

高聚物 $(\text{PEO})_n\text{-CuBr}_2$ 薄膜在流体 静高压下的离子导电性*

苏 昉¹⁾²⁾ 王文楼³⁾ 谢 斌¹⁾ 蒋宗驹³⁾ 林枫凉³⁾

1) (中国科学技术大学基础物理中心, 合肥 230026)

2) (中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥 230026)

3) (中国科学技术大学近代化学系, 合肥 230026)

(1993 年 6 月 18 日收到)

用混溶蒸发法制备出高聚物 $(\text{PEO})_n\text{-CuBr}_2$ ($n = 4, 8, 12, 16, 24$) 薄膜, 并详细测量它们在 0.1—350MPa 静水压范围的复阻抗谱, 以及在 0.1—2400MPa 静水压范围的交流电导率. 结果表明: 离子电导率与压力的依赖关系可分解为四段相加的线性关系. 根据 X 射线衍射物相分析, 它们分别归于 PEO 非晶相的压力效应, PEO 结晶相的压力效应和析出新相 CuBr_2 的压力效应. 最后给以克服办法——添加少量增塑剂碳酸乙烯酯可增加 $(\text{PEO})_n\text{-CuBr}_2$ 薄膜的弹性, 使压力下的离子电导率提高一至两个数量级.

PACC: 6140K; 6630; 6250

1 引 言

鉴于非晶离子导体的离子电导率难以再提高, 人们转向研究各类聚合物快离子导体. 尽管其离子电导率也不是很高, 但它可做得很薄、面积很大, 从而使电阻足够小, 达到实用要求. 为了改进这类高分子离子导体室温电导率与机械强度, 人们致力于研究互贯复合物网络 (IPN) 快离子导体, 但已有的研究只限于温度、组成与电导率的关系, 对于压力对这类 IPN 样品离子电导率影响的研究尚很少见.

文献[1,2]曾报道, 含 $M\text{ClO}_4$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$) 的环氧树脂与 PEO 400 聚合的 IPN 有良好的室温电导率和机械强度, 是一类较好的快离子导体. 文献[3]研究这类 IPN 样品在较低压力 (40MPa) 下离子电导行为和直流偏压下电导的变化, 发现压力大于 4MPa 后电导率随压力增大而迅速减小. 该现象对这类 IPN 薄膜在压力环境的应用非常不利.

本文采用分子量为 5×10^6 的聚氧化乙烯, 添加不同配比的无水溴化铜, 制备出一系列高聚物 $(\text{PEO})_n\text{-CuBr}_2$ 薄膜, 并详细研究了它们在压力 (0.1—2400MPa) 下的离子导电性, 进一步分析出离子电导率减小的原因. 最后找到改善的办法——通过添加增塑剂,

* 国家科学技术委员会基础处资助的课题.

使压力下的离子电导率提高一至两个数量级。这对于该类薄膜组装成固体电池应用在海洋深处、战场爆炸等高压环境具有较重要的意义。

2 实验方法

2.1 高聚物一氧化物薄膜样品制备

采用进口的高分子聚氧化乙烯(环氧乙烷),分子量为 5×10^6 ,加乙腈(分析纯)溶解,再用白色无水 CuBr_2 ,加无水乙醇(分析纯)溶解。按一定的摩尔比,取组分 $n = [\text{EO}]/[\text{Cu}] = 4, 8, 12, 16, 24$, 分别均匀混合上述两种溶液,倒入聚四氟乙烯模具后放置在真空干燥器内不断蒸发沉膜。膜厚为 $195-85\mu\text{m}$,用游标卡尺测量。

将薄膜剪成 $\phi 8.0$ 的圆,其上下面分别用光滑铜电极片贴紧,然后外包一层塑料薄膜紧固。先涂绝缘性极好的 502 胶密封内层,再涂 CH31B 通用双管胶粘剂(以环氧树脂为基)密封成球形,经室温 24h 固化制成既可传高压又不开裂渗进液体的待测样品。

2.2 流体静压力的产生和测量

采用 400t 四柱双缸液压机双向加压。由同步箍紧式活塞圆筒型高压装置产生静水压,装置剖面图详见文献[4]。传压介质采用石油醚压力腔内装有自制的锰铜丝压力计,并经高纯铼丝 2.55GPa 相变点校正电阻压力系数。通过电极活塞引线外接 QJ-36 型单双臂两用电桥和 LZ3-204 函数记录仪测量压力,相对误差小于 0.005。

2.3 交流电导率的测量

用上海仪器仪表研究所仿制的 ZL5 智能 LCR 测量仪测量样品的复阻抗谱,测量频率范围为 10^5-12Hz 。当流体静压力大于 350MPa 后,因为半圆形复阻抗谱与实轴交点,即样品电阻 R 大于 $10^7\Omega$,超出该仪器量程而无法继续测量。

