

水蒸气沉淀法制备 SiO_2 /偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物 复合微孔型聚合物电解质的研究*

石桥¹ 黄薇¹ 周啸^{1,2**} 严玉顺³ 万春荣³

(¹ 清华大学化工系高分子研究所 北京 100084) (² 清华大学材料科学与工程研究院 北京 100084)

(³ 清华大学核能技术设计研究院 北京 102201)

摘 要 用水蒸气沉淀法制备了 SiO_2 /偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物[P(VDF-HFP)]复合微孔型聚合物电解质,并研究了纳米 SiO_2 的加入对微孔结构及复合微孔型聚合物电解质性能的影响。SEM 观察发现当纳米 SiO_2 的添加量大于 0.1 倍聚合物质量时,可以在微孔中观察到纳米粒子的严重团聚现象。电导率的测量表明添加 0.05 倍聚合物质量的纳米 SiO_2 后,微孔型聚合物电解质的电导率有明显提高,但进一步增大添加量后,电导率有所下降。另外,实验发现添加纳米 SiO_2 可以明显提高微孔型聚合物电解质与锂金属电极之间的界面稳定性,特别是添加量为 0.05 倍聚合物质量时的效果良好。

关键词 微孔型聚合物电解质, P(VDF-HFP), 纳米二氧化硅, 相转化, 锂离子电池

锂离子电池因其具有的优异性能已在便携式电子设备上得到了广泛应用,而聚合物锂离子电池则是其进一步发展的方向。Bellcore 最早实现了聚合物锂离子电池的商品化生产,其中的核心组件就是偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物[P(VDF-HFP)]基微孔型聚合物电解质^[1,2]。但 Bellcore 的微孔膜是用增塑剂萃取法制得的,存在工艺复杂、成本高和环境污染问题。此后人们改用相转化法来制备微孔型聚合物电解质,避免了不利的萃取过程,并进一步提高了电导率^[3-5]。在此基础上,作者在 2002 年报道了更为清洁的制备 P(VDF-HFP)微孔膜的水蒸气沉淀法,以及膜的微孔结构与 P(VDF-HFP)基微孔型聚合物电解质性能之间的关系^[6]。

另外, Bellcore 的工艺还采用了添加无机纳米粒子的方法来提高微孔型聚合物电解质的电导率和机械性能。而且许多研究者指出无机纳米粒子可以用来提高聚合物电解质与电极之间的界面稳定性^[7-9]。本文在 2002 年工作的基础上,用水蒸气沉淀法制备了 SiO_2 /P(VDF-HFP)复合微孔膜,并研究了纳米 SiO_2 粒子的引入对这种膜的微孔结构以及该聚合物电解质的电化学性能的影响,特别是它与锂电极之间的界面稳定性。

1 实验部分

1.1 主要原料

P(VDF-HFP) Solvay, 牌号 SOLEF11010。N-甲基吡咯烷酮(NMP), 北京益利精细化学品有限公司, 分析纯, 减压蒸馏后使用。纳米氧化硅粉末, 浙江舟山明日纳米材料有限公司, 平均粒径 10 nm。二(三氟甲基磺酰基)亚胺基锂(LiTFSI), Fluka, 分析纯。碳酸乙烯酯(EC), Baker Chemical Co., 分析纯, 用活化分子筛干燥后再经减压蒸馏后使用。碳酸丙烯酯(PC), 上海试剂一厂, 化学纯, 用分子筛干燥后减压蒸馏, 并加分子筛保存备用。1 mol/L LiPF_6 -EC/DEC/EMC(体积比 1/1/1)电解液, 三菱, 电池级。

1.2 SiO_2 /P(VDF-HFP)复合微孔膜的制备

将质量比为 1:3 的 P(VDF-HFP)与 NMP 的混合物在 60℃下搅拌, 直到聚合物完全溶解得到均匀透明的溶液为止。把纳米 SiO_2 粉末分散在少量丙酮中, 并用超声波震荡使之充分分散。然后将这种悬浊液加入到 P(VDF-HFP)的溶液中, 充分搅拌得到均匀的乳白色涂膜液。把涂膜液浇注在洁净的玻璃板上, 用刮刀刮平, 置于空气中几分钟让丙酮自然挥发, 膜厚通过调节刮刀工作面与玻璃

