

锂离子电池凝胶聚合物电解质改性的研究现状

陈芳¹, 马晓燕¹, 屈小红^{1,2}, 黄韵¹, 姚雪丽¹

(1. 西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072; 2. 航天四院 7416 厂, 西安 710025)

摘要: 从目前凝胶聚合物电解质的研究现状及问题出发, 重点介绍了两种改性凝胶聚合物电解质的方法。无机纳米粒子复合凝胶聚合物电解质能够降低结晶型聚合物的结晶度, 提高其离子电导率, 改善其力学性能和稳定性; 多孔凝胶聚合物电解质能够实现在较宽的温度范围内能保持较高的离子电导率和较好的机械强度及尺寸稳定性。最后, 对凝胶聚合物电解质的改性研究方向作出了展望。

关键词: 凝胶电解质; 聚合物; 纳米粒子复合; 多孔

1 凝胶聚合物电解质的研究现状及问题

自从 1973 年 Wright 等首先报道了聚环氧乙烷 (PEO)-碱金属盐的聚合物电解质体系具有离子导电性后, 有关聚合物电解质的研究迅速在国内外铺展开来^[1]。聚合物电解质可以避免液体电解质泄漏的问题, 并且聚合物材料的可塑性强, 便于加工。但是由于聚合物电解质的基体是固态的聚合物, 一定程度上限制了离子的迁移, 造成了其室温电导率较低^[2~5]。

为了从根本上提高聚合物电解质的离子电导率, 人们研究出了凝胶聚合物电解质。凝胶聚合物电解质的研究是由 Feullade 等在 1975 年开始的, 1994 年被应用于锂离子电池中。聚合物凝胶电解质(GPE)是由聚合物、小分子溶剂(增塑剂)和无机盐等组成, 通常由范德华力或氢键以及聚合物间化学交联等凝胶化作用而形成。它具有聚合物良好的加工性能, 同时由于含有液体电解质, 又具有高的室温离子电导率, 可连续生产, 安全性高, 不仅可以充当隔膜, 还能取代液体电解质, 再加上聚合物的热塑性和成型技术, 可将电池制成各种形状, 在塑料锂离子电池、电容器以及电致变色器件等许多领域展现出良好的应用前景。但由于小分子溶剂的存在, 使 GPE 又存在如溶剂的迁移性、挥发性较大, 化学、电化学稳定性及热稳定性较差, 力学性能较低等缺点^[6~13]。本文针对这些问题, 综述了目前较为新颖的无机纳米粒子复合凝胶型聚合物电解质和多孔凝胶电解质的研究进展。

2 凝胶聚合物电解质的分类与导电模型

2.1 凝胶聚合物电解质的组成和分类

凝胶聚合物电解质 (gel polymer electrolyte) 是由聚合物基体、锂盐和增塑剂三部分组成。聚合物在 GPE 中主要起支撑的作用。目前研究较多的聚合物基体主要有聚氧化乙烯 (PEO)、聚丙烯睛 (PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、含氟的聚合物体系如常见的聚偏氟氯乙烯 (PVDF) 和偏氟乙烯-六氟丙烯 (VF2-HFP) 的共聚物等。

锂盐在体系中主要起锂离子迁移导电作用。常用的锂盐有 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$ 和 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等。

增塑剂通常为一些介电常数较大的有机小分子液体, 它在体系中起促进锂盐的解离、传递的作用, 从而提高离子电导率^[14]。首先增塑剂的加入可以降低体系的玻璃化转变温度, 增强聚合物链段的运动能力, 促进锂盐的解离, 增加体系的构象熵, 促进阳离子的移动, 提高电导率; 其次针对于结晶高聚物, 由于

基金项目: 陕西省自然科学基金 (2005B23), 西北工业大学研究生创新种子基金 (Z200664);

作者简介: 陈芳 (1982—), 西北工业大学应用化学系在读硕士生, 主要从事聚合物电解质方面的研究。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

导电主要发生在无定形区,晶区的存在限制了离子的传导,增塑剂的加入能降低聚合物体系的结晶度,增加自由体积,提高非晶区的离子传导能力,从而大大的提高锂离子电导率。常用的增塑剂有碳酸酯类如碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC),还有其它极性溶剂乙二醇二甲醚(EGDME)、二甲基亚砷(DMSO)、聚乙二醇二甲醚(PEGDME)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP) 等。

