



单离子导体聚合硼酸锂盐的研究进展

刘志宏^①, 秦炳胜^{①②}, 杨海燕^①, 段玉龙^①, 张建军^①, 丁国梁^①, 姚建华^①,
崔光磊^{①*}

① 青岛太阳能与储能技术重点实验室; 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 青岛 266101

② 曲阜师范大学化学与化工学院, 曲阜 273165

*通讯作者, E-mail: cuigl@qibebt.ac.cn

收稿日期: 2014-02-28; 接受日期: 2014-03-17; 网络版发表日期: 2014-07-16

doi: 10.1360/N032014-00058

摘要 目前商业化锂离子电池常用的锂盐 LiPF_6 , 对水极其敏感, 热稳定性差, 尤其是在高温条件下的应用存在着一定的安全隐患。种类多且环境友好的新型有机硼酸锂盐越来越受到人们的重视。本文综述了近年来几种锂盐的合成方法, 电化学性能, 各自存在的优点和不足以本课题组在聚合硼酸锂盐方向取得的系列研究进展, 并对锂盐和聚合物电解质的发展方向进行了展望。

关键词
硼酸锂盐
高温性能
高安全性
单离子导体

1 引言

随着全球经济的快速发展, 能源短缺以及环境污染问题日益严重, 大力开发绿色能源尤其是开发以混合动力汽车和纯电动汽车为代表的高能、低碳和环保汽车是能源、经济和环境发展的必然要求。锂离子电池是20世纪90年代出现的商业化绿色高能环保电池, 与传统的二次电池如铅酸电池、镍氢电池、镍镉电池等相比, 具有工作电压高、比能量大、循环寿命长、可快速充电和无环境污染等诸多优点, 现已广泛应用于手机、笔记本电脑等电子产品中。近几年, 锂离子电池开始尝试在纯电动汽车、混合电动汽车、卫星及航天领域应用并有望在诸多领域实现大规模的应用^[1-8]。图1为锂离子电池的工作原理图, 其核心组成部分包括: 正极, 负极, 隔膜和电解液。其中, 隔膜起着隔离正负极, 防止短路和自放电的作用, 电解液则承担着在正、负极之间传输锂离子的任务。电解液一般由有机溶剂和锂盐构成, 其中锂盐作为溶质, 其纯度和性能对电池体系的正常工作起着非常关键的作用^[9, 10]。

2 锂电池锂盐

2.1 传统锂盐

锂离子电池中电解质的性能极大地影响着电池的安全性能、循环性能、倍率性能、充放电性能及储

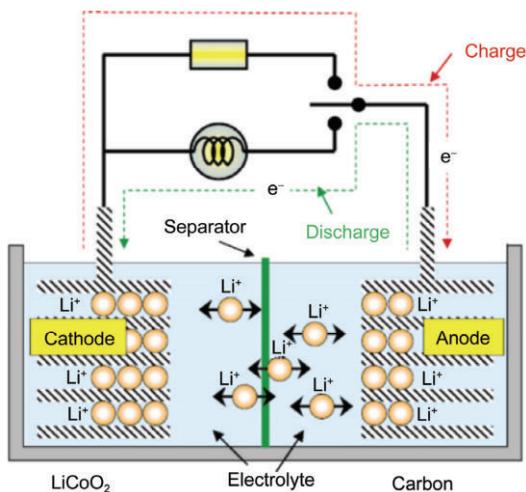


图1 锂离子电池的工作原理图^[11]

存性能等。而锂盐作为电解质的主要组分之一, 对电解质的性能起着决定性作用。

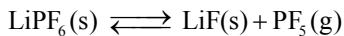
作为锂离子电池使用的锂盐, 应当具有以下特点^[9, 12, 13]: (1) 锂盐在有机溶剂中具有足够高的溶解度, 并且缔合度小, 易于解离, 保证电解液有较高的电导率; (2) 锂盐的阴离子具有较高的氧化稳定性, 在电解液中稳定性好; (3) 易于制备和纯化, 生产成本低。

目前实验室和工业生产中常用的锂盐可分为无机锂盐和有机锂盐。无机锂盐主要包括 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 和 LiBF_4 等。有机锂盐主要包括三氟甲基磺酸锂(LiCF_3SO_3)、双三氟甲基磺酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、二草酸硼酸锂(LiBOB)和二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)等。然而每一种锂盐都有自己的优点和缺点。

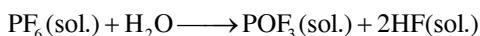
2.1.1 LiPF_6

目前商业化锂离子电池主要采用有机液体电解质体系。商业化锂离子电池使用的液体电解质都是 LiPF_6 的碳酸酯溶液, 溶剂多采用 EC(碳酸乙烯酯)、PC(碳酸丙烯酯)、DMC(碳酸二甲酯)、DEC(碳酸二乙酯)等的混合溶剂: 通常是高介电常数的溶剂如 EC、PC, 配上低黏度的溶剂如 DMC、DEC 按照一定的比例混合而成。

由于 LiPF_6 的缔合度较小, 所以其电解液的离子电导率较大。20℃下, 1 mol L⁻¹ 的 LiPF_6 -EC/DMC(1/1, v/v)电解液离子电导率可达到 9.4×10^{-3} S cm⁻¹。其电化学稳定性也很好, 不腐蚀铝集流体, 综合性能优于其它锂盐, 因此一直在商业化锂离子电池锂盐市场中占据统治地位。就制备工艺来讲, LiPF_6 的制备、提纯工艺非常苛刻, 价格昂贵。目前, 国内使用的 LiPF_6 全部依赖进口。 LiPF_6 的热稳定性也不如其它锂盐。在有机溶剂中, LiPF_6 存在着如下的可逆反应:



生成的气态 PF_5 具有很强的路易斯酸性, 极容易与有机溶剂发生反应, 使上述的可逆反应向产物方向移动, 同时在电池有机溶剂体系中存在微量水时, 不稳定的 P-F 键也很容易发生水解反应^[14~20]。



而且, 当温度升高时, 这些副反应的反应速度会加快。尤其是在含有锰酸锂、三元镍钴锰材料、高压镍锰酸锂材料的电池中, HF 的存在极容易腐蚀正极材料, 造成不可逆容量损失和循环性能的下降, 极大地制约了该类非常有应用前景的材料在动力锂离子电池中的应用^[21~26]。

2.1.2 LiClO_4

LiClO_4 是锂电池中研究应用最早的锂盐, 其配制的电解液离子电导率较大, 而且热稳定性好。20℃时, 1 mol L⁻¹ 的 LiClO_4 -EC/DMC 电解液离子电导率可达 9×10^{-3} S cm⁻¹。与其它锂盐相比, LiClO_4 具有易于制备和纯化、价格低廉等优点。但是 LiClO_4 中的 Cl 处在最高的价态+7 价, 导致 ClO_4^- 具有较强的氧化性, 在高温、大电流密度等情况下会与有机溶剂发生强烈反应, 带来安全隐患。

