

天然橡胶/丁苯橡胶基隔膜材料的制备与性能*

杨书廷^{1,2**} 杨金鑫^{1,2} 尹艳红^{1,2} 岳红云^{1,2} 杨伟光^{1,2} 刘玉霞^{1,2}

(¹ 河南师范大学化学与环境科学学院 新乡 453007) (² 河南省新能源材料工程研究中心 新乡 453002)

摘 要 采用相转换法制备出了以天然橡胶(NR)/丁苯橡胶(SBR)为基的多孔状聚合物锂离子电池隔膜材料,系统研究了成膜的工艺参数及机理.利用扫描电镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)观察了该聚合物隔膜的微观结构,同时考察了该聚合物膜的吸液保液能力、热稳定性及电化学性能.结果表明,该聚合物膜呈多孔蜂窝状,具有较高的吸液能力,在电解液中浸泡5 h后的吸液率达320%,此时该聚合物多孔隔膜的室温电导率也达到了 3.93×10^{-4} S/cm并且保液能力良好,在50℃的空气中保持5 h的质量损失仅为31%.同时该聚合物多孔膜具有较宽的电化学稳定窗口和较高的热分解温度,在4.8 V和157℃以下能安全使用.与金属锂电极间的界面阻抗在存放10天或经过20次循环伏安扫描内迅速增加,而后趋于稳定,表现出了良好的界面稳定性,有效地抑制了电极与隔膜间的钝化膜(SEI)的进一步生长.

关键词 天然橡胶, 丁苯橡胶, 隔膜, 制备, 表征

隔膜材料作为锂离子电池的重要组成部分,它性能的好坏直接对电池性能产生至关重要的影响.在锂离子电池中,隔膜是电子的绝缘体,离子的良导体,它必须具有良好的化学、电化学稳定性和与电解液及电极材料良好的相容性.目前锂离子电池中所广泛采用的隔膜材料主要是聚乙烯、聚丙烯微孔膜.但是,聚乙烯和聚丙烯存在与电解质亲和性差的缺点,所以它们的吸液率都比较低.为此许多科研人员对聚乙烯和聚丙烯微孔膜进行了表面接枝亲水性单体等方面的改性^[1].也有人尝试以其它材料来制备锂离子电池的隔膜,近年来聚合物电解质在锂离子电池之中的应用得到了科研人员的广泛关注.聚合物电解质在锂离子电池中兼具有隔膜和电解质的双重作用.目前所广泛研究的主要有PAN^[2,3], PEO^[4], PMMA^[5,6], PVC^[7], PVDF^[8,9]等体系.这些体系目前面临的主要问题是高的离子电导率与良好的机械性能不能同时满足,所以积极开发新的隔膜材料体系对锂离子电池性能的改进和实际应用具有重要的意义.

本文利用相转换控制溶剂挥发法制备了一种聚合物多孔膜.该聚合物膜由天然橡胶(NR)和丁苯橡胶(SBR)在促进剂作用下共混而成,以此为基质材料制备锂离子电池隔膜在国内外尚鲜见报道.由于天然橡胶室温下具有良好的粘弹性,所以以它为基质的聚合物微孔膜可以制成很薄的柔韧

性非常强的膜,使隔膜与电极的接触更加良好.又由于天然橡胶具有很强的耐腐蚀性,所以所制得的隔膜与有机电解液又具有优良的相容性.同时又利用丁苯橡胶的刚性粒子的特点对天然橡胶进行了共混改性,克服了纯天然橡胶弹性过大、机械强度差的缺点.本文还对所制得的聚合物隔膜的电导率、电化学稳定性与金属锂电极间的界面稳定性进行了表征与讨论.

1 实验部分

1.1 所用试剂

天然橡胶胶乳(干胶质量含量60%,国产),丁苯橡胶胶乳(苯乙烯含量<45%,干胶质量含量50%,美国陶氏化学公司),无水乙醇(分析纯,北京化工厂),非离子表面活性剂壬酚基聚氧乙烯醚(99%,长沙富湘化工有限公司),四甲基二硫化秋兰姆(促进剂TMTD,99.9%一级品,上海拜耳科生物科技公司).