凝胶聚合物电解质从结构来分,分为交联和非交联两种。一般而言,非交联凝胶聚合物电解质机械稳定性差,基本不能应用与锂离子电池。交联型凝胶聚合物电解质有两种形式:物理交联和化学交联,物理交联是由于分子间存在相互作用力而形成,当温度升高或长时间放置后,作用力减弱而发生溶胀;而化学交联是通过化学键而形成的交联,不受时间和温度的影响,热稳定性好。按聚合物基体来分,主要分为聚醚系、聚丙烯腈系、聚甲基丙烯酸甲酯系、聚偏氟乙烯系和其它类型。

2.2 凝胶聚合物电解质的离子导电模型

凝胶聚合物电解质的结构比较复杂,为了更好地研究其导电性,目前提出了几种导电模型有阿伦尼乌斯(Arrhenius) 理论、VTF(Vogel-Tamman-Fulcher) 方程、WLF(Williams-Landel-Ferry) 方程、自由体积模型、动态键渗透模型(dynamic bond percolation model, DBPM)、MN(Meyer-Nelded) 法则和有效介质理论(effective medium theory, EMT) 等^[13]。

能够较好地解释凝胶聚合物电解质的主要导电模型有阿伦尼乌斯(Arrhenius) 理论、VTF(Vogel-Tamman-Fulcher) 方程和 WLF(Williams-Landel-Ferry) 方程三种。

阿伦尼乌斯理论是描述离子在凝胶聚合物电解质中运动的最好也是最常用的模型,在说明凝胶聚合物电导率时采用典型的 $\lg \sigma / T$ 曲线,其表达式为:

$$\sigma = AT^{-1} \exp(-Ea/RT_a)$$

式中, σ 为温度 T 时离子电导率。

VTF 方程和 WLF 方程则是基于聚合物的玻璃化转变温度 T_g 而进行讨论的, VTF 方程的表达式为:

$$\sigma = AT^{-0.5} \exp[-B/(T-T_0)]$$

式中, σ 为温度 T 时离子电导率; T_0 为基准温度,可以近似为 T_g ; A 、 B 为常数。高于 T_0 时,热运动导致离子发生松弛和迁移,因此 T_g 越低,离子的运动和松弛越快,电导率相对而言较高。该过程认为离子的迁移是通过聚合物链段的半无规运动实现,而聚合物链段能够提供自由体积,允许离子发生扩散,可以简单地解析离子传导现象。同时聚合物链的柔顺性与聚合物与增塑剂之间介电常数的差异也能较大程度的影响 σ - T 关系^[14]。

WLF 方程是 VTF 方程的一般展开,用来表征聚合物基体中无定形区中链段的松弛过程,描述不同温度下聚合物链的运动情况,其表达式为:

$$\lg(\sigma) = -C_1(T-T_{ref})/(C_2+T-T_{ref})$$

式中, T_{ref} 为参考温度; σ 为离子电导率; C_1 和 C_2 为实验常数。实验表明^[17], 该方程可以较好地描述聚合物体系的电导率与温度的关系。

锂离子在凝胶聚合物电解质中的迁移过程包括锂离子与氧官能团的配位与解离过程。在电场作用下,随着高弹态中分子链段的热运动,迁移离子与氧基团不断发生配位-解离,从而实现了锂离子的迁移。凝胶型聚合物电解质中含有增塑剂,增塑剂的引入,使体系的玻璃化转变温度降低,聚合物链段的运动能力增强,这有助于提高离子在体系中的迁移速度;同时当增塑剂浓度较大时,凝胶型聚合物电解质的导电行为接近于纯液态有机电解质,因此凝胶型聚合物电解质中锂离子的传递过程更为复杂,既有聚合物链段运动对锂离子的传递,又有凝胶中锂离子在富增塑剂微相中的迁移^[19]。

虽然凝胶聚合物电解质具有其独特的优点,但由于小分子增塑剂易挥发,使得凝胶电解质力学性能和稳定性较差,下面介绍两种改性凝胶聚合物电解质的方法。

3 无机纳米粒子复合凝胶聚合物电解质

凝胶聚合物电解质中添加无机纳米粒子得到无机纳米复合凝胶聚合物电解质(NGPE),不但可以提

高其力学性能,改善其稳定性,对结晶型聚合物还可以通过破坏聚合物分子链的规整性,降低结晶高聚物玻璃化温度及结晶度,提高离子电导率;无机粒子在增强的同时,还可以吸收凝胶聚合物电解质中的杂质,增加体系粘度,阻止增塑剂和杂质向电极迁移,因而又可以改善聚合物电解质与电极之间界面的稳定性^[7],所以已经引起研究者们浓厚的兴趣和广泛关注。常用的无机纳米粒子有:SiO₂ 粒子,沸石等。

