

高聚物 $(\text{PEO})_n\text{-CuBr}_2$ 薄膜在流体 静高压下的介电常数研究

苏 昉^{1),2)} 谢 斌¹⁾

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实验室, 合肥 230026)

王 文 楼

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

(1994年4月14日收到)

选用分子量 500 万的聚氧化乙烯, 通过混溶蒸发法制备出一系列高聚物 $(\text{PEO})_n\text{-CuBr}_2$ ($n = 4, 8, 12, 16, 24$) 薄膜, 并在 $0.1\text{--}2443\text{ MPa}$ 范围不同的流体静压力下测量了它们的相对介电常数, 分别探讨了高聚物薄膜在室温常压和高压下离子电导率与介电常数的关系. 实验结果证实: 添加介电常数较高及本体粘度较低的增塑剂 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 后, 当其相对浓度 $n_{\text{pc}}/n_t = 20\%$ 时, 不仅该薄膜的室温常压离子电导率明显提高 6.8 倍, 而且其压力下的离子电导率也提高 1($0.1\text{--}100\text{ MPa}$) 至 2($350\text{--}800\text{ MPa}$) 个数量级.

PACC: 6140K; 7720; 6250; 6630

1 引 言

在高能密度全固态电池的固体电解质研究中, 高聚物备受重视, 因其易于制成薄膜、面积又大而使电阻达到实用要求. 为了改进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) 离子导体. 但已有的研究只限于电导率与组成、温度的关系^[1,2]. 研究压力对离子电导率的影响尚很少见.

我们曾采用分子量 500 万的聚氧化乙烯, 制备出一系列高聚物薄膜 $(\text{PEO})_n\text{-CuBr}$ ($n = (\text{EO})/(\text{Cu}) = 4, 8, 12, 16, 24$); 并详细测得其离子电导率对静水压的依赖关系, 均可分解为四段相迭加的线性关系. 根据 X 射线衍射物相分析, 它们分别归因于 PEO 的非晶相、PEO 的结晶相和析出新相 CuBr_2 的压力效应^[3].

文献 [4] 认为高聚物极低的介电常数是造成高分子固体电解质的电导率偏低的主要原因, 其极高的本体粘度是第二个原因. 加入高介电常数和较低粘度的物质, 能更有效地提高复合体系的离子电导率. 本文研究同一系列高聚物 $(\text{PEO})_n\text{-CuBr}$ 薄膜在室温常压和高压下的介电性质, 并在制备中添加碳酸丙烯酯 (介电常数为 65.1), 探讨离子电导率与介电常数之间有无必然联系. 为该类高分子离子导体薄膜的研制, 并为它们组装成固体电池应用于高压环境 (如海洋深处, 战场爆炸等), 提供准确的实验结果.

2 实验方法

2.1 高聚物薄膜样品制备

采用混溶蒸发法。选用分子量为 500 万的进口聚氧化乙烯 (polyethylene oxide), 加分析纯乙腈纯溶解。再用白色无水 CuBr , 加无水分析纯乙醇溶解。按一定的摩尔比, 取浓度为 $n = (\text{EO})/(\text{Cu}) = 4, 8, 12, 16, 24$, 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。膜厚度为 $195-80 \mu\text{m}$, 用游标卡尺测量。

将薄膜剪成 $\phi 8.0 \text{ mm}$ 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 固化制成既可传递高压又不致开裂渗进液体的待测样品。(加压测量后取出膜, 经溅射镀金用扫描电子显微镜观测, 证实其厚度与游标卡尺测量基本符合。)

2.2 流体静压力的产生和测量

采用 $4 \times 10^5 \text{ kg}$ 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[5]。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 2.55 GPa 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, 相对误差为 < 0.003 。

2.3 介电常数的测定

在 CD-7A 型精密电容电导电桥上进行。测量频率为 $1000 \pm 0.01 \text{ Hz}$ 。电容 (电导) 测量值的相对误差为 $< \pm 0.06\%$ 。

(1) 因为高聚物性能对温度很敏感, 必须消除因加压引起电导率的温度效应。根据热电偶测量, 每次加压对传压介质做功使其温升 $1-2^\circ\text{C}$, 约 1 min 才恢复回到室温。故每次加压后须等 1 min 再开始测量, 测得介电常数的纯压力效应。

