

锂离子二次电池用 PVDF-HFP/PAMA 共混物基 聚合物电解质膜的研制*

庞明娟¹ 唐定国² 其 鲁^{1,2**} 晨 晖¹

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

摘 要 以丙烯腈(AN)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯醛(A)为单体,采用乳液聚合法制成一种共聚物——聚(丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯-丙烯醛)(PAMA).将 PAMA 作为第二共聚物与聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)(PVDF-HFP)共混,并向反应体系中添加纳米级 SiO₂,充分混合后利用二次相转移法制得薄膜,并对所得薄膜的断面形貌、吸附性能、热性能、导电性能等进行了测试.研究发现, SiO₂ 的加入增大了膜中微孔体积,改善了微孔分布,且增大了电解液的吸附量;共聚物 PAMA 的组成影响薄膜的吸附性能,其中极性较大的丙烯醛单元和丙烯腈单元起着决定性作用;PAMA 含量的增加使得共混膜吸附电解液量增加.制得共混膜的离子电导率达 2.30×10^{-3} S/cm.

关键词 聚合物锂离子电池, 电解质膜, 聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)

聚合物锂离子电池因具有形状多样化,安全性能好等优点而得到广泛重视.可用于聚合物电池的聚合物基体主要有 PEO、PAN、PMMA、PVDF 等^[1-9].在早期的研制工作中主要以 PEO 基体为主,但由于室温下其离子电导率较低(10^{-7} s/cm)而无法满足实际需要.目前人们更为关注的是以 PAN 和 PVDF 为基体的聚合物电解质,其中 PAN 基聚合物电池在制作过程中对环境要求较为苛刻,给其工业化生产带来一定难度.因此从实际应用角度考虑 PVDF 更为合适.高离子电导率和良好的机械强度是聚合物电解质的基本要求之一,但二者难以同时满足,为此人们想通过对聚合物进行改性来达到上述目的.共混改性是常用手段之一. Huang^[10] 等研究了 PVDF-HFP/PS 体系,发现非极性的 PS 对吸附电解液贡献较小,因此利用其对隔膜起机械支撑作用;共混物中不相容的 PVDF-HFP、PS 发生相分离,利于微孔结构的形成,随着 PS 含量的增加薄膜孔隙度增大,且离子导电率也随之上升. PVDF-HFP/PMMA^[11]、PVDF-HFP/PAN^[12] 体系中 PMMA 与 PAN 的加入降低了 PVDF-HFP 的熔点,增大了无定形区域,使之对电解液有较高的亲和力.上述文献的共同之处在于将 PVDF-HFP 与另一种共聚物共混,利用其与溶剂较好的相容性或机械支撑作用来提高聚合物电解质的性能,作者由此得到启发,欲将几种改性均

聚物的优点综合于一种共聚物之上.因此选用了极性较强的丙烯腈、丙烯醛和极性较弱的甲基丙烯酸甲酯作为共聚单体合成了一种三元的共聚物 PAMA,以期得到良好的综合性能.

1 实验部分

1.1 试剂

PVDF-HFP, Kynar 2801, ELF Atochem; 超细 SiO₂, Cabosil TS-530 约 12 nm; 丙烯腈,北京市兴津化工厂; 甲基丙烯酸甲酯,北京益利精细化学品有限公司; 丙烯醛,德国 Merck 公司; 其它试剂均为市售.

1.2 共聚物 PAMA 的合成

AN、MMA 和 A 3 种单体在使用前分别采用阴离子交换树脂和减压蒸馏法除去阻聚剂. PAMA 的乳液聚合是在加有一定量蒸馏水的反应釜中加入乳化剂十二烷基硫酸钠, 60℃ 下恒温、搅拌并通入氮气,溶液均匀透明后按一定比例加入 3 种单体,其浓度为 2 mol/L; 在过硫酸钾的引发作用下反应 8 h. 反应结束后向溶液中加入氯化钠破乳,使反应产物析出,用 80℃ 蒸馏水反复洗涤,以去除残留单体、乳化剂等物质,产品在 100℃ 下真空干燥 24 h,得最终产物.