Lee 等^[18] 制备了含有聚丙烯腈(PAN) 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、EC/PC、高氯酸锂和 SiO₂ 粉末的复合凝胶聚合物电解质,发现当 SiO₂ 粉末的含量为 10%(wt) 时电导率达到极大值,而且可能由于 SiO₂ 具有亲水性及吸收杂质性能,使得 SiO₂ 粒子的加入降低了电解质与锂电极反应活性。

Slane 等^[19] 在 PAN 基凝胶聚合物电解质中添加沸石,发现室温电导率为 10⁻³ S/cm。沸石粉末分散到凝胶电解质中之后,提高了电导率并有效地控制了锂电极钝化膜的生长,而且陶瓷材料的加入不影响稳定电化学电势窗口。

具有阳离子交换性能的天然粘土是一种具有插层特性的无机填料,聚合物能够插入其层间形成具有较大界面面积的聚合物电解质纳米复合材料。首先,较大的界面面积限制了结晶型高聚物链的结晶,增加了自由体积,大大提高了离子传导性;另外,粘土纳米粒子的加入可以提高聚合物基电解质机械性能、保持其尺寸稳定性的作用,加之天然粘土价格低廉,加工及使用性能良好而成为众多研究者所关注的一个焦点。

3.1 粘土复合凝胶聚合物电解质的制备及形貌

Meneghetti 等^[20] 制备 NGPE 是有机改性的蒙托土(OMMT) 与甲基丙烯酸甲酯(MMA) 混合,聚合形成 MMT/PMMA 纳米复合材料,将其与一定比例的电解液混合,整个混合物在 40℃ 左右密闭容器中搅拌 2h,待冷却到室温,将高粘度的凝胶溶液浇铸在一个玻璃盘内,静置,然后干燥即可,整个过程在手套箱进行。

图 1^[20] 所示的是部分粘土片层剥离后无规地分散在凝胶聚合物电解质中的情况。剥离粘土片层的良好分散可以促进锂盐的解离。

3.2 粘土复合凝胶聚合物电解质的电导率

图 2 为 Meneghetti 等^[20] 研究的不同粘土含量下凝胶聚合物电解质的电导率。当粘土含量为 1.5 % 时离子电导率最高,是因为此时除了与聚合物插层的粘土外,还有一小部分的剥离粘土片层无规的分散在聚合物基体中;剥离粘土片层的良好分散可以促进锂盐的解离过程,从而提高离子电导率;而当粘土含量增加至 3% 时,粘土片层大都被聚合物基体包裹,不能实现良好地分散,不利于锂盐的解离,导致离子电导率下降。

Kramiec 和 Fan 等^[21,22] 采用蒙脱土提高 PEO 聚合物电解质的离子传导性。研究者认为,在粘土改性的聚合物电解质体系中,表面呈负电荷性能的粘土片层可以充当 Lewis 碱,与锂盐中的 Li⁺ 阳离子复合,破坏电解质阳离子和阴离子之间的静电作用,减少聚合物醚链基团和 Li⁺ 阳离子的相互作用,从而提高体系的离子传导性。

Ruchi 等^[23] 采用锂离子交换的锂基蒙脱土为无机活性纳米改性剂、低分子量的聚氧乙烯(PEO) 为聚合物基体,EC、聚乙二醇(PEG) 与聚乙二醇-二甲醚(PEG-dm) 的混合溶剂为增塑剂制备了粘土复合凝胶聚合物电解质,发现该体系展现良好的弹性模量及室温电导性。

Chen 等^[24,25] 采用原位聚合方法制备了复合凝胶 PMMA 电解质体系,发现改性粘土能够提高该电解质的机械性能,

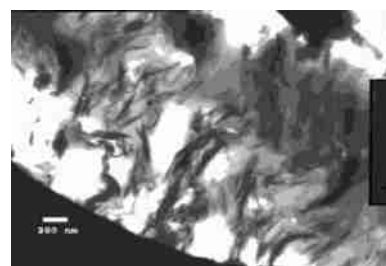


图 1 PMMA/粘土(3%) 纳米复合凝胶电解质扫描照片

Figure 1 TEM of intercalated PMMA gel nanocomposite with 3% (wt) clay-dark lines represent clay layers

