

多相高分子快离子导体阻抗谱的研究*

徐海生 杨昌正**

(南京大学化学系, 南京 210008)

摘 要 研究了以 LiClO_4 掺杂的聚乙二醇聚氨酯双离子导体及磺酸型聚乙二醇聚氨酯离聚物单一离子导体的阻抗谱, 给出了多相快离子导体交流阻抗测试系统的等效电路. 通过阻抗谱计算机解析, 计算得出了样品的基本电学参数. 通过讨论界面阻抗的色散现象, 计算出样品的离子电导率, 和阻抗谱解析法得到的结果相一致.

关键词 多相高分子, 快离子导体, 交流阻抗谱

离子电导率和电导激活能是表征快离子导体的基本电学参量, 而阻抗谱法是精确测定基本电学参量的主要方法之一. 有关无机熔盐快离子导体的阻抗谱的研究已有人作了大量的工作, 得出了许多情况下测量盒系统的等效电路及阻抗特性^[1~3]. 但对于高分子快离子导体尤其是高分子单一离子导体阻抗谱的研究甚少. 对于非均匀电解质相前人^[1]给出了如图1所示的等效电路.

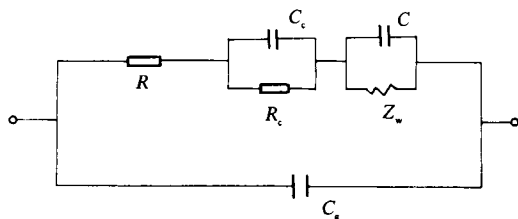


Fig.1 Equivalent circuit for impedance measurement box of non-crystalline ionic conductor

图中 R 为样品的体电阻, C_g 为测量盒系统的几何电容, R_i 和 C_c 为亚微观不均匀引起的电阻和电容, C 为界面双层电容, Z_w 为 Warburg 界面阻抗, 可用下式表示

$$Z_w = k(j\omega)^{-1/2} \quad (1)$$

其中常数 k 是反应控制粒子的扩散系数. 对于高分子快离子导体这种具有粘弹性的材料, 完全沿用无机固体电解质测量盒系统的等效电路显然是不合适的, 根据多相高分子固体电解质的相结构我们提出了经修正的等效电路. 采用修正后的等效电路可以解释多相高分子快离子导体 (包括双离子导体和单离子导体) 的阻抗谱.

1 实验

1.1 样品的制备

采用溶液聚合方法, 以分子量为 1000 的聚乙二醇 (PEG) 作为软段, 和 4, 4'-二异氰酸酯二苯甲烷 (MDI) 反应, 再经 1, 4-丁二醇 (BD) 扩链. MDI: BD: PEG 的摩尔比为 3:2:1, 合成了聚醚型聚氨酯. 具体步骤参见文献[4].

上述聚氨酯 (PU) 基质材料配成 15% (w.t.) 的 DMF 溶液, 加入设计量的无水

*1993-10-14 收稿; 1994-05-20 修回; 国家自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人

LiClO_4 (本文中 $[\text{LiClO}_4]/[\text{EO}]=0.05$), 静止数小时后倒入聚四氟乙烯盘中, 在 $60^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 使溶剂蒸发, 然后在 70°C 真空烘箱中干燥 72 h. 在膜的两面均匀涂上导电银浆作为银电极 (直径约 1.0 cm), 重新干燥. 即得高分子双离子导体的样品, 用以测定阻抗谱.

高分子单一离子导体是将上述聚氨酯基体经磺化制成的聚氨酯离聚物 (PUI). 磺化步骤见文献 [4]. 经充分干燥的聚氨酯离聚物配成 10% 的 DMF 溶液, 成膜、干燥、镀银后备用.