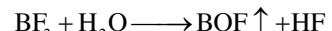
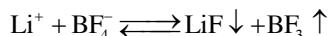
因此, LiClO_4 主要用做实验室的测试和作为水系电解液用锂盐。

2.1.3 LiAsF_6

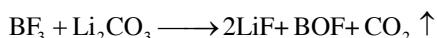
LiAsF_6 也是一种性能优良的锂盐, 与醚类溶剂组成的电解液具有很好的离子电导率。20℃时, 2 mol L⁻¹ 的 LiAsF_6 -MF 电解液离子电导率可以高达 4.8×10^{-2} S cm⁻¹。 LiAsF_6 同样具有优良的电化学性能和高的热稳定性。但是 LiAsF_6 中含有剧毒元素 As, 具有致癌作用, 因此不适合作为商业化锂离子电池锂盐。

2.1.4 LiBF_4

LiBF_4 中由于 BF_4^- 离子半径较小, 容易缔合, 因而电解液的离子电导率较低。20℃下, 1 mol L⁻¹ 的 LiBF_4 -PC 电解液离子电导率仅有 3.4×10^{-3} S cm⁻¹。 LiBF_4 对水分极其敏感, 与水发生如下反应:



生成的不导电的 LiF 是 SEI 膜的主要成分, 而过多 LiF 的产生会增大 SEI 膜阻抗, 影响电池的循环性能。而另一种分解产物 BF_3 可能会与溶剂分解产物发生如下反应:



反应中有 CO_2 、 C_2H_2 等气体产生, 会使电池内压升高。最近有研究表明, LiBF_4 在高温和低温下的性能要明显好于 LiPF_6 , 因此 LiBF_4 的应用有望取得进一步的发展^[27~29]。

2.1.5 LiCF_3SO_3

LiCF_3SO_3 是最早工业化的锂盐之一。与 LiPF_6 相比, LiCF_3SO_3 具有更高的抗氧化能力、优异的热稳定性、无毒以及对环境湿度相对不敏感等优点。但是不足之处在于其构成的电解液电导率低。 20°C 时, 1 mol L^{-1} 的 LiCF_3SO_3 -EC/DMC 的离子电导率仅有 $2.51 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, 远低于同条件下 LiPF_6 -EC/DMC 的电导率。 LiCF_3SO_3 的另一缺点是在电解液中能够腐蚀集流体金属铝, 在 2.7 V 左右铝就会发生溶解, 在 3.0 V 就会发生凹陷^[13, 30]。因此, 该锂盐不能用于以铝作集流体或者电压高于 2.7 V 的锂离子电池。

2.1.6 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$

$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 是由 3M 公司于 20 世纪 90 年代进行商品化的。从 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 的结构来看, 以 N 为重心的电负性很好地被具有强吸电子能力的 $-\text{CF}_3$ 和氧原子分散。另外 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 具有比 LiCF_3SO_3 更大的阴离子半径, 因此具有更高的解离常数, 其电解液的离子电导率要远远高于 LiCF_3SO_3 基电解液的离子电导率, 接近于 LiPF_6 电解液离子电导率的水平。 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 还具有良好的热稳定性, 其熔融温度在 236°C , 直到 360°C 才开始分解。但是, 同 LiCF_3SO_3 相似, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 电解液同样能够腐蚀集流体铝, 但是腐蚀电位较 LiCF_3SO_3 要略高一些^[31~35]。正是由于其电解液腐蚀集流体铝, 限制了其在商业化锂离子电池中的应用。由于铝具有密度小, 延展性好, 高电位下抗氧化能力强, 成本低等诸多优点, 目前铝金属作为正极集流体的地位还是无法取代的。

2.2 新型小分子硼酸锂盐

从结构上讲, 该类锂盐多以硼原子为中心, 与含氧的配位体相结合, 形成一个大 π 共轭体系, 有效分散中心离子的负电荷, 使阴离子更加稳定的同时又减小了阴、阳离子的相互作用力。与其它锂盐相比, 有机硼酸锂盐主要有以下几方面的特点: (1)高的热稳定性。这类锂盐的热分解温度均在 250°C 以上, 甚

至高于 320°C 。(2)较高的溶解度和离子电导率。(3)较宽的电化学窗口。

2.2.1 含有芳香环的硼酸锂盐

自 1995 年起, Barthel 和 Gores 等^[36~41]陆续报道了一系列含有苯环或者萘环的硼酸锂盐(图 2)。

这些锂盐都是以 $\text{LiB}(\text{OH})_4$ 或者 $\text{LiB}(\text{OCH}_3)_4$ 为起始原料, 以邻苯二酚, 水杨酸等为配体合成的, 苯环的存在增大了分子内的共轭强度, 增强了热力学和电化学稳定性, 并降低了分子的极性从而使其在有机溶剂中拥有更高的溶解度($> 1 \text{ mol L}^{-1}$), 其在有些溶剂中的电导率可以达到 $6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 。但是, 该类锂盐也存在着溶解度不够高, 电化学窗口较低(最高达到 4.5 V), 合成和提纯较为繁琐, 成本较高等问题, 从而限制了其商业化应用。

2.2.2 LiBOB

在众多的新型有机硼酸锂盐中, LiBOB 和 LiDFOB 是最有可能替代目前商业化 LiPF_6 的锂盐, 其分子结构式如图 3 所示。

LiBOB 具有很高的热稳定性, 其热分解温度可达 302°C 。与其他硼酸锂盐类似, LiBOB 具有很强的吸湿性, 吸水后可转化为 $\text{LiBOB}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 等形式的水合物或分解为无毒的 LiBO_2 和 LiOOCCOOH 等。在常见的非质子性有机溶剂, 如 DME、DMSO 中溶解度均能够达到 1 mol L^{-1} 以上。因此, 其在常见的非质子性有机溶剂中具有很高的离子电导率。

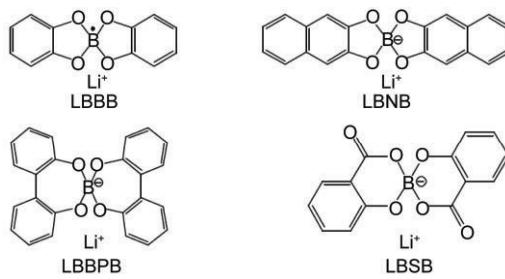


图 2 几种芳香基硼酸锂盐的结构

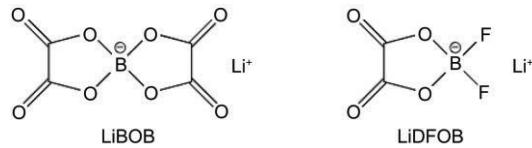


图 3 LiBOB 和 LiDFOB 的结构

LiBOB 电解液具有较宽的电化学窗口, 室温下, LiBOB-PC 电解液体系的电化学稳定窗口可以达到 4.5 V 以上(图 4), 可以满足现有的绝大部分正极材料的充放电要求。

