

一种梳状高分子固体电解质的分子运动和离子导电性*

齐力 林云青 王佛松

(中国科学院长春应化所 长春 130022)

摘 要 用交流复阻抗谱和动态粘弹谱等对交替马来酸酐共聚物多缩乙二醇酯衍生物及其 LiClO_4 盐复合物进行了研究. 结果表明, 在 $\text{Li}/\text{EO} = 0.07-0.042$ 范围内, 从 173K 到 373K, 本聚合物-高氯酸锂复合体系的动态粘弹谱存在着两个明显的转变, 其中 β 转变归属于 PEO 的侧链玻璃化转变, 转变温度随 LiClO_4 盐浓度的增加而增加. α 转变归属于主链玻璃化转变, 在 $\text{Li}/\text{EO} = 0.028$ 时有极大值. 盐浓度与电导率的关系与通常不一样, 在所研究盐浓度范围内观察到两个峰, 其一在 $\text{Li}/\text{EO} < 0.014$, 另一峰在 $\text{Li}/\text{EO} = 0.028$. 电导率与温度的依赖关系不符合 Arrhenius 行为; 以 $\lg \sigma$ 对 $1/T - T_g$ 作图, 用侧链玻璃化转变温度 T_g 作 T_g 时, 呈典型的 VTF 行为. 该体系室温电导率最高可达 $6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$.

关键词 梳状高分子, 固体电解质, 离子导电性, 玻璃化转变, 分子运动

自从 Wright 等人在 1975 年将无机盐溶解在 PEO 中得到室温离子电导达 $10^{-8}-10^{-9} \text{ S/cm}$ 的聚合物电解质^[1]以及 Armand 提议将它用作全固态高能量密度锂电池的电解质^[2]以来, 离子导电聚合物已经有了很大的发展. 大量的研究表明高分子固体电解质的离子电导主要由聚合物-盐络合物的无定形区域所贡献^[3-5], 并由离子载流子与分子链的协同运动所决定^[6]. 鉴于以上原因, 近年来对非晶高聚物电解质的研究日渐增多. 本文将具有双官能度反应活性的交替马来酸酐共聚物 (Alternating Maleic Anhydride Copolymer) 先后同聚乙二醇单甲醚 (PEGME) 和甲醇反应, 制备了非晶、梳形的交替马来酸酐共聚物多缩乙二醇酯衍生物 (CBM), 然后与锂盐络合, 获得了主链的转变温度区在室温左右, 在室温可观察主链的大分子运动对侧链分子运动进而对离子导电性的影响的这一具有独特性质的双离子导体. 丁黎明等对该体系的合成与结构进行了详细的研究^[7]. 本文用交流复阻抗谱仪测定了不同盐浓度下和不同温度下的电导, 研究了电导率与盐浓度和温度的依赖关系, 并用聚合物基体的 β 转变和 α 转变进行了解释.

1 实验部分

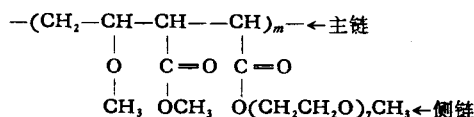
1.1 交替马来酸酐共聚物多缩乙二醇酯 (CBM) 的合成

1:2 (摩尔比) 的比例称取交替马来酸酐共聚物 MA 和聚乙二醇单甲醚 (PEGME) 置于平底烧瓶中, 加入 300ml 新蒸丁酮 (MEK) 溶解, 加入一定量的经抽真空处理的对甲苯磺酸作催化剂, N_2 保护, 在 353K 下连续搅拌反应 24h, 反应完毕, 在旋转蒸发器上除去丁酮, 加入 300 倍过量的甲醇, 0.5ml 硫酸二甲酯 (DMS), 333K 下反应, 搅拌 24h, 反

