

教 学

影响离子导电高分子材料性能的内因与外因

刘引烽¹, 华国飞

(上海大学高分子材料系, 上海 201800)

摘要: 材料分子设计离不开结构与性能的关系。分析内因与外因两方面影响因素对材料功能特性的影响有助于优化功能材料的结构。本文以离子型导电功能高分子材料为例, 详细分析了各种因素对材料电导率的影响, 为离子型导电功能高分子材料的结构设计提供依据。

关键词: 内因; 外因; 离子型导电; 导电高分子材料

引言

功能高分子设计是功能高分子课程的灵魂。而设计的基础则是材料结构与性能间的关系; 同时, 由于材料在应用过程中还涉及各种外部因素的作用, 因此, 功能高分子的设计不仅与结构本身有关, 同时还必须考虑外部作用因素的影响。

这里作者以导电功能高分子材料为例来说明如何考虑内因与外因的影响问题, 为导电高分子的结构设计提供依据。

当采用离子作为导电载流子时, 有两种结构设计方案。一种是采用聚电解质结构, 导电离子由聚合物直接提供; 另一种是采用快离子导体形式, 即用特殊的聚合物与碱金属盐构成络合物体系, 导电离子由碱金属盐提供, 聚合物则对离子的离解提供帮助。对于这样两种导电高分子体系, 怎样考虑影响其导电特性的因素呢?

在高分子物理课程中, 作者对影响各种参数和性质(如柔性、 T_g 、 T_m 、结晶性、力学性能等)的因素是从内因和外因两个角度出发来分析的。这里作者也同样从内因和外因两个方面来加以考虑。

我们知道, 在含有多种载流子的体系中, 电导率 σ 满足下列公式:

$$\sigma = \sum n_i q_i \mu_i \quad (1)$$

式中, n_i 为第 i 种载流子的浓度, q_i 为每个第 i 种载流子所带的电荷量, μ_i 为第 i 种载流子的迁移率。因此可以通过提高载流子的浓度、每个载流子的电荷量和载流子的迁移率来提高电导率。

1 影响聚电解质导电特性的内在因素

我们知道, 由于聚电解质在离解成为离子时, 带电的聚合物链运动很困难, 因此导电载流子主要由与聚合物链电性相反的小离子(反离子)承担。为了提高电导率, 应从电导原理出发, 从高分子链结构和离子特性两方面来分析。

(1) 提高可电离基团的含量。可电离离子基团的浓度并不等于自由离子的浓度, 通过热运动, 离子对

作者简介: 刘引烽, 男, (1964—), 材料学博士, 副教授, 从事高分子物理及功能高分子材料的研究。

离解成为正负离子的浓度(n_+ 或 n_-) 与离子对的含量(n_0) 成正比:

$$n_+ = n_- = n_0 \exp\left[-\frac{\Delta E}{2kT}\right] = n_0 \exp\left[-\frac{W}{2\epsilon kT}\right] \quad (2)$$

式中, ΔE 是离子对离解为离子时所需的能量, W 为离解功, n_0 与离子对初始浓度即可电离基团含量有关, ϵ 为相对介电常数。

因此可电离基团含量增加, 则可以使离解产生的自由离子的浓度相应增大。由于聚电解质中可迁移的离子主要是小离子, 大分子离子往往因为体积庞大而难以迁移, 因此自由离子的浓度主要是指反离子即小分子离子的浓度。

(2) 降低离子对离解能。因为体系中离子对处于束缚状态, 是否能够离解成自由离子主要取决于离子本身的热运动能是否可以克服离子对间相互作用能, 即离解能所带来的位垒。离解能越低的体系, 处于自由状态的离子数将越多。离解能大小与阴阳离子或离子基团的电负性有关, 阳离子基团的电负性越小, 阴离子基团的电负性越强, 离解能就越低; 离解能还与阴阳离子基团的半径和有关^[1]。离子导体中离子传导性源于离子的定向跃迁, 如果在离子跃迁过程中阴阳离子间可以继续形成离子作用对, 则离子作用对的分离能 ΔE 可用下式表示:

$$\Delta E = \frac{Z_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon(r_a + r_c)} \quad (3)$$

