

纳米 SiO₂ 改性聚合物锂离子电池的研究^{*}

李德湛, 盘毅, 谢凯, 刘玲

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

摘要: 研究了一种基于含氟聚合物的聚合物锂离子电池, 考察了 SiO₂ 纳米粉对聚合物电解质隔膜的性能、吸液量以及电导率的影响, 用电镜分析探讨了纳米改性聚合物电解质膜的微观结构; 并以此纳米改性聚合物隔膜组装了小型的聚合物锂电池, 研究了其电性能。

关键词: 聚合物锂电池; 改性; SiO₂

中图分类号: TQ11 **文献标识码:** A

Study on Plastic Li-ion Battery Modified by Nano-SiO₂

LI De-zhan, PAN Yi, XIE Kai, LIU Ling

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: This article reports a plastic Li-ion battery based on a fluorinated polymer matrix. The mechanism characteristics, liquid uptaking volume and conductivity of the polymer electrolyte separator modified by Nano-SiO₂ were studied. Its micro-structure of its were illustrated by SEM microphotographs. Finally, a smart plastic Li-ion battery was assembled using the separator.

Key words: plastic Li-ion battery; modify; SiO₂

近几年来, 聚合物锂离子电池是新型二次电池的研究热点。而锂聚合物电池研究中的关键技术就是固体高分子电解质(SPE)。电池所需的聚合物电解质必须保证以下几个条件:

- (1) 有较好的离子导电率, 在常温下应达到 10^{-3} S/cm, 以确保电池有较低的内阻;
- (2) 与电极材料相比, 具有较好的化学和电化学稳定性, 以防止分解现象;
- (3) 较低的价格;
- (4) 与正负电极具有很好的相容性;
- (5) 具有一定的力学性能(机械强度和延伸率)。

自美国 Bellcore 公司率先报导固体高分子电解质(SPE)以来, SPE 引起了众多研究者的关注, 成为近年来化学电源研究开发的又一热点^[2]。聚合物电解质^[1,2,6]出现在 20 世纪 70 年代, 传统聚合物电解质最典型的代表是: 在聚氧乙烯中溶入 LiClO₄ 等锂盐, 形成 PEO 型聚合物电解质, 但这种传统工艺下的聚合物电解质的室温电导率为 $10^{-8} \sim 10^{-5}$ S/cm, 此电导率远远低于商业化电池的需要, 即在常温下保持 10^{-3} S/cm 的电导率。

SPE 的种类很多, 如 PBO 型、PAN 型、PMMA 型、PVdF 型^[3]、EO/PO 共聚物及光固化聚合物等, 它们的电性能、力学性能各有优缺点, 但均离实用阶段还有一定距离。单纯由聚合物/电解质盐组成的电解质, 室温电导率一般很低, 只有 10^{-5} S/cm; 而要实际应用, 电导率至少要到 10^{-3} S/cm。在聚合物中加入无机或有机粒子构成的复合电解质室温电导率可以达到 10^{-3} S/cm, 而且有优良的机械性能和稳定性, 是非常具有应用前景的聚合物电解质。

聚偏氟乙烯(PVDF)和六氟丙烯(HFP)的共聚物(PVDF-HFP)^[4,5]是一种性能良好而被广泛采用的聚合物电解质材料。聚偏氟乙烯(PVDF)玻璃化温度较高, 成膜较脆, 韧性差, 电性能和力学性能较差, 而 HFP 的添加量可以控制共聚物一定程度的结晶, 既保证电解质膜具有优异的力学强度, 同时又保

* 收稿日期: 2002-11-26

作者简介: 李德湛(1976—), 男, 讲师, 硕士。

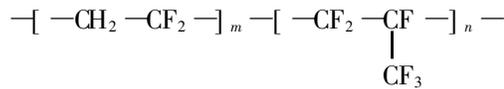
证共聚物有良好的吸附电解质的能力而有优异的电学性能。但是单纯 PVDF-HFP 制备的聚合物电解质的电导率仍然较低, 约为 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ S/cm}$, 电学性能仍达不到实际应用的要求, 用它制备的聚合物锂电池性能较差。本研究主要用纳米 SiO_2 改性的 PVDF-HFP 制备聚合物电解质薄膜, 对其改性机理、电学性能、力学性能以及电池装配后的电化学性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验药品及主要仪器

丙酮, 分析纯; 六氟磷锂 (LiPF_6), 分析纯; 碳酸乙烯酯 (EC), 分析纯; 碳酸二甲酯 (DMC); 钴酸锂 (电池级); 导电炭黑; MCMB; N-甲基-2-吡咯烷酮; 纳米粉为纳米 SiO_2 。

P(VDF-HFP) 是偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚物, 分子结构如下:



手套干燥箱, 真空干燥箱, 成膜模具, 电子万能实验机, 分析天平。

1.2 液体电解质的配制

碳酸乙烯酯 (EC) 与碳酸二甲酯 (DMC) 经过真空蒸馏提纯处理, 将六氟磷锂溶入其中, 配成锂盐浓度 1 mol/L 的 EC: DMC = 1: 1 的有机液体电解质。

1.3 聚合物电解质薄膜的制备

- (1) 把一定量的增塑剂和丙酮加入到反应器中;
- (2) 搅拌下将一定量 PVDF-HFP 粉末加入反应器中, 缓慢升温到 60°C , 继续搅拌 1h, 聚合物溶解, 体系粘度急剧增大;
- (3) 取一定量的纳米级 SiO_2 粉, 加入到一定量的丙酮溶液里, 超声震荡 30min, 加入到反应器中, 继续搅拌 1h;
- (4) 停止加热, 继续搅拌 30min, 冷却到室温, 得到半透明高粘度粘液;
- (5) 在手套干燥箱中, 将此高粘度的粘液刮涂于成膜模具 (图 1) 上;
- (6) 在室温下保持 15min, 便可得到厚度为 $35 \sim 80\mu\text{m}$ 的聚合物薄膜。

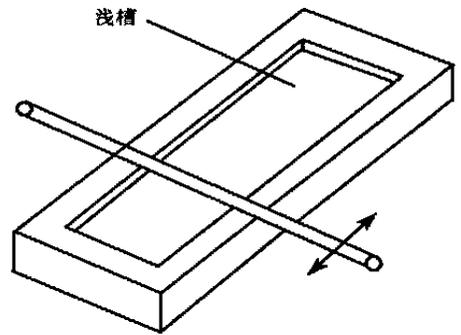


图 1 成膜模具

Fig. 1 The pattern

1.4 固体高分子电解质薄膜性能测试

1.4.1 吸液量的测定

膜吸液量用 PC (碳酸丙烯酯) 来测定。取一小块膜, 萃取增塑剂后干燥称量干重 M_1 。然后将膜在 PC 溶液中浸泡 30min, 待膜充分吸收 PC 后取出。用滤纸轻轻吸去膜表面的 PC, 称重 M_2 。膜的吸液量为

$$\text{PC uptake} = (M_2 - M_1) / M_1 \times 100\%$$

1.4.2 电导率的测试

采用交流阻抗法测定, 测量仪器用普林斯顿电化学分析仪, 测量频率为 $100\text{ mHz} \sim 100\text{ kHz}$, 测量温度为 25°C 。

