

## 聚偏氟乙烯凝胶电解质组成间相互作用及其凝胶化研究<sup>\*</sup>

汪国杰 潘慧铭

(华南理工大学材料科学研究所 广州 510641)

**摘 要** 通过冷却聚偏氟乙烯(PVDF)/丙烯碳酸酯(PC)或 PVDF/PC/LiClO<sub>4</sub> 的溶液,制备了数个聚合物凝胶.实验表明,聚合物凝胶的凝胶化时间( $t_{gel}$ )与凝胶温度、聚合物浓度有关,且强烈地依赖于体系中盐的浓度,因为盐会缩短体系的  $t_{gel}$ .凝胶体系中 LiClO<sub>4</sub> 的存在提高了其凝胶熔融温度( $T_m^*$ ),LiClO<sub>4</sub> 的含量越大,相应凝胶的  $T_m^*$  越高.用 DSC 和落球法所测凝胶的  $T_m^*$  有较大的差别.这说明凝胶中可能存在热稳定性好和热稳定性相对较差的两种不同结构部分. FT-IR 的研究结果表明,凝胶电解质的各组成(LiClO<sub>4</sub>, PC 和 PVDF)间存在较强的相互作用.对含盐和不含盐的两类凝胶体系的对比研究表明,两者不同的凝胶化现象和  $T_m^*$  归因于盐与聚合物或溶剂间的络合作用.

**关键词** 聚偏氟乙烯, 凝胶聚合物电解质, 热可逆凝胶化

聚偏氟乙烯是一种半结晶性聚合物,可与一些极性溶剂形成热可逆凝胶<sup>[1,2]</sup>.近年来,由于在全固态锂离子电池等领域存在良好的应用前景,对凝胶性聚合物电解质的研究得到了足够的重视<sup>[3-5]</sup>.其中,以聚偏氟乙烯均聚物(PVDF)和共聚物为基材的凝胶电解质,由于具有良好的综合性能,得到了众多研究者的关注<sup>[3,4]</sup>.但迄今对加有锂盐的 PVDF 凝胶电解质的形成(凝胶化过程)和组成间相互作用的研究很少见报道.而对 PVDF 为基材的凝胶电解质的改性和进一步提高其性能都需要在这些方面做进一步的研究.为此,本研究着重考察锂盐加入后对新凝胶的形成和其组成间的相互作用的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品

PVDF,商品牌号 SOLEF1015( $M_n$  约  $1 \times 10^5$ ); 丙烯碳酸酯(PC),化学纯,添加 CaH<sub>2</sub> 减压蒸馏两次;LiClO<sub>4</sub>,分析纯,用前经 24 h 120℃ 真空干燥处理.

### 1.2 PVDF 凝胶电解质的制备

将一定配比的 PVDF 和已知浓度的 LiClO<sub>4</sub>-PC 电解液或纯 PC,在 165℃ 下熔融混匀,然后常温下放置 24 h,使其凝胶化.所得凝胶电解质用于凝胶熔融温度、红外光谱和差热分析的测试.制样操作

在手套干燥箱中进行.

### 1.3 测试方法

凝胶化时间( $t_{gel}$ )的测定采用试管倾斜法(Test-tube tilting method)测定,将试管中 175℃ 下已熔融混匀的 PVDF 电解液,立即置于恒定温度的水浴中,计下放入水浴到样品凝胶的时间,即为凝胶化时间.凝胶熔融温度( $T_m^*$ )的测定,采用落球法(Ball-drop method)测定<sup>[6]</sup>.将一球径为 2.0 mm 的钢珠放在玻璃试管中的凝胶上,再将试管置于带有控温加热装置的油浴中,以约 0.5 K/min 的速率从室温升温,计下钢珠开始下落的温度. DSC, Dupont1090 测试仪,升温速率为 20 K/min,采用全密封样品池.红外光谱测试, Nicolet 公司 Magna-IR 760 红外谱仪,用 KBr 涂片法制样.

## 2 结果与讨论

### 2.1 电解质对 PC/PVDF 凝胶化过程和凝胶性质的影响

图 1 为含盐与不含盐的凝胶体系的凝胶化时间随温度变化的对比图.结果显示,凝胶化时间依赖于凝胶温度,随凝胶温度升高,凝胶化时间延长.在较高温度区,凝胶化时间对凝胶温度更敏感.凝胶化时间还强烈依赖于凝胶体系的聚合物含量.在相同的凝胶温度下,随聚合物含量增加,凝胶化时间下降.同时比较含盐与不含盐的两组

<sup>\*</sup> 2000-12-03 收稿,2001-07-09 修稿;广东省自然科学基金重点资助项目(基金号 963038)

凝胶体系,在相同的聚合物含量和凝胶温度下,含盐凝胶体系的凝胶化时间总是更短一些.这说明电解质有助于提高凝胶化速度.

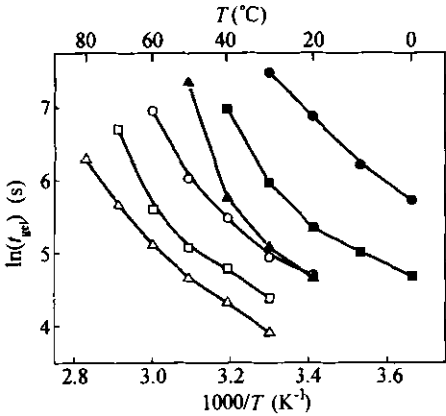


Fig. 1 Temperature dependence of gelation time for various gels

○ 4 wt% PVDF + 1 mol/L LiClO<sub>4</sub>-PC; □ 12 wt% PVDF + 1 mol/L LiClO<sub>4</sub>-PC; △ 16 wt% PVDF + 1 mol/L LiClO<sub>4</sub>-PC; ● 4 wt% PVDF + PC; ■ 12 wt% PVDF + PC; ▲ 16 wt% PVDF + PC

凝胶化速度与凝胶温度的关系可由 Arrhenius 方程来描述:

$$1/t_{gel} = A \exp(-\Delta E/RT) \tag{1}$$

其中,  $\Delta E$  和  $T$  分别为活化能和凝胶温度;  $A$  是常数.

图 1 的实验数据并不呈直线,说明(1)式中  $\Delta E$  不是常数,因为凝胶温度增加,凝胶化时间增大更快.  $\Delta E$  应是温度的函数,与体系的超冷度  $\Delta T$ ,即  $(T_m^s - T)$  相关:

$$\Delta E = B(T_m^s - T)^{-n} \tag{2}$$

其中,  $B$  常数;  $n$  凝胶生长指数.

图 2 为活化能  $\Delta E$  与超冷度  $\Delta T$  的关系图,通过数学处理可以得出两曲线的  $n = 1.8$ . 凝胶生长指数  $n$  接近于 2,表明在含盐与不含盐的两体系中,凝胶形成均接近三维生长过程<sup>[7]</sup>. 此结果与 Cho 等研究的类似体系, PVDF/ $\gamma$ -丁内酯的结果 ( $n = 1.6$ ) 相似<sup>[8]</sup>.

图 3 是含盐和不含盐的凝胶熔融温度  $T_m^s$ -聚合物浓度对比图. 两种凝胶的  $T_m^s$  都随聚合物含量的增大而升高,但在相同的聚合物浓度下,含盐凝胶的  $T_m^s$  比不含盐的要高得多,这可能是由于两种作用所致,其一是电解质 LiClO<sub>4</sub> 的加入改变了聚合物结晶的形态. 这与 Voice 等对类似体系

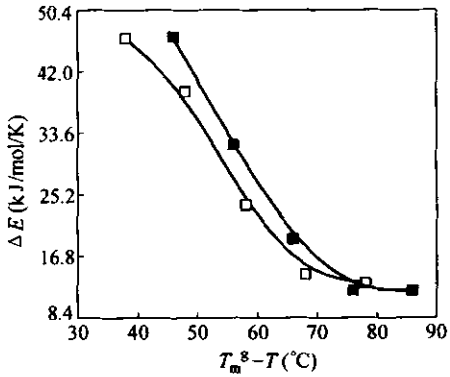


Fig. 2 Dependence of activation energy of gelation on supercooling temperature

■ 12 wt% PVDF + PC; □ 12 wt% PVDF + 1 mol/L LiClO<sub>4</sub>-PC

的研究结果相似<sup>[9]</sup>. Grubb 等的工作也证实, PVDF 中含有的离子型杂质易被吸引到  $\gamma$  单元的极性面而减少体系的静电能,从而形成极性的  $\gamma$  晶型<sup>[10]</sup>. 其二是 LiClO<sub>4</sub> 的加入,改变了原有的 PVDF-PC 间相互作用,形成了离子与聚合物、离子与溶剂间的离子-偶极络合作用,后面将详述. 图 4 为凝胶电解质的  $T_m^s$  随盐浓度的变化曲线. 从图可见,在实验范围内,  $T_m^s$  随盐浓度增加而几乎成线性地增大. 此结果进一步体现了电解质在凝胶体系中的上述两种作用.

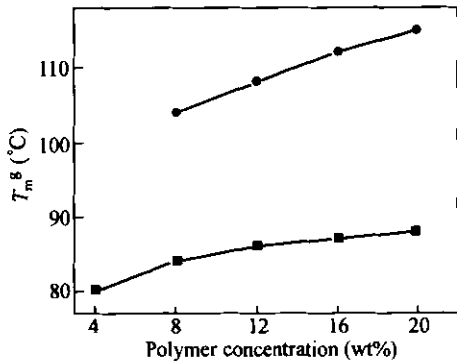


Fig. 3 Gel melting temperature as a function of polymer concentration for two kinds of gels

● PVDF/1 mol/L LiClO<sub>4</sub>-PC; ■ PVDF/PC

图 5 为含盐与不含盐的凝胶的 DSC. 对比图 3、图 4 和图 5,可见用 DSC 所测  $T_m^s$  与落球法所测  $T_m^s$  差别较大(用 DSC 所测含盐凝胶的  $T_m^s$  为 135.0℃,落球法的结果为 117.6℃; DSC 所测不含盐凝胶的  $T_m^s$  为 100.9℃,落球法的结果为

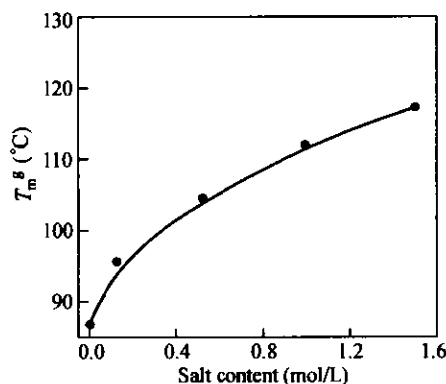


Fig. 4 Gel melting temperature ( $T_m$ ) as a function of salt content with PVDF content of 15 wt%

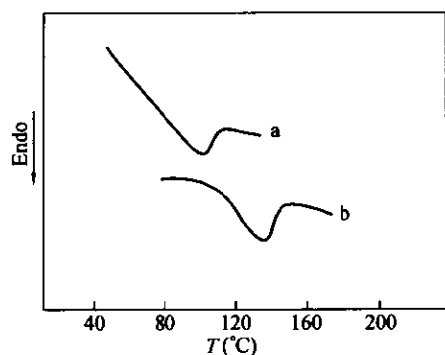


Fig. 5 DSC thermograms of gels  
a) Made from PC and 15 wt% PVDF  
b) From 1.5 mol/L  $\text{LiClO}_4$ -PC and 15 wt% PVDF

86.9℃).产生差别的原因可能是由于两种测试手段表达的涵义不同以及两种测试方法的升温速度不同所致.落球法所测  $T_m$  主要是构成凝胶网络的结合点(这里包含聚合物结晶和聚合物的缠结或络合)解体时的温度,此温度较低;而 DSC 所测  $T_m$  主要是凝胶体系中聚合物结晶体的熔融峰温,此温度较高.用 DSC 应可以测得这两个涵义不同的峰,但由于 DSC 测  $T_m$  时升温较快,难以观察到两个分开的涵义不同的峰,而升温慢则易造成熔融后重结晶<sup>[2]</sup>.由此可推测凝胶体系中;构成凝胶网络结合点的结构与其中非网络结合点的聚合物结晶的结构和稳定性是不同的,前者的热稳定性比后者差.

## 2.2 凝胶体系组成间的相互作用

为弄清凝胶各组成间的相互作用,对纯 PC、PVDF/PC 凝胶以及 PVDF/PC/ $\text{LiClO}_4$  凝胶进行了红外光谱分析,分别见图 6(c)、6(b)和 6(a).对比图 6(b)、6(c)发现,PC 中加入 PVDF 后,其羰基伸缩振动峰从  $1793\text{ cm}^{-1}$  降为  $1779\text{ cm}^{-1}$ ,说明 PVDF 与 PC 有较强的相互作用.这种相互作用应是 PVDF 结构中  $-\text{CH}_2-$  的 H 原子与 PC 羰基中的 O 存在的氢键作用<sup>[11]</sup>.对比图 6 的(a)、(b)两曲线,(a)中 PC 的羰基伸缩振动峰加宽,且频率进一步下降至  $1763\text{ cm}^{-1}$ ,这些都是锂盐的加入所致,可能是  $\text{Li}^+$  与 PC 中羰基 O 原子的络合作用.对比  $710\text{ cm}^{-1}$  的 PC 对称环变形区,可见仅加有 PVDF 的体系(b),该谱带的位置没有变化,而含有锂盐的凝胶电解质体系(a),该谱带移至  $714\text{ cm}^{-1}$ ,且谱带变宽.这与 Battisti 等人研究 PC/锂盐体系的红外结果一致,即纯 PC 的  $710\text{ cm}^{-1}$  谱带随锂盐加入向高波数位移<sup>[12]</sup>.Starkey 也在研究聚丙烯腈/PC/ $\text{LiClO}_4$  体系的红外光谱时得到了同样的结果<sup>[13]</sup>.此外,PC 在  $776\text{ cm}^{-1}$  的另一环变形谱带和  $945 \sim 955\text{ cm}^{-1}$  左右出现的 PC 中 C—O 伸缩和  $\text{CH}_2$  摇摆振动的合并谱带,随锂盐和 PVDF 的加入而发生了相似的变化.这些变化表明 PVDF/PC/ $\text{LiClO}_4$  体系中 PC 与  $\text{Li}^+$  和 PVDF 同时存在较强的相互作用.

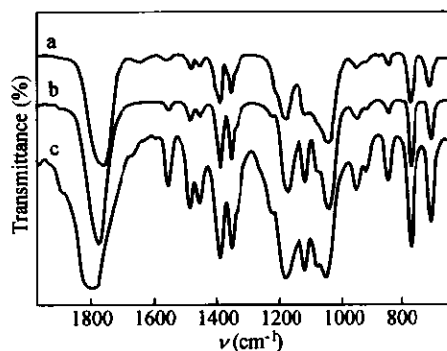


Fig. 6 Some region of Infrared spectra of samples.  
a) 15 wt% PVDF gel made from 1.5 mol/L  $\text{LiClO}_4$ -PC;  
b) 15 wt% PVDF gel made from PC; c) Pure PC

上述研究表明,对于 PVDF/ $\text{LiClO}_4$ /丙烯酸酯的凝胶体系,锂盐影响并参与了体系的凝胶化过程,且体系中各组成间存在较强的相互作用.

## REFERENCES

- 1 Tazaki M, Wada R, Okabe M, Homma T. *J Appl Polym Sci*, 1997, 65: 1517 ~ 1524
- 2 Mal S, Nandi A K. *Langmuir*, 1998, 14: 2238 ~ 2244
- 3 Saito Y, Capiglia C, Yamamoto H, Mustarelli P. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147: 1645 ~ 1650
- 4 Jiang Z, Carroll B, Abraham D M. *Electrochimica Acta*, 1997, 42: 2667 ~ 2677
- 5 Yang Xinhe(杨新河), Li Changjiang(李长江), Wang Wencai(王文才). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (2): 139 ~ 143
- 6 Tan H, Moet A, Hiltner A, Baer E. *Macromolecules*, 1983, 16: 28 ~ 34
- 7 Cho J W, Lee G W. *J Polym Sci: Polym Phys Ed*, 1996, 34: 1605 ~ 1611
- 8 Cho J W, Song H Y, Kim S Y. *Polymer*, 1993, 34: 1024 ~ 1027
- 9 Voice A M, Davies G R, Ward I M. *Polymer Gels and Networks*, 1997, (5): 123 ~ 144
- 10 Grubb D T, Cebe P, Choi K W. *Ferroelectrics*, 1984, 57: 121 ~ 138
- 11 Leonard C, Halary I L, Monnerie L. *Polymer*, 1985, 26: 1507 ~ 1513
- 12 Battisti D, Nazzi G A, Klassen B, Acroca R. *J Phys Chem*, 1993, 97: 5826 ~ 5830
- 13 Starkey S R, Frech R. *Electrochimica Acta*, 1997, 42: 471 ~ 474

## INTERACTIONS AMONG COMPONENTS AND GELATION OF PVDF-BASED GEL ELECTROLYTES

WANG Guojie, PAN Huiming

(Institute of Material Science, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

**Abstract** Various poly(vinylidene fluoride) (PVDF)-based gels have been prepared by cooling solutions of PVDF in propylene carbonate (PC) or  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$  liquid electrolyte. The gelation time ( $t_{\text{gel}}$ ) is dependent on the temperature of gelation and polymer concentration, and strongly on salt concentration——salt helps to reduce the  $t_{\text{gel}}$ .  $\text{LiClO}_4$  in gels increases the gel melting temperature ( $T_m^*$ ). The higher the  $\text{LiClO}_4$  concentration in the gels, the higher the  $T_m^*$ . But there is considerable disparity between the results of  $T_m^*$  of gels measured by DSA and by ball-drop method, which suggests that there could be two parts with different structures: junction loci of polymer chain networks with weak thermal stability and other polymer crystals with rather good stability. The results of FT-IR indicate that there is strong interaction among  $\text{LiClO}_4$ , PC and PVDF in gel electrolytes. The different gelation behavior and  $T_m^*$  between the gels with and without salt can be attributed to the interactions between salt and polymer/solvent which change the structure and associations among the compositions in gels.

**Key words** Poly(vinylidene fluoride), Polymer gel electrolyte, Thermoreversible gelation