

锂电池用 PEO 基固态聚合物电解质研究进展及应用^{*}

陈伟 张以河

(中国地质大学材料科学与工程学院,北京 100083)

摘要 介绍了锂电池用聚氧化乙烯(PEO)基固态聚合物电解质的研究进展,论述了国内外在 PEO 改性、锂盐改进和制备 PEO-无机复合聚合物电解质等三方面在提高其电导率、电化学稳定窗口和离子迁移数等性能进行的研究,综述了 PEO 基聚合物电解质的应用情况。

关键词 锂电池 聚氧化乙烯 聚合物电解质 复合材料 复合聚合物电解质

聚合物电解质为含有聚合物材料且能像液体一样导电的电解质^[1]。一般由聚合物(如聚醚、聚酯和聚胺等)和碱金属盐(如 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAlCl_4 和 LiAsF_6 等)组成。用作锂电池的聚合物电解质应满足以下要求^[2]:离子导电,而电子不导电;室温电导率高,达到 10^{-3} S/cm ;离子迁移数高,可达 0.4;化学稳定性好,电化学窗口在 0 ~5 V(如 Li/Li^+);制成膜具有较好的柔韧性,易于加工。20 世纪 70 年代,聚氧化乙烯(PEO)基聚合物电解质首次出现^[3],在随后几十年时间,凝胶聚合物电解质、多孔聚合物电解质以及固态聚合物电解质(SPE)成为三个研究重点领域。聚合物电解质的研究一般均与优化以上性能相关。笔者主要就 PEO 基 SPE 的研究进展及其应用情况进行了综述。

1 PEO 基 SPE 的研究进展

PEO 基 SPE 是研究最早也是最广泛的一类。从目前的报道来看,PEO 的分子量及其制备方法对 SPE 的性能影响很小。

制备 SPE 的 PEO 分子量从几十万到几百万不等,SPE 膜的制备方法主要有两种:一种是浇铸成膜法^[3-6],将固体 PEO 与锂盐按照一定比例混合加入装有溶剂的烧杯中,搅拌均匀后,浇铸在聚四氟乙烯模具中,干燥脱模后即可得到 PEO 基聚合物电解质;另一种是热压成膜法^[7],该法是将固体药物混匀后加入双螺杆挤出机中挤出,造粒,然后再采用热压法制成薄膜。两种方法各有利弊,前者应用较多。

国内外学者所做的关于 PEO 基 SPE 的性能改进研究方法,尤其是提高电导率的研究,分别为对 PEO 进行改性、改变锂盐的结构和含量、在 SPE 中加入无机填料。

1.1 PEO 改性

通过对 PEO 基体进行处理以达到降低结晶率,提高聚合物链段的运动能力,提高锂盐解离度,进而提高电导率的研究较为广泛,主要方法有共混、共聚、接枝、梳形化、超支化等。

(1) 共混

通过共混可以得到力学性能和电化学性能俱佳的 SPE。如 PEO 与大分子聚磷腈共混制备的电解质,电导率可达 10^{-5} S/cm ,远远高于纯 PEO 基 SPE 的电导率,Wen Zhaoyin 等^[8]将超支化分子(HBP)与 PEO 共混制备了 SPE,室温电

导率可达 $3.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。

(2) 共聚

通过共聚能够抑制聚合物结晶,提高聚合物链段运动的能力。共聚提高电导率的聚合物必须满足下列条件^[9]:共聚物与盐的相容性好;为防止捕获阳离子,与锂离子的作用不能太强;共聚物优选含有极性区。这样既可以保证力学性能,又不影响电性能。

(3) 接枝

PEO 基接枝聚合物是指将较短的 PEO 链段连接到非碳主链上,PEO 的链段长度一般为 3 ~7 个氧化乙烯重复单元,不会结晶,此类聚合物制备的电解质可以得到较高的电导率。常见的有主链是聚磷腈、聚硅、聚硅氧烷的接枝聚合物^[10]。

(4) 梳形化

梳形聚合物有大量短 PEO 侧链,不但能够有效抑制 PEO 链段的结晶,而且短的 PEO 侧链活动自由,使电导率提高较大。齐力等^[11]制备了悬挂 PEO 基环状三聚磷腈的聚苯乙烯梳形聚合物与 LiClO_4 的电解质体系,30℃和 100℃电导率最高分别达到 $1.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 和 $3.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。

(5) 超支化

超支化或星形等树形聚合物是近几年来研究非常热门的一类聚合物。其具有独特的三维球形结构,分子中含有大量的支化单元和末端单元,只有较少的线性单元,几乎完全无定形,在普通的溶剂中有较高的溶解性^[12],因而非常适合用于 SPE。