为能在更高的流体静压力范围研究离子导电性,我们在每个压力点都同时用双刀双掷开关转接入量程大三个数量级的 CD-7A 型精密电容电导电桥,其测量频率固定为 1000Hz。

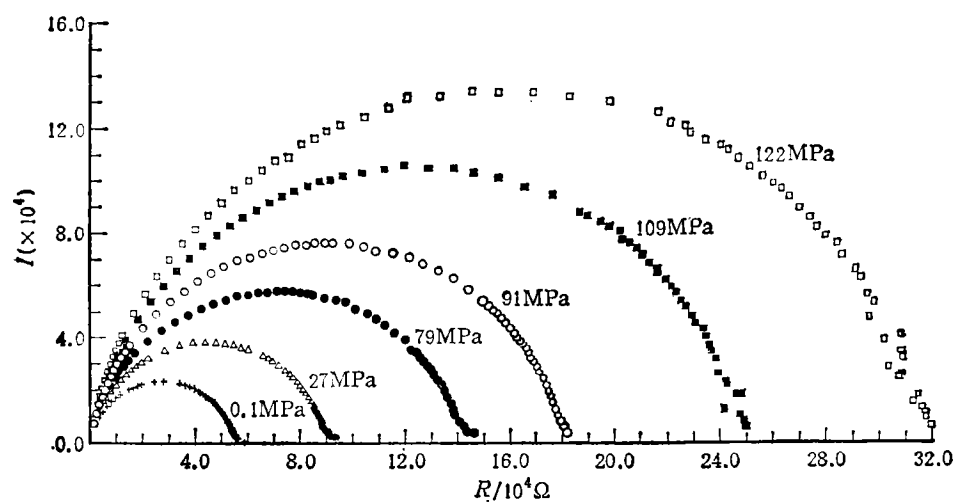
测量中注意排除了电导率的温度效应。因为每次加压时对液体传压介质做功,使其温度升高 $1-2^\circ\text{C}$,故加压后均等 1min 待热量传走恢复到室温才开始测量。

交流电导率计算公式为 $\sigma = \left(\frac{1}{R}\right) \cdot \frac{L}{S}$, 式中 L 为薄膜的厚度, S 为薄膜的面积。

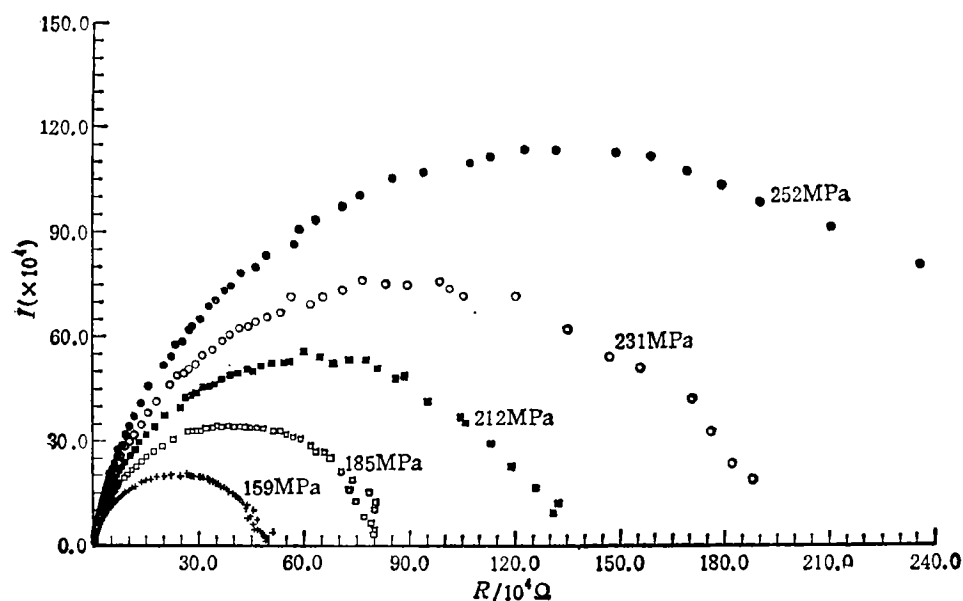
3 结果与讨论

3.1 $(\text{PEO})_n\text{-CuBr}_2$ 薄膜复阻抗谱的压力效应

在 $0.1-350\text{MPa}$ 的流体静压力范围分别测量了高分子聚合物 $(\text{PEO})_n\text{-CuBr}_2$ ($n = 4, 8, 12, 16, 24$) 薄膜的复阻抗谱,以 $n = 12$ 为代表(见图 1)。由图 1 可见:复阻抗谱呈半圆形,其一端逼近坐标原点,半圆延线与实轴的交点即交流电阻值 R 。随着流体静压力



