

锂聚合物电解质的导电性能

张虎成^{1,2} 轩小鹏^{1,2} 王键吉^{1*} 汪汉卿²

(¹ 河南师范大学化学与环境科学学院 新乡 453002 ² 中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000)

摘 要 综述了四种类型的锂聚合物电解质体系的特征及近年来的研究进展,着重阐明了聚合物的结构、离子传输机理和离子电导率之间的关系及影响聚合物电解质导电性能的因素。

关键词 聚合物电解质 离子电导率 离子传输

Advances in Ionic Conductivity of Lithium Polymer Electrolytes

Zhang Hucheng^{1,2}, Xuan Xiaopeng^{1,2}, Wang Jianji^{1*}, Wang Hanqing²

(¹ College of Chemistry & Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453002)

(² Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract Each system of all four systems for polymer electrolyte is reviewed on its characteristics and developments in recent years. The emphasis of this paper is laid on the relations among the structure of polymer, mechanism of ion transport and ionic conductivity, and the factors, which affect polymer electrolyte on ionic conductivity, are discussed also.

Key words Polymer electrolyte, Ionic conductivity, Ion transport

以离子传导电流的固体材料通常被称之为固体电解质,它包括晶体电解质、玻璃电解质和聚合物电解质三种类型,其中固态聚合物电解质(SPE)具有质轻、易成膜、粘弹性好等优点,可用于电池、传感器、电致变色显示器和电容器等方面。因此,自 1973 年 Wright 首次测定了 SPE 的电导以来^[1],在世界范围内掀起了研究 SPE 的热潮。事实上,若将 SPE 用于锂离子电池,可排除液体电解质易泄漏的问题,取代电池中的隔离膜,抑制电极表面枝晶的产生,降低电解质与电极的反应活性,提高电池的比能量,使电池具有耐压、耐冲击、生产成本低和易于加工等优点。理想的 SPE 应符合如下的一些基本要求:电导率(σ)应接近或达到液体电解质的数值,锂离子迁移数(t_{Li^+})要尽可能地接近于 1,不发生凝溢现象,能保持良好的热稳定性、电化学稳定性和机械稳定性。尽管如此,目前研究的主要任务仍是在满足机械稳定性的条件下提高 SPE 的导电性能。

1 干燥型聚合物电解质

干燥型的 SPE 由聚合物与锂盐构成,它是锂盐溶于聚合物而形成的电解质体系。通常分子链上含有能与 Li^+ 发生配位作用的氧、氮、硫等极性基团的聚合物可用来形成该类体系,如:聚

王键吉 男,46 岁,教授,从事物理化学方面的研究。

国家自然科学基金(29973009)和河南省高校创新人才基金资助项目

2002-04-03 收稿,2002-07-24 修回

氧化乙烯(PEO)、聚氧化丙烯、聚氧杂环丁烷、聚乙烯亚胺、聚(*N*-丙基-1-氮杂环丙烷)、聚硫化亚烃等。因为作为硬酸的 Li^+ 倾向于和硬碱发生相互作用, 所以锂盐在含氮、硫极性基团的聚合物中的溶解度较在含氧极性基团的聚合物中小, 导致 σ 很低而没有实际的意义; 而 PEO 分子的构象又比其它聚醚分子更有利于与阳离子形成多重配位, 能溶解更多的锂盐, 表现出好的导电性能, 因此 PEO+锂盐体系就成为 SPE 中最早和最广泛研究的体系。