* 1994-07-27 收稿

应终止后,蒸发除去甲醇,然后以丙酮为溶剂,用干燥汽油重沉淀 4—5 次至丙酮溶液无酸性,即得产物。将产物在丙酮中保存,所得产物的 IR 图如图 1 所示,从图中可见在 1694

cm^{-1} 处没有峰,说明第二步反应所加的硫酸二甲酯使酯化反应完全,并使从产物浇铸所得膜的机械强度增加。产物结构的示意式如下:



1.2 络合物膜的制备

将 LiClO_4 在 433K 下抽真空 16h, 除去结晶水, 容器封口保存备用, 称取一定量的盐放入瓶中, 用注射器准确加入

计算量的 CBM 配成溶液, 再倒入一端用塑料薄膜扎上的玻璃环中, 在红外灯下干燥, 333K 抽真空成膜, 成膜后的试样, 双面喷金。

1.3 仪器和测试

BIO-RAD 公司 FTS-7 型红外光谱仪, KBr 盐板涂膜, 快速测试。

日本 DDV-II EA 型粘弹谱仪, 频率 11Hz, 温度范围 -173 — $+373$ K。升温速率 1 K/min。

IBM/XT 计算机控制的 5208 锁相分析仪和 PAR273 恒电位仪, 频率范围 0.1Hz—100KHz, 温度范围 298K—373K, 将喷金后的膜片夹在两个面积为 1 cm^2 的不锈钢电极之间。

2 结果与讨论

2.1 玻璃化转变

图 2 是动态粘弹谱图。在 173K 到 373K 范围内有不止一个的转变, 转变较明显的一个是 α 转变(主转变), 另一个是 β 转变。其中主转变区 (288K—340K) 模量变化达 3 个数量级, 而本体系是非晶的, 并且 PEO 盐络合物的熔点在 333K 以上, 因此可将转变归属于主链的玻璃化转变(α 转变), 另一个转变在室温以下, 转变温度随盐含量增加而上升。在低盐浓度 ($\text{Li}/\text{EO} = .007$ 时), T_β 为 206.2K, 与 PEO 的玻璃化温度相近, 所以可将它归属于聚氧乙烯短侧链的玻璃化转变温度。表 1 总结了实验测得的各种 LiClO_4 浓度下的 α 转变温度和 β 转变温度。说明随盐含量增加, 侧链越来越僵硬。与此相反, α 转变温度(即 T_g) 随盐含量增加, 在 $\text{Li}/\text{EO} = .028$ 附近出现极大值, 说明盐对主侧链的玻璃化转变的影响是不同的。在 β -转变和 α -主转变之间, 纯聚合物尚有一个不明显的次级转变。加入盐后, 此转变一般更加减弱, 但在 $\text{Li}/\text{EO} = .028$ 时, 较纯聚合物更加明显, 其原因尚在研究中。由上可知交替马来酸酐共聚物多缩乙二醇酯衍生物是主链僵硬侧链柔软的高分子聚合物, 并且主链 T_g 转变区在室温左右。