(a) 0.1—122 MPa



(b) 122—252 MPa

图1 高聚物 $(\text{PEO})_{12}-\text{CuBr}_2$ 薄膜复阻抗谱随静水压的变化

不断增加,交流电阻越变越大,最终超出仪器量程。它表明:高聚物薄膜的离子电导率随压力增加而迅速减小。这可初步理解为:传导离子(Cu^{2+} , Br^-)要求与之对应的最佳尺寸的离子通道。若离子通道过大,则通道壁上异性电荷的吸引力减弱,不利于离子的跃迁。若离子通道过小,如小于离子直径,则离子通过的阻力剧增,亦不利于离子的运动。由于样品体积被压缩,势必造成体内离子通道逐渐被压缩或扭曲,越来越严重地阻碍了大部分离子在其中的迁移、运动。从而导致交流电阻值变得越来越大。

3.2 (PEO)_n-CuBr₂ 薄膜离子电导率与流体静压力的关系

对于 0.1—2400MPa 更大的静水压范围, 我们用 CD-7A 精密电容电导桥测量了 (PEO)_n-CuBr₂ ($n = 24$) 薄膜离子电导率的全部变化, 结果见图 2。

如果电导率 σ 与激活体积 V^* 有如下关系^[5]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-V^*P/RT), \quad (1)$$

则 $\lg \sigma = \lg \sigma_0 - \left(\frac{V^* \lg e}{RT}\right) \cdot P$, 即 $\lg \sigma$ 将与 P 保持线性关系, 从其斜率

$$k = \Delta \lg \sigma / \Delta P = - \frac{V^* \lg e}{RT}$$

可求出激活体积 V^* 。

图 2 表明: (PEO)₂₄-CuBr₂ 薄膜的离子电导率 $\lg \sigma$ 与 P 保持明显的四段直线关系。这说明: 在前三段压力范围内, 三段严格的直线证实 σ 与 P 的确遵从 (1) 式的指数关系, 且分别对应有不同的激活体积 $V_1^* = 23.1\text{cm}^3/\text{mol}$ (0.1—114MPa), $V_2^* = 14.6\text{cm}^3/\text{mol}$ (114—246MPa), $V_3^* = 6.39\text{cm}^3/\text{mol}$ (246—430MPa)。在第四段压力范围 (430—2400MPa) 直线接近水平, σ 几乎不变, 对应的激活体积 $V_4^* = 0.23\text{cm}^3/\text{mol}$, 近似为零。

因此, 我们侧重在较低的压力范围 (0.1—700MPa) 内研究不同 n 值的高聚物 (PEO)_n-

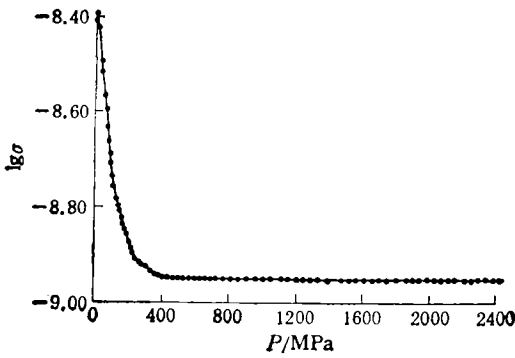


图 2 高聚物 (PEO)₂₄-CuBr₂ 薄膜离子电导率随静水压的变化

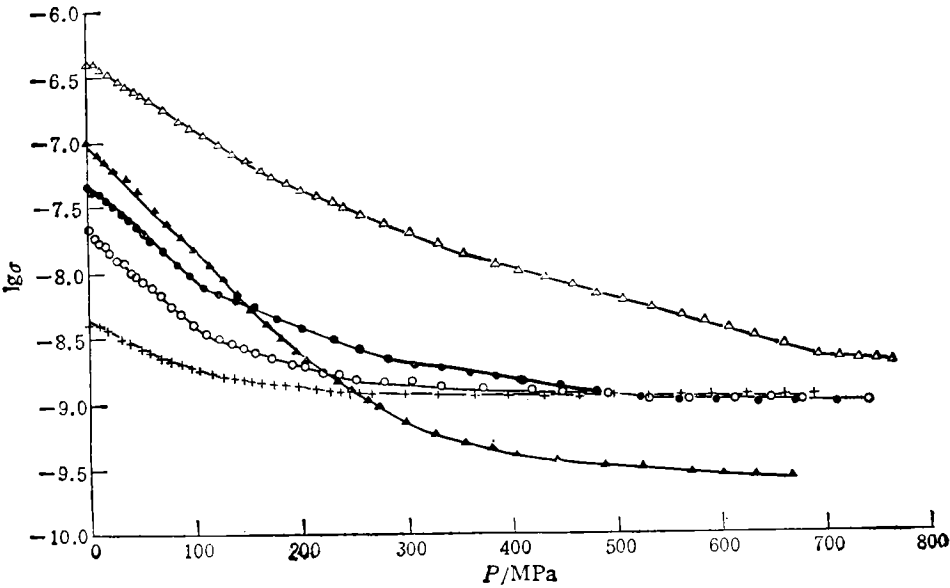


图 3 高聚物 (PEO)_n-CuBr₂ ($n = 4, 8, 12, 16, 24$) 薄膜离子电导率的静水压效应
O: $n = 4$; $\blacktriangle$: $n = 8$; $\triangle$: $n = 12$; $\bullet$: $n = 16$; $+$: $n = 24$

