

梳形聚醚全固态聚合物电解质的电导率研究

叶霖¹, 高鹏¹, 冯增国^{*1}, 吴锋^{2,3}, 陈实^{2,3}, 王国庆^{2,3}

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081; 2. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081;
3. 国家高技术绿色材料发展中心, 北京 100081)

摘要: 应用阳离子开环聚合反应合成含二缩三乙二醇单甲醚侧链的梳形聚醚 POE, 并与高氯酸锂复配制成聚合物电解质. 交流阻抗测试表明, 当 POE 电解质内的氧锂比 (O/Li) 为 20 时, 其电导率最高, 室温下为 $10^{-4.43}$ S/cm, 80 时则达到 $10^{-3.44}$ S/cm. 用 DSC 和 XPS 分别表征了链段运动能力和锂盐在 POE 中的溶解状态对电导率的影响.

关键词: 氧杂环丁烷单体; 梳形聚醚; 聚合物电解质; 电导率

中图分类号: O 631.1

文献标识码: A

从上世纪 70 年代 Wright 和 Amand 发现聚氧化乙烯 (PEO) - 碱金属盐的离子导电性并提出聚合物电解质的概念以来^[1], 用聚合物电解质代替液体电解质应用于锂离子电池便成为众多科学工作者的研究热点^[2]. 聚醚因其结构单元的醚氧原子具有较强的给电子能力, 较强的链段运动能力和较好的电化学稳定性而受到人们青睐. 围绕这一体系, Miwa^[3], Hvistled^[4], Pasini^[5], Jannasch^[6], Nishimoto^[7], Takahito^[8] 等分别合成了一系列的支化、超支化、梳状以及共聚的聚醚聚合物电解质, 其中室温电导率最高达 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ S/cm, 已接近了实用目标 (10^{-3} S/cm).

本文应用阳离子开环聚合反应由 3 羟甲基-3'-甲基氧杂环丁烷单体合成了一种含二缩三乙二醇单甲醚侧链的梳形聚醚 POE, 然后与高氯酸锂复配制成聚合物电解质, 应用交流阻抗谱测定了其含不同锂盐浓度的电导率. 通过 DSC、XPS 等测试手段研究锂离子浓度对这类聚合物链段运动能力的影响, 锂离子在聚合物中的溶解状态等. 希望能够为设计、合成及表征具有更高离子电导率的聚合物电解质提供一定依据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

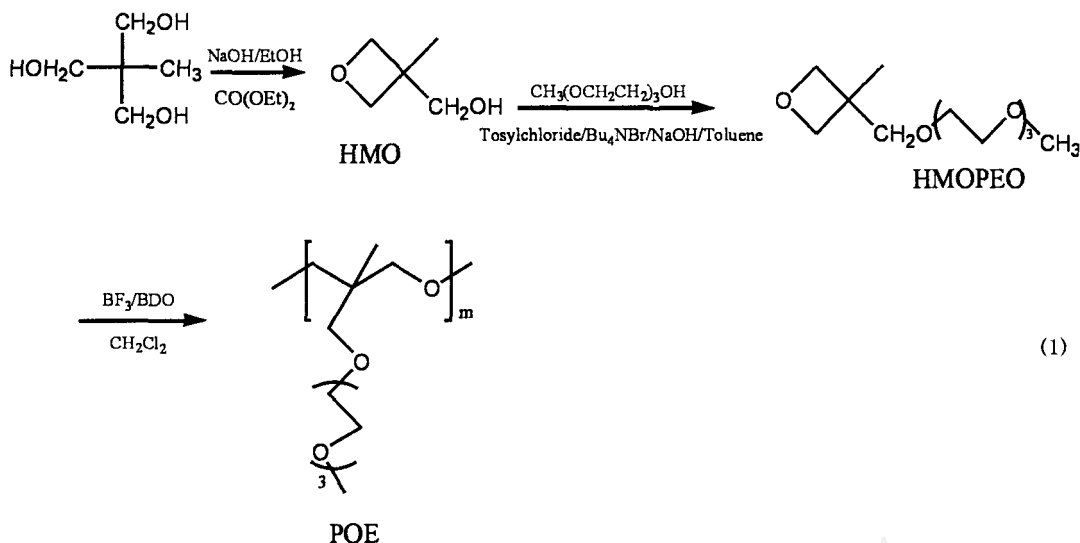
三羟甲基乙醇和二缩三乙二醇单甲醚为 Fluka

产品; 碳酸二乙酯、乙二醇、BF₃·乙醚、四丁基溴化铵为中国医药集团上海化学试剂公司生产. 二氯甲烷 (北京化工厂), 分析纯, 使用前用 CaH₂ 重新蒸馏纯化.

红外测试使用 Shimadzu IR Prestige-21 红外光谱仪; ¹H NMR 由 Bruker ARX 400 核磁仪测定, 以 CDCl₃ 作溶剂, 四甲基硅烷为内标; 元素分析使用 Vario EL 元素分析仪; DSC 测试使用 Netzsch 的 PC-200 热分析仪, N₂ 保护, 先升温后淬冷消除热历史, 正常测试升温速率 10 °C/min. XPS 数据采集使用 (PERKIN-ELMER Physics Electronics) PHI 5300 谱仪, MgK 靶 ($h\nu = 1253.6$ eV), 功率为 250 W (12.5 kV × 20 mA), 以固定通能 (FA T-Fixed Analyzer Transmission) 模式工作: 全扫描 81.95 eV, 窄扫描 35.75 eV, 步长分别为 0.10 eV 和 0.05 eV, 本底真空优于 10^{-7} Pa (10^{-9} Torr). 电导率测试使用电化学工作站 (CHI 660A, 上海辰华), 从 30 至 80 °C, 每 5 °C 测试一次. GPC 使用 Waters 2414 凝胶渗透色谱仪, 以聚苯乙烯作标样, 四氢呋喃为流动相, 测量温度为 35 °C.

1.2 POE 聚合物的合成

POE 合成路线如下:



1) 3-羟甲基-3'-甲基氧杂环丁烷 (HMO)合成

将 120 g 三羟甲基乙烷, 118 g 碳酸二乙酯和 5 mL KOH 的乙醇溶液 (0.2 g/mL) 放入圆底烧瓶, 于氮气保护下 110 °C 回流 1 h 常压蒸馏除去乙醇, 再减压蒸馏, 油浴加热至 275 °C, 收集 120 ~ 140 °C 馏分, 反复蒸馏两次得到 51.60 g 无色液体—HMO, 得率为 51%. FTIR/cm⁻¹: 3 404 (O—H), 1 047 (C—O), 969 (环上 C—O—C); ¹H NMR/10⁻⁶: 1.233 (3H, CH₃), 3.144 (1H, OH), 3.603 (2H, CH₂—O), 4.315 ~ 4.473 (4H, 环上 CH₂).

2) 3-[甲氧基(三乙氧基)]甲基-3'-甲基氧杂环丁烷 (HMOPEO)合成

将 30.67 g 35% 的 NaOH 的水溶液缓慢加入到对甲苯磺酰氯 (24.30 g, 0.172 mol) 和四丁基溴化铵 (2.80 g, 0.0086 mol) 的甲苯 (100 mL) 溶液中. 再于 10 °C 下, 1 h 内逐滴加入 25.80 g (0.157 mol) 的二缩三乙二醇单甲醚, 室温反应 4 h 然后将 16.01 g (0.157 mol) HMO 缓慢加入反应体系, 并于 1 h 之内加入 9.26 g NaOH 颗粒. 60 °C 下反应 1 h, 回流 4 h, 结束反应. 添加 100 mL 水溶解 NaCl, 用 100 mL 甲苯萃取反应物. 有机相用 50 mL 的水洗涤两次, 无水硫酸钠干燥. 旋转蒸发除去溶剂甲苯, 减压蒸馏两次, 油浴加热至 275 °C, 收集 140 ~ 165 °C 的馏分—HMOPEO, 得率为 21.4%. FTIR/cm⁻¹: 2 878 (CH₂), 1 112 (直链 C—O—C), 969 (环上 C—O—C); ¹H NMR/10⁻⁶: 1.314 (3H, CH₃), 3.381 (3H, CH₃O), 3.535 ~ 3.557 (2H, CH₂—OCH₃), 3.566 (2H, C—CH₂—O), 3.639 ~ 3.667

(10H, O—CH₂—CH₂, CH₂—CH₂—O—CH₃), 4.335 ~ 4.525 (4H, 环上 CH₂); 元素分析实测 (计算值) / %: C 57.83 (58.06), H 9.61 (9.68).

3) 聚 3-[甲氧基(三乙氧基)]甲基-3'-甲基氧杂环丁烷 (POE)的合成

在冰水浴和氮气保护下将 5 mL CH₂Cl₂ 放入干燥的圆底烧瓶, 用微量进样器加入 0.045 g (0.0005 mol) 丁二醇, 0.142 g (0.001 mol) BF₃·乙醚, 陈化 30 min 然后缓慢加入 2 g (0.015 mol) HMOPEO, 反应 6 h, 用甲醇终止反应. 然后加入正己烷作沉淀剂, 反复溶解沉淀 3 次, 得到无定形的聚合物—POE, 真空干燥. FTIR/cm⁻¹: 3 403 (OH), 2 902 (CH₂), 1 115 (直链 C—O—C); ¹H NMR/10⁻⁶: 0.902 (3H, CH₃), 3.185 (4H, 主链 CH₂), 3.294 (2H, C—CH₂—O), 3.383 (3H, CH₃O), 3.533 ~ 3.565 (4H, C—CH₂—O—CH₂, CH₂—OCH₃), 3.605 ~ 3.630 (2H, CH₂—CH₂—O—CH₃), 3.641 ~ 3.667 (6H, O—CH₂—CH₂—O); GPC: M_n = 3666, M_w/M_n = 1.60.

1.3 聚合物电解质的制备

取 4 g POE 溶解于 15 mL CH₂Cl₂ 中, 在氮气保护下加入 5 g 乙酸酐, 反应 5 h 加入正己烷作沉淀剂, 反复溶解沉淀 3 次, 得到封端的无定形聚合物, 真空干燥. 将该聚合物分别溶解于不同浓度的高氯酸锂的四氢呋喃溶液, 90 °C 下真空干燥至恒重. 即得到不同氧锂比的 POE 电解质.

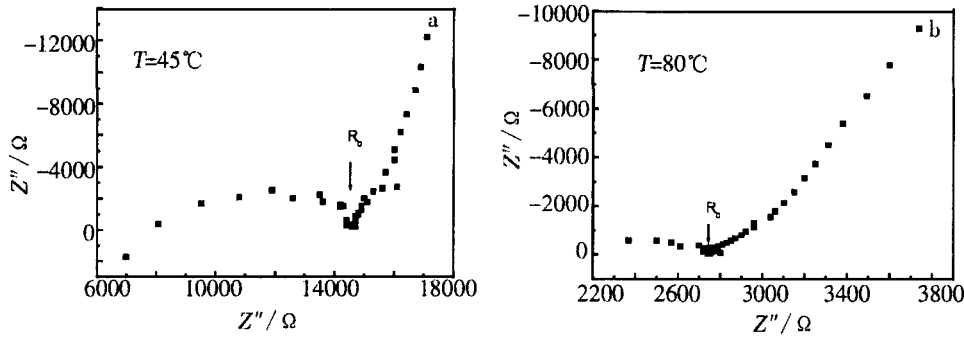


图 1 POE电解质的交流阻抗谱

Fig 1 AC impedance spectra of the POE electrolyte

2 结果与讨论

2.1 电导率的测试

高氯酸锂的阴阳离子半径都比较小 ($r_{Li^+} = 0.07\text{nm}$, $r_{ClO_4^-} = 0.144\text{nm}$), 易于迁移; 所以文中选用高氯酸锂与 POE 复配制取 POE 电解质^[9], 其电导率与体电阻存在如下关系^[10]:

$$\sigma = l / (R_b \times S) \quad (2)$$

式中, l 为电解质的厚度, S 为工作电极面积. 若使 $l/S = 1$, 则 $\sigma = l/R_b$. 图 1 示出氧锂比 (O/Li) 为 20 的 POE 电解质在 45 和 80 下的交流阻抗谱. 如图, 在较低的 45 下, 阻抗谱线在高频端呈现一个不规则的半圆, 圆弧与实轴的右交点即为电解质的体电阻 R_b , 其低频部分为一直线, 这是由扩散阻抗而引起的; 而在较高的 80 下, 由于电导率的提高使高频端的半圆变小并移向更高频段, 而低频端的直线与实轴的交点同为体电阻.

图 2 是不同高氯酸锂浓度的 POE 电解质电导率随温度的变化曲线. 图中样品 POE 示明的数字即代表该聚合物电解质中的氧锂比 (包括主侧链上全部氧原子和锂离子的摩尔比). 如图可见, 在氧锂比从 40 到 5 的变化范围内, 聚合物电解质的电导率呈先上升而后下降的趋势, 其中电导率达到最高的氧锂比最佳值是 20, POE20 的室温电导率为 $10^{-4.43}\text{S/cm}$, 80 下则达 $10^{-3.44}\text{S/cm}$. 一般而言, 决定聚合物电导率优劣的主要有两个关键因素, 即聚合物中有效的载流子数 (自由锂离子) 和聚合物链段的运动能力. 但这两个影响因素是相互矛盾的, 对 POE 电解质, 一方面锂盐的加入会提高有效载流子数目, 但另一方面却同时降低了链段的运动能力, 因此自然存在一个最佳的锂盐添加量配

比值.

关于聚合物电解质的电导率 (σ) 与温度之间的关系, 若简单以 $\lg \sigma \sim 1/T$ 作图 (即所谓的 Arrhenius 方程), 得到的往往是一条向上凸的曲线^[9,11], 其结果即如图 2 所见. 但若应用 VTF 方程便可更好地描述电导率随温度变化的直线关系^[9,11-12].

$$\sigma = A \times T^{-0.5} \times \exp[-E_a / (T - T_0)] \quad (3)$$

式中, A 为指前因子, E_a 为活化能, T 为测量温度, 常数 T_0 与玻璃化温度有关, 本文取实测的玻璃化温度 T_g 作 T_0 ^[9,13]. 式 3 可以改写为:

$$\ln(\sigma \times T^{0.5}) = \ln A - E_a / (T - T_g) \quad (4)$$

对 POE 20, 以 $\ln(\sigma \times T^{0.5}) \sim 1/(T - T_g)$ 图, 即得如图 3 所示直线, 其斜率的值就是活化能 E_a , 线性相关系数达到 0.996, 其它锂盐浓度的 POE 电解质的 VTF 方程相关数据见表 1. VTF 方程之所以能够较好地表征离子电导率与温度的关系, 原因即在引入了玻璃化温度这个参数. 玻璃化温度是表征聚合物链段运

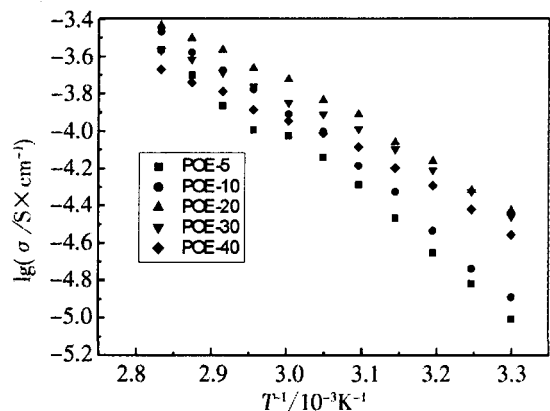


图 2 POE 电解质的电导率随温度变化曲线

Fig 2 Variation of the POE conductivity with temperature

动力能力的重要参数,与聚合物的结构有关.式 3 指明了要寻求更高离子电导率的聚合物电解质,首先就要设计出具有更低玻璃化温度的新结构聚合物.

2 2 聚合物电解质链段运动能力的表征—DSC热分析

聚合物的运动能力也可以用玻璃化温度来表征,玻璃化温度越低聚合物链段的运动性能越好.

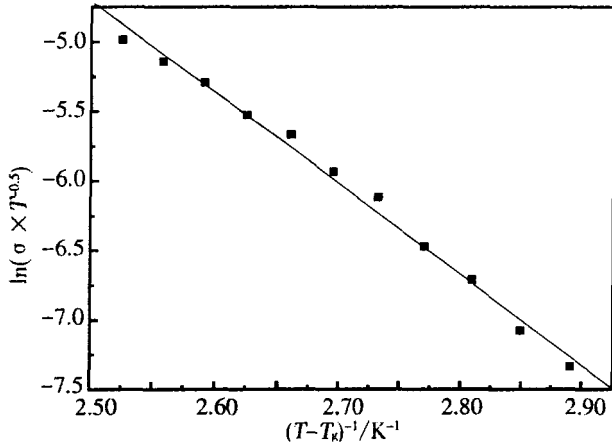


图 3 聚合物电解质 POE 20 的 VTF 方程曲线

Fig 3 VTF plot of the POE20

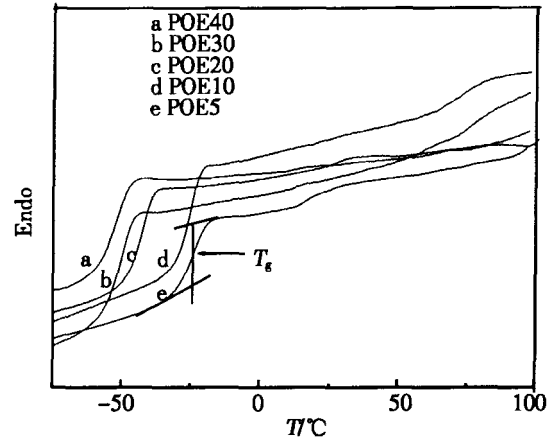


图 4 聚合物电解 (POE) 质的 DSC 曲线

Fig 4 DSC thermograms of the polymer electrolyte (POE)

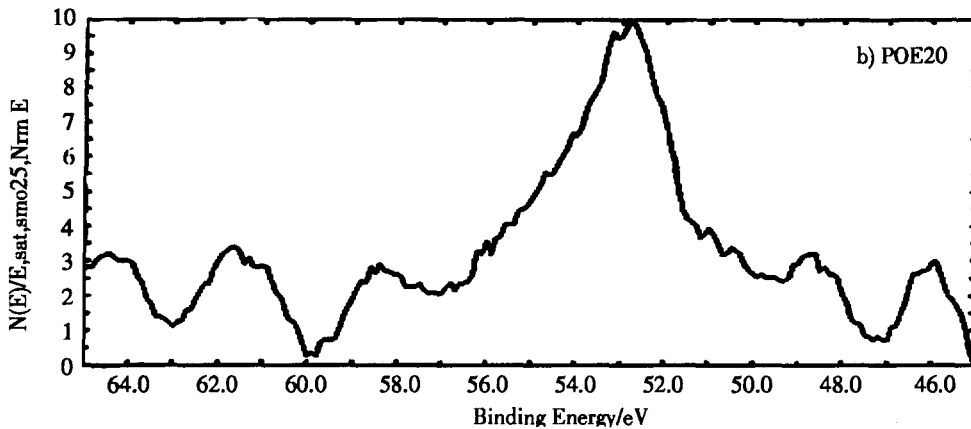
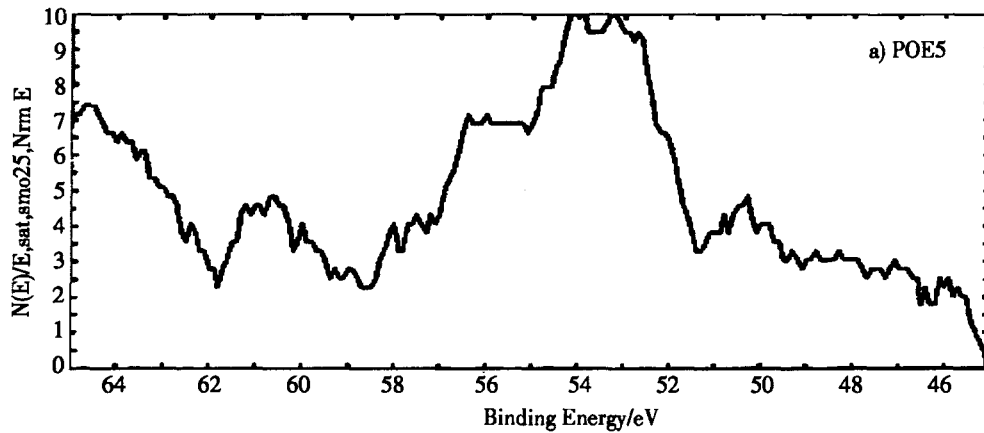


图 5 聚合物电解质 (POE) 的 XPS 谱图

Fig 5 XPS spectra of the polymer electrolyte (POE)

图 4 示出 POE 电解质的 DSC 曲线, 而由 DSC 曲线测定的各 POE 的玻璃化温度 (T_g) 同时列于表 1. 可以看出, 锂盐添加的越多, 玻璃化温度越高, 链段的运动能力越差. 这是因为加入的锂盐和聚合物主侧链上的醚氧原子都有一定的配位作用, 从而降低了链段的运动能力. 因此, 从链段运动能力这一角度看, 较少的锂盐添加量有利于电导率的提高.

表 1 聚合物电解质的 VTF 方程参数及玻璃化温度

Tab 1 The VTF parameters and glass transition temperature of polymer electrolyte

Sample name	O Li	$E_a /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Correlation coefficient	$T_g /$
POE 5	5 1	8 125	0.995	- 24.5
POE 10	10 1	8 435	0.996	- 25.9
POE 20	20 1	6 536	0.996	- 43.0
POE 30	30 1	6 052	0.996	- 51.2
POE 40	40 1	5.935	0.995	- 52.4

2.3 聚合物电解质有效载流子数目的表征—XPS 分析

在 POE 电解质中, 自由锂离子与聚合物主侧链上的醚氧原子存在一定的络合作用, 而未完全解离的锂离子则以离子键形式和 ClO_4^- 结合. 因此, 只有完全解离的“自由”锂离子才能作为载流子起到导电的作用. 图 5 是 POE 5 和 POE 30 的 XPS 谱图, 从图 5a 可看出, POE 5 谱线明显存在两个峰, 其结合能各为 56.1 eV 和 53.6 eV, 分别表征未完全解离的锂离子和自由态的锂离子, 而在图 5b 中, POE 30 的谱线则只出现结合能为 52.8 eV 表征自由态锂离子的峰. XPS 实验同时表明, 对 POE 电解质, 氧锂比为 20 是比较合适的锂盐浓度, 在这个浓度下溶解于 POE 内的锂盐基本上可完全解离, 这一结论与 2.1 节电导率测试结果也相吻合.

3 结 论

交流阻抗测定 POE 系列的电导率, 最高者为 POE 20, 室温下 $\sigma = 10^{-4.43} \text{ S/cm}$, 80 °C 时则达 $10^{-3.44} \text{ S/cm}$. DSC 表明该聚合物电解质链段的运动能力随着锂盐浓度的增加而下降, XPS 测试证实, 在高浓度下会出现对导电不起作用未完全解离的锂离子.

参考文献 (References):

- [1] Fenton D E, Park J M, Wright P V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide) [J]. *Polymer*, 1973, 14: 589 ~ 589.
- [2] REN Tian-Bin, Huang Xiao-Bin, ZHAO Xi-An, et al. Studies on the ion states and ion transport mechanism of solid polymer electrolyte [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2003, 3: 362.
- [3] Miwa Y, Tsutsumi H, Oishi T. Novel polymer electrolytes based on mono- and bis-oxirane monomers with oligo(ethylene oxide) units [J]. *Electrochemistry*, 2002, 70(4): 264.
- [4] Jankova K, Jannasch P, Hvilsted S. Ion conducting solid polymer electrolytes based on polypentafluorostyrene-b-polyether-b-polypentafluorostyrene prepared by atom transfer radical polymerization [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14(19): 2902.
- [5] Blazquez E, Mustarelli P, Pasini D, et al. Thermal and conductivity properties of poly(ethylene glycol)-based copolymers [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14(16): 2524.
- [6] Jannasch P. Ion conducting electrolytes based on aggregating comblike poly(propylene oxide) [J]. *Polymer*, 2001, 42: 8 629 ~ 8 635.
- [7] Itoh T, Ikeda M, Hirata N. Ionic conductivity of the hyperbranched polymer-lithium metal salt systems [J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81 82: 824 ~ 829.
- [8] Nishimoto A, Watanabe M, Ikeda Y, et al. High ionic conductivity of new polymer electrolytes based on high molecular weight polyether comb polymers [J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43, (10 ~ 11): 1 177 ~ 1 184.
- [9] QILi, L N Yun-Qin, Jing Xia-Bin, et al. Ionic conductivity of novel comblike polymer electrolyte [J]. *Chemical Research and Application*, 1998, 10(4): 356.
- [10] DU Hong-Yan, CHENG Hu, YANG Yong. Study on electrochemical properties of PEO₂ based composite polymer electrolytes [J]. *Electrochemistry*, 2004, 10(4): 215 ~ 221.
- [11] GU Ning-Yu, QIAN Xin-Ming, ZHAO Feng, et al. Conductive behavior and ionic conductivity of composite polymer electrolytes [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2002, 30(1): 1 ~ 5.
- [12] FANG Bin, WANG Xin-Ling, TANG Xiao-Zheng. The application and rectification of free volume theory in ionic conductivity of Poly(ethylene oxide)-Urethane salt complex [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2003, 19(1): 199 ~ 204.
- [13] ZHAO Feng, QIAN Xin-Ming, WANG Er-Kang, et al. Advances in ionic conductive polymer electrolytes [J]. *Progress in Chemistry*, 2002, 14(5): 374 ~ 383.

Conductivity of Comb Polyether Pure Solid Polymer Electrolyte

YE Lin¹, GAO Peng¹, FENG Zeng-guo^{*1}, WU Feng^{2,3}, CHEN Shi^{2,3}, WANG Guo-qing^{2,3}

(1 School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China,

2 School of Chemical Engineering & Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China,

3 Laboratory of National Development Center of Hi-Tech Green Materials, Beijing 100081, China)

Abstract: A comb polymer was synthesized through cationic ring-opening polymerization starting from a monomer 3-hydroxymethyl-3-methyl-oxetane. The ion conductivity was measured by CHI660A electrochemical station under various lithium salt concentrations and various temperatures. The highest ion conductivity was recorded to be $10^{-4.43}$ S/cm at room temperature and $10^{-3.44}$ S/cm at 80 °C. DSC results showed that the segment moves more difficultly with the increasing of lithium salts concentration. XPS found the existence of aggregating lithium ions in POE5 and POE10, and it suggested that POE20 had a suitable lithium concentration for polymer electrolyte.

Key words: Oxetane, Comb polyether, Polymer electrolyte, Ion conductivity