

可充锂电池复合聚合物电解质研究新进展

杜洪彦, 程 琥, 杨 勇, 林祖庚

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学 化学系, 福建 厦门 361005)

摘要:介绍了可充锂电池用聚合物电解质的分类、优越性及其新进展。重点介绍了聚环氧乙烷(PEO)基复合聚合物电解质材料的研究现状,指出近年来纳米复合聚合物电解质的出现为可充锂电池的实用化提供了新的希望。此外,还讨论了纳米无机惰性填料在提高电解质电导率、改善锂/电解质界面稳定性及锂离子迁移数方面的作用机理。

关键词:可充锂电池;复合聚合物电解质;电导率;界面稳定性

中图分类号:TM 912.9 **文献标识码:**B **文章编号:**1002-087 X(2003)增-0250-05

State-of-art of research on composite polymer electrolytes for rechargeable lithium batteries

DU Hong-yan, CHENG Hu, YANG Yong, LIN Zu-geng

(State Key Laboratory of Physical Chemistry for Solid Surface,

Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

Abstract: Classification, advantages and state-of-art of research on polymer electrolyte for rechargeable Li batteries were introduced. The state-of-art of research of composite polymer electrolyte (CPE) materials based on polyethylene oxide (PEO) were described emphatically. The development of nano-sized CPE on the commercialization was also presented. Moreover, the mechanisms of improving the conductivity of electrolyte, modifying the stability of Li/electrolyte interface and enhancing the number of Li-ion transference with inorganic inert filler in nano size were discussed.

Key words: rechargeable lithium battery; composite polymer electrolyte (CPE); conductivity; interface stability

锂金属具有质量轻(原子量为 6.94)、电极电位负(-3.03 V vs. H^+/H_2)及比容量高(3 860 mAh·g⁻¹)等诸多优点,以此为材料做成的可充锂电池比能量高、比功率大,有望成为未来电动汽车的绿色动力能源^[1]。因此很多国家实施了相关的科技发展计划,如美国的 USABC,日本的 NEDO,欧洲的 JOULE 计划等^[2]。但至今可充锂电池仍未实现商品化,主要原因在于其安全性和电极循环寿命问题尚未解决^[3]。聚合物电解质用于锂电池,即锂聚合物电池,具有许多优点:(1)由于没有液体成分,不但避免了有机电解质的泄露、有毒等问题,电池可以制成全固态,而且可以用低压材料来包装密封;(2)由于所用聚合物电解质具有较好的机械加工性能,可以使电池制作成任意尺寸及形状,从而使超薄电池的问世有了可能;(3)聚合物电解质

作为电极隔膜,无须再用隔板。

作为理想的聚合物骨架材料(Host materials),聚合物的活性链段应该至少具备以下三方面特征:(1)原子或原子团具有足够的给电子能力,以便与 Li^+ 络合成键;(2)键的断开与生成易于发生,以保证聚合物链具有足够的蠕变能力;(3)配位中心要保持一定的距离。很多聚合物,包括聚环氧乙烷(PEO)、聚环氧丙烷(PPO)、聚丙烯腈(PAN)、聚偏氟乙烯(PVDF)等,都可以用作电解质的骨架材料,但 PEO 是结构最为简单的骨架结构体系^[4]。

聚合物电解质最突出的问题是:室温下体系大部分处于结晶状态,电导率很低(约 $10^{-7} S \cdot cm^{-1}$),无法满足实际需要(通常认为作为实用电解质体系,室温电导率约为 $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$)。另一个问题是与金属锂电极相容性差,容易在电极/电解质界面生成一层钝化膜,使锂在沉积-溶解过程中电流分布不均匀,生成枝晶,这一方面降低了电极的电容量,影响了电池的循环性能,另一方面可能会引起内部短路,甚至爆炸^[5]。为此,人们探索了各种方法来提高电解质的性能。其中比较引人注意的是向聚合物电解质中加入液态增塑剂,如碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)等,形成凝胶型电解质(Gel polymer electrolytes)。增塑剂使聚合物电解质的电导率得到显著提高,室温下达到

收稿日期:2002-05-07

基金项目:国家杰出青年科学基金资助(29925310);教育部霍英东优秀青年教师基金资助(71014)

作者简介:杜洪彦(1973—),男,山东省人,博士研究生,主要研究方向为能源电化学。

Biography: DU Hong-yan (1973—), male, candidate for Ph D.

