

## 高聚物固体电解质聚氧化乙烯-溴化铜 复阻抗谱及介电常数的静水压效应\*

苏 昉\*\* 谢 斌 王文楼

(中国科学技术大学结构分析开放实验室 基础物理中心 化学物理系 合肥 230026)

**摘 要** 采用分子量 500 万的聚氧化乙烯和无水溴化铜, 通过混溶蒸发法制备成高聚物固体电解质  $P(\text{EO})_n-\text{CuBr}_2$  薄膜, 并在 0.1 ~ 300 MPa 范围不同的流体静水压下详细测量其复平面阻抗谱, 分别得到在不同压力下离子电导率和介电常数与测量频率的关系, 进一步解谱准确地求出  $P(\text{EO})_n-\text{CuBr}_2$  ( $n=12, 16$ ) 薄膜离子电导率和介电常数的静水压效应, 并结合 X-光物相分析, 根据离子迁移通道的物理图象和高聚物的极化机构进行了初步的讨论, 添加 20% 的增塑剂碳酸丙烯酯, 较大改进了压力下的导电性, 120 ~ 300 MPa 的离子电导率提高一个数量级。

**关键词** 高聚物固体电解质, 复平面阻抗谱, 离子电导率, 介电常数, 流体静压力

为了研究用作反复充放电的高能密度全固态电池的固体电解质, 鉴于非晶材料离子电导率难以再提高, 人们转向高聚物, 因其易制成薄膜、面积大而电阻达到实用要求。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, 研究压力对其离子电导率的影响尚很少见。

文献[1,2]曾报道: 含  $\text{MClO}_4$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ ) 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 样品在单轴较低压力下的电导的变化, 发现压力大于 4 MPa 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。

本文制备出一系列高聚物  $P(\text{EO})_n-\text{CuBr}_2$  薄膜; 并在 0.1 ~ 300 MPa 内不同静水压下详细测量这些薄膜的复阻抗谱, 研究压力如何影响该材料电导率和介电常数的频率响应曲线, 进一步解谱分别求出离子电导率和介电常数随压力的变化规律, 并初步讨论其中物理机制, 最后找到改善的办法——添加增塑剂碳酸-1,2-亚丙酯 (俗称碳酸丙烯酯), 使压力下的离子电导率提高半到一个数量级, 为这类高聚物薄膜组装成全固态电池应用于高压环境 (如海洋深处、战场爆炸等), 提供了准确的重要的实验结果。

### 1 实验部分

#### 1.1 高聚物薄膜样品制备

\* 1994-03-09 收稿; 1994-09-26 修稿; 中国科学院中科大结构分析开放实验室基金资助课题; \*\* 现在石油大学 (北京) 基础科学系, 北京, 102200

采用混溶蒸发法. 选进口的高分子量聚氧化乙烯(分子量  $5 \times 10^6$ ), 加乙晴(分析纯)溶解. 再用白色无水  $\text{CuBr}_2$ , 加无水乙醇(分析纯)溶解. 按一定的摩尔比, 取浓度  $n=[\text{EO}]/[\text{Cu}]=24、16、12、8、4$ , 分别均匀混合上述两种溶液, 倒入聚四氟乙烯模具, 放进真空干燥器不断蒸发成膜. 膜厚为  $195 \sim 85 \mu\text{m}$ , 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 24 小时固化制成既可传递压力又不开裂渗进液体的待测样品.

## 1.2 流体静压力的产生和测量

采用 400 吨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, 并经高纯铂丝 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, 相对误差小于千分之三.

## 1.3 复平面阻抗谱测量

在 ZL5 型智能 LCR 精密数字电桥上进行. 每个谱的测试频率为在  $(100\text{k}-12\text{Hz})$  内均匀选择的 90 点. 测试电压 0.5 伏. 测量延迟时间 6 ms. 从五次连续的测量值取读数平均值. 按串联方式、中速接入微机自动采集数据.

因为高聚物性能对温度很敏感, 必须消除电导率因加压引起的温度效应. 根据热电偶测量, 每次加压对传压介质做功使其温升  $1 \sim 2^\circ\text{C}$ , 约一分钟才恢复回到室温. 故每次加压后须等一分钟再开始测量, 测得复阻抗谱的纯压力效应.

