

新型梳状聚甲基丙烯酸酯固态聚合物电解质的 制备及导电性能研究*

骆伟新^{1,2} 刘煜平¹ 杨树颜¹ 刘治猛^{1**}

(¹东莞理工学院广东高校化工清洁生产与绿色化学品工程技术开发中心 东莞 523808)

(²华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510640)

摘 要 采用溶液聚合方法,以甲基丙烯酸甲酯、聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯为共聚单体,制备一种新型无规梳状聚合物,并研究了一系列掺杂不同含量高氯酸锂全固态聚合物电解质的导电性能. FTIR、¹H-NMR 结果证实了新型梳状聚合物具有无规梳状结构特征. DSC 和 XRD 结果表明了聚合物电解质主要是以无定型状态存在. SEM 和 FTIR 结果证实了当锂盐含量低于 16 wt% 时,锂盐在聚合物中具有良好的溶解性,ClO₄⁻ 主要以单离子状态存在,此时聚合物电解质 30 °C 离子电导率达到最大值,为 4.81×10^{-5} S/cm. 当锂盐含量超过 16 wt% 时, Li⁺ ClO₄⁻ 离子对含量明显增多,表明了锂盐溶解性能下降,同时聚合物电解质离子电导率显著下降,这主要是锂盐增加导致离子的缔合增强,不利于离子的传导所致.

关键词 梳状固态聚合物电解质, 离子电导率, 甲基丙烯酸甲酯, 导电机理

上世纪 70 年代, Wright 等^[1] 首次发现聚环氧乙烷与碱金属盐配位作用形成的络合物具有离子导电性; 1978 年, Armand^[2] 研究发现 PEO 与碱金属的络合物具有良好的导电性, 在 60 °C 下离子电导率达到 10^{-5} S/cm^[3]; 这些研究发现引起了人们对固态聚合物电解质的广泛关注. 全固态聚合物电解质不仅能克服电解液容易漏液和热分解的缺陷, 并且具有良好的热稳定性和机械性能, 因此成为锂离子电池电解质发展的重点^[4]. 然而, 由于全固态聚合物电解质室温下的离子电导率低, 限制了其商业化应用. 为了提高聚合物电解质的离子电导率, 需要对基体聚合物进行改性, 主要的改性方法包括: 共混改性^[5]、共聚方法^[6]、接枝改性^[7]、超支化^[8] 和无机填料改性^[9] 等.

在聚合物电解质中, 聚甲基丙烯酸酯体系主要是应用到凝胶态聚合物电解质^[10-12]; 近年来, 很多研究者将甲基丙烯酸甲酯引入全固态聚合物电解质^[13,14], Chiu 等^[15] 用乙烯吡咯烷酮与甲基丙烯酸甲酯自由基聚合生成新型聚合物, 由于体系存在相分离, 聚合物电解质的离子电导率只有 10^{-8} S/cm. Anne-Valerie 等^[16] 合成 PMMA-*b*-

POEM 的嵌段共聚物, 掺杂 LiCF₃SO₃ 制备全固态聚合物电解质, 由于嵌段共聚物在室温下存在微观的相分离, 该电解质的离子电导率只有 10^{-6} S/cm, 表明相分离结构不利于全固态聚合物电解质离子电导率的提高. 通过共聚方法合成无规梳状聚合物, 不仅能有效提高聚甲基丙烯酸酯体系的相容性, 解决电解质的微观相分离问题, 同时梳状结构能有效地降低聚合物的结晶度^[17, 18], 提高分子链的运动性. Li 等^[19] 在乙烯马来酸酐共聚物上接枝聚乙二醇单甲醚、甲醇, 形成带有羧基的无规梳状聚合物, 梳状聚合物电解质在 100 °C 离子电导率达到 10^{-3} S/cm; 说明梳状结构聚合物电解质具有很高的离子电导率. 但是有关 MMA 与聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯的无规梳状共聚的文献鲜有报道.

为了提高聚甲基丙烯酸酯体系聚合物电解质的相容性, 本文以 MMA 与聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯进行自由基共聚, 合成一种新型无规梳状聚合物; 其无规结构能有效地抑制聚合物的相分离; 而梳状结构有利于提高聚合物电解质的离子电导率. 利用 FTIR、¹H-NMR、DSC 和 TG 表征

* 2013-05-02 收稿, 2013-07-15 修稿; 东莞市高等院校科研机构科技计划(项目号 2012108102008)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: liuzm@ dugt. edu. cn

梳状聚合物的结构组成和热力学性能. 通过 XRD、SEM 和 FTIR 分析梳状聚合物的长支链与锂盐, 强极性基团羧基与锂盐、阴离子之间相互作用, 深入探讨无规梳状聚合物电解质的导电性能; 并测定聚合物电解质的离子电导率.

1 实验部分

1.1 原材料

聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯 (PEGMEMA、 $M_n = 475$, Sigma aldrich 公司产品), 直接使用; 甲基丙烯酸甲酯 (MMA、AR, 天津市福晨化学试剂厂), 使用前进行减压蒸馏纯化处理; 偶氮二异丁腈 (AIBN、AR, 天津市福晨化学试剂厂), 在乙醇中进行重结晶; 高氯酸锂 (LiClO_4 、电池级, 上海晶

纯实业有限公司), 使用前在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h ; N,N -二甲基甲酰胺 (DMF、AR, 天津市富宇精细化工有限公司), 直接使用; 四氢呋喃 (THF、AR, 天津市富宇精细化工有限公司), 直接使用.

