

MCM-41 介孔分子筛掺杂的微孔型聚合物 电解质的制备与表征

陈作锋¹, 姜艳霞^{*1}, 庄全超¹, 董全峰^{1, 2}, 孙世刚¹

(1. 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 福建 厦门 361005;

2 厦门大学宝龙电池研究所, 福建 厦门 361005)

摘要: 以介孔分子筛 MCM-41 作填料, 丙酮与二甲基甲酰胺混合液为溶剂, 用直接造孔成膜的方法制备了微孔型聚合物电解质膜。该法避免使用造孔增塑剂, 既简化了制膜工序, 又减少电池中副反应的发生, 使电池性能得以提高。MCM-41 分子筛具有六方有序排列的单一柱状孔道结构和纳米级的粒子尺度, 其骨架结构单元与一般聚合物电解质常用的纳米 SiO_2 填料具有相同的化学成分, 该分子筛堆积时形成的表面空隙及其独有的一维介孔孔道对聚合物电解质微孔的形成与连通、电导率的提高都具有重要作用, 是一种极具实用价值的新型无机填料。

关键词: 锂离子电池; PVdF-HFP; MCM-41 介孔分子筛; 聚合物电解质隔膜

中图分类号: TM912

文献标识码: A

聚合物锂离子电池^[1]被称为第二代锂离子电池, 它的技术核心是以塑料化聚合物微孔网络作电解质的骨架结构, 液态电解质分子固定于其中形成表观干态, 使之具有较高的电导率和良好的机械性能。但在微孔膜制备过程中须经抽提, 所加造孔增塑剂—邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 给规模化生产带来不利。MCM-41^[2]是一种纯硅介孔分子筛, 骨架的基本结构单元为 SiO_2 , 具有六方有序排列的单一孔道结构, 且其孔道孔径可在 1.5 ~ 10 nm 范围内调变, 与沸石的微孔半径相比, 有利于离子的进入和通过。本文即以介孔分子筛 MCM-41 作无机填料, 根据新的微孔成型工艺由直接造孔成膜法制备出一种具有实用价值的聚合物电解质。该制备过程无需使用造孔增塑剂, 避免了抽提环节, 既简化制膜工序, 又减少电池的副反应发生, 从而使电池性能得以提高。本研究对于寻找一种性能更优, 可替代当前 Bellcore 电池生产工艺中广泛使用的无机纳米 SiO_2 粒子^[3, 4]的新型填料也具有重要意义。

1 实验

1.1 材料

实验用聚合物为偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (PVdF-HFP, 型号 KYNAR2801)。无机填料分别采用 MCM-41 介孔分子筛及纳米 SiO_2 (nano SiO_2 , 美国 Cabot 公司产品, 型号 TS530)。电解液体系为 1mol/L LiPF_6 的 EC/DMC/EMC (体积比 1:1:1) 有机溶液。其它化学试剂均为分析纯。

1.2 微孔膜的制备

将一定量的 MCM-41 分子筛分散于体积比为 10:1 的丙酮与二甲基甲酰胺 (DMF) 混合溶剂中, 超声振荡 10 min, 使形成均匀的悬浊液, 然后加入一定量的 PVdF-HFP 粉末, 再搅拌均匀的粘稠溶液, 静置脱去气泡。以光滑洁净的玻璃片作成膜基材, 用刮刀在玻璃片上涂抹一定厚度的上述铸膜液, 置于空气中让丙酮自然挥发, 然后放在真空干燥箱中进一步烘干挥去 DMF, 即可得到微孔型聚合物膜 (厚度控制在 80 μm 左右) 一干膜。将干膜

浸入电解液,即成活化的含电解液的聚合物电解质膜—湿膜.与萃取增塑剂的制膜法相比,本方法可称之为直接造孔成膜法,其中填料占聚合物膜的 10% (by mass).

1.3 微孔膜的表征

孔隙率的测定:将已称重的微孔膜 (W_d) 在正丁醇中浸泡 2 h,取出后用滤纸将表面的液体轻轻吸干,再称重 (W_w),计算浸泡后微孔膜吸收的正丁醇质量: $W_b = W_w - W_d$,由 W_b 可得微孔膜的孔体积,该体积与干膜体积之比即为微孔膜的孔隙率.离子电导率测试:利用交流阻抗法在 $100 \times 10^3 \sim 10 \text{ Hz}$ 下测定膜的电阻值 (R),并按下式计算样品电导率: $\sigma = L / (R \cdot S)$. 式中, L —样品厚度; S —样品面积. 电化学窗口测试采用 Li/SPE/不锈钢测量体系,以不锈钢为研究电极,对电极和参比电极均为锂电极,在一定的电位扫速下正向极化研究电极,观察复合型聚合物电解质的抗氧化能力.