此外, LiBOB 的优点还在于其溶于 PC 构成的电解液后在石墨电极表面能够形成稳定的 SEI 膜, 有利于保持良好的循环性能^[43, 44]。

总之, LiBOB 优异的耐高温能力(302°C 分解), 以及良好的形成 SEI 膜的能力^[45~56], 使其在锂离子电池的应用中占有重要地位。

然而, LiBOB 作为第一种比较成功的新型硼酸锂盐, 在实现工业化的道路上还有很长的路要走。其本身仍有一些问题需要解释和解决, 比如 LiBOB 在线性碳酸酯溶剂中的溶解度有限, 对杂质极其敏感, 形成的 SEI 膜阻抗太大, 这些都会影响锂离子电池的功率和容量等性能^[44]。

2.2.3 LiDFOB

为了弥补 LiBOB 基电解液的一些不足, Zhang^[57]于 2007 年研制出一种新的有机硼酸锂盐——LiDFOB。LiDFOB 在线性碳酸酯中极易溶解, 并且配制的电解液具有更低的黏度和更高的离子电导率, 在低温下的性能尤为明显。如图 5 所示, 在 30 °C 的环境下, LiDFOB 基电解液的离子电导率可接近 LiBF₄ 电解液的离子电导率, 远远高于 LiBOB 电解液^[43]。

LiDFOB 优于 LiBOB 的另一个方面在于, 其作为添加剂使用时形成的 SEI 膜的阻抗更小, 因而组装的电池较 LiBOB 倍率性能更好。同时, 由于其优异的形成 SEI 膜的性能, 也可以很好地应用在高电压、高容量锂电池和以富锂材料为电极的电池中^[58~61]。而且, 如图 6 所示, 其热分解温度约为 240°C, 低于

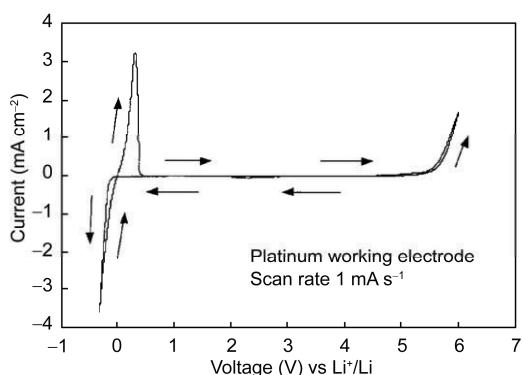


图 4 LiBOB 基有机电解液的电化学窗口^[42]

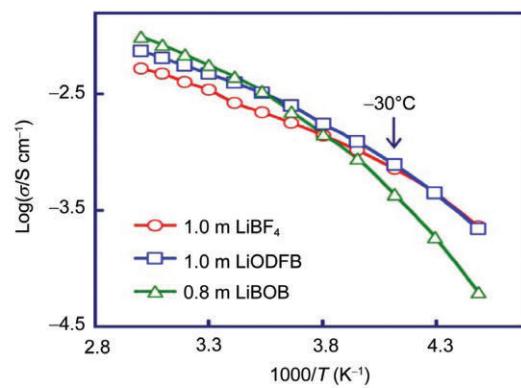


图 5 LiBF₄、LiDFOB、LiBOB 在 1:1:3(wt.)PC/EC/EMC 溶剂中离子电导率的 Arrhenius 曲线^[57]

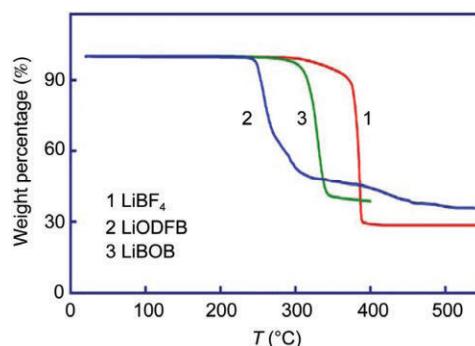


图 6 三种锂盐的 TGA 曲线^[57]

LiBOB, 可以预期, 在过充电和机械短路时产生大量的热量时 LiDFOB 将更容易发生分解反应生成不支持燃烧的 CO₂, 保证锂电池的安全。而采用 LiPF₆ 作为锂盐时, 由于瞬间热量得不到有效释放, 很有可能发生着火甚至爆炸。

2.3 新型聚合硼酸锂盐

目前, 凝胶聚合物电解质的应用已经进入商业化阶段^[62, 63], 但具有高安全性能的固态聚合物电解质由于其室温下较低的离子电导率距离实用阶段还有很长的路要走^[64]。在传统的聚合物电解质中, 离子的传导主要是在聚合物的无定形区, 靠聚合物的链摆动来实现。但目前广泛使用的聚合物电解质双离子导体的问题在于其离子迁移数较低(0.3~0.5), 这可能造成电极的极化并影响电池的电化学性能^[65, 66], 因此设计新型的聚合物电解质单离子导体对锂电池的性能具有非常重要的意义。

单离子导体主要是通过固定锂盐中阴离子降低

其定向移动能力来实现的。目前主要有 2 种方法来降低阴离子的移动能力: (1) 引入相互作用的位点或者功能基团使其优先与锂盐的阴离子相互作用^[67, 68]; (2) 将锂盐的阴离子接入聚合物骨架, 该方法被认为是获得单离子导体的理想方法^[69, 70]。

2.3.1 聚乙烯醇/聚丙烯酸草酸硼酸锂

近期, 复旦大学吴宇平课题组^[71, 72]合成了两种侧链型聚合硼酸锂盐——聚乙烯醇草酸硼酸锂(LiPVAOB)和聚丙烯酸草酸硼酸锂(LiPAAOB)。主要方法是通过 $\text{LiB}(\text{OH})_4$ 作为桥梁将聚乙烯醇或聚丙烯酸的柔性链段和草酸以酯化反应和醇分子间脱水成醚的方式成环接在两端, 使其既具有聚合物的柔性链段又具有类似环状有机物的热稳定性(图 7)。这两种电解质体系分解温度达到 100 ℃以上。其中, LiPVAOB 加少量 PC 浸泡后其常温下的离子电导率约为 $6 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, 85 ℃下可以达到 $3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 。

2.3.2 聚酒石酸硼酸锂盐-PLTB

近年来, 关于新型硼酸锂盐的研究引起了学术界的广泛关注^[71~75], 以新型硼酸锂盐取代传统的热不稳定锂盐 LiPF_6 取得了积极的进展。近期, 中科院青岛生物能源与过程研究所开发出一种具有聚阴离子结构的主链型硼酸锂盐 PLTB(图 8)。

2.3.2.1 PLTB 的主要优点

(1) PLTB 通过水相法一步合成(图 8)。该方法制备工艺简单, 反应主原料酒石酸作为一种生物质原料, 大量存在于水果和植物中, 反应以水作为反应介质, 符合绿色化学发展理念。

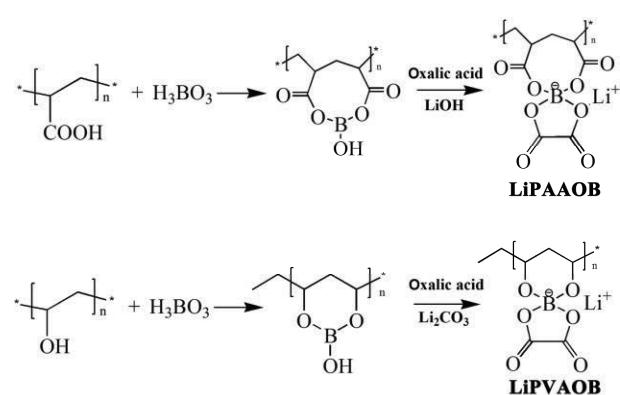


图 7 LiOPAAB 和 LiPVAOB 的合成路线^[71, 72]

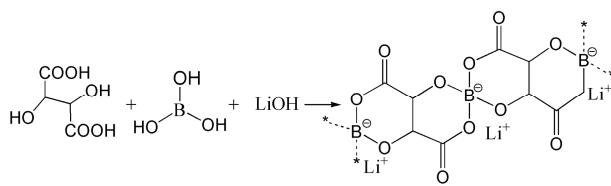


图 8 水相法一步合成 PLTB^[73]

(2) 该锂盐在未经任何提纯操作下即具有很高的纯度, 完全可以满足锂离子电池对锂盐纯度的要求。

(3) PLTB 对水的稳定性比 LiPF_6 、 LiBOB 等常见锂盐要高得多, 大大降低了电解质制备过程和电池组装过程对环境的苛刻要求。

(4) 该锂盐具有很高的热稳定性, 其热分解温度高达 330 ℃(图 9), 甚至高于 LiBOB (302 ℃), 具有优越的高温性能。

(5) 该锂盐进行粉末压片再用 PC 浸泡后制备的电解质具有可观的离子电导率。该电解质在常温下的电导率达到 $4.46 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, 在 80 ℃下电导率可以达到 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 以上。

2.3.2.2 PLTB 基聚合物电解质

PLTB 作为一种“主链型”聚阴离子结构的锂盐, 在常规的有机溶剂如碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)等中溶解度不高, 但十分适合与聚合物基体复合制备聚合物电解质。该锂盐与 PVDF-HFP(聚偏氟乙烯-六氟丙烯)复合并加入少量的增塑剂可以制备凝胶聚合物电解质。从其数码图片和 SEM 图像(图 10)可以看到膜表面没有明显的孔隙, 这使得该电解质膜具有良好的机械性能。通过 EDX 分析(图 11)可以清晰看出 PLTB 中 B 元素在膜表面分布均匀, 这说明 PLTB 与 PVDF-HFP 复合的均

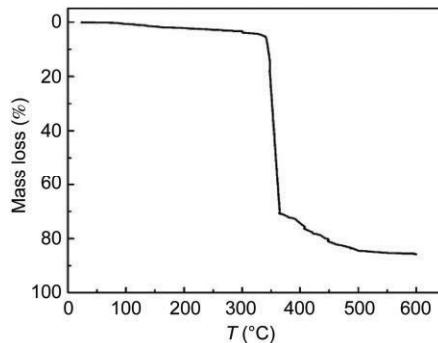


图 9 PLTB 的热重曲线^[73]

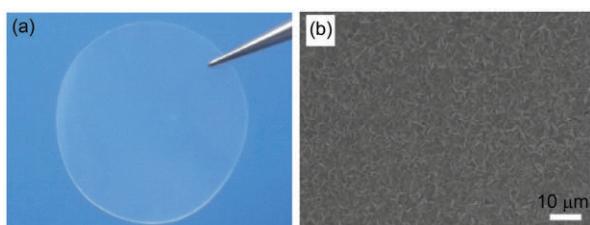


图 10 (a) PLTB@PVDF-HFP 膜的数码照片图; (b) PLTB@PVDF-HFP 膜的 SEM 图^[76]

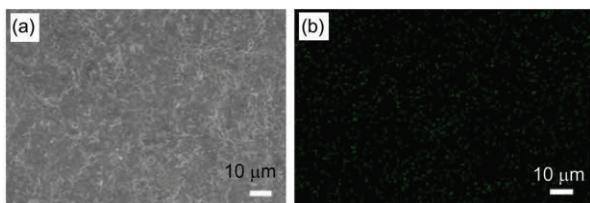


图 11 (a) PLTB@PVDF-HFP 膜的 SEM 图; (b) 该范围内 B 元素的 EDX^[76]

一性和相容性很好。

我们通过实验测试了不同 PC 含量的 PC-PLTB@PVDF-HFP 聚合物电解质在不同温度下的离子电导率。图 12 为 PC 加入量分别为 100% 和 200%(相对于 PLTB@PVDF-HFP) 的 PC-PLTB@PVDF-HFP 聚合物电解质在不同温度下的离子电导率。可以看到, 随着 PC 含量的增加和温度的升高, PC-PLTB@PVDF-HFP 聚合物电解质的离子电导率都会得到显著提高。PC 加入量为 100% 的聚合物电解质离子电导率在 20℃ 和 80℃ 下分别为 $1.41 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 和 $7.24 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, 当 PC 加入量为 200% 时聚合物电解质离子电导率在 20℃ 和 80℃ 下分别为 $2.14 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 和 $1.59 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, 完全可以满足锂离子电池充放电对电导率的要求。

另外, 采用计时电流法测试, 该电解质体系的离子迁移数达到 0.97, 是一种在近年来广受期待的单离子导体电解质, 这也进一步证实了 PLTB 具有聚阴离子结构。由于其较大的阴离子半径, 聚合物电解质中离子的传输基本上全是锂离子的传输。对于锂离子电池电解质而言, 高的锂离子迁移数可以有效地减少电化学反应过程产生的浓差极化现象, 提高电池能量的转化率和利用率。此外, PLTB@PVDF-HFP 电解质体系也具有较高的氧化分解电位, 如图 13 所示, 由 EC/DMC 或者 PC 溶剂浸泡的聚合物电解质其电化学稳定性均可以达到 5.0 V 以上, 而在 -0.5~0.5 V 亦

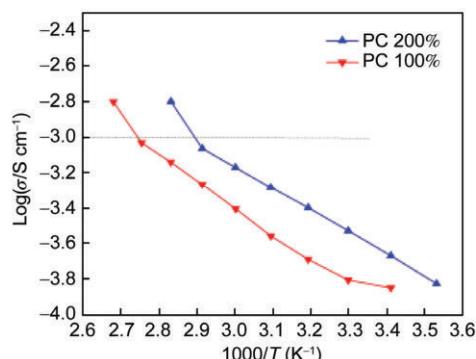


图 12 不同 PC 含量的 PC-PLTB@PVDF-HFP 聚合物电解质在不同温度下的离子电导率

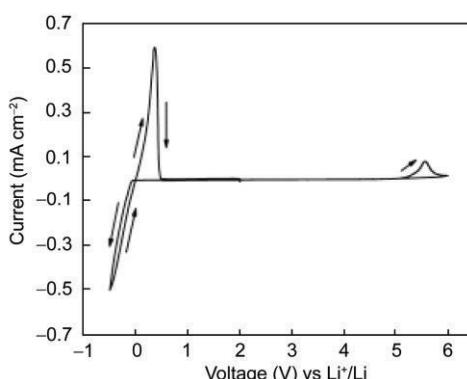


图 13 20℃下 EC/DMC-PLTB@PVDF-HFP 聚合物电解质的电化学稳定窗口(EC:DMC = 1:1, v:v)^[76]

表现出优异的嵌脱锂可逆峰。

2.3.2.3 PLTB@PVDF-HFP 电解质对 4 V $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ 电池高温性能的改进

锰酸锂作为正极材料以其较高的电位和能量密度、便捷的制备方法和低成本优势在锂电池的应用中占有重要地位^[77~79]。但在高温(55℃以上)下, 传统锂盐 LiPF_6 易于分解产生 HF 而腐蚀 LiMn_2O_4 正极, 造成电池容量衰减很快而缩短电池的使用寿命^[77, 80~83]。我们采用不含 LiPF_6 的 PLTB@PVDF-HFP 膜作为电解质从根本上解决了这一问题。

如图 14 所示, 55℃下, 采用该电解质在 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ 电池中循环 100 次, 其容量保持率可以达到 77% 左右, 远远优于以聚丙烯 PP 为隔膜、 $\text{LiPF}_6@\text{EC-DMC}$ 为电解液的电解质体系的 43%, 极大改善了 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ 电池在高温下的循环性能。通过对两种电池循环后的 LiMn_2O_4 电极表面形貌进行

分析，可以发现：采用 PLTB@PVDF-HFP 作为电解质的电池高温循环后的 LiMn_2O_4 极片表面与原始极片表面形貌较为相似，没有被电解液明显腐蚀的裂痕，而采用 LiPF_6 @EC-DMC 电解液的电池循环后的 LiMn_2O_4 电极表面则有明显的裂痕(图 15)。这主要是因为 LiPF_6 对热不稳定，在高温下会发生分解反应产生具有腐蚀性的 HF 并发生一系列的副反应而腐蚀 LiMn_2O_4 正极。

同时，我们也对循环后电池的锂片表面形貌进行了 SEM 观测。结果发现，与原始锂片相比，采用 LiPF_6 @EC-DMC 电解液的电池其循环后的锂片表面变得非常粗糙，有明显的锂枝晶。而采用 PLTB@PVDF-HFP 为电解质的电池循环后锂片表面则相对平滑，没有观察到明显的锂枝晶(图 16)，这主要是因为该电解质作为一种单离子导体凝胶聚合物电解质，没有明显的微孔结构，在充放电时电极表面的电流强度比较均匀。

综上所述，由于制备的聚合物电解质在锰酸锂电池循环中表现出的优异性能，聚合物电解质有望在锰酸锂电池的大规模工业化应用中发挥重要作用。

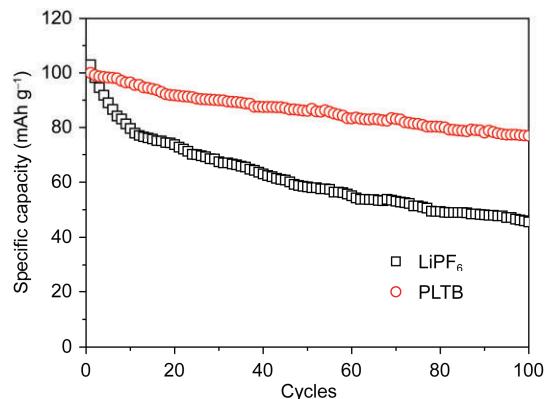


图 14 两种电解质体系的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ 电池 55℃ 循环性能对比

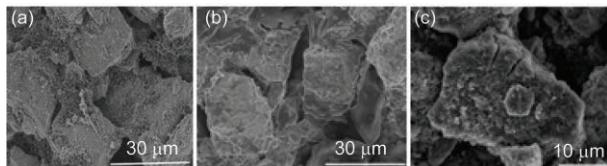


图 15 (a) 原始 LiMn_2O_4 极片形貌；(b, c) 分别为 PLTB@PVDF-HFP 体系和 PP-LiPF6@EC-DMC 体系 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ 电池循环 100 次后的 LiMn_2O_4 极片表面形貌

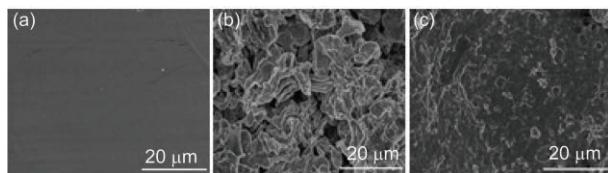


图 16 (a) 原始锂片表面形貌；(b, c) 分别为 LiPF_6 基电解液体系和 PLTB@PVDF-HFP 体系 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ 电池循环 100 次后的锂片表面形貌

2.3.2.4 纤维素/PLTB@PVDF-HFP 复合隔膜对 $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ 电池循环性能和倍率性能的优化

生物质纤维素隔膜成本低，绿色环保，同时有很好的电解液浸润性、较高的孔隙率和离子电导率^[84]。然而，其较大的孔径使充放电时电流密度不均匀，导致锂枝晶的产生，给电池带来一定的安全隐患，故始终未能完全取代传统聚烯烃隔膜。

