

2016-10-28

Effects of Lithium Salts on the Properties of Hyperbranched/ Comb-like Composite Polymer Electrolytes

Xian-Lei HU

Xiao-Xu LIANG

Ming-Qiu ZHANG

Ruo-Xin ZHANG

Li-Ping ZHANG

Wen-Hong RUAN

School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275,China;
cesrwh@mail.sysu.edu.cn

Recommended Citation

Xian-Lei HU, Xiao-Xu LIANG, Ming-Qiu ZHANG, Ruo-Xin ZHANG, Li-Ping ZHANG, Wen-Hong RUAN. Effects of Lithium Salts on the Properties of Hyperbranched/Comb-like Composite Polymer Electrolytes[J].

Journal of Electrochemistry, 2016 , 22(5): 535-541.

DOI: 10.13208/j.electrochem.151013

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol22/iss5/11>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.151013

Artical ID:1006-3471(2016)05-0535-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(5): 535-541

Http://electrochem.xmu.edu.cn

不同锂盐对超支化/梳状复合型聚合物 电解质的性能影响研究

卢献雷^{1,2}, 梁晓旭², 章明秋¹, 张若昕², 张丽萍², 阮文红^{1*}

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275; 2. 广州天赐高新材料股份有限公司, 广东 广州 510760)

摘要: 利用 PVA 侧链上的羟基的化学活性, 采用超支化聚胺-酯对改性纳米 SiO₂ 和 PVA 接枝改性, 并加入不同锂盐, 制备了 SiO₂-g-HBPAAE/PVA-g-HBPAAE 超支化/梳状复合型聚合物电解质, 利用 SEM 观察了纳米粒子在基体中的分散情况, 采用 DSC、拉伸实验以及介电谱研究了锂盐种类及添加量对复合体系性能的影响. 结果表明, 超支化接枝改善了 SiO₂ 和基体的界面相容性; 磺酸类锂盐在复合材料中表现出自增塑现象, 材料的玻璃化转变温度 (T_g) 大幅度下降; LiClO₄ 在基体中的离解能力强于 LiCF₃SO₃ 和 LiN(SO₃CF₃)₂; 当 LiCF₃SO₃ 添加量为 20% (by mass, 下文同) 时, 聚合物电解质的室温电导率达到最大值 $2.58 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

关键词: 聚合物电解质; 聚乙烯醇; 超支化聚胺-酯; 梳状大分子; 锂盐

中图分类号: O646; O631.1

文献标识码: A

目前, 聚合物电解质的离子传导理论认为, 离子的传导发生在聚合物基体的无定型区域, 降低结晶性聚合物的结晶度和非晶性聚合物的玻璃化转变温度是提高电导率的有效途径. 超支化聚合物具有不结晶、分子间链缠结少、官能团丰富等特点, 能促进锂盐的离解, 并且可以为离子的传导提供足够的链段运动^[1], 有利于锂离子在超支化聚合物基体中的传导, 因此超支化聚合物在聚合电解质领域有良好的应用价值, 但超支化型聚合物电解质的整体缺点是常温下电导率达不到使用要求 ($10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[2-4].

如果以线性大分子为超支化反应的起始反应核心, 经超支化聚合后就可获得“梳状”的大分子^[5-7]. Li 等^[8]用聚乙二醇单甲醚在乙烯马来酸酐共聚物上接枝, 制备了梳状聚合物电解质, 在 100 °C 时的离子电导率达到 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 因此梳状结构可提高聚合物电解质的离子电导率.

本文利用聚乙烯醇(PVA)侧链上的羟基的化学活性^[9], 采用超支化聚胺-酯对改性纳米 SiO₂ 和 PVA 进行接枝改性, 添加不同锂盐后制备 SiO₂-g-HBPAAE/PVA-g-HBPAAE 超支化/梳状复合型聚合物电解质. SiO₂-KH550-MMA 在 PVA 基体中

接枝超支化 HBPAAE, 建立了纳米粒子和基体间的化学键连接, 有利于纳米粒子在基体中的均匀分散. 同时, 部分单体对 PVA 进行超支化聚合, 形成了以 PVA 为直链的梳状大分子. 利用扫描电镜观察了纳米粒子在基体中的分散情况, 采用差示扫描量热法、拉伸实验以及介电谱研究了锂盐种类及添加量对复合体系性能的影响.