* 2003-05-06 收稿, 2003-06-25 修稿; 清华大学 985 材料科学与工程研究院重点项目“燃料电池与新型二次电池材料及应用”资助项目(项目号 ZA21); ** 通讯联系人

板间的距离来控制.将涂有液膜的玻璃板置于恒温 70℃的水蒸气氛围中,保持 2~3 h.取出玻璃板后,把膜揭下用去离子水洗涤,在空气中干燥,最后在 80℃下真空干燥 24 h 制得 SiO₂/P(VDF-HFP)复合微孔膜样品.把制得的复合微孔膜样品记为 M-R,“R”为 SiO₂ 与聚合物的质量比.作为比较,同时制备了未添加纳米 SiO₂ 的空白样品,记为 M-0.

1.3 SiO₂/P(VDF-HFP)复合微孔膜的表征

微孔膜的微孔结构用扫描电子显微镜(SEM)观察.微孔膜样品用离子溅射法镀金后用 JSM6301F 场发射扫描电子显微镜进行观测.为了观察微孔膜的横断面形貌,制样时用液氮冷冻后脆断.

1.4 SiO₂/P(VDF-HFP)基微孔型聚合物电解质膜的制备

在充满氮气并严格干燥的手套箱中,将 LiTFSI 溶于质量比为 1/1 的 EC/PC 混合溶剂中,配制成 1 mol/L 的电解液.把一定大小的 SiO₂/P(VDF-HFP)复合微孔膜置于配好的电解液中,浸泡到膜重不再增加为止(约 30 min).将浸泡好的微孔膜取出,并用滤纸去掉表面粘附的液体,即得到透明的 SiO₂/P(VDF-HFP)基微孔型聚合物电解质膜.把制得的复合微孔型聚合物电解质样品记为 E-R,“R”为 SiO₂ 与聚合物的质量比.

1.5 微孔型聚合物电解质电导率的测量

在充满氮气并严格干燥的手套箱中,将制得的聚合物电解质膜夹在两个不锈钢电极之间,密封后取出并置于恒温槽中恒温 0.5 h 以上.然后用上海仪器仪表研究所生产的 ZL5 智能 LCR 测量仪,在计算机控制下测量其交流阻抗谱,电压幅值为 0.1 V,频率范围为 10~100 kHz.测得的交流阻抗谱用 Scribner Associates Inc. 的 ZView 2 阻抗分析软件进行拟合,求得膜的本体电阻,再根据以下公式计算电导率:

σ = d / (S · R_b)

式中的 σ、R_b、S 和 d 分别是 SiO₂/P(VDF-HFP)基微孔型聚合物电解质膜的电导率、本体电阻、面积和厚度.

1.6 微孔型聚合物电解质与锂金属电极之间的界面稳定性测试

采用三菱公司的 1 mol/L LiPF₆-EC/DEC/EMC

电解液,按照 1.4 节所述的方法制备 SiO₂/P(VDF-HFP)基微孔型聚合物电解质.然后将聚合物电解质膜夹在两片锂金属电极之间组装成半电池.用 ZL5 智能 LCR 测量仪在计算机控制下测量半电池的交流阻抗谱,电压幅值为 10 mV,频率范围为 10 Hz~100 kHz.测得的交流阻抗谱用 Scribner Associates Inc. 的 ZView 2 阻抗分析软件进行拟合,求得聚合物电解质膜与锂金属电极之间的界面电阻.每隔一定时间测量一次,通过考察界面电阻随存放时间的变化情况,来检验被测聚合物电解质膜对锂金属电极的界面稳定性.