1.2 阻抗谱的测试

阻抗谱的测定在 EG & G Princeton Applied Research 生产的 378 Electro-chemical

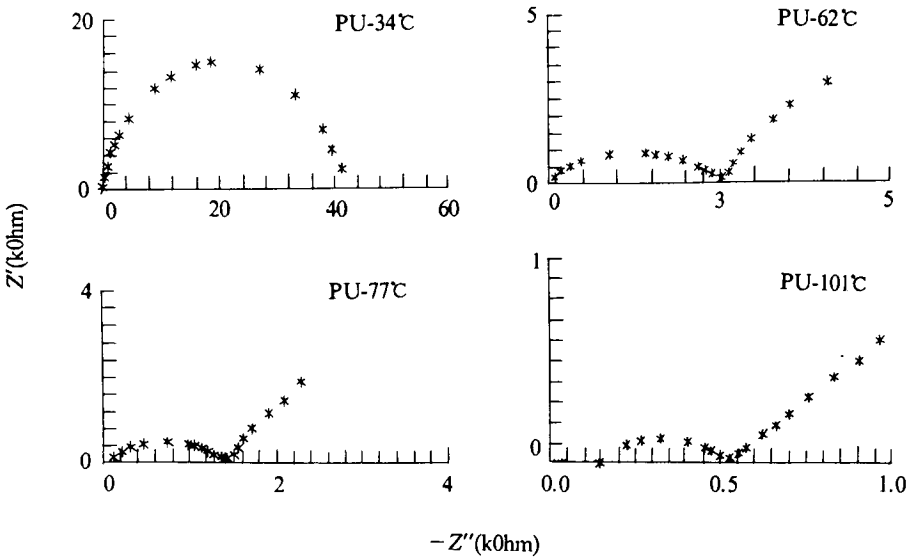


Fig.2 Complex impedance spectra of polyurethane- LiClO_4 at different temperatures

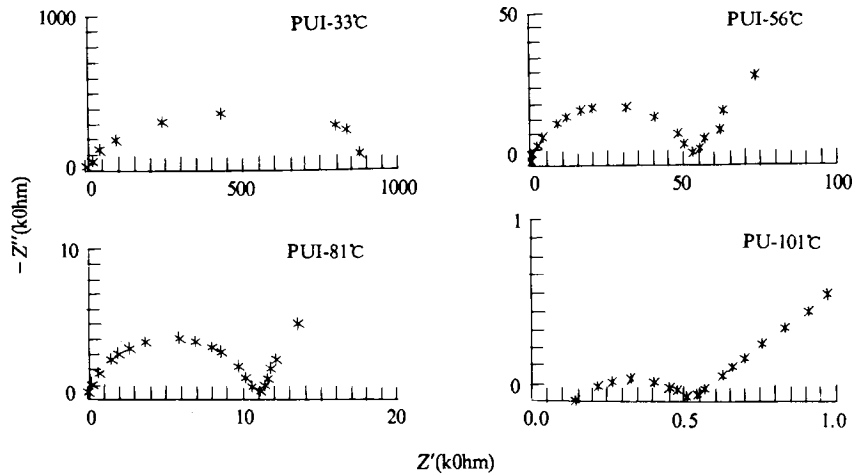


Fig.3 Complex impedance spectra of polyurethane ionomer at different temperatures

Impedance System 上进行. 在 10 Hz ~ 100 kHz 频率范围内测定室温到 120 °C 左右电导率. 将镀银样品插入两个银电极之间, 组装成 Ag| 高分子固体电解质 |Ag 电池. 升温速度为 1 °C / min, 每次测定前恒温 30 min. 所得阻抗谱如图 2、图 3 所示.

2 讨论

2.1 高分子离子导体的等效电路

众所周知, 嵌段聚醚聚氨酯具有两相结构^[5], 其中聚醚相(软段)是连续的, 硬段是间隔的, LiClO₄ 选择性地溶于聚醚相. 对于聚氨酯离聚物, 离子在硬段微区聚集, 起了物理交联点的作用. 作者之一等曾经提出珠-簧(bead-spring)模型^[6], 认为离子聚集区类似于珠状球体与聚醚软段(类似于弹簧)相连. 高分子快离子导体中离子的迁移并不象晶体中那样, 从一个确定的位置跃迁到下一个等效的位置, 而是从一个随机的位置借助于高分子链的链段运动迁移到另一个位置. 对于本文中的材料, 离子的迁移是通过聚醚软段的运动, 由软段中的烷氧单元驱动的. 考虑到聚氨酯快离子导体的两相结构及软段对离子导电的主要贡献, 我们设计了图 4 所示的等效电路. 在测试频率不太高时 C_g 的数值不大, 可以忽略.

图中 R_G 为样品硬段微区(对离聚物而言为离子聚集区)对离子迁移的阻塞体积电阻; R_b 为样品软段微区的体积电阻; C_b 为样品的介电常数和尺寸所决定的几何电容, C_E 则是电极与离子导体的界面双层电容, Z 为界面阻抗. 需要指出的是, 图 4 中的等效电路形式上与前人给出的电路相似, 但在多相高分子体系中, 等效电路中的元件被赋予了新的物理意义.

