

一种新型微孔聚合物电解质的制备与表征

陈作锋 姜艳霞* 庄全超 董全峰 王野 孙世刚*

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 厦门 361005; 厦门大学宝龙电池研究所, 厦门 361005.

* 联系人, E-mail: yxjiang@xmu.edu.cn, sgsun@xmu.edu.cn)

摘要 以介孔分子筛 SBA-15 为填料, 探索出一种无需使用增塑剂制备微孔型聚合物电解质的新方法. 当 SBA-15 : PVdF-HFP(偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物)=3 : 8 时, 所制备的复合固体聚合物电解质(CSPE) 室温电导率达 $0.30 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. 红外透射光谱显示, 成膜液中溶剂分子和 SBA-15 分子筛之间的相互作用所引发的相分离导致微孔的形成. X射线衍射(XRD)结果表明, SBA-15 分子筛的加入, 降低了聚合物电解质的结晶度, 而 SBA-15 分子筛仍保持原有的骨架结构. 所组装的 Li/CSPE/MCF 电池具有较为平稳的充放电平台, 首次循环的库仑效率约为 85.0%, 经过 20 次循环后, 容量保持率为 94.0%.

关键词 锂离子电池 微孔型聚合物电解质 PVdF-HFP SBA-15 介孔分子筛

聚合物锂离子电池自美国 Bellcore 公司率先报道以来^[1,2], 引起了广泛关注, 被称为第二代锂离子电池. 其技术核心是采用塑料化聚合物微孔网络作为电解质的骨架结构, 液态电解质分子固定其中形成表现干态膜. 当前这种聚合物微孔膜需经过萃取增塑剂的技术制得^[1,2], 即用低溶点的甲醇或乙醚把增塑剂如邻苯二甲酸二丁酯(DBP)从聚合物基质中移走, 留下多孔的聚合物层. 这种方法的缺点是需经历一个萃取过程, 制膜工序较为复杂; 倒相法^[3,4]是另一种较常用的制备微孔膜的方法, 这种方法通常使用双溶剂, 利用两种溶剂对 PVdF-HFP 的溶解性差异及挥发性不同在铸膜液干燥的过程中产生相分离而制得微孔膜. 与萃取增塑剂方法相比较, 倒相法虽然简化了制膜工序, 但要求严格的温湿度条件以控制溶剂的挥发, 因而重现性较差, 条件控制不好容易导致微孔膜制备的失败. 因此, 寻找简单有效的微孔膜制备方法, 成为当前聚合物锂离子电池研究的热点之一^[5,6]. 如王占良等^[5]以偏氟乙烯(PVdF)和聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)混合物为基质材料, 制备了一种具有微孔结构的新型聚合物电解质, 简化了制膜工序.

SBA-15 介孔分子筛自 1998 年由赵东元等^[7]首次合成以来, 由于具有众多优点, 在锂离子电池研究中逐步受到重视. 如 SBA-15 分子筛具有六方有序排列的单一柱状介孔孔道结构, 与微孔材料(如微孔分子筛)相比, 更利于锂离子的进入和通过; 其骨架结构单元与制备聚合物电解质常用的纳米 SiO_2 填料具有

相同的化学成分, 呈硅氧四面体, 具有非常稳定的电化学性质. Reddy 等^[8]在含 LiClO_4 的聚氧化乙烯(PEO)全固态聚合物电解质中掺杂 SBA-15 分子筛, 研究其对锂离子传输机理的影响; 江志裕及其合作者在 PEO 全固态聚合物电解质中掺杂 LiAlSBA , 30 时其电导率提高了 $10^3 \sim 10^4$ 倍^[1]. 本文以介孔分子筛 SBA-15 为无机填料, 基于新的微孔成型工艺制备出一种具有实用价值的聚合物电解质. 在整个制膜过程中无需使用增塑剂, 避免了萃取环节, 对温湿度条件要求低, 极大地简化了制膜工序.

