

超支化聚氨酯固体电解质导电性能的光谱学研究*

洪 玲** 唐小真 王新灵

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

摘 要 用超支化聚氨酯+线性聚氨酯作为基体, LiClO_4 作为离子源制得聚合物固体电解质. 用 Raman 光谱, FTIR 光谱等光谱学方法研究了聚合物电解质中盐离子和聚合物基团之间的相互作用. 研究表明超支化聚氨酯对盐有较好的溶解作用. 研究还表明超支化聚氨酯加入有利于提高体系的电导率.

关键词 超支化, 离子导电, 聚氨酯, 红外光谱, Raman 光谱

聚合物固体电解质又称离子导电聚合物, 是近几年迅速发展起来的一种新型固体电解质材料. 聚合物固体电解质可以用于制备全固可充电锂电池、电致变色显示器、化学传感器、光电化学池、燃料电池等化学器件. 经过 20 多年的研究, 在此领域已经取得了显著的成果. 然而迄今为止所开发的固体电解质仍然存在性能方面的不足, 特别是在室温离子电导率等方面, 这限制了其在实际中的应用. 如何提高现有固体电解质的性能, 各国学者作了大量的工作, 如聚合物基体制成网状结构或带有梳状的低聚醚、聚合物基体由不同的结构单元共聚而成、在固体电解质体系中添加增塑剂等等, 然而室温电导率的提高往往伴随着聚合物电解质其它性能的降低.

近年来将支链引入聚合物结构引起广泛的关注^[1,2], 特别是超支化聚合物, 这一类聚合物具有球形, 非缠结的结构, 因而具有一些独特的性能^[3]. Hawker 等^[4]将超支化聚合物引入固体电解质中, 热分析显示超支化的聚醚类聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 一般在室温以下, 并且不结晶. 超支化分子的无定型结构使这一类聚合物作为固

体电解质的基体有其独特的优点.

本文研究了超支化聚氨酯固体电解质体系, 详细研究了盐浓度, 基体中超支化聚氨酯含量对离子电导率的影响, 以及聚合物各组分间的相互作用和微结构对离子导电的影响.

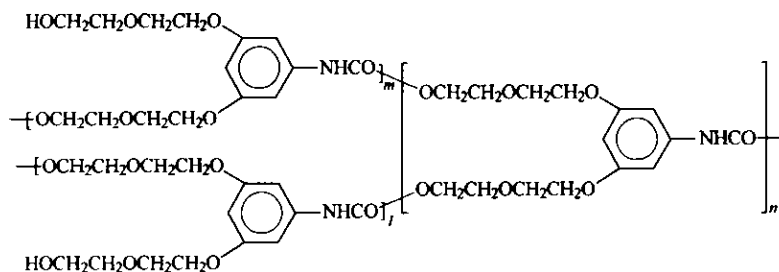
1 实验

1.1 试剂及处理

甲苯 2,4-二异氰酸酯 (TDI), 分析醇, 上海化学试剂厂, N_2 保护, 减压蒸馏; 1,4-丁二醇 (BD), 分析醇, 上海溶剂厂, 加氢化钙回流 1 h 后, 减压蒸馏; 聚乙二醇 (PEO1000), 真空烘箱中 60°C 下干燥 72 h 备用, 平均相对分子质量为 1000; 高氯酸锂 (LiClO_4), 分析醇, 上海试剂四厂, 真空烘箱中 100°C 下干燥 72 h 备用; 四氢呋喃, 分析醇, 上海化学试剂厂.

1.2 样品的制备

线性聚氨酯 (LPU) 由 MDI、BD、PEO1000 合成, 摩尔比为 MDI:BD:PEO = 3:2:1. 超支化聚氨酯 (HPU) 的合成见文献[5], 其结构如下:



1.3 固体电解质薄膜的制备

LiClO₄, HPU, LPU 均先经真空干燥,以一定比例溶于四氢呋喃中,然后倒入聚四氟乙烯盘中成膜,室温干燥,在 60℃ 真空烘箱中干燥 48 h.

1.4 测试与表征

1.4.1 傅立叶变换红外吸收光谱 样品用 DMA 溶解,配成 2% 的溶液,在 NaCl 盐片上成膜,70℃ 烘箱中干燥 12 h 以上.试样在 Perkin-Elmer 963 型 FT-IR 仪上测得 4000 ~ 400 cm⁻¹ 的红外光谱,分辨率为 2 cm⁻¹.

