

干/湿相转化法制备复合型聚合物 电解质的研究

白莹^{1,2} 吴锋^{1,2}

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081; 2. 国家高技术绿色材料发展中心, 北京 100081)

摘要:采用干/湿相转化法制备了用于锂离子电池的复合型聚合物隔膜。通过扫描电镜和吸液实验研究了添加不同无机纳米粉料对由该法制得的聚合物隔膜孔径及结构的影响。用 8 种隔膜组装了电池, 测试了其电化学性质。结果证实无机纳米材料的加入导致了隔膜形成后在孔径大小、孔径分布和孔隙率等结构参数上的差异, 添加无机纳米材料的隔膜具有适宜的孔结构和较好的充放电性能, 具有实际应用价值。

关键词:干/湿相转化法; 复合型聚合物隔膜; 锂离子电池; 无机纳米材料

中图分类号: TQ325.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)05-0028-04

Composite polymer electrolyte prepared by a dry/wet phase-inversion process

BAI Ying^{1,2}, WU Feng^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. National Development Center for High Technology Green Materials, Beijing 100081, China)

Abstract: Composite polymer membranes for lithium-ion batteries were prepared by the dry/wet phase-inversion method. The effects of the different additives on the pore sizes and structures of the polymer membranes were analyzed by SEM and the uptake test. The electrochemical characteristics of the batteries assembled with membranes prepared in different conditions were tested. It is confirmed that the porous structure parameters such as the pore size, the pore distribution and the porosity are affected by the additions of the inorganic nano-fillers. The membranes filled with nano-materials show good pore structures that result in better recharge-discharge performances.

Key words: dry/wet phase-inversion method; composite polymer membranes; lithium-ion battery; inorganic nano-materials

由于聚合物电解质采用固态结构, 改善了液态电解质存在的不安全性、漏液等问题, 并且可使电池设计更加灵活(最薄的聚合物锂离子电池可以做到 1.5 mm 厚), 因而成为近年来锂离子电池研究中的热点之一^[1]。通常制备锂离子电池聚合物隔膜有两种方法^[2]: 一是把聚合物本体、锂盐、增塑剂溶于低黏度的溶剂中, 最后溶剂从膜中抽提出去; 二是相转化法, 先将聚合物溶于溶剂中(也可加入非溶剂、添加剂), 形成凝胶, 然后采用蒸发或与凝固浴交换等方法将溶剂除去。由于聚偏氟乙烯(PVDF)具有良好

的化学、热稳定性, 因此无论采用上述哪种方法制备隔膜, 都越来越多地采用 PVDF 作为本体聚合物^[3]。

采用相转化法制备的 PVDF 隔膜存在大的空穴结构, 导致其机械强度和循环寿命显著降低。而在原有体系中加入无机纳米粉料, 不但可以提高离子电导率, 扩展热和机械稳定性的范围, 而且还可改善电化学稳定性以及电解质和锂(或锂插入)电极的相容性^[4-6]。在电池寿命方面, 无机添料可抑制大空穴的生成^[7-8], 从而避免短路, 提高电池循环性能及使用安全性。笔者采用相转化法中的干/湿相转化

收稿日期: 2003-02-28

基金项目: 国家科技部基础研究重大项目前期研究专项项目(2001CCA05000)和国家自然科学基金项目(90206043)

作者简介: 白莹(1975-), 女, 博士生; 吴锋(1951-), 男, 教授, 博导, 主要研究方向为应用化学及功能材料, 通讯联系人, wufeng863@sina.com。

法,通过添加适当的无机纳米材料,使聚合物隔膜的孔结构和电化学性能得以改善。

1 实验部分

1.1 实验材料

丙酮,分析纯;PVDF(型号 Kynar2801),无机纳米粉料(纯度>98%),美国 Elf Autochem 公司。

1.2 复合聚合物隔膜的制备

将一定比例的丙酮、PVDF 和无机纳米粉料(粉料占 PVDF 质量的 10%)加热搅拌呈一均匀透明黏稠液,再加入适量非溶剂去离子水,继续搅拌。静置脱去气泡后涂膜。在一定的温度和湿度下放置,直至溶剂部分挥发,把膜连同基质浸入 20℃ 的蒸馏水中 4 h,除去剩余溶剂。在空气中放置进行初步干燥,在 80℃ 下真空干燥 8 h 得到隔膜。

