1992, 30: 2025 ~ 2032
- 4 Abraham K M, Alamgir M. *J Electrochem Soc*, 1990, 137(5): 1657 ~ 1663
- 5 Huang Weiyuan (黄维垣), Wen Jianxun (闻建勋). *Advance in Organic and Polymer Materials for High Technology (高技术有机高分子材料进展)*, Beijing: Chemical Industry Press, 1994, 223
- 6 Ratner M A, MacCallum J R, Vincent C A. *Polymer Electrolytes Reviews*, London: Elsevier, 1987
- 7 Jasinski R. *Adv Electrochem Eng*, 1971, 8: 253

STUDIES ON POLYMERIC GEL ELECTROLYTE OF $\text{LiClO}_4\text{-ETHYLENE CARBONATE-PMMA}$

YANG Xinhe, LI Changjiang, WANG Wencai

(Department of Polymer Science Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Conductivity, thermal stability and electrochemical stability of a polymeric gel electrolyte of $\text{LiClO}_4\text{-ethylene carbonate-PMMA}$ were measured. The ionic conductivity as a function of temperature followed the Vogel-tammann-fulcher equation. When LiClO_4 concentration was 1.5mol/L, PMMA wt% was 35, the electrolyte had the highest ionic conductivity, $\delta = 1.92 \times 10^{-3}\text{S/cm}$, good transparency and stability in air and some adhesivity. Thermal stability was high (wt% change was 3.28) under 102°C . It was electrochemically stable, ie. $\Delta V = 4.5\text{V}$. So it can satisfy the needs of solid state electrochromic "Smart" windows.

Key words Polymeric gel electrolyte, Ionic conductivity, Thermal stability, Electrochemical stability, VTF equation