

· 研究简报 ·

## 高分子阳离子导体的极性基效应<sup>\*</sup>

张升水\*\* 刘庆国

(北京科技大学固体电解质研究室,北京,邮政编码: 100083)

杨蕾玲

(北京化工研究院,北京,邮政编码:100013)

FARRINGTON G. C.

(宾夕法尼亚大学材料科学与工程系,美国)

**关键词** 高分子阳离子导体、离子电导率、构象熵模型、WLF 方程

高分子阳离子导体是一类只有阳离子充作电荷载流子的高分子固体电解质,因它在直流条件下呈现稳定的离子电导率而受世界各国学者重视<sup>[1]</sup>. 作为具有实用价值的高分子电解质,阳离子导体的关键问题是室温下离子电导率太低(一般比相应的双离子导体低1—2个数量级),难以应用. 因而,国内外在这方面的研究重点集中在提高离子电导率上. 近年来我们利用共混<sup>[2,3]</sup>,共聚<sup>[4]</sup>和交联<sup>[5,6]</sup>等手段对提高离子电导率方面做了仔细工作,其中以极性丙烯酰胺共聚方法较好,经改进后共聚物的锂离子电导率达到  $2.1 \times 10^{-6} \text{ s/cm}$  ( $25^\circ\text{C}$ )<sup>[4]</sup>,但对极性基改进电导率的实质未经探讨. 本文将在上述工作基础上对极性丙烯酰胺共聚改进导电性的实质进行详细分析,得出有益的理论数据.

按前文法制备甲基丙烯酸齐聚氧化乙烯酯( $\text{MEO}_n, n=12, \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO} \cdot (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{12}\text{OCH}_3$ ), 甲基丙烯酸己磺酸锂( $\text{SHMLi}, \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3\text{Li}$ )和丙烯酰胺(AM)的三元共聚物 $[\text{P}(\text{MEO}_{12}\text{-SHMLi-AM})]$ <sup>[4]</sup>. 共聚物的组成由元素分析方法确定. 本文涉及的所有共聚物其锂离子对醚氧原子的比值(Li/O)均为0.042.

在氮气气氛下用 Perkin-Elmer 7 系列示差扫描量热仪测量聚合物的玻璃化转变温度( $T_g$ ),扫描速度为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ; 聚合物的电导率由 DDS-IIA 型电导仪(天津第二分析仪器厂)测定<sup>[2-6]</sup>,测定温度范围为:  $20\text{—}90^\circ\text{C}$ .

前文已经报道 AM 含量分别为 5、10、15 和 20wt% 的  $\text{P}(\text{MEO}_{12}\text{-SHMLi-AM})$  全为非晶态结构,且其电导率( $\sigma$ )对温度的依赖性都呈现曲线的 Arrhenius 关系,其中以 AM 含量为 15.0wt% 共聚物的  $\sigma$  最佳(锂离子的电导率为  $2.1 \times 10^{-6} \text{ s/cm}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )<sup>[4]</sup>. 等( $T-T_g$ ) 差温度下各种 AM 含量共聚物的电导率如图 1 所示,电导率随 AM 递变序为:  $15 > 10 >$

\* 1992年7月24日收到; \*\* 现在中国科学院化学研究所,北京,100080

20>5>0 wt%,与其对应的 Arrhenius 图显示结果一致<sup>[4]</sup>.按照离子导电理论,单离子导体的电导率( $\sigma$ )由(1)式给出:

$$\sigma = n\mu q \quad (1)$$

式中  $n$  为载流子体积浓度,  $\mu$  为载流子淌度,  $q$  为载流子单位电量.对给定载流子种类时,体系的  $q$  值为常数,这样聚合物的电导率由  $n, \mu$  两因素决定.考虑在等  $(T-T_g)$  差值温度下同类聚合物链段运动状态相似,相应地表现出相近的离子传导淌度.因此,图 1 反映了等淌度下各聚合物的电导率,其实质显示聚合物介质内载流子浓度的差别.该结果表明极性 AM 基促进了聚合物盐离解,是通过增加载离子浓度途径来提高聚合物的电导率.需要指出,AM 含量超过 15wt% 时,虽然聚合物内 Li/O 值不变,但稀释了载流子浓度,这样也会引起电导率下降.

曲线状电导率的 Arrhenius 图暗示聚合物内离子传导发生在非晶区,离子传导过程与聚合物链段运动密切相关.为此,本文用描述非晶态介质内传质过程的 VTF (Vogel-Tammann-Fulcher) 方程<sup>[7]</sup>来分析以上聚合物的离子电导率:

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

式中  $A, B$  为与模型有关的常数,  $T_0$  为聚合物的理想玻璃化转变温度,在该温度下聚合物的构象熵不再因温度降低而减少.本工作用计算机按(2)式对各种聚合物的  $\sigma$  数据进行非线性最小二乘法拟合,分别计算出各聚合物的  $A, B$  和  $T_0$  三个参数(表 1).不同 AM 含量聚合物的  $(T_g-T_0)$  值都在 35—55K 范围内,此值与多数文献报道的聚合物电解质体系相近.把获得的各个参数代入(2)式以  $\lg(\sigma T^{1/2})$  值对  $(T-T_0)^{-1}$  值作图都给出良好的 VTF 线性关系(每条直线的拟合因子都大于 0.99).以上结果证实锂离子传导与聚合物链段运动密切相关.