1 实验

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、二乙醇胺(DEA)、无水乙醇、乙醇钠、PVA、对甲苯磺酸、二甲基亚砜(DMSO)均为分析纯, 购自广州金华大化学试剂有限公司; 纳米 SiO₂ (牌号 Aerosil380, 粒径 7 nm, 比表面积 $380 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 德国德固赛公司); γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550, 南京曙光化工总厂). LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiN(SO₃CF₃)₂ 均为分析纯, 购自 Alfa-Aesar 公司, 使用前在 110 °C 下干燥 48 h.

扫描电镜(SEM, 荷兰 FEI/OXFORD/HKL 公司, Quanta 400F 型); 差示扫描量热仪(DSC, 美国 TA 公司, Q10 型); 光学张应力显微测试仪(英国 Linkam 公司, TST350 型); 热介电分析仪(英国 Triton technology dielectric spectrometer 公司).

收稿日期: 2015-10-13, 修订日期: 2015-12-07 * 通讯作者, Tel: (86-20)84114008, E-mail: cesrwh@mail.sysu.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 51473186)和广州市科技计划项目(No. 201508010052)资助

1.2 SiO₂-g-HBPAE/PVA-g-HBPAE 超支化/梳状复合物及聚合物电解质的制备

按文献方法^[10]制备改性纳米二氧化硅(SiO₂-KH550-MMA)和 AB₂ 型超支化单体(N,N-二羟乙基-3-胺基甲基丙烯酸甲酯),然后往装有温度计、搅拌器、冷凝管的四口瓶中先后加入计量的超支化单体、SiO₂-KH550-MMA 和 PVA 的 DMSO 溶液,再加入反应物总重的 5%的对甲苯磺酸作催化剂,在抽真空条件下快速搅拌并逐步提高温度到 120 °C,反应 8 h 后获得产物聚胺-酯原位接枝(纳米二氧化硅/聚乙烯醇)超支化/梳状复合物(SiO₂-g-HBPAE/PVA-g-HBPAE),加入一定比例锂盐并搅拌均匀后倒入硅橡胶模具中,真空干燥成型,获得聚胺酯原位接枝(纳米二氧化硅/聚乙烯醇)超支化/梳状复合型聚合物电解质。

1.3 性能测试

采用扫描电镜观察超支化接枝纳米 SiO₂ 的形貌及其在复合物材料中的分散情况.采用差示扫描量热仪测试材料的玻璃化转变,试验条件为:温度范围 -80 °C ~ 150 °C,升温速率为 5 °C·min⁻¹.采用光学张应力显微测试仪进行拉伸试验测试,聚合物电解质的力学性能从拉伸实验的应力-应变曲线上获得,参照国家标准《塑料拉伸性能小试样实验方法 (GB/T 16421-1996)》,膜的厚度约 0.1 ~ 0.5 mm.采用热介电分析仪对电解质膜进行了介电性能测试,测试时将电解质膜夹在两个直径为 10 mm 的铂金阻塞电极之间,采用串联模式,测试电压为 1 V,测试温度 -50 ~ 100 °C,温度精度为 0.1 °C,升温速率为 5 °C·min⁻¹,测试频率为 0.012 ~ 100 kHz,测试在惰性气体氛围内进行。

2 结果与讨论

2.1 SiO₂-g-HBPAE/PVA-g-HBPAE 的 SEM 观察

采用扫描电镜对加入 5% LiClO₄ 的复合材料的断面进行了观察,放大 2000 倍后,如图 1 所示,加入 5%未改性的 SiO₂ 的体系,其断面凹凸不平, SiO₂ 以不规则的团聚体存在.而采用超支化接枝改性制备的复合材料, SiO₂ 以球形均匀分布在 PVA 基体中,这说明超支化接枝改善了 SiO₂ 和基体的界面相容性,促进纳米粒子在聚合物中的分散^[11]. SiO₂-g-HBPAE 表面的羟基与 PVA 基体间的良好界面相互作用,减少了纳米粒子间的团聚,促进了其在基体中的分散^[10-11].