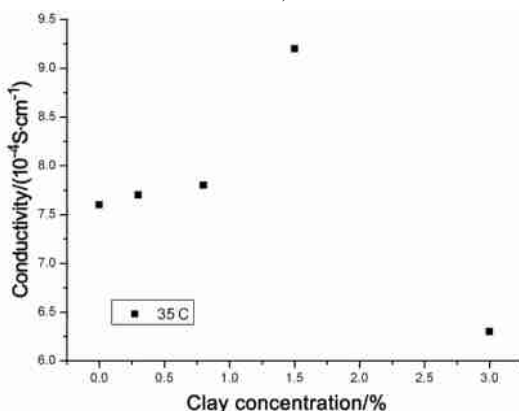


图 2 35 °C 时不同粘土含量的 PMMA / 粘土复合凝胶电解质的电导率

Figure 2 Conductivity at 35 °C of PMMA gel electrolyte with different clay contents

并使其离子导电性能提高 40 倍。通过固体表面核磁共振光谱及红外光谱研究,发现在 PMMA、粘土表面及高氯酸锂盐之间存在特殊的相互作用。良好分散的硅酸盐片层能够促进锂盐的溶解,并产生更多的与羰基作用的锂阳离子。适宜的硅酸盐片层、锂阳离子及羰基的相互作用决定一个较高的离子电导率。

4 多孔凝胶电解质

传统的 GPE 在较高的温度环境下,变成了粘稠的液体,机械强度急速下降,造成了 GPE 失去了其分隔能力导致电池内部短路。环境的温度限制了 GPE 在可充电电池中的应用。多孔凝胶电解质 (microporous gel electrolyte) 是一种多相电解质,它由液体电解质,凝胶电解质和聚合物基体三部分组成。由于液体电解质和凝胶电解质共存,MGE 具有很好的离子导电性。在 20℃是 MGE 与液体电解质相比电导率分别为 3.4 mS/cm 和 6.4 mS/cm;而在-40℃时分别为 0.4 mS/cm 和 1.0 mS/cm。它不仅拥有良好导电性和低温下与电极良好的粘合力,并且在升温时能保持较好的机械强度和尺寸稳定性。因此 MGE 电池能在较宽的温度范围内使用^[26~28]。

4.1 多孔凝胶电解质的制备及形貌

Zhang 等^[29] 将 Kynar Flex 2801 VDF-HFP 溶解在溶剂(AN)中形成 20%的溶液,把加热的聚合物溶液浇注到表面有 Teflon 涂层的平板模具并用刮刀将其刮平,再将刮平的粘稠物与模具一同放入凝结剂中,凝结剂与溶剂之间相互交换使聚合物溶液中的溶剂脱出,就形成了聚合物基体多孔膜,把经过干燥的多孔膜浸入配制好的液体电解质中静置,多孔膜的孔隙中吸收大量的液体电解质,最后用滤纸将多孔膜表面的残余电解质除去,热处理即可。

图 3 为 Zhang 等^[29] 观察的多孔凝胶电解质的微观形貌。膜的上表面孔的尺寸较大,是因为溶剂和非溶剂之间隔着底层,不容易进行交换。孔隙率可以由聚合物溶液的浓度,刮刀厚度以及凝结剂的温度来控制。

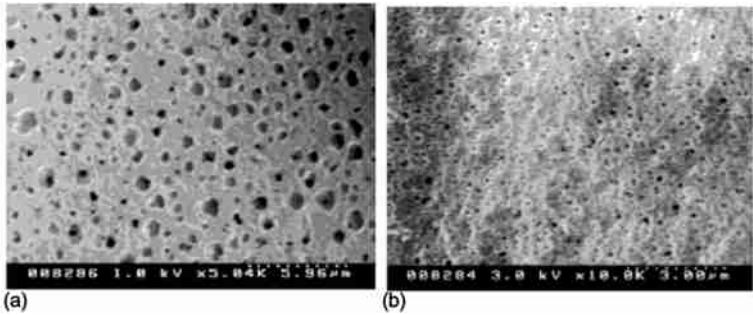


图 3 多孔凝胶电解质薄膜的扫描电镜照片
(a) 成膜时暴露在空气中的上表面 (b) 接触模具底部的下表面
Figure 3 SEM microphotos of microporous membrane
(a) Top side which faced to air during the phase inversion process;
(b) Bottom side, which contacted the substrate.

