

聚偏氟乙烯电纺膜及其电化学性能的研究*

高 昆** 胡信国 伊廷锋 陈 辉

(哈尔滨工业大学应用化学系 哈尔滨 150001)

摘 要 用电纺的方法制备了聚偏氟乙烯纳米纤维膜,它们具有多微孔结构,能够作为锂电池聚合物电解质.电纺中聚合物溶液的浓度对制备的电纺膜的结构形态有很大的影响,低浓度(10 wt%)时得到珠丝结构的膜,浓度15 wt%时则为纤维结构,而高浓度(18 wt%)时,电纺膜为交联的网状结构.用电纺法制备的聚偏氟乙烯纳米纤维微孔膜具有较高的孔隙率,而且它们与锂金属电极具有良好的界面稳定性;在25℃时吸液率最高可达340%,以这种膜制备的聚合物电解质室温电导率可达到 $1.57 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$;由该电解质组装的扣式电池以 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 恒流充放电,25℃时50次循环后几乎无容量损失,具有良好的循环性能;即使60℃时,电池仍能保持良好的工作稳定性.

关键词 电纺,聚偏氟乙烯,微孔膜,聚合物电解质

电纺^[1]又称“静电纺织”,是利用纺丝聚合物溶液或熔体在高压静电力的作用下加速运动并分裂形成超细射流,再经溶剂挥发或冷却,凝结或固化成为微丝,最后以无纺布的形式沉积在收集板上.通过电纺工艺,能够得到直径10~500 nm的聚合物基纤维.电纺丝法制备超细纤维早在1934年就由Formhals等提出^[2].近年来,随着纳米技术的发展,电纺丝技术得到了高度重视.在国内,各种高聚物的电纺纤维丝制备工艺已有文献报道^[3-5].电纺法制备聚合物纳米纤维具有设备简单,操作容易以及高效等优点,因此它被认为是制备大量聚合物连续纳米纤维最有效的方法.

聚偏氟乙烯(PVDF)等氟系聚合物因为它们好的化学稳定性和对电解液良好的亲和性^[6]一直以来受到人们的极大关注. Bellcore公司最早实现了锂聚合物电池的商品化,其中的核心组件就是P(VDF-HFP)为基体的微孔型聚合物电解质^[7].聚合物电解质微孔膜基体的制作方法主要有萃取法、自然挥发法、相转移法.其中相转移法具有成膜速度快,工艺简单等优点^[8].另外,石桥^[9]等还报道了一种更为清洁、环保的制备方法——水蒸气沉淀法.

本文采用电纺的方法制备了PVDF纳米纤维膜,它具有疏松均匀的微孔结构,并以这种微孔膜为基体制备了锂离子电池聚合物电解质,对其电化学性能进行了表征.

1 实验部分

1.1 PVDF 纳米纤维微孔膜的制备

不同质量的PVDF粉末(Elf Autochem公司,型号Kynar761)被溶解在丙酮和N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的混合溶液中(体积比8:2).随即装入带有6#针头的医用注射器中,将针头与高压电源的正极相连,另一面用直接接地的金属转鼓作为收集装置(如图1所示).

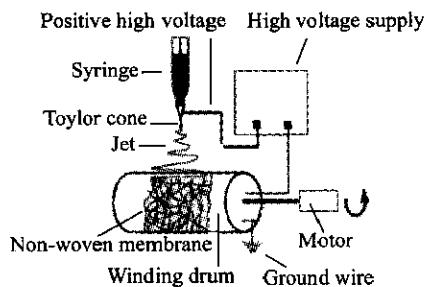


Fig. 1 Schematic of electrospinning device

加高压时,悬浮的聚合物液滴在电场力的作用下被拉伸形成圆锥状,称为泰勒锥(Taylor cone).当电场力克服液滴的表面张力时,开始形成喷射细流,以无纺布的形式沉积在转鼓上.通过计量电纺的时间,来控制电纺膜的厚度(40 μm左右).制得的PVDF纳米纤维膜80℃真空干燥12 h.实际膜厚由千分尺测定.真空喷金后,电纺