2 结果与讨论

2.1 SiO₂/P(VDF-HFP)复合微孔膜的微孔结构

图 1 是 SiO₂/P(VDF-HFP)复合微孔膜横断面的 SEM 照片.从图中可以发现,SiO₂ 的引入使得微孔膜的微孔结构发生了明显变化.不但随着纳米 SiO₂ 的加入孔径明显变大,而且孔结构也随之发生变化,从 M-0 的菜花状,变到 M-0.05 的网状,再到 M-0.1、M-0.15 和 M-0.2 的蜂窝状.另外,当纳米 SiO₂ 的添加量达到 0.1 倍聚合物质量以上时,在微孔中可以发现许多团聚的粒子(M-0.1),且粒子的聚集随 SiO₂ 加入量的增大而变得严重,以至于成团的粒子充斥在微孔之中(M-0.15、M-0.2).

从成膜机理上看,微孔结构的变化与成膜过程中聚合物的结晶行为的变化有关,而这种变化显然是由 SiO₂ 纳米粒子的引入所致.而聚集在微孔中的大量粒子则显然是成膜前加入的 SiO₂ 纳米粒子.它们在成膜过程中发生了团聚,在相分离时进入富含水的贫聚合物相,并最终析出在孔中.

2.2 SiO₂/P(VDF-HFP)基复合微孔型聚合物电解质的电导率

微孔型聚合物电解质的电导率与其吸液比(定义为样品中电解液与聚合物的质量比)有密切关系^[6],SiO₂/P(VDF-HFP)基复合微孔型聚合物电解质样品的吸液比的测量结果如表 1 所示.

Table 1 The electrolyte absorption ratio of the membranes

Sample	M-0	M-0.05	M-0.1	M-0.15	M-0.2
Electrolyte absorption ratio	3.7	3.1	2.7	2.6	2.5

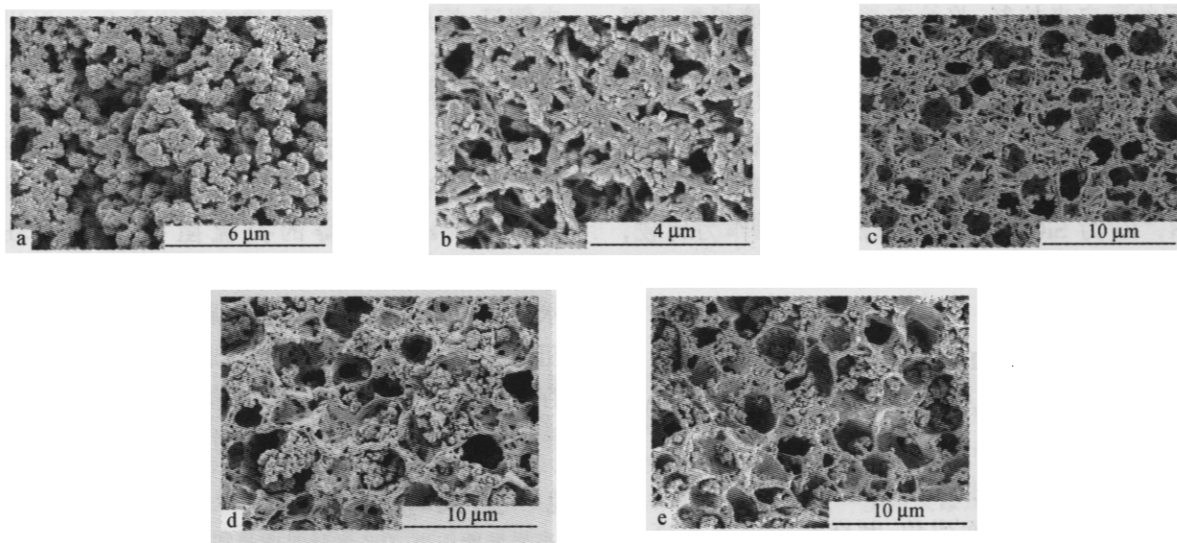


Fig. 1 The SEM micrographs of the $\text{SiO}_2/\text{P}(\text{VDF-HFP})$ composite porous membranes
a) M-0; b) M-0.05; c) M-0.1; d) M-0.15; e) M-0.2