1.4.2 傅立叶变换拉曼吸收光谱 薄膜在 Bruker 公司生产的 EQUINOX55 型傅立叶红外光谱仪上采用 FRA106/S 型拉曼附件测得 4000 ~ 400 cm⁻¹ 的拉曼吸收光谱,分辨率为 2 cm⁻¹.

1.4.3 交流复阻抗谱分析 在 Hewlett-Packard 4192A LF 阻抗分析仪上进行.在 10 Hz ~ 10 MHz 频率范围内测定室温至 100℃ 左右的电导率.将样品插入两个铜电极间,组装成 Cu|聚合物固体电解质|Cu 电池.升温速率为 1 K·min⁻¹,每次测定前恒温 20 min.将某个温度下用不同频率测出的电池电阻(*Z'*)和容抗(*Z''*)值输入计算机,对非理想的 Cole-Cole 图进行计算机模拟,求出体积电阻 *R_b*.利用下式可由 *R_b* 计算出样品的离子电导率:

$$\sigma = (1/R_b) \cdot d/s$$

式中, *d* 为样品厚度, *s* 为电极的面积.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

2.1.1 C=O 伸缩振动 图 1 反映了 HPU-LPU/LiClO₄ 体系中盐的浓度变化对羰基特征吸收峰的影响.1725 cm⁻¹ (峰 I) 处为未络合羰基的吸收峰,1702 cm⁻¹ (峰 II) 处为羰基与 Li⁺ 离子络合

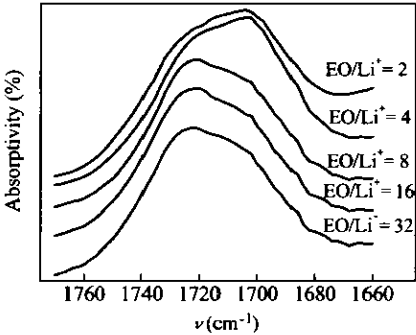


Fig. 1 The FTIR spectrum(carbonyl) at HPU/(HPU + LPU) = 30%

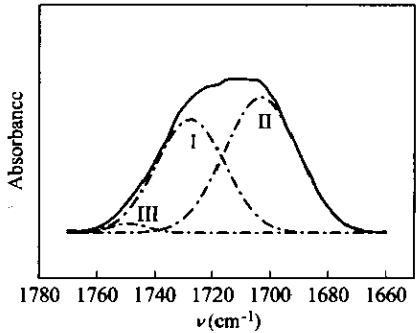


Fig. 2 The decomposition curves of FTIR spectrum (carbonyl group)

后的吸收峰^[6] (图 2).

表 1 列出了利用高斯函数对羰基峰进行分峰的结果.随盐浓度的增加,络合部分的羰基(峰 II) 的峰面积相对于高波数部分逐渐增强,这是因为羰基与 Li⁺ 离子络合的程度逐渐增加.特别是 EO/Li⁺ 从 8 变为 4 时,峰 II 的强度有很大的提高,而当 EO/Li⁺ 从 4 变为 2 时,峰 II 的强度几乎没有提高,这也意味着当 EO/Li⁺ = 4 时,羰基与 Li⁺ 离子络合达到了饱和的状态.

Table 1 Decomposition results of HPU-LPU/LiClO₄ samples in the C=O and —O— stretching region

Film	EO/Li ⁺	C=O stretching region				—O— stretching region			
		Peak position (cm ⁻¹)		Peak area (%)		Peak position (cm ⁻¹)		Peak area (%)	
		I	II	I	II	I	II	I	II
HPU30-LPU-2 ^b	2	1726.8	1702.4	48.89	51.11	1112.1	1076.0	41.15	58.85
HPU30-LPU-4	4	1724.2	1701.2	49.01	50.99	1111.6	1076.7	39.33	60.67
HPU30-LPU-8	8	1724.9	1702.4	58.27	41.73	1107.8	1070.0	59.73	40.27
HPU30-LPU-16	16	1725.8	1703.8	59.70	40.30	1104.8	1066.7	66.60	33.40
HPU30-LPU-32	32	1726.3	1703.9	59.48	40.52	1104.5	1066.2	69.70	30.30

^a EO is the number of the ether oxygen.
^b HPU30-LPU-2,30 means the weight fraction (%) of HPU in the polymer matrix and 2 is the molar ratio of ether oxygen groups and Li⁺.

