

·研究简报·

## 微孔型固体偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物电解质\*

肖强凤<sup>1</sup> 周啸<sup>1,2\*\*</sup>

(<sup>1</sup> 清华大学化工系 <sup>2</sup> 清华大学材料科学与工程研究院 北京 100084)

关键词 微孔膜, P(VDF-HFP), 微孔型固体聚合物电解质

将固体聚合物电解质(Solid polymer electrolyte)用于锂离子电池的研究已经有30年的历史<sup>[1]</sup>,从物理角度来看,研究过干态型(Dry SPE)、凝胶型(Gelled SPE)和微孔型固体聚合物电解质(Porous SPE)三大类型<sup>[2]</sup>;从化学角度来看,研究过含氧、含氮、和含氟的等聚合物<sup>[1-6]</sup>.微孔型固体含氟聚合物电解质是近10年来才开始研究并受到产业界很大关注的一种SPE.固体聚合物电解质的应用可以解决液体电解质锂离子电池的漏液问题,并提高其安全性,还可以通过使用塑料包装来减小电池的重量与制作出各种几何形状的电池<sup>[7,8]</sup>.由于PVDF或其共聚物具有很好的强度和很高的稳定性,目前微孔型固体聚合物电解质的研究较多的是以聚偏氟乙烯(PVDF)或其共聚物为基体<sup>[9-13]</sup>.特别是偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物P(VDF-HFP)比均聚物PVDF的结晶度低,可以吸收更多的电解质溶液<sup>[6]</sup>,近年来更为人们所重视.

在制备微孔型固体聚合物电解质时,首先要制作微孔膜,后者的制法通常有三种:萃取法、自然挥发法、相转移法.制备含氟均聚物或共聚物的微孔膜一般采用蒸气相沉析法或液相沉析法,溶剂挥发引发相转移法与前两种方法相比成膜速度快,工艺简单,在羧基纤维素<sup>[14]</sup>、PVDF<sup>[8]</sup>等其他体系都有应用.本文采用了丙酮、水和P(VDF-HFP)三组分体系,利用溶剂挥发过程中产生相分离而制得微孔膜,用扫描电镜观察了孔的形状与分布,从热力学和动力学的角度初步探讨了微孔膜的形成机理,还用所得的微孔膜制成了SPE并检测了它的导电性能.

### 1 原料

P(VDF-HFP)粒料是比利时Solvay公司的产品,其中HFP的含量为10%.丙酮(北京北化精细化学品有限责任公司)经过两次常压蒸馏.高氯酸锂(LiClO<sub>4</sub>)(北京百利化学发展中心)在150℃下真空干燥24h充分除水.碳酸丙烯酯(PC)(上海试剂一厂)在用之前经过减压蒸馏处理.碳酸乙烯酯由(EC)Baker Chemical Co.提供.

### 2 微孔膜制备

将P(VDF-HFP)溶于CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O中,然后将其浇注在水平放置的玻璃板上,待溶剂挥发后成膜,再把制好的膜放入真空烘箱中干燥.按本方法制备的微孔膜不透明,呈乳白色.

### 3 微孔膜的空隙率测定

将已经称量好的微孔膜(W<sub>d</sub>)在正丁醇里浸泡1h,取出后用滤纸将其表面上的液体吸掉,再进行称重(W<sub>w</sub>).膜的孔隙率用下式计算:

$$V_p = W_d / \rho_p$$

$$V_d = (W_w - W_d) / \rho_d$$

$$\text{孔隙率}(\%) = V_d / (V_d + V_p)$$

式中,V<sub>p</sub>、V<sub>d</sub>分别是聚合物和正丁醇的实际体积,ρ<sub>p</sub>、ρ<sub>d</sub>分别为P(VDF-HFP)和正丁醇的密度,W<sub>d</sub>和W<sub>w</sub>分别为干湿微孔膜的重量.

本研究中制得的微孔膜按照上述方法测定的空隙率为72%.