4.2 多孔凝胶电解质的结构及电导率

多孔膜可以看作是能够将液体电解质捕获填充至自身的微孔结构中。因此,可以在液体电解质被限制流动的情况下进行加工成型。图 4 为多孔凝胶电解质的三相结构,可以看出多孔凝胶电解质集合了液体电解质高的电导率,凝胶的良好粘接性以及固体聚合物卓越的尺寸稳定性于一身。

图 5 为 Zhang 等^[29] 研究离子电导率与温度关系时分别给出的 MGE 和液体电解质 Arrhenius 曲线。连续的曲线说明 MGE 不存在相转变(可将液体电解质降温至-50℃)。多孔凝胶电解质的电导率较高已能与液体电解质相媲美。

Ren 等^[29] 用乳液聚合的方法合成了一种新型的(PUA)多孔凝胶电解质。与传统的相转换法相比,这种新的方法利于除去溶剂中的杂质并降低生产成本。采用这种方法制备的多孔膜不仅能够保持吸收大量的电解质溶液,而且电解质溶液还不容易从凝胶中析出保证了材料高的离子电导率。

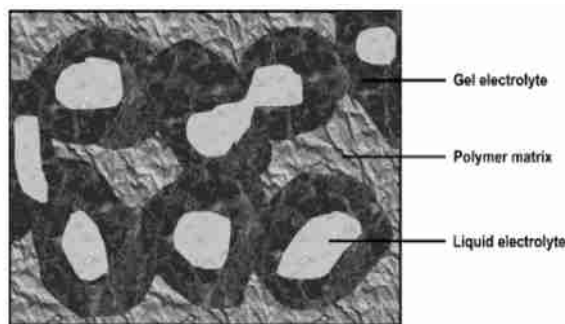


图 4 多孔凝胶电解质的结构模型

Figure 4 A model of MGE structure

Cheng 等^[30] 选取了聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP) 的共聚物为基体, 网状的凝胶电解质 (PEGDMA), 用一种不需要除去溶剂过程的方法, 成功地制备了多孔凝胶电解质。这种新的电解质膜具有很高的拉伸模量和良好的弹性, 这是因为 PEG 对 PVDF-HFP 的增塑作用使得聚合物基体 PVDF-HFP 分子链与凝胶电解质 PEGDMA 之间产生了相互作用。这种组成为 PVDF-HFP/PEG/PEGDMA (5/3/2) 的混合电解质膜电解质的含量占 98.2% 且室温下离子导电率超过了 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。交流阻抗实验表明这种混合电解质能够钝化金属锂的表面, 这种混合凝胶电解质的电化学窗口为 5.0 V。

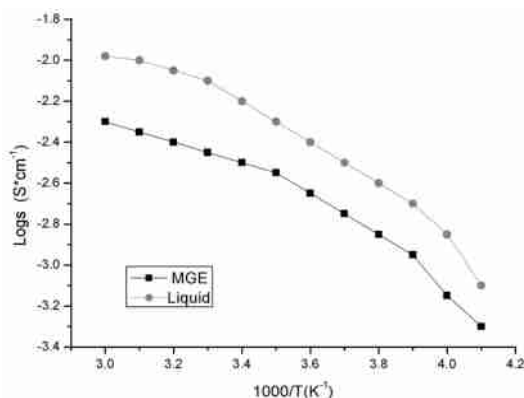


图 5 凝胶电解质与液体电解质的 Arrhenius 曲线

Figure 5 Arrhenius plots of the ionic conductivities of the MGE and liquid electrolyte.

任旭梅等^[9] 采用相转变法, 以 PVDF-HFP (偏氟乙烯-六氟丙烯) 的混合物为基体制备锂离子电池电解质基质, 制得的多孔 PVDF 基质薄膜具有优良的化学性能及机械性能, 其拉伸强度为 102 kg/cm^2 , 吸附锂离子电池电解液 (1mol/L LiPF₆ 的 EC/DEC 溶液) 的能力达到自身重量的 350% 以上, 吸液后其室温电导率在 10^{-3} S/cm 以上。

5 结论

凝胶聚合物电解质以其优异的性能特点已成为研究人员广泛关注的热点。通过添加纳米粒子制备的无机纳米粒子复合凝胶聚合物电解质, 能够提高离子电导率, 改善其力学性能, 近年来, 特别是天然粘土以其能够提高电导率, 与聚合物体系良好的相容性及价格低廉等优势, 引起人们的重视, 但是人们对于粘土影响锂离子传输机理的研究还很少, 在此方面的基础理论研究还有待深入; 制备多孔凝胶聚合物电解质则能够实现在较宽的温度范围内能保持较高的离子电导率和较好的机械强度及尺寸稳定性, 但是这种新的改性方式才刚刚展开, 目前研究的聚合物基体十分有限, 还有待进一步探索研究。随着科学技术的发展, 研究领域的不断拓展和深入, 我们可以相信凝胶聚合物电解质必将对锂离子电池电解质的研究发挥更大的作用。

