

文章编号:1006-3471(2003)04-0451-06

分散第二相 Al_2O_3 对高分子固体 电解质电性能的影响

谢海芬^{1,2}, 孙晓翔², 黄宜平², 李光远^{*1}

(1. 华东理工大学物理系, 上海 201512; 2. 复旦大学微电子系, 上海 200433)

摘要: 于固体电解质 PEO-NaSCN 络合物中加入 Al_2O_3 绝缘体作为第二相, 分别研究了 Al_2O_3 的粒径, 含量对该固体电解质电性能的影响. 发现当 Al_2O_3 的粒径小于 $1\ \mu\text{m}$ 时, 离子电导率比纯的固体电解质的电导率高, 大于 $1\ \mu\text{m}$ 时, 则比纯样品的低, 即临界粒径约为 $1\ \mu\text{m}$. 当 Al_2O_3 的含量达到约 25% 时, 电导率达到极大值. 此外, 样品的高频极化和低频极化也随 Al_2O_3 的粒径的增大而越显著.

关键词: 高分子固体电解质; 第二相; 颗粒度; 电导率; 阻抗谱; 频响特性

中图分类号: O 636

文献标识码: A

高分子固体电解质因其具有快离子传导, 易于制备成膜, 有弹性, 乃高能密度固体电池等最合适的电解质材料, 也是近年来世界各国材料科学发展的重要课题之一. 聚氧化乙烯 (PEO) 类高分子固体电解质又因其室温离子电导率高, 机械性能好, 所以越来越受到人们的青睐. 但从实际应用而言, 该材料的离子电导率还需进一步改进和提高. 改进的途径之一是于该固体电解质中掺入绝缘的氧化物作为第二相. 例如 LiI 是较好的 Li^+ 离子导体, 若在 LiI 中掺入 Al_2O_3 则可将它的离子电导率提高约两个数量级^[1], 而这种复合型材料已被作为固态电池电极质材料用于人体心脏起搏器中. 关于聚氧化乙烯类高分子固体电解质的研究, Weston 等^[2] 首先把粒径为 $40\ \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 加入到 PEO- LiClO_4 系统中, 但发现离子电导率却降低了. 何元康等^[3] 用粒径约 $1\ \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 加入到 PEO-NaSCN 中, 则得出其离子电导率比纯的 PEO-NaSCN 提高了 5 倍左右. Wiczorek 等^[4] 用粒径为 $2\ \mu\text{m}$, $4\ \mu\text{m}$ 和 $7\ \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 作为第二相加入到 PEO-NaI 中, 也发现离子电导率比纯的 PEO-NaI 的低. 可见绝缘体第二相氧化物粒径是提高此类固体电解质离子电导率的关键. 但相关的影响规律尚未见有系统研究. 本文分别将粒径为 $0.7\ \mu\text{m}$, $1.4\ \mu\text{m}$, $15\ \mu\text{m}$, $47\ \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 加入到由 PEO-400 和 NaSCN 络合的环氧 IPN 结构作为绝缘体第二相, 比较系统详细地研究了这 Al_2O_3 体系, 特别是它的电学性能, 期望能对高分子固体电解质的实际应用, 起到一定参考作用.

收稿日期: 2003-02-27, 修订日期: 2003-06-28

* 通讯联系人, Tel: (86-21) 55664323 E-mail: haifen6@hotmail.com

1 实 验

PEO-NaSCN 样品的制备:以环氧树脂 E51(工业级),PEO400(分析纯),NaSCN(分析纯),已腈(化学纯),三乙烯四胺(分析纯)为原料.制备方法同文献[5].称取 0.9 g 的 E51 和 2.7 g 的 PEO400 加入已腈,搅拌至全溶,加入 0.497 5 gNaSCN 及不同粒径的 Al_2O_3 ,充分搅拌后加入一定量的固化剂三乙烯四胺,再次搅拌均匀后倒入样品槽中,约 1~2 cm 厚,真空下 80 °C 干燥 48 h,待固化后保存备用.样品的盐类与 PEO 链段之比为 $[Na]/[EO] = 1/11$.样品编号按所含 Al_2O_3 的粒径和含量标记.例如,颗粒度为 0.7 μm 的 Al_2O_3 属 A 组,相应含量分别为 0,10%,20%,25%,30%,35%,和 40% 的依次记为 $A_0, A_1, A_2, \dots, A_6$,以此类推.电导率的测试使用 HP-4285A Precision LCR Meter 仪(美国),测试频率为 20 Hz~1 MHz,温度从 30~90 °C.