### 4 微孔膜的扫描电镜观察

将制得的P(VDF-HFP)微孔膜经液氮冷冻脆断,真空镀金后用型号为JMS-6301F的场发射扫描电子显微镜分别观察其断面、上表面(跟空气接触的面)及下表面(跟玻璃板接触的面)的结构形

\* 2002-06-12 收稿, 2002-08-04 修稿; \*\* 通讯联系人

态、孔径和微孔的分布.从电镜视野中的断面观察和图 1 中的(a)、(b)、(c)3 张照片的比较可知用本方法制得的微孔膜是对称膜,由密集的网络构筑

而成.仔细观察照片还可以看到在网络的骨架上附有许多小珠.

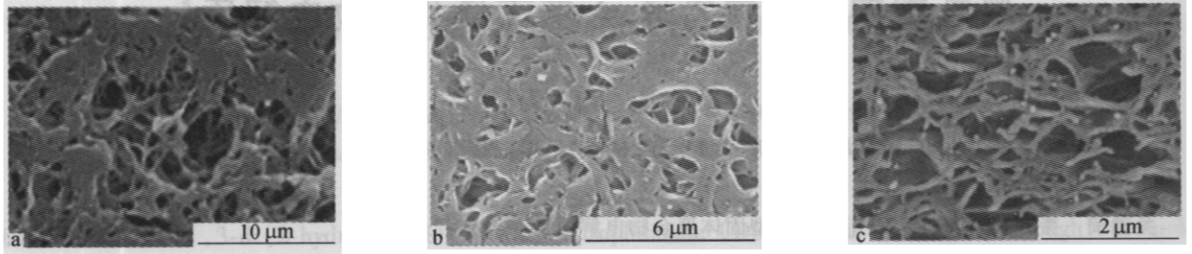


Fig. 1 The SEM photomicrographs of the P(VDF-HFP) membrane prepared by dry-casting  
a) Top surface; b) Bottom surface; c) Cross section

### 5 微孔膜的 DSC 测试

对 P(VDF-HFP)粒料、P(VDF-HFP)微孔膜分别进行了 DSC (Univeral V2.3C TA instruments) 测试(图 2).可以看出,形成微孔膜骨架的 P(VDF-HFP)晶体的熔点要比原料的低,这表明膜中的晶体结构和粒料中的晶体结构有所不同.

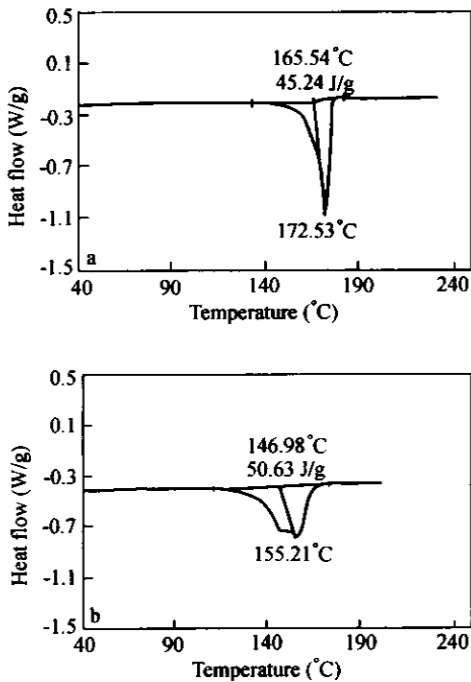


Fig. 2 DSC curves of samples  
a) The pure P(VDF-HFP) copolymer; b) The microporous P(VDF-HFP) membrane

### 6 微孔形成机理探讨

将配制好的 P(VDF-HFP)/CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O 溶液浇铸到玻璃板上后,由于水的沸点比丙酮高很多,故可以假设在丙酮挥发过程中水和 P(VDF-HFP)的质量保持变化.成膜过程中因为丙酮在空

气中挥发较快,而成核及晶体增长速度较慢,起初 P(VDF-HFP)来不及结晶,其组成变化将随着丙酮的挥发而很快到达相图中的双节点固溶曲线,溶液开始相分.随着丙酮的进一步挥发体系很快进入亚稳态区域,出现亚稳态分解,形成了 P(VDF-HFP)富相和贫相两部分,其中 P(VDF-HFP)富相中的聚合物逐渐结晶成为微孔膜的骨架,贫相部分成为空洞而填隙在它们之间.在相转移的后期,贫相中的 P(VDF-HFP)附着在微孔膜的骨架上逐渐形成球晶.

### 7 微孔型固体 P(VDF-HFP)电解质的制备与电性能测试

采用上述方法制备的 3 种不同厚度(85 μm、120 μm 和 185 μm)的微孔膜在 80℃ 真空干燥.用切片刀切出直径 2 cm 的圆片,在 1 mol/kg LiClO<sub>4</sub> 的 EC-PC(体积比 1:1)溶液中浸泡 1 h,然后取出用滤纸吸干圆片表面的液体,即制得微孔型 P(VDF-HFP)电解质.

将上述 3 种不同厚度的微孔型固体 P(VDF-HFP)电解质圆片夹在两个不锈钢电极之间,利用

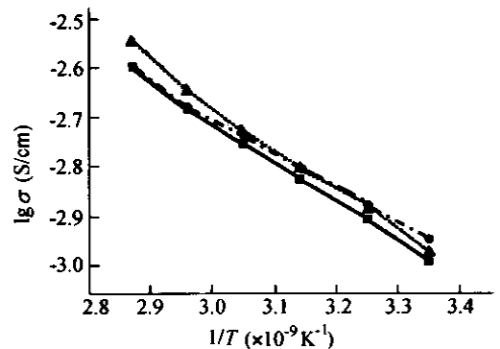


Fig. 3 Conductivity-temperature relationship of porous P(VDF-HFP) electrolytes of different thickness  
a) 120 μm; b) 185 μm; c) 85 μm

ZL5 型智能 LCR 测试仪(上海仪器仪表研究所)在不同的温度下测试它们的交流阻抗谱,并计算出电导率.

从图 3 可以看出电导率的对数与温度的倒数基本上成线性关系,电导率随温度升高而增大,室温电导率可达  $10^{-3}$  S/cm.由于本方法制得的微孔膜是对称膜,且微孔的分布比较均匀,故不同厚度的微孔型 P(VDF-HFP)电解质在相同的温度下具有基本上相同的电导率.

## 8 微孔型固体 P(VDF-HFP)电解质的热失重测试

用 TGA (Universal V2.3C TA instruments) 在  $60^{\circ}\text{C}$  下测试上述固体电解质的恒温热失重曲线,以强化考察微孔型固体电解质的保液性能.从图 4 可以看出本方法制得的微孔型固体电解质,在开放体系中于  $60^{\circ}\text{C}$  的空气中热处理 1.5 h 后质量下降约 10%,这表明此固体电解质具有较好的保液性能.由于 P(VDF-HFP)和 EC/PC 都是极性的,两者有较强的相互作用,而且微孔膜中孔分布比较均匀,孔径在  $1\text{ }\mu\text{m}$  左右,由于毛细效应使液体不易漏出.

固体电解质用于锂离子电池中时,处于密封状态,因此在实际使用时其保液性能将比强化测试得到的结果更好.

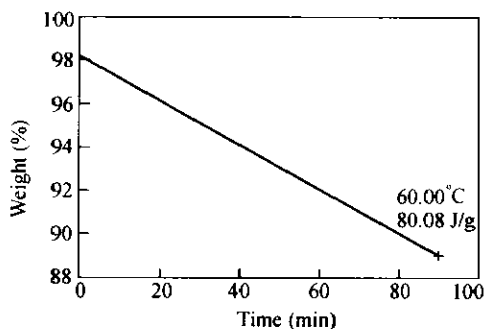


Fig. 4 Isothermal TGA of the microporous P(VDF-HFP) electrolyte

综上所述,用本方法制备的微孔膜的孔分布比较均匀并且具有较高的空隙率;制成固体电解质之后室温电导率达到了  $10^{-3}$  S/cm,并且具有相当好的保液率.另外,本方法与其他方法相比微孔膜的制备过程较简易,并且所选的体系基本没有毒性.

## REFERENCES

- 1 Wright P V. Br Polym J, 1975, 7: 319 ~ 327
- 2 Murata K, Izuchi S. Electrochimica Acta, 2000, 45: 1501 ~ 1508
- 3 Yu Mingxin(于明昕), Shi Qiao(石桥), Zhou Xiao(周啸), Yan Yushun(严玉顺), Wan Chunrong(万春荣). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (5): 665 ~ 669
- 4 Yu Mingxin(于明昕), Shi Qiao(石桥), Zhou Xiao(周啸), Yan Yushun(严玉顺), Wan Chunrong(万春荣). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (1): 38 ~ 42
- 5 Yu Mingxin(于明昕), Zhou Xiao(周啸). Chemistry(化学通报), 2002, 65(4): 234 ~ 242
- 6 Michot T, Nishimoto A, Watanabe M. Electrochimica Acta, 2000, 45: 1347 ~ 1360
- 7 Shi Q, Yu M, Zhou X, Yan Y, Wan C. J Power Sources, 2002, 103: 286 ~ 292
- 8 Boudin F, Andrieu X, Jehoulet C, Olsen I I. J Power Sources, 1999, 81-82: 804 ~ 807
- 9 Choe H S, Giaccari J, Alamgir M, Abraham K M. Electrochimica Acta, 1995, 40: 2289 ~ 2293
- 10 Jiang Z, Carrol B, Abraham K M. Electrochimica Acta, 1997, 42: 2667 ~ 2677
- 11 Saito Y, Capiglia C, Kataoka H, Yamamoto H, Ishikawa H, Mustarelli P. Solid State Ionics, 2001, 36/137: 1161 ~ 1166
- 12 Periasamy P, Tatsumi K, Shikano M, Fujieda T, Saito Y, Sakai T, Mizuhata M, Kajinami A, Deki S. J Power Sources, 2000, 88: 269 ~ 273
- 13 Tarascon J M, Gozdz A S, Schmutz C, Shokoohi F, Warren P C. Solid State Ionics, 1996, 86-88: 49 ~ 54
- 14 Matsuyama H, Teramoto M, Uesaka T. J Membrane Science, 1977, 135: 271 ~ 288

## MICROPOROUS SOLID P(VDF-HFP) ELECTROLYTE

XIAO Qiangfeng<sup>1</sup>, ZHOU Xiao<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering <sup>2</sup> School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract** Microporous membrane was newly derived from P(VDF-HFP)/acetone/water system by dry-casting in the air. The structure of microporous P(VDF-HFP) membrane was observed through SEM. It was found that the pores were distributed uniformly in the whole membrane, some pearls were attached onto the skeleton and the diameter of the pores was in the order of a few microns. The porosity of the membrane was measured up to 72% by weighting the membrane's mass before and after absorption of *n*-butanol. The crystallization behavior of the copolymer was studied with DSC before and after the formation of microporous membrane. In order to understand the morphology of the membrane, the process of the formation of micropores was discussed based on both the kinetic and thermodynamic points in the paper. The porous P(VDF-HFP) electrolyte was prepared by impregnating the membrane with PC/EC liquid electrolyte. The resistance of the solid porous electrolyte was measured by the ZL5 intelligent LCR meter, and the conductivity was evaluated from equation,  $\sigma = L/(RS)$ . At ambient temperature the conducting can reach  $10^{-3}$  S/cm. The solution holding of the porous solid electrolyte was tested by isothermal TGA measurements, which illustrate that the mass loss was only 10% at 60°C in the open air for 1.5 h. It shows that the porous solid electrolyte prepared by this process has the potential application in the lithium ion battery, and that this method of membrane formation is nonpoisonous to the environment.

**Key words** Microporous membrane, P(VDF-HFP), Porous solid polymer electrolyte, Porous SPE