

# PVDF-HFP 接枝 PEG 聚合物电解质的制备和性能研究

任 众, 孙克宁, 刘宇艳

(哈尔滨工业大学应用化学系, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘要:**以聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)接枝聚乙二醇(PEG)为基质,用萃取法制备了均相结构的微孔型聚合物电解质。对此共聚物电解质和纯 PVDF-HFP 电解质进行比较表征,并以接枝共聚物电解质组装扣式电池进行了性能检测。结果表明,PVDF-HFP 接枝 PEG 后可提高吸液率、保液能力和电导率。20℃时 PVDF-HFP 和 PVDF-HFP-g-PEG 的电导率分别为  $2.60 \times 10^{-3}$  S/cm 和  $3.28 \times 10^{-3}$  S/cm。0.2 C 充放电时,电池首次放电比容量为 119.3 mAh/g。50 次充放电循环过程中,充放电效率为 99%,初始放电比容量为 120.7 mAh/g,终止放电容量为 115.9 mAh/g。0.5、1、2 C 的放电比容量分别为 0.2 C 放电容量的 96.2%、94.5% 和 81.3%。

**关键词:**聚合物电解质;接枝共聚物;聚偏二氟乙烯-六氟丙烯;聚乙二醇

中图分类号:TM912.9

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)09-0046-04

## Preparation and properties of the polymer electrolyte of PVDF-HFP grafted with PEG

REN Zhong, SUN Ke-ning, LIU Yu-yan

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** A homogeneous microporous polymer electrolyte of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) grafted with polyethylene glycol(PEG) is prepared by extraction. The prepared polymer electrolyte is characterized, and button cells with the grafting copolymer electrolyte are assembled and tested. The results show that PVDF-HFP grafted with PEG has higher liquid absorption, liquid electrolyte retention and conductivity in contrast with the pure PVDF-HFP. The conductivity (at 20℃) of PVDF-HFP and PVDF-HFP-g-PEG is  $2.60 \times 10^{-3}$  S/cm and  $3.28 \times 10^{-3}$  S/cm, respectively. The initial discharge capacity of the cell is 119.3 mAh/g at 0.2 C. During the 50 cycles the charge-discharge efficiency is about 99% with the initial discharge capacity of 120.7 mAh/g and the terminal discharge capacity of 115.9 mAh/g. While the discharge capacity at 0.5 C, 1 C and 2 C is 96.2%, 94.5% and 81.3%, respectively, of the discharge capacity at 0.2 C.

**Key words:** polymer electrolyte; grafting copolymer; PVDF-HFP; PEG

聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)微孔型电解质应用于锂电池中,具有介电常数高、机械性能好、电化学性能稳定等优点,但也有结晶度高、电解液亲和性低、与电极界面稳定性差等缺点<sup>[1-2]</sup>。而聚乙二醇(PEG)基聚合物电解液亲和性良好、与电极界面相容性高,但其机械强度和热稳定性较差,不能单独充当锂电池隔膜<sup>[3]</sup>,与 PEG 结合是 PVDF-HFP 基微孔型电解质常用的改性方法。以往多采用将 PVDF-HFP 和 PEG 基聚合物共混或 PVDF-HFP 与交联聚乙二醇形成半互穿网络的方法<sup>[4-5]</sup>,由于 PVDF-HFP 和 PEG 基聚合物相容性差,此法聚合物基体呈现微相分离结构,长期使用有可能造成相分离;另有一法则是先制备 PVDF-HFP 微孔膜,然后在膜表面接枝 PEG<sup>[6]</sup>,此法接枝密度和接枝位置难

以控制,容易阻塞膜微孔,造成电解液传导困难。针对上述各方法的缺陷,笔者合成了 PVDF-HFP 接枝 PEG 的接枝共聚物,用萃取法制备共聚物的微孔膜,此聚合物膜是均相结构膜,将此接枝共聚物电解质和纯 PVDF-HFP 电解质进行性能比较,并以其组装扣式电池测试充放电行为。

