

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.06.005

聚偏氟乙烯共混隔膜的制备与性能^{*}

王文生¹, 盛晓颖², 张栓芬², 张学俊²

(1. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051; 2. 中北大学理学院, 太原 030051)

摘要:以乙二醇二甲基丙烯酸酯和丙烯腈为单体,合成了聚合物 poly(AN-co-PEGDMA),然后与聚偏氟乙烯(PVDF)共混,制备了不同 poly(AN-co-PEGDMA)含量的 PVDF/poly(AN-co-PEGDMA)共混隔膜,利用X射线衍射、扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描量热对共混隔膜的性能进行表征。结果表明,随着 poly(AN-co-PEGDMA)含量的增加, PVDF/poly(AN-co-PEGDMA)的玻璃化转变温度逐渐提高,衍射峰的谱峰强度逐渐降低,隔膜的结晶度降低。SEM结果显示,随着 poly(AN-co-PEGDMA)含量的增加共混隔膜的孔隙变大,有利于电解液的有效吸收。通过对 PVDF/poly(AN-co-PEGDMA)共混隔膜电导率、吸液率的测定,表明在 poly(AN-co-PEGDMA)质量分数为30%时,制得的共混隔膜的性能较佳。在此基础上,对共混隔膜构建的聚合物锂离子电池的电化学稳定窗口、电池容量和循环性能进行测试,其电化学稳定窗口为0~4.7 V(vs Li⁺/Li),放电电容为1.433~1.151 mAh,可以满足商业使用要求,具有广阔的应用前景。

关键词:隔膜;聚偏氟乙烯;共混;性能

中图分类号: TQ 028.8

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2013)06-0023-06

Characterization and Preparation of Modified Poly (Vinylidene Fluoride) Separator for Lithium-Ion Battery

Wang Wensheng¹, Sheng Xiaoying², Zhang Shuanfen², Zhang Xuejun²

(1. College of Material Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. College of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Poly(AN-co-PEGDMA) was synthesized using ethyleneglycol dimethacrylate and acrylonitrile as starting materials and separators with different content of poly(AN-co-PEGDMA) were prepared by blending with poly(vinylidene fluoride)(PVDF). Properties of the separators were characterized through differential scanning calorimetry quantity analysis (DSC), X-ray diffraction (XRD) analysis curves and scanning electron microscopy (SEM). Results show that diffraction peak intensity decreases, glass transition temperature increases and degree of crystallinity decreases with increasing the content of poly(AN-co-PEGDMA). The fact that the gaps in the separator enlarge as the content of poly(AN-co-PEGDMA) increasing help the separators absorbing the electrolytic solution effectively. When the mass fraction of poly(AN-co-PEGDMA) is 30%, both absorption rate and conductivity of the PVDF/poly(AN-co-PEGDMA) separator are better. The blend separators process higher ionic conductivity (2.08×10^{-3} S/cm, 20 °C) and better electrolyte maintenance. The electrochemical stability is in the range of 0 ~ 4.7 V(vs Li⁺/Li), the discharge capacity is in the range of 1.433 ~ 1.151 mAh. The measurements of the charge-discharge efficiency and discharge capacity of PVDF/poly(AN-co-PEGDMA) separator reveal that the blend separator can be used in cells.

Keywords: separator; poly(vinylidene fluoride); blend; property

金属锂的原子半径小,氧化还原电位低,能量密度大,锂电池材料的研究和应用一直是研究热点^[1-6]。锂离子电池的主要构件有正极、负极、电解液和隔膜等4个部分。其中,电池隔膜是电池的关键部件,既起着隔离阴阳极、吸收电解液,允许电解液离子自由通过,提供较高的电导率,从而实现离子传导的重要作用,又要使电池的正负极隔开以防短路,是电池容量、循环能力和安全性能的重要决定因素

^[7-11]。聚合物电解质隔膜的安全性高,可加工成任意形状和尺寸,为超薄电池的发展提供了条件。近年来,开发能够耐高温、具有耐腐蚀性能以及较高安全性能的锂电池隔膜已成为国内外研究的热点^[12-13]。

^{*} 山西省自然科学基金项目 (2011011022-4)

联系人: 王文生,副教授,主要从事高分子材料的合成、改性及成型加工

收稿日期: 2013-03-22

为 5 mV。所得电化学交流阻抗谱采用 SIM 件进行等效电路的参数拟合。

(3) 电化学稳定窗口。

电化学稳定窗口可以表征锂电池的电化学稳定性。用电化学工作站进行线性扫描测量,考察电流密度随电压的变化情况。将(隔膜/聚合物电解质)夹在不锈钢片和锂片之间,不锈钢片作为工作电极,锂片作为对电极。扫描速率 5 mV/s,将 0 V 和电流密度急剧变化时的电势区间作为(隔膜/聚合物电解质)的电化学稳定窗口。

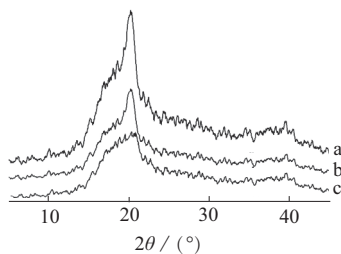
(4) 电池容量和循环性能。

将(隔膜/聚合物电解质)体系与正极(LiCoO₂)、负极(锂片)组装成扣式电池,放置 24 h,进行电池循环性能测试,电池按照容量为 1.5 mAh 设计,充放电区间 2.5~4.5 V。先以 0.1 C 的速率,即 0.15 mA 恒电流充放电循环 4 次;再以 1 C 的速率,即 1.5 mA 恒电流充放电循环 21 次,总循环次数为 25 次。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是 PVDF/poly(AN-co-PEGDMA) 共混隔膜的 XRD 曲线。由图 1 可见, a 曲线在布拉格角 $2\theta=20.5^\circ$ 处有一个较强的结晶衍射尖峰,随着 poly(AN-co-PEGDMA) 含量的增加,衍射峰的谱峰强度逐渐降低,结晶度下降。由于共聚物 poly(AN-co-PEGDMA) 与 PVDF 的共混作用阻碍了 PVDF 链段本来的规整排列,从而使得共混体系的结晶度降低,这有利于锂离子电池电导率的提高,从而增加锂电池的使用寿命。PVDF 含量过少直接影响到膜的力学性能,使得隔膜很脆弱,不利于实际使用。



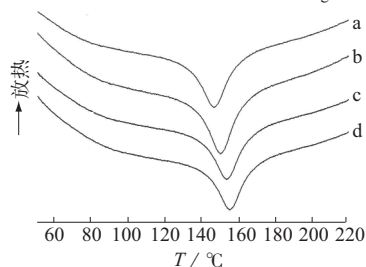
poly(AN-co-PEGDMA) 质量分数分别为: a—0%; b—5%; c—10%

图 1 PVDF/poly(AN-co-PEGDMA) 共混隔膜的 XRD 曲线

2.2 DSC 分析

图 2 是 PVDF/poly(AN-co-PEGDMA) 共混隔膜的 DSC 曲线。从图 2 可以看出,用共聚物 poly(AN-co-PEGDMA) 改性后的 PVDF 膜的吸热峰对应的温度值要比未改性的 PVDF 的吸热峰对应的温度值

高,表明体系的 T_g 升高,结晶度降低。这是由于共聚物 poly(AN-co-PEGDMA) 与 PVDF 共混后,链段之间相互共混缠绕,相互影响,共聚物 poly(AN-co-PEGDMA) 的镶入,其链段的自由运动阻碍了 PVDF 极性硬链段的规整排列,从而达到降低 PVDF 结晶的目的,在 DSC 曲线上的表现就是 T_g 升高。



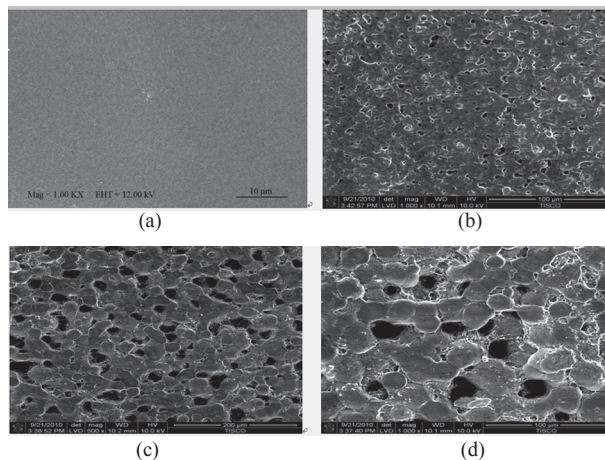
poly(AN-co-PEGDMA) 质量分数分别为: a—0%; b—5%; c—10%; d—30%

图 2 PVDF/poly(AN-co-PEGDMA) 共混隔膜的 DSC 曲线

从图 2 可以看出,各曲线在温度 140~160℃之间有一段吸热峰值,峰值所对应的温度随着共聚物 poly(AN-co-PEGDMA) 含量的增加而增加,这表明 T_g 是随着共聚物 poly(AN-co-PEGDMA) 含量的增加而增加,整个体系的结晶度不断下降,体系内无定形区域的比例不断增加,从而有利于隔膜吸附更多的液体电解质,扩大离子导电通道,以提高整个体系的离子电导率。

2.3 形貌分析

图 3 是 PVDF/poly(AN-co-PEGDMA) 共混隔膜的 SEM 照片。



poly(AN-co-PEGDMA) 质量分数分别为: a—0%; b—5%; c—10%; d—30%

图 3 PVDF/poly(AN-co-PEGDMA) 共混隔膜的 SEM 照片

作为锂离子电池隔膜必须具有可供锂离子自由穿行的通道——多孔,经由共聚物 poly(AN-co-PEGDMA) 共混改性后得到的 PVDF 膜是一张有多

孔存在的膜。图 3b 显示的是一张具有多孔的膜,由于相对于 PVDF,共聚物 poly(AN-co-PEGDMA) 具有一定的亲水性,当把隔膜放入去离子水中浸泡时,会有少量的共聚物溶于水,所在的位置被去离子水占据,当把膜放入一定温度下真空干燥后,水分挥发便得到具有一定尺寸的微孔。通过图 3 可见,共混多孔隔膜的孔隙随着共混物中共聚物 poly(AN-co-PEGDMA) 含量的增加而增大。较大微孔孔隙的存在可使共混隔膜在浸渍到电解液时更有效地吸收。

2.4 吸液率

图 4 示出了 PVDF / poly(AN-co-PEGDMA) 共混隔膜的吸液率曲线。由图 4 可见,随着 poly(AN-co-PEGDMA) 含量的增加,共混隔膜的吸液率逐渐增大,共聚物 poly(AN-co-PEGDMA) 质量分数在 30% 时,共混隔膜吸液率达到最大值,之后随着共聚物含量的增大而下降。这是因为随着 poly(AN-co-PEGDMA) 含量的增加, PVDF / poly(AN-co-PEGDMA) 共混隔膜的孔隙随之增大,这样有利于液体电解质进入多孔膜中。另外,由于共聚物与液体电解质的相容性较好,也有利于液体电解质吸附凝胶化。液体电解质吸附率以及室温离子电导率均随着共聚物含量的增加而上升。但随着 poly(AN-co-PEGDMA) 含量的增加,使制备的微孔膜较脆,不利于体系保持较好的力学性能。当 poly(AN-co-PEGDMA) 质量分数在 30% 时,即在 PVDF : poly(AN-co-PEGDMA)=7 : 3 下制备的隔膜,能够兼具较好的力学性能和吸液性能。

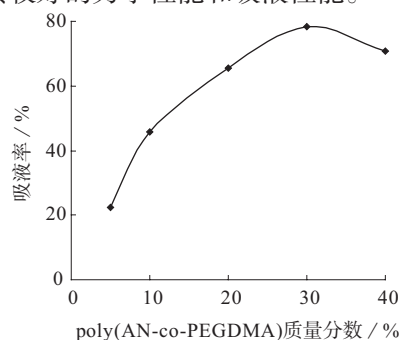


图 4 PVDF / poly(AN-co-PEGDMA) 共混隔膜的吸液率

2.5 电导率

电导率是表征隔膜导电性的最重要指标,锂离子电池用隔膜的电导率要求 10^{-3} S/cm 数量级以上。由于锂离子电池中的载流子是离子,而电极和导线中的载流子是电子,在测量过程中,电极 / 电解质界面会发生电荷的转移,并形成了双电层,于是电极 / 电解质界面上产生了电荷传递阻力。表 1 为

不同 poly(AN-co-PEGDMA) 含量对电导率的影响。由于 poly(AN-co-PEGDMA) 质量分数为 40% 的共混隔膜力学性能显著下降,故不对其进行电导率测试。从表 1 中可看出,共混改性隔膜的电导率随着 poly(AN-co-PEGDMA) 含量的增加而增大。

表 1 PVDF / poly(AN-co-PEGDMA) 共混隔膜的电导率 (20℃)

poly(AN-co-PEGDMA) 质量分数 / %	电导率 / S · cm ⁻¹
5	0.85×10^{-3}
10	1.37×10^{-3}
20	1.76×10^{-3}
30	2.08×10^{-3}

随着体系中共聚物 poly (AN-co-PEGDMA) 含量的增加,多孔膜的孔隙率变大,液体电解质的吸附量增加,离子电导率相应增大。由于更多的液体电解质被吸附,有利于扩大离子传导通道,离子载体在其中更容易进行传导。凝胶聚合物电解质中的离子载体通过与聚合物链段及凝胶态络合和解络合作用,促进其离子起导电作用。

2.6 电化学稳定窗口

电化学稳定窗口是指电解质在外加电压下能够稳定存在的电压区间。商品化的锂离子电池的工作电压上限为 4.5 V。这就要求电解质至少在 4.5 V 时是稳定的。

图 5 为 PVDF / poly(AN-co-PEGDMA)(7 : 3) 试样在不同电压下的电流密度。由图 5 可看出,在 4.7 V 以下,没有发现电流明显增大的迹象,这说明没有分解反应发生,只有当电压达到 4.7 V,电流密度才明显增大。通常,电解液的分解电压在 4.7 ~ 5.0 V 区间,具体数值与电解液的组成有关。因此,在 4.7 V 左右出现的电流增大可能对应的是电解液的分解,而不是 PVDF / poly (AN-co-PEGDMA) 的分解。这说明该电池电化学稳定窗口为 0 ~ 4.7 V,能够满足实际应用的要求。

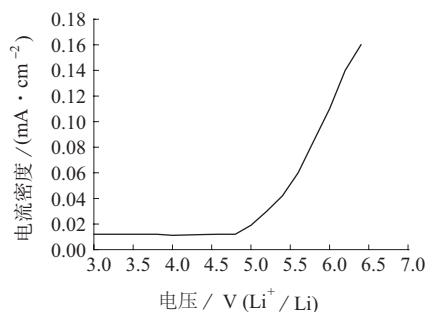


图 5 试样在不同电压下的电流密度

2.7 电池容量和循环性能

用 PVDF / poly(AN-co-PEGDMA)(7 : 3) 隔膜组装成 Li / (隔膜 / 聚合物电解质) / LiCoO₂ 扣式

电池进行充放电性能测试。图6是首次和第5次充放电曲线,首次放电容量为1.433 mAh,比理论容量1.5 mAh略低。首次充放电效率为96.3%,第5次充放电效率上升至98.5%,在首次充放电过程中,负极与(隔膜/聚合物电解质)体系之间形成了固体界面钝化层^[24],而这个过程要消耗电解液,使得首次充放电效率降低。钝化层的存在能够有效阻止电解液与锂片的进一步接触,在后续充放电过程中有效阻止电解液的进一步消耗,所以第5次循环效率提高。

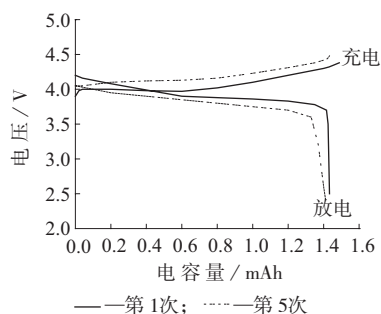


图6 锂离子电池的充放电曲线

图7是电池放电容量随循环次数变化情况。从图7可以看到,该电池在前4次以0.1 C充放电过程中的放电容量在1.433~1.428 mAh之间,而第5次放电容量下降到1.395 mAh,是第一次的97.3%。这是因为在大电流充放电时,电极发生了明显的极化,从而使电池容量降低。电池在1 C速率充放电循环过程中,电池放电容量随着循环次数的增加而缓慢降低,这是电极活性物质和界面层之间随着充放电的进行,使得电池内阻增大而导致的。该电池以1 C充放电速率循环21次后(即第25次),充放电效率为98.4%,电池放电容量为1.151 mAh,是1 C充放电起始容量的82.5%,与商业化的隔膜制备的电池相差不多^[25],该电池达到了实际应用要求。

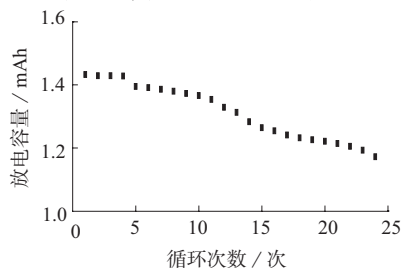


图7 电池充放电循环中放电容量随循环次数的变化

3 结论

(1) 使用聚合物 poly(AN-co-PEGDMA) 与 PVDF 共混制备得到多孔隔膜, 聚合物 poly(AN-co-PEGDMA) 的加入使得隔膜具有良好的性能。

DSC 和 XRD 测试表明, 随着共混隔膜中聚合物 poly(AN-co-PEGDMA) 含量的增加, 体系的 T_g 升高, 衍射峰的谱峰强度逐渐降低, 隔膜的结晶度降低。

(2) SEM 照片显示, 共混多孔隔膜的孔隙随着共混物中共聚物 poly(AN-co-PEGDMA) 比例的增加而增大。在 poly(AN-co-PEGDMA) 质量分数为 30% 时, 即 PVDF : poly(AN-co-PEGDMA) = 7 : 3 时制备的隔膜, 具有较高的吸液率和较好的导电性能。

(3) 用 PVDF / poly(AN-co-PEGDMA)(7 : 3) 隔膜组装的聚合物锂离子电池的电化学稳定窗口为 0 ~ 4.7 V, 其电池容量和 25 次循环充放电性能满足实际应用要求。

参考文献

- [1] 左朋建, 王振波, 尹鸽平, 等. 锂离子电池聚阴离子型硅酸盐正极材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2009, 23(6): 28-31.
Zuo Pengjian, Wang Zhenbo, Yin Geping, et al. Research progress on poly-anionic silicate cathode materials for lithium ion batteries [J]. Materials Review, 2009, 23(6): 28-31.
- [2] 李衡峰, 谢玲, 边宏, 等. 聚偏氟乙烯/偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物的共混相容性及结晶性 [J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2012, 43(2): 455-459.
Li Hengfeng, Xie Ling, Bian Hong, et al. Miscibility and crystalline properties of poly(vinylidene fluoride) / poly(vinylidene fluoride-trifluorochloroethylene) blends [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2012, 43(2): 455-459.
- [3] 王志英, 倪志华, 李建林, 等. 制膜基底对非溶剂致相转化法 PVDF 膜结构与性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2011, 39(8): 27-30.
Wang Zhiying, Ni Zhihua, Li Jianlin, et al. Effect of substrate on morphology and properties of PVDF porous membrane via dry-wet phase inversion [J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(8): 27-30.
- [4] Murata K. An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries [J]. Electrochimica Acta, 1995, 40(13-14): 2177-2184.
- [5] Lackner A M, Sherman E, Braatz P O, et al. High performance plastic lithium-ion battery cells for hybrid vehicles [J]. Journal of Power Sources, 2002, 104(1): 1-6.
- [6] Hana K N, Seoa H M, Kima J K, et al. Development of a plastic Li-ion battery cell for EV applications [J]. Journal of Power Sources, 2001, 101(2): 196-200.
- [7] Ganesh V, John M, Jason H, et al. Characterization of microporous separators for lithium-ion batteries [J]. Power Sources, 1999, 77(1): 34-41.
- [8] Hyunga Yoo-Eup, Moona Seong-In, Yumb Duk-Hyeng, et al. Fabrication and evaluation of 100 Ah cylindrical lithium-ion battery for electric vehicle applications [J]. Journal of Power Sources, 1999, 81-82: 842-846.

- [9] Yang Min, Hou Junbo. Membranes in lithium ion batteries[J]. Membranes, 2012, 2:367-383.
- [10] Hu Jiwen, Xu Kai, Shen Jiarui. Research and development of separators for lithium-ion batteries[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2003, 19(1):215-219.
- [11] 孙美玲,唐浩林,潘牧. 动力锂离子电池隔膜的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(5):44-49.
- Sun Meiling, Tang Haolin, Pan Mu. A review on the separators of power li-ion batteries[J]. Materials Review, 2011, 25(5):44-49.
- [12] Appetecchia G B, Crocea F, Marassib R, et al. Novel types of lithium polymer electrolyte batteries[J]. Solid State Ionics, 2001, 143(1):73-81.
- [13] Huang Xiaosong, Hitt J. Lithium ion battery separators: development and performance characterization of a composite membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 425-426:163-168.
- [14] 盛晓颖,张学俊,刘婷. 锂离子电池用 PVDF 类隔膜的研究进展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(5):18-20.
- Sheng Xiaoying, Zhang Xuejun, Liu Ting. Research of PVDF membranes for lithium-ion battery[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(5):18-20.
- [15] 周丕严. 聚偏氟乙烯制备锂离子电池隔膜初探[J]. 有机氟工业, 2012, 3:20-24.
- Zhou Piyan. Primary discussion on the preparation of the Li-ion batteries separator based on the poly(vinylidene fluoride)[J]. Organo-Fluorine Industry, 2012, 3:20-24.
- [16] Lin DarJong, Beltsios Konstantions, Chang Chengliang, et al. Fine structure and formation mechanism of particulate phase-inversion poly(vinylidene fluoride)membranes[J]. Journal of Polymer Science:Part B:Polymer Physics, 2003, 4(13):1 578-1 588.
- [17] Wang Dongliang, Li K, Teo W K. Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride(PVDF) hollow fiber membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1999, 163(2):211-220.
- [18] Khayeta M, Fengb C Y, Khulbeeb K C, et al. Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride hollow fiber membranes for ultrafiltration[J]. Polymer, 2002, 43(14):3 879-3 890.
- [19] Li Weili, Xu Lixing, Luo Dan, et al. A composite microporous gel polymer electrolyte prepared by ultra-violet cross-linking[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(2):522-528.
- [20] Stephan A M. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries[J]. European Polymer Journal, 2006, 42(1):21-42.
- [21] Stephanl A M, Nahm K S. Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries[J]. Polymer, 2006, 47(16):5 952-5 964.
- [22] Subramania A, Kalyana N T, Sathiya A R, et al. Preparation of a novel composite micro-porous polymer electrolyte membrane for high performance Li-ion battery[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 294(1-2):8-15.
- [23] Liu Xingjiang, Kusawake H, Kuwajima S. Preparation of a PVDF-HEP / polyethylene composite gel electrolyte with shutdown function for lithium-ion secondary battery[J]. Power Sources, 2001, 97-98:661-663.
- [24] Taraseon J M, Guyomard D. Li metal-free rechargeable batteries based on $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ cathodes ($0 \leq x \leq 1$) and carbon anodes[J]. Journal of Electrochemical Society, 1991, 138:2 864-2 868.
- [25] Cheng C L, Wan C C, Wang Y Y. Preparation of porous, chemically cross-linked, PVDF-based gel polymer electrolytes for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 2004, 134(2):202-210.

耐磨 PP 材料延长洗衣机波轮使用寿命

随着人们生活水平的不断改善,洗衣机的迅速普及促使其飞速发展,洗衣机内筒波轮与衣物摩擦接触频繁,导致磨损严重,严重影响其使用的寿命。

目前市面上洗衣机波轮材料多为纯聚丙烯(PP)材料。

因波轮与衣物相互接触,并加之洗涤剂的加入,要求材料具有无毒、耐化学药品性、不吸水、耐磨性等特点。选材中发现,聚甲醛(POM)不耐酸、强碱等化学药品;尼龙(PA)易吸水;丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)易受洗涤剂等化学药品影响;PP表面耐磨性不足,易划伤。因此,为满足材料洗衣机波轮的使用环境要求,对聚丙烯(PP)赋予耐磨的特性已成为改性PP一个重要的研究方向。

为达到材料的应用要求,耐磨PP材料以其无毒、耐化学药品性、不吸水 and 优异的力学性能,并赋予其良好的耐磨性能,已成为主要的发展方向之一。首先,选择分子量大的高结晶均聚PP原料;其次,改善PP材料的润滑性能,减少与衣物等的摩擦,如改性有机硅氧烷,可以有效地提高与PP材料的相容性,又具有优异的外润滑,以保持永久性润滑效果;

最后,改善PP材料表面硬度和结晶度,如增容剂、成核剂等,更有效地抑制衣物与制件摩擦碰撞时的刮擦深度,减少材料摩擦损失质量。

上海日之升新技术发展有限公司通过对材料配方的不断研究以及加工工艺的持续探索,推出一种洗衣机波轮专用耐磨PP材料,不但能够满足洗衣机波轮无毒、耐化学药品性、不吸水 and 优异的力学性能,而且其优异的耐磨性能有效地提高了洗衣机波轮使用寿命。

此项技术成功地拓展了PP材料在洗衣机波轮的应用,并为国内许多知名洗衣机生产企业所认可并广泛地应用到其产品中。

(工程塑料网)

仪征化纤聚酯专用料项目开车

5月11日,中国石化仪征化纤公司20万t/a聚酯专用料项目一次投料开车成功。仪化膜用聚酯切片公用料占国内聚酯薄膜市场份额的30%以上。该项目建成投产后,仪化具有220万t聚酯聚合能力,将进一步增长膜用和产业丝用聚酯切片产能,扩大优势产品竞争力和市场地位。

(工程塑料网)