

离子液体/聚偏氟乙烯电解质膜的辐射改性研究

董珍^{1,2,3} 彭静² 张星² 李久强² 居学成¹ 翟茂林^{1,2} 赵龙³

¹ (北京大学深圳研究院 深圳 518057)

² (北京大学化学与分子工程学院放射化学与辐射化学重点学科实验室/
教育部高分子化学与物理重点实验室/北京分子科学国家实验室 北京 100871)

³ (湖北科技学院湖北省非动力核技术协同创新中心 咸宁 437100)

摘要 采用溶液浇铸法将含有不饱和双键的 1-烯丙基-3-乙烯基咪唑氯盐(AVImCl)离子液体与聚偏氟乙烯(PVDF)共混成膜,采用 γ -射线辐照法对制备的 AVImCl/PVDF 电解质膜进行改性研究。采用 SEM、TG、DSC 以及电导率和拉伸测试,对 AVImCl/PVDF 电解质膜的性能进行了表征。结果表明,离子液体 AVImCl 经辐照后发生聚合或在 PVDF 链上发生接枝反应,从而使得辐照后的 AVImCl/PVDF 电解质膜的热稳定性得到提高,当吸收剂量达 60 kGy 时,制备的电解质膜具有适宜的电导率和优异的力学性能,拉伸强度和断裂伸长率分别高达 23.9 MPa 和 622%。

关键词 离子液体, 聚偏氟乙烯, 辐射改性, 电解质膜

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2014.rj.32.050303

离子液体/聚合物电解质兼具离子液体和聚合物双重优势,具有稳定的尺寸结构、机械强度高、耐热性好、无挥发和不易燃等优点,克服了传统有机液态电解质存在的溶剂挥发和漏液等缺点,能显著提高电池的安全性^[1-3]。离子液体/聚合物电解质可作为一种新型安全的电解质,替代传统液态电解质,在锂离子电池和电容器等化学器件中展现出良好的应用前景^[3-4]。

目前,大多数离子液体/聚合物电解质都是聚合物含浸离子液体,又称“离子胶”,是将离子液体掺杂到聚合物基材中获得^[5]。虽然离子胶具有较好的综合性能,但由于聚合物和离子液体二者之间没有化学键,过多的加入离子液体,在提高电导率的同时,也伴随着电解质膜力学性能的破坏^[5]。而且,在高温或长时间放置下,离子液体和聚合物之间的作用力减弱,离子液体会从离子胶中溢出。

如何将离子液体以化学键的形式与聚合物结合以克服上述缺点成为研究的热点。Ohno 等合成了一系列聚离子液体,如聚阳离子^[6]、聚阴离子^[7-8]和聚两性离子^[9]。聚离子液体中离子液体单元与聚合物之间形成化学键,结构性质更稳定。而且,它呈现

出了许多新的性质和功能,如增强的机械稳定性、可设计性、易加工性、耐久性和空间可控性等^[10]。目前,聚离子液体主要是通过可聚合型离子液体单体直接自由基聚合(均聚^[6,11]、共聚^[12]、可控原位聚合等)形成。此外,也可通过在原有的高分子链上通过化学修饰引入离子基团,将离子液体结构引入到聚合物基体中。

辐射技术在高分子材料合成及改性方面具有独特的优势^[13-14],然而,采用辐射技术改性离子液体/聚合物电解质膜,将离子液体结构引入聚合物链的方法还未见报道。本研究采用溶液浇铸法制备了 1-烯丙基-3-乙烯基咪唑氯盐(AVImCl)离子液体与聚偏氟乙烯(PVDF)共混膜,然后采用 γ -射线对其进行辐照,期望将离子液体结构与聚合物链结合,从而获得一种性能优异的离子液体/聚合物电解质膜。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