2.1.2 —O—伸缩振动 图 3 反映了 HPU-LPU/LiClO₄ 体系中盐的浓度变化对醚氧基特征吸收峰的影响.1107 cm⁻¹(峰 I)处为未络合的醚氧基吸收峰,1070 cm⁻¹(峰 II)处为与 Li⁺ 离子络合的醚氧基吸收峰(图 4).对醚氧峰进行分峰的结果也列于表 1 中.随盐浓度的增加未络合醚氧峰(峰 I)向低波数方向移动,说明随盐浓度的增加,羰基与 Li⁺ 离子络合的程度增加.另外,随盐浓度的增加,络合部分的醚氧(峰 II)的峰面积相对于高波数部分逐渐增强,而当 EO/Li⁺ 从 4 变为 2 时,峰 II 的强度有所下降,这也意味着当 EO/Li⁺ = 4 时,醚氧与 Li⁺ 离子络合达到了饱和的状态.

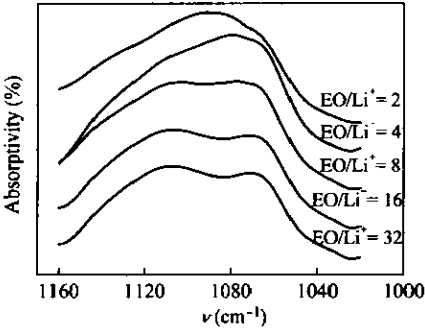


Fig. 3 The FTIR spectra of ether group in HPU/(HPU + LPU) = 30% with different EO/Li⁺ ratio samples

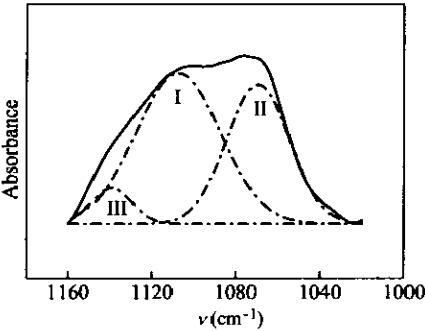


Fig. 4 The decomposition curves of FTIR spectrum (ether group)

Peak I : free ether group region; Peak II : bonded ether group region; Peak III : free ether group region

络合醚氧的伸缩振动开始在 1066 cm⁻¹, 随盐的加入向高波数方向移动了大约 10 cm⁻¹. 对比图 3 和图 4 可以看出, EO/Li⁺ 比从 32 变为 4 时, 醚氧络合部分的峰面积是逐渐增大的, 而羰基络合部分的峰面积起先增加的很小, 当 EO/Li⁺ 比从 8 变为 4 时, 增加的很快. 由此可以说明 Li⁺ 离子优先和醚氧基团络合, 当盐浓度达到一定的程度后

再与羰基络合, 当 EO/Li⁺ 到 4 左右时, Li⁺ 离子与羰基及醚氧的络合均达到了饱和的状态.

2.2 Raman 光谱

图 5 是阴离子弯曲振动的 Raman 谱带. 这一谱带可分成两个部分^[7], 低波数部分是自由的 ClO₄⁻ 离子的贡献, 高波数部分是 ClO₄⁻-Li⁺ 离子对的贡献. 自由离子和离子对的相对比例可由两部分的峰面积计算出, 由图中可以看出随盐浓度的增加, 离子对的比例增加.

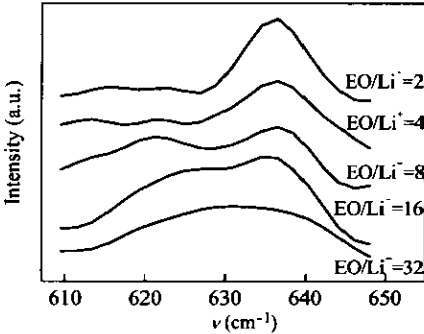


Fig. 5 Raman band associated with ClO₄⁻ bending mode (HPU/(HPU + LPU) = 30%)

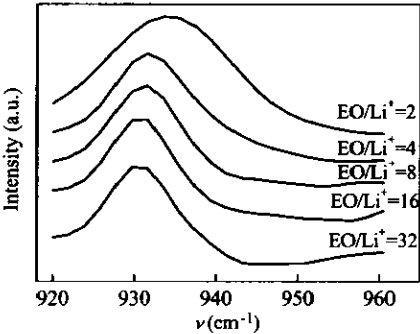


Fig. 6 Raman band associated with ClO₄⁻ ν₁ mode (HPU/(HPU + LPU) = 30%)

图 6 是 HPU-LPU/LiClO₄ 体系不同盐浓度时 920 ~ 960 cm⁻¹ 的 Raman 谱带, 对应于 ClO₄⁻ 阴离子全对称伸缩振动(ν₁ mode). 图 7 是这一谱带的分峰结果^[8], 峰 I (931 cm⁻¹) 对应于自由离子, 峰 II (938 cm⁻¹) 对应于离子对, 峰 III (945 cm⁻¹) 则是样品中离子聚集体的贡献.

