

导电聚合物与锂二次电池

谢德民 张长山 王荣顺

(东北师范大学化学系, 长春, 130024)

提要 本文对聚合物的锂二次电池原理、发展、应用前景及今后的展望做了评述。

关键词 导电聚合物、锂二次电池

一、聚合物二次电池的重要性

近年来,随着各种电子机器日趋向小型化、薄型化和轻量化迅速发展,因而作为电源的电池相应地也要求小型化、轻量化和薄型化。目前作为小型化且性能优良的电池是氧化银电池及锂电池,但这些都有一次性电池,不能反复长期使用。现在实用化的二次电池是铅蓄电池及Ni-Cd电池,但由于太重,不能满足小、薄、轻的要求。因此人们都在积极开发研究新型的具有高输出功率密度,长寿命的小型二次电池。

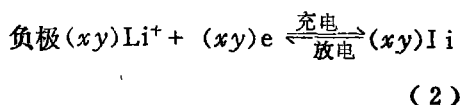
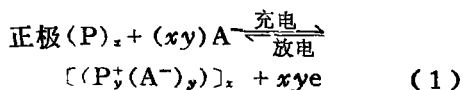
以导电聚合物为正极材料的锂二次电池在常温下显示高电压。由于重量轻,单位重量的能量密度大,作为轻量、小型化的电子机器的电源非常引人注目^[1~5]。

二、聚合物电池的分类和工作原理

聚吡咯、聚苯胺等导电聚合物,在中性状态是不良导体,为了使其导电必须通过氧化还原处理注入载流子。有化学掺杂和电化学掺杂两种方法。通过氧化处理注入正载流子的称为p-型掺杂,由还原处理注入负载流子的称为n-型掺杂。化学掺杂是用具有氧化或还原能力的掺杂剂进行的电化学掺杂是由外部电力进行膜的氧化还原,膜的氧化还原程

度可由外部电力可逆地进行控制。根据p-型或n-型聚合物和Li负极的组合,聚合物电池可分3种,即:Li/聚合物(p型);Li/聚合物(n型);聚合物(n型)/聚合物(p型)。利用具有代表性的导电聚合物组成的电池示例见表1^[6]。从表1可知,用n-型掺杂的聚合物电池不能得到高输出功率,研究的例子也少。本文以p-型阴离子掺杂的聚合物为正极,用Li(或Li合金)/聚合物型电池的研究为主进行介绍。

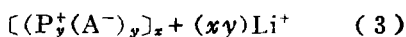
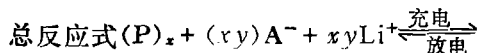
用p-型导电聚合物膜为正极的Li电池,其充放电机理通过反应式可描述如下^[4]。假设导电聚合物为(P)_x(x为分子链长度),阴离子为A⁻,电子为e,掺杂量为y。



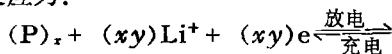
谢德民 东北师范大学化学系副教授。1964年毕业于吉林大学化学系,同年分配到中科院长春应用化学研究所从事稀土催化双烯定向聚合及产物结构的研究工作,1987年到东北师大从事导电聚合物的研究,先后曾获国家自然科学基金二等奖,中科院科技进步三等奖,国家教委科技进步二、三等奖,发表研究论文70余篇。

表 1 各种聚合物电池特性比较^[9]

电 池 组 成	电压, V	能量密度, W·h, kg
Li/聚合物(p型)型		
Li/t-(CH) _x	3.7	290
Li/PPP	4.4	320
Li/PPY	3.2	290
Li/PT	3.9	280
Li/聚合物(n型)型		
Li/t-(CH) _x	1.3	200
Li/PPP	0.7	90
聚合物(n型)/聚合物(p型)		
t-(CH) _x /t-(CH) _x	2.5	150
PPP/PPP	3.3	150
PT/PT	3.1	75
PA/PA	2.0	
其它		
Zn/PAn	1.4	180
Li-Al/PAn	3.7	400



用n-型掺杂的聚合物为正极的Li电池正极反应为:



与p-型聚合物相反,反掺杂反应相当于充电过程。其特点是参与充放电反应的掺杂剂仅仅是Li离子,不管充放电过程如何,电解液浓度是一定的,与p-型聚合物相比,不需要更多的电解液。由于n-型掺杂反应可逆性不好,稳定性也差,只有聚乙炔、聚并苯、聚对苯撑等少数几种导电聚合物可适用,放电电压也只有1V左右,没有充分发挥Li电池高电压这一特性。如把(1)式用于正极反应,(4)式用于负极反应组成电池,可制得两极都用导电聚合物的二次电池,理论上可能显示高放电电压。由于不使用Li,无Li树枝状结晶生成,从安全、价格等方面看是很有魔力的。

由于Li/p-型聚合物电池在充电时,电解液浓度下降,需要更多的电解液,没有充分

利用聚合物轻量这一优点。为了解决这个问题,可用引入聚合物阴离子的导电聚合物作为正极的Li电池^[7,8]。也可利用固体电解质^[9,10]。

三、作为Li二次电池正极

材料的导电聚合物

现在研究的能够期待作为电极材料的具有代表性的导电高分子如图1所示。Li/聚合物电池容量与无机层间化合物或Ni-Cd电池等同或稍差。但由于放电电压高达3.0~3.2V,每单位重量活性物质的能量密度最高值也达400W·h/kg。导电聚合物和层间化

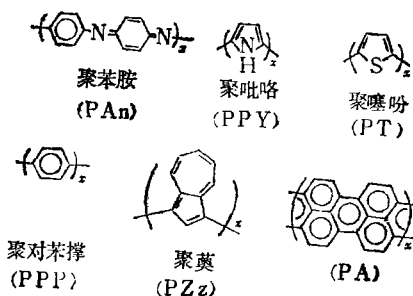


图 1 用于电池材料的具有代表性的导电高分子

合物相比除了高的电压外,可通过电解聚合的方法合成,由于其柔软的结构,可制成任意形状的电池。但在实用化上有一些问题,即单位体积的能量密度小,自放电大,与无机层间化合物相比必须用多量的有机电解液,不适于过充电。

Munshi^[11]等开发的Li-Al/PC-DME、LiBF₄/聚苯胺组成的钮扣式二次电池容量只有4mA·h,放电时的开路电压是2.5V,放电电流小于0.5mA时几乎以100%的容量充放电,具有4mA时的循环寿命可达200次,1mA时达2000次,0.1mA时达10000次以上。即使放置6个月也保持90%以上的容量,与Ni-Cd电池、铅蓄电池具有同等或更高的特性。BASF/VARTA(德国)的研究小组^[12]利

用聚合物的柔软性,试制了用聚吡咯为正极的叠层型Li/PC·LiClO₄/聚吡咯电池,它具有与Ni-Cd电池几乎同等的能量密度(20~30W·h/kg)和自放电特性。作为其它Li电池的例子,最近使用高分子固体电解质PEO(聚氧乙烷)。汤浅电池公司^[13]研究了Li/氧化乙烯-氧化丙烯共聚合物、LiClO₄/V₂O₅。大塚化学公司^[14]试制了Li/聚磷腈、LiClO₄/V₂O₅的超薄型电池。松下电池公司和日本合成橡胶公司试制并发表了把无机固体电解质RbCu₁I_{1.75}Cl_{3.25}分散在合成橡胶中(苯乙烯/乙烯/丁二烯共聚物)的薄片状固体电解质的薄膜型电池^[15]。

四、作为电池材料用的导电聚合物膜的选择标准

1. 电动势

聚合物电池的电动势由导电聚合物膜氧化还原电位决定。氧化还原电位因导电聚合物膜的种类不同而不同^[16]。聚苯胺、聚吡咯等与聚乙炔或聚对苯撑比较容易氧化,充放电时的电压也小。聚吡咯、聚苯胺的还原电位比Li的氧化还原电位低,不能进行阳离子掺杂。

2. 充放电容量

聚合物电池充放电容量由进入聚合物电极一个单体单元的掺杂剂量(掺杂度)决定。又与导电聚合物膜的导电机理密切相关。对于聚苯胺,在非水溶剂中,掺杂的初期与五元杂环的情况相同,由于失去电子形成极化子。再进一步掺杂,由于失去电子而形成了无自旋状态的双极化子,显示了高的电化学活性。可是,掺杂度接近100%时,形成了绝缘性双极化子,电化学特性劣化。因而为了保持电化学活性,对于聚苯胺,掺杂度应该限制在50~60%。

3. 能量密度

作为评价电池材料的标准,可用放电电压和容量的积表示。如把作为正极活性物质

的导电聚合物与MoS₂比较(表2)^[4],导电聚合物的电压可达3.0V以上,重量能量密度高于MoS₂。但由于两者的相对密度不同,还是层间化合物MoS₂远为有利。

表2 正极活性物质的特性比较^[17~19]