* 2004-03-22 收稿, 2004-06-14 修稿; ** 通讯联系人

1.3 PVDF-HFP/PAMA 共混膜的制备

取一定量 PVDF-HFP 置于适量丁酮中,加热、搅拌得均一透明溶液 A;同样将 PAMA 溶于 N-甲基吡咯烷酮-四氢呋喃混合溶剂中得溶液 B;纳米级 SiO₂ 缓慢加入到碳酸二乙酯-丁醇混合溶液中,充分搅拌使其混合均匀得悬浮液 C.3 种溶液分别配置好后,将溶液 A 滴加到溶液 B 中,得到两种聚合物的混合溶液后将 C 溶液缓慢加入.搅拌均匀后将所得浆液倒在玻璃板上,室温下溶剂自然挥发,薄膜逐渐形成,3 h 后将薄膜及玻璃板浸入水中,使其中残存的溶剂与水发生交换而析出,将膜取下后 60℃ 真空干燥 24 h 得到厚度为 80 ~ 120 μm 的聚合物多孔膜.

1.4 性能测试

1.4.1 共聚物 PAMA 组成的测定 采用 Bruker-ARX-400 型氢核磁共振仪(¹H-NMR),以二甲基亚砜为溶剂,四甲基硅烷为内标物进行测定.

1.4.2 共混膜断面扫描电镜的测试 采用日本株式会社 JEOL JSM-5600LV 型扫描电镜对共混膜的断面微观结构进行分析.薄膜样品在液氮中折断来观察其横断面,所有样品在观测前均经过喷金预处理.

1.4.3 共混膜丁醇及电解液吸附量的测定 取厚度均匀的薄膜,将其裁成 15 mm × 15 mm 的方形小块,测量其厚度及重量,分别浸泡于丁醇和电解液(其组成为碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二乙烯酯(DEC)/碳酸二甲酯(DMC)/LiPF₆)中,2 h 后取出擦除表面液体,称重.根据公式计算得到共混膜对丁醇和电解液的吸附量及膜中微孔体积所占分数.

$$\phi_{\text{丁醇}} = (W_{\text{醇}} - W_0) / W_0 \times 100\%$$

$$\phi_{\text{电解液}} = (W_{\text{电}} - W_0) / W_0 \times 100\%$$

$V_{\text{醇}} / V_{\text{膜}} = [(W_{\text{醇}} - W_0) / \rho_{\text{醇}}] / (S \cdot h) \times 100\%$ 其中 $\phi_{\text{丁醇}}$ 、 $\phi_{\text{电解液}}$ 分别为丁醇、电解液吸附量, W_0 为浸泡前膜重量, $W_{\text{醇}}$ 、 $W_{\text{电}}$ 分别为浸泡于丁醇、电解液后膜的重量; $V_{\text{醇}} / V_{\text{膜}}$ 为微孔体积所占分数, $\rho_{\text{醇}}$ 为丁醇的密度, S 为膜的面积, h 为浸泡前膜的厚度.

1.4.4 共混膜热性能的测定 分别取少量 PVDF-HFP 和 PAMA 粉末及共混膜在 SETARAM DSC131 型差示扫描量热仪上测量.测量温度范围为 20 ~ 180℃,扫描速率为 10 K/min.

1.4.5 离子电导率的测量 共混膜离子电导

率的测量采用英国 Solartron 公司的 1286 电化学界面仪及 1260 阻抗分析仪测定.频率扫描范围为 0.01 Hz ~ 1 MHz;测试温度为 25℃;电解液,德国 Merck 公司 (EC/DEC/DMC/LiPF₆).根据公式 $\sigma = d / (A \cdot R)$ 计算得到膜的离子电导率,其中 d 为吸液后膜的厚度, A 为膜面积, R 为膜电阻.

1.4.6 力学强度的测试 采用深圳新三思 SANS 电子拉力机,试样为标准哑铃形,拉伸速度为 10mm/min.

2 结果与讨论

2.1 共聚物 PAMA 组成及其对电解液吸附量的影响

共聚物 PAMA 的组成由 ¹H-NMR 图确定,其中一个试样如图 1 所示,图中丙烯醛单元上醛基(—CHO)的氢质子峰出现在 $\delta = 9.1 \sim 9.5$ 处;甲基丙烯酸甲酯单元中甲氧基(—OCH₃)的氢质子峰出现在 $\delta = 3.48 \sim 3.67$ 处;将前二者的峰强度分别乘以 3/1, 5/3 可得到丙烯醛和甲基丙烯酸甲酯中甲基、亚甲基的氢质子峰强度,用共聚物中总氢质子峰强度减去丙烯醛和甲基丙烯酸甲酯的即可得到丙烯腈中氢质子峰强度,最终由氢质子峰强度之比确定了共聚物中 3 种组分比为 AN:MMA:A = 29:60:11.

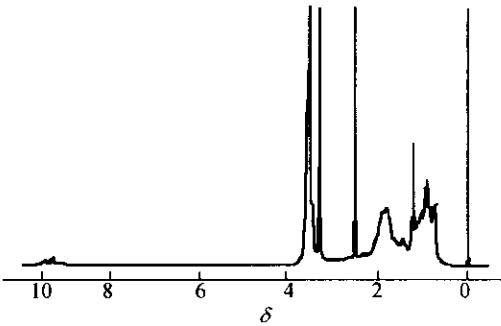


Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of PAMA terpolymer in DMSO at 27℃

按上述方法在本实验中还确定了一系列不同配比的共聚物的摩尔组成,其与 PVDF-HFP 共混膜对电解液的吸附性能如表 1 所示.

由表中数据可以看出,共聚物 PAMA 组成不同,其共混膜吸附电解液量也不同,通过数据对比可得出以下结论,(1) PAMA 组成相似,则薄膜吸附电解液量接近(A5、A6);(2) 丙烯腈含量相同,丙烯醛含量越高薄膜吸附电解液量越高(A1、A2);(3) 甲基丙烯酸甲酯含量相同,丙烯醛含量

越高薄膜吸附电解液量越高(A4、A5);(4)丙烯醛含量相同,丙烯腈含量越高薄膜吸附电解液量越高(A1、A3).因此,共聚物中极性较大的丙烯腈和丙烯醛两种组分对电解液的吸附量起着决定性的作用.

Table 1 PAMA compositions and electrolyte uptakes of films*		
Terpolymer	Molar composition (AN:MMA:A)	Electrolyte uptake(%)
A1	41:50:9	277.8
A2	40:54:6	208.5
A3	35:56:9	211.0
A4	35:60:5	167.2
A5	29:60:11	285.1
A6	26:62:12	284.9

* The content of terpolymer in blend polymer was 20 wt%; the SiO₂ in the casting slurry was 10 wt%.

通过比较可以看出,共聚物 A5 与其它共聚物相比成膜后性能较优,因此在后面的试验中除特别说明外均采用 A5 作为共混共聚物.

2.2 共混膜的微孔结构

向聚合物电解质中添加无机纳米粒子可同时提高离子电导率和机械强度,是一种很好的改性

方法,该方法的优点已在许多文献中得到论证^[13~17],因此本文在浆料体系中也加入了纳米 SiO₂,考察了 SiO₂ 的引入对薄膜断面形貌和吸附性能的影响.

由图 2 可以看出,共混膜的断面由形状不规则的多孔结构组成,且随着 SiO₂ 加入量的增多微孔随之增多,其分布也由不均匀变得较为均匀.这是因为,在制膜的浆液中包含两种不相容的共聚物、一种无机填料和多种有机溶剂,因此在浆液中发生相分离(即第一步相分离).在膜的形成过程中各种溶剂按其沸点高低先后挥发,进一步加大了相分离的程度,使得溶于其中的共聚物不断沉淀下来形成聚合物支架.对于沸点较高的溶剂(如碳酸二甲酯,沸点为 127℃,以及 N-甲基吡咯烷酮,沸点为 202℃),在室温下难以完全挥发而仍有部分留在膜中,因此需将薄膜浸入水中以置换出残存溶剂(第二步相分离),高沸点溶剂被水置换出后溶于其中的共聚物进一步析出,分散在早些时候形成的聚合物支架上,最终形成了结构不规则的多孔结构.