1.2 锂盐改进

聚合电解质体系中,锂盐的结构对其性能和离解度在很大程度上起着决定性的作用,锂盐的浓度决定了体系中载流子的浓度,因而锂盐的结构和浓度均直接影响体系电导率。

(1) 结构

锂盐结构对离解度影响很大,主要研究热点在于提高大阴离子锂盐在 SPE 中的离解度,以提供更多的载流子。M. Watanabe 等^[13]以 LiPPI、LiPEI、LiTFSI 为聚合电解质盐,发

^{*} 中国地质大学(北京)学生学术基金(51913028)

收稿日期:2010-04-20

现锂盐的阴离子结构直接影响体系电导率。在 LiTFSI 中, 由于 $\text{—SO}_2\text{CF}_3$ 的强烈吸电子作用, 使 Li^+ 有很高的离解度, 进而提高了电导率; LiPPI 和 LiPEI 均有酰亚胺结构, LiPPI 中氟碳链较长, 使 Li^+ 和阴离子之间的作用力减弱, 也能提高电导率。D. R. McFarlane 等^[14] 研究发现, LiTFSI 除提供载流子外, $\text{—SO}_2\text{CF}_3$ 的吸电子作用有利于 N 原子上负电荷分散屏蔽在整个分子内, 减少阴离子与周围阳离子的作用, 起到增塑作用从而提高电导率。

(2) 浓度

锂盐浓度直接决定体系中载流子的浓度, 对电导率影响很大^[15], 其浓度主要用 EO/Li^+ 表示。对于 PEO/锂盐复合体系, Y. G. Andreev 等^[16] 从离子传导机理上对 EO/Li^+ 摩尔比与电导率之间的关系进行分析发现, 在复合体系中 EO 与 Li^+ 摩尔比不同时, 体系中与 Li^+ 络合的 O 个数不同, 阴离子对 Li^+ 的作用也不相同, 导致体系中载流子浓度发生变化。当 EO/Li^+ 为 8 时, 电导率最高。

C. A. Angell 等^[17] 首次提出了将少量的高分子聚合物掺杂到低共熔盐中组成的一种共混体系。在该体系中, 随着盐浓度的增加, 玻璃化转变温度 (T_g) 可达到最大值, 随后反而下降, Li^+ 运动自由度增加, 电导率增加。这类新型的聚合物电解质在室温下呈橡胶态, 具有很好的离子导电性、高分子粘弹性和电化学稳定性, 是最具有应用前景的导电高分子材料。

1.3 PEO/无机复合聚合物电解质

1982 年 J. E. Weston 等^[18] 首先尝试向 SPE 中加入无机粉末, 意外发现无机粉末可提高 SPE 的离子电导率。随后, 各种无机粉末如 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnAl_2O_4 、 Mg_2Si 和 BaTiO_3 等加入 SPE 中进行研究, 其室温电导率如表 1 所示。这种有机/无机复合物聚合电解质 (CPE), 逐渐发展成一类新的聚合电解质。随后, 无机填料也采用许多纳米级的材料, 聚合物电解质进入纳米材料行列。

表 1 PEO 基 CPE 的组成及其室温电导率

填料	锂盐	室温电导率/S/cm	EO/Li ⁺
压电陶瓷 ^[19]	Mg_2Si ^[1]	2×10^{-3}	8
SiS_2 ^[20]	LiClO_4	3.87×10^{-5}	
OMMT ^[21]	LiCF_3SO_3	1.4×10^{-5}	
合成锂蒙脱石 ^[22]	LiF	4.324×10^{-5}	16
锂离子交换皂石 ^[23]	未知	4.1×10^{-3}	
ZnAl_2O_4 ^[18]	LiClO_4	2.23×10^{-6}	
BaTiO_3 ^[12]	LiClO_4	1.3×10^{-5}	8
纳米 Al_2O_3 ^[24]	LiBF_4	$\sim 10^{-5}$	8
SiO_2 气凝胶 ^[25]	LiClO_4	7.09×10^{-5}	6
纳米 Al_2O_3 ^[19]	LiClO_4	1.66×10^{-6}	8
纳米 TiO_2 ^[15]	LiClO_4	$\sim 10^{-5}$	8
MgO ^[26]	LiI	$> 2 \times 10^{-4}$	3

注: 1) M = Li、K、Rb。

无机掺杂能够降低聚合物的结晶度, 提高电导率, 且不会对体系力学性能造成负面影响。由于无机粒子在聚合物基体中的高度分散性, 在体系中起到物理交联点的作用, 能

够降低链的有序排列和结晶性能, 提高体系的力学强度和聚合物电解质与电极之间的界面稳定性^[27]。此外, 降低粒子尺寸和对粒子表面进行修饰均是提高电导率的有效途径。

(1) 氧化物作为填料的 CPE

氧化物在 CPE 中的应用研究广泛, 由于纳米颗粒的特殊效应, 纳米氧化物在 CPE 中的应用也日渐频繁。F. Croce 等^[28] 制备了纳米级 TiO_2 (5.8 nm) 和 Al_2O_3 (13 nm) 作填料的 $\text{PEO} - \text{LiClO}_4$ 的 SPE, 在室温下其电导率可达 10^{-5} S/cm, 离子迁移数可达 0.6。该研究首次证实了无机填料能够提高电导率、离子迁移数和电化学稳定性。W. Krawiec 等^[24] 采用微米级和纳米级两种 Al_2O_3 作为填料制备了 $\text{PEO} - \text{LiBF}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 复合聚合物电解质, 电导率测试表明, 纳米填料的电导率比微米填料的电导率高一个数量级。

(2) 其它化合物作为填料的 CPE

在 PEO 中加入 MgAgI_5 (M = Li、K 和 Rb)^[19] 室温电导率可以增加至 2×10^{-3} S/cm。Ma Juntao 等^[20] 研究了纳米 SiS_2 与 PEO 复合的 CPE, 通过建立等效电路对交流阻抗数据进行拟合, 其最大离子电导率为 3.87×10^{-5} S/cm, 锂离子迁移数为 0.2 ~ 0.3, 并且均随着无机填料的增加而增加。Wang Lishi 等^[29] 研究了 $\text{PEO} - \text{LiClO}_4 - \text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 体系的 SPE, 其中纳米级 ZnAl_2O_4 可降低 PEO 的结晶率, 而且与 PEO 之间的路易斯酸碱作用, 提高了电导率和离子迁移数。

将铁氧体 BaTiO_3 引入 SPE 中制成 $\text{PEO} - \text{LiClO}_4 - \text{BaTiO}_3$ 体系的 CPE^[22, 30], 含质量分数 1.4% BaTiO_3 的 SPE 室温下的电导率为 1.3×10^{-5} S/cm, 这是由于 BaTiO_3 是铁氧体, 具有特殊的晶体结构, 能够自发极化, 提高了电导率。

(3) 矿物材料作为填料的 CPE

蒙脱石、皂石等矿物材料与 PEO 基 SPE 复合一般会制成插层型和掺杂型两种 CPE^[21, 23]。由于矿物材料提高了锂盐的解离度, 降低了 PEO 的结晶度, 因此这两种类型均可提高 CPE 的电导率, 但是插层型的效果更好。

Chen Hsien Wei 等^[21] 在 PEO/锂盐体系中掺杂用 D2000 改性的蒙脱石, 分析发现 Li^+ 的正电荷与蒙脱石上的负电荷作用, 形成两种新的络合物, 均能促进锂盐解离, 提高聚合物链的柔顺性, 从而提高电导率; 随着蒙脱石含量的增加, 电导率先升高后降低, 其质量分数为 3% 时, 达到最大值为 1.4×10^{-5} S/cm。Wen Zhaoyin 等^[23] 对皂石/PEO 基复合电解质进行研究, 采用阳离子交换法将皂石中的钠离子用锂离子替换, 制备了插层型 PEO/皂石复合聚合电解质, 其电导率可达 4.1×10^{-3} S/cm。

以上 PEO 基 CPE 的主要研究结果可以做如下总结:

(1) 无机填料可以降低 PEO 的结晶率, 提高其电导率和离子迁移数。

(2) 填料的粒度与 SPE 的性能密切相关, 与微米填料相比, 纳米材料对于提高电解质膜的电导率、电化学稳定性及其与金属锂的界面稳定性方面具有更好的优势。

(3) 随着填料的增加, 电导率先增加后下降, 期间会出

现电导率的峰值。

(4) 铁氧体 BaTiO_3 和层状硅酸盐能够提高聚合物电解质的电导率,但是其含量必须在合理的范围内,如果含量太大,则会适得其反。

2 PEO 基聚合物电解质的应用

PEO 基聚合物电解质主要应用在锂二次电池中,在其它二次电池中也有应用^[31]。室温下 SPE 仍停留在实验室阶段^[32-33],实际应用尚为空白。

目前电池中可以应用的聚合物电解质主要有两种情况:一是在较高温度条件下($70 \sim 100^\circ\text{C}$)^[34],二是在常温下添加增塑剂,以提高其电导率。增塑剂可分为有机和无机两类,无机增塑剂主要是水^[35],有机增塑剂较多,有聚乙二醇、聚乙二醇二甲醚^[36]、碳酸次乙酯和钛酸二丁酯^[36-37]。Kang Yongku 等^[35]研究了 PEGDME 增塑的 $\text{PEO}/\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 聚合物电解质,其室温电导率达 $5.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$,放电量为 $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,该电解质可以在室温下应用于 $\text{Li}/\text{SPE}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 和 $\text{C}/\text{SPE}/\text{LiCoO}_2$ 电池中。S. Ramesh 等^[37]制备了用 DC 和 DBP 增塑的 $\text{PVC}-\text{PEO}/\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 电解质,为了应用在实际电池中,需要加入纳米氧化硅以提高其力学性能。

3 结语

PEO 基 SPE 具有一定的电导率,又具有高分子聚合物的特性,为锂离子电池向全固态、超薄型、微型化、安全化等方向发展提供了新的可选用材料。然而限制 PEO 基固体聚合电解质应用的一个主要原因是其室温电导率太低。解决的方法主要有三种:对 PEO 进行改性、对锂盐进行改进和研制 PEO/无机复合聚合物电解质(CPE)。

目前国内外的研究主要是对现象的描述,而对于 SPE 特别是 CPE 的机理研究较少,且复合采用多种改进方法的研究也较少。由于实验室研究与生产应用的脱节导致 SPE 和 CPE 在锂电池中的实际应用还有待推进。

参考文献

- [1] 吴宇平,等. 锂离子二次电池[M]. 北京:化学工业出版社,2002:14.
- [2] 操建华. 锂离子电池中聚合物电解质多孔膜的制备及其结构与性能研究[D]. 杭州:浙江大学,2005:23.
- [3] Fenton D E, et al. Polymer. 1973, 14(12): 589-591.
- [4] Wright P. V. Polymer. 1975, 16(5): 319-331.
- [5] Salomon M, et al. Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(33): 8234-8244.
- [6] Bruce P G, et al. Solid State Electrochemistry, 1995, 78(3/4): 119-162.
- [7] Wendy Loyens, et al. Polymer. 2005, 46(17): 7334-7345.
- [8] Wen Zhaoyin, et al. Solid State Ionics, 2000, 134(3/4): 281-289.
- [9] Borghinim C, et al. Electrochimica Acta, 1996, 41(15): 2369-2373.
- [10] Motogamik, et al. Electrochimica Acta, 1992, 37(9): 1725-1727.
- [11] 齐力,等. 化学研究与应用, 1998, 10(2): 356-360.
- [12] Allcock H R, et al. Electrochimica Acta, 1998, 43(10-11): 1145-1150.
- [13] Watanabe M, et al. Electrochimica Acta, 2000, 45(8-9): 193-201.
- [14] McFarlane D R, et al. Electrochimica Acta, 2000, 45(8-9): 1271-1278.
- [15] Rajendran S, et al. Journal of Power Sources, 2003, 124(1): 225-230.
- [16] Andreev Y G, et al. Electrochimica Acta, 2000, 45(8-9): 1417-1423.
- [17] Angell C A, et al. Nature, 1993, 362(6416): 137-139.
- [18] Weston J E, et al. Solid State Ionics, 1982, 7(1): 75-79.
- [19] E Strauss, et al. Electrochimica Acta, 1998, 43(10-11): 1315-1320.
- [20] Ma Juntao, et al. Battery Bimonthly, 2004, 34(4): 349-353.
- [21] Chen Hsien Wei, et al. Polymer, 2001, 42(18): 7819-7830.
- [22] K. J. Choi, et al. Science, 2004, 306(5698): 1005-1008.
- [23] Wen Zhaoyin, et al. Journal of Power Sources, 2003, 119-121(1): 427-431.
- [24] W. Krawiec, et al. Journal of Power Sources, 1995, 54(2): 310-315.
- [25] Y. W. Chen Yanga, et al. Journal of Power Sources, 2008, 182(1): 340-348.
- [26] E. Strauss, et al. Electrochimica Acta, 1998, 43(10-11): 1315-1320.
- [27] Wang Z X, et al. Electrochemical and Solid State Letters, 2003, 6(1): 40-44.
- [28] Croce F, et al. Nature, 1998, 394(6692): 456-458.
- [29] Wang Lishi, et al. Solid State Ionics, 2009, 180(4-5): 392-397.
- [30] H. Y. Sun, et al. Journal of The Electrochemical Society, 1999, 146(5): 1672-1676.
- [31] Yang Chunchen, et al. Journal of Power Sources, 2002, 112(2): 497-503.
- [32] Sreekanth T, et al. Journal of Power Sources, 2001, 93(1-2): 268-272.
- [33] Sreekanth T, et al. Materials Science and Engineering, B, 1999, 64(2): 107-112.
- [34] Appetecchi G B, et al. Journal of Power Sources, 2001, 101(1): 42-46.
- [35] Fauvarque J F, et al. Electrochimica Acta, 1995, 40(13-14): 2449-2453.
- [36] Kang Yongku, et al. Journal of Power Sources, 2001, 92(1-2): 255-259.
- [37] Ramesh S, et al. European Polymer Journal, 2007, 43(5): 1963-1968.
- [38] Sukeshini A M, et al. Solid State Ionics, 1998, 113-115(1): 179-186.

