

聚合物电极材料在二次锂电池中的应用

唐致远 徐国祥 冯季军

(天津大学化工学院 天津 300072)

摘 要 对聚合物电极材料在二次锂电池中的应用进行了详尽的介绍,按照电化学反应机理的不同,分别讨论了导电聚合物、聚硫化物和醌基聚合物三类正极材料;指出了这些材料的结构特征、物理化学性能以及作为电极材料所具有的特点。在对聚合物电极材料进行详细分析的基础上,笔者认为聚合物电极材料具有重要的研究与应用价值,对聚合物电极材料研究的不断增多也表明这类材料具有良好的发展趋势。

关键词 导电聚合物 聚硫化物 醌基聚合物 正极材料 二次锂电池

The Application of Polymer Electrode in Lithium Secondary Battery

Tang Zhiyuan, Xu Guoxiang, Feng Jijun

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract In this article, the application of polymer electrode in Lithium secondary battery is presented in detail. According to different electrochemical reaction mechanism, conducting polymer, polysulfide and quinone-base polymer are introduced respectively, their structure character, physical chemistry property and the specialty as electrode material are pointed out. On the base of particular analyzing to polymer electrode, the polymer electrode is deemed to have high value for study and application. Furthermore, in view of the increasing research of such electrode material, it also shows good prospect for future development.

Key words Conducting polymer, Polysulfide, Quinone-base polymer, Positive electrode, Lithium secondary battery

步入 21 世纪,化学电源在世界能源领域已具有举足轻重的地位,其中锂二次电池由于能量密度大、工作电压高、循环寿命长、对环境污染小等优点,已广泛应用于移动电话、笔记本电脑、便携式摄放像一体机等高档电器中。因此,开发出具有良好电化学性能的正极材料对二次锂电池的进一步发展具有重要的意义。在众多材料中,聚合物正极材料发展十分迅速,它们的能量密度普遍超过常规正极材料,且对环境污染小、材料来源广泛、合成条件相对简单,是一类具有广泛应用前景的储能物质。随着环保意识的提高,将化学电源作为交通工具的动力来源成为彻底解决零排放问题的唯一途径,所以,二次锂电池聚合物正极材料正面临着空前的机遇与挑战。本文详细介绍了应用于二次锂电池的各种聚合物正极材料,为二次锂电池的研究与开发提供一定参考。

唐致远 男,55 岁,教授,从事电化学研究。E-mail: zytang@tju.edu.cn

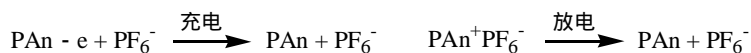
国家自然科学基金资助项目(20273047)

2002-07-29 收稿,2002-12-13 修回

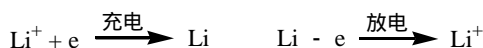
1 导电聚合物正极材料

导电聚合物的历史源于聚乙炔的发现。随着化学电源的发展,人们逐渐尝试将导电聚合物应用于二次电池。可以作为二次锂电池正极材料的导电聚合物主要包括具有 P-型掺杂能力的聚苯胺(PAn)、聚吡咯(PPy)、聚噻吩(PTh)及它们的衍生物,以 Li/LiPF₆/PAn 电池得失一个电子为例,其电极反应如下:

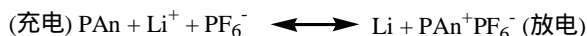
正极



负极



电池总反应:



从上式可见,导电聚合物作为二次锂电池正极材料使用时,电极反应为材料本身的 P-掺杂、去掺杂过程。掺杂程度的高低决定了电极材料能量密度的大小,在众多导电聚合物电极材料中,PAn 具有约 130mAh · g⁻¹ 的理论容量,合成条件简单,成本低廉,并且分子骨架上连续的大π键结构能够提供良好的电子导电性,其与金属 Li 组成电池后在 2.0~3.8V 的电位区间内均可以发生电化学反应,因此对聚苯胺正极材料的研究最为广泛。从早期的水溶液电解质,到有机电解液乃至聚合物电解质,人们对聚苯胺的研究一直在进行。Ryu 等^[1]将聚苯胺粉末制成薄膜后在 LiPF₆ 溶液中浸泡,得到了具有 50mAh · g⁻¹ 比容量的聚苯胺电极材料;Chen 等^[2,3]通过在聚苯胺电极中掺加锂盐的方法,使聚苯胺材料达到了 221Wh · kg⁻¹ 的能量密度和 91% 的平均库仑效率;Cantu 等^[4]将 PAn 与 V₂O₅ 结合使用,得到了具有 302mAh · g⁻¹ 比容量的复合电极。

