

溶剂挥发法制备聚合物电解质 P(VDF-HFP)/PVP 及其性能

袁 艳, 陈白珍, 陈 亚

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要: 以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)与聚偏氟乙烯-六氟丙烯[P(VDF-HFP)]的共混物为基质, 通过溶剂挥发法制备聚合物微孔膜, 将其浸取电解液后制成聚合物电解质并组装 LiCoO₂/Li 聚合物锂离子电池。采用扫描电子显微镜、差热-热重分析、交流阻抗、线性伏安扫描等技术对制备的聚合物微孔膜及电解质进行表征, 采用恒流充放电方法对组装的聚合物锂离子电池进行电化学性能测试。结果表明: 溶剂挥发法制得的聚合物膜孔穴丰富, 液态电解质吸液率可达到 480%; 浸取电解液后获得的聚合物电解质室温离子电导率为 4.79×10^{-3} S/cm, 电化学稳定窗口为 5.5 V; 基于该聚合物电解质装配的 LiCoO₂/Li 电池在 0.1C 倍率充放电时, 首次放电容量为 142.37 mA·h/g, 放电平台约为 3.86 V, 30 次循环后容量仍保持有 136.68 mA·h/g, 库仑效率稳定在 97%左右。

关键词: 聚合物电解质; 微孔膜; 锂离子电池; 溶剂挥发法; P(VDF-HFP); PVP

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

Preparation and characterization of polymer electrolyte P (VDF-HFP)/PVP by solvent evaporation method

YUAN Yan, CHEN Bai-zhen, CHEN Ya

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A kind of microporous membrane based on the blend of PVP and P (VDF-HFP) was prepared by solvent evaporation method, and the LiCoO₂/Li polymer batteries were assembled with the microporous membrane which absorbed electrolyte. The polymer membrane and electrolyte were characterized by scanning electronic morphology (SEM), differential scanning calorimeter-thermo gravimetry (DSC-TG), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and linear scanning voltammetry (LSV). The electrochemical performance of LiCoO₂/Li polymer battery was tested by charge-discharge test with constant current. The results show that this polymer membrane has abundant micro pores and exhibits up to 480% uptake of liquid electrolyte. The ionic conductivity of the polymer electrolyte is 4.79×10^{-3} S/cm at room temperature and its electrochemical stable window is 5.5 V. The LiCoO₂/Li battery based on the polymer electrolyte displays an initial discharge capacity of 142.37 mA·h/g and discharge plateau of about 3.86 V at 0.1C. After 30 cycles, its discharge capacity remains 136.68 mA·h/g, and coulombic efficiency stays around 97%.

Key words: polymer electrolyte; microporous membrane; Li-ion battery; solvent evaporation method; P(VDF-HFP); PVP

聚合物锂离子电池又被称为第二代锂离子电池, 自美国 Bellcore 公司率先报道以来^[1], 引起了业界广泛关注。该电池所用的电解质为固体聚合物电解质, 用其取代液体电解质, 不仅能克服液体锂离子电池在

安全性能等方面存在的问题, 还可以充当电极间隔膜, 为锂离子电池向全固态、超薄型发展提供了有利条件。

聚合物电解质可分为干态型、凝胶型和微孔型 3 类^[2-5]。其中, 微孔型聚合物电解质由于具有较高的室

温电导率、较好的热力学稳定性和力学性能,而且可以降低电池组装过程中对环境干燥程度的要求,因此是最有希望应用于锂离子电池的一类聚合物电解质^[6-9]。聚偏氟乙烯(PVDF)及其共聚物机械强度较高、高温稳定性良好,以其作为基体的微孔型聚合物电解质体系近年来得到广泛研究^[10-13]。

制备微孔型聚合物电解质时首先要制作微孔膜,其制法通常有 3 种:萃取法、相转移法和溶剂挥发法^[14]。萃取法源于 Bellcore 公司开发的聚合物锂离子电池生产工艺,该方法可以在空气中进行有机膜的制备,但工艺相对复杂,而且需要使用大量增塑剂和萃取剂,给规模化生产带来不利。后来人们采用相转移法对萃取法进行了改进^[15-17],该法有效简化了制膜工序、降低了生产成本,但由于引入了非溶剂,需要严格的温湿度环境来控制溶剂和非溶剂的挥发,因而实验重现性不好^[18]。相比较前两种方法,溶剂挥发法制备聚合物微孔膜成膜速度快、工艺流程短、条件易控制、操作更简单。JIANG 等^[19]使用 NaY、MCM-41、SBA-15 这 3 种分子筛通过溶剂挥发法制备了孔穴丰富的 P(VDF-HFP)聚合物微孔膜。

本文作者以聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)与聚偏氟乙烯-六氟丙烯[P(VDF-HFP)]的共混物为基质材料,以 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,采用溶剂挥发法制备 P(VDF-HFP)/PVP 微孔膜,将其浸取电解液后制成聚合物电解质并组装 LiCoO₂/Li 聚合物锂离子电池,对微孔膜、电解质及聚合物电池的各项性能进行系统表征与分析。

1 实验

1.1 微孔膜的制备及表征

将 P(VDF-HFP) (Elf Atochem, Kynar 2801)、PVP(湖南汇虹)按 1:0.4(质量比)混合均匀,室温下溶于 DMF,获得具有一定黏度的混合液。将混合液浇注于玻璃板上,流延平整后放在空气中静置,溶剂发生自然挥发,混合液从无色透明转为白色。随即将其转至 80 °C 真空干燥箱中干燥 10 h,最终制得聚合物微孔膜。膜吸液率(U)根据式(1)计算:

$$U=(m-m_0)/m_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 和 m 分别为微孔膜吸取电解液前、后的质量。

采用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜对微孔膜进行表面形貌分析;采用 SDT Q600 型热分析仪测试微孔膜的热稳定性,测试温度范围为室温至 250 °C。

1.2 聚合物电解质的制备及表征

将聚合物微孔膜切成圆片,迅速转入充满氩气的手套箱中,浸入 1 mol/L LiPF₆/碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二乙酯(DEC)/碳酸二甲酯(DMC)(EC/DEC/DMC 质量比为 1:1:1)的电解液中,令其充分吸收电解液后即得聚合物电解质。

用式(2)计算电解质膜的电导率:

$$\sigma=D/(SR) \quad (2)$$

式中: D 为膜的厚度(0.5 mm), S 为膜的面积(0.9 cm²), R 为通过对不锈钢/聚合物电解质/不锈钢型阻塞电池的交流阻抗实验测得的电解质本体阻抗,频率扫描范围为 1~10⁵ Hz。

聚合物电解质的电化学稳定窗口通过线性扫描法进行检测,实验中采用三电极体系,不锈钢为工作电极,锂为辅助电极和参比电极,扫描速度为 1 mV/s。

交流阻抗和线性扫描实验均在 Chi660B 电化学工作站(上海辰华仪器公司产)上进行。

1.3 聚合物锂离子电池的装配及电化学性能测试

用 N-甲基吡咯烷酮(NMP)将质量比为 8:1:1 的 LiCoO₂、PVDF 和碳黑调成浆料涂于铝箔上,干燥后切成直径为 10 mm 的正极片。以金属锂为负极,在氩气保护的手套箱中将直径为 12 mm 的聚合物电解质以三明治形式夹于正负极之间,装配成 2032 型扣式电池。

采用 BTS-51 型电池测试系统(深圳新威公司产)对电池进行充放电测试,起止电压范围为 2.75~4.20 V。

2 结果与讨论

2.1 微孔膜的表征

图 1 所示为 P(VDF-HFP)/PVP 聚合物微孔膜的 SEM 像。从图 1 可以看出,该微孔膜整体呈“鱼鳞”状,表层由 3~5 μm 的小孔和 17 μm 左右的大孔相互连接而成,且孔隙间的凝胶面积较大,这样可以保证聚合物电解质良好的机械强度。混合液中的 DMF 溶剂经第一步自然挥发后,P(VDF-HFP)相结晶成为微孔膜的骨架,剩余少量与 P(VDF-HFP)存在较强分子间作用力的 DMF 因挥发速度慢,仍吸附在聚合物骨架之间;进一步通过真空加热挥发掉这部分溶剂后,原来 DMF 占据的位置随即全部成为聚合物膜的微孔孔穴。因此所制备的微孔膜具有丰富的孔穴结构,有利于吸

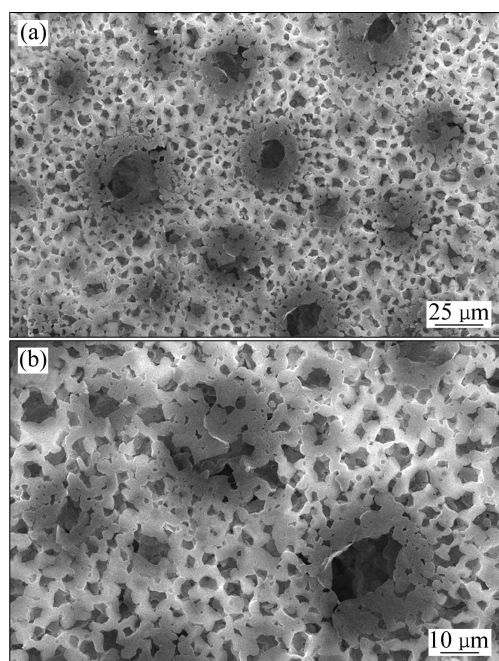


图 1 聚合物微孔膜的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of polymer membrane: (a) Low magnification; (b) High magnification

纳更多的电解液组分。经式(1)测算, 该聚合物微孔膜的吸液率可达 480%左右。

图 2 所示为所制备聚合物微孔膜的 DSC-TG 热分析曲线。从图 2 可以看到, 微孔膜随温度升高产生持续的质量损失, 但从 20 °C 到 100 °C 的质量损失非常小 (仅 0.1%左右), 可能是微孔膜中所含微量溶剂的挥发所致, 且在该范围内未出现任何吸热峰和放热峰, 说明该膜在这一温度范围内是非常稳定的, 满足聚合物锂离子电池的使用要求。此外, 观察 DSC 曲线发现, 在 105 °C 附近有一个极小的吸热峰, 推断可能是微孔

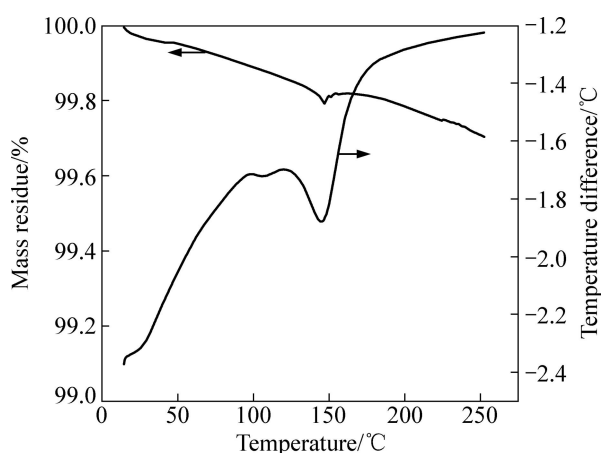


图 2 聚合物微孔膜的 DSC-TG 曲线

Fig. 2 DSC-TG curves of polymer membrane

膜放置在空气中吸湿引起的; 在 145 °C 附近出现一个较大吸热峰, 这应该是聚合物基质材料玻璃态转变引起的。

2.2 聚合物电解质性能

电导率高低是衡量聚合物电解质性能好坏的重要指标之一, 正常使用条件下应达到 10^{-3} S/cm 数量级以上。图 3 所示为所制聚合物电解质室温下的交流阻抗谱图。由图 3 可看出, 该聚合物电解质的本体阻抗为 11.6Ω , 经式(2)计算得其室温离子电导率为 4.79×10^{-3} S/cm, 高于相转移法制备的同种聚合物电解质^[20]。这主要得益于所制备的微孔膜孔穴非常丰富, 可以储藏大量电解液, 而且相互贯通的微孔也有利于离子的传导。

图 4 所示为所制备电解质的线性伏安扫描曲线。由图 4 可以看到, 电解质从开路电压到 4.5 V 左右,

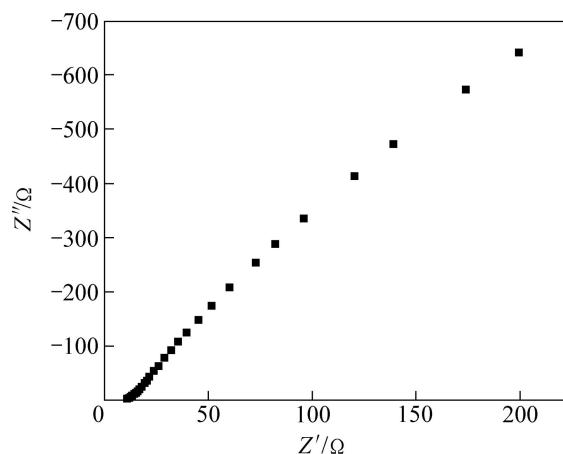


图 3 聚合物电解质的交流阻抗图谱

Fig. 3 Impedance response plots of polymer electrolyte

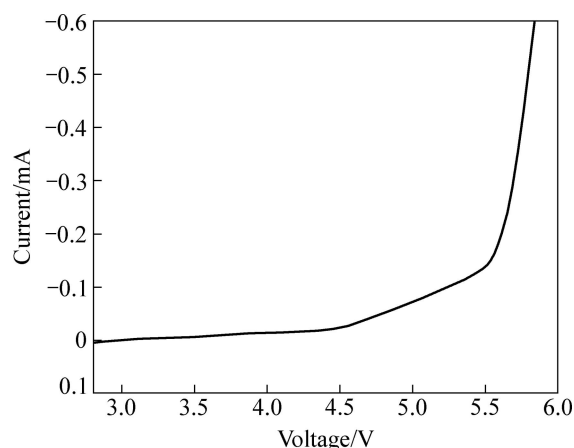


图 4 聚合物电解质的线性伏安扫描曲线

Fig. 4 Current-voltage response curve of polymer electrolyte

电流一直保持平稳; 超过 4.5 V 后出现一段小幅增加的电流, 疑为电解质体系含有的微量杂质引起; 电位超过 5.5 V 时, 响应电流突然明显大幅度增大, 说明电解质此时发生了电化学反应。由此可知, 所制备的 P(VDF-HFP)/PVP 聚合物电解质在 5.5 V 以下都是电化学稳定的, 满足聚合物锂离子电池的应用要求。

2.3 聚合物锂离子电池性能

将组装的 LiCoO_2/Li 聚合物锂离子电池进行 0.1C 倍率恒流充放电测试, 结果如图 5 所示。由图 5 可以看到, 电池首次放电比容量发挥高达 $142.37 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 首次放电平台在 3.86 V 左右, 平台范围宽且比较平稳; 30 次循环过程中电池放电容量逐步略有下降, 但放电平台基本完全重叠, 表明聚合物电解质与正负极接触良好, 界面性质稳定。

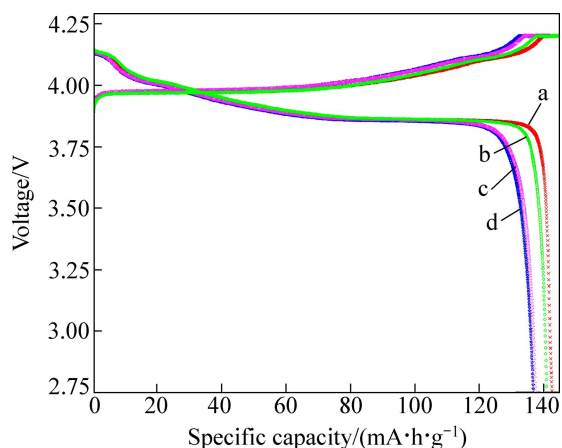


图 5 聚合物锂离子电池充放电曲线

Fig. 5 Charge-discharge curves of lithium ion battery with polymer electrolyte: (a) 1th cycle; (b) 10th cycle; (c) 20th cycle; (d) 30th cycle

图 6 所示为充放电循环性能曲线。由图 6 可以看出, 电池在前 3 次循环时容量下降较快, 随后基本保持平稳; 经 30 次循环后, 放电比容量仍保持有 $136.68 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 约为初始容量的 96%。另一方面, 循环过程中电池的充放电效率逐步上升, 后期一直稳定在 97% 附近。因此, 采用 P(VDF-HFP)/PVP 聚合物电解质组装的锂离子电池容量保持能力强, 充放电可逆性较高, 循环性能良好。

图 7 所示为聚合物锂离子电池的倍率性能曲线。从图 7 可以看出, 随着放电倍率的增加, 电池放电容量逐渐减少, 若以 0.1C 倍率放电容量为 100% 计算, 0.5C 倍率时该电池约能放出 95.4% 的容量, 1C 倍率时约放出 92.2% 的容量。同时, 电池放电平台随倍率的

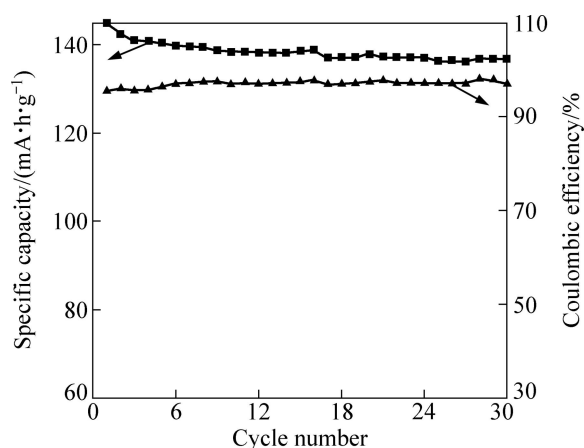


图 6 聚合物锂离子电池循环性能曲线

Fig. 6 Cycle performance of lithium ion battery with polymer electrolyte

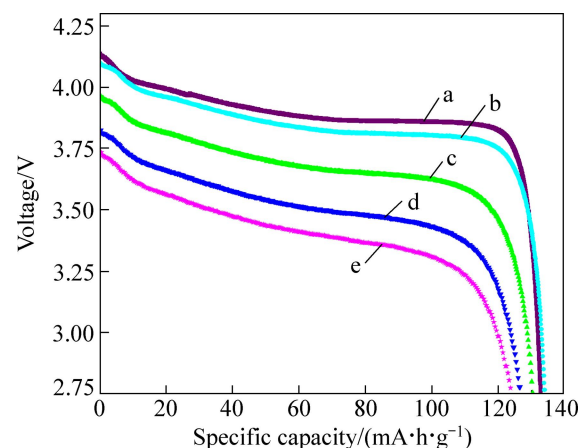


图 7 聚合物锂离子电池倍率性能曲线

Fig. 7 Discharge curves of lithium ion battery with polymer electrolyte at different rates: (a) 0.1C; (b) 0.2C; (c) 0.5C; (d) 0.8C; (e) 1C

增加逐渐下降, 0.5C 倍率时放电平台约为 3.7 V, 至 1C 倍率时放电平台约为 3.36 V。因此, 聚合物电池整体上表现出较好的倍率性能, 这主要得益于聚合物电解质丰富的孔穴结构和较高的室温离子电导率。

3 结论

1) 以 PVP 和 P(VDF-HFP) 的共混物为基质、DMF 为溶剂, 通过溶剂挥发法制备出具有丰富孔穴结构、较强吸液能力(吸液率为 480%)和良好热稳定性的 P(VDF-HFP)/PVP 聚合物微孔膜。该膜浸取电解液后得到的聚合物电解质室温离子电导率可达 4.79×10^{-3}

S/cm, 电化学稳定窗口为 5.5 V。

2) 基于该聚合物电解质组装的 LiCoO_2/Li 电池在 0.1C 倍率充放电时, 首次放电容量可达 142.37 mA·h/g, 放电平台约为 3.86 V, 经 30 次循环后容量仍保持有 136.68 mA·h/g, 约为初始容量的 96%。另外, 电池 0.5C 和 1C 倍率放电容量分别达到 0.1C 放电容量的 95.4% 和 92.2%。因此, 所制备的 P(VDF-HFP)/PVP 聚合物电解质在锂离子电池中展现了良好的应用前景。

REFERENCES

- [1] TARASCON J M, GOZTZ A S, SCHMUTZ C, SHOKOOHI F, WARREN P C. Performance of Bell-core's plastic rechargeable Li-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 1996, 86/88(part 1): 49–54.
- [2] MURATA K, IZUCHI S, YOSHIHISA Y. An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(8/9): 1501–1508.
- [3] QUARTARONE E, MUSTARELLI P. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(5): 2525–2540.
- [4] STEPHAN A M. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(1): 21–42.
- [5] 张 鹏, 李琳琳, 何丹农, 吴宇平, 清水真. 锂离子电池凝胶聚合物电解质研究进展[J]. *高分子学报*, 2011(2): 125–131.
ZHANG Peng, LI Lin-lin, HE Dan-nong, WU Yu-ping, QING Shui-zhen. Research progress of gel polymer electrolytes for lithium ion batteries[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2011(2): 125–131.
- [6] 张国庆, 马 莉, 倪 佩. 锂离子电池用微孔型聚合物电解质的研究进展[J]. *材料导报*, 2007, 21(10): 20–23.
ZHANG Guo-qing, MA Li, NI Pei. Research progress in micro-porous polymer electrolytes used for Li-ion secondary batteries[J]. *Materials Review*, 2007, 21(10): 20–23.
- [7] SUBRAMANIA A, SUNDARAM N T K, KUMAR G V. Structural and electrochemical properties of micro-porous polymer blend electrolyte based on PVdF-co-HFP-PAN for Li-ion battery applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 153(1): 177–182.
- [8] SUBRAMANIA A, SUNDARAM N T K, SUKUMAR N. Development of PVA based micro-porous polymer electrolyte by a novel preferential polymer dissolution process[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 141(1): 188–192.
- [9] TIAN Zheng, PU Wei-hua, HE Xiang-ming, WAN Chun-rong, JIANG Chang-yin. Preparation of a microporous polymer electrolyte based on poly(vinyl chloride)/poly(acrylonitrile-butyl acrylate) blend for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(9): 3199–3206.
- [10] JI Gen-liang, ZHU Bao-ku, CUI Zhen-yu, ZHANG Chun-fang, XU You-yi. PVDF porous matrix with controlled microstructure prepared by TIPS process as polymer electrolyte for lithium ion battery[J]. *Polymer*, 2007, 48(21): 6415–6425.
- [11] 王洪光, 乔庆东, 李 琪, 梁子雷, 孙 悦. P(VDF-HFP)基凝胶聚合物电解质的研究进展[J]. *化工科技*, 2009, 17(6): 77–81.
WANG Hong-guang, QIAO Qing-dong, LI Qi, LIANG Zi-lei, SUN Yue. Research progress of P(VDF-HFP) gel polymer electrolyte[J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2009, 17(6): 77–81.
- [12] WU Feng, FENG Ting, BAI Ying, WU Chuan, YE Lin, FENG Zeng-guo. Preparation and characterization of solid polymer electrolytes based on PHEMO and PVDF-HFP[J]. *Solid State Ionics*, 2009, 180(9/10): 677–680.
- [13] CUI Zhen-yu. Preparation of poly(vinylidene fluoride)/P123 blend microporous membranes via thermally induced phase separation process[J]. *Polymers & Polymer Composites*, 2012, 20(3): 237–251.
- [14] 肖强凤, 周 啸. 微孔型固体偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物电解质[J]. *高分子学报*, 2003, 2(1): 139–142.
XIAO Qiang-feng, ZHOU Xiao. Microporous solid P(VDF-HFP) electrolyte[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2003, 2(1): 139–142.
- [15] IDRIS N H, RAHMAN M M, WANG Jia-zhao, LIU Hua-kun. Microporous gel polymer electrolytes for lithium rechargeable battery application[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 201: 294–300.
- [16] YU Shi-cheng, CHEN Lie, CHEN Yi-wang, TONG Yong-fen. Microporous gel electrolytes based on amphiphilic poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) for lithium batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(11): 4983–4989.
- [17] SUN Cheng-gui, KOSAR W, ZHANG Yu-feng, FENG Xian-she. A study of thermodynamics and kinetics pertinent to formation of PVDF membranes by phase inversion[J]. *Desalination*, 2013, 309: 156–164.
- [18] PU Wei-hua, HE Xiang-ming, WANG Li, JIANG Chang-yin, WAN Chun-rong. Preparation of PVDF-HFP microporous membrane for Li-ion batteries by phase inversion[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 272(1/2): 11–14.
- [19] JIANG Yan-xia, CHEN Zuo-feng, ZHUANG Quan-chao, XU Jin-wei, DONG Quan-feng, HUANG Ling, SUN Shi-gang. A novel composite microporous polymer electrolyte prepared with molecule sieves for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160(2): 1320–1328.
- [20] 杨 波, 李新海, 郭华军, 王志兴, 黄思林, 李勇勇. PVP/PVDF-HFP 微孔膜聚合物电解质的制备及性能[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2012, 43(5): 1628–1633.
YANG Bo, LI Xin-hai, GUO Hua-jun, WANG Zhi-xing, HUANG Si-lin, LI Yong-yong. Preparation and properties of PVP/PVDF-HFP microporous polymer electrolyte[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2012, 43(5): 1628–1633.

(编辑 何学锋)