1.1 导电机理

在 PEO 熔点 60°C 以下, 其 SPE 通常由 PEO 晶相、PEO 与锂盐形成的晶态化合物和含溶剂化盐的 PEO 非晶相构成。导电机理研究表明: 在电场作用下, 离子迁移主要发生在非晶相区域内; 又由于聚合物近程链段的运动有助于促进聚合物与 Li^+ 之间配位键的破坏和形成, 为 Li^+ 的迁移提供自由体积, 因此, 降低聚合物的结晶度和玻璃化转变温度(T_g)、提高聚合物链的柔顺性和增加其自由体积密度都有助于获得高导电性能的 SPE; 而不与 PEO 发生缔合作用的阴离子一般认为是通过向空位的定向迁移而导电的。另一方面, 低介电常数的聚合物使离子与离子之间存在着强的相互作用, 导致了在 SPE 中除了自由的阴离子和溶剂化的阳离子外还存在溶剂化离子对、紧密离子对、三离子聚集体和其它离子聚集体, 它们决定了载流子的浓度和迁移能力, 也是影响 SPE 导电能力的重要因素。

1.2 嵌段共聚物

PEO 的 $T_g = -65^\circ\text{C}$, 很易结晶, 致使 PEO/锂盐复合体系的室温 σ 仅为 $10^{-8}\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右。为提高 SPE 中非晶相所占比例, 可采用无规或嵌段共聚的方法在 PEO 分子链上嵌入氧化丙烯、亚甲氧基、环氧氯丙烷、硅氧烷、磷酸酯或铝酸酯等结构单元, 破坏均聚物的规整性, 以提高 σ 。比如, 氧化乙烯(EO)与表氯醇的共聚物形成的 SPE 的 σ 就比相应的 PEO 体系有明显提高^[2]。为了在降低均聚物的结晶度的同时, 进一步提高共聚物的介电常数, 可在 PEO 主链上引入丙烯酰胺、丙烯腈、顺式丁烯二酸酐、氨基甲酸乙酯和碳酸酯等极性基团以促进 σ 提高, 如: 将二甲基硅氧烷与 EO 共聚, 所得聚合物与 LiClO_4 形成的 SPE 的 $\sigma_{\text{室温}} = 2.6 \times 10^{-4}\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[3]。若将硬段和软段共聚生成嵌段聚合物可以同时改善 SPE 的导电性能和机械性能, 例如, 将 4, 4'-亚甲基双(环己烷基异氰酸酯)、1, 2-己二胺与聚乙二醇(PEG)低聚物共聚, 这样构成的体系可看作是孤立的、不连续的硬相分布在软相中而形成的微相分离体系, 由于软相有低的 T_g 和高的链段运动能力, 因而形成的 SPE 表现出相对高的 σ ^[4]。

1.3 接枝共聚物

在聚合物主链上引入低聚醚侧链, 既可提高其溶剂化能力, 又可阻止聚合物结晶, 使整个体系表现出了高自由体积和低 T_g 的特点, 因而, 高支化聚合物已被用来合成高性能的 SPE, 例如, 梳状聚硅氧烷与 $\text{LiTFSI}(\text{Li}[\text{NSO}_2\text{CF}_3]_2)$ 形成的 SPE 的 $\sigma_{\text{室温}}$ 可达 $3.9 \times 10^{-4}\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[5]。将 EO 侧链连接到刚性的聚合物主链上所形成的聚合物有自组装成层状结构的倾向, 具有低聚醚侧链的聚(*p*-苯撑)形成的 SPE 的 σ 与非晶态 PEO 相近, 但表现出良好的机械性能^[6]。利用嵌段和接枝共聚相结合的方法, Watanabe 等^[7]将 EO 和 2-(2-甲氧基乙氧基)乙基缩水甘油醚(MEEGE)共聚, 在 30°C 时该聚合物与 LiTFSI 形成 SPE 的 σ 可达 $3.3 \times 10^{-4}\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

1.4 交联聚合物

虽然在聚合物主链上引入低聚醚侧链,可以降低 T_g , 促进 s 值增高,但随着聚醚侧链的增加,聚合物的机械稳定性也同时受到损失。Nishimoto 等^[8]利用 MEEGE、EO 和丙烯酸合成了网状聚合物,在 30°C 时该聚合物与 LiTFSI 形成的 SPE 的 s 可达 $1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。然而,交联聚合物虽然可以提高聚合物的机械性能,抑制聚合物结晶,但也降低了链段的运动能力,导致 T_g 值相应升高。因此,所得网状 SPE 的 s 值常常不大于交联前相应 SPE 的 s 值。

