

2009-08-28

## Composite Micro-porous Polymer Electrolyte of PVDF-HFP Modified by MCM-48

Wei-feng WU

Chang-chun YANG

Su-jiao HE

Bing-bing ZHANG

Song XU

---

### Recommended Citation

Wei-feng WU, Chang-chun YANG, Su-jiao HE, Bing-bing ZHANG, Song XU. Composite Micro-porous Polymer Electrolyte of PVDF-HFP Modified by MCM-48[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(3): 315-319.

DOI: 10.61558/2993-074X.2002

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss3/16>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2009)03-0315-05

# MCM-48 改性 PVDF-HFP 复合多孔型 聚合物电解质

伍伟峰\*, 杨长春, 贺素姣, 张兵兵, 徐松

(郑州大学化学系, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 采用倒相法, 以 MCM-48 介孔分子筛作填料, 由偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物 (PVDF-HFP) 制备一种复合多孔型聚合物电解质. 其离子电导率比未改性的 PVDF-HFP 提高了约 97% (从 0.89 mS/cm 提高到 1.75 mS/cm), 离子迁移数提高约 39% (从 0.57 提高到 0.79), 且聚合物的结晶度和电化学稳定性没有明显改变. 由该复合聚合物电解质组装的扣式电池首次充放电效率为 91%, 经过 30 次循环后, 容量几乎没有衰减; 1C 放电容量为 0.1C 放电容量的 80%.

**关键词:** PVDF-HFP; MCM-48; 复合多孔型聚合物电解质

**中图分类号:** TM912.9

**文献标识码:** A

于聚合物电解质中添加纳米填料 (如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等)<sup>[1-2]</sup> 或介孔分子筛 (如 SBA-15 和 MCM-41)<sup>[3]</sup> 即可提高其离子电导率、离子迁移数和机械强度. SBA-15、MCM-41 和 MCM-48 都属于硅基介孔分子筛, 前二者分别具有一维和二维的隧道结构, 而 MCM-48 则为三维螺旋隧道结构<sup>[4]</sup>. 作为聚合物电解质填料, 三维孔道的 MCM-48 与 SBA-15 和 MCM-41 相比, 应该更有利于离子的迁移, 但相关研究还未见报道.

本文以 MCM-48 为填料, 采用倒相法制备出一种复合多孔型聚合物电解质, 并研究其离子电导率、离子迁移数、结晶度、表面形貌、电化学稳定性和电池性能.

## 1 实验

### 1.1 材料

偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (PVDF-HFP, 型号 Kynar2801); 丙酮 (溶剂, AR); 无水乙醇 (AR); MCM-48 介孔分子筛 (添加组分, 文献 [5] 自制); 电解液 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  EC/DMC/EMC (1:1:1, by volume).

### 1.2 复合多孔型聚合物膜

将 MCM-48 介孔分子筛按一定比例 (分别为 2%、3%、4%、5%、6%, by mass) 分散于丙酮 (10 mL) 中, 超声振荡 (5 min), 再加入 1.97 g PVDF-HFP 水浴超声振荡 (57 °C, 1 h 以上), 使 PVDF-HFP 粉末完全溶解, 又加入 2 mL 无水乙醇, 继续超声振荡 (45 min), 静置脱泡. 将生成的复合聚合物刮于光滑洁净的载玻片上, 空气中静置 (10 min), 真空干燥 (70 °C, 12 h). 再将该膜浸泡于电解液 (2 h), 活化即可.

### 1.3 体系与电池

工作电极为不锈钢片, 辅助和参比电极均为金属锂, 组成 “Li 聚合物电解质/不锈钢” 测量体系, 阳极线性扫描测定从 2.5 V 开始, 扫描速率 10 mV/s.

以  $\text{LiFePO}_4$  作正极, 金属锂作负极, MCM-48 改性的复合多孔型聚合物为电解质 (composite microporous polymer electrolyte modified by MCM-48, MCM-48-CMPE), 在 MBRAUB 氩气手套箱 (德国) 中组装 CR2016 扣式电池 ( $\text{Li}/\text{MCM-48-CMPE}/\text{LiFePO}_4$ ).