CuBr₂ 薄膜离子电导率的变化。对 n 为 4, 8, 12, 16, 24 的膜用 CD-7A 电桥测量的结果见图 3。

图 3 表明: 铜离子在 (PEO) 中的相对含量 n 不同, 明显影响离子电导率 σ 的高低。当 $n = 12$ 时 σ 为最高; 当 n 继续增大或减小时 σ 都显著降低。此外, 它们的 $\lg \sigma - P$ 曲线大同小异: 都由类似的折线组成, 其中隐含着更为深刻的物理原因, 但在斜率和对应的压力范围方面又有些差异, 详见表 1。

表 1 (PEO)_n-CuBr₂ 薄膜离子电导率在不同压力范围的激活体积

$n = [\text{EO}]/[\text{Cu}]$	压力范围 P/MPa	激活体积 $V_1^*/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	压力范围 P/MPa	激活体积 $V_2^*/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	压力范围 P/MPa	激活体积 $V_3^*/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	压力范围 P/MPa	激活体积 $V_4^*/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
4	0.1—112	38.9	112—251	13.6	251—370	3.94	370—750	1.43
8	0.1—204	46.4	204—310	27.1	310—427	11.7	427—700	3.29
12	0.1—182	28.8	182—354	18.0	354—692	12.8	692—800	4.15
16	0.1—111	39.9	111—281	19.8	281—525	6.99	525—750	0.76
24	0.1—68	23.1	68—126	14.6	126—246	6.79	246—700	0.23

3.3 X 射线衍射物相分析

为了进一步认识电导率随流体静压力的变化, 我们对 700MPa 加压前后的各样品分别做了 X 射线衍射物相分析。测量在日本 Rekaku 旋转阳极 X 射线衍射仪上进行。CuK_α 辐射, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ 。管电压为 40kV, 电流为 100mA, 计数率为 1000cps。得到的谱线迭画于图4。其中:

谱线 a 为高聚物 (PEO)₁₂-CuBr₂ 薄膜加压前的 X 射线衍射图。不仅在 $2\theta = 18^\circ - 34^\circ$ 有非晶态漫散射所形成的“包”, 而且在邻近非晶漫散射极大强度处也有 d 值确定的结晶态锐衍射峰 ($d = 3.795, 4.611 \text{ \AA}$), 恰是聚氧化乙烯衍射图中相对强度最大的两条。这表明: 在高聚物 (PEO)₁₂-CuBr₂ 薄膜中结晶相和非晶相同时共存。在晶区(微晶)高分子链排列比较规整, 褶皱而成 30—100 $\text{\AA}$ 大小的“颗粒”。在非晶区高分子链仍是卷曲并相互缠结的, 呈无规线团形态, 微晶分散于无定形基体中。

谱线 b 为高聚物 (PEO)₂₄-CuBr₂ 薄膜经 700MPa 测量后的 X 射线衍射图。非晶态漫散射形成的“包”已经所剩无几, 它表明聚氧化乙烯的非晶相在压力下大都消失, 即发生了压力相变, 这是第一种压力效应。结晶态的锐衍射峰明显增多, 除最强两个峰的 d 值仍与谱线 a 相同外, 还有五个较弱的峰出现 ($d = 3.381, 3.290, 3.185, 2.539, 2.468 \text{ \AA}$)。该 7 个峰都属于 PEO 相 I, 单斜晶系。它表明: 聚氧化乙烯结晶区在压力下结晶程度大大加强, 我们称之为第二种压力效应。另外两个峰 ($d = 2.014, 1.719 \text{ \AA}$) 与 $d = 3.290 \text{ \AA}$ 属于 γ -CuBr₂ 的特征峰, 它证明 Cu²⁺ 与 Br⁻ 在高压下又重新结合形成 CuBr₂ 分子, 作为单独的新相析出。我们归之为第三种压力效应。在 0.1—700MPa 加压过程中至少发生了上述三种相结构的改变。

谱线 c 和 d 分别为 (PEO)₁₆-CuBr₂ 薄膜和 (PEO)₁₂-CuBr₂ 薄膜经 700MPa 测量后的 X 射线衍射图谱。显而易见, PEO 非晶相和 PEO 结晶相的压力效应与谱线 b 类似, 但属于 γ -CuBr₂ 的三个衍射峰的相对强度, 谱线 c 比谱线 b 大, 谱线 d 又比谱线 c 更大。

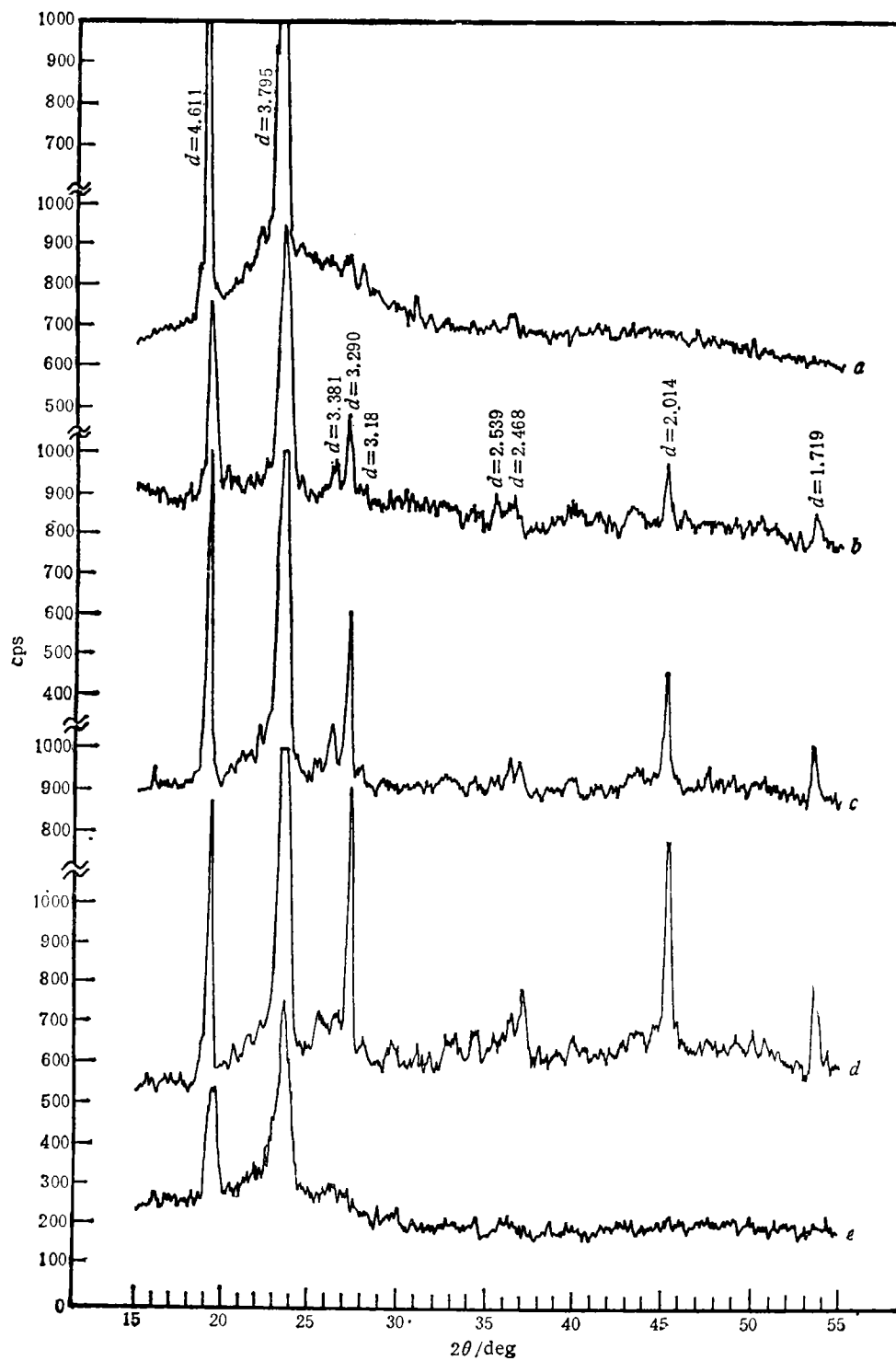


图4 高聚物 $(\text{PEO})_n\text{-CuBr}_2$ 薄膜加压前后的X射线衍射图 谱线 *a* 为 $n=12$ 、加压前;谱线 *b* 为 $n=24$ 、加压后;谱线 *c* 为 $n=16$ 、加压后;谱线 *d* 为 $n=12$ 、加压后;谱线 *e* 为 $n=16$ 、 $n_{pc}/n_m=10\%$ 、加压后

这是因为高聚物薄膜中离子 (Cu^{2+} 与 Br^-) 含量谱线 c 比谱线 b 多, 谱线 d 又比谱线 c 更多, 故 $\gamma\text{-CuBr}_2$ 析出量相应增多, 反映出第三种压力效应依次加强了。

3.4 离子电导率-压力曲线的分解

鉴于图 3 测得的电导率-压力曲线均由四段不同斜率的直线首尾相连, 从数学上看, 可经以下步骤进一步分解, 如图 5 所示(以 $n = 12$ 为例)。

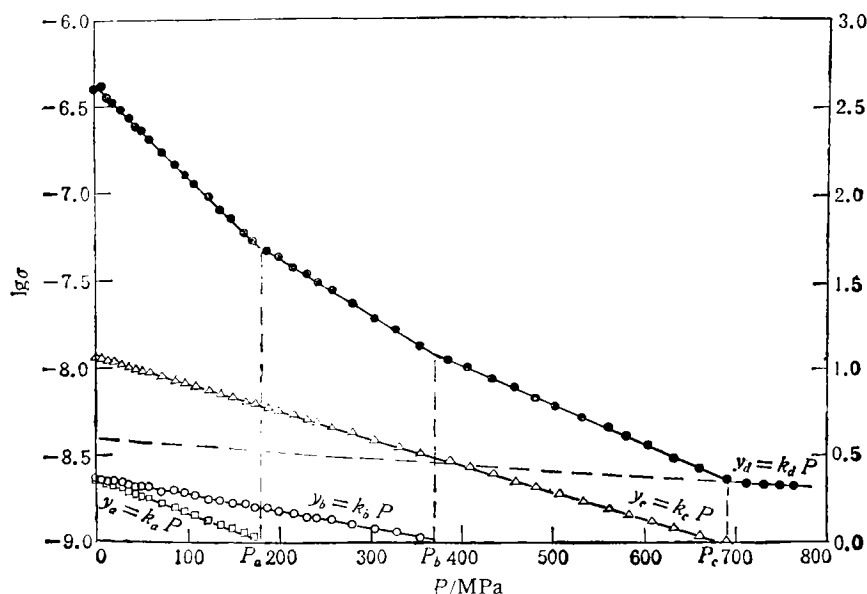


图 5 离子电导率-流体静压力曲线的分解示意图

1) 最末一段直线近似水平, $y_d = k_d P$, 对应的激活体积 $V_d^* \approx 0$ 。可将其反向延长。

2) 在第三段压力区 (P_b 至 P_c), $y = (k_c + k_d)P$, 看成两条直线迭加, 故令

$$y - y_d = y_c = k_c P,$$

可从斜率 k_c 求出对应的激活体积 V_c^* , 截止压力为 P_c 。

3) 在第二段压力区 (P_a 至 P_b), $y = (k_b + k_c + k_d)P$, 看成三条直线迭加, 令

$$y - y_d - y_c = y_b = k_b P,$$

可从斜率 k_b 求出对应的激活体积 V_b^* , 截止压力为 P_b 。

4) 在第一段压力区 ($0.1\text{MPa} - P_a$), $y = (k_a + k_b + k_c + k_d)P$, 看成四条直线迭加, 令 $y - y_d - y_c - y_b = y_a = k_a P$, 从斜率 k_a 可求对应的激活体积 V_a^* , 截止压力为 P_a 。

经微机按以上程序计算, 可把每种薄膜的电导率-压力曲线都分解成互相迭加的四条直线: $y_a = k_a P$, $y_b = k_b P$, $y_c = k_c P$ 和 $y_d = k_d P$ 。由此得到不同 n 值的薄膜内三种压力效应所对应的激活体积 V_a^* , V_b^* , V_c^* (见图 6) 及其对应的截止压力 P_a , P_b , P_c (见图 7)。

从物理上考虑, 根据自由体积理论^[6], 高聚物本体的体积系由高分子本身(实占体积)

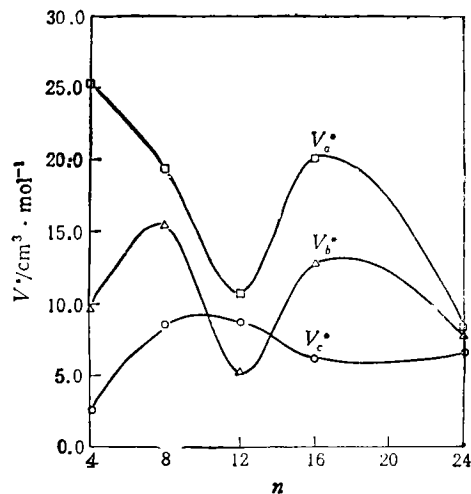


图 6 高聚物 $(\text{PEO})_n\text{-CuBr}_2$ 的各激活体积与组分的关系 □: V_a^* ; △: V_b^* ; ○: V_c^*