## 1 实验部分

### 1.1 PVDF-HFP 接枝 PEG 聚合物的制备

通过化学方法在 PVDF-HFP 接枝胺基,然后以胺基上的活泼氢引发单环氧端基的 PEG1000,得到 PVDF-HFP 接枝 PEG 共聚物。

制备单环氧端基聚乙二醇参照文献[7],将 0.3 mol NaOH、0.3 mol 表氯醇、0.02 mol 水加入烧

收稿日期:2009-05-22

作者简介:任众(1974-),男,博士生;孙克宁(1964-),男,教授,博士生导师,主要从事化学电源的研究,通讯联系人,0451-86412153,keningsun@yahoo.com.cn。

瓶,水浴至 40℃,搅拌下逐滴加入 0.1 mol 聚乙二醇单甲醚(MPEG1000,Fluka),反应 1 h。将反应混合液过滤,滤液中加入阳离子交换树脂,放置 24 h,过滤。滤液中加入无水硫酸镁,放置 24 h,过滤,滤液减压蒸馏除去残留表氯醇,剩余液体即为单环氧端基聚乙二醇(EMPEG)。

PVDF-HFP 接枝 PEG 的制备参照文献[8],在 PVDF-HFP 接枝胺基,然后引发单环氧端基聚乙二醇,得到 PVDF-HFP 接枝 PEG 共聚物:PVDF-HFP(LBG-1,Elf Atochem)浸泡于 2.5 mol/L 的 NaOH 水溶液中,加热至 60℃,保持 30 min,将反应后混合物过滤,滤出物用去离子水反复清洗、过滤,真空干燥 24 h,得到含有双键的 PVDF-HFP。上述产物浸泡在 8 mol/L Br<sub>2</sub> 的四氯化碳溶液中,用氩气排空气 5 min,密封,避光搅拌反应 12 h,移除溴液,用四氯化碳和二氯甲烷清洗粉末各 3 次,真空干燥 24 h,得到接枝溴的 PVDF-HFP。产物装入烧瓶,向烧瓶中通入氨气 5 min,密封使烧瓶内保持正压,室温下避光放置 3 d。用甲醇和二氯甲烷清洗粉末各 3 次,真空干燥 24 h,得到接枝胺基的 PVDF-HFP(PVDF-HFP-g-NH<sub>2</sub>)。将 4 g PVDF-HFP-g-NH<sub>2</sub>、24 g EMPEG 溶于二甲基亚砜,搅拌下加热至 60℃,反应 3 h。向反应液中注入大量去离子水,有淡黄色颗粒析出。过滤,用纯水反复洗涤,真空干燥 24 h,得到 PVDF-HFP 接枝 PEG 共聚物(PVDF-HFP-g-PEG)。

### 1.2 PVDF-HFP 接枝 PEG 电解质的制备

用萃取法制备 PVDF-HFP-g-PEG 微孔膜。将 PVDF-HFP-g-PEG 粉末溶于丙酮和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)混合溶剂中(DBP/丙酮质量比 1:6),静置脱去气泡,涂布于玻璃板上,室温下丙酮挥发后形成聚合物膜,将此膜放入去离子水中,浸泡 8 h 脱除邻苯二甲酸二丁酯,湿膜 50℃ 真空干燥 24 h,得到微孔聚合物干膜。

将微孔膜冲切成直径 8 mm 圆片,移入氩气手套箱中(MB 150B-G-11,水分低于  $1 \times 10^{-6}$ ),在电解液中浸泡 24 h(1 mol/L LiPF<sub>6</sub>,溶剂为 EC/DMC 质量比 1:1),用滤纸吸除膜表面多余电解液待用。同时做纯 PVDF-HFP 电解质,测试比较性能。

### 1.3 表征和测试

QUANTA-200 扫描电子显微镜(SEM,美国 FEI)观察聚合物膜的微观结构;聚合物膜的吸液率  $P = (W - W_0) / W_0 \times 100\%$ ,其中  $W$  和  $W_0$  分别为吸液后膜的质量和干膜的质量;SDTA851e 热失重仪(TG,瑞士 METTLER)测试聚合物电解质的热稳定性;电导