从表中可以看到,几种样品的吸液比随其中 SiO_2 含量的增大而减小,说明引入 SiO_2 后微孔膜的孔隙率有比较明显的降低,且 SiO_2 的量越多,孔隙率降低得也越多。

图 2 是由两个不锈钢阻塞型电极与微孔型聚合物电解质组装成的电导率测量体系的交流阻抗谱.图的上方是它的等效电路,由于实际体系中的几何电容 C_g 和界面双电层电容 C_{dl} 不是理想电容,因此它们在等效电路中用恒相角元件来表示.图中的散点是实测数据点,实线表示的是根据等效电路计算得到的拟合曲线.很显然,根据等效电路拟合得到的结果与实验数据吻合得很好,说明拟合结果是可信的.根据拟合得到的本体电阻值即可计算出它的电导率。

表 2 是几种 $\text{SiO}_2/\text{P}(\text{VDF-HFP})$ 基复合微孔型聚合物电解质在 30°C 下的电导率.从表中可以看到:空白样品(E-0)的电导率达到了 1.3 mS/cm ,能够满足实用要求;添加了 0.05 倍聚合物质量的纳米 SiO_2 的样品(E-0.05)的电导率进一步提高到了 2.5 mS/cm ,这对于聚合物电解质来说是很高的;而当纳米 SiO_2 的添加量进一步增大时,电导率明显下降.这说明添加少量的 SiO_2 有利于提高 $\text{P}(\text{VDF-HFP})$ 基微孔型聚合物电解质的电导率,但若添加量过多则效果相反.从 SEM 照片上已经看到,添加 SiO_2 使得微孔膜的结构发生明显变化,而这种变化会对相应的微孔型聚合物电解质的电导率产生影响.复合了 0.05 倍聚合物质量的 SiO_2

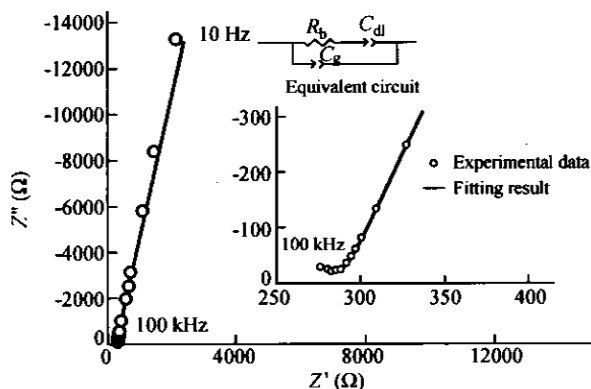


Fig. 2 Typical impedance spectrum of a $\text{SS} | \text{PPE} | \text{SS}$ cell, the equivalent circuit and the fitting result (PPE is porous polymer electrolyte)

In the equivalent circuit, R_b is the bulk resistance of PPE, C_g and C_{dl} is the geometric capacitance and the double layer capacitance respectively; C_g and C_{dl} are not ideal capacitors but constant phase elements.

后,虽然微孔膜吸收电解液的量有所下降,但微孔结构由菜花状变为网状,有利于吸收电解液并形成良好的导电通道,因此电导率明显提高.但当 SiO_2 的添加量提高到 0.1 倍聚合物质量以上时,不仅微孔膜吸收电解液的量明显下降,而且微孔结构变为蜂窝结构,并在大孔中出现了严重的粒子团聚现象,不利于形成良好的导电通道,因此电导率低于未复合 SiO_2 的微孔型聚合物电解质。

图 3 给出了 $\text{SiO}_2/\text{P}(\text{VDF-HFP})$ 基复合微孔型聚合物电解质的电导率随温度的变化关系.从图

中可以看到,电导率的对数与温度的倒数之间不是直线关系,而是弯曲的弧线,说明电导率与温度之间的关系应当用自由体积理论的 VTF 方程来描述.

