

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.09.028

PVDF 基固态聚合物电解质晶相调控研究进展

李珊¹, 秦舒浩^{1,2}, 邵会菊^{1,2}, 伍宏明², 王莉², 吴才明³

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550014;
3. 贵州六维新能源股份有限公司, 贵阳 550002)

摘要: 固态聚合物电解质(SPE)作为下一代高安全、高能量密度电池的核心材料,需兼顾高离子电导率、力学强度及界面稳定性。聚偏氟乙烯(PVDF)凭借高介电常数($\epsilon \approx 8 \sim 12$)、优异化学稳定性及可加工性,成为 SPE 的研究热点。然而, PVDF 的高结晶度($\sim 50\%$)限制了链段运动与离子迁移能力,通过晶相调控优化其“结晶-非晶”微结构是提升性能的关键。综述了 PVDF 基 SPE 的晶相调控策略及机理,重点分析了晶相结构对离子电导率、力学强度及界面稳定性的影响,以推动高性能 PVDF 基固态电解质的制备及其在高能量密度、高安全性固态电池中的产业化进程。

关键词: 聚偏氟乙烯; 固态聚合物电解质; 晶相调控; 界面稳定性; 离子电导率

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)09-0227-06

Research progress on crystal phase modulation of PVDF-based solid polymer electrolytes

LI Shan¹, QIN Shuhao^{1,2}, SHAO Huiju^{1,2}, WU Hongming², WANG Li², WU Caiming³

(1. Institute of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Guizhou Material Industrial Technology Institute, Guiyang 550014, China; 3. Guizhou Liuwei New Energy Co., Ltd., Guiyang 550002, China)

Abstract : Solid polymer electrolytes (SPEs), as core materials for next-generation high-safety and high-energy-density batteries, must simultaneously achieve high ionic conductivity, robust mechanical strength, and interfacial stability. Polyvinylidene fluoride (PVDF) has been extensively studied for SPEs due to its high dielectric constant ($\epsilon \approx 8 - 12$), exceptional chemical stability and processability. However, the high crystallinity ($\sim 50\%$) of PVDF restricts chain segment mobility and ion transport, necessitating crystal phase modulation to optimize its "crystalline-amorphous" microstructure for enhanced performance. Strategies and mechanisms for tailoring crystalline phases in PVDF-based SPE were systematically analyzed. The impacts of crystalline structures on ionic conductivity, mechanical properties, and electrode/electrolyte interfacial stability were critically evaluated. These insights aim to guide the design of high-performance PVDF-based SPE and accelerate their industrial application in high safe, high-energy-density solid-state batteries.

Keywords : poly(vinylidene fluoride) ; solid polymer electrolytes ; crystal phase modulation ; interfacial stability ; ionic conductivity

随着新能源汽车、便携电子设备及储能系统对电池性能要求的不断提升,传统液态锂离子电池面临热失控风险高、能量密度瓶颈($< 300 \text{ Wh/kg}$)及界面副反应多等核心挑战,限制了锂金属电池的应用^[1]。因此,开发安全、成本低和能量密度高(可匹配锂金属负极,理论能量密度 $> 500 \text{ Wh/kg}$)的固态锂电池是下一代储能技术的重要研究方向^[2-3]。固态锂电

池的核心材料是固态电解质(SSE),主要分为以下几类:无机电解质(SIE)^[4],聚合物电解质(SPE)^[5],复合电解质^[6]。理想的 SSE 需同时满足室温离子电导率高($> 10^{-3} \text{ S/cm}$)、电化学窗口宽($> 4.5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$)、力学强度优异(抑制锂枝晶穿透)及界面兼容性良好(低界面阻抗)等要求^[7-8]。目前大多数 SIE 很难同时满足上述要求,例如,耐高温、抗氧化、室温离子电导率

基金项目: 贵州省科技成果转化及产业化基金项目(黔科合成果[2024]一般 100); 贵州省科研机构创新能力建设基金项目(黔科合服企)2023[001], 2023[035], 国家自然科学基金项目(22368017), 贵州省自然科学基金项目(黔科合基础 ZD[2025]002), 贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2024]一般 0270)

通信作者: 秦舒浩, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为新能源材料及器件

收稿日期: 2025-07-23

引用格式: 李珊, 秦舒浩, 邵会菊, 等. PVDF 基固态聚合物电解质晶相调控研究进展[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(9): 227-232.

LI Shan, QIN Shuhao, SHAO Huiju, et al. Research progress on crystal phase modulation of PVDF-based solid polymer electrolytes[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(9): 227-232.

高(10^{-4} ~ 10^{-3} S/cm)的氧化物固态电解质 $\text{Li}_{1-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO)存在界面接触差、对锂金属润湿性不足等缺陷^[9-10],具有室温高离子电导率(1.2×10^{-2} S/cm)的硫化物固态电解质($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, LGPS)存在湿度敏感、与空气反应生成 H_2S 气体、电化学窗口较窄等问题^[11]。相比之下, SPE 可以通过溶剂极性驱动、外场诱导、填料复合及共聚物设计等多维度调控手段增强界面间的物理接触、改善空气敏感度、提高电化学窗口等,以解决上述缺陷。

常用 SPE 基质材料主要为聚环氧乙烷(PEO)和聚偏氟乙烯(PVDF)。PEO 因优异的锂盐溶解能力被广泛研究^[12],但结晶度高(结晶度~50%)、室温离子电导率低、介电常数小、电化学窗口窄等特点严重限制了其在锂离子电池中的应用^[13]。目前,通过共聚改性(如引入无定形链段)、无机填料复合等策略可在一定程度上提高 PEO 的离子电导率、力学强度、热稳定性及界面兼容性等性能,但其综合性能仍难以满足高能量密度电池的实际需求^[14]。相较于 PEO,电化学窗口宽(5.0 V)、模量高(1.2 GPa)、加工性能优异的 PVDF 显示出广阔的发展前景^[15]。除锂金属电池外, PVDF 基固态电解质还可以与锂硫电池、锂空气电池等多种新型电池体系兼容^[16]。但是, PVDF 半结晶特性(α 相和 β 相共存)会与锂盐的弱相互作用引发相分离导致锂离子通道分布不均,从而制约其离子电导率的进一步提升等问题严重限制了材料的性能提升。因此,对 PVDF 基固态电解质进行晶相调控研究具有重要意义。

1 PVDF 的晶型

PVDF 作为一种半结晶性聚合物,内部存在晶区和非晶区。晶区部分通常存在 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 五种晶型^[17], α 、 β 、 γ 相如图 1 所示。其中, α 晶型的分子链构型为 TGTG' (T 为 trans, 反式; G 为 gauche, 旁式)螺旋结构,每个晶胞含两条反向平行的分子链,晶胞的净偶极矩为零,是一种非极性晶型,密度较低约为 1.98 g/cm^3 。 α 晶型在常温常压下具有最稳定的热力学特征,但不具备压电性能^[18]。 β 晶型具有全反式平面锯齿形构型(TTTT),其晶胞由两条平行排列的分子链组成,其中所有 C—F 键的偶极矩呈现同向排列且垂直于分子链轴向,从而产生显著的净偶极矩和强极性特征。这种独特的分子排列赋予 β 晶型优异的压电性、铁电性和热电性能^[19]。 γ 晶型的分子链构型为 TTTGTTTG', 其链构型与 β 相类似,但晶胞参数有所不同。 γ 晶型也显示出一定的极性,但其极性比 β 相弱,通常在高温熔融结晶或特定溶剂处理下形成。 δ 晶型和 ϵ 晶型是 PVDF 的另外两种晶型,它们的结构和形成条件较为特殊。 δ 晶型通常在高电场下形成,而 ϵ 晶型则是在特定的结晶条件下生成。

在上述 PVDF 的五种晶型中, β 晶型作为唯一具有热力学稳定、自发极化特性的晶型表现出卓越的压电、热释电和铁电响应性能。可通过机械拉伸、高压结晶退火、电场极化、静电纺丝及热控旋涂等多种制备方法获得 β 晶型。相较于其他含氟聚合物, β 相 PVDF 的高极性赋予其显著提升的介

电常数($\epsilon_r \approx 8 \sim 13$)。该特性不仅有效促进锂盐解离,还可维持更高的自由载流子浓度,从而确保固态聚合物电解质内锂离子的高效扩散^[20]。此外,还可通过调节外部条件实现 PVDF 的 α 、 γ 、 δ 或 ϵ 晶型向 β 晶型进行转化,为材料性能的精确调控提供了可行性。 β 晶型在电学响应性能上的突出优势使其在传感器、能量收集器和固态电解质等高科技领域中获得了广泛的应用^[21]。

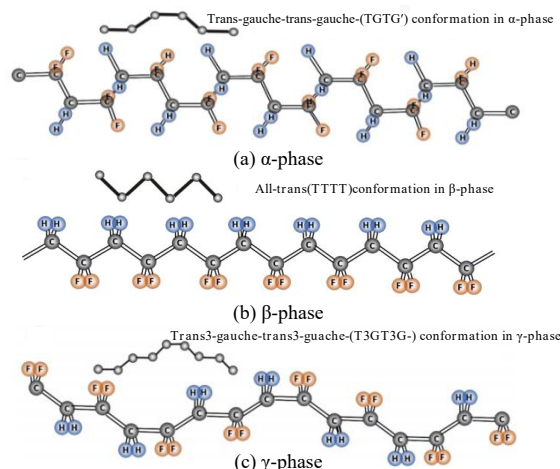


图1 PVDF 的聚合物链构象^[17]

Fig. 1 Polymer chain conformation of PVDF^[17]

2 晶相调控策略与机理

晶相调控是突破 PVDF 基固态电解质材料“高离子电导率-高力学强度-宽电化学窗口”性能协同优化瓶颈的关键策略。通过调控 β 相含量与分布可以优化介电特性以促进锂盐解离, β 相 PVDF 的高极性 C—F 键(偶极矩 $\approx 2.1 \text{ D}$)赋予其显著提升的介电常数,有效增强锂盐解离度,提升离子电导率(从 10^{-4} S/cm 提升至 10^{-3} S/cm), β 相全反式构象(TTTT)促进分子链紧密排列,结合拉伸诱导的晶体取向能增强拉伸强度(拉伸弹性模量 $> 2 \text{ GPa}$)和界面稳定性(界面阻抗 $< 50 \Omega \cdot \text{cm}^2$), β 相 C—F 键能(485 kJ/mol)高于 α 相(452 kJ/mol),抑制高压分解,配合致密界面使电化学窗口拓宽至 $(\sim 5.0 \text{ V vs Li}^+/\text{Li})$,解决相分离与传输不均问题,同时满足高能量密度固态锂金属电池的严苛要求。笔者将从以下几个方面综述近年来 PVDF 基固态电解质的晶相调控策略、机理及性能优化进展:(1)溶剂极性驱动晶相选择;(2)外场诱导偶极排列与晶相重构;(3)填料与复合改性;(4)共聚物组分设计。

2.1 溶剂极性驱动晶相选择

在 PVDF 基固态电解质中,溶剂极性对晶相选择具有显著影响。溶剂的偶极矩通过与 PVDF 分子链的偶极矩相互作用调控分子链的取向和排列而影响结晶动力学的平衡。因此, PVDF 的晶相形成高度依赖溶剂极性,可通过改变分子链构象的稳定性诱导 α 相(非极性)或 β 相(极性)的生成^[22]。高极性溶剂可以直接诱导 β 晶型形成,低极性溶剂则需要添加无机盐(如 LiCl)才能生成 β 晶型,进而提高 PVDF 基固态电解质的电化学性能和力学稳定性^[23]。

Wang等^[24]首次利用低溶解度参数溶剂(ACN)和高溶解度参数溶剂(DMF)分别促进聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)聚合物电解质中 β 相和 α 相的形成,并揭示了晶相和晶面对锂离子传输行为的影响。ACN使PVDF-HFP从 α 相转变为 β 相,并产生新的(111/201)晶面。DMF促进 α 相的形成,并暴露出(100/020)和(110/200)晶面。通过密度泛函理论(DFT)对(111/201)晶面计算,该晶面对 Li^+ 的吸附能(-1.189 eV)显著高于 α 相的(020)晶面(-0.501 eV),提供更多离子传输通道。 ^7Li ssNMR显示 β -PVDF-HFP中 Li^+ 化学位移($\delta=-0.32$)低于 α 相($\delta=-0.44$),表明 Li^+ 周围电子云密度降低,解离更充分。 β -PVDF-HFP电解质表现出高的离子电导率 $6.42\times 10^{-4}\text{ S/cm}$ 、锂离子迁移数 $t_{\text{Li}^+}=0.7$ 及优异的循环性能, Li/Li 对称电池在 0.1 mA/cm^2 下稳定循环超过4 000 h(过电位仅20 mV)。特定晶面(111/201)通过强吸附 Li^+ 优化传输路径,突破传统“结晶度阻碍离子迁移”的认知局限。

Liu等^[25]在PVDF聚合物电解质的制备中利用N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为溶剂、吸电子能力强的二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)作为盐添加剂。残留的NMP溶剂与PVDF链中的极性基团($-\text{CH}_2\text{CF}_2-$)相互作用而形成溶剂化复合物(如 $[\text{Li}(\text{NMP})]^+$),破坏了PVDF分子链的对称性、抑制了其结晶行为,增强了 β 相的形成、提高了离子传输能力。同时, Li 盐和残留溶剂的共同作用对PVDF产生塑化效应,降低了材料的结晶度。非晶态区域的增加为锂离子提供了更多扩散通道,离子电导率从 $1.1\times 10^{-4}\text{ S/cm}$ 提升至 $2.2\times 10^{-3}\text{ S/cm}$, Li/Li 对称电池在 0.25 mA/cm^2 电流密度下能稳定循环270 h。 Li|PLLDB|LFP 全电池在5 C下循环2 000次,容量保持率为80%,平均库仑效率为99.9%。

通过调控PVDF分子链构象稳定性,溶剂极性成为驱动 α/β 晶相选择的关键因素。然而,残留溶剂的副反应风险及低沸点溶剂的工艺挑战,仍是制约该策略实用化的瓶颈。未来研究需聚焦无溶剂原位聚合或低毒性高沸点溶剂体系,以兼顾晶相调控与界面稳定性。

2.2 外场诱导偶极排列与晶相重构

外场诱导偶极排列与晶相重构是一种利用电场/磁场/应力场等外场作用调控聚合物分子链排列与晶体结构演变的先进方法,可有效调节PVDF基固态电解质的晶相结构和性能。PVDF分子链上存在大量具有较强偶极矩的C—F键,其在外部电场作用下的偶极矩会与电场方向对齐,从而诱导分子链的取向和有序排列、促进 β 相的形成。因此,通过电场诱导可以优化PVDF的电化学稳定性和离子电导率。Pan等^[26]通过施加1.5 kV高压电场及热辅助极化处理将部分 α 相PVDF转变为 β 相PVDF。通过[X射线衍射(XRD)/拉曼光谱/傅里叶变换红外光谱]证实,温度在 $100\text{ }^\circ\text{C}$,时间在60 min时 β 相含量最高。极化后的p-PCS电极表现出更高的比容量(0.1 C下为1 040 mAh/g,比未极化的u-PCS高出60%以上),及增强的电池循环稳定性(1 000次循环后的容量衰减率从0.059%降低到0.038%)。电场极化能避免共聚/掺杂对聚

合物完整性的破坏。同时实现 β 相调控(高极性)和内置电场生成,从而为离子传输提供导向。

此外,磁场可以通过磁效应调节聚合物分子链的运动和排列,进而调控其结晶行为。Wu等^[27]首次报道了磁场诱导PVDF中 β 相的形成,在0.1~1 T的恒定磁场下,PVDF薄膜中 β 相含量显著增加,磁场通过洛伦兹力作用于分子链,诱导PVDF分子链偶极矩重新排列,促进全反式构象(β 相)形成。Lu等^[28]通过在PVDF中引入 MoSe_2 片,进而利用磁场诱导实现了高效晶相调控,制备的PVDF/ MoSe_2 复合电解质在高电压和高电流密度下表现出优异的循环稳定性和倍率性能。

机械拉伸作为一种外部应力场同样可以通过调节PVDF分子链的取向和排列而调控其结晶行为。在拉伸过程中,被拉直并取向的PVDF分子链易于形成 β 相^[29]。Guo等^[30]通过机械拉伸对PVDF薄膜施加高应力,通过单轴拉伸($100\text{ }^\circ\text{C}$,拉伸比 $R=\text{最终长度}/\text{初始长度}=1\sim 5$)对PVDF薄膜施加高应力,促使非极性 α 相(TGTG构象)向极性 β 相(全反式TTTT构象)转变,拉伸比 $R=2$ 时 β 相含量最高为88.18%, $R=5$ 时略降至82.61%,因晶体取向导致红外吸收强度降低,非晶相消失。且晶体尺寸从6.51 nm降至3.86 nm,有利于可逆极化。所获得PVDF电解质在室温下的离子电导率显著提高,同时展现出优异的力学强度和电化学稳定性。机械拉伸是调控PVDF晶相的有效物理方法,能避免化学改性的复杂性。而且晶体沿特定方向排列可能提供离子通道。

2.3 填料与复合改性

填料与复合改性是调控PVDF结晶特性的重要策略,通过引入功能性填料与PVDF基体复合,可有效调控分子链的极性分布、结晶动力学过程及空间排列方式。这种多尺度调控通过调节PVDF的结晶度和晶型比例可协同优化固态电解质的离子电导率、电化学稳定窗口及力学强度^[31]。常用的无机惰性填料 SiO_2 、 Al_2O_3 和 TiO_2 等本身不具备离子导电性,但是它们能提供物理支撑和成核位点,干扰PVDF分子链的结晶过程、降低结晶度,同时增强力学性能。富集在填料表面的路易斯酸位点通过与盐的阴离子相互作用促进锂盐的解离,从而提高电解质的离子电导率。

相较于惰性填料,活性填料不仅具备与之类似的优势,还能通过构建额外的离子传输通道,显著提升离子导电能力,因而在相关研究领域备受关注。具有离子导电性的活性填料 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、钠超离子导体、 Li_3N 等不仅可以通过提供物理支撑和成核位点影响PVDF的结晶行为、降低结晶度、增加 β 相含量,还可以通过化学作用优化锂离子的传输路径^[32]。

Liao等^[33]通过在PVDF-HFP基固态聚合物电解质中引入阳离子缺陷型介电填料($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (LSTO))有效降低了结晶度,促使 β 相含量增加到91.7%。较高介电常数和较强极化能力的 β 相有助于 Li 盐的解离,从而增加 Li 离子载体的浓度。通过差示扫描量热分析证实填料与聚合物相互

作用会破坏晶体有序性,因而结晶度显著降低。同时,LSTO填料与PVDF-HFP聚合物链之间的强相互作用促进了聚合物链的紧密堆积,优化了分子链的排列,进一步提高了电化学性能,室温离子电导率高达 0.92×10^{-3} S/cm,Li/Li对称电池在 0.2 mA/cm^2 电流密度下能稳定循环480 h,NCM811电池200圈容量保持率为70.7%。

Zhen等^[34]采用具有NASICON结构、高离子电导率及负热膨胀特性的 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (LZP)作为填料。LZP的引入不仅有效降低了PVDF的结晶度,增大了其无定形区,还促进了聚合物链段的运动,增加了自由 Li^+ 浓度,还提供了额外的 Li^+ 通道,室温离子电导率为 3.3×10^{-4} S/cm。此外,LZP通过与PVDF相互作用减少表面孔隙和粗糙度(高度变化从 $14.17 \mu\text{m}$ 降至 $7.13 \mu\text{m}$),形成的致密结构增强了力学强度,抑制了Li枝晶的生长;高的负热膨胀系数可以有效地抑制PVDF基PSE的体积变化,通过调节热应变而保护电极形态和结构,增强电极与电解质之间的界面。Li/Li对称电池在 0.1 mA/cm^2 电流密度下能稳定循环1 500 h,Li/LiFePO₄在0.5 C下循环300圈容量保持率为90.4%。

An等^[35]提出了一种基于介电填料 NaNbO_3 (NNO)的复合固态电解质(CSE),NNO表面的—OH与PVDF的—CF₂基团形成氢键,作为成核剂诱导PVDF从非极性 α 相(TCTG构象)向高极性 β 相(全反式TTTT构象)转变。 β 相比比例从40.5%(纯PVDF)提升至63.9%(含13% NNO),其高介电性($\epsilon_r \approx 20.4$)促进LiFSI盐解离,释放更多自由 Li^+ ,PNNO-5电解质实现了 5.56×10^{-4} S/cm高离子电导率。同时在循环中 Li^+ 嵌入NNO晶格,置换出 Na^+ (形成 $\text{Li}_{0.025}\text{Na}_{0.975}\text{NbO}_3$,LNNO),释放的 Na^+ 迁移至负极界面。 Na^+ 参与反应生成LiF/NaF复合固体电解质界面层,拉伸弹性模量达8.01 GPa(PVDF的固体电解质界面膜仅4.81 GPa),能够抑制枝晶穿透。Li/Li对称电池在 $3 \text{ mA} \cdot \text{h/cm}^2$ 下稳定循环600 h,而PVDF电解质循环数圈即短路。

近年来许多研究团队还报道了其他一些具有独特结构和丰富官能团的填料,如共价有机骨架(COF)^[36]、金属有机骨架(MOF)^[37]、过渡金属化合物二硒化钼(MoSe_2)^[28]等。

COF由轻质有机分子(如胺、腈等)通过强共价键(如硼酸酯键等)连接形成高度有序、结晶性的多孔网络结构。Chen等^[36]用氟化共价有机骨架(CF_3 -COF)与PVDF-HFP制备了一种超薄、高强度的PSE膜,PVDF-HFP链段嵌入COF孔道(孔径2.2 nm)后,分子链运动受限,抑制局部链段重组,阻碍 α 相结晶。 CF_3 -COF的引入破坏了PVDF-HFP的对称性,降低了PVDF-HFP的结晶度。 CF_3 -COF的微孔结构和功能化基团(如—CF₃)与PVDF-HFP链段相互作用,抑制了聚合物链的重结晶,从而减少了 α 相的形成,增加了 β 相的含量,室温下的离子电导率为 1.21×10^{-4} S/cm,组装的Li/Li对称电池可稳定循环9 000 h以上,Li/NCM523电池在0.5 C下循环200次后容量保持率为96%。

MOF具有超高比表面积与可修饰的金属活性位点,开

放金属位点(如 Zr^{4+} , Cu^{2+})是强路易斯酸性位点,能牢固锚定双(三氟甲基磺酰)亚胺阴离子等,促进锂离子传输,从而提高离子电导率。Gao等^[38]将羧基功能化离子液体(CIL)和金属有机框架(MOF)与PVDF复合,构建了一种新型电解质(CIL-MOF/PVDF),CIL和MOF的引入通过弱相互作用(氢键、路易斯酸碱作用)破坏了PVDF的结晶结构,增强了链段运动性,促进锂盐的解离,释放更多游离 Li^+ ,在30°C下达到 1.14×10^{-3} S/cm的高离子电导率,组装的Li/Li对称电池在 0.1 mA/cm^2 电流密度和 0.05 mAh/cm^2 容量下,电池稳定循环超过1 000 h。

MoSe_2 为层状结构,层间距约0.65 nm略大于 Li^+ 直径($\approx 0.152 \text{ nm}$),能提供低阻扩散路径。Lu等^[28]在PVDF基电解质中加入二维过渡金属二硫族化合物 MoSe_2 片,设计了一种新型的复合电解质。 MoSe_2 的反转对称性被破坏后,会与PVDF单体单元的偶极矩发生强烈的相互作用,其中带正电荷的Mo原子与—CF₂—相互作用,带负电荷的Se原子与—CH₂—相互作用。这种相互作用不仅促进了PVDF的全反式(β 相)转变,提高了PVDF的 β 相含量,形成了致密的电解质,介电常数 ϵ_r 从9.6增加到21.1,优化了溶剂化结构,形成溶剂分离离子对(SSIP),实现了更高的离子电导率 6.5×10^{-4} S/cm,Li/Li对称电池在 1 mA/cm^2 下可稳定循环480 h。此外, MoSe_2 与锂金属原位反应生成 Li_2Se 快离子导体,抑制N,N-二甲基甲酰胺溶剂分解,提升库伦效率至97.8%(Li||Cu电池),增强了界面离子传输动力学。

Zhang等^[39]设计了一种氨基功能化蛭石纳米片(Vr-NH_2)填充的层状复合电解质(LCSE)。其表面带正电的—NH₂基团与PVDF分子链中强电负性的C—F偶极产生静电相互作用。这种作用迫使PVDF链段沿通道壁定向排列,形成高比例的 β 晶相。 β 晶相中规则排列的C—F偶极提供连续 Li^+ 传输通道。蛭石的层间通道($\sim 1.27 \text{ nm}$)限制PVDF链段的运动,抑制 α 晶相(非极性)的形成,同时增强 β 晶相的稳定性(即使150°C退火后仍保持稳定)。 Vr-NH_2 @PVDF LCSE的室温离子电导率为 1.77×10^{-4} S/cm,还展现了0.68的高 Li^+ 迁移数,显著优于传统PVDF基电解质。组装的Li/LFP和Li/NCM811电池均表现出良好的循环性能。

通过利用多功能填料与复合改性策略,研究人员有效改善了PVDF基聚合物固态电解质的力学性能并提升了其离子传导能力,从而显著增强了该体系的综合优势。然而,尽管取得了这些进展,填料的应用仍面临亟待解决的挑战,特别是颗粒易于发生团聚以及在制备过程中难以形成高度均匀分布的电解质膜等问题。

2.4 共聚物组分设计

在PVDF主链上引入不同的共聚单体和优化组成比例也可以有效调控PVDF的结晶行为和晶体结构^[40]。常用的共聚单体主要包括六氟丙烯(HFP)^[41]、三氟乙烯(TrFE)、三氟氯乙烯(CTFE)^[42]等。Yang等^[43]将EO链段引入PVDF链中,EO链段的柔性长链破坏PVDF分子链规整性,抑制 α 相结

晶,提高了聚合物基质中 Li^+ 的电离和传导能力,并在渗透的富盐团簇之间形成了快速的锂离子传导路径。同时,利用交联剂二丙烯酸三乙二醇酯形成三维网络以提升力学强度。优化后的PVDF-EO电解质在室温下具有 $3.03 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 的高离子电导率和0.811 MPa的力学强度。Li/Li对称电池在0.2 mA/cm²电流密度下能稳定循环500 h。

Huang等^[44]通过耦合高介电常数的聚(偏氟乙烯-三氟乙烯-三氟氯乙烯)共聚物和全反式构象的P(VDF-TrFE)开发了一种新型聚合物基质,TrFE-CTFE破坏链段规整性,CTFE的氯原子引入空间位阻和极性差异,抑制PVDF的常规铁电相结晶。同时形成弛豫铁电相(RFE),XRD显示复合电解质膜在12.8 nm⁻¹处出现RFE相特征峰((110/200)晶面),RFE相使介电常数提升至 $\epsilon_r \approx 33$ (PVDF仅 ≈ 10),增强极性基团(—CH₂CF₂—)的电荷分离能力。引入PVDF-TrFE共聚物(TTTT构象)与PVDF-TrFE-CTFE耦合,诱导PVDF-TrFE-CTFE从混合构象(TGTG'/T₃GT₃G')转变为TTTT构象,全反式构象TTTT确保了所有氟原子位于碳链的一侧,[Li(DMF)]⁺沿F原子链定向跳跃,迁移路径缩短,这就构建了离子传输的“高速公路”,离子电导率室温下为 $2.37 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$,锂离子迁移数 $t_{\text{Li}}=0.61$,Li/Li对称电池在0.05 mA/cm²的电流密度下可稳定循环4 500 h以上。

Li等^[45]利用具有优异锂盐亲和力的非晶结构的聚合物体系(BPE)作为PVDF与锂盐LiTFSI间的桥梁,BPE中硼酸酯基团(如B—O/B—F)与LiTFSI的TFSI⁻阴离子形成强配位,同时与PVDF的C—F基团产生偶极相互作用,通过分子级分散打破PVDF结晶区,消除相分离结构,使电解质致密化、离子通道均匀分布。BPE通过抑制PVDF的结晶减少了晶相对离子迁移的阻碍,显著提升离子电导率至 $1.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,Li/Li对称电池在0.25 mA/cm²下能稳定循环270 h, Li/LFP在1 C下循环500次后容量保持率为98%。

Li等^[46]通过引入聚偏二氯乙烯(PVDC)来抑制PVDF中不利的 α 相生成,促进了更有利的 β 相形成,从而显著提高锂离子电导率和电化学特性。PVDC与PVDF具有类似的分子结构,能够在PVDF中任意浓度均匀分散,有效破坏PVDF基体的结晶化过程,减少 α 相的形成。PVDC中的氯官能团不仅增强了锂盐的解离,还降低了锂离子迁移的能量势垒,从而促进了锂离子的传输。成功将PVDF基电解质的锂离子电导率提高到 $1.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ (室温下)。在低温(-5℃)条件下,md-PVDF电解质的离子电导率仍能达到 $3.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$,表现出优异的低温性能。Li/Li对称电池能够在0.1 mA/cm²电流密度下稳定循环超过2 000 h,在5 C的高倍率下,磷酸铁锂电池能够稳定循环超过500次,容量保持率为97.5%,而使用PVDF电解质的电池在67次循环后短路。

相较于通过物理共混实现PVDF改性,共聚物组分设计策略通过分子层面的精准调控,在PVDF主链中引入特定结构的共聚单体单元或功能化链段,可更有效地调控其结晶行为、极性与亲锂性等关键参数。虽然共混技术操作便捷、效

率高且成本较低,但其改性效果受限于组分相容性与相分离行为,难以实现分子尺度的精确构筑与性能优化。

3 结语与展望

固态电池因其安全特性和高能量密度优势已成为替代传统液态锂离子电池的最具潜力技术路线。在这一技术体系中,高性能SSE的开发是推动全固态电池产业化的关键。其中,SPE凭借其优异的加工性能、良好的电极/电解质界面相容性以及成熟的规模化制备工艺,在动力电池和大规模储能领域展现出广阔的产业化应用前景。PVDF基SPE因具有宽电化学窗口($\sim 5.0 \text{ V}$)、高力学强度(模量 $>1.2 \text{ GPa}$)和优异的加工性,被视为实现高能量密度固态锂电池的关键材料。然而,PVDF的半结晶特性(α 相与 β 相共存)导致锂盐分布不均和离子传输受限,限制了其实际应用。通过溶剂极性驱动晶相选择、外场诱导偶极排列、填料与复合改性、共聚物组分设计等策略调控晶相可增强PVDF基SPE的离子电导率、力学强度和电化学稳定性,为高能量密度固态锂金属电池的实际应用提供可行的技术方案。尽管PVDF基SPE的研究取得了显著进展,但为实现更精准的性能优化,以下关键科学问题仍需深入探索:(1)PVDF晶相转变的热力学和动力学机制;(2)高离子电导率、力学强度和电化学稳定性间的协同优化;(3)面向实际应用需求,如何进一步提升PVDF基电解质与电极材料的界面相容性及长期循环稳定性。因此未来研究可聚焦于:(1)多场协同调控:耦合溶剂极性调控、外场诱导(电场/磁场/应力场)及填料复合等多种策略,构建多维度的晶相优化体系,以实现PVDF基固态电解质中 β 相的高效定向调控与性能协同提升;(2)新型填料开发与功能化设计:研制具有高离子导电性和多功能性的新型填料,进一步优化电解质的综合性能。

参考文献

- [1] GAO X, et al. Chemical Engineering Journal, 2024, 491. DOI: 10.1016/j.cej.2024.152010.
- [2] YU R, et al. Energy Storage Materials, 2024, 72. DOI: 10.1016/j.cej.2024.152010.
- [3] CHOI N, et al. Angewandte Chemie, 2012, 51(40):9 994–10 024.
- [4] LIU Y H, et al. Advanced Materials, 2024, 36(27). DOI: 10.1002/adma.202400970.
- [5] KIM E H, et al. Advanced Energy Materials, 2023, 13(47). DOI: 10.1002/aenm.202301674.
- [6] ZHU L, et al. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(10):6 591–6 603.
- [7] 杜奥冰,等.储能科学与技术,2016,5(5):627–648.
DU Aobing, et al. Energy Storage Science and Technology, 2016, 5(5):627–648.
- [8] 李少东,等.陕西科技大学学报,2024,42(6):134–150.
LI Shaodong, et al. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2024, 42(6):134–150.
- [9] SUN Y D, et al. Critical Reviews in Solid State & Materials Sciences, 2019, 44(4):265–282.

- [10] KONG W H, et al. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(50). DOI:10.1002/adfm.202306748.
- [11] WANG X Y, et al. *Small*, 2023, 20(22). DOI: 10.1002/sml.202306763.
- [12] WU H P, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(27):31 583–31 593.
- [13] WEI Y, et al. *Advanced Energy Materials*, 2022, 13(10). DOI: 10.1002/aenm.202203547.
- [14] ZHANG J H, et al. *Advanced Energy Materials*, 2023, 14(5). DOI: 10.1002/aenm.202302587.
- [15] AN X F, et al. *Advanced Materials*, 2023, 36(13). DOI:10.1002/adma.202311195.
- [16] 张政, 等. *电池工业*, 2024, 28(3):121–131.
ZHANG Zheng, et al. *Chinese Battery Industry*, 2024, 28(3): 121–131.
- [17] COSTA C M, et al. *Chemical Reviews*, 2023, 123(18): 11 392–11 487.
- [18] MARTINS P, et al. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(4): 683–706.
- [19] LUO J, et al. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(2). DOI: 10.1002/aenm.201701482.
- [20] ZHU L, et al. *Macromolecules*, 2012, 45(7):2 937–2 954.
- [21] DUTTA B, et al. *RSC Advances*, 2015, 5(127):105 422–105 434.
- [22] LIU J F, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62 (26). DOI:10.1002/anie.202300243.
- [23] LIU Q Y, et al. *Energy Storage Materials*, 2022, 51:443–452.
- [24] WANG S, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 64(9). DOI:10.1002/anie.202420698.
- [25] LI M Let al. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145 (47):25 632–25 642.
- [26] PAN X J, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453. DOI: 10.1016/j.cej.2022.139752.
- [27] WU J, et al. *Applied Physics A*, 2020, 126. DOI:10.1007/s00339-020-03803-z.
- [28] LU Y Y, et al. *Nature Communications*, 2023, 14. DOI:10.1038/s41467-023-41808-3.
- [29] 王继甜, 等. *高分子学报*, 2020, 51(12):81–87.
WANG JiTian, et al. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020, 51(12):81–87.
- [30] GUO R, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(48): 27 660–27 671.
- [31] YAO P, et al. *Nano Letters*, 2018, 18(10):6 113–6 120.
- [32] ZHOU Z, et al. *Nano Research*, 2023, 16:5 080–5 086.
- [33] LIAO Y L, et al. *Advanced Materials*, 2025, 37(10). DOI:10.1002/adma.202419782.
- [34] ZHEN Y P, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17 (9):14 058–14 072.
- [35] AN X F, et al. *Advanced Materials*, 2024, 36. DOI:10.1002/adma.202311195.
- [36] WANG X, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(1). DOI:10.1002/anie.202413306.
- [37] MA Y T, et al. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(21): 8 274–8 283.
- [38] GAO M J, et al. *Advanced Functional Materials*, 2024. DOI: 10.1002/adfm.202500727.
- [39] ZHANG X, et al. *Nano Res*, 2024, 17(6):5 159–5 167.
- [40] ZHANG S J, et al. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(45): 21 640–21 647.
- [41] KIM J I, et al. *Journal of Membrane Science*, 2021, 619. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118771.
- [42] HUANG Y F, et al. *Energy Environ. Sci*, 2021, 14(11): 6 021–6 029.
- [43] YANG J, et al. *Energy Storage Materials*, 2024, 64. DOI:10.1016/j.ensm.2023.103088.
- [44] HUANG Y F, et al. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(15). DOI:10.1002/aenm.202203888.
- [45] LI Y S, et al. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35. DOI: 10.1002/adfm.202424763.
- [46] LI M H, et al. *ACS Nano*, 2025, 19(19):20 084–20 095.