	掺杂度 %	放电电压 V	比容量 A·h/kg	能量密度 W·h/kg	容积密度 W·h/L
聚乙炔	0.09	3.5		120	140
聚吡咯	0.25	3.0	81	243	223
聚苯胺	0.60	3.0	127	382	180
聚萘	0.30	3.3	70	226	187
MoS ₂	0.8	1.8		130	600

4. 自放电性、循环寿命

自放电的原因十分复杂,目前还不清楚。它与聚合物电极有关,但更主要来源于隔膜、电解液及电池外壳。

关于循环寿命,除了与聚合物电极有关也与如何选择电解液来抑制锂电极的树枝状结晶的析出有关^[20]。为此,研究了Li合金(Li-Al、Li-伍德合金、Li-石墨等)来抑制树枝状结晶的析出,提高循环寿命^[21~23]。但Li合金还有一些问题,如电池容量不大。现在正在研究在电解液中添加具有抑制Li树枝状结晶析出的添加剂。

5. 电解液

锂电池要求用非质子性溶剂,既使在高电位下也稳定,而且离子的电离度大,离子的扩散速度也大。因此,介电常数高、粘度尽可能小的非水溶剂为好。现在经常使用的溶剂有PC(碳酸丙烯酯)、DME(二甲氧基乙烷)、SL(环丁砜)、γ-BL(γ-丁内酯)、DOL(二氧戊环)、EC(碳酸乙酯,常温下是固体)、2-MeTHF(2-甲基四氢呋喃)。为了得到适当的介电常数及粘度的溶剂,对混合溶剂进行了大量的研究^[24]。溶质仅限于LiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiPF₆等少数几个。为了得到全固型电池,对PEO等高分子固体电解质也进行了许多研究。可是在常温下电导率低,只有10⁻⁵S·cm⁻¹,期待今后进一步研究。

五、用电解聚合得到的聚 合物膜的Li二次电池

电解聚合与化学聚合相比,合成过程简单。由于是在掺杂状态合成的,故能得到稳定的膜。通过改变电解条件(单体、支持电解质、电压等)能合成具有各种各样特性的膜。除了用于电池材料外,对其它的应用也是非常有效的合成方法。用电解聚合方法改进导电聚合物膜的正极特性来介绍以下几个研究例子。

1. Li/聚吡咯电池

聚吡咯在空气中非常稳定,膜的机械强度也好,因此进行了许多研究^[19]。电解聚合的聚吡咯,由于膜致密、离子不易出入,掺杂度小。假如通过亲核性不同的阴离子来改变聚合时单体-自由基的活性,能够控制聚吡咯的形态。聚合时的阴离子如为 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 时,充放电容量大幅度提高。聚吡咯的形态非常致密,膜内阴离子扩散速度慢,有必要改善其高速充放电特性,通过绝缘性的NBR聚合得到的聚吡咯,阴离子扩散速度大幅度提高,电池充放电速度也大幅度提高^[25]。

2. Li/聚苯胺电池

聚苯胺是现阶段最好的电极材料,在水溶液中也显稳定的掺杂,所以作为锌电池的正极材料也进行了研究^[17]。过去人们一般认为具有电化学活性的聚苯胺只能在酸性溶液中电解聚合。现在已知,即使在PC中,通过添加适当的酸(如 CF_3COOH)也能得到活性的聚苯胺。水、PC系列膜的形态不同,但两者的充放电曲线有相同的特性。

3. Li/聚萘电池

聚萘由于单体大、体积密度小,离子容易出入,因此其聚合物电池即使在高充放电电流下也显示出非常平坦的电压输出功率^[18]。由于单体分子量大,理论上单位重

量能量密度小,单体价格高。为了解决这些缺点,可与聚吡咯复合改善其特性^[26]。

六、结束语

Li/聚合物(p型)电池中,按实验室研究水平聚苯胺电池超过了一般二次电池的特性,在日本已开始实用化,为导电聚合物二次电池指出了美好的前景。为了开发高密度、高耐久性的实用电池,今后对电解液、锂电极等的研究变得更重要。为了开发全塑电池和不需要更多电解液的全固型电池,必须研究n-型聚合物及高分子固体电解质,但这还是比较薄弱的研究领域,刚具备发展的苗头,期待更多的研究者、开发者把它发展成硕果累累的研究领域。

参 考 文 献

- [1] 木谷皓,佐佐木和夫,电气化学,1982,56:9.
- [2] 金藤敬一,固体物理,1982,17:753.
- [3] 山本隆一,电气化学,1986,54:306.
- [4] 逢坂哲弥,上山健一,化学工业,1989,40(3):31.
- [5] 菱沼祐一,山本隆一,化学工业,1989,40(3):41.
- [6] 吉野胜美,金藤敬一,电学誌,1986,106,738.
- [7] 清水敦,山高一则,河野正志,1988,电气化学协会予稿集,1988,p53.
- [8] 大谷彰,阿部正男,清水刚男,同上,p53.
- [9] Abraham, K. M., Alamgir, M., Perrotti, S. J., *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135:535.
- [10] Munshi, M. Z. A., Owens, B. B., *Solid State Ionics.*, 1988, 26, 41.
- [11] 小川雅男,第27回电池讨论会要旨,1986,p197.
- [12] Munsted, H., Kohler, G., Mohwald, H., *Synth. Met.*, 1987, 18, 259.
- [13] 野田智彦,井上秀一,第29回电池讨论会,1988,p203.
- [14] 中長偉文,多田祐二,第29回电池讨论会,1988,p205.
- [15] 近藤繁雄,外郎正,信学技报告,1988,CFM 87-97.p21.
- [16] 吉野胜美,林重德,金藤敬一,电气化学论文誌,1986,A61-A62.
- [17] Osaka, T., Ogano, S., Naoi, K., Oyama, N., *J. Electrochem. Soc.*, 1987, 134:2645.
- [18] Osaka, T., Naoi, K., Ogano, S., *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135:1071.
- [19] Osaka, T., Naoi, K., Ogano, S., *J. Elec-*

(下转第221页)

- 1987, 18, 277-81.
- [7] Reynolds, J. R., Sundaresan, N. S., *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 250, 355-71.
- [8] Reynolds, J. R., Jose, P. R., *Synth. Met.*, 1989, 28, 621.
- [9] Yong-Jian Qin, Reynolds, J. R., *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137(3)900.
- [10] Jean-Yves Bergeron, et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 180.
- [11] a. Sundaresan, N. S., et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 621.
b. Bidan, G., et al., *J. Phys. D., Appl. Phys.*, 1988, 21, 1043.
- [12] Pickup, P. G., *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 225, 273.
- [13] a. CN 86107279.
b. Pct. Int. Appl. Wo. 8705914.
- [14] a. Patil, A. O., Wudl, F., Heeger, A. J., *Synth. Met.*, 1989, 30, 305.
b. Ikenoue, Y., Chiang, J., Patil, A. O., Wudl, F., Heeger, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 2983.
- [15] Baker, G. L., Bates, F. S., *Macromolecules*, 1984, 17, 2619.
- [16] Aldissi, M., *Synth. Met.*, 1986, 13, 87.
- [17] 雀部博之编, 曹镛等译, 《导电高分子材料》. 科学出版社, 1989.
- [18] Skotheim, T. A., "Handbook of Conducting Polymers," Vols. 1, 2, 1986.

Self-Doped Water-Soluble Conducting Polymers

Zhang Zhibiao, Zhao Ping and Zhou Xinwo

(Applied Chemical Section, Dep. of Chem. Eng., Beijing Institute of Technology 100081)

Summary A review with 18 references on water-soluble conducting polymers' synthesis, relationship between structure and solubility, self-doped mechanism and their application is given.

Key words Self-doped mechanism, Water-soluble, Conductivity, Polyheterocycle derivatives, QCM method

(上接第234页)

- trochem. Soc.*, 135:1071.
- [20] Diaz, A. F., et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 535.
- [21] Rao, B. M. L., *J. Electrochem. Soc.*, 1977, 124(10):1490.
- [22] Kersteer, P., Gerwood, J. M., Holmes, C. F., Mead, R. T., *J. Power Sources*, 1985, 15:239.
- [23] Wang Jiqiang, Raistrick, I. D., Huggings, R. A., *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133(3), 457.
- [24] 松田好晴, 电气化学, 1987, 55:111.
- [25] Naoi, K., Osaka, T., *J. Electrochem. Soc.*, 1987, 134:2497.
- [26] 逢坂哲弥, 上山健一, 日本化学会第57秋季年会, 讲演予稿集 I, 1988, p250.

Conducting Polymer/Li Rechargeable Battery

Xie Demin, Zhang Changshan and Wang Rongshun

(Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

Summary Working Principle, development and application potential of rechargeable polymer battery are briefly summarized and prospect to future is given in this paper.

Key words Conducting Polymer, Li-Secondary Battery