1 实验

1.1 材料

所用聚合物为偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF-HFP, Elf Atochem 产品, 型号 KYNAR Flex 2801). 分子筛采用 SBA-15 介孔分子筛及 Y 型微孔分子筛(NaY, 用作比较). 所用电解液体系为含 1 mol/L LiPF_6 的 EC/DMC / EMC (体积比为 1 : 1 : 1)有机溶液(三菱品牌). 其他化学试剂均为分析纯.

1.2 制膜方法

将一定量的 SBA-15 分子筛分散于二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中, 超声振荡 10 min, 然后将一定量的 PVdF-HFP 粉末(本文 PVdF-HFP 的量均为 0.40 g)加入上述分子筛悬浊液中, 搅拌使 PVdF-HFP 溶解, 然后静置脱去气泡. 以光滑洁净的玻璃片为成膜基材,

1) 李雪莉, 赵毅, 江志裕, 等. 第 12 次全国电化学会议论文集, 2003

通过自然延流的方法在玻璃片上涂抹一定厚度的上述铸膜液, 然后烘干挥发除去溶剂, 即可制得微孔型聚合物膜(厚度控制在 80 μm 左右), 称为干膜. 将干膜进一步真空干燥后浸入电解液中, 即得到活化的含电解液的聚合物电解质膜, 称为湿膜. 与萃取增塑剂制备微孔膜的 Bellcore 技术相比较, 本方法称为直接造孔成膜法.

1.3 测试方法与仪器

孔隙率测定: 将已称重的微孔膜(W_d)在正丁醇中浸泡 2 h 后取出, 用滤纸将其表面的液体轻轻吸干, 再进行称重(W_w), 即可得到微孔膜所吸收正丁醇的质量 $W_b = W_w - W_d$. 微孔膜的孔体积可由正丁醇的质量(W_b)与正丁醇的密度(r_b)相除得到, 此体积与干膜体积(V_p)之比即为微孔膜的孔隙率 $P\% = (W_w - W_d) / (r_b \cdot V_p)$.
吸液率测定: 即干膜对电解液的吸收率 $= (W_2 - W_1) / W_1 \times 100\%$, 式中 W_1 为干膜的质量, W_2 为湿膜的质量.
离子电导率(s)测定: 离子电导率测试在上海辰华仪器公司生产的电化学工作站 CHI660 B 上进行. 采用不锈钢/聚合物膜(CSPE)/不锈钢密闭测量体系, 利用交流阻抗法在 100 kHz~10 Hz 下测得样品的交流阻抗谱, 阻抗谱与横坐标的交点即为样品电阻值(R), 然后按如下公式计算样品电导率: $s = L / (R \cdot S)$, 式中 L 为样品厚度; S 为样品面积.

膜的表面形貌分析在 LEO 1530 型扫描电子显微镜(SEM)上进行, 测试前先对聚合物电解质膜表面进行真空喷金处理. 红外透射光谱实验在配备液氮冷却的 MCT-A 型检测器和 EverGlo™ 红外光源的 Nexus 870 傅里叶变换红外光谱仪上进行. 将样品用两片 CaF_2 窗片以三明治的形式组装并密封于自制的透射池中用于红外透射光谱研究. 以未装入样品前的窗片为背景采集单光束光谱 R_B , 再分别采集样品单光束光谱 R_{Si} , 结果光谱以吸收谱的方式表示, 即 $A = -\log(R_{Si}) / (R_B)$. 样品的 XRD 分析在 X' pert PRO X 射线衍射仪上进行, Cu 靶的 K_α 为辐射源, 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA, 在小角和广角范围内分别对样品进行扫描.

充放电实验: 电池充放电采用恒流充放电制度, 测试仪器为新威电池通用测试仪. 组装电池时, 锂片为负极; 正极活性物质为石墨化碳纤维(MCF), 将其与碳黑和粘结剂用 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)调成浆料涂在经粗糙化处理的洁净铜箔上, 经过辊压、裁分及烘干处理, 即可制得正极片. 电解质采用自制的微孔

型聚合物电解质(SBA-15 : PVdF-HFP=3 : 8). 将正极片和聚合物电解质膜在电解液中浸泡 20 min 后取出, 用滤纸将其表面电解液轻轻吸干, 然后组装成扣式电池, 记为 Li/CSPE/MCF.

2 结果和讨论

2.1 聚合物电解质膜的形貌

图 1 为 SBA-15 分子筛掺杂的聚合物电解质膜表面 SEM 图象, 其中 SBA-15 : PVdF-HF = 3 : 8. 从图中可以看出, 所制备的聚合物电解质膜具有丰富的网状孔洞结构, 孔洞分布均匀, 孔径小于 10 μm. 而采用相同的制膜方法, 以 NaY 掺杂所制备的聚合物电解质膜则致密无孔. 这表明添加不同类型的分子筛对聚合物电解质膜的表面形貌有着完全不同的影响. 此外, 采用萃取增塑剂的 Bellcore 技术^[1,2]并添加 SBA-15 分子筛所制备的微孔膜则呈疏松的海绵状结构, 与图 1 用直接造孔成膜法所制备聚合物膜的网状孔洞结构有较大区别. 这与两者不同的成孔机理直接相关.

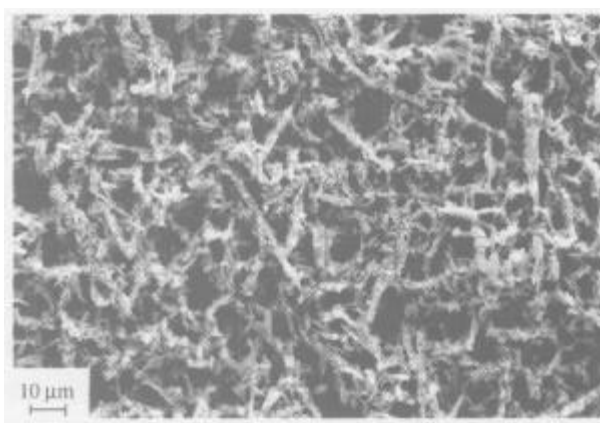


图 1 SBA-15 掺杂的聚合物电解质膜表面 SEM 图象
SBA-15 : PVdF-HFP=3 : 8

2.2 孔隙率、吸液率及电导率

表 1 给出 0.40 g PVdF-HFP 中添加不同量的 SBA-15 分子筛、添加 0.15 g NaY 以及添加 0.15 g SBA-15 分子筛, 使用直接造孔成膜法或基于 Bellcore 技术^[1, 2]的萃取增塑剂方法所制备的聚合物电解质膜的孔隙率、吸液率及电导率. 可以看出, 采用直接造孔成膜法, 随着 SBA-15 分子筛量的增加, 聚合物电解质的孔隙率、吸液率及电导率均迅速提高, 当 SBA-15 分子筛的量为 0.15 g 时, 电导率约为

表1 复合型微孔聚合物电解质的孔隙率、吸液率及电导率测定

	SBA-15/g					NaY/g	SBA-15/g(Bellcore 技术 ^[1,2])
	0.20	0.15	0.10	0.05	0.00	0.15	0.15
孔隙率	51.4%	35.8%	14.8%	6.5%	3.3%	6.7%	44.4%
吸液率	76.0%	50.2%	28.5%	17.7%	11.8%	38.5%	95.8%
电导率($s / mS \cdot cm^{-1}$)	0.63	0.30	0.025	0.009	0.0053	0.013	1.42

0.30 $mS \cdot cm^{-1}$, 比未添加分子筛的空白膜提高了约两个数量级, 电导率的对数随温度(25~80 °C)的倒数呈线性变化, 遵循离子导电的阿累尼乌斯定律. 随着 SBA-15 分子筛量的进一步增加, 虽然电导率继续增加, 但膜的机械强度有所降低. 需要指出的是, 所制备的聚合物电解质膜由于受基底的影响, 紧贴玻璃面的孔隙率较低, 使得电导率的进一步提高受到限制. 采用相同的制膜方法, 添加 NaY 所制得的聚合物电解质的电导率仅比未添加分子筛的空白膜提高约 1 倍. 添加 SBA-15 并用萃取增塑剂的方法所制备的聚合物电解质, 由于受玻璃基底的影响较小, 具有最高的电导率 1.42 $mS \cdot cm^{-1}$.

2.3 复合型聚合物电解质微孔形成机理的红外透射光谱研究

为了探讨 SBA-15 分子筛掺杂的复合型聚合物电解质微孔形成机理, 我们进行了红外透射光谱研究. 图 2(a)为 SBA-15 分子筛粉末的红外透射谱, SBA-15 分子筛由于孔道内壁具有大量的活性硅羟基(Si-OH), 在 3420 和 1628 cm^{-1} 处可以看到 O-H 的伸缩振动峰和变形振动峰, 以及 1092 cm^{-1} 处归属于 Si-O 单键的伸缩振动峰, 这与文献^[9]报道的相一致. 图 2(b)为溶剂 DMF 的红外透射光谱, 可以观察到 1657~1696 cm^{-1} 处归属于 C=O 的红外振动谱峰^[10]. 图 2(c)则为 SBA-15 分子筛中加入少量 DMF 溶剂后的红外透射谱, SBA-15 分子筛在 1628 cm^{-1} 处的 O-H 谱峰蓝移到 1658 cm^{-1} , 并有所宽化; 同时溶剂 DMF 的 C=O 谱峰也蓝移到 1708 cm^{-1} . 这可能是由于 SBA-15 分子筛中 Si-OH 与溶剂 DMF 中 N 原子的孤对电子之间形成了氢键所致, 如图 3 所示. 图 2(d)和图 2(e)分别为 70 °C 空气中干燥 12 h 后的 PVdF-HFP 空白膜以及 SBA-15 掺杂的聚合物电解质膜的红外透射谱, 两者相比较可以看出, 图 2(e)在 1655 和 1708 cm^{-1} 分别出现了归属于 SBA-15 分子筛中 O-H 单键和溶剂 DMF 中 C=O 双键的红外振动谱峰. 从 2(e)聚合物薄膜中 SBA-15 分子筛上 O-H 振动频率和图 2(c)中 O-H 键相比基本不变可以初步判断, SBA-15 分子筛和

PVdF-HFP 之间相互作用较弱; 此外, DMF 不易从复合型聚合物电解质膜中除去, 进一步说明溶剂 DMF 和 SBA-15 分子筛的 Si-OH 之间存在较强的相互作用. 这种较强的相互作用使得在 SBA-15 孔洞内及其周围聚集了大量的 DMF 溶剂, 导致 SBA-15 的溶剂化, 从而在 SBA-15 孔道内壁及其周围形成了一新的溶剂相.

由此可知, 在 PVdF-HFP 和 SBA-15 分子筛的 DMF 成膜液体系中, DMF 存在两种状态, 即溶剂态 DMF 相(记为 DMF_{sol})和吸附在 SBA-15 分子筛上对分子筛进行溶剂化的 DMF 相(记为 DMF_{SBA-15}), 前者沸点较低对 PVdF-HFP 溶解性好, 后者沸点较高对 PVdF-HFP 溶解性较差. 与通常意义上两溶剂体系相分离相比, 可以推测 SBA-15 分子筛掺杂的聚合物电解质膜中微孔的形成机理: 将配制好的成膜液浇铸到玻璃板上后, 由于 DMF_{SBA-15} 的沸点比 DMF_{sol} 高很

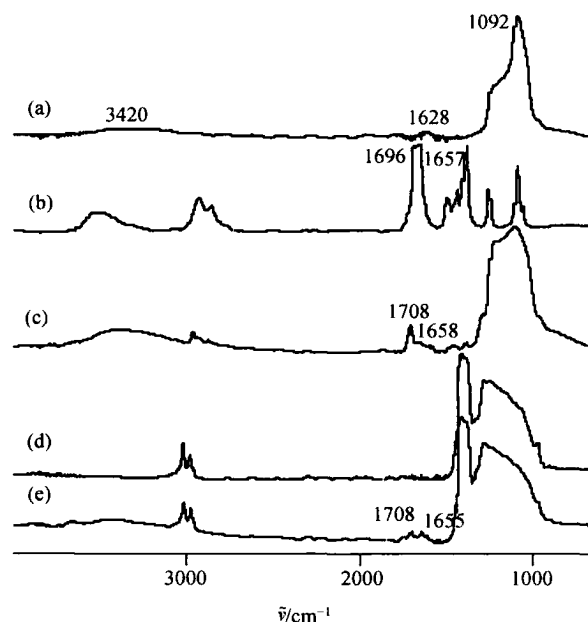


图2 红外透射光谱

(a) SBA-15 粉末; (b) DMF 溶剂; (c) 含少量 DMF 的 SBA-15 粉末; (d) PVdF-HFP 空白膜; (e) SBA-15 掺杂的 PVdF-HFP 聚合物电解质膜

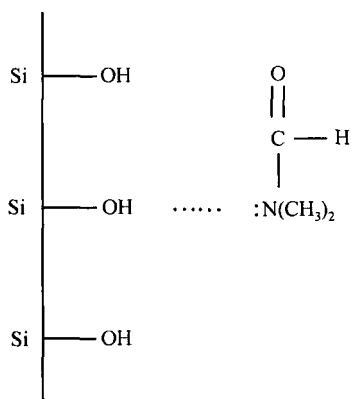


图 3 SBA-15 分子筛和溶剂 DMF 之间相互作用形成氢键示意图

多, 故可以推测在 DMF_{sol} 挥发过程中 DMF_{SBA-15} 和 PVdF-HFP 的质量均保持不变. 成膜过程中因为 DMF_{sol} 在空气中挥发较快, 随着 DMF_{sol} 的挥发, 溶液开始分相, 体系很快进入亚稳态区域, 出现亚稳态分解, 从而形成 PVdF-HFP 富相和贫相两部分, 其中 PVdF-HFP 富相中的聚合物逐渐结晶成为微孔膜的骨架, 贫相部分则成为孔洞填隙在骨架之间. 在相转移的后期, 贫相中的 PVdF-HFP 及分子筛附着在微孔膜的骨架上逐渐形成 PVdF-HFP 包覆的分子筛微晶.

2.4 复合型聚合物电解质的 XRD 表征

图 4 给出 0.40 g PVdF-HFP 中掺杂 0.15 g SBA-15 分子筛的聚合物电解质在小角度范围内的 XRD 衍射谱图. 由图 4(a) 可看出, SBA-15 分子筛粉末在 $0.5 \sim 2^\circ$ 范围内具有分别对应于 (100)、(110) 和 (200) 晶面的三个特征衍射峰, 而 PVdF-HFP (图 4 (b)) 在此角度范围内没有任何衍射峰. 图 4(c) 为 SBA-15 分子筛掺杂的聚合物电解质的 XRD 衍射谱图, 从图中仍可观测到 SBA-15 分子筛的三个特征衍射峰, 但强度大为减小. 这一方面说明 SBA-15 分子筛孔道内部及表面基本上被 PVdF-HFP 聚合物包覆, 另一方面也说明 SBA-15 分子筛在聚合物电解质制备的过程中仍然保持了完整的介孔结构. SBA-15 分子筛骨架结构的完整性, 对于聚合物电解质膜微孔的形成、发挥其作为一种新型无机介孔填料的优越性及所组装电池的循环性能都具有重要意义.

图 5 为复合聚合物电解质广角范围的 XRD 衍射谱图. PVdF-HFP 粉末为晶态和非晶态的混合态, 其中又以晶态为主, 由图 5(a) 可看出, 其分别在 $2\theta = 17.8^\circ$

和 19.5° 有两个尖峰, 以及 $2\theta = 26.2^\circ$ 和 38.0° 有两个宽峰, 分别归属于 PVdF 中 (100)+(020)、(110)、(021) 和 (002) 晶面的特征衍射峰^[11]. 当 PVdF-HFP 粉末制成聚合物电解质薄膜时 (图 5(b)), 其衍射峰的强度降低, 位于 $2\theta = 38.0^\circ$ 的衍射峰消失, 表明聚合物电解质隔膜中 PVdF-HFP 晶态含量下降; 进一步在聚合物薄膜中加入 0.15 g SBA-15 分子筛后 (图 5(c)), 位于 $2\theta = 26.2^\circ$ 的衍射峰也消失, $2\theta = 17.8^\circ$ 处的衍射峰则减小成为肩峰, 说明加入 SBA-15 分子筛后, 聚合物电解质膜中 PVdF-HFP 晶态含量进一步降低. 这可能是由于在相转移的后期, 分子筛的存在阻碍并割断了聚合物电解质晶态的连续生长. 聚合物电解质晶态含量的降低将有利于其对电解液的吸收及自身的塑化, 从而提高聚合物电解质的离子电导率.

2.5 充放电实验

以所制备的复合型微孔聚合物膜为电解质组装了 Li/CSPE/MCF 电池. 图 6 是该电池首次循环的充放电曲线. 充放电时, 先以 0.1 C 恒流放电至 0.002 V, 再以 0.1 C 恒流充电至 1.5 V. 从首次循环充放电曲线可看出, 该电池具有较为平稳的充放电平台, 首次循环中由于 SEI 膜的形成, 库仑效率约为 85.0%. 图 7 为电池第 2~20 次循环的容量曲线, 以 0.5 C 恒流充放, 经过 20 次循环后, 充电容量保持率为 94.0%. 由此可知所制备的聚合物电解质在充放电过程中性能稳定.

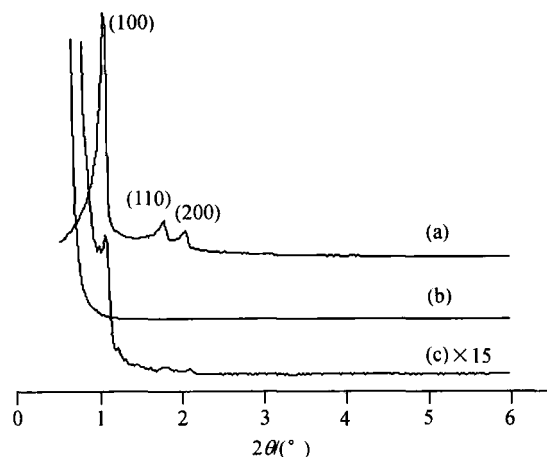


图 4 复合型聚合物电解质的小角 XRD 表征 (a) SBA-15 粉末; (b) PVdF-HFP 聚合物膜; (c) SBA-15 掺杂的 PVdF-HFP 聚合物膜

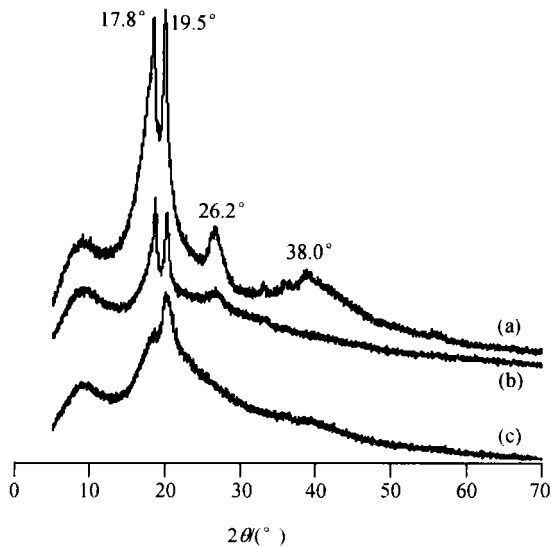


图5 复合型聚合物电解质的广角 XRD 表征
(a) PVdF-HFP 粉末; (b) PVdF-HFP 聚合物膜; (c) SBA-15 掺杂的 PVdF-HFP 聚合物膜

