

· 研究简报 ·

交替马来酸酐共聚物多缩乙二醇酯盐络合物中 阳离子-高分子相互作用的研究*

丁黎明 林云青 周子南

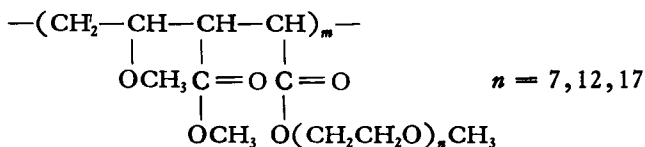
(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

关键词 高分子固体电解质, 离子传输, 电子轨道结合能

高分子固体电解质 (SPE) 可塑性强, 易制成大面积均匀薄膜, 并具有较高的离子电导率, 是一种新型功能材料. 这种材料不但具有金属、半导体和电解质溶液的一些性能, 而且高分子结构提供的新条件使得电响应呈现新特征. 高分子固体电解质可望作为大容量固体充电电池的理想固体电解质材料. 美国、日本等国已完成这种电池的实验室研究, 正从事应用开发. 20 年来, 人们对 SPE 进行了大量研究, 一直想弄清其离子传输机理, 已经取得一些进展^[1]. 作者认为: 阳离子-高分子 (cation-polymer) 相互作用是影响离子传输的关键因素. 要弄清离子传输机理, 必须先弄清 cation-polymer 相互作用. 因为阳离子只有与高分子链上的功能基团-CH₂CH₂O-发生有效相互作用, 才能获得来自高分子链段的动力.

自从 1955 年首次报道^[2] PEO 与尿素形成络合物以来, PEO 与小分子或离子间的相互作用一直是人们感兴趣的研究课题. Liu^[3] 利用 PMR 和电泳对 PEO-KI 相互作用进行了研究, 结果表明 K⁺ 与 PEO 中醚氧原子存在相互作用. 之后, Liu 和 Anderson^[4] 进行了质子自旋-晶格弛豫时间测量, 表明上述相互作用会使高分子链的链段活动性降低.

我们采用具有单羟基的聚乙二醇单甲醚 (PEGME) 与马来酸酐/乙烯基甲醚交替共聚物在丁酮溶液中进行酯化反应, 合成了侧链长度不同的三种梳形高分子 (BM350、BM550、BM750), 结构如下:



用四种碱金属盐: LiClO₄、NaClO₄、LiBF₄ 和 LiCF₃SO₃ 对 BM350 进行了掺杂, 发现所获电解质膜均透明且富有弹性, 室温电导率很高, 机械性能良好, 预期具有较为广阔的应用开发前景.

本文将报道用 mid-IR 和 XPS 两种手段研究 BM350 四种盐络合物中 cation-polymer 相互作用的结果.

仪器及测试条件

* 1993-11-10 收稿; 国家自然科学基金资助课题

BIO-RAD 公司 FTS-7 型红外光谱仪, KBr 盐板涂膜, 快速测试。ESCALAB MK-II 型电子能谱仪, AlK_α 激发源, 功率为 14 KV/20 mA, 狭缝为 $5 \times 6 \text{ mm}$, 真空压力 $5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ 。

电解质样品的制备

在分析天平上称取一定量聚合物溶液(已知浓度), 按一定配比加入盐丙酮溶液(氮气保护下), 混合均匀。此溶液可直接用于 IR 测试。将电解质溶液浇在 PTFE 薄膜上, 红外灯照至膜形成, 再将膜移入真空干燥箱中, 80°C 下真空保持 72 h, 所获固体膜即可用于 XPS 测试。

