

• 研究论文 •

## 高压静电纺丝法制备 P(VDF-HFP)聚合物电解质

黄再波 高德淑\* 李朝晖 雷钢铁 周 姬

(湘潭大学化学学院 湘潭 411105)

**摘要** 以高压静电纺丝法制备了具有微孔结构的偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物[P(VDF-HFP)]无纺布膜, 吸附离子液体 3-乙基-1-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐(EMIBF<sub>4</sub>)后成为凝胶聚合物电解质, 其室温离子电导率达到 8.43 mS·cm<sup>-1</sup>, 初始热失重温度超过 300 °C. 以其为聚合物电解质的活性碳电极双电层电容器具有较好的电化学性能, 1.0 mA·cm<sup>-2</sup> 恒流充放电 500 次循环后仍保持 90.67 F·g<sup>-1</sup> 的比容量, 容量保持率为 96.86%.

**关键词** 离子液体; 静电纺丝; 聚合物电解质; 双电层电容器; 离子电导率

## P(VDF-HFP)-Based Polymer Electrolytes Prepared by High-Voltage Electrospinning Technology

HUANG, Zai-Bo GAO, De-Shu\* LI, Zhao-Hui LEI, Gang-Tie ZHOU, Ji

(College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

**Abstract** Non-woven membranes based on poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) [P(VDF-HFP)] copolymer which contain microporous structure have been prepared by electrospinning method. The resulting polymer-ionic liquid electrolytes P(VDF-HFP)/EMIBF<sub>4</sub> possess an ionic conductivity of 8.43 mS·cm<sup>-1</sup> at room temperature and high temperature for initial weight losing over 300 °C. The electric double-layer capacitors, applying the polymer-ionic liquid electrolytes as separator, were fabricated and tested. It exhibits excellent electrochemical properties, such as maintaining a specific capacity of 90.67 F·g<sup>-1</sup> even after 500 cycles at 1.0 mA·cm<sup>-2</sup> constant current charge-discharge and enjoying the cycling efficiency of 96.86%.

**Keywords** ionic liquid; electrospinning; polymer electrolyte; electric double-layer capacitor; ionic conductivity

双电层电容器 (electric double-layer capacitor, EDLC) 是近年发展起来的一种先进的高能量电能存储元件, 具有瞬时放电性能优异、结构简单、功率密度高、循环寿命长和对环境无污染等优点, 作为大功率脉冲电源有独特优势, 可应用于机动车辆的启动装置、微机存储器的后备电源、电机调节器和传感器等洁净能源系统. EDLC 的电解液是影响 EDLC 比电容的重要因素之一, 与水性电解液相比, 有机电解液能在较高的电压(超过 2.5 V)下工作, 但有机电解液的缺点是蒸汽压较高, 且

易燃、易爆. 室温离子液体(room temperature ionic liquids, RTILs) 是近年广泛应用的一种新型绿色溶剂, 在常温下完全由离子组成的液态有机熔融盐<sup>[1]</sup>. 由于 RTILs 具有热稳定性好、不挥发、不燃烧、离子电导率高、电化学窗口宽等优点, 因此在二次电池、光电池、双电层电容器、金属电沉积以及电有机合成等电化学方面已展现出诱人的应用前景<sup>[2,3]</sup>. 在双电层电容器应用方面, RTILs 主要以两种形式存在<sup>[4,5]</sup>: 其一是直接用作液体电解质; 其二是将 RTILs 引入到机械性能良好的聚

\* E-mail: gaod@xtu.edu.cn

Received September 18, 2006; revised October 30, 2006; accepted February 1, 2007.

湖南省科技厅(No. 05JT1046)和湘潭市科技局(No. GY2005-6)资助项目

合物基体中形成离子液体聚合物电解质, 目前研究的主要是凝胶型离子液体聚合物电解质. 它的制备一般采用溶剂蒸发法, 即在离子液体的有机溶液中溶解聚合物, 真空蒸发有机溶剂成膜<sup>[6~8]</sup>. 此类离子液体聚合物电解质的缺点是离子液体的含量不能过高, 否则聚合物膜的机械强度下降, 容易撕裂.

近年来, 人们利用高压静电纺丝的方法来制备聚合物纳米纤维<sup>[9,10]</sup>, 其原理如图 1 所示. 静电纺丝装置一般由高压电源、毛细管(喷嘴头)和接收装置三部分组成. 带有毛细管的注射器通过金属导线与高压电源相连, 聚合物溶液受电场力作用而在毛细管末端形成圆锥形(即 Taylor 锥), 外加静电电压增大且超过某一临界值时, 聚合物溶液所受电场力将克服其本身的表面张力和粘滞力而形成喷射细流, 并以高速不规则的螺旋轨迹向接收装置(收集轮)运行, 由于溶剂挥发, 纺丝细流固化, 落在接收装置上形成类似无纺布状的纤维集合体. 利用静电纺丝制得的纳米纤维直径可达 5~500 nm, 由于聚合物纳米纤维具有高的比表面积、大的孔隙率及良好的机械性能, 而具有广泛的应用前景.

本文采用高压静电纺丝法制备了多孔 P(VDF-HFP) 聚合物无纺布膜, 浸渍离子液体 EMIBF<sub>4</sub> 后, 得到凝胶聚合物电解质, 通过交流阻抗技术测试其离子电导率, 并研究了其在双电层电容器中的电化学性能.

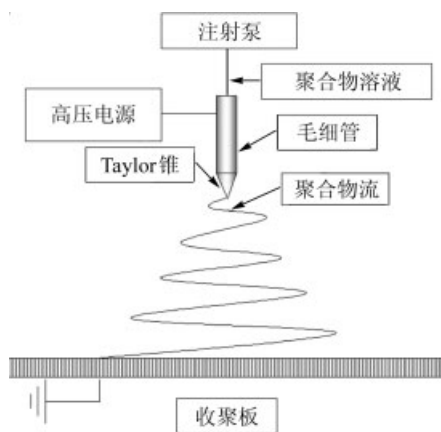


图 1 高压静电纺丝装置示意图

Figure 1 Schematic illustration of high-voltage electrospinning equipment

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物[P(VDF-HFP), Knyar-Flex<sup>®</sup>2801, 六氟丙烯质量分数为 12%, 美国 Elf Atochem.]; *N*-甲基咪唑(精制工业纯, 浙江东岩化工厂); 溴乙烷、NaBF<sub>4</sub> (均为 CP 级, 上海化学试剂公司); 丙酮、

乙酸乙酯(CP, 成都市联合化工试剂研究所); *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC, CP, 天津试剂厂); 二氯甲烷(AR, 广东省汕头市西陇化工厂). 活性炭(武汉活性炭厂, 比表面积 1800 m<sup>2</sup>/g); 离子液体 EMIBF<sub>4</sub> 参照文献[5]方法合成, 为无色无味的透明油状液体, 其核磁共振谱与文献报道结果一致, 没有发现杂质共振峰.

静电纺丝装置(自组装); 核磁共振仪(400 MHz, Bruker); S-570 型扫描电子显微镜(SEM)(日本日立公司); WRT-3P 微量热天平(上海天平仪器厂); EG&G M273 电化学分析系统(美国 Princeton 公司).

### 1.2 P(VDF-HFP)聚合物膜的制备

将一定量的P(VDF-HFP)溶于丙酮和DMAC(丙酮与DMAC 质量比为 7:3)的混合溶液中, 于 50 °C 下搅拌, 配制成质量分数为 10% 的纺丝液. 采用图 1 所示的装置(喷丝头与收集板间的距离为 15 cm, 纺丝电压为 10 kV, 溶液流量为 0.8 mL/h)制备出聚合物膜, 膜的厚度控制在 50 μm 以内. 然后, 将聚合物膜剪裁成直径为 12 mm 的圆片, 60 °C 下真空干燥 12 h 备用.

### 1.3 聚合物膜的孔隙率测定及微观形貌表征

将聚合物膜圆片于甲醇中浸泡 60 min, 取出用滤纸吸干聚合物膜表面吸附的甲醇, 用电子天平称量聚合物膜基体浸泡甲醇前后的质量差( $\Delta m$ ), 再用  $\Delta m$  除以甲醇的密度( $\rho$ )和聚合物膜圆片的体积( $V$ ), 得到聚合物膜的孔隙率  $K$  [ $K = \Delta m / (\rho V) \times 100\%$ ]. 聚合物膜的形貌用扫描电子显微镜(SEM)进行观察.

### 1.4 P(VDF-HFP)/EMIBF<sub>4</sub> 聚合物电解质的性能测试

将聚合物膜圆片在离子液体 EMIBF<sub>4</sub> 中浸泡 0.5 h, 取出后用滤纸吸干聚合物膜表面吸附的离子液体, 即得到凝胶聚合物电解质膜. 将聚合物电解质膜夹于两不锈钢电极棒之间, 组装成模拟电解池(聚合物电解质膜与不锈钢电极的接触面积约为 0.9 cm<sup>2</sup>), 电化学性能测试均在 EG&G M273 电化学分析系统上进行. 其分解电压采用线性电位扫描法测定, 扫描速度为 10 mV/s; 离子电导率通过交流阻抗测试, 频率范围为 10~100 kHz, 交流振幅为 5 mV, 直流电压 0 V; 热失重使用 WRT-3P 微量热天平进行分析, 测试气氛为 N<sub>2</sub>, 温度范围为室温~500 °C, 升温速度为 20 °C/min.

### 1.5 电容器的组装及测试

将活性炭、乙炔黑、粘接剂(60%聚四氟乙烯乳液)按质量比 85:5:10 的比例混合, 充分搅拌均匀, 加入适量无水乙醇调成糊状浆料. 60 °C 烘至半干, 用玻璃棒擀成适宜厚度的薄片, 以 20 MPa 压力压制在不锈钢网上, 再于 100 °C, 0.1 MPa 下真空干燥 8 h, 裁剪成适宜尺寸, 制成多孔碳电极(活性炭载量 10~15 mg/cm<sup>2</sup>). 选取

活性炭装载量相近的两片电极, 中间夹入 P(VDF-HFP)/EMIBF<sub>4</sub> 聚合物电解质薄膜, 装入两不锈钢电极棒之间, 组装成实验电容器. 电容器电化学性能测试在 Arbin BT2000 电池程控测试仪和 EG&G M273 电化学系统上进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 P(VDF-HFP) 聚合物膜的微观形貌

图 2 为 P(VDF-HFP) 聚合物膜的 SEM 图, a, b 分别为不同放大倍率下的聚合物膜的外观形貌. 由图可知, 聚合物膜实际上是一种纤维多孔无纺布膜, 纤维直径分布在 300~800 nm 之间, 分布较均匀, 微孔直径分布在 2~5 μm 之间. 当聚合物膜于电解液中浸渍时, 这些微孔成为电解液的储存场所. 实验测得这种聚合物膜的孔隙率为 87%.

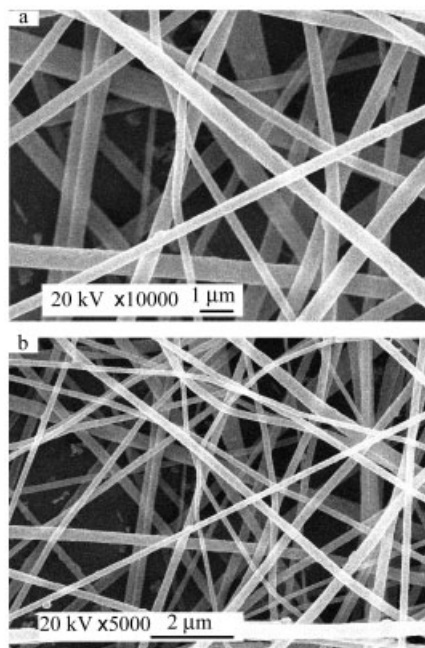


图 2 静电纺丝制备的聚合物膜的 SEM 照片

Figure 2 SEM micrograph of polymer membrane prepared by electrospinning

### 2.2 P(VDF-HFP)/EMIBF<sub>4</sub> 聚合物电解质的基本性能

#### 2.2.1 热稳定性

P(VDF-HFP)/EMIBF<sub>4</sub> 聚合物电解质的热失重(TG)曲线见图 3. 由图可知, 所制备的聚合物电解质在 300 °C 的温度以上才开始有失重, 与纯离子液体 EMIBF<sub>4</sub> 的热稳定性基本一致<sup>[11]</sup>. 表明该体系不存在溶剂挥发现象, 热稳定性明显优于传统非水电解质体系, 适合于大电流密度条件下而产生较高温度的工作环境.

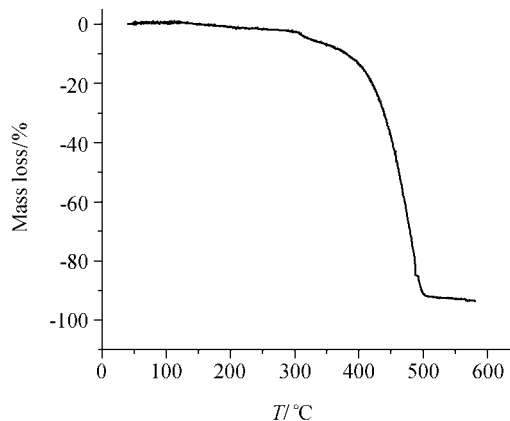


图 3 聚合物电解质的热失重曲线

Figure 3 TG curves of polymer electrolytes

#### 2.2.2 电化学稳定性及离子电导率

图 4 为 P(VDF-HFP)/EMIBF<sub>4</sub> 聚合物电解质在模拟电解池中的线性电位扫描曲线. 由图可知, 聚合物电解质在电位区间(-1.0~3.2 V)中没有氧化还原峰, 说明聚合物电解质在这一电位区间内未发生电化学反应, 电化学窗口达到 4.2 V. 当电位大于 3.2 V 或小于 -1.0 V 时, 电流显著增大. 这是因为当电位低于 -1.0 V 时, EMI<sup>+</sup> 阳离子开始被还原; 而当电位高于 3.2 V 时, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 离子开始被氧化.

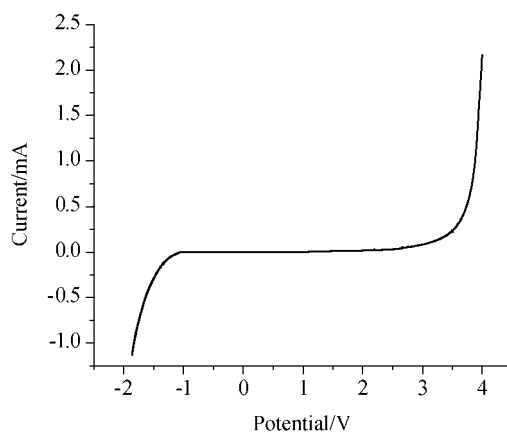


图 4 聚合物电解质的线性电位扫描曲线

Figure 4 Linear sweep voltammetry curve of polymer electrolytes

采用交流阻抗法测得聚合物电解质的本体电阻  $R_b$ , 然后根据公式  $\sigma = d/(S \times R_b)$  计算离子电导率, 其中  $d$ ,  $S$  分别为聚合物电解质膜的厚度和面积. 本文所制备的凝胶聚合物电解质室温离子电导率达到  $8.43 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 接近纯离子液体 EMIBF<sub>4</sub> 的室温离子电导率 ( $12.3 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ )<sup>[12]</sup>. 此类聚合物电解质电导率相对较高的原因是, 静电纺丝制备的聚合物膜孔隙率高, 能够吸附足够多的

电解液. 这种聚合物电解质以三相体系存在: 吸附在微孔中的电解液、被电解液溶胀的聚合物纤维以及聚合物纤维基体 3 个部分. 离子迁移主要发生在微孔中的液态区, 聚合物电解质中溶胀的 P(VDF-HFP) 纤维基体也起部分作用. 溶胀的聚合物纤维基体可以防止电解液渗析. 由于聚合物纤维直径小, 比表面积大, 与电解液能很好地浸润<sup>[9]</sup>, 因此聚合物电解质的离子电导率较高, 接近液态时的电导率.

## 2.3 双电层电容器的电化学性能

### 2.3.1 交流阻抗特性及循环伏安特性

图 5 是基于活性炭的双电层电容器(活性炭|P(VDF-HFP)/EMIBF<sub>4</sub>|活性炭)交流阻抗谱的 Nyquist 图. 其中, 高频部分代表聚合物电解质膜的本体电阻及电容器几何电容的特征, 从阻抗曲线在高频区与实轴的交点, 可以估算出该电容器的内阻约为 0.9 Ω, 说明电容器中聚合物电解质具有良好的导电性. 从图中还可以看到, 在高频区没有明显的半圆, 说明电容器的电荷传递电阻很小; 低频段下, 活性炭电极出现“电荷饱和”, 体现活性炭电极的典型特征<sup>[8]</sup>.

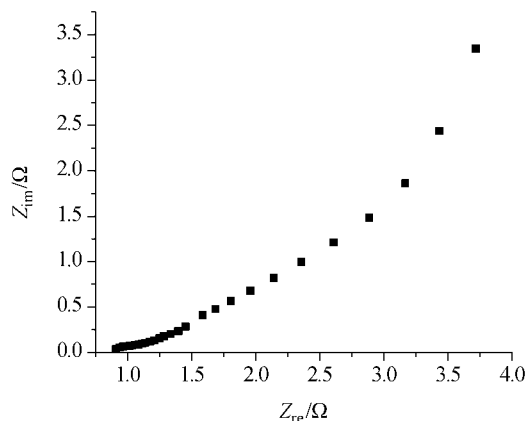


图 5 电容器的交流阻抗谱图

Figure 5 Impedance spectra of the capacitor

图 6 是电容器不同电压下的循环伏安曲线. 由图可知, 当扫描电压低于 2.5 V 时, 曲线的形状基本接近矩形. 但是, 扫描电压高于 2.7 V 时, 曲线上出现了一个尖峰, 表明有法拉第电流产生. 这是由于测试电解质电化学窗口时使用的电极为不锈钢电极, 而电容器中使用的为活性炭电极, 电极表面含有一些还原性的官能团在该电压下与电解质发生反应, 形成准法拉第电流<sup>[7]</sup>.

### 2.3.2 充放电特性

图 7 为电容器 100~104 次的恒流(1.0 mA·cm<sup>-2</sup>)充放电曲线. 由图可知, 电容器在测试电压范围内具有明显的近似等腰三角形的对称分布, 电压随时间线性变

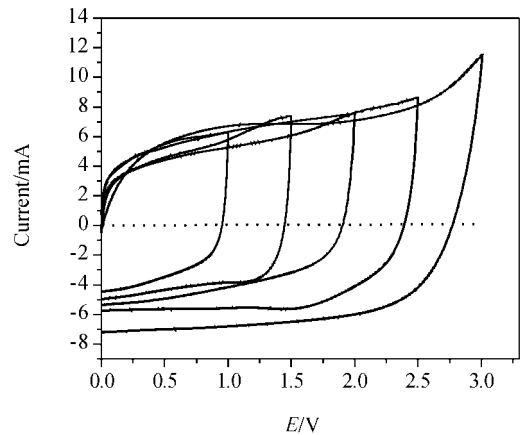


图 6 电容器的循环伏安特性(10 mV/s)

Figure 6 Cyclic voltammogram of the capacitor (10 mV/s)

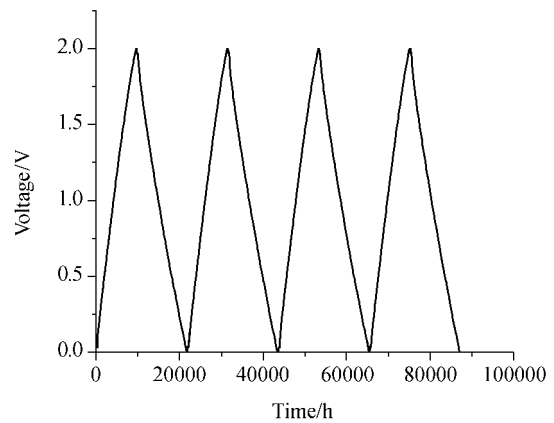


图 7 电容器的恒流充放电曲线

Figure 7 Constant current charge-discharge curves of the capacitor

化, 说明电容器的可逆循环性能良好. 同时, 在充电后期均未出现电压急剧升高现象, 说明电容器内阻变化不大, 这得益于 P(VDF-HFP)/EMIBF<sub>4</sub> 聚合物电解质的高电导率.

由双电层电容器的恒电流充放电曲线, 根据以下公式<sup>[13]</sup>:

$$C = 2 \times \frac{Q}{mE} = 2 \times 3600 \times 0.001 \times \frac{C'}{mE} = 7.2 \times \frac{C'}{mE}$$

计算出首次循环时不同电流密度的比容量及库仑效率, 具体数据见表 1. 公式中  $C$ ,  $Q$ ,  $E$ ,  $m$ ,  $C'$  分别为比容量 ( $F \cdot g^{-1}$ )、电量(C)、电压(V)、两电极活性物质的质量(g)、实测容量(mAh).

从表 1 中可以看出, 随电流密度的增大, 放电容量减小, 这是滞后效应的结果. 活性炭电极内部含有许多大小不同的微孔, 且有一定的孔径分布, 因而伴随着充放电在电极/电解质界面双电层上发生离子的迁移和吸

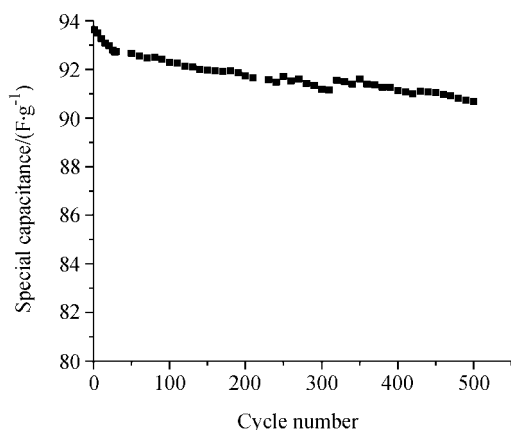
**表 1** 电容器不同放电电流下的比容量及库仑效率<sup>a</sup>**Table 1** Capacitance and coulombic efficiency of the capacitor at various discharge current density

$I/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$C/(\text{F}\cdot\text{g}^{-1})$	库仑效率/%
0.5	94.64	99.73
1.0	93.57	99.65
2.0	92.76	98.52
5.0	90.13	96.68

<sup>a</sup> 1.0 mA·cm<sup>-2</sup> 恒流充电, 工作电压: 2.0 V.

附/脱附过程, 可以看成是由一系列大小不同的电阻所组成的等效电路. 当电流密度足够小时, 这些电化学过程可以和充放电保持同步, 但是随着电流的增大, 它们将出现不同程度的滞后, 从而导致电容器放电容量的下降<sup>[14]</sup>.

图 8 为电容器的循环寿命图(1.0 mA·cm<sup>-2</sup> 恒流充放电, 工作电压 2.0 V). 由图可知, 电容器 500 次循环后容量还有 90.67 F·g<sup>-1</sup>, 容量保持率为初始容量的 96.86%, 衰减幅度较小, 说明这种电容器具有较好的循环性能.

**图 8** 电容器的循环性能(1.0 mA·cm<sup>-2</sup>)**Figure 8** Cyclic property of the capacitor curves of the capacitor (1.0 mA·cm<sup>-2</sup>)

### 3 结论

采用静电纺丝法制备的 P(VDF-HFP) 聚合物膜具有较高的孔隙率, 吸附离子液体 EMIBF<sub>4</sub> 电解质后, 室温离子电导率达到 8.43 mS·cm<sup>-1</sup>. 该聚合物电解质具有良好的热稳定性, 初始的热失重温度超过 300 °C. 基于该聚合物电解质的双电层电容器表现出优良的电化学性

能, 其内阻小, 比容量大, 循环性能优良, 500 次循环之后, 容量保持率为 96.86%.

### References

- 1 Wu, Y.-P.; Dai, X.-B.; Ma, J.-Q.; Cheng, Y.-J. *Application and Practice of Lithium Ion Batteries*, Chemical Industry Press, Beijing, **2004**, p. 267 (in Chinese). (吴宇平, 戴晓兵, 马军旗, 程预江, 锂离子电池—应用与实践, 化学工业出版社, 北京, **2004**, p. 267.)
- 2 Hung, Z.-B.; Gao, D.-S.; Li, Z.-H.; Jiang, J.; Liu, A.-H. *Chin. J. Power Sources* **2006**, 30(9), 774 (in Chinese). (黄再波, 高德淑, 李朝晖, 蒋晶, 刘爱虹, 电源技术, **2006**, 30(9), 774.)
- 3 Xu, J.-Q.; Yang, J.; Nuli, Y.-N.; Zhang, W.-B. *Acta Chim. Sinica* **2005**, 63, 1733 (in Chinese). (许金强, 杨军, 努丽燕娜, 张万斌, 化学学报, **2005**, 63, 1733.)
- 4 Jiang, J.; Gao, D.-S.; Li, Z.-H.; Su, G.-Y.; Wang, C.-W.; Liu, L.; Ding, Y.-H. *Chem. J. Chin. Univ.* **2006**, 27(7), 1319 (in Chinese). (蒋晶, 高德淑, 李朝晖, 苏光耀, 王承位, 刘黎, 丁燕怀, 高等学校化学学报, **2006**, 27(7), 1319.)
- 5 Jiang, J.; Su, G.-Y.; Wang, Y.; Li, Z.-H.; Gao, D.-S. *Chin. J. Power Sources* **2006**, 30(3), 219 (in Chinese). (蒋晶, 苏光耀, 王毅, 李朝晖, 高德淑, 电源技术, **2006**, 30(3), 219.)
- 6 Lewandowski, A.; Swiderska, A. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2006**, 82, 579.
- 7 Lewandowski, A.; Swiderska, A. *Solid State Ionics* **2003**, 161, 243.
- 8 Lewandowski, A.; Galinski, M. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, 64, 281.
- 9 Kim, J. R.; Choi, S. W.; Jo, S. M. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152(2), A295.
- 10 Choia, S.-S.; Young, S.-L.; Chang, W.-J. *Electrochim. Acta* **2004**, 50, 339.
- 11 Shi, J.-H.; Sun, X.; Yang, C.-H. *Chemistry* **2002**, (4), 243 (in Chinese). (石家华, 孙逊, 杨春和, 化学通报, **2002**, (4), 243.)
- 12 Takaya, S.; Gen, M.; Kentaro, T. *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 3603.
- 13 Li, J.; Wang, X.-Y.; Huang, Q.-H. *J. Power Sources* **2006**, 158, 784.
- 14 Miao, X.-L.; Deng, Z.-H. *Chin. J. Power Sources* **2003**, 27(2), 105 (in Chinese). (苗小丽, 邓正华, 电源技术, **2003**, 27(2), 105.)

(A0609186 LI, W. H.; DONG, H. Z.)