1.2 梳状聚合物的合成

称取 MMA、PEGMEMA (两者按摩尔比为 $6:1$) 和适量的 DMF 加入到通有氮气保护的圆底烧瓶中搅拌溶液至无色透明, 然后添加 $0.1\text{ wt}\%$ AIBN 作为引发剂, 升温到 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温反应 11 h (反应式如图 1), 得到无色透明黏稠液体. 将黏稠液体滴加到去离子水中, 有固体聚合物析出, 用大量去离子水反复洗涤析出的聚合物 3 次, 得到白色聚合物. 将聚合物置于真空箱烘中 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 4 天, 得到无色透明聚合物.

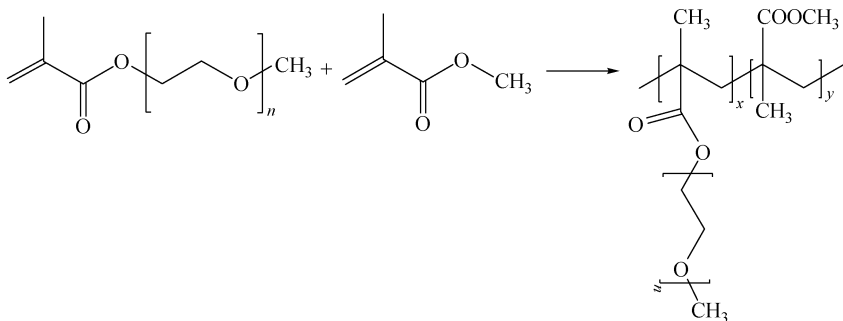


Fig. 1 Synthetic route of the P(MMA-PEGMEMA)

1.3 全固态聚合物电解质的制备

取 1.5 g 梳状聚合物和 30 mL THF 加入单口烧瓶中, 在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下搅拌 5 h . 待聚合物完全溶解形成均匀无色透明聚合物溶液, 按一定比例加入无水 LiClO_4 , 继续搅拌 1 h 至锂盐完全溶解. 在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 中减压蒸馏除去大部分 THF, 得到黏稠聚合物浓溶液. 将浓溶液倒入聚四氟乙烯模具中, 然后置于真空干燥箱中干燥 48 h , 得到无色透明聚合物电解质薄膜.

1.4 测试与表征

红外光谱 (FTIR) 采用德国 Bruker 公司 Vector33 型傅立叶变换红外光谱仪, 扫描范围为 $4000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$.

核磁共振谱 ($^1\text{H-NMR}$) 采用德国 Bruker 公司 300 MHz 型, 溶剂为氘代氯仿, TMS 为内标准, 扫描宽度为 400 MHz .

DSC 测试使用德国 NETZSCN 公司 DSC 200F3 型示差扫描量热仪, 气氛为氮气, 测试条件: 从室温升温到 $120\text{ }^\circ\text{C}$, 然后降温到 $-100\text{ }^\circ\text{C}$,

再升温到 $120\text{ }^\circ\text{C}$, 所有温度变化速率都是 10 K/min , 以消除热历史的影响.

TG 分析采用德国 NETZSCH 公司 TG 209F3 Tarsus 型热重分析仪, 以氮气为保护气氛, 升温速率为 10 K/min , 从室温升温到 $650\text{ }^\circ\text{C}$.

XRD 测试采用日本 Rigaku 公司 UltimaV 型号, 标准靶为 Cu 靶 ($1.54060\text{ \AA}$), 衍射角度 2θ 范围为 $10^\circ \sim 60^\circ$.

SEM 分析采用日本电子株式会社 Jsm-6701F JEOL1 型, 电子束为 5 kV , 放大倍数为 1500 .

聚合物电解质离子电导率的测定是使用电化学工作站 (CHI660D, 上海辰华仪器公司), 采用交流阻抗法测定, 测量的频率范围为 $1 \sim 10^5\text{ Hz}$, 测量温度范围为 $20 \sim 80\text{ }^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 新型梳状聚合物的结构分析

图 2 为单体与梳状聚合物的红外光谱图, 在图 2 中, 对比 MMA、PEGMEMA 和 P(MMA-

PEGMEMA) 的红外光谱图, P(MMA-PEGMEMA) 谱图在 1640 cm^{-1} 处碳碳双键的伸缩振动峰完全消失, 说明单体中双键已经发生共聚反应; 1112 cm^{-1} 的强吸收峰, 归属于 PEGMEMA 的醚键 ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) 的伸缩振动; 1730 cm^{-1} 的

吸收峰是 MMA、PEGMEMA 中羰基的伸缩振动峰; 3000 , 2974 和 2872 cm^{-1} 位置的吸收峰为甲基 ($-\text{CH}_3$)、亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 的伸缩振动峰. 从红外谱图可知, MMA 与 PEGMEMA 发生共聚反应, 形成 P(MMA-PEGMEMA) 共聚物.

