

• 研究论文 •

梳状丙烯酸酯类共聚物凝胶电解质的传输性能与自由体积

周华龙^a 马晓燕^{*,a} 王毅霏^a 管兴华^a 王波^b

(^a 西北工业大学理学院应用化学系 西安 710129)

(^b 武汉大学物理科学与技术学院 武汉 430072)

摘要 用三种分子量大小不等的聚乙二醇单甲醚(PEGME)与甲基丙烯酸甲酯-马来酸酐共聚物[P(MMA-co-MAh)]反应,制备了三种支链长度不等的梳状共聚物(MMA/MAh-g-PEGME),并以此为基体,加入增塑剂碳酸丙烯酯(PC)和高氯酸锂(LiClO₄),采用溶剂浇铸法制备了三种凝胶聚合物电解质(GPE)膜,研究了其离子传输性能,发现该聚合物凝胶电解质的离子传输机理符合 VTF (Vogel-Tamman-Fulcher)方程,即离子传输性能与凝胶体系自由体积的大小有关;采用正电子湮没寿命谱仪(PALS)研究了 GPE 体系的自由体积特性,获得了各支链长度不同的共聚物凝胶电解质的自由体积分数,分析各自由体积与离子传输性能之间的关系,建立了共聚物结构、凝胶聚合物自由体积及其传输性能之间的关系.发现梳状共聚物支链长度越长,凝胶电解质的自由体积越大,离子传输性能越高.

关键词 梳状共聚物; 凝胶电解质; 正电子湮没; 自由体积; 传输机理

Transmission Performance and Free Volume of Gel Electrolyte Membranes Based on Comb-like Methyl Methacrylate Copolymers

Zhou, Hualong^a Ma, Xiaoyan^{*,a} Wang, Yifei^a Guan, Xinghua^a Wang, Bo^b

(^a Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129)

(^b School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract Three comb-like methyl methacrylate copolymer matrixes for gel polymer electrolyte (GPE) were synthesized by reacting methyl methacrylate-maleic anhydride copolymer (P(MMA-co-MAh)) with poly(ethylene glycol) monomethylether (PEGME) of different molecular weight (350, 600, and 750), respectively. Three kinds of GPE membranes made from comb-like copolymers as matrix, shorted for CL350, CL600, CL750, propylene carbonate (PC) as plasticizer and LiClO₄ as salt, have been prepared by solution casting technique. By studying the ion transporting properties of the GPE, it is found that the conduction mechanism of the GPE accords with VTF (Vogel-Tamman-Fulcher) equation, which is derived from free volume theory. Positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) was employed to analyze the properties of free volume in GPE systems and the effect of microstructure on conductivity of GPE membranes. It is noted that increasing the side chain length of polymer matrixes will increase the free volume existed in system. When the content of polymer matrix is 45 wt%, free volume in CL750 based GPE membrane is 21% larger than that in CL350 based GPE membrane. Correspondingly, compared with CL350 system, the ionic conductivity of CL750 system grows by 200%. It is apparent that the ionic conductivity of GPE membranes is affected by the structure of polymer matrix to a great extent.

Keywords comb-like copolymer; gel polymer electrolyte; positron annihilation; free volume; conduction

* E-mail: m_xiao_yana@nwpu.edu.cn

Received August 28, 2011; revised October 27, 2011; accepted December 6, 2011.

Project supported by the key project of Natural Science Foundation of Shaanxi Province (No. 2009JZ004), the NPU Foundations for Fundamental Research (No. JC201158) and graduate starting seed fund of Northwestern Polytechnical University (No. Z2011015).

陕西省自然科学基金重点项目(No. 2009JZ004)、校基础研究基金(No. JC201158)和研究生创业种子基金(No. Z2011015)资助项目.

mechanism

自从聚合物电解质被成功应用在锂离子电池以来,围绕聚合物电解质的离子传输性能、热稳定性能等方面的改性研究一直比较活跃^[1~5]. 聚合物电解质离子电导率的高低,是其能否作为锂离子电池电解质材料的关键. Armand 和 Chabagno 等^[6]在研究固态聚合物电解质 PEO-碱金属盐体系时发现,离子在无定形态中传输时,其电导率与绝对温度的关系均符合自由体积理论导出的 VTF (Vogel-Tamman-Fulcher)方程,即在固态电解质中,离子的传导性能与自由体积相关.