(2) 必须估算加压对样品几何尺寸的影响: 根据平行板电容器公式, 电容为 $C = \epsilon S/d$ 。在室温和常压下绝对介电常数为 $\epsilon_s = C_0 d_0/S_0$, 在室温和高压下的介电常数为 $\epsilon = Cd/S = C d_0/S_0(1 - \vartheta_m)$, 其中 C 和 C_0 , d 和 d_0 , S 和 S_0 分别为同一样品在室温和高压下的电容、厚度和横截圆面积。因为受液压各向同性, 一维受压缩为 $(1 - \vartheta_m)$, 故有 $\epsilon/\epsilon_s = (C/C_0)[1/(1 - \vartheta_m)]$ 。可见介电常数的相对变化由两部分相乘。前者是样品电容的相对变化。从高压实验得知: 相对变化最小为 $n = 24$ 的样品, C 最大为 0.354 nF, 在 0.1 MPa; C 最小为 0.2713 nF, 在 2443 MPa。 $C/C_0 = 1.305$ 倍。相对变化最大如 $n = 12$ 的样品, 其 $C_{\text{max}}/C_{\text{min}} = 9.18$ 倍。对后者估计如下: 三向平均应力为

$$\bar{\Sigma} = (\Sigma_x + \Sigma_y + \Sigma_z)/3 = P,$$

体积应变为 $\vartheta = (\vartheta_x + \vartheta_y + \vartheta_z) = 3\vartheta_m$, 体积弹性模量为 $\kappa \equiv \bar{\Sigma}/\vartheta = E/3(1 - 2\mu)$, μ 为泊松比。文献[6]给出聚乙烯 $\mu = 0.458$, 刚性模量为 $G = 0.26 \text{ GPa}$, 则杨氏模量

$E = G \times 2(1 + \mu) = 758 \text{ MPa}$ 代入得 $\vartheta_m = 0.0279$, $1/(1 - \vartheta_m) = 1.029$, 即尺寸因子变化小于 3%, 比 C/C_0 的相对变化小一个数量级。因此, $1/(1 - \vartheta_m)$ 可忽略不计, 最后得 $\varepsilon = \varepsilon_s(C/C_0)$ 。

根据绝对介电常数 $\varepsilon = \kappa \varepsilon_0$, 其中真空的介电常数 $\varepsilon_0 = (10^{-9}/36\pi) \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$, 可进一步算出材料的相对介电常数 κ 。

3 结果与讨论

3.1 (PEO)₂₄-CuBr₂ 薄膜相对介电常数的压力效应

在 0.1—2443 MPa 范围内不同的流体静压力下, 详细测量了 $n = 24$ 的高聚物 (PEO)₂₄-CuBr₂ 薄膜的相对介电常数 κ , 结果见图 1。

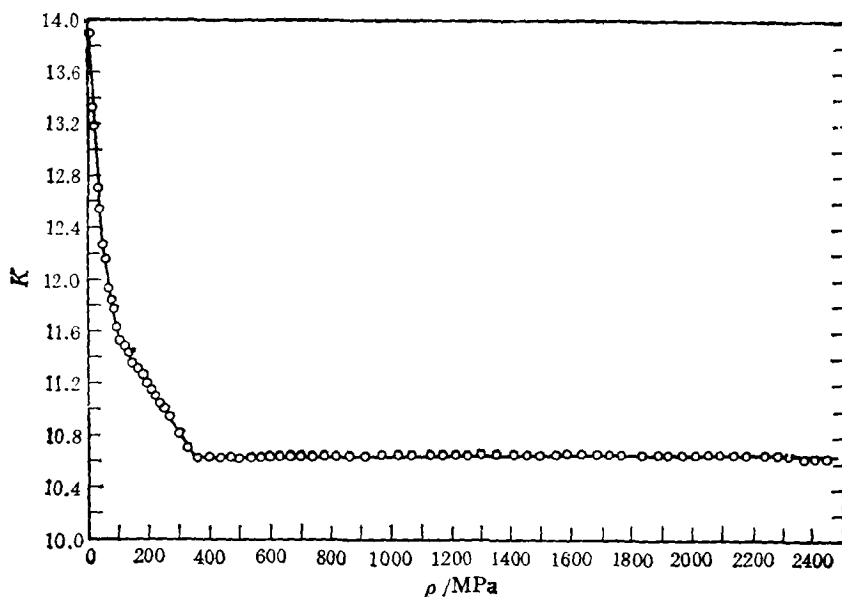


图 1 高聚物 (PEO)₂₄-CuBr₂ 薄膜相对介电常数随静水压的变化

介电常数的温度系数定义为 $\alpha_\varepsilon = (1/\kappa)(d\kappa/dT)$ 。它定量表示 κ 随温度 T 的相对变化率。类似地, 可定义介电常数的压力系数 $\beta_\varepsilon = (1/\kappa)(d\kappa/dP)$, 用它可以定量表示介电常数随压力的相对变化率。