聚偏氟乙烯(PVDF)树脂是 Solvay-1030 型($M=430,000$),N,N-二甲基甲酰胺(DMF)(AR)购买于国

基金资助: 国家自然科学基金项目(11375019)资助

第一作者: 董珍,女,1988年8月出生,2013年于北京大学获理学硕士学位,应用化学专业,现就读于上海交通大学

通讯作者: 翟茂林,博士,教授, E-mail: mlzhai@pku.edu.cn

收稿日期: 初稿 2014-05-06; 修回 2014-06-12

药集团化学试剂有限公司, 离子液体 1-烯丙基-3-乙基咪唑氯盐(AVImCl, 结构式见图 1)由兰州化学所提供, 所有试剂在使用前都未处理。

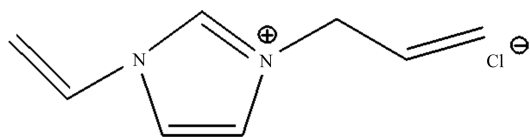


图1 离子液体 AVImCl 分子结构式
Fig.1 The molecular structure of ionic liquid AVImCl

1.2 AVImCl/PVDF 电解质膜的制备

将一定量离子液体 AVImCl 加入到重量比为 6% 的 PVDF/DMF 溶液中, 磁力搅拌至均一溶液。静置除泡后, 将溶液倒在洁净玻璃片上, 放入 60 °C 真空干燥箱中烘干至形成平整 AVImCl/PVDF 电解质膜, 然后转入鼓风干燥箱除去残余的 DMF 溶剂。

1.3 AVImCl/PVDF 电解质膜的辐照改性

将制备的 AVImCl/PVDF 电解质膜抽真空密封到真空袋中, 放入到钴源中以 100 Gy·min⁻¹ 的剂量率辐照不同的时间。

1.4 表征方法

1.4.1 形貌测试

AVImCl/PVDF 电解质膜的形貌通过高性能肖特基场发射扫描电子显微镜 (Nova Nano SEM 430 型) 观察得到。测试电压为 10.0 kV。

1.4.2 热性能测试

使用差示扫描量热仪 (DSC Q100 型) 对 AVImCl/PVDF 电解质膜进行热分析, 升降温速率为 10 °C·min⁻¹, 以铝坩埚为样品池, 氮气保护。

1.4.3 力学性能测试

将 AVImCl/PVDF 电解质膜裁剪成 1 cm 宽的长条, 样品条的有效长度 (夹具间的距离) 为 4 cm。在材料测试机 (Instrument 3365r7931) 上测定断裂伸长率和断裂强度。拉伸速率为 2 cm·min⁻¹。数据结果取自 5 个样品条的平均值。

1.4.4 电导率的测定

AVImCl/PVDF 膜的电导率在电化学工作站 (CHI 604) 上采用交流阻抗法测得。将电解质膜夹在两个不锈钢电极间, 测试条件为: 电压为 0 V, 微扰电压为 50 mV, 测试频率为 1~1×10⁵ Hz。电导率的计算公式为:

$$\sigma = \frac{L}{RS} \quad (1)$$

其中, σ 指离子电导率; L 和 S 分别为电解质膜的厚度和接触电极的面积; R 是交流阻抗谱图中实轴上的截距。

2 结果与讨论

2.1 AVImCl/PVDF 电解质膜的 SEM 分析

图 2 是 AVImCl/PVDF 电解质膜在不同吸收剂量下辐照后的微观形貌图。图 2a 中未辐照的 AVImCl/PVDF 电解质膜表现为均匀的多孔海绵状, 而辐照后, 电解质膜变得平整, 孔洞变大, 图 2b 中的插图是孔洞的 10 倍放大图, 可以看出, 电解质膜为层状, 且每层上均有孔洞。随着吸收剂量的增加, 电解质膜的孔隙率降低, 且孔的尺寸减小。这可能是可聚合型离子液体 AVImCl 在辐照作用下, 发生聚合或者与 PVDF 发生接枝反应导致的。

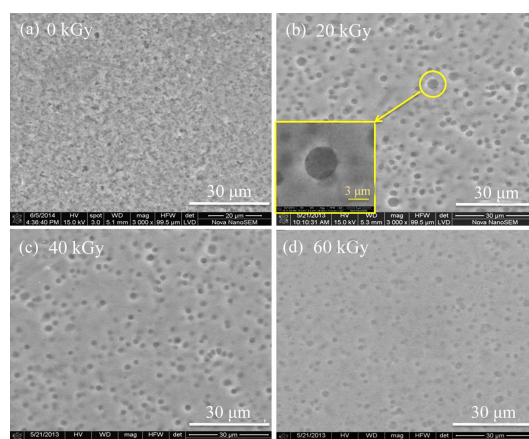


图2 AVImCl/PVDF 电解质膜在不同剂量下辐照后的微观形貌图

Fig.2 The micrographs of AVImCl/PVDF electrolyte films irradiated with different doses

2.2 AVImCl/PVDF 电解质膜的热性能

不同剂量辐照后 AVImCl/PVDF 电解质膜熔融及结晶曲线如图 3 所示。熔融曲线上只出现了一个熔融吸热峰, 说明电解质膜中 PVDF 和离子液体组分有很好的相容性。根据熔融峰的面积可以获得熔融焓 ΔH , 从而得到聚合物膜的结晶度 (d_c) (公式 2)。其中, ΔH 和 ΔH_m 分别代表电解质膜和 100% 结晶度的纯 PVDF 的熔融焓, ΔH_m 的值为 104.7 J·g⁻¹ [15]。

$$d_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_m} \times 100 \quad (2)$$

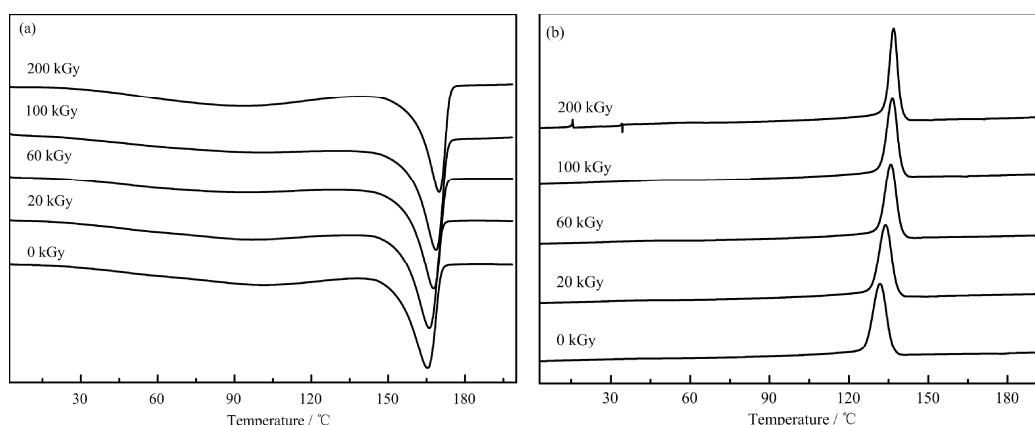


图3 不同剂量辐照后 AVImCl/PVDF 膜的 DSC 热分析图
(a)熔融曲线; (b)结晶曲线

Fig.3 DSC thermograms of irradiated AVImCl/PVDF electrolyte films with different doses
(a) melting curves; (b) cooling curves

不同剂量辐照后的 AVImCl/PVDF 电解质膜的熔融温度(T_m)和结晶温度(T_c)如表 1 所示。电解质膜的 T_m 和 T_c 均随着吸收剂量的增加而增加, 而其 ΔH 和 d_c 则先增加后降低。离子液体 AVImCl 的阳离子聚合后, 自由移动的阴离子会有利于聚合物分子链的取向和排列发生改变, 增加结晶区晶体的规整性,

从而增大晶体颗粒和片晶厚度, T_m 和 d_c 均获得提高。而继续增大剂量, 电解质膜的 d_c 下降, 是由于离子液体在 PVDF 的接枝及 PVDF 的交联效应增大, 破坏了原有的晶体结构。

图 4 为不同吸收剂量辐照后 AVImCl/PVDF 电解质膜的 TGA 分析图(a)和 DTG 图(b)。

表 1 辐照不同剂量的 AVImCl/PVDF 膜的 DSC 数据
Table 1 DSC data of irradiated AVImCl/PVDF electrolyte films with different doses

剂量 / kGy Dose	熔融温度 T_m / °C Melting temperature	结晶温度 T_c / °C Crystallization temperature	熔融焓 ΔH / J·g ⁻¹ Heat enthalpy	结晶度 d_c / % Degree of crystallinity
0	165.70	131.74	43.17	41.23
20	166.29	133.78	43.62	41.66
60	167.83	135.82	46.04	43.97
100	168.74	136.45	44.86	42.85
200	169.92	136.90	40.94	39.10

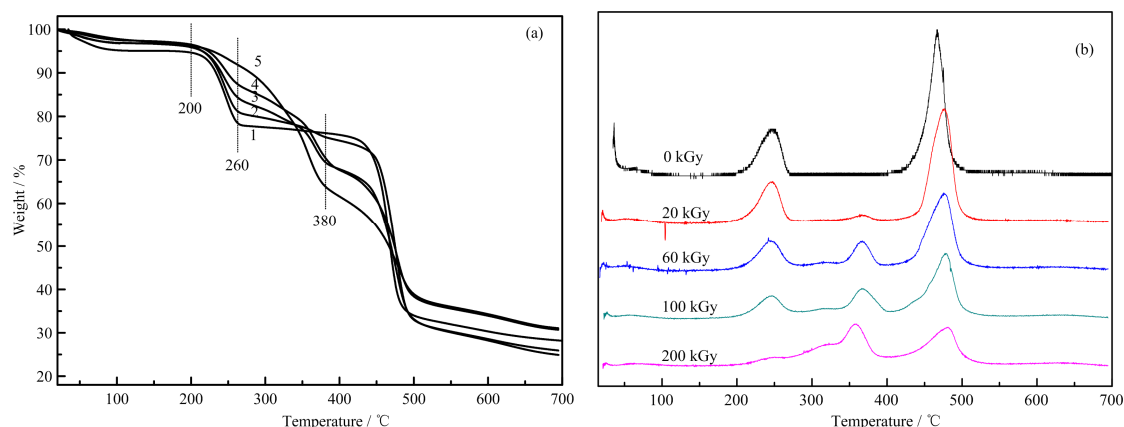


图4 AVImCl/PVDF 电解质膜在不同吸收剂量下辐照后的 TGA 分析图(a)和 DTG 图(b)
1: 0 kGy; 2: 20 kGy; 3: 60 kGy; 4: 100 kGy; 5: 200 kGy

Fig.4 TGA(a) and DTG(b) thermograms of irradiated AVImCl/PVDF electrolyte films as a function of different dose
1: 0 kGy; 2: 20 kGy; 3: 60 kGy; 4: 100 kGy; 5: 200 kGy

由图 4 可见, 未辐照的 AVImCl/PVDF 电解质膜明显分为 3 步失重过程: 第一步在 100 °C 以下, 主要是 AVImCl/PVDF 电解质膜内的水分挥发引起的; 第二步失重是在 200–260 °C, 对应为 AVImCl 单体的热分解, 第三步 450 °C 左右对应为 PVDF 的热降解^[13,16]。辐照后 AVImCl/PVDF 膜的热失重和辐照前有明显的不同, 在 100 °C 以下热失重减少表明辐照后膜的吸湿性降低, 随着吸收剂量增加, PVDF/AVImCl 膜在 200–260 °C, 热失重减少, 表明体系中 AVImCl 单体的量因发生聚合反应或在 PVDF 上的接枝反应而减少。而且在 260–380 °C 区间, DTG 图中可以很明显的看出, 出现新的质量损失, 主要是由于辐照使得离子液体发生聚合或接枝反应, 该段应该为聚离子液体链的断裂。450 °C 左右时, 主要为 PVDF 主链断裂。随着吸收剂量增加, PVDF 在 450 °C 左右的稳定性进一步降低。

2.3 AVImCl/PVDF 电解质膜的电导率

表 2 显示了 AVImCl/PVDF 电解质膜的离子电

导率随吸收剂量的变化。可以看出, PVDF/AVImCl 电解质膜的电导率随吸收剂量的增加而降低。当吸收剂量从 0 kGy 升高至 60 kGy 时, 电解质膜的电导率下降了 1 个数量级, 由初始的 $8.19 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 下降至 $8.58 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。该数量级与纯的聚离子液体的电导率相当 ($10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 而本方法离子液体用量更少, 若向体系中加入无机盐(锂盐), 电导率可以提升 2 个数量级^[17], 则可以满足实际应用。该电解质膜中离子导电遵循罗特斯机理, 即体系中有固定位点和自由移动的离子。其中固定位点是不动的, 可移动的离子主要靠位点间跳跃, 从而实现离子的传导^[3]。离子传导既有聚合物链段运动的传导作用, 也有离子液体中离子的迁移作用。因此, 电导率下降的主要原因: 一方面是由于辐照引起离子液体发生聚合或接枝反应, 电解质膜中的自由离子数减少; 另一方面离子液体 AVImCl 或聚合后的聚离子液体与 PVDF 作用, 离子运动空间阻力增加, 不利于离子传输。

表 2 不同剂量辐照的 AVImCl/PVDF 电解质膜的电导率
Table 2 Ionic conductivity of irradiated AVImCl/PVDF electrolyte films with different doses

剂量 / kGy Dose	电导率 $\sigma / \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ Ionic conductivity	$\lg(\sigma / \text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$
0	8.19×10^{-5}	-4.086
20	4.82×10^{-5}	-4.317
40	2.45×10^{-5}	-4.611
60	8.58×10^{-6}	-5.067
100	4.32×10^{-6}	-5.364
200	3.53×10^{-7}	-6.452

2.4 AVImCl/PVDF 电解质膜的力学性能

图 5 显示了 AVImCl/PVDF 电解质膜在不同剂量下辐照后力学性能的变化。从图 5 可知, 随着吸收剂量的增加, 电解质膜的拉伸强度和断裂伸长率先增加后降低。当吸收剂量从 0 kGy 增至 60 kGy 时, 电解质膜的拉伸强度由 18.4 MPa 升至 23.9 MPa, 断裂伸长率由 431% 增至 622%。这是由于辐照后离子液体 AVImCl 发生聚合或在 PVDF 上发生接枝反应引起的。然而, 随着吸收剂量的继续增加, 已聚合的离子液体会发生裂解, 结晶度也发生了下降, 导致 AVImCl/PVDF 膜的拉伸强度和断裂伸长率下降。

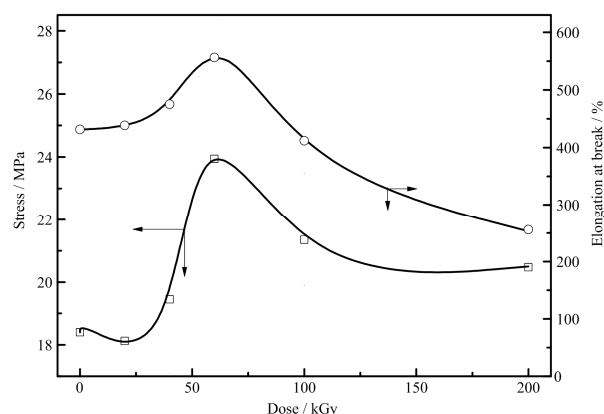


图 5 AVImCl/PVDF 电解质膜在不同吸收剂量下辐照后的力学性能

Fig.5 Mechanical properties of irradiated AVImCl/PVDF electrolyte films with different doses

3 结论

采用 γ -射线辐照技术对溶液浇铸法制备的 AVImCl/PVDF 电解质膜进行改性研究。结果表明, 在辐照条件下, 离子液体 AVImCl 发生聚合反应或在 PVDF 上发生接枝反应, 从而使得辐照后的 AVImCl/PVDF 电解质膜的热稳定性得到提高, 在 60 kGy 时, 辐照后的电解质膜具有适宜的电导率和最佳的力学性能, 拉伸强度和断裂伸长率分别高达 23.9 MPa 和 622 %。这种新型的电解质膜材料可望用于锂离子电池及超级电容器等领域。

参考文献

- Kumar D, Hashmi S A. Ionic liquid based sodium ion conducting gel polymer electrolytes [J]. *Solid State Ionics*, 2010, **181**(8-10): 416-423.
- Ramesh S, Ling O P. Effect of ethylene carbonate on the ionic conduction in poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) based solid polymer electrolytes [J]. *Polymer Chemistry*, 2010, **1**(5): 702-707.
- Ueki T, Watanabe M. Macromolecules in ionic liquids: Progress, challenges, and opportunities [J]. *Macromolecules*, 2008, **41**(11): 3739-3749.
- Stephan M A. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries [J]. *European Polymer Journal*, 2006, **42**(1): 21-42.
- Dong Z, Zhang Q L, Yu C H, *et al.* Effect of ionic liquid on the properties of poly(vinylidene fluoride)-based gel polymer electrolytes [J]. *Ionics*, 2013, **19**(11): 1587-1593.
- Washiro S, Yoshizawa M, Nakajima H, *et al.* Highly ion conductive flexible films composed of network polymers based on polymerizable ionic liquids [J]. *Polymer*, 2004, **45**(5): 1577-1582.
- Ohno H, Yoshizawa M, Ogihara W. Development of new class of ion conductive polymers based on ionic liquids [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, **50**(2-3): 255-261.
- Ohno H, Yoshizawa M. Ionic liquids IIIB: fundamentals, progress, challenges and opportunities: transformations and processes [M]. American Chemical Society, 2005, **902**: 159-170.
- Yoshizawa M, Tamada M, Ohno H. Zwitterionic-liquid-in-polymer electrolytes [J]. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2003, **226**: 636-636.
- Yuan J Y, Antonietti M. Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles [J]. *Polymer*, 2011, **52**(7): 1469-1482.
- Susan M A, Kaneko T, Noda A, *et al.* Ion gels prepared by in situ radical polymerization of vinyl monomers in an ionic liquid and their characterization as polymer electrolytes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**(13): 4976-4983.
- Shaplov A S, Vlasov P S, Lozinskaya E I, *et al.* Polymeric ionic liquids: comparison of polycations and polyanions [J]. *Macromolecules*, 2011, **44**(24): 9792-9803.
- 吉玉玲, 李林繁, 于洋, 等. 粉体 PVDF 辐射接枝苯乙烯 [J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2009, **27**(2): 79-83.
- Ji Yulin, Li Linfan, Yu Yang, *et al.* Radiation grafting of styrene into PVDF powder [J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2009, **27**(2): 79-83.
- 陈进华, 浅野雅春, 前川康成, 等. 辐射接枝高分子电解质膜的制备, 表征及其在燃料电池中的应用 [J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2006, **24**(2): 65-71.
- CHEN Jinhua, Asano M, Maekawa Y, *et al.* Preparation and characterization of radiation-grafted polymer electrolyte membrane for applications in fuel cells [J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2006, **24**(2): 65-71.
- Ma W Z, Zhang J, Wang X L, *et al.* Effect of PMMA on crystallization behavior and hydrophilicity of poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) blend prepared in semi-dilute solutions [J]. *Applied Surface Science*, 2007, **253**(20): 8377-8388.
- Chen L F, Hou Z C, Lu X F, *et al.* Antifouling microfiltration membranes prepared from poly(vinylidene fluoride)-graft-Poly (N-vinyl pyrrolidone) powders synthesized *via* pre-irradiation induced graft polymerization [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, **128**(6): 3949-3956.
- Li M T, Yang L, Fang S H, *et al.* Novel polymeric ionic liquid membranes as solid polymer electrolytes with high ionic conductivity at moderate temperature [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, **366**(1-2): 245-250.

Study on radiation modification of ionic liquid/poly(vinylidene fluoride) electrolyte film

DONG Zhen^{1,2,3} PENG Jing² ZHANG Xing² LI Jiuqiang²

JU Xuecheng¹ ZHAI Maolin^{1,2} ZHAO Long³

¹(Peking University Shenzhen Institute, Shenzhen 518057, China)

²(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, Radiochemistry & Radiation Chemistry Key Laboratory for Fundamental Science, College of Chemistry & Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

³(Hubei Collaborative Innovation Center of Non-power Nuclear Technology, Hubei University of Science and Technology, Xianning 437100, China)

ABSTRACT Radiation modification of the AVImCl/PVDF electrolyte films prepared *via* casting the mixture of ionic liquid containing unsaturated double bond 1-allyl-3-vinyl imidazole chloride (AVImCl) and poly(vinylidene fluoride) (PVDF) was investigated. The properties of AVImCl/PVDF electrolyte films were characterized by SEM, TG, DSC as well as ionic conductivity and mechanical test. The results showed that AVImCl was polymerized or grafted on PVDF chains under irradiation, contributing to the improvement of thermal stability for modified AVImCl/PVDF electrolyte films. When the dose was 60 kGy, AVImCl/PVDF electrolyte films exhibited appropriate ionic conductivity and excellent mechanical performance accompanied by tensile strength of 23.9 MPa and elongation at break of 622%.

KEYWORDS Ionic liquid, Poly (vinylidene fluoride), Radiation modification, Electrolyte film

CLC TL13