式中, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ 为体系的相对介电常数, e 为单位电荷电量, Z_+ 、 Z_- 分别为正负离子价数, r_a 、 r_c 分别为阴阳离子半径。

可见, $(r_a + r_c)$ 值越大, 离子间相互作用越低, 离子分离能越低, 离子跃迁越容易。

(3) 提高离子价态。在离解能相同时, 离子浓度相同, 这时体系的电导率 σ 由载流子的带电量或离子的价态 Z 和迁移率 μ 决定, 而迁移率又与带电量、离子大小均有关。从带电量上看, 提高离子的价态是有利的, 迁移一个高价离子的作用相当于数个一价离子。但它也可能带来一些副作用, 由(3) 式可以看出, 阴阳离子的价态越高, 离子间相互作用越大, 这样既影响离子对的离解, 也影响离子的跃迁。所以一般离子的价态也并非越高越好。

(4) 减小离子体积。离子的迁移率取决于可迁移的小离子体积大小, 离子越小, 其运动能力越强。若半径过大, 它在体系中不易迁移, 这样反而会降低离子导体的电导率。因此, 对反离子半径的影响应综合考虑。

(5) 增加聚合物链的柔性。离子的迁移能力除了和离子本身特性有关外, 还取决于体系中自由空间的大小, 它受高分子自由体积的影响。自由体积越大, 离子的活动空间就越大, 则迁移率也越高。因此聚合物应该是具有柔性结构的分子。受离子基团的影响, 聚电解质一般都具有较高的玻璃化转变温度, 因而显得较为刚性。为了增加体系的自由体积, 可以将离子型基团设计成远离聚合物主链的侧基或接在侧链上, 而主链则具有较好的柔性, 这样可以保持聚合物柔性主链的相对独立。

2 影响快离子导电特性的内在因素

快离子导体由聚氧乙烯等聚合物与导电小分子所组成。载流子种类与聚电解质相同, 均为离子电导, 因而影响其电导率的内因与上述因素相似。只是快离子导体中由于载流子是由无机盐离解产生的离子承担的, 正负离子都是小离子, 均可以充当导电载流子, 因此, 对于同样的影响因素, 其内涵却不同。

2.1 降低盐的离解能

与聚电解质不同, 快离子导体的自由离子从碱金属盐中产生, 因此碱金属盐的离解能越小, 则越易于离解成阴阳离子。如前所述, 离解能大小与阴阳离子的电负性有关, 两种离子间的电负性差别越大, 离解能就越低; 离解能还与阴阳离子的半径和有关, 半径和越大, 离解能越低, 离子间相互作用越弱, 离子跃迁越容易。在快离子导体中, 离子定向跃迁时通常把阴离子看成是最稳定的跃迁点, 因此阳离子跃迁至阴离子附近时, 可以形成离子相互作用对, 该作用对分离能的大小也同样满足(3) 式。结果同样表明, 离子半径和越大, 离子间的分离能越小, 越容易离解跃迁。

2.2 提高阳离子价态

我们知道, 带有高电荷数从带电量上看对提高电导率是有利的。在胶体电泳理论中, 带电质点在电场作用下的电泳淌度为

$$\mu = \frac{q}{4\pi\eta l} \quad (4)$$

借用这一理论可推得体系的电导率为:

$$\sigma = \sum n_i q_i^{\mu_i} \propto \frac{n^2 q^2}{\eta_r} = \frac{n^2 Z^2 e^2}{\eta_r} \quad (5)$$

利用该式可比较聚合物与各种碱金属盐复合体系的电导率,如表 1 所示,其中碱金属的配对离子 X 和聚合物均不变。

表1 各MX/聚合物复合体系的 σ 比较

Table 1 The relative electric conductivity of different salts MXs/polymers complexes

M	Li	Na	K	Rb	Mg	Ca
离子半径($\times 10^{-12}\text{m}$)	60	95	133	148	65	99
离子价态	1	1	1	1	2	2
σ^*	1	0.63	0.45	0.41	3.69	2.42

* 假定在各体系中的离子浓度 n 相等, 且令 $\text{LiX}/\text{Polymer}$ 的 $\sigma=1$ 。

从表 1 中,可明显看出当离子数 n 相同时,离子价态愈高,半径愈小,电导率愈高。因此,在两种盐离解能、阳离子半径及阳离子与高分子相互作用相近的情况下,宜选用高价态金属盐。但是,不可忽视的是,高价态离子间的相互作用也会增大,从而影响离子的离解及其迁移。实际上,很多由二价阳离子组成的复合体系的电导率反而没有一价体系高。所以阳离子的价态也并非越高越好。

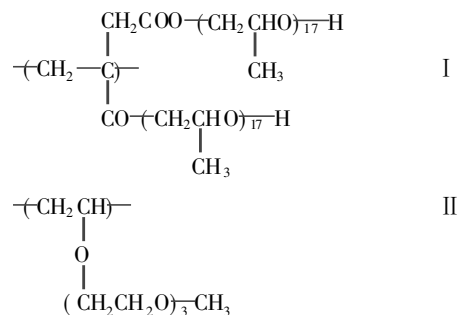
2.3 减小阳离子半径

Cartledge 提出以“离子势 ϕ ”来衡量阳离子极化作用的强弱:

$$\phi = \frac{q}{r} \quad (4)$$

式中, q 为阳离子电荷, r 为阳离子半径。若阳离子的 ϕ 值小, 其极化作用弱, 盐易离解; 反之, 则不易离解。因此, 当阳离子电荷相同时, 阳离子半径大, ϕ 值低, 盐易离解。但离子的迁移率还取决于可迁移的小离子体积大小, 从式 (4) 可见, 离子半径越小, 其运动能力越强。若半径过大, 它在快离子导体中不易迁移, 反而会降低快离子导体的电导率。在许多场合下, 人们尽量减小碱金属离子的体积, 而对其配对阴离子的体积则要求偏大些。这样既可提高碱金属离子的迁移速率, 也可降低盐的离解能, 在这种场合下, 导电的载流子也主要由碱金属离子担当。但如果设计成为双离子导体体系, 则需综合平衡离子半径的影响。

另外,同一族的金属元素,周期增加,其离子半径增大、电负性减小,其离解能应该越小,但从第四周期开始,尤其是过渡金属,其电子结构存在着空 d 轨道,金属离子容易与含有孤对电子的阴离子形成配位键,使得该盐不能彻底离解成金属离子和阴离子,导致迁移离子数目减少;且离子的体积也增大,移动受阻;同时,离解的金属离子与聚合物中的 O 原子间也可以形成配位键,使离子的迁移能力下降,从而使其电导率下降。例如,丁黎民等^[2]认



为 (I) ZnCl_2 和 (II) $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 两种复合体系, 其盐均不能彻底离解, 使得两种体系中存在大量的 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)^+$ 和 ZnCl^+ , 其体积大, 迁移速率慢, 严重影响了体系电导率, 前者室温电导率 $< 10^{-5} \text{ S/cm}$, 后者 $< 10^{-6} \text{ S/cm}$ 。

2.4 提高阴离子稳定性及体积

阴离子的稳定性将影响盐的离解能。阴离子取代基的推电子或吸电子性以及共轭能力将直接影响其稳定性。取代基吸电子性越强, 共轭能力越强, 阴离子越稳定。阴离子越稳定, 则其离解能越低, 体系电导率越高。体积大且结构对称或柔顺性好的阴离子可起增塑作用, 它可以破坏高分子链的结晶部分, 使载流子迁移容易, 因此也具有较高的电导率。

2.5 合适的盐含量

盐的浓度对快离子导体的导电性能有很大的影响^[3~9]。按照方程(2), 盐中的离子对离解成为自由离子的数目与盐的浓度成正比。实验也表明, 盐浓度较低时, 载流子数随盐含量增加而线性增大, 因此, 离子电导率也增加。但盐浓度增加的同时也会导致侧链僵硬, 表现为 T_g 上升^[7,8], 这会给离子传输带来不利影响; 当盐浓度到一定值后, 正负效应平衡就会导致离子电导率极大值的出现。这时若再增大盐含量, 电导率反而会下降。高盐浓度时, 盐的加入只会形成更多“物理交联”使链段运动更困难, 同时会形成更多的三、五或多元离子缔合体, 这些缔合体运动迟缓, 对离子电导率基本无贡献。另外, 盐浓度过高, 供载流子运动的空隙减少, 使载流子传递困难, 也导致电导率下降。但不同的体系, 不同的研究小组得出的盐的最佳浓度却不同。Stevens 等^[9]对 PEO KAg_4I_5 复合体系进行研究, 发现 $[\text{EO}] : [\text{KAg}_4\text{I}_5] = 1 : 1$ 时, 体系电导率最高; Cowie 等^[10]的研究却发现 $[\text{EO}] : [\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2] = 4 : 1$ 时效果最好; 而 Chiang 等^[11]认为对 PEO / NaI 复合体系, $[\text{EO}] : [\text{NaI}] = 20 : 1$ 时电导率最高。不过测量的条件也会影响其结果。如何根据不同的快离子导体体系选择合适的盐浓度还有待进一步的研究。

2.6 适当的相互作用

聚合物链上强电负性原子与金属离子间存在偶极-离子相互作用, 图 1 所示为 PEO 螺旋链上的氧原子与金属离子间的作用。当金属离子尺寸小于螺旋链中的孔隙尺寸时(如 Li^+ 等), 则离子可以贯穿于螺旋体的中心, 离子间互换位置并不会破坏螺旋链构象和晶体结构。在电场的作用下, 中心离子仿佛一根导线, 偶极-离子相互作用对的破坏与再生交替发生, 离子定向迁移而传送电流; 但若离子尺寸较大, 实验发现, Ru^+ 和 Cs^+ 等尺寸较大的阳离子并不能存在于螺旋链的中央, 其偶极-离子相互作用存在于螺旋链外, 却同样具有很高的电导率, 这同样是由电场作用下偶极-离子相互作用对的破坏与再生交替发生而实现的。

因为碱金属盐离子是在聚合物链的作用下从束缚状态离解的, 其离解的程度除主要取决于离子本身的热运动和其离解能外, 聚合物链对盐的溶剂化作用是很重要的一个方面。聚合物链对碱金属作用较强的体系, 无疑可以促进碱金属盐的离解。

但是聚合物链与碱金属离子间的作用过强, 会妨碍碱金属离子的定向迁移速率。因此其溶剂化效应不宜过强。显然, 阳离子的价态越高, 与它发生作用的强电负性原子的数目越多, 相互作用越强, 迁移也越困难, 电导率也就越低。

2.7 提高聚合物链的柔性

受高分子自由体积的影响, 离子在自由体积较大的体系中, 迁移速率较快, 因此聚合物最好是具有柔性结构的分子。目前所研究的一些复合体系均具有类似的特征。如聚氧乙烯链就是很好的例子。其柔性比聚乙烯高, T_g 比聚乙烯还低, 因此是非常柔性的一种聚合物。但是, 由于其具有很高的结晶能力, 妨碍了其固有的柔顺性, 因此在应用时, 需要对其晶体结构进行破坏, 如采用具有较大阴离子体积的碱金属盐进行增塑、外加增塑剂、共聚、共混甚至通过交联破坏其规整性来降低结晶度等, 以恢复其固有的柔顺性。

3 影响离子导体导电性的外因

3.1 湿度

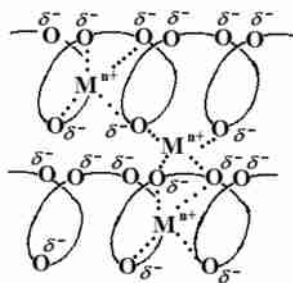


图 1 PEO 与碱金属离子间的离子-偶极相互作用

Figure 1 Ion-dipole interaction between alkali ions and PEO chain

离子在水的作用下很容易离解成为自由离子。因此在水气存在下,聚电解质中载流子的浓度可以大大增加,电导率也随之大大增加。含水量越高,电导率也越高,由于不同的体系中含水量不同,因此在没有绝对无水的环境下对聚电解质的导电特性进行研究时,将产生较大的误差,各种体系间也难以进行相互比较。这种影响在研究中需要消除。

3.2 温度

由于聚电解质的导电载流子主要是离子,因此温度升高,可以提高其电导率。因为温度升高时,不仅离子本身的运动能增加,同时体系的自由体积也将增加,从而使离子的迁移速率增大,体系的电导率随之增加。就 PEO 体系而言,升高温度还有助于晶体的熔融(m. p. $\sim 60^{\circ}\text{C}$),熔融后体系粘度大幅度下降,PEO 链段的运动能力迅速增强,其电导率可由晶态下的 10^{-5}S/m 数量级迅速增加至 $10^{-3} \sim 10^{-2}\text{S/m}$ 。

3.3 围压

在存在围压的某些特殊场合下,受体积压缩效应的影响,体系的自由体积减小,离子的运动能力受到阻碍,离子迁移率降低,则电导率下降。

4 结语

以上对离子导电型聚合物体系的电导率影响因素作了较为详细的分析。在功能高分子材料设计中,无论何种功能特性,都必须从内因与外因两方面对对功能特性的影响加以考虑,这些影响因素考虑得越是全面,其影响规律越是了解得清楚,就越有可能使功能材料的结构设计趋于合理,使之体现更为优化的功能特性。

参考文献:

- [1] 丁黎明. 电化学, 1996, 2(3): 299~304.
- [2] 丁黎明, 石晶, 林云青, 等. 化学学报, 1997, 55: 254~258.
- [3] 谢洪泉, 刘勇. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(4): 111~115.
- [4] Zheng Y, Wright P V, Ungar G. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 1161~1166.
- [5] 丁黎明, 周子南, 林云青, 等. 高分子材料科学与工程, 1995, 11(3): 54~58.
- [6] Bannister D J, Davies G R, Ward I M, et al. *Polymer*, 1984, 25(9): 1291~1296.
- [7] Huq R, Chiodelli G, Ferloni P, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, 134: 364~369.
- [8] Abrantes T M A, Alcacer L J, Sequeira C A C. *Solid State Ionics*, 1986, 18/19: 315~320.
- [9] Wu C, Zhang R, Liu W, et al. *Polymer International*, 1996, 40: 13~16.
- [10] Cowie J M G, Anderson A T, Andrei M, et al. *Electrochimica Acta*, 1992, 37(9): 1539.
- [11] Chiang C K, Davis G T, Harding C A, et al. *Solid State Ionics*, 1983, 9/10: 1121~1123.

Intrinsic and Extrinsic Factors on the Conductivity of Ionic Conductive Polymer Materials

LIU Yin-feng, HUA Guo-fei

(Department of Polymer Materials, Shanghai University, Shanghai 201800, China)

Abstract: The relationship between structure and properties is the foundation for molecular design. To optimize the structure of functional material, it is helpful to analyze the intrinsic and extrinsic factors on the functional properties. For ionic conductive polymer materials, the influenced factors on conductivity are discussed in detail which are useful for such functional polymer's design.

Key words: Intrinsic factor; Extrinsic factor; Ionic conductivity; Conductive polymer materials