

微孔型聚丙烯腈固体电解质的结构与导电性能研究*

于明昕 石 桥 周 啸**

严玉顺 万春荣

(清华大学化工系高分子研究所 清华大学材料科学与工程研究院 北京 100084) (清华大学核能技术研究院 北京 102201)

摘 要 用蒸汽相沉析法和液相沉析法分别制备了两类高孔隙率的聚丙烯腈(PAN)微孔膜.用扫描电子显微镜对微孔膜的形态进行了观察,发现前者为均匀的蜂窝状结构,而后者则具有不对称的三层次结构.又用这两类微孔膜分别制备了两个系列的微孔型 PAN 电解质.电性能测试表明前者的室温电导率较高,可以达到 $4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,后者的电导率则相对较低.微孔膜本身诸因素对微孔型 PAN 电解质电导率的影响顺序为微孔膜结构—孔隙率—微孔孔径.

关键词 聚丙烯腈(PAN), 微孔膜, 聚合物电解质, 锂离子电池

自从 Wright 在 1972 年发现了 PEO/钠盐络合物的导电性以来^[1],人们对不同类型的聚合物固体电解质进行了深入的研究,并且致力于用它们来替代锂离子电池中的液体电解质.目前聚合物电解质的种类主要有干态聚合物电解质、凝胶聚合物电解质和微孔型聚合物电解质三大类^[2].从产业化的角度来看,微孔型聚合物电解质有着很大的应用前景和研究价值.目前对微孔型聚合物电解质研究较多的是含氟聚合物体系^[3,4].文献中有少量关于凝胶型 PAN 电解质的报道.PAN 的优点是吸水率要比 PEO 低很多,共聚改性和交联改性要比含氟聚合物容易得多,其价格也要比含氟聚合物低许多.

本文制备了两类高孔隙率的微孔型 PAN 电解质,并对它们的结构和导电性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 PAN 微孔膜的制备

以二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,配制浓度为 10%、15%、20% 的 PAN-DMF 溶液,将配好的溶液流延在基板上.然后分别利用蒸汽相沉析法(A)或液相沉析法(B)制备 PAN 微孔膜.并把所得样品分别记为 AM-10、AM-15、AM-20、BM-10、BM-15 和 BM-20.

1.2 PAN 微孔膜的微观形态研究

将 PAN 微孔膜在液氮中浸泡后冷冻脆断,经真空镀金后用型号为 JMS-6301F 的场发射扫描电

子显微镜观察它们的断面形态、微孔尺寸和微孔分布.为避免 PAN 微孔膜受高能电子束的辐照损伤,实验观察时采用的加速电压为 5 kV.

1.3 PAN 微孔膜的孔隙率测定

将已称好重量和测好厚度直径为 1 cm 的 PAN 微孔膜圆片在去离子水中浸泡 2 h 后取出,用滤纸吸干微孔膜表面的水分后称重.根据浸泡前后的重量变化用下式计算 PAN 微孔膜的孔隙率.

$$\text{孔隙率}(\%) = \frac{W_{\text{湿}} - W_{\text{干}}}{\rho_{\text{水}} \cdot V}$$

式中 V 为微孔膜的表现体积.

1.4 微孔型 PAN 电解质的制备

将制得的两类 PAN 微孔膜在去离子水中浸泡至少 6 h,完全除掉 PAN 微孔膜中残存的 DMF.然后将 PAN 微孔膜在真空中 100°C 下干燥 12 h.用切刀切出直径为 1 cm 的圆片,在干燥的手套箱中将圆片放入不同浓度(0.5 mol/L、1 mol/L、1.5 mol/L)的 $\text{LiClO}_4\text{-DEC:PC:EC}(1:1:1)$ 溶液中浸泡 2 h.取出后将圆片表面的电解液用滤纸完全吸干,以备电性能测试之用.由 AM 组和 BM 组微孔膜制得的微孔型 PAN 电解质样品分别标记为 A-系列和 B-系列微孔型 PAN 电解质.

1.5 微孔型 PAN 电解质的电导率测定

将微孔型 PAN 电解质夹在两个不锈钢阻塞电极之间,利用上海仪器仪表研究所生产的 ZL5 型智能 LCR 测量仪测试微孔型 PAN 电解质的交流阻抗谱图.并由此计算出电解质膜的电导率.

* 2000-12-25 收稿,2001-01-19 修稿;清华大学 985 基金资助(编号 材料 ZA21);** 通讯联系人

2 结果与讨论

2.1 PAN 微孔膜的内部微观结构

2.1.1 AM 组微孔膜的内部微观结构 图 1a、1b、1c 分别是 AM-10、AM-15 和 AM-20 的扫描电镜照片. 图 1d 是图 1c 的放大照片. 由照片可以看出, AM 组微孔膜具有蜂窝状结构, 孔与孔之间彼此相互贯通, 微孔尺寸比较均匀. 从照片 1d 可知 AM-20 微孔膜具有类似无纺布的结构, 它由粒径为 $\sim 1\ \mu\text{m}$ 的短棒状或近似椭球状的 PAN 颗粒堆积而成. AM 组微孔膜的孔径大小与制膜时所使用的 PAN-DMF 溶液的浓度有很大的关系. 通过改变成膜液的浓度可以控制微孔膜的孔径大小. 溶

液的浓度越高, 微孔膜的孔径则越小. 由 3 种不同浓度成膜液制得的微孔膜的平均孔径分别是 $16.0\ \mu\text{m}$ 、 $3.7\ \mu\text{m}$ 和 $2.5\ \mu\text{m}$.

2.1.2 BM 组微孔膜的内部微观结构 图 2a、2b、2c 分别是 BM-10、BM-15 和 BM-20 的扫描电镜照片. 可以看出 BM 组微孔膜具有不对称结构, 在它们的横截面上有 3 个明显不同的区域. 在膜与水接触的一面有一个皮层, 是致密层, 几乎无孔; 膜与基板接触的一面有一个蜂窝状结构层, 类似于 AM 组微孔膜的结构; 介于这两层之间的中间层, 存在着大致平行的柱状大通道, 但各大通道之间彼此互不相通.

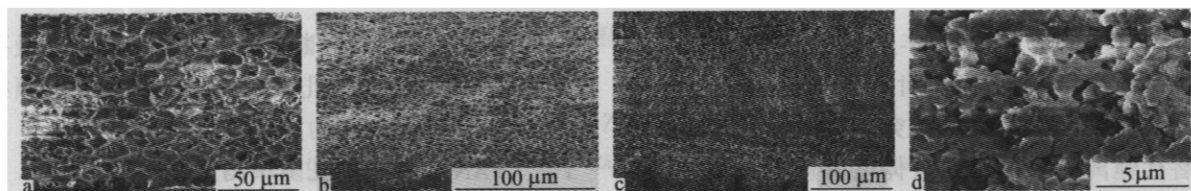


Fig. 1 SEM micrographs of microporous PAN of AM-series samples

(a) ~ (c) are microporous PAN of AM-10, AM-15 and AM-20, respectively, (d) is the enlargement of (c).

The rulers of a, b, c, d are $50\ \mu\text{m}$, $100\ \mu\text{m}$, $100\ \mu\text{m}$ and $5\ \mu\text{m}$, respectively.

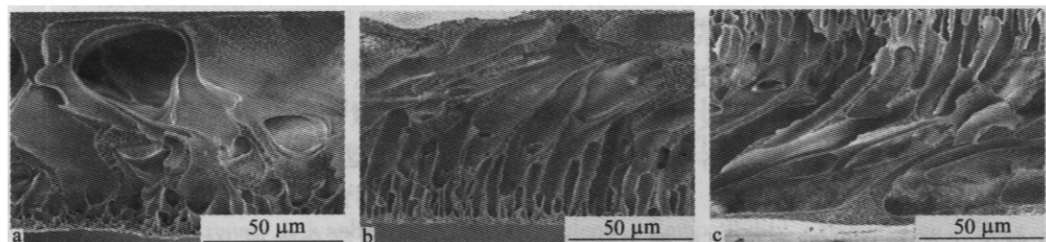


Fig. 2 SEM micrographs of microporous PAN of BM-series samples

(a) ~ (c) are microporous PAN of BM-10, BM-15, BM-20, respectively. The rulers are all $50\ \mu\text{m}$.

2.2 PAN 微孔膜的孔隙率

由空隙率的测试结果可知 AM 组微孔膜的孔隙率比较高, 可达到 80% 左右. 随着成膜液浓度从 10% 增加到 20%, 孔隙率有 6.9% 的增值, 但变化不是很大. 而 BM 组微孔膜的孔隙率则相对较低, 且微孔膜的孔隙率受成膜液浓度的影响较大, 随 PAN 溶液浓度的增加, 微孔膜的孔隙率不但不增加, 反而迅速降低. 当溶液浓度从 10% 增加到 20% 时, 微孔膜的孔隙率由 71.6% 迅速降低到 34.9%. 当 PAN 溶液浓度为 10% 时, 两组微孔膜的孔隙率相差不大. 但当成膜液浓度为 20% 时, 两组膜的孔隙率则相差较大.

微孔膜的孔隙率可以通过调节蒸汽的饱和度以及温度来控制.

2.3 微孔型 PAN 电解质的导电性能测试

2.3.1 A-系列微孔型 PAN 电解质的导电性能测试 图 3a、3b、3c 为 A-10、A-15 和 A-20 3 种 PAN 电解质的电导率与温度的关系曲线. 由曲线可以看出温度的影响是比较明显的. $\lg\sigma$ 与 $1/T$ 基本上呈线性关系, 并且直线的斜率(电解质导电的表观活化能)大体上随电解液盐浓度的增加而增大. 这是因为在较高盐浓度的电解液中有较多的阴、阳离子, 容易形成离子的二聚体甚至多聚体, 使得起导电作用的自由离子的数目大大降低, 而升高温度可以降低离子对效应, 使自由离子的数目增加, 电导率得到迅速的提高, 因此电导率随温度的升高增加得比较快.

锂盐的浓度对电导率的影响也比较大. 通常

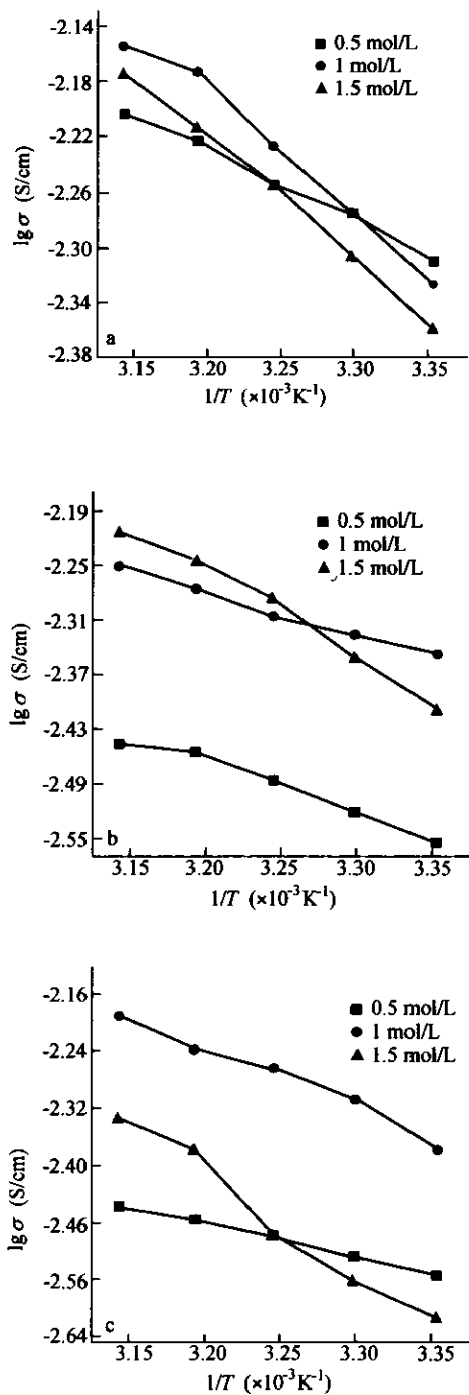


Fig.3 Ion conductivity-temperature dependence of microporous PAN of A-series samples
(a) ~ (c) are microporous PAN electrolytes of A-10, A-15 and A-20, respectively.

在室温下经 1 mol/L 浓度的电解液浸泡过的微孔型 PAN 电解质的电导率最高.因为在 0.5 mol/L 浓度的电解液中,盐的浓度较低,起导电作用的自由离子的浓度也较低,因而电导率低.增大电解液中锂盐的浓度可以提高电导率,但当浓度进一步提高到 1.5 mol/L 时,则因离子二聚体或多聚体的增加导致自由离子数目减少,致使电导率反而降低.

A-系列微孔型 PAN 电解质在室温 (25℃) 时的电导率与表观活化能数据如表 2 所示.由表 1 和表 2 的测试数据可以看出,对于 A-系列微孔型 PAN 电解质,其微孔膜的孔径尺寸和孔隙率对电导率有一定的影响,但影响并不是很大.A-系列微孔型 PAN 电解质的电导率基本上都是 10^{-3} S/cm 量级.从表面上来看,微孔膜的孔径尺寸要比孔隙率对室温电导率的影响更大一些.因为 A-系列微孔型 PAN 电解质的电导率从大到小的排序为 A-10 → A-15 → A-20.这与它们的孔径尺寸由大而小的排序是一致的.

Table 1 Comparison of porosity of microporous PAN

Concentration of PAN solution (wt%)	10	15	20
Porosity of microporous PAN of AM-series samples(%)	76.9	79.6	82.2
Porosity of microporous PAN of BM-series samples(%)	71.6	61.5	34.9

但从表 3 的进一步分析可以看出,实际上孔隙率对室温电导率的影响要比孔径尺寸的影响更大.表 3 以锂盐浓度为 1 mol/L 的一组 PAN 电解质 A-10/1 mol/L、A-15/1 mol/L 和 A-20/1 mol/L 为例,列出了相对孔径尺寸和相对孔隙率对室温电导率的影响.可以看出自左至右相对孔径尺寸迅速变小,但室温电导率却是缓慢下降的.这一方面说明孔径效应不十分明显,另一方面也说明相对孔隙率自左至右的稍微增大所导致的室温电导率增量有效地抵偿了一部分孔径效应所导致的电导率减量.

2.3.2 B-系列微孔型 PAN 电解质的导电性能测试 图 4a、4b、4c 给出的是 B-系列 PAN 电解质的 $\lg \sigma - 1/T$ 曲线.与图 3a、3b、3c 对照以后可以看出,

Table 2 Ion conductivity at room temperature (25℃) and apparent activation energy of microporous PAN electrolytes of A-series samples

Types of microporous PAN	AM-10			AM-15			AM-20		
	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5
Concentration of Li-salt(mol/L)									
Ion conductivity (mS/cm)	4.90	4.71	4.38	2.79	4.49	3.88	2.78	4.20	2.43
Apparent activation energy (kJ/mol)	4.19	7.04	7.26	5.18	6.32	7.95	6.31	7.32	12.4

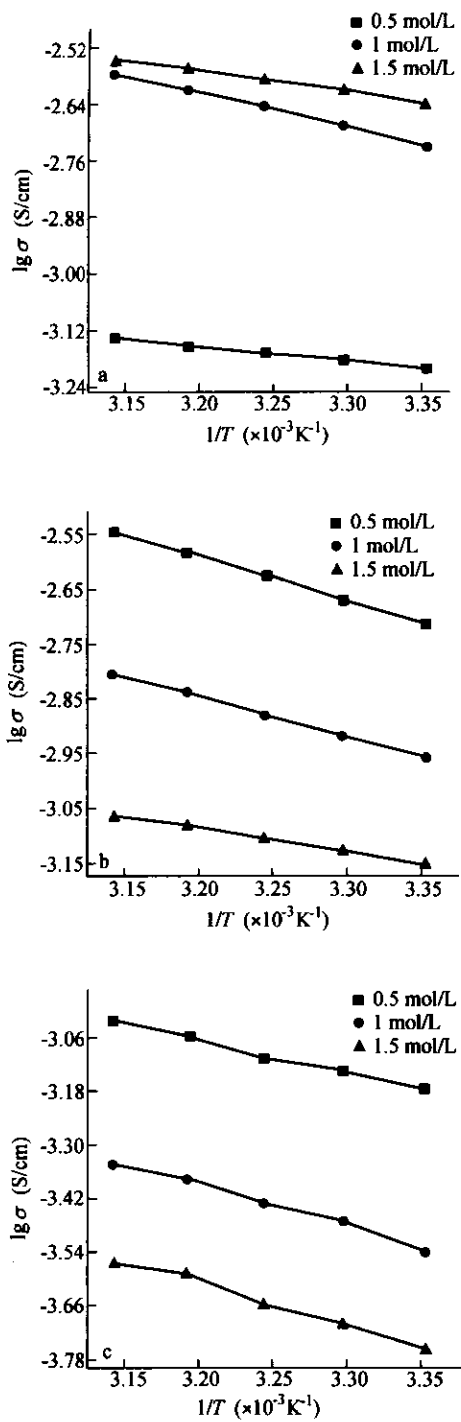


Fig.4 Ion conductivity-temperature dependence of microporous PAN of B-series sample
(a) - (c) are microporous PAN electrolytes of B-10, B-15 and B-20, respectively

Table 3 Influence of relative pore size and relative porosity on room temperature conductivity

Sample	A-10/	A-15/	A-20/
	1 mol/L	1 mol/L	1 mol/L
Relative pore size	1	0.23	0.16
Relative porosity	1	1.03	1.07
Relative RT conductivity	1	0.95	0.89

B-系列微孔型 PAN 电解质的电导率与 A-系列微孔型 PAN 电解质的电导率相比要差一些.这是因为 BM 组 PAN 微孔膜对于离子的迁移,既有有利因素,也有不利因素.其内层中的每一个长孔,有利于电解液中离子的迁移,但各个长孔间互不贯通以及致密的皮层存在却又不利于离子的迁移.由于不利因素强于有利因素,致使 B-系列微孔型电解质的电导率要比 A-系列微孔型电解质差一些.

由图 4 的曲线还可以看出,随着 PAN 溶液浓度的增大,B-系列微孔型 PAN 电解质的电导率会迅速降低.这与随着成膜液浓度增大,微孔膜的孔隙率降低的趋势是一致的.

B-系列微孔型 PAN 电解质在室温 (25℃) 时的电导率与表观活化能数据如表 4 所示.表中的数据显示,对于孔隙率较低微孔膜,电导率随电解液中盐浓度的增加而降低.这一现象可以这样解释,对于微孔型 PAN 电解质的离子导电包括两个分量,其一是液体电解质中的离子导电,其二是被液体电解质溶胀的 PAN 凝胶电解质中的离子导电.对于 B-15 和 B-20 两组微孔型 PAN 电解质,由于皮层的存在及孔隙率较低的原因,使其中凝胶电解质中的离子导电对样品电导率的贡献起着重要的作用.当液体电解质的盐浓度增加时,液体电解质对 PAN 的溶胀能力变差,导致 PAN 凝胶电解质中的离子导电分量减小,从而使样品的电导率随之降低.

2.3.3 电解液的配比对微孔型 PAN 电解质电导率的影响 在做上述实验时,所用的电解液中有有机溶剂 EC:PC:DEC 的比例为 1:1:1.进一步的实验表明,当混合溶剂中 DEC 的含量增加时,微孔

Table 4 Ion conductivity at room temperature(25℃) and apparent activation energy of microporous PAN electrolytes of B-series samples

Types of microporous PAN	BM-10			BM-15			BM-20		
	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5
Concentration of Li-salt (mol/L)									
Ion conductivity (mS/cm)	0.63	1.85	2.29	1.93	1.11	0.705	0.663	0.289	0.175
Apparent activation energy (kJ/mol)	2.54	6.13	3.71	6.55	5.90	3.43	6.09	7.68	7.79

Table 5 The influence of DEC concentration in liquid electrolyte on ion conductivity of microporous PAN electrolytes of B-series samples

Types of microporous PAN Concentration of Li-salt (mol/L)	BM-15			BM-20		
	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5
Ion conductivity (mS/cm), 25℃, PC:EC:DEC = 1:1:1	1.934	1.107	0.705	0.663	0.289	0.175
Ion conductivity (mS/cm), 25℃, PC:EC:DEC = 1:1:2	1.332	1.033	0.421	0.120	0.092	0.041

型 PAN 电解质的电导率有明显的降低.例如,将 DEC 含量增大到 EC:PC:DEC = 1:1:2 时,对 B-系列微孔型 PAN 电解质测得的室温电导率如表 5 所示.

实验发现当混合溶剂中 DEC 的含量增加时,微孔型 PAN 电解质的电导率有明显的降低.这可能是因为 DEC 的介电常数与 EC 和 PC 相比要低许多,促进锂盐离解的能力较差;另外 DEC 对 PAN 微孔膜的溶胀能力较差也是一个可能的原因.

综上所述,可以得出以下结论:1)用蒸汽相沉析法制备的 PAN 微孔膜,是一种微孔尺寸为 μm 量级的、孔与孔之间互相贯通的一种蜂窝状结构的对称膜.而用液相沉析法制备的 PAN 微孔膜,是一种具有致密的皮层、含有许多互不贯通长孔的中间层和另一个蜂窝状表层的三层次结构的不对称膜;

2)用蒸汽相沉析法制备的 PAN 微孔膜的孔隙率较高,可以达到 80%,且孔隙率随 PAN 溶液浓度的变化不大.而用液相沉析法制备的微孔膜

的孔隙率相对较低,且随着 PAN 溶液浓度的增加而迅速降低;

3)由蒸汽相沉析的微孔膜制成的微孔型 PAN 电解质的电导率较高,室温电导率可以达到 $4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, PAN 溶液的浓度对电导率的影响不大.孔隙率对电导率的影响要比孔径尺寸的影响更大一些;

4)由液相沉析的微孔膜制成的微孔型 PAN 电解质的电导率则相对较低,且随着 PAN 溶液浓度的增加而迅速降低,与微孔膜中孔隙率的降低有密切的关系;

5)当电解质所使用的 PC/EC/DEC 混合有机溶剂中 DEC 的含量增加时,微孔膜的电导率降低,这可能是因为 DEC 介电常数较低,对锂盐离解能力差以及 DEC 对 PAN 微孔膜的溶胀能力较差所致;

6)就微孔膜本身诸因素对微孔型 PAN 电解质电导率的影响程度而言,它们的排列顺序是:膜的结构、孔隙率、微孔孔径.

REFERENCES

1 Fenton D E, Parker J M, Wright P V. Polymer, 1973, 14: 589
2 Kazuo M, Shuichi I, Youetsu Y. Electrochimica Acta, 2000, 45: 1501 ~ 1508
3 Boudin F, Andrieu X, Jehoulet C, Olsen I I. Journal of Power Sources, 1999, 81 ~ 82: 804 ~ 807
4 Thierry M, Atsushi N, Masayoshi W. Electrochimica Acta, 2000 45: 1347 ~ 1360

INVESTIGATION ON STRUCTURE AND CONDUCTIVITY OF MICROPOROUS PAN ELECTROLYTE

YU Mingxin, SHI Qiao, ZHOU Xiao

(Department of Chemical Engineering, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

YAN Yushun, WAN Chunrong

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

Abstract In order to prepare microporous polymer electrolyte used in lithium ion batteries, two types (A-series and B-series) of microporous PAN membranes with high porosity were prepared in vapour atmosphere or coagulating bath from PAN-DMF solutions, respectively. SEM observed the sections of those membranes. It was found that there was a kind of honeycomb structure in the A-series microporous membrane, the size of the pores was in the order of μm , and their porosity was about 80%. While in the B-series microporous membrane there was an asymmetric structure composed of three layers. The highest ion conductivity of microporous PAN electrolyte of A-series was about $4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ at room temperature. While the ion conductivity of microporous PAN electrolyte of B-series was relatively low. The effect of influence factors of the microporous membrane on the ion conductivity of microporous PAN electrolyte changes in an order: membrane structure > porosity > pore size.

Key words PAN, Polyacrylonitrile, Microporous membrane, Polymer electrolytes, Lithium ion batteries