本课题组采用浸涂工艺制备的纤维素/PLTB@PVDF-HFP 复合隔膜，使原来的孔径被 PLTB@PVDF-HFP 交错填充，形成了一种亚微孔结构。填入隔膜的 PLTB@PVDF-HFP 是一种性能优异的单离子锂离子导体，这将有效地抑制电池充放电过程中锂枝晶的产生，同时可以提高电压窗口，有望在高电压电池中得到广泛应用。另外，计时电流法测定表明(图 17)，该电解质体系和 LiPF_6 基电解液体系相比，具有更高的离子迁移数，这可以减少电极的极化，提升电池的倍率性能。

实验证实，单离子导体 PLTB@PVDF-HFP 涂覆纤维素隔膜形成的电解质体系拥有更高的离子电导

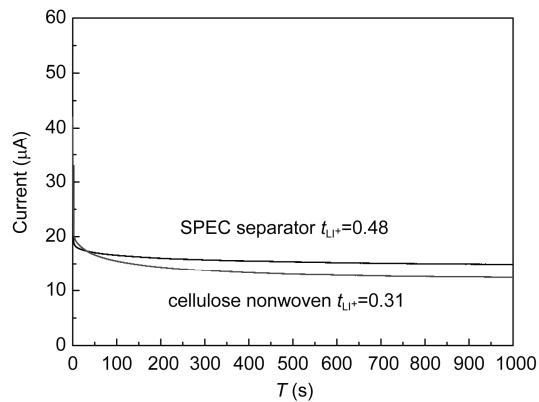


图 17 两种电解质体系的计时电流曲线

率和安全性能。以 $\text{LiPF}_6 @ \text{EC-DMC}$ 为电解液, 纤维素/PLTB@PVDF-HFP 作为隔膜, 其离子电导率高达 $8.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, 明显高于采用聚丙烯 PP 作为隔膜时的电导率 $4.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (图 18), 这极大地改善了该电解质体系的离子电导率和倍率性能, 有利于在大电流充放电的动力电池装置中得到应用。

PLTB@PVDF-HFP 对纤维素隔膜的涂覆, 可以更加有利于在电极表面形成稳定的 SEI 膜, 从而改善 $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ 电池的循环性能。另外, 该聚合物电解质是一种含氟材料, 这赋予了纤维素隔膜良好的尺寸稳定性和阻燃性能(图 19), 进一步提高了纤维素隔膜的安全性能。

综上, 我们制备的单离子型聚合物电解质在 $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ 电池中表现出优异的循环性能、倍率性能和阻燃性能, 是一种非常有应用前景的新型生物质型隔膜。

3 展望

聚合硼酸锂盐 PLTB 以其低成本, 绿色环保, 优异的热稳定性和电化学稳定性成为新型硼酸锂盐发展的一个重要发展方向。尤其是在与聚合物高分子

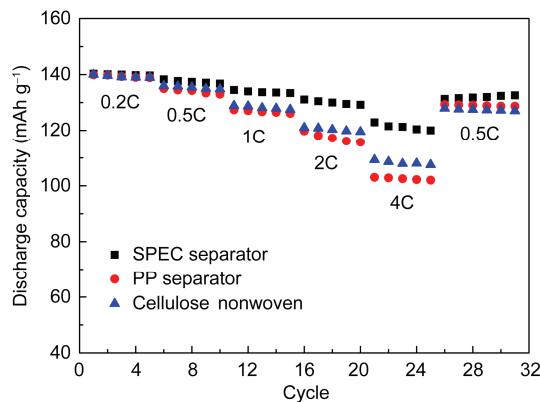


图 18 不同电解质体系电解质倍率性能比较

致谢 本工作得到国家重点基础研究发展计划(MOST2011CB935700)、国家自然科学基金(21344003)和中国科学院战略纳米先导专项(XDA09010105)资助, 特此致谢。

参考文献

- 1 Tarascon JM, Armand M. Issues and challenges for rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, 414: 359–367
- 2 Tarascon JM, Armand M. Building better batteries. *Nature*, 2008, 451: 652–657

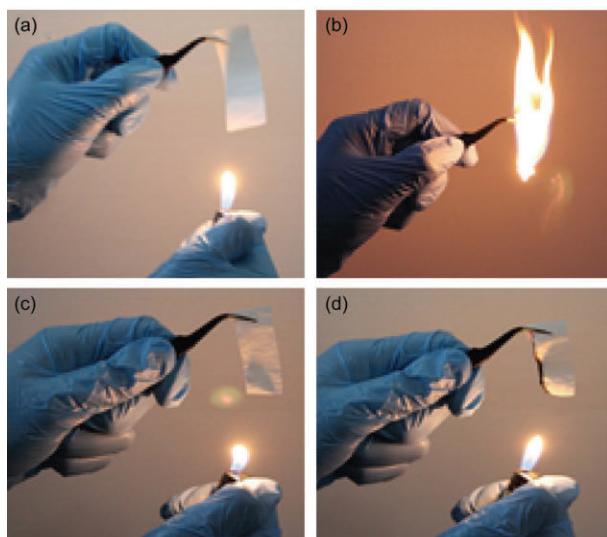


图 19 电解质阻燃性质测试

骨架复合后形成的聚合物电解质具有很高的迁移数和优越的离子电导率, 是一种非常有应用前景的单离子导体电解质, 可以极大地提高锂离子电池的循环性能、高温性能和安全性能。目前, 除了酒石酸为骨架的聚合硼酸锂盐, 其它如季戊四醇、2,5-二羟基对苯二甲酸、1,1,2,2-乙烷四甲酸等结构的聚合硼酸锂盐也正在进行设计与合成, 这将有力地促进耐高温、高电压电解质和锂硫电池电解质体系的研发, 并有望成为有机体系固态电解质发展的重要方向。

4 结论

中国科学院青岛生物能源与过程研究所开发的单离子导体锂盐 PLTB 作为一种新型的聚合硼酸锂盐, 与高分子聚合物复合后可以形成一种性能优越的单离子导体聚合物电解质。开发此类新型锂盐和具有优越的高温性能、循环性能、安全性能的电解质体系对于推进我国动力电池行业的快速发展有着极其重要的意义。