Tab. 1 VTF parameters and activation energies of the ionic conduction of the copolymers

AM (wt%)	$T_g$ (K)	$T_0$ (K)	$T_g-T_0$ (K)	$\sigma(T_g)$ (S/cm)	$A$	$B$ (K)	$\Delta\mu$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\gamma^*$
0	218.2	167.0	51.2	$4.2 \times 10^{-14}$	0.3579	1392	77.3	1.000
5	224.2	177.7	46.5	$1.7 \times 10^{-13}$	0.2473	1180	63.3	0.998
10	228.7	190.9	37.8	$1.5 \times 10^{-13}$	0.1892	954	48.6	0.996
15	230.0	191.4	39.6	$3.3 \times 10^{-12}$	0.1412	865	44.4	0.995
20	231.9	186.2	45.7	$2.0 \times 10^{-12}$	0.1772	1032	54.6	0.999

\*  $\gamma$  is regression factor of the linear correlation between  $\lg^{-1}[\sigma(T)/\sigma(T_g)]$  and  $(T-T_0)^{-1}$

按照 Gibbs 构象熵模型,(2)式的  $B$  值由下式给出<sup>[8]</sup>:

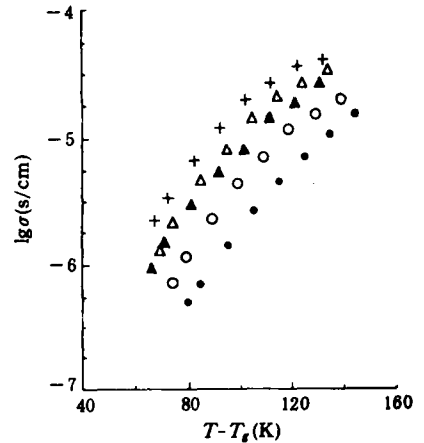


Fig. 1 Conductivity of the copolymers as a function of  $(T-T_g)$  values

AM = p (●), 5 (○), 10 (△), 15 (+) and 20 wt% (▲)

$$B = \frac{T_0 S_c^* \Delta\mu}{K \Delta C_p T} \quad (3)$$

式中  $K$  为 Boltzmann 常数,  $\Delta C_p$  为聚合物玻璃化转变时的热容变化,  $S_c^*$  为聚合物链段重排所需的最小构象熵(一般视其值为  $K \ln 2$ ),  $\Delta\mu$  为聚合物链段重排的活化能. 把梳型聚醚-碱金属盐复合物的平均  $\Delta C_p$  值( $=29.45 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>[6,9]</sup> 代入(3)式得出各种聚合物的  $\Delta\mu$  值(表 1). 比较表 1 的 AM 含量与  $\Delta\mu$  两列数据看出: 当聚合物内 AM 含量增加时,  $\Delta\mu$  值在一定范围内(AM < 15wt%) 有规律地递减. 为解释极性 AM 基团对离子传导的影响, 有必要阐明  $\Delta\mu$  在离子传导过程的涵义. 按照构象熵模型,  $\Delta\mu$  应当是聚合物链段重排必须克服的最低能垒. Angell 等人<sup>[1]</sup> 曾估算出甲氧基齐聚氧化乙烯侧链运动的  $\Delta\mu$  值为 28—38 k J · mol<sup>-1</sup>, 小于本文计算出的离子传导  $\Delta\mu$  值. 这个差别说明聚合物链段运动并不是决定离子传导的唯一因素, 离子传导还受金属离子与醚氧原子之间的络合作用控制. Shriver 等人认为, 即使电荷密度比 Li<sup>+</sup> 小的 Na<sup>+</sup>, 在传导过程中如果涉及一个 Na<sup>+</sup>-O 键断裂需克服大于 59 k J · mol<sup>-1</sup> 的能量; 倘若涉及二个 Na<sup>+</sup>-O 键断裂则至少要克服 126 k J · mol<sup>-1</sup> 的能量<sup>[11]</sup>. 从表 1 看出, 锂离子传导的  $\Delta\mu$  值在 40—80 k J · mol<sup>-1</sup> 范围内, 接近断裂一个 Li<sup>+</sup>-O 键所需的能量(Li<sup>+</sup>-O 键的键能大于 Na<sup>+</sup>-O 的键能). 基于上述分析, 认为离子传导是通过聚合物链段运动和 Li<sup>+</sup>-O 键“断裂-形成”协同作用相结合的复杂过程来实现的. 也就是说, 在上一个 Li<sup>+</sup>-O 键没有完全断裂之前, 借助链段运动下一个 Li<sup>+</sup>-O 键就开始形成.