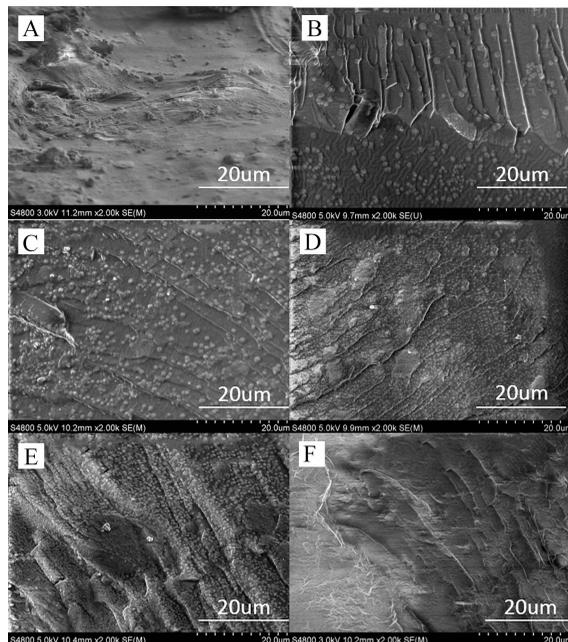


图 1 不同纳米 SiO₂ 含量的 SiO₂-g-HBPAE/PVA-g-HBPAE 复合型聚合物电解质的扫描电镜照片(2000 倍)
A. 5% 未改性的 SiO₂; B. 2.5% SiO₂-KH550-MMA; C. 5% SiO₂-KH550-MMA; D. 7.5% SiO₂-KH550-MMA; E. 10% SiO₂-KH550-MMA; F. 12.5% SiO₂-KH550-MMA

Fig. 1 The SEM images of SiO₂-g-HBPAE/PVA-g-HBPAE composite polymer electrolytes prepared with different amounts of nano-silica (×2000)

A. 5% SiO₂; B. 2.5% SiO₂-KH550-MMA; C. 5% SiO₂-KH550-MMA; D. 7.5% SiO₂-KH550-MMA; E. 10% SiO₂-KH550-MMA; F. 12.5% SiO₂-KH550-MMA

2.2 锂盐种类对复合型聚合物电解质的 T_g 的影响

聚合物电解质的 T_g 在很大程度上取决于它的阴离子和聚合物基体的化学组成^[12].因此,为考察锂盐种类对聚合物电解质的 T_g 的影响,选取 SiO₂-KH550-MMA 含量为 5% 的复合体系,分别添加 25% 的 LiClO₄、LiCF₃SO₃ 及 LiN(SO₃CF₃)₂ 制备复合型聚合物电解质, DSC 测试结果如图 2 所示.添加锂盐后,磺酸类锂盐表现出强烈的自增塑效应,聚合物电解质的 T_g 大幅度下降.与 ClO₄⁻ 相比,由于 -CF₃ 具有强的吸电子效应, N(SO₃CF₃)₂⁻ 和 CF₃SO₃⁻ 的电荷离域程度高; N(SO₃CF₃)₂⁻ 中具有独特的 -SO₂-N-SO₂- 柔性结构^[13-15],而且其离子体积更大^[16],增加了体系中的自由体积,使其具有良好的增塑性,因此玻璃化转变温度下降。

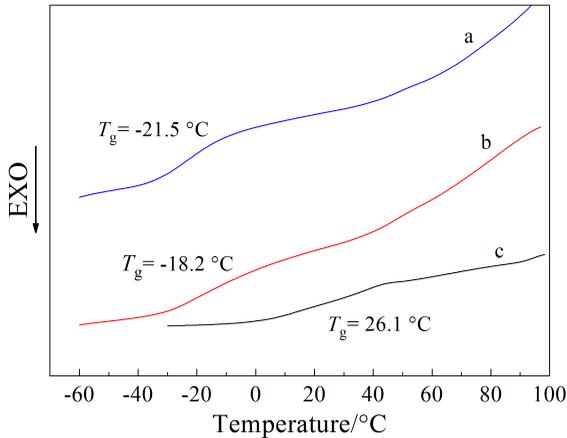


图 2 不同锂盐对 SiO₂-g-HBPAE/PVA-g-HBPAE 复合型聚合物电解质的 T_g 的影响

a. 5%SiO₂-25%LiN(SO₃CF₃)₂; b. 5%SiO₂-25%LiCF₃SO₃;
c. 5%SiO₂-25%LiClO₄

Fig. 2 The effect of different lithium salts on the T_g of SiO₂-g-HBPAE/PVA-g-HBPAE composite polymer electrolytes

a. 5%SiO₂-25%LiN(SO₃CF₃)₂; b. 5%SiO₂-25%LiCF₃SO₃;
c. 5%SiO₂-25%LiClO₄

2.3 锂盐种类对复合型聚合物电解质的力学性能的影响

对 2.2 中的聚合物电解质体系进行了力学性能测试, 结果如图 3 所示. 其中 LiCF₃SO₃ 表现出最佳的增韧作用, 其阴离子对应的三氟甲磺酸是最强的有机酸, 在基体中很容易离解, 同时 CF₃SO₃⁻ 中的 -CF₃ 基团可能赋予 LiCF₃SO₃ 自润滑特性, 降低了 LiCF₃SO₃ 之间的相互作用, 促进其在复合材料中的分散^[17]. 在外力作用下, LiCF₃SO₃ 可以发生相互滑移和重排^[18], 散耗大量的能量, 从而大大提高了材料的韧性. LiClO₄ 对应的高氯酸为无机酸中最强酸, 在基体中容易被溶剂化^[19-20], 表现出一定的自增塑作用. 在 DSC 测试结果中, 以 LiN(SO₃CF₃)₂ 为锂盐的聚合物电解质的 T_g 最低, 这主要与它具有较大的阴离子有关^[16]. 然而受过大的离子体积影响, N(SO₃CF₃)₂⁻ 与基体中的 Lewis 酸的相互作用被削弱, 在基体中不易被溶剂化^[15], 其增韧效果不明显.

2.4 锂盐的种类和含量对复合型聚合物电解质的电性能的影响

不同 LiCF₃SO₃ 添加量的复合型聚合物电解质的电导率随温度变化的曲线如图 4 所示, 电导率随 LiCF₃SO₃ 添加量的增加而提高, 但添加量超过

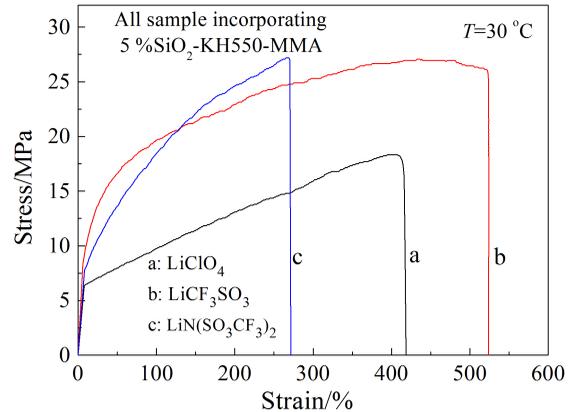


图 3 含不同锂盐的聚合物电解质在 30 °C 下拉伸应力-应变变曲线

Fig. 3 Typical tensile stress-strain curves measured at 30 °C for the composite polymer electrolytes incorporated with different lithium salts

20%后, 电导率突然下降, 该体系的室温电导率最高为 $2.58 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 从介电谱上也可以看出, LiCF₃SO₃ 的加入确实增加了链段的运动, 介电损耗峰随其添加量的增加移向低温区, 但在 20%后移向高温区, 这可能是高添加量时, 解离的锂盐过多, 而大量的 CF₃SO₃⁻ 阴离子在基体中迁移聚集, 导致产生浓差极化^[18], 载流子浓度下降, 电导率下降.

LiN(SO₃CF₃)₂ 由于阴离子体积较大, 难以运动, 可迁移的 Li⁺ 增加, 电导率比采用 LiClO₄ 体系的高两个数量级^[21-22]. 不同 LiN(SO₃CF₃)₂ 添加量的复合型聚合物电解质的电性能测试结果如图 5 所示, 与之前加入 LiCF₃SO₃ 的相似, 添加量为 25%时, 电导率突然下降, 而且采用 LiN(SO₃CF₃)₂ 的电导率更差, 室温电导率仅为 $4.10 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 但 LiN(SO₃CF₃)₂ 体系的介电谱和 LiCF₃SO₃ 的不同, 加入 25% LiN(SO₃CF₃)₂ 时, 介电损耗峰向更低温移动, 这说明链段运动提高的同时, 电导率反而变小了. 原因可能是在高浓度下, 由于 N(SO₃CF₃)₂ 的体积过大, 基体中的 Lewis 酸与其相互作用较弱, 导致锂盐溶剂化解离困难^[15], 载流子浓度下降, 电导率变小.

LiClO₄ 能溶于许多有机溶剂, 如可以完全溶于乙醚中, 而且其价格较前两种锂盐低廉, 因此被广泛应用于聚合物电解质的研究中^[20]. 不同 LiClO₄ 添加量的复合型聚合物电解质的电导率随温度的变化如图 6 所示, 当添加量高于 20%时, 随锂盐浓度的增加, 复合体系的电导率变化不大. 但与加入 LiCF₃SO₃ 和 LiN(SO₃CF₃)₂ 的情况不同, 继续增大锂

