

影响聚合物离子导体电导率的一些因素

陈立泉 柳俊 王超英

(中国科学院物理研究所)

何元康 陈竹生

(北京大学化学系)

刘永平

(北京工业学院化学工程系)

1986年3月28日收到

提 要

本文研究了极性基团浓度、碱金属盐阳离子和阴离子尺寸对均聚物聚环氧氯丙烷 (PECH) 和共聚物聚环氧氯丙烷-聚环氧乙烷 (PECH-PEO) 电导率的影响。对锂盐络合物, 极性基团浓度增高, 电导率降低。钠盐络合物则正好相反, 极性基团浓度越高, 电导率越高。碱金属盐阳离子和阴离子尺寸对聚合物离子导体电导率都有明显影响。所研究的聚环氧氯丙烷与三种碱金属盐络合物 PECH-MI ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) 的电导率数据表明, 钠盐络合物的电导率最高, 锂盐和钾盐络合物的电导率较低。碱金属盐阴离子越大, PECH 络合物的电导率越低。此外, 还发现制膜条件对薄膜电导率有影响。本文对上述结果作了详细的分析讨论。

一、引 言

聚合物离子导体实际是聚合物与碱金属盐的络合物。由于它具有较高的离子电导率、可塑性强和容易制成大面积薄膜等优点, 是高能量密度蓄电池的理想电解质材料。对于这种聚合物电池, 西欧一些国家已完成实验室研究, 正向工业生产过渡。这一巨大进展促进了人们研究聚合物离子导体的更大兴趣。

离子电导率是表征固体电解质的重要宏观物理量。如何提高常温下的离子电导率是大家都非常关注的问题。因而研究影响聚合物离子导体电导率的因素就是十分迫切的任务。

有利于形成络合物的聚合物应具有高浓度的极性基团; 但是极性基团浓度对电导率

的影响却未见报道。因此, 本文选用具有极性侧基的聚环氧氯丙烷 ($\text{—CH}_2\text{—CH—O—}$)_n, 简称 PECH (以下称均聚物) 作为研究对象。为改变极性侧基浓度, 还让 PECH 与聚环氧乙烷共聚 ($\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH—O—}$)_n, 简称 PECH-PEO (以下称共聚

物)。

聚合物离子导体中,碱金属盐阳离子和阴离子都可能运动,离子的尺寸就必然是影响电导率的因素。为研究阳离子尺寸的影响,我们研究了 LiI, NaI 和 KI 三种碱金属盐分别与 PECH 形成的络合物。为研究阴离子影响,研究了 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, NaSCN 和 NaI 分别与 PECH 形成的络合物。

聚合物离子导体最终以薄膜形式应用,本文还研究了薄膜制备工艺对电性能的影响。

二、实 验

1. 原料制备和处理

溶剂 对二氯甲烷和丙酮,先将 5A 分子筛在 400°C 灼烧 4h,冷却后放入待处理溶剂中,脱水 24h 以上,然后常压蒸馏,取沸点时馏分。

聚合物 PECH 和 PECH-PEO (67:33wt%),分子量约为 50—60 万,在 50°C 真空干燥箱中干燥 24h 以上,置于保干器中待用。

碱金属盐 LiI,用化学纯 $\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 作原料,先在水泵减压下逐渐升温到 100°C ,脱去两个结晶水,然后再用真空泵减压至 $5 \times 10^{-5}\text{Torr}$,逐步升温至 300°C ,恒温 4h,脱去最后一个结晶水,得到白色固体粉末 LiI。

NaI,用化学纯 $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作原料,处理方法与 $\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 基本相似,但脱结晶水的温度恒定在 150°C 。

KI,将化学纯 KI 在 $5 \times 10^{-5}\text{Torr}$ 真空度下, 300°C 恒温 1h。

LiClO_4 ,用化学纯 $\text{LiClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,在 $5 \times 10^{-5}\text{Torr}$ 下, 180°C 恒温 3h。

$\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 和 NaSCN,在 50°C 真空干燥箱中恒温 4h。

2. 络合物制备

各种络合物的制备方法基本相似,碱金属原子与聚醚氧原子的比 $\text{M}:\text{O} = 1:4$,现以 PECH-LiI 为例予以说明。

在高纯氮气中按 $\text{Li}:\text{O} = 1:4$ 称取适量的 LiI 和 PECH,放入 250ml 三口烧瓶中,加入 100ml 混合溶剂(二氯甲烷和丙酮各 50ml),在加热回流条件下,搅拌 4—8h,得无色或淡黄色粘稠透明液。在氩气氛下, $50—60^\circ\text{C}$ 减压蒸发 (300mmHg) 得白色或淡黄色橡胶状物。再在真空干燥箱中, 50°C , 2mmHg 压力下,干燥 24h,以进一步除去残余溶剂,然后在干燥器中保存备用。

3. 电导率测量 同文献 [1]。

4. 红外 (IR) 光谱分析

用 PERKIN-ELMER 公司 983 型红外光谱仪。扫描范围 $1500—180\text{cm}^{-1}$ 。将制备好的络合物溶于四氢呋喃溶剂中,配成 2—4% 的透明液,取一滴于两个 KBr 盐片之间,由光谱仪绘出红外光谱图并标出峰位置和透光度。

络合物样品在 1130cm^{-1} 附近出现一个小峰,可能是一 $\text{C}—\text{O}—\text{C}$ —中的氧原子与碱金属离子形成了络合键,而使一 $\text{C}—\text{O}—\text{C}$ — 的振动吸收峰向长波方向移动 (文献 [2])

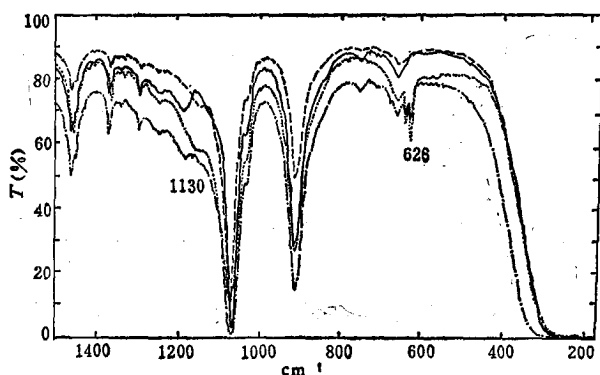


图1 碱金属盐络合物与纯 PECH 的红外光谱 —— 为 PECH; 为 PECH-LiClO₄;
- · - 为 PECH-KI; --- 为 PECH-NaSCN

值为 $1200\text{--}1260\text{cm}^{-1}$ 。对 LiClO₄ 和 KI 两种碱金属盐络合物, 在 630cm^{-1} 附近增加了两个峰, 可能对应于 M—O 络合键和 M—CH₂Cl 相互作用的吸收峰。而钠盐络合物没有这两个峰, 可能是 Na—O 键和 Na—CH₂Cl 相互作用较弱, 因而吸收峰在 180cm^{-1} 之外(超出了仪器的波长范围)。红外光谱示于图 1 中。

5. 差热分析

合成的络合物为弹性体。用 LCT-1 型, CDR-1 型和 Rigaku thermoflex 系列标准型 DSC 三种热分析仪器作差热分析。升温速度在 $5\text{--}20^\circ\text{C}/\text{min}$ 之间, 反复多次分析均未发现明显的熔化峰和凝固峰, 从而说明形成的络合物不是晶态而是非晶态。

三、结果和讨论

1. 聚合物极性侧基对电导率的影响

我们研究了 PECH-NaB(C₆H₅)₄ 和 PECH-PEO-NaB(C₆H₅)₄, PECH-NaSCN 和 PECH-PEO-NaSCN, 以及 PECH-LiClO₄ 和 PECH-PEO-LiClO₄ 三组样品, 均聚物的极性侧基浓度高于共聚物。三组样品电导率随温度的变化分别示于图 2 至图 4。

对于钠盐, 均聚物 PECH-NaB(C₆H₅)₄ 和 PECH-NaSCN 的电导率高于相应的共聚物 PECH-PEO-NaB(C₆H₅)₄ 和 PECH-PEO-NaSCN, 即极性侧基浓度较大的均聚物电导率较高。而对于锂盐则正好相反, 共聚物 PECH-PEO-LiClO₄ 的电导率高于均聚物 PECH-LiClO₄, 即极性侧基浓度较低的共聚物电导率较高。

我们所研究的均聚物和共聚物都是非晶态材料。虽然目前尚缺乏确定的非晶态聚合物的结构资料, 但借助已有的晶态聚合物结构图象, 可以认为 PECH 和 PECH-PEO 的近短结构是畸变了的螺旋短链。由于 —CH₂Cl 是带负电的极性侧基, 因此近程结构中除了四个聚醚氧对碱金属离子配位, 形成碱金属离子的可占据位置 (I) 外, 极性侧基也可以与碱金属离子相互作用, 成为碱金属离子的可占据位置 (II) 或捕获位置。为了更直观, 可把这些位置看成是不同深度的势阱。在 PECH 和 PECH-PEO 中都有两类势阱, 均聚物中势阱 (II) 的密度大于共聚物中的势阱 (II) 密度(见图 5)。对于半径不同的碱

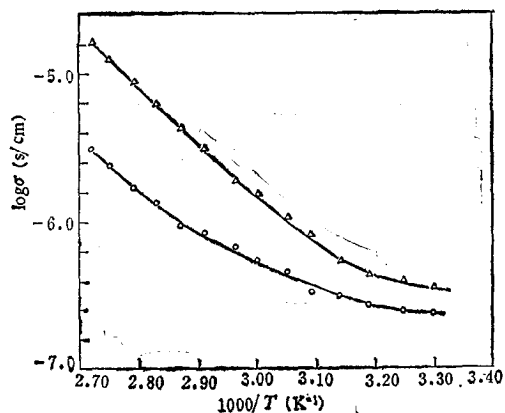


图2 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 络合物电导率与温度的关系
 Δ 为 $\text{PECH-NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$; $\bullet$ 为 $\text{PECH-PEO-NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$

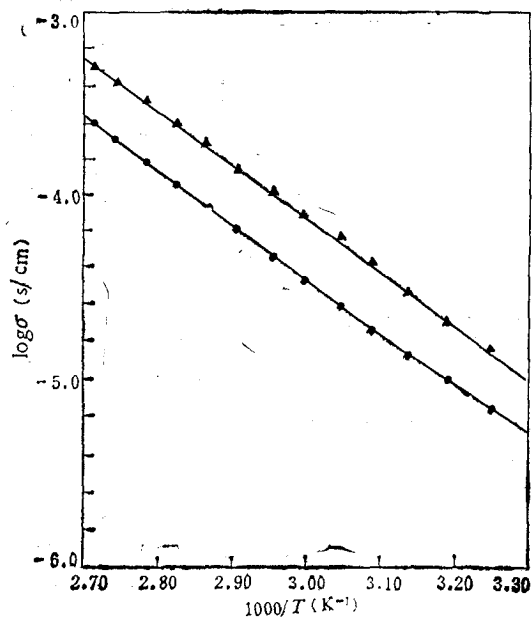


图3 PECH-NaSCN (Δ) 和 PECH-PEO-NaSCN ($\bullet$) 电导率与温度的关系

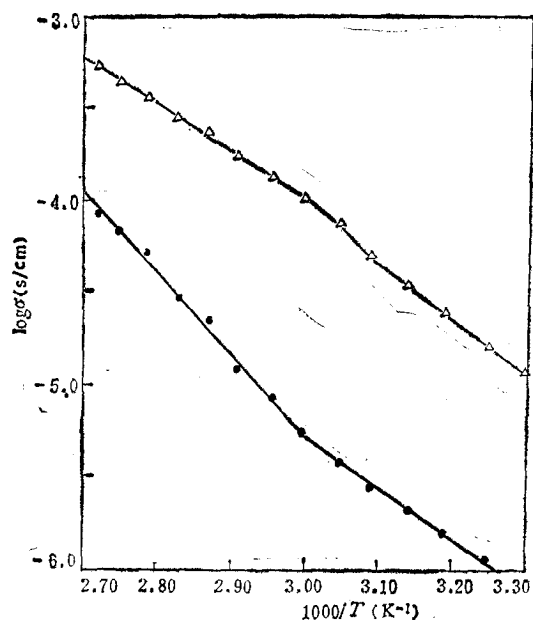


图4 PECH-LiClO_4 ($\bullet$) 和 PECH-PEO-LiClO_4 (Δ) 电导率与温度的关系

金属离子, 势阱深度也不同。锂离子半径较小, 两类势阱都较深, II 类势阱更深, 很容易成为捕获中心, 只有在很强的热激活条件下, 锂离子才能从一个势阱跃迁到另一个势阱。均聚物的势阱密度, 尤其是 II 类势阱密度比共聚物的高, 因而均聚物的锂离子电导率比共

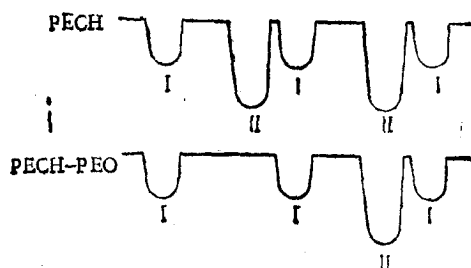


图5 PECH 和 PECH-PEO 中势阱示意图

聚物的低。钠离子的半径适中,两类势阱都较浅, Na^+ 很容易从一个势阱跃迁到另一个势阱,因而这两类势阱都可能成为 Na^+ 的可占据位置,均聚物中的可占据位置数更多,因而钠离子电导率较高。

2. 碱金属盐阳离子对电导率的影响

为了研究碱金属阳离子尺寸对聚合物离子导体电导率的影响,我们对三种碘化物 LiI , NaI , KI 与 PECH 的络合物进行了研究。电导率与温度的关系如图6所示。对于 PECH- LiI , 电导率在 50°C 附近出现拐点,低温区导电激活能降低,以致 $\log \sigma$ 对 $1/T$ 曲线与 PECH- NaI 的曲线相交于 37°C 附近,在此温度以下 PECH- LiI 的电导率比 PECH- NaI 高。 50°C 以下是 PECH- LiI 的非本征电导区,可能有杂质或颗粒边界微量水份的贡献。对 PECH- KI , 曲线比较反常,原因尚不清楚。PECH-PEO- KI 的电导率与温度的关系也完全类似。

在 50°C 以上比较, PECH- NaI 的电导率最高, PECH- KI 的电导率最低。

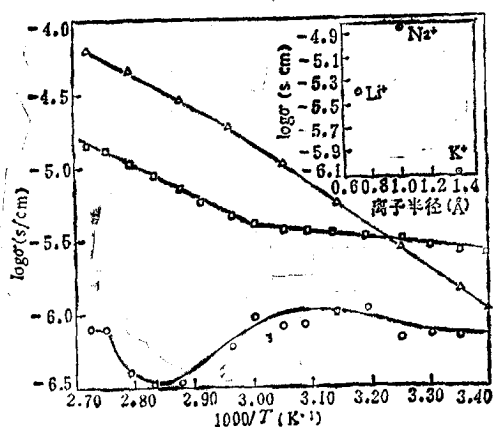


图6 碱金属阳离子尺寸对聚合物离子导体电导率的影响 PECH- NaI (Δ); PECH- LiI ($\square$); PECH- KI ($\circ$)

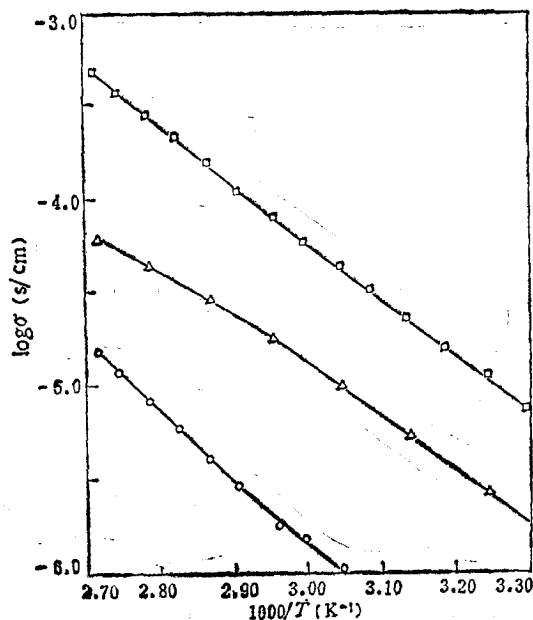


图7 阴离子对聚合物离子导体电导率的影响 PECH- $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ($\circ$); PECH- NaI (Δ); PECH- NaSCN ($\square$)

Li^+ , Na^+ 和 K^+ 的半径分别为 $0.70 \text{ \AA}$, $0.99 \text{ \AA}$ 和 $1.37 \text{ \AA}$. 50°C 时电导率与离子半径的关系示于图 6 中右上角.

晶态聚合物的结构是由主链卷曲所形成的螺旋通道, 络合阳离子位于螺旋通道中并在其中输运. 非晶态中离子如何输运, 迄今尚未见报道. 可以设想近程有序结构是彼此交错的畸变螺旋通道片断, 离子仍然通过这些通道片断进行输运. 对于给定的非晶态聚合物, 通道大小基本固定. 和无机材料相类比^[3], 为获得高的离子电导率, 运动离子的尺寸应和通道口径相匹配. 运动离子太小时, 与阴离子(这里是聚醚氧和极性侧基)有强的库仑吸引, 难于运动. 离子半径过大, 容易堵塞通道. 只有离子尺寸适中的阳离子才容易在通道中快速迁移, 导致高的离子电导率. 我们的结果表明, Li^+ 太小, 而 K^+ 太大, 只有 Na^+ 才与通道口径相匹配. 这就是 PECH- NaI 电导率最高, PECH- LiI 和 PECH- KI 的电导率较低的原因.

由此, 我们的实验似乎说明, 在非晶态聚合物中运动离子也是经由螺旋通道进行输运的. 当然这些螺旋通道是由交错的畸变螺旋链段所组成.

3. 阴离子对电导率的影响

我们研究了 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, NaSCN , NaI 与 PECH 形成的络合物. 电导率与温度的关系示于图 7. 电导率的顺序为 $\sigma_{\text{NaSCN}} > \sigma_{\text{NaI}} > \sigma_{\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4}$. 阴离子半径为 $r_{\text{SCN}^-} \approx 2.31 \text{ \AA}$, $r_{\text{I}^-} = 2.20 \text{ \AA}$, $r_{\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-} > 5 \text{ \AA}$. r_{SCN^-} 和 r_{I^-} 很相近, 而且 SCN^- 容易变形, 可以认为阴离子半径越小, 聚合物离子导体的电导率越高. 我们的另一项工作研究了 PEO- NaI , PEO- NaSCN 和 PEO- $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 以及 PEO- LiI 和 PEO- LiClO_4 . 结果为 $\sigma_{\text{NaI}} > \sigma_{\text{NaSCN}} > \sigma_{\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4}$ 和 $\sigma_{\text{LiClO}_4} > \sigma_{\text{LiI}}$. $r_{\text{ClO}_4^-} \approx 1.44 \text{ \AA}$, $r_{\text{I}^-} = 2.20 \text{ \AA}$. 这为上述结论提供了佐证.

已有实验表明^[4], 聚合物离子导体中的电荷载流子不仅有阳离子, 还有阴离子. 对晶态络合物, 阳离子位于螺旋通道中, 而阴离子在通道外. 在非晶态中, 阴离子是在错综复杂的网络中运动, 离子半径较小的阴离子容易运动, 因而络合物的电导率较高.

4. 制膜工艺对电导率的影响

所研究的几种络合物都易成膜. 在相同条件下, $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 络合物膜最薄, 约 $20 \mu\text{m}$. 其他的络合物膜约 $100 \mu\text{m}$.

将 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 的络合物溶于混合溶剂中, 配成 5% 的溶液, 滴在玻璃板上, 溶剂挥发后, 在水中脱膜. 真空干燥后, 测电导率, 发现这种膜的电导率比粉末压片样品低两至三个数量级. 这可能是在水中脱膜时, 络合物中的 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 大量溶于水中, 从而制得的膜中运动 Na^+ 浓度大大降低, 导致电导率显著下降.

将 PECH- LiClO_4 络合物溶液, 直接滴在电极板上成膜, 真空干燥后, 测量电导率, 结果示于图 8. 与压片样品相比电导率略低, 这可能是由于本实验所用的聚合物原料有轻度交联, 未能完全溶解, 取出做膜的溶液仅是溶解了的络合物, 膜中运动离子的含量偏低. 也可能是由于膜表面和体内的成分不同, 表面运动离子浓度比体内低, 形成低电导率层, 从而降低了整个薄膜的电导率.

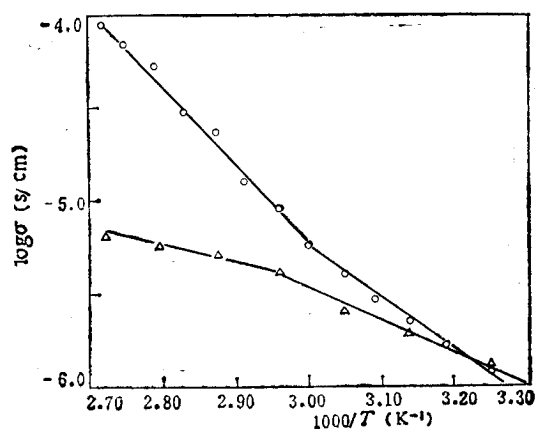


图8 PECH-LiClO₄ 压片(○)和薄膜(△)的电导率

参 考 文 献

- [1] 王超英、陈立泉、陈竹生、何元康, 物理学报, **33**(1984), 854.
- [2] 何曼君著, 高分子物理, 复旦大学出版社, (1982), p 314.
- [3] W. S. Flygare and R. A. Huggins, *J. Phys. Chem. Solids*, **34**(1973), 1199.
- [4] P. R. Sorensen and T. Jacobsen, *Electrochimica Acta*, **27**(1982), 1671.

EFFECT OF SOME FACTORS ON CONDUCTIVITIES OF POLYMER IONIC CONDUCTORS

CHEN LI-QUAN LIU JUN WANG CHAO-YING HE YUAN-KANG CHEN ZHU-SHENG

(Institute of Physics, Academia Sinica)

(Department of Chemistry, Peking University)

LIU YONG-PING

(Department of Chemical Engineering, Polytechnical college of Beijing)

ABSTRACT

The ionic conductivities of some PECH-and PECH-PEO-alkaline salt complexes have been determined. The effect of some factors such as polar group concentration, cation size and anion size as well as procedure of thin film preparation on conductivity of polymer ionic conductor has been studied. For lithium salt complex the polar group reduces the conductivity, while for sodium salt complex the polar group enhances the conductivity. This phenomenon was explained by a model involving the existence of two kinds of potential well in the polymers. It has been found that the cation size has strong influence on conductivity. For both small Li⁺ and large K⁺, the conductivity is low but for medium size Na⁺, the conductivity is high. An ion transport picture in amorphous PECH has been proposed to illustrate this behaviour. In addition, it was shown that the larger the anion size is, the lower the conductivity will be. Finally, the results suggested that the procedure of thin film preparation influenced the film conductivity.