图 1 表明, 当压力增加时, 相对介电常数 κ 分三段线性下降。在 0.1—49.0 MPa 段最陡, $\beta_{\varepsilon_1} = 2.385 \times 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$; 在 49.0—103.5 MPa 段下降较陡, $\beta_{\varepsilon_2} = 1.104 \times 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$; 在 103.5—362.8 MPa 段下降较缓, $\beta_{\varepsilon_3} = 2.97 \times 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$; 在 362.8—2443 MPa 段保持水平, $\beta_{\varepsilon_4} = 0$ 。

文献[3]给出 (PEO)₂₄-CuBr₂ 薄膜离子电导率 $\lg \sigma$ 随静水压 P 变化的实验规律。在前三段压力范围内, 曲线严格的直线证实 σ 与 P 的确遵从 $\sigma = \sigma_0 \exp(-V^*P/RT)$ 的指数关系, 且分别对应有不同的激活体积 $V^* = 23.1, 14.6, 6.39 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。而在 430—

2400 MPa, $\lg \sigma$ - P 成水平直线, σ 保持不变, 对应的激活体积 $V_{\ddagger}^* \approx 0$ 。相比之下, 相对介电常数 κ 亦在类似的压力范围有四段明显的直线关系; 常压下 $\lg \sigma$ 最高, κ 亦为最大值; 压力增加时 $\lg \sigma$ 线性下降由陡而缓, κ 线性下降由陡而缓, 最后不变。这说明 κ 与 σ 之间很可能确实存在某种内在的联系。

3.2 不同 n 的 $(\text{PEO})_n\text{-CuBr}_2$ 薄膜相对介电常数与静水压的关系

鉴于 κ 的变化在前 1/3 的压力范围内已经完成, 我们侧重在较低的压力范围 (0.1—800 MPa) 内研究不同 n 值的高聚物 $(\text{PEO})_n\text{-CuBr}_2$ 薄膜相对介电常数的变化。对 $n = 8, 12, 16, 24$ 的薄膜, 测量结果见图 2。

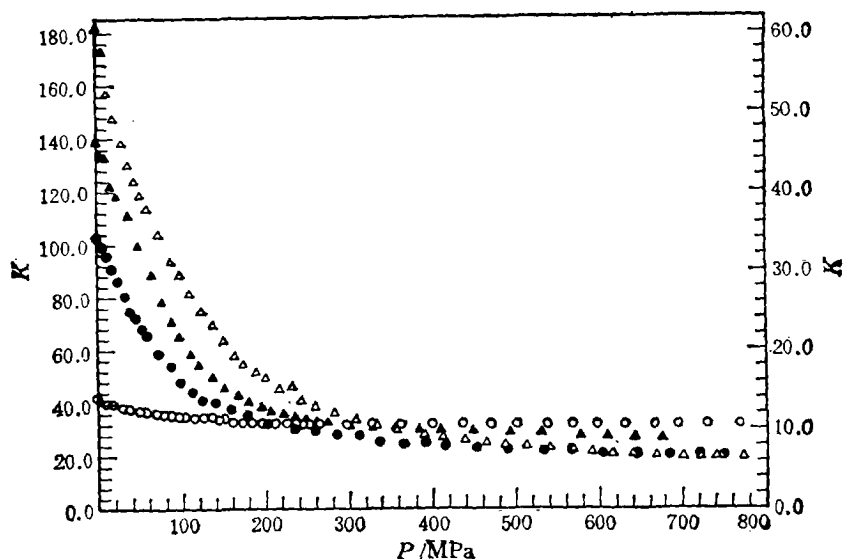


图 2 高聚物 $(\text{PEO})_n\text{-CuBr}_2$ 薄膜相对介电常数随静水压的变化 (左边纵坐标为 Δ : $n = 12$; 右边纵坐标为 $\blacktriangle$: $n = 8$, $\bullet$: $n = 16$, $\circ$: $n = 24$)