1.3 隔膜的形态结构特征

用 JSM-35C 型扫描电镜(日本电子公司)进行隔膜形貌分析,隔膜样品在液氮中折断来观察其横截面,所有样品在观测前均经过喷金预处理。孔隙率的测定采用正丁醇为吸液溶剂,具体操作步骤参见文献 [9]。

1.4 电化学性能测试

对隔膜电化学性质的测试采用 Sweagelok 型两电极电池。原理电池的组装在 MBRAUB 氩气手套箱内完成。以天然石墨为工作电极,金属锂作为对电极,隔膜为所制备的聚合物隔膜,电解液为 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}-\text{DEC}$ (体积比 1:1)。电池在蓝电电池测试系统上进行电化学测试。充电截止电压为 2.0 V,放电截止电压为 0.005 V。

2 结果与讨论

2.1 隔膜形态结构和机理分析

对上述方法制备的隔膜进行了扫描电镜分析和吸液实验。

图 1 是 3 种聚合物隔膜横断面的扫描电镜照

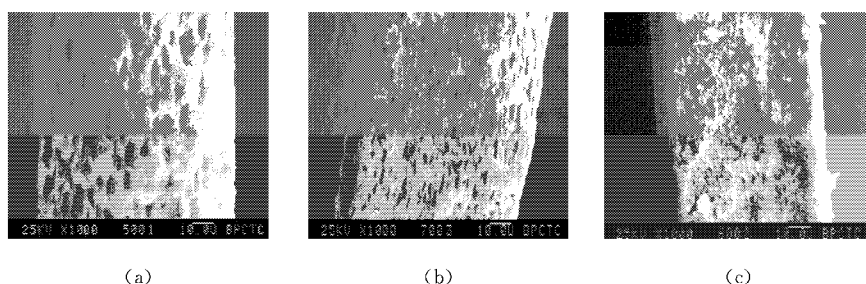


图 1 聚合物隔膜横断面的扫描电镜照片

片。由电镜照片(a)~(c)可以看到,添加无机纳米材料后隔膜结构变得致密,(a)为未添加无机纳米材料的空白隔膜,横断面的孔排列有序,呈狭长状;(b)为添加纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的隔膜,横断面表面形态和孔排列同(a)相似,但结构较致密;而(c)为添加了由 KH570 硅烷类偶联剂修饰的纳米 SiO_2 (以下简称经过修饰的纳米 SiO_2) 的隔膜,横断面上的孔呈蜂窝状,结构最致密。