1.2 聚合物膜的制备

取10 mL的天然橡胶胶乳加蒸馏水和无水乙醇(1:1体积比)稀释至干胶浓度为30%,加入1%(对干胶总质量)的非离子表面活性剂和10 mL的丁苯橡胶胶乳,搅拌1 h使之混合均匀,再加入适量的促进剂(TMTD)在室温(25℃)下搅拌反应4 h制得聚合物膜的基料,将匀浆好的乳液用刮刀涂

* 2005-12-19 收稿,2006-02-05 修稿 河南省重大科技攻关(项目号 0522020300)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: styd@public.xxptt.ha.cn;

于干净的平整玻璃板上,刀口厚度为 200 μm ,室温一定湿度下自然晾干(或 50 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中快速烘干),而后于真空干燥箱中 80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 24 h,取出玻璃板浸到蒸馏水中,将聚合物膜从玻璃板上揭下,空气中晾干后再于真空干燥箱中 110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 48 h,所得到的聚合物基质膜厚约 100 μm 。

1.3 模拟电池的组装

将所制得的聚合物多孔膜在充满氩气的手套箱中用电解液(1 mol/L LiPF₆ 碳酸乙烯酯(EC):碳酸二甲酯(DMC):甲基乙基碳酸酯(EMC) = 1:1:1 体积比)浸泡活化 5 h,取出用滤纸吸干表面的液体,从而使隔膜表面呈干态,内部含有大量电解液。用不锈钢或者金属锂片作电极,放到聚四氟乙烯的模具中,以石蜡和生料带密封。

1.4 性能表征

1.4.1 聚合物膜的结构分析 用 AMARY-1000B 型扫描电子显微镜和 Seiko 的 SPI3800N 型原子力显微镜分别对样品进行了 SEM 和 AFM 测试。

1.4.2 聚合物膜的孔隙率测试 将已经称量好的聚合物微孔膜(W_1)在蒸馏水里浸泡 2 h,取出后用滤纸将其表面的液体吸干,对湿膜进行称量(W_2),膜的孔隙率(ϵ)用下式计算

$$V_1 = W_1 / \rho_1, V_2 = (W_2 - W_1) / \rho_2$$

$$\epsilon = V_2 / (V_1 + V_2)$$

式中 V_1 、 V_2 分别为聚合物膜的体积和水的体积, ρ_1 、 ρ_2 分别为聚合物膜的密度和水的密度^[10]。

1.4.3 聚合物膜的吸液保液性能测试 聚合物膜的吸液率由下式计算

$$\eta = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\%$$

式中 m_1 为聚合物膜吸液前的质量, m_2 为聚合物膜吸液后的质量。保液率(R_w)由下式计算所得

$$R_w = m_b / m_a \times 100\%$$

其中 m_a 为在电解液中浸泡 5 h 刚取出来用滤纸吸干表面液体后称得的聚合物膜的质量, m_b 为在 50 $^{\circ}\text{C}$ 空气中放置一定时间后称得的聚合物膜的质量。

1.4.4 聚合物微孔膜的电化学测试 聚合物微孔膜的电导率采用交流阻抗技术进行测试,电池模型为不锈钢(SS)/NR-SBR 基聚合物微孔隔膜(NR-SBR)/不锈钢(SS),隔膜与电极接触面积为 1 cm^2 ,测试频率范围为 $10^5 \sim 0.1$ Hz,扰动信号 5 mV。电导率由下式求得

$$\sigma = d / (R_a \cdot A)$$

其中 d 为聚合物微孔膜的厚度, R_a 为聚合物微孔膜的本体电阻, A 为聚合物微孔膜与电极的接触面积。聚合物微孔膜与金属锂电极间的界面性能用电池模型为 Li/NR-SBR/Li 进行交流阻抗测试。线性扫描伏安用 SS/NR-SBR/Li 电池模型进行测试,其中 SS 为工作电极,Li 为对电极和参比电极,扫描速度为 1 mV/s。以上测试均在上海辰华仪器厂生产的 CHI660B 型电化学工作站上来完成。