- 3 Goodenough JB, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem Mater*, 2010, 22: 587–603
- 4 Scrosati B, Garche J. Lithium batteries: status, prospects and future. *J Power Sources*, 2010, 195: 2419–2430
- 5 Etacheri V, Marom R, Elazari R, Salitraa G, Aurbach D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 3243–3262
- 6 Scrosati B, Hassoun J, Sun YK. Lithium-ion batteries. A look into the future. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 3287–3295
- 7 Kim TH, Park JS, Chang SK, Choi S, Ryu JH, Song HK. The current move of lithium ion batteries towards the next phase. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 860–872
- 8 Goodenough JB, Park KS. The Li-Ion rechargeable battery: a perspective. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 1167–1176
- 9 Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem Rev*, 2004, 104: 4303–4417
- 10 Arora P, Zhang Z. Battery separators. *Chem Rev*, 2004, 104: 4419–4462
- 11 Wang Q, Ping P, Zhao X, Chub G, Suna J, Chen C. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. *J Power Sources*, 2012, 208: 210–224
- 12 吴宇平, 戴晓兵, 马军旗, 程预江. 锂离子电池——应用与实践. 北京: 化学工业出版社, 2004
- 13 Aravindan V, Gnanaraj J, Madhavi S, Liu HK. Lithium-ion conducting electrolyte salts for lithium batteries. *Chem Eur J*, 2011, 17: 14326–14346
- 14 Abraham KM, Goldman JL, Natwig DL. Characterization of ether electrolytes for rechargeable Lithium cells. *J Electrochem Soc*, 1982, 129: 2404–2409
- 15 Botte GG, White RE, Zhang Z. Thermal stability of LiPF₆-EC:EMC electrolyte for lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2001, 97–98: 570–575
- 16 Sloop SE, Pugh JK, Wang S, Kerr JB. Chemical reactivity of PF₅ and LiPF₆ in ethylene carbonate/dimethyl carbonate solutions. *Electrochim Solid-State Lett*, 2001, 4: A42–A44
- 17 Tasaki K, Kanda K, Nakamura S, Ue M. Decomposition of LiPF₆ and stability of PF₅ in Li-ion battery electrolytes. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: A1628–A1636
- 18 Campion CL, Li W, Lucht BL. Thermal decomposition of LiPF₆-based electrolytes for Lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: A2327–A2334
- 19 Wang Q, Sun J, Yao X, Chen CH. Thermal stability of LiPF₆/EC+DEC electrolyte with charged electrodes for lithium ion batteries. *Thermochim Acta*, 2005, 437: 12–16
- 20 Kawamura T, Okada S, Yamaki J-i. Decomposition reaction of LiPF₆-based electrolytes for lithium ion cells. *J Power Sources*, 2006, 156: 547–554
- 21 Pasquier AD, Blyr A, Courjal P, Larcher D, Amatucci G, Gérard B, Tarascon JM. Mechanism for limited 55°C storage performance of Li_{1.05}Mn_{1.95}O₄ electrodes. *J Electrochem Soc*, 1999, 146: 428–436
- 22 胡晓宏, 杨汉西, 艾新平, 李升宪, 洪昕林. LiMn₂O₄ 正极在高温下性能衰退现象的研究. 电化学, 1999, 5: 224–230
- 23 郑子山, 唐子龙, 张中太, 沈万慈. 锂离子电池正极材料 LiMn₂O₄ 的研究进展. 无机材料学报, 2003, 18: 257–263
- 24 Zhang SS, Xu K, Jow TR. LiBOB-based gel electrolyte Li-ion battery for high temperature operation. *J Power Sources*, 2005, 154: 276–280
- 25 Yu BT, Qiu WH, Li FS, Cheng L. Comparison of the electrochemical properties of LiBOB and LiPF₆ in electrolytes for LiMn₂O₄/Li cells. *J Power Sources*, 2007, 166: 499–502
- 26 姜晓萍, 左翔, 蔡烽, 杨晖. 六氟磷酸锂的热分解动力学研究. 电源技术, 2012, 36: 467–469
- 27 Ding MS. Conductivity and Viscosity of PC-DEC and PC-EC Solutions of LiBF₄. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: A40–A47
- 28 Zhang SS, Xu K, Jow TR. Study of LiBF₄ as an electrolyte salt for a Li-ion battery. *J Electrochem Soc*, 2002, 149: A586–A590
- 29 Zhang SS, Xu K, Jow TR. Low-temperature performance of Li-ion cells with a LiBF₄-based electrolyte. *J Solid State Electrochem*, 2003, 7: 147–151
- 30 Zhang S, Tsuboi A, Nakata H, Ishikawa T. Database and models of electrolyte solutions for lithium battery. *J Power Sources*, 2001, 97–98: 584–588
- 31 Foropoulos J, DesMarteau DD. Synthesis, properties, and reactions of Bis((Trifluoromethyl)sulfonyl) Imide, (CF₃SO₂)₂NH. *Inorg Chem*, 1984, 23: 3720–3723
- 32 Krause LJ, Lamanna W, Summerfield J. Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonyl imides; new lithium salts for lithium-ion cells. *J Power Sources*, 1997, 68: 320–325
- 33 Aurbach D, Markovsky B, Levi MD, Levi E, Schechter A, Moshkovich M, Cohen Y. New insights into the interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries. *J Power Sources*, 1999, 81–82: 95–111

- 34 PÉTER L, ARAI J. Anodic dissolution of aluminium in organic electrolytes containing perfluoroalkylsulfonyl imides. *J Appl Electrochem*, 1999, 29: 1053–1061
- 35 Kanamura K, Hoshikawa W, Umegaki T. Electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathodes with Ti or Al current collectors. *J Electroch Soc*, 2002, 149: A339–A345
- 36 Barthel J, Wühr M, Buestrich R, Gores HJ. A new class of electrochemically and thermally stable Lithium salts for Lithium battery electrolytes I . Synthesis and properties of Lithium bis[1,2-benzenediolato(2-)o,o']borate. *J Electroch Soc*, 1995, 142: 2527–2531
- 37 Barthel J, Buestrich R, Carl E, and Gores HJ. A new class of electrochemically and thermally stable Lithium salts for Lithium battery electrolytes III. Synthesis and properties of some lithium organoborates. *J Electroch Soc*, 1996, 143: 3572–3575
- 38 Barthel J, Buestrich R, Carl E, Gores HJ. A new class of electrochemically and thermally stable Lithium salts for Lithium battery electrolytes II . Conductivity of Lithium organoborates in dimethoxyethane and propylene carbonate. *J Electroch Soc*, 1996, 143: 3565–3571
- 39 Barthel J, Buestrich R, Gores J, Schmidt M, Wühr M. A new class of electrochemically and thermally stable Lithium salts for Lithium battery electrolytes. IV. Investigations of the electrochemical Oxidation of Lithium organoborates. *J Electroch Soc*, 1997, 144: 3866–3870
- 40 Barthel J, Schmid A, and Gores HJ. A new class of electrochemically and thermally stable Lithium salts for Lithium battery electrolytes. V . Synthesis and properties of Lithium Bis[2,3-pyridinediolato(2-)o,o']borate. *J Electroch Soc*, 2000, 147: 21–24
- 41 Eberwein M, Schmid A, Schmidt M, Zabel M, Burgemeister T, Barthela J, Kunza W, Gores HJ. Synthesis and electrochemical properties of some Lithium chelatophosphates. *J Electroch Soc*, 2003, 150: A994–A999
- 42 Xu W, Angell CA. LiBOB and its derivatives weakly coordinating anions, and the exceptional conductivity of their nonaqueous solutions. *Electroch Solid-State Lett*, 2001, 4: E1–E4
- 43 Xu K, Zhang S, Jow TR, Xub W, Angell CA. LiBOB as salt for Lithium-ion batteries: a possible solution for high temperature operation. *Electroch Solid-State Lett*, 2002, 5: A26–A29
- 44 Xu K, Zhang SS, Lee U, Allen JL, Jow TR. LiBOB: is it an alternative salt for lithium ion chemistry? *J Power Sources*, 2005, 146: 79–85
- 45 Xu K, Zhang S, Jow TR. LiBOB as additive in LiPF_6 -based lithium ion electrolytes. *Electroch Solid-State Lett*, 2005, 8: A365–A368
- 46 Zhang SS. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2006, 162: 1379–1394
- 47 Zhang SS, Xu K, Jow TR. Enhanced performance of Li-ion cell with LiBF_4 -PC based electrolyte by addition of small amount of LiBOB. *J Power Sources*, 2006, 156: 629–633
- 48 Abraham DP, Furczon MM, Kang S-H, Dees DW, Jansen AN. Effect of electrolyte composition on initial cycling and impedance characteristics of lithium-ion cells. *J Power Sources*, 2008, 180: 612–620
- 49 An Y, Zuo P, Cheng X, Liao L, Yin G. The effects of LiBOB additive for stable SEI formation of PP13TFSI -organic mixed electrolyte in lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 4841–4848
- 50 Dalavi S, Xu M, Knight B, Lucht BL. Effect of added LiBOB on high voltage ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) spinel cathodes. *Electroch Solid-State Lett*, 2012, 15: A28–A31
- 51 Xiong S, Kai X, Hong X, Diao Y. Effect of LiBOB as additive on electrochemical properties of lithium–sulfur batteries. *Ionics*, 2012, 18: 249–254
- 52 Aravindan V, Cheah YL, Ling WC, Madhavi S. Effect of LiBOB additive on the electrochemical performance of LiCoPO_4 . *J Electroch Soc*, 2012, 159: A1435–A1439
- 53 Jiang J, Dahn JR. Comparison of the thermal stability of lithiated graphite in LiBOB EC/DEC and in LiPF_6 EC/DEC. *Electroch Solid-State Lett*, 2003, 6: A180–A182
- 54 Jiang J, Dahn JR. ARC studies of the reaction between Li_0FePO_4 and LiPF_6 or LiBOB EC/DEC electrolytes. *Electroch Commun*, 2004, 6: 724–728
- 55 Jiang J, Fortier H, Reimers JN, Dahn JR. Thermal stability of 18650 size Li-ion cells containing LiBOB electrolyte salt. *J Electroch Soc*, 2004, 151: A609–A613
- 56 Zhuang GV, Xu K, Jow TR, Ross Jr PN. Study of SEI layer formed on graphite anodes in PC/LiBOB electrolyte using IR spectroscopy. *Electroch Solid-State Lett*, 2004, 7: A224–A227
- 57 Zhang SS. An unique lithium salt for the improved electrolyte of Li-ion battery. *Electroch Commun*, 2006, 8: 1423–1428
- 58 Hu M, Wei J, Xing L, Zhou Z. Effect of lithium difluoro (oxalate) borate (LiDFOB) additive on the performance of high-voltage lithium-ion batteries. *J Appl Electroch*, 2012, 42: 291–296
- 59 Wu Q, Lu W, Miranda M, Honaker-Schroeder TK, Laksassi KY, Dees D. Effects of lithium difluoro(oxalate)borate on the performance of

- Li-rich composite cathode in Li-ion battery. *Electrochim Commun*, 2012, 24: 78–81
- 60 Xu M, Zhou L, Hao L, Xing L, Li W, Lucht BL. Investigation and application of lithium difluoro(oxalate)borate (LiDFOB) as additive to improve the thermal stability of electrolyte for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2011, 196: 6794–6801
- 61 Zhu Y, Li Y, Bettge M, Abraham DP. Positive electrode passivation by LiDFOB electrolyte additive in high-capacity Lithium-ion cells. *J Electrochim Soc*, 2012, 159: A2109–A2117
- 62 Fergus JW. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2010, 195: 4554–4569
- 63 Carol P, Ramakrishnan P, John B, Cheruvally G. Preparation and characterization of electrospun poly(acrylonitrile) fibrous membrane based gel polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2011, 196: 10156–10162
- 64 Quartarone E, Mustarelli P. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 2525–2540
- 65 Appetecchi GB, Zane D, Scrosati B. PEO-based electrolyte membranes based on LiBC_4O_8 salt. *J Electrochim Soc*, 2004, 151: A1369–A1374
- 66 Ghosh A, Wang C, Kofinas P. Block copolymer solid battery electrolyte with high Li-ion transference number. *J Electrochim Soc*, 2010, 157: A846–A849
- 67 Lee HS, Yang XQ, Xiang CL, McBreen J, Choi LS. The synthesis of a new family of Boron-based anion receptors and the study of their effect on ion pair dissociation and conductivity of Lithium salts in nonaqueous solutions. *J Electrochim Soc*, 1998, 145: 2813–2818
- 68 Zhang SS, Angel CA. A novel electrolyte solvent for rechargeable Lithium and Lithium-ion batteries. *J Electrochim Soc*, 1996, 143: 4047–4053
- 69 Ganapathiappan S, Chen K, Shiver DF. A new class of cation conductors: polyphosphazene sulfonates. *Macromolecules*, 1988, 21: 2299–2301
- 70 Fujinami T, Tokimoto A, Mehta MA. Siloxyaluminate polymers with high Li^+ ion conductivity. *Chem Mater*, 1997, 9: 2236–2239
- 71 Zhu SY, Gao XW, Wang XJ, Hou YY, Liu LL, Wu YP. A single-ion polymer electrolyte based on boronate for lithium ion batteries. *Electrochim Commun*, 2012, 22: 29–32
- 72 Zhu YS, Wang XJ, Hou YY, Gao XY, Liu LL, Wu YP, Shimizub M. A new single-ion polymer electrolyte based on polyvinyl alcohol for lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 2013, 87: 113–118
- 73 Wang X, Liu Z, Zhang C, Kong Q, Yao J, Han P, Jiang W, Xu H, Cui G. Exploring polymeric lithium tartaric acid borate for thermally resistant polymer electrolyte of lithium batteries. *Electrochim Acta*, 2013, 92: 132–138
- 74 Bouchet R, Maria S, Meziane R, Aboulach A, Lienafa L, Bonