

· 特约综述 ·

## 锂离子电池凝胶聚合物电解质研究进展\*

张 鹏<sup>1,2</sup> 李琳琳<sup>1</sup> 何丹农<sup>2</sup> 吴宇平<sup>1\*\*</sup> 清水 真<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> 复旦大学化学系 上海市分子催化和功能材料重点实验室 上海 200433)

(<sup>2</sup> 纳米技术及应用国家工程研究中心 上海 200241) (<sup>3</sup> 日本三重大学工学部材料化学系 三重津市 514-8507)

**摘 要** 使用聚合物电解质可以避免传统液态锂离子电池的漏液问题,提高电池的安全性能和能量密度,并可实现电池的薄型化、轻便化和形状可变等优点。目前,聚合物电解质的研究集中在凝胶型的复合和多孔聚合物电解质两大类。本文对各类凝胶聚合物电解质的特点、功能及研究情况逐一进行了介绍,对凝胶聚合物电解质的发展趋势进行了展望。

**关键词** 凝胶聚合物电解质, 锂离子电池, 复合凝胶聚合物电解质, 多孔凝胶聚合物电解质, 离子电导率

### 1 凝胶聚合物电解质概述

聚合物电解质的研究始于 20 世纪 70 年代, Wright 等发现聚氧化乙烯(PEO)与碱金属盐的络合体系具有离子导电性<sup>[1]</sup>, 随后 Armand 等证实了 Wright 的发现并提议将其用作全固态电池的电解质材料<sup>[2]</sup>。由于采用聚合物电解质取代传统的有机液体电解液加隔膜实现离子传导可以从根本上改善锂离子电池的安全性能,并体现出成本低廉、有利于发展形状可控的锂离子电池等一系列优点,近年来,世界各国在聚合物电解质的研究方面投入了很大的力量,研究过的体系种类繁多,新体系层出不穷<sup>[3]</sup>。聚合物电解质按照是否添加增塑剂可以分为固态聚合物电解质(solid polymer electrolyte, SPE)和凝胶聚合物电解质(gel polymer electrolyte, GPE)。对于可应用的聚合物电解质而言,必须满足以下一些条件,即(1)较高的室温锂离子电导率,可以达到  $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 这是保证锂离子电池快速充放电的基本条件;(2)较高的锂离子迁移数,从而降低电解质的浓差极化,提高电池的功率密度;(3)较高的化学、电化学及热稳定性,电化学窗口可以达到 4.5 V 以上;(4)一定的机械强度,以满足锂离子电池装配过程的需要<sup>[4]</sup>。目前,固态聚合物电解质的离子电导率还远不能达到一般的锂离子电池及动力型锂离子电池的应用要求。

作为一种特殊的物质形态,凝胶既不是液体也不是固体,但是也可以反过来说其既是液体也是固体,这种二元性保证了凝胶既具有固体的粘结性,也具有液体扩散传输物质的性质<sup>[4,5]</sup>。由此发展起来的凝胶聚合物电解质既具有聚合物的良好加工性能,同时又具有有机液体电解质离子电导率高的性能,成为目前研究的重点。自 1994 年 Bellcore 公司宣布将凝胶聚合物电解质应用于锂离子电池发展聚合物锂离子电池以来,其发展非常迅速。但是,由于室温离子电导率还难以达到大功率充放电条件、机械强度还不能满足在装配和使用过程中的要求等问题限制了聚合物电解质的实际应用。解决这些问题,使凝胶聚合物电解质能够真正替代液体有机电解液成为大家的研究目标。基于凝胶聚合物电解质的改性是研究工作的出发点,在此基础上,两类新体系受到广泛的关注。一类是添加无机填料的复合凝胶聚合物电解质(composite gel polymer electrolyte, CGPE),另一类是聚合物基体中存在多孔结构的多孔凝胶聚合物电解质(porous gel polymer electrolyte, PGPE)。

### 2 复合凝胶聚合物电解质

对于提高凝胶聚合物电解质的室温离子电导率、增强其机械强度而言,复合凝胶聚合物电解质无疑是一种很好的选择。在复合凝胶聚合物电解质中,所加入的无机填料主要是氧化物粉末等。研

\* 2010-07-26 收稿,2010-11-11 修稿;国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2007CB209702)、“高安全性聚合物锂离子电池的研究”国际合作项目(项目号 2010DFA61770)和上海市科委项目(项目号 09QH140040)资助;\*\* 通讯联系人,E-mail:wuyup@fudan.edu.cn  
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10229

