http://pmse.scu.edu.cn

组分性质对电极浆料流变行为及成型的影响

明 皓[1,2]，关银燕[1]，高瑛俊[1]，刘诗月[1]，高维春[1]，梁吉艳[1]
(1.沈阳工业大学 材料科学与工程学院，辽宁 沈阳 110870；2.沈阳科技学院 环境与生物工程系，辽宁 沈阳 110167)

摘要：以聚合物溶液为分散剂、活性粒子为填充剂配制浆料，应用涂覆法制备电容去离子电极是常用方式。聚合物和粒子等组分对涂层微观结构有不同贡献，电极可呈现强度和性能差异。讨论涂覆成型过程中组分间相互作用有助于结构机制的识别。流变学可通过宏观流动现象研究浆料内部微观相互作用。文中选用不同链长聚合物和不同粒径填充粒子制备浆料，通过流变分析讨论了剪切条件下组分性质对涂覆成型的影响。结果表明，长链聚合物分子缠结贡献了基体黏度和柔性网络，加工窗口内可容纳更多粒子；短链分子则通过桥接絮凝与粒子形成物理交联网络，相互作用力弱时结构不稳定。微米粒子对调控流变行为和成型更有利，而纳米尺度下发生类凝胶行为逾渗阈值较低，易导致脆性涂层。基于此，提出了涂层电极浆料组分和成型条件选择的流变学方法。

关键词：电容去离子；涂层电极；涂覆；流变行为；缠结；桥接絮凝
中图分类号：TB306 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)09-0100-08

电容去离子(Capacitive deionization，CDI)是一种用于中低浓度盐水脱盐和有价金属回收的迭代技术，具有良好的应用前景[1]。近年来，研究人员从各个维度尝试提高CDI的性能和循环寿命，主要集中在设计新的CDI单元架构[2]、开发新型电极材料[3]和建立电极屏障等方面[4]。已报道具有商业化潜质的CDI系统中，平板电极居多且仍有发展空间。而电极作为脱盐单元的核心组件，其成型不仅关系性能和寿命，也关乎规模化生产[5]。

涂覆法因常温常压操作、适用性广、适于工业放大而被广泛应用于平板电极成型。在常规制备过程中，以聚合物溶液为分散剂，将活性粒子分散于其中，形成悬浮浆料前体。涂覆成型时，聚合物起黏结作用，并影响涂层的力学强度和粒子的堆叠结构。另一方面，活性粒子被固定在涂层中并发挥作用，得益于与聚合物协同形成整体的微观结构。涂覆是剪切过程，伴随微观结构的破坏和重构，使得悬浮浆料具有特定的流变行为。这种行为跨越了宏观流动规律和微观相互作用，可作为筛选电极浆料成型性的快速手段。

截至当下，CDI的材料开发和性能测试已进行了大量研究，不同三维构造的非法拉第碳基材料和赝电容电极材料的创新发展推动了CDI面向应用。然而，关于CDI电极成型工艺，以及成型过程中各组分间相互作用、微观结构转变等方面的研究相对较少。因此，本文从CDI典型的浆料组分入手，以聚偏氟乙烯(PVDF)为黏结剂、商用活性炭(AC)为填充粒子制备电极浆料[6]。此外，由于脱盐和回收单元是在水环境下使用的，尝试采用亲水聚合物聚乙烯醇(PVA)和纳米二氧化硅(SiO_2)作为浆料组分，以改善电极润湿性[7]和增加比表面积[8]。并利用流变学方法研究了组分性质对涂层微观结构和成型的影响，获得了适用于涂覆的流变行为。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0187
收稿日期：2023-10-27
基金项目：辽宁省“兴辽英才计划”项目(XLYC2007170)；辽宁省应用基础研究计划(2022JH2/101300121)；辽宁省教育厅科学研究经费项目(LJKMZ20220499，LJKQZ20222299，LQGD2020014)
通讯联系人：梁吉艳，主要从事环境功能材料及电化学水处理技术研发，E-mail: liangjiyan2017@126.com