大多数研究表明,凝胶聚合物电解质(GPE)的导电机理也符合 VTF 方程^[7~9]. 也就是说,自由体积大的凝胶聚合物电解质体系也应该具有较高的离子传输性能. 但是,一般来讲对同一聚合物,凝胶体系自由体积越大,体系的热稳定性越低. 如何平衡这一矛盾就成为一个难题^[10~13].

为了获得综合性能良好的凝胶聚合物电解质,本课题组前期合成了三种支链长度不等的柔性聚乙二醇单甲醚(分子量分别为 350, 600, 750)接枝的甲基丙烯酸甲酯共聚马来酸酐梳状共聚物(分别记作 CL350, CL600, CL750),并研究了其离子传输性能,发现在所研究的温度范围内,该凝胶电解质的离子传输性能随支链长度的增加而提高^[14].

本文在前期的研究基础上,分析了该系列凝胶聚合物电解质的导电机理,并采用正电子湮没谱(PALS)法研究了凝胶聚合物电解质的自由体积大小,探索了支链长度对共聚物玻璃化温度、凝胶体系自由体积大小等的影响,建立了共聚物结构、凝胶微观结构与离子传输性能之间的关系,为凝胶电解质的工程化应用奠定理论基础.

1 实验

1.1 实验试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA),分析纯,天津巴斯夫化工有限公司;马来酸酐(MAh),分析纯,天津登峰化学试剂厂;偶氮二异丁腈(AIBN),上海三浦化工有限公司;石油醚,分析纯,天津市百世化工有限公司;甲苯,分析纯,天津市津北精细化工有限公司;丙酮,分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂,使用前经 5 Å 分子筛脱水处理;聚乙二醇单甲醚(PEGME),平均分子量分别为 350, 600, 750, 工业品;硫酸二甲酯,分析纯,北京化学试剂公司;对甲苯磺酸,上海山浦化工有限公司;甲醇,

分析纯,天津市瑞金特化学品有限公司;碳酸丙烯酯(PC),化学纯,国药集团化学试剂有限公司,使用前用 4Å 分子筛去处理除水;高氯酸锂(LiClO₄),分析纯,上海中锂实业有限公司,使用前于 120 °C 下真空干燥 5 h.

1.2 梳状共聚物的合成及性能表征

梳状共聚物是本实验室按照参考文献[14, 15]分两步合成. 第一步合成了 P(MMA-co-MAh)共聚物. 称取物质的量比为 1 : 1 的 MMA 和 MAh, 将 MAh、甲苯和单体总质量 0.1% 的 AIBN 混合后在氩气保护下均匀搅拌,缓慢升温至 MAh 溶解,然后逐滴滴入 MMA 和甲苯的混合溶液,使体系在 75~80 °C 条件下恒温反应 8 h. 反应结束后,将生成物分别用石油醚和去离子水洗 3 次,真空烘干至恒重,即得到共聚物 P(MMA-co-MAh),其数均分子量为 6.40×10^4 , MMA 与 MAh 链段物质的量比大约为 8 : 1. 第二步合成了梳状共聚物. 称取物质的量比为 1 : 2 的 P(MMA-co-MAh)和聚乙二醇单甲醚,溶解在丁酮中,为了提高酯化反应转化率,采用微量对甲苯磺酸为催化剂,混合后于 80 °C 在氮气气氛下反应 24 h,反应结束后减压蒸馏使丁酮全部蒸馏出来,得到深色粘稠液体. 加入 300 倍过量甲醇,微量硫酸二甲酯催化剂,氮气保护下,在 60 °C 下恒温反应 24 h,反应结束后,采用丁酮为溶剂,甲苯为沉淀剂对粗产品重沉淀 3 次,烘干至恒重即得到梳状共聚物. 合成的三种支链长度不等的聚乙二醇单甲醚(分子量分别为 350, 600, 750)接枝的甲基丙烯酸甲酯共聚马来酸酐梳状共聚物,分别记作 CL350, CL600, CL750.

