

文章编号:1006-3471(2003)04-0428-05

复合,多孔 PVDF-HFP 聚合物电解质膜的制备及其性能研究

张宝文²,其鲁^{1*},晨辉²,朱小辉²,刘丽艳²,慈云祥¹

(1. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871; 2. 中信国安盟固利电源技术有限公司, 北京 102200)

摘要: 采用溶剂/非溶剂方法—即相转移法制得 PVDF-HFP 微孔膜,比较了 DMC、DEC 和 PC 等 3 种增塑剂的制孔作用. 结果表明:DEC 最好,DMC 次之,而 PC 效果最差. 聚合物的电导率为 $1.86 \times 10^{-3} \text{ Sm}^{-1}$ (LiPF_6 -1 mol/L; EC/DMC:1/1 wt).

关键词: 聚(偏氟乙烯-六氟丙烯); 聚合物电解质膜; 电导率; 增塑剂

中图分类号: O 646

文献标识码: A

聚合物锂离子电池因其重量轻,比能度高,安全而且体积小,故自 1999 年投放市场以来,立即引起人们广泛的关注. 聚合物电解质膜是聚合物锂离子电池的关键性材料,因此,研究新型高离子导电率的聚合物电解质已成为当前锂离子可再充电电池研究的热点.

用于聚合物锂离子电池的聚合物电解质通常分为 4 大类:即纯固态聚合物电解质;凝胶型聚合物电解质;多孔状聚合物电解质和无机物粉末复合型聚合物电解质^[1],但也有人将聚合物电解质分为 3 类^[2,3]. 为了制备微孔膜,Goetz 及其同事报道了用邻苯二甲酸二丁酯(DBP)作增塑剂的制膜工艺,成膜后再用一种易挥发的有机溶剂将 DBP 从膜中萃取出去,这就在膜内形成了毫微米级的小孔,乃通常所谓之 Bellcore 制膜法^[4,5],缺点是工艺复杂,生产成本低. 另有 Bodin 等提出的相转移工艺^[6,7]. 即采用溶剂/非溶剂体系,使基体在成膜过程中形成微孔沉淀,从而使膜具有微孔结构. Huang 等改进了溶剂与非溶剂之间配比,使相转移工艺更加完善^[8,9].

若在聚合物固体电解质中,添加低分子有机物作增塑剂,不仅可以促进金属盐的离解,增大其介电常数,而且还能减弱聚合物分子链间的作用力,加强链段的运动能力,有利于离子电导率的提高,同时也增加了该固体电解质对电解液的包覆量.

如于聚合物固体电解质中添加无机粒子,则可同时增加离子的电导率和膜的机械强度^[10,11].

本文采用相转移法结合添加超细无机粒子工艺制备微孔 PVDF-HFP 聚合物电解质膜. 并以沸点较高的丁酮代替丙酮作相转移溶剂,用 DEC 代替 DME 作增塑剂,以期得到性能更好

收稿日期:2002-12-15,修订日期:2003-04-27

* 通讯联系人, Tel: (86-10)-62751000, (86-10)-89742632, E-mail: qilu@pku.edu.cn

的聚合物电解质膜.

1 实验部分

1) 试剂:PVDF-HFP(Kynar 2801, EIF Atochem);超细 SiO_2 (Cabosil TS530, $\sim 12\text{nm}$);碳酸二甲酯(DMC),碳酸二乙酯(DEC),碳酸丙烯酯(PC)(张家港国泰华荣化工新材料公司);丙酮,丁酮,丁醇:均为分析纯.

2) 膜的制备:将一定量的 PVDF-HFP 溶于丁酮-丁醇的混合物中,三者的质量比为:丁酮/丁醇/PVDF-HFP = 5:1:1;待 PVDF-HFP 全溶后,在高速搅拌下,逐步添加 SiO_2 超细粉末,最后加入一定量的增塑剂 DMC(或 DEC 或 PC). 制膜浆中各组分的百分比如表 1 所示. 以上混合物全部混匀后,用浇铸法将浆液倒在不锈钢板上,于室温下干燥,待丁酮/丁醇蒸发后,即可得到强度很高的薄膜. 如欲同时除去 DMC, DEC, PC 等增塑剂,则应在真空条件下蒸发.