以聚苯胺为代表的导电聚合物的不断发展,为它们在锂电池正极材料中的应用创造了条件,不仅如此,随着对电化学电容器研究的深入,导电聚合物的应用领域在不断拓宽,研究也在不断深入。

2 聚硫化物正极材料

聚硫化物正极材料已经具有几十年的研究历史,从最初的高温钠/硫电池,经过 Li/硫电池、Li/有机硫化物电池、Li/聚硫化物电池几个不同发展阶段,目前对聚硫化物电池的研究已经非常广泛。

2.1 Li/S 电池

Na/S 电池的出现,可以说是元素 S 作为电极材料的最早应用。早在 1967 年就已问世的高温 Na/S 电池,由于使用温度高、电池容量持续下降、安全性差以及腐蚀性等诸多问题,不能得到实际应用,但是它是 Li/S 电池的前身。正是由于 Na/S 电池的使用,才使人们注意到元素硫在化学电源中的巨大应用潜力。

金属锂具有极高的理论容量(3830mAh · g⁻¹)和极低的电极电位(-3.045V vs H₂/H⁺),将其与具有 1672 mAh · g⁻¹ 理论容量的元素 S 结合组成电池使用成为继 Na/S 电池之后的新方向。与其它电极材料相比,S 电极具有 2600Wh · kg⁻¹ 的能量密度,且来源广泛,成本低廉,与 Li 组成电池

使用具有 2V 左右的放电平台。

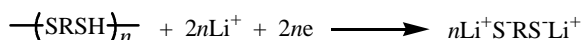
但是元素 S 的电子导电性极差, 在作为正极材料使用时, 活性物质 S 的利用率不高, 可逆性差, 容量持续下降; 而且随着电极反应的进行, Li_2S 钝化层会与溶解在电解液中的 S 反应生成 Li_2S_2 , 从而导致钝化层解离进而形成可溶性多硫化物, 最终对电解液的稳定性产生影响^[5]; 不仅如此, Li/S 电池的能量密度及循环性能受使用温度的影响很大, 使用温度越高, 电池的能量密度越大, 循环性越好; 反之, 越差。

尽管具有上述诸多缺点, 由于 S 电极无可取代的高能量密度和低廉的成本, 人们对 Li/S 电池的研究至今仍在进行。针对上述缺点, 人们找到了三种改进 Li/S 电池的方法: (1) 选用比表面积高达 $1000\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的活性炭材料作导电剂。利用其内部孔穴吸收大量的活性物质, 从而使电极反应充分进行; (2) 在制作电极的过程中加入锂盐。Gorkovenko 等^[6]在 Li/S 电池正极中加入了 Li_2S_8 化合物, 实验证明材料首次放电容量达到了 $1000\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过 100 次循环后仍然能够保持 $700\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电容量; (3) 使用聚合物电解质。这种方法可以有效防止使用液体电解质时出现的漏液现象并提高整体电池的能量密度, 同时大大降低了 Li 与 S 直接接触的可能性, 从而消除了 Li/S 电池的爆炸隐患。因此, 聚合物电解质的使用成为 Li/S 电池的首选, Marmorstein 等^[7]把自己合成的三种不同聚合物电解质应用于 Li/S 电池, 在 $90 \sim 100^\circ\text{C}$ 使用聚氧化乙烯基电解质得到了接近理论值的放电容量。

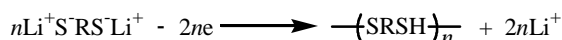
2.2 锂/有机硫化物电池

温度对于 Li/S 电池的影响很大, 限制了它的实际应用。为了使电池能够在常温或温度不太高的条件下使用, 需要对 S 电极进行改进, 从而产生了有机硫化物材料。最早的有机硫化物正极材料是秋兰姆二硫化物及其还原生成的锂盐, 它最初是作为降低 Na/S 电池的工作温度下限而使用的正极材料, 受到这种化合物结构的启发, 人们选用含有 $\text{N}=\text{C}-\text{S}^-$ 结构的二硫化物及其锂盐作为正极使用, 通过 S-S 键的断裂与生成来实现电化学氧化还原反应。这类材料的能量密度由其自身的分子结构决定, 因此具有二巯基或多巯基的硫化物逐渐被人们开发用做锂电池正极材料^[8,9]。在众多的有机硫化物材料中, 对 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(DMcT)和三聚硫氰酸(TTcA)的研究最为广泛, 二者分别具有 $361\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $463\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的理论容量, 合成方法简单, 经过化学或电化学处理可以得到线形或网状聚合物, 作为聚合状态的电极使用。当与金属锂组成电池使用时, 材料处于充电状态, 当处于放电过程时, 聚合状态的聚硫化物中 S-S 结构断裂并与 Li^+ 结合; 当充电过程进行时, $-\text{S}-\text{Li}^+$ 将释放 Li^+ 并重新形成聚硫化物。电极反应如下(以线形聚硫化物为例):

放电:



充电:



尽管交联型聚硫化物的理论容量比线性的更高, 但实际的研究表明, 由于交联型结构限制了 Li^+ 在正极材料中的传输, 线性聚硫化物的能量利用效率反而比交联型要高。因此, DMcT 成为有机硫化物正极材料的首选物质。但与绝大多数巯基化合物一样, DMcT 在常温下的电化学

氧化还原反应速度非常缓慢, 因此无法在较大的电流下工作, 这使得以 DMcT 为代表的有机二硫化物锂电池的实际应用受到了很大的限制。

由于导电聚合物既可以作为二次锂电池正极材料使用, 又能够提供良好的电子导电性, 这一类材料对有机硫化物电极材料的电化学性能能否有所帮助成为改善硫化物正极性能的关键。为此大量的研究工作集中于导电聚合物与有机硫化物形成的复合电极材料, 其中以 DMcT-PAn 复合电极材料的研究最为广泛^[10-15]。Oyama 等^[10,11]通过实验证明, DMcT 的循环伏安(C-V)曲线中氧化峰与还原峰的间距非常宽(>800mV), 而 DMcT 在 PAn 膜电极中时, C-V 曲线表明其还原峰向正电位方向移动(~500mV), 与 PAn 的还原峰位置重合, 氧化还原峰的间距缩小到约 200mV, 并且氧化还原的峰值电流显著增大, 这表明 PAn 对 DMcT 的氧化还原反应起到了电化学催化作用。Oyama 等认为, PAn 链中的 N 原子与 DMcT 中的硫原子形成加成化合物, 从而改变了 PAn 和 DMcT 的氧化还原特性。由于 DMcT 是电化学催化剂, 同时也是活性物质, 且在分子水平上起到集流体的作用^[12], 因此这种复合电极的电化学性能与 DMcT 相比有很大提高, 电池平均开路电压达到 3.4V, 比容量为 185 mAh · g⁻¹, 能量密度为 600 Wh · kg⁻¹。

2.3 锂/聚硫化物电池

尽管导电聚合物与有机硫化物结合使用使电极的性能得到了很大改善, 但 DMcT 与 PAn 毕竟是两种物质, 因此存在着诸如溶剂残留、循环性差、PAn 溶解性不好等问题。

鉴于以上问题的出现, 人们设想如果使用兼有导电性与 S-S 结构的聚合物材料, 那么以往硫化物电极存在的种种缺陷将会得到根本性的弥补。Naoi 等^[16]通过电化学方法首次合成了具有这种特殊结构的电极材料, 即 2,2'-二硫代二苯胺聚合物(PDTDA), 结构如图 1(a)所示。其兼有聚苯胺和二硫键结构从而使导电聚苯胺对 S-S 的电化学催化发生于分子内部, 当 S-S 键断裂后, 由于聚苯胺的束缚, 还原反应所形成的-S⁻Li⁺被固定在长分子链中, 不会溶入电解液而影响电池性能。实验表明, 材料具有 270 mAh · g⁻¹的放电容量和 675 Wh · kg⁻¹的能量密度, 平均放电电压 2.5V。笔者通过化学方法^[17]合成了与 PDTDA 结构类似的电极材料, 同样得到了较好的电化学性能。而 Uemachi^[18]也根据这个原理合成了同样具有导电性和氧化还原 S-S 结构的 1,4-亚苯基-1,2,4-二噻唑聚合物(PPDTA), 结构如图 1(b)所示:

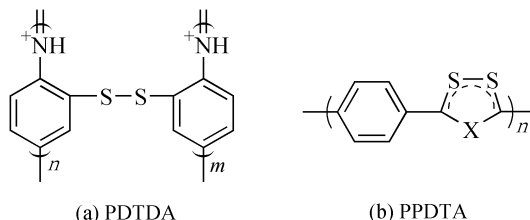


图 1 PDTDA(a)和 PPDTA(b)的分子结构示意图

Fig.1 The molecular structure of PDTDA(a) and PPDTA(b)

由于 PPDTA 分子中兼有 S-S 键和 7- π -电子不饱和 1,2,4-二噻唑啉环, 因此理论容量高达 452 mAh · g⁻¹; 由分子轨道理论和实验证实 PPDTA 的特殊结构使 S-S 键的禁带变窄, 因而具有比较高的氧化还原反应速率和良好的电子导电性。电化学实验证明, PPDTA 的放电容量达到了 420 mAh · g⁻¹, 是常规锂离子电池正极材料的 3~4 倍。

随着上述几种具有特殊结构的聚硫化物的出现, 另一类硫化聚合物也在得到快速的发展, 这就是聚碳硫化合物。考虑到某些硫化物曾被用做橡胶的交联试剂使用, 人们尝试合成具有一S—S—、—C=S、—C—S_m—C—基团的碳硫聚合物, 并取得了很好的研究成果。Skotheim 等^[19~22]将聚二硫化碳(PCS)电极应用于二次锂电池, 理论容量达到 700mAh·g⁻¹, 实际放电容量达到 600 mAh·g⁻¹ 并具有很好的循环性。随后 Skotheim 等^[23,24]又研制了一种聚乙炔-并-聚硫电极材料(PAS), 具有 729mAh·g⁻¹ 的首次放电容量, 经过 100 次循环后仍然保持了 243mAh·g⁻¹ 的放电容量。此外, Sung 等^[25]以聚丁二烯为母体合成了硫化聚丁二烯(SPB)锂电池正极材料并得到了 325 mAh·g⁻¹ 放电容量和 2.54V 平均放电电压, 能量密度为 815Wh·kg⁻¹。而 Gorkovenko 等^[26]于 2001 年合成的环戊二烯基聚硫化物(CPPS)在作为二次锂电池正极材料使用时, 首次放电容量超过 1000 mAh·g⁻¹, 经过 100 次循环后仍不低于 700 mAh·g⁻¹, 成为具有极高应用价值的聚硫化物电极。

需要指出, 由于合成方法主要针对提高材料的能量密度, 因而上述 PCS、PAS、SPB 以及 CPPS 电极材料的分子结构并不唯一, 评价聚合物材料结构的指标主要为材料中元素 S 的含量, 材料的能量密度也随元素 S 含量的增加而提高。

3 其他类别的聚合物正极材料

除了上述两类主要的聚合物材料以外, 也有人尝试将其它具有氧化还原活性的聚合物材料应用于二次锂电池。

Tran 等^[27]采用化学方法得到 *N,N'*-二-(2-羟基丙烷)-二氢吩嗪的缩聚物并将其作为锂电池正极使用, 具有约 600 Wh·kg⁻¹ 的能量密度。

Haringer 等^[28]选用 5-氨基-1,4-萘醌聚合物(PANQ)作为电极材料, 在锂电池中实现了超过 250 mAh·g⁻¹ 的放电容量和较好的循环性。由于 PANQ 分子中具有氧化还原活性的是醌基团, 同时也具有聚苯胺导电骨架(图 2), 因而 PANQ 的出现实际上开辟了另一类同样兼有电化学氧化还原活性和导电性的特殊结构聚合物正极材料。受 Haringer 启发, 笔者采用化学方法也合成了一种与 PANQ 结构类似的正极材料, 即 1,5-二氨基萘醌聚合物, 如图 2 所示, 实验证明, 于 1mol·L⁻¹ 的 LiPF₆/EC-DEC 电解液中以 7mA·g⁻¹ 电流放电, PDAAQ 的首次放电容量超过 200 mAh·g⁻¹, 经过 25 次循环后仍然可以保持 85% 的充放电效率。

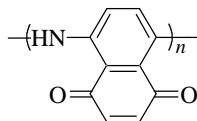


图 2 PANQ 的分子结构示意图

Fig.2 The molecular structure of PANQ

由以上介绍的聚合物电极材料在锂电池中的应用情况可见, 对聚合物正极材料的研究是非常广泛的, 不论是导电聚合物, 还是聚硫化物, 乃至其它类别的聚合物材料, 每种材料都具有自身的优缺点。表 1 给出了应用于锂电池的各种正极材料的理论容量与实际容量。从表中所数据可以发现, 与其它常规正极材料相比, 聚合物电极材料的最大优点在于它的高容量特性。当然, 评价一种材料是否适合作为锂电池正极材料使用, 除了容量以外还要结合循环性、安全性、

原料成本和毒性大小等许多因素来考虑,而聚合物电极材料在这些方面的优势也十分明显,因而其在锂电池乃至化学电源中的发展是必然的。

表 1 各种锂电池正极材料的理论、实际容量

Tab.1 The theoretical and actual capacity of every positive electrode in Lithium battery

电极材料	理论容量 (mAh · g ⁻¹)	实际容量 (mAh · g ⁻¹)	电极材料	理论容量 (mAh · g ⁻¹)	实际容量 (mAh · g ⁻¹)
LiCoO ₂	274	~140	PPDTA	452	420
LiMn ₂ O ₂	148	~120	PCS	700	600
Pan	130	<130	PAS	>729	243~729
S	1672	200~1200	SPB	>325	~325
DMcT	361	<361	CPPS	>1000	>700
TtcA	463	<463	PANQ	290	~250
PDTDA	330	250	PDAAQ	>210	~2104

4 聚合物电极的发展趋势与设想

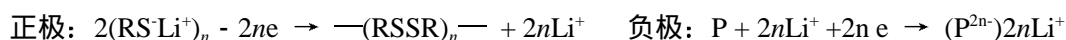
不论是导电聚合物还是氧化还原聚合物电极,因为电位较高,在锂电池乃至化学电源领域的应用只限于正极,又由于材料本身缺少锂源,决定了这一类材料必须选用金属锂作为对电极,从而不可避免地产生了锂枝晶短路、循环性差和安全性隐患等种种缺陷。以聚硫化物为例,从材料结构的角度考虑在正极中事先嵌入 Li⁺是相当困难的,因此无法用其他它可嵌锂负极材料来代替金属锂,这成为聚合物正极材料发展的最大障碍。

另一方面,随着人们对电化学电容器研究的深入,导电聚合物在这一领域的应用也得到了长足的发展,尤其是 n-型导电聚合物的研究更具有重大的应用价值。与 p-型导电聚合物相比,掺杂态的 n-型导电聚合物分子链上分布着一定数量的负电荷,电位很低,目前主要在电化学电容器中用作电极材料^[29~34]。由于在电解液体系中需要保持电荷平衡,因此聚合物链上分布的负电荷附近要存在一定数量的阳离子。鉴于导电聚合物作为电化学电容器电极材料的使用也是利用了其掺杂-去掺杂能力,因此,笔者认为 n-型掺杂导电聚合物有望作为化学电源的负极使用。以二次锂离子电池为例,如果使聚合物材料的 n-型掺杂程度足够高,可以作为抗衡离子存在的 Li⁺的数量就能够满足正极材料对锂源的需要。实际上 n-型导电聚合物只有在充电(掺杂)的情况下,其分子链上才荷电,而在这种情况下材料的活性极高,很不稳定,只能放电装配成为电池或电容器,因此对 n-型聚合物的应用还有待研究与改进。理想情况下,以聚硫化物和 n-型导电聚合物(P²ⁿ⁻)为代表组成的聚合物电极锂离子电池可以具有如下所示的电极过程:

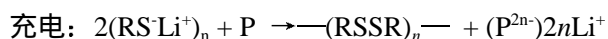
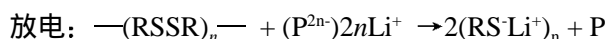
放电



充电



电池总反应



由上述反应过程可以看到, n-型掺杂导电聚合物的使用使聚合物正极材料应用于二次锂离子

子电池成为可能。如果结合聚合物电解质使用,将会出现真正意义上的全聚合物摇椅式锂离子电池。此外,如果选用其它合适的阳离子作为电池组分代替 Li^+ 存在,就意味着将会产生一类新型的高能化学电源。

需要指出,目前对掺杂态 n-型聚合物的合成仍比较困难,具有 n-型掺杂能力的聚合物种类也相当少,笔者将在以后的研究工作中对这一类材料的合成与应用做进一步的研究。

5 结语

全球范围内能源危机的出现和人类环保意识的提高为化学电源的开发带来了空前的机遇和挑战。处于这样的时代背景下,聚合物电极材料受到了众多科研工作者的重视,不论是导电聚合物,还是氧化还原聚合物材料,它们在如二次锂电池和电化学电容器领域都得到了很大的发展,相信以聚合物为储能材料的化学电源的应用必将在不久的将来成为现实,进而带动高能化学电源与聚合物科学的进一步发展。

参考文献

- [1] K S Ryu, K M Kim, S G Kang et al. J. Power Sources, 2000, 88: 197~201.
- [2] S A Chen, L C Lin. USP: 5849045, 1998.
- [3] S A Chen, L C Lin. USP: 5863454, 1999.
- [4] M L Cantu, P G Romero. J. Electrochem. Soc., 1999, 146(6): 2029~2033.
- [5] M Y Chu. USP: 5814420, 1998.
- [6] A Gorkovenko, T A Skotheim, Z S Xu et al. USP: 6210831, 2001.
- [7] D Marmortein, T H Yu, S K A triebel et al. J. Power Sources, 2000, 89: 219~226.
- [8] M L Liu, S J Visco, L C D Jonghe. J. Electrochem. Soc., 1991, 138(7): 1891~1895.
- [9] M L Liu, S J Visco, L C D Jonghe. J. Electrochem. Soc., 1991, 138(7): 1896~1901.
- [10] T Sotomura, H Uemachi, T K akeyama et al. Electrochimica Acta, 1992, 37(10): 1851~1854.
- [11] A Kaminaga, T Tatsuma, T Sotomura et al. J. Electrochem. Soc., 1995, 142(4): L47~L49.
- [12] N Oyama, T Tatsuma, T Sato et al. Nature, 1995, 373(7): 598~560.
- [13] N Oyama, T Tatsuma, T Sotomura. J. Power Sources, 1997, 68: 135~138.
- [14] L Yu, X H Wang, J Li et al. J. Electrochem. Soc., 1999, 146(9): 3230~3233.
- [15] L Yu, X H Wang, J Li et al. J. Power Sources, 1998, 73: 261~265.
- [16] K Naoi, K I Kawase, M Mori et al. J. Electrochem. Soc., 1997, 144(6): L173~L175.
- [17] Z Y Tang, G X Xu. J. Tianjin University, 2002, 35(4): 413~415.
- [18] H Uemachi, Y Iwasa, T Mitani. Electrochimica Acta, 2001, 46: 2305~2312.
- [19] T A Skotheim. USP, 5460905, 1995.
- [20] Y Okamoto, T A Skotheim, H S Lee. USP: 5441831, 1995.
- [21] T A Skotheim, I P Kovalev. USP: 5601947, 1997.
- [22] T A Skotheim, I P Kovalev. USP: 5690702, 1997.
- [23] T A Skotheim, B A Trofimov. USP: 6174621, 2001.
- [24] T A Skotheim, B A Trofimov. USP: 6309778, 2001.
- [25] H K Sung, H J Kim, K Lee. USP: 6335118, 2002.
- [26] A Gorkovenko, T A Skotheim. USP: 6201100, 2001.
- [27] F Tran, D D elabouglise. Electrochimica Acta, 1998, 43(14-15): 2083~2087.
- [28] D Haringer, P Novak, O Haas et al. J. Electrochem. Soc., 1999, 146(7): 2393~2396.
- [29] C Arbizzani, M Catellani, M Mastragostino et al. Electrochimica Acta, 1995, 40(12): 1871~1876.
- [30] J C Carlberg, O Inngan. J. Electrochem. Soc., 1997, 144(4): L61~L64.
- [31] J P Ferraris, M M Eissa, I D Brotherston et al. J. Electrochem. Soc., 1998, 459: 57~69.
- [32] A Laforge, P Simon, C Sarrazin et al. J. Power Sources, 1999, 80: 142~148.
- [33] M Mastragostino, C Arbizzani, R Paraventi et al. J. Electrochem. Soc., 2000, 147(2): 407~412.
- [34] J I Hong, I H Yeo, W K Paik. J. Electrochem. Soc., 2001, 148(2): A156~A163.