

PAN/PMMA 凝胶聚合物电解质膜导电动力学分析

李志云 邢佩雯 刘 敏 马晓燕*

(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710129)

摘要: 采用静电纺丝法制备 PAN/PMMA (聚丙烯腈/聚甲基丙烯酸甲酯)凝胶聚合物电解质膜, 用交流阻抗法测试其不同温度下的电导率, 研究温度对凝胶聚合物电解质膜离子传输性能的影响规律; 并与溶液浇铸法制得的平滑膜进行对比, 分析两种不同形式凝胶聚合物电解质膜的导电动力学规律, 探索其导电机理与微观形貌的关系。结果发现, 两种薄膜的导电机理符合 Arrhenius 公式, 其中纺丝薄膜的离子导电活化能较低。

关键词: 静电纺丝; 交流阻抗; 活化能; 离子电导率

中图分类号: G64; O6

Conductivity Kinetics Analysis of PAN/PMMA Gel Polymer Electrolyte Membrane

LI Zhi-Yun XING Pei-Wen LIU Min MA Xiao-Yan*

(Department of Applied Chemistry, School of Natural and Applied Sciences,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, P. R. China)

Abstract: This experiment adopts electrospinning to prepare the PAN/PMMA gel polymer electrolyte membrane. The conductivity under different temperature was tested by AC impedance. The impact of temperature on the ion transport properties of composite gel polymer electrolyte membrane was explored. The prepared membrane was also compared with PAN/PMMA flat synovial membrane made by solvent casting method. The conductive kinetics of the two different forms of membranes was analyzed. The relationship between their conductive mechanism and microstructure was explored. The results showed that the conductive mechanism of the two kinds of membranes conforms to the Arrhenius formula, with the membrane made by electrostatic spinning having lower ion conductive activation energy.

Key Words: Electrostatic spinning; AC impedance; Activation energy; Ionic conductivity

锂离子电池是一种工作电压高、比能量大、循环寿命长的新型电池。目前商业使用的电解质主要是液体电解质, 它的优点是电导率高, 但存在稳定性差、电解液易泄漏等安全隐患。全固态聚合物电解质虽然安全性高, 但电导率太低, 限制了其应用; 凝胶聚合物电解质融合了以上两者的优点, 但机械性能差, 难以在现有电池生产线上进行组装, 同时面对下一代新能源汽车所使用的动力电池, 仍存在室温电导率不足的问题^[1]。而静电纺丝工艺是一种孔隙率高、形貌易于控制的新型制膜技术, 可以改善凝胶聚合物膜的性能, 并解决它的组装问题^[2]。所以研究这一电解质膜的制备工艺, 探索其导电机理对静电纺丝电解质的工程化应用具有重要的意义。

*通讯作者, Email: m_xiao_yana@nwpu.edu.cn

基金资助: 陕西省科技统筹创新工程计划项目(2016KTZDGY10-01)

本实验中,我们用静电纺丝法制备了PAN/PMMA基凝胶聚合物电解质薄膜,测试了其电导率,并与溶液浇铸法制得的薄膜进行比较,建立了其导电模型。在实验教学中几乎还没有涉及凝胶聚合物电解质膜的实验,将这一研究内容引入本科物理化学实验,不仅可以加深学生对基础电化学知识的理解,也可以使学生较早地接触前沿科学,更好地了解现代化学的发展方向,有利于高素质人才的培养。

1 实验目的

- (1) 学会静电纺丝法制备凝胶聚合物电解质多孔膜;
- (2) 了解交流阻抗法测试电导率的基本原理并掌握测试方法;
- (3) 测试不同温度下电解质膜的电导率,探索电导率与温度的依赖关系并研究其导电机理。

2 实验原理

2.1 静电纺丝法制膜

聚合物溶液在高压电场作用下,克服表面张力,从喷射口喷出,形成微小射流,最终固化得到多孔纤维薄膜。通过更改纺丝参数,我们可以得到不同孔状结构的纺丝膜,实现对膜形貌的调控。

2.2 交流阻抗法测试电导率

对电化学体系施以小振幅的、对称的正弦波电信号扰动并同时测量其响应,响应信号与扰动信号的比值称阻抗或导纳。测出不同频率的阻抗实部和虚部,得到一系列数据点,构成阻抗谱图,通过对阻抗谱图分析可以计算膜的电阻。