### 1.4 仪 器

使用 PARSTAT 2273型电化学工作站 (Princeton公司, 美国)测定交流阻抗 (频率范围  $10^5 \sim 1\text{Hz}$  振幅  $5\text{mV}$ )、离子电导率和离子迁移数 (阶跃电位  $\Delta V=5\text{mV}$ , 时间  $1000\text{s}$  由式 (1))

$$t_{Li^+} = \frac{\Gamma^s(\Delta V - I^0 R_i^0)}{I^0(\Delta V - \Gamma^s R_i^{ss})} \quad (1)$$

计算锂离子迁移数  $t_{Li^+}$ , 式中  $I^0$  和  $\Gamma^s$  分别为初始电流和稳态电流,  $R_i^0$  和  $R_i^{ss}$  分别为初始电极电阻和稳态电极电阻 [6].

新威电池测试仪 (深圳) 测试电池性能.

样品的 XRD 分析使用 X'pert PRO X (PANalytical公司, 荷兰) 射线衍射仪, Cu靶 Ka辐射源.

STA 409 PC型热分析仪 (NETZSCH公司, 德国) 测定 DSC 温度范围  $50 \sim 300^\circ\text{C}$ , 升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  在氩气氛下测定.

JSM-6490LV型扫描电镜 (JEOL公司, 日本) 观察表面形貌, 实验之前聚合物膜表面需经真空喷金处理.

## 2 结果与讨论

### 2.1 MCM-48-CMPE离子电导率

图 1 示出 MCM-48-CMPE 离子电导率随 MCM-48 添加量的变化. 可见, 当 MCM-48 的添加量 (PVDH-HFP by mass 下同)  $\leq 4\%$  时, 离子电导率随添加量的增加而升高, 之后电导率反而下降, 添加量为  $4\%$  时, 该聚合物电解质的离子电导率达到最大值  $1.75\text{mS}/\text{cm}$ . 本文即以该添加量制备该复合聚合物电解质.

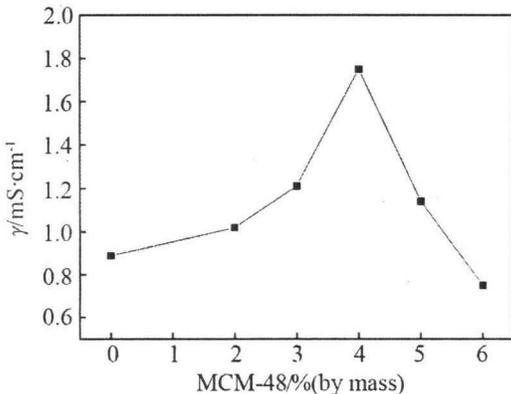


图 1 MCM-48-CMPE 离子电导率随 MCM-48 添加量之变化关系

Fig 1 Ionic conductivity as a function of MCM-48-CMPE content

### 2.2 MCM-48-CMPE 离子迁移数

图 2 分别给出 PE (不含 MCM-48 的聚合物电解质) 和  $4\%$  MCM-48-CMPE (含  $4\%$  MCM-48 的复合聚合物电解质) 的电流-时间曲线. 如图可见, PE 的  $I_{(PE)}^0$  和  $I_{(PE)}^{ss}$  分别为  $16.4\mu\text{A}$  和  $11.9\mu\text{A}$ ; MCM-48-CMPE 的  $I_{(MCM-48-CMPE)}^0$  和  $I_{(MCM-48-CMPE)}^{ss}$  分别为  $20.2\mu\text{A}$  和  $15.7\mu\text{A}$ . 图 3 是 PE 和 MCM-48-CMPE 极化前后的交流阻抗图谱. 据图谱, 直接测量对应的  $R_b$  和  $(R_b + R_i)$  值, 再由  $[(R_b + R_i) - R_b]$  计算  $R_i$ . PE 的  $R_{i(PE)}^0$  和  $R_{i(PE)}^{ss}$  分别为  $177\Omega$

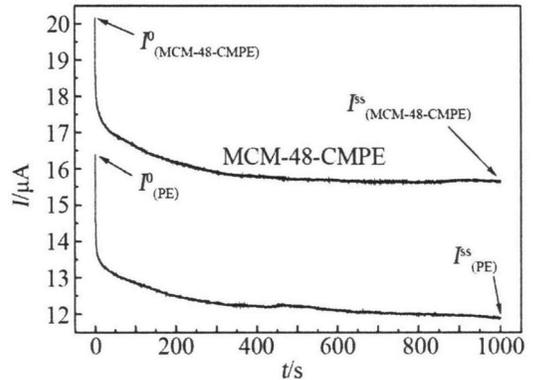


图 2 Li 聚合物电解质/不锈钢体系电流-时间曲线  
Fig 2 Current-time curves of the Li/polymer electrolyte/stainless steel system  
polymer electrolyte;  $4\%$  MCM-48-CMPE, PE

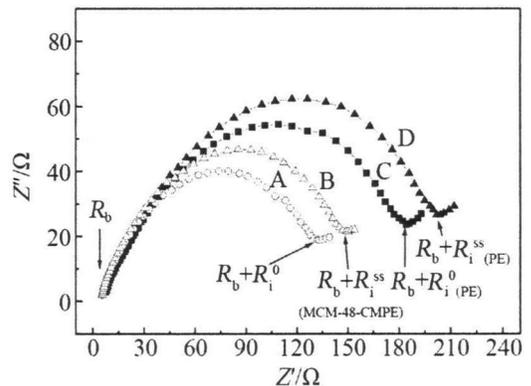


图 3 Li 聚合物电解质/不锈钢体系交流阻抗图谱  
聚合物电解质:  $4\%$  MCM-48-CMPE 极化前 (A)、极化后 (B), PE 极化前 (C)、极化后 (D)

Fig 3 AC impedance plots of the Li/polymer electrolyte/stainless steel system  
polymer electrolyte;  $4\%$  MCM-48-CMPE, before polarization (A), after polarization (B), PE before polarization (C), after polarization (D)

和  $195 \Omega$ ; MCM-48-CMPE 的  $R_i^0$  (MCM-48-CMPE) 和  $R_i^\infty$  (MCM-48-CMPE) 分别为  $127 \Omega$  和  $144 \Omega$ . 根据式 (1) 求得 PE 与 4% MCM-48-CMPE 的锂离子迁移数分别为 0.57 和 0.79. 这说明加入适量 MCM-48 利于聚合物电解质内锂离子的迁移.

### 2.3 结晶度

图 4 给出 PVDF/HFP 粉末、PE 聚合物膜以及 MCM-48-CMPE 复合聚合物膜 (含量分别为 2% 和 4%) 的 XRD 图谱. 可以看到, 图中各谱线均有 3 处明显的特征衍射峰, 即  $2\theta = 18.1^\circ$ 、 $20^\circ$  和  $26.5^\circ$ , 分别对应于 PVDF 的 (020)、(110) 与 (021) 衍射晶面<sup>[7]</sup>. 复合聚合物膜特征峰没有变化, 说明 MCM-48 加入并没有导致聚合物晶型的变化. PE、2% 和 4% MCM-48-CMPE 聚合物膜 3 条谱线衍射峰的高度变化不大, 表明 MCM-48 的加入并没有对聚合物的结晶度产生明显影响.

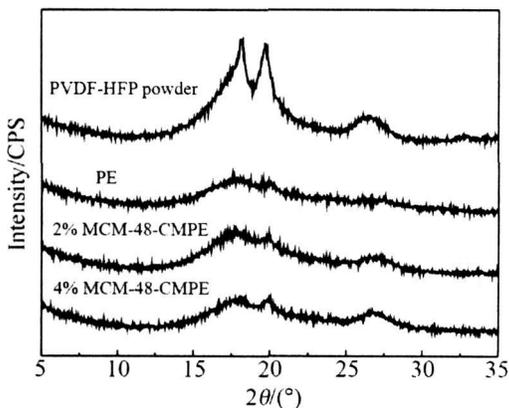


图 4 PVDF/HFP 粉末、PE 聚合物膜、MCM-48-CMPE (2%、4%, by mass) 复合聚合物膜的 XRD 图谱

Fig 4 XRD curves of PVDF/HFP powder, PE membrane, MCM-48-CMPE (2%, 4%, by mass) membrane

图 5 显示, 不同 MCM-48 含量聚合物膜的 DSC 曲线之熔融峰温度几乎相同, 并且熔融峰面积也十分接近. 进一步佐证 MCM-48 的加入对聚合物结晶度的影响很小.

### 2.4 表观形貌

图 6 给出 PE 聚合物膜和 4% MCM-48-CMPE 复合聚合物膜扫描电镜 (SEM) 照片. 可以看到, 两种膜正面的孔分布类似, 微孔均匀 ( $1 \sim 3 \mu\text{m}$ ), 其断面则 PE 聚合物膜有较大的孔道 (孔径  $1 \sim 3 \mu\text{m}$ ); 而对 4% MCM-48-CMPE 复合聚合物膜, 则

在 MCM-48 颗粒界面与聚合物之间形成了丰富的高连通性微空隙, 此孔隙可储存更多的电解液, 并为锂离子的迁移提供更多的通道.

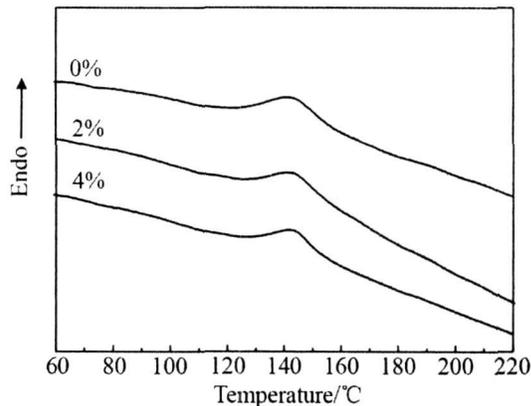


图 5 不同 MCM-48 添加量聚合物膜的 DSC 曲线  
MCM-48 添加量: 0%、2%、4% (by mass)

Fig 5 DSC curves of the polymer membranes with different contents of MCM-48: 0%、2%、4% (by mass)

### 2.5 MCM-48-CMPE 电化学窗口

图 7 示出由 PE 和 4% MCM-48-CMPE 分别组成的 Li 聚合物电解质/不锈钢体系的线性扫描伏安曲线. 可以看出, 两种聚合物膜体系的线性扫描伏安曲线基本重合, 电化学稳定窗口均在  $4.8 \text{ V}$  (vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 左右, 能满足锂离子电池应用要求.

### 2.6 Li/4% MCM-48-CMPE/LiFePO<sub>4</sub>

#### 电池性能

图 8 给出 Li/4% MCM-48-CMPE/LiFePO<sub>4</sub> 电池的充放电曲线. 可以看到, 该电池一直保持十分平稳的充放电平台. 电池首次循环的充放电效率为 91%, 第 2 次循环的充放电效率已达到 100%, 30 次循环后仍为 99%. 此外, 电池的充放电容量保持在  $135 \sim 140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  之间.

### 2.7 Li/4% MCM-48-CMPE/LiFePO<sub>4</sub> 电池

#### 倍率放电性能

图 10 给出 Li/4% MCM-48-CMPE/LiFePO<sub>4</sub> 电池不同倍率放电曲线. 如图, 0.1C、0.2C、0.5C 和 1C 放电, 电池均具有较稳定的放电平台, 且分别相应 0.1C 放电容量的 97%、88% 和 80%. 而 Li/PE/LiFePO<sub>4</sub> 电池 1C 放电容量只有 0.1C 放电容量的 69%.

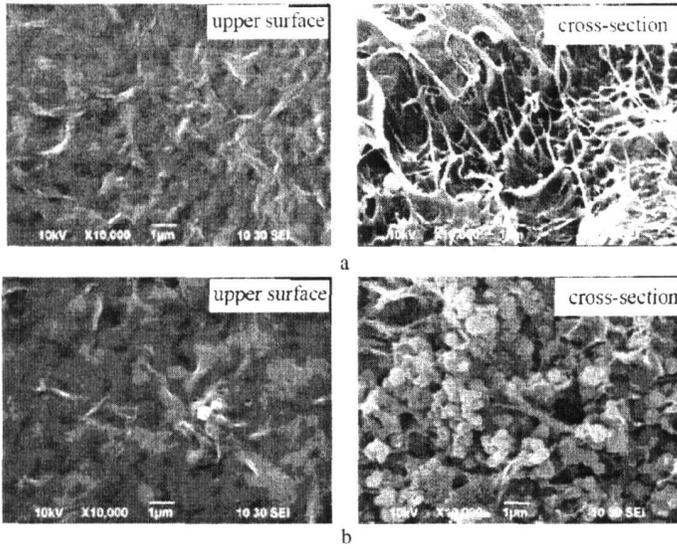


图 6 聚合物膜的 SEM 照片 a. PE, b. 4% MCM-48-CMPE

Fig. 6 SEM images of polymer membranes PE (images a), 4% MCM-48-CMPE (images b)

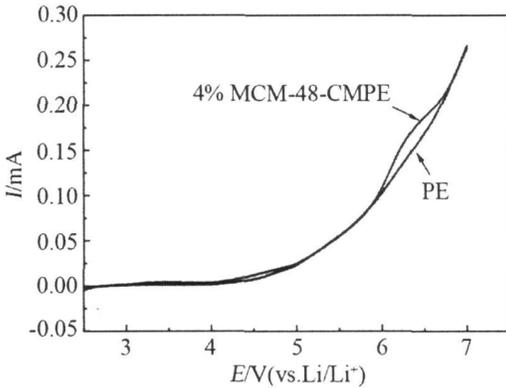


图 7 Li/聚合物电解质/不锈钢体系的 I ~ E 曲线

Fig. 7 I ~ E curves of Li/polymer electrolyte/stainless steel system polymer electrolyte: PE, 4% MCM-48-CMPE

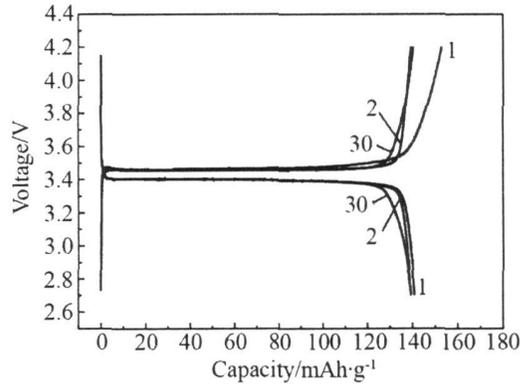


图 8 Li/4% MCM-48-CMPE/LiFePO<sub>4</sub> 电池 0.1C 充放电曲线

Fig. 8 Charge-discharge curves of Li/4% MCM-48-CMPE / LiFePO<sub>4</sub> cell at 0.1C

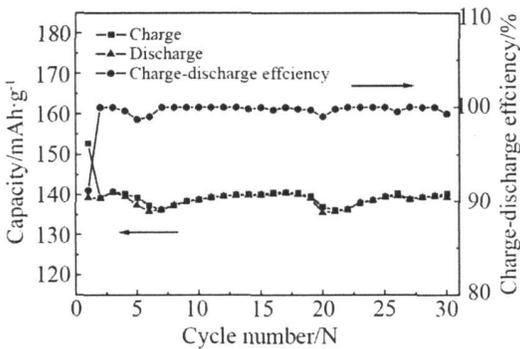


图 9 Li/4% MCM-48-CMPE /LiFePO<sub>4</sub> 电池的比容量和充放电效率

Fig. 9 Capacities and charge-discharge efficiencies of Li/4% MCM-48-CMPE /LiFePO<sub>4</sub> cell

