

新型单离子聚醚 聚氨酯固体电解质制备及其离子导电性

方 滨 王新灵* 唐小真

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

竺品芳

(上海交通大学分析测试中心 上海)

摘 要 合成了聚氧化乙烯聚氨酯 (PEU) 和一种新型的单离子磺化聚醚硫酸盐 (SPEO), 将 SPEO 与 PEU 共混得到单离子型聚合物固体电解质. 利用红外光谱、拉曼光谱、元素分析、复阻抗谱分析等对样品进行了表征. 结果表明, 磺化聚醚硫酸盐和聚氨酯体系的电导率较高, 中等温度 (38℃) 下其电导率 σ 达到 $2.5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$, 是一种性能优良的单离子固体电解质体系.

关键词 磺化聚醚, 聚氨酯, 离子电导率, 聚合物固体电解质

中图分类号: O633.11

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001)07-0521-03

高分子固体电解质具有广阔的应用前景已成为功能导电材料的研究热点^[1,2]. 早期的聚合物电解质大多是聚合物与盐的复合体系, 即是双离子型. 但是, 在聚合物、盐络合物内阴、阳两种离子同时可动, 在电场作用下, 将产生与外电场作用相反的极化电势, 导致电导率随时间急剧下降. 解决这个问题的有效措施是设计单离子型聚合物固体电解质. 而且这方面的报道日益增多^[3,4]. 虽然这类导体离子扩散系数小, 离子较难迁移, 但有优异的直流极化稳定性和长时间放电后仍保持高电流密度的特性. 但单离子导体合成困难, 离子浓度难以提高, 电导率不能达到实际应用要求.

本文合成了一种新型的带有多离子盐的单离子磺化聚醚硫酸盐 (SPEO), 试图通过提高离子的浓度来提高体系的离子电导率, 并为了进一步提高力学等综合性能, 将 SPEO 与 PEU 共混得到单离子型聚合物固体电解质, 样品成膜后, 用红外、拉曼光谱、元素分析、复阻抗谱分析的方法进行了表征, 研究了影响其电导率的各种因素.

1 实验部分

1.1 试 剂

亚甲基双(4-异氰酸苯酯) (MDI), 纯度为 99%. 聚氧化乙烯 (PEO), 分子量 400, 200, 两种试剂均在 60℃ 真空烘箱中干燥 3 h 备用. 1,4-丁二醇 (BDOL) 和丙三醇, AR 级, 均经氢化钙回流处理并减压蒸馏. 富马酸二甲酯 (> 98%), 苏州合成化工厂生产, 亚硫酸氢钠 (NaHSO₃) 和氯磺酸 (HClSO₃), AR 级, 均为上海试剂二厂生产.

1.2 样品合成与制备

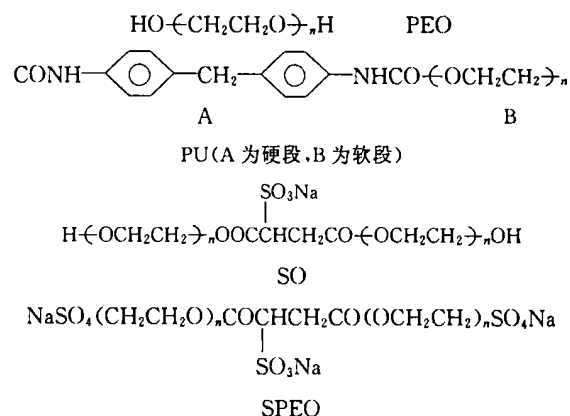
1. PEO 为软段, MDI 为硬段, BDOL 为扩链剂, (PEO)、(BDOL) 及 MDI 的摩尔比为 1:2:3, 二丁基二月桂酸锡作催化剂, 用溶液法合成了聚醚聚氨酯 (PEU).

2. 富马酸二甲酯和亚硫酸氢钠 85℃ 下反应合成磺酸型富马酸二甲酯.

3. 磺酸型富马酸二甲酯和 PEO (分子量 400 200) 以 $M_n(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 为催化剂, 于 175℃、N₂ 气保护下, 反应 5 h 合成磺化聚醚 (SO).

4. 氯仿为溶剂, 氯磺酸为磺化剂与 SO 端羟基反应, NaOH 为中和剂, 合成不同离子型的磺化聚醚硫酸盐 (SPEO).

5. 计量的 PEU 和 SPEO 溶于 DMA 后, 倾倒入聚四氟乙烯盘中, 60℃ 下成膜, 70℃ 下真空干燥 48 h 备用. 各步骤产物的结构式如下:



1.3 样品的表征

红外分析 (FT-IR) 在 Perkin-Elmer 963 型 FT-IR 仪上进行, 测量范围 4 000~400 cm⁻¹, 分

分辨率 2 cm^{-1} . 元素分析在 Perkin-Elmer 240 型元素分析仪上进行. 阻抗谱的测定在 Hewlett Packard 生产的 Hp 4192A LF Impedance Analyzer 上进行, 样品直径 1.3 cm , 组装成 $\text{Cu}|\text{聚合物固体电解质}|\text{Cu}$ 电池, 测定频率范围 $5\text{ Hz}\sim 13\text{ MHz}$, 电压为 1 V , 温度为室温至 120°C , 升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$, 每次测定前恒温 20 min .