* 2005-08-04 收稿,2005-09-25 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: gaokun@hit.edu.cn

膜的结构用扫描电子显微镜(日立公司 S4700 型)观察。

1.2 PVDF 电纺膜基体聚合物电解质的制备

在充满氩气并严格干燥的手套箱中, PVDF 电纺膜浸渍在 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (体积比 1:1) 电解液中(哈尔滨光宇公司提供), 待吸附平衡后(浸泡 2.5 h 左右), 取出, 用滤纸拭干表面余液。隔膜吸液能力可用吸液率衡量:

$$\xi = \frac{M - M_0}{M_0} \times 10\% \quad (1)$$

式中 ξ 为吸液率; M_0 为干膜重; M 为湿膜重。

1.3 电化学性能测试

电导率的测定是将制得的聚合物电解质膜置于两个已知面积的不锈钢电极之间, 做成阻塞电池。实验采用 EG&G Princeton Applied Research Model 273 恒电位/恒电流仪和 Model 5210A 锁相放大器及 PC 机对实验电池进行交流阻抗测试, 频率范围 100 kHz ~ 0.1 Hz, 测得的交流阻抗谱用 ZSimpWin 软件进行拟合, 求得膜的本体电阻, 由公式(2)计算电导率:

$$\sigma = \frac{d}{S \cdot R_b} \quad (2)$$

式中 σ 为样品的电导率; S 为不锈钢电极的面积; R_b 为样品的本体电阻; d 为膜厚。

聚合物与锂金属电极的界面稳定性的测试是将电纺 PVDF 电解质膜夹在两片锂金属电极之间, 组装成非阻塞的半电池体系, 用交流阻抗法测试其界面电阻随存放时间的变化情况, 以此来检验被测聚合物电解质对锂金属电极的界面稳定性。电导率与界面稳定性均在室温条件下进行测试。

扣式电池是以 LiMn_2O_4 为正极, 金属锂片为负极, 采用 PVDF 电纺膜制得的聚合物电解质膜。循环性能测试在新威电池测试系统上进行, 恒电流 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (相当于 0.52 C) 充放电, 充电截止电压为 4.2 V, 放电截止电压为 3.5 V。

2 结果与讨论

2.1 SEM 表面形貌的观察

在电纺丝过程中, 各个工艺参数如聚合物溶液的浓度, 施加电压, 针头-收集板距离 (capillary-screen distance, C-SD) 等对形成纳米纤维的直径与形态都有很大影响。因此, 可以通过对这些参数的控制来得到理想结构的聚合物膜。图 2 是从不同

浓度 PVDF 溶液制备的电纺膜的放大 1000 倍的 SEM 照片(右上图放大 5000 倍)。当在低浓度 (10 wt%) 电纺时, 由于溶液的浓度较低, 粘度也较低, 表面张力小, 喷丝头末端不能保持稳定连续的液滴, 溶液在溶剂完全挥发前就到达收集装置以致形成珠丝结构(图 2a)。当浓度提高到 15 wt% 时, 溶液粘度增加, 这时制得的电纺膜中珠丝结构消失(图 2b), 膜体几乎完全为纤维构成, 这符合 Fong 等的“电纺液的高粘度可使纤维中不带珠状物”的研究结论^[10]。当聚合物浓度增加到 18 wt% 时, 纤维直径变粗, 整个电纺膜由于高的黏性呈交联的网状结构, 如图 2(c) 所示。