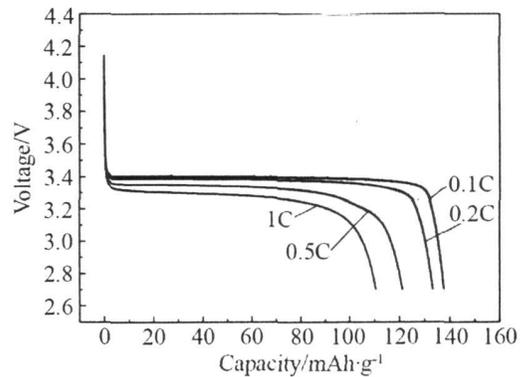


图 10 Li/4% MCM-48-CMPE/LiFePO<sub>4</sub> 电池不同倍率放电曲线

Fig. 10 Discharge curves at the Li/4% MCM-48-CMPE /LiFePO<sub>4</sub> at different rates

### 3 结 论

以倒相法制备的 MCM-48 介孔分子筛改性的复合多孔型聚合物膜, 其较低含量的 MCM-48 并未破坏聚合物的晶相结构, 且能改善聚合物膜孔道结构, 提高聚合物电解质离子电导率 ( $1.75 \text{ mS/cm}$ ) 和锂离子迁移数为 (0.79), 其电化学窗口 4.8 V, 满足锂离子电池应用要求. Li/4% MCM-48-CMPE/LiFePO<sub>4</sub> 电池的首次循环充放电效率为 91%; 30 次循环, 电池容量几乎没有衰减; 1C 放电容量为 0.1C 放电容量的 80%, 表现出良好的电化性能, 可实际应用于电池体系.

### 参考文献 (References):

- [1] He Xiangming, Shi Qiao, Zhou Xiao, et al. In situ composite of nano SiO<sub>2</sub>/P(VDF/HFP) porous polymer electrolytes for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 51, 1069-1075.
- [2] Croce F, Persi L, Ronci E, et al. Nanocomposite poly-

mer electrolytes and their impact on the lithium battery technology[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135, 47-52.

- [3] Jiang Yan-xia, Chen Zuo-feng, Zhuang Quan-chao, et al. A novel composite microporous polymer electrolyte prepared with molecule sieves for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160, 1320-1328.
- [4] Alfredsson V. Cubosome description of the inorganic mesoporous structure MCM-48 [J]. *Chem Mater*, 1997, 9, 2066-2070.
- [5] Schumacher K, Grün M, Unger K K. Novel synthesis of spherical MCM-48 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 27, 201-206.
- [6] Tang Zhi-yuan (唐致远), Xue Jian-jun (薛建军), Li Jian-gang (李建刚) et al. The progress of measurement of transference number in solid polymer electrolyte [J]. *Chemistry Bulletin (in Chinese)*, 2001, 5, 312.
- [7] Kin D W, Kin Y R, Park J K, et al. Electrical properties of the plasticized polymer electrolytes based on acrylonitrile methyl methacrylate copolymers [J]. *Solid State Ionics*, 1998, 106, 329-337.

## Composite Microporous Polymer Electrolyte of PVDF/HFP Modified by MCM-48

WU Wei-feng<sup>\*</sup>, YANG Chang-chun, HE Su-jiao, ZHANG Bing-bing, XU Song  
(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The composite microporous polymer electrolyte (CMPE) of PVDF/HFP modified by mesoporous molecular sieves of MCM-48 was prepared by phase-inversion process. The ionic conductivity and Li<sup>+</sup> transference number of the polymer electrolyte were raised, respectively, by 97% (from 0.89 mS/cm to 1.75 mS/cm) and 39% (from 0.57 to 0.79), when 4% (by mass) MCM-48 was added in. Meanwhile, the crystallinity and electrochemical stability of the polymer electrolyte had not been changed by the addition of MCM-48. The charge-discharge efficiency of the button cell assembled with the composite membrane (Li/4% MCM-48-CMPE/LiFePO<sub>4</sub>) was 91% in the first cycle, and no loss of capacity was found even after 30 cycles. The discharge capacity at 1C rate was 80% of that at 0.1C rate.

**Key words:** PVDF/HFP; MCM-48; composite microporous polymer electrolyte