样品的 XRD 表征使用理学多晶转靶 X 射线衍射仪,在小角范围内扫描测试.膜表面形貌分析使用 LEO 1530 型扫描电子显微镜,测试前聚合物膜先经真空喷金处理.充放电实验采用恒流充放制度,以金属锂为负极,上述复合型微孔薄膜为电解质隔膜,碳纤维 (MCF) 为正极,以叠层的形式组装成扣式电池并注入一定量的有机电解液,表示为 Li/SPE/MCF

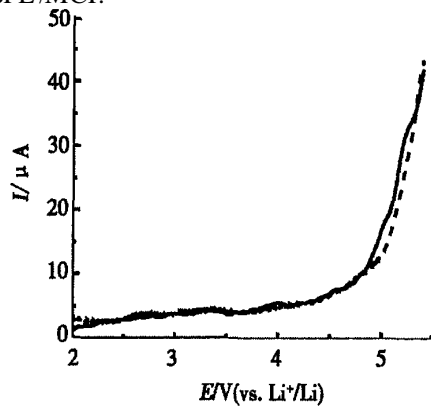


图 1 MCM-41 复合型微孔聚合物电解质线性扫描伏安曲线

Fig 1 Line scanning curves of the MCM-41 composite microporous polymer electrolyte scan rate: 1 mV/s
——: without MCM-41, ----: with 10% MCM-41

2 结果和讨论

2.1 复合型聚合物电解质的电化学窗口

锂离子电池工作电压较高,故其使用的电解质必须具有较宽的化学稳定窗口.作为一种新型复合聚合物电解质,除要求掺杂材料本身要有很好的电化学稳定性外,还须考虑它对复合聚合物电解质体系特别是有机电解液电化学稳定性的影响. MCM-41 分子筛骨架的基本结构单元为硅氧四面体,具有非常稳定的电化学性质.线性伏安扫描测试表明,对掺杂 MCM-41 分子筛的聚合物电解质干膜 (吸收电解液前),其于 6 V 以内不发生任何氧化反应.图 1 给出该复合聚合物电解质湿膜 (吸收电解液后) 的线性伏安扫描曲线,可以看出,该电解液的电化学稳定窗口大于 4.5 V,并且不受是否掺杂 MCM-41 分子筛的影响.

2.2 复合型聚合物电解质的 XRD 表征

图 2 给出 PVdF-HFP 粉末、MCM-41 分子筛粉末和掺杂 10% MCM-41 分子筛的聚合物电解质的小角 XRD 衍射谱.如图,谱线 a 在扫描范围内不出现任何衍射峰.由于 MCM-41 分子筛内部的有序度较高,谱线 b 除了在 $2\theta \approx 2^\circ$ 附近出现主衍射峰 (100) 外,还在 $3^\circ < 2\theta < 6^\circ$ 范围内显示 3 个较弱特征衍射峰,分别对应于典型介孔六方密堆积晶相结构的 (110)、(200) 和 (210) 晶面.从谱线 c

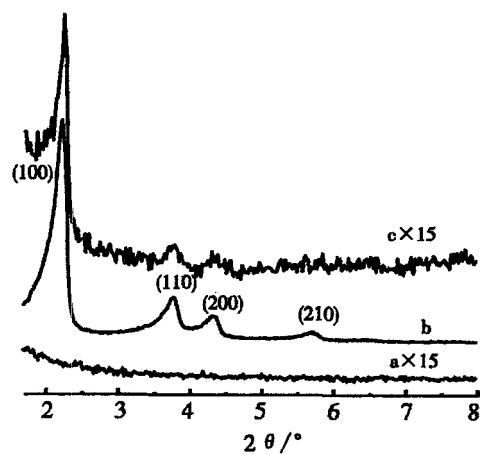


图 2 MCM-41 复合型微孔聚合物电解质小角 XRD 表征

Fig 2 Small angle XRD characterization of the composite microporous polymer electrolyte
a) PVdF-HFP powder, b) MCM-41 powder, c) microporous polymer membranes with MCM-41

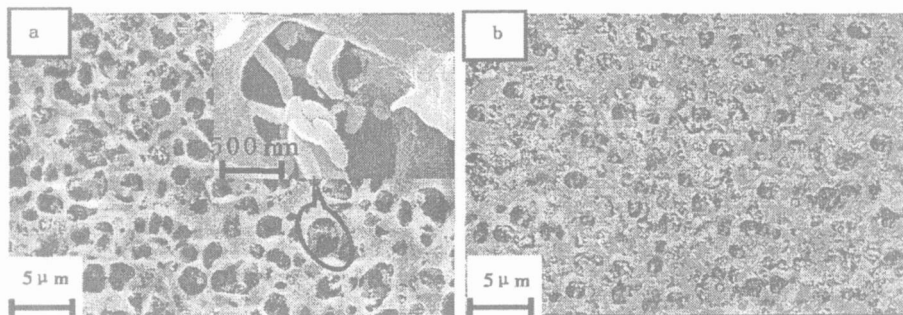


图 3 掺杂 10% MCM-41 聚合物电解质膜表面 SEM 图像

Fig 3 SEM images of the microporous polymer membranes with 10% MCM-41

a) Top layer, b) Bottom layer

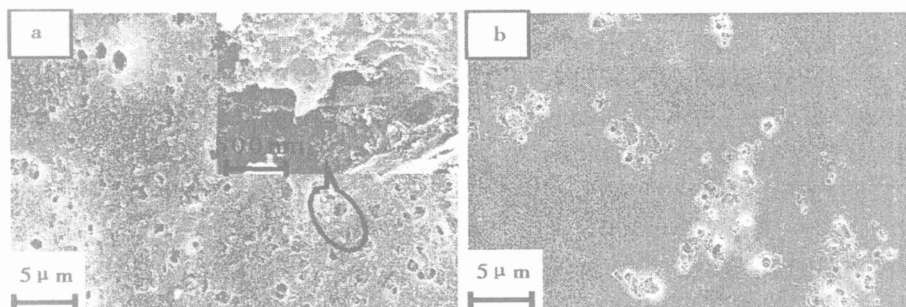


图 4 掺杂 10% 纳米 SiO_2 聚合物电解质膜表面 SEM 图像

Fig 4 SEM images of the polymer membranes with 10% nano SiO_2

a) Top layer, b) Bottom layer

仍可观察到 MCM-41 分子筛的特征衍射峰, 这表明 MCM-41 分子筛在聚合物电解质制备过程中仍然保持了完整的介孔骨架结构. 这对于发挥 MCM-41 作为一种具有介孔结构的新型特殊无机填料的优越性, 提高由其制备的微孔聚合物电解质膜的性能具有重要意义.

2.3 聚合物膜的形貌

图 3 和图 4 分别为掺杂 10% MCM-41 和掺杂 10% 纳米 SiO_2 聚合物电解质膜的正反面 SEM 照片, 从照片中可清楚看到粒子的堆积形式. 显然, 对掺杂 MCM-41 分子筛的聚合物电解质膜 (图 3), 孔洞丰富, 分布均匀, 孔径约为 $2 \mu\text{m}$; 反面受玻璃基底的影响不大, 仍有一定的孔率. 而由添加纳米 SiO_2 制备的聚合物膜 (图 4) 制膜方法相同, 但孔率较小, 反面皮层现象明显. 这表明无机填料的种类及结构都会影响聚合物电解质膜的表面形貌.

2.4 离子电导率的影响分析

上述复合型微孔聚合物电解质可看作是一个

塑料聚合物多相系统, 添加电解液后活化的电解质体系至少存在四相: (1) PVdF-HFP 的非膨胀半晶相, (2) 聚合物电解质塑化枝晶部分, (3) 被液体电解质填充的无机填料边界的大量微空隙和聚合物膜微孔构成的微通道, 以及 (4) 无机填料本身. 复合型聚合物电解质的电导率主要由 (2) ~ (4) 相决定, 并且一般添加无机填料将使聚合物电解质膜的晶化程度降低, 从而更有利于其对电解液的吸收及自身的塑化, 并提高第 (2) 相对离子电导率的贡献. 与纳米 SiO_2 填料相比, MCM-41 分子筛的加入使得第 (3)、(4) 两相对离子电导率的贡献大为增加. 从图 3a 标明的局部区域放大可见, 该微孔聚合物膜中 MCM-41 颗粒长度约 300 nm , 直径约 100 nm , 并且保持了完整的六方柱状晶态结构, 这与 XRD 的结果一致. 由于介孔分子筛 MCM-41 的密度小、比表面积大以及呈柱状结构, 因而当它填隙于微孔膜的微孔中时, 堆积较为疏松, 有利于形成离子通道. 在成膜液相分离形成微孔的过程中, MCM-41 分子筛的存在将进一步诱导微孔的形成,