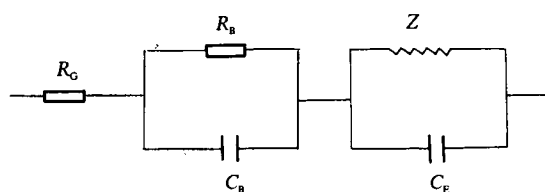


Fig.4 Equivalent circuit for impedance measurement box of multiphase polymeric conductor

用图 4 中的等效电路可以解释本文中高分子快离子导体的阻抗谱. 由图 2、图 3 可以看出, 在温度较低时, 两类样品的阻抗谱均只出现半圆. 而在温度较高时, 阻抗谱高频部分出现半圆, 而在低频部分出现弧线. 圆弧的圆心与圆在实轴上的交点之间的连线对实轴的夹角为 $-(\alpha_1 \pi / 2)$, 直线的倾斜角为 $(1 - \alpha_2) \pi / 2$. α_1 和 α_2 为介于 0 ~ 1 之间的常数. 由等效电路可知, 半圆高频端与实轴的交点即为 R_G , 而低频端与实轴的交点为 $(R_b + R_G)$. 阻抗谱中半圆是由软段的体积电阻 R_b 和几何电容引起的, 而低频斜线则是由界面阻抗决定的. 在低温时, 电极过程主要是由界面双层的实际迁移所控制(即所谓的活化电极过程), 而扩散控制过程并不明显, 因此低温时阻抗谱上不出现低频斜线. 温度较高时扩散控制过程增强, 低频出现斜线. 随温度升高 R_b 减小, 导致半圆半径逐渐减小.

聚氨酯快离子导体由于硬段微区的体积百分数较小, 软硬段的相分离比较完善, 因此, 高频端与实轴的交点 R_G 较小. 对于 PUI 样品, 由于离子聚集区存在电荷, R_G 更小, 以上分析表明, 硬段对离子迁移的阻塞作用在此情况下可以忽略.

2.2 基本电学参量的获得——阻抗谱的计算机解析计算

郭祝昆等^[7]根据阻抗谱的不同形式, 编制出圆弧-直线与圆弧-圆弧的解析和拟合计算程序, 据此可以求出 R_G , R_B , C_B 和 C_E , 并可利用 (2) 式进一步求得离子电导率:

$$\sigma = 1 / (R_B + R_G) \cdot d / S \tag{2}$$

式中 d 为样品厚度, S 为镀银电极面积。
多相高分子快离子导体的典型阻抗谱及其圆弧-直线的计算机拟合图如图 5 所示。

计算出的电阻和电容的数值及常数 α_1 和 α_2 列于表 1 中。

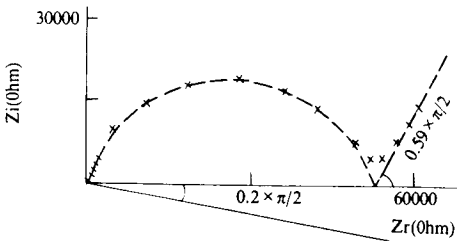


Fig.5 Complex impedance spectrum of PUI and its computer fit at 56 °C
×××× experimental points --- simulated curve

Tab.1 The fundamental electricity parameters for tow sort of samples

Sample	$T(^{\circ}\text{C})$	$\sigma(\text{S/cm})$	$C_B(\text{F/cm}^2)$	$C_E(\text{F/cm}^2)$	α_1	α_2
PUI	33	1.11×10^{-7}	5.679×10^{-11}		0.1820	
	56	8.65×10^{-7}	6.832×10^{-11}	1.865×10^{-8}	0.2030	0.4118
	66	1.64×10^{-6}	7.880×10^{-11}	7.395×10^{-8}	0.2198	0.3822
	81	4.23×10^{-6}	7.305×10^{-11}	3.561×10^{-7}	0.1995	0.3088
PU	77	2.13×10^{-5}	7.323×10^{-11}	3.562×10^{-7}	0.1789	0.5135

在不同温度下测定样品的离子电导率后, 经过数据处理, 就可以求得电导激活能 (另文叙述)。

2.3 多相高分子快离子导体与电极间界面阻抗的色散关系

上述计算机拟合只考虑了电极引起的电容并认为它不随频率而变, 由于电极与离子导体界面存在着交换电流, 这种交换电流可能是由离子向电极中扩散引起的, 也可起因于电子注入到离子导体中以及离子导体本身的电子导电性, 在不同的测试频率下注入到离子导体中电子的量及离子向电极中扩散的量及深度不同, 界面阻抗将随测试频率而变化。因此, 在多相高分子快离子导体阻抗谱的低频部分偏离直线成为一弧线, 亦即出现了界面阻抗色散现象。