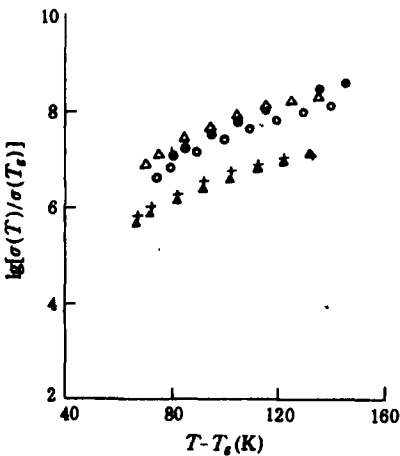


Fig. 2 WLF plots of the conductivity for the copolymers

AM=0 (●), 5 (○), 10 (△), 15 (+) and 20wt% (▲)

比较聚合物  $T_g$  和  $\Delta\mu$  对 AM 含量的依赖性发现, 在 AM 含量低于 15wt% 时两者呈现相反的依赖关系. 引入 AM 基团聚合物体系的微粘度( $T_g$ )增加, 但离子传导活化能却降低. 基于以上分析, AM 改进聚合物导电性的实质可合理地解释为: AM 基团通过促进聚合物盐离解和降低离子传导过程中 Li<sup>+</sup>-O 键“断裂-形成”协同过程的活化能来提高聚合物的电导率.

另一个有趣的事实是: 根据  $T_g$  值利用 VTF 直线关系推算出玻璃化转变温度下的离子电导率数据(见表 1), 以各种聚合物的  $\lg[\sigma(T)/\sigma(T_g)]$  值为纵坐标,  $(T-T_g)$  值为横坐标作图, 得出的各个 WLF 图都是具有相近曲率的曲线, 与 AM 含量无关(见图 2). 通过平移, 这些曲线几乎完全重合, 这个结果与自由体积理论的 WLF 方程<sup>[12]</sup> 预见结果相符. 它从

另一角度支持离子传导发生在非晶区和离子传导与聚合物链段运动密切相关的推理.

上述分析得出以下结论: 阳离子导体内的离子传导发生在非晶区, 构象熵模型和自由体积理论可合理地解释离子传导行为. 极性丙烯酰胺基团改进离子导电性的实质是提高聚合物盐的离解度和降低离子传导过程中 Li<sup>+</sup>-O 键的“断裂-形成”协同过程的活化能.

## 参 考 文 献

- [1] 张升水、刘庆国、万国祥,化学通报,1992,8,40
- [2] Zhang, S. S., Deng, Z. H., Wan, G. X., *Polym. J.*, 1991, 23(2), 73
- [3] 张升水、万国祥,高分子学报,1992,1,42
- [4] Zhang, S. S., Deng, Z. H., Wan, G. X., *J. Macromol. pure Appl. Sci.-Chem.*, 1992, A29(1), 77
- [5] Zhang, S. S., Deng, Z. H., Wan, G. X., *Chin. J. Polym. Sci.*, 1991, 9(4), 326
- [6] Zhang, S. S., Wan, G. X., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, in press
- [7] (a) Vogel, H., *Phys. Z.*, 1921, 22, 645; (b) Tammann, V. G., Hesse, W., *Anorg. Z., Allg. Chem.*, 1926, 156, 245; (c) Fulcher, G. S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1925, 8, 339
- [8] Adam, G., Gibbs, J. H., *J. Chem. Phys.*, 1958, 28, 373
- [9] Cowie, J. M. G., Martin, C. S., Firth, A. M., *Br. Polym. J.*, 1988, 20, 247
- [10] Angell, C. A., Bressel, K. D., *J. Phys. Chem.*, 1972, 76, 3244
- [11] Pake, B. L., Ratner, M. A., Shriver, D. F., *J. Electrochem. Soc.*, 1982, 129, 1694
- [12] Williams, M. L., Landel, R. F., Ferry, D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 3701

## EFFECT OF POLAR GROUP IN CATION-CONDUCTING POLYMER

ZHANG Shengshui, LIU Qingguo

*(Laboratory of Solid State Ionics, University of Science and Technology Beijing, Beijing, Post code: 100083)*

YANG Leiling

*(Beijing Institute of Chemical Industry, Beijing, Post code: 100013)*

FARRINGTON G. C.

*(Department of Materials Science and Engineering, University of Pennsylvania, Philadelphia, PA 19104, USA)*

## ABSTRACT

Effect of polar acrylamide (AM) group on the conductivity of  $\text{Li}^+$ -conducting polymers is studied, in which the conductivity data are analyzed by Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) equation and interpreted by the configurational entropy model. The linear VTF plots reveal that there is a close correlation between ionic conductivity and segmental motion of the polymers. Polar AM groups may enhance the dissociation degree of the salt species and lower the activation energy of exchange process of the  $\text{Li}^+$ -O bonds during ionic transport, but also increase the rigidity of polymer segments. As a result, ionic conductivity of the copolymers is promoted as long as AM content is below ca. 15 wt %.

**Key words** Polymer cationic conductor, Ionic conductivity, Configurational entropy model, WLF equation