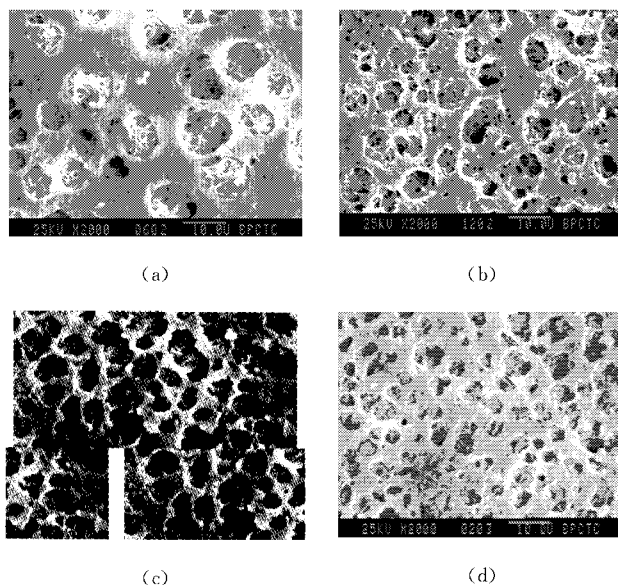


图 2 添加无机纳米材料所制得的隔膜正面扫描电镜照片

表 1 无机纳米粉料和相应所制备隔膜的结构参数

隔膜样品编号	添加的无机纳米粉料	无机材料粒径/nm	相应制得的隔膜平均孔径/ μm	相应制得的隔膜孔隙率/%
空白	无	—	10	64
A	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	150	9	61
B	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	60	7	64
C	金红石相 TiO_2	40 ± 10	6	52
D	SiO_2	10 ± 5	4	53

图 2 是添加不同种无机纳米材料所制备的隔膜正面扫描电镜照片,其中(a)中样品 A 添加纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b)中样品 B 添加纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (c)中样品 C 添加金红石相纳米 TiO_2 , (d)中样品 D 添加纳米 SiO_2 。孔径大小和形貌随无机材料粒径的大小不同而变化,见表 1。

可看出隔膜孔径大小顺序为 $A > B > C > D$, 而相应添加的无机材料粒径变化顺序为: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$ 。这是由于加入的无机纳米材料和聚合物发生作用, 有利于三维聚合物网络的形成, 导致膜致密性结构的提高。在相转化法中, 通常在溶剂蒸发或者加入非溶剂时发生相转化过程。膜的微孔结构取决于聚合物/溶剂/非溶剂体系的相行为和它们的相互扩散速度。无机纳米材料的加入, 影响了溶剂的溶解度参数和化学位, 也影响了凝胶过程中水和溶剂的交换扩散速度, 改变了聚合物/溶剂/非溶剂体系相转化过程中的动力学行为^[10]。而在相图中的表现为: 在原来三体系相图中引入第四组分, 势必改变原来相图中双节点的位置, 使其向低非溶剂含量的方向移动^[11]。但由于添加物的种类和粒子的尺寸不同, 则引起的相图变化也不同。纳米 SiO_2 可能对铸膜液有较强的致凝胶作用, 在较低的非溶剂浓度下最先发生凝胶作用, 凝胶时间最长, 膜结晶度最高, 膜的外观表现的越致密。纳米 TiO_2 致凝胶作用比纳米 SiO_2 的稍差, 膜的外观比其疏松。而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的致凝胶作用可能最弱, 所以和其他复合隔膜比, 结构最疏松。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的致凝胶作用和膜表面疏松程度介于 TiO_2 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之间。

图 3 中的隔膜均添加了经过修饰后的无机纳米材料, 其中 (a) 中样品 A1 添加经过修饰的纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) 中样品 C1 添加经过修饰的金红石相纳米 TiO_2 , (c) 中样品 D1 添加经过修饰的纳米 SiO_2 。孔径大小和形貌随无机材料粒径的大小不同而变化见表 2。虽然修饰后的无机纳米材料分子末端基团有所改变, 但由于它们颗粒尺寸和形貌未发生大的改变, 所以制备出来的隔膜表面形貌与它们未被修饰时所制备的隔膜基本没有变化。

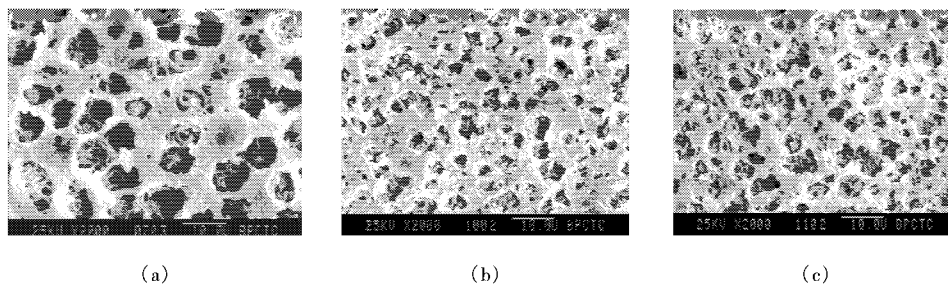


图 3 添加经过修饰的无机纳米材料所制得的隔膜正面扫描电镜照片

用干/湿相转化法制备的隔膜孔径适中, 分布均匀, 呈三维网络结构。但添加无机纳米材料的隔膜和空白隔膜相比, 电镜照片上呈现的结构致密, 孔径减小, 并且孔径随着无机纳米颗粒的减小而减小。

