

倒相法制备 PVDF-HFP 基复合微孔聚合物电解质

刘 辉^{1,2}, 顾大明¹, 白继元³

(1. 哈尔滨工业大学 化学系, 150001 哈尔滨; 2. 黑龙江工程学院 材料与化学工程学院, 150050 哈尔滨;

3. 黑龙江工程学院 电器与信息工程学院, 150050 哈尔滨)

摘 要: 为改善纳米粒子在聚合物电解质中的分散效果, 采用倒相制膜法, 以纳米 SiO_2 为填料, 以 OP-10 为分散剂, 制备复合微孔聚偏氟乙烯-六氟丙烯基电解质 PVDF-HFP- SiO_2 (OP-10). 用 SEM、XRD、交流阻抗法等测试手段对电解质的微观形貌、内部结构和电化学相关性能等进行表征, 结果表明: SiO_2 的加入降低了聚合物电解质膜的结晶度, 增强了电解质的拉伸强度, 提高了 PVDF-HFP- SiO_2 (OP-10) 聚合物电解质的电导率, 在 20 $^{\circ}\text{C}$ 时, 可达到 $4.90 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 电化学稳定窗口为 5.3 V, 电解质的离子迁移数为 0.83. 分散剂 OP-10 的加入改善了纳米 SiO_2 与基质的界面相容性, 改善了 SiO_2 在基质中的分散度.

关键词: 聚合物电解质; 纳米 SiO_2 ; 倒相法; 离子电导率; 聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物

中图分类号: O636; O641; TM912.9

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2012)07-0064-04

PVDF-HFP matrix complex micro-porous polymer electrolyte prepared by phase inversion method

LIU Hui^{1,2}, GU Da-ming¹, BAI Ji-yuan³

(1. Dept. of Chemistry, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China; 2. Institute of Materials and Chemical Engineering, Heilongjiang Institute of Technology, 150050 Harbin, China; 3. Institute of Electrical and Information Engineering, Heilongjiang Institute of Technology, 150050 Harbin, China)

Abstract: To improve the distribution properties of nanoparticles in the polymer electrolyte, micro-porous polymer electrolyte PVDF-HFP- SiO_2 (OP-10) was prepared with phase inversion method by adopting nano-sized SiO_2 as the inorganic filler and OP-10 as dispersant. The morphology, crystal structure and electrochemical properties of the electrolyte were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), electrochemical impedance spectra (EIS). The results showed that the addition of nano- SiO_2 suppressed the crystallinity of polymer electrolyte and enhanced the tensile intensity. The ionic conductivity was improved, the highest ionic conductivity (20 $^{\circ}\text{C}$) of the PVDF-HFP- SiO_2 (OP-10) polymer electrolyte was $4.90 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, with a high electrochemical stability window of 5.3 V, and the corresponding cation transference number was 0.83. The distribution of SiO_2 and interfacial compatibility of nanometer particles were improved by the addition of OP-10.

Key words: polymer electrolyte membrane; nanometer SiO_2 ; phase inversion method; ionic conductivity; PVDF-HFP

聚合物锂离子电池的质量比能量高, 没有漏液危险, 制备形状任意化, 已成为二次电池领域的

研究热点之一^[1]. 聚合物电解质由于其具有高电导率、高热稳定性、宽的电化学稳定窗口等优点, 可应用到锂离子电池中^[2]. 1973 年 Wright 等^[3]首次发现碱金属盐与聚氧乙烯进行配位具有离子导电性. 1975 年 Feuillede 等^[4]首先提出了凝胶聚合物电解质, 发现聚偏氟乙烯和聚氧化乙烯等聚合

收稿日期: 2011-08-22.

基金项目: 哈尔滨市学科带头人基金资助项目(2007RFXXG014).

作者简介: 刘 辉(1978—), 男, 硕士, 讲师;

顾大明(1956—), 男, 教授, 博士生导师.

通信作者: 顾大明, gudaming@126.com.

物的碱金属盐络合物具有离子导电性,从而高分子固体电解质成为引人关注的热门课题之一. 制备多孔聚合物电解质膜的常用方法有倒相法和 Bellcore 制膜法^[5]. 与 Bellcore 制膜法相比,倒相法具有方法简单,不用增塑剂等优点^[6]. 倒相法是将连续相聚合物溶胶转变为连续相二维大分子网络凝胶而成膜的方法^[7].

纳米粒子可降低聚合物的结晶度,使基体的机械强度得到提高^[8]. 以往报道中在聚合物电解质中添加纳米粒子全部采用超声分散,超声分散不能明显地改善纳米粒子的团聚,导致纳米粒子作用降低. 而分散剂的加入不仅改善了纳米粒子的分散性及纳米粒子和基质之间的界面相容性,而且还提高了纳米粒子在基质中的饱和添加量,进一步降低了材料的结晶度,基质的离子电导率和机械强度得到提高. 本文采用倒相法,以 PVDF-HFP 为基体,加入纳米 SiO₂, 并加入 OP-10 作为分散剂,制得复合微孔聚偏氟乙烯-六氟丙烯基电解质.

1 实 验

1.1 药品

PVDF-HFP(美国 ALDRICH 公司), 纳米 SiO₂ (舟山明日纳米材料有限公司), 丙酮(天津市耀华试剂责任有限公司), OP-10(沈阳市东兴试剂厂).

1.2 PVDF-HFP 基复合多孔聚合物电解质膜的制备

倒相制膜法是在锥形瓶中加入 PVDF-HFP, 溶解于 20 ml 丙酮,加热到 50 ℃,持续搅拌 2 h, 至聚合物完全溶解. 再加入 1.5 ml 蒸馏水,继续搅拌. 加入一定量纳米 SiO₂ 和 OP-10 继续搅拌, 得到高粘度液体. 在 60 ℃ 真空干燥 4 h,从而制得复合多孔聚合物. 将其于电解液中浸泡 2 h,制得复合微孔聚合物电解质.

1.3 电解质的微观结构和形貌的表征

电解质的微观形貌采用日本日立 S-4700, 场发射扫描电子显微镜(SEM)进行表征;电解质的微观结构采用日本理学电机 D/max-rB 旋转阳极 X 射线衍射仪(XRD)进行表征;采用 CHI604C 电化学工作站(1~10⁵ Hz)对交流阻抗进行测试.

2 结果与讨论

2.1 隔膜吸液率

将隔膜在电解液中浸泡 2 h,用天平称量其浸泡前后的质量,来计算隔膜的吸液率为

$$\text{吸液率} = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \times 100\%.$$

式中: m_1 为吸液前的质量,g; m_2 为吸液后的质量,g.

OP-10 是非离子表面活性剂之一,作为分散剂可以明显改善纳米粒子的团聚. 从表 1 中可知,加入纳米粒子后,隔膜的吸液率升高明显. 可能是纳米粒子具有强烈的表面效应,可以辅助吸附电解液,增加了聚合物膜的吸液率. 实验结果表明,纳米 SiO₂ 的掺杂量为 PVDF-HFP 的 10% 时,材料的吸液率最高.

表 1 不同隔膜的吸液率

隔膜	吸液前 质量/g	吸液后 质量/g	吸液率/ %
PVDF-HFP	0.043 1	0.198 6	359.94
PVDF-HFP-SiO ₂ (OP-10)	0.047 8	0.284 2	493.52

2.2 材料的结构性能表征

2.2.1 电解质的 XRD

图 1 为电解质的 XRD 谱图.

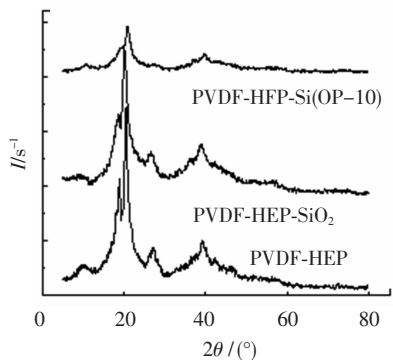


图 1 聚合物电解质膜的 XRD 谱图

从图 1 中可知,PVDF-HFP 在 18.5°,20.0°,26.5°,39°处有较强的衍射峰,加入纳米 SiO₂ 和 OP-10 后,相应衍射峰的位置没有发生改变,这说明 PVDF-HFP 的晶体结构没有发生改变,但各衍射峰的强度都有相应减弱,表明无机纳米粒子的加入可以降低聚合物的结晶度,OP-10 的加入可以减少纳米粒子的团聚,进一步降低了材料的结晶度,从而有利于隔膜离子电导率的提高.

2.2.2 聚合物电解质膜的 SEM 分析

聚合物电解质膜的 SEM 照片如图 2、3 所示.

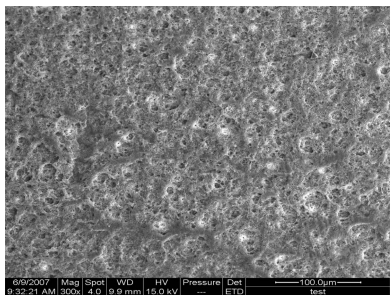


图 2 PVDF-HFP-SiO₂ (OP-10) (蒸馏水 10%)

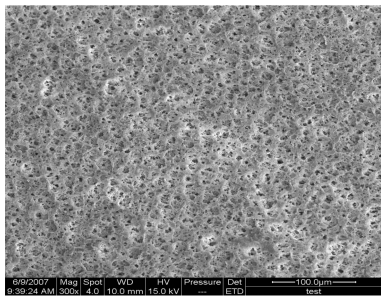


图 3 PVDF-HFP-SiO₂ (OP-10) (蒸馏水 20%)

从扫描电镜的照片中对比可知,当 $w_{\text{蒸馏水}}$ 增加时,隔膜表面的孔开始增多,分布也相对均匀,因此隔膜吸液率得到提高.但蒸馏水的加入量不宜超过 20%, $w_{\text{蒸馏水}}$ 过多则成膜性下降.

2.2.3 聚合物电解质的拉伸强度

在电池中,聚合物电解质的作用是隔离正负极,为了防止电池发生短路,支撑正负极片的电解质一定要有足够的机械强度.图 4、5 为相应电解质膜的拉伸曲线.

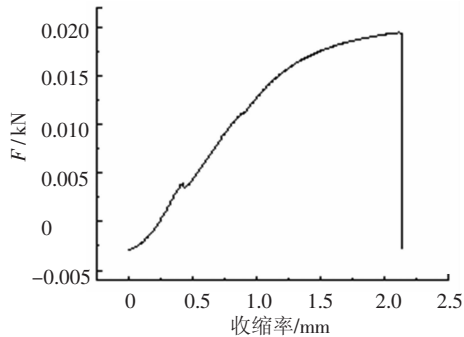


图 4 PVDF-HFP 电解质隔膜

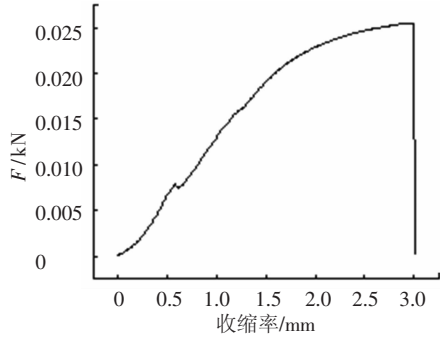


图 5 PVDF-HFP-SiO₂ (OP-10) 电解质隔膜

根据图 4、5 中的拉伸曲线,结合相应聚合物隔膜的截面积,通过计算可以得到隔膜的拉伸强度,表 2 为计算结果.

表 2 不同隔膜的拉伸强度

隔膜	F/kN	截面积/ mm^2	σ_b/MPa
PVDF-HFP	0.019 45	3.997	4.87
PVDF-HFP-SiO ₂ (OP-10)	0.025 57	4.353	5.88

从表 2 中可知,隔膜的机械强度随着加入纳米 SiO₂ 和 OP-10 后有所提高.聚合物电解质膜的机械强度得到提高主要由于无机纳米粒子具有

一定的刚性.

2.3 电解质的电化学性能表征

2.3.1 聚合物电解质的离子电导率

图 6 为 PVDF-HFP-SiO₂ (OP-10) 的电化学阻抗谱,图 7 为拟合等效电路.

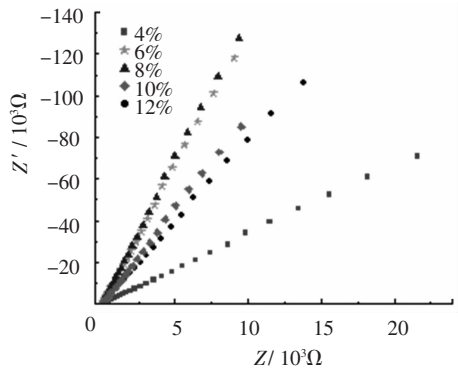


图 6 PVDF-HFP-SiO₂ (OP-10) 的电化学阻抗谱

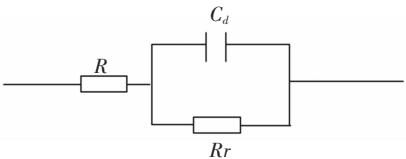


图 7 拟合等效电路图

聚合物电解质的本体电阻由图 6 中交流阻抗图谱进行拟合得到.图 7 中几何电容之和为 C_d ,聚电解质本体电阻为 R ,电化学反应电阻和迁移电阻总和为 R_r .离子电导率可由 $\sigma = d/RS$ 算得.其中: d 为电解质厚度; R 为膜电阻; σ 为电导率; S 为电解质的面积.其结果如表 3 所示.

表 3 w_{SiO_2} 与 σ 的关系

$w_{\text{SiO}_2}/\%$	d/cm	R/Ω	S/cm^2	$\sigma/(\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$
4	0.052	32.26	0.785	2.091
6	0.050	13.52	0.785	4.806
8	0.054	14.48	0.785	4.834
10	0.056	14.80	0.785	4.902
12	0.054	20.57	0.785	3.284

从表 3 中可知,加入纳米 SiO₂ 粒子,电导率的趋势是由高到低.由于无机纳米粒子的加入可以降低 PVDF-HFP 的结晶度,对锂离子的迁移有利,但纳米粒子添加过多易导致团聚.常规采用超声分散的方法,纳米 SiO₂ 的饱和掺杂量仅为 6%,改用 OP-10 作为分散剂处理后,纳米 SiO₂ 的掺杂量提高到 10%.说明由于分散剂吸附在纳米粒子表面,降低表面能,增加了防护作用,提高了 SiO₂ 与基质的相容性,有利于进一步减少纳米粒子的自身团聚,随着纳米粒子加入量的提高,电解质的电导率随之提高.

2.3.2 电解质的离子迁移数

PVDF-HFP 电解质和 PVDF-HFP-SiO₂ (OP-10) 电解质的离子迁移数采用稳态极化法进行测

试,图8为相应的计时电流曲线。

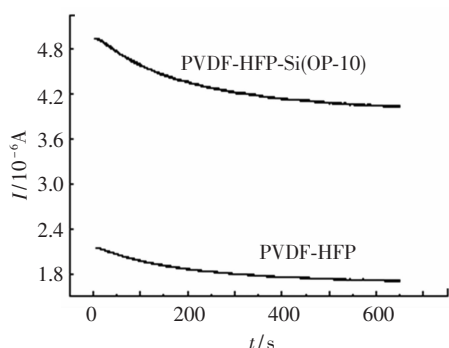


图8 不同电解质的计时电流曲线

结合图8中的相关数据,计算得到 PVDF-HFP 和 PVDF-HFP-SiO₂(OP-10) 电解质的离子迁移数为 0.80 和 0.83. 从计算结果可以看出,纳米 SiO₂ 和 OP-10 的加入使得迁移数得到提高,从而有利于 Li⁺ 的迁移。