图 2 表明: 铜离子在 $(\text{PEO})_n$ 中的相对含量 n 不同, 明显地影响薄膜的相对介电常数, 尤其在低于 250 MPa 的压力下。当 $n = 12$ 时, κ 为最高 (此时 σ 亦最高); 当 n 继续增大或减小时, κ 都显著降低 (同时 σ 亦显著降低, 详见文献 [3])。从图 2 看出, n 值不同, 不仅决定着 σ 的高低, 而且同时也影响到 κ 的大小。 κ 与 σ 变化一致, 再次反映出两者有一定的联系。

3.3 增塑剂对室温常压下离子电导率和介电常数的影响

由于压力效应使离子电导率和介电常数均降低, 要改善高聚物薄膜在压力下的离子导电性, 必须设法改进薄膜的力学性能。为此添加高沸点、低挥发性并能与高聚物很好混溶的小分子液体增塑剂——碳酸丙烯酯 (PC)。尽管高聚物的本体粘度一般很大, 达 10^{10}P , 但小分子增塑剂的粘度仅 10^{-2}P , 相差 15 个数量级, 因此它能显著改变高聚物的粘度。若粘度太大, 将使离子迁移困难, 导致离子电导率降低。另外, 粘度减小还将会

减弱高分子链间的作用力,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。

本实验中,在 (PEO)₁₆-CuBr₂ 薄膜制备时,选用碳酸丙烯酯(分子式 C₄H₆O₃) 作为增塑剂,其相对浓度分别取 $n_{PC}/n_t = 10\%$, 20% 和 40% 。所得结果见图 3。

图 3 表明:添加增塑剂碳酸丙烯酯确使 (PEO)₁₆-CuBr₂ 薄膜的离子电导率 σ 有较大提高。相对浓度 $n_{PC}/n_t = 10\%$ 的 σ 已有显著升高; $n_{PC}/n_t = 20\%$ 的 σ 达最大值;而增塑剂添加过多,如 $n_{PC}/n_t = (30-40)\%$, σ 反而有所降低,但仍比不加 PC 的略高。

图 3 还表明:添加增塑剂越多,则整个复合体系的介电常数 κ 越高。因此,在 $0 < n_{PC}/n_t \leq 20\%$ 范围, σ 和 κ 都升高,变化一致。此结果证实了文献 [3] 的观点。加进增塑剂后,一方面起到明显的增塑作用,使体系的玻璃化温度 T_g 明显地下降^[4,7],即大分子链的柔顺性增加,链段活动更容易,因而使离子迁移活化能降低,体系电导率升高。

另一方面,不仅使原来极低的介电常数有较大增高,而且使原来极高的本体粘度大为减小,两者皆促进溶解金属盐的解离,增大了迁移离子 (Cu²⁺, Br⁻) 的浓度 n_i , 则离子电

导率 $\sigma = \sum_{i=1}^2 n_i e_i^2 B_{ix} (B_{ix} \text{ 是第 } i \text{ 种离子的迁移率})$ 亦将随之升高。

但当 n_{PC}/n_t 从 20% 增加到 40% 时, σ 降低,而 κ 却继续增高。两者变化不一致。我们认为:高聚物薄膜离子电导率的提高,不仅仅取决于加入介电常数较高且粘度较低的增塑剂,而且还与导电离子的浓度密切相关。若增塑剂过量,导致 Cu²⁺ 和 Br⁻ 的相对浓度减小,则高聚物薄膜的离子电导率势必降低。

3.4 增塑剂对高压下离子电导率的影响

经反复核实,添加 C₄H₆O₃ 的高聚物 (PEO)₁₆-CuBr₂ 薄膜的离子电导率-压力效应的结果见图 4。

图 4 曲线 a 明显地由四段直线首尾相连。图 4 曲线 b, c 和 d 基本上由两段直线构成。由图 4 可见:

(1) 增塑剂明显地改善了压力下的离子导电性。无论增塑剂 C₄H₆O₃ 的添加量 n_{PC}/n_t 是 10% , 20% 还是 40% , 该薄膜受压后离子电导率随压力增加而降低的程度均大为减轻。

(2) 增塑剂不宜过多(或过少)。对 (PEO)₁₆-CuBr₂ 薄膜, C₄H₆O₃ 的最佳添加量为 $n_{PC}/n_t = 20\%$ 。此时离子电导率在 $0.1-100 \text{ MPa}$ 压力下提高约一个数量级,在 $350-800 \text{ MPa}$ 压力下提高二个数量级。增塑剂 C₄H₆O₃ 添加量再减少或增加,将不利于提高