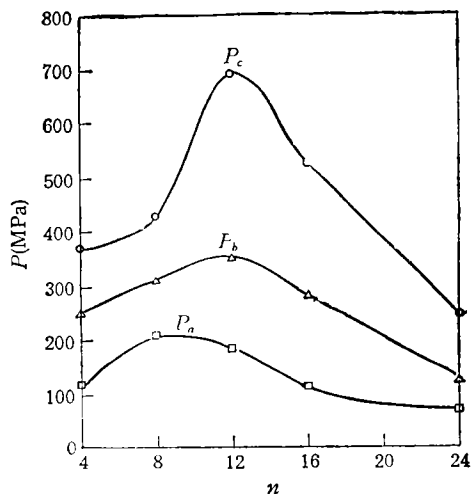


图 7 高聚物 $(\text{PEO})_n\text{-CuBr}_2$ 的各截止压力与组分的关系 □: P_a ; △: P_b ; ○: P_c

和由于链节或链段间的堆砌而存在的“空隙”(自由体积)所组成。非晶区高分子链卷曲并相互缠结,其中自由体积最多,在较低压力下 ($0.1\text{MPa}-P_a$), 很容易首先被大量压缩,转变成结晶区。离子通道被压缩引起离子电导率迅速减小,对应的激活体积较大。故 $y_a = k_a P$ 应该对应非晶相的压力效应。结晶区高分子链规整排列,其中自由体积比非晶区少,只有施加更高的压力 ($0.1\text{MPa}-P_b$) 才能达到完全被压缩,对应的激活体积较小,故 $y_b = k_b P$ 很可能对应结晶相的压力效应, Cu^{2+} 和 Br^- 本来自各以自由离子状态(或络合离子)存在,在高压下才被迫重新结合成 CuBr_2 分子,作为新相析出。参与导电的 Cu^{2+} 和 Br^- 减少亦将导致 σ 下降。在第三段压力范围,非晶相和晶相的压力效应已经完成,但析出 CuBr_2 的第三种压力效应仍可继续。故 $y_c = k_c P$ 代表析出新相的第三种压力效应。当 $P > P_c$ 时, y_d 随压力变化极微弱,可视为近似不变。

我们曾将 $n = 12$ 的 $(\text{PEO})_{12}\text{-CuBr}_2$ 薄膜样品加压至 164MPa , 卸压取出做 X 射线衍射物相分析。发现此时既有 (PEO) 结晶相的七个峰, 还有 CuBr_2 的三个特征峰(如图 4 谱线 d), 说明第二、三种压力效应在较低的压力区也存在。故将 $y_a = k_a P$ 和 $y_b = k_b P$ 作反向延长是合理的。

对于图 6 结果可理解如下: 离子电导率与浓度有一定的曲线关系。对浓度 $n = 12$ 的薄膜, Cu^{2+} , Br^- 在 PEO 中恰达最佳比例, 故其离子电导率 σ 最高, 而且受到压力 ΔP 时 σ 的减小量为最小, 所以其非晶相和晶相的激活体积 V_a^* , V_b^* 为最低。 Cu^{2+} 与 Br^- 结合析出亦与浓度有关。 $n = 12$ 时最容易, 故生成 CuBr_2 的第三种压力效应最显著, 对应的激活体积 V_c^* 为最高。

3.5 压力下离子电导率的改善

由于三种压力效应均使离子电导率降低, 要改善高聚物薄膜在压力下的离子导电性, 必须设法改变薄膜的力学性质。为此, 我们添加高沸点, 低挥发性并能与高聚物很好混溶

的小分子液体增塑剂。尽管高聚物的本体粘度一般很大，达 10^{13}P ，而小分子增塑剂仅 10^{-2}P ，相差 15 个数量级，因此可显著改变高聚物的粘度，其作用是减弱高分子链间作用力，降低刚性和脆性，增加弹性和可塑性，可能会减轻高聚物受压力后的形变程度。对 $(\text{PEO})_{16}-\text{CuBr}_2$ 薄膜，添加碳酸丙烯酯 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$) 作为增塑剂，相对浓度取 $n_{pc}/n_{\Sigma}=10\%$ ，20%，得到薄膜离子电导率的 $\lg \sigma-P$ 曲线，见图 8。

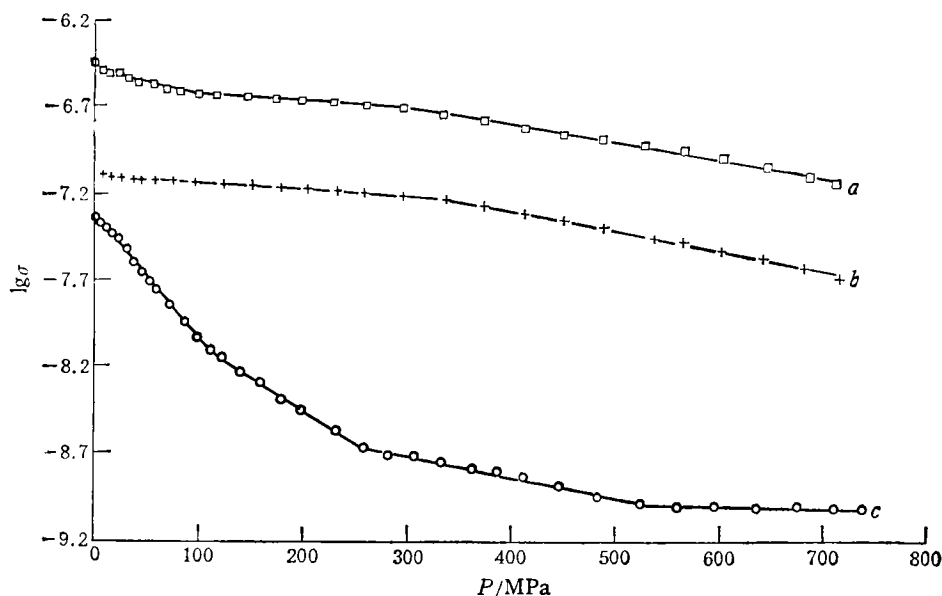


图 8 高聚物 $(\text{PEO})_{16}-\text{CuBr}_2$ 薄膜添增塑剂后离子电导率与静水压的关系 曲线 a 为 $n_{pc}/n_{\Sigma}=10\%$ ；
曲线 b 为 $n_{pc}/n_{\Sigma}=20\%$ ；曲线 c 为 $n_{pc}/n_{\Sigma}=0$

图 8 表明：(1) a, b, c 三条曲线均保持 $n = [\text{EO}]/[\text{Cu}] = 16$ 不变，添增塑剂无论 10%，还是 20% 都比不添加增塑剂确有很大改善。增塑剂增加了薄膜的弹性，看来明显减弱了压力对离子电导率的影响。曲线 a 在压力下离子电导率比曲线 c 提高一至两个数量级。(2) 增塑剂不宜过多。 $n_{pc}/n_{\Sigma} = 20\%$ 的薄膜离子电导率比 $n_{pc}/n_{\Sigma} = 10\%$ 的薄膜普遍降低约 0.7 个数量级。

为了进一步探讨，我们对 $n_{pc}/n_{\Sigma} = 10\%$ 和 20% 的高聚物 $(\text{PEO})_{16}-\text{CuBr}_2$ 薄膜，在经 700MPa 测量后也在相同测试条件下做了 X 射线衍射物相分析，见图 4 谱线 e 。非晶漫散射形成的“包”仍依稀可辨，说明 PEO 非晶相的压力效应明显减弱。属于 PEO 结晶相的七个峰，只见两个强峰，另五个弱峰不出现，说明 PEO 结晶相的压力效应亦不如谱线 b, c, d 显著。没有属于 $\gamma-\text{CuBr}$ 的三个特征峰，说明不存在析出 CuBr 新相的压力效应。前两种压力效应减弱，意味着离子通道受压后形变、扭曲较小，对离子运动的阻力大为减小；第三种压力效应已经避免，即参与导电的 Cu^{2+} 和 Br^- 浓度不减。两者合起来保持在压力下仍有较高的离子电导率。

[1] C. P. Hu and P. V. Wright, *Br. Polymer. J.*, 21(1989), 421.

[2] C. K. Chiang *et al.*, *Polymer Commu.*, 28 (1987), 34.

[3] 李光远、王尧妍、王秀芳等，第六届全国固态离子学学术讨论会论文集，福州，1992 年 11 月，第 161 页。

- [4] 苏 昉、车荣征、许 伟、严非男, 高压物理学报, 4(1990), 63.
[5] 薛荣坚、姚玉书、赵宗源、陈立泉, 物理学报, 31(1982), 810.
[6] 李斌才编著, 高聚物的结构和物理性质, 北京, 科学出版社, 1989年9月, 第258页.

IONIC CONDUCTIVITY UNDER HIGH HYDRO- STATIC PRESSURE IN HIGH POLYMER THIN FILM $(\text{PEO})_n\text{-CuBr}_2$

SU FANG¹⁾²⁾ WANG WEN-LOU³⁾ XIE BIN¹⁾ JIANG ZONG-SI³⁾ LIN FENG-LIANG³⁾

1) (*Center of Fundamental Physics, University of Science and Technology
of China, Hefei 230026*)

2) (*Laboratory of Structure Analysis, University of Science and Techno-
logy of China, Hefei 230026*)

3) (*Department of Modern Chemistry, University of Science and Techno-
logy of China, Hefei 230026*)

(Received 18 June 1993)

ABSTRACT

We used polyethylene oxide (molecular weight $= 5 \times 10^6$), with addition of different weight of CuBr_2 (ratio $n = [\text{EO}]/[\text{Cu}] = 4, 8, 12, 16, 24$), to prepare a series of high polymer ionic conductor $(\text{PEO})_n\text{-CuBr}_2$. Their complex impedance spectra in the high hydrostatic pressure range of 0.1—350 MPa and alternating conductivity in the pressure range of 0.1—2400 MPa were measured.

Results show that pressure dependence of conductivity can be decomposed into four superimposed linear dependences components. According to phase analysis of X-ray diffraction curve, these straight lines respectively belong to pressure effect of amorphous phase of PEO, pressure effect of crystalline phase of PEO and pressure effect of new phase CuBr_2 . Hence the relation between composition n and activation volume, limit pressure of the three types of conductivity-pressure effect were calculated.

Finally we found that by adding a small amount of plasticizers, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, can increase elasticity of high polymer film $(\text{PEO})_n\text{-CuBr}_2$, and enhance its ionic conductivity under high pressure one or two order of magnitude.

PACC: 6140K; 6630; 6250.