APPLICATION AND RESEARCH PROGRESS OF PEO-BASED SOLID POLYMER
ELECTROLYTE FOR LITHIUM BATTERY

Chen Wei, Zhang Yihe

(School of Material Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

ABSTRACT The development of the poly(ethylene oxide) (PEO) -based solid polymer electrolyte for lithium battery is intro-
duced. Both home and abroad research on PEO modifying, lithium salt improving and organic-inorganic composite polymer electrolyte
preparing for increasing the ion conductivity, electrochemistry window, ion transference number were presented in detail. The application
of PEO-based polymer electrolyte was summarized.

KEYWORDS lithium battery, poly(ethylene oxide) , polymer electrolyte, composite, polymer electrolyte

TRITAN 共聚聚酯需求激增, 伊士曼化工美国建新厂
为满足市场对 TRITAN 共聚聚酯的需求, 伊士曼化工在
美国田纳西州金斯波堡总部建设了一家新工厂, 公司近期为
该厂举行了开业庆典。伊士曼 Tritan 是新一代共聚聚酯材
料, 具备清澈和韧性、耐热和耐化学性等特性品质, 且不含双
酚 A(BPA) 成分。

自从 2007 年推出 Tritan 以来, 市场对该材料的运用就
由最初的三个行业——可重复用运动水瓶、家居用品和小家
电扩展到了包括医疗、婴儿护理、桶装水和告示牌在内的七
个领域。在过去的一年, 伊士曼 Tritan 业务翻了两番。根据

此前伊士曼对全球每年共聚聚酯的市场增长率预期 6% ~
8%, 目前来看, 伊士曼的成功已远远超出了市场预期。

伊士曼 Tritan 共聚聚酯的制造工厂拥有最先进的生产
设施。通过运用工厂中的创新型设备, 在保证整体稳定增长
的同时, 还能有效降低生产过程和产品对环境的影响。这也
体现了伊士曼一直以来对可持续材料解决方案的承诺。

此次开业庆典包括新厂房的一系列展示活动, 当地政
府官员、入选的消费者和员工、以及包括总裁兼首席执行官
的 Jim Rogers、执行副总裁 Mark Costa 在内的多名伊士曼高
管代表出席了这一活动。
(工程塑料网)



余姚市汇合塑化有限公司

www.hh53.com

余姚市汇合塑化有限公司创立于二〇〇五年, 公司下辖两个生产基地, 一个检测公司, 是开发碳纤维复合材料等前瞻性产品的
业改性公司。公司二〇〇七年通过环评认证, 通过ISO9001: 2000管理体系认证, 是中国塑料加工工业协会改性委员会常务理事
单位, 是宁波地区唯一的科研实验开发生产基地, 是中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会委员单位。

产品简介

碳纤维复合材料系列

CFRPA6、CFRPA66、
CFRPC、CFRPP、
CFRABS、CFRPOM等

产品优点

密度小、高强度、高模量、耐
腐蚀、耐高温、导电、耐磨、收缩
率小、线膨胀系数低、耐磨性、尺
寸稳定性好。

产品用途

可代替部分有色金属材料, 广
泛用于航空、航天、汽车、纺织、
机械、电器、体育用品等行业。

无卤阻燃聚丙烯

注塑级、挤出级

产品优点

无卤阻燃, 可达到UL94V-0级,
不粘膜、不析出, 灼热丝温度可达
到960℃, 热变形温度可达到142℃。

产品用途

可完全代替阻燃ABS, 部分代
替增强ABS和PBT, 可制作小家电
外壳, 电视机后盖, 电容器外壳,
插座、空调、冰箱等配件。

工厂电话: 0574-62501577

传真: 0574-62532511

联系人: 李志刚 18958321380

地址: 浙江余姚中国塑料城A1-63号 邮编: 315400

销售部电话: 0574-62530511

传真: 0574-62530511

联系人: 赵明 13857497450