图 6 和图 7 显示, 当盐含量较少时, 盐离子呈自由状态, 当 EO/Li⁺ 比达到 4 时, 部分离子以离子对的形式出现, 并开始有极少量的离子以聚集体的出现, 当 EO/Li⁺ 比达到 2 时, 离子对和离子聚集体的所占的比例很大. 参看其他学者^[8,9] 的研

究,对于含有低聚醚链段的线性聚合物电解质,当 EO/Li^+ 比达到 4 时,就会出现较大比例的离子聚集,说明超支化聚合物对盐有较强的溶解能力.

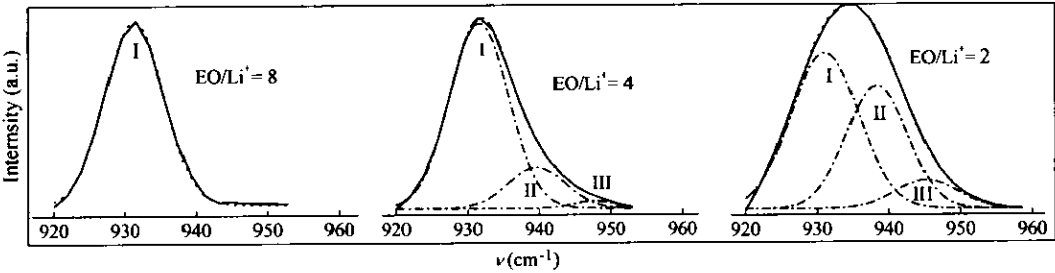


Fig. 7 Raman band associated with $\text{ClO}_4^- \nu_1$ mode fitted by the sum of Lorentzian lines
Peak I : for free ion; Peak II : for ion pair; Peak III : for ion aggregate

2.3 电导率分析

图 8 是一定温度下 HPU + LPU/ LiClO_4 体系 ($\text{EO}/\text{Li}^+ = 12$) 的电导率与基体中 HPU 含量的关系图.从图中可以看出随 HPU 在电解质基体中含量的增加,体系的电导率呈上升的趋势.这可能是因为超支化聚合物具有球形的结构,其自由体积相对较大,有利于离子的迁移和电导率的提高.

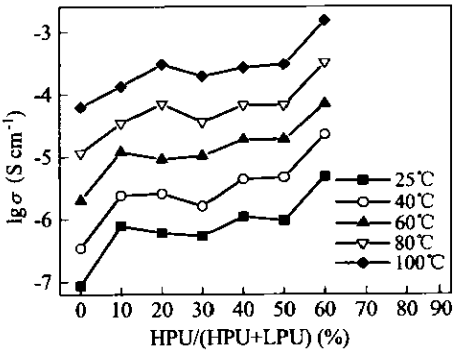


Fig. 8 Dependence of HPU concentration on the conductivity for HPU-LPU/ LiClO_4 series at EO/Li^+ ratio of 12

图 9 是一定温度下 HPU + LPU/ LiClO_4 体系的电导率与盐含量的关系图 ($\text{HPU}/(\text{HPU} + \text{LPU}) = 30\%$).在 $\text{EO}/\text{Li}^+ = 4$ 时,样品电导率达到最大值.盐浓度对电解质的电导率有很大的影响,在离聚合物中,盐浓度增加一方面增加了载流子数目使电导率升高,另一方面,由于体系中离子与离子之间、离子与聚合物之间的相互作用增大,导致离子对或离子聚集体的形成,并且由于离子化程度过高,相应提高了体系的玻璃化温度,使链段的运动变得不易,使离子的迁移变得困难.当盐浓度低时,前者起主导作用,盐浓度高时,后者成为决定

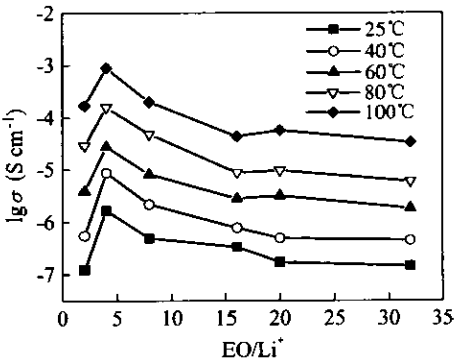


Fig. 9 Dependence of LiClO_4 concentration on the conductivity for HPU-LPU/ LiClO_4 series at $\text{HPU}/(\text{HPU} + \text{LPU}) = 30\%$

因素,因此存在最佳盐浓度,使离聚物具有高的电导率.众所周知 PEO 基体的聚合物电解质最佳盐浓度约为 $\text{EO}/\text{Li}^+ = 10$.本体系中最佳盐浓度出现在 $\text{EO}/\text{Li}^+ = 4$,说明超支化聚合物对盐的溶解较好,这与红外及 Raman 光谱的结果一致.

