

# PVDF-PEO 微孔聚合物电解质的研究

李 剑 席靖宇 宋 青 唐小真\*

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240. \* 联系人, E-mail: xtang@sjtu.edu.cn)

自Wright等<sup>[1]</sup>在 1973 年发现聚氧化乙烯(PEO)/碱金属盐的络合物具有离子导电能力以来,人们对不同类型的聚合物电解质进行了深入的研究,并致力于用其代替锂离子电池中的液体电解质<sup>[2,3]</sup>.目前聚合物电解质的种类主要包括干态聚合物电解质、凝胶聚合物电解质和微孔型聚合物电解质三类,但从产业化的角度来看,微孔型聚合物电解质具有很大的研究价值和应用前景.美国Bellcore公司于 1994 年开发出聚偏氟乙烯-六氟丙烯(P(VDF-HFP))共聚物多孔薄膜,吸附电解液后具有较高的电导率和良好的机械性能,遗憾的是制备过程中须要用丙酮等溶剂萃取抽提制孔剂邻苯二甲酸二丁酯(DBP),给规模化生产带来不利.目前对微孔型聚合物电解质研究较多的主要为含氟聚合物体系,如聚偏氟乙烯(PVDF)、聚偏氟乙烯-六氟丙烯(P(VDF-HFP))共聚物等<sup>[3-11]</sup>.本文以相转变的方法(将聚合物溶解在挥发性溶剂和高沸点非溶剂中,然后置于一定温度和气氛环境下,挥发性溶剂先挥发,高沸点非溶剂和高聚合物体系发生相分离而得到微孔结构)制备了PVDF与PEO共混体系(PVDF-PEO)微孔型聚合物电解质膜,研究表明PEO的引入能够非常显著地改善体系的微孔结构(如孔径、孔隙率、孔的连通性等),从而大幅度提高PVDF-PEO微孔型聚合物电解质的室温离子电导率,而且实验方法简单,无需抽提制孔剂.

本文参考文献<sup>[10]</sup>采用相转变的方法制备PVDF-PEO微孔膜,将PVDF( $M_w = 900000$ )与PEO( $M_w = 1000000$ )加入DMF/甘油的混合溶剂中(其中DMF为溶剂,非溶剂甘油为制孔剂),PVDF, PEO, 甘油和DMF的质量比为  $1 : x : (1+x) : 10 \times (1+x)$ , 其中  $x$  为  $0.1 \sim 0.8$ . 在  $80^\circ\text{C}$  下强力搅拌  $3 \sim 4$  h后,将所得浆液浇铸于光滑玻璃上,置于  $100^\circ\text{C}$  烘箱中除去溶剂、非溶剂. 由于DMF和甘油的沸点不同,DMF先挥发,甘油则挥发较慢,所以甘油所占位置就形成微孔. 烘干  $12$  h后,将所得到的膜取出,再置于真空烘箱中  $100^\circ\text{C}$  干燥  $6$  h,最后所得白色膜厚度为  $100 \sim 200 \mu\text{m}$ . 通过Hitachi S-2150 型扫描电子显微镜(SEM)分析

PVDF-PEO膜表面的孔分布和孔结构,另外,样品在液氮中淬断喷金后进行断面观察. 将PVDF-PEO膜置于  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{LiClO}_4/\text{PC}$ 的电解液中浸渍  $1$  h后取出,用滤纸吸干表面的电解液,得到聚合物电解质膜,然后按文献<sup>[3]</sup>方法计算孔隙率. 具体计算方法如下:将已称重并测好厚度的直径为  $1.1 \text{ cm}$ 的PVDF-PEO微孔膜圆片在正丁醇中浸泡  $2$  h后取出,用滤纸吸干微孔膜表面液体后称重. 根据浸泡前后的质量变化用下式计算PVDF-PEO微孔膜的孔隙率

$$\text{孔隙率 } p = (W_{\text{湿}} - W_{\text{干}}) / \rho \cdot V$$

式中  $V$  是微孔膜的表现体积,  $\rho$  是正丁醇的密度. 电导率采用交流阻抗方法在Solartron 1260 频率响应分析仪/1287 电化学界面仪上进行测定.

图 1 是 PVDF-PEO 微孔膜的 SEM 电子显微镜照片,可以很明显地看到表面孔的分布随着 PEO 的含量增加先变密集,在 PEO 与 PVDF 质量比为  $0.5$  到  $0.6$  左右达到最大,随后孔的分布变得稀疏,这也对应孔隙率(参见图 2)的变化趋势. 孔的分布呈现这样变化趋势有可能是因为 PEO 与制孔剂甘油之间具有较强的相容性,所以制孔剂在铸膜液中有更好更密的分布,导致孔的分布变得密集. 随着 PEO 含量的持续增加, PVDF 和 PEO 发生相分离,制孔剂甘油在 PEO 相中富集,从而导致孔变得稀疏.

图 2 是 PVDF-PEO 聚合物微孔膜的孔隙率曲线以及在浸泡  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{LiClO}_4/\text{PC}$ 电解液后的室温( $28^\circ\text{C}$ )电导率随PEO含量变化的曲线,由图可以看出电导率和孔隙率具有相同的上升趋势,大概在PEO与PVDF质量比在  $0.5 \sim 0.6$  左右孔隙率和电导率达到最大,分别可达到  $85\%$  和  $1.96 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,之后电导率和孔隙率逐渐降低. 这说明孔隙率的提高有利于储存更多的电解液,锂离子的迁移速率得以提高,从而聚合物电解质的离子电导率升高.

图 3 是 PVDF-PEO 聚合物电解质膜的断面 SEM 照片. 从图中可以看出纯 PVDF 以及 PEO 含量较低时,所得的孔大多不连通,而当 PEO 与 PVDF 质量比大于  $0.5$  时(包括  $0.5$ ),所得的孔具有很好的贯通性.

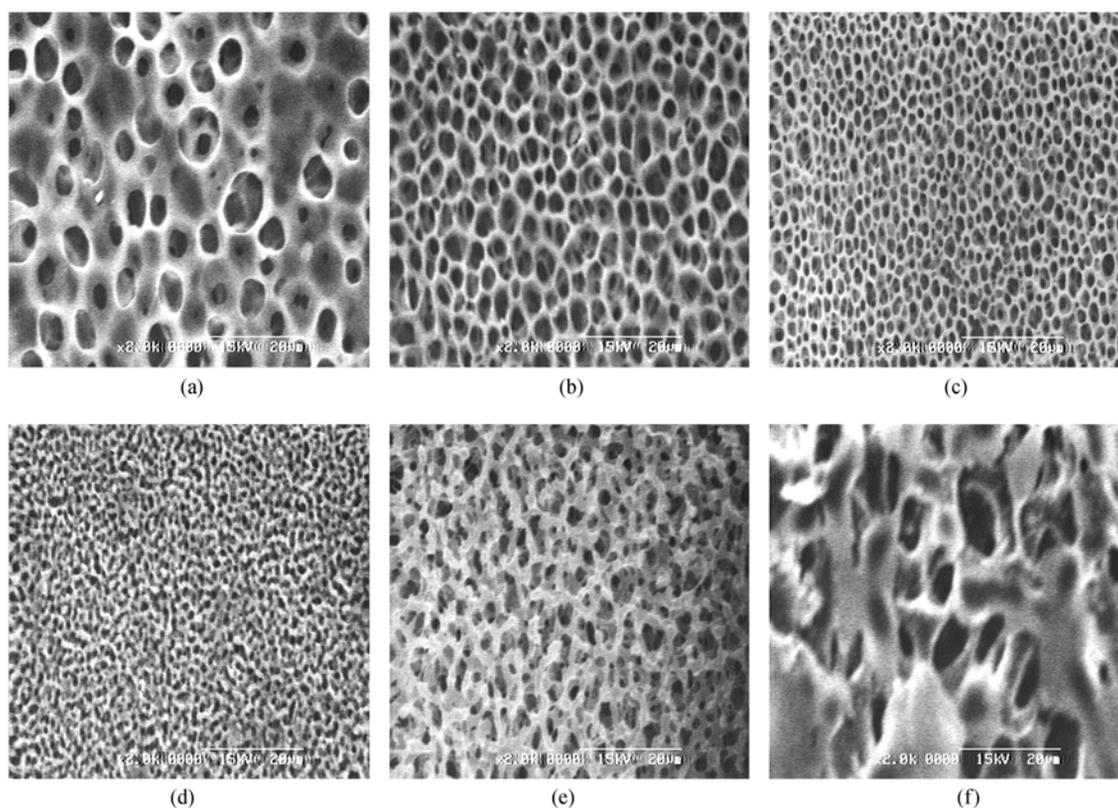


图1 PVDF-PEO微孔膜的表面扫描电子显微镜照片(放大2000倍,标尺20 μm)  
(a) PVDF; (b) PEO/PVDF = 0.2; (c) PEO/PVDF = 0.4; (d) PEO/PVDF = 0.5; (e) PEO/PVDF = 0.6; (f) PEO/PVDF = 0.8

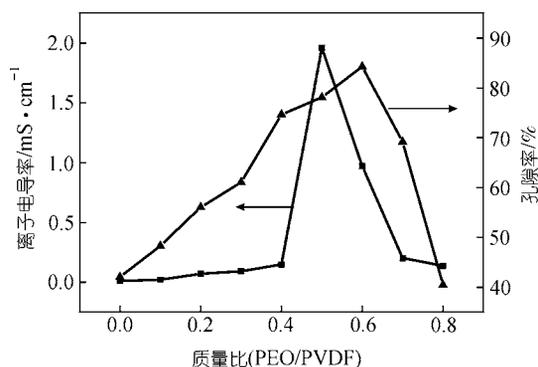


图2 PEO含量对PVDF-PEO微孔膜的孔隙率及室温电导率的影响

这也解释了为什么PEO与PVDF质量比为0.4的膜具有和质量比为0.5时的膜具有差不多的孔隙率,但质量比为0.5时膜的电导率( $1.96 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ )比0.4时的电导率( $0.15 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ )高了10倍以上. 之所以当PEO含量超过0.5时,微孔具有很好的连通性(0.5以后0.6, 0.7, 0.8都是这种情况),这可能是因为,在制膜时

PVDF/DMF/甘油的铸膜液中,随着溶剂DMF的蒸发, PVDF和制孔剂甘油发生相分离,导致孔与孔之间连通性较差;而当加入PEO后, PEO与甘油之间可能存在氢键作用,相容性较好,所以在成膜时制孔剂甘油与PVDF-PEO聚合物体系发生不完全的相分离,从而导致了随着PEO量的增加孔与孔之间的连通性提高,进一步的机理正在研究中. 上述结果表明,微孔的连通非常有利于 $\text{Li}^+$ 离子迁移和电导率的提高.

综上所述,本文通过简单的工艺制得室温电导率高达 $2.0 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右的PVDF-PEO微孔聚合物电解质膜,而传统的PVDF微孔聚合物电解质膜的电导率一般只有 $0.1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 数量级,用P(VDF-HFP)制备的微孔聚合物电解质膜的电导率也只能有 $1.0 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右. 本文制得的PVDF-PEO微孔膜的微孔尺寸在 $\mu\text{m}$ 数量级,随PEO含量增加,孔与孔之间贯通性增加;微孔膜的孔隙率随着PEO含量先增加后减小,最大孔隙率可达80%左右. 实验表明微孔膜的孔隙率和连通性的提高有利于电导率的提高.