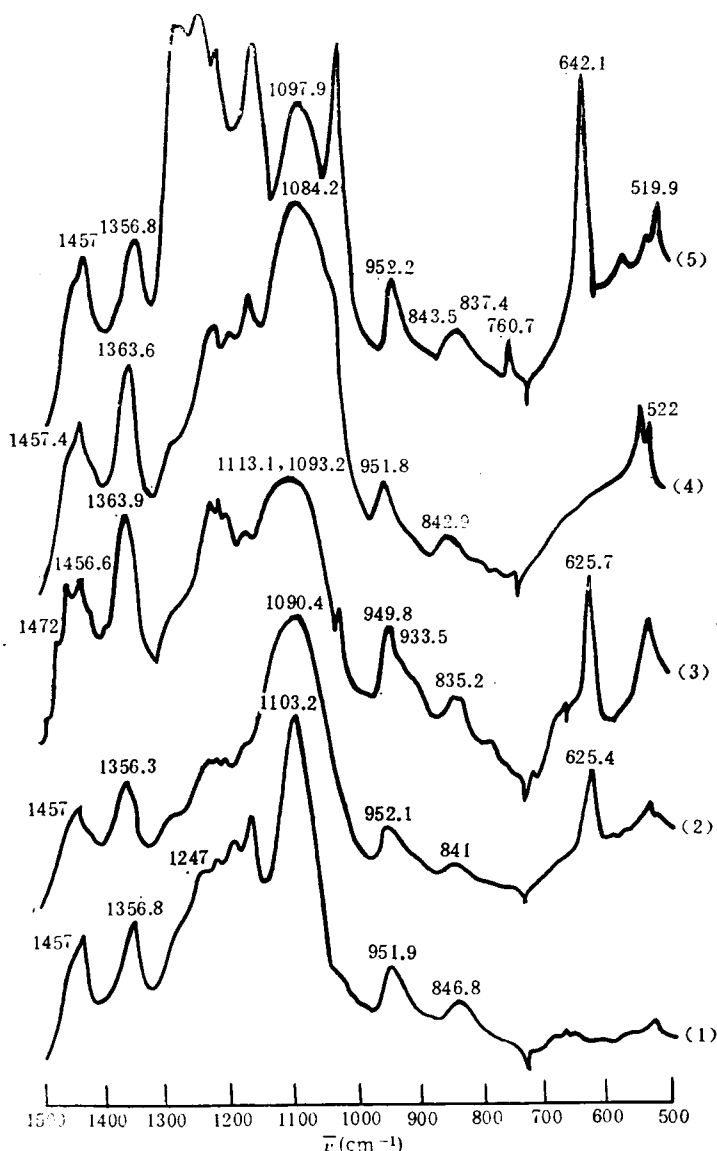


Fig. 1 Mid-IR spectra for (1)BM350, (2) BM350/LiClO₄, (3)BM350/NaClO₄, (4)BM350/LiBF₄, (5) BM350/LiCF₃SO₃

Tab. 1 Mid-IR spectra for BM350/salt complexes (500—1500 cm⁻¹)

BM	BM · LiClO ₄	BM · NaClO ₄	BM · LiBF ₄	BM · LiCF ₃ SO ₃	Assignment
		1472.0sh			δ(CH ₂) _a
1457sh	1457sh	1456.6m	1457.4sh	1457sh	δ(CH ₂) _a
1356.8m	1356.3m	1363.9s	1363.6m	1356.8m	ω(CH ₂) _a
1247 m	1247sh	1247sh	1247sh	1247sh	τ(CH ₂) _a
1103.2vs	1090.4vs	1093.2,1113.1	1084.2,1103.1	1097.9s	ν(COC) _a
		broad,vs	broad,vs		
951.9m	952.1m	949.8m	951.8m	952.2m	τ(CH ₂) _a
		933.5m			
846.8m	841sh	844sh	842.9sh	843.5sh	τ(CH ₂) _a
		835.2m		837.4sh	
				760.7m	δ(CF ₃)
				642.1vs	δ(SO ₃)
				586.1sh	δ(SO ₃)
			522.0m	519.9s	ν(BF ₄ ⁻) or δ(CF ₃)

Band intensities: *m*(medium); *s*(strong); *vs*(very strong); *sh*(shoulder). Mode assignments: *r*(rocking); *τ*(twisting); *ν*(stretching); *ω*(wagging); *τ*(torsion); *δ*(bending). The subscripts *a* and *s* denote the asymmetric and symmetric motions with respect to the 2-fold axis perpendicular to the helix axis and passing through the O atom or through the center of the C—C bond

Tab. 2 The electron orbit binding energies (eV)* of various core level elements in BM350/LiClO₄ complexes

[LiClO ₄] (wt%)	C _{1s}			O _{1s}		Cl _{2p}
	C—H	C—O	C=O	C=O	C—O	
0	284.6	286.1	288.1	532.7	531.3	
10	284.6	286.1	288.1	532.0	530.6	206.9
20	284.6	286.1	288.1	532.1	530.7	207.4
30	284.6	286.1	288.1	532.3	530.9	207.5
40	284.6	286.1	288.1	532.3	530.9	207.5
LiClO ₄				532.4		208.2

* Take 283.7 eV for C_{1s} in the ESCALAB instrument as the standard

BM 350 及其盐络合物的 mid-IR 研究

高分子中 EO 单元与盐的摩尔比为 4.5:1,这与 Armand 曾进行的大多数电导率测量中所使用的摩尔比值相一致^[6]. BM350 及其盐络合物的 mid-IR 归属见表1. 因为碱金属阳离子可以同 BM350 侧链中的醚氧原子发生络合,这一点是无容置疑的, 因此,我们就希望看到醚氧原子的振动模式发生大的变化. 这些振动模式为: C—O—C 对称和不对称伸缩模式, C—O—C 扭曲模式. 在 BM350(或 PEGME, PEO) 中 C—O—C 伸缩模式在 1150cm⁻¹ 处发生,但由于峰太宽因而不大可能观察到峰位移. 1105 cm⁻¹ 处会产生一些位移: Papke 等人^[6] 认为这个特征应归因于 C—O—C 对称和不对称伸缩模式的

