

· 研究简报 ·

氧亚甲基连接的聚氧乙烯电解质*

骆 搢 珠

(深圳大学应用化学系, 深圳)

林 耕

(福州大学轻工业系, 福州)

关键词 氧亚甲基、聚氧乙烯、聚合物电解质

聚氧乙烯 (PEO) 和锂盐混合后具有聚合物电解质 (Polymer electrolyte) 的离子导电性^[1], 可用于制作高能量密度薄膜固体电池^[2]. 存在的问题是因聚氧乙烯导电发生在非晶区^[3], 而未经改性的聚氧乙烯在室温下结晶度 $X_c > 70\%$, 必须在熔化时才具有良好的导电性, 使得聚氧乙烯电池的工作温度 $> 80^\circ\text{C}$. 近年来人们用分子设计改变聚氧乙烯的结构以提高其室温下的电导率^[4]. 这些工作中以英国 C. Booth 等人^{[5], [6]}用二卤甲烷和聚乙二醇缩聚得到的氧亚甲基连接的聚氧乙烯 ($[-\text{OCH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-]$ 简称 OM-PEO) 的性能较佳. 该聚合物分子量 $> 10^5 \text{g mol}^{-1}$, T_g 约为 -65°C , 室温下结晶度 X_c 约为 15% , 与 LiCF_3SO_3 络合后室温 (20°C) 下电导率达 $\sigma = 4 \times 10^{-3} (\Omega \text{cm})^{-1}$, 较未改性的 ($10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) 提高三个数量级. 但该产物的分子量不够稳定, 力学性能尚待改进.

本文以国产聚乙二醇和二氯甲烷为原料, 采用 C. V. Vicholas 和 C. Booth 的方法, 改进合成条件以求合成分子量稳定, 力学性能较好的 OM-PEO 聚合物电解质.

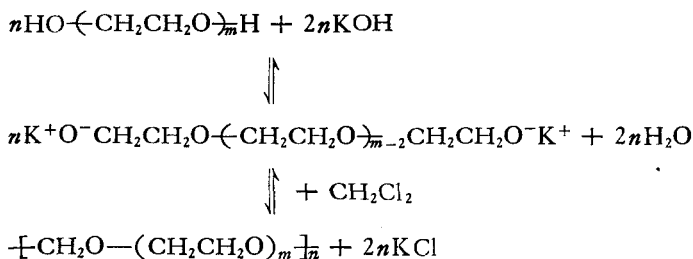
1. OM-PEO 的合成

(1) 采用 KOH 碱性体系的合成: 参照 C. Booth 等人的方法, 用聚乙二醇 400 或 600 与过量的二氯甲烷进行缩合反应, 反应体系呈碱性 (加入 KOH), 二氯甲烷既作为 PEG 的连接剂又作为反应体系的溶剂. 下面举一典型例子.

室温下, 用氮气保护, 将研细的 KOH (85%, 50g) 与二氯甲烷 (50ml) 混合于 500ml 三口圆底烧瓶中, 搅拌使之分散均匀, 然后将混合的 50ml PEG 400 和 50ml 二氯甲烷快速滴加到反应器中. 此时反应物温度上升, 有明显的回馏现象. 反应 18h 后体系粘度很大, 停止搅拌, 在氮气保护下用 150ml 二氯甲烷稀释出料. 取 100ml 产物用 250ml 二氯甲烷稀释, 静置过夜后 KOH 与 KCl 沉淀, 过滤后的滤液在 50°C 水浴中用旋转蒸发器蒸去大部分溶剂, 得到近无色的高弹态的 OM-PEO, 在真空干燥箱中 (60°C) 干燥 24 小时. 所合成的产物 OM-PEO-13 (以 PEG 600 为原料) 和 OM-PEO-31 (以 PEG 400 为原料) 的分子量分别为 90000 和 110000 (GPC 测定的峰值 M_{PK} , PS 标样, THF 溶剂).

PEG 与二氯甲烷在碱性条件下的反应式如下:

* 1988 年 12 月 7 日收到



反应过程中, 部分 KOH 易吸收反应生成的水份而结成絮状物, 当二氯甲烷用量过多时 KOH 易结块沉淀或粘在反应器壁上, 因而影响反应体系的分散性, 使产物分子量不稳定, 反应时间长. 本文在合成中比较了不同的 PEG 与 CH_2Cl_2 的配比和 KOH 用量, 注意控制搅拌速度, 改善 KOH 粉末的分散情况, 从而得到分子量较稳定的高分子量产物.