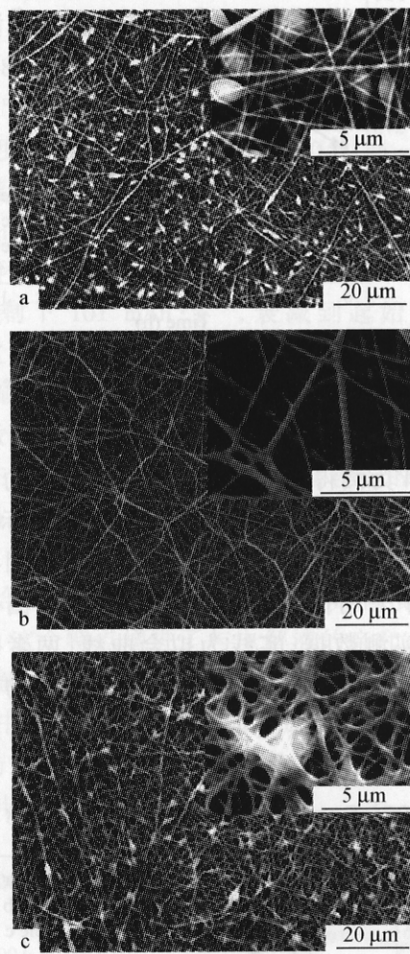


Fig. 2 SEM photos of original magnification 1000 × and 5000 × (top right corner)

a) Beaded structure; b) Fibers structure; c) Cross linked structure

2.2 电导率的测量

图 3 为吸液率-浸渍时间的曲线。初始时, 吸液率随浸渍时间的增长而增大, 在浸渍超过大约 2.5 h 后, 隔膜的吸液达到饱和, 吸液率曲线不再

上升.由于制得的 PVDF 纳米纤维膜结构上存在差异,因此平衡时的吸液率也不同.样品 b (15 wt%)由于具有纳米尺度的纤维结构,拥有较细的纤维直径,因此,膜本体的空隙率最高,拥有最高的吸液率 340%.样品 c (18 wt%)由直径略大的超细纤维交联成网状构成,由于纤维束直径的增长,造成膜体中比表面积和孔隙率的下降,吸液率与样品 b 相比下降到了 310%.样品 a (15 wt%)由于大量分散的珠状结构占据了膜本体中较大的空间而使孔隙率进一步下降,同时吸液率达到最低,为 283%.

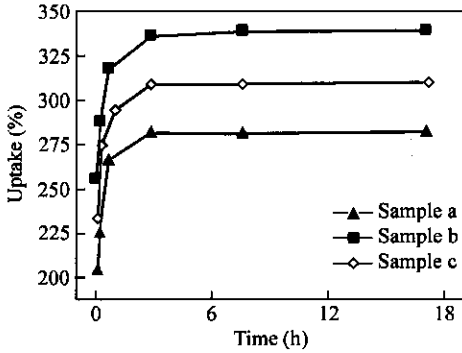


Fig. 3 The electrolyte uptake versus soaked time of electrospun PVDF-based nanofibrous membranes

图 4 为测得的 PVDF 聚合物电解质的交流阻抗谱图,右侧为体系的等效电路,由于实际体系中的几何电容和界面电容不是理想电容,因此在等效电路中采用恒相角元件(CPE)表示.图 4 中的散点为实测数据,实线为拟合曲线,两者吻合很好.从直线和横轴的交点能够得到聚合物电解质的本体电阻 R_b .实验中,吸液率最高的 b 膜电导率最高,为 $1.57 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,其次为 c 膜的 $1.31 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,a 膜最低只有 $0.88 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

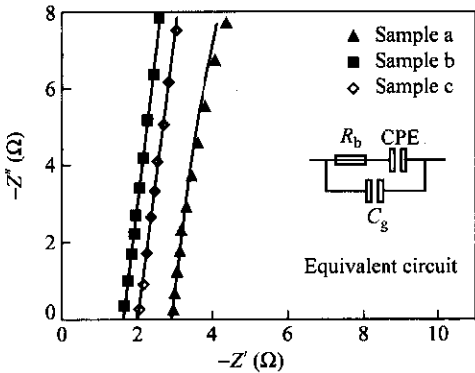


Fig. 4 Impedance spectra of electrospun PVDF-based nanofibrous membranes

$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

图中测得的曲线近似一条直线,在高频区内没有半圆出现,这与液体电解质阻抗曲线一致.这表明电解质中的载流子主要为离子^[11].微孔聚合物电解质主要由三相构成,吸附的电解质液相,与电解质作用的溶胀相和聚合物本体固相.微孔聚合物电解质的导电更多依赖于微孔结构中的电解质液相,因此电导率的高低与吸液率的多少关系密切,一般吸液率越高,电导率也就相应的越高^[12].

2.3 锂金属界面稳定性

图 5 显示了室温下对称锂片电池的阻抗谱随储存时间的变化.图 5(a)是用电纺 PVDF 电解质膜为介质组成的对称锂片半电池,图 5(b)采用的是 Celgard 2500 单层 PP 隔膜.比较(a),(b)两图可以看出,用 PVDF 电纺膜组装的对称锂片电池的阻抗曲线是由 3 个交叠的半圆组成,而液体对称半电池的阻抗曲线是由 2 个半圆组成的.

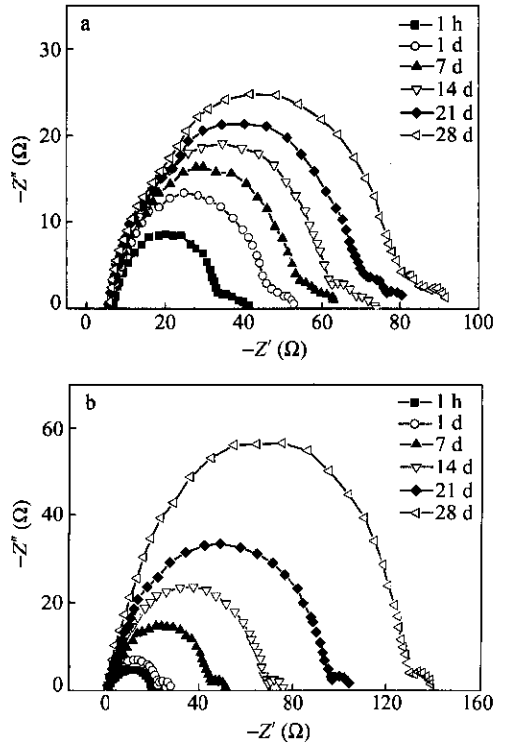


Fig. 5 Impedance spectra of Li/electrolyte/Li cell with storage time at room temperature
a) Li/electrospun PVDF/Li; b) Li/liquid electrolyte immobilized in Celgard 2500 separator/Li

这种对称锂片半电池体系可用图 6 显示的等效电路来拟合处理^[13]. R_b 表示聚合物的本体电阻; Z_p 是金属锂界面上形成的钝化膜阻抗,它由

界面阻抗 R_p 和双层电容 C_p 组成;最后是由电荷传递电阻 Z_{ct} 和反映传质过程特征的 Warburg 扩散阻抗 Z_d 构成的法拉第阻抗(Z_f).

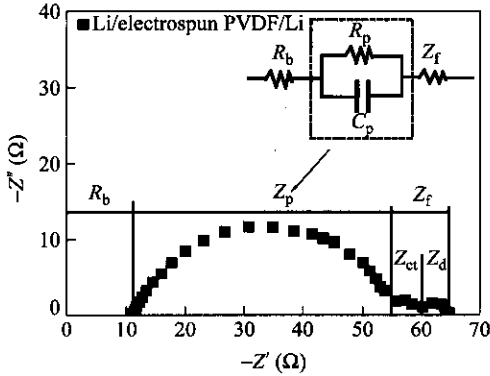


Fig. 6 Schematic of equivalent circuit for Li/PVDF/Li cell

与聚合物电解质相比,液体电解质为传导介质时,离子传输速度相对较快,因此在液体电解液的对称半电池中,交流阻抗谱的电荷传递电阻 Z_{ct} 和 Warburg 阻抗 Z_d 合并为一个半圆. 综上可知,在测得的阻抗谱中第一个半圆与横轴的左交点对应 R_b ,右交点对应 $R_b + R_p$. 图 5(a),(b)中大半圆的左交点几乎重叠在一起,表明两种体系的电解质本体电阻随时间变化不大. 但是,由于采用的 PVDF 电纺膜(厚约 $80 \mu\text{m}$)比 Celgard 2500($25 \mu\text{m}$)厚近 3 倍,因此(a)体系的本体电阻较(b)要大,反映在阻抗谱中,(a)大半圆的横轴左交点相对靠右.(a),(b)阻抗图中半圆的右交点都随时间增长不断右移,表明随着储存时间的延长两种体系中界面阻抗值均呈增大趋势.