1.4.5 热稳定性分析 所用仪器为日本岛津公司生产 DT-40 型综合热分析仪。

2 结果与讨论

2.1 聚合物膜的结构分析

聚合物膜是通过溶剂挥发相转换法成膜的,所以溶剂的性质、挥发速度及制膜环境的温湿度对膜的结构和形貌有很大的影响。图 1 是在不同条件下所制得聚合物膜的 SEM 照片。其中(a)是在室温(25 $^{\circ}\text{C}$)下由溶剂自然挥发所制得的聚合物膜,(b)是在 50 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中制得。从图中可以看出(a)膜呈多孔蜂窝状,在蜂窝的内部又分布着丰富的微孔,孔径约在 0.2 μm 左右,孔隙率达到 72%,吸液率为 320%,它的室温电导率高达 3.93×10^{-4} S/cm。图(b)所示的聚合物膜表面呈光滑致密状,只有少量的纳米微孔,孔隙率只有 10% 左右,这可能是由于溶剂挥发过快引起的。该膜在吸收电解液时不是依靠膜的微孔结构,而是由膜的溶胀作用,所以它的吸液率很低,电导率也

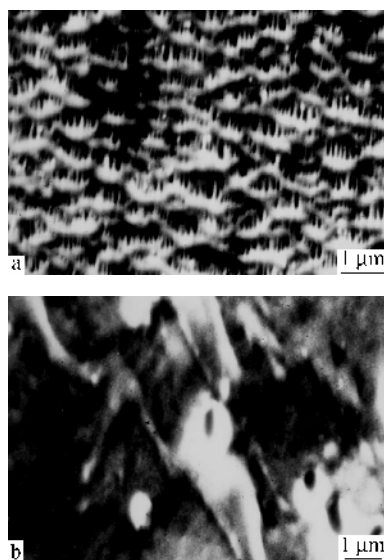


Fig. 1 SEM microphotograph of NR-SBR polymer films
a) Room temperature ($V_{\text{NR}}/V_{\text{SBR}} = 1:1$); b) 50 $^{\circ}\text{C}$ vacuum oven ($V_{\text{NR}}/V_{\text{SBR}} = 1:1$)

不高. 铸膜液中的溶剂是由乙醇和水两部分组成. 乙醇的挥发速度较快, 当部分乙醇挥发之后, 在铸膜液的均一体系中发生了初步的相转化. NR/SBR 的交联笼式结构随着乙醇的挥发而逐步形成. 剩余溶剂水的挥发使得在所形成的笼式结构中留下了丰富的微孔. 虽然 (b) 体系中的溶剂与 (a) 相同, 但是过快的挥发速度使乙醇与水在很短的时间内挥发出去, NR/SBR 交联笼式结构来不及形成, 自身还没有自支撑能力, 所以就形成了光滑致密的结构. 为进一步研究两种工艺下制得的聚合物隔膜的结构, 又分别对他们做了原子力显微镜分析. 从图 2 中可以看出, (a) 的表面较为平坦均一, 高低起伏不大, 最大处仅为 26.02 nm. 而 (b) 则呈很大的凸凹起伏状, 起伏最大高度差高达 134.31 nm. 聚合物隔膜表面的粗糙程度直接影响着隔膜与电极的接触性能, 所以图 (a) 所示的聚合物膜适合于锂离子电池用, 以下电化学测试均是用此聚合物膜来完成的.