1.5 阴离子的影响

在 SPE 中 t_{Li^+} 通常在 0.1~0.3 之间,甚至可为负值,说明了阴离子在 SPE 传导电流的过程中起着重要的作用。另外,体系形成复合物的能力主要取决于聚合物对阳离子的溶剂化作用能与盐晶格能的相对大小,盐的晶格能越大,与聚醚形成复合物的能力越弱。不同锂盐的晶格能顺序如下: $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{SCN}^- > \text{ClO}_4^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^- > \text{BF}_4^- > \text{AsF}_6^-$, 可见由具有体积大、柔顺和所带电荷离域程度大的阴离子形成的锂盐有希望获得高 s 和 t_{Li^+} 的 SPE。目前,一些新的酰胺类、甲基化物类、硼酸类和螯合类锂盐已被相继合成和研究^[9]。

1.6 盐浓度的影响

随着 PEO 中盐浓度的增加,相应的 s 也随之增加,但当盐浓度增至某一值后,体系的 s 随盐浓度的增加呈下降的趋势,这是由于 Li^+ 与聚合物之间的缔合作用使分子链变得刚性、离子对和离子聚集体数量也随之增加的缘故。若进一步增加盐的浓度, s 在出现最小值后又随盐浓度的增加呈上升趋势,体系进入离子迁移与聚合物链段的运动无关的聚合物在盐内(polymer in salt)的区域,其 s 可达 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[10]。

2 凝胶型聚合物电解质

目前干燥 SPE 的 $s_{\text{室温}}$ 通常小于 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 为满足锂离子电池的要求,在聚合物/盐体系中加入能促进锂盐离解、增加体系的自由体积分数并降低其 T_g 的增塑剂,可得到 $s_{\text{室温}}$ 大于 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的凝胶 SPE。增塑剂通常是高介电常数、低挥发性、对聚合物/盐复合物具有可混性和对电极具有稳定性的有机溶剂。如碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二甲酯、*N*-甲基吡咯烷酮、环丁砜、 γ -丁内酯等。为了克服上述低分子量增塑剂的易挥发和易于与锂电极发生化学作用的缺点,也常使用低极性 or 中等极性的聚醚、冠醚、芳香族或脂肪族的双酯类、低聚醚取代的 EC 或 PC 等。

凝胶 SPE 是由聚合物晶相、溶胀的非晶相和位在孔隙中的电解质液相三部分组成,虽然组分间也存在着复杂的相互作用,但主要起支撑作用的聚合物表现得较为惰性,离子传导机理类似于液态电解质,因而适用的聚合物比较广泛。常用的有 PEO、聚丙烯腈、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯吡咯烷酮、聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏氟乙烯(PVdF)、聚丙烯酸乙二醇酯、聚二乙烯基硫以及由它们形成的共聚物等。与常用的浇铸制膜技术相比,相转移制膜技术的优点是该法首先为聚合物选择适当的溶剂、用量和蒸发条件以制备出一定孔径的多孔膜,此步骤无须在无水、无氧条件下进行;然后再将制得的膜浸入电解液中形成具有一定机械强度和更好导电性能的凝胶 SPE,该步骤可在电池最后的组装阶段完成,从而为规模生产提供了便利条件。

然而,与干燥 SPE 相比,凝胶 SPE 不仅损失了机械性能,也损失了与锂电极的兼容性,即加入增塑剂来提高 s 是以损失 SPE 最重要的特征为代价的。若将预聚物、增塑剂和锂盐共混,