(2) 采用 NaOH 碱性体系的合成*: 因 KOH 吸水性很强, 改用研细的 NaOH 进行上述反应, 情况有所改善. NaOH 粉末在体系中分散良好, 没有絮状结块粘壁现象, 反应时间缩短. 例如当反应物用量为 NaOH 25g, CH_2Cl_2 25ml, PEG 400 25ml, 合成搅拌时间只需一刻钟, 放置过夜, 产物分子量的 GPC 结果为 $M_{PK} = 1.3 \times 10^5$ (PS 标样, THF 溶剂).

2. OM-PEO 的表征

(1) OM-PEO 的分子量测定: 上述方法合成的 OM-PEO 分子量分布较宽. 如 OM-PEO-31 试样的 $M_w/M_n = 1.80$. 采用沉淀分级法(甲苯溶剂, 正庚烷沉淀剂), 将 OM-PEO-31 分成两个级分: 高分子量级分 OM-PEO-31H 和低分子量级分 OM-PEO-31L. GPC 测定两级分结果 (DMA 溶剂, 68—73℃ 柱温, PS 为标样)如下:

OM-PEO-31H $M_{PK} = 250000$ $M_w/M_n = 1.25$

OM-PEO-31L $M_{PK} = 80000$ $M_w/M_n = 1.40$

图 1 给出它们的 GPC 曲线.

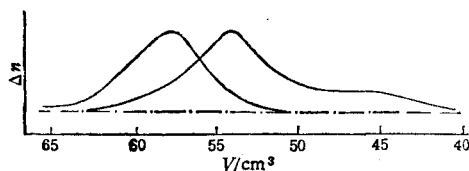
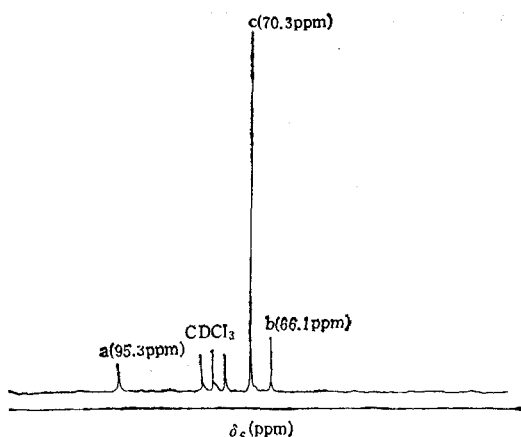


图 1 OM-PEO-31H 和 OM-PEO-31L 的 GPC 曲线

(2) OM-PEO-31 的组成测定: 用 ^{13}C NMR 分析试样的组成(观察频率 15.04MHz, 溶剂 CDCl_3 , 去偶辐照核 ^1H). 图 2 是 OM-PEO-31 的 ^{13}C NMR 谱, 其中 a, b, c 三个共振峰的化学位移和峰面积比值如下:

共振峰	a	b	c
化学位移 (δ_c/ppm)	95.3	66.1	70.3
峰面积比(误差 $\pm 10\%$)	1	1.9	14

* 此合成是吴奕光所作.

图2 OM-PEO-31 的 ^{13}C -NMR 谱

OM-PEO-31 是由 PEG400 即 $\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OH}$ 与 CH_2Cl_2 缩合而成的, 其预期的分子链结构为:



亦即 $\text{-(OCH}_2\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{))}_n\text{-}$ 链节中 a, b, c 三种不同环境的碳原子的数量比为 $a:b:c = 1:2:16$, 此比值与 OM-PEO-31 的 ^{13}C NMR 谱(图2)中的三个共振峰面积比(1:1.9:14)基本一致, 而且图2中的 a, b, c 三峰的化学位移值与 C. Booth 等人所合成的 RW-1H^[6] ($\text{-(OCH}_2\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{))}_n\text{-}$) 的 a, b, c 三个碳原子的共振峰的化学位移值 ($a = 95.0$, $b = 66.3$, $c = 70.0-70.1$) 相符合, 因此可以证实本文合成的 OM-PEO-31 试样的组成与预期的(*)式相符。