率使用 PARSTAT 2273 电化学工作站测试。

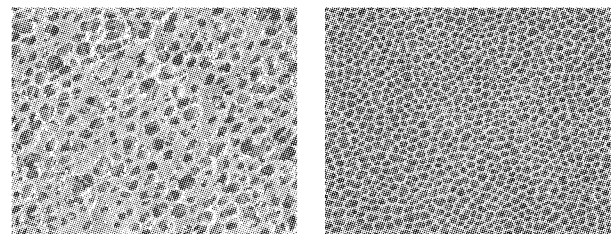
### 1.4 电池组装及测试

在手套箱中用 LiCoO<sub>2</sub> 正极片、中间相碳微球(CMS)负极片、PVDF-HFP-g-PEG 电解质组装扣式电池。组装完后将电池从手套箱中移出,迅速用封口机密封,静置 12 h 后用 BTS-20V/5A 型电池测试系统进行测试。电池测试的充放电模式为恒流充电-恒压充电-恒流放电。在循环性能和倍率性能测试之前,先以 0.2 C 的恒电流对测试电池预循环 5 次。循环性能测试以 0.2 C 充放电。倍率放电测试是以 0.2 C 充电,再分别以 0.2、0.5、1.0、2.0 C 的不同放电电流放电,测试截止电压为 2.8~4.3 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物膜的形貌

图 1 为 PVDF-HFP 和 PVDF-HFP-g-PEG 干膜的表面形貌 SEM 图,PVDF-HFP-g-PEG 膜有更多、更细的微孔。这是因为 PEG 侧链与成孔剂 DBP 亲和性良好,DBP 在 PVDF-HFP-g-PEG 中得以更好的分散,脱除后形成更稠密的微孔,结果是 PVDF-HFP 和 PVDF-HFP-g-PEG 的电解液吸液率分别为 280% 和 362%。可以推测,PEG 侧链应该分布在微孔壁等位置,这也有利于聚合物膜对电解液的保持,以往文献报道过类似现象<sup>[9]</sup>。文献中采用 PVDF-HFP 和 PEO 共混的方法,适量的混合比例使 PEO 聚集于微孔周围,但电镜下呈现出微相分离结构,宏观上表现为不透明的膜。笔者制备的接枝共聚物膜为浅黄色半透明膜,呈均相结构,避免了聚合物基体可能出现的相分离缺陷。



(a) PVDF-HFP

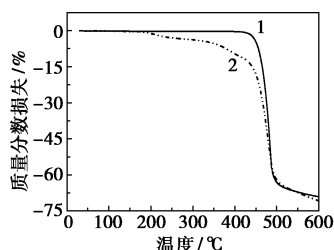
(b) PVDF-HFP-g-PEG

图 1 聚合物膜的 SEM 谱图

### 2.2 聚合物膜的热性能

热失重分析仪测试 PVDF-HFP 和 PVDF-HFP-g-PEG 干膜的热稳定性,结果如图 2 所示。由于 PEG 热稳定性较差,PVDF-HFP 接枝 PEG 后,其热稳定性略有下降。对于纯 PVDF-HFP,300℃ 时质量分数损失只有 0.25%,材料几乎没有热分解,PVDF-

HFP-g-PEG 在 300℃ 时质量分数损失为 3.76%，但基本保持了良好的热性能，足以满足锂离子电池的使用。

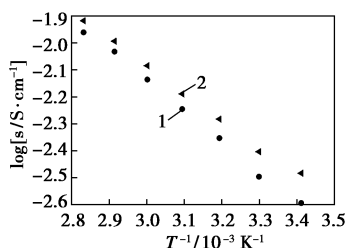


1—PVDF-HFP; 2—PVDF-HFP-g-PEG

图 2 PVDF-HFP 和 PVDF-HFP-g-PEG 聚合物膜的 TGA 谱图

### 2.3 聚合物电解质的电导率

将聚合物电解质夹在不锈钢电极之间组成阻塞式电池，测试电池阻抗谱得到聚合物电解质电导率，扫描频率范围 100 MHz ~ 100 kHz，交流振幅 10 mV。测试电导率与温度的关系，结果如图 3 所示。两电解质的电导率都随温度的增长呈上升的趋势，都近似为一条直线，符合 Arrhenius 方程。这说明微孔中吸附的电解液在传导中起主要作用。20℃ 时 PVDF-HFP 和 PVDF-HFP-g-PEG 的电导率分别为  $2.60 \times 10^{-3}$  S/cm 和  $3.28 \times 10^{-3}$  S/cm，这与吸液率一致，即吸附电解液越多，电导率越高。PVDF-HFP 接枝 PEG 可在保持 PVDF-HFP 膜优良热性能的前提下，提高电解质的电导率。



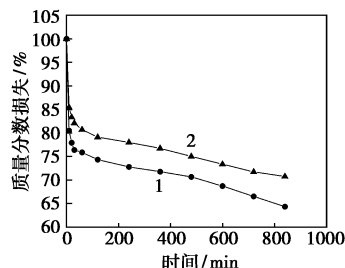
1—PVDF-HFP; 2—PVDF-HFP-g-PEG

图 3 PVDF-HFP 和 PVDF-HFP-g-PEG 电解质的电导率-温度谱图

### 2.4 聚合物电解质的保液性

聚合物电解质的保液性体现了电解质的抗漏液能力。将聚合物膜在电解液中浸泡 8 h 获得饱和吸液量，取出后分别在不同时间称量质量，整个过程在手套箱中进行。图 4 显示了 PVDF-HFP 和 PVDF-HFP-g-PEG 电解质所含电解液质量随时间变化的情况。可见 PVDF-HFP-g-PEG 具有更高的电解液保持性，放置 14 h 后，PVDF-HFP 和 PVDF-HFP-g-

PEG 的质量分数损失分别为 35.6%、29.2%，这表明 PVDF-HFP 接枝 PEG 侧链可以提高聚合物膜对电解液的保持能力。



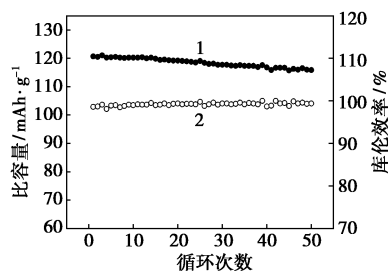
1—PVDF-HFP; 2—PVDF-HFP-g-PEG

图 4 PVDF-HFP 和 PVDF-HFP-g-PEG 电解质的质量-时间谱图

### 2.5 电池性能

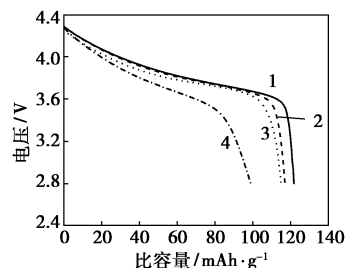
组装的扣式电池的前 5 次充放电曲线(图略)显示电池的首次充放电效率为 85.4%，放电比容量为 119.3 mAh/g，其后电池的充放电库仑效率都大于 98%，放电容量都在 120 mAh/g 左右，放电曲线平缓，中值电压大于 3.8 V，平台容量大于 90%。充放电曲线从充电结束转到放电过程的电压降很小，说明所制电池的内阻较小。

扣式电池的充放电循环性能和放电曲线如图 5 所示。初始容量为 120.7 mAh/g，随着循环次数增多，放电容量下降趋势较为平缓，每次循环的库伦



1—比容量; 2—库伦效率

(a) 循环性能



1—0.2 C; 2—0.5 C; 3—1.0 C; 4—2.0 C

(b) 倍率放电性能

图 5 PVDF-HFP-g-PEG 电解质组装的扣式电池的循环性能和倍率放电性能

效率基本都在 99% 左右,50 次循环后放电容量为 115.9 mAh/g,循环性能较好。这是由于 PVDF-HFP-g-PEG 电解质具有较高的电导率,同时保液性良好,能够有效抑制“贫液”现象的出现。当放电电流为 0.2 C 和 0.5 C 时,电池放电平台平缓,放电比容量分别为 121.7、117.1 mAh/g。当放电电流为 1.0 C 和 2.0 C 时,放电比容量分别为 115、99 mAh/g。将 0.2 C 放电比容量定为 100%,则 0.5、1.0、2.0 C 时的放电比容量分别为 96.2%、94.5%、81.3%。

### 3 结语

以萃取法制备了 PVDF-HFP 接枝 PEG 的微孔型聚合物电解质,此聚合物膜为均相结构,避免了聚合物基体可能出现相分离的缺陷。PVDF-HFP 接枝 PEG 后有助于形成更稠密的微孔,提高对电解液的吸液率和保液能力,提高电导率。20℃ 时 PVDF-HFP-g-PEG 电解质的电导率为  $3.28 \times 10^{-3}$  S/cm,且基本保持了纯 PVDF-HFP 良好的热稳定性。以钴酸锂、PVDF-HFP-g-PEG 电解质、中间相碳微球组装的扣式电池显示了良好的循环性能和大电流放电性能。

### 参考文献

[1] Abraham K M, Jiang Z, Carroll B. Highly conductive polymer electrolytes

supported by microporous membrane[J]. Chem Mater, 1997, 9: 1978 - 1988.

[2] Choe H S, Giaccari J, Alamgir M, et al. Preparation and characterization of poly(vinylsulfone)-and poly(vinylidene fluoride)-based electrolytes [J]. Electrochimica Acta, 1995, 40: 2289 - 2294.

[3] Syuichi I, Ochiai S, Takuchi K I. Solid polymer electrolytes for lithium cells[J]. J Power Sources, 1997, 68: 37 - 42.

[4] Xi Jingyu, Qiu Xiping, Li Jian, et al. PVDF-PEO blends based microporous polymer electrolyte: Effect of PEO on pore configurations and ionic conductivity[J]. Journal of Power Sources, 2006, 157: 501 - 506.

[5] Cheng C L, Wan C C, Wang Y Y. Microporous PVdF-HFP based gel polymer electrolytes reinforced by PEGDMA network[J]. Electrochemistry Communications, 2004, 6: 531 - 535.

[6] Jarvis C R, Macklin W J, Macklin A J, et al. Use of grafted PVDF-based polymers in lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 2001, 97/98: 664 - 666.

[7] Gu Xue-Ping, Ikeda I, Okahara M. Synthesis of glycol diglycidyl ethers using phase transfer catalysis[J]. Synthesis, 1985, 6: 649 - 651.

[8] Brennan J V, McCarthy T J. Surface-selective introduction of specific functionality onto poly(vinylidene fluoride)[J]. Polym Prepr, 1988, 196: 119 - 121.

[9] Sannier L, Bouchet R, Santinacci L, et al. Lithium metal batteries operating at room temperature based on different PEO-PVDF separator configurations[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(6): 873 - 879. ■

### 艾默生签订为芝加哥市区污水处理区继续开展综合自动化项目的合同

艾默生过程管理公司日前宣布,其已获得一份在芝加哥市区污水处理区(MWRDGC)操作设施上更新自动化和控制系统的合同,该合同为这个规划4期项目的二期和三期。

艾默生将在MWRDGC的Stickney污水处理厂(WRP)、Mainstream泵站以及组成排水系统的相关远程泵站和水库安装Ovation®专家控制技术以监控其固定的生产过程。合同中包含的内容有硬件、软件、编程、工厂测试、培训、现场启动和测试以及扩展的维护和服务。

具体而言,即艾默生将为Stickney WRP和Mainstream泵站部署多个Ovation网络。Stickney WRP是世界上最大的二级废水处理厂,每天能处理14.4亿加仑(1加仑=4.55 L)的水。该工厂为方圆260平方英里(1平方英里=2.59 km<sup>2</sup>)的芝加哥市区及43个郊区社区内的240万居民服务。世界上最大的地下污

水泵站 Mainstream 泵站能将污水从位于地下约 91.44 m 的深层隧道系统提升到 Stickney WRP。

Ovation 解决方案将采集和集成有关周围泵站以及暴雨滞洪水库的信息。这将为身处中央控制室的 WRP 操作员们提供来自这些远程设施的流量和其他变量的关键信息。Ovation 系统将监控共计约 24 000 个 I/O 点。

综合项目的一期曾要求艾默生的 Ovation 解决方案对 Stickney WRP(包括 Southwest 泵站)的一系列过程进行监控。于 2006 年 8 月启动的一期工程有望在 2009 年秋季完成。针对二期和三期的最新合同则计划于 2011 年 5 月完成。

在此项目之前,艾默生和 MWRDGC 也曾成功合作过系列一其他项目,包括采用 MWRDGC 排水控制室远程监控的洛克港市水闸和水轮机控制,以及用于 Hanover、Kirie 和 Egan WRP 的控制系统。(马)