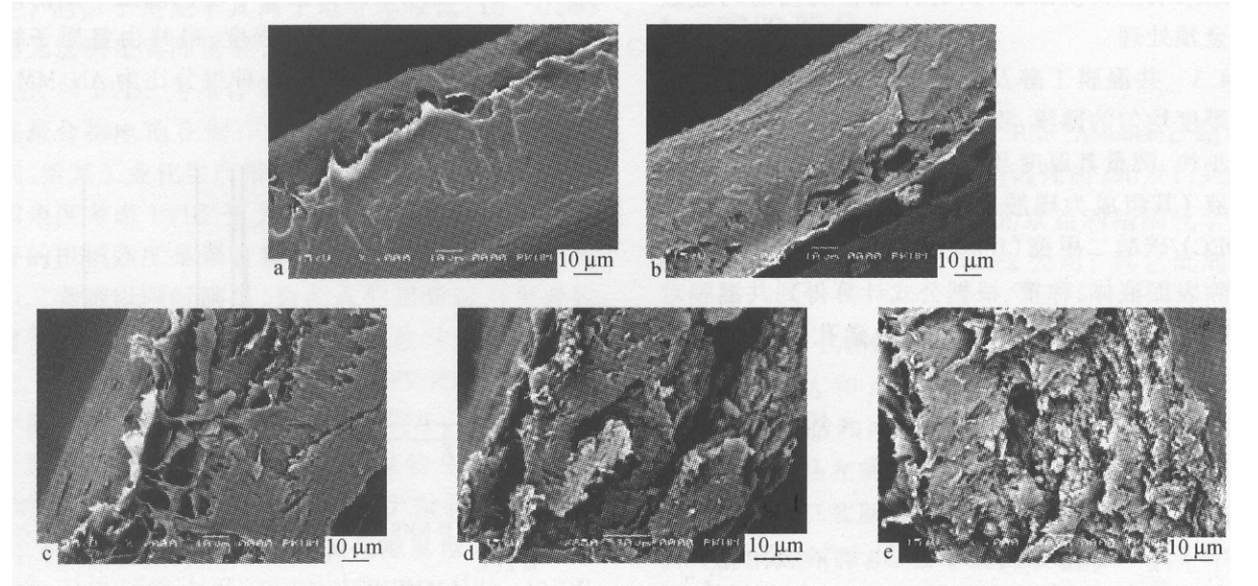


Fig. 2 SEM photographs of cross-section of blend films with different SiO₂ content
a) Without SiO₂; b) 3% SiO₂; c) 5% SiO₂; d) 8% SiO₂; e) 10% SiO₂

当 SiO₂ 加入量较少时,在发生第一步相分离的时候,其沉淀下来的物质主要为共聚物,容易造成共聚物的局部堆积,使得堆积部分微孔较少,而其它部分则由于共聚物的缺乏而形成较大的孔洞.SiO₂ 加入量较大时,在支撑骨架的形成过程中,除共聚物的沉淀外还有大量混杂其中的 SiO₂

的析出,它的析出增大了共聚物分子之间的距离,避免了局部堆积现象的发生,共聚物和 SiO₂ 二者在膜中能够较好的分散,形成均匀微孔.

2.3 共混膜的吸附性能

聚合物电解质膜除了具有普通隔膜的绝缘作用外,其最重要的作用还在于吸附电解液,因此本

试验通过测定共混膜吸附电解液的大小来评价其吸附性能的好坏.又由于丁醇为组成共混膜的二种共聚物(PVDF-HFP、PAMA)的非溶剂,所以通过测定膜对丁醇的吸附量来确定膜中微孔体积所占比例的大小,结果如图 3、4 所示(体系中 PAMA 在共混物中含量为 20%).