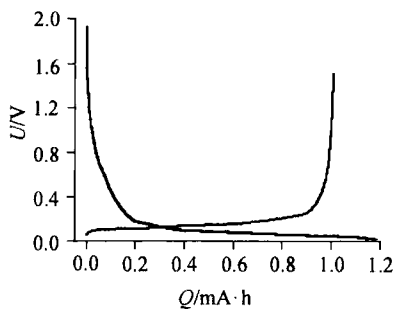


图6 Li/CSPE/MCF 电池首次循环充放电曲线
0.1 C 恒流充放

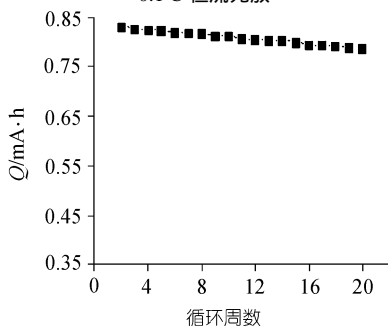


图7 Li/CSPE/MCF 电池的循环容量曲线
0.5 C 恒流充放

3 结论

本研究工作以介孔分子筛 SBA-15 为填料成功地制备了微孔型聚合物电解质. 该方法无需使用增塑剂, 对温湿度条件无特殊要求, 极大地简化了制膜工艺. 电导率测试表明, 当 SBA-15 : PVdF-HFP = 3 : 8 时, 所制备的微孔型聚合物电解质室温下电导率

为 $0.30 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 电导率的对数随温度的倒数成线性变化, 遵循离子导电的阿累尼乌斯定律. 红外透射光谱结果显示, 制膜过程中溶剂和分子筛之间存在相互作用, 这种相互作用引发的相分离导致微孔的形成. 深入研究介孔分子筛在聚合物电解质膜微孔形成方面所起的作用在理论上具有重要意义. XRD 结果表明, 分子筛的加入, 降低了聚合物电解质膜的结晶度, 而分子筛仍保持原有的骨架结构. 所组装的 Li/CSPE/MCF 电池具有较为平稳的充放电平台, 首次循环的库仑效率约为 85.0%. 经过 20 次循环后, 容量保持率为 94.0%. 这一测试结果表明, 该聚合物微孔膜在锂离子电池工业生产中具有直接的应用前景.

致谢 本工作为国家“973”计划(批准号: 2002CB211804)、国家自然科学基金(批准号: 90206039, 20173045)和厦门大学科技创新(批准号: XDKJCX20041012)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Gozdz A S, Scumutz C N, Tarascon J M. Rechargeable lithium intercalation battery with hybrid polymeric electrolyte. US Patent, 5 296 318, 1993-03-06
- 2 Tarascon J M, Gozdz A S, Schmutz C, et al. Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries. Solid State Ionics, 1996, 86-88: 49-54
- 3 Arcella V, Sanguineti A, Quartarone E, et al. Vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymers as hybrid electrolyte components for lithium batteries. J Power Sources, 1999, 81-82: 790-794
- 4 Boudin F, Andrieu X, Jehoulet C, et al. Microporous PVdF gel for lithium-ion batteries. J Power Sources, 1999, 81-82: 804-807
- 5 Wang Z L, Tang Z Y. Characterization of the polymer electrolyte based on the blend of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) and poly(vinyl pyrrolidone) for lithium ion battery. Materials Chemistry and Physics, 2003, 82: 16-20
- 6 Kim D W, Sun Y K. Electrochemical characterization of gel polymer electrolytes prepared with porous membranes. J Power Sources, 2001, 102: 41-45
- 7 Zhao D Y, Feng J L, Huo Q H, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. Science, 1998, 279(23): 548-552
- 8 Jaipal R M, Chu P P. ⁷Li NMR spectroscopy and ion conduction mechanism in mesoporous silica (SBA-15) composite poly(ethylene oxide) electrolyte. J Power Sources, 2004, 135: 1-8
- 9 金国新, 张道. 介孔分子筛 SBA-15 负载的双亚胺镍催化剂的合成及乙烯聚合. 科学通报, 2003, 48(24): 2519-2523
- 10 Wang Z X, Huang B Y, Lu Z H, et al. Vibrational spectroscopic studies of interactions between LiClO₄ and the plasticizer dimethylformamide. Solid State Ionics, 1996, 92: 265-271
- 11 Saikia D, Kumar A. Ionic conduction in P(VDF-HFP)/PVDF-(PC + DEC)-LiClO₄ polymer gel electrolytes. Electrochimica Acta, 2004, 49(16): 2581-2589

(2004-09-30 收稿, 2004-11-17 收修改稿)