

一种新型聚合物电解质的研制*

王占良 唐致远**

(天津大学化工学院 天津 300072)

摘 要 合成了聚(甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-甲基丙烯酸锂)(简记为 PMAML)新型聚合物电解质基质材料,把它与聚偏氟乙烯(PVDF)共混制备了凝胶化的聚合物电解质.通过核磁共振波谱确定了 PMAML 的组份含量,并用扫描电镜观察了该聚合物基质膜的表面形貌.利用交流阻抗技术测试了其电导率,室温下电导率可达 $2.5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.采用线性伏安扫描方法研究了该聚合物电解质的电化学稳定性,其电化学稳定窗口为 4.5 V.通过受限扩散实验测得电解质中离子的扩散系数为 $8.12 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.组装的聚合物电解质锂离子电池首次充放电效率为 89%,前 5 次循环容量基本稳定.

关键词 聚合物电解质, 锂离子电池, 聚(甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-甲基丙烯酸锂)

聚合物电解质作为一种新型的离子导电材料,具有良好的柔韧性、成膜性和粘弹性等独特的性能,它在化学电源、电显色和传感器等领域得到广泛应用.对锂离子电池而言,采用聚合物电解质代替液态有机电解液可解决漏液问题,提高了安全可靠.聚氧化乙烯/锂盐是研究最早且最为深入的聚合物电解质^[1,2],但这种类型的聚合物电解质(不含液态增塑剂)由于室温电导率太低而难以满足电池的要求.现在研究较多的是凝胶化的聚合物电解质.凝胶型聚合物电解质的最大特点是在聚合物基质材料中固化了大量的有机增塑剂,其室温电导率可达到 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 数量级.常用的聚合物基质材料有,聚氧化乙烯(PEO)、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物(PVDF-HFP)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚氯乙烯(PVC)等^[3-7].

聚合物共聚或共混是制备新型聚合物电解质的一种有效方法,相关的研究论文也较多.PAN 电化学稳定性好、不易燃、易于合成,很适合作为聚合物电解质的基质材料,但它与电解液的相容性较差;PMMA 与电解液具有较好的相容性,但其机械性能欠佳;而以 P(MMA-AN)为基质制得的聚合物电解质则具有较高电导率和机械强度.在以上聚合物基质中引入 MALi 有望改善聚合物电解质与电极间的界面稳定性^[8].基于以上分析,本文合成了 PMAML 基质材料,并把它与 PVDF 共混后作为聚合物电解质的基质材料,制备了一种新型聚

合物电解质.该聚合物电解质制备方法可省去 BELLCORE 工艺^[9]中的萃取步骤,制膜时铸膜液中也不用加入非溶剂,简化了工艺过程,易于实现规模化生产.另外,PMAML 可提高聚合物基质对有机增塑剂的包容能力,有助于增强聚合物电解质的界面稳定性.本文对所制聚合物电解质的电导率、电化学窗口以及电解质中离子迁移性质进行了研究,并初步考查了以此为电解质组装的锂离子电池的性能.

1 实验方法

1.1 聚合物材料合成

甲基丙烯酸锂(MALi)的制备.把氢氧化锂溶于甲醇中,并加入过量的甲基丙烯酸,使其充分反应.然后用过量丙酮将甲基丙烯酸锂沉淀出来,过滤后再用甲醇溶解,而后再用丙酮沉淀,如此反复几次,最后在 60℃ 下烘干.

PMAML 采用溶液聚合方法制得.将 MMA、AN 和 MALi 按一定比例用甲醇溶解后,加入 AIBN 引发剂,在惰性气体保护下 60℃ 反应 12 h.所用试剂使用前均经除水处理.得到的 PMAML 分子量通过粘度法测试,其粘均分子量约为 5×10^4 .

1.2 聚合物电解质膜制备

用二甲基甲酰胺(DMF)作溶剂,将 PMAML 与 PVDF 按质量比 1:10 溶解,得到均匀的浆料涂于玻璃板上,室温下自然挥发溶剂,刮刀厚度为 200 μm ,得到聚合物膜的厚度约为 50 μm .此聚合物膜

* 2002-12-16 收稿,2003-02-24 修稿;教育部博士点基金(基金号 20020056045);** 通讯联系人

厚度可根据需要进行调节,其中测量扩散系数的聚合物膜厚度在 1 mm 左右.将聚合物膜在真空烘箱中 60℃干燥 24 h 后,在充有氩气的手套箱(型号为 MBRAUN MB 150B-G-11,德国布劳恩公司产)中用电解液(1 mol/L $\text{LiBF}_4/\text{EC-DMC}$, EC 和 DMC 分别为碳酸乙烯酯和碳酸二甲基酯,其重量比为 1:1)活化 2 h,得到凝胶化的聚合物电解质(GPE),其中聚合物电解质中电解质溶液的含量约为 75%.