联系人:杨勇, E-mail:yyang @ xmu.edu.cn

$10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上,但是这一措施降低了体系本身的机械性能,而且低分子量增塑剂也易于与锂电反应^[6,7],因此这种电解质目前尚不适用于锂电池。另外一个很有前途的方法是向不含或含有少量增塑剂的聚合物电解质中加入固体填料,形成复合聚合物电解质(Composite polymer electrolytes, CPE)。与未加填料时相比,在实验温度范围内体系的电导率有了明显提高,机械性能得到改善,与锂电的界面稳定性增强, Li^+ 迁移数增大。表明加入了固体填料的复合聚合物电解质,有可能成为全固态、高性能可充锂电池中新一代电解质材料^[8-12]。

1 PEO基复合聚合物电解质

醚官能团的化学稳定性使PEO成为较为理想的固体聚合物电解质(SPE)骨架材料,因为许多官能团如醇基、氨基、酮基等,就不能忍耐实际的电池工作环境,而且还可能与锂盐负离子反应,所以作为SPE的备选骨架材料,PEO研究得最为广泛、深入^[3]。Tadakor等XRD实验结果表明PEO的正常结构(不受力时)是7/2螺旋,属于D₇点群,在分子间作用力的影响下,螺旋对称结构会发生相当大的形变,这种形变和聚合物受力后定向排列的特点突出显示了PEO链的高度柔韧性。红外和拉曼的研究也证明了PEO晶体的内部扭曲构型。在PEO-锂盐(LiX)体系内, Li^+ 被包裹在PEO链所形成的螺旋结构内,与链上的O原子形成配位键, X^- 位于螺旋结构之间,形成 $\text{Li}^+ - \text{X}^-$ 离子对。聚合物链段蠕动时,促使旧的O— Li^+ 配位键打破和新的O— Li^+ 配位键的不断形成,从而完成 Li^+ 在聚合物螺旋结构内的传输过程。但室温下聚合物分子链段僵硬,运动能力差,电导率低。但以PEO为基的CPE具有良好的电学与机械性能,展示了巨大的应用潜力。其复合方式大致有三类:(1)与无机物复合;(2)与有机物复合;(3)与聚合物复合。

1.1 PEO与无机物的复合

向PEO中加入无机填料可同时提高体系的离子电导率和机械强度,这是一种被广泛采用的改良方法。Weston和Steel首先提出向聚合物电解质中加入惰性颗粒,目的是以无机颗粒网络结构来提高其机械稳定性^[13],令人惊喜的是这一措施不但使电解质的机械强度得到了加强,而且其电导率也随之升高。后来,许多高比表面积的颗粒如 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、沸石、蒙脱土和玻璃纤维,以及导电的碳黑、 LiAlO_2 、 Li_3N 等都被作为填料加入聚合物基体中,制得的CPE在机械和电学性能方面都有了明显提高。表1列出了几种聚合物电解质复合后电化学及机械性能的变化。

从表1可以看出,无机填料的加入显著地提高了聚合物电解质的导电性能。CPE的电导率升高是因为,一方面填料与聚合物相互作用,尤其是纳米级的微粒能分散于聚合物分子之间,影响聚合物电解质在室温下的相组成,增大了体系的无定形相含量,提高了分子链段的蠕动力;另一方面,填料作为Lewis酸与锂盐负离子 X^- 及PEO中的O等Lewis碱发生反应,减少 $\text{Li}^+ - \text{X}^-$ 离子对,增大了自由载流子的数目,而且也减弱了O— Li^+ 相互作用,使锂离子更容易传输,从而增大了锂离子的电导率和迁移数。Kumar^[17]认为,电导率的增加主要来自聚合物/无机物的界面层,无机颗粒的表面层缺陷较多,可作

为离子传输的通道,允许离子以较低的迁移活化能通过,提高离子电导率。所以许多导电无机物,如 Li_3N 、 LiAlO_2 等的表面缺陷比惰性陶瓷材料 SiO_2 和 Al_2O_3 多,因而对电导率提高所起的作用也更显著。也有人认为^[18-21],无机填料的加入减小了聚合物体系中晶区的尺寸,在体系中形成了更多更小的相区。在这种多相体系的界面处,金属盐可以充分溶解,离子传递更快,即填料的存在使CPE中形成了许多高电导率的相界面,从而使体系的电导率得到很大提高。 Li^+ 迁移数提高是因为在界面层,离子通过扩散传递的数目增多,而 Li^+ 扩散速度比 ClO_4^- 快。

表1 复合聚合物电解质的室温性能

Tab. 1 Properties of composite polymer electrolytes at ambient temperature

复合聚合物电解质 CPE	电化学和机械性能 Electrochemical and mechanical properties	参考文献 Reference
$\text{PEO}_x\text{-LiClO}_4$ 10% (质量百分数) SiO_2 或 TiO_2	电导率 约为 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, 锂离子迁移数 $t_{\text{Li}^+} = 0.22 \sim 0.23$	[8]
PEO-LiX-铁电材料 (BaTiO_3 、 SrTiO_3 等)	电导率 约为 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$	[10]
$\text{PEO}_8\text{-LiBF}_4\text{-MgO}$	电导率 约为 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$	[14]
PEGDM-LiN (CF_3SO_2) ₂ or LiCF_3SO_3 ($n_{\text{O}}/n_{\text{Li}} = 20$)- fumed silica	电导率 约为 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, 机械性更强 High mechanical strenght	[15]
PEG-LiClO ₄ -AlBr ₃	电导率 约为 $3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$	[11]
$\text{PEO}_8\text{-LiClO}_4$ 10% (质量百分数) Al_2O_3	电导率 约为 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, 负极电位 4.7 V (vs. Li/Li^+), 机械性能稳定 Stable mechanical property	[16]
$\text{PEO}_8\text{-LiClO}_4$ 10% (质量百分数) TiO_2	电导率 约为 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, 负极电位 4.7 V (vs. Li/Li^+), 机械性能稳定 Stable mechanical property, 锂离子迁移数 $t_{\text{Li}^+} =$ 0.5~0.6	
$\text{PEO}_{20}\text{-LiCF}_3\text{SO}_3$ 2.2% (质量百分数) Carbon black	电导率 约为 $2.9 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, 机械性能稳定 Steady mechanical property	[12]

注:PEGDM——聚乙二醇二甲醚;PEG——聚乙二醇。

Borghini^[22]研究了PEO-Li[(CF_3SO_2)₂N]在加入 $-\text{LiAlO}_2$ 前后电导率的变化,发现在室温下未加填料的聚合物电解质比有填料的CPE电导率要大。但随着温度的升高,CPE渐渐显示出比纯聚合物电解质高的电导率,在由高温到室温循环的过程中,这种优势更为明显,到室温时,电导率数量级仍保持为 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 。这表明 LiAlO_2 能够延缓PEO分子在室温下重新结晶的速率,减少体系结晶相的比例,提高电导率。

Franco^[23]和Bloise^[24]分别利用NMR技术研究了碳黑、 Al_2O_3 对 $\text{PEO}_8\text{-LiClO}_4$ 的作用,结果表明填料确实能够促进聚合物链和锂离子的运动,这也被同步测量的电导率数据所证实。FT-IR的研究结果也证明CPE中填料的存在使离子对减少,即自由带电离子增多,从而导致电导率升高。

填料颗粒尺寸大小也会影响CPE的电导率。Krawiec^[25]

的研究发现,当 Al_2O_3 的颗粒尺寸从微米降到纳米时,PEO-LiBF₄-Al₂O₃ 的离子电导率从 $10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ 升高到 $10^{-4} S \cdot cm^{-1}$ 。这是因为,纳米级的颗粒能够在分子水平上影响聚合物链的规整排列,增大其无定形相比例。

此外,对填料进行表面改性,改变其表面结构,也可以改变 CPE 的电化学及机械性能。Walls 在合成 PEGDM-LiX-烧蚀硅石 CPE 时,不断改变 SiO₂ 表面官能团,包括 Si-OH、Si-C₈H₁₇、Si-(CH₃)₂、Si-C₈H₁₇ + Si-(CH₂)₃CO₂CH₂CH₃、Si-(CH₂)₃-(CH₂O)₃-OCH₃、甲基丙烯酸酯等,以观察 CPE 的机械及电学性能随着填料表面基团的变化关系^[14,25],发现 CPE 的性质受填料表面官能团的密度与类型影响很大,但表面基团对 CPE 的电导率和机械强度的影响完全相反。

无机填料不但能够促进电解质离子电导率的提高,而且也能增进 Li/ 电解质界面稳定性,这方面的研究结果已多有报道。界面电阻是反映界面稳定性的一个重要标志,其数值与填料的种类、含量和尺寸大小都有很大关系。

表 2 填料对锂电池/ 聚合物电解质界面的影响

Tab. 2 Effect of filler on the interfacial stability between lithium/ polymer electrolytes

PEO-LiX and PEO-LiX-filler	界面电阻 R_{int}	参考文献 Reference
PEO ₇ -LiBF ₆	70 下放置 210 h, 600 cm^2 600 cm^2 , after 210 h at 70	[9]
PEO ₇ -LiBF ₆ -20% (质量百分数) Nanosize Al ₂ O ₃	70 下放置 210 h, 100 cm^2 100 cm^2 , after 210 h at 70	
(PEO) ₈ -LiClO ₄	70 下放置 600 h, 500 cm^2 500 cm^2 , after 600 h at 70	[27]
(PEO) ₈ -Li(CF ₃ SO ₂) ₂ -10% BaTiO ₃	70 下放置 600 h, 150 cm^2 150 cm^2 , after 600 h at 70	
PEO ₈ -LiClO ₄	70 下放置 25 d 后, 1 025 cm^2 1 025 cm^2 , after 25 d at 70	[9]
PEO ₈ -LiClO ₄ -5% BaTiO ₃ (1.8 μm)	70 下放置 25 d 后, 380 cm^2 380 cm^2 , after 25 d at 70	
PEO ₈ -LiClO ₄ -1.4% BaTiO ₃ (0.2 ~ 1.2 μm)	70 下放置 25 d 后, 580 cm^2 580 cm^2 , after 25 d at 70	
PEO ₂₀ -Li(CF ₃ SO ₂) ₂ N	80 下放置 30 d 后, 67 cm^2 67 cm^2 , after 30 d at 70	
PEO ₂₀ -Li(CF ₃ SO ₂) ₂ N-10% BaTiO ₃ (0.5 μm)	80 下放置 30 d 后, 67 cm^2 67 cm^2 , after 30 d at 70	

LI^[9]发现 PEO₂₀-Li(CF₃SO₂)₂N 中,当加入 1.5% (质量百分数) 的 BaTiO₃ 时,不同尺寸的填料显示出不同的作用,0.5 μm 的 BaTiO₃ 可以有效地降低 Li/ CPE 的界面电阻,可是 0.1 μm 的 BaTiO₃ 却不能。但提高 BaTiO₃ 含量到 10%,两者所起的作用相同,即都有助于界面稳定。Al₂O₃、TiO₂ 也可以起到稳定界面的作用,但不如 BaTiO₃ 更为有效。加入 10% 0.1 μm BaTiO₃ 或 4% 0.1 μm BaTiO₃ + 6% 1 μm TiO₂ 时, Li/ CPE 界面电阻值最低。有人认为,界面稳定性增强是因为填料的比表面积很大,能够吸收电解质中的少量液态杂质和水,减少电极的极化和腐蚀^[12]。也有报道说,填料的存在,使界面处生成了一层薄而稳定的钝化层,阻止电解质与电极的进一步反应^[26],其真正的机理有待进一步研究。表 2 比较了 PEO-锂盐-固体填

料 CPE 与未加填料所构成的锂电池/ 聚合物电解质界面电阻的稳定性能。

1.2 PEO 与有机物的复合

除了电惰性和导电的无机颗粒外,某些有机化合物亦可作为 CPE 的填料,但这不同于通常所说的作为塑化剂的低分子量有机溶剂。利用有机填料制备复合电解质有很多优点:易于合成、选材广泛、可以改善结构、电化学以及机械性能。据报道,这类 CPE 中有的体系室温电导率已经达到 $10^{-4} S \cdot cm^{-1}$,超过了完全无定形相 PEO-盐的理论值。Z. Florjanczyk^[26]在 PEO-LiX 中加入有机铝化合物:CH₃(OCH₂CH₂)_nAl(C₂H₅)₂,实验结果表明有机铝的加入改善了 PEO 的结构,降低了 CPE 中的晶相含量,即使在 140 电解质的机械和热稳定性仍均保持良好,玻璃转化温度 (t_g) 降到了 -64 ~ -29 之间,常温下离子电导率达到 $10^{-5} S \cdot cm^{-1}$,60 ~ 70 时为 $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ 。电化学交流阻抗谱显示,在 CPE/ 锂电池界面处形成了稳定的钝化层,保护电极免受进一步腐蚀。

1.3 PEO 与聚合物的复合

对聚合物进行接枝共混也是对聚合物电解质进行改性的一种有效方法。将离子导电聚合物与结构相近或带一些特殊基团的聚合物共混,利用两种聚合物间特殊相互作用力(氢键、离子键、范德华力等),促使体系中各组分能够良好相溶,甚至达到分子水平的互溶,此时聚合物分子链段的结晶重排受到强烈阻碍,对离子导电没有贡献的结晶相比例大大降低,而对负责离子导电的无定形相含量增加,从而提高体系的离子导电能力。不但如此,体系的玻璃转化温度 (t_g) 也会比共混前降低,使 CPE 具有良好的柔顺性。另外,电解质的热学稳定性及氧化稳定性也得到提高。与 PEO 共混的聚合物通常有 PVDF、PPO、PAN、聚磷腈(MEEP)、聚乙二醇(PEG)等。通过共混,还可以改善 CPE 的机械性能。

Watanabe^[28]将 MEEGE 作为侧链接枝到 PEO 分子链上,合成了 P(EO/ MEEGE)-LiN(CF₃SO₂)₂,得到没有交联但富有弹性的电解质膜。随着 MEEGE [2-(2-甲氧乙氧基)乙基缩水甘油醚]含量的增多,体系的结晶度越来越小而电导率越来越大,在 20% ~ 30% 时达到最高,30 下为 $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ 。Abraham^[29]利用共聚的方法制成了 PEO 型的固体复合聚合物电解质:(PVDF-HFP)-PEO_n-LiX-(LiAlTiP)_xO_y。电解质膜的室温电导率为 $2.6 \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$ 。加入填料本身对体系的电导率没有太大的影响,但当填料含量达到 10% 以上时,会提高电解质膜的机械强度。该电解质的电化学稳定窗口很宽,0 ~ 5.0 V (vs. Li⁺/Li)。分别加热到 250 和 300 ,没有任何质量损失或热学性质的变化,由其组装的电池 Li/ CPE/ LiCoO₂ 循环稳定性好,展示了良好的热学、机械和与锂电池的界面稳定性能。Matsuda^[30]利用 PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯)和 PEGDM (聚乙二醇二甲醚)与 PEO 共混,利用共混体系中强氢键作用抑制 PEO 结晶,在此基础上通过增塑进一步提高 PEO 链段的蠕变能力和锂盐的离解程度,制得的 CPE 离子电导率在 25 下达 $2 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ 。Florjanczyk^[31]分别以溶液浇铸法和热聚合法制备了 PEO-PMMA-LiX 复合聚合物电解质,以比较不同制

备方法得到的 CPE 中 PMMA 对 PEO-LiX 的影响。PEO 的存在使 PMMA 在热聚合过程中发生共聚,这一接枝共聚物起到内增塑剂的作用,增强 PEO 链段的柔顺性和无定形相区的局部蠕动力,使 CPE 的电导率在室温下达到 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。同时 DSC 数据也显示 t_g 比用浇铸法所得产物要低。

PAAM(聚丙烯酰胺)和 Polyacrylates(聚丙烯酸酯)的 t_g 都比 PMMA 的要低,因此与 PEO-LiX 的复合后,分子链更为柔顺,离子传输更快,因而也表现出更高的电导率。而且,PAAM 有极性侧链,能够增加复合体系的介电常数,促进 LiX 的溶解。还可以抑制 PEO 结晶,提高 CPE 的机械性能。PEO-PAAM-LiClO₄ 的 FT-IR(傅立叶红外光谱)测量结果表明^[31],CPE 中含有三种复合相:(1) PEO-Li-PEO;(2) PEO-Li-PAAM;(3) PAAM-Li-PAAM。PAAM 和锂盐的浓度都对复合体系的形成有影响,当 PAAM 达到饱和[20%~30%(体积百分数)PAAM,10%(质量百分数)LiClO₄]时,有利于 PEO-Li-PAAM 相的生成,不会出现 PEO-Li-PEO 相,CPE 的 t_g 降低,电导率达到最大($4 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。进一步增大 PAAM 的浓度会出现不导电的第三相,导致电导率下降。

2 其它复合聚合物电解质

2.1 PVDF 基 CPE

Appetecchi^[32]利用 PVDF 与 CTFE(三氟氯乙烯)制得的共聚物作为骨架材料,溶解了甲基锂,并加入 EC 和 PC 作为增塑剂,合成出自支撑的复合聚合物电解质膜。CTFE 引发 PVDF 接上侧链,以阻止其结晶。电化学交流阻抗结果表明其室温电导率为 $5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,Li/电解质界面稳定,界面电阻为 130 cm^2 ,电化学稳定窗口 $0 \sim 4.7 \text{ V}$ (vs. Li⁺/Li)。另外,采用纳米级颗粒 TiO₂ 或 Zeolites [Na₁₂(Al₁₂Si₁₂O₄₈)] (10%) 合成的 PVDF-EC/PC-LiAsF₆ 复合电解质^[33],电导率为 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,比未加填料时提高了一个数量级。

2.2 PAN 基 CPE

Kim^[34]将丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯的三聚物作为聚合物电解质的骨架材料,与 $1 \text{ mol/L LiClO}_4\text{-EC/PC}$ 及有机填料复合得到电化学和机械性能均稳定的 CPE,当复合物的组成为 27%三聚物-64% LiClO₄-EC/PC-9%烷基化烧结硅石时,体系的室温离子电导率为 $1.4 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,体系为均匀的电解质膜,机械性能良好,与锂电极为稳定共处,电化学稳定窗口宽,能够保证可充锂电池安全工作。

2.3 Poly [bis (triethylene glycol) benzoate] 基 CPE

Wen^[35]复合了以乙酰基为端基的接枝共聚物 Poly [bis (triethylene glycol) benzoate], Li(CF₃SO₂)₂N 以及惰性陶瓷填料如 -LiAlO₂ (10~20 nm)、-LiAlO₂ (0.1~0.2 μm) 等,合成了自支撑的电解质膜,并分别研究了这两种填料对电解质的作用。在开始阶段,CPE 电导率随两种填料含量的增加而增加,但到一定浓度(10%)后,则会随浓度的增加而降低。80 时,两种 CPE 的电导率都超过 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。填料含量在 5%~20%时,能够提高接枝共聚物的电导率,但看起来 -LiAlO₂ 起的作用比 -LiAlO₂ 更明显。这是因为尽管 -LiAlO₂ 是非锂离子导体,但由于它是纳米结构,表面积很大,因而表面活性很

高;-LiAlO₂ 是锂离子导体,但相对于 -LiAlO₂ 来说,表面积较小,表面活性低。因此在填料较少时,聚合物/填料界面对电导率的提高起主要作用,而填料含量提高后,-LiAlO₂ 会形成连续的非导电相,阻碍锂离子传输。对 Li/电解质界面性质的研究表明,填料促使在界面处快速形成钝化层并保持其稳定,其中含有 -LiAlO₂ 的 CPE 与锂的界面电阻更小。热稳定实验结果表明两种填料都能提高电解质的机械性能,但 -LiAlO₂,尤其是在高含量时,作用更为明显。

3 结论

复合了固体填料或聚合物后的复合聚合物电解质(CPE),在电导率、电化学稳定性、机械性能、热学性能以及与锂电极为的界面稳定性等方面都有了很大的提高,展示了其在可充锂电池中应用的可能性。但就目前而言,这类电解质的室温电导率还很低,仅适用中温下(约 80)组装固态锂电池。预期将来可以通过优化聚合物的结构和组成、锂盐以及填料组合,制备出性能良好、价格低廉的用于可充锂电池复合聚合物电解质。

参考文献:

- [1] STRAUSS E, GOLODNITSKY D, PELED E. Study of phase changes during 500 full cycles of Li/composite polymer electrolyte/FeS₂ battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45 (8-9): 1 519—1 525.
- [2] KAZUO M, SHUICHI I, YOUETSU Y. An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45 (8-9): 1 501—1 508.
- [3] 杨家论,郑程鸿,邱永城. 锂离子二次电池电解质介绍[J]. *工业材料*, 1996, 110:2.
- [4] GRAY F M. *Solid Polymer Electrolytes Fundamentals and Technological Applications*[M]. Royal Chemistry Society, 1997. 4—5.
- [5] APPETECCHI GB, CROCE F, PERSIL, *et al.* Transport and interfacial properties of composite polymer electrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45 (8-9): 1 481—1 490.
- [6] NORTH J M. Solid state cell electrolyte[P]. *Eropen Patent*: Ep 0279554 A 2, 1988.
- [7] CHINTAPILLI S, FRECH R. Effect of plasticizers on high molecular weight PEO-LiCF₃SO₃ complexes [J]. *Solid State Ionics*, 1996, 86-88(1): 341—347.
- [8] SCROSATI B, CROCE F, PERSI L. Impedance Spectroscopy study of PEO-based nanocomposite polymer electrolytes [J]. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(5): 1 718—1 721.
- [9] LI Q, SUN H Y, TAKEDA Y, *et al.* Interface properties between a lithium metal electrode and a poly (ethylene oxide) based composite polymer electrolyte [J]. *J Power Sources*, 2001, 94(2): 201—205.
- [10] SUN H Y, TAKEDA Y, IMANISHI N, *et al.* Ferroelectric materials as a ceramic filler in composite polyethylene oxide-based electrolytes [J]. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(7): 2 462—2 467.
- [11] BORKOWSKA R, REDA A, ZALEWSKA A, *et al.* Composite polymer electrolytes with Lewis acid type additives [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 1 737—1 746.
- [12] APPETECCHI GB, PASSERINI S. PEO-carbon composite polymer electrolyte [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 2 139—2 145.

- [13] WESTON J E, STEEL B C. Effects of inert fillers on the mechanical and electrochemical properties of lithium salt-poly (ethylene oxide) polymer electrolytes [J]. *Solid State Ionics*, 1982 (7): 75—79.
- [14] BINOD K, LAWRENCE S, RICHARD M, *et al.* Structural evolution and conductivity of PEO LiBF₄-MgO composite electrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46:1 515—521.
- [15] WALLS H J, ZHOU J, JEFFEREY A Y, *et al.* Fumed silica-based composite polymer electrolytes: synthesis, rheology, and electrochemistry [J]. *J Power Sources*, 2000, 89:156—162.
- [16] CROCE F, CURINI R, MARTINELLI A, *et al.* Physical and chemical properties of Nanocomposite polymer electrolytes [J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103:10 632—638.
- [17] KUMAR W, SCANLON L G. Polymer-ceramic composite electrolytes [J]. *J Power Sources*, 1995, 54:261—268.
- [18] ABRAHAM K M, ALAMMIR M. Li⁺-conductive solid polymer electrolytes with liquid-like conductivity [J]. *J Electrochem Soc*, 1990, 137:1 657—658.
- [19] WIECZOREK W, SUCH K, FLORJANCEYK Z, *et al.* Polyether polyacrylamide, LiClO₄ composite electrolyte with enhanced conductivity [J]. *J Phys Chem B*, 1994, 98:6 840—850.
- [20] WIECZOREK W, FLORJANCEYK Z, STEVEN J R. Composite polyether based solid electrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 1995, 40 (13-14): 2 251—258.
- [21] CROCE F, SCROSATI G B, PERSI L, *et al.* Nanocomposite polymer based solid electrolyte for lithium batteries [J]. *Nature*, 1998, 394:456—458.
- [22] BORGHINI M C, MASTRAGOSTINO M, PASSERINI S, *et al.* Electrochemical Properties of Polyethylene Oxide-Li [(CF₃SO₂)₂N]⁻Gamma-LiAlO₂ Composite Polymer Electrolytes [J]. *J Electrochem Soc*, 1995, 142(7): 2 118—121.
- [23] FRANCO R W A, DONOSO J P, MAGON C J, *et al.* NMR and DSC study of polymer electrolyte-carbon black composites [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 136-137:1 181—187.
- [24] BLOISE A C, TAMBELLI C C, FRANCO R W A, *et al.* Nuclear magnetic resonance study of PEO-based composite polymer electrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46:1 571—579.
- [25] KRAWIEC E, SCANLON L G, FELLNER J P, *et al.* Polymer nanocomposite a new strategy for synthesizing solid electrolyte for rechargeable lithium batteries [J]. *J Power Sources*, 1995, 54(2): 310—315.
- [26] MATSUO Y K. Ionic conductivity of poly (ethylene glycol) - LiCF₃SO₃ ultrafine SiO₂ composite electrolytes effects of addition of the surfactant lithium dodecylsulfates [J]. *Solid State Ionics*, 1995, 79:295—299.
- [27] SUN H Y, SIHN H Y, YAMAMOTO O, *et al.* Enhanced lithium-ion transportation in PEO-based composite polymer electrolytes with ferroelectric BaTiO₃ [J]. *J Electric Soc*, 1999, 146 (5): 1 672—676.
- [28] FLORJANCEYK Z, ZYGADLO-MONIKOWSKA E, BZDUCHA W. Polymer electrolytes comprising organometallic compounds [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45:1 203—209.
- [29] WATANABE M, ENDO T, NISHIMOTO A, *et al.* High ionic conductivity and electrode interface properties of polymer electrolytes based on high molecular weight branched polymer [J]. *J Power Sources*, 1999, 81-82:786—789.
- [30] ABRAHAM K M, KOCH V R, BLAKLEY T J. Inorganic-organic composite solid polymer electrolytes [J]. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(4): 1 251—256.
- [31] QUARTARONE E, MUSTARELLI P, MAGISTRIS A. PEO-based composite electrolytes [J]. *Solid State Ionics*, 1998, 110: 1—4.
- [32] APPETECCHI G B, CROCE F, DE PAOLIS A, *et al.* A poly (vinylidene fluoride) -based gel electrolyte membrane for lithium batteries [J]. *J Electroanalytical Chemistry*, 1999, 463:248—252.
- [33] CROCE F, APPETECCHI G B, RONCI F, *et al.* lithium polymer batteries [J]. *The Electrochemical Society*, 1997, 96(17): 162.
- [34] KIM D W, SUN Y K. Polymer electrolytes based on acrylonitrile-methyl methacrylate-styrene terpolymers for rechargeable lithium-polymer batteries [J]. *J Electrochem Soc*, 1998, 145(6): 1 958—963.
- [35] WEN Z Y, TAKAHITO I, MOTOKA I, *et al.* Characterization of composite electrolytes based on a hyperbranched polymer [J]. *J Power Sources*, 2000, 9:20—26.



《电源技术》荣获信息产业部电子精品期刊奖

信息产业部科学技术司信科函[2003]3号文件《关于公布信息产业部2001~2002年度电子科技期刊评比结果的通知》,公布了获精品期刊、优秀期刊及各单项奖的期刊名单,《电源技术》蝉联精品期刊奖。

《电源技术》编辑部深切感谢电池界广大同仁及各级领导对《电源技术》一贯的关心与支持。《电源技术》将与时俱进,不断向新的更高的目标攀登,力争为我国的电池科技事业作出更大的贡献。

(本刊讯)