1.4.3 力学性能测试

实验所用的力学性能测试仪为电子万能实验机, 主要测试高分子电解质薄膜的拉伸强度和断裂延伸率。

1.4.4 电镜分析

仪器为 KYKY 2800 扫描电镜, 工作电压为 20kV。

1.5 电池的制作

1.5.1 正负极的制作

正极: 将 LiCO₂ 与适量的导电炭黑及偏氟乙烯在有机溶剂中混合成浆, 刮涂于铝网上, 经碾压后真空干燥 24h, 厚度 150 μ m。

负极: 工艺同上, 厚度为 80~ 100 μ m。

1.5.2 电池的制作

将正负极裁剪成面积为 2 × 3 (cm²) 大小, 固体高分子电解质薄膜 2.2 × 3.2 (cm²) 大小。将改性聚合物薄膜夹在正极和负极之间(负极/ 改性聚合物薄膜/ 正极/ 固体高分子电解质薄膜/ 负极), 如图 2 所示, 通过热压使 5 层复合在一起。萃取增塑剂后真空干燥 12h, 再移入手套干燥箱, 用预先配制好的电解液活化; 然后套封在镀铝的复合塑料包装袋中, 抽真空密封。电池装配完毕, 从干燥箱取出测试电性能。电池设计容量为 80mAh。



图 2 聚合物锂电池结构

Fig. 2 Plastic Li-ion battery structure

1.6 电池性能测试

利用 BS-9300 二次电池性能检测装置对所装配的二次电池进行充放电实验, 充电电荷为设计容量的 0.2C、0.5C。

2 结果与讨论

2.1 纳米粉添加量对吸液量的影响

聚合物电解质对液体的吸收分为两部分: 孔吸收和基体吸收。孔吸收与孔结构有关, 基体吸收主要由聚合物性能决定, 其中尤其是以结晶度对电解液的吸收影响较大。增塑剂含量不变时, 聚合物膜结晶度随着 SiO₂ 纳米粉含量而变化。膜的结晶度随 SiO₂ 纳米粉含量增大而减小, 而吸液量随着 SiO₂ 纳米粉含量增大而增大, 说明随着 SiO₂ 纳米粉含量增大, 膜结晶度减小, 无定形相吸液量增大(见图 3)。

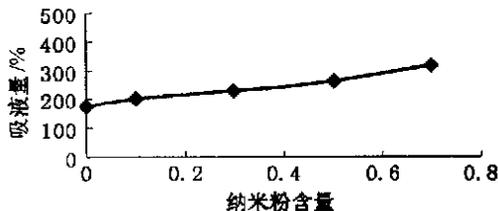


图 3 SiO₂ 纳米粉含量与吸液量关系

Fig. 3 SiO₂ fraction with various uptake volume

2.2 纳米粉添加量对电导率的影响

聚合物电解质的主要作用就是用于传递离子, 所以电导率是电解质的最重要的性质之一, 也是衡量电解质好坏的最重要的指标。而聚合物电解质的电导率受其吸液量和孔结构的综合影响, 从图 4 中可以看到, DBP 含量不变时, 聚合物电解质的电导率并不是随着 SiO₂ 纳米粉含量增大而一直提高的, 而是先增大后减小。最初加入 SiO₂ 纳米粉, 膜电导率提高很多。加入的 SiO₂ 纳米粉使膜电导率提高了(由 $0.105 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 提高到 $1.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$), 说明纳米粒子改性是有效的。但 SiO₂ 纳米粉含量过高, 膜结构受到破坏, 电导率反而降低。

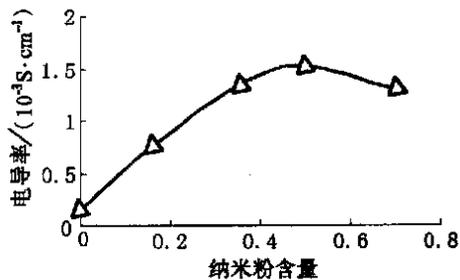


图 4 SiO₂ 含量与电导率关系

Fig. 4 Conductivity with various SiO₂ fraction

2.3 纳米粉添加量对膜的力学性能的影响

未加 SiO₂ 纳米粉时, 随增塑剂含量的增加, 聚合物膜的机械性能降低的速度很快; 用 SiO₂ 纳米粉改性以后, 聚合物膜的机械性能明显提高, 使增塑剂含量较高时(150%~ 200%), 聚合物膜仍有较好的拉伸强度和延伸率(见表 1)。

表1 机械强度随增塑剂含量的变化(SiO_2 : 聚合物为 0.5:1)Tab. 1 Mechanical intension with various plasticer content(SiO_2 : polymer= 0.5:1)

增塑剂含量(%)		50	100	150	200	300
延伸率(%)	未改性	166.3	114.3	70.3	40.3	19.2
延伸率(%)	改性	185.6	123.2	105.6	72.5	20.4
拉伸强度(MPa)	未改性	4.22	1.72	1.24	0.32	0.03
拉伸强度(MPa)	改性	5.43	2.12	1.83	0.83	0.06

2.4 微结构分析

SiO_2 纳米粒子的特点之一是具有大的表面能, 表现为容易团聚、不易润湿等。纳米粉与聚合物形成一相, 纳米粒子的大的表面能改变了聚合物相的性质, 使相分离过程发生了很大变化, 造成了膜结构的变化。

由于 SiO_2 纳米粒子容易团聚, 聚合物相在相分离过程中团聚成块状, 而不是原来的海绵状, 而且由于无机粒子的增强作用, 提高了孔的自支撑性, 使孔不易坍塌, 解决了增大孔径与保持机械性能的矛盾。

图5中, 随着基体中 SiO_2 纳米粉的含量越来越高, 膜材料从 PVDF 占主体过渡到纳米粉占主体。可以看出, 纳米粉含量为 0.1 的膜基体粒子含量较低, 韧性大, 较多的表现出聚合物性质; 孔结构类似未改性的, 孔径较小, 分布规则, 内部基体分散成海绵状。而从纳米粉含量为 0.3 开始, 基体逐渐由海绵状变为块状, 基体韧性、粘接性逐渐变差, 甚至在孔边缘出现裂纹。孔径随 SiO_2 纳米粉含量的增加而增大, 孔形状、分布逐渐不规则。

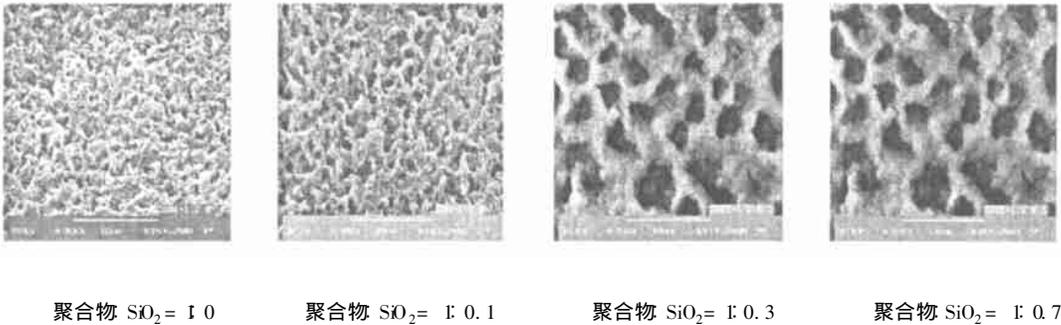


图5 SEM 图片

Fig. 5 SEM pictures

2.5 聚合物锂电池充放电性能

从图6可以看出, 实验组装的 SiO_2 纳米改性聚合物锂电池的充放电曲线性能优异, 放电平台高 3.7~3.8V, 得出的能量密度也高, 体积比能量密度可达 260~300 Wh/L, 重量比能量密度可达 130~140 Wh/kg。

3 结论

聚合物锂电池中通过 SiO_2 纳米粉的添加对聚合物电解质膜的微观结构及力学、电学等性能有着明显的影响。添加一定量的 SiO_2 纳米粉可以改善聚合物膜各种性能, 使聚合物电解质隔膜既具有良好的电导率又具有一定的机械强度, 以此组装的 SiO_2 纳米改性聚合物锂电池充放电性能良好, 具有很好的应用前景。

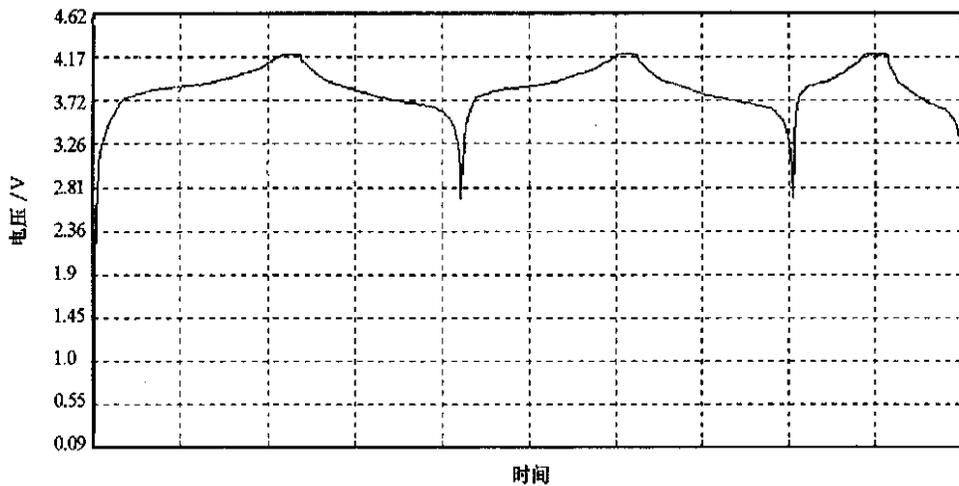


图 6 电池性能检测数据曲线图

Fig. 6 Charge and discharge curve for battery

参考文献:

- [1] Chojnacka J, Acosta J L. New Gel Electrolytes for Batteries and Supercapacitor Applications [J]. Journal of Power Sources, July, 2001.
- [2] Appetecchi G B, Croce F. Novel types of Lithium-ion Polymer Electrolyte Batteries [J]. Solid State Ionics, June, 2001.
- [3] Magistris A, Mustarelli P. Poly(vinylidene fluoride)-based Porous Polymer Electrolytes [J]. Electrochimica Acta, March, 2001.
- [4] Pasquier A D, Warren P C. Plastic PVDF-HFP Electrolyte Laminates Prepared by a Phase-inversion Process [J]. Solid State Ionics, November 2000.
- [5] 艾新平, 洪昕林, 等. 塑料化薄膜锂离子电池的制造技术[J]. 电化学, 2000(6).
- [6] 胡树文, 张正诚, 方世璧. 锂离子电池用聚合物固体电解质的新进展[J]. 高分子通报, 2001(1).

(上接第 13 页)

参考文献:

- [1] Eckbreth A C. Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species [M]. Abacus press, 1988: 326- 328.
- [2] Palmer J L, Hanson R K. PLIF Measurements of Temperature and Velocity in a Reacting Supersonic Free Jet with OH [C]. AIAA 94- 0618, Reno, 1994.
- [3] Seizman J M, Palmer J L, Antonio A L, et al. Instantaneous Planar Thermometer of Shock-heated Flows Using PLIF of OH [C]. AIAA 93- 0802, Reno, 1993.
- [4] Bryant R A, Ratner A, Driscoll J F. Using PLIF Determined Flame Structure to Analyze Supersonic Combustion Efficiencies [C], AIAA 99- 0445, Reno, 1999.
- [5] Palma P C, Danehy P M, Houwing A F P. PLIF Thermometry of a Free-piston Shock-tunnel Nozzle Flow [C]. AIAA 98- 2703, Albuquerque, 1998.
- [6] 赵建荣, 陈立红, 俞刚, 等. 平面激光诱导荧光显示火焰中 OH 的分布图像 [C]. 第四届全国流动显示会议, 桂林, 2000.
- [7] 赫兹堡 G. 分子光谱与分子结构 (第一卷) 双原子分子光谱 [M]. 王鼎昌, 译. 北京: 科学出版社, 1983: 374- 377.