用 AV500 型核磁共振波谱仪 ¹H NMR(德国 Bruker 公司)对梳状共聚物结构进行分析,二甲基亚砜(DMSO)为溶剂;采用差示扫描量热分析(DSC)来测定梳状共聚物的玻璃化转变温度,测试使用德国 NETZSCH 公司的 DSC 204 型差示扫描量热仪(10 °C/min, -50~200 °C, N₂ 气氛).

1.3 凝胶聚合物电解质的制备

称取一定量的干燥的 LiClO₄ 加入经过 4Å 分子筛吸水后的碳酸丙烯酯(PC),搅拌至 LiClO₄ 完全溶解,并将溶液转入容量瓶中定容,即得到 1 mol·L⁻¹ 的液体电解质.

将支链分子量分别为 350, 600, 750 的梳状共聚物按照质量分数为 45 wt% 的配比称量,溶解到适量的丙酮溶剂中,加入相应含量的液体电解质,混合后超声分散 30 min,再将所得溶液浇注到铺有聚四氟乙烯脱模板的培养皿内,待丙酮完全挥发后,即制备成凝胶聚合物电

解质膜.

1.4 GPE 的电导率测试

本实验通过交流阻抗法测定不同温度下三种凝胶聚合物电解质的电导率, 在两个不锈钢电极(SS)之间夹入制备好的 GPE, 构成聚合物电解质阻塞电极体系(SS/GPE/SS). 典型聚合物电解质的交流阻抗谱图中的高频部分显示为半圆, 低频部分为直线, 高低频曲线的交点对应的横坐标即为电解质的本体阻抗(R_b). 根据离子电导率的定义和本体阻抗 $R_b(\Omega)$, 由公式 $\sigma = L/(S \times R_b)$ 可以求得 GPE 膜的离子电导率 σ (S/cm), 其中 L 为凝胶聚合物电解质膜的厚度(cm), S 为膜与电极的接触面积(cm^2), 本文中 $L = 0.02 \text{ cm}$, $S = 1 \text{ cm}^2$.

本实验采用日本日置公司 HIOKI 3532-50 型 LCR 交流阻抗仪, 扰动信号为 0.01 V, 测定频率扫描范围为 42 Hz~ 5×10^6 Hz.

1.5 GPE 的正电子湮没寿命测试

本文中 PALS 数据的测定和处理均在武汉大学物理科学与技术学院完成. 采用美国 ORTEC 公司生产的快快复合型正电子寿命谱仪进行测量. 正电子源为 50 μCi ^{22}Na (辐射强度为 50 微居里的 ^{22}Na 放射性同位素), 由 1 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的铝箔密封, 测试时将试样夹在密封的正电子源两侧, 形成三明治结构. 试样由凝胶聚合物电解质膜折叠压制而成宽度为 1 cm、长度为 1 cm、厚度为 1.5 mm 的立方体. 测试在室温下进行, 时间分辨率约为 270 ps, 在 1.5 h 内每个光谱总计数大于 10^6 . 数据处理时, 采用 PATFIT 程序获得正电子湮没的寿命及其强度均值, 采用 MELT 程序获得正电子湮没寿命的连续分布.

2 结果与讨论

2.1 温度对共聚物的离子传输的影响

三种支链长度不等的聚乙二醇单甲醚接枝的甲基丙烯酸甲酯共聚马来酸酐(MMA/MAh-g-PEGME)梳状共聚物结构如图 1 所示. 其核磁结果为: $-\text{OCH}_3$, OCH_2 质子的化学位移在 $\delta 3.3 \sim 3.8$ 处, CHCH 质子的化学位移在 $\delta 2.3 \sim 3.0$ 处, CH_3 质子的化学位移在 $\delta 0.7 \sim 1.3$ 处. 通过峰面积的计算, 三种梳状共聚物中 MAh 与 PEGME 链段的物质的量比大约为 1:0.2, 从而可以估计出 PEGME 的接枝率大约为 20%左右.

表 1 给出了三种梳状共聚物的玻璃化转变温度及以三种共聚物为基体制备的 GPE 膜(聚合物基体质量分数为 45%)的离子电导率, 其中 T_a 为主链玻璃化温度, T_b 为侧链玻璃化温度. 可以看出随着支链长度的增加, 三种

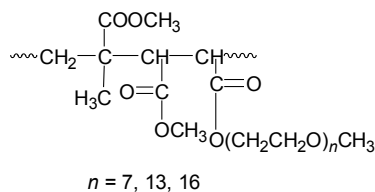


图 1 梳状共聚物 MMA/MAh-g-PEGME 的结构式

Figure 1 Structure of comb-like MMA/MAh-g-PEGME copolymers

梳状共聚物 CL350, CL600, CL750 的玻璃化温度随支链长度的改变而改变. 在研究的范围内, 支链越长, 主链的玻璃化温度越高, 而支链的次级转变温度越低. 离子传输性能结果表明, 支链越长, 离子电导率逐渐增大^[14].

表 1 梳状共聚物的玻璃化转变温度和 GPE 膜在 25 $^{\circ}\text{C}$ 时的电导率^[14]

Table 1 The glass transition temperature of comb-like copolymers and ionic conductivity of its GPE membranes at 25 $^{\circ}\text{C}$

Sample	T_a	T_b	Ionic conductivity/($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
CL350	107.9	-32.0	1.1×10^{-5}
CL600	112.8	-46.0	1.6×10^{-5}
CL750	124.4	-47.4	3.3×10^{-5}

为了探讨 GPE 体系离子电导率的温度依赖性, 我们将电导率随温度变化的关系采用 VTF 方程进行拟合, 如式(1).

$$\sigma = AT^{-1/2} \exp\left(\frac{-B}{T-T_0}\right) \quad (1)$$

式中 σ 为凝胶电解质的电导率, T 为测试温度, A 为指前因子, B 为活化能, T_0 为理想的玻璃化转变的热力学平衡温度. 由于梳状共聚物有两个玻璃化温度, 故 T_0 可以选择 T_a 或 T_b . 当选取三种梳状共聚物的主链玻璃化转变温度 T_a 为 T_0 时, 得到图 2.

当选取三种梳状共聚物的侧链玻璃化转变温度 T_b 为 T_0 时得到图 3. 对比图 2 和图 3 发现, 前者的线性拟合程度远低于后者, 这是由于三种梳状共聚物具有两个玻璃化转变温度 T_a 和 T_b , 当测量温度介于 T_a 和 T_b 之间时, 聚合物基体主链处于冻结状态, 侧链处于运动状态, 所以侧链的运动决定了离子的传输^[16], 因此, 选择侧链转变温度作为梳状共聚物 T_0 更为准确.

众所周知, VTF 方程是依据自由体积理论推导的一种聚合物电解质离子传输性能与温度的关系式. 如果离子传输性能的温度依赖性符合 VTF 方程, 说明体系的离子传输性能与体系的自由体积相关. 自由体积越大,

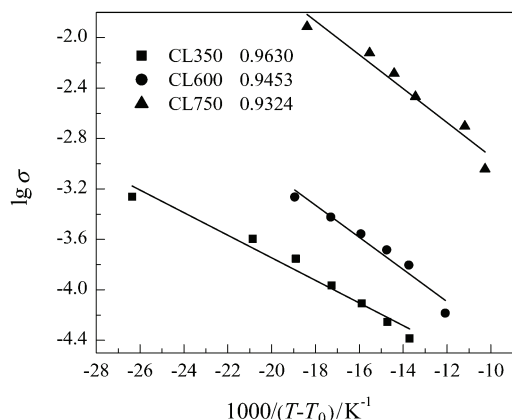


图2 三种梳状共聚物基 GPE 膜的 $\lg \sigma$ 与 $1000/(T-T_0)$ 的关系 (T_0 代表主链的玻璃化转变温度 T_a)