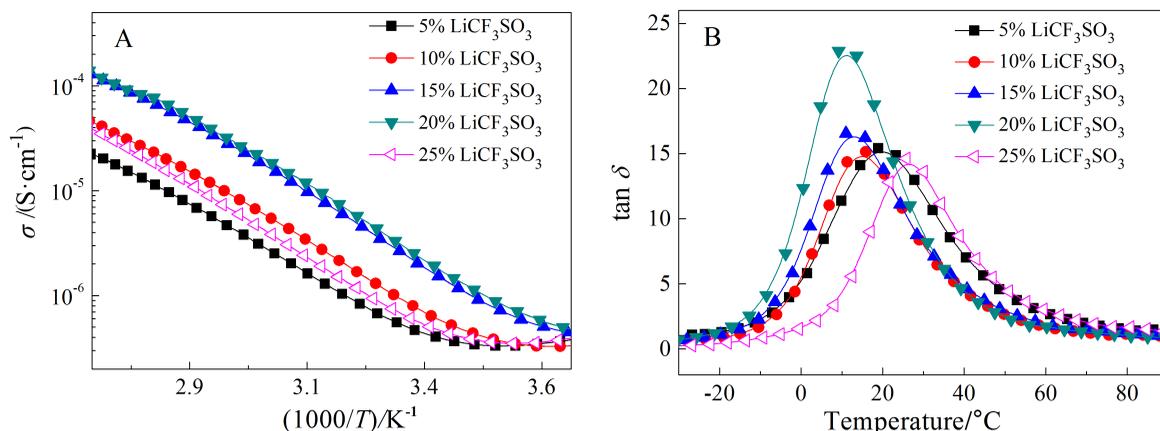


图 4 不同含量的 LiCF_3SO_3 的复合型聚合物电解质的介电谱

A. 离子电导率随温度变化曲线; B. 损耗因子随温度变化曲线

Fig. 4 The dielectric analysis spectra of the composite polymer electrolytes with various contents of LiCF_3SO_3

A. Temperature dependence of the DC conductivity; B. Temperature dependence of the loss factor

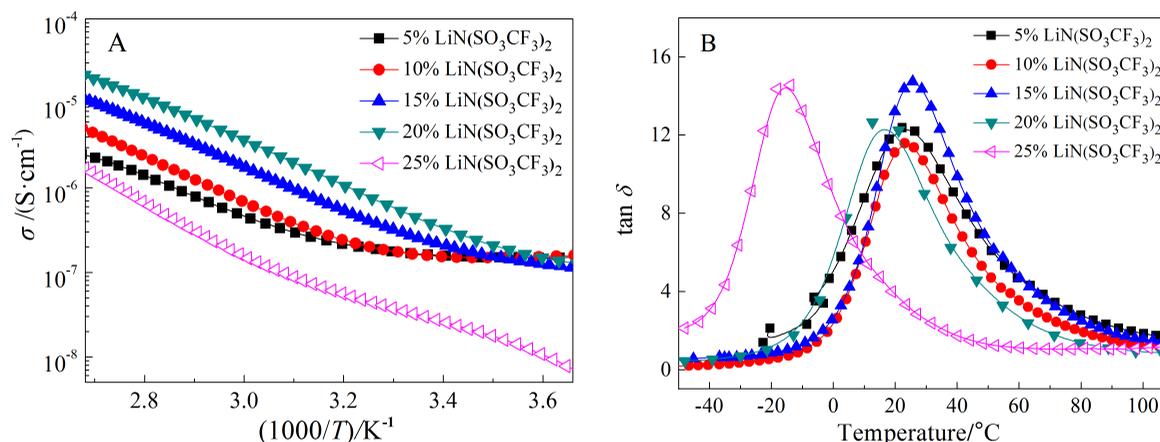


图 5 不同含量的 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 的复合型聚合物电解质的介电谱

A. 离子电导率随温度变化曲线; B. 损耗因子随温度变化曲线

Fig. 5 The dielectric analysis spectra of the composite polymer electrolytes with various contents of $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

A. Temperature dependence of the DC conductivity; B. Temperature dependence of the loss factor

盐用量时,体系的电导率没有突然下降,如图所示,20%和25%的电导率曲线基本重合,此时室温电导率最高,为 $1.42 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$;介电谱上也可看到,随着锂盐含量的增加,其介电损耗峰移向低温区,在添加20%和25%时,两个损耗峰几乎重合。

聚合物电解质的结构比较复杂,其导电机理较难理解,目前主要有 Arrhenius 理论、VTF 方程、WLF 方程等几种机理.在图6中, LiClO_4 添加量低于15%时,体系的电导率与温度的关系在低温区既不符合 Arrhenius 公式,也不符合 VTF 方程.当锂盐含量超过15%时,电导率和温度的关系逐渐从非 Arrhenius 模式开始向 Arrhenius 模式转变.原

因可能在于当温度 $T > T_g$ 时,VTF 方程才比较适用,而 PVA 基聚合物电解质的 T_g 随 LiClO_4 含量增大而降低^[23],因此,在低锂盐含量时,聚合电解质的 T_g 较高,温度较低时,电导率反而较高。

由以上测试结果可见,随着锂盐添加量的增加,其电导率均存在最大值,这说明高浓度锂盐在基体中的溶解情况不佳,同时可得3种盐在基体中的溶解能力为 $\text{LiClO}_4 > \text{LiCF}_3\text{SO}_3 > \text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$.而在同一温度下,不同锂盐体系的聚合物电解质均在添加量为20%时获得最高电导率,并且 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3 > \text{LiClO}_4 > \text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$,如图7所示。

锂盐的浓度对聚合物电解质的电导率有着重

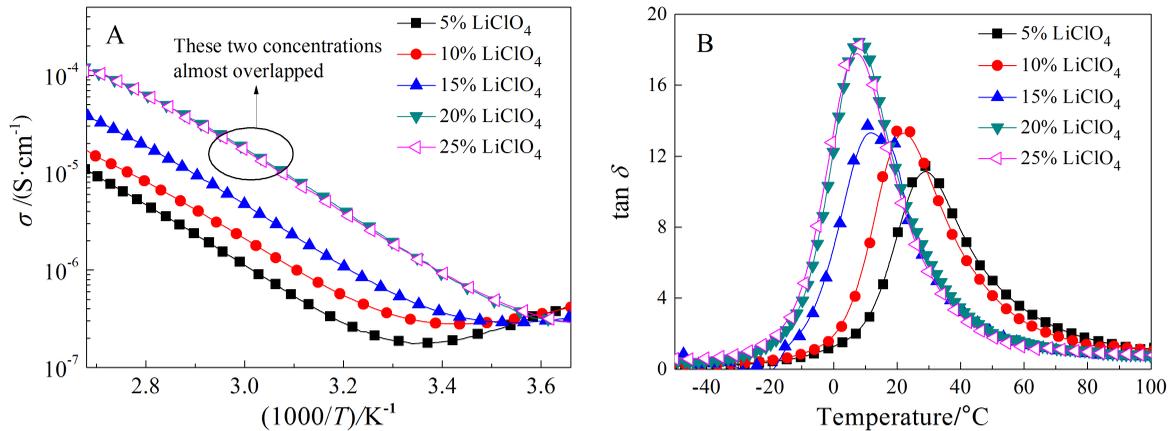


图 6 不同含量的 LiClO_4 的复合型聚合物电解质的介电谱
A. 离子电导率随温度变化曲线; B. 损耗因子随温度变化曲线

Fig. 6 The dielectric analysis spectra of the composite polymer electrolytes with various contents of LiClO_4
A. Temperature dependence of the DC conductivity; B. Temperature dependence of the loss factor

要的影响。锂盐浓度过低时,载流子数量少,电导率低。锂盐浓度过高时,锂盐解离困难且容易形成聚集体,电导率反而下降。此外,除锂盐离子间的相互作用外,离子与聚合物基体间也存在相互作用,其中影响离子与聚合物基体相互作用的是聚合物分子的末端基团^[24]。 $\text{SiO}_2\text{-g-HBPAE/PVA-g-HBPAE}$ 复合体系中有丰富的羟基、羰基和胺基等强极性基团(即有丰富的 Lewis 酸),可以与锂盐阴离子缔合,同时降低了 Li^+ 和阴离子的相互作用^[20],有利于锂盐的溶剂化解离^[17, 25]。在聚合物电解质中, Li^+ 的迁移主要是由于高分子链段的运动引起的,随着锂盐添加量的增大,锂盐不断解离,阴离子形成阴离子聚合体,可迁移的 Li^+ 的数量增加,体系离子电导率增加^[10]。但随着锂盐含量的增加, Li^+ 与聚合物基体中的强极性基团间的络合作用加剧,过多的 Li^+ 的阻碍了聚合物链段的运动,体系的离子电导率下降^[25]。

3 结论

本文利用 PVA 侧链上的羟基的化学活性,分别在 PVA 的侧基和 $\text{SiO}_2\text{-KH550-MMA}$ 表面接枝了 HBPAE,体系中同时含有 $\text{SiO}_2\text{-g-HBPAE}$ 超支化聚合物和 PVA 梳状大分子,加入不同锂盐后制备得到 $\text{SiO}_2\text{-g-HBPAE/PVA-g-HBPAE}$ 超支化/梳状复合型聚合物电解质。采用 SEM、DSC 和拉伸实验对材料进行了表征,并研究锂盐的种类和用量对电性能的影响,主要结果如下:

1) SEM 观察结果表明采用超支化接枝改性

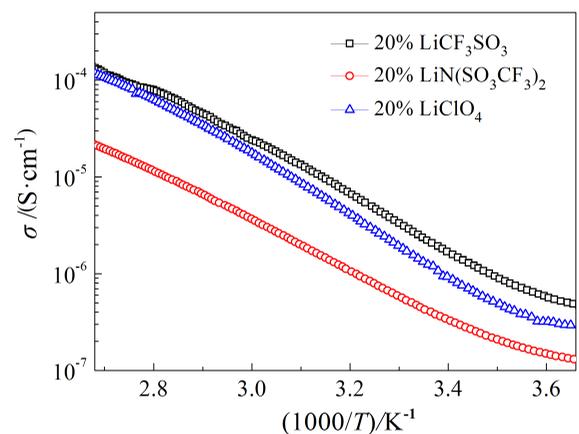


图 7 含量为 20% 的不同锂盐的复合型聚合物电解质的介电谱:离子电导率随温度变化曲线

Fig. 7 The dielectric analysis plots of the composite polymer electrolytes with 20% of different lithium salts: Temperature dependence of the DC conductivity

后,可以改善纳米 SiO_2 与聚合物基体的相容性,减少纳米粒子间的团聚。

2) DSC 结果证明磺酸类锂盐在复合材料中表现出自增塑现象,其中 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 最为明显,相同条件下比 LiClO_4 更能降低聚合物的 T_g 。

3) 拉伸试验说明锂盐对材料的力学性能产生影响,相同条件下,加入 LiCF_3SO_3 的力学性能最好, LiClO_4 次之, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 性能最差。

4) 介电性能研究表明, LiClO_4 在基体中的离解能力比 LiCF_3SO_3 和 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 强。在 LiCF_3SO_3 添加量为 20% 时,聚合物电解质的室温电导率最

高, 可达 $2.58 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

参考文献 (References):