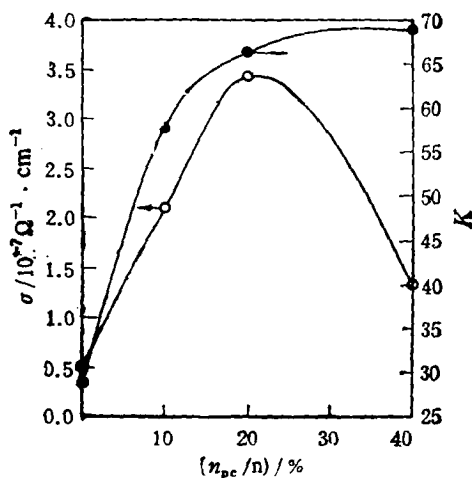


图 3 室温常压下离子电导率(介电常数)与增塑剂含量的关系

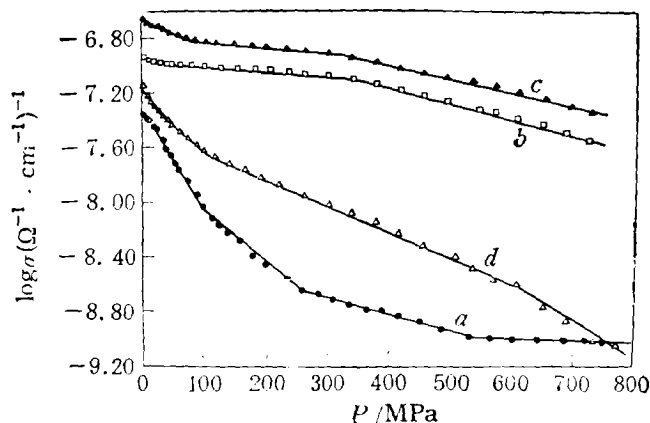


图4 增塑剂不同含量下 $(\text{PEO})_{16}\text{-CuBr}_2$ 薄膜离子电导率与静水压的关系
曲线 $a-d$ 分别为 $n_{\text{PC}}/n_t = 0, 10\%, 20\%, 40\%$; $n = 16$

压力下的离子电导率。

为了进一步探讨,对 $n_{\text{PC}}/n_t = 10\%$ 和 20% 的高聚物 $(\text{PEO})_{16}\text{-CuBr}_2$ 薄膜,在经 700 MPa 测量后取出做了 X 射线衍射物相分析。[图谱见文献[3]图 4(e)] 发现: 1) 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。2) 属于 PEO 结晶相的七个峰,只见到二个强峰,另五个弱峰不再出现。(不添增塑剂的 $(\text{PEO})_{16}\text{-CuBr}_2$ 薄膜经 700 MPa 测量后该七个峰全出现)说明 PEO 结晶相的压力效应亦不显著。3) 没有属于 $\gamma\text{-CuBr}_2$ 的三个特征峰。这说明不存在 Cu^{++} 和 Br^- 重新结合析出 CuBr_2 新相的压力效应。1) 与 2) 前二种压力效应减弱,意味着离子迁移通道受压后的形变、扭曲较小,故离子运动的阻力没有大增。第 3) 种压力效应已经避免,即参与导电的 Cu^{++} 和 Br^- 离子浓度不变。两方面因素综合,保持在压力下仍有较高的离子电导率。

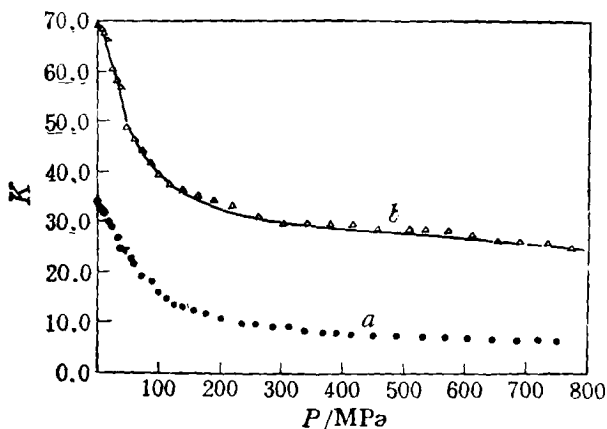


图5 增塑剂不同含量下 $(\text{PEO})_{16}\text{-CuBr}_2$ 薄膜相对介电常数与静水压的关系 曲线 a, b 分别为 $n_{\text{PC}}/n_t = 0, 40\%$; $n = 16$

