

PAN 为基凝胶聚合物电解质自扩散系数的 NMR 研究^{*}

李子荣¹⁾ 孟庆安¹⁾ 管荻华²⁾ 王 刚³⁾

¹⁾(中国科学院物理研究所磁学国家实验室, 北京 100080)

²⁾(北京科技大学化学系, 北京 100083)

³⁾(中国科学院物理研究所和凝聚态物理中心, 北京 100080)

(1998 年 7 月 22 日收到)

利用脉冲梯度场 NMR 方法直接测量了不同温度下的不同组分的 PAN 为基凝胶聚合物电解质 PAN-EC/PC-LiClO₄ 中锂离子的自扩散系数 D . 结果表明, 锂离子的自扩散系数 D 依赖于锂盐质量分数 $x\%$, 并且在 x 从 5 到 20 范围内, $x=10$ 时 D 有最大值. 这与锂离子跳跃的传输机制及同时受到增塑剂 EC 与聚合物 PAN 网络的相互作用有关.

PACC: 7760L; 6630

1 引 言

具有高离子电导率的快离子导体(也称固体电解质)在全固态电池, 电化学器件和传感器等领域有着广阔的应用前景. 近期研究表明, 以 PAN 为基凝胶聚合物电解质的室温离子电导率可达 $10^{-3}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 是目前聚合物电解质中室温离子电导率最高的固体电解质^[1]. 我们用脉冲梯度场 NMR 方法直接测量了不同温度下的不同组分的 PAN(聚丙烯腈)-EC(碳酸乙烯酯)/PC(碳酸丙烯酯)-LiClO₄(高氯酸锂)的凝胶聚合物电解质中 ⁷Li 离子的自扩散系数 D .

2 实 验

实验所用样品是以 PAN 为基凝胶聚合物电解质(PAN-EC/PC-LiClO₄), 其制备的细节见文献[2].

实验是在 Bruker 公司的 SXP 4-100 型脉冲傅里叶变换式 NMR 谱仪上进行的, ⁷Li 的共振频率为 34.98MHz. 采用 90°— τ —180°脉冲序列. 用二极管检波. 为了减少涡流对实验的影响, 采用前导梯度脉冲自旋回波法, 即在射频脉冲前加入三个时间间隔为 τ 和幅度相同的前导梯度脉冲^[3]. 为了消除由于梯度脉冲引起梯度线圈引线的振动而致使 NMR 回波信号不稳定的影响, 对其梯度线圈引线加以固定. 采用浓度为 4k mol/m³ 的

^{*} 国家自然科学基金(批准号:59573013)资助的课题.

LiCl 溶液作为标样对磁场梯度进行标定^[4]. 在脉冲梯度场的 NMR 测量中, 选定参数为 90° 脉冲与 180° 脉冲间的时间间隔 τ 与两梯度脉冲间的时间间隔 Δ 相等, 即 $\Delta = \tau = 10$ ms, 梯度脉冲宽度 $\delta = 6$ ms, 梯度脉冲相对射频脉冲的延迟时间 $t_1 = t_2 = 2$ ms.

3 结果与讨论

由脉冲梯度场 NMR 理论公式可以得到

$$\ln(A_{\text{on}}/A_{\text{off}}) = - \left\{ \gamma^2 [G^2 \delta^2 (\tau - \delta/3) + GG_0 \delta (2t_1^2 + 2\delta t_1 + 2\delta^2/3 - 2\tau t_1 - \tau\delta - \tau^2)] \right\} D. \quad (1)$$

其中 A_{on} 是加梯度脉冲测量的回波幅度, A_{off} 是不加梯度脉冲测量的回波幅度, G 是脉冲梯度场的梯度的值, G_0 是直流梯度场的梯度的值. 根据(1)式, 用最小二乘法对实验数据进行计算机拟合, 可以得到自扩散系数 D 值.

图 1 中给出了在凝胶聚合物电解质 PAN-EC/PC-LiClO₄ 中, ^7Li 离子自扩散系数 D 随其含有锂盐质量分数 $x\%$ 的变化关系. 由图 1 可以看出, 在我们的 PAN-EC/PC-LiClO₄ 的组分配比中, 由 $x=5$ 至 $x=20\%$ 范围内, 存在着与某 x 值相对应的自扩散系数 D 的最大值. 当 $x < 10$ 时, 随着 x 值的增加, 即锂离子相对浓度的增加, 自扩散系数 D 增大, 锂离子扩散运动增强. 当 $x > 10$ 时, 随着 x 的增加, 即锂离子相对浓度的进一步增加, 自扩散系数 D 反而变小, 锂离子的扩散运动变慢.

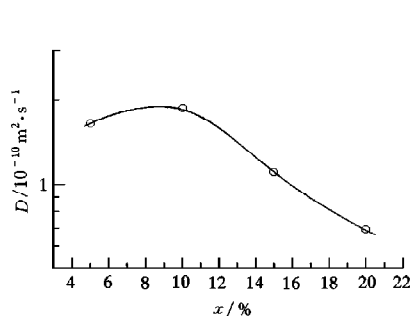


图 1 自扩散系数与锂盐质量分数的关系

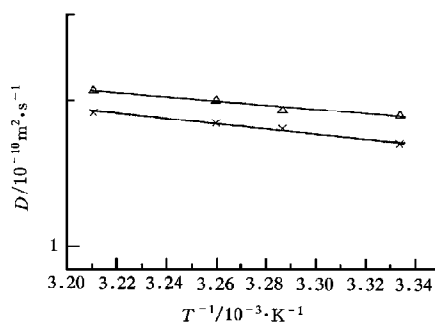


图 2 自扩散系数与温度的关系

Δ : $x=10$, $\times$: $x=5$

在室温 295 K 至 311.5 K 的使用范围里, 还测到了 PAN-EC/PC-LiClO₄ 的锂离子自扩散系数 D 与温度的变化关系, 如图 2 所示. 由 Arrhenius 定律

$$D = D_0 \exp(-E_a/kT), \quad (2)$$

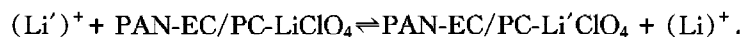
其中 E_a 是离子运动的激活能, k 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度. 由图 2 中曲线的斜率, 可以算出激活能 E_a . 这里从两条不同的曲线分别得到激活能为: 当 $x=5$ 时, $E_a=0.10$ eV; 当 $x=10$ 时, $E_a=0.08$ eV. 由梯度脉冲场 NMR 方法, 从自扩散系数 D 求出的激活能 E_a 的值与 Croce^[5] 等人由宏观上电导及其他方法得到的 ^7Li 离子激活能 E_a 的值相近似. 在凝胶聚合物电解质 PAN-EC/PC-LiClO₄ 中, ^7Li 离子运动的激活能较小, 表明 ^7Li 离子

在凝胶聚合物电解质中, 是进行一系列无序的短程运动, 而最后达到长程的扩散运动的。

上述实验结果也可以从凝胶聚合物电解质 PAN-EC/PC-LiClO₄ 中锂离子运输的微观机制及其锂离子所受到材料中不同原子团的作用来进一步理解。

3.1 锂离子在离子团之间的跳跃扩散

在凝胶聚合物电解质 PAN-EC/PC-LiClO₄ 中, 当质量分数 $x\%$ 较小, 而增塑剂 EC + PC 与 LiClO₄ 成分比相对大时, PC 可以使 LiClO₄ 接近完全离子化为 Li⁺ 和 ClO₄⁻。这时 Li⁺ 自由离子相互作用的机会较少, 离子运动的激活能就稍高。当 x 值增大, EC + PC 与 LiClO₄ 成分比减少, 由于 LiClO₄ 被 PC 离子化的单离子大量聚集, 离子与离子之间的强相互作用, 导致凝胶聚合物电解质中离子合并, 形成离子对, 三离子等离子团, 而单离子就可以从一个离子团向另一个离子团进行跳跃运动^[6,7]。其简化过程可以由下式表示



这种短程的无序的离子跳跃运动, 不仅使离子扩散运动变快, 而且使离子运输的能量也相对变小。由此观察到质量分数 $x=10$ 与 $x=5\%$ 组分相比, 扩散系数变大的同时, 锂离子运动的激活能也变小。

3.2 锂离子与聚合物的相互作用

在 PAN-EC/PC-LiClO₄ 凝胶聚合物电解质中, 锂离子无论是做自由离子的运动, 还是借助离子团做短程跳跃运动, 它始终与聚合物的相互作用有关。这种相互作用来源于:

(a) 锂离子与增塑剂 EC 羰基的相互作用。Ahi-aki Hyodo 等人^[8]在 LiClO₄/EC 溶液的测试中, 就已经揭示了锂离子与 EC 中的 C=O 的相互作用。这种相互作用在 PAN-EC/PC-LiClO₄ 凝胶聚合物电解质中也仍然存在。

(b) 锂离子与 PAN 的 —C≡N 集团的 N 原子的相互作用。由于锂离子缺少一个电子, 而 PAN 中 —C≡N 集团的 N 原子上有一个游离的电子, 这样锂离子就容易与 PAN 中的 —C≡N 集团的 N 原子结合, 形成 Li⁺ [N≡C—R] 聚集体。近来在 PAN-EC/PC-LiClO₄ 的红外和拉曼谱中都证明这一解释是成立的^[9,10]。随着 Li 盐质量分数 $x\%$ 的进一步增高, 锂离子与 EC 的羰基, 锂离子与 PAN 中 —C≡N 集团的 N 原子结合的聚集体量也逐渐增多, 这可能引起局域自由体积的缩小, 使凝胶聚合物电解质局域粘滞度逐渐增加, 因而锂离子的扩散运动变慢, 从而导致 $x>10$ 时自扩散系数 D 随 x 值增大而变小。

4 结 论

相比较而言, 室温下, 在凝胶聚合物电解质 PAN-EC/PC-LiClO₄ 中, 由于锂离子与锂离子间的强相互作用, 锂离子借助离子团跳跃的特殊的运输机制, 以及锂离子与聚合物的相互作用, 使得存在锂盐的某一最佳质量分数 $x\%$ 值, 这对应于微观上锂离子具有最快的扩散系数, 也即宏观上样品呈现锂离子电导率最高, 这无疑将有助于寻找更佳的室温固体电解质。

- [1] M. Alamgir and K. M. Abraham, in *Lithium Batteries-New Materials, Developments and Perspectives*, edited by G. Pistoia (Elsevier Science B. V., 1994), p. 93.
- [2] 王 刚, 管获华等, 中国专利, 94108785. 94-07-22 [Wang Gang, Guan Dihua *et al.*, *China Patent*, 94108785, 1994-07-22].
- [3] 孟庆安, 李子荣, 波谱学杂志, **14**(1997), 287 [Meng Qing'an, Li Zirong, *Chinese Journal of Magnetic Resonance*, **14**(1997), 287].
- [4] Wang Qi, Li Zirong and Meng Qing'an *et al.*, *Chinese Journal of Magnetic Resonance*, **8**(1991), 237.
- [5] Fausto Croce *et al.*, *Chem. Mater.*, **5**(1993), 1268.
- [6] C. A. Vincent, *Prog. Solid State Chem.*, **17**(1987), 145.
- [7] Xiao Guang Sun *et al.*, *Electrochimica Acta*, **41**(1996), 1573.
- [8] Shi-aki Hyodo, Katsuaki Okabayashi, *Electrochimica Acta*, **34**(1989), 1551.
- [9] Un-Sick Park *et al.*, *Electrochimica Acta*, **41**(1996), 849.
- [10] Zhao-xiang Wang *et al.*, *Electrochimica Acta*, **41**(1996), 1443.

NMR STUDIES ON SELF DIFFUSION COEFFICIENTS OF LITHIUM IONS IN PAN-BASED GEL POLYMER ELECTROLYTES *

LI ZI-RONG¹⁾ MENG QING-AN¹⁾ GUAN DI-HUA²⁾ WANG GANG³⁾

¹⁾(State Key Laboratory for Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

²⁾(Department of Chemistry, University of Science and Technology of Beijing, Beijing 100083)

³⁾(Institute of Physics and Center for Condensed Matter Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(Received 22 July 1998)

ABSTRACT

The self diffusion coefficients D of lithium ions in PAN-EC/PC-LiClO₄ gel polymer electrolytes with different compositions and at different temperatures have been directly measured by field gradient NMR spin echo technique. The results indicated that self diffusion coefficients D of lithium ions were dependent on the mass ratio $x\%$ of lithium salt, and had a maximum at $x=10$ in the range of $x=5$ to 20. It was suggested that this was probably involved with transport mechanisms of the hopping of lithium ions, and with two kinds of interactions: the interaction between Li⁺ ions and plasticizer EC, and the interaction between Li⁺ ions and network polymer PAN.

PACC: 7760L; 6630

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59573013).