通过孔隙率的测定结果(见表 1)也证实了这点: 结构越致密, 孔径越小, 吸液率越低, 孔隙率越少。

表 2 经过修饰的无机纳米粉料和相应所制备隔膜的结构参数

隔膜样品编号	添加的无机纳米粉料	无机材料粒径/ nm	隔膜平均孔径/ μm	隔膜孔隙率/%
空白	无	—	10	64
A1	经 KH560 硅烷类偶联剂修饰的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	150	8	61
C1	经钛酸酯修饰的金红石相 TiO_2	40 ± 10	5	54
D1	经 KH570 硅烷类偶联剂修饰的 SiO_2	10 ± 5	5	58

2.2 电化学测试结果与分析

采用 8 种不同隔膜组装的原理电池第一周充放电容量和效率见表 3。

表 3 用 8 种不同隔膜组装的原理电池的第一周电化学测试结果

隔膜样品编号	放电容量/ $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	充电容量/ $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	充放电效率/ %
空白	320	276	86.3
A	321	280	87.2
A1	346	306	88.4
B	338	294	86.9
C	333	297	89.2
C1	341	294	86.2
D	349	291	83.4
D1	322	286	88.8

空白膜样品未添加无机纳米材料, 充电容量最低, 第一周效率为 86.3%。添加纳米 TiO_2 的样品 C 第一周充放电效率最高, 不可逆容量损失最少, 这可能是因为添加纳米 TiO_2 后在一定程度上减缓了锂电极表面钝化层的生长速度。总体来说, 添加无机纳米材料的隔膜结构致密, 机械强度高, 循环寿命比空白样品有所提高。

3 结论

通过在锂离子电池复合型聚合物隔膜体系中加入不同种类和形貌的无机纳米粉料, 可以控制隔膜

的孔径和结构。随着无机纳米颗粒尺寸的减小,隔膜孔径也逐渐减小,孔结构更为致密,隔膜的机械强度和电化学性能因此而得到一定程度的改善,添加纳米 TiO₂ 的复合隔膜组装的原理电池第一周充放电效率最高,达 89.2%。通过无机纳米材料的引入,可以获得不同孔径的隔膜,从而制备出具有较好电化学性能的胶态聚合物电解质隔膜。

参考文献

- [1] Croce F, Appetecchi G B, Persi L, *et al.* [J]. *Nature*, 1998, 394(30): 456 - 458.
- [2] Manuel S A, Saito Yuria. [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148(3 - 4): 475 - 481.
- [3] Magistris A, Mustarelli P, Parazzoli F, *et al.* [J]. *Electrochim Acta*, 2001, (97 - 98): 657 - 660.

- [4] Kumar B, Scanlon I. G, Spry R J. [J]. *J Power Sources*, 2001, 96(2): 337 - 342.
- [5] Borkowska R, Reda A, Zaleska A, *et al.* [J]. *Electrochim Acta*, 2001, 46(10 - 11): 1737 - 1746.
- [6] Du Pasquier A, Warren P C, Culver D, *et al.* [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135(1 - 4): 249 - 257.
- [7] Wara N M, Francis L F, Velamakanni B V. [J]. *J Membr Sci*, 1995, 104(1 - 2): 43 - 49.
- [8] Genné I, Kuypers S, Leysen R. [J]. *J Membr Sci*, 1996, 113(2): 343 - 350.
- [9] Shi Qiao, Yu Mingxin, Zhou Xiao, *et al.* [J]. *J Power Sources*, 2002, 103(2): 286 - 292.
- [10] Hunter R J. *Foundations of Colloid Science (Vol 1)* [M]. Oxford: Clarendon Press, 1987.
- [11] Aerts P, van Hoof E, Leysen R, *et al.* [J]. *J Membr Sci*, 2000, 176(1): 63 - 73. ■

(上接第 27 页)

中,采用常规的电镀过程在金属表面形成了 TiO₂-Ni 复合电镀层,SEM 观察发现,复合电镀层外观比一般的镀镍层均匀、细致, TiO₂ 纳米颗粒均匀分散在 Ni 颗粒中间,镀液中 TiO₂ 的质量浓度为 12 ~ 20 g/L 时,镀层中 TiO₂ 质量分数为 1.5% ~ 2.0%。

参考文献

- [1] 朱军雄,胡进,左正忠,等.[J]. *表面技术*, 2002, 31(2): 32 - 35.
- [2] 黄新民,吴玉程,郑玉春,等.[J]. *电镀与精饰*, 1999, 21(5): 12 - 15.
- [3] Chen W X, Tu J P, Wang L Y, *et al.* [J]. *Carbon*, 2003, 41(2): 215 -

- 222.
- [4] Wang X Y, Zhou Y, Zhu Y R, *et al.* [J]. *Mater Sci Eng: B*, 2000, 77(1): 135 - 137.
- [5] 彭峰,任艳群.[J]. *现代化工*, 2002, 22(10): 6 - 9.
- [6] 李晓平,徐宝琨,刘国范,等.[J]. *功能材料*, 1999, 30(4): 242 - 246.
- [7] Vorontson A V, Savinov E V, Davydov I. S, *et al.* [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2001, 32(1 - 2): 11 - 24.
- [8] 潘晓燕,马学鸣.[J]. *自然杂志*, 2001, 23(1): 29 - 32.
- [9] Yin H B, Wada Y, Kitamura T, *et al.* [J]. *J Mater Chem*, 2001, 11(6): 1694 - 1703.
- [10] 熊忠华,魏锡文,黄锋.[J]. *材料开发与应用*, 2002, 17(1): 11 - 13.
- [11] 丁延伟,范崇政.[J]. *现代化工*, 2001, 21(7): 18 - 22. ■

第二届全国传递过程学术研讨会征稿通知

中国化学工程学会传递过程专业组定于 2003 年 8 月末或 9 月初在大连召开第二届全国传递过程学术研讨会,本次会议由大连理工大学化工学院和天津大学精馏技术国家工程研究中心承办,《现代化工》编辑部协办。

应征论文在内容上应符合本次会议的主题,且未在国内正式刊物或其他全国会议上发表过,论文符合国家和单位的保密规定,文责自负。使用 Word 文档格式,全文(含图表)一般控制在 6 页,具体格式见二轮通知。首先请于 5 月 25 日前将不少于 300 字的论文摘要邮寄或用 E-mail 发至会议组,并注明具体联系方式(含 E-mail 地址)。会议征文范围包括:计算流体力学与过程分子模拟,多相流传递,微传递过程,传递过程综合与优化,强化传热与新型换热器,传质分离过程与技术,生态、资源和环境工程的传递问题,生物传递过程材料加工过程的传递问题,外场作用下的过程传递特性的强化,传递过程的非线性、非平衡和多尺度耦合问题,传递过程教学问题的探讨以及高新技术领域的传递问题等。《现代化工》编辑部将从会议论文中择优选择部分文章正式发表。

请注意会议的重要时间:2003 年 5 月 25 日为论文摘要截稿期;5 月 30 日为第二轮通知期;7 月 20 日为论文全文截稿期;8 月末或 9 月初为会期。

联系方式:辽宁省大连市中山路 158 号大连理工大学化工学院(116012)贺高红教授,13898498519, hgaohong@dlut.edu.cn, hegaohong@netease.com