参考文献:

- [1] Fenton J D E, Parker M, Wright P V. *Polymer*, 1973, 14: 589
- [2] 刘长生, 过俊石, 谢洪泉. *高等学校化学学报*, 1994, 15(11): 1715
- [3] 王占良, 唐致远. *物理化学学报*, 2002, 18(3): 272
- [4] 赵旭, 熊焕明, 丁红, 等. *高等学校化学学报*, 2003, 24(4): 694
- [5] Nobuko Y, Takahiro S, Masayuki M. *Electrochimica Acta*, 2005, 50: 3866
- [6] 汪国杰, 潘慧铭. *高分子学报*, 2001, 6(6): 702
- [7] Deguchi M, Kitabatake M, Hiro T. *Nuclear Physics B*, 1996, 282: 267
- [8] Yang X Q, Lee H S, Hanson L, et al. *J Power Sources*, 1995, 54: 198—204
- [9] 任旭梅, 顾辉, 陈立泉, 等. *高等学校化学学报*, 2002, 23(7): 1383
- [10] Stephan A M, Thirunakaran R. *J Power Sources*, 1999, 82: 752
- [11] Lee K H, Park J K and Kim W J. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 1301.
- [12] Hideo S, Yukiko A, Kyungho L, et al. *Eur Poly J*, 2000, 36: 2523
- [13] Thierry M, Atsushi N and Masayoshi W. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 1347.
- [14] 汪国杰, 等. *电源技术*, 2001, 25(1): 60 ~ 63.
- [15] 吴宇平, 戴晓兵, 马军旗, 等. *锂离子电池—应用与实践*. 第一版. 北京. 化学工业出版社, 2004 04: 271.
- [16] 唐致远, 王占良. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19 (2).
- [17] 范丽珍, 南策文, 党智敏, 等. *硅酸盐学报*, 2003, 31(1): 57.
- [18] Lee K H, Lee Y G, Park J K, et al. *Solid State Ionics*, 2000, 133: 257.
- [19] Slane S, Salomon M. *J Power Sources*, 1995, 55: 7—10
- [20] Meneghetti P, Qutubuddin S. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 4923.
- [21] Kraviec W, Scanlon L G, Fellner J P, et al. *J Power Sources*, 1995, 54: 310
- [22] Fan L Z, Nan C W, Dang Z M. *E Electrochimica Acta*, 2002, 47: 3541 ~ 3544
- [23] Ruchi G S, et al. *J Power Sources*, 2004, 128: 247 ~ 255.
- [24] Chen H W, Chang F C. *Polymer*, 2001, 42: 9763.
- [25] Chen H W, Lin T P, Chang F C. *Polymer*, 2002, 43: 5281
- [26] Zhang S S. *J Power Sources*, 2004, 125: 114.
- [27] Zhang S S. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 41.
- [28] Zhang S S, Ervin M H, Foster D L, et al. *J Solid State Electrochemistry*, 2005, 9: 77
- [29] Ren J, Tang X Z. *Polym Int*, 2005, 54: 185.
- [30] Cheng, C L, Wan C C, Wang Y Y. *Electrochem Commun*, 2004, 6: 531.

Progress in the Novel Gel Polymer Electrolyte for Lithium-ion Battery

CHEN Fang, MA Xiao-yan, QU Xiao-hong, HUANG Yun, YAO Xue-li

(*Northwestern Polytechnical University, School of Science, Department of Applied Chemistry, Xi'an 710072, China*)

Abstract: The current development and problems of gel polymer electrolyte (GPE) are summarized, especially the two novel kinds of modifying GPE. The conductivity of nanocomposite gel polymer electrolyte (NGPE) is higher than normal GPE. In addition, owing to the reducing of the crystallinity of the polymer matrix, the stability and the mechanical properties of GPE are improved. For the microporous gel electrolyte, the conductivity and the dimensional stability increases in a wider temperature range. Finally, the tendency of the GPE is also introduced.

Key words: Gel electrolyte; Polymer; Nanocomposites; Microporous