2 结果与讨论

2.1 阻抗谱

图 1 示出于 PEO-NaSCN 分别加入 Al_2O_3 粒径为 0.7 μm (A 组),15 μm (B 组)和 47 μm (C

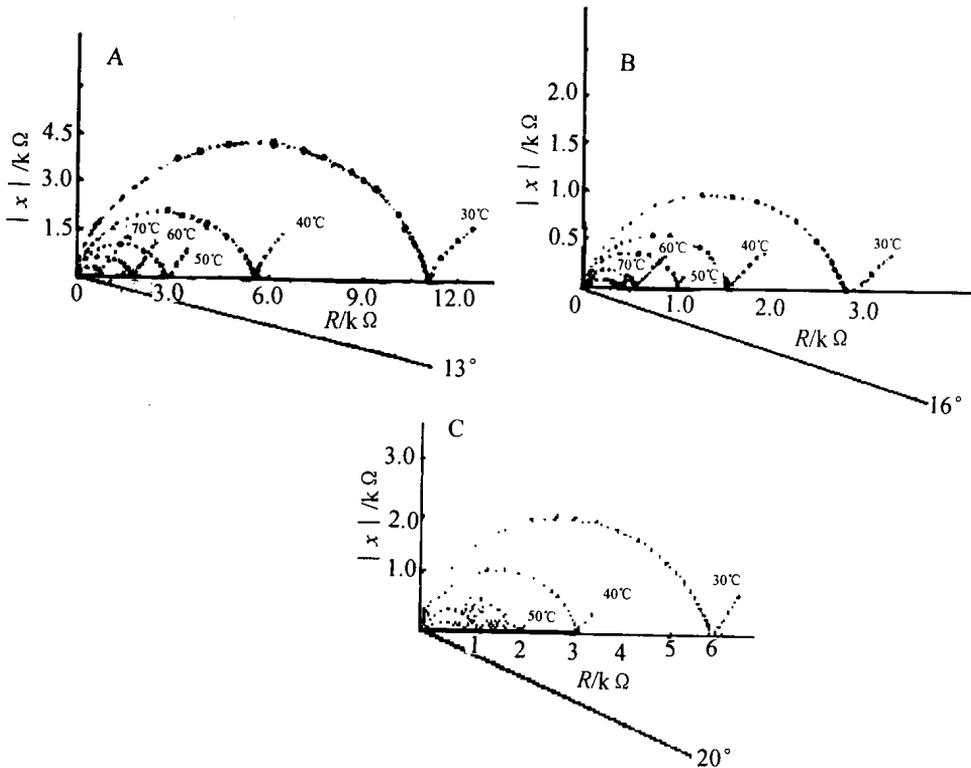


图 1 3 种 Al_2O_3 样品于不同温度下的阻抗图 颗粒度/ μm : A) 0.7, B) 15, C) 47

Fig. 1 Complex impedance plots for three Al_2O_3 samples at different temperatures size of the sample grain/ μm : A) 0.7, B) 15, C) 47

组)的典型样品在不同温度下的交流阻抗谱随温度的变化.由图可见,各谱图均呈半圆状,且半圆直径(D)随温度升高变小.这是因为升高温度,样品的电导率增大.图 2 中,各半圆延续后都经过坐标原点.说明所制样品在不同温度下都为典型的非晶相膜.

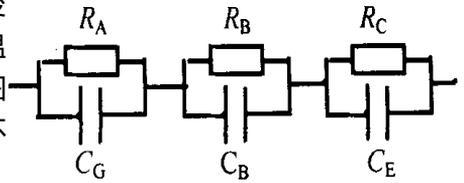


图 2 图 2 等效电路图

Fig. 2 Equivalent circuits
the size of sample A, B, C is 0.7 μm , 15 μm , 47 μm respectively

在交变电场下,多晶快离子固体~电极系统中的离子传输过程一般可简化为如图 2 所示的等效电路.图 2 中, R 和 C 各为电阻和电容, C 的下标 G,B,E 分别表示该电容值属于晶内,晶界或电极的(对非晶离子固体,无晶界效应).按等效电路,从各个频率下所测得的复数阻抗或导纳便可分辨出晶内,晶界和电极部分各自对阻抗或导纳的贡献,从而求得相应的电阻和电容.这在固体电解质的阻抗或导纳谱线上出现的是半圆或直线,但由于各样品中离子迁移的弛豫过程互有不同,这些理想的半圆或直线常退化为圆心低于实轴的圆弧或倾斜直线.即如图 1 所见,3 种典型样品的阻抗谱都因加入的 Al₂O₃ 粒径之不同而导致半圆退化,即圆心与实轴的夹角越来越大,由此可知,绝缘第二相氧化物的粒径大小对离子迁移传输的弛豫过程有着明显的影响.且粒径越大,影响越显著.

2.2 Al₂O₃ 粒径和含量对样品电导率的影响

图 3 给出于 PEO-NaSCN 样品中加入不同粒径的 Al₂O₃ 在给定的温度下其电导率随 Al₂O₃ 含量的变化曲线.由图可见:1)样品的电导率随着 Al₂O₃ 含量的增加呈先增后降趋势,并在 Al₂O₃ 含量为 25% 时出现极值,况且,对 3 种不同粒径的 Al₂O₃,其曲线变化形状大体相近.2)对含粒径为 0.7 μm 的 Al₂O₃ 样品(A 组),不论 Al₂O₃ 含量如何,其电导率都比纯 PEO-NaSCN 样品的电导率高,最高者约大 1.5 个数量级,这与何元康等^[3]的研究结果一致.但对含粒径为 15 μm 或 47 μm 的 Al₂O₃ 样品,则其电导率(除个别极大值点外)均比纯 PEO-NaSCN 的低,且以 47 μm 的为最低.由此可见不同粒径的 Al₂O₃ 对样品电导率的影响是不同的.为说明 Al₂O₃ 的粒径究竟应当控制在什么样的尺寸范围才能使样品的电导率增加,另取 Al₂O₃ 粒径分别为 0.5 μm (A'), 1.4 μm (B) 和 2.4 μm (C) 的 3 组样

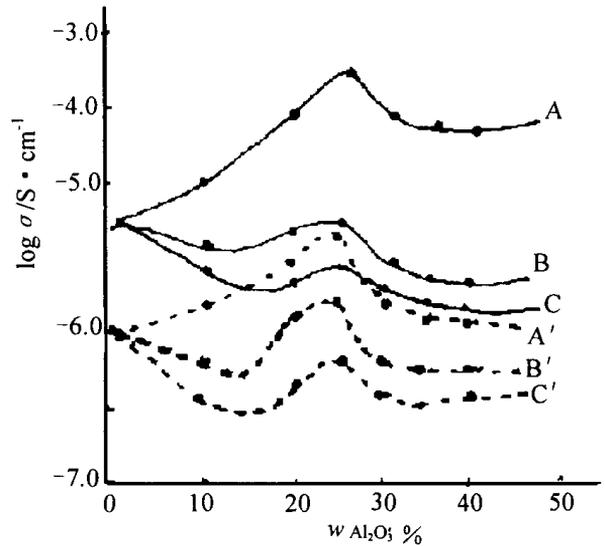


图 3 PEO-NaSCN 样品的电导率随 Al₂O₃ 含量的变化曲线

Fig. 3 Conductivity dependence of PEO-NaSCN samples on Al₂O₃ contents of samples
the size of samples A, B, C, A', B', C is 0.7 μm , 15 μm , 47 μm , 0.5 μm , 1.4 μm and 2.4 μm respectively

品(Al_2O_3 的含量都为 10%)进行实验,结果如图 3A、B、C 曲线所示.其中, Al_2O_3 粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 的样品电导率比纯样品的约大 1 个数量级,而其余二者的电导率仍比纯样品的低(除个别极大值点外).据此,就上述高分子聚合物第二相氧化物而言,其临界粒径大体当在 $1\mu\text{m}$ 左右.小于或等于 $1\mu\text{m}$ 时,电导率都比纯样品的高,反之,则总体电导率比纯样品的低.此结果与 Chang 等^[6]于无机电解质中加入绝缘体分散第二相的研究结果相似.

附带指出,若采用 ZrO_2 作绝缘第二相氧化物,以 PESC-NaSCN 作固体电解质,则相关实验结果也出现类似规律^[7].

作者认为,分散第二相绝缘氧化物的含量及其颗粒度对高分子固体电解质电导率的影响当与界面效应乃至第二相氧化物的比表面积变化有关.按文献[8,9],分散第二相粒子与母体材料之间形成了高缺陷界面层无序区.在这个界面层中,离子有高的扩散系数即有高的电导率,该层的总厚度与掺入的第二相氧化物比表面有关.当第二相氧化物的颗粒较大时,则其总的有效比表面积和总的有效界面层都小.而且,由于颗粒总体积在母体材料中所占的比率较大,这就使得母体材料中的导电通道被阻塞过多,尽管此时的边界高导电层还会有所增大,但净效果还是离子迁移受阻,整体的电导率比不加 Al_2O_3 的低.但如第二相氧化物的颗粒度较小时,则其粒子的总比表面积和总的有效界面层都增大,离子传输通畅,相应的高导电层增厚,所以电导率变大(一般都大于纯样品的).然而,当加入的第二相粒子浓度超过一定值,即如图 3 中之约 25% 时,则由于粒子之间的相互聚集,使颗粒变大,导致体系的比表面积减小;况且,第二相粒子数越多,则绝缘体所占的体积比越大,聚集效应越明显.这两方面原因都会造成电导率下降.

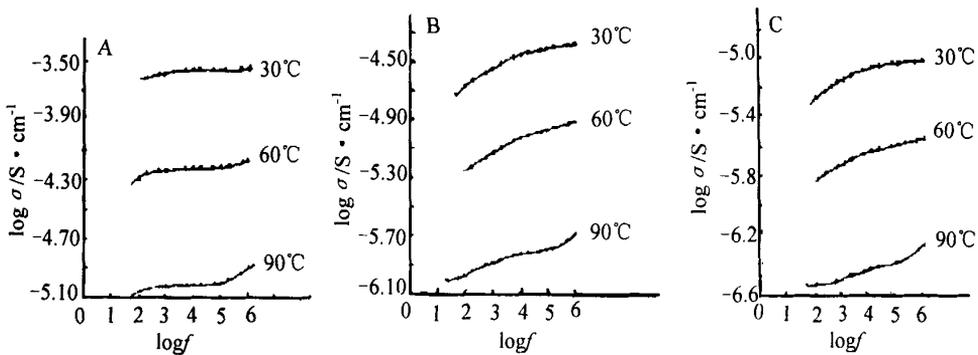


图 4 $\log f - \log$ 曲线

Fig. 4 $\log f - \log$ curve. The sizes of samples A, B, C is $0.7\mu\text{m}$, $15\mu\text{m}$, $47\mu\text{m}$ respectively

2.3 电导率随频率变化关系

图 4 示出 A、B、C 3 组典型样品的频响特性曲线.由图可见,各频响曲线大致均可分为 3 个区域,即低频色散区,高频色散区和中间平台区^[9].对一样品,温度越高低频极化越明显,而高频极化则不显著.对不同样品,随着 Al_2O_3 颗粒的增大,低频高频色散明显,但平台变窄.

这说明了随着 Al_2O_3 颗粒的增大,电极极化越来越显著.同时由于离子的复杂运动以及离子与骨架相互作用等引起的高频极化也越来越厉害^[10].按 Jonsher 指数定律^[11]:

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) + K_w \omega^{-n} \quad (1)$$

式中 $\sigma(0)$ 是直流电导率即对应于频响曲线平台部分的值, K 是与温度有关的参数 $n = 2 - f$, n 是 0~1 之间的常数,如取 $n = 1$ ^[12],则有

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) + K_w \omega^{-1} \quad (2)$$

如设 $\sigma(\omega) = 2 \sigma(0)$, 则

$$\sigma(0) = K_w \omega_p, \omega_p = \sigma(0) / K \quad (3)$$

此处 ω_p 为跳跃频率,比较图 4A、B、C 在 90 ° 下,样品的平台高度(直流电导率)以 A 组最高, B 组次之, C 组的较低.参照公式(3),可知 A 样品的离子跳跃速率大,其次是 B,再次是 C.因为跳跃速率大,对应的电导率就大.

3 结 论

作为绝缘第二相的 Al_2O_3 ,其颗粒度对 PEO400 - NaSCN IPN 高分子离子导体的电性能有明显的影响.当 Al_2O_3 的粒径小于 $1\mu\text{m}$ 时,其电导率都大于纯 PEO400 - NaSCN 样品,但如粒径大于 $1\mu\text{m}$ 时,则电导率反而比纯样品的小,相应的临界粒径大约为 $1\mu\text{m}$.离子电导率与所加入的绝缘第二相的粒子半径成反比;样品的阻抗,频响等也都同时受到绝缘第二相粒径大小的影响.

Effect of DSPP Al_2O_3 on Electrical Properties of Polymer Electrolyte

XIE Hai-fen^{1,2}, SUN Xiao-xiang², WANG Yi-pin², LI Guang-yuan^{1*}

(1. Physics Department, East China University of Science and Technology,
Shanghai 201512, China;

2. Microelectronic department Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The PEO-NaSCN polymer solid electrolytes by adding dispersed second phase particles (DSPP) of Al_2O_3 were studied. The characteristics of solid electrolytes and conductivity values are dependent on DSPP Al_2O_3 sizes and its contents. It was found that when the Al_2O_3 sizes are less than $1\mu\text{m}$, which is a critical size, the sample conductivities were larger than those of the pure PEO-NaSCN samples and when the Al_2O_3 sizes are larger than $1\mu\text{m}$ then the sample conductivities are less than those of the pure samples. The maximum conductivity appears when the content of Al_2O_3 is 25%. Low frequency and high frequency dispersion are also dependent on the DSPP Al_2O_3 sizes.

Key words: Polymer electrolyte, DSPP, Particle size, Conductivity, Impedance, Frequency

dispersion

References :

- [1] Liang C C. Conduction characteristics of the lithiumiodide-aluminum oxide[J]. Solid Electrochem Soc. , 1973 ,120:1 289 ~ 1 295.
- [2] Weston J E , Steels B C H. Effects of inter fillers on the mechanical and electrochemical properties of lithium salt-poly polymer electrolytes [J]. Solid State Ionics , 1982 ,7:75 ~ 79.
- [3] He Yuankang ,Chen Zusheng. Influence of DSPP on the electrical conductivity complex[J]. Journal of Chemistry , 1986 ,7(2) :187 ~ 189.
- [4] Wiczorek , Such W , Wycislik K , et al. Modifications of crystalline structure of PEO polymer electrolytes with ceramic additives[J]. Solid State Ionics ,1989 ,36 ,255~ 257.
- [5] Li Guangyuan. Effect of pressure on conductivity in epoxy resin polyethylene glycol interpenetrating polymer network containing sodium perchlorate salt [J]. Journal of Macromolecule , 1995 ,(6) :679 ~ 684.
- [6] Xie Haifen. Influence of DSPP on the electrical conductivity of PESC-NaSCN complex[J]. Journal of Function macromolecule , 1999 ,12(4) :460 ~ 462.
- [7] Chang M R W , Wagner Jr. Electrical conductivity of the solid electrolyte system $\text{CuCl}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ Abstract 367 [C]. Electrochem . Soc. Meeting ,Boston :1979.
- [8] Pack S , Owens B , Wagner Jr. Electrical Conductivity of the $\text{LiI} - \text{H}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ system[J]. Electrochem. Soc. ,1981 ,128(6) :1 297 ~ 1 297.
- [9] Nan Cewen. Ion conductivity theory of DSPP[J]. Physics Letter ,1987 ,36(2) ,191 ~ 194.
- [10] Chowdar B V R , Gopalakrishnam R. Electrochemical characterization of $\text{Li}_2\text{O} : \text{PO} : \text{NbO}$,based solid electrolytes[J]. J. Non-Crystalline Solid , 1989 ,(110) :101 ~ 110.
- [11] Jonscher A K. Dielectric Relaxation in Solids[M]. London: Chelse Dietectrics Press , 1983. 349~ 352.
- [12] Almond D P , Duncan G K , West A R. Impedance and modulus spectroscopy of " real " dispersive conductors [J]. Solid State Ionics , 1983(8) :159 ~ 162.