我们发现多相高分子快离子导体的界面阻抗色散关系符合下列经验关系^[3]:

$$Z' = K(1 + 1 / (a\omega)^p) \tag{3}$$

$$-Z'' = Kq \ln(1 + 1 / (a\omega)^p) \tag{4}$$

式中, $K=R_B+R_G$, 即阻抗谱上 $-Z''$ 极小值处的 Z' 值, 亦即样品的总电阻。 ω 为角频率, 与测试频率 f 的关系为 $\omega=2\pi f$ 。 a, p, q 与 ω 无关, 在一定温度时为常数。 (3) 和 (4) 式最初用于解释无机盐非晶态离子导体的界面阻抗的色散关系。

由 (3)、(4) 式可得

$$-Z'' = Kq \ln(Z' / K)$$

(5)

由 (5) 式得到

$$\left. \frac{dZ''}{dZ'} \right|_{Z=K} = q$$

显然， q 为阻抗谱中代表界面阻抗的弧线在与实轴相交处的切线的斜率。
将 (5) 式和 (3) 式分别改写为

$$-Z'' = Kq \ln Z' - kq \ln K$$

(6)

$$\ln(Z' - K) = \ln(K / (2\pi a)^p) - p \ln f$$

(7)

由界面阻抗的实验数据得到不同温度时的 $-Z'' \sim \ln Z'$ 的关系以及 $\ln(Z' - K) \sim \ln f$ 的关系，它们都具有很好的线性关系。根据这两条直线的斜率及截距可以分别求得不同温度时的 K 、 q 值和 p 、 a 值，结果见表 2。同时列出了圆弧—直线解析法计算出的电导率，以便比较。

Tab.2 The parameters calculated by the relationship of boundary impedance

Sample	$T\ (^{\circ}\text{C})$	q	p	$a\ (\times 10^{-2})$	$\sigma\ (\text{S/cm})$	
					Boundary	Arc—line
PUI	56	1.544	0.5098	8.530	8.97×10^{-7}	8.65×10^{-7}
	66	1.608	0.5786	10.28	1.65×10^{-6}	1.64×10^{-6}
	81	2.104	0.6375	13.88	4.19×10^{-6}	4.23×10^{-6}
PU	62	2.460	0.5289	1.281	1.19×10^{-5}	1.19×10^{-5}
	77	2.766	0.6231	1.684	2.04×10^{-5}	2.13×10^{-5}
	86	1.790	0.5656	0.4301	2.77×10^{-5}	2.79×10^{-5}
	101	1.970	0.5103	0.8842	5.40×10^{-5}	5.33×10^{-5}

从表 2 可知，界面阻抗法和圆弧—直线解析法得出的电导率数值相接近。

以上分析表明，尽管 PU 样品和 PUI 样品载流子不同，阳离子迁移数也不同，但都可以用本文提出的等效电路解释这两类多相高分子快离子导体的阻抗谱。

参 考 文 献

[1] 哈根穆勒 P. 等著，陈立泉等译，固体电解质，一般原理、特征、材料和应用，北京：科学出版社，1984，131

[2] 赵宗源，陈立泉，物理，1982，11： 348

[3] 崔万秋，尹 健，周 晶等，物理学报，1988，37： 538

[4] Xu Hai—sheng, Yang Chang—zheng. *J Polym Sci Part B: Phys Ed*, 1995, 33: 745

[5] Cooper S L, Tobolsky A V. *J Appl Polym Sci*, 1966, 10: 1873

[6] Lee D C, Register R A, Yang C Z, Cooper S L. *Macromolecules*, 1988, 21: 998

[7] 郭祝昆，严一民，硅酸盐学报，1986，14： 319

A STUDY ON IMPEDANCE SPECTRA OF MULTI-PHASE POLYMERIC ELECTROLYTES

XU Haisheng, YANG Changzheng

(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008*)

Abstract The impedance spectra of two systems of multi-phase polymeric electrolyte were studied. One system consisted of LiClO_4 doping polyethylene glycol polyurethane which was characterized by bi-ionic conductor and the another system was based on a sulfonated polyurethane ionomer with single-ion transportation character. An equivalent circuit of alternating impedance measurement system for the multi-phase polymeric electrolytes was proposed. The ionic conductivity and other fundamental electricity parameters were respectively calculated by resolving of impedance spectra with computer fitting analysis and of the dispersion relations of boundary impedance. Based on the two methods the calculated ionic conductivities came to an unanimous conclusion in spite of the difference in transport numbers of cation of the two samples. The impedance spectra of the different samples can be interpreted with the equivalent circuit suggested by the present paper.

Key words Multi-phase polymer, Polymer electrolyte, Impedance spectrum, Boundary impedance