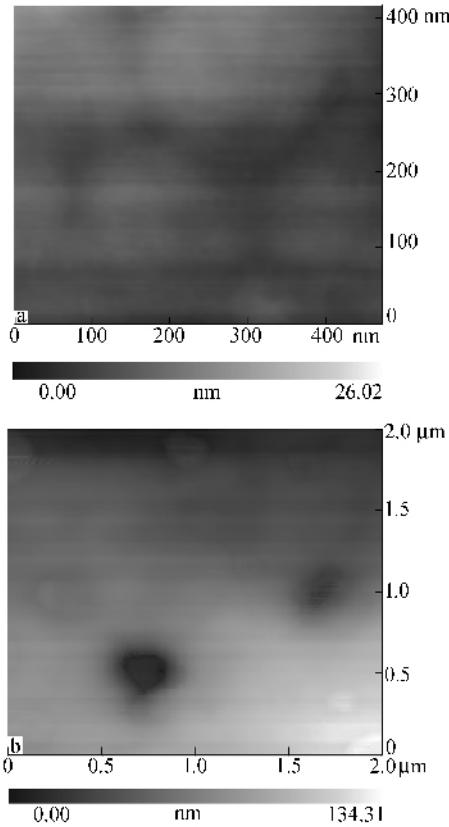


Fig. 2 AFM microphotograph of NR-SBR polymer films
a) Room temperature ($V_{NR}/V_{SBR} = 1:1$); b) 50°C vacuum oven ($V_{NR}/V_{SBR} = 1:1$)

2.2 聚合物膜的吸液保液能力

图 3 是本实验所制得聚合物膜与商品聚丙烯

隔膜 (PP) 的吸液保液性能曲线, 其中 (a), (b) 分别为 NR-SBR 聚合物膜和聚丙烯隔膜的性能曲线. 从曲线 (a) 中可知, NR-SBR 聚合物膜在电解液中浸泡 5 h 后, 吸液率就达到了自身重量的 320%. 说明该聚合物膜具有很大的持液量, 这主要归因于其丰富的微孔结构. 在 50°C 的空气中, 2 h 内吸液后的 NR-SBR 聚合物膜的质量损失近 20%, 5 h 内总共失重 31%. 前期失重较快可能是由于初始的状态电解液较为丰富, 离膜表面近的电解液较容易失去, 而电解液在聚合物膜的微孔内部分布较为均匀, 由于毛细效应使得电解液不易渗出, 从而表现为失重速度减慢. 从图中可知聚合物膜表现出良好的保液能力, 若是在封闭的电池体系和实际电池工作温度中, 该聚合物膜的保液能力应该更为优良^[11]. 虽然商品 PP 膜也具有丰富的微孔 (孔隙率为 58%), 但是由于聚丙烯膜与电解液间的润湿能力较差, 所以电解液前期进入 PP 膜较慢, 浸泡 1 h 后吸液率仅为 38%. 在浸泡 5 h 后, 它的吸液率也仅为 174%. 同时保液性能也很差, 随着在空气中暴露时间的增加, PP 膜的失重速度没有减小的迹象. 在 50°C 空气中暴露 5 h 后, 失重高达 63%.

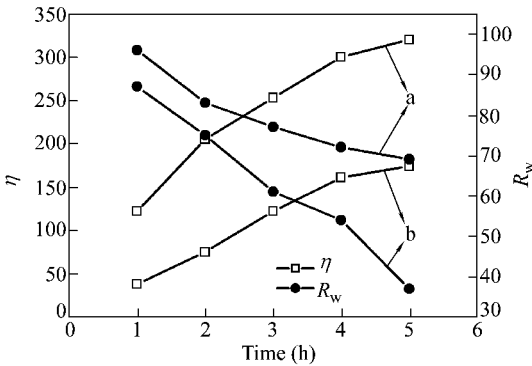


Fig. 3 Uptake and reservation solution ability of NR-SB and PP polymer films
a) NR-SBR polymer film; b) PP polymer film

2.3 热稳定性研究

图 4 是聚合物多孔膜的热分析图. 从图中可以看到, 在温度升至 225.8°C 时, NR-SBR 聚合物膜开始分解, 在此之前只有微量的质量损失. 从所对应的差热图上看, 在 80 ~ 110°C 有一个很小的吸热峰, 它所对应的可能是聚合物膜在制备过程中遗留少量的水分. 一直到 225.8°C 之前没有明显的吸放热峰, 在 225.8°C 处开始出现一放热峰, 这是由于聚合物膜的分解所造成的. 也就是说在

225.8℃之前具有良好的热稳定性. 由于在锂离子电池的实际应用中, 隔膜的尺寸稳定性对锂离子电池的安全性能有至关重要的影响, 为此测定了该聚合物隔膜的软化温度. 实验表明, 在 157 ~ 164℃之间, 聚合物隔膜开始软化, 机械强度开始降低, 从而增加了在实际应用中的安全隐患. 而在 157℃之前, 该聚合物隔膜具有良好的热稳定性和尺寸稳定性, 所以在此温度之前使用此聚合物膜都是安全的.

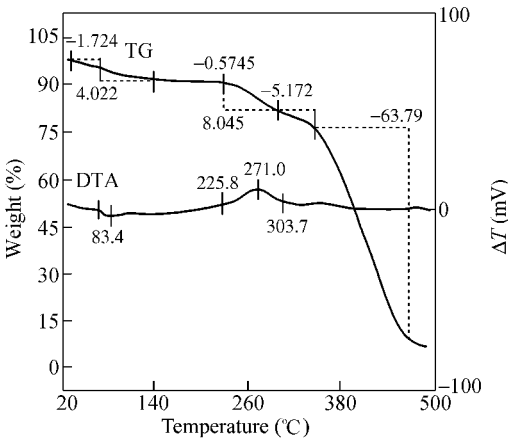


Fig. 4 TG/DTA of NR-SBR polymer film

2.4 聚合物微孔膜与锂电极间的界面稳定性研究

为了考察聚合物膜与锂金属电极之间的界面性能, 组装了 Li/NR-SBR/Li 电池体系, 图 5 为电池的界面阻抗随存放时间的变化情况. 由图中可以看出, 随着存放时间的增长, 界面电阻逐渐增大, 并且前期增长较快, 后期增长速度减慢, 直至趋于稳定. 这可能是由于锂电极与电解质中的 EC, DMC, EMC 和微量的水等反应形成钝化膜而引起的^[12]. 在达到一定的数值后, 界面电阻趋于稳定, 说明该聚合物膜可以有效的抑制钝化膜的进一步加厚, 表现出了与锂电极良好的界面稳定性.

为了进一步研究锂电极与聚合物膜间的界面稳定性, 作者又以 Li/NR-SBR/Li 为研究体系, 研究了经过不同次数的循环伏安扫描后的界面阻抗的变化情况, 并同以商品 PP 膜做隔膜的体系做了对比. 如图 6 所示, 其中 (a) 和 (b) 分别为本实验所制备的聚合物隔膜和商品 PP 膜的性能曲线. 从图 (a) 中可以看出, 经过前几次循环之后, 界面阻抗比初始态有所降低, 这可能是由于初始态时在锂电极的表面有一层保护膜, 并且与聚合物膜间的吻合性也不太好, 经过几次循环, 锂的沉积和溶解