- [1] Kim Y H. Hyperbranched polymers 10 years after [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1998, 36(11): 1685-1698.
- [2] Nishimoto A, Agehara K, Furuya N, et al. High ionic conductivity of polyether-based network polymer electrolytes with hyperbranched side chains[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(5): 1541-1548.
- [3] Itoh T, Ichikawa Y, Hirata N, et al. Effect of branching in base polymer on ionic conductivity in hyperbranched polymer electrolytes[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 150(3): 337-345.
- [4] Itoh T, Ichikawa Y, Uno T, et al. Composite polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide), hyperbranched polymer, BaTiO₃ and LiN(CF₃SO₂)₂[J]. *Solid State Ionics*, 2003, 156(3): 393-399.
- [5] Weimer M W, Frechet J M J, Gitsov I. Importance of active-site reactivity and reaction conditions in the preparation of hyperbranched polymers by self-condensing vinyl polymerization: Highly branched vs. linear poly 4-(chloromethyl)styrene by metal-catalyzed "living" radical polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1998, 36(6): 955-970.
- [6] Lach C, Hanselmann R, Frey H, et al. Hyperbranched carbosilane oxazoline-macromonomers: Polymerization and coupling to a trimesic acid core[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 1998, 19(9): 461-465.
- [7] Kuo P L, Ghosh S K, Liang W J, et al. Hyperbranched polyethyleneimine architecture onto poly(allylamine) by simple synthetic approach and the chelating characters[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2001, 39(17): 3018-3023.
- [8] Qi L, Lin Y Q, Wang F S. Study on a comb-like polymer electrolyte based on the backbone of ethylene-maleic anhydride copolymer[J]. *Solid State Ionics*, 1998, 109(1/2): 145-150.
- [9] Dailey L A, Wittmar M, Kissel T. The role of branched polyesters and their modifications in the development of modern drug delivery vehicles[J]. *Journal of Controlled Release*, 2005, 101(1/3): 137-149.
- [10] Hu X L, Hou G M, Zhang M Q, et al. A new nanocomposite polymer electrolyte based on poly(vinyl alcohol) incorporating hypergrafted nano-silica[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(36): 18961-18967.
- [11] Yu Y, Rong M Z, Zhang M Q. Grafting of hyperbranched aromatic polyamide onto silica nanoparticles[J]. *Polymer*, 2010, 51(2): 492-499.
- [12] Mecerreyes D. Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes[J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(12): 1629-1648.
- [13] Zhang H(张恒), Zheng L P(郑丽萍), Nie J(聂进), et al. Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes [J]. *Progress In Chemistry (化学进展)*, 2014, 26(6): 1005-1020.
- [14] Jia Z, Yuan W, Sheng C J, et al. Optimizing the electrochemical performance of imidazolium-based polymeric ionic liquids by varying tethering groups[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2015, 53(11): 1339-1350.
- [15] Yuan Y B(袁余斌), Nie J(聂进). Complexes of bis[(perfluoroalkyl)sulfonyl] imides and their catalytic applications[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry(有机化学)*, 2004, 24(8): 857-863.
- [16] Green O, Grubjesic S, Lee S W, et al. The design of polymeric ionic liquids for the preparation of functional materials[J]. *Polymer Reviews*, 2009, 49(4): 339-360.
- [17] Zhou T H, Ruan W H, Rong M Z, et al. Keys to toughening of non-layered nanoparticles/polymer composites[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(18): 2667-2671.
- [18] Andreev Y G, Bruce P G. Polymer electrolyte structure and its implications[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(8/9): 1417-1423.
- [19] Zhou S H, Kim D. All solid polymer electrolytes based on polar side group rotation for rechargeable lithium batteries[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2010, 21(11): 797-801.
- [20] Zhang J W, Huang X B, Wei H, et al. Preparation and electrochemical behaviors of composite solid polymer electrolytes based on polyethylene oxide with active inorganic-organic hybrid polyphosphazene nanotubes as fillers[J]. *New Journal of Chemistry*, 2011, 35(3): 614-621.
- [21] Costa L T, Sun B, Jeschull F, et al. Polymer-ionic liquid ternary systems for Li-battery electrolytes: Molecular dynamics studies of LiTFSI in a EMIm-TFSI and PEO blend[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, 143(2): 024904.
- [22] Liang B, Tang S Q, Jiang Q B, et al. Preparation and characterization of PEO-PMMA polymer composite electrolytes doped with nano-Al₂O₃[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 169: 334-341.
- [23] Baskaran R, Selvasekarapandian S, Kuwata N, et al. Structure, thermal and transport properties of PVAc-LiClO₄ solid polymer electrolytes[J]. *Journal of Physics and*

Chemistry of Solids, 2007, 68(3): 407-412.

[24] Marcinek M, Ciosek M, Zukowska G, et al. Ionic association in liquid (polyether-Al₂O₃-LiClO₄) composite electrolytes[J]. Solid State Ionics, 2005, 176(3/4): 367-376.

[25] Luo W X(骆伟新), Liu Y P(刘煜平), Yang S Y(杨树颜), et al. Synthesis and conduction mechanism of comb-like polymethacrylate solid polymer electrolytes[J]. Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2014, 1: 63-71.

Effects of Lithium Salts on Properties of Hyperbranched/Comb-Like Composite Polymer Electrolytes

HU Xian-lei^{1,2}, LIANG Xiao-xu², ZHANG Ming-qiu¹, ZHANG Ruo-xin²,
ZHANG Li-ping², RUAN Wen-hong^{1*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;
2. Guangzhou Tinci Materials Technology Co., Ltd., Guangzhou 510760, China)

Abstract: Based on the chemical characteristics of the hydroxyl group of PVA side-chain, the hyperbranched poly(amine-ester) (HBPAE) was used to hypergraftingly pretreated nano-silica (SiO₂) and polyvinyl alcohol (PVA). And different lithium salts were added to fabricate the SiO₂-g-HBPAE/PVA-g-HBPAE hyperbranched/comb-like composite polymer electrolytes (CPEs). The dispersion of nanoparticles in matrix was observed by SEM. The effects of different lithium salts on the properties of CPEs were studied by DSC, tensile test and dielectric spectra. The results showed that the hypergrafting method improved the interphase compatibility between SiO₂ and matrix. Sulfonic acid type lithium salts accelerated self-plasticizing with the T_g values being decreased. The LiClO₄ manifested stronger solubility than LiCF₃SO₃ and LiN(SO₂CF₃)₂ in the polymer matrices. The ionic conductivity of the polymer electrolytes reached the maximum value of $2.58 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ after the addition of 20% LiCF₃SO₃ at room temperature.

Key words: polymer electrolytes; polyvinyl alcohol; hyperbranched poly(amine-ester); comb-like polymer; lithium salts