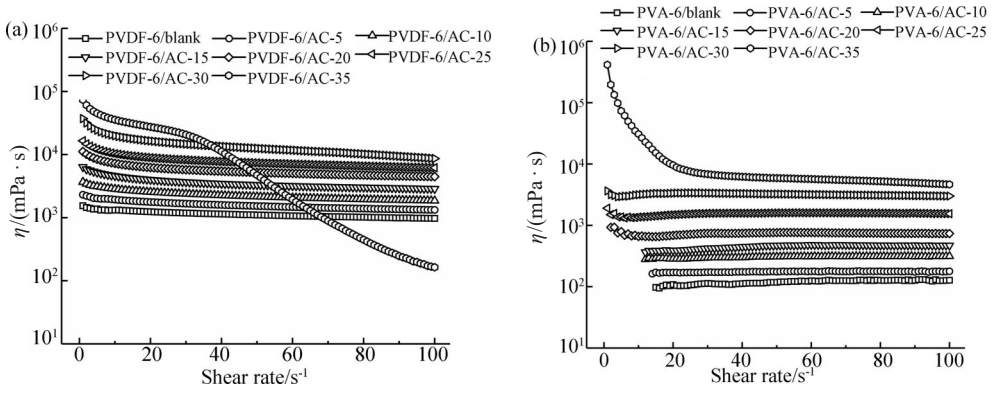


Fig. 1 Flow curves of slurries: (a) PVDF/AC; (b) PVA/AC

Tab. 1 Numbering examples of samples

Sample ID	Polymer	*w*(Polymer)/%	*w*(AC) /%	*w*(SiO_2) /%
PVDF-6/AC-5	PVDF	6	5	
PVA-6/AC-10	PVA	6	10	
PVDF-5/Si-15	PVDF	5		15

1　实验部分

1.1　主要原料

聚偏氟乙烯：Solef 5130，M_w=(8~11)×10^5，比利时索尔维集团（Solvay）；活性炭：YEC-8A，平均粒径10 μm，福州益环碳素有限公司；聚乙烯醇（醇解度98%~99%，M_w=7.56×10^4）、气相纳米二氧化硅（Hydrophobic-120型，粒径7~40 nm）：上海阿拉丁生化科技股份有限公司；N-甲基吡咯烷酮（NMP）：分析纯，天津市大茂化学试剂厂。以上试剂未经进一步纯化，均直接使用。所有实验用水为去离子水。

1.2　悬浮浆料制备

1.2.1　PVDF溶液的配制：将6 g PVDF粉末加入94 g NMP中，室温机械搅拌（≤100 r/min）48 h，密封防止溶剂挥发，制成质量分数为6%的聚合物溶液；配制质量分数5%的PVDF溶液方法相同，取5 g PVDF粉末溶于95 g NMP中。PVA溶液的配制：将6 g PVA粉末加入94 g去离子水中，于95 ℃油浴中机械搅拌（≤100 r/min）48 h，得到质量分数为6%的空白溶液。

1.2.2　悬浮浆料制备：填充粒子选择粉末状的AC或SiO_2，将粒子分批次缓慢加入到聚合物溶液中，连续混合至少48 h以打破粒子团聚，确保悬浮浆料均匀。2种粒子的质量分数均为5%~35%，样品在使用前静置1 d以上。样品编号示例如Tab.1所示。

1.3　测试与表征

通过奥地利Anton Paar公司生产的MCR102型旋转流变仪进行流变学测试，采用直径25 mm的316L不锈钢平行板夹具，板间距设置为1.0 mm。稳态流变测试剪切速率范围为1~100 s^{-1}，该范围的选取考虑了悬浮浆料涂覆电极时可能的剪切速率值。动态流变测试分别采用频率扫描和振幅扫描2种振荡模式。频率扫描设置振幅为0.1%，频率范围是0.1~100 rad/s；振幅扫描设置角频率为6.28 s^{-1}，振幅范围0.01%~100%。所有测试均在25 ℃进行。

2　结果与讨论

2.1　聚合物对悬浮浆料流变行为的影响

Fig.1显示了不同AC添加量时PVDF和PVA浆料的黏度对剪切速率的依赖关系。未添加粒子时，PVDF空白溶液的黏度约为10^3 mPa · s，高出PVA约1个数量级。根据Market-Houwink方程，聚合物稀溶液的特性黏度受相对分子质量影响。质量浓

度一致时，相对分子质量更大的PVDF完成质心移动所需要的协同运动单元数较相对分子质量相对较小的PVA多，更高的内摩擦阻力和长链分子间缠结作用产生的流动阻力使得PVDF空白液具有更高的黏度。

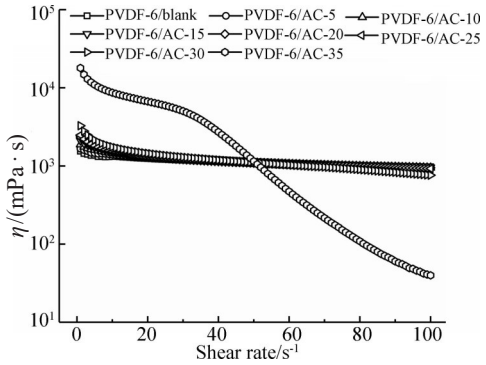


Fig. 2 Flow curves of PVDF/AC after normalization

随着AC添加量逐渐增加，2种悬浮体系的黏度均匀增加。黏度增加归因于AC表面有机官能团通过范德华力等作用与溶液基体发生吸附，从而限制了聚合物链段运动，进而增加了聚合物分子间的摩擦力[9]。同时，粒子添加量对流变行为的影响不仅反映在黏度增加上，还影响了浆料流动状态，二者呈现不同的剪切速率依赖性。从空白液到填充粒子，PVDF浆料一直呈相似的流动状态，即低剪切速率区，黏度随剪切速率增加而略降低的“轻微”剪切稀化，说明AC的引入仅增加了体系基体黏度，且增幅均匀，未显著改变剪切变稀趋势[10]。由于PVDF分子较大，溶液浓度（质量分数6%）大于其临界缠结浓度，剪切变稀可归因于剪切引起的缠结结构破坏[11]。如Fig.2所示，以PVDF-6/blank为参考值，对各样品黏度执行中位数归一化，显示不同AC添加量时黏度曲线接近重合，表明填充粒子仅增加了组分间相对运动的摩擦力，并未参与到缠结形成的“拟网状结构”。因此，直到凝胶态转变前，PVDF浆料表现为假塑性流体的流动行为。

对于PVA体系，AC的质量分数影响其流动状态。小于20%时，黏度对剪切速率的依赖性较弱，呈类似空白液的牛顿流体。大于20%时，低剪切下变稀，而后迅速回归牛顿状态。这种受填充粒子数量控制的剪切速率响应源于该浓度下PVA较小的相对分子质量不足以形成缠结网络，且与AC间没有氢键、静电力等强的相互作用。当填充量达到临界值时（>20%），粒子通过弱的范德华力吸附溶液中随机游走的PVA分子，形成局部或整体的桥接絮凝网络[12]。该物理网络强度较低，小剪切应力即可破坏结构。因此，在黏度曲线中表现为低剪切速率下的轻微变稀。

值得注意的是，进一步加入填料，2种体系均出现了剧烈的流变行为变化。剪切条件下，溶液中由PVDF分子缠结主导的微观结构破坏和重建是动态竞争的。低剪切时，分子沿剪切方向取向，此时缠结网络的重建相对解缠结和聚合物自身松弛较慢，表现为剪切变稀；高剪切时，微观结构的破坏远大于重构，PVDF浆料发生流体破裂，在流动曲线中表现为黏度急剧降低。对于PVA/AC，当粒子质量分数达到35%时，起始黏度达到最大值，黏度随剪切速率快速降低可能是因为长程絮凝网络结构被破坏。为验证上述推断，进一步讨论2种浆料的动态黏弹行为。

