

• 研究简报 •

# 新型导电高分子材料的导电性 与其结构的关系<sup>①</sup>

梁洪泽\* 宋永贤 丁黎明 蔡玉臣 李丽霞 景遐斌 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

自Wright首次报道了聚环氧乙烷(PEO)-碱金属盐(MX)配合物的离子导电性以来, 有关各种聚合物固体电解质体系的研究已为数不少<sup>[1,2]</sup>, 但大多均可归结为少量的盐加到大量的高分子基质中, 即属于“Salt-in-Polymer”体系, 1993年Angell报道了由多组份盐组成的低共熔物与少量高分子共混体系的离子导电性<sup>[3]</sup>. 这类被称之为“Polymer-in-Salt”的新型高分子固体电解质具有良好的离子导电性和高分子的粘弹性, 因而是最具应用前景的导电高分子材料<sup>[4]</sup>. 我们研究(LiClO<sub>4</sub>, LiNO<sub>3</sub>)/聚合物体系时发现高分子对电导率影响不是很大, 而低共熔物的熔点以及样品的处理方式对电导率的影响较大.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

硝酸锂, 纯度99.999%, Aldrich公司, 使用前在真空, 423 K干燥20 h; 高氯酸锂三水合物, 上海试剂二厂, 纯度>99.0%, 真空433 K干燥20 h后, 备用. 聚环氧乙烷均为Aldrich产品. 环氧乙烷环氧丙烷无规共聚物由本实验室合成. 体系的热行为用Perkin-Elmer DSC-2C型示差扫描热仪测定, 升温速度10 K/min; 使用HP4275A Multi-Frequency LCR METER进行复阻抗测定, 测试频率为10 K~10 MHz.

### 1.2 实验步骤

所有实验均在氮气保护下的手套箱中进行. 称取不同比例的LiClO<sub>4</sub>和LiNO<sub>3</sub>盐, 按文献[3]制备低共熔盐. 在适当温度下, 将共熔盐与高分子的共混物, 压制成约为50~100 μm固体电解质膜, 夹在两片不锈钢电极中, 电极面积为1 cm<sup>2</sup>. 电导率由阻抗与频率变化关系图计算出.

<sup>①</sup> 本文1995-12-25收到, 1996-02-20收到修改稿; 中国科学院院长基金特别支持项目

## 2 结果与讨论

### 2.1 (LiClO<sub>4</sub>, LiNO<sub>3</sub>)双组份盐的相图<sup>[5]</sup>

如图1, 对(LiClO<sub>4</sub>和LiNO<sub>3</sub>)体系, 其相态变化符合典型的双组份简单低共熔混合物变化规律. 最低共熔点在444 K, 比单组份盐的熔点降低了70~80 K. 对应的摩尔比组成约LiClO<sub>4</sub>:LiNO<sub>3</sub>=50:50, 此类高分子固体电解质, 共熔体系的熔点愈低, 玻璃化的转变温度也愈低, 因有利于离子的传导, 相应的离子电导率也越高. 可见组份盐选取的合适与否, 对电导将有极大的影响.

### 2.2 样品的处理方式, 高分子聚合物的结构及分子量对电导率的影响

为了考察不同结构及不同分子量的高分子对共混体系电导率的影响, 实验中选用了如下数种高分子, PEO (1.2×10<sup>4</sup>, 6×10<sup>5</sup>, 5×10<sup>6</sup>), PEO与PPO无规共聚物P(EO90-co-PO10) (EO与PO的摩尔比=90:10)和P(EO80-co-PO20). 图2示出上述高分子随温度的变化关系, 如图可见, 电导率有两个较显著的变化区间, 在分子熔点以下(PEO,  $T_m=338$  K和P(EO-co-PO)  $T_m=333$  K), 电导率( $\sigma$ )随温度的升高变化不大, 当温度升至高分子熔程范围内,  $\sigma$ 变化很快, 增大值几近两个数量级. 这是因为高分子熔解后, 增加了导电的非晶相区, 体系粘度下降, 离子运动阻力减小, 因而电导率急剧增大, 又从图3可以看到, 当加入少量的高分子后, 体系的初始熔点降至380~390 K左右. 表明即使很少量的高分子, 也可以很大程度地降低体系的熔点. 从而影响体系的电导率. 电导率另一个变化显著区间在 $T=343\sim 373$  K, 这一现象在“Salt-in-Polymer”体系中是没有的, 也未见到有关文献报道. 我们还发现所有试样的电导在此温度附近都有一个较显著的变化, 因而推断这一现象与高分子的性质无关, 而与低共熔盐的性质有关. 经仔细研究DSC图后, 发现电导率在这一区间的突变与低共熔盐/高分子共混物的处理方式密切相关. 例如, 对样品分别采用了慢降、快降再升温记录其热行为变化, 实验结果见图3. 图中1, 3为样品从高温慢降至室温后, 再升温的DSC曲线. 其在 $T=358$  K附近有一个吸热

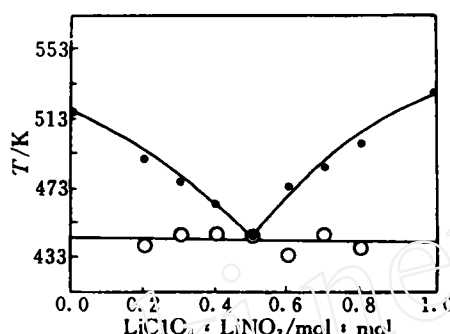


图1 (LiClO<sub>4</sub>和LiNO<sub>3</sub>)体系的相图

Fig. 1 Phase diagram of (LiClO<sub>4</sub>, LiNO<sub>3</sub>) system

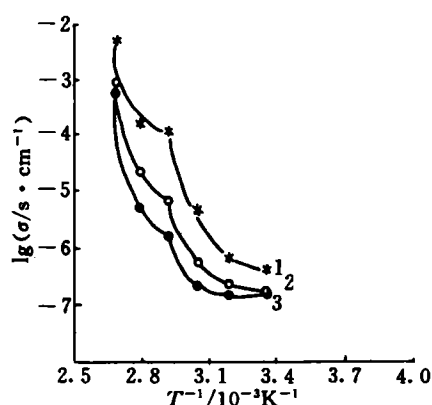


图2 电导率与温度的关系

Fig. 2 The relationship between conductivity and temperature 1 ( \* ) Eutectic/P (EO90-co-PO10) mol/mol = 80 : 20 2 ( o ) Eutectic/PEO12000 mol/mol = 80 : 20 3 ( · ) Eutectic/P (EO80-co-PO20) mol/mol = 80 : 20

峰,类似于结晶熔融的吸热行为,表明体系经过一个吸热过程,从较稳定的晶型转变为较松弛的晶型<sup>[6]</sup>,导致电导率有一个较快的增加. 2,4 为样品快降至室温,再升温的 DSC 曲线,在  $T=358\text{ K}$  附近没有吸热峰,表明此一过程没有发生晶型转变,也就是说 2,4 样品在较高温度仍保持较为松弛的晶型,可以推断 2,4 样品电导率要比 1,3 样品的高,例如  $T=358\text{ K}$  时相应的  $\sigma$  实验值为:样品 2( $\sigma=9.5\times 10^{-5}$ ),4( $\sigma=3.7\times 10^{-4}$ ),1( $\sigma=2.3\times 10^{-5}$ ),3( $\sigma=1.4\times 10^{-4}\text{ S/cm}$ )由此可见,为了提高电导率,除寻求熔点较低的共熔盐体系这一主要途径外,亦可采取适当的处理方式提高电导率.

此外,从图 2 还可看到,  $T=373\text{ K}$  时,电导率达到  $10^{-3}\text{ S/cm}$  数量级,可与“Salt-in-Polymer”类高分子固体电解相比.

表 1 列出数种固体电解质的室温电导率,表中各类体系电导率基本上都在同一个数量级,不因高分子的结构、分子量以及盐与高分子的比例改变而产生明显变化,这可能是对此类“Polymer-in-Salt”聚合物固体电解质,盐的量远远大于聚合物的量,因而盐的性质对体系的电导率起决定作用.

表 1 几种高分子固体电解质的室温电导率

Tab. 1 Room temperature conductivities of several polymer electrolytes

| 高分子                                       | 1a                   | 2a                 | 3a                 | 4a                   | 5a                   | 6b                   |
|-------------------------------------------|----------------------|--------------------|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $\sigma_R(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$ | $1.5 \times 10^{-7}$ | $3 \times 10^{-7}$ | $2 \times 10^{-7}$ | $4.2 \times 10^{-7}$ | $1.8 \times 10^{-7}$ | $1.8 \times 10^{-7}$ |

a; Eutectic/Polymer = 80 : 20 b; Eutectic/Polymer = 90 : 10

1; PEO12000 2; PEO( $6 \times 10^5$ ) 3; PEO( $5 \times 10^6$ ) 4; P(EO90-co-PO10) 5; P(EO80-co-PO20) 6; P(EO90-co-PO10)

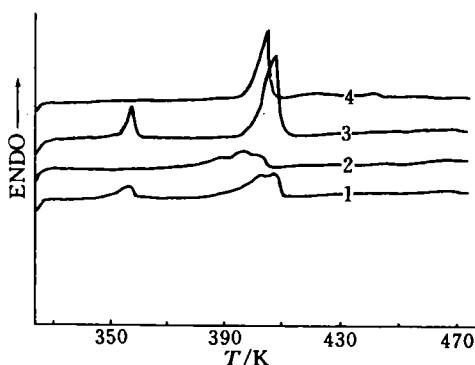


图 3 不同处理方法的 DSC 图

Fig. 3 The DSC diagram of electrolytes 1, 2; Eutectic/PEO( $6 \times 10^5$ ) mol/mol = 80 : 20 3, 4; Eutectic/P(EO90-co-PO10) mol/mol = 80 : 20

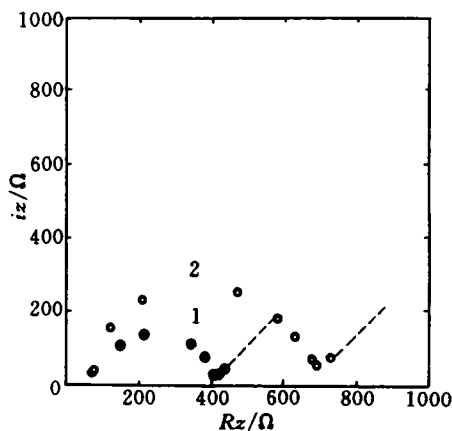


图 4 电解质在  $T=343\text{ K}$  时复阻抗谱

Fig. 4 The impedance spectra of electrolytes at  $T=343\text{ K}$  1(•) Eutectic/P(EO90-co-PO10) mol/mol = 80 : 20 2(○) Eutectic/PEO( $6 \times 10^5$ ) mol/mol = 80 : 20

本体系典型的复阻抗谱见图4,半圆直径对应于体系的本体电阻,低频区直线与实轴约成45°角;表明体系中离子传递明显受到扩散控制.值得注意的是高频部分的延长线不能过坐标原点,这一现象可能与实验装置中的电缆以及连接处引起的感应有关<sup>[7]</sup>,此外,我们还初步研究了添加增塑剂,即可大幅度提高电导率.例如对表1样品1,当加入重量比为24%PC/EC混合增塑剂(PC/EC摩尔比为1:1)时,室温电导率 $\sigma=2.64 \times 10^{-5}$  S/cm,比未加入增塑剂的高2个数量级,又对表1样品5,当PC/EC混合增塑剂占到27%时, $\sigma=1.3 \times 10^{-4}$  S/cm,比未加增塑剂的高3个数量级.

综上所述,对于“Polymer-in-Salt”这一类聚合物固体电解质,低共熔盐的性质是决定体系电导率的主要因素.而样品的处理方式亦是一种不容忽视的影响因素,有关其他体系的低共熔盐—聚合物固体电解质的研究工作正在进行中.

## The Relationship Between Ionic Conductivity and The Structure Of The New Polymer Electrolytes

Liang Hongze\*      Song Yongxiang      Ding Liming      Qi Yuchen

Li Lixia      Jing Xiabin      Wang Fusong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 130022 Changchun)

**Abstract** Ionic conductivity of polymer-eutectic composed of lithium perchlorate and lithium nitrate has been studied. The effects of eutectic and polymers upon the conductivities have been discussed. The ionic conductivity depends on the eutectic properties as well as the treatment method of samples.

**Key words** Low melting-point eutectic, Polymer electrolyte, ionic conductivity

### References

- 1 彭新生,陈东霖,王佛松. 高分子固体电解质研究的进展. 应用化学,1989,6(1):1.
- 2 黄发荣,王雪秋,李世瑾. 聚合物固体电解质研究进展. 功能高分子学报,1990,3(1):1
- 3 Angell C A, Liu C, Sanchez E. Rubbery solid electrolytes with dominant cationic transport and high ambient conductivity. *Nature*, 1993, 362:137.
- 4 Ingram M. More flexibility for batteries. *Nature*, 1993,362:112
- 5 刘振海. 热分析导论. 北京:化工出版社,1991:209.
- 6 张英珊,赵敏寿,唐定骧等. 直接氯化法测定LiCl-熔盐体系相图的研究及LiCl-KCl-LiF三元相图的制作. 化学学报,1990,48:644.
- 7 Linden E, Owen J R. High frequency impedance of poly(ethylene oxide) and related polymers doped with lithium perchlorate. *Br. Poly. J.*, 1988, 20:237.