3.5 增塑剂对高压下相对介电常数的影响

除了测电导率,还测量添 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ 的高聚物 $(\text{PEO})_{16}\text{-CuBr}_2$ 薄膜在不同压力下的相对介电常数 κ , 结果见图 5。

图 5 表明: (1) 增塑剂添加量越多,则整个复合体系在高压下的相对介电常数亦越高。如曲线 b 添增塑剂 40% 后,其 κ 在 $0.1\text{--}800 \text{ MPa}$ 普遍增高 $35\text{--}20$ 。

(2) $(\text{PEO})_{16}\text{-CuBr}_2$ 薄膜的相对介电常数高,但压力下的离

子电导率未必也高。对照图 4 不难发现: 压力 $P > 600 \text{ MPa}$ 时,尽管 κ 仍很高,但对应

的 σ 却直线下降, 以至 $P \geq 750$ MPa 时, 添增塑剂 40% 的 $C_4H_8O_3$ 与不添的 σ 近似相等。这说明: 离子电导率除了受介电常数及粘度等内部结构因素影响外, 还受其他外界条件的制约。如周围流体静压力增加, 可使许多高聚物的玻璃化温度 T_g 线性地升高^[7-6], 部分地或全部抵偿了增塑剂使 T_g 明显下降的作用, 内外因素综合, 最终形成离子电导率的下降。其中复杂的微观机理, 尚有待进一步深入研究。

4 结 论

(1) 添加介电常数较高和本体粘度较低的增塑剂 $C_4H_8O_3$, 不仅确能明显提高高聚物 (PEO)₆-CuBr₂ 薄膜的室温常压离子电导率, 而且还能显著改善该薄膜在流体静高压下的离子导电性。对其组装成固态电池应用于高压环境, 可能具有重要的意义。

(2) 增塑剂添加量不宜过多(或过少)。对于 (PEO)₆-CuBr₂ 薄膜, PC 的最佳添加量为 $n_{PC}/n_t = 20\%$ 。其室温常压下的离子电导率提高 6.8 倍。其压力下的离子电导率提高 1(0.1—100 MPa) 至 2(250—800 MPa) 个数量级。

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

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

[3] 苏昉、王文楼、谢斌等, 物理学报, **43**(1994), 1648.

[4] 夏笃伟、张肇熙, 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138页。

[5] 苏昉、车荣征、许伟、严非男, 高压物理学报, **4**(1990), 63.

[6] 饭田修一等编, 物理学常用数表(北京: 科学出版社, 1979), 第77页。

[7] 何曼君、陈维孝、董西侠, 高分子物理(修订版)(上海: 复旦大学出版社, 1991) 第256页; 第258页。

INVESTIGATION ON PERMITTIVITY OF HIGH POLYMER THIN FILM $(\text{PEO})_n\text{-CuBr}_2$ UNDER HIGH HYDROSTATIC PRESSURE

SU FANG^{1),2)} XIE BIN¹⁾

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

²⁾ (Laboratory of Structure Analysis, University of Science and Technology
of China, Hefei 230026)

WANG WEN-LOU

(Department of Modern Chemistry, University of Science and Technology
of China, Hefei 230026)

(Received 14 April 1994)

ABSTRACT

By adding different weight of CuBr_2 (ratio $n = [\text{EO}]/[\text{Cu}] = 4, 8, 12, 16, 24$) into polyethylene oxide (molecular weight 5×10^6), we prepared a series of high polymer ionic conductor $(\text{PEO})_n\text{-CuBr}_2$, and measured their relative permittivity under different hydrostatic pressure from 0.1 to 2442 MPa. Relation between permittivity and ionic conductivity of the high polymer films at room temperature and 1 atmosphere or under high pressure was studied respectively. The experimental results verify that: after mingling with plasticizer $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, which possesses higher permittivity and lower viscosity, when the concentration $n_{\text{PC}}/n_{\text{total}} = 20\%$, not only ionic conductivity of the thin film at room temperature and 1 atmosphere has been enhanced 6.8 times, but also ionic conductivity under high pressure has been enhanced one order of magnitude (under 0.1—100 MPa)—two orders of magnitude (under 350—800 MPa).

PACC: 6140K; 7720; 6250; 6630