

锂离子二次电池聚合物电解质的研究进展

任齐都, 滕祥国, 马培华

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要:简要介绍了锂离子电池和锂离子电池电解质的发展概况, 锂离子电池电解质的分类, 并重点介绍了聚合物电解质的性能特点, 讨论了聚合物电解质中锂盐、聚合物、增塑剂和无机添加剂对电解质的影响, 指出通过各组分性能的互补, 是获得高导电性及机械性能聚合物电解质的有效手段, 并展望了锂离子电池电解质的发展前景。

关键词:锂离子电池; 聚合物电解质; 电导率; 交联; 增塑剂

中图分类号: O646.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2005)01-0049-06

0 前言

在过去 10 年里, 一些聚合物作为固体电解质得到了广泛的重视。例如聚氧化乙烯(PEO), 金属盐掺杂后具有良好的离子导电性^[1], 虽然这些聚合物电解质的离子导电性与盐的水溶液相比还较低, 但它具有可塑性强, 粘弹性好, 容易加工成膜, 能够适应电池充放电过程中电极的体积变化, 同时有较好的化学和电化学稳定性, 因此在全固态高能锂电池及电化学元件的应用上显示出很大的优越性^[2]。

锂离子电池发展至今, 锂离子电池正负极方面的研究已经接近成熟。电解质也由最初的液态电解质发展至聚合物电解质, 但相关的电池电解质的研究大多集中在对其性质研究和性能测量方面, 对于聚合物电解质的评论却很少。锂离子电池电解质是电池的一个重要组成部分, 电解质对电池的性能有很大的影响。为此, 本文对电池电解质, 特别是聚合物电解质的研究和发展, 进行了着重论述和总结。

1 锂离子聚合物电解质的分类

到目前为止, 有的研究者认为聚合物电

质可分为 3 个类型^[3,4], 但也有研究者把聚合电解质按聚合物电解质的发展阶段分为 4 个类型, 即最早的聚氧化乙烯(PEO)无溶液体系为代表的纯固态聚合物电解质、凝胶型聚合物电解质、多孔状聚合物电解质以及无机粉末复合型聚合物电解质^[5]。

2 锂离子电池电解质的研究进展

自 1973 年, Wright 等首次发现了聚氧乙烯(PEO)与碱金属盐配位物具有离子导电性, 使聚合物电解质的研究进入一个崭新的阶段^[6]。与传统的液体电解质相比较, 聚合物电解质有非常明显的优势: 其一, 聚合物电解质可以抑制晶枝的生长; 其二, 可避免液体泄漏, 从而提高了电池的安全性; 其三, 电池形状的适应性增强, 可以通过涂布工艺、层压工艺等对电池进行改造, 从而使电池超薄化、超轻化、超小化, 使其应用范围更为广泛。而且用聚合物作为电池的电解质, 可以加大电池的容量、增加电池的使用寿命、扩大适用范围, 这些优势使得锂离子电池聚合物电解质的研究成为新时代电源的一大热门。

收稿日期: 2004-06-08

作者简介: 任齐都(1980-), 男, 湖北松滋人, 硕士研究生, 主要从事锂离子二次电池电解质研究。

3 锂离子电池聚合物电解质的影响因素及改良方法

到目前为止,人们开发出的聚合物电解质有 PAN 基、PMMA 基、PEO 基、PVdF 基、PVC 基等聚合物,在这类聚合物基础上形成的共聚物电解质有 P(VdF-HFP)、P(AN-MMA-ST)、P(VC-VAc)等^[7]。研究发现聚合物电解质中存在非导电的晶体相,而聚合物电解质的导电特性直接依赖于载流子数目及载流子运动。导致聚合物电解质体系电导率偏低的因素有以下几个,一是离子运动时对聚合物骨架部分运动的依赖性;二是在结晶聚合物熔点以下,聚合物—盐体系中无定形相所占体积分数较低;三是因电荷分离程度低,以及离子缔合,导致载流子数目减少。目前,为提高室温电导率,已采用了较多的措施,如:(1)采用有高电导率、高的化学稳定性和有好的耐氧化性的锂盐;(2)利用交联剂采用交联方法来合成具有低的玻璃化温度(T_g)、高无定形态的聚合物电解质,实行对分子结构和组成进行改性,降低结晶性;(3)添加塑化剂;(4)添加无机惰性物质。

3.1 聚合物电解质中锂盐的选择

在锂离子电池中导电盐的选择是决定电解质性能的一个重要因素^[8]。电解质锂盐种类很多,实验室常用的试剂有:LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄、LiAlCl₄、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂。它们的电化学稳定性顺序为:LiClO₄>LiAsF₆>LiPF₆>LiBF₄>LiCF₃SO₃>LiAlCl₄;电导率为:LiAsF₆≥LiPF₆>LiClO₄>LiBF₄;耐氧化性:LiAsF₆≥LiPF₆≥LiBF₄>LiClO₄。

其中 LiClO₄ 的阴离子氧化性太强,安全性差,故而生产中不宜使用;LiAsF₆ 对碳负极电化学性能最好,曾经用于锂离子蓄电池的产业化,但 As 对环境污染严重而被淘汰。目前主要使用的锂盐是 LiPF₆。虽然 LiPF₆ 在空气中极难操作,非常易于水解和分解,但它对负极稳定,放电容量高,电导率高,内阻小,充放电速率快,所以国内外对它的制备有着大量的研究^[9-13]。下一步实用的目标可能是 LiCF₃SO₃,电导率与

LiPF₆ 相当,且稳定^[14]。

3.2 聚合物电解质制备中交联的应用

交联是一种有效减小晶区比例的方法,它包括用聚乙烯氧化物短链形成无规共聚物、嵌段共聚物或梳型共聚物。在聚合物电解质中,电解质有交联和非交联两种。一般而言,非交联的凝胶聚合物电解质的机械稳定性差,基本上不能应用于锂二次电池。因而,交联对于聚合物电解质的制备是至关重要的。目前,用交联方法已经从实验中获得了多种有高的电导率的聚合物电解质。Katsurao^[15]等研究的偏氟乙烯类的凝胶聚合物中,不仅可以作为有高电导率的固体电解质,也可用来改善和制造有优良性能的电池的正、负极。其中用偏氟乙烯(VdF)、六氟丙烯(HFP)、flon^{225cb}、顺丁烯二酸单甲酯等在引发剂二异丙基过氧二碳酸酯下聚合得到的聚合率在 80% 时的聚合物在四氢呋喃溶剂中,与 LiPF₆ 的碳酸丙烯酯(PC)溶液混合后制膜,其电导率可达 $8.4\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$,其值与 LiPF₆ 的碳酸乙烯酯(PC)与二甲基碳酸酯(DMC)的混合溶液($V_{\text{PC}}:V_{\text{EC}}=1:1$)的电导率($11.5\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)相近,完全可用来替代液体电解质在锂电池中的应用。Katsuhito miura^[16]、Yongku Kang^[17]等利用交联方法所得到的聚合物电解质也得到了好的电导率。

聚合物电解质交联有两种形式:物理交联和化学交联,结构示意图如图 2。

物理交联是由于分子间存在相互作用力而形成的。当温度升高或长时间放置后,作用力减弱而发生溶胀、溶解,导致增塑剂析出。化学交联则是通过化学键的形成而发生交联,不受温度和时间的影响,热稳定性好^[18]。因为只有氧、氮和氟等强极性的聚合物才有可能与锂离子形成配合物,并在电场的作用下,随着聚合物高弹区中分子链段的热运动,迁移离子与极性基团不断发生本位与解本位的过程,来实现离子的迁移,从而使聚合物有一定的电导率。据此,所选择可供用来交联的交联剂,主要分为聚胺类、含环氧基团化合物、酸酐类和含不饱和键的化合物。其中聚胺类主要包含有脂肪族的聚

胺,如:二乙烯基二胺、二丙基二胺、三乙烯基四胺、四乙烯基五胺等等;含环氧基团的化合物主要包含环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷及含有环氧乙烷基团的单体等等;酸酐主要有顺丁烯

二酐、十二烷基丁二酸酐、邻苯二甲酸酐、均苯四酸酐和六氢酚酞酸酐等等;含不饱和键的化合物有偏氟乙烯(VdF)、全氟丙烯(HFP)、四氟乙烯、三氟一氯乙烯等等。

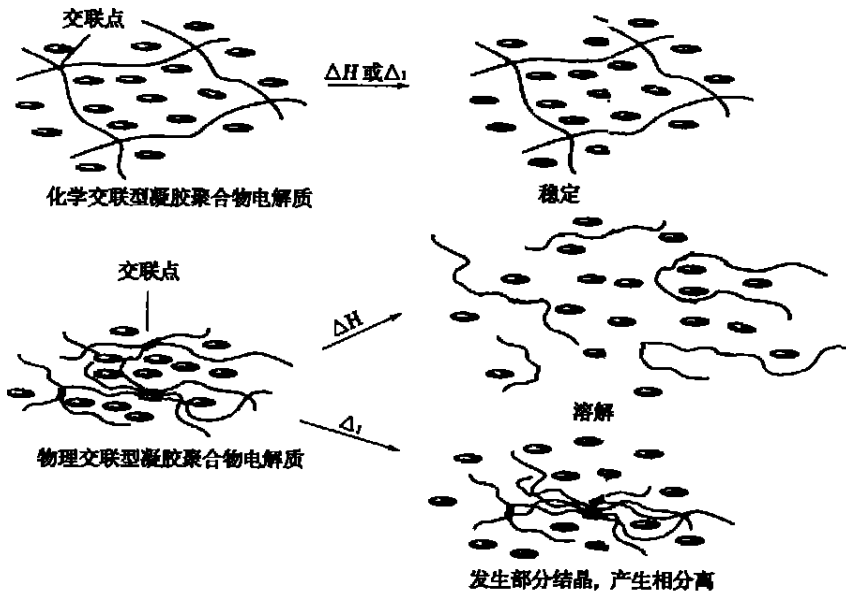


图 2 聚合物电解质的化学交联和物理交联
Fig-2 Chemical and physical cress-linking of polymer electrolytes

3.3 有机增塑剂

聚合物电解质中,电解质盐的高度溶解是获得高电导率的必要条件,但盐的阴阳离子间

存在着静电作用 $F, F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r \gamma}$

- 式中: ϵ_0 —真空中介电常数;
- ϵ_r —介质介电常数;
- γ —阴阳离子间距;
- $Q_1、Q_2$ —分别为阴阳离子的电荷。

由式中可以看到,介质介电常数越大越有利于降低阴阳离子间的静电作用力;阴阳离子相互作用形成了离子对,离子束的降低,体系载流子数目升高,而通常聚合物介质介电常数较小(<10),如聚偏氟乙烯的介电常数($60\sim 10^6\text{Hz}$)下为 $6.0\sim 8.0^{[19]}$,聚环氧乙烷的更低,使得体系中电解质盐溶解十分困难,离子对、离子束形成的大,载流子数目少,因而导电率低。

将具有高介电常数的有机增塑剂混入聚合物中,能大大提高体系介电常数,有助于电解质盐的充分离解,从而获得高的导电性能。

有机增塑剂的加入还会使聚合物聚集态结构发生明显的变化。增塑剂的加入,一方面,小分子有机物可以插入聚合物中,通过小分子中极性基团与聚合物中极性基团间强的相互作用,消弱或取代聚合物分子间极性基团的相互作用,从而阻碍晶体的形成和增长;另一方面,增塑剂的加入使分子链间的自由体积增大,增强聚合物链段的运动能力,降低体系玻璃化温度和离子传递活化能,离子传递和运动能力大大增强。

在聚合物电解质中, Li^+ 存在的状态如图3^[20]所示。

从图中可以看出离子的活性及传递能力由四种作用力决定,即 Li^+ 与聚合物基体及增塑剂间的配位作用; Li^+ 与反离子间即阴阳离子间的相互作用及聚合物链段与增塑剂间的相互作用

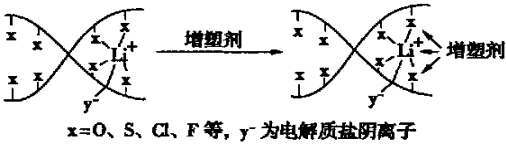


图 3 增塑前后 Li^+ 存在状态变化示意图

Fig. 3 Changing of the state of Li^+ before and after the plasticizing process

用。特别是在较低聚合物含量的凝胶电解质中, Li^+ 与增塑剂间的配位作用力占主导地位。增塑后的体系可以看成由电解质盐与增塑剂形成的液体电解质包容在聚合物基质的网络中,离子的传递主要在聚合物网络中的电解液微区进行,因此聚合物对体系离子传递活化能及体系导电性影响很小,这类聚合物电解质的导电性与电解质导电性相当。但随着聚合物的含量增大,体系上升,介电常数下降,聚合物链段与电解质间作用力,聚合物与 Li^+ 配位能力及阴

阳离子间的相互作用力增强,载流子数目减少,离子迁移活化能升高液体电解质微区逐渐减少,体系电导率急剧下降。Bohnke 等研究了由 PC 增塑 PMMA 的聚合物电解质体系,他们发现当体系中 PMMA 含量大于 40% 时,体系的离子迁移活化能急剧上升,电导率在 PMMA 含量为 40%~50% 之间下降了两个数量级,而在 PMMA 含量为 30% 以内电导率变化不大,与液体电解质相当。唐致远等对 PVdF—HFP 共聚物增塑,实验中增塑剂组成为 DME+EC 的 PVdF 凝胶聚合物电解质膜的电导率达到了 $1.88\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$,并指出有机溶剂与聚合物的相容性好增塑效果就高,对锂离子在聚合物中的传导更有利^[21]。

选择增塑剂时,要求增塑剂与高聚物混合性好,增塑效果高,物理化学性能稳定,挥发性小且无毒,不与电池材料反应。一般应选择沸点高,粘度低的低分子溶剂或能与之高混合的低聚体,常用的增塑剂列于表 1。

表 1 主要增塑剂的物理性质

Table 1 Physical properties of main plasticizers

溶剂	介电常数 $\epsilon/(\text{F}/\text{m})$	粘度 $\mu/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	熔点 $t/^\circ\text{C}$	沸点 $t/^\circ\text{C}$	密度 $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
碳酸乙烯酯	90	2.4	37	238	1.38
碳酸丙烯酯	65	2.5	-49	242	1.19
碳酸丁烯酯	53	3.2	-53	240	1.13
γ -丁内酯	42	1.7	-44	204	1.13
邻苯二甲酸二丁酯	6.4	0.0163	-35	340	1.047

由表可见,这些溶剂都具有一定的亲质子特性,可以有效地配合 Li^+ ,对锂盐电解质具有一定的溶解性。实际生产中为了改善性能常采用混合有机溶剂^[22]。

3.4 无机添加剂

研究中人们发现在聚合物电解质中添加无机物,特别是纳米材料,可以改善聚合物电解质的性能^[23-26]。无机物在聚合物电解质中所起的作用可以概括为以下几点:(1)惰性杂质作用,阻碍聚合物链段的规整排列,使其保持高度的无定型态;(2)填料可以作为 Lewis 酸与锂盐负离子及聚合物中的 X(X=N、F、O)等 Lewis 碱发生反应,减少 Li^+-X^- 离子对,增加自由载

流子的数目,而且也减弱了 $\text{X}-\text{Li}^+$ 的相互作用,使锂离子更容易传输,从而增大了锂离子的电阻率和迁移数;(3)增强聚合物基体的机械性能和热性能;(4)吸附体系中微量杂质和水,改善电解质体系与金属锂的界面状况,减少电极的极化和腐蚀。

纳米活性材料所具有的比表面大、锂离子嵌入脱出的深度小、行程短的特性,使电极在大电流下充放电极化程度小,可逆容量高,循环寿命长;纳米材料的高空隙率也给锂离子的嵌入脱出提供了大量的空间,使嵌锂容量及能量密度得到提高^[27]。W. Krawiec^[28,29] 等将粒径 13nm 的 Al_2O_3 颗粒掺入复合固体电解质与掺入粒径为 10 μm 的 Al_2O_3 的复合电解质比较,离子

传导性提高了一个数量级, 界面稳定性提高了一半。这些说明, 在聚合物电解质中加入惰性微粉体, 特别是纳米级的粉体, 对聚合物电解质的导电性能有好的提高。

4 结 语

新型锂离子电池的研究已发展成为包括材料科学、能源科学、电化学和高分子科学等多学科交叉的研究新领域。今后, 锂离子电池的研究方向将集中在两个方面: 电解质和负极^[30]。从电解质的角度来看, 固态的电解质是比较理想的, 特别是全固态电解质, 可以彻底解决安全性问题。因此, 对锂离子聚合物电池的研究将主要集中在对聚合物电解质的新材料的研究; 另一方面是对聚合物电解质的结构和传输机理的研究和对高性能的电池组装研究^[31]。

参考文献:

[1] 林耕. 固体聚合物电解质[J]. 黎明化工, 1990, (4): 29.

[2] 刘长生, 谢洪泉. 高分子固体电解质与二次锂电池[J]. 湖北化工, 1996, 3: 1.

[3] Felix B D, Lambertus Plomp, Fakobert B J. et al. Trends in polymer electrolytes for secundare lithium batteries[J]. J Power Sourcer, 2000, 88: 169—191.

[4] Murata K, Izuchi S, Yoshihisa Y. An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries[J]. Elec-trochim Acta, 2000, 45: 1 501—1 508.

[5] 付延鲍, 马晓华, 等. 锂及锂离子蓄电池聚合物电解质研究进展[J]. 电源技术, 2002, 26(1): 47—55.

[6] 胡树文, 张正诚, 方世璧. 锂离子电池用聚合物固体电解质的新进展[J]. 高分子学报, 2001, 1: 9—24.

[7] 郭炳耀, 李新海, 等. 化学电源[M]. 中南工业大学出版社, 2000. 298.

[8] 戴纪翠, 滕祥国, 马培华. 锂离子二次电池电解质的研究动态[J]. 盐湖研究, 2003, 2(12): 66—70.

[9] 吴宇平, 万春荣, 姜长印, 等. 锂离子二次电池[M]. 化学工业出版社, 2002. 234—239.

[10] Robert A[P]. US Patent; 3 654 330, 1972; 04—04.

[11] Tsujioka Shoichi et al[P]. JP Patent; 9 165 210, 1997—06—24.

[12] Bonnet et al[P]. US Patent; 5 935 541, 1999—08—10.

[13] Belt et al[P]. US Patent; 5 866 093, 1999—02—02.

[14] 吴宇平, 万春荣, 姜长印, 等. 锂离子二次电池[M]. 化学工业出版社, 2002. 244.

[15] Katsurao et al[P]. US Patent; 6 372 388, 2002.

[16] Katsuhito Miura, Hyogo (JP) et al[P]. US Patent; 0012849, 2002.

[17] Yongku Kang, Daejeon (KR) et al[P]. US Patent; 0134968, 2003.

[18] 吴宇平, 万春荣, 姜长印, 等. 锂离子二次电池[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 168.

[19] 欧阳光, 陈志良, 等. 中国化工产品大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994. 1075.

[20] 张文, 龚克成. 复合型聚合物电解质的界面结构与锂离子传递[J]. 电源技术, 1997, 6(21): 256—260.

[21] 唐致远, 王占良, 薛建军, 刘春燕. 增塑剂对聚合物锂离子电池性能的影响[J]. 应用化学, 2002, 6(19): 560—563.

[22] 宋义顺. 化学电源工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1997. 255—264.

[23] 王清华, 王本根, 付圣利. 锂快离子导体无机纳米粉的合成及其应用[J]. 精细化工中间体, 2002, 5(32): 34—36.

[24] 吴宇平, R. ELKE, H. RUDOLF. 复合技术制备锂蓄电池相关材料[J]. 电源技术, 2003, 27(增刊): 5—10.

[25] 汪国杰, 等. 聚合物锂离子蓄电池用凝胶聚合物电解质[J]. 电源技术, 2001, 1(25): 62.

[26] 杜洪彦, 等. 可充锂电池复合聚合物电解质研究新进展[J]. 电源技术, 2003, 27(增刊): 251.

[27] 于明昕, 周啸. 用于锂离子电池的聚合物电解质[J]. 化学通报, 2002, 4: 237.

[28] 储炜. 纳米科技在化学电源领域的新进展[J]. 电源技术, 1998, 102: 352—360.

[29] 张文. 复合型聚合物电解质的界面结构与锂离子传递[J]. 电源技术, 1998, 21(6): 53.

[30] 田春霞. 锂离子蓄电池固体聚合物电解质研究进展[J]. 电源技术, 2002, 26(3): 184—187.

[31] 吴宇平, 万春荣, 等. 金属锂二次电池的研究进展[J]. 功能材料, 2000, 31(5): 449—501.

Progress of Polymer Electrolytes for Lithium Secondary Batteries

REN Qi-du, TENG Xiang-guo, MA Pei-hua
(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: The development of Li-ion batteries, electrolytes and the developing of electrolytes were briefly described, the properties of electrolytes were especially stressed and the influences of electrolyte, polymer, inorganic powder and plasticizer are emphatically discussed. Adopting proper composite mode and taking advantage of complementing performance of each composition is an effective way to gain prospective polymer electrolytes with high conductivity and better mechanical property. The future developing trend of Li-ion batteries are also presented.

Key words: Li-ion battery; Polymer electrolyte; Conductivity; Cross-linking; Plasticizer

(上接第 48 页)

Summarization of the Lithium Extraction System

ZHANG Jin-cai^{1,2}, WANG Min², DAI Jing^{1,2}
(1. The Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039;
2. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008)

Abstract: Partial progress is introduced about the extraction of lithium from solutions containing lithium. In specialty, every system's mechanism and characteristic of extracting lithium are explained. Furthermore, this paper also summarizes what we should do on the research of extracting lithium from Li-bearing brines in the future.

Key words: Lithium; Extraction; Brine