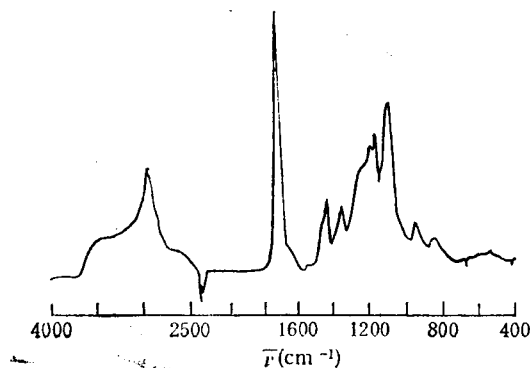


Fig. 1 Infrared spectra of CBM

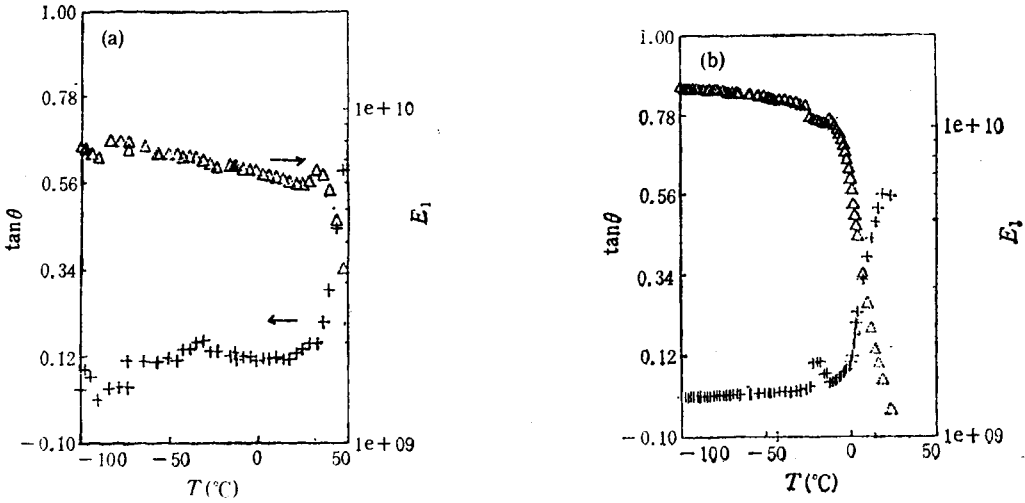


Fig. 2 The viscoelastic spectra of the complexes
a: Li/EO = .028 (mol ratio); b: Li/EO = 0.035 (mol ratio)

Tab. 1 The relation between the transition temperature of LiClO₄ complexes and LiClO₄ concentration

Li/EO (mol ratio)	T_g		$T_{\alpha}(\text{initial})$		$T_{\text{secondary transi}}$	
	(K)	(°C)	(K)	(°C)	(K)	(°C)
0	221.9	-78.4	286	12.9	271.9	-1.2
.007	206.2	-66.9	297	24.1		
.014	224.7	-48.4	298	25.4		
.021	236.1	-37.0	299	26.7		
.028	242.1	-31.0	294	20	288.1	15.0
.036	258.3	-14.8	296	23.3		
.042	273.6	- 0.5	292	19.5		

2.2 盐浓度对电导率的影响

一般高分子固体电解质的电导率随盐浓度的增加出现一个极大值。本梳状聚合物固体电解质电导率与盐含量的关系与以往我们研究过的体系有很大不同，如图 3 所示，在所研究的范围内存在着两个峰，其一在 Li/EO 小于 .014 的区域，另一位于 Li/EO = .028 左右。产生两峰的原因可能与本聚合物独特的结构以及它与盐之间相互作用有关。大家知道，除载流子数外，聚合物电解质的离子电导还取决于 PEO 链段的活动性，所以在本体系电导率依赖于 PEO 侧链的活动能力。随盐含量增大，侧链越发僵硬，故从侧链活动性这方面来看，电导率随盐含量增加而下降。但本体系大分子链在常温下尚有第

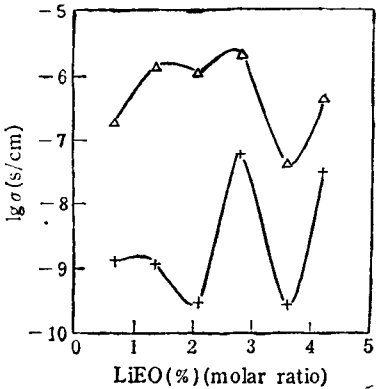


Fig. 3 The relation between the conductivity of complexes and LiClO₄-salt concentration
+298K ▲ 335K

二种运动,即 α 转变所意味的大分子链运动。(发生该大分子链运动的)转变点与盐含量关系很特别。在 $\text{Li}/\text{EO} = .042$ 时, T_g 的起始转变温度为 19.5°C , 比任何盐含量时均低, 尤为重要的是它比实验温度 25°C 约低 6°C , 所以此时主链是可动的, 因而电导率高, 在 Li/EO 为 $.028$ 时, T_g 为极小值电导率呈极大值, 说明在本聚合物电解质中, 主链的分子运动对离子的迁移有很大的影响。

2.3 电导率的温度依赖性

交流复阻抗谱分析结果表明, 交替马来酸酐共聚物多缩乙二醇酯衍生物 LiClO_4 电导率与温度的依赖性随着温度升高电导率提高。若高分子固体电解质的离子电导率温度依赖性用 Arrhenius 关系式来描述即

$$\sigma = A \exp[-E_a/RT] \quad (1)$$

其中 σ 为电导率, A 和 R 为常数, E_a 为活化能, 以 $\lg \sigma$ 对 $1/T$ 作图(图 4)为曲线, 表明该体系不满足 Arrhenius 方程。众所周知, 对于无定形梳形高分子固体电解质, 一般可用 VTF 方程来表征, 即

$$\sigma = AT^{-0.5} \exp[-E_b/(T - T_0)] \quad (2)$$

其中 E_b 为表观活化能, T_0 为一与玻璃化转变温度有关的参数, A 为常数。若选 T_g 为 T_0 , 并以 $\lg \sigma - 1/T - T_0$ 作图, 不能得到线性关系。但如选 PEO 侧链玻璃化温度 T_g 作 T_0 , 则得如图 5 所示的有规律的结果。这说明盐的溶剂化及载流子的传输主要由具有 PEO 结构的侧链的络合和活动能力所贡献。图 5 为两条直线相交的折线, 转折点则位于

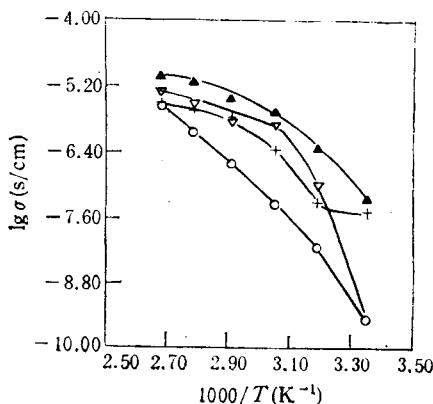


Fig. 4 Arrhenius plots of the conductivity of complexes

▽ $\text{Li}/\text{EO} = .021$ ▲ $\text{Li}/\text{EO} = .028$
○ $\text{Li}/\text{EO} = .036$ + $\text{Li}/\text{EO} = .042$

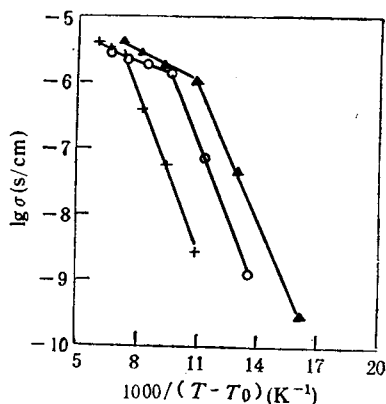


Fig. 5 $\lg \sigma$ vs. $1/T - T_0$ plots of the conductivity of complexes

+ $\text{Li}/\text{EO} = .007$ ○ $\text{Li}/\text{EO} = .014$
▲ $\text{Li}/\text{EO} = .021$

328K 附近, 是一典型的双 VTF 行为。由动态力学谱可知, 主链的 α 转变点在 313K 附近。其实, 从转变开始到终了包括了较宽的温度范围(约从 297K 到 328K)。很明显, 本体系出现双 VTF 行为是由于在此温度区间主链发生 α 转变所致。另一方面, 从图 5 还可观察到, 不同 Li/EO 的折线大都相互平行, 换句话说转折点以下的直线具有相同的斜率, 转折点以上的直线也具有相同的斜率, 但与添加盐浓度无关。转变点上下两条直线斜

率不同意味着载流子迁移所需活化能在转变点上下是不一样的。在转变点以上活化能 $E_{b上} = 43.88\text{kJ}$, 在转变点以下的活化能 $E_{b下} = 117.4\text{kJ}$, 并且 $E_{b上}$ 小于 $E_{b下}$, 说明在转变点以下载流子迁移比较困难, 而在转变点以上迁移活化能低, 载流子迁移相对比较容易。本文所观察到的现象并不是唯一的, 它与 Armand 等报道的部分结晶的 PEO-LiI 体系的电导率与温度的关系^[2]相似, 在 Armand 的体系中与转折相对应的是 PEO 结晶的熔融相变, 而在本体系中与转折所对应的是主链的 α 转变。因此, 本体系主链大分子运动对电导率有很大影响。因在室温聚合物基体上的链段运动对离子迁移起着决定性的作用, 随着温度升高电导率增加, 在电解质主链玻璃化温度以上, 主链运动和侧链运动同时对电导率起作用, 使 $\lg \sigma - 1/T - T_0$ 出现拐点, 并且电导率随温度上升的变化减小。在主链玻璃化转变之前主链运动困难, 离子电导率降到很低, 当在转变点以上时, 主链能运动带动侧链产生更大范围的运动, 离子电导率上升。掺 Li^+ 后该体系室温电导率最高可达 $6 \times 10^{-6} \text{ s/cm}$ 。

参 考 文 献

- [1] Wright P V. *Br Polym J*, 1975, 7:319
- [2] Armand M B, Chabagno J M, Duclot M, Fast Ion Transport in Solids, Eds, P. Vashista, J. N. Munday, G. K. Shenoy, North-Holland, New York, 1979, 131
- [3] Berthier C, Goreck W, Minier M, *et al. Solid State Ionics* 1983, 11:91
- [4] Rabitaille C D, Fauteux D. *J Electrochem Soc*, 1986, 133: 135
- [5] 齐 力, 宋永贤, 董 巍等. *应用化学*, 1993, 10(5): 61
- [6] Watanabe M, Suzuki A, Santo T, Sanui K, *et al. Macromolecules*, 1986, 19: 1921
- [7] 丁黎明, 林云青, 齐 力等. *应用化学*, 1994, 11(6): 41

IONIC CONDUCTIVITY AND MOLECULAR MOVEMENT OF COMBLIKE POLYMER SOLID ELECTROLYTES

QI Li, LIN Yunqing, WANG Fosong

(Changchun Institute of Applied chemistry, the Chinese Academy
of Sciences, Changchun, 130022)

Abstract The amorphous comblike polymers based on methylvinyl ether/maleic anhydride alternating copolymer backbone and on oligo-oxyethylene side chains were synthesized according to our previous work. The dynamic mechanical properties of the polymers and their LiClO_4 complexes were investigated by means of DDV-II-EA type viscoelastic spectrometry. The results show that the polymers and their LiClO_4 complexes possess two type of transition in the temperature range from 173K to 373K. β -transition of the polymer is assigned to PEO side chains. The temperature of β -transition increase with increasing LiClO_4 amount added. α -transition of the polymer is assigned to the polymer main chains. As for the α -transition temperature, when the salt content increases there is a maximum at the ratio of Li/EO being .028. The relation between LiClO_4 amount added and conductivity is rather complex. It shows more than one peaks, one is located in the range of ratio of Li/EO less than .014, another one is located at the ratio of Li/EO = .028. The temperature dependence of ionic conductivity was studied. Data indicate the Arrhenius relationship is not held. But the plot of $\lg \sigma$ against $1/(T - T_0)$ shows the unusual dual VTF behavior when using side chains glass transition temperature as T_0 . This is attributed to the α -transition of the polymer main chains.

Key words Comblike polymer, Solid electrolytes, Ionic conductivity, Glass transform temperature, Molecular movement