表 1 不同无机填料及不同溶剂制备的聚合物电解质膜孔隙率及电导率

Tab 1 Porosity and conductivity of composite polymer electrolyte membranes with different inorganic fillers and solvent

	10% MCM-41	10% nano-SiO ₂	0% filler	10%MCM-41
	mixed solvent	mixed solvent	mixed solvent	DMF solvent
Porosity / %	62	28	19	12
/ mS · cm ⁻¹	1. 05	0. 30	0. 19	0. 09

并对微孔的构筑起支撑作用. 此外, MCM-41 分子筛独有的介孔孔道对于电导率的提高也具有一定的作用, 特别是包覆于聚合物膜中的分子筛, 其介孔孔道及其表面空隙对于微孔膜中各微孔的连通具有重要作用. Peter等^[51]通过⁷Li-NMR谱证实在聚氧化乙烯(PEO)的全固态聚合物电解质中掺杂MCM-41分子筛后, 有部分离子通过MCM-41分子筛的介孔孔道和分子筛的表面进行传递. 需要指出, 对于凝胶聚合物电解质, 离子主要通过填液的微孔进行传递, 这一部分对离子电导率的贡献相对较小. 而对纳米SiO₂掺杂的聚合物电解质膜, 从图4a插图可看出, SiO₂粒子有少量团聚, 附着在微孔内壁, 粒子的直径约为20 nm. 粒子的颗粒较小, 虽然有利于它在聚合物膜中的均匀分散, 但粒子与粒子之间的连通易被聚合物割断, 彼此之间的相互堆积也无法构成有效的离子通道. 此外, 粒子颗粒太小, 在成膜液相分离形成微孔膜过程中, 也无法对微孔的构筑起有效的支撑作用, 因而制得的聚合物膜的孔率较低.

应用直接成膜法制备复合型微孔聚合物电解质, 溶剂的选择对聚合物电解质的表面形貌及性能影响也很大. 以单一溶剂DMF制成的微孔膜, 其正反两面反差很大, 朝向空气面(正面)粒子分布不均匀, 团聚现象严重, 导致膜的整体性能不一致;

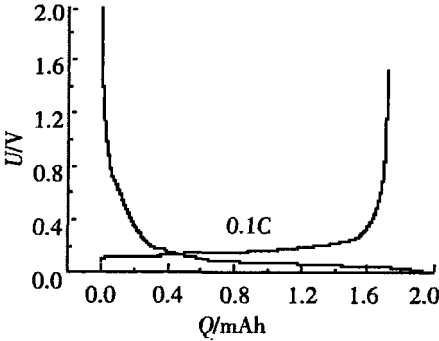


图 5 Li/SPE/MCF 电池首次充放电循环曲线

Fig 5 The first cycle discharge-charge curves of the Li/SPE/MCF cell

紧贴玻璃面(反面)皮层现象严重, 限制了微孔膜电导率的提高. 与DMF溶剂相比, 使用丙酮作溶剂, 虽然表面皮层现象不明显, 但其沸点很低, 即使在室温下溶剂挥发也很快; 制备过程中因聚合物收缩而使微孔膜易起褶皱并卷片, 导致表面形貌不均一. 此外, 溶剂挥发过快, 溶液的浓度和粘性不易控制, 对成膜液的调配也不利. 本文选用体积比为10:1的丙酮和DMF的混合液为溶剂, 克服了单一溶剂所带来的缺点, 成型的复合型微孔膜具有较为均一的表面形貌, 并在一定程度上消除了表面皮层的影响, 大大提高了聚合物膜的电导率.

表1给出由不同无机填料及不同溶剂制成的聚合物电解质膜的孔隙率和电导率. 如表, 以体积比为10:1的丙酮与DMF的混合液作溶剂, 添加10%MCM-41分子筛制备的聚合物膜性能明显提高, 其电导率达 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 约为未添加填料空白膜的5倍; 添加10%纳米SiO₂的为空白膜的1.5倍. 以DMF作溶剂制备的聚合物膜, 由于表面皮层现象严重, 电导率最低.

2.4 充放电实验

以上述复合型微孔聚合物膜作电解质组装Li/SPE/MCF电池, 测定该电池首次循环的充放电曲线. 充放电制度为: 0.1 C恒流放电至0.005 V, 再0.1 C恒流充电至1.5 V, 结果如图5所示. 如

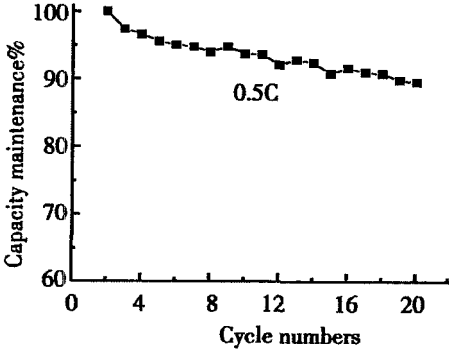


图 6 Li/SPE/MCF 电池的循环性能曲线
Fig 6 Long-term cycling tests of the Li/SPE/MCF cell

图可见,该电池具有平稳的充放电平台,首次循环由于SEI膜的形成,库仑效率约为87%。图6为该电池经首次循环后以0.5 C在1.5 ~ 0.005 V之间恒流充放的循环容量曲线。图中示明,该电池经过20次充放电循环后,放电容量为初始容量的91%,具有较好的循环性能,可用于实际电池体系。

3 结 论

以介孔分子筛MCM-41作填料,丙酮与二甲基甲酰胺混合液作溶剂,由直接造孔成膜法制备复合型微孔聚合物电解质膜,无需萃取造孔增塑剂,可大为简化制膜工艺。制备过程中MCM-41分子筛仍然保持其完整的介孔骨架结构,形成的聚合物膜在吸液前后都具有很好的电化学稳定性。当MCM-41分子筛的含量为10%时,该微孔型聚合物电解质室温下电导率达到 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。以其组装的Li/SPE/MCF电池具有较好的性能,首次循环库仑效率约为87%,经过20次充放电循环后,放电容量约为初始容量的91%,可应用于实际的电池体系。

参考文献 (References):

- [1] Gozdz A S, Scumutz C N, Tarascon J M. Rechargeable lithium intercalation battery with hybrid polymeric electrolyte [P]. US Patent: No 5296318, 1993-03-06
- [2] Kresge C T, Lonowicz M E, Roth W J, et al Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. Nature, 1992, 359: 710 ~ 712
- [3] SHI Qiao (石桥), HUANG Hui (黄薇), ZHOU Xiao (周啸), et al Study on $\text{SiO}_2 / \text{P}(\text{VDF-HFP})$ composite porous polymer electrolytes prepared by phase inversion induced by water vapor [J]. Acta Polymerica Sinica, 2004, 3: 350 ~ 354.
- [4] Carriere D, Barboux P, Chaput F, et al Enhanced connectivity in hybrid polymers [J]. Solid State Ionics, 2001, 145: 141 ~ 147.
- [5] Chu P P, Jaipal Reddy M, Kao H M. Novel composite polymer electrolyte comprising mesoporous structured SiO_2 and PEO/Li [J]. Solid State Ionics, 2003, 156: 141 ~ 153.

Preparation and Characterization of MCM-41 / PVdF-HFP Composite Microporous Polymer Electrolytes for Li-ion Batteries

CHEN Zuo-feng¹, JIANG Yan-xia^{*1}, ZHUANG Quan-chao¹,
DONG Quan-feng^{1, 2}, SUN Shi-gang¹

(1. State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry Xiamen University, Xiamen 361005, China, 2. Xiamen University Powerlong Battery Research Institute, Xiamen 361005, China)

Abstract: MCM-41/vinylidene fluoride-hexafluoropropene copolymer (PVdF-HFP) composite microporous polymer electrolytes were prepared with mixed solvent of N, N-Dimethylformamide (DMF) and acetone. The influence of MCM-41 and nano- SiO_2 on the porous structure of the microporous polymer electrolytes were studied with SEM. The results show that MCM-41 could take the place of the plasticizer in the process of making pores, and bring the preparation of microporous membranes easily. The preliminary electrochemical tests showed that the ion conductivity of composite microporous polymer electrolyte with 10% MCM-41 was about $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, and the performance of batteries was improved. The mesoporous MCM-41 selected in the paper possesses the framework unit of SiO_2 , that is widely used as inorganic filler in polymer electrolyte. In addition, it possesses the particular channels arranged in hexagonal array and a large surface interstice as stacking, that could lead to the formation and connectivity of micropores, finally a higher ion conductivity. These properties make MCM-41 the favorable and promising inorganic filler in polymer electrolyte.

Key words: Li-ion batteries, PVdF-HFP, Mesoporous MCM-41, Polymer electrolyte membranes