Table 2 The conductivity of the porous polymer electrolytes					
Sample	E-0	E-0.05	E-0.1	E-0.15	E-0.2
Conductivity at 30℃ (mS/cm)	1.3	2.5	0.36	1.1	0.33

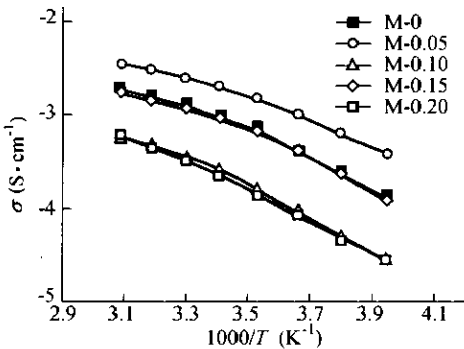


Fig. 3 The conductivity of the SiO₂/P(VDF-HFP) based composite porous polymer electrolytes

2.3 对锂金属电极的界面稳定性

为了研究 SiO₂/P(VDF-HFP)基复合微孔型聚合物电解质与锂金属电极之间的界面稳定性,我们将其与两片锂金属电极组装成半电池,测量该半电池的交流阻抗谱,并通过监测交流阻抗谱随存放时间的变化来研究界面稳定性.

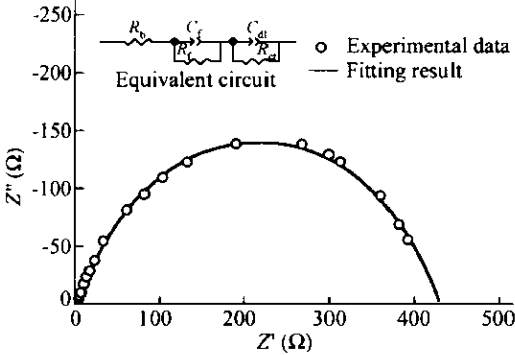


Fig. 4 Typical impedance spectrum of a Li | PPE | Li half cell, the equivalent circuit and the fitting result (PPE is porous polymer electrolyte)

In the equivalent circuit, R_b is the bulk resistance of PPE, R_p and C_p is the resistance and capacitance of the passivation layer respectively, R_{ct} and C_{dl} is the charge transfer resistance and the double layer capacitance respectively; C_p and C_{dl} are not ideal capacitors but constant phase elements.

图 4 是其中一个典型的半电池的交流阻抗谱

(由“○”构成的曲线),相应的等效电路及根据等效电路拟合得到的结果(由“-”构成的曲线)均显示在图中.需要指出的是实际体系中的钝化膜电容 C_p 和界面双电层电容 C_{dl} 不是理想电容,因此在等效电路中用恒相角元件来表示.图中清楚地显示出根据等效电路拟合得到的结果与实验数据吻合得很好,说明拟合结果是可信的.通常将等效电路中的钝化膜电阻和电荷转移电阻之和定义为界面电阻,根据拟合结果即可计算出界面电阻值.

图 5 是界面电阻随时间变化的测量结果.从图中可以看到,未添加纳米 SiO₂ 的 M-0 样品的界面电阻较大,而与纳米 SiO₂ 复合能够有效抑制界面电阻的增大.特别是当纳米 SiO₂ 的添加量为 0.05 倍聚合物质量时,界面电阻小且很快趋于稳定.一般认为,纳米 SiO₂ 能够有效吸附电解质中的微量水等杂质,防止其与电极反应使得钝化膜增厚,从而抑制界面电阻的增大^[7-9].