结合。图 1 显示 BM350 一旦被掺杂形成络合物, $[C-O-C]$ 吸收峰变钝并且发生适当位移。与图 1(1)相比,图 1(3)在 933.5cm^{-1} 处有一新峰(弱,中),这是大多数钠盐络合物的特征。 ClO_4^- 吸收带为 $1100-1025\text{cm}^{-1}(\text{s})$, $650-600\text{cm}^{-1}(\text{s})$ 。图 1(2)上 625.4cm^{-1} 处有吸收峰,图 1(3)上 625.7cm^{-1} 处有吸收峰,这两峰可能是 ClO_4^- 的特征吸收峰。

XPS 能谱分析

在 ESCALAB MK-II 型电子能谱仪上,对 BM350/LiClO_4 、 BM350/LiBF_4 和 $\text{BM350/LiCF}_3\text{SO}_3$ 三种固体电解质作了能谱分析,其结果列于表 2、表 3、表 4 中。

Tab. 3 The electron orbit binding energies (eV) of various elements core level in BM350/LiBF_4 complexes

[LiBF ₄] (wt%)	O _{1s}		B _{1s}	F _{1s}	[LiBF ₄] (wt%)	O _{1s}		B _{1s}	F _{1s}
	C=O	C-O				C=O	C-O		
0	532.7	531.3			30	532.3	530.9	196.8	685.2
10	532.3	530.6	196.2	685.1	40	532.4	530.9	194.3	686.3
20	531.4	530.7	196.6	685.2	LiBF ₄			195.2	686.9

Tab. 4 The electron orbit binding energies (eV) of various elements core level in $\text{BM350/LiCF}_3\text{SO}_3$ complexes

[LiCF ₃ SO ₃] (wt%)	O _{1s}		F _{1s}	S _{2p}	[LiCF ₃ SO ₃] (wt%)	O _{1s}		F _{1s}	S _{2p}
	C=O	C-O				C=O	C-O		
0	532.7	531.3			30	532.3	530.9	688.2	168.4
10	531.2	530.6	687.2	167.0	40	532.3	530.9	688.7	169.1
20	532.4	530.7	688.1	168.3	LiCF ₃ SO ₃	533.2		689.1	169.4

从表 2 中可看到 C 原子的电子轨道结合能没有变化,而 O 原子、Cl 原子均发生变化。与聚合物 BM350 相比较,络合物中氧原子的电子轨道结合能降低。这是因为 Li^+ 与梳形高分子侧链上氧原子发生络合作用,碳氧键上电子云会偏向氧原子,使其电子云密度有所提高。表中数据还表明两种环境的氧原子均能与 Li^+ 发生络合作用。 LiClO_4 在 BM350 的溶剂化作用下发生解离,产生离子或离子对,因为离子半径减小,电子很容易进入原子的内层轨道,因而使得氯元素的结合能降低,随着盐浓度增加,络合逐渐趋于饱和,盐以分子或聚集体形式存在的成分增多,电子轨道结合能有回升的趋势^[7]。

BM350/LiBF_4 和 $\text{BM350/LiCF}_3\text{SO}_3$ 两络合物的 C 元素电子轨道结合能随浓度变化与 BM350/LiClO_4 络合物中 C 元素变化完全一致,故表 3 和表 4 中未列出。上述两种络合物中 F、S 元素的电子轨道结合能变化与 BM350/LiClO_4 络合物中 Cl 元素变化类似,也基于同样的原因。唯有 LiBF_4 中 B 元素结合能的变化较为反常,进一步的研究仍在进行中。

参 考 文 献

- [1] Druger S D, Ratner M A, Nitzan A. *Phys Rev*, 1985, B31: 3939

- [2] Baker G E, Ranauto H T. *J Am Oil Chem Soc*, 1955, **32**: 249
- [3] Liu K J. *Macromolecules*, 1968, **1**: 308
- [4] Liu K J, Anderson J E. *Macromolecules*, 1969, **2**: 235
- [5] Armand M B, Chabagno J M, Duclot M. In "Fast Ion Transport in Solids", Eds Vashisha P, Mundy J N, Shenoy G K. North-Holland: Amsterdam, 1979, 131
- [6] Papke B L, Ratner M A, Shriver D F. *J Phys Chem Solids*, 1981, **42**: 493
- [7] 黄发荣,王雪秋,李世瑁. 高分子学报, 1991, **2**: 196

STUDY ON THE CATION-POLYMER INTERACTION OF POLYMER ELECTROLYTES BASED ON AN ALTERNATING MALEIC ANHYDRIDE COPO- LYMER WITH OLIGO-OXYETHYLENE SIDE CHAINS

DING Liming, LIN Yunqing, ZHOU Zinan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

Abstract A study of the complexes of BM350 with four different alkali metal salts: LiClO_4 , NaClO_4 , LiBF_4 and LiCF_3SO_3 by mid-IR and XPS is presented. The results of mid-IR shows that the coordination of cation to polymer makes the C—O—C band become broader and shift slightly. XPS analysis shows that the O atom of two situations can coordinate to Li^+ (or Na^+) and also that this coordination results in the reduction of the electron orbit binding energy of Cl, F and S.

Key words Solid polymer electrolyte, Cation-polymer interaction, Ion transport, Electron orbit binding energy