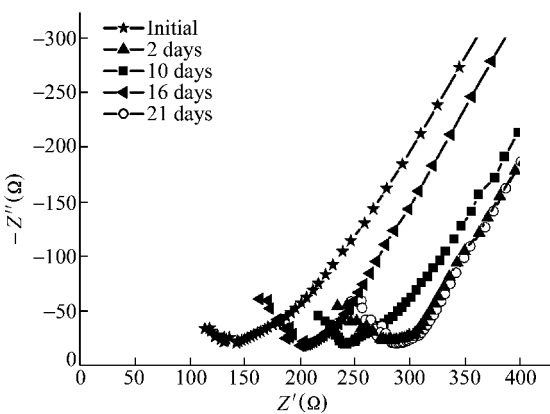


Fig. 5 Interfacial impedance of NR-SBR polymer films with different storage time

使锂电极表面得到更新, 使得界面间的电阻降低. 随着循环次数的增加, 界面阻抗迅速增加而后增加速度减缓, 并逐渐趋于稳定. 这可能是由于聚合物膜与锂电极间形成了一层聚合物电解质界面膜 (SEI) 膜, 随着循环次数的增加该膜的厚度也逐渐增加, 生长到一定厚度时趋于稳定, 从而阻止了金属锂被进一步腐蚀. 图 (b) 也表现出同样的趋势, 并且在 前 20 个循环中, (b) 的界面性能要明显优于 (a) 的. 但是在经过 40 个循环之后, (a) 的性能优势就逐渐表现出来. 到 80 个循环时 (b) 的界面电阻就已经超过了 (a), 并且上升趋势仍明显要高于 (a).

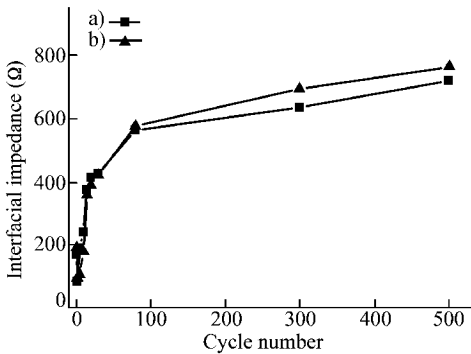


Fig. 6 Interfacial impedance of polymer films with cycle number

a) NR-SBR polymer film ; b) PP polymer film

2.5 聚合物微孔膜的电化学稳定性

由于锂离子电池的工作电压较高, 所以就要求所用的隔膜材料具有很好的电化学稳定性. 电化学窗口 (分解电压) 是表征隔膜电化学稳定性的重要参数, 可以通过线性扫描伏安或循环伏安来对此性质进行表征^[13], 一般要求其大于 4.5 V. 图

7 是由不同溶剂挥发速度所制得的聚合物膜与商品 PP 膜的线性扫描伏安曲线. 其中 (d) 为商品 PP 膜, 它具有比较宽的电化学稳定窗口, 分解电压为 4.95 V ; (a) 是在 50℃ 真空干燥箱中使溶剂快速挥发所制得的聚合物膜, 它的分解电压在 4.2 V 左右, 而 (b) 是在室温一定湿度下由溶剂自由挥发所制得的聚合物膜, 它在 4.8 V 左右发生了分解, (c) 是在 50℃ 空气中由溶剂自由挥发所制得的聚合物膜, 此聚合物膜的分解电压在 4.6 V 左右. 这可能是由于 (b) 是由合适的溶剂挥发速度, 在聚合物膜内部形成了比较稳定的网状空间结构, 所以在形成聚合物膜时具有较为优良的电化学稳定性, 而 (a) 是 NR/SBR 体系的简单共混体, 它们之间的空间网状结构没有能够形成 ; (c) 的空间网状结构的形成情况介于前两者之间, 它的电化学稳定窗口基本上也能满足实际应用的需要.

综上所述, 利用 NR/SBR 共混改性制备出了聚合物微孔隔膜, 通过对该聚合物膜分析, 表明所

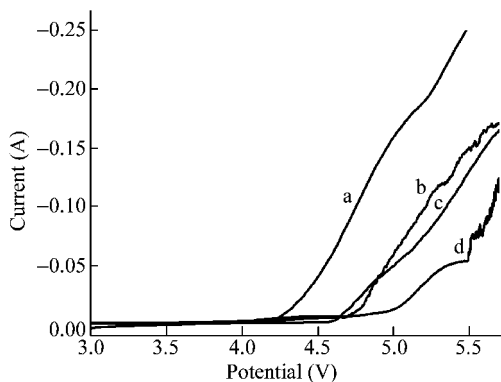


Fig. 7 Linear sweep voltammetry of separators

a) 50℃ vacuum oven ; b) Room temperature ; c) 50℃ air ;
d) PP

制得的聚合物膜具有优良的吸液保液能力、与锂电电极的界面稳定性良好并且有较宽的电化学稳定窗口, 基本能满足在锂离子电池实际应用中的要求. NR/SBR 共混改性用作锂离子电池隔膜材料, 为锂离子电池的改性研究提出了新的思路.