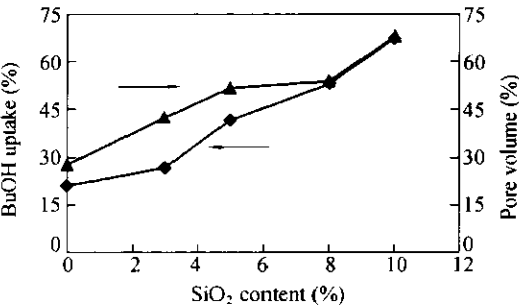


Fig. 3 The relationship of different SiO₂ contents with BuOH uptake and pore volume

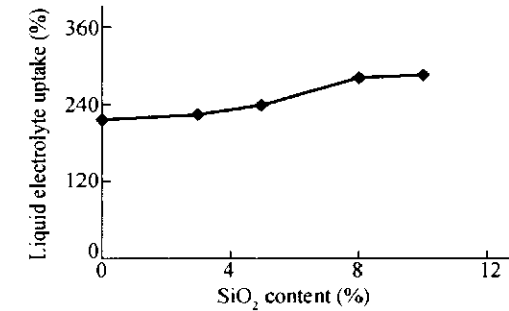


Fig. 4 Liquid electrolyte uptake of the film with different SiO₂ contents

本试验中除考察了不同 SiO₂ 含量对共混膜吸附性能的影响外,还讨论了未加 SiO₂ 条件下共混物中不同 PAMA 含量对薄膜吸附性能的影响,如图 5 所示.

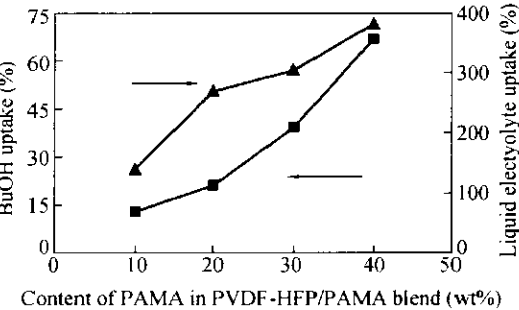


Fig. 5 Amount of the BuOH and electrolyte solution absorbed by the porous film as a function of the PAMA content

可以看出,PAMA 含量的变化对共混膜的吸

附性能影响较大,随着 PAMA 含量的增加膜对电解液及丁醇的吸附量均增加.PAMA 因含有极性较强的腈基(—CN)和醛基(—CHO),使得共聚物具有较强的极性,增大了与极性溶剂的相溶性,更易于吸附丁醇和电解液,但当 PAMA 含量大于 30%时薄膜机械强度有较大幅度的下降.

2.4 共混膜的热性能

聚合物电池在充放电过程中,离子的传导主要发生在聚合物电解质的非晶区,依靠大分子链的蠕动进行,因此聚合物的结晶状况及大分子链的运动能力均影响着聚合物膜离子电导率的大小.图 6 为共聚物 PAMA、PVDF-HFP 及二者共混膜的 DSC 曲线,通过 3 条曲线的对比分析其热性能.

由图 6 可以看出,PVDF-HFP 曲线上有一明显的熔融峰,其峰值为 139.8℃;PAMA 的玻璃化转变温度为 92.7℃;二者共混成膜后其 DSC 曲线除了包括两种共聚物的吸收峰外还在低温处出现一小峰,其原因可能是,在共混析出过程中形成了不同于二者的第三相,该相的出现增加了两种共聚物的混容性;同时减弱了大分子排列的规整性,更利于导电离子的通过.

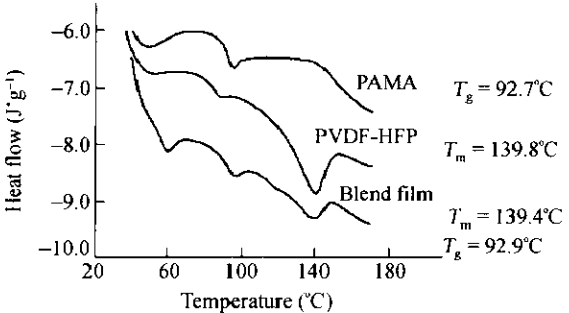


Fig. 6 DSC cures of PVDF-HFP, PAMA and PVDF-HFP/PAMA blend film

2.5 共混膜的离子电导率

离子电导率是衡量聚合物电池的一个重要指标,本试验采用交流阻抗法将浸有电解液的聚合物膜夹于两片不锈钢片之间组装成待测试样对其进行测试,经计算得到膜的离子电导率可达 $2.30 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$.