表 1 PVDF-HFP/ SiO_2 微孔膜制膜浆组成

Fig. 1 Composition of slurry for prepared the PVDF-HFP/ SiO_2 polymer films

PVDF-HFP/ %	SiO_2 / %	DMC/ %	DEC/ %	PC/ %
95	5	0	0	0
43	5	52	0	0
38	10	52	0	0
30	15	55	0	0
35	10	0	55	0
35	10	0	0	55

PVDF-HFP/ SiO_2 膜断面微观结构形貌由扫描电镜(日本电子株式会社 JEOL JSM-5600 LV)观察. 膜的微孔体积乃系通过 PVDF-HFP 对丁醇(非溶剂)的吸收量而测得的.

聚合物电解质膜的离子电导率由 Solartron ST 1260 阻抗/相增益分析仪和 1287 电化学界面仪测定,频率范围为 1 Hz \sim 1 MHz;试样膜先经 $\text{LiPE}_6/\text{EC}/\text{DMC}$ (1 mol/L, 1/1 wt) 电解液浸泡 12 h. 然后再将该膜夹在两块不锈钢电极间于 25 $^{\circ}\text{C}$ 下进行交流阻抗测定.

2 结果和讨论

2.1 PVDF-HFP/ SiO_2 微孔膜的形成

微孔结构的形成是一个复杂的过程,它取决于溶剂,增塑剂与聚合物/ SiO_2 之间的反应,同时还被各组分的相对蒸发速率所控制. 本体系中,DMC, DEC 和 PC 均可溶于 PVDF-HFP, 但较之 DEC(沸点 124 $^{\circ}\text{C}$)或 PC(沸点 240 $^{\circ}\text{C}$), DMC(沸点 90 $^{\circ}\text{C}$)更易挥发. 倘如不用增塑剂或用量不足,则当溶剂蒸发后,会因 SiO_2 之存在而使膜出现皱纹. 就 PVDF-HFP 而言,丁醇是其非溶剂,沸点为 118 $^{\circ}\text{C}$,而丁酮则在 78 $^{\circ}\text{C}$ 沸腾. 尽管每一组分的沸点与其挥发性互有不同,但从沸点的高低不难预测各组分蒸发的难易程度. 当丁酮慢慢蒸发时,随着溶液中非溶剂成分

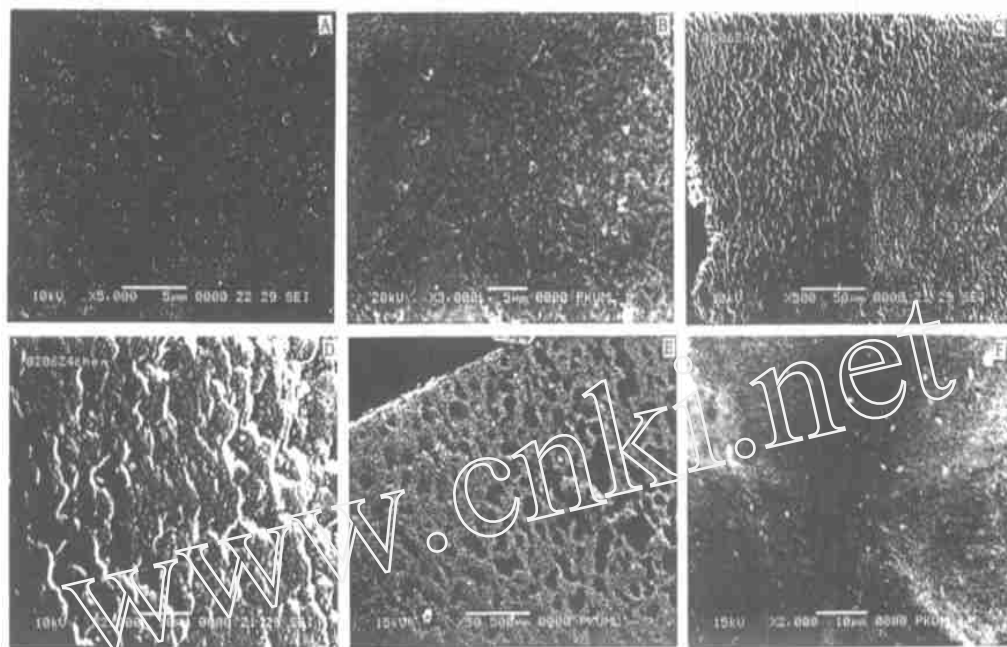


图 1 由溶剂/非溶剂混合物浇铸法制备的 PVDF-HFP/SiO₂ 膜之断面 SEM 扫描形貌

Fig. 1 SEM image of the cross-section of PVDF-HFP/SiO₂ film cast from the solvent/non solvent
SiO₂ content/ %: a) 0, b) 5, c) 10, d) 15 (DEC as plasticizer), e) 15 (DMC as plasticizer), f)
10 (PC as plasticizer)

-丁醇浓度的增加, 聚合物便开始产生沉淀. 一旦丁醇开始蒸发, 该聚合物基体中即形成空穴. 当以 DMC, DEC 或 PC 作增塑剂时, 空穴形成速率由溶剂/非溶剂的相对蒸发速率控制. 当丁酮/丁醇的比例保持恒定, 改变增塑剂的种类, 类似现象亦可观察到. 蒸发过程中丁酮首先除去, 留下的是丁醇/DMC, 丁醇/DEC 或丁醇/PC. 对于丁醇/EMC, DMC 首先蒸发, 留下的是丁醇. 当 DMC 蒸发时, PVDF-HFP 仍继续沉淀, 因而相分离的时间会加长, 但形成的孔隙度更加均匀. 图 1 示出各种组成的 PVDF-HFP/SiO₂ 微孔膜的 SEM 形貌, 如图, 对单用 DMC 或 PC 作增塑剂制备的膜, 两者呈现出不同的微孔结构(图 1c 和 1f).

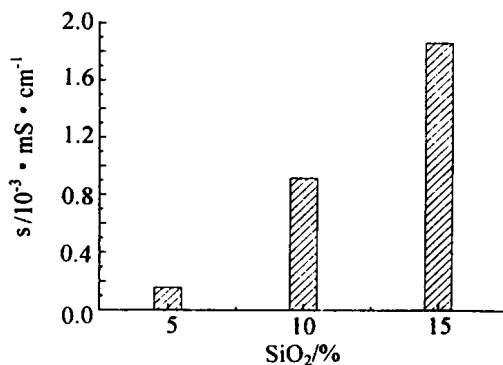


图 2 于 1 mol/L LiPF₆/EC/DMC 中浸泡后的 PVDF-HFP/SiO₂ 微孔聚合物膜的离子导电率

Fig. 2 Conductivities of the porous PVDF-HFP/SiO₂ polymer films after soaked with 1 mol/L LiPF₆/EC/DMC

2.2 离子导电率

关于凝胶型聚合物电解质的离子导电机理曾有过两种不同的导电途径假设^[12,13],一般而言,随着膜中聚合物含量的增加,必将减少其高效的导电途径.对微孔聚合物电解质膜,由于液体电解液进入到膜的空穴,必然使得微孔基体会相应增加离子的导电率.如果这种微孔结构真正属于双相体系,则导电途径将是由单一的液相所构成,而聚合物基体仅是作为一个坚固的骨架,其离子导电率将随着空穴体积增加而增加.又因为 SiO_2 的加入将明显增大膜内微孔的界面.况且膜中所形成的微孔也因 SiO_2 的加入量以及所用的增塑剂不同而不同,从而其离子电导率也不一样.即如图 2 所见, PVDF-HFP/ SiO_2 微孔膜的离子电导率随 SiO_2 含量增加而增加.

2.3 微孔特性

PVDF-HFP/ SiO_2 聚合物的特性可用该聚合物对丁醇的吸量表征.因为 PVDF-HFP 不会由于吸收丁醇而使膜内的微孔体积溶胀.从表 2 数据可以看出, PVDF-HFP/ SiO_2 聚合物膜的微孔体积随 SiO_2 含量的增加而增加,这一点与图 1 SEM 观察的结果相一致.

表 2 增塑剂和 SiO_2 含量对 PVDF-HFP/ SiO_2 聚合物膜丁醇吸收量的影响

Tab. 2 Influence of plasticizers and SiO_2 content on the BuOH absorptivity of PVDF-HFP/ SiO_2 polymer film

Plasticizer	Content of the SiO_2 in polymer film		
	5 %	10 %	15 %
BuOH absorptivity/ %			
No	7.9		
DMC	10.9	17.6	32.6
DEC	15.0	29.1	34.6
PC		6.7	4.0

3 结 论

以 PVDF-HFP/ SiO_2 为原料,以丁酮代替丙酮作溶剂采用相转移法制得高离子导电率的微孔聚合物膜,其导电率随着 SiO_2 的加入量增多而增加.该膜为双相构型,一是由微孔相连的液体电解质构成的高效导电途径;另一是由溶胀的 PVDF-HFP 相构成的较低导电途径.本法制作工艺较 Bellcore 工艺简单,无需用萃取法除去增塑剂.用丁酮代替丙酮,用 DEC 代替 DMC 制得的微孔膜,孔隙度均匀.如果工业化生产,亦可以减少溶剂损失,而且节省设备的投资.

Preparation and Properties of the Composite Microporous PVDF-HFP/ SiO₂ Based Polymer Electrolytes

ZHANG Bao-wen², QI Lu^{1*}, CHEN Hui²,
ZHU Xiao-hui², LIU Li-yan², CI Yun-xiang¹

- (1. *The College of chemistry and Molecular Engineer, Peking University, Beijing 100871, China,*
2. *CITIC Guoan Mengguli Power Source Technology Co. LTD, Beijing 102200, China*)

Abstract: Microporous PVDF-HFP/ SiO₂ film were prepared using a solvent/ nonsolvent method-phase inversion method and the volatile plasticizers DMC, DEC or PC. The conductivity of the films increased pore volume measured by a nonsolvent uptake method. The conductivity of $1.86 \times 10^{-3} \text{ Sm}^{-1}$ were obtained using the liquid electrolyte LiPF₆ (1 M) in EC/ DMC (1:1).

Key words: PVDF-HFP, Polymer electrolyte membrane, Conductivity, Plasticizer

References:

- [1] Fu Yan-bao, Ma Xiao-hua, Yang Qing-he, et al. Progress on solid polymer electrolytes for lithium or lithium ion batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2002, 26:47~55.
- [2] Felix B D, Lambertus Plomp, Jakobert B J, et al. Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries[J]. J. Power Sources, 2000, 88:169~191.
- [3] Murata K, Izuchi S, Yoshihisa Y. An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries[J]. Electrochim. Acta, 2000, 45:501~508.
- [4] Gozdz A S, Schmutz C N, Tarascon J M, et al. Polymer electrolytic cell separator membram. [P]. UPS:5 418 091, 1995.
- [5] Gozdz A S, Schmutz C N, Tarascon J M, et al. Method of making polymer electrolytic cell separator membrane[P]. USP:5 607 485 1997.
- [6] Boudin F, Andrieu X, Jehoolet C. et al. Microporous PVDF gel for lithium-ion batteries[J]. J. Power Source, 1999, 81~82:804~807.
- [7] Huang H T, Wunder S L. Preparation of microporous PVDF based polymer electrolytes[J]. J. Power Sources, 2001, 97~98:649~653.
- [8] Huang H T, Wunder S L. Ionic conductivity of microporous PVDF-HFP/ PS polymer blends[J]. J. Electrochem. Soc., 2001, 148:A279~A283.
- [9] Caillon-Caravanier M, Claude-Montigny B, Lemordant D, et al. Absorption ability and kinetic of a liquid electrolyte in PVDF-HFP copolymer containing or not SiO₂[J]. J. Power Sources, 2002, 107:125~132.
- [10] Capuano F, Croce F, Scrosati B. Composite polymer electrolytes[J]. J. Electrochem. Soc., 1991, 138(1): 918.
- [11] Appetecchi GB, Dautzenberg G, Scrosati B. A new class of advanced polymer electrolyte and their relevance in plasticlike, rechargeable lithium batteries[J]. J. Electrochem. Soc., 1996, 143(1):6~12.
- [12] Christie L, Christie A M, Vincent C A. Selection of new Kynar-based electrolytes for lithium-ion batteries[J]. J. Power Sources, 1998, 74:77~86.
- [13] Matsumoto M, Rut J S, Wishi S. Polymer electrolytes with multiple conductive hannels prepared from NBR/ SBR latex films impregnated with lithium salt and plasticizer[J]. J. Electrochem. Soc. 1995, 142: 3 052~3 057.