(3) OM-PEO-31 的玻璃化温度 (T_g), 熔点 (T_m) 和结晶度 (X_c) 的测量: 用示差扫描量热计(P.E 公司 DSC4 型)所得试样 OM-PEO-31 的 DSC 曲线见图3. 图中给出试样的 T_g 约为 -60°C , $T_m = 11^\circ\text{C}$,

在 -20°C 试样的结晶度为 $X_c = \Delta H_{oc} / \Delta H_{oc}^\circ = 26\%$ (式中 ΔH_{oc} 为试样中氧乙烯嵌段的熔化焓 $= \frac{\Delta H_f}{W_{oe}} = \frac{48.29}{0.93} = 51.92 \text{ Jg}^{-1}$, W_{oe} 为氧乙烯的重量分数, ΔH_{oc}° 为理想的晶态聚氧乙烯 PEO 的熔化焓, 一般取为 200 Jg^{-1}).

3. OM-PEO 络合 Li^+ 的电解质薄膜的制备及其电导率测量

制膜在干燥的手套箱中进行, 箱中保持一定流速的氩气, 并用 P_2O_5 , KOH 加以干燥. 精确称取 0.5 g 左右的 OM-PEO-31H 试样置于 25 ml 磨口锥形瓶中, 按一定 O/Li 当量比精确称取 LiCF_3SO_3 放入瓶中, 并加入乙腈溶剂配成 10% 溶液. 溶液在氩气流中自然挥发去大部分溶剂, 达到一定粘度时,

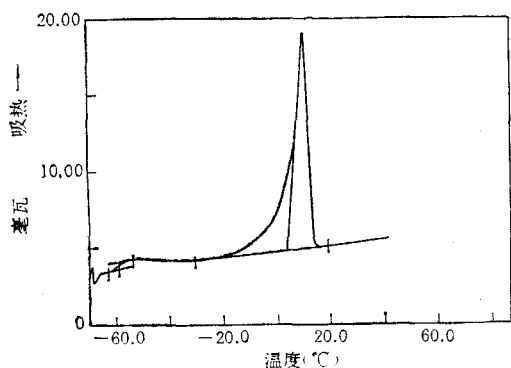


图3 OM-PEO-31 的 DSC 曲线

在手套箱中将溶液浇铸在铜片上,真空干燥 24 小时,从铜板中央剪下 1cm²,两铜板合为一个电极(事先在板背面焊上导线)放入密封的玻璃管中,引出导线即可进行电导率测量。

电导率采用交流阻抗法(AC Impedence)测量(Solartron 1250 型频率响应分析仪)。图 4 给出试样典型的交流阻抗谱。由谱中可得电解质的电阻 R ,电导率 σ 根据下式算出: $\sigma = \frac{l}{RS} (\Omega\text{cm})^{-1}$, 其中 R 为电阻值, l 为电解质厚度, s 为电解质面积。表 1 给出不同的 O/Li 当量比在 20℃ 测量的电导率,可见当 O/Li 当量比为 23 时得到最佳结果,以此试样在不同温度下测量电导率,其结果以 $\log\sigma-10^3/T$ 曲线示于图 5 中,并与未经改性的 PEO 电解质进行了比较。

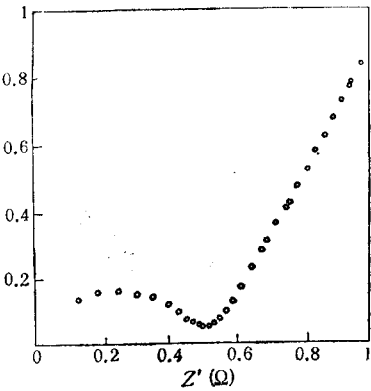


图 4 试样的交流阻抗谱

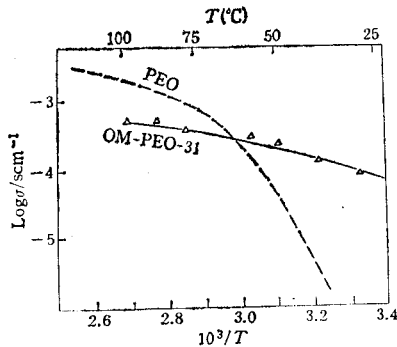


图 5 试样的 $\log\sigma-10^3/T$ 曲线

表 1 OM-PEO-31H 试样,不同 O/Li 当量比在 20℃ 的电导率

O/Li 当量比	6	10	23	32	36
电导率 $\sigma \times 10^3$	1.40	3.85	6.25	5.00	3.80

以上结果说明:

1. 本文在 C. Booth 等人工作的基础上进一步改进合成条件,制得分子量比较稳定的氧亚甲基连接的聚氧乙烯电解质,其中 OM-PEO-31H 掺杂 Li⁺ 后的电导率达到与前者结果相当的水平(室温下 σ 约为 $6 \times 10^{-5}\text{cm}^{-1}\Omega^{-1}$)。
2. 由图 5 可见,与 PEO-Li 电解质相比,在室温下的 OM-PEO 和锂盐混合后的电导率提高了三个数量级。这是由于 PEO 在室温下结晶度高($X_c > 70\%$),电导率随温度变化显著;而 OM-PEO 链中插入了 CH₂O 氧亚甲基,打断了 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)$ 链段的结构规整性,使之结晶度大为下降,在 -20℃ 时 $X_c = 26\%$,室温下呈高弹态,因此其电导率随温度变化小,在室温时尚能保持较高的电导率。
3. 为使这种聚合物电解质达到应用水平,尚需进一步改进其力学性能。
4. 关于这种聚合物电解质的导电机理,同意文献[3,7,8,9,10]的意见,在聚合物中正

负离子以“类似液体”(liquid like)机理发生迁移。

致谢 本文得到英国 Manchester 大学 C. Booth 和 C. V. Nicholas 博士的热情支持,在测量电导率工作中得到北京大学杨文治教授的帮助,谨此深表谢意。

参 考 文 献

- [1] Fenton, B. E., Parker, J. K. and Wright, P. V., *Polymer*, 1973(14), 589.
- [2] Armand, M. B., Chabagno, J. M. and Duclot, M. J., *Fast Ion Transport in Solids*, ed. P. Vashista, J. N. Mundy and G. K. Sheney, North Holland 1979. p. 131.
- [3] Armand, M. B., *Ann Rev. Mater. Sci.*, 1986(16), 245.
- [4] 彭新生,陈东霖,王佛松,应用化学,1989,6(1),1.
- [5] Craven, J. R., Mobbs, R. H., Booth, C., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1986(7), 81.
- [6] Craven, J. R., Nicholas, C. V., Webster, R., Wilson, D. J., Mobbs, R. H., Morris, G. A., Heatley, F., Booth, C., Giles, J. R. M., *Brit. Polym. J.*, 1987(19), 509.
- [7] Owen, J. R., *Ion Conducting Polymers*, p. 47.
- [8] Armand, M., *Solid State Ionics* 9 & 10, 1983, 745.
- [9] Banister, D. J., et al., *Polymer*, 1984(25), Sept.
- [10] Shriver, D. F., *Solid Ionic Batteries*, (Special Report).

OXYMETHYLENE-LINKED POLYOXYETHYLENE ELECTROLYTE

LUO Yunzhu

(Dept. of Applied Chemistry Shenzhen
University, Shenzhen)

LIN Geng

(Dept. of Light Industry Fuzhou
University, Fuzhou)

ABSTRACT

Referring to C. N. Nicholas and C. Booth's method, modified polyoxyethylene electrolyte was prepared from polyethylene glycol and dichloromethane. The molecular weight M_{PK} of the obtained polymer was measured by GPC, that was greater than 10^5 . The chain structure was characterized by $C^{13}NMR$ which indicated that the polymer was oxymethylene-linked polyoxyethylene. The DSC results of the sample showed that the glass transition temperature $T_g \sim -60^\circ C$, the melting point $T_m = 11^\circ C$, the crystallinity at $-20^\circ C$ was $X_c = 26\%$. The sample appeared as elastomer at room temperature. When it was doped with $LiCF_3SO_3$ and made into a film, its conductivity at room temperature was measured by method of AC Impedence, that was $\sigma = 6 \times 10^{-5}(\Omega cm)^{-1}$.

Key words Oxymethylene, Polyoxyethylene, Polymer electrolyte