Figure 2 Relationship between $\lg \sigma$ and $1000/(T-T_0)$ for GPE membranes based on three comb-like copolymers (T_0 stands for main chain's glass transition temperature of copolymers T_a)

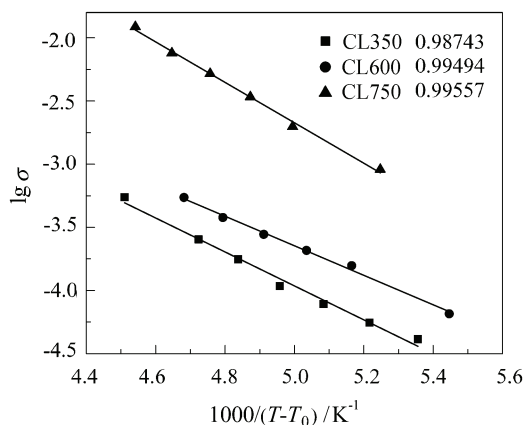


图3 三种梳状共聚物基 GPE 膜的 $\lg \sigma$ 与 $1000/(T-T_0)$ 的关系 (T_0 代表侧链玻璃化转变温度 T_b)^[14]

Figure 3 Relationship between $\lg \sigma$ and $1000/(T-T_0)$ for GPE membranes based on three comb-like copolymers (T_0 stands for side chain's glass transition temperature of copolymers T_b)^[14]

离子传输性能越强。为此我们分别比较了三种不同支链长度的梳状聚合物基体在相同配比下 GPE 体系中的自由体积, 并建立了共聚物结构与凝胶自由体积及离子传输性能之间的关系。

2.2 梳状共聚物的自由体积

材料中的不同环境使得 e^+ 与 e^- 可以通过以下几种方式发生湮没: ① e^+ 处于自由状态与 e^- 发生湮没, 为正电子自由态湮没; ② e^+ 被材料中的缺陷捕获, 处于缺陷捕获状态下与 e^- 发生湮没为捕获态湮没; ③ e^+ 从材料中捕获一个 e^- 形成相对稳定的束缚态, 称正电子素(Ps), 此类湮没为正电子素湮没。Ps 根据 e^+ 和 e^- 的自旋方向不同又分为正-正电子素(o-Ps)和仲-正电子素(p-Ps)两种, 前者 e^- 和 e^+ 自旋方向相同, 后者 e^- 和 e^+ 自旋方向反平行, 二者形成概率之比为(o-Ps : p-Ps) 为 75% : 25%。扩散湮没过程的持续时间因材料微观结构不同而产生差异。通常将 e^+ 发射时刻(如 ^{22}Na 源于正电子同时发射的 1.28 MeV γ 光子时刻)作为起始信号, 到发出 0.511 MeV 湮没光子时刻作为终止信号, 通过测量两次 γ 射线发射的时间间隔, 即可得到正电子的寿命。 e^+ 的湮没发生在射程的末端, 因此湮没得到的信息能够准确反映 e^+ 射程末端处材料的微观结构信息, 所以研究正电子的各种湮没性质成为研究凝聚态物质微观结构的一种有效方法。

典型的高聚物正电子湮没寿命谱具有三个或以上的湮没寿命(τ_1 , τ_2 , τ_3 , 当自由体积孔径较大时正电子湮没的寿命延长, 甚至存在 τ_4 , τ_5 等), 一般认为 τ_1 对应于 p-Ps 的本征寿命为 0.125 ns, τ_2 对应于自由 e^+ 湮没, 寿命介于 300~400 ps, 而 τ_3 (τ_4 , τ_5 等)一般大于 1 ns, 被认为是 o-Ps 在高聚物不同大小自由体积孔洞中的湮没, 它反映了高分子材料的自由体积特性^[17]。o-Ps 具有多于一个的寿命可能是由于自由体积空洞尺寸的分布较宽, 或寿命呈现出双峰式分布导致的^[18]。根据自由体积模型, o-Ps 的寿命取决于自由体积空洞尺寸的大小, 而相对强度与正电子素形成概率成正比, 反应的是自由体积空洞的密度。

为研究聚合物结构对 GPE 薄膜自由体积的影响, 本文测试了 25 °C 下基体质量分数同为 45 wt% 时, 以梳状共聚物 CL350, CL600 和 CL750 为基体的 GPE 膜的正电子湮没性能, 通过 PATFIT 程序得到正电子湮没的平均寿命及其对应强度, 列入表 2 中。

表2 CL350, CL600 和 CL750 基凝胶电解质膜在 25 °C 时的正电子湮没寿命和强度

Table 2 Positron annihilation lifetime and intensity of GPE membrane based on CL350, CL600 and CL750 at 25 °C

Sample	τ_1/ns	$I_1/\%$	τ_2/ns	$I_2/\%$	τ_3/ns	$I_3/\%$
CL350	0.16 ± 0.004	33.62 ± 1.49	0.40 ± 0.01	55.72 ± 1.40	2.18 ± 0.03	10.66 ± 0.15
CL600	0.17 ± 0.01	30.86 ± 1.65	0.40 ± 0.01	58.72 ± 1.56	2.26 ± 0.03	10.42 ± 0.14
CL750	0.18 ± 0.01	27.88 ± 1.83	0.41 ± 0.01	60.78 ± 1.75	2.48 ± 0.03	11.35 ± 0.13

根据自由体积模型, 假定自由体积为无限深的球形势阱, 那么自由体积的半径 $R(\text{\AA})$ 可用式(2)半经验方程来计算:

$$\tau_3 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R+1.656} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R+1.656}\right) \right]^{-1} \quad (2)$$

式中 τ_3 的单位为 ns, R_0 代表球势阱的半径 $R_0 = R + \Delta R$, ΔR 为球势阱内表面电子层的厚度, 在聚合物材料中一般取 $1.656 \text{ \AA}^{[19]}$. 从自由体积孔洞的半径可以得到自由体积空穴的体积 $V_f(\text{\AA}^3)$:

$$V_f = \frac{4\pi R^3}{3} \quad (3)$$

相对自由体积分数 F_r 可以用来表示材料中自由体积在总体积中所占的比例, 通过计算得到 F_r :

$$F_r = \frac{4}{3} \pi R^3 I_3 \quad (4)$$

利用所测得的长寿命值 τ_3 , 通过式(2), (3)和(4)可以计算出材料中自由体积的相关参数, 见表 3. 从表 2 和表 3 中可以观察到, 当改变凝胶聚合物电解质中聚合物基体结构时, 正电子湮没寿命变化显著. 随着聚合物支链上 EO ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) 基团数目的增加, GPE 体系 o-Ps 湮没寿命 τ_3 延长, 自由体积孔洞的半径 R 和体积 V_f 增大, 相对自由体积分数 F_r 提高, CL750 基 GPE 膜的自由体积比 CL350 基 GPE 膜高出 21%, 证明了增加聚合物基体结构中支链上柔性链段 EO 的长度, 可以增加凝胶体系的自由体积.

表 3 CL350, CL600 和 CL750 基凝胶电解质的自由体积参数
Table 3 Free volume parameters of gel polymer electrolyte based on CL350, CL600 and CL750

Sample	$R/\text{\AA}$	$V_f/\text{\AA}^3$	F_r
CL350	2.419	59.289	6.322
CL600	2.450	61.605	6.418
CL750	2.528	67.637	7.674

2.3 聚合物结构对 GPE 膜自由体积的影响

在实际样品中, 正电子的湮没寿命并不是离散的, 而是具有一个连续的分布, 通过 MELT 解谱程序可以得到某一温度下试样中正电子湮没寿命的连续分布, 其分布的半高宽(Fwhm)可以表征体系中高分子链热运动的剧烈程度^[20], 半高宽越大, 峰高越小, 分子运动越剧烈. 图 4 为三种梳状共聚物 GPE 膜试样在 25°C 时正电子湮没寿命的分布图, 由图中 o-Ps 寿命分布曲线分析可以得到正电子素分布的峰面积、半高宽以及峰高等信息, 并列表 4 中. 从图 4 中可以发现, 随着聚合物支链上柔

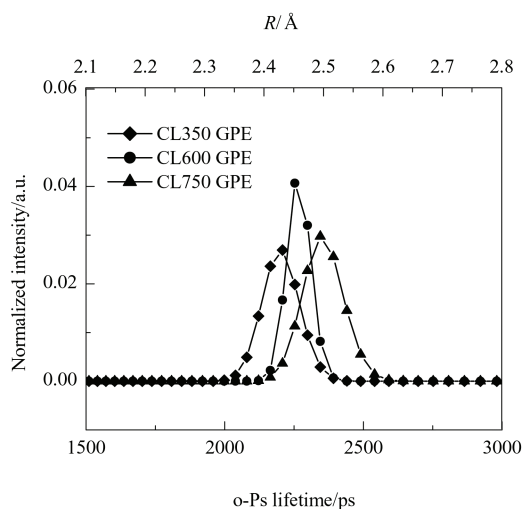


图 4 CL350, CL600 和 CL750 基凝胶电解质的 o-Ps 寿命分布曲线

Figure 4 Ortho-positronium annihilation lifetime distribution curve of gel polymer electrolyte based on CL350, CL600 and CL750

性链段的增加, 体系的 o-Ps 湮没寿命右移, 与 PATFIT 得到的数据一致(表 2 中 τ_3 逐渐延长).

首先从表 3 中可以看出随着柔性支链长度的增加, 凝胶体系的自由体积增大, 这可能是因为随着侧链的增长, 高分子的主链之间的距离增大, 分子链之间的作用力减小, 同时较长的柔性侧链更倾向于无规排列(侧链玻璃化温度更低), 导致聚合物中分子链的堆积密度变小, 因而体系的自由体积变大. 其次, 对比表 4 中三种 GPE 膜的分布参数发现, 从 CL350 到 CL750, 随着支链长度的增加, o-Ps 湮没寿命分布曲线的峰面积增大, 说明增加聚合物基体结构中 EO 链段的数目会增大尺寸不同的自由体积孔洞数目. 再次, 以 CL750 为基体的 GPE 膜, 其 o-Ps 湮没寿命分布曲线除了具有最大的峰面积外, 还具有最大的半高宽值以及最小的峰高, 说明在此三种 GPE 中, 当聚合物支链上 EO 链段最长时, 分子运动最剧烈, 从而使得 CL750 的电导率最高, 比 CL350 高 200%. 与 2.1 节的实验结果一致.

另外, CL600 基 GPE 膜的 o-Ps 湮没寿命分布曲线具有最小的半峰宽和最大的峰高, 说明 CL600 基 GPE 膜中聚合物分子链的运动最缓慢. 这是因为高分子链运动的快慢与其分子链的柔性有关, 而分子链柔性一方面与分子链间的距离(自由体积大小)有关, 另一方面与分子链的空间位阻有关. 分子链所处的自由体积越大, 空间位阻越小, 则分子链的运动剧烈. 三种梳状共聚物凝胶体系中, 支链越长, 自由体积越大, 但是, 显然空间位阻也越大. 当支链分子量为 750 时, 分子链所处的自由体积最大, 分子链间的相互作用最小, 且这种影响因素

占主导地位, 使分子链柔性增大, 分子链运动剧烈; 当支链分子量为 600 时, 分子链间的相互作用与空间位阻效应相互平衡, 使得分子链柔性最小, 分子链运动缓慢; 而支链分子量为 350 时, 空间位阻效应最弱, 使其分子链运动比 CL600 剧烈. 总的来说, 引入柔性支链聚乙二醇单甲醚后, 会在一定程度上增大 GPE 体系的自由体积, 从而有利于载流子的传输, 提高了离子电导率.

表 4 CL350, CL600 和 CL750 基凝胶电解质在 25 °C 的 o-Ps 湮灭寿命分布参数

Table 4 o-Ps annihilation lifetime distribution parameter of gel polymer electrolyte based on CL350, CL600 and CL750 at 25 °C

Polymer matrix	Area	Fwhm (ps) ^a	Height	Position of peak
CL350	4.538	158.702	0.00709	2208.34
CL600	4.554	106.055	0.00863	2252.96
CL750	5.439	171.795	0.00418	2344.90

^a Fwhm: full width at half maximum.

3 结论

以三种支链长度不同的梳状丙烯酸酯共聚物为 GPE 基体、LiClO₄ 为锂盐、PC 为增塑剂制备了凝胶聚合物电解质, 采用正电子湮灭谱研究了 GPE 体系的自由体积, 发现当聚合物基体支链长度增加时, 体系内的自由体积半径增大, 自由体积分数增加. 且当支链长度最长时(CL750 基 GPE), 体系中含有尺寸不同的自由体积孔洞最多, 分子运动最剧烈, 导致 CL750 基 GPE 传输性能最佳, 说明梳状共聚物凝胶电解质的电导率很大程度上受聚合物基体结构的影响.

References

- Ramesh, S.; Chao, L. Z. *Ionics* **2011**, *17*, 29.
- Kumar, D.; Hashmi, S. A. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 5101.
- Ye, L.; Ju, L.; Wu, C.; Feng, T.; Mo, W.; Wu, F.; Bai, Y.; Feng, Z. G. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *114*, 1086.
- Rajendran, S.; Babu, R. S.; Sivakumar, P. *J. Power Sources* **2007**, *170*, 460.
- Subramania, A.; Sundaram, N. T. K.; Priya, A. R.; Gangadharan, R.; Vasudevan, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *98*, 1891.
- Armand, M. B.; Chabagno, J. B.; Duclot, M. J. *Fast Ion Transport in Solid. Amsterdam*, Eds.: Vashishta P.; Mondy, J. M.; Shenoy, D. K., Holland, **1979**, p. 131~136.
- Reiche, A.; Dlubek, G.; Weinkauff, A.; Sandner, B.; Fretwell, H. M.; Alam, A. A.; Fleischer, G.; Ritting, F.; Kärger, J.; Meyer, W. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6397.
- Bansal, D.; Cassel, F.; Croce, F.; Hendrickson, M.; Plichta, E.; Salomon, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4492.
- Bamford, D.; Reiche, A.; Dlubek, G.; Alloin, F.; Sanchez, J. Y.; Alam, M. A. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9420.
- Luo, D.; Li, Y.; Yang, M. *J. Mater. Chem. Phys.* **2011**, *125*, 231.
- Liu, Y.; Lee, J. Y.; Hong, L. *Solid State Ionics* **2002**, *150*, 317.
- Qi, L.; Dong, S. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 576.
- Liang, Y. H.; Cheng-Chien, W. B.; Chen, C. Y. *J. Power Sources* **2008**, *176*, 340.
- Wang, Y. F.; Ma, X. Y.; Zhang, Q. L.; Tian, N. *J. Membr. Sci.* **2010**, *349*, 279.
- Wang, S. H.; Yan, H. X.; Ma, X. Y.; Huang, Y. *Acta Polym. Sinica* **2008**, (5), 442 (in Chinese).
(王书会, 颜红侠, 马晓燕, 黄韵, 高分子学报, **2008**, (5), 442.)
- Pethrick, R. A. *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1.
- Dutta, D.; Ganguly, B. N.; Gangopadhyay, D.; Mukherjee, T.; Dutta-Roy, B. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8947.
- He, C. Q.; Suzuki, T.; Shantarovich, V. P.; Djourellov, N.; Kondo, K.; Ito, Y. *Chem. Phys.* **2004**, *303*, 219.
- McKeown, N. B.; Budd, P. M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5163.
- Jean, Y. C. *Microchem. J.* **1990**, *42*, 72.

(A1108281 Zhao, X.)