1.3 聚合物电解质性能测试

PMAML 的组成通过 $^1\text{H-NMR}$ 测得,仪器为 Varian 公司生产的 400 MHz 核磁共振波谱仪,溶剂为氘代 DMSO(二甲基亚砜).红外光谱测试在 AVATAR NICOLET 360 FT-IR 进行,测试样品为聚合物薄膜,波数范围 400 ~ 4000 cm^{-1} .所制聚合物基质膜的形貌用扫描电子显微镜进行观察,仪器型号为 HITACHI S-3500N,测试前聚合物膜先进行喷金处理.

采用交流阻抗法测试聚合物电解质膜的电导率,电池模型为不锈钢/GPE/不锈钢,测试电导率时频率范围为 100 kHz ~ 10 Hz,激励信号为 10 mV.利用线性伏安扫描法测量电化学稳定窗口,工作电极为不锈钢电极,对电极和参比电极均为锂电极,扫描速度为 1 mV/s.扩散系数采用受限扩散实验测量,电池模型为 $\text{Li}/\text{GPE}/\text{Li}$.电池采用恒电流充放电,电压范围为 2.75 ~ 4.2 V.交流阻抗与线性伏安扫描在电化学工作站上测量,仪器为英国 SOLARTRON 1470,频率响应仪为 1255B,充放电测试仪为 MACCOR 2300.

2 结果与讨论

2.1 PMAML 的组成分析

合成的 PMAML 各组份比例通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定,图 1 给出了其核磁共振波谱.其中 2.009 处谱线为 MMA 和 AN 及 MALi 中亚甲基的质子共振峰,1.030 ~ 1.341 是 MMA 和 MALi 中甲基的质子吸收峰,MMA 中甲氧基质子共振峰出现在 3.641 处,AN 中次甲基的氢吸收峰在 3.099,而 3.368 谱线是杂质水产生的质子共振峰.通过甲基与亚甲基峰面积可得出 AN 的比例,再由甲基与甲氧基共振峰面积又可求出 MMA 与 MALi 的比例,所合成的 PMAML 中各组份的摩尔比 MMA:AN:MALi 为 68.6:21.5:9.9.

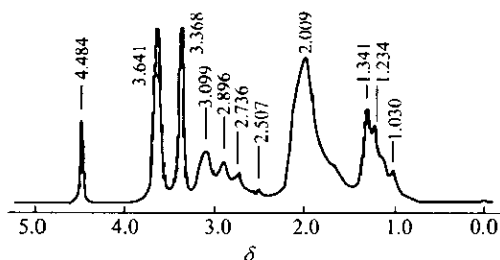


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PMAML

2.2 PMAML 的 FT-IR 测试

图 2 给出了所合成 PMAML 的 IR 图谱.主要特征吸收峰归属为 2240 cm^{-1} 是 CN 基的伸缩振动峰,1731 cm^{-1} 为酯中 C=O 的伸缩振动峰,1572 和 1418 cm^{-1} 处吸收峰分别为 COO^- 的反对称和对称伸缩振动峰.2953、1450、1389 cm^{-1} 分别是 CH_3 不对称伸缩振动、O— CH_3 变形振动和 CH_3 的剪式振动峰.由 FTIR 图分析可知在合成的 PMAML 中含有所用几种单体的特征官能团.

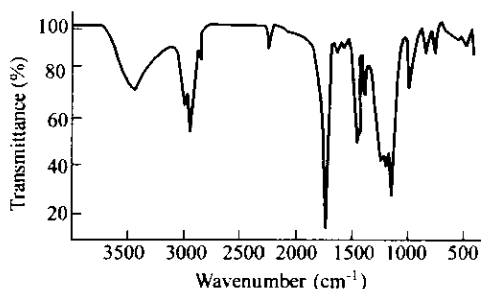


Fig. 2 FTIR spectrum of PMAML

2.3 聚合物膜的形貌

图 3 是所制聚合物膜的扫描电镜照片,可看出聚合物膜呈现微孔结构.膜表面上孔分布较为均匀,孔径约为几个微米.还可看出在孔洞的内部又有许多孔径更小的微孔,所制聚合物膜具有丰富的微孔结构.当把聚合物膜在浸渍电解液时,这种特殊的孔结构使其能够吸收大量的电解液.聚合物膜的制备过程与倒相法类似,是通过挥发溶剂制得,但没有使用非溶剂.实验中发现 PMAML 与 PVDF 的比例对膜的性能有较大的影响,一方面 PMAML 含量的提高可增加孔率,有利于提高聚合物电解质膜的电导率;另一方面高含量的 PMAML 又会使膜变脆,聚合物的机械强度下降,这又不利于电池的装配.所以 PMAML 与 PVDF 的比例应控制在一定的范围内.另外,铸膜液中溶剂的性质对聚合物膜的孔结构有很大的影响.溶剂

对聚合物基质材料的溶解能力太强或是溶剂的挥发速度过快都会导致聚合物膜孔率的降低.例如在60℃下快速挥发溶剂所制得的聚合物膜孔数量很少,且为纳米孔,聚合物膜浸渍电解质溶液后,聚合物电解质膜中电解液含量仅为30%左右.

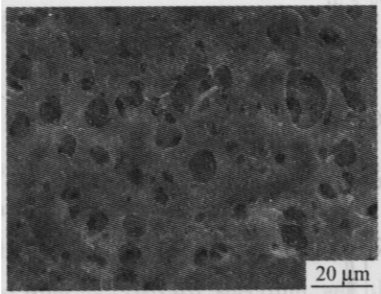


Fig. 3 SEM image of the polymer film

2.4 电导率

交流阻抗技术测试聚合物电解质的电导率通常采用阻塞型电池,即不锈钢/聚合物电解质/不锈钢测量体系.在测量频率不太高的情况下,测量体系的等效电路可简化为一个电容与一个电阻串联^[10].其阻抗可表示为:

$$Z_c = R + k\omega^n \cos(n\pi/2) - jk\omega^n \sin(n\pi/2)$$
$$0 \leq n \leq 1$$

式中 k 和 n 为常数, ω 为角频率, R 为电阻.以虚部 Z'' 对实部 Z' 做图可得一条直线,该直线在实轴上的交点为 R ,而电导率 $\sigma = L/(A \cdot R)$,其中 A 为电极面积, L 为聚合物电解质膜的厚度.

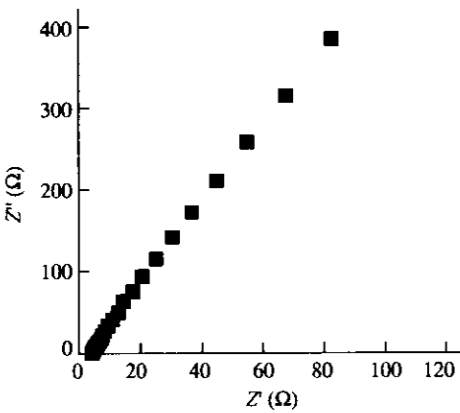


Fig. 4 Impedance response spectra of blocking cell

图4给出了阻塞型测试池的交流阻抗图谱,在测试频率范围内虚部 Z'' 对实部 Z' 做图具有较好的线性关系.从图中可得出该直线与实轴的交点值,进而得到聚合物电解质膜的电导率.室温

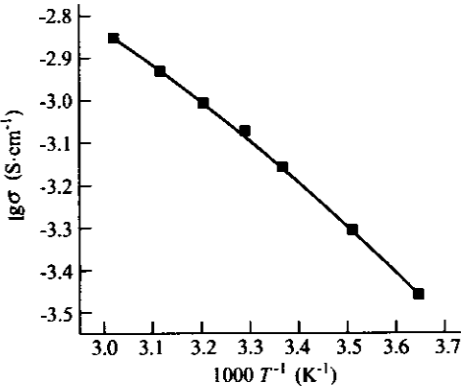


Fig. 5 Curve of $\lg\sigma$ versus T^{-1}

下,其电导率可达到 $2.5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.另外,还测试了所制聚合物电解质电导率随温度的变化情况,测量前先把电池在相应温度下恒温保持20 min以使聚合物电解质内部达到热平衡.图5给出了 $\lg\sigma$ 对 T^{-1} 的变化关系,其中方形符号为实测点,曲线是用VTF方程^[11]拟合的结果.由此可知在测试温度范围内可用VTF方程来描述该聚合物电解质电导率随温度的变化情况.

2.5 扩散系数

测量电解质中锂离子的扩散系数采用非阻塞型电池,先用一小幅恒定电流使电解质膜中形成浓度梯度,然后断开电流,测试电压随时间的变化关系.当恒电流极化的时间 t 满足以下条件时,即 t 足够使电极表面产生浓度梯度,而又不至于使扩散边界层到达聚合物电解质膜的中心.当断开电流后,锂离子的扩散可按半无限扩散处理,并由Fick第二定律求得浓度与时间的关系.在断开电流后的较长一段时间里,电池两端电压与时间满足以下关系式^[12,13]:

$$\ln \Delta\phi = \pi^2 D t / L^2 + A$$

式中 A 为常数, L 为电解质膜的厚度, $\Delta\phi$ 为电池两端电压, D 为扩散系数.以 $\ln\Delta\phi$ 对 t 做图,由斜率可求得扩散系数 D .图6给出了 $\ln\Delta\phi$ 随时间的变化关系,在最初较短时间内 $\ln\Delta\phi$ 下降较快,而后其衰减情况与时间 t 成线性关系.线性拟合后可得到斜率,由此得到该电解质体系中的扩散系数约为 $8.12 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

2.6 电化学窗口

由于锂离子电池的工作电压较高,因此要求聚合物电解质具有很好的电化学稳定性.电化学稳定窗口是评价聚合物电解质性能的一个重要指

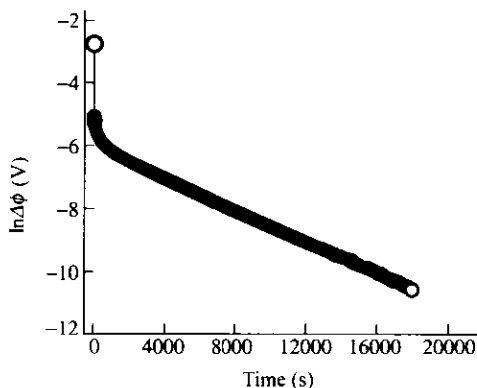
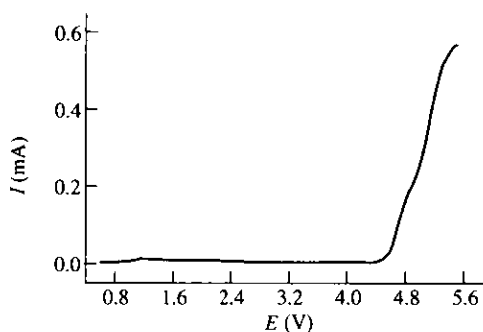
Fig. 6 Plot of $\ln\Delta\phi$ versus time

Fig. 7 Plot of linear sweep voltammetry

标,其测量方法是对惰性工作电极进行正向电位扫描,通过响应电流来判断聚合物电解质的稳定电压窗口.图7是以不锈钢为工作电极所测得的线性伏安曲线.当工作电极电位正向扫描时,在一定电位范围内基本不发生反应,因此没有电流流过.当电极电位大于4.5 V (versus Li^+/Li) 时电流明显增加,曲线出现拐点,这是由聚合物电解质发生电化学反应而引起的^[14].由此可知该电解质体

系的稳定电位约为4.5 V,可以满足锂离子电池的需要.

2.7 电池性能

为了考查所制聚合物电解质在锂离子电池中应用的可行性,组装了聚合物电解质锂离子电池.电池的正极活性物质为钴酸锂,负极活性物质为碳材料.电池的装配在充有氩气的手套箱中进行.

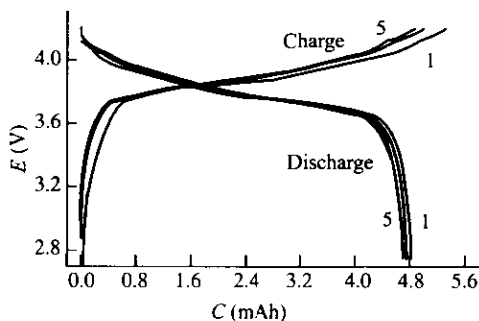


Fig. 8 First five charge-discharge cycles

对电池采用恒电流充放电循环,电流为 $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.图8给出了所制聚合物电解质锂离子电池前5次的充放电曲线,其中横轴为电池的容量,曲线的数字标号分别为第1次和第5次充放电循环曲线.首次充放电的库仑效率为89%,第5次效率可达到98%.放电时电压稳定,在3.6 V以上具有放电平台区.在该充放电电流下,由充电转为放电过程中电压下降很小,说明在小电流下欧姆极化不大.从第2次循环开始,充电曲线基本重合,放电容量稳定.

致谢 感谢北京大陆太极电池公司杨冬平先生对本工作给予了大力支持与帮助.

REFERENCES

- 1 Wright P V. *Electrochimica Acta*, 1998, 43(10-11): 1137 ~ 1143
- 2 Andreev Y G, Bruce P G. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 1417 ~ 1423
- 3 Ramesh S, Arof A K. *Journal of Power Sources*, 2001, 99: 41 ~ 47
- 4 Owens B B. *Journal of Power Sources*, 2000, 90: 2 ~ 8
- 5 Song J Y, Wang Y Y, Wan C C. *Journal of Power Sources*, 1999, 77: 183 ~ 197
- 6 Dias F B, Plomp L, Veldhuis J B J. *Journal of Power Sources*, 2000, 88: 169 ~ 191
- 7 Yu Mingxin(于明昕), Shi Qiao(石桥), Zhou Xiao(周啸). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (5): 665 ~ 669
- 8 Lee K H, Park J K, Kim W J. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 1301 ~ 1306
- 9 Wang H P, Huang H T, Wunder S L. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(8): 2853 ~ 2861
- 10 Yu Qingchun(余晴春), Zhu Qinwei(朱沁伟), Wu Yihua(吴益华). *Chines Journal of Power Sources(电源技术)*, 1999, 23: 106 ~ 108
- 11 Aihara Y, Arai S, Hayamizu K. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 1321 ~ 1326

- 12 Ferry A, Doeff M M, Dejonghe L C. *Electrochimica Acta*, 1998, 43(10-11): 1387 ~ 1399
- 13 Ferry A, Doeff M M, Dejonghe L C. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145(5): 1586 ~ 1591
- 14 Choi B K, Kim Y W, Shin H K. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 1371 ~ 1374

STUDIES ON A NOVEL POLYMER ELECTROLYTE

WANG Zhanliang, TANG Zhiyuan

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract A copolymer P(MMA-AN-MALi) (PMAML) was synthesized by solution polymerization. It was then blended with PVDF for preparing porous membranes by solution casting, and the non-solvent or extraction step was unnecessary in this process. A novel gelled polymer electrolyte based on the blend of PMAML and PVDF was obtained by soaking the polymer membrane in organic liquid electrolytes. The composition of the copolymer was determined from its $^1\text{H-NMR}$ spectrum, and the result showed that the molar ratio of MMA:AN:MALi was about 68.6:21.5:9.9. The surface structure of the polymer film was characterized by SEM. The pores were well distributed in the surface of the membrane and the porous size was about $5\text{ }\mu\text{m}$. The ionic conductivity of the polymer electrolyte was measured by the AC impedance method, and it was about $2.5 \times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at room temperature. The electrochemical stability window was carried out on the stainless steel electrode with lithium metal electrodes as the reference and counter electrodes by the linear sweep voltammetry method. The polymer electrolyte was electrochemically stable under 4.5 V. The diffusion coefficient of salt in the polymer electrolyte was measured using Li/GPE/Li non-blocking cell by the restricted diffusion experiment, and the value was about $8.12 \times 10^{-7}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. The coulombic efficiency of the lithium ion battery with the polymer electrolyte in the initial charge-discharge cycle was calculated to be about 89%, and the discharge capacity of the first five cycles changed only in a small range. The test results display that the polymer electrolyte based on blends of PMAML and PVDF was electrochemical stable and can be used in lithium ion batteries.

Key words Polymer electrolyte, Lithium ion battery, P(MMA-AN-MALi)