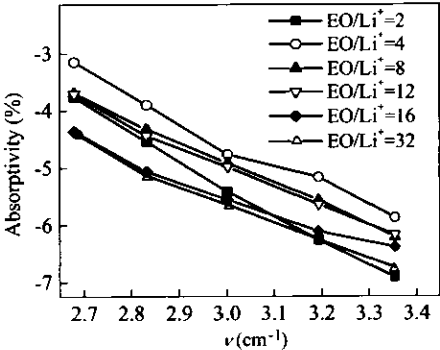


Fig. 10 The effect of temperature on ionic conductivity of HPU-LPU/ LiClO_4 series at $\text{HPU}/(\text{HPU} + \text{LPU}) = 30\%$

图 10 是 HPU + LPU/ LiClO_4 体系的离子电导

率与温度关系图.由图可见,随着温度的升高体系的电导率升高,这是因为温度升高,聚合物链段的运动增强,体系的自由体积增大,离子的迁移速率加快,从而使体系的电导率升高,且体系电导率与温度的关系基本符合 Arrhenius 方程.

综上所述,对 HPU-LPU/LiClO₄ 电解质体系的

研究发现基体中超支化聚合物的含量,盐浓度对体系的电导率有很大的影响.研究表明超支化聚合物对盐有较强的溶解能力,有利于电解质电导率的提高.本体系中最佳电导率出现在更高的盐浓度处($EO/Li^+ = 4$).

REFERENCES

- 1 Frechet J M J. *Science*, 1994, 263: 1710 ~ 1715
- 2 Kim Y H. *Adv Mater*, 1992, 4: 764 ~ 766
- 3 Hawker C J, Farrington P, Mackay M, Wooley K L, Frechet J M J. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 4409 ~ 4410
- 4 Hawker C J, Chu F, Poney P J, Hill D J T. *Macromolecules*, 1996, 29: 3831 ~ 3838
- 5 Hong L, Cui Y J, Wang X L, Tang X Z. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2002, 40(3): 344 ~ 350
- 6 Wen T C, Luo S S, Yang C H. *Polymer*, 2000, 41: 6755 ~ 6764
- 7 Costa da A M A, Amado A M. *Polymer*, 2000, 41: 5361 ~ 5365
- 8 Silva R A, Silva G G, Pimenta M A. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 1687 ~ 1694
- 9 Furtado C A, Silva G G, Pimenta M A, Machado J C. *Electrochimica Acta*, 1998, 43: 1477 ~ 1480

SPECTROSCOPIC STUDIES ON CONDUCTIVITY OF HYPERBRANCHED POLYURETHANE ELECTROLYTES

HONG Ling, TANG Xiaozhen, WANG Xinling

(*School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240*)

Abstract Polymer electrolytes were prepared with hyperbranched polyurethane and linear polyurethane as the host polymer and LiClO₄ as the ion source. FTIR spectra was used to analyze the bonding degree of Li⁺ with carbonyl and ether groups. It was found that Li⁺ preferred bonding with the ether group, and bonded with the carbonyl group when the salt concentration reached a certain level. The bonding degree of Li⁺ with ether groups and the carbonyl groups both reached a saturated state at a salt concentration of $EO/Li^+ = 4$. Raman spectra was applied to analyze the aggregation degree of anions ClO₄⁻. The fraction of contact-ion pairs increased with increasing salt concentration. When the salt concentration increased to $EO/Li^+ = 4$, the salt aggregates appeared, but the area fraction of aggregates was merely 1.2%. This indicated that the hyperbranched polyurethane could function as a "solvent" for the lithium salt. Conductivity analysis indicated that the conductivity kept increasing with increasing concentration of HPU and the conductivity maximum of the present system appeared at a higher salt concentration ($EO/Li^+ = 4$) which could be attributed to the high solvating capability of the hyperbranched polymer. The ionic conductivity of all samples was apparently enhanced with increasing temperature, and the Arrhenius phenomenological relationship could be used to describe the conductivity behavior.

Key words Hyperbranched, Ionic conductivity, Polyurethane, FTIR spectra, Raman