

三元共聚物 P(EO-PO-AGE)-LiClO₄ 络合物的离子电导*

熊 静 张玉喜 赵晓江 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

摘 要

本文合成了聚(环氧乙烷-环氧丙烷-烯丙基缩水甘油醚, 三元共聚物, P(EO-PO-AGE)). 扭辨分析、DSC、X-射线衍射结果表明, 三元共聚物的玻璃化转变温度较低 ($T_g = -74^\circ\text{C}$), 无定形结构含量 $\sim 98\%$, 并确定了与 LiClO₄ 组成为 Li/O(mole) = 0.25 的结晶络合物存在. 络合物电导行为的研究发现, 络合物电导与盐浓度有关, 在 Li/O(mole) = 0.05 时具有较大值, 室温下电导可达 $5 \times 10^{-5} \text{scm}^{-1}$.

关键词 离子导体、共聚物、络合物、聚合物固体电解质

聚合物固体电解质的出现已在很大范围内引起了科学界的广泛重视^[1], 对其理论及应用方面的研究进展很快. 除了用作化学电源外, 它的应用范围已拓宽到电化学元件, 电致显色装置及电化学反应媒介方面^[2], 并显示出了优异的性能. 对主体聚合物的选择已由 PEO 发展到了改性 PEO. 众多的研究工作证实, 主体聚合物的较低玻璃化转变温度和较多无定形结构对离子迁移有利, 能够给出高电导^[2]. 作者曾研究了环氧乙烷和烯丙基缩水甘油醚的共聚, 并制得了结晶含量较低的二元无规共聚物(待发表). 本工作在二元共聚的基础上, 合成了聚(环氧乙烷-环氧丙烷-烯丙基缩水甘油醚)三元共聚物, 得到了较二元体系更有力于离子电导结构及较高室温离子电导率($5 \times 10^{-5} \text{scm}^{-1}$).

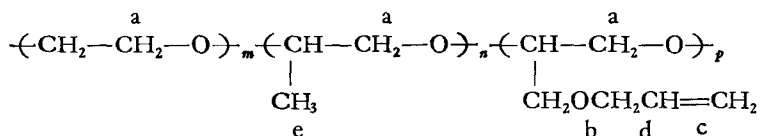
实 验

所用溶剂及试剂均经脱水处理, 并贮存在装有 5 Å 分子筛的密封瓶中备用, LiClO₄ · 3H₂O 经 150°C 干燥处理 15 小时.

催化剂 AlEt₃-H₂O-acac 按文献[3]制备; 烯丙基缩水甘油醚的合成同文献[4], 并进行干燥和精馏.

聚合在 50°C、无水、无氧的条件下进行反应 40 小时. 聚合结束后用甲醇终止. 产物经己烷沉洗, 并于 50°C 真空干燥箱内干燥 24 小时. 聚合物的结构和组成由 ¹H-NMR 确定(图 1).

* 国家自然科学基金资助项目; 1989 年 6 月 30 日收到.



P(EO-PO-AGE)-LiClO₄ 电解质膜的制备采用共溶法^[5]。电解质膜在 80℃ 经高真空 0.267Pa 干燥 24 小时(P(EO-PO-AGE) 除注明者外, EO/PO/AGE 的单体比 (mole)

均为 70/20/10)。电解质膜的交流离子电导的测定在 DTC-1 型电化学特性参数测试仪上进行, 频率: 1000Hz。X-射线衍射分析及 DSC 分别用 2020 型广角 X-射线衍射仪和 Pekin-Elmer-7 型示差扫描量热仪完成。¹H-NMR 测试使用 EM390 90MHz NMR 光谱分析仪。

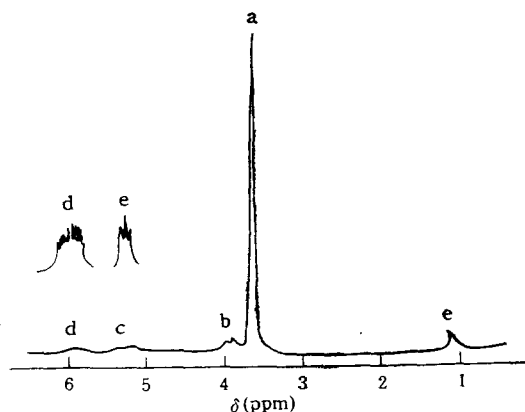


图 1 三元共聚物的 ¹H-NMR 谱图

AGE) 和 P(EO-PO-AGE) 热行为参数可以看出, 三元共聚物具有更低的玻璃化转变温度(T_g)及更多的无定形结构。

结果与讨论

与二元共聚物相比, 三元共聚物具有更好的粘弹性, 所成的膜呈透明或半透明状。从表 1 所给的纯 PEO、P(EO-

表 1 三种聚合物的热行为参数

聚合物	组成比 (mole)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	结晶度*
PEO(MW = 5×10^4)	—	—	—	65	168	83%
P(EO-AGE)	90/10	-64	-28	42	23.4	12%
P(EO-PO-AGE)	70/20/10	-74	-22	34	3.8	2%

* 按完全结晶的 PEO $\Delta H_m = 203\text{J/g}$ 计算^[6]。

对共聚物组成的研究发现, 环氧丙烷的引入将提高烯丙基缩水甘油醚的共聚能力, 共聚物中烯丙基缩水甘油醚的含量增大。这可能与参加共聚合的各组分的共聚能力有关, $\text{EO} + \text{PO} > \text{PO} + \text{AGE} > \text{EO} + \text{AGE}$ 。图2结果表明, 环氧丙烷比烯丙基缩水甘油醚破坏聚合物链的结晶能力强, 共聚物中 PO 含量越高, 结晶越少。

由于 P(EO-PO-AGE) 共聚物自身结晶很少, 只需加入少量的 LiClO₄ 就可抑制结晶。图 3 示出了不同盐浓度的 P(EO-PO-AGE)-LiClO₄ 络合物的 X-射线衍射结果。从图中可以看出在一定的盐浓度范围内, 即 $\text{Li}/\text{O} = 0.01-0.20$, 络合物均呈现无定形结构。 $\text{Li}/\text{O} = 0.25$ 时, $2\theta = 19.1^\circ$ 、 25.3° 处出现结晶衍射峰, 该峰在 DSC 曲线上相应地表现为一高温结晶熔融峰, 熔点: $\sim 180^\circ\text{C}$ 。由于这种衍射峰的峰位完全不同于 LiClO₄ 的 X-射线衍射峰的峰位, 可以断定它是 P(EO-PO-AGE)-LiClO₄ 络合物中存在结晶络合物的反映。 $\text{Li}/\text{O} = 0.33$ 时, 虽然在 X-射线衍射图的 $2\theta = 19.1^\circ$ 、 25.3° 处也出现结晶

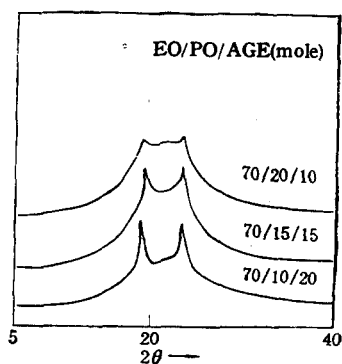


图2 不同组成的三元共聚物的 X-射线衍射图

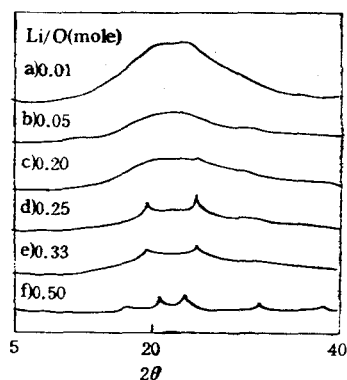


图3 P(EO-PO-AGE)-LiClO₄ 络合物 X-射线衍射图

衍射峰,但峰强相对减弱。当 Li/O 增加到 0.5 时,结晶络合物的衍射峰消失,代之出现纯 LiClO₄ 的结晶衍射峰。上述结果表明, P(EO-PO-AGE)-LiClO₄ 结晶络合物的组成接近 Li/O = 0.25。这一结果与其它一些体系的研究结果相似^[7,8]。Shriver 用单螺旋体结构形式解释了 Li/O 组成为 0.25 的结晶络合物的存在^[9]。

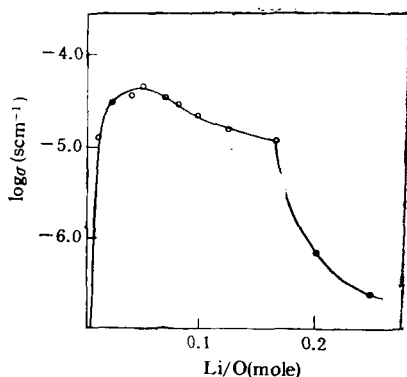


图4 P(EO-PO-AGE)-LiClO₄ 络合物电导与盐浓度关系(25°C)

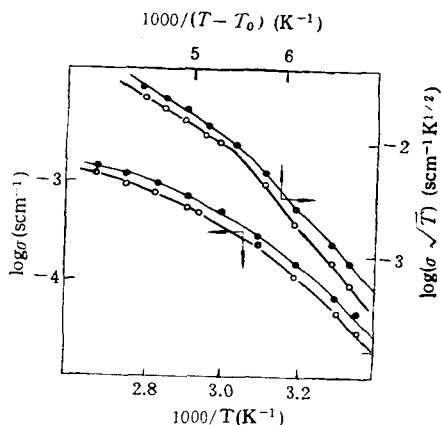


图5 P(EO-PO-AGE)-LiClO₄ 络合物的 VTF 曲线
● Li/O = 0.05; ○ Li/O = 0.06

P(EO-PO-AGE)-LiClO₄ 络合物的离子电导与盐浓度的关系如图 4 所示。随着盐浓度的增大,电导率首先增大,在出现极大值后开始逐渐下降。这一变化特征可用 VTF 方程给予合理解释。在 VTF 方程中,常数 A 与载流子数成正比, T_0 是与 T_g 有关的理想玻璃化转变温度。络合物体系中盐浓度增加,一方面增加了体系的载流子

$$\sigma = AT^{-1/2}e^{-B/(T-T_0)}$$

数,使电导率升高;另一方面由于体系中离子与离子之间,离子与聚合物之间的相互作用增大,导致离子对或离子聚集体形成,体系粘度增大, T_g 升高,链段活动能力下降,离子迁移困难,电导率降低。盐浓度低时,前者起主导作用;盐浓度高时,后者成为决定因素。

两种不同效应的平衡结果使体系在某一特定盐浓度下出现电导极大值。P(EO-PO-AGE)-LiClO₄ 络合体系在 $\text{Li}/\text{O} = 0.05$ 时, 室温电导率 $75 \times 10^{-5} \text{scm}^{-1}$ 。

烯丙基缩水甘油醚均聚物的 DSC 测定结果表明, 它具有无定形结构, 不形成结晶。在 P(EO-PO-AGE)三元共聚物中环氧丙烷的引入使共聚物中 EO 结晶受到破坏, 随着 PO 含量的增加, 共聚物的结晶逐渐降低。由于 PO 也具有络合能力, 对 P(EO-PO-AGE)-LiClO₄ 络合物的电导行为产生一定影响。P(EO-PO-AGE)-LiClO₄ 络合物膜的电导率是 P(EO-AGE)-LiClO₄ 络合物膜的 2.5 倍。

图 5 示出了 P(EO-PO-AGE)-LiClO₄ 络合物的电导对温度的依赖关系。聚合物固体电解质的离子电导是分子链段局部运动的结果, 对温度有着强烈的依赖性。温度升高, 链段活动能力增强, 体系的自由体积增加, 有利于离子迁移。电导率随温度升高而增大。

曲线在 40—60° 区间内出现不明显转折, $\log(\sigma\sqrt{T})$ 对 $1/(T - T_0)$ 作图得两条相交直线, 在转折点上下有: $B_{\text{高温}} < B_{\text{低温}}$ (图 5)。这种现象表明, 离子的迁移除与聚合物链段的局部运动有关以外, 还与盐的解离度有关, 而盐的解离度又与盐自身的晶格能及与之形成络合物的聚合物主链的溶剂化能力有关。虽然 $\log(\sigma\sqrt{T})$ 对 $1/(T - T_0)$ 作图出现两条相交直线可解释为在 P(EO-PO-AGE)-LiClO₄ 络合物中存在少量 X-射线图谱很难观察到的微晶, 在特定温度下发生相转变所致, 但由于三元共聚物系由两种以上不同结构单元形成, 结构较均聚物复杂, 很可能存在络合行为, 链段活动能力随温度变化与均聚物有所不同的可能性。

参 考 文 献

- [1] Ratner, M. A. and Shriver, D. F., *Chem. Rev.*, 1988, 88, 109.
- [2] Armand, M. B., et al, "Aprotic Polymer Electrolytes and Their Application", 1988 (私人通讯).
- [3] Vandenberg, Z. J., *J. Polym. Sci.*, 1960, 47, 486.
- [4] 王富华、张超灿、徐羽梧, 武汉大学学报(自然科学版), 1984, 2, 51.
- [5] Wright, P. V., *Br. Polymer J.*, 1975, 7, 319.
- [6] Wunderlich, B., "Macromolecular Physics", Academic Press, New York, 1980, Vol. p. 67.
- [7] Minier, M., Berthier, C. and Gorecki, W., *J. Phys.*, 1984, 45, 739.
- [8] Robitaille, C. D. and Fauteux, D. F., *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133, 2.

IONIC CONDUCTIVITY IN THE COMPLEX OF TERNARY POLYMER P(EO-PO-AGE) AND LiClO₄

XIONG Jing, ZHANG Yuxi, ZHAO Xiaojiang and WANG Fosong

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

ABSTRACT

A amorphous ternary polymer, Poly (ethylene oxide-propylene oxide-allyl glycidyl ether) was prepared, and it shows a low glass transition temperature ($T_g = -74^\circ\text{C}$) and a high amorphous ratio (98%). DSC and X-ray diffraction measurements were employed to characterize the P(EO-PO-AGE)-LiClO₄ complex morphology, a crystall complex with the composition of Li/O=0.25 was detected. The studies on ionic conductivities of complexes found that the conductivities change with the salt concentration, and reached a maximum of $5 \times 10^{-5} \text{scm}^{-1}$ at room temperature with Li/O=0.05.

Key words Ionic conductivity, Co-polymer, Complex, Polymer solid electrolyte