

偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物基微孔-凝胶聚合物电解质的研究进展

李朝晖^{1,2}, 张汉平¹, 张 鹏¹, 吴宇平^{*1}

(1 复旦大学化学系, 上海市分子催化和功能材料重点实验室, 上海 200433)

2 湘潭大学化学学院, 湘潭 411105)

摘要:综述了近年来偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物[poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), P(VDF-HFP)]基微孔-凝胶聚合物作为锂离子电池聚合物电解质的研究进展, 内容包括该类聚合物电解质的制备方法及其改性, 并展望了其发展趋势。随着技术的进一步发展, 完全可以制备出性能优良的聚合物锂离子电池。

关键词:聚合物电解质; 偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物; 离子导电率; 聚合物锂离子电池

聚合物锂离子电池使用的聚合物电解质包括固态聚合物电解质(solid polymer electrolyte, SPE)和凝胶聚合物电解质(gel polymer electrolyte, GPE)。对于固态聚合物电解质而言, 由于 Li^+ 离子“陷”在固体聚合物基体中, 它主要依靠聚合物分子链段的热运动而移动, 是较慢的迁移, 因此 SPE 的室温离子导电率一般在 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ S/cm}$ 之间^[1,2], 难以胜任大电流充放电。而在凝胶聚合物电解质中, 阳离子的迁移主要发生在凝胶的液相中, 室温离子导电率接近于液态电解质的导电率, 达到 10^{-3} S/cm 的数量级, 成为当今该领域研究的热点之一。

GPE 是 1975 年发现的^[3,4], 制备比较简单, 最先是将碱金属盐的惰性质子溶液塑化聚合物形成的, 并具有良好的离子导电性。对于锂离子电池中使用的凝胶聚合物电解质, 在制备过程中使用了对水分敏感的锂盐, 必须在无水条件下进行。目前, 研究的凝胶聚合物电解质基体主要有聚氧化乙烯(polyethylene oxide, PEO)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile, PAN)和含氟聚合物^[5]。其中含氟聚合物研究得比较多。含氟聚合物主要是聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)及其共聚物。它们不溶解于碳酸酯类有机溶剂, 形成的多孔聚合物网络比较稳定, 是较好的凝胶聚合物电解质基体和隔膜。但是 PVDF 的结晶度较高, 用六氟丙烯与偏氟乙烯共聚后, 可以降低 PVDF 的结晶度。因此, 许多研究人员用偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物[poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), P(VDF-HFP)]作为基体, 制备微孔-凝胶聚合物电解质(porous-gel polymer electrolyte)。该电解质在保持聚合物骨架的同时, 又具有较高的离子导电率, 因此应用前景比较广阔。本文特此将最近在该聚合物电解质方面的一些进展进行综述, 以期能对从事该方面研究和开发的科研人员有所裨益。

1 P(VDF-HFP)基微孔-凝胶聚合物电解质的制备方法

微孔-凝胶聚合物电解质的制备方法主要包括溶液浇铸法(Bellcore 工艺)^[6~14]和相反转法^[15~33]。

P(VDF-HFP)基微孔-凝胶聚合物电解质最早由原 Bellcore 公司于 1995 年提出, 其制备方法为溶液浇铸法, 主要制备工艺包括以下二个步骤: (1)将 P(VDF-HFP)共聚物粉末溶解于 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中, 再加入增塑剂邻苯二甲酸二丁酯(DBP), 搅拌均匀, 成为透明的粘性溶液。然后在光滑平板基体上流延成膜, 再于真空中蒸发脱去成膜溶剂 NMP, 最后从流延基体上剥离冷却的聚合物膜; (2)用乙醚抽提所得聚合物膜中的增塑剂 DBP, 从而在聚合物膜基体中产生大量微孔, 这些微孔成为储存电解质溶液的场所。抽提 DBP 后, 干燥, 除去乙醚, 得到微孔聚合物膜。将微孔膜在电解质溶液中浸渍, 吸附电解质溶

基金项目:中国博士后基金(20060400618), 湖南省自然科学基金(06JJ4093), 湘潭大学博士基金(05QDZ18);

作者简介:李朝晖(1969-), 男, 副教授, 现从事新能源材料方面的研究;

通讯联系人, Email: wuyup@fudan.edu.cn.

液后成为微孔-凝胶聚合物电解质。

从该微孔聚合物膜的制备工艺流程可以看出,由于整个制备过程没有加入对水分敏感的锂盐,它克服了一般凝胶聚合物电解质必须在无水条件下制备的缺点,简化了制备工艺。然而制备过程中成膜溶剂 NMP 的蒸发,以及增塑剂 DBP 的抽取,均用到了大量易燃的有机化合物,而且制作周期过长,残留的溶剂不易完全除掉,因此生产出来的微孔聚合物膜的成本并不低,而且合格率很难控制,目前在实际生产中,基本上没有厂家采用。为了更加简化制作工艺,人们采取了一种相反转的方法来制备微孔聚合物膜。

相反转的方法比较多,如热诱导沉淀相分离、溶剂蒸发沉淀相分离、气相沉淀相分离和浸入沉淀相分离,制备原理基本上相似。例如在浸入沉淀相反转法制膜过程中,先制备聚合物溶液,流延于光滑的增强基体上,然后迅速浸入非溶剂浴中,随着溶剂和非溶剂(non-solvent)的不断交换而发生液-液相分离,分离出来的聚合物发生固化,形成不同结构和性能的聚合物多孔膜。溶剂蒸发沉淀相分离是将聚合物基体溶解于其溶剂/非溶剂混合溶液中,随着溶剂的逸出,聚合物从非溶剂中沉淀析出。相对来说,相反转法制备工艺比较简单,广泛用来制备微孔滤膜。