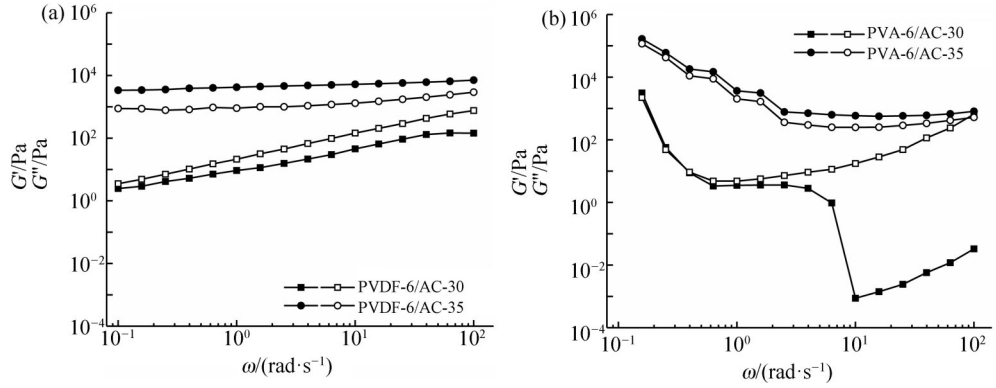


Fig. 3 Storage modulus (solid symbols) and loss modulus (open symbols) as a function of angular frequency: (a) PVDF/AC; (b) PVA/AC

Fig.3(a)和Fig.3(b)显示了振幅为0.1%的频率扫描测得的储能模量(*G'*)和损耗模量(*G"*)。对于PVDF,AC质量分数为35%时,*G'*在整个频率范围内均大于*G"*,且对频率依赖性小,说明体系发生了类液-类固转变,呈类固结构。粒子质量分数在30 %以下时,*G"*大于*G'*,呈黏性流体特征。低频区*G'*和*G"*接近,与黏度曲线剪切变稀对应。相比之下,PVA体系质量分数达到35%时也呈类固结构,但模量对频率依赖性较强,随频率增大而减小。小于30%时,低频区*G'*与*G"*近乎重合,高频区*G'*急剧下降且不稳定。表明由桥接絮凝形成的物理交联网络强度较低,或导致较差的涂层力学性能,这与稳态流动曲线结果一致。

Fig.4(a)和Fig.4(b)显示了角频率为6.28 s^{-1}的振幅扫描测量的*G'*和*G"*。对于PVDF,粒子质量分数达30%时出现了*G'*和*G"*交点,即临界应变(*γ**)。当应变增加到接近*γ**时,*G'*迅速下降直至小于*G"*,说明浆料发生了结构转变。这种转变归因于缠结网络无法承受拉伸而被破坏。此外,*γ**随粒子含量增加向小振幅区偏移,因为更多的粒子使缠结更紧密,体系脆性更强,破坏所需的应力越小。对于PVA,粒子质量分数在20%以下时,*G'*和*G"*曲线近乎平行,此时浆料在黏度曲线中亦表现为牛顿流体,表明体系内未形成整体的桥接絮凝网络。相比之下,AC质量分数达到20%呈剪切变稀行为的浆料,可观察到临界应变点,但基于PVA和AC间较弱的相互作用,其微观结构并不稳定。

2.2　填充粒子对悬浮浆料流变行为的影响

Fig.5(a)和Fig.5(b)显示了PVDF悬浮液在不同粒子种类和浓度下的剪切速率依赖关系。添加微米级AC或纳米SiO_2均可导致浆料黏度增长。显然,添加相同质量分数时,粒径更小的SiO_2浆料黏度更高。SiO_2和PVDF间相互作用与PVDF/AC无异,但相同质量的纳米颗粒数量远大于微米颗粒,导致聚合物

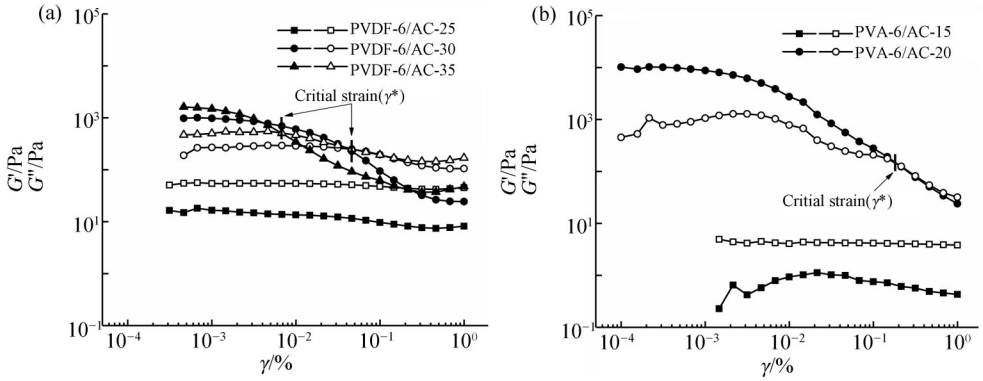


Fig. 4 Storage modulus (solid symbols) and loss modulus (open symbols) as a function of shear strain: (a) PVDF/AC; (b) PVA/AC

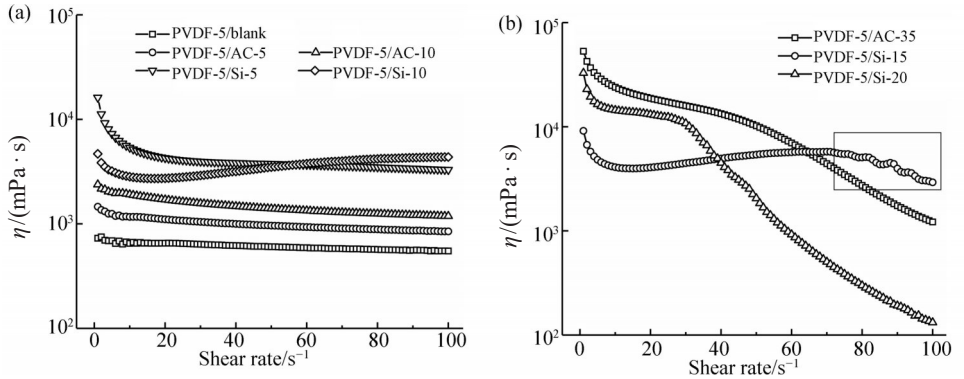


Fig. 5 Flow curves of slurries: (a) stable-state flow; (b) instability flow

链段运动更加受限，因此增稠效果十分显著。

聚合物基体相同、粒子性质不同的2种浆料还显示了流动状态差异。少量加入SiO_2即表现显著的剪切变稀现象。2种机理有助于理解该现象：一是聚合物链段穿插于大量粒子中间，形成更致密的缠结网络，使解缠结更困难；二是纳米粒子间因范德华力和巨大比表面积而聚集形成微观结构[10]。值得注意的是，当SiO_2质量分数达到10%时，浆料由剪切变稀流态转变成剪切增稠，可用粒子簇模型来解释该现象[13]。由于含量超过最大体积份数，粒子的自由运动受阻，体系内部相当“拥挤”。随剪切速率增大，粒子试图快速移动，此时体系变得越发拥挤，导致黏度增大，流动曲线表现为剪切增稠特性。Fig.5(b)单独列出了终端区不稳定和黏度急剧下降的流变曲线。此时，浆料因动力学束缚而呈凝胶化。显然，凝胶态的浆料无法承受剪切，具有类似流变特征的浆料并不适宜涂覆操作。

对浆料进行频率扫描和振幅扫描测试，以考察剪切过程中微观结构的变化。从Fig.6(a)频率扫描结果可以看出，SiO_2质量分数较少时（质量分数5%），低频区G'大于G''，高频区则相反。此时，粒子间排空吸引相互作用势能相对较小，相行为与硬球胶体类似，PVDF受剪切而解缠结，填充体系从弹性固体向黏性流体转变。进一步引入粒子（质量分数10%），此时粒子运动和排空力会导致部分粒子黏附在一起形成颗粒簇，从而增加体系的自由体积，使G''大于G'，相比PVDF-5/Si-5反而模量下降。这也与Fig.5(a)中相对较低的初始黏度和轻微剪切变稀对应。当纳米颗粒较多时（>15%），粒子间相互吸引作用势能大，粒子间键的寿命更长，体系动力学显著减慢，浆料再次呈凝胶态，流变曲线中表现为G'大于G''。

Fig.6(b)为振幅扫描结果，可反映浆料内部微观结构可承受的应力或应变。扫描范围内PVDF-5/Si-10的G''一直大于G'，说明在逐渐延长的拉伸下，黏附在一起的颗粒簇并不能被打破，体系仍呈流体状态。当粒子填充量超过临界分数时形成凝胶，并随粒子含量升高模量增大，临界应变值向低应变区逐渐偏移，体系变得愈加硬而脆，与理想的涂覆状态负偏离。因此，在实验范围内，填充15~25%微米粒子或填充5%以下纳米粒子时，有利于涂覆操作。