REFERENCES

- 1 Gineste J L, Pourcelly G. *J Membr Sci*, 1995, 107 : 155 ~ 164
- 2 Choe H S, Carroll B G, Pasquariello D M, Abraham K M. *Chem Mater*, 1997, 9 : 369 ~ 379
- 3 Tsutsumi H, Matsuo A, Onimura K, Oishi T. *Electrochem Solid-State Lett*, 1998, 1 : 24 ~ 33
- 4 Bandara L R A K, Dissanayake M A K L, Mellander B E. *Electrochim Acta*, 1998, 43 : 1447 ~ 1453
- 5 Ostrovskii D, Torell L M, Appetecchi G B, Scrosati B. *Solid State Ionics*, 1998, 106 : 19 ~ 24
- 6 Appetecchi G B, Croce F, Scrosati B. *J Power Sources*, 1997, 66 : 77 ~ 82
- 7 Sung H Y, Wang Y Y, Wan C C. *J Electrochem Soc*, 1998, 145 : 1207 ~ 1211
- 8 Voice A M, Southall J P, Rogers V, Matthews K H, Davies G R, McIntyre J E, Ward I M. *Polymer*, 1994, 35 : 3363 ~ 3372
- 9 Croce F, Appetecchi G B, Slane S, Salomon M, Tavaréz M, Arumugam S, Wang Y, Greenbaum S G. *Solid State Ionics*, 1998, 86/88 : 307 ~ 312
- 10 Feng C S, Shi B, Li G M, Wu Y L. *Journal of Membrane Science*, 2004, 237 : 15 ~ 24
- 11 Xiao Qiangfeng (肖强凤), Zhou Xiao (周啸). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2003, (1) : 139 ~ 142
- 12 Kim D W, Kim Y R, Park J K, Moon S I. *Solid State Ionics*, 1998, 106 : 329 ~ 337
- 13 Pier P P, Stefano P. *Solid State Ionics* 2002, 146 : 65 ~ 72

PREPARATION AND PERFORMANCE OF NATURAL RUBBER/STYRENE-BUTADIENE RUBBER BASED SEPARATORS

YANG Shuting^{1,2}, YANG Jinxin^{1,2}, YIN Yanhong^{1,2}, YUE Hongyun^{1,2}, YANG Weiguang^{1,2}, LIU Yuxia^{1,2}

(¹ College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007)

(² Research Institute of New Energy & Material Engineering of Henan Province, Xinxiang 453002)

Abstract The natural rubber (NR)/styrene-butadiene rubber (SBR) based porous polymer membranes were prepared by means of phase-inversion, and the processing parameters and mechanism of membrane-forming were studied systematically. Microstructure of the porous membranes was observed using scanning electronic microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM). Abilities of solution uptake and reservation, thermal stability and electrochemical performance were studied as well. Results show that the prepared polymer membranes are porous honeycombing with excellent solution uptake and reservation abilities, the solution uptake ratio is up to 320% and the mass loss is only 31% after heated at 50°C for 5 h. With that solution uptake ratio, the conductivities arrive 3.93×10^{-4} S/cm at ambient temperature. Electrochemical stability window (4.8 V) and thermal decomposition temperature (157°C) are suitable implying they can be used below 4.8 V and 157°C safely. The interfacial impedance between membranes and lithium electrodes increase quickly after being kept for 10 days or scanned 20 cycles using cyclic voltammetry, and then, stabilized gradually, showing good interfacial stability which can suppress effectively further growth of solid electrolyte interface (SEI).

Key words Natural rubber, Styrene-butadiene rubber, Separator, Preparation, Performance