2 P(VDF-HFP)基微孔-凝胶聚合物电解质的几种改性方法

由于微孔-凝胶聚合物电解质为三相体系,包括:吸附在微孔中的电解质溶液、被电解质溶液溶胀的凝胶聚合物电解质和聚合物基体三个部分。如果所制备的聚合物膜具有大量相互连通的微孔,则微孔-凝胶聚合物电解质的离子导电率主要受液态电解质性能的影响。若所制备的聚合物膜不具有大量连通的微孔,则聚合物电解质中 Li^+ 离子的迁移主要发生在溶胀的 P(VDF-HFP)基体中,受到聚合物分子链中极性 F 原子的作用而降低离子导电率。因此,微孔-凝胶聚合物电解质不同于 SPE,其 Li^+ 离子的迁移受到以下几个因素的影响:

(1) 孔隙率。孔隙率越大,吸附的电解质溶液就越多,可以提供大量的 Li^+ 离子,有利于提高微孔-凝胶聚合物电解质的离子导电率。但是过量微孔的存在,可能引起聚合物膜机械强度降低;

(2) 微孔结构。如果聚合物膜基体中的微孔孔径太大,不能很好的吸附电解质溶液;如果孔径太小, Li^+ 离子迁移过程中阻力增加。另外,如果微孔相互连通的程度(可以通过水通量测试表征)不高, Li^+ 离子的迁移就要穿过凝胶结构而降低离子导电率;

(3) 吸附电解质溶液的能力。聚合物膜对电解质溶液的吸附能力较强,有利于电解质溶液稳定地保留在结构中,提高电解质溶液导电性能的稳定性;

(4) 聚合物基体分子链与 Li^+ 离子间相互作用的大小;

针对以上影响因素,可以从以下几个方面对微孔-凝胶聚合物电解质进行改性。

2.1 聚合物共混改性

采用 P(VDF-HFP)共聚物与其它聚合物共混的目的是提高聚合物基体吸附电解质溶液的能力。

将聚氯乙烯(PVC)与 P(VDF-HFP)共混制备凝胶聚合物电解质^[34],当 P(VDF-HFP)/PVC 的质量比等于 5 时,所得共混聚合物膜可以吸附相当于自身质量 200% 的电解质溶液,所得的凝胶聚合物电解质具有 $8.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 的室温离子导电率,比未共混的 P(VDF-HFP)凝胶聚合物电解质提高 30%。而用聚丙烯腈(PAN)与 P(VDF-HFP)共混,当两者的质量比为 P(VDF-HFP)/PAN=4 时,所得的共混物可以吸附相当于自身质量 80% 的电解质溶液,所得的凝胶聚合物电解质的室温离子导电率也达到 10^{-3} S/cm 的数量级^[35]。由于 PAN 优先 P(VDF-HFP)溶胀于电解质溶液,因此,随共混聚合物中 PAN 含量的增加,微孔-凝胶聚合物电解质的导电率升高。当两者质量比等于 1 时,吸附 1M $\text{LiClO}_4/\text{EC-DEC}$ (1:1, v/v) 电解质溶液后,具有 $2.02 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 的室温离子导电率。如果吸附 4M $\text{LiClO}_4/\text{EC-DEC}$ 电解质溶液,则达到 $3.41 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ^[36]。

使用聚苯乙烯(PS)与 P(VDF-HFP)共混制备的微孔-凝胶聚合物电解质,同样具有 10^{-3} S/cm 的数量级的离子导电率。如果在此体系中加入纳米 SiO_2 ,聚合物电解质的导电率可以得到进一步提高^[37]。P(VDF-HFP)与聚(N-乙基烯吡唑)(PVK)共混,可以改善聚合物膜的机械强度,与 LiBF_4/EC 电解质溶液形

成凝胶聚合物电解质, Li^+ 导电率一般为 $7.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 电化学窗口约 $4.7 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ [38]。

采用溶液浇铸的方法, 将 PEO 与 P(VDF-HFP) 共混, 可以有效地抑制 PEO 的结晶, 但是 PEO 的加入却降低了聚合物膜的机械强度。含有 50% (wt) 的 PEO/P(VDF-HFP) 共混聚合物膜可以吸附相当于自身质量 100% 的电解质溶液, 离子导电率达到 $1.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ [39]。其中, 共混聚合物微孔膜的电解质溶液吸附量, 随 PEO 含量的增加而增大 [40]。将 PEO-*b*-PPO-*b*-PEO (P123) 与 P(VDF-HFP) 共混, 然后采用相反转法制备具有介孔结构的聚合物膜。其中 P123 使聚合物膜孔径减小, 增强了聚合物膜保持电解质溶液的能力。当 P123/P(VDF-HFP) 的质量比为 70:100 时, 吸附液体电解质后, 微孔-凝胶聚合物电解质具有 $4.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 的离子导电率 [41]。在 P(VDF-HFP)/DMF-甘油铸膜液中, 加入 PEO 后, 由于 PEO 与甘油存在氢键作用, 相容性较好, 成膜过程中甘油与聚合物体系发生不完全的相分离, 所以共混聚合物膜的微孔结构相互连通度提高。当 PEO/P(VDF-HFP) 质量比为 0.5 时, 室温导电率达到 $1.96 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ [42]。

有人将聚乙烯吡咯烷酮 (poly-vinyl-pyrrolidone, PVP) 与 P(VDF-HFP) 聚合物共同溶解在 DMF 溶剂中, 然后浇铸在玻璃板上, 室温下干燥。所得的聚合物膜 70°C 真空干燥后于 $1.0 \text{ M LiBF}_4/\text{EC}/\text{DMC}$ (溶剂体积比为 1:1) 电解质溶液中浸渍一段时间, 可以吸附相当于自身质量 62% 的电解质溶液。由此所得的凝胶聚合物电解质具有 $1.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 的室温离子导电率 [43]。对于由聚(甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-甲基丙烯酸锂)和 P(VDF-HFP) 共混而成聚合物基体, 由于其中的聚丙烯腈稳定性好, 聚甲基丙烯酸甲酯与有机电解质溶液具有良好的相容性, 甲基丙烯酸锂能提高锂离子迁移数, 改善聚合物电解质与电极间的界面性质, 因此, 这种聚合物膜吸附 75% 的 $1.0 \text{ M LiBF}_4/\text{EC}-\text{DMC}$ (溶剂质量比为 1:1) 的电解质溶液后, 室温下离子导电率达到 10^{-3} S/cm [44]。

P(VDF-HFP) 与聚醋酸乙烯酯 (PVAc) 共混物只有一个玻璃化温度, 说明两者在无定形相区有较好的相容性。当共混物中含有 30% 质量分数的 PVAc 时, 可以吸附相当于聚合物膜自身质量 3 倍的 $1.0 \text{ M LiClO}_4/\text{EC}-\text{PC}$ (质量比为 1:1) 电解质溶液, 所得凝胶聚合物电解质的室温离子导电率达到 $2.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。由于聚合物基体中含有 PVAc, 凝胶聚合物电解质能保持更多的电解质溶液而不会溢漏, 与金属锂电极的界面稳定性好 [45]。

从 P(VDF-HFP)/PEG 杂化聚合物膜中抽提部分 PEG, 浸渍电解质溶液制备微孔-凝胶聚合物电解质。其中 PEG 含量对所得微孔-凝胶聚合物电解质的热稳定性、机械强度、溶胀性能和电化学性能有直接影响, 因为 PEG 含量变化可以改变微孔的结构和大小。不含 PEG 的聚合物膜具有海绵结构, 而含 20% (wt) 的聚合物膜则具有指状结构, 吸附 $1 \text{ M LiBF}_4/\text{EC}-\text{PC}$ (重量比 1:1) 后, 室温离子导电率最高可以达到 $2.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ [46]。

将聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 与 P(VDF-HFP) 共混, 可以有效地降低聚合物基体的结晶度, 从而有利于锂离子的迁移, 当聚合物基体中含有 7.5% 的 PMMA 时, 室温离子导电率为 $2.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ [47]。而以水代替有机化合物作相分离造孔剂, 采用相反转法制备 PMMA/P(VDF-HFP) 共混聚合物膜, 具有蜂窝状结构, 平均孔径为 $2 \mu\text{m}$ 。当两者质量比为 1:1 时, 所得微孔-凝胶聚合物电解质的离子导电率为 $8.04 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ [27]。如果以 γ -丁内酯 (γ -butyrolactone, BL)/EC 混合溶剂为增塑剂, 离子导电率上升到 $1.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ [48]。

2.2 聚合物交联改性

在上述共混得到的微孔-凝胶聚合物电解质中, 由于共混组分与 P(VDF-HFP) 之间没有强烈的相互作用, 因此长期稳定性差, 很容易产生相分离, 因此, 必须进一步提高, 目前采用的主要方法是交联。

采用控制溶剂蒸发的方法制备 P(VDF-HFP) 与聚二(甲基丙烯酸)乙二醇 (polyethylene glycol dimethacrylate, PEGDMA) 的具有互穿网络结构的聚合物 (interpenetrating polymer network, IPN) 膜 (结构见图 1), 聚合物基体中同时存在物理交联和化学交联, 该聚合物膜具有较好的机械性能。当用 PEG 对 PEGDMA 和 P(VDF-HFP) 所形成的互穿网络聚合物膜进行增塑时, 所得聚合物膜能吸附相当于自身质量 98.2% 的电解质溶液, 室温离子导电率超过 10^{-3} S/cm [49]。使用 PEGDMA 齐聚物在微孔聚合物膜中采用紫外光引发聚合得到共混聚合物膜, 可以吸附相当于自身质量 6 倍的电解质溶液, 室温离子导电率达到 4.0

$\times 10^{-3} \text{ S/cm}^{[50]}$ 。若将 PEGDMA 齐聚物与 P(VDF-HFP) 溶液混合均匀后, 浇注在聚四氟乙烯平板上, 加热成膜过程中 PEGDMA 齐聚物发生热聚合与 P(VDF-HFP) 基体均匀共混, 其中部分未交联的 PEGDMA 齐聚物成为增塑剂填充聚合物膜, 吸附含有引发剂 AIBN 的电解质溶液后得到凝胶聚合物电解质, 可以提高常温下 Li^+ 离子的迁移性能。聚合物电解质膜中未交联的 PEGDMA 齐聚物遇到突变的高温时发生交联, 导电率从 10^{-3} S/cm 降低到 10^{-6} S/cm , 起热保护开关的作用^[51]。聚二(丙烯酸)乙二醇酯 (polyethylene glycol diacrylate, PEGDA⁷⁴⁰) 在 P(VDF-HFP) 微孔膜中紫外光辐射聚合, 得到的聚合物电解质具有 $1.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 的室温导电率, PEGDA 的加入改善了聚合物电解质膜与电极的粘接性能^[52]。当 PEGDA⁷⁴²/P(VDF-HFP) = 1 时, 经 UV 固化后制备的微孔-凝胶聚合物电解质低温 (0°C) 导电率达到 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}^{[53]}$ 。此类齐聚物提高聚合物电解质导电率的机理 (见图 2), 即通过氧原子与极性氟原子竞争 Li^+ 离子而减弱极性氟原子与 Li^+ 离子间的相互作用, 使得 Li^+ 离子容易迁移^[54]。

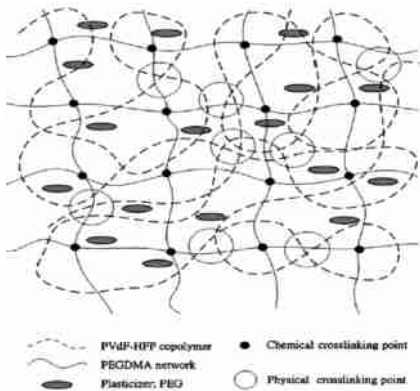


图 1 聚合物共混膜的 IPN 结构示意图

Figure 1 Schematic illustration of IPN structure in P(VDF-HFP)/PEG/PEGDMA blend membrane

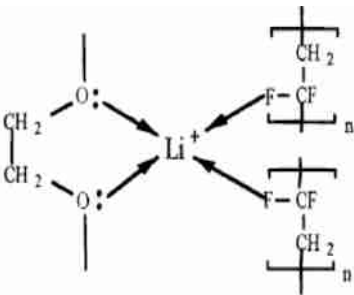


图 2 PEG 与 P(VDF-HFP) 间的相互作用示意图

Figure 2 Schematic illustration of interaction between PEG chains and P(VDF-HFP) chains

使用二丙烯酸新戊二酯 (neopentyl glycol diacrylate, NGDA) 作为交联剂, 将 P(VDF-HFP) 和电解质溶液热引发聚合得到具有互穿网络结构的凝胶聚合物电解质, 当 NGDA 与 P(VDF-HFP) 的质量比等于 1 时, 室温离子导电率和电化学稳定电位分别为 $6.99 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 和 $4.8 \text{ V (vs. } \text{Li}^+/\text{Li})^{[55]}$ 。

2.3 加入无机填料进行改性

无机氧化物纳米粒子填充聚合物所得到的复合材料, 一般具有较好的机械性能, 在聚氧化乙烯 (PEO) 基聚合物电解质中已得到充分研究。MgO、Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、CuO 等无机氧化物纳米粒子也已经被用来填充 P(VDF-HFP) 基微孔-凝胶聚合物电解质。这些纳米粒子在微孔聚合物膜中的分散, 一方面改善了聚合物膜的机械性能, 另一方面增加聚合物膜的孔隙率, 导致 Li^+ 离子在凝胶聚合物电解质的迁移加快, 离子导电率得以提高。除此之外, 无机氧化物纳米粒子还可以吸附胶态电解质中的微量水分以及电解质锂盐分解产生的酸性物质, 有效改善聚合物电解质与电极之间的界面性质。

加入 MgO 纳米粒子的 P(VDF-HFP) 复合聚合物膜, 可以吸附 40% (wt) 的 1M LiPF₆/EC-DMC 电解质溶液, 室温下具有 $4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 的导电率^[56]。

作者^[57~59]研究了纳米 Al₂O₃ 粒子对 P(VDF-HFP) 基微孔-凝胶聚合物电解质电化学性能的影响, 研究显示, 无机氧化物纳米粒子与聚合物基体间存在微孔隙。这些微孔隙不仅成为电解质溶液的储存场所, 也是 Li^+ 离子快速迁移的通道。由于粒子表面的路易斯酸效应, 降低了聚合物分子链上部分 CF₂ 基团的极性, 减弱了 F 原子对 Li^+ 离子的束缚; 同时, 氧化物粒子的氧原子与 Li^+ 离子之间存在相互作用力, 也可以增加 Li^+ 离子的迁移能力, 导致离子迁移数增加, 表观离子迁移活化能降低。因此, 聚合物电解质的离子导电率得以提高。填充表面有残留羟基的 Al₂O₃ 粒子 (文献说为 AlO(OH)_n, 事实上, 该材料不稳定, 很容易变为 Al₂O₃) 颗粒的聚合物电解质的电化学性质与颗粒的粒径有关, 当粒径分别为 7 μm、14 nm 时, 聚合物电解质的 Li^+ 离子迁移数分别为 0.56、0.60, 室温离子导电率分别为 $1.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、 $3.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。

cm^[60]。

P(VDF-HFP)凝胶电解质中加入纳米 SiO₂ 后,可以加快微孔聚合物膜吸附电解质溶液的速度和能力。未填充纳米粒子的聚合物膜吸附电解质溶液的速度常数为 $0.67 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,而填充 15% 纳米粒子的聚合物膜则达到 $3.57 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,是未填充纳米粒子的聚合物膜的 3 倍。两者的吸液能力分别为 3.4 和 19 mg · cm⁻²^[61]。由于原料来源广泛,此类氧化物纳米粉末填充 P(VDF-HFP)的研究较多^[29,31,32,37,62],填充纳米 SiO₂ 后的微孔-凝胶聚合物电解质一般具有 10^{-3} S/cm 数量级的室温离子导电率。为了提高纳米粒子在聚合物基体中的分散程度,可以在聚合物溶液中进行原位分解前驱物四乙基硅氧烷的方法制备纳米 SiO₂ 填充的聚合物电解质。当 SiO₂ 填充量为 10%(wt)时,聚合物膜具有 80% 的孔隙率,所制备的微孔-凝胶聚合物电解质室温离子导电率为 $1.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, -20℃ 也达到 $1.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ^[63]。另外,为了改善纳米 SiO₂ 粒子与聚合物基体的相容性,通过表面改性制备的 SiO₂ 粒子粒径达到 500 nm,与 P(VDF-HFP)基体形成有机-无机杂化物,由此所得的微孔-凝胶聚合物电解质的室温离子导电率,比填充未改性 SiO₂ 粒子的微孔-凝胶聚合物电解质高 2 个数量级,接近 10^{-2} S/cm ^[64]。

在 P(VDF-HFP)凝胶电解质中加入 20%~30% 的纳米 TiO₂ 粒子,由于纳米粒子表面亲液能力强,使得微孔聚合物膜的吸液率提高 70% 以上。XRD 数据表明,随聚合物膜基体中纳米二氧化钛含量的增加,P(VDF-HFP)共聚物中 α 相结晶的特征衍射峰(17.9、19.8 和 38.7°)的强度逐渐减弱,说明纳米二氧化钛阻碍了聚合物分子链的重排,降低了聚合物基体的结晶度。无定形相区含量的增加,促进了锂离子的迁移,这种聚合物电解质的室温离子导电率达到了 10^{-3} S/cm 的数量级。同时,TiO₂ 的加入可以使凝胶聚合物电解质的氧化峰电位从 4.2V 上升到 4.5V,还能有效抑制聚合物电解质与电极之间的界面电阻的增大^[65,66]。

将纳米 CuO 粉末填充 P(VDF-HFP)基凝胶聚合物电解质,发现填充改性后的聚合物电解质的离子迁移活化能比未填充的聚合物电解质低,即锂离子更容易迁移。当聚合物基体中填充 10%(wt)的纳米粒子时,室温下凝胶聚合物电解质的离子导电率为 10^{-3} S/cm 数量级^[67]。

将有机蒙托石粘土(organo-montmorillonite clay, OMMT)填充 P(VDF-HFP)基体,被 PC 凝胶化后得到的聚合物电解质也具有 10^{-3} S/cm 数量级的离子导电率^[68]。

最近,分子筛材料也被应用到微孔-凝胶聚合物电解质中。例如,将多孔的 SBA-15 型介孔分子筛加入聚合物电解质中,当 SBA-15/P(VDF-HFP)的质量比为 3:8 时,所制备的聚合物电解质室温导电率达 $3.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ^[69]。另外,以介孔分子筛 MCM241 作填料,丙酮与二甲基甲酰胺混合液为溶剂,用直接造孔成膜的方法制备微孔型聚合物电解质膜,当分子筛的含量为 10% 时,微孔型聚合物电解质室温下导电率达到 $1.05 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ^[70]。由于 MCM241 分子筛具有六方有序排列的单一柱状孔道结构和纳米级的粒子尺度,其骨架结构单元具有与纳米 SiO₂ 填料相同的化学成分,堆积时形成的表面空隙及其独有的一维介孔孔道有利于聚合物电解质微孔的形成与连通,从而提高离子导电率。在 PEO/P(VDF-HFP)共混聚合物膜中加入分子筛 ZSM-5,既可以提高微孔-凝胶聚合物电解质的机械性能,同时又能保持较高的室温导电率。当其填充量为 15%(wt)时,聚合物膜的拉伸模量达到 52.3 MPa,导电率为 $1.72 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ^[71]。

也可以在共混的基础上加入纳米填料。将聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)和锂化的 Nafion[®] 膜(Nafion[®] 117)共溶,成为单离子导体。加入气相二氧化硅,所得复合聚合物具有良好的成膜性、吸液性和离子导电率。凝胶后,离子导电率可达 $3.18 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ^[72]。以丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和丙烯醛(acrolein, A)为单体乳液聚合得到共聚物[poly(acrylonitrile-methyl methacrylate-acrolein, PAMA)],再与 P(VDF-HFP)共混,添加 SiO₂ 纳米粉末,得到的聚合物膜具有 $2.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 的离子导电率^[62]。其中,PAMA 共聚物改善了聚合物膜的吸液能力,纳米填料能增大聚合物膜基体的微孔体积,改善微孔分布。而将甲基丙烯酸甲酯单体(MMA)与醋酸乙烯酯(VAc)单体共聚,所得的共聚物(PMMAVAc)与 P(VDF-HFP)共混,再在共混物中加入二氧化硅制备微孔-凝胶聚合物电解质。当微孔-凝胶聚合物电解质中各物质的质量分别为 PMMA(0.35g)、PMMAVAc(0.15g)、SiO₂(0.20g)、1M LiClO₄/EC-PC(1:1 v/v)(1.64g)时,离子导电率为 $2.728 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ^[73]。

2.4 将聚合物的微孔结构进行改善

由于微孔-凝胶聚合物电解质中存在三种相,而 Li^+ 离子在液相中迁移最快,因此聚合物膜的微孔结构对离子导电率的影响最大,形成相互连通的微孔和合适尺寸的微孔孔径是获得具有较高导电率的微孔-凝胶聚合物电解质的两个重要因素。

对于溶液浇铸法制备的微孔聚合物膜,造孔增塑剂的种类直接影响聚合物膜中微孔的结构。分别采用邻苯二甲酸二丁酯(BDP)和丙烯碳酸酯(PC)增塑 P(VDF-HFP)膜,被萃取后在聚合物膜中留下微孔。当两者的含量均为 40%(wt)时,BDP 增塑的聚合物膜的孔隙率为 50%,微孔分布均匀;而 PC 增塑的聚合物膜仅有 27%的孔隙率,微孔分散性差,呈现团状堆积^[74]。DBP、PC、TCP (tri-*o*-cresyl phosphate)和 TEP (triethyl phosphate)四种增塑剂对聚合物膜微孔结构的影响结果表明^[75],TCP 具有更好的效果。溶剂种类对聚合物膜结构也会产生影响,由于 NMP 是 P(VDF-HFP)聚合物非常好的溶剂,溶剂蒸发过程中相转变较慢发生,形成的聚合物结构紧密。而 P(VDF-HFP)在丙酮、四氢呋喃(THF)和甲乙酮(MEK)中溶解能力低,溶剂蒸发过程中较易发生相转变而形成微孔结构^[76]。

在相反转法制备微孔聚合物膜的过程中,聚合物随着溶剂的挥发而在非溶剂中沉淀析出为固相,最终相互联结成为聚合物膜。其中,溶剂的挥发速度、环境的湿度和温度以及溶剂/非溶剂组合的种类都将影响聚合物膜的微孔结构。在以丙酮为溶剂的体系中,丁醇和戊烷分别为非溶剂时,所得的聚合物膜的微孔孔径分别为 40nm 和 12 nm,比表面积分别为 $48\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $120\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ^[77]。采用丙酮溶解 P(VDF-HFP)聚合物,将甲醇、丁醇、环戊烷、己烷、环己烷和甲苯做非溶剂^[78],结果表明,以环己烷或甲苯为非溶剂时,能形成约 1 μm 左右孔径的微孔结构,所得的聚合物电解质具有较高的导电率。而采用甘油做非溶剂时(混合溶液质量组成,P(VDF-HFP):丙酮:甘油=10:80:10),分别置于水浴中或直接干燥除去丙酮和甘油,得到的聚合物膜分别具有 75%和 45%的孔隙率,微孔孔径分别为 2.2 μm 和 4.6 μm ^[7]。分别在正丁醇/丙酮、己烷/丙酮组合体系中,采用相反转法制备的 P(VDF-HFP)膜均有介孔结构,微孔孔径分别为 10nm 和 4nm,比表面积分别为 $40.76\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $218\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ^[16]。P(VDF-HFP)在碳酸二甲酯(DMC)、甲基乙基碳酸酯(EMC)和碳酸乙烯酯(EC)的混合溶剂体系中,由于 EC 挥发性低,随 DMC、或 EMC 的挥发,溶液里形成 EC 富相区。当 EC 含量达到 60%(wt)时,所形成的新相导致聚合物基体的孔隙率由 32%突然增加到 62%,导电率也因此提高一个数量级^[18]。

P(VDF-HFP)的 DMF/ H_2O 混合溶液真空干燥所得到的“干态膜”具有海绵结构,而在 22℃、79%湿度的环境中静置 4.5min 所得的“湿态膜”则具有较均匀的微孔(孔径 0.4 μm),而且相互贯通,孔隙率达到 70.8%^[30]。

随溶剂种类的不同,所制备的聚合物膜具有不同微孔结构,孔隙率在 7%~85%的范围内,微孔-凝胶聚合物电解质的导电率与微孔曲折度、吸附电解质溶液的量以及聚合物无定形相的溶胀性能有关。在磷酸三丁酯(TEP)中形成均匀的海绵状(sponge-like)结构,而在 NMP 中则形成不均匀的指状(finger-like)结构^[79]。

最近,采用高压静电纺丝法(electro-spinning)可以制作 P(VDF-HFP)纤维膜(electro-spun fibrous membranes, ES-FMs),完全由聚合物纤维织成,就象纤维纺织物一样,形成多孔的网络结构,电解质溶液的渗透能力强。纺丝形成的微孔形状不规则,但是孔隙率很高,达到 80%以上,聚合物膜能吸附相当于自身质量 3.5 倍以上的电解质溶液,室温离子导电率超过 $10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ ^[80,81]。

3 展望

综上所述,改善 P(VDF-HFP)基微孔-凝胶聚合物电解质的方法中,将 P(VDF-HFP)共聚物与其它聚合物共混的方法,虽然可以提高微孔-凝胶聚合物电解质的离子导电率,但是,在 Li^+ 离子的反复迁移过程中(即电池的充放电过程中),难以保证共混聚合物不发生相分离,从而影响聚合物电解质的导电性;通过交联,可以有效改善凝胶聚合物电解质的稳定性,但是,加工性能受到了明显的限制。而在微孔-凝胶聚合物电解质的聚合物基体中填充无机填料尤其是纳米粒子,一方面可以改善微孔-凝胶聚合物电解质的机

械性能;另一方面,无机纳米粒子与聚合物分子链的相互作用,有利于 Li^+ 离子的迁移。因此,纳米粒子填充聚合物基体得到纳米复合聚合物电解质的研究越来越广泛,如何更好地使纳米粒子均匀分散在聚合物基体中,充分利用纳米粒子的特殊性能是这类聚合物电解质的一个发展趋势。当然在 PVDF 基聚合物膜表面接枝聚苯乙烯磺酸(PSSA)可以提高质子导电率一个数量级^[82~84],但是如何在 P(VDF-HFP)聚合物微孔膜基体表面接枝吸附电解质溶液能力强的聚合物,改善聚合物电解质在聚合物锂离子电池循环使用过程中的稳定性是研究的方向之一;另外,如何尽可能方便地制备具有合适孔径和微孔结构的聚合物膜也是这类聚合物电解质的一个发展趋势。随着技术的不断发展,P(VDF-HFP)聚合物电解质将在聚合物锂离子电池中得到更加广泛的应用^[85]。

参考文献:

- [1] Fenton D E, Parker J M, Wright P V. *Polymer*, 1973, 14(11): 589.
- [2] Wright P V. *British Polymer J*, 1975, 7(5): 319.
- [3] Eishun T, Ohno H, Koichi T. *Electrochim Acta*, 1983, 28(5): 591.
- [4] Feuillade G, Perche P. *J Appl Electrochem*, 1975, 5(1): 63.
- [5] 吴宇平,戴晓兵,马军旗,等. 锂离子电池-应用与实践,北京:化学工业出版社,2004.
- [6] Gozdz A C, Schmutz C N, Tarascon J M, et al. *USP* 5,540,741, 1996-7-30.
- [7] 任旭梅,顾辉,黄学杰,等. 高等学校化学学报,2002, 23(7): 1383.
- [8] Jiang Z, Carroll B, Abraham K M. *Electrochim Acta*, 1997, 42(17): 2667.
- [9] Boudin F, Andrieu X, Jehoulet C, et al. *J Power Sources*, 1999, 81-82: 804.
- [10] Muniyandi N, Kalaiselvi N, Periyasamy P, et al. *J Power Sources*, 2001, 96(1): 14.
- [11] Huang H T, Stephanie L W. *J Power Sources*, 2001, 97-98: 649.
- [12] Magistris A, Quartarone E, Mustarelli P, et al. *Solid State Ionics*, 2002, 152-153: 347.
- [13] 李德湛,盘毅,刘玲,等. 电源技术, 2004, 28(3): 160.
- [14] 唐致远,王占良,薛建军,等. 应用化学, 2002, 19(6): 560.
- [15] Stephan A M, Yuria S. *Solid State Ionics*, 2002, 148(3-4): 475.
- [16] Stephan A, Teeters D. *J Power Sources*, 2003, 119-121: 460.
- [17] Yuria S, Stephan A M, Kataoka H. *Solid State Ionics*, 2003, 160(1-2): 149.
- [18] Song J M, Kang H R, Kim S W, et al. *Electrochim Acta*, 2003, 48(10): 1339.
- [19] Mustarelli P, Quartarone E, Capiglia C, et al. *Solid State Ionics*, 1999, 122(1-4): 285.
- [20] Shi Q, Yu M X, Zhou X, et al. *J Power Sources*, 2002, 103(2): 286.
- [21] Magistris A, Mustarelli P, Quartarone E, et al. *Electrochim Acta*, 2001, 46(10-11): 1635.
- [22] Pasquier A D, Warren P C, Culver D, et al. *Solid State Ionics*, 2000, 135(1-4): 249.
- [23] Stephan A M, Renganathan N G, Gopukumar S, et al. *Mater Chem Phys*, 2004, 85(1): 6.
- [24] Cheng C L, Wan C C, Wang Y Y. *J Power Sources*, 2004, 134(2): 202.
- [25] Yang M C, Liu T Y. *J Memb Sci*, 2003, 226(1-2): 119.
- [26] Zhang S S, Ervin M H, Foster D L, et al. *J Solid State Elecrtrochem*, 2005, 9: 77.
- [27] 赵毅,王涛,徐帆,等. 高等学校化学学报,2004, 25(5): 922.
- [28] 张宝文,其鲁,晨辉,等. 电化学, 2003, 9(4): 428.
- [29] 孙岳明,李芳,林保平. 功能材料, 2005, 36(2): 224.
- [30] 汪国杰,潘慧铭. 膜科学与技术, 2001, 21(6): 5.
- [31] 石桥,黄薇,周啸,等. 高分子学报, 2004, 3: 350.
- [32] Tang D G, Liu J H, Qi L, et al. *Chinese Sci Bull*, 2005, 50(6): 501.
- [33] Pu W H, He X M, Wang L, et al. *J Memb Sci*, 2006, 272 (1-2): 11.
- [34] Muniyandi N, Kalaiselvi N, Periyasamy P, et al. *J Power Sources*, 2001, 96(1): 14.
- [35] Kim D W, Sun Y K. *J Power Sources*, 2001, 102(1-2): 41.
- [36] Subramania A, Sundaram N T K, Kumar G V. *J Power Sources*, 2006, 153 (1): 177.
- [37] Huang H T, Stephanie L W. *J. Electrochem Soc*, 2001, 148(3): A279.
- [38] Michael M S, Prabakaran S R S. *J Power Sources*, 2004, 136 (2): 408.
- [39] Fan L Z, Dang Z M, Nan C W, et al. *Electrochim Acta*, 2002, 48(2): 205.
- [40] Sannier L, Bouchet R, Santinacci L, et al. *J Electrochem Soc*, 2004, 151(6): A873.

- [41] Wu C G, Lu M, Chuang H J. *Polymer*, 2005, 46 (16): 5929.
- [42] 李剑,席靖宇,宋青,等. *科学通报*, 2005, 50(7): 305.
- [43] Wang Z L, Tang Z Y. *Mater Chem Phy*, 2003, 82(1): 16.
- [44] Wang Z L, Tang Z Y. *Electrochim Acta*, 2004, 49(7): 1063.
- [45] Choi N S, Lee Y G, Park J K, et al. *Electrochim Acta*, 2001, 46(10-11): 1581.
- [46] Chung N K, Kwon Y D, Kim D. *J Power Sources*, 2003, 124 (1): 148.
- [47] Rajendran S, Mahendran O, Kannan R. *Mater Chem Phy*, 2002, 74(1): 52.
- [48] 刘玉文,张勇,李小龙,等. *电化学*, 2005, 11(1): 96.
- [49] Cheng C L, Wan C C, Wang Y Y. *Electrochem Comm*, 2004, 6(6): 531.
- [50] Song M K, Kim Y T, Kim Y T, et al. *J Electrochem Soc*, 2004, 151(4): A439.
- [51] Cheng C L, Wan C C, Wang Y Y, et al. *J Power Sources*, 2005, 144 (1): 238.
- [52] Yang C M, Ju J B, Lee J K. *Electrochim Acta*, 2005, 50 (9): 1813.
- [53] Song M K, Cho J Y, Cho B W, et al. *J Power Sources*, 2002, 110 (1): 209.
- [54] Abraham K M, Jiang Z, Carroll B. *Chem Mater*, 1997, 9(9): 1978.
- [55] 唐定国,刘建红,慈云祥,等. *物理化学学报*, 2005, 21(11): 1263.
- [56] Prosin P P, Villano P, Carewska M. *Electrochim Acta*, 2002, 48 (3): 227.
- [57] Li Z H, Su G Y, Gao D S, et al. *Electrochim Acta*, 2004, 49(26): 4633.
- [58] 李朝晖,苏光耀,王霞瑜,等. *高等学校化学学报*, 2003, 24(11): 2065.
- [59] Li Z H, Su G Y, Wang X Y. *Solid state ionics*, 2005, 176: 1903.
- [60] Stephan A M, Nahm K S, Kumar T P, et al. *J Power Sources*, 2006, 159(2): 1316.
- [61] Caravanier M C, Montigny B C, Lemordant D, et al. *J Power Sources*, 2002, 107(1): 125.
- [62] 庞明娟,唐定国,其鲁,等. *高分子学报*, 2005, 3: 448.
- [63] He X M, Shi Q, Zhou X, et al. *Electrochim Acta*, 2006, 51 (6): 1069.
- [64] Walkowiak M, Zalewska A, Jesionowski T, et al. *J Power Sources*, 2006, 159(1): 449.
- [65] Kim K M, Ko J M, Park N G, et al. *Solid State Ionics*, 2003, 161(1-2): 121.
- [66] Kim K M, Park N G, Ryu K S, et al. *Polymer*, 2002, 43(14): 3951.
- [67] Wang B B, Gu L X. *Mater Lett*, 2002, 57(2): 361.
- [68] Wang M K, Zhao F, Guo Z H, et al. *Electrochim Acta*, 2004, 49(21): 3595.
- [69] 陈作锋,姜艳霞,庄全超,等. *科学通报*, 2005, 50(7): 638.
- [70] 陈作锋,姜艳霞,庄全超,等. *电化学*, 2005, 11(2): 162.
- [71] Xi J Y, Qiu X P, Chen L Q. *Solid State Ionics*, 2006, 177(7-8): 709.
- [72] Wang M K, Zhao F, Dong S J. *J Phys Chem B*, 2004, 108(4): 1365.
- [73] Oh B, Kim Y R. *Solid State Ionics*, 1999, 124(1-2): 83.
- [74] 艾新平,洪昕林,董全峰,等. *电化学*, 2000, 6(2): 193.
- [75] Song J Y, Cheng C L, Wang Y Y, et al. *J Electrochem Soc*, 2002, 149(9): A1230.
- [76] Thierry M, Atsushi N, Masayoshi W. *Electrochim Acta*, 2000, 45 (8-9): 1347.
- [77] Stephan A M, Teeters D. *Electrochim Acta*, 2003, 48(14-16): 2143.
- [78] Saito Y, Kataoka H, Stephan A M. *Macromol*, 2001, 34(20): 6955.
- [79] Quartarone E, Mustarelli P, Magistris A. *J Phys Chem B*, 2002, 106(42): 10828.
- [80] Kim J R, Choi S W, Jo S M, et al. *J Electrochem Soc*, 2005, 152(2): A295.
- [81] 王磊,郑岩,徐军,等. *哈尔滨理工大学学报*, 2005, 10(3): 11.
- [82] 沈娟,邱新平,李勇,等. *化学学报*, 2005, 63(13): 1187.
- [83] Luo X L, Lu Z Z, Xi J Y, et al. *J Phys Chem B*, 2005, 109(43): 20310.
- [84] Shi Z Q, Holdcroft S. *Macromolecules*, 2005, 38(10): 4193.
- [85] 吴宇平,张汉平,吴锋,等. *聚合物锂离子电池*, 北京:化学工业出版社, 2006.

Research Progress on P(VDF-HFP)-Based Porous-Gel Polymer Electrolytes

LI Zhao-hui^{1,2} ZHANG Han-ping¹ ZHANG Peng¹ WU Yu-ping¹

(¹ Department of Chemistry & Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis
and Innovative Materials, Fudan University, Shanghai 200433, China

² College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: The recent progress on P(VDF-HFP)-based microporous-gel polymer electrolytes (MGPEs) as polymer electrolytes for lithium ion battery was reviewed in this paper. It mainly includes their preparation methods, modifications, and their developing tendency. With progress on technologies, polymer lithium ion batteries with excellent performance can be prepared.

Key words: Polymer electrolytes; Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene); Ionic conductivity; Polymer lithium ion battery