2.3 浆料流变行为对涂覆成型的影响

涂层电极成型对浆料流变性有较高要求。黏度低于10^3 mPa·s的浆料延展性好，但涂覆后仍可流动，不易控制干膜厚度，且溶剂用量相对较多，长时间储存易造成颗粒沉降，也使得干燥时间延长。例如，以PVA溶液为分散剂，添加少量AC时黏度较低，受表面张力影响，浆料易收缩，制备的涂层较薄(Fig.7(a)，PVA-6/AC-10)。这种薄电极用于电容脱盐时必然影响其电容量。使用亲水PVA可改善电极润湿性，但短链分子依赖填充粒子数量构建絮凝网络，粒子不仅贡献了体系黏度也参与到微观网络的形成。当粒子与聚合物间相互作用力较弱时，形成的物理交联网络强度不够，导致涂层坚固性差(Fig.7

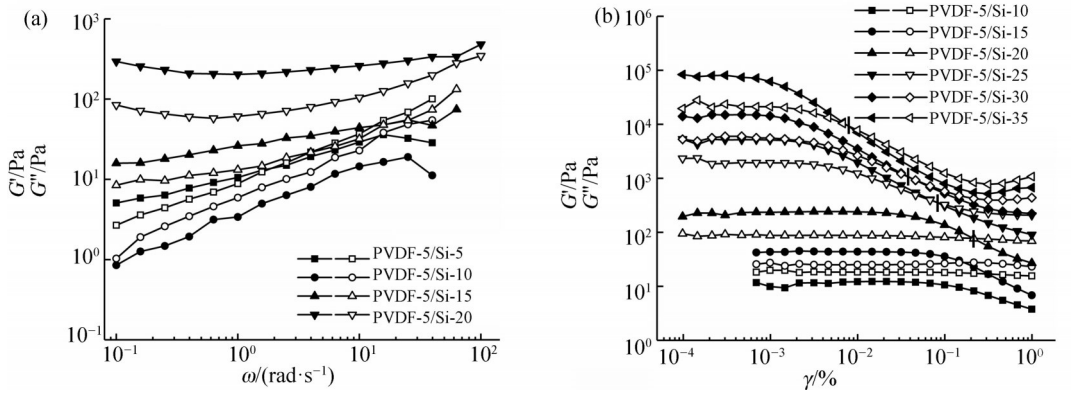


Fig. 6 Dynamic rheological test of slurries (the solid symbols are donated to storage modulus G', and the open symbols to loss modulus G'')
(a): frequency sweep; (b): amplitude sweep

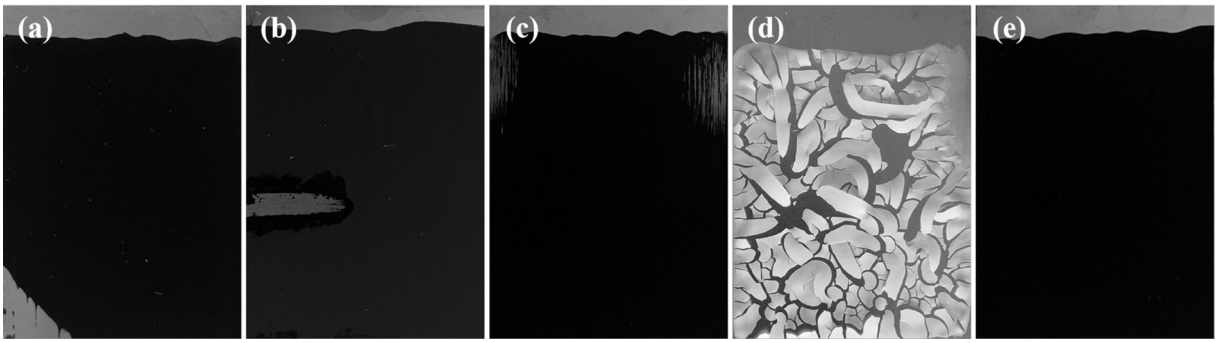


Fig. 7 Digital photos of coatings prepared from slurries of different rheologies

(a): low viscosity forms a thin coating; (b): weak interaction forms an unstable coating; (c): high viscosity leaving "brushmark"; (d): high modulus easy to crack; (e): suitable viscosity and modulus

(b),PVA-6/AC-25)。使用与聚合物作用力更强的粒子、对粒子进行表面改性、外加交联剂等或可增强网络,获得长寿命涂层。

浆料表现类凝胶行为时同样不适宜涂覆操作,高黏度下(10^4 mPa·s)较差的流动性极易在涂层表面留下“刷痕”(Fig.7(c),PVDF-6/AC-30),不平整的电极会影响CDI的脱盐性能。无论选择何种黏结剂基质,粒子添加量达到阈值时均可导致体系高黏高模。显然,填充粒径小的填料增稠效果更显著。传统AC的比吸附量有限,在新型CDI电极材料中不乏各种纳米尺度填料,以提升电极脱盐量。然而,纳米尺度填料配制浆料时不易分散,对浆料流变性的调控不易控制。虽然提升了比表面积,但少量添加即导致较高的黏度和模量,类凝胶行为逾渗阈值更低,很容易超过“可加工窗口”,涂层韧性较差,在干燥过程中龟裂(Fig.7(d),PVDF-5/Si-15)。此外,添加一定量纳米粒子的浆料受剪切时存在剪切增稠,这不利于浆料均匀延展。

聚合物-粒子协同作用产生的微观结构转变,表现为外力作用下浆料流变特性的响应。理想的涂层电极浆料应置于可加工“黏度窗口”和“模量窗口”,且黏度和模量可调控范围广、步长小。经涂覆成型,更易获得均匀牢固的电极涂层(Fig.7(e),PVDF-5/AC-20)。从流变分析角度,在涂层电极中应用较多的长链PVDF提供了良好的基质。因其缠结贡献了基体黏度和柔性网络,在窗口范围内可容纳较多的有效粒子成分;适当的剪切变稀使得浆料在低剪切时黏度高,干燥过程可维持形状以抵御溶剂挥发时的毛细力,高剪切时黏度低,又保证了涂覆过程的流动性[14]。在粒子选择上,微米粒子更利于调控,增加吸附剂比表面积可考虑微米尺度的介孔材料或复合材料。

3　结论

以长链、短链聚合物为分散剂,微米、纳米粒子为填充剂配制悬浮浆料,通过流变学方法研究了浆料组分性质对涂层电极成型的影响。由于相对分子质量和粒径差异,组分间相互作用和微观结构不同,聚合物和粒子各自发挥作用,又协同决定了浆料的可涂覆性。长链聚合物分子缠结是黏度的主要贡献者,和微米粒子形成牢固的网络结构;和纳米粒子作用时,丰富的物理交联点易形成高密网络,结成脆性涂层。短链分子与粒子通过桥接絮凝形成长程网络,增加粒径和削弱相互作用或导致涂层力学性能下降。

基于几种浆料的流变行为,长链聚合物制备的浆料黏度和模量处于可加工范围,并具有适当的剪切变稀特性,使得浆料用于涂覆操作时易流动,干燥时微观结构可快速重建,更适于作为涂层电极黏结剂。微米级粒子在聚合物溶液中易分散,对浆料流变行为影响较小,作为电极有效组分时可大量引入,是较理想的粒子尺度。对电极浆料流变行为的讨论可为合浆配料提供重要参考。同时,研究浆料流变特性可用于指导涂层电极成型和预判涂层的结构性能。较好的成型性需选择合适的黏结剂和粒子组合,使浆料具有可控的剪切变稀和柔性网络等流变特性。

参考文献：

[1] Choi J, Dorji P, Shon H K, *et al*. Applications of capacitive deionization: desalination, softening, selective removal, and energy efficiency[J]. Desalination, 2019, 449: 118-130.

[2] Shin Y-U, Lim J, Boo C, *et al*. Improving the feasibility and applicability of flow-electrode capacitive deionization (FCDI): review of process optimization and energy efficiency[J]. Desalination, 2021, 502: 114930.

[3] Srimuk P, Su X, Yoon J, *et al*. Charge-transfer materials for electrochemical water desalination, ion separation and the recovery of elements[J]. Nature Reviews Materials, 2020, 5: 517-538.

[4] Elewa M M, Batouti M E, Al-Harby N F. A comparison of capacitive deionization and membrane capacitive deionization using novel fabricated ion exchange membranes[J]. Materials, 2023, 16: 4872.

[5] 陈乡, 廖文胜, 王立民, 等. 膜电容去离子电极制备技术研究进展[J]. 湿法冶金, 2020, 39(4): 277-284.
Chen X, Liao W S, Wang L M, *et al*. Research progress on preparation of membrane capacitive deionizing (MCDI) electrode [J]. Hydrometallurgy of China, 2020, 39(4): 277-284.

[6] Geng C, Gao Y J, Ming H, *et al*. Continuous cycling of carbon-based capacitive deionization systems: an evaluation of the electrode performance and stability[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2022, 914: 116298.

[7] Park B H, Choi J H. Improvement in the capacitance of a carbon electrode prepared using water-soluble polymer binder for a capacitive deionization application[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55: 2888-2893.

[8] Quan G X, Wang H, Zhu F, *et al*. Porous biomass carbon coated with SiO_2 as high performance electrodes for capacitive deionization[J]. Bioresources, 2018, 13: 437-449.

[9] Xie J B, Duan R G, Han Y B, *et al*. Morphological, rheological and electrochemical studies of poly(ethylene oxide) electrolytes containing fumed silica nanoparticles[J]. Solid State Ionics, 2004, 175: 755-758.

[10] Sung S H, Kim S, Park J H, *et al*. Role of PVDF in rheology and microstructure of NCM cathode slurries for lithium-ion battery [J]. Materials, 2020, 13: 4544.

[11] 张结来, 沈烈, 李文春, 等. 聚偏氟乙烯熔体的流变特性[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(2): 123-125.
Zhang J L, Shen L, Li W C, *et al*. Rheological properties of poly (vinylidene fluoride) melt[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2006, 22(2): 123-125.

[12] 明皓, 关银燕, 刘诗月, 等. 悬浮液流变行为对涂层电极成型的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(4): 110-114.
Ming H, Guan Y Y, Liu S Y, *et al*. Influence of rheological behavior of suspensions on forming process of coated electrodes [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(4): 110-114.

[13] 伍秋美, 阮建明, 周忠诚, 等. SiO_2/聚乙二醇非牛顿流体流变性能研究[J]. 物理化学学报, 2006, 22(1): 48-52.
Wu Q M, Ruan J M, Zhou Z C, *et al*. Study on the rheological properties of silica /polyethylene glycol non-Newtonian flow[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2006, 22: 48-52.

[14] 王进炜, 许远远, 傅公维, 等. 聚偏氟乙烯结构对电池浆料流变性能的影响[J]. 无机盐工业, 2020, 52(9): 57-61.
Wang J W, Xu Y Y, Fu G W, *et al*. Effect of PVDF structure on rheological properties of cathode slurry[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(9): 57-61.

Influence of Component Properties on Rheological Behavior and Forming Process of Electrode Slurries

Hao Ming[1,2], Yinyan Guan[1], Yingjun Gao[1], Shiyue Liu[1], Weichun Gao[1], Jiyan Liang[1]

（*1.School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China; 2. Department of Environmental and Biological Engineering, Shenyang Institute of Science and Technology, Shenyang 110167, China*）

ABSTRACT: Capacitive deionization electrode prepared by coating was commonly investigated, with polymer as dispersant and active particles as filler. The electrodes show differences in strength and performance, as polymer and particle have different contributions to the microstructure of coating. The discussion of the interaction of components facilitates the identification of structural mechanisms. Rheology can bridge the flow regimes in macroscale and interaction in microscale of multiphase system. In this study, polymers with different lengths and filled particles with different sizes were used to prepare slurry and coating. The influence of component properties under shear was investigated by rheology. The results show that the entanglement of long- chain molecules provides matrix viscosity and flexible network, allowing more active particles in processing window. For short-chain molecules, physical cross-linked networks are formed by bridging flocculation, giving an unstable structure due to weak interaction. Micron particles are beneficial to controlling rheological behavior and coating process. While for nano size, the gel-like behavior exhibits at a lower percolation threshold value, giving a brittle film. And a rheological method was proposed for component selection and operation of coating.

Keywords: capacitive deionization; coated electrode; coating; rheology behaviour; entanglement; bridging flocculation