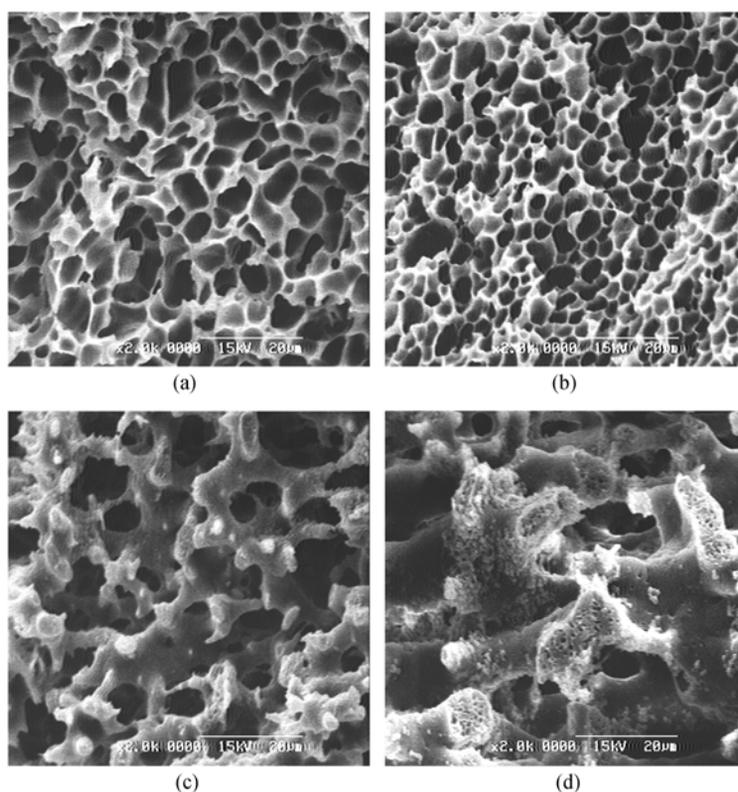


图 3 PVDF-PEO 微孔膜的断面扫描电子显微镜照片(放大 2000 倍, 标尺 20  $\mu\text{m}$ )  
(a) PVDF; (b) PEO/PVDF = 0.4; (c) PEO/PVDF = 0.5; (d) PEO/PVDF = 0.6

### 参 考 文 献

- 1 Fenton D E, Parker J M, Wright P V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer*, 1973, 14: 589
- 2 Gozdz A S, Scumutz C N, Tarascon J M. Rechargeable lithium intercalation battery with hybrid polymeric electrolyte. US Patent, 5296318
- 3 于明昕, 石桥, 周啸, 等. 微孔型聚丙烯腈固体电解质的结构与导电性能研究. *高分子学报*, 2001, 5: 665~669
- 4 任旭梅, 吴锋, 白莹, 等. 到相法制备多孔 PVDF 薄膜的条件探索. *电化学*, 2001, 7(4): 501~504
- 5 Cheng C L, Wan C C, Wang Y Y. Microporous PVDF-HFP based gel polymer electrolytes reinforced by PEGDMA network. *Electrochem Commun*, 2004, 6: 531~535[DOI]
- 6 Kataoka H, Saito Y, Sakai T, et al. Conduction mechanisms of PVDF-type gel polymer electrolytes of lithium prepared by a phase inversion process. *J Phys Chem B*, 2000, 104(48): 11460~11464[DOI]
- 7 Quartarone E, Mustarelli P, Magistris A. Transport properties of porous PVDF membranes. *J Phys Chem B*, 2002, 106(42): 10828~10833 [DOI]
- 8 Boudin F, Andrieu X, Jehoulet C, et al. Microporous PVDF gel for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 1999, 81-82: 804~807[DOI]
- 9 任旭梅, 顾辉, 陈立泉, 等. 新型锂离子电池聚合物电解质的制备. *高等学校化学学报*, 2002, 23(7): 1383~1385
- 10 Saito Y, Kataoka H, Stephan A M. Investigation of the conduction mechanisms of lithium gel polymer electrolytes based on electrical conductivity and diffusion coefficient using NMR. *Macromolecules*, 2001, 34(20): 6955~6958[DOI]
- 11 王占良, 唐致远, 耿新, 等. 新型 PMMA 基聚合物电解质的研制. *物理化学学报*, 2002, 18(3): 272~275

(2004-10-18 收稿, 2004-12-03 收修改稿)