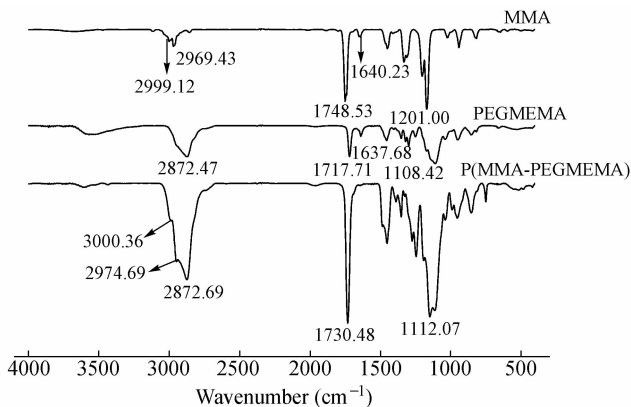


Fig. 2 FTIR spectra of MMA, PEGMEMA and P(MMA-PEGMEMA)

图 3 为 P(MMA-PEGMEMA) 的 ^1H -NMR 图, 化学位移 $\delta = 3.6303$ 的吸收峰是梳状聚合物的支链醚键 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 的质子峰, 化学位移 $\delta = 3.3625$ 的吸收峰是 $-\text{OCH}_3$ 的质子峰, 化学位移 $\delta = 0.8286$, 0.9993 的特征峰归属于支链的 $-\text{CH}_3$ 的裂解质子峰, 化学位移 $\delta = 1.7937$ 的特征峰归属于主链的 $-\text{CH}_2-$ 的质子峰. 由于 DMF 的沸点高不容易完全除掉, 其它一些微弱的质子峰是残留溶剂 DMF 的质子峰. ^1H -NMR 进一步证实新型梳状聚合物 P(MMA-PEGMEMA) 的结构.

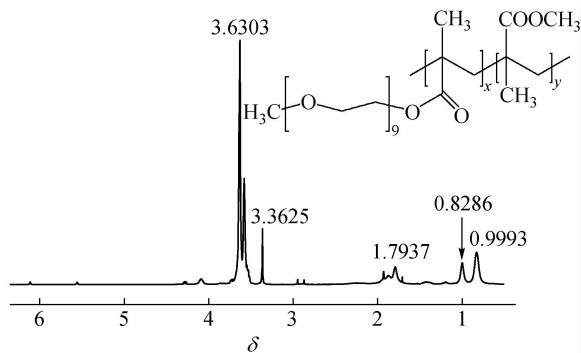


Fig. 3 ^1H -NMR spectrum of P(MMA-PEGMEMA)

2.2 新型梳状聚合物的热力学性能

图 4 为 P(MMA-PEGMEMA) 消除热历史后的 DSC 曲线, 从图 4 可以看出, 新型梳状聚合物并没有表现出明显的结晶峰, 说明 P(MMA-PEGMEMA) 主要是以无定型状态存在, 梳状结构能够破坏聚合物分子链的规整度, Hou 等^[20]合成

梳状聚丙烯腈也得到类似的结果. 从图 4 也可以看出, 聚合物的玻璃化转变温度为 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 分子链的运动性较强, 有利于提高聚合物电解质的离子电导率.

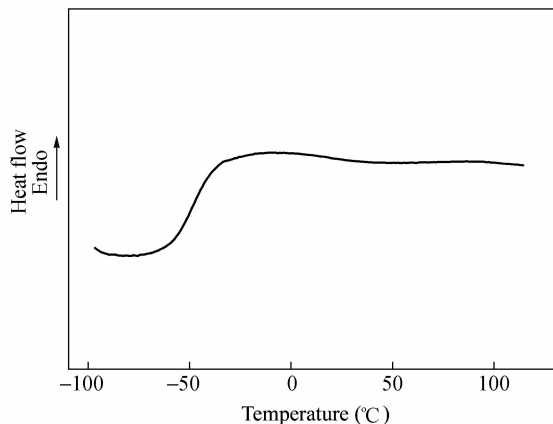


Fig. 4 DSC curve of P(MMA-PEGMEMA)

图 5 为 P(MMA-PEGMEMA) 的 TG 测试结果. 热重分析表明, 聚合物 5% 热失重的温度为 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 说明聚合物具有良好的热稳定性, 基本能满足锂离子电池电解质对材料热稳定性要求.

2.3 聚合物电解质的 XRD 分析

在图 6 的 XRD 中, LiClO_4 的 2θ 在 21.3 , 23.3 , 26.32 , 27.61 , 31.6 , 43.61 处有强烈的吸收峰, 这主要是 LiClO_4 的结晶峰; 当把 $4\text{ wt}\% \sim 32\text{ wt}\%$ 的 LiClO_4 掺杂在新型梳状聚合物中形成聚合物电解质时, 聚合物电解质的 LiClO_4 结晶峰完

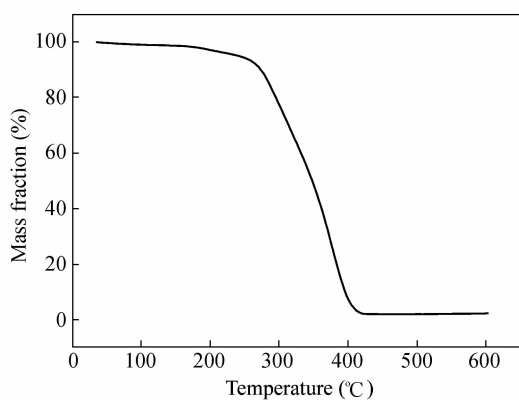


Fig. 5 TG curves of P(MMA-PEGMEMA)

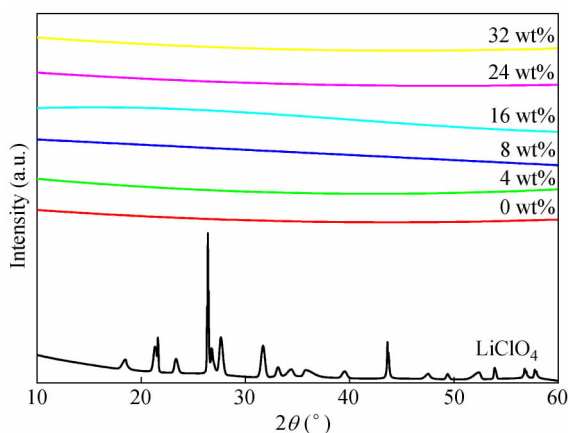


Fig. 6 XRD patterns of solid polymer electrolytes

全消失,说明 LiClO_4 与 PEO 相互作用,促进了 LiClO_4 溶解在聚合物中,与 Rahman^[21] 等的研究结果一致. 此外,没有添加 LiClO_4 的新型梳状聚合物的 XRD 谱图也没有表现出结晶峰,说明新型梳状聚合物主要以无定型存在,与 DSC 的结果一致.

2.4 聚合物电解质的 SEM 分析

图 7(a) 为新型梳状聚合物的断裂面 SEM 图,可以看出梳状聚合物表面较为粗糙,凹凸不平;图 7(b)、(c) 显示高氯酸锂均匀地分散在聚合物中,聚合物电解质的表面变光滑和平整,光滑的表面会降低界面电阻,有利于锂离子的迁移. 但是图 7(d)、(e)、(f) 看出聚合物电解质的表面又变得不平整,这是因为 LiClO_4 含量多, LiClO_4 会发生聚集作用,使得聚合物电解质平面由光滑变得粗糙,这与 Noor 等^[22] 的研究结果是一致的.

2.5 聚合物电解质的 FTIR 分析

SPE-X 表示梳状聚合物掺杂质量分数为 X 的高氯酸锂形成全固态聚合物电解质.

图 8 表示的是不同锂盐含量的聚合物电解质在 $1300 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 红外光谱图,从图 8 中可以知道,随着高氯酸锂含量的增加,聚合物中的一COC—的伸缩振动峰的峰宽不断变宽,峰顶位置发生移动,从 1107.94 cm^{-1} 红移到

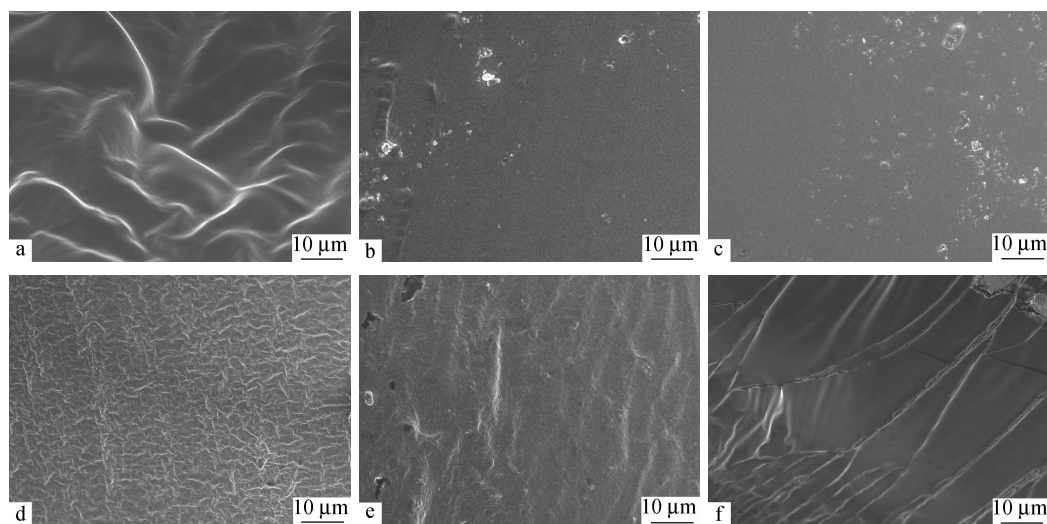


Fig. 7 SEM micrographs of (a) pure polymer, (b) SPE-4%, (c) SPE-8%, (d) SPE-16%, (e) SPE-24% and (f) SPE-32%

1093.86 cm^{-1} ,说明聚合物醚键的氧原子与锂离子之间存在配位络合作用. 1150 、 1100 和 1050 cm^{-1} 这 3 处是—COC—结晶的特征裂解三重峰^[23],但是所有测试样品在 1050 cm^{-1} 处没有出

现特征峰,说明聚合物的结晶受到抑制,并且随着高氯酸锂含量增加, 1150 cm^{-1} 处的特征峰峰宽变宽,链段结晶抑制增强.

图 9 是新型聚合物强极性基团羰基的红外光

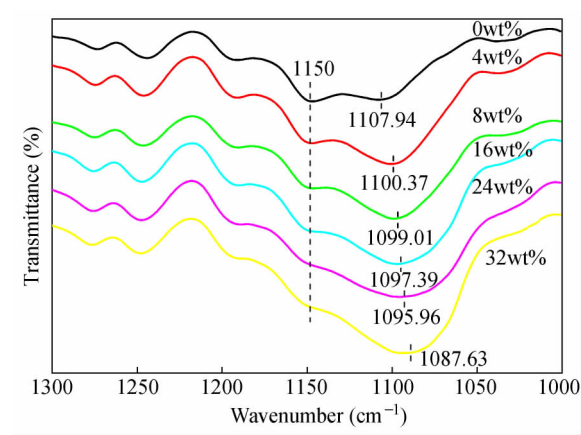


Fig. 8 FTIR spectra of polymer electrolytes in the C—O—C stretching vibration region

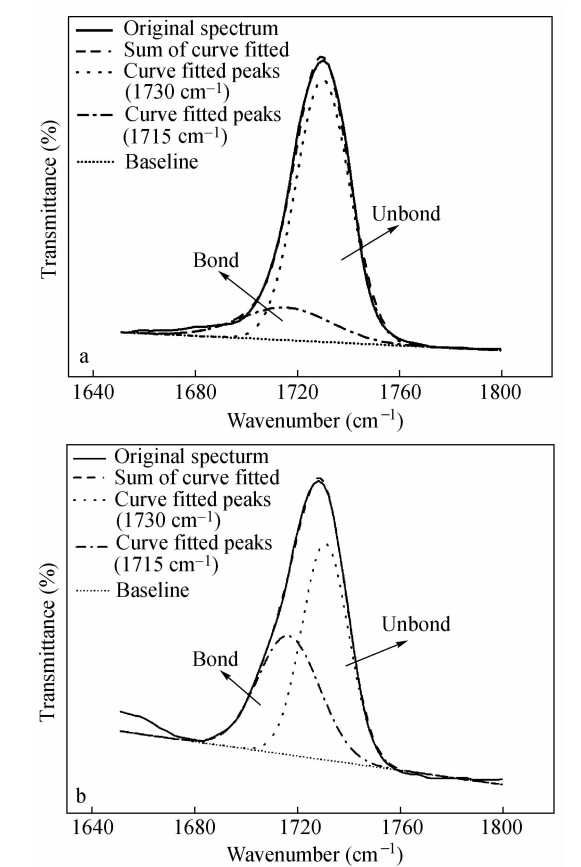


Fig. 9 Curve-fitted FTIR spectra of polymer electrolytes in the carboxyl vibration region: (a) SPE-4% and (b) SPE-32%

谱图所对应的分峰图。从图 9 和表 1 中可以看出,加入高氯酸锂,羧基的伸缩振动峰在 1715 cm^{-1} 出现肩峰,说明羧基与锂离子形成络合作用;并且随着高氯酸锂含量增加,络合的羧基的含量增加,说明羧基与锂离子作用力越大,表明聚合物中的强极性基团与高氯酸锂存在相互作用力,

促进高氯酸锂在新型聚合物基体中的解离。Zhou 等^[24]的研究结果证实强极性基团与锂盐的相互作用有利于锂盐的解离。

Table 1 Curve-fitted result of FTIR spectra of polymer electrolytes in the carboxyl vibration region

Sample	1715 cm^{-1}	1730 cm^{-1}
	(bond)	(unbond)
P(MMA-PEGMEMA)	0	100%
SPE-4%	17.2%	82.8%
SPE-8%	17.8%	82.2%
SPE-16%	23.1%	76.9%
SPE-24%	24.3%	75.7%
SPE-32%	43.3%	56.7%

为了进一步了解强极性基团与锂盐的相互作用对锂盐存在状态的影响,图 10 为 ClO_4^- 在 650 ~ 600 cm^{-1} 区间的红外谱图及其分峰拟合谱图。 ClO_4^- 的红外光谱图中出现两部分,625 cm^{-1} 左右对应的是 ClO_4^- 自由阴离子,而在 635 cm^{-1} 左右对应的是 $\text{Li}^+ \text{ClO}_4^-$ 离子对。图 10 表示不同聚合物电解质中 ClO_4^- 红外光谱图所对应的分峰图,其反映在不同锂盐浓度下锂盐在聚合物电解质中的存在状态。从图 10 可以知道,当高氯酸锂的浓度低于 4 wt% 时,聚合物电解质中的高氯酸锂基本上完全解离,形成自由移动的锂离子和高氯酸根。当高氯酸锂的浓度达到 8 wt% 时,电解质红外光谱图在 635 cm^{-1} 附近出现了明显的肩峰,表明高氯酸根开始缔合,形成离子对,此时自由 ClO_4^- 含量为 89.12%;随着锂盐含量的增加,自由 ClO_4^- 含量出现了明显的下降,在锂盐含量为 24 wt% 时,自由 ClO_4^- 含量为 78.21%;而锂盐含量增加到 32 wt% 时,自由 ClO_4^- 含量下降至 71.47%,这表明了锂盐含量越高,解离的自由 ClO_4^- 越倾向于形成离子对。

2.6 离子电导率测定

聚合物电解质的离子电导率是通过交流阻抗法测得电解质的本体电阻,根据离子电导率公式求出。图 11 是在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下测定高氯酸锂浓度对聚合物电解质离子电导率的影响。可以看出,当 LiClO_4 的浓度低于 16 wt%,随着 LiClO_4 的含量增加,聚合物电解质的离子电导率不断升高,这是因为 LiClO_4 含量增加,自由移动的锂离子的数量增加,聚合物电解质的离子电导率提高,在锂盐含量为 16 wt% 时聚合物电解质的离子电导率达到最大值,为 $4.81 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$,离子电导率明显高

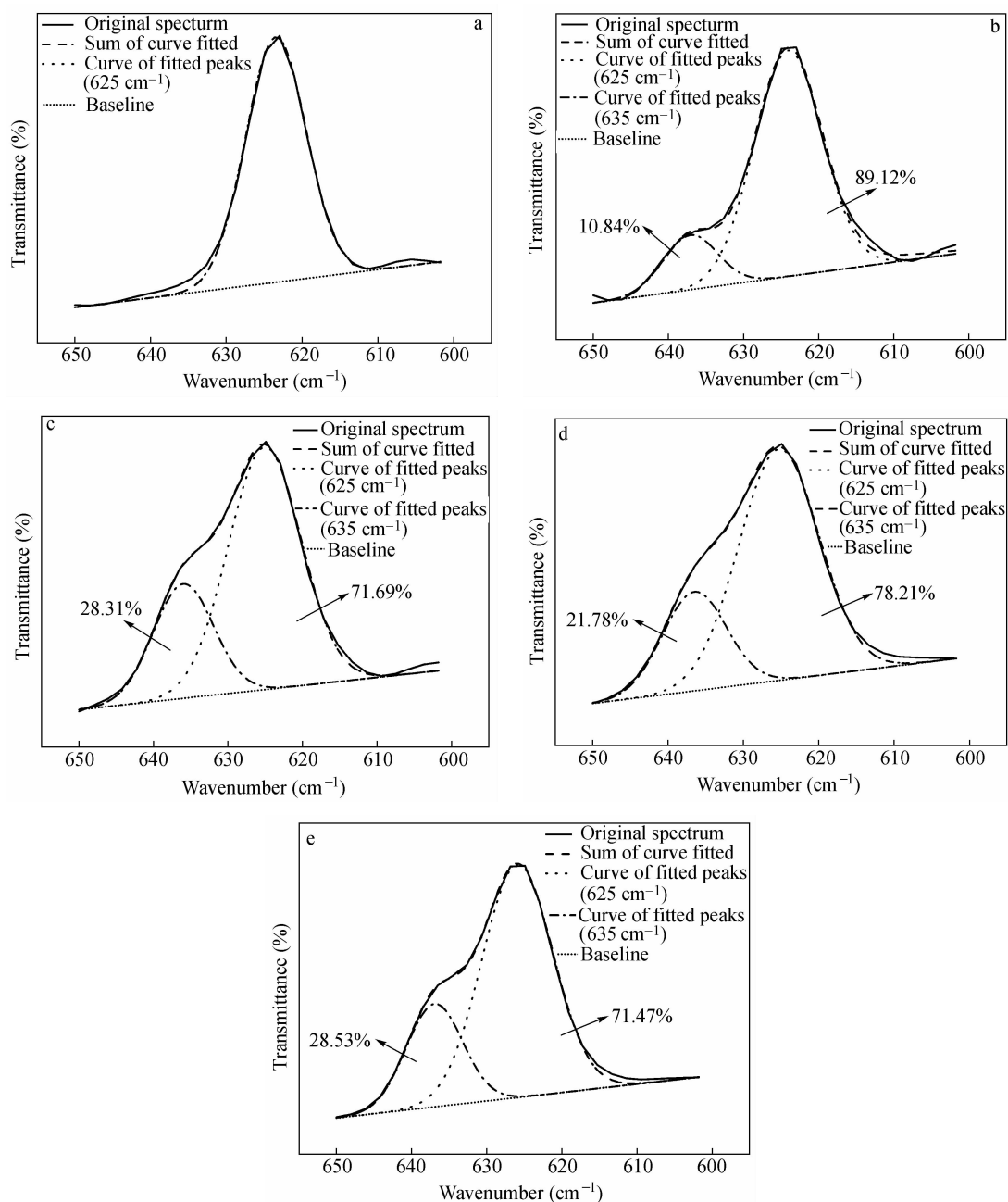


Fig. 10 Curve-fitted FTIR spectra of polymer electrolytes in the ClO_4^- special region: (a) SPE-4%, (b) SPE-8%, (c) SPE-16%, (d) SPE-24% and (e) SPE-32%

于很多类似聚甲基丙烯酸酯体系的离子电导率^[25, 26]。当 LiClO_4 质量分数超过 16 wt% 时, 聚合物电解质的离子电导率出现了下降趋势。通过图 10 的红外光谱可以知道, LiClO_4 含量增大, 锂盐容易发生缔合作用, 形成离子聚集体。离子聚集体的形成, 能够降低自由移动的高氯酸根离子的数目, 阻碍阴离子的迁移; 同时图 8 中醚基和图 9 中羰基的伸缩振动峰随着 LiClO_4 含量增大出现了明显的红移现象, 表明了锂离子与两者之间的络合作用更强, 不利于锂离子的迁移。在锂盐含

量低于 16 wt% 时, 虽然出现了自由 ClO_4^- 缔合的现象, 但是迁移离子的总数是增加的, 因此离子电导率是提高了; 而当锂盐含量超过 16 wt% 时, 自由 ClO_4^- 缔合的作用加剧, 并且锂离子与醚基和羰基的络合作用更强, 不利于锂离子的迁移, 双重因素的共同作用导致聚合物电解质离子电导率下降。

2.7 温度对聚合物电解质离子电导率的影响

聚合物电解质的导电主要是依靠分子链段运

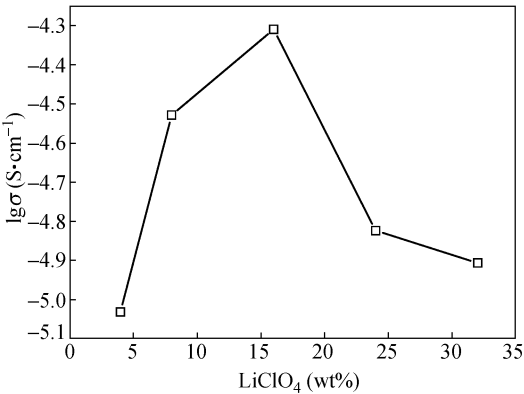


Fig. 11 Effect of LiClO₄ concentration on conductivity of SPE at 30 °C

动和聚合物-锂离子的“络合-解离”作用实现. 升高温度能够提高聚合物分子链段运动性,增大导电载流子数,有效提高电导率. 因此,温度对聚合物电解质离子电导率的影响很大.

常用来描述聚合物电解质离子电导率与温度关系的理论主要为 Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) 理论^[27]. VTF 方程表述如下:

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

式中,σ 表示聚合物电解质的离子电导率,A 为指前因子,E_a 为活化能,T 为测试温度,T₀是与聚合物玻璃化转变温度相关的参数,在本文中,T₀取聚合物玻璃化转变温度 T_g.

从图 12 可以看出,随着温度升高,聚合物电解质的离子电导率均会升高,因为温度升高,分子链的运动能力增强,同时升高温度会促进高氯酸锂解离,增大锂离子的运动性,有利于促进锂离子的定向迁移. SPE-16% 在 80 °C 下离子电导率达到 6.08 × 10⁻⁴ S/cm,离子电导率达到最大值,远远大于相关报道的聚甲基丙烯酸酯体系导电性能^[28].

以 lg(σ × T^{1/2}) 对 1000/(T - T_g) 作图进行线性拟合,拟合结果如表 2 所示,所有线性拟合的相关系数绝对值大于 0.95,线性关系良好,说明聚合物电解质离子电导率与温度的关系服从 VTF 理论,离子电导率与温度的关系服从 VTF 方程,进一步证实聚合物电解质的离子电导率受聚合物分子链段运动性影响,说明离子迁移与聚合物链段的弛豫有关,支持了非晶态中离子导电依赖于聚合物链段运动、降低与 T_g有关的 T₀值有利于提高离子电导率的观点.

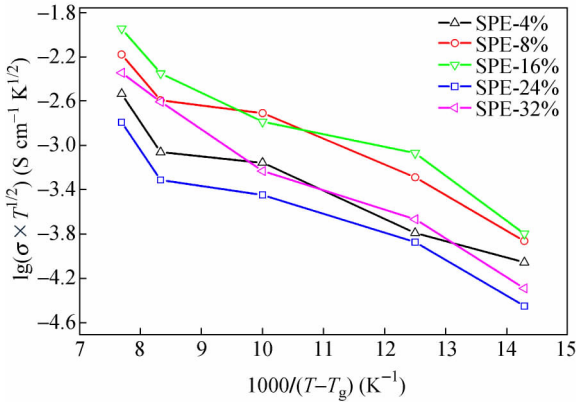


Fig. 12 VTF plots of temperature dependences of the ionic conductivities of polymer electrolytes

Table 2 Linear fitting results of polymer electrolytes

Solid polymer electrolytes	Pearson's rank correlation coefficient
SPE-4%	-0.97061
SPE-8%	-0.98207
SPE-16%	-0.97564
SPE-24%	-0.96925
SPE-32%	-0.99127

3 结论

(1)采用 MMA 与 PEGMEMA 共聚合成了一种新型梳状聚合物 P(MMA-PEGMEMA),通过红外光谱和核磁共振证实了该聚合物的分子结构. 该聚合物 5% 热失重温度为 250 °C,玻璃化转变温度为 -50 °C,表明了该聚合物具有良好热稳定性和分子链柔顺性. XRD 和 DSC 结果表明该聚合物主要以无定型存在.

(2)在梳状 P(MMA-PEGMEMA)中添加高氯酸锂之后,聚合物电解质主要是以无定型存在; SEM 和 FTIR 结果表明,当锂盐含量低于 16 wt% 时,高氯酸锂主要以游离状态存在,离子对较少,聚合物电解质的断裂面表面光滑;当锂盐含量超过 16 wt% 后,高氯酸锂发生聚集作用,离子对增多,聚合物电解质的断裂面变得粗糙.

(3)锂盐含量为 16 wt% 的聚合物电解质在 30 °C 离子电导率达到最大值,即 4.81 × 10⁻⁵ S/cm,在 80 °C 离子电导率达 6.08 × 10⁻⁴ S/cm; 锂盐含量超过 16 wt% 后,聚合物电解质离子电导率下降,与 SEM 和 FTIR 结果中 Li⁺ ClO₄⁻ 离子对增多的结果一致. 所有聚合物电解质的离子电导率与温度关系符合 VTF 方程.

REFERENCES

- 1 Fenton D E, Parker J M, Wright P V. *Polymer*, 1973, 14: 589 ~ 591
- 2 Zheng Honghe(郑洪河). *Lithium-ion Battery Electrolyte(锂离子电池电解质)*. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2007: 148 ~ 149
- 3 Zheng Jinyan(郑金燕), Zhang Yi(张益), Wang Yuechuan(王跃川). *New Chemical Materials(化工新型材料)*, 2007, 4(35): 49 ~ 51
- 4 Meziane R, Bonnet J P, Courtya M, Djellabb K, Arma M. *Electrochimica Acta*, 2011, 57: 14 ~ 19
- 5 Ji JY, Li B, Zhong W H. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 13637 ~ 13643
- 6 Laurent J G, Khaldi A, Maziz A, Cedric P, Giao T M, Aubert P H, Vidal F, Chevrot C, Teysie D. *Macromolecules*, 2011, 44: 9683 ~ 9691
- 7 Suait M S, Ahmad A, Rahman M Y. *Ionics*, 2009, 15: 497 ~ 500
- 8 Lee J Y, Lee Y M, Bhaskar B, Nho Y C, Park J K. *J Solid State Electrochem*, 2010, 14: 1445 ~ 1449
- 9 Croce F, Appetecchi G B, Persi L, Scrosati B. *Nature*, 1998, 394(30): 456 ~ 458
- 10 Liao Y H, Zhou D Y, Rao M M, Li W S, Cai Z P, Liang Y, Tan C T. *J Power Sources*, 2009, 189: 139 ~ 144
- 11 Ding Y H, Zhang P, Long Z L, Jiang Y, Xu F, Di W. *J Power Sources*, 2009, 329: 56 ~ 59
- 12 Chew K W, Tan K W. *International J Electrochem Sci*, 2011, 6: 5792 ~ 5801
- 13 Ramesh S, Lu S C. *J Power Sources*, 2008, 185: 1439 ~ 1443
- 14 Li W L, Yuan M Y, Yang M J. *Eur Polym J*, 2006, 42: 1396 ~ 1402
- 15 Chiu C Y, Yen Y J, Kuo S W, Chen H W, Chang F C. *Polymer*, 2007, 48: 1329 ~ 1342
- 16 Anne-valerie G, Philip P, Donald R, Anne M. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(6): A537 ~ A543
- 17 Liang Y H, Wang C C, Chen C Y. *J Power Sources*, 2008, 176: 340 ~ 346
- 18 Liu Y, Lee Y J, Hong L. *Solid State Ionics*, 2002, 150: 317 ~ 326
- 19 Li Q, Lin Y Q, Wang F S. *Solid State Ionics*, 1998, 109: 145 ~ 150
- 20 Hou W H, Chen C Y. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 2105 ~ 2112
- 21 Rahman M Y A, Ahmad A, Lee T K, Farina Y, Dahlan M. *J Appl Polym Sci*, 2012, 124: 2227 ~ 2233
- 22 Noor S A M, Ahmad A, Talib I A, Rahman M Y A. *Ionics*, 2010, 16: 161 ~ 170
- 23 Zhang L, Chaloux B L, Tomonori S, Hickner M A, Lutkenhaus J L. *Macromolecules*, 2011, 44: 9723 ~ 9730
- 24 Zhuo S H, Kim D. *Polym Adv Technol*, 2010, 21: 797 ~ 801
- 25 Mitsuru H, Fujino Y L, Koumoto T H, Ryoussuke L, Satsuki E. *Electrochimica Acta*, 2005, 50: 3832 ~ 3837
- 26 Rajendran S, Kannan R, Mahendran O. *J Power Sources*, 2001, 96: 406 ~ 410
- 27 Wang F M, Wan C C, Wang Y Y. *J Appl Electrochem*, 2009, 39: 253 ~ 260
- 28 Kim D G, Sohn H S, Kim S K, Lee A, Lee J C. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, 50: 3618 ~ 3627

Synthesis and Conduction Mechanism of Comb-like Polymethacrylate Solid Polymer Electrolytes

Wei-xin Luo, Yu-ping Liu, Shu-yan Yang, Zhi-meng Liu *

(¹Guangdong Universities Engineering Research Center for Chemical Industry Cleaner Production ,

Dongguan University of Technology, Dongguan 532808)

(²School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract A novel comb-like polymer was synthesized by solution polymerization with methyl methacrylate and poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate as monomers, and the conductive properties of solid polymer electrolytes incorporated with LiClO_4 were investigated thoroughly. The characteristic comb-like structure of polymer was confirmed by FTIR and $^1\text{H-NMR}$. The solid polymer electrolytes based on the comb-like polymer were found to be almost amorphous at room temperature, which was verified by DSC and XRD measurements. SEM and FTIR results revealed that, at the salt content less than 16 wt%, the salt could dissolve in the polymer matrix well and anions mainly presented in the polymer matrix in terms of free ions. When the salt content was more than 16 wt%, the content of ion pairs increased significantly, indicating the bad solubility of salt in the polymer matrix. The ionic conductivity of the electrolytes was up to $4.81 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ at 30°C with the addition of 16 wt% LiClO_4 . Increasing the content of salt would lead to a dramatic decrease in the ionic conductivity of the polymer electrolytes, which could be attributed to the negative effect of large number of ionic pairs.

Keywords Comb-like solid polymer electrolytes, Ionic conductivity, Methyl methacrylate, Conduction mechanism

* Corresponding author: Zhi-meng Liu, E-mail: liuzm@dgut.edu.cn