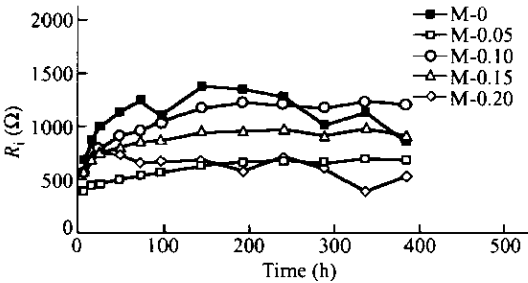


Fig. 5 The evolution of the interfacial resistance between the composite porous polymer electrolytes and lithium metal electrodes

总之,用水蒸气沉淀法制备 P(VDF-HFP)微孔膜时,引入纳米 SiO₂ 可以改变微孔膜的形态结构,并对以其为基体的微孔型聚合物电解质的性能产生明显影响.当纳米 SiO₂ 的添加量为 0.05 倍聚合物质量时,纳米粒子的分散较好,而当纳米 SiO₂ 的添加量增大到 0.1 倍聚合物质量以上时,纳米粒子在微孔中的团聚很严重.相应的,引入 0.05 倍聚合物质量的 SiO₂ 后,微孔型聚合物电解质的电导率有了明显提高,但当纳米 SiO₂ 的添加量增大到 0.1 倍聚合物质量以上时,电导率有所下降.另外,引入纳米 SiO₂ 可以有效地提高 P(VDF-HFP)基微孔型聚合物电解质与锂金属电极之间的界面稳定性,特别是当纳米 SiO₂ 的添加量为 0.05 倍聚合物质量时效果良好.综合来看,复合少量的纳米 SiO₂ (约 0.05 倍聚合物质量)能

够有效提高水蒸气沉淀法制备的 P(VDF-HFP) 基微孔型聚合物电解质的性能,但当纳米 SiO_2 的添加量进一步增加时,纳米粒子的团聚现象很严重,微孔型聚合物电解质的性能有所下降。

REFERENCES

- 1 Gozdz A S, Schmutz C N, Tarascon J M, Warren P C. US patent, H01M, 5418091. 1995-05-23
- 2 Gozdz A S, Schmutz C N, Tarascon J M, Warren P C. US patent, H01M, 5540741. 1996-07-30
- 3 Boudin F. J Power Sources, 1999, 81 ~ 82: 804 ~ 807
- 4 Pasquier A D, Warren P C, Culver D, Gozdz A S, Amatucci G G, Tarascon J M. Solid State Ionics, 2000, 135: 249 ~ 257
- 5 Michot T, Nishimoto A, Watanabe M. Electrochim Acta, 2000, 45: 1347 ~ 1360
- 6 Shi Q, Yu M X, Zhou X, Yan Y S, Wan C R. J Power Sources, 2002, 103: 286 ~ 292
- 7 Slane S, Salomon M. J Power Sources, 1995, 55: 7 ~ 10
- 8 Lee K H, Lee Y G, Park J K, Seung D Y. Solid State Ionics, 2000, 133: 257 ~ 263
- 9 Yu Mingxin(于明昕), Shi Qiao(石桥), Zhou Xiao(周啸), Yan Yushun(严玉顺), Wang Chunrong(王春荣). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (1): 38 ~ 42

STUDY ON SiO_2 /P(VDF-HFP) COMPOSITE POROUS POLYMER ELECTROLYTES PREPARED BY PHASE INVERSION INDUCED BY WATER VAPOR

SHI Qiao¹, HUANG Wei¹, ZHOU Xiao^{1,2}, YAN Yushun³, WAN Chunrong³

(¹ Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

(² School of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

(³ Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201)

Abstract SiO_2 /vinylidene fluoride-hexafluoropropene copolymer [P(VDF-HFP)] composite porous polymer electrolytes were prepared by phase inversion induced by water vapor. The influence of nano- SiO_2 on the porous structure and performance of the porous polymer electrolytes was studied. The results show that when the weight ratio of SiO_2 to polymer is about 0.05, the porous polymer electrolytes have improved conductivity and interfacial stability against lithium metal electrodes; but when the amount of SiO_2 is further increased, serious aggregation of nano- SiO_2 can be found in the pores, and the performance of the porous polymer electrolytes is reduced.

Key words Porous polymer electrolyte, P(VDF-HFP), Nano- SiO_2 , Phase inversion, Lithium ion batteries