利用光或热引发聚合反应,通过化学键形成具有网状结构的凝胶 SPE,这样得到的 SPE 不仅具有良好机械性能,而且抑制了聚合物结晶,提高了 SPE 中增塑剂的含量,可以获得高 σ 的 SPE。Lee 等^[11]在 $\text{LiPF}_6 + \text{EC/PC}$ 电解质溶液中使二甲基丙烯酸聚乙二醇酯和甲基丙烯酸甲酯发生聚合,所得交联 SPE 的 $\sigma_{\text{室温}}$ 达到了 $3.8 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

3 复合型聚合物电解质

3.1 无机添加剂

在干燥型或增塑型的 SPE 中混入能提高其性能的其他成分即构成复合型 SPE。常用的无机添加剂有: SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 、 TiO_2 、 BaTiO_3 、 LiTaO_3 和沸石等,由于纳米级惰性无机填料与 SPE 混合后降低了聚合物的结晶度,同时无机填料和聚合物相互作用形成了有利于离子传输的晶粒间界,使得 σ 值提高。另一方面,无机填料还可以扩展 SPE 热稳定性和机械稳定性的范围,抑制电极界面上钝化层的形成,提高 t_{Li^+} , 因而无机填料对于改善 SPE 的性能有着重要的作用。事实上,在 SPE 中加入 SiO_2 后, SiO_2 表面的极性基团易于与聚合物(如 PEO)形成氢键和发生偶极相互作用,使聚合物发生交联,抑制了聚合物结晶的倾向;也可能这种相互作用起到了增塑剂的作用,为 Li^+ 的迁移提供了通道。无机填料颗粒的比表面积越高,这种相互作用就越强,体系中的非晶相就越稳定。另一方面, SiO_2 颗粒可以吸附 SPE 中痕量的水分,这也是提高 SPE 与电极的界面稳定性的原因之一。Aihana 等^[12]采用将 $\text{PEO} + \text{LiClO}_4 + \text{SiO}_2$ 的复合体系在 EC/DEC 混合溶剂中溶胀的方法,得到了具有良好性能的复合 SPE,在 20°C 时其 $\sigma = 2.1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 与相同温度下 $\text{LiClO}_4(1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) + \text{EC/DEC}$ 的 $\sigma (= 2.5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1})$ 非常接近。有些无机填料本身就具备传输离子的能力,如: Li_3N 、 LiAg_4I_5 、 $\text{Li}_{3.95}\text{Mg}_{0.05}\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 38\text{TiO}_2 \cdot 39\text{P}_2\text{O}_5$ 等,当这些填料与聚合物混合后,离子迁移可在无机填料相中进行,引起 σ 值升高。比如,在 PEO 中加入 LiAg_4I_5 获得的室温电导率高达 $2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的电解质就是一例^[13]。

3.2 有机改性电解质(ormolytes)

若将无机添加剂进行疏水改性或通过化学键将其连接到聚合物上,可进一步提高无机添加剂与聚合物的兼容性以及复合 SPE 的电化学稳定性和机械性能,从而获得了良好性能的 SPE。如:在低分子量的 PEG 或聚乙二醇二甲基醚(PEGDME)与 LiTFSI 形成的液态复合物中加入疏水改性的 SiO_2 , SiO_2 的非极性表面层之间通过范德华力发生相互作用而聚集成网络结构,获得了具有触变性的、良好机械性能和电化学稳定的、似凝胶的 SPE,其 $\sigma_{\text{室温}}$ 可达 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上^[14]。Hou 等在 PEGDME 与 LiClO_4 的溶液中混入表面用疏水的辛基和可交联的甲基丙烯酸丙酯改性的 SiO_2 ,通过交联作用,获得了具有 SiO_2 网络结构的、橡胶态的复合 SPE,并且体系的 σ 在交联前后保持不变^[15]。

3.3 聚合物添加剂

与共聚和交联相比,提高 SPE 的电化学和机械性能最方便的方法之一就是在体系中混入另一聚合物。与体系兼容性好、与阳离子作用较弱、具有高 T_g 和极性基团的聚合物常用作添加剂,如: PVC、PVdF、聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、ABS 树脂和聚苯乙烯等。研究表明:当这些刚性的聚合物混入 SPE 后,在改善其机械性能、粘弹性和稳定性的同时,并不

降低聚合物链段的运动能力,反而可以获得 $s_{\text{室温}}$ 为 $10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 左右的 SPE。由于采用热压法和浇铸法所得 SPE 的微观结构或化学结构不相同,这是造成热压法制得的复合 SPE 常有较高的 σ 值的直接原因。在 PEO-LiClO₄ 体系中加入聚丙烯酰胺(PAAM)后,其 $s_{\text{室温}}$ 提高约一个数量级。这是由于羰基氧与 Li⁺配位的能力强于醚氧原子,致使聚醚链的流动性提高,并且携带极性基团的 PAAM 也提高了聚合物混合物的介电常数,因此 s 值相应地增大^[16]。Chu 等^[17]报道了酚醛树脂和 PEO 的混合物与 LiClO₄ 构成 SPE 的室温 s 高达 $10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,这可能是酚醛树脂的加入形成了分子间强的氢键,降低了体系的结晶度,提高了分子链的运动能力,为离子迁移提供了更多通道的缘故。

3.4 路易斯添加剂

聚合物具有较小的介电常数导致了在 SPE 中广泛地存在着离子对和其它形式的离子聚集体,引起 SPE 有较低的 s 。若将路易斯酸添加到 SPE 体系中,它与路易斯碱发生相互作用可提高 SPE 的 s 和 t_{Li^+} ,重要的是利用该法有希望在锂离子电池中使用廉价易得、无污染的锂盐。如:在 PEO-LiClO₄ 中混入 AlCl₃ 或 AlBr₃, AlX₃ 能与 ClO₄⁻ 发生作用生成 $[\text{O}_3\text{ClOAlX}_3]^-$,该复合阴离子对体系有增塑作用,致使 s 升高^[18]。中性路易斯酸也被合成和研究,其中:一类是 N 原子上的氢被吸电子的基团取代的线性或环状氮杂醚;再一类是氟化芳基或烷基取代的缺电子硼化物;以及将上述两种类型的路易斯酸嵌入主链或侧链而形成的聚合物。这些路易斯酸均能与 SPE 中的阴离子发生缔合作用,降低体系中离子对的数量,提高 SPE 的 s 。

4 单离子导电型聚合物电解质

前述 SPE 是通过 Li⁺和其反离子共同迁移而传导电流的双离子导体。如果阴离子的迁移数远大于 t_{Li^+} ,会造成电池在充放电过程中严重的极化现象,此时体系表现出低 s 和高阻抗的特点。若通过共价键将阴离子固定在聚合物主链上形成单离子导体(如,含有碳酸锂或磺酸锂侧链的聚电解质)可有效地降低极化现象。但由于荷电的聚电解质主链有较大的刚性,且易生成紧密离子对,因而它往往有非常低的 $s_{\text{室温}}$ (约 $10^{-7}\sim 10^{-11}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。若在主链上引入具有增塑剂作用的低聚醚侧链以及使用柔性的主链和能削弱 Li⁺配位效应的强吸电子的基团都有助于体系导电能力的提高。Fujinami 等^[19]合成了这样的聚电解质,在该聚合物中阴离子的电荷可离域至无机主链上的 Si-O 键,大的低聚醚侧链又具有阻止 Li⁺靠近和促进其迁移的功能,因而获得了 $s_{\text{室温}}=2.3\times 10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的聚电解质,但由于杂质的存在造成了其 t_{Li^+} 仍然小于 1。Xu 等^[20]合成了易于分离提纯的、含有弱碱性阴离子的聚电解质 $\text{H}[\text{O}[\text{Li}(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{O}]_m$,其 $s_{\text{室温}}=10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。另外,在锂蒙脱土中加入能与 Li⁺发生溶剂化作用和降低阴阳离子引力的聚合物,也可以得到导电能力较好的单离子导体^[21]。在体系中加入增塑剂和路易斯酸同样也能显著改变其 s ,比如,在保持机械稳定性良好的条件下,将二甲亚砜和 BF₃ 加入马来酸酐和苯乙烯共聚得到的梳状聚电解质中,获得了 $s_{\text{室温}}=5\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的单离子导电的 SPE^[22]。

5 结束语

鉴于 SPE 的广阔应用前景,已对其合成、结构、性能及应用方法进行了广泛的研究,并成为迅速发展的新材料领域之一。然而, SPE 是一高盐浓度的体系,在这一体系中各种组分之间

存在着影响盐解离和离子传输的相互作用, 目前对体系中这些复杂的相互作用和其导电的机理还不十分清楚。事实上, SPE 的导电能力除了与分子链的动态行为、结晶度和混乱的环境有关之外, 人们还提出了 SPE 中有序的环境、具有高 T_g 的聚合物和晶相 SPE 也能传导离子等新的观点。因而还有待对 SPE 的结构、性质与导电机理之间的关系做进一步地研究, 以获得高性能的 SPE。

参考文献

- [1] D E Fenton, J M Parker, P V Wright. *Polymer*, 1973,14:589.
- [2] S Kohjiya, T Horiuchi, S Yamashita. *Electrochim Acta*, 1992,37:1721~1723.
- [3] C P Fonseca, S Neves. *J. Power Sources*, 2002,104:85~89.
- [4] H L Wang, H M Kao, M Digar et al. *Macromolecules*, 2001, 34:529~537.
- [5] R Hooper, L J Lyons, D A Moline et al. *Organometallics*, 1999,18:3249~3251.
- [6] U Lauter, W H Meyer, G Wwagner. *Macromolecules*, 1997,30:2092~2101.
- [7] M Watanabe, T Endo, A Nishimoto et al. *J. Power Sources*, 1999, 81-82 :786~789.
- [8] A Nishimoto, K Agehara, N Furuya et al. *Macromolecules*, 1999,32:1541~1548.
- [9] J Barthel, A Schmid, H J Gores. *J. Electrochem. Soc.*, 2000,147(1):21~24.
- [10] C A Angell, C Liu, E Sanchez. *Nature*, 1993,362:137.
- [11] K Lee, K Kim, H S Lim. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148: A1148~A1152.
- [12] Y Aihara, G B Appetecchi, B Scrosati. *J. Electrochem. Soc.*, 2002,149(7):A849~854A.
- [13] J R Stevens, B E Mellander. *Solid State Ionics*, 1986, 21:203~206.
- [14] J Fan, P S Fedkiw. *J. Electrochem. Soc.*, 1997,144:399~ 408.
- [15] J Hou, G L Baker. *Chem. Mater.*, 1998,10:3311~3318.
- [16] W Wiczeorek, K Suck, Z Florjanczyk et al. *J. Phys. Chem.*, 1994,98:6840~6850.
- [17] P P Chu, H P Jen, F R Lo et al. *Macromolecules*, 1999,32:4738~4740.
- [18] W Wiczeorek, A Zalewska, D Raducha et al. *J. Phys. Chem.(B)*, 1998,102:352 ~360.
- [19] T Fujinami, A Tokimune, M A Mehta. *Chem. Mater.*, 1997,9:2236~2239.
- [20] W Xu, C A Angell. *Solid State Ionics*, 2002,147:295~301.
- [21] S Wong, S Vasudevan, R Vaia et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117: 7568~7569.
- [22] Z Florjanczyk, W Bzducha, W Wiczeorek et al. *J. Phys. Chem.(B)*, 1998, 102:8409~8416.