2.3.3 聚合物电解质的电化学稳定窗口

电化学稳定窗口是评价聚合物电解质性能的重要指标之一,测量方法是用惰性电极从正向扫描,电解质的抗氧化能力由此可以测出. 电极电位比较小时,电解质中不发生氧化反应,这时研究电极上电流也比较小,且基本是一个恒定值. 当电位到达某一值后,电解质随之发生氧化反应,这时电极上的电流急速增加,在线性伏安扫描曲线上表现为拐点的出现,相应的电位为阳极分解电压,即电化学稳定窗口的上限^[9],测试结果如图9所示。

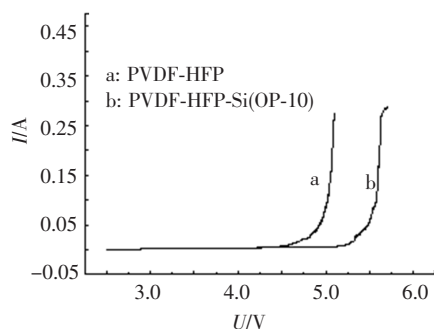


图9 不同电解质的线性扫描伏安曲线

从图9中可知,PVDF-HFP 电解质分解电压为 4.7 V 左右,PVDF-HFP-SiO₂(OP-10) 电解质分解电压为 5.3 V,加入纳米 SiO₂ 和 OP-10 有利于电解质电化学稳定性的提高。

3 结 论

1)以丙酮为溶剂,蒸馏水为非溶剂,以 OP-10 为分散剂,采用倒相法制备了复合微孔聚合物电解质。

2)无机纳米 SiO₂ 的加入,提高了隔膜的机械强度,降低了 PVDF-HFP 的结晶度,改善了电解质的离子电导率. 但是,纳米粒子加入过多,由于纳米材料易于团聚,电解质膜相关性能的随之下降. 加入分散剂 OP-10 后,纳米 SiO₂ 的最佳掺入量由 6% 提高到 10%. 纳米粒子的分散效果和界面相容性都有所改善,材料结晶度进一步降低,基质强度得到提高。

3)在 20 ℃ 时 PVDF-HFP-SiO₂(OP-10) 聚合物电解质的离子电导率达到 $4.90 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 离子迁移数达到 0.83, 电化学稳定窗口达到 5.3 V。

参考文献:

- [1] 胡拥军,陈白珍. 改性对 PVDF-HFP 聚合物电解质的影响[J]. 电源技术,2010,134(2):106-108.
- [2] 禹筱元,肖敏,王拴紧,等. 锂离子电池用 PEO/PPC 复合聚合物电解质膜[J]. 电池,2009,39(1):3-4.
- [3] 涂洪成,杨震宇,张荣斌,等. 锂离子电池用凝胶聚合物电解质研究进展[J]. 化学通报,2010,73(5):404-413.
- [4] 刘玉柱,乔庆东,李琪,等. 用于锂离子电池的改性凝胶聚合物电解质[J]. 化工科技,2011,19(1):47-50.
- [5] HU Yongjun, CHEN Baizhen, YUAN Yan. Preparation and electro-chemical properties of polymer Li-ion battery reinforced by non-woven fabric [J]. Journal of Central South University of Technology, 2007,14(1):47-50.
- [6] STEPPHAN A M, TEETERS D. Characterization of PVDF-HFP polymer membranes prepared by phase inversion techniques I. Morphology and charge-discharge studies [J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(2):2143-2148.
- [7] 褚衡,陈晓琴,连芳,等. 锂离子电池凝胶聚合物电解质制备工艺进展[J]. 化工新型材料,2010,38(12):27-29.
- [8] 古宁宇,李超,张荣斌. 无机纳米粒子在复合聚合物电解质中作用的研究进展[J]. 化学通报,2007,26(9):677-683.
- [9] HWANG K S, LEE C W, YOON T H, et al. Fabrication and characteristics of a composite cathode of sulfonated polyaniline and Ramsdellite-MnO₂ for a new rechargeable lithium polymer battery [J]. Journal of Power Sources, 1999, 79(2):225-230.

(编辑 张 红)