图 7 是金属锂电极与电解质间的界面阻抗随时间的变化情况. 初始时电纺膜系统比液体电解

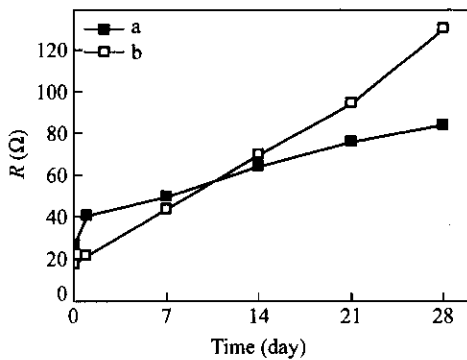


Fig. 7 Change in interfacial resistance of Li and electrolyte

a) Electrospun PVDF membrane; b) Celgard 2500 separator

质系统显示了更高的锂金属界面电阻,但是随储存时间的延长,电纺膜系统中界面电阻增长趋势变缓. 同样条件下储存 4 周后,电纺膜系统的界面电阻只有液体半电池的一半左右. 在这个过程中,聚合物电解质与电解液相互作用而生成的溶胀相起了作用. 由于这种溶胀相的存在,增进了与金属锂电极的相容性,减缓了电解液与锂片间钝化膜的增长速度. 在用电纺方法制备的 PVDF 微孔膜中,由于大量纳米级纤维的存在,促进了聚合物基体与有机电解液更好的溶胀. 因此,电纺 PVDF 聚合物电解质与锂金属电极具有更好的相容性和界面稳定性.

2.4 循环性能

图 8 显示了采用 PVDF 电纺膜的扣式电池分别在 25°C 和 60°C 时的循环性能. 由图中可以看到两种温度下循环初始容量均在 $120 \sim 125 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间,随着循环的进行, 25°C 时容量始终保持在 $120 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上,容量损失微小. 而在 60°C 时容量随循环次数增多呈逐渐下降趋势,到第 50 次循环时只剩下 $101 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,衰减到起始容量的 80%. 这可能是由于高温下锰酸锂正极活性物质晶格的破坏,如溶解或不可逆相变的发生. 一般情况下,微孔型聚合物基体由于含有大量的液体电解质,在高温下容易软化而表现出较差的机械性能,极易造成电池中正负极的相互接触而导致内部短路. 电纺制备的 PVDF 电解质膜是由大量纳米级聚合物纤维组成的,因此它们具有很大的比表面积. 这个特点增进了与电解液的亲和,使其能够在电解液中更好的溶胀,有效的保障了聚合物电解质中液固两相一体化的形成. 即使是在 60°C 时,电纺制得的电解质膜仍然具有一定的强度,能够满足电池稳定的工作.

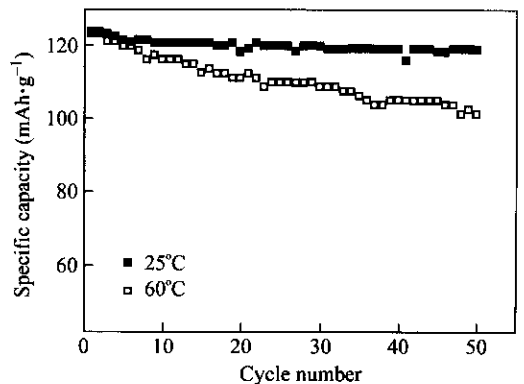


Fig. 8 Cycle performance of the coin cell with electrospun PVDF electrolyte membranes at 25°C and 60°C

综上所述,采用电纺法制备了聚合物锂离子
 电池用的 PVDF 微孔膜材料. PVDF 电纺膜是由纳
 米尺度的纤维组成的无纺膜材料,具有大的比表
 面积和疏松均匀的微孔结构. 由于 PVDF 电纺膜
 的结构特点,它们拥有较高的吸液率,为离子传输
 提供了良好的介质. 尽管 PVDF 本身拥有的较高
 结晶度,不利于锂离子的传导,但是由 PVDF 电纺

膜制备的聚合物电解质的室温电导率仍得到了较
 大的提升. 另一方面,由电纺工艺制备的 PVDF 膜
 呈现出良好的电解质亲和性和锂金属电极相容
 性. 用它们组装的扣式电池,在 25℃ 时具有良好的
 循环性能,即使 60℃ 条件下,依然满足电池的
 正常工作.

REFERENCES

- 1 Subbiah T, Bhat G S, Tock R W, Parameswaran S, Ramkumar S S. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 96(2): 557 ~ 569
- 2 Huang Z M, Zhang Y Z, Kotaki M, Ramakrishna S. *Composites Science and Technology*. 2003, 63(15): 2223 ~ 2253
- 3 Zhang Chunxue(张春雪), Yuan Xiaoyan(袁晓燕), Wu Lili(邬丽丽), Sheng Jing(盛京). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (2): 294 ~ 207
- 4 Liao Ruogu(廖若谷), Shi Tiejun(史铁钧), Zhou Yubo(周玉波), Wang Huali(王华林), Zhai Linfen(翟林峰). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (2): 345 ~ 349
- 5 Wu Shubin(吴殊斌), Yao Chen(姚琛), Li Xinson(李新松). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (1): 11 ~ 15
- 6 Jiang Z, Carroll B, Abraham K M. *Electrochim Acta*, 1997, 42(17): 2667 ~ 2677
- 7 Tarascon J M, Gozdz A S, Schmutz C. *Solid State Ionics*, 1996, 86-88: 49 ~ 54
- 8 Xiao Qiangfeng(肖强凤), Zhou Xiao(周啸). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (1): 139 ~ 142
- 9 Shi Qiao(石桥), Huang Wei(黄薇), Zhou Xiao(周啸), Yan Yushun(严玉顺), Wan Chunrong(万春荣). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (3): 350 ~ 354
- 10 Ding B, Kim H Y, Lee S C, Shao C L, Lee D R, Park S J, Kwag G B, Choi K J. *J Polymer Sci, Polymer Phys*, 2002, 40 (6): 1261 ~ 1268
- 11 Jacob M M E, Prabaharan S R S, Radhakrishna S. *Solid State Ionics*, 1997, 104(3-4): 267 ~ 276
- 12 Huang H, Wunder S L. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(3): A279 ~ A283
- 13 Jang D H, Shin Y J, Oh S M. *J Electrochem Soc*, 1996, 143(7): 2204 ~ 2211

PREPARATION AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ELECTROSPUN POLY(VINYLLIDENE FLUORIDE) MEMBRANES

GAO Kun, HU Xinguo, YI Tingfeng, CHEN Hui

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract Nanofibrous poly(vinylidene fluoride) membranes were produced by the electrospinning method. Since these electrospun membranes have microporous structure, they can be applied as polymer electrolyte for lithium ion battery. The morphology of electrospun membranes was strongly affected by the concentration of polymer solutions. It presents a usual web of fibers at a concentration of 15 wt%, a web of fibers with a few beads at a lower concentration (10 wt%) and a cross-linked web of fibers at a higher concentration (18 wt%). The electrospun PVDF membranes show a high uptake of liquid electrolyte and good compatibility with metal lithium. The electrospun PVDF-based electrolyte membranes exhibited the maxima of uptake (340%) and ion conductivity ($1.57 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) at room temperature. At a $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ rate, the coin cell with the electrospun PVDF-based polymer electrolyte had good cycling performance with little capacity fade after 50 cycles at 25℃. Even at 60℃, the coin cells show a good stability.

Key words Electrospinning, PVDF, Microporous membrane, Polymer electrolyte