研究表明,填料的加入可以与聚合物链段形成以填料为中心的物理交联网络体系,增强聚合物分散应力的能力,提高聚合物电解质的机械性能及热稳定性<sup>[6,7]</sup>. 氧化物填料中的阳离子可以充当路易斯酸,与  $\text{Li}^+$  竞争,代替  $\text{Li}^+$  与聚合物链段上的 O 等基团发生路易斯酸碱作用,抑制了聚合物的重结晶、降低了聚合物的结晶度<sup>[8]</sup>,这种竞争还促进了 Li 盐的解离,增大了自由载流子的数目<sup>[9]</sup>. 而填料上的 O 则充当路易斯碱,与路易斯酸  $\text{Li}^+$  发生相互作用,形成填料/ $\text{Li}^+$  富相,并形成了  $\text{Li}^+$  迁移的新通道. 有研究认为,这种新通道是基于  $\text{Li}^+$  在填料表面缺陷或者空隙中的运动,其活化能更低,对离子迁移尤其是在低温条件下的  $\text{Li}^+$  迁移更有利<sup>[10,11]</sup>. 在此种情况下,复合凝胶聚合物电解质的电导率由以下 3 部分组成,即本体电导;分散的无机填料的电导;分散的无机填料表面的高电导覆盖层的电导,离子电导率得到很大的提高. 无机填料的加入还会起到稳定电解质与电极界面的作用,这是因为填料能捕捉残留在电解质中的杂质,如氧气、痕量的水等,以保护锂电极<sup>[12]</sup>. 填料的作用与其粒径关系重大<sup>[13]</sup>,许多研究都表明纳米粒子的比表面积大,可以与聚合物产生更为充分的相互作用<sup>[14]</sup>,从而对聚合物电解质性能的改善效果更好.

但是,纳米粒子具有较高的比表面能,在聚合物体系中易于团聚. 通过对纳米粒子进行表面改性可以改善无机纳米粒子与聚合物的相容性,抑制纳米粒子的团聚,充分发挥其作用. 比如使用乳液聚合的方法对纳米  $\text{TiO}_2$  表面包覆一层聚甲基丙烯酸甲酯,再在其表面原位溶液聚合甲基丙烯酸甲酯与丙烯腈共聚物以此制备复合凝胶聚合物电解质<sup>[15]</sup>. 研究发现,通过优化实验条件,可以得到粒径均匀的表面改性纳米  $\text{TiO}_2$ ,透射电镜、亲水亲油实验及傅里叶红外光谱验证了表面聚甲基丙烯酸甲酯包覆层的生成,包覆层有效地改变了纳米粒子的表面特性. 相比未改性纳米  $\text{TiO}_2$ ,表面改性纳米  $\text{TiO}_2$  在聚合物膜中并未发生明显团聚. 由于改性纳米  $\text{TiO}_2$  表面存在的聚甲基丙烯酸甲酯中残余的烯烃官能团更易与丙烯腈单体发生共聚,改性纳米  $\text{TiO}_2$  对共聚物的生成产生导向作用. 在改性纳米  $\text{TiO}_2$  周围共聚物中丙烯腈含量较高,形成以包覆聚甲基丙烯酸甲酯的改性纳米  $\text{TiO}_2$  为核,周围层以聚丙烯腈为主,骨架为甲基丙烯酸甲酯和丙烯腈共聚物的复合结构. 这种复

合结构有助于提高复合凝胶聚合物电解质的热稳定性和机械性能. 由于团聚的抑制,当改性纳米  $\text{TiO}_2$  在聚合物中含量为 6% 时室温离子电导率达到  $1.02 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ,远高于未改性在含量为 4% 时获得的最大离子电导率(聚合物电解质在  $30^\circ\text{C}$  的离子电导率与添加的纳米  $\text{TiO}_2$  的种类和质量分数的关系如图 1 所示),表面改性有助于纳米粒子在聚合物电解质体系中保持高分散性,从而促进其作用的发挥,实现复合凝胶聚合物电解质功能的优化.

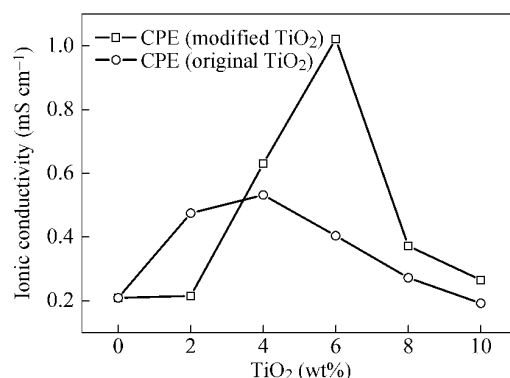


Fig. 1 The relationship between ionic conductivity at  $30^\circ\text{C}$  and the filler amount<sup>[15]</sup>. Copyright 2010 Wiley.

表面状态对填料的添加效果也会产生很大的影响<sup>[16]</sup>. 通过十六烷基三甲基铵盐对层状蒙脱土进行改性<sup>[17]</sup>,可以改变其表面性质由亲水性变为疏水性,并增大蒙脱土的层间距,将改性蒙脱土与含有交联网络的聚醚氨酯复合制备复合聚合物电解质发现,改性改善了层状蒙脱土在聚合物中的分散性能, $\text{Li}^+$ 与  $\text{SiO}_2$  层的相互作用增加了体系中“自由”的液体相含量,并促进了锂盐的解离,因而提高了体系的离子电导率.

与零维的纳米填料相比,一维纳米结构具有独特的热稳定性、机械性、光学性质和场发射效应等<sup>[18]</sup>,如纳米线具有较大的比表面积和很高的表面活性,强度高,韧度好<sup>[19]</sup>. 复旦大学学者以一维  $\text{SiO}_2$  作为填料,研究了填料形貌对以聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物( $\text{P}(\text{VDF-HFP})$ )为基体的复合凝胶聚合物电解质性能的影响. FTIR 光谱显示  $\text{SiO}_2$  纳米线中的 Si 原子与  $-\text{CF}-\text{CF}_2$  官能团中 F 原子的相互作用,一维结构加强了这一相互作用, $\text{SiO}_2$  纳米线的加入还改变了  $\text{P}(\text{VDF-HFP})$  的结晶状态,弱化了  $\text{P}(\text{VDF-HFP})$  晶相中的化学键. DSC 数据也表明随着  $\text{SiO}_2$  纳米线的加入,复合聚

合物膜的结晶度明显下降。 $\text{SiO}_2$  纳米线的特殊形貌与 P(VDF-HFP) 的强相互作用使其形成一维延伸的三维交联网络,可以通过交联点将应力分散传递到其他分子链上,因此, $\text{SiO}_2$  纳米线的添加提高了复合体系的拉伸强度及热稳定性。随着  $\text{SiO}_2$  纳米线的加入,复合聚合物膜的拉伸强度得到明显的提高,当添加量达到 10 wt% 时,其拉伸强度可以达到 27.8 MPa,高于未加入  $\text{SiO}_2$  纳米线的 19.2 MPa, $\text{SiO}_2$  纳米线的加入增强了体系的刚性。一维纳米线结构还有效保持了纳米形貌的高比表面积,从而提高了复合凝胶聚合物电解质的离子电导率。SEM 表明在  $\text{SiO}_2$  纳米线与 P(VDF-HFP) 界面形成的多孔结构。一方面,这种多孔结构增大了聚合物骨架与液体电解液的接触面积,从而使整个复合聚合物体系可以吸附更多的液体电解液,增加了体系的载流子数量;另一方面, $\text{Li}^+$  在一维方向上连续的纳米线表面与聚合物基体所形成的界面可以快速迁移,这种连续的新迁移通道的形成大大提高了  $\text{Li}^+$  定向迁移的速度,从而提高了其离子电导率。这也是纳米线结构作为填料所展现的优势。添加 10%  $\text{SiO}_2$  纳米线的复合凝胶聚合物电解质在 30℃ 的电导率达到  $1.11 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ,并表现出较好的保持液体能力。

### 3 多孔凝胶聚合物电解质

多孔凝胶聚合物电解质的构想来源于液体电解质体系中使用的多孔隔膜材料。但与隔膜材料中仅依靠相分离的液体相实现离子传导不同,在多孔凝胶聚合物电解质中存在三相结构:吸附在多孔的电解质溶液、被电解质溶液溶胀的聚合物基体所形成的凝胶以及聚合物基体。三相结构不仅保证了较高的锂离子电导率、良好的机械性能,还提高了体系的保液能力,抑制了电解液的泄露,具有潜在而广阔的应用前景。

目前,多孔凝胶聚合物电解质的制备方法主要是 Bellcore 法<sup>[60]</sup>和相反转法(phase inversion process)<sup>[61]</sup>。Bellcore 法主要是基于共混“占位”原理,通过成膜过程中在聚合物骨架体系中混入与其相容性较好的第二相,第二相由于高沸点等因素留存在体系中,成膜后再将第二相抽提出去从而在基体中构筑孔隙结构。该方法的优点是制备过程较简单,但抽提过程需要使用大量易燃的有机溶剂,增加成本且存在安全隐患,因此目前仅限于实验室的研究<sup>[62]</sup>。相反转法是一类经典且形式

多样的制备多孔聚合物膜的方法<sup>[63]</sup>,包括浸没沉淀相反转法(immersion precipitation method)<sup>[64]</sup>、溶剂挥发相反转法(evaporation phase inversion)<sup>[65]</sup>、热致相分离法(thermally induced phase separation)等。其原理都是基于在聚合物溶液中引入非溶剂形成热力学不稳定体系,通过溶剂和非溶剂的不断交换或者溶剂的逸出而发生液-液相分离,形成聚合物的贫相和富相,聚合物富相发生固化形成聚合物骨架,聚合物贫相则形成多孔<sup>[66]</sup>。相反转法的优点是不需要使用大量的有机溶剂,成本低廉。相反转法中,热力学不稳定体系的性质及传质过程<sup>[67]</sup>(溶剂-非溶剂的交换)<sup>[68,69]</sup>对最终形成的多孔结构起决定性作用,具体体现在制备条件上,包括温度、湿度、聚合物溶液的浓度<sup>[60]</sup>、溶剂与非溶剂的种类、配比等<sup>[61]</sup>。因此,相反转法实验参数众多,给产品重复性带来困难,另外,在相反转过程难以避免的不对称结构,尤其是指状空穴的存在可能造成的电池微短路给其应用也带来了困难。

本实验室在多孔聚合物膜的制备方法创新方面进行了很多有益的尝试。采用高效、简便的发泡法来制备多孔聚合物膜并以此作为多孔凝胶聚合物电解质的基体材料体现出很好的应用前景。

采用水杨酸作为有机发泡剂,加入到偏氟乙烯(PVDF)溶液中,流延成膜后进行热发泡<sup>[62]</sup>。水杨酸的熔化温度为 158℃,当加热到 183℃,水杨酸热分解为苯酚和二氧化碳。实验设计为在 200℃ 发泡 30 min,产生的二氧化碳留存在聚合物膜内形成了多孔结构。SEM 表征结果显示孔径约在 400 nm,孔均匀地分布在整個聚合物膜内(如图 2a 所示)。通过对发泡前后的聚合物膜进行 FTIR 表征发现,在发泡后,水杨酸中 1600 ~ 1450  $\text{cm}^{-1}$  的苯基上的 C—H 伸缩振动已完全消失,这说明发泡过程充分,且由于发泡副产物苯酚的易挥发性,在发泡过程中逸出聚合物膜外,整个多孔聚合物膜较为纯净,这对于获得良好的电化学性能十分重要。将获得的多孔聚合物膜浸入 LB315 电解液(1 mol/L  $\text{LiPF}_6$ ,溶剂为质量比 1:1:1 的碳酸乙二酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸二乙酯(DEC))一段时间后形成多孔凝胶聚合物电解质,其在 30℃ 的离子电导率为  $4.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ,离子传导的活化能仅为 10.2 kJ/mol,充放电测试表明在经过 100 次充放电后,使用该多孔凝胶聚合物电解质的锂离子电池仍能保持初始容量的

90%, 具有较好的循环性能.

通过借鉴泡腾片崩解发泡技术制备了高孔隙率, 具有联通结构的多孔聚合物膜<sup>[31]</sup>. 泡腾片中的崩解剂是一个酸碱系统, 由有机酸和无机碱组成. 在水的作用下, 酸碱系统发生连锁中和反应, 释放出  $\text{CO}_2$  等气体. 以碳酸氢钠和柠檬酸作为崩解剂的主要成分, 柠檬酸钠作为成核剂, 将其分散到聚合物溶液中, 成膜后, 将含有崩解剂的聚合物膜置入一个充满去离子水的水热釜后再放入微波反应器, 通过微波辅助引发崩解反应. 研究表明, 控制反应的时间、温度和崩解剂含量可以调节聚合物膜的多孔结构. 较高的反应温度和较短的反应时间有助于获得较高的孔隙率. 而随着崩解剂含量的增加, 多孔聚合物膜的孔隙率提高, 平均孔径减小. 当崩解剂的含量从 5 wt% 增加到 20 wt% 时, 孔隙率从 38.1% 增加到 54.8%, 最大孔径分布从 1.6  $\mu\text{m}$  下降到 480 nm, 并出现丰富的联通结构 (如图 2b 所示). 这是由于崩解剂含量的增加, 提高了产气量, 因而获得了高孔隙率, 而且增加了聚合物膜崩解反应的反应中心, 更多的气泡同时产生, 气泡之间存在相互竞争、挤压, 因而得到的孔的平均孔径随着崩解剂含量的增加明显下降. 通过对发泡机理进行具体研究发现, 发泡过程存在水的溶解作用, 但对于多孔结构的塑造以碳酸氢钠热分解和崩解剂水崩解共同作用为

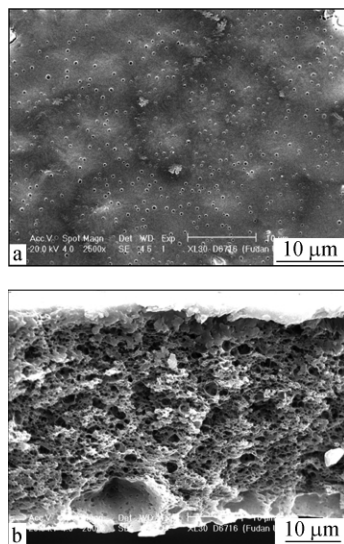


Fig. 2 SEM micrographs of porous polymer membranes prepared by foaming method with (a) salicylic acid as the foaming agent (surface morphology)<sup>[32]</sup> and (b) microwave assisted effervescent disintegrable reaction (cross-section morphology)<sup>[33]</sup>. Copyright 2009 Elsevier.

主, 水分子通过微波辅助进入疏水性的聚合物基体引发崩解反应, 如图 3 所示. 选取在最优条件下制备的孔隙率最高的多孔聚合物膜作为聚合物电解质基体, 其吸液率达到 202.7%, 在 30℃ 的离子电导率可以达到  $1.17 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ . 这是因为高孔隙率为容纳更多的液体电解液提供了场所, 从而增加了聚合物电解质体系中载流子的数目. 大量联通结构的出现为  $\text{Li}^+$  的快速迁移提供了通道. 另外, 亚微米联通的多孔结构增大了聚合物基体与电解液接触的面积, 改善了多孔凝胶聚合物电解质的保持电解液的能力, 经过 30 天的储存, 多孔凝胶聚合物电解质还能保持初始电导率的 88.9%, 而不含多孔的聚合物电解质的离子电导率仅是初始的 45.7%. 该多孔凝胶聚合物电解质也显示了较好的倍率性能和充放电循环稳定性, 电化学窗口约为 5 V (相对于  $\text{Li/Li}^+$ )<sup>[34]</sup>.

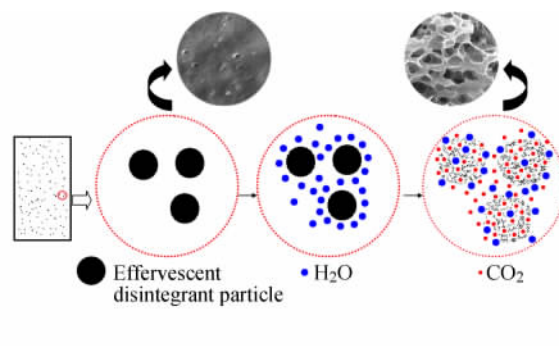


Fig. 3 The schematic process to prepare porous polymer membrane by a microwave assisted effervescent disintegrable reaction<sup>[31]</sup>. Copyright 2009 Elsevier.

#### 4 多孔复合凝胶聚合物电解质

多孔凝胶聚合物电解质中聚合物骨架虽然在一定程度上保持了整个体系的机械强度, 但是还远不能满足锂离子电池在装配和使用过程中的要求. 另外, 高孔隙率和联通结构的获得往往是以大幅度牺牲机械性能为代价的. 因此, 如何使多孔凝胶聚合物电解质同时兼具良好的电化学性能和机械稳定性成为研究的热点. 将多孔结构与有机-无机复合相结合是一个很好的出发点. 而如何有效地将两者结合, 发挥其作用是需要思考的问题.

通过在聚合物成膜过程中原位水解无机醇盐 (如  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  等), 生成纳米粒子, 外加的微量水既是醇盐的水解剂, 又可以作为聚合物的非溶剂, 在原位生成纳米粒子的同时诱发相反转过程, 从而形成多孔复合聚合物膜. 以钛

酸丁酯作为  $\text{TiO}_2$  的前驱体,以 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 和正丁醇作为溶剂和非溶剂,通过少量盐酸调节 pH 值,控制钛酸丁酯的水解速度,盐酸中的少量水诱发钛酸丁酯水解<sup>[65]</sup>. 研究发现,在未加入钛酸丁酯的体系中,由于正丁醇与 NMP 同时挥发,成膜过程并未发生相反转,因而没有产生多孔结构. 而随着钛酸丁酯的加入,由于其不完全水解产物既含有亲水的羟基基团又含有疏水的丁氧基基团,可以同时稳定聚合物贫相和聚合物富相,两相界面稳定性的增加使得相反转过程得以发生,而原位水解得到的二氧化钛粒子较多的分布在两相界面即孔的孔壁处. 拉伸性能测试表明该多孔复合聚合物膜具有较好的弹性,其断裂伸长率达到 74.4%,远高于未原位复合  $\text{TiO}_2$  的聚合物膜 (16.3%). 当  $\text{TiO}_2$  复合量达到 9.0 wt% 时,可以获得最大的室温离子电导率,为  $0.94 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ,且离子传导的活化能最低,为 18.7 kJ/mol. 通过改变非溶剂可以改变多孔聚合物膜的孔结构<sup>[66]</sup>,比如用甘油作为非溶剂,则可以获得藕根状的多孔结构,即同时存在孔径  $10 \sim 20 \mu\text{m}$  的大孔和亚微米级小孔的复合结构,这可能是由钛酸丁酯水解产物正丁醇与外加非溶剂甘油两相非溶剂体系形成的<sup>[67]</sup>,该体系的在  $30^\circ\text{C}$  的离子电导率为  $1.21 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ,锂离子迁移数达到 0.65,电化学窗口超过 5 V,以三元  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  和 CMS 分别作为正负极材料组装电池显示该多孔复合聚合物电解质具有较好的倍率性能 (如图 4 所示).

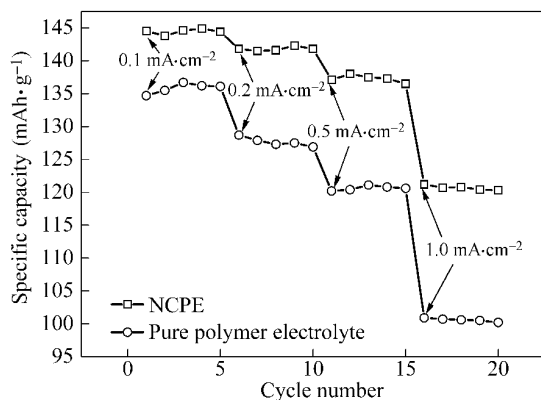


Fig. 4 Discharge capacity of PLiBs (CMS/polymer electrolyte/ $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ) at different current densities<sup>[68]</sup>.

Copyright 2008 Elsevier.

通过添加无机填料也可以达到形成多孔的作用. 在研究一系列不同类型的纳米粒子表面原位

聚合聚 (甲基丙烯酸甲酯-co-丙烯腈) 共聚物 ( $\text{P}(\text{MMA}-\text{AN})$ ) 时发现,在纳米  $\text{SnO}_2$  表面实施该反应时,在聚合物基体内形成了均匀的球形多孔结构<sup>[69]</sup>. 其原因在于, $\text{SnO}_2$  表面的空间电荷层与溶剂产生的气-液界面,代替了一般无机纳米填料与溶剂产生的固-液界面,由于空间电荷层的气体分子对界面上的溶剂分子的作用力远小于聚合物溶液体相中的溶剂分子对界面上的溶剂分子的作用力,从而使界面层的溶剂分子总是尽力向聚合物溶液体相“挤”,气-液界面的表面张力使其有自动收缩的倾向,气-液界面收缩为球形界面,随着溶剂的挥发,产生球形多孔结构. 纳米  $\text{SnO}_2/\text{P}(\text{MMA}-\text{AN})$  复合聚合物电解质表现出较好的电化学性能, $30^\circ\text{C}$  时, $\text{SnO}_2$  添加量为 6% 时的复合聚合物电解质的离子电导率达到  $1.78 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ,电化学窗口在 5 V 左右. 本方法对制备具有多孔结构的有机-无机复合聚合物电解质提供了新的途径.

## 5 其他凝胶聚合物电解质

为了改善凝胶聚合物电解质的热稳定性及电化学稳定性,通过层层涂布的方法制备了具有三明治夹心结构的 PVDF/PMMA/PVDF 凝胶聚合物电解质<sup>[60]</sup>,其中外层支撑层 PVDF 具有较好的机械性能,内层 PMMA 与丙烯酸酯类电解液具有较好的相容性. 差热扫描分析结果显示三明治夹心结构的凝胶聚合物电解质相较于共混结构的凝胶聚合物电解质中电解液的起始挥发温度高  $20^\circ\text{C}$ ,这说明三明治结构有效地抑制了电解液的挥发,能够改善锂离子电池的安全性能. 而以  $\text{LiCoO}_2$  和

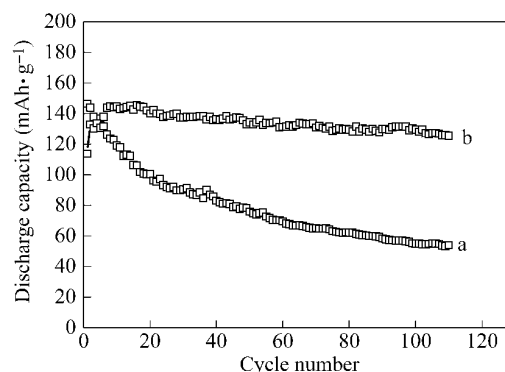


Fig. 5 Cycling performance of (a) Li/Celgard 2400 + liquid electrolyte/ $\text{LiCoO}_2$  and (b) Li/sandwiched PVDF/PMMA/PVDF membrane + liquid electrolyte/ $\text{LiCoO}_2$  between 4.4 and 3.0 V<sup>[60]</sup>. Copyright 2007 Elsevier.

锂片作为正负极,对比商业化的隔膜材料和三明治夹心结构的凝胶聚合物电解质的充放电性能表明(如图5所示),三明治夹心结构的凝胶聚合物电解质可以在更宽的电位范围内进行充放电,具有更好的电化学稳定性.

## 6 展望

随着锂离子电池应用范围的拓宽,对其安全性能等方面的要求越来越高,聚合物电解质作为解决这一问题的途径也越来越受到重视<sup>[61]</sup>,以复旦大学新能源与材料实验室、纳米技术及应用国家工程中心等为代表的科研单位都投入了巨

大精力进行相关的研究工作. 聚合物锂离子电池是锂离子电池发展的必然方向. 但是,目前,聚合物电解质与实际应用的要求还有一定的距离. 同时满足电导率和迁移数高;热、化学和电化学稳定性好;机械性能好等基本要求的聚合物电解质的制备具有相当难度. 在这个方面,多孔复合凝胶聚合物电解质具有较好的前景. 而对于应用在电动汽车动力电池中,聚合物电解质还需要改善其散热性能,提高热稳定性. 聚合物电解质产业化的实现将是锂离子电池发展史上的重大突破. 另外,聚合物电解质对于高能量的 Li//空气电池的推动可能是不可缺少的.

## REFERENCES

- Wright P V. Br Polym J, 1975, 7: 319 ~ 327
- Armand M B, Chabagno S M, Duclot M. Extended Abstracts of the Second International Meeting on Solid Electrolytes. St. Andrews, 1978. 20 ~ 22
- Wu Yu Ping (吴宇平), Zhang Han Ping (张汉平), Wu Feng (吴锋), Li Zhao Hui (李朝晖). Polymer Lithium ion Batteries (聚合物锂离子电池), Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2007. 1 ~ 25
- Song J Y, Wang Y Y, Wan C C. J Power Sources, 1999, 77: 183 ~ 197
- Wang A R, Bao Y Z, Weng Z X, Huang Z M. Chinese J Polym Sci, 2010, 28 (1): 129 ~ 135
- Chung S H, Wang Y, Persi L, Croce F, Greenbaum S G, Scrosati B, Plichta E. J Power Sources, 2001, 97-98: 644 ~ 648
- Miyamoto T, Shibayama K. J Appl Phys, 1973, 44: 5372 ~ 5376
- Xi J Y, Tang X Z. Electrochim Acta, 2006, 51: 4765 ~ 4770
- Croce F, Appetecchi G B, Persi L, Scrosati B. Nature, 1998, 394: 456 ~ 458
- Nan C W, Smith D M. Mater Sci Eng, 1991, B10: 99 ~ 106
- Chu P P, Reddy M J, Kao H M. Solid State Ionics, 2003, 156: 141 ~ 153
- Kim J W, Ji K S, Lee J P, Park J W. J Power Sources, 2003, 119 ~ 121: 415 ~ 421
- Zoulalian V, Monge S, Zurcher S, Textor M, Robin J J, Tosatti S. J Phys Chem B, 2006, 110 (51): 25602 ~ 25604
- Aurbach D, Zinigrad E, Teller H, Dan P. J Electrochem Soc, 2000, 147: 1274 ~ 1279
- Zhang P, Zhang H P, Li Z H, Wu Y P, van Ree T. Polym Adv Technol, 2009, 20: 571 ~ 575
- Wang X J, Zhang H P, Kang J J, Wu Y P, Fang S B. J Solid State Electrochem, 2006, 11: 21 ~ 26
- Wang X J, Kang J J, Wu Y P, Fang S B. Electrochem Commun, 2003, 5: 1025 ~ 1029
- Zhou Juhong (周菊红), Wang Tao (王涛), Chen Youcun (陈友存), Zhang Yuanguang (张元广). Chemistry Online (化学通报), 2008, (7): 510 ~ 517
- Shen G Z, Chen P C, Ryu K, Zhou C W. J Mater Chem, 2009, 19: 828 ~ 839
- Tarascon J M, Gozdz A, Schmutz C, Shokoohi F, Warren P C. Solid State Ionics, 1996, 86-88: 49 ~ 54
- Kataoka H, Saito Y, Sakai T. J Phys Chem B, 2000, 104: 11460 ~ 11464
- Li Zhao Hui (李朝晖), Zhang Hanping (张汉平), Zhang Peng (张鹏), Wu Yiping (吴宇平). Chinese Polymer Bulletin (高分子通报), 2007, (7): 8 ~ 16
- Kesting R E. Synthetic Polymeric Membranes. New York: Wiley, 1985. 1 ~ 30
- Magistris A, Mustarelli P, Parazzoli F, Quartarone E, Piaggio P, Bottino A. J Power Sources, 2001, 97-98: 657 ~ 660
- Pu W H, He X M, Wang L, Jiang C Y, Wan C R. J Membr Sci, 2006, 272: 11 ~ 14
- Young T H, Chen L W. Desalination, 1995, 103: 233 ~ 247
- Li G C, Zhang P, Zhang H P, Yang L C, Wu Y P. Electrochem Commun, 2008, 10: 1883 ~ 1885
- Young T H, Chen L W. J Membr Sci, 1993, 83: 153 ~ 157
- Lee K W, Seo B K, Nam S T, Han M J. Desalination, 2003, 159: 289 ~ 296
- van de Witte P, Dijkstra P J, van der Berg J W A, Feijen J. J Membr Sci, 1996, 117: 1 ~ 31

- 31 Kumar G G, Nahm K S, Elizabeth R. N. J Membr Sci, 2008, 325: 117 ~ 124
- 32 Zhang H P, Zhang P, Li G C, Wu Y P, Sun D L. J Power Sources, 2009, 189: 594 ~ 598
- 33 Zhang P, Yang L C, Li L, Qu Q T, Wu Y P, Shimizu M. J Membr Sci, 2010, 362: 113 ~ 118
- 34 Zhang P, Li G C, Zhang H P, Yang L C, Wu Y P. Electrochem Commun, 2009, 11: 161 ~ 164
- 35 Li Z H, Zhang H P, Zhang P, Li G C, Wu Y P, Zhou X D. J Membr Sci, 2008, 322: 416 ~ 422
- 36 Li Z H, Zhang H P, Zhang P, Wu Y P. J Appl Electrochem, 2008, 38: 109 ~ 114
- 37 Li Z H, Zhang P, Zhang H P, Wu Y P, Zhou X D. Electrochem Commun, 2008, 10: 791 ~ 794
- 38 Li Z H, Zhang H P, Zhang P, Wu Y P, Zhou X D. J Power Sources, 2008, 184: 562 ~ 565
- 39 Zhang P, Zhang H P, Li G C, Li Z H, Wu Y P. Electrochem Commun, 2008, 10: 1052 ~ 1055
- 40 Zhang H P, Zhang P, Li Z H, Sun M, Wu Y P, Wu H Q. Electrochem Commun, 2007, 9: 1700 ~ 1703
- 41 Li G C, Li Z H, Zhang P, Zhang H P, Wu Y P. Pure Appl Chem, 2008, 80: 2553 ~ 2563

## RESEARCH PROGRESS OF GEL POLYMER ELECTROLYTES FOR LITHIUM ION BATTERIES

ZHANG Peng<sup>1,2</sup>, LI Linlin<sup>1</sup>, HE Dannong<sup>2</sup>, WU Yuping<sup>1</sup>, SHIMIZU Makoto<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> Department of Chemistry & Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials,  
Fudan University, Shanghai 200433)

(<sup>2</sup> National Engineering Research Center for Nanotechnology, Shanghai 200241)

(<sup>3</sup> Department of Chemistry for Materials, Faculty of Engineering, Mie University, Tsu, Mie 514-8507, Japan)

**Abstract** In recent decades, gel polymer electrolytes (GPEs) have received renewed attention in several areas such as lithium-ion batteries, solar cells and super capacitors due to their promising application. GPEs, swollen in a liquid electrolyte becoming plasticized or a gelled polymer electrolyte, have attracted particular attention because they may provide lighter and safer batteries with longer shelf life, leak proof construction and easy fabrication into desired shape and size. However, GPEs still show poor mechanical strength due to the need for impregnation with the liquid electrolytes. This significant drawback of GPEs hinders their practical application. To overcome these problems, in this review, the up-to-date technologies such as composite gel polymer electrolyte (CGPEs) and porous polymer electrolytes (PPEs) based on the gel concept have been summarized. In the CGPEs, the role of a filler in the membrane is to provide surface groups as physical cross-linking centers for the polymer segments, and thus reduce the polymer reorganization tendency which establishes additional conducting pathways on the filler surface. As a result, the nanosized particles not only lead to better ionic conductivity but also interact with the polymer hosts to enhance the mechanical strength. In PGPEs, due to the existence of the porous structure, the lithium ions can migrate not only in gel electrolyte but also in liquid electrolyte stored in the pores, leading to higher ionic conductivity. In addition, the main characteristics of these gel polymer electrolytes were mentioned. Finally, the future directions are also pointed out.

**Keywords** Gel polymer electrolyte, Lithium ion batteries, Composite gel polymer electrolyte, Porous gel polymer electrolyte, Ionic conductivity