

梳型聚醚-聚磺酸锂共混物的锂离子导电性*

张升水** 万国祥

(中国科学院成都有机化学研究所,成都,邮政编码: 610015)

摘 要

本工作合成了聚甲基丙烯酸齐聚氧化乙烯酯和聚甲基丙烯酸己磺酸锂两系列聚合物,研究共聚物结构对共混物的相容性和锂离子导电性的影响。结果表明,共混物的相容性是决定离子电导率的主要因素;共混物内锂离子传导发生在非晶区,聚合物的链段运动是离子传导的主要推动力。

关键词 高分子固体电解质、共混物、锂离子导体、相容性

高分子固体电解质具有质轻、易成膜、粘弹性以及较高的离子电导率,正吸引着世界各国的研究兴趣^[1,2]。当其作为全固态锂电池的电解质材料时,除要求高分子固体电解质具有高的离子导电性外,还要求具备较高的锂离子迁移数。文献报道抑制电解质内阴离子运动的有效方法是通过共价键把阴离子固定在聚合物主链上,使之成为阳离子迁移数接近整数的单离子导体^[3-11]。1984年美国科学家 Bannister 等人首次报道聚氧化乙烯(PEO)-聚合物锂盐共混物体系的单离子导体^[3],后因共混物体系相分离和 PEO 高结晶性等问题限制其室温下离子电导率的提高,共混物体系的单离子导体研究而未受重视。为此,本文合成了较低玻璃化转变温度(T_g)的聚甲基丙烯酸齐聚氧化乙烯酯(PMEO_n)和强酸型的聚甲基丙烯酸己磺酸锂(PSHMLi)两类聚合物,获得良好相容性的共混物。通过甲基丙烯酸- β -羟乙酯(HEMA)修饰以上聚合物以改善共混物的相容性,从而改进室温下共混物的锂离子电导率,同时也讨论共混物的相容性与锂离子电导率之间的关系。

实 验 部 分

1. 材料

1.1 参照文献[12]方法合成甲基丙烯酸齐聚氧化乙烯酯(MEO_n, $n = 18$)。以聚异丙二醇为内标,水为流动相用 ALC/GPC-244 型液相色谱仪测定产物的 n 值,这样制得的 MEO_n 其 $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1.10$ ^[8,11]。

1.2 以 1,6-己二醇为初始原料,按前文方法合成甲基丙烯酸己磺酸锂(SHMLi)^[8]。

1.3 甲基丙烯酸- β -羟乙酯(HEMA)。在少量对甲苯磺酸和对苯二酚存在下,使乙二醇和甲基丙烯酸在甲苯溶液中进行酯化反应。反应产物减压蒸馏,得沸程为 71—73°C/266Pa 的无色 HEMA 液体。

* 1991年3月20日收到; ** 现在地址: 北京科技大学固体电解质研究室

以上产物的化学结构均由 IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和元素分析等方法确证。

1.4 聚合反应。本文所及的聚合物均按下述方法制备。在氮气气氛下以偶氮二异丁腈作引发剂, 甲醇为溶剂, 在 60°C 下反应 16 小时。聚合物用乙醇/乙醚(1:1)混合溶剂沉淀并洗涤, 最后在 80°C 下真空干燥 24 小时。GPC 分析表明均聚物 PMEO_{18} 的数均分子量为 6.4×10^4 ; PSHMLi 的特征粘度为 1.05 dL/g (25°C 、 0.07 mol/l NaCl 溶液)。

1.5 共混物的制备。将梳型聚醚和聚磺酸锂分别溶于无水甲醇, 并按规定配比均匀混和两溶液后, 热气流挥发溶剂至干, 再在 80°C 下真空干燥 24 小时后得共混物。共混物的组成以梳型聚醚的醚氧原子摩尔数和聚磺酸锂的锂离子摩尔数的比值 (O/Li) 来表示。

2. 测试

2.1 相差显微镜。直接滴样品的甲醇溶液于载玻片上, 挥发溶剂并在 40°C 下退火 24 小时后观察。

2.2 IR 测试。以甲醇为溶剂用溶液浇注法制备聚合物和共混物薄膜 ($<100\mu\text{m}$), 经 80°C 真空干燥 24 小时后用 Microlab 620MX 红外仪扫描, 数据由联用计算机采集。

上述两项分析用的共混物组成均为 1:1 (重量比)。

2.3 DSC 分析。在氮气气氛下用 Perkin-Elmer DSC-7 系列热分析仪进行 DSC 分析。玻璃化转变温度取温度转变处两基线的中间温度。升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2.4 电导率测试^[8]。样品夹于两个不锈钢电极中间, 在氮气干燥箱内用 1.10kHz 电导仪测试样品各温度下的电导率。每一测试温度恒温 20 分钟, 以使试样达到热平衡。

结果与讨论

1. PMEO_{18} /PSHMLi 共混物的相容性

PMEO_{18} 和 PSHMLi 具有相同的聚甲基丙烯酸酯主链结构, 加之两种聚合物之间较强的“锂离子-醚氧原子”络合作用而表现出较好的相容性。图 1 是有关聚合物及其共混物的相差显微镜 (PCM) 照片。从图 1-a 看出, PMEO_{18} 结构上的齐聚氧化乙烯侧链是以球晶形式分散在主链基质中, 这个结果与偏光显微镜 (PLM) 观察结果相符^[9]。当其与 PSHMLi 形成共混物后, PMEO_{18} 的球晶分解成致密而不规则的小棒状结构, 且

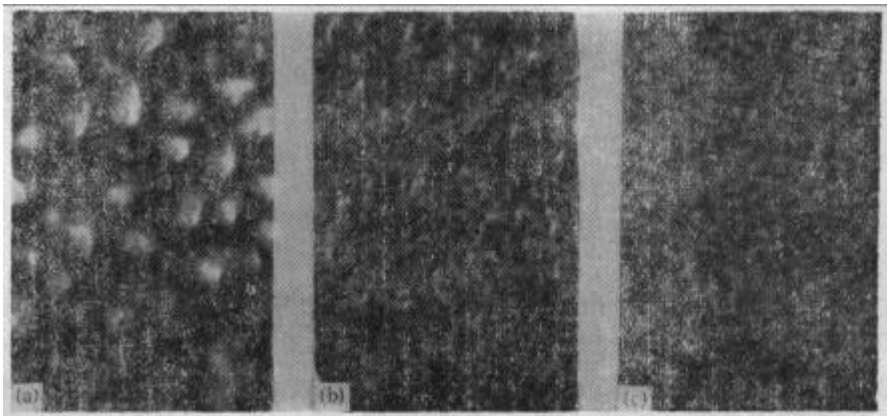


Fig. 1 Photographs of phase contrast microscope
(a) PMEO_{18} ; (b) PMEO_{18} /PSHMLi; (c) PMEO_{18} /P (0.5SHMLi-0.5HEMA)

未见 PSHMLi 的单相结构 (图 1-b)。以上事实表明共混物具有较高的相容性。同时, PMEO_{18} /PSHMLi 的相容性被以下事实证实: (1) PLM 照片显示共混物内 PMEO_{18} 球晶解体成棒状微晶^[9]; (2) DSC 扫描仅观察到一个 T_g , 其值处在 PMEO_{18} 和 PSHMLi 两个 T_g 之间, 同时在 30—40°C 范围内 PMEO_{18} 的结晶熔化峰向低温方向移, 且结晶熔化焓减少; (3) IR 光谱显示形成共混物后 PMEO_{18} 晶区侧链上 C—O—C 振动的分立峰转变成较宽的 C—O—C 振动谱带, 同时振动波数向低频方向移动约 15cm^{-1} 。

另一方面在 PSHMLi 内引入适量的甲基丙烯酸- β -羟乙酯 (HEMA), 将引起共混物相容性的变化 (图 1-c)。其中最明显的特征是共混物的棒状结构变精细。为了弄清 HEMA 作用的实质, 对有关聚合物和共混物进行红外光谱分析, 其结果如图 2 所示。引入 HEMA 到共混物组分后, 除 PMEO_{18} 内的 C—O—C 振动波数进一步红移 $2-5\text{cm}^{-1}$ 外, HEMA 结构上的 O—H 振动峰亦变宽, 振动波数从 P(0.5SHMLi-0.5HEMA) 的 3440cm^{-1} 红移到 3420cm^{-1} 。这种现象表明 P(0.5SHMLi-0.5HEMA) 的羟基与 PMEO_{18} 的醚氧原子之间形成较强的氢键, 正是这种氢键增进了共混物的相容性, 随之改进共混物的离子电导率。相反地, 如果把 HEMA 引入 PMEO_{18} 结构, 则在 P(PMEO_{18} -HEMA) 分子链内形成氢键, 这种分子链内氢键削弱了两种聚合物之间的“离子-偶极”作用和阻碍 PMEO_{18} 侧链齐聚醚的运动, 从而引起共混物相容性的劣化, 其结果导致共混物离子电导率下降。

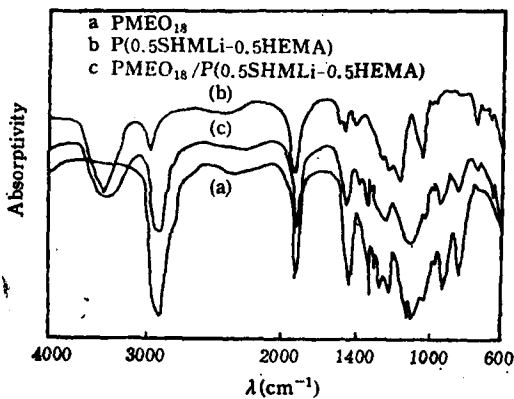


Fig. 2 IR spectra of the polymers and corresponding blend

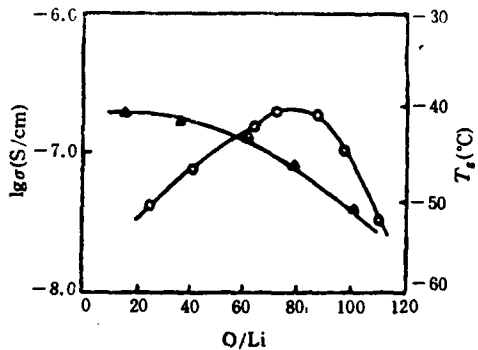


Fig. 3 Dependence of isothermal Li^+ -ionic conductivity (25°C , \circ) and glass transition temperature (Δ) on the composition of the blend

2. PMEO_{18} /PSHMLi 共混物的组成 (O/Li) 与离子电导率的关系

虽然在较宽的组分范围内 PMEO_{18} 和 PSHMLi 可以形成相容性好的共混物, 获得锂离子为电荷载流子的阳离子导体, 但共混物的组成极大地影响共混物的离子电导率 (图 3)。在 $\text{O/Li} = 60-80$ 范围内, 共混物呈现最高的电导率。这种变化趋势与其它双离子导体和共聚体系的单离子导体特征相一致^[4]。其原因归结为共混物内盐离解引起的两种相反效应的补偿。随着共混物内盐浓度的增加, 一方面增加了单位体积内电荷载流子的数目, 利于电导率提高; 另一方面增加载流子同时共混物内“离子-偶极”间的相互作用加

强,增加了聚合物介质的微粘度,抑制推动离子传导的链段运动而引起电导率降低。比较共混物的 T_g 和电导率对组成 (O/Li) 的依赖性(图 3)可以发现该体系锂离子导体的特有特性。在 $O/Li < 60$ 范围内,随 PSHMLi 含量增加共混物的 T_g 对 O/Li 的依赖性逐渐趋于平台状态,意味共混物内过多的锂盐并未离解,或者离解的锂离子相互聚集成离子簇被束缚在 PSHMLi 大分子链上难以运动。因此, $O/Li < 60$ 时随共混物 O/Li 值的降低,其离子电导率急剧下降。

3. 共混物锂离子电导率对温度的依赖性

共混物相容性差异明显地表现在离子电导率变化上,图 4 表示几种共混物在不同温度下的电导率。在低于 40°C 时共混物的电导率以 $\text{PMEO}_{18}/\text{P}(0.5\text{SHMLi}-0.5\text{HEMA}) > \text{PMEO}_{18}/\text{PSHMLi} > \text{P}(0.6\text{MEO}_{18}-0.4\text{HEMA})/\text{PSHMLi}$ 次序增加,其次序与共混物相容性变化相一致(比较图 1-b,c)。随温度升高,高分子链段运动加快,共混物结构内分子链间氢键被破坏,此时聚合物内的 HEMA 反而阻塞离子传导通道。因而,在较高温度下 $\text{PMEO}_{18}/\text{PSHMLi}$ 的电导率成为最高。先前工作表明,室温下均聚物 PMEO_{18} 是一种部分结晶的聚合物,即使与碱金属盐形成复合物后仍存在部分不利离子传导的结晶区,且复合物的离子电导率随其结晶度的下降而增加^[13]。然而,本工作却观察到相反的现象:较之均聚物 PMEO_{18} , $\text{P}(\text{MEO}_{18}-\text{HEMA})$ 分子链内氢键可以抑制侧链齐聚醚微晶的生成^[9],相应地共混物 $\text{P}(\text{MEO}_{18}-\text{HEMA})/\text{PSHMLi}$ 具有更低的结晶度;另一方面这种分子链内氢键的形成将阻碍醚氧原子与锂离子之间的配位作用而导致共混物相容性的劣化。以上两种因素相互作用使共混物 $\text{P}(\text{MEO}_{18}-\text{HEMA})/\text{PSHMLi}$ 的电导率反而低于相同组成(O/Li)的 $\text{PMEO}_{18}/\text{PSHMLi}$ (图 4)。这个事实意味着影响共混物电导率的主要因素是共混物的相容性,而不是结晶度。以上三种共混物电导率的 Arrhenius 线都呈曲线,呈现非晶态聚醚-碱金属盐复合物的离子传导特征,因此可以认为共混物内离子传导发生在非晶区,离子传导的推动力是聚合物的链段运动。在本研究中 $\text{PMEO}_{18}/\text{P}(0.5\text{SHMLi}-0.5\text{HEMA})(O/Li = 70)$ 呈现最高的离子电导率,在 25°C 时其锂离子电导率达到 $5.3 \times 10^{-7}\text{S/cm}$ 。

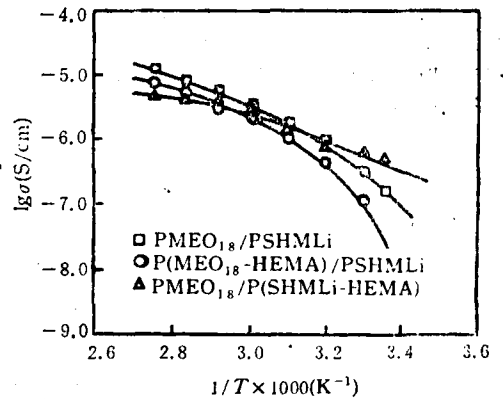


Fig. 4 Arrhenius plots of Li^+ -ionic conductivities for the blends

参 考 文 献

- [1] Armand, M. B., *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1986, 16, 245
- [2] Ratner, M. A., Shriver, D. F., *Chem. Rev.*, 1988, 18, 109
- [3] Bannister, D. J., Davies, G. R., Ward, I. M., Mulntyre, J. E., *Polymer*, 1984, 25, 1291
- [4] Tsuchida, E., *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1988, A25, 687
- [5] Hardy, L. C., Shriver, D. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 3823

- [6] Watanabe, M., Nagano, S., Sanui, K., Ogata, N., *Solid State Ionics*, 1988, 28/30, 911
- [7] Zhou, G. B., Khan, I. M., Smid, J., *Polym. Commun.*, 1989, 30, 52
- [8] Zhang, S. S., Deng, Z. H., Wan, G. X., *Polym. J.*, 1991, 23, 73
- [9] 张升水、万国祥, 中国科学院研究生院学报, 1992, 9, 49
- [10] Zhang, S. S., Deng, Z. H., Wan, G. X., *J. Macromol. Sci. pure Appl. Chem.*, 1992, A29, 77
- [11] Zhang, S. S., Deng, Z. H., Wan, G. X., *Chin. J. Polym. Sci.*, 1991, 9, 326
- [12] Patrick, M., Gerard, B., Emile, F., Paul, R., *Polym. Bull.*, 1982, 7, 17
- [13] Xu, K., Deng, Z. H., Wan, G. X., *Chin. J. Polym. Sci.*, 1991, 9, 232

LITHIUM-IONIC CONDUCTION IN THE BLEND OF THE COMB-LIKE POLYETHER WITH LITHIUM POLYSULFONATE

ZHANG Shengshui, WAN Guoxiang

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Chengdu, Post code: 610015)

ABSTRACT

Poly [oligo(oxyethylene) methacrylate] and poly(methacryloyl hexylsulfonic acid lithium) were successfully synthesized, from which the blends with single-Li⁺-ionic conduction were prepared. The Li⁺-ionic conductivity was deeply influenced by the compatibility, composition and temperature of the blends. The results show that the better the compatibility of the blends, the higher the conductivity. Li⁺-ionic migration in the blend occurs mainly in amorphous regions and accelerates with increasing segmental motion of the matrix polymers. An optimum Li⁺-ionic conductivity of 5.3×10^{-7} S/cm at 25°C was observed for the homogeneous blend PMEO₁₈/P(0.5SHMLi-0.5HEMA) with O/L = 70.

Key words Polymeric Solid Electrolyte, Blend, Li⁺-Ionic Conductor, Compatibility