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

富马酸二甲酯红外谱图上的 $3\,050\text{ cm}^{-1}$ 反式烯烃 $\text{HC}=\text{C}$ 伸缩振动谱带, 980 cm^{-1} 反式 $\text{C}=\text{C}$ 振动, $1\,180$ 和 $1\,300\text{ cm}^{-1}$ $\text{C}=\text{C}$ 不饱和键的 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动谱带在磺化富马酸二甲酯图上基本消失, 而在 $1\,350$ 和 $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 出现了 $\text{S}=\text{O}$ 的特征谱带, 650 cm^{-1} 出现了 $\text{C}-\text{S}$ 谱带, 以及在 $1\,410\text{ cm}^{-1}$ 出现了 CH_2 的不对称弯曲振动特征谱带, 这些都能说明富马酸二甲酯经过双键加成转变为磺化富马酸二甲酯. 富马酸二甲酯和磺化富马酸二甲酯共有的 $2\,800\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 处的 OCH_2 伸缩振动谱带, 以及 $1\,450\text{ cm}^{-1}$ 处的 OCH_2 弯曲振动谱带在磺化聚醚红外谱图上都消失, 出现了 $2\,800\text{ cm}^{-1}$ 的 PEO 的 CH 伸缩振动谱带和 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (弯曲振动谱带^[5]). 这些都说明发生了酯交换反应. 磺化聚醚硫酸盐的红外谱图在 770 cm^{-1} 左右出现了硫酸根的 $\text{C}-\text{O}-\text{S}$ 伸缩振动谱带以及 $1\,025\text{ cm}^{-1}$ 的 $\text{C}-\text{SO}_3$ 伸缩振动谱带, 而 $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 的 $\text{S}=\text{O}$ 和 650 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{S}$ 吸收谱带还存在, 这些都说明氯磺酸和磺化聚醚的磺化反应是成功的.

2.2 元素分析及阻抗谱图分析

磺化聚醚和磺化聚醚硫酸盐的元素分析结果如表 1, 从表中可见, 合成的磺化聚醚和磺化聚醚

表 1 磺化聚醚和磺化聚醚硫酸盐的元素分析结果

Tab. 1 The results of elemental analysis of SO and SPEO

Sample*	Elemental analysis(calcd.) /%		
	C	H	S
SO-400	47.23(46.98)	7.52(7.51)	3.46(3.36)
SO-200	42.01(41.50)	6.4(6.37)	6.12(5.80)
SPEO-400	35.67(35.3)	7.00(6.28)	7.85(7.84)
SPEO-200	32.84(32.38)	5.65(4.80)	12.56(11.7)

* SO-400 or SO-200 sulfonated poly(ethylene oxide) with the molecular weight of PEO being 400 or 200. SPEO-400 or SPEO-200 sulfonated oligo poly(ethylene oxide) with the molecular weight of PEO being 400 or 200.

硫酸盐 GHS 含量的理论值和实验值非常相近. 通过交流法阻抗测量离子电导可以分别得到样品的电阻和容抗. 以电阻为实轴, 容抗为虚轴, 把不同测量频率下测出的电阻和容抗作复数平面图, 则可得到阻抗谱图. 图 1 为样品 PEU/SPEO-400 的交流阻抗谱图. 由图可见, 横坐标阻塞电阻 R 值随着温度的上升而逐渐减小, 即电导率随着温度的上升逐渐增大.

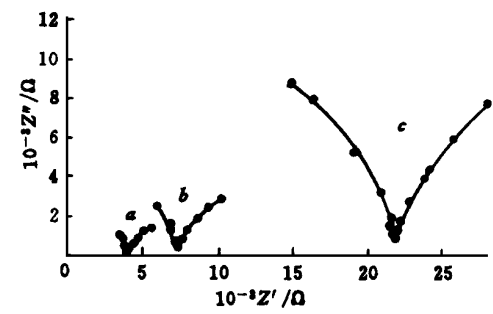


图 1 PEU/SPEO-400 的复阻抗谱图
Fig. 1 Complex impedance diagrams of PEU/SPEO-400
temp. / $^\circ\text{C}$: a. 80; b. 60; c. 40

2.3 离子浓度与电导率的关系

图 2 是体系的氧钠摩尔比对电导率的影响. 从图可看出, 该体系系列样品在氧钠摩尔比达到 16 左右时电导率出现最高值. 根据以前的研究^[6], 这种现象可以归结为两种相反效应的平衡, 即在较低的盐浓度范围内, 随着盐含量的增加, 有效载流子数目增多, 电导率就增大. 当盐浓度达到很高时, 钠离子与聚氨酯硬段结构发生相互作用, 形成聚集体, 阻碍离子迁移, 反而使电导率下降. 这两个因素相互制约使本体系的电导率在

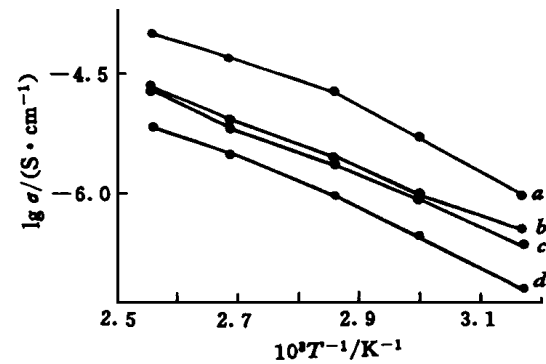


图 2 SPEO-400 $[\text{EO}]/[\text{Na}]$ 不同浓度比对电导率的影响
Fig. 2 Polts of $\lg \sigma$ vs temperature for different $[\text{EO}]/[\text{Na}]$
 $[\text{EO}]/[\text{Na}]$ a. 16; b. 12; c. 20; d. 32

$[\text{EO}]/[\text{Na}]$ 为 16 时出现极大值. 图 3 为氧钠摩尔比相同, 聚醚分子量不同的样品 (分子量为 400, 200) 的电导率图. 由图可见, 聚醚分子量的提高改善了聚氨酯体系的电导率, PEO 分子量为 400 的比分子量为 200 的磺化聚醚硫酸盐体系的电导率高近 1 个数量级. 根据文献^[7]研究可知, 无定形态的 PEO 才是对离子导电做出贡献的主要因素, 聚醚除了本身能够增加体系对盐离子的

以使聚氨酯中软段的活性达到最大, 使聚氨酯链段柔软性提高从而有利于离子的传输, 提高体系的离子电导率. 另外, 实验发现, 当磺化聚醚硫酸盐的含量超过一定比值后, 成膜性能开始变差, 所以磺化聚醚硫酸盐的含量不宜过高. 另外由图 2 图 3 可见, 温度和电导率的关系基本符合 Arrhenius 方程, 说明该体系是单离子体系.

参 考 文 献

- 1 Xu W, Zhang X Z, Deng Z H, et al. *Solid State Ionics*, 1998, **111**(3~4): 219
- 2 Silva G G, Lemes N H T, Fonseca C N P, et al. *Solid State Ionics*, 1996, **93**(1~2): 105
- 3 Wang L, Yang B, Wang X L, et al. *J Appl Polym Sci*, 1999, **71**(10): 1711
- 4 Wang X L, Li H, Tang X Z, et al. *J Poly Sci Part B Polym Phys*, 1999, **37**(8): 837
- 5 QI Li (齐力), SONG Yong-Xian (宋永贤), DONG Wei (董巍), et al. *Yingyong Huaxue* (应用化学), 1993, **10**(5): 241
- 6 XU H S, YANG C Z. *J Polym Sci; Part B: Polym Phys*, 1995, **33**: 745
- 7 Wiczeorek W, Siekierski M. *J Appl Phys*, 1994, **76**(4): 2220

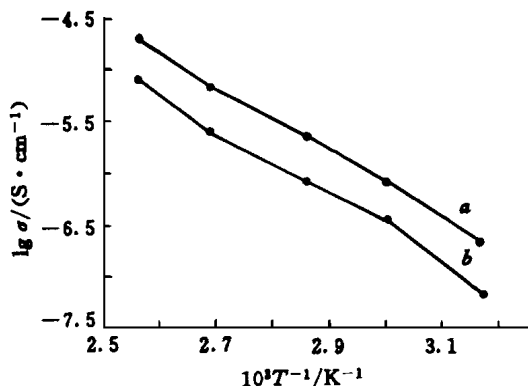


图 3 在不同 PEO 分子量电导率与温度的关系

Fig. 3 Plots of $\lg \sigma$ vs temperature at different molecular weight of PEO in samples
 $[\text{EO}]/[\text{Na}] = 20$, mol. wt. of PEO: a. 400; b. 200

溶解和解离外, 链段的振动和局部位移对离子的传导起到了主要的作用. 适当分子量的 PEO 可

Preparation of Single-ionic Solid Electrolyte Sodium Sulfonate-Poly(ethylene oxide) / Polyurethane and Its Ionic Conductivity

FANG Bin, WANG Xin-Ling*, TANG Xiao-Zhen

(Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Jiaotong University, Shanghai 200240)

ZHU Pin-Fang

(Analysis and Test Center, Jiaotong University, Shanghai)

Abstract The sulfonated poly(ethylene oxide) sulphate/polyurethane mixture was prepared from polyethylene oxide, 1, 4-butanediol and methylene-bis(4-phenyl isocyanate). The samples were characterized by FT-IR and elemental analysis. The ionic conductivity was calculated based on the impedance measurements. The relation of the conductivity with ion concentration, sulfonated polyether content and temperature were discussed. The conductivity of $2.5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ for the polymer electrolyte was obtained at room temperature.

Keywords sulfonated poly(ethylene oxide) sulphate, polyurethane, ionic conductivity, solid polymer electrolyte