## 1.4 交流电导率的测定

必须估算加压对样品几何尺寸的影响. 在室温和常压下交流电导率  $\sigma_0 = G_0 d_0 / S_0$  (其中  $G_0$ 、 $d_0$  和  $S_0$  分别是室温常压下样品的电导、厚度和横截面积.) 在室温和高压下的交流电导率是  $\sigma = Gd / S = Gd_0 / S_0 (1 - \theta_m)$ . [ $G$ 、 $d$  和  $S$  分别是同一样品在室温和高压下的电导、厚度和横截面积. 因为受液压各向同性, 一维受压缩为  $(1 - \theta_m)$ ]. 故有  $\sigma / \sigma_0 = (G / G_0) [1 / (1 - \theta_m)]$ . 可见电导率的相对变化由两部分相乘. 前者是样品电导的相对变化. 从实验得知:  $G$  最大为  $18.24(10^{-6} \Omega^{-1})$ , 在 22.5 MPa;  $G$  最小  $0.381(10^{-6} \Omega^{-1})$ , 在 252.4 MPa. 变化 47.9 倍, 而后者估计如下: 三向平均应力  $\bar{\Sigma} = (\Sigma_x + \Sigma_y + \Sigma_z) / 3$ , 体积应变  $\theta = \theta_x + \theta_y + \theta_z = 3 \theta_m$ , 体积弹性模量  $K \equiv \bar{\Sigma} / \theta = E / 3(1 - 2\mu)$  ( $\mu$  为泊松比). 文献[5]给出聚乙烯的  $\mu = 0.458$ , 刚性模量  $G = 0.26 \text{ GPa}$ , 则杨氏模量  $E = G \times 2(1 + 2\mu) = 758 \text{ MPa}$ . 代入得  $\theta_m = 0.0279$ ,  $1 / (1 - \theta_m) = 1.029$ , 即尺寸因子变化小于 3%, 比  $G$  的变化小三个数量级, 完全可忽略不计. 因此可直接计算  $\sigma = \sigma_0 (G / G_0)$ .

## 1.5 介电常数的测定

根据平行板电容器公式, 电容  $C = \epsilon S / d$ . 在室温和常压下绝对介电常数  $\epsilon_a = C_0 d_0 / S_0$  (其中  $C_0$ 、 $d_0$  和  $S_0$  分别是室温和常压下薄膜样品的电容、厚度和横截面积). 而在室温和高压下的介电常数  $\epsilon = Cd / S = Cd_0 / S_0 (1 - \theta_m)$  (其中  $C$ 、 $d$  和  $S$  分别是同一样品在室温和高压下的电容、厚度和横截面积). 故有  $\epsilon / \epsilon_a = (C / C_0) [1 / (1 - \theta_m)]$ , 即绝对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. 从实验得知:  $C$  最大为  $0.4677(\text{nF})$ ,

在 39.1MPa:  $C$  最小为 0.327(nf), 在 252.4MPa. 相对变化 1.43 倍. 而后者  $1/(1-\theta_m)=1.029$ , 变化小于 3%(详见文献[3]), 比前者的变化小一个数量级, 仍可忽略. 因此有  $\varepsilon=\varepsilon_0(C/C_0)$ .

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

## 2 结果与讨论

### 2.1 高聚物薄膜的微结构与物相

高聚物  $\text{P(EO)}_{12}\text{-CuBr}_2$  薄膜加压后从铜片取下, 溅镀金后用扫描电镜观测, 得到图 1.

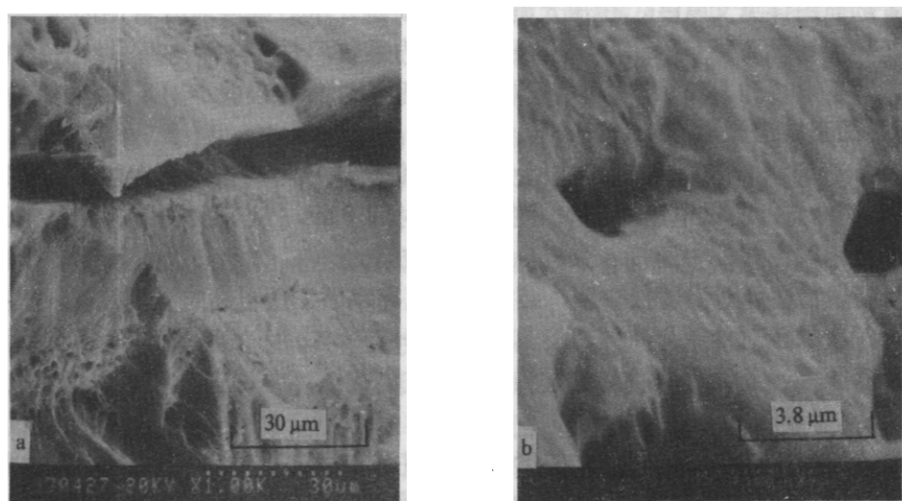


Fig. 1 SEM photograph of cross section of high-polymer film  $\text{P(EO)}_{12}\text{-CuBr}_2$  after being pressed.

a) cutaway view; b) enlarged photograph of a

(a) 是薄膜横剖面全貌. (b) 是 (a) 的局部放大像, 明显可见到许多树枝状相互缠结的结构. 高聚物薄膜加压前后分别在旋转阳极 X-光衍射仪上做过物相分析. 工作条件为铜靶、 $K_\alpha$  辐射,  $\lambda=0.15418\text{nm}$ . 管电压 40kV. 电流 100mA. 计数率 1000cps. 结果以  $n=12$  为例, 示于图 2.

(1) 图 2. (a) 是高聚物  $\text{P(EO)}_{12}\text{-CuBr}_2$  薄膜加压前的 X 光衍射图谱

不仅在  $2\theta=18^\circ\sim 34^\circ$  有非晶态漫散射形成的“包”; 而且附近还有结晶态衍射峰,  $d=0.3795$  和  $0.4611\text{nm}$ , 恰是聚氧化乙烯衍射图谱中相对强度最大的两条. 这表明: 高聚物  $\text{P(EO)}_{12}\text{-CuBr}_2$  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, 褶皱成  $3\sim 10\text{nm}$  大小的片状结构. 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, 微晶分散在无定形基体中.

(2) 图 2. (b) 是  $\text{P(EO)}_{12}\text{-CuBr}_2$  薄膜经 164MPa 测量后的 X-光衍射图谱

非晶态漫散射形成的“包”已经所剩无几, 表明 (PEO) 非晶相在压力下大都晶化. 结

晶态衍射峰明显增多, 最强二个仍与(a)相同, 还出现五个较弱的峰( $d=0.3381$ 、 $0.3290$ 、 $0.3185$ 、 $0.2539$  和  $0.2468\text{nm}$ ), 此七峰均属(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。另外二个峰( $d=0.2014$ 和  $0.1719\text{nm}$ )与  $d=0.3290\text{nm}$  属于  $\gamma$ - $\text{CuBr}_2$  的特征峰, 它证实  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{Br}^-$  在高压下又重新形成  $\text{CuBr}_2$  分子, 作为新相析出。

## 2.2 高聚物 $\text{P}(\text{EO})_{12}-\text{CuBr}_2$ 复阻抗谱随压力的变化

在  $0.1 \sim 300\text{MPa}$  范围不同的流体静压力下分别测量  $\text{P}(\text{EO})_n-\text{CuBr}_2$  薄膜的复阻抗谱, 选电导率最高的  $n=12$  为例, 画于图 3。

(a) 表明: 从大气压到  $22.5\text{MPa}$ , 随着压力增加, 复阻抗谱半圆的直径逐渐减小, 半圆延线与实轴的交点, 即交流总电阻  $R$  逐渐减小。对应离子电导率  $\sigma$  逐渐增大。

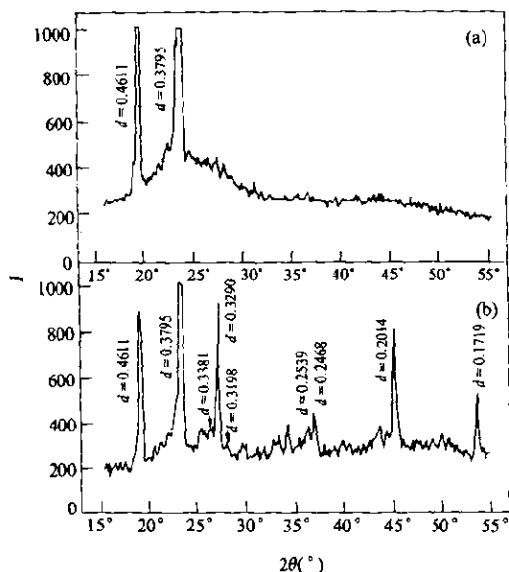


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of high-polymer film  $\text{P}(\text{EO})_{12}-\text{CuBr}_2$

a) before being pressed ( $0.1\text{MPa}$ )  
b) after being pressed at  $164\text{MPa}$

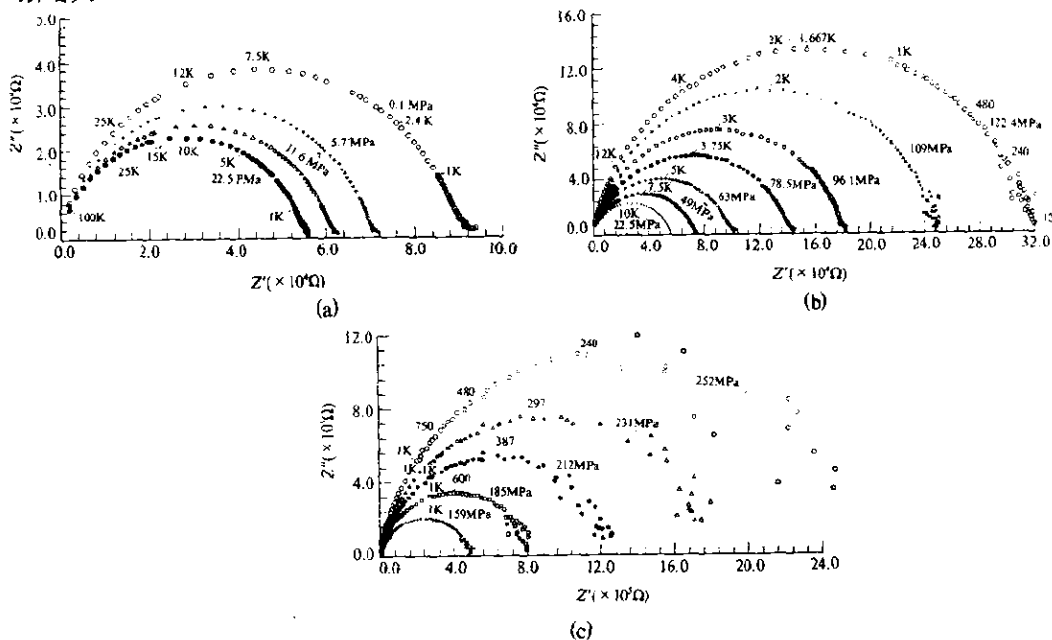


Fig. 3 Complex impedance spectra of high-polymer film  $\text{P}(\text{EO})_{12}-\text{CuBr}_2$  under different pressure  
a)  $0.1 \sim 22.5\text{MPa}$ ; b)  $22.5 \sim 122.4\text{MPa}$ ; c)  $122.4 \sim 300\text{MPa}$

(b) 表明: 从 22.5MPa 到 122.4MPa, 随着压力增加, 复阻抗谱半圆直径又开始逐渐增大, 反映其  $\sigma$  逐渐减小。

(c) 表明: 从 122MPa 到 300MPa, 复阻抗谱半圆直径继续不断增大, 相当于  $\sigma$  继续减小。

### 2.3 离子电导率与测量频率的关系

复阻抗谱测量从 100k-12Hz 选 90 种频率, 离子电导率的自然对数随测量频率不同而变化, 并且与压力有关。选五种典型压力, 画于图 4。

图 4 表明如下规律:

(1) 在 0.1MPa, 明显分为三区: I 区,  $f=12 \sim 1000\text{Hz}$ , 所测  $\lg\sigma$  相同; II 区,  $f=1\text{k} \sim 12\text{kHz}$ ,  $\lg\sigma$  随  $\lg f$  非线性缓慢增大; III 区,  $f=12\text{k} \sim 100\text{k}$ ,  $\lg\sigma$  随  $\lg f$  线性增大,

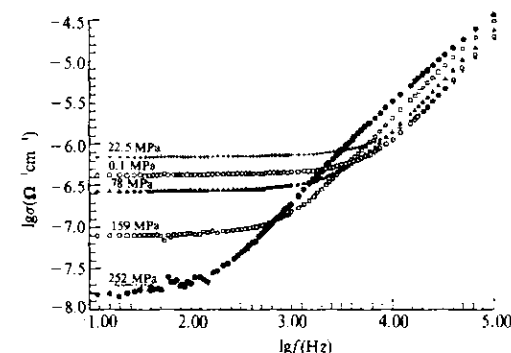


Fig. 4 Variation of ionic conductivity with measuring frequency under different hydrostatic pressure

○ 0.1MPa; + 22.5MPa; ▲ 78MPa;  
□ 159MPa; ● 252MPa

大, 即  $\sigma \propto f^a$ ,  $a=1.253$ 。

(2) 在 22.5 ~ 300MPa, 随压力增加, 属于 I 区的频率范围越来越小, 属于 III 区的频率范围越来越大, 详见表 1。

Tab. 1 Frequency range and exponent corresponding to different variation of ionic conductivity

| Hydrostatic pressure<br>(MPa) | Range I<br>( $\lg\sigma$ is the same)<br>$f(\text{Hz})$ | Range II<br>( $\lg\sigma$ rises with $\lg f$<br>nonlinearly)<br>$f(\text{Hz})$ | Range III<br>( $\sigma \propto f^b$ ) |       |
|-------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------|
|                               |                                                         |                                                                                | $f(\text{Hz})$                        | $b$   |
| 22.5                          | 12 ~ 1333                                               | 1.33k ~ 18k                                                                    | 18k ~ 100k                            | 1.203 |
| 78                            | 12 ~ 513                                                | 513 ~ 8.57k                                                                    | 8.57k ~ 100k                          | 1.221 |
| 159                           | 12 ~ 240                                                | 240 ~ 1666                                                                     | 1.67k ~ 100k                          | 1.193 |
| 252                           | 12 ~ 51                                                 | 51 ~ 240                                                                       | 0.24k ~ 100k                          | 1.206 |

可见压力越高, 电导率的频率响应曲线越差, 即测量结果不同的频率范围变大。故高压下须用所有频率测, 画出复阻抗谱方能准确地求得  $\sigma$ 。

### 2.4 介电常数与测量频率的关系

用不同频率测电阻  $R$ , 同时测得样品电容  $C$ 。由此算出相对介电常数  $\kappa$ ,  $\kappa$  亦随测量频率不同而变化, 且与压力有关。选典型压力画于图 5。

图 5 表明如下规律:

(1) 0.1MPa 下只分为两区。在 I 区,  $f=12 \sim 4615\text{Hz}$ ,  $\lg f$  增加时  $\lg\kappa$  线性下降, 即  $\kappa \propto f^c$ ,  $c=-1.685$ ; 在 II 区,  $f=4.615\text{k} \sim 100\text{k}$ ,  $\lg f$  增加时  $\lg\kappa$  呈非线性减小。

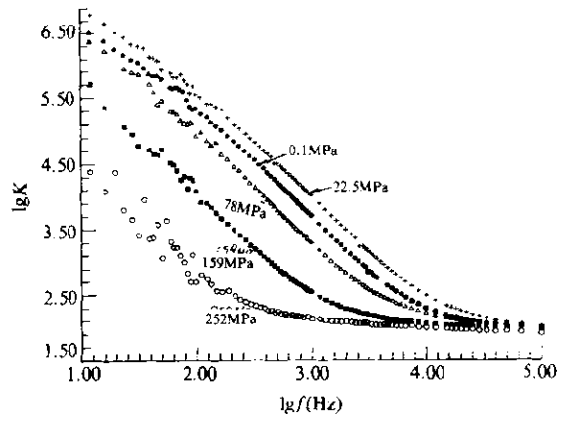


Fig. 5 Variation of dielectric constant with measuring frequency under different hydrostatic pressure

● 0.1MPa; + 22.5MPa; △ 78MPa; ■ 159MPa; ○ 252MPa

(2) 在 22.5 ~ 300MPa，压力越高，则属于 I 区的频率范围越小，属于 II 区的频率范围越大，还出现 lgκ 相同的频率范围第 III 区。详见表 2。

Tab. 2 Frequency range and exponent corresponding to different variation of dielectric constant

| Hydrostatic pressure<br>(MPa) | Range I<br>( $\kappa \propto f^c$ ) |        | Range II<br>(lgκ descends with lgf nonlinearly) | Range III<br>(lgκ is the same) |
|-------------------------------|-------------------------------------|--------|-------------------------------------------------|--------------------------------|
|                               | f(Hz)                               | c      | f(Hz)                                           | f(Hz)                          |
| 22.5                          | 12 ~ 4615                           | -1.640 | 4.615k ~ 100k                                   |                                |
| 78                            | 12 ~ 2000                           | -1.677 | 2.00k ~ 50k                                     | 50k ~ 100k                     |
| 159                           | 12 ~ 577                            | -1.619 | 0.577k ~ 8.571k                                 | 8.571k ~ 100k                  |
| 252                           | 12 ~ 167                            | -1.627 | 0.167k ~ 3.00k                                  | 3.00k ~ 100k                   |

可见压力越高，则所测 lgκ 相同的频率范围越大。如 252MPa，若采用固定频率，较高频(3k ~ 100k)方能测准 κ。此外，根据文献[4-a]，图 3 实验曲线类似于 RC 串联等效电路的 ε'，可大致看出在本高聚物薄膜中，在交流电压作用下反复极化所产生的损耗占了主要地位。

2.5 离子电导率的压力效应

鉴于 300 MPa 以上复阻抗谱非常弥散，仅将 0.1 至 252 MPa 内 21 个不同静水压的复阻抗谱解谱，准确求出高聚物 P(EO)<sub>12</sub>-CuBr<sub>2</sub> 薄膜离子电导率，画于图 6。

图 6 证实：离子电导率加压后出现峰值。可结合离子迁移通道的物理图象理解如下：大气压下高聚物薄膜表面与铜电极片表面微观看仍较粗糙，且未预压，故稍加压，接触电阻大为改善，测到 σ 迅速上升。在 22.5MPa σ 达最大值 7.08 × 10<sup>-7</sup>(Ωcm)<sup>-1</sup>。在 22.5 ~ 300MPa 压力下接触电阻已保持为最小，σ 的变化主要来自高聚物内部因素。

(a)非晶区高分子链卷曲并相互缠结，其中自由体积最多，很容易首先被大量压缩，而

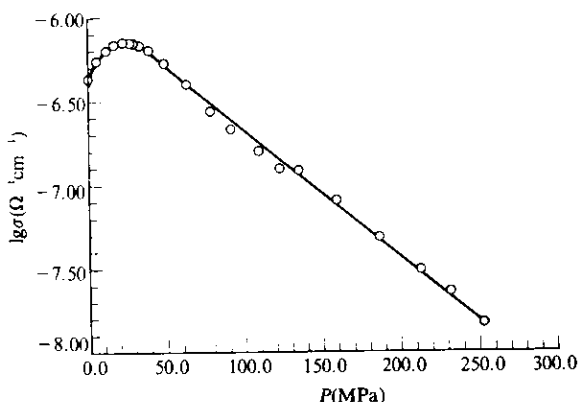


Fig. 6 Hydrostatic pressure dependence of ionic conductivity of high-polymer film  $P(EO)_{12}-CuBr_2$

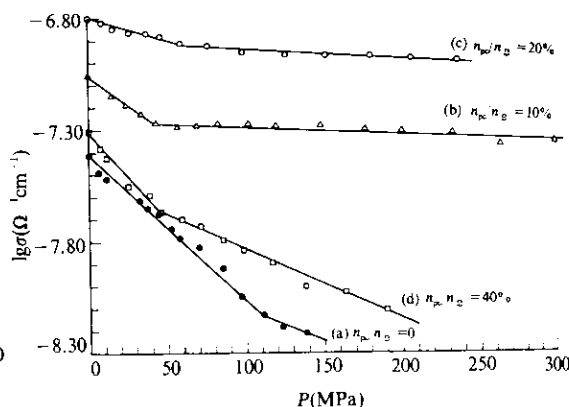


Fig. 7 Hydrostatic pressure dependence of ionic conductivity of high-polymer film  $P(EO)_{16}-CuBr_2$  before and after adding plasticizers  $C_4H_6O_3$

且曲线状的电导率的 Arrhenius 图亦暗示聚合物内离子传导发生在非晶区<sup>[7]</sup>。传导离子 ( $Cu^{2+}$ 、 $Br^-$ ) 要求有最佳尺寸的迁移通道, 若离子迁移通道过大, 则通道壁上异性电荷的库仑引力非常弱, 不利于提高传导离子迁移率; 若加压使离子通道减小到最佳尺寸 (略大于迁移离子) 时, 将最有利于离子跃迁; 若压力继续增加, 自由体积越压越小, 离子迁移通道越压越小于最佳尺寸, 将越来越严重阻碍大部分离子在其中的运动, 使  $Cu^{2+}$ 、 $Br^-$  的迁移越来越困难, 影响  $\sigma$  下降。(b) 压力越高,  $Cu^{2+}$  和  $Br^-$  重新结合越多, 造成传导的自由离子数剧减, 两方面因素合起来, 导致离子电导率越压越小。

根据热力学关系<sup>[8]</sup>, 离子电导率  $\sigma$  与激活体积  $V^*$  遵从方程  $\sigma = \sigma_0 \exp(-V^*P/RT)$ , 即  $lg\sigma = lg\sigma_0 - (V^*/RT)P$ 。测量  $lg\sigma - P$  的实验曲线, 若  $lg\sigma$  与  $P$  成线性关系, 则由斜率 slope 可求  $V^* = -slope RT / lge$ 。图 6 在 23 ~ 300 MPa 范围对应的激活体积  $V^* = 43.0 cm^3/mol$ 。

为了改善压力下的导电性, 我们添加不同数量的增塑剂碳酸丙烯酯 (分子式  $C_4H_6O_3$ , 结构式为  $\begin{array}{c} CH_3-CH-O \\ | \quad \quad \quad \diagdown \\ CH_2-O \quad \quad C=O \end{array}$ , 简称 PC) 测其复阻抗谱解得图 7。

(a) ● 是未加增塑剂的高聚物  $P(EO)_{16}-CuBr_2$ , 用手预压, 装配紧密, 接触电阻的影响已明显克服。在 0.1 ~ 111 MPa 范围, 激活体积  $V^* = 36.2 cm^3/mol$ , 当压力大于 111 MPa,  $V^* = 17.2 cm^3/mol$ 。

(b) △ 是添加摩尔浓度  $n_{pc}/n_g = 10\%$  的碳酸丙烯酯的  $P(EO)_{16}-CuBr_2$  薄膜, 120 ~ 300 MPa 压力下离子电导率提高半个数量级, 激活体积  $V^* = 28.3 cm^3/mol$  (0.1 ~ 42.8 MPa);  $V^* = 1.83 cm^3/mol$  (42.8 ~ 300 MPa)。

(c) ○ 是添加摩尔浓度  $n_{pc}/n_g = 20\%$  的碳酸丙烯酯的  $P(EO)_{16}-CuBr_2$  薄膜, 在低压 (0.1 ~ 120 MPa) 和高压 (120 ~ 300 MPa) 下离子电导率  $\sigma$  分别提高半 ~ 1 个量级。增塑剂不仅增强弹性, 大大减弱了压力对  $\sigma$  的影响, 而且能促进溶解金属盐的解离, 使离子

迁移更容易,  $\sigma$  增高. 激活体积  $V^*=11.2\text{cm}^3/\text{mol}$  ( $0.1 \sim 58.8\text{MPa}$ );  $V^*=2.52\text{cm}^3/\text{mol}$  ( $58.8 \sim 206\text{MPa}$ ).

(d)  $\square$  是添加  $n_{\text{pc}}/n_{\text{ss}}=40\%$  的丙烯碳酸酯, 压力下离子导电性比(a)略高, 比(b)、(c)低得多. 激活体积  $V^*=44.2\text{cm}^3/\text{mol}$  ( $0.1 \sim 45.8\text{MPa}$ );  $V^*=17.2\text{cm}^3/\text{mol}$  ( $45.8 \sim 190\text{MPa}$ ) 可见增塑剂不宜过多. 若增塑剂过量, 将大大减弱导电离子的相对浓度, 令  $\sigma$  剧降. 对  $\text{P(EO)}_{16}-\text{CuBr}_2$ , PC 最佳添加量是  $n_{\text{pc}}/n_{\text{ss}}=20\text{at}\%$ .

## 2.6 相对介电常数的压力效应

各复阻抗谱半圆的顶点(对应频率  $\omega^*$ ), 其虚部与实部相等, 由此解出  $Cp=1/\omega^*Rp$ , 准确求得相对介电常数  $\kappa$ , 画于图 8.

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

纯聚乙烯是非极性高聚物,  $\kappa=2.28 \sim 2.32$  ( $23^\circ\text{C}$ ,  $100\text{kc}$ )<sup>[5]</sup>. 一般高聚物,  $\kappa=2.0 \sim 7.0$ . 而  $\text{P(EO)}_{12}-\text{CuBr}_2$  在常压、 $20^\circ\text{C}$ ,  $\kappa=157$ . 为什么大一个多量级? 因为高聚物介电常数受杂质影响很大. 高聚物极化强度  $P=Pe+Pa+Pd$  ( $Pe$  是电子位移极化,

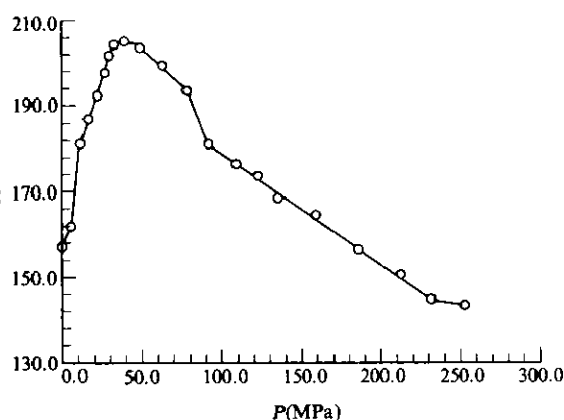


Fig. 8 Hydrostatic pressure dependence of dielectric constant of high-polymer film  $\text{P(EO)}_{16}-\text{CuBr}_2$

$Pa$  是离子与基团的弹性位移极化,  $Pd$  是偶极子取向极化. 还有其它复杂机构可等效地

化为  $Pd$ <sup>[6~8]</sup> 其中以取向极化的贡献最大. 聚氧化乙烯结构为  $[\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2]_n$ <sup>[10]</sup>, 非极性分子不发生取向极化, 故  $\kappa$  很低. 而加入  $\text{CuBr}_2$  后分解成大量  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Br}^-$ , 已离解的  $\text{Cu}^{2+}$  与 PEO 中的氧原子配位, 并在配位键周围形成离子对或离子簇, 使  $Pa$  和  $Pd$  剧增.

如何理解  $\kappa$ -压力曲线? 在  $0.1 \sim 11.6\text{MPa}$ , 薄膜与铜片被压紧, 间距减小使电容和  $\kappa$  迅速增大. 在  $11.6 \sim 39.1\text{MPa}$ ,  $\kappa$  以  $\beta_\kappa=5.95 \times 10^{-3}/\text{MPa}$  线性增加, 可归因于 (PEO) 非晶区自由体积首先被压缩, 使  $\sigma$  下降同时  $\kappa$  仍上升. 在  $39.1 \sim 300\text{MPa}$ ,  $\kappa$  以  $\beta_\kappa=-1.43 \times 10^{-3}/\text{MPa}$  近似线性减小. 看来第三因素起了主要作用;  $\text{Cu}^{2+}+2\text{Br}^- \rightarrow \text{CuBr}_2$ , 造成极性离子或基团大为减小, 令  $Pa$  和  $Pd$  剧减.

为了研究介电性与导电性的关系, 我们改进制备, 添加了不同数量碳酸丙烯酯, 测该类薄膜的复阻抗谱, 解谱求  $\kappa$  见图 9.

图 9 中, 曲线(a)  $\bullet$  是未添碳酸丙烯酯( $n_{\text{pc}}=0$ )的  $\text{P(EO)}_{16}-\text{CuBr}_2$  薄膜相对介电常数-压力曲线. 在  $0.1 \sim 120\text{MPa}$  的压力范围内,  $\kappa$  随  $P$  增加而近似线性减小. 当压力从  $120\text{MPa}$  继续增加时,  $\kappa$  按另一较小的斜率线性下降. 由于在更高压力下无法测到完整的复阻抗谱, 故未能解谱求出更高压力下的  $\kappa$ .

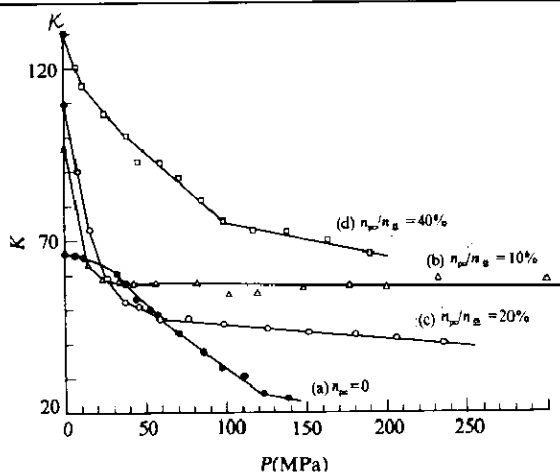


Fig. 9 Hydrostatic pressure dependence of dielectric constant of high-polymer film  $P(EO)_{16}-CuBr_2$  before and after adding plasticizers,  $PC(C_4H_9O_3)$

曲线(b)▲、(c)○和(d)□分别是添加碳酸丙烯酯摩尔浓度  $n_{pc}/n_g = 10\%$ 、 $20\%$  和  $40\%$  的  $P(EO)_{16}-CuBr_2$  薄膜的相对介电常数—压力曲线。图 9 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。

(2)  $P(EO)_{16}-CuBr_2$  薄膜的相对介电常数高，但未必压力下的离子电导率也高。如 (d) 的  $\kappa$  很高，其  $\sigma$  却与 (a) 不添 PC 的  $\sigma$  接近相等。这说明：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。如周围的流体静压力增加，可使许多高聚物的玻璃化温度  $T_g$  线性地升高<sup>[12]</sup>，部分地或全部地抵消了增塑剂使  $T_g$  明显下降的作用。内外因素综合，最终仍形成离子电导率的下降。

## 参 考 文 献

- [1] Hu C P, Wright P V. Br Polymer J., 1989, 21: 421
- [2] CHiang C K, Bauer B J, Briber R M, et al. Polymer Commu, 1987, 28: 34
- [3] 李光远, 王晓妍, 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, 11, 161
- [4] 苏 昉, 车荣征, 许 伟等. 高压物理学报, 1990, 4(1): 63 ~ 71
- [5] 饭田修一, 大野和郎, 神前 熙等编. 物理学常用数表, 科学出版社, 北京: 1979, 77
- [6] 方俊鑫, 殷之文. 电介质物理学, 科学出版社, 北京, 1979, a) 24; b) 34
- [7] 张升水, 刘庆国, 杨蕾玲等. 高分子学报, 1993, (3): 366
- [8] 薛荣坚, 姚玉书, 赵忠源等. 物理学报, 1982, 31(6): 810
- [9] Brandrup J, Immergut E H. Polymer Handbook (third edition), John Wiley & Sons, Inc New York, 1989, V / 18
- [10] 孟中岩, 姚 熹. 电介质理论基础, 国防工业出版社, 西安, 1989, 385
- [11] 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, 11, 138 ~ 141
- [12] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理, (修订版), 复旦大学出版社, 上海, 1991. 10, 258

# HYDROSTATIC PRESSURE EFFECT ON COMPLEX IMPEDANCE SPECTRA AND DIELECTRIC CONSTANT OF SOLID ELECTROLYTE OF HIGH-POLYMER P(EO)<sub>n</sub>-CuBr<sub>2</sub>

SU Fang\*, XIE Bin, WANG Wenlou

(Center of Fundamental Physics, Structure Research Laboratory, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** By adding different weight of CuBr<sub>2</sub> (ratio  $n=[EO]/[Cu]=24, 16, 12, 8, 4$ ) in Polyoxyethylene (molecular weight  $=5 \times 10^6$ ), we prepared a series of high polymer film of solid electrolyte P(EO)<sub>n</sub>-CuBr<sub>2</sub> with the method of mixed solution and evaporation in vacuum. Their complex impedance spectra were measured in detail at different hydrostatic pressure in the range from 0.1 MPa to 300MPa. Through further spectra decomposition the dependence of ionic conductivity (or dielectric constant) on measuring frequency under different pressure was obtained respectively. As a result of spectra analysis, the variation of ionic conductivity and dielectric constant with hydrostatic pressure in P(EO)<sub>n</sub>-CuBr<sub>2</sub> film was calculated precisely. On the basis of X-Ray diffraction, above mentioned pressure effects were discussed tentatively according to the physical picture of ionic transport - passage and polarization mechanism of high polymer. Adding the plasticizers, propylene carbonate ( $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{O} \\ | \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array} \text{C}=\text{O}, \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ ) with concentration of mol. ratio  $n_{\text{pc}}/n_{\text{total}}=20\%$  can enhance ionic conductivity under 120 ~ 300MPa one order of magnitude.

**Key words** Solid polymer electrolytes, Complex impedance spectrum, Ionic conductivity, Dielectric constant, Hydrostatic pressure

\*The present address: Department of Basic sciences, University of Petroleum, Beijing, 102200, P.R.China