

# PVC为基凝胶电解质薄膜

周 伟 管荻华<sup>①</sup> 杨国权<sup>②</sup> 姜 莉<sup>①</sup> 王 刚<sup>③</sup>

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; ① 北京科技大学化学系, 北京 100083;

② 中央民族大学物理系, 北京 100081; ③ 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

**关键词** 凝胶电解质薄膜 离子电导率 浇注法 交流阻抗谱 聚氯乙烯

具有高离子电导率的固体电解质是全固态电池、电化学器件和传感器的关键材料。但是, 由锂盐和长链聚合物基体构成的一类常规  $\text{Li}^+$  传导聚合物电解质, 其室温离子电导率却非常低 ( $10^{-9} \sim 10^{-5} \text{ S/cm}$ )。例如, 最常见的  $(\text{PEO})_8 \cdot \text{LiClO}_4$  在 298 K 时离子电导率只有  $10^{-7} \text{ S/cm}$ 。因此, 利用这类材料的全固态锂电池只有工作在 323 ~ 373 K 时, 才能提供高能量、大功率和长寿命。显然, 这是不利于实际应用的。从实用的角度看, 若使全固态锂电池在室温条件下有效地工作, 则要求固体电解质的室温离子电导率必须达到  $10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

目前, 提高聚合物电解质室温离子电导率的方法有: 改进现有的 PEO-Li X 体系、研制复合聚合物电解质<sup>[1]</sup>、研制使用增塑剂的凝胶电解质。

含有增塑剂的聚合物电解质, 其室温离子电导率可高达  $10^{-3} \text{ S/cm}$ , 这是新一代聚合物电解质——凝胶电解质。由于近几年来这方面已经取得明显的进展, 预期在不久的将来, 它很可能发展成一门新的分支学科——聚合物离子学<sup>[2]</sup>。

凝胶电解质的典型例子是以聚丙烯腈(PAN)为基的凝胶电解质<sup>[3,4]</sup>。本文报道一种新的凝胶电解质, 即以聚氯乙烯(PVC)为基的凝胶电解质<sup>[5]</sup>, 其基体 PVC 是一种易于得到且便宜的材料。PVC 为基凝胶电解质的制备方法简单, 室温离子电导率可高达  $10^{-3} \text{ S/cm}$ 。可以预期, PVC 为基的凝胶电解质会在商用电池(特别是  $\text{Li}^+$  电池)和电化学器件等方面得到广泛的应用。

## 1 实验

### 1.1 PVC 为基凝胶电解质薄膜的制备

所用的原料 PVC 没有做进一步的处理。碳酸乙烯酯(EC)和碳酸丙烯酯(PC)经蒸馏处理后使用。高氯酸锂( $\text{LiClO}_4$ )经去水处理后使用。四氢呋喃(THF)经蒸馏处理后使用。上述原料存于充氩手套箱(气氛中湿度  $< 10 \times 10^{-6}$ )中待用。

按 15% PVC:40% EC:40% PC:5%  $\text{LiClO}_4$  的重量比分别进行称量。首先将  $\text{LiClO}_4$  溶于 EC/PC 中; 将 PVC 溶于一定量的 THF 中。然后将两者混合、磁搅拌至清彻透明的溶液出现时为止。最后将此溶液浇注在聚四氟乙烯的模具中。待 THF 在室温下挥发后就可得到独立

式的凝胶电解质薄膜.

## 1.2 交流阻抗谱测量

使用 Solartron 1255 FRA (频率响应分析仪) 和 Solartron 1286 ECI (电化学接口), 通过计算机程序来控制.

使用不锈钢电极<sup>1)</sup>来进行  $\text{LiClO}_4\text{-EC/PC-PVC}$  薄膜的阻抗测量, 其测量的频率范围为  $(0.1 \sim 5) \times 10^4 \text{ Hz}$ .

## 1.3 X射线衍射分析

使用 PHILIPS 产的 X-Ray Generator (X射线发生器), 通过计算机程序来控制.

## 1.4 复合阴极薄膜的制备

首先按 46%  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (或  $\text{LiNiO}_2$ ): 22% 电解质液: 23% PVC: 9% 乙炔黑的重量比例分别进行称量. 然后将 PVC 溶于一定量的 THF 中, 待 PVC 溶解后加入电解质液、乙炔黑和  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 磁搅拌均匀后浇注在聚四氟乙烯的模具中, 待 THF 在室温下挥发后就可得到独立式的复合阴极薄膜.

## 1.5 复合碳阳极薄膜的制备

首先按 53% C: 26% 电解质液: 21% PVC 的重量比例分别进行称量. 然后将 PVC 溶于一定量的 THF 中, 待 PVC 完全溶解后加入电解质液和碳粉, 磁搅拌均匀后浇注在聚四氟乙烯的模具中, 待 THF 在室温下挥发后就可得到独立式的复合碳阳极薄膜.

## 1.6 电池组装实验

使用不锈钢三电极的电池模具, 用  $\phi 13 \text{ mm}$  的锂金属片或  $\phi 9 \text{ mm}$  的复合碳阳极膜,  $\phi 16 \text{ mm}$  的 PVC 为基凝胶电解质膜和  $\phi 13 \text{ mm}$  的复合阴极膜进行了 Li 电池 ( $\text{Li/LiClO}_4\text{-EC/PC-PVC}$  膜/复合阴极膜) 和  $\text{Li}^+$  电池 (复合碳阳极膜/ $\text{LiClO}_4\text{-EC/PC-PVC}$  膜/复合阴极膜) 的充放电循环特性的实验.

# 2 结果与讨论

利用浇注法制备的独立式的 PVC 为基的凝胶电解质薄膜具有很好的机械强度, 且不易受潮. 薄膜的厚度可根据需要来控制, 一般在  $200 \mu\text{m}$  左右. 与 PAN 为基的凝胶电解质薄膜和辐照 (紫外线交联) 法制备的电解质薄膜相比, 此种薄膜的制备方法简单, 易于重复. 尽管 PVC 为基凝胶电解质的离子电导率稍低于 PAN 为基凝胶电解质的离子电导率 (前者为  $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ , 而后者为  $4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ), 但这并不影响其实际应用.

利用浇注法制备的复合阴极薄膜和复合碳阳极薄膜 also 具有很好的机械强度和不易受潮. 薄膜的厚度可以控制, 一般在  $300 \mu\text{m}$  左右. 制备方法简单, 易于重复. 与压片相比, 这两种电极薄膜具有独特的优点, 例如可根据需要来选取任意的形状, 因而在实际应用中具有很大的灵活性.

液体增塑剂 EC 和 PC 都是高介电常数 (前者为 95.3, 后者为 64.4)、高沸点、低蒸气压和低粘度的有机分子. 它们的加入使得 PVC 的玻璃化温度  $T_g (=351 \text{ K})$  明显地下降. 溶于混合增塑剂 EC/PC 中的  $\text{LiClO}_4$  溶液固定在有机聚合物 PVC 的网络中. 这样一来, 混合增塑剂 EC/PC 降低了离子环境的粘度, 使聚合物链对离子运动的影响大大减少, 导致了离子迁移率

1) 王刚, 杨国权, 管获华等. 阻抗谱法确定扩散系数. 物理学报 (待发表)

的大大增高,结果导致了离子电导率的增高<sup>[9]</sup>.

图1给出了PVC为基凝胶电解质的阻抗( $Z = Z' + jZ''$ )谱. 利用公式  $\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{S}$  (其中  $\sigma$  为电导率,  $R$  为电阻,  $d$  为薄膜的厚度,  $S$  为薄膜的面积), 容易算得  $\sigma = 2.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ . 我们也做了  $\sigma$  随存放时间而变化的实验, 结果(图2)表明,  $\sigma$  基本保持不变. 这说明PVC为基凝胶电解质在密封的情况下稳定性很好.

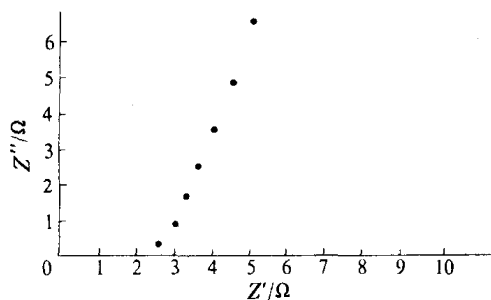


图1 PVC为基凝胶电解质的阻抗图

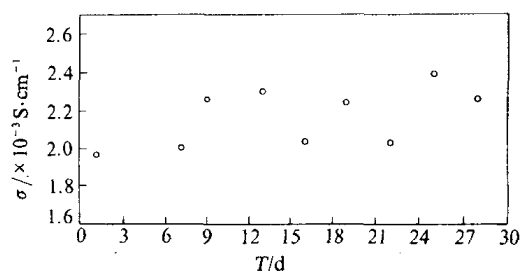


图2 PVC为基凝胶电解质的电导率随存放时间的变化

PVC为基凝胶电解质的高电导率,也可以从X射线衍射的结果加以说明. X射线衍射图表明,此种电解质是非晶态. 由于非晶态不存在长程有序,所以离子在这类样品中的扩散路径就短,离子就传导得快,扩散系数就大. 这同上述的解释是一致的.

使用PVC为基凝胶电解质组装了Li电池和Li<sup>+</sup>电池,后者是以Li<sup>+</sup>源碳作为锂插层阳极取代了锂金属阳极. 初步实验结果如下: 对于Li电池,平均能量密度可达0.05 Ah/g(电流密度为0.08 mA/cm<sup>2</sup>, 电压范围为3.2~4.3 V); 对于Li<sup>+</sup>电池,平均能量密度可达0.004 Ah/g(电流密度为0.08 mA/cm<sup>2</sup>, 电压范围为3.2~4.3 V). 这表明,PVC为基凝胶电解质的离子电导率确实很高. 其细节将另文报道.

### 3 结论

使用聚合物PVC, 混合增塑剂EC/PC和锂盐LiClO<sub>4</sub>等原料,通过浇注法制备出室温离子电导率高达10<sup>-3</sup> S/cm的凝胶电解质. 这是迄今为止,继PAN为基凝胶电解质之后的又一种室温Li<sup>+</sup>电导率高于10<sup>-3</sup> S/cm的凝胶电解质. 交流阻抗谱测量,Li电池和Li<sup>+</sup>电池的充放电循环确认了其高的离子电导率. X射线衍射结果与理论解释相符.

**致谢** 感谢意大利国家研究中心G. Pistoia教授和罗马大学M. Pasquali教授所提供的条件、帮助和有益的讨论

### 参 考 文 献

- 1 Wang G, Pistoia G. Rechargeable all solid-state lithium and sodium cells with composite cathodic films based on Na<sub>1+x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. J Electroanal Chem, 1991, 302:275~278

- 2 Croce F, Panero S, Passerini S *et al.* The role of conductive polymers in advanced electrochemical technology. *Electrochimica Acta*, 1994, 39(2): 255~263
- 3 Abraham K M, Alamgir M. Li<sup>+</sup>-conductive solid polymer electrolytes with liquid-like conductivity. *J Electrochem Soc*, 1990, 137(5): 1 657~1 658
- 4 王 刚, 管狄华, 姜 莉等. 一种凝胶电解质薄膜及其制备方法. 中国专利, 94 108 785. 94-07-22
- 5 Alamgir M, Abraham K M. Li ion conductive electrolytes based on poly (vinyl chloride). *J Electrochem Soc*, 1993, 140 (6): L96~97
- 6 Abraham K M, Alamgir M. Room temperature polymer electrolytes and batteries based on them. *Solid State Ionics*, 1994, 70/71: 20~26