测试时将凝胶聚合物电解质膜夹在两个惰性电极(如不锈钢)之间,施加一个交变的正弦电压,然后在一系列频率下记录电流的振幅和相位移,由此可以计算出电解质膜的总电导率。根据Macdonald理论,用于测量电导率的标准阻塞电池(不锈钢/聚合物膜/不锈钢)可用图1所示简化的等效电路表示。图1中, C_d 表示膜在两相界面形成的总的双层电容, C_g 为电解质的稽核电容, R_b 为凝胶聚合物膜的体电阻。理论上这种等效电路的阻抗对频率变化的响应,在低频区是一条与虚轴平行的直线,代表惰性电极与电解质的界面特性,与双层电容 C_d 有关;在高频区为一个半圆,该半圆正好反映了凝胶聚合物电解质膜的总体性质,与 R_b 、 C_g 有关,高频区半圆与实轴 Z' 右交点表示 R_b 的值(图2),根据式(1)即可计算出凝胶聚合物电解质膜的体电导率。

$$\sigma = L/(R_b \times S) \quad (1)$$

其中, σ 为离子电导率($S \cdot cm^{-1}$), L 为电解质膜的厚度(cm), R_b 为电解质膜本体阻抗(Ω), S 为电解质膜与电极的接触面积(cm^2)。

2.3 电导率与温度变化关系

目前提出的离子导电模型主要有Arrhenius方程^[3-6]:

$$\sigma = \sigma_0 \times \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

式中 σ_0 为指前因子,是与自由离子数目相关的参数; E_a 为离子传递的表观活化能($kJ \cdot mol^{-1}$); R 为气体常数 $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; T 为测量温度(K)。

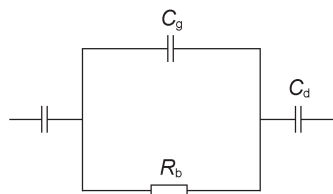


图1 等效电路

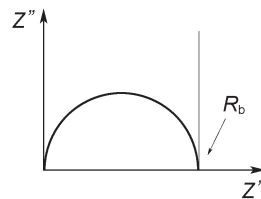


图2 理论交流阻抗谱图

对式(2)取自然对数得:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - (E_a/RT) \quad (3)$$

由式(3)可以看出 $1/T$ 与 $\ln \sigma$ 之间存在线性关系, 将实验数据以 $1/T$ 为横坐标、 $\ln \sigma$ 为纵坐标进行线性拟合, 如果符合线性规律则体系满足 Arrhenius 方程; 由此还可以求出离子传输的活化能等参数。

3 实验仪器及药品

3.1 仪器

铝箔纸、5 mL 针筒、烧杯、温度计、镊子、1 cm × 1 cm 不锈钢电极(2个)、油浴锅、CHI660e 电化学工作站(上海辰华)、静电纺丝机(北京永康乐业科技发展有限公司)。

3.2 药品

硅脂、PC/EC(碳酸丙烯酯/碳酸乙烯酯)-LiClO₄溶液、无水乙醇(分析纯)、已配好的 PAN/PMMA 纺丝溶液, 溶液浇铸法制备的 PAN/PMMA 平滑膜(配制 PAN/PMMA 质量分数为 12% 的聚合物体系溶液, 倒入表面光滑的培养皿中干燥, 直至溶剂完全挥发即可得到)。

4 实验步骤

4.1 静电纺丝法制备凝胶聚合物电解质膜

4.1.1 实验准备

打开静电纺丝设备电源, 打开照明灯和通风装置。在接收器滚筒表面铺一层铝箔, 接口处用胶带粘连固定。

4.1.2 参数设定与纺丝薄膜制备

将螺杆推进至未吸取纺丝液的针筒末端, 设为前终止点。使用 21 号针头, 用针筒吸取 3 mL 纺丝液。为防止将大量气泡吸入针筒, 减少气泡排出的难度, 应将针筒的活塞拔出, 将纺丝液倒入针筒, 然后通过活塞慢慢将多余纺丝液推出, 排尽针筒内气泡。后退螺杆, 放上吸入 3 mL 纺丝液的针筒, 将螺杆恰好推进至针筒末端, 设为后终止点。设定注射速率 0.25 mm·min⁻¹, 接收速率 20 r·min⁻¹, 接收距离 20 cm, 工作时间 200 min, 正向电压 15 kV, 负向电压 -5 kV。将电压夹头夹在针筒前端针头处。单击联机启动, 仪器正常运转。待针筒内纺丝液喷射完全后, 揭下滚筒上的铝箔, 应注意先关闭正向和负向的电压再揭下铝箔纸, 以免触电, 经过处理再将铝箔上的纺丝膜小心揭下, 备用。

4.2 聚合物电解质膜的电导率测试

4.2.1 实验准备

用无水乙醇将电极及镊子擦拭消毒。用千分尺测量未夹膜之前两电极厚度 l_1 并记录。从制备好的凝胶聚合物电解质膜上裁剪下一张 1 cm × 1 cm 的膜, 平铺在一个不锈钢电极上, 放上另一电极夹紧, 即以不锈钢作参比电极制备出具有不锈钢(SS)/凝胶聚合物电解质膜/不锈钢(SS)三明治结构的电化学阻抗测试模型。用千分尺测量此时夹膜后两电极总厚度 l_2 。将夹紧膜的两电极片放入电解液中浸泡 5 min, 取出放在滤纸上, 吸去多余电解液。

4.2.2 仪器参数设置

打开电化学工作站软件, 选择交流阻抗法, 输入电压 0.01 V, 高频 200 kHz, 低频 42 Hz, 振幅 0.01 V, 使用四电极法, 绘制出电解质膜的交流阻抗谱图。

4.3 不同温度下聚合物电解质膜的电导率测试

与常温下测试电导率相同, 将夹紧膜的电极片与温度计固定在一起, 放入试管中, 将试管放入油浴锅中加热升温, 将温度分别设置为 30、40、50、60、70、80、90 °C, 并绘制出 PAN/PMMA 纺丝膜在 30–90 °C 范围内不同温度下的交流阻抗谱图。

用相同方法测试得到 PAN/PMMA 凝胶聚合物电解质平滑膜在 30–90 °C 范围内不同温度下的交流阻抗谱图。

5 结果与讨论

5.1 结果

根据系统给出的交流阻抗拟合直线, 由式(1)可以求得 PAN/PMMA 平滑膜和纺丝膜的离子电导率 $\sigma(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$, 本实验中设定膜与电极的接触面积 S 为 1 cm^2 。所得实验数据汇总在表 1 中。

由表 1 可知: ① 升高温度, 每个体系电导率都会升高; ② 同一温度下, 纺丝膜的电导率高于平滑膜; ③ 在温度变化相同范围内, 平滑膜电导率比纺丝膜升高的幅度更大。

5.2 导电动力学规律探讨

1) 升高温度, 每个体系的活化锂离子百分数增多, 因此电导率都升高。

2) 两个体系在同一温度下电导率的差异可以从机理上来认识。依据表 1 中的数据, 运用 Arrhenius 方程分别对 PAN/PMMA 纺丝膜和平滑膜的 $\ln\sigma$ 和 $1/T$ 进行线性拟合(图 3), 两个体系相关度 R^2 都达到了 0.99 以上, 说明两者都很好符合了 Arrhenius 方程。根据拟合直线, 可以求出各自的活化能, 平滑膜离子传输活化能为 $17.34\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而纺丝膜的活化能远低于平滑膜, 为 $3.91\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由拟合得到的直线可求得两个体系的 Arrhenius 方程。

表 1 PAN/PMMA 平滑膜和纺丝膜在不同温度下的本体阻抗和电导率

$T/^{\circ}\text{C}$	平滑膜 ^a		纺丝膜 ^b	
	R_s/Ω	$10^4\sigma/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	R_s/Ω	$10^4\sigma/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
30	11.05	5.25	1.62	21.6
40	8.72	6.65	1.56	22.4
50	6.89	8.42	1.50	23.3
60	5.60	10.3	1.43	24.5
70	4.79	12.1	1.37	25.5
80	4.09	14.2	1.31	26.7
90	3.54	16.3	1.26	27.8

^a $L = 0.0058\text{ cm}$; ^b $L = 0.0035\text{ cm}$

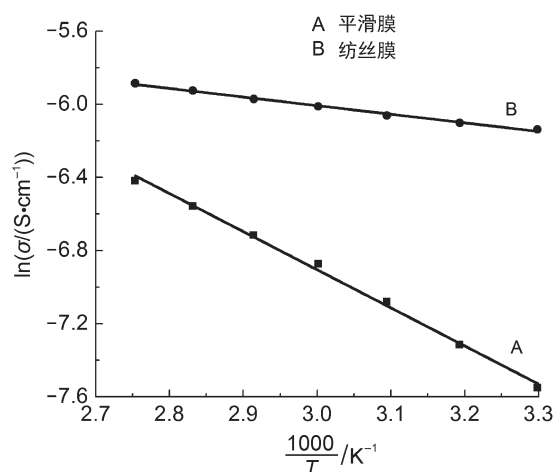


图 3 PAN/PMMA 纺丝膜和平滑膜的 $\ln\sigma$ 对 $1000/T$ 的拟合关系图

纺丝膜的 Arrhenius 方程为:

$$\sigma = 0.01 \times \exp(-470.26/T) \quad (4)$$

平滑膜的 Arrhenius 方程为:

$$\sigma = 0.52 \times \exp(-2080.51/T) \quad (5)$$

按照 Arrhenius 方程, 活化能越低, 电导率越高, 因而在相同温度下, 纺丝膜的电导率会明显高于平滑膜。

3) 根据电导率随温度的变化关系式:

$$\ln\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right) = E_a \times \frac{T_2 - T_1}{R \times T_1 T_2} \quad (6)$$

可知: 温度升高相同情况下, 活化能高的体系电导率变化大。而从之前拟合数据来看, 平滑膜有更高的活化能, 因此它的电导率受温度影响更显著一些。从另一个角度来看, 我们可以看出如果处在较低温度下, 平滑膜的电导率可能并不能达到我们的实际需求。

5.3 微观形貌分析

从两种膜的电镜照片(图4、图5, 其中图5为Zhang^[7]观察的多孔凝胶聚合物电解质平滑膜的微观形貌)可以看出: 与平滑膜相比, 纺丝膜有着高的孔隙率结构, 从而可以吸附更多的电解质, 那么就会有更多的活化Li⁺处在远离聚合物分子链的位置, 这类离子受到聚合物链中电负性大区域的束缚作用小, 离子传输需要克服的阻力小, 从而传输活化能降低, 离子电导率升高; 再者, 高的孔隙结构可以提供更多的离子传输通道, 缩短离子传输的距离, 提高体系的电导率。而这些都与之前得到的数据相符。

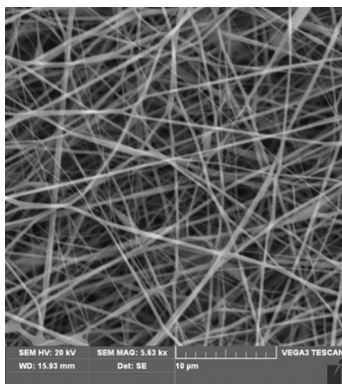


图4 纺丝膜电镜照片

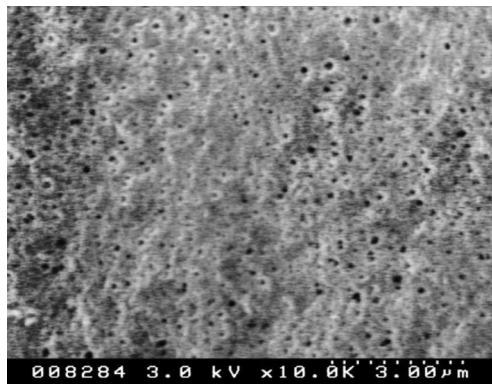


图5 平滑膜电镜照片^[7]

6 结 论

静电纺丝法可以制备电导率高的凝胶电解质薄膜; PAN/PMMA 凝胶聚合物电解质的电导率符合 Arrhenius 方程, 其中纺丝膜有更低的传输活化能。

7 注意事项

纺丝过程中, 可能发生喷头堵塞的情况。导致喷头堵塞的原因可能是: ① 聚合物溶液浓度过高; ② 高分子聚合物未完全溶解; ③ 纺丝环境湿度过高。如发生喷头堵塞, 应单击联机停止, 再关闭正负电压, 待示数降至零后, 取下夹头, 用纸巾擦拭喷头处后重新启动仪器。

电导率测试过程中勿触动电极片和导线, 否则会导致测得的交流阻抗不准确, 最后所得的电导率也会与实际值偏差较大。

8 实验教学意义

本实验抽提于科研项目, 具有显著的先进性和综合性, 涉及到电化学基本理论、离子导电动力学基础知识以及静电纺丝制备多孔膜材料的新加工技术、电化学工作站的使用、数据处理、综合分析等内容, 可以激发学生的学习兴趣, 培养学生扎实、宽广的基础知识, 而且对培养学生理论联系实际, 加强对仪器基本原理的理解, 提高对分析方法的应用以及实际操作能力及创新能力具有非常深远的意义。

参 考 文 献

- [1] Bruce, P. G.; Freunberger, S. A.; Hardwick, L. J. *Nat. Mater.* **2012**, *11* (1), 19.
- [2] Li, X.; Cheruvally, G.; Kim, J. K.; Choi, J. W.; Ahn, J. H.; Kim, K. W.; Ahn, H. J. *J. Power Sources* **2007**, *167* (2), 491.
- [3] Kuo, P. L.; Wu, C. A.; Lu, C. Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (5), 3156.
- [4] Rao, M.; Geng, X.; Liao, Y.; Hu, S.; Li, W. *J. Membr. Sci.* **2012**, *399–400*, 37.
- [5] Idris, N. H.; Rahman, M. M.; Wang, J. Z.; Liu, H. K. *J. Power Sources* **2012**, *201*, 294.
- [6] Li, H.; Ma, X. T.; Shi, J. L.; Yao, Z. K.; Zhu, B. K.; Zhu, L. P. *Electrochim. Acta* **2011**, *56* (6), 2641.
- [7] Zhang, S. S. *J. Power Sources* **2004**, *125*, 114.