

· 研究简报 ·

低聚醚磷酸锂/梳形聚醚复合物的单离子导电性*

郑云贵 万国祥

(中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

关键词 低聚醚磷酸锂, 单离子导体, 阳离子迁移数

聚合物阳离子导体一般采用单体盐与能促进离子迁移的单体通过共聚或将其均聚物共混的方式制备^[1-4]。由于阴离子固定在聚合物主链上, 对电导率没有贡献。这类离子导体的电导率一般不高。加入碳酸丙烯酯、二甲基乙酰胺等介电常数高的有机液体^[5], 虽能使电导率有所改善, 但会缓慢渗出, 并与电极反应而分解, 致使电解质的应用受到限制。大量的研究报告已经证实: 聚合物固体电解质中的离子迁移发生在无定形相区, 其迁移率依赖于聚合物链段运动。因此, 降低聚合物的玻璃化转变温度和结晶度将有利于离子传导^[6]。本工作采用溶液共混法制备了甲氧基低聚氧化乙烯磷酸锂^[7] (SOL₈, 8 为氧化乙烯重复单元数) 与梳形共聚醚聚(甲基丙烯酸甲氧基低聚氧化乙烯酯-丙烯酰胺)^[8] [P(MEO₁₆-AM)] 组成的复合物离子导体。考查了复合物的玻璃化转变温度、结晶度和电导率对组成的依赖关系, 并测定了直流极化特性和阳离子迁移数。

图1为聚合物固体电解质 P(MEO₁₆-AM)/SOL₈ 的室温离子电导率、玻璃化转变温度 (T_g) 和结晶度 (X_c) 对盐浓度的依赖关系。梳形聚醚的玻璃化转变温度为 -54°C , 低聚醚磷酸锂的 T_g 为 -64°C 。复合物的 T_g 随低聚醚盐浓度的增加而逐渐降低, 至 40% 盐含量时 T_g 降至 -63.5°C 。可见这是因为复合物中 SOL₈ 除离解形成载流子外, 也对高分子量的梳形聚醚起到增塑作用。因此, 体系的玻璃化转变温度随盐浓度的增加而下降。这与加入非低聚醚盐后因配位键的形成而使复合物 T_g 增大的情况相反^[9]。100% 结晶聚醚的熔融值被用以计算样品的结晶度, 梳形聚醚的结晶度为 22%, 加入无定形的低聚醚盐以后打乱了梳形聚醚的结构规整性, 使结晶度降低。当盐含量达 50% 时, 复合物的结晶几乎完全消失。

P(MEO₁₆-AM)/SOL₈ 的玻璃化转变温度和结晶度的降低使聚合物链段运动加剧, 依赖于链段运动的离子迁移速度加快。另一方面, 盐浓度的增加使载流子数迅速增加, 因而复合物的室温离子电导率随盐浓度的增加而上升。然而, 当盐浓度大于 40% 时, 电导率随盐浓度的进一步增加而有所降低。这是因为在高盐浓度区, T_g 和 X_c 均已降到接近极限, 同时与聚醚络合形成的离子对和离子簇数目的急剧增加反而阻碍了锂离子的迁移, 结果使盐浓度与电导率的关系出现一个最佳值。齐聚醚锂盐含量为 40% 时, P(MEO₁₆-AM)/SOL₈ 复合物室温离子电导率达 $2.2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ (25°C)。

图2为复合物 P(MEO₁₆-AM)/SOL₈ 与含无机盐的复合物 P(MEO₁₆-AM)/LiClO₄ 的直流极化比较。虽然前者的起始直流电导率比后者低, 但随时间的下降幅度远小于后者。

* 1994-01-11 收稿; 国家“863”计划资助项目

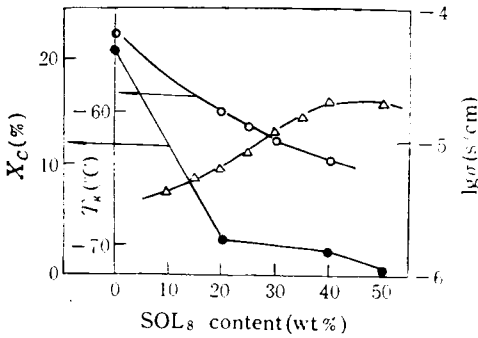


Fig. 1 Composition dependence of conductivity (25°C), glass transition temperature (T_g) and Crystallinity (X_c) for complex $P(MEO_{16}-AM)/SOL_8$

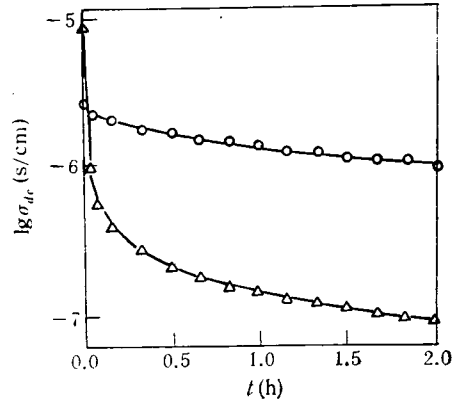


Fig. 2 DC polarization characteristic of ionic conductors (○) $P(MEO_{16}-AM)/SOL_8$ (△) $P(MEO_{16}-AM)/LiClO_4$

极化 2 小时后, $P(MEO_{16}-AM)/LiClO_4$ 的直流电导率从 9.6×10^{-6} 降到 1.0×10^{-7} S/cm, 下降约两个数量级; 而 $P(MEO_{16}-AM)/SOL_8$ 从 2.7×10^{-6} 降至 1.1×10^{-6} S/cm, 仅下降了半个数量级。 $P(MEO_{16}-AM)/LiClO_4$ 复合物中的 Li^+ 在直流极化下向阴极迁移的同时 ClO_4^- 向阳极迁移并聚集在阳极附近。 ClO_4^- 的迁移不但阻碍着 Li^+ 向阴极的迁移而且在固体电解质中形成与外电场相反的极化电势, 因而其直流电导急剧下降。 然而在 $[P(MEO_{16}-AM)/SOL_8]$ 复合物中, 低聚醚磺酸锂电离产生的低聚醚磺酸根阴离子因链较长, 体积大而难于迁移, 电解质中仅锂离子能快速迁移。 当使用锂电极时, 锂离子向阴极迁移并在阴极获得电子还原为锂单质; 同时, 阳极锂发生氧化反应以弥补阳极附近电解质内 Li^+ 的减少。 所以, 整个极化过程中电解质内部的载流子数目及分布基本保持不变, 浓差极化几乎不存在。 其直流电导略有下降是由于电解质内部偶极子取向所致。 从提供稳定的极化特性而言, 作为直流条件下工作的锂电池等电化学器件的固体电解质, 单离子导体 $P(MEO_{16}-AM)/SOL_8$ 无疑比双离子导体 $P(MEO_{16}-AM)/LiClO_4$ 更为优越。

利用极化反转法^[10]测出聚醚介质中阴阳离子的渡越时间 τ (s), 依据关系式 $\mu_i = d^2 / (V \cdot \tau_i)$ 和 $t_i = \mu_i / \sum_i \mu_i$, 求得离子淌度 μ_i 和离子迁移数 t_i , 式中 d 为样品厚度 (cm), V 为极化电压 (伏)。 两种复合物 $P(MEO_{16}-AM)/SOL_8$ 和 $P(MEO_{16}-AM)/LiClO_4$ 的阳离子迁移数 t_+ 分别为 0.99 和 0.30。 证实了 $P(MEO_{16}-AM)/SOL_8$ 的单离子导电性。

参 考 文 献

- [1] Tsuchida E, Kobayashi N, Ohno H. *Macromolecules*, 1988, **21**: 96
- [2] Zhou G, Khan IM, Smid J. *Polym Commun*, 1989, **30**: 52
- [3] Bannister DJ, Davies G R, Ward I M. *Polymer*, 1984, **25**: 1291
- [4] Hardy LC, Shriver DF. *J Am Chem Soc*, 1985, **107**: 3823
- [5] Skaarup S, West K, Yde-Andersen S, et al. *J Power Sources*, 1990, **32**: 175
- [6] Zheng Y G, Wan G X. *J Macromol Sci-Chem*, 1993, **A30**: 365
- [7] Zheng Y G, Wan G X. *Macromol Report*, 1994, **A31**: 465
- [8] 邓正华, 徐庆中, 郑云贵等. *功能材料*, 1991, **22**(5): 267
- [9] Ohno H, Tsuchida E. *J Macromol Sci-Chem*, 1989, **A26**: 551
- [10] Kosaki M, Oshima H, Ieda M. *J Phys Soc Jpn*, 1970, **29**: 1012

SINGLE-ION CONDUCTION OF LITHIUM OLIGOETHER SULFONATE/COMBLIKE POLYETHER COMPLEX

ZHENG Yungui, WAN Guoxiang

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Chengdu 610041)

Abstract A complex ionic conductor was prepared by solution complexation of lithium methoxy oligo (oxyethylene) sulfonate (SOL_8 , where 8 is the repeating unit of oxyethylene) with comblike copolyether poly [methoxy oligo (oxyethylene) methacrylate-co-acrylamide] [$\text{P}(\text{MEO}_{16}\text{-AM})$]. The composition dependences of glass transition temperature, crystallinity as well as conductivity of the complex were investigated. DC polarization showed that the complex shows a stable polarization characteristic. Polarization reversing method confirmed that the complex has a cationic transference number of 0.99.

Key words Lithium oligoether sulfonate, Single-ion conductor, Cationic transference number