2.6 共混膜的力学强度

机械性能是影响聚合物电解质实际应用的一个重要因素,因此在本实验中对薄膜的力学强度进行了测试.测试结果表明,薄膜的拉伸强度达到 11.8 MPa,断裂伸长率为 7.3%,满足电池制作时

对薄膜力学强度的要求。

综上所述,采用两步相转移法将 PVDF-HFP 与极性的 PAMA 共混制膜,由于极性物质 PAMA 的引入增大了聚合物基体与电解液的相溶性,提

高了吸附电解液的能力; SiO_2 的加入增大了膜中微孔体积,微孔分布随着加入量的增大变得更为均匀。

REFERENCES

- 1 Appetecchi G B, Croce F, Scrosati B. *J Power Sources*, 1997, 66: 77 ~ 82
- 2 Watanabe M, Kanba M, Nagaoka K, Shinohara I. *J Appl Electrochem*, 1982, 27: 4191 ~ 4193
- 3 Abraham K M, Alamgir M. *J Electrochem Soc*, 1990, 137: 1657 ~ 1659
- 4 Bohnke O, Rousselot C, Gillet P A, Truche C. *J Electrochem Soc*, 1992, 139: 1862 ~ 1864
- 5 Tsuchida E, Ohno H, Tsunemi K. *Electrochim Acta*, 1983, 28: 591 ~ 595
- 6 Choe H S, Giaccari J, Alamgir M, Aarham K M. *Electrochim Acta*, 1995, 40: 2289 ~ 2293
- 7 Kim D W, Kim Y R, Park J K, Moon S I. *Solid State Ionics*, 1998, 106: 329 ~ 337
- 8 Song J Y, Wang Y Y, Wang C C. *J Power Sources*, 1999, 77: 183 ~ 197
- 9 Tarascon J M, Goetz A S, Schmutz C, Shokoohi F, Warren P C. *Solid State Ionics*, 1996, 49: 86 ~ 88
- 10 Huang H T, Wunder S L. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(3): A279 ~ A283
- 11 Lee Y G, Park J K. *J Power Sources*, 2001, 97 ~ 98: 616 ~ 620
- 12 Kim D W, Sun Y K. *J Power Sources*, 2001, 102: 41 ~ 45
- 13 Wieczorek W, Florjanceyk Z, Steven J R. *Electrochimica Acta*, 1995, 40(13 ~ 14): 2251 ~ 2258
- 14 Przyluski J, Wieczorek W. *Solid State Ionics*, 1989, 36: 165 ~ 169
- 15 Croce F, Passerini S, Scrosati B. *Solid State Ionics*, 1990, 40 ~ 41: 375 ~ 379
- 16 Appetecchi G B, Dautzenberg G, Scrosati B. *J Electrochem Soc*, 1996, 143(1): 6 ~ 12
- 17 Bai Y, Wu F. *Modern Chemical Industry*, 2003, 23(5): 28 ~ 31

POLYMER ELECTROLYTES BASED ON PVDF-HFP/PAMA BLENDS FOR RECHARGEABLE BATTERY LITHIUM-POLYMER BATTERIES

PANG Mingjuan¹, TANG Dingguo², QI Lu², CHEN Hui¹

(¹ CITIC Guoan Mengguli Power Source Technology Co. LTD, Beijing 102200)

(² The College of Chemistry and Engineer, Peking University, Beijing 100871)

Abstract A terpolymer PAMA was synthesized via emulsion polymerization with monomers of acrylonitrile (AN), methyl methacrylate (MMA), and acrolein (A). The terpolymer PAMA was blended with poly(vinylidene fluoride-hexafluoropylene) (PVDF-HFP), and nanometer SiO_2 was added to the system. The microporous film was prepared by phase-immersion technique. SEM, adoption, thermal properties were used to characterize the films, and conduction properties were investigated. The studies showed that the addition of SiO_2 increased the pore volume, benefited the pore distribution and enhanced the uptake of liquid electrolyte; the composition of terpolymer PAMA, mainly the units of acrolein and acrylonitrile, affected the properties of the films significantly; the uptake of liquid electrolyte increased with increasing PAMA content. The ionic conductivity of the polymer electrolytes reached $2.30 \times 10^{-4} \text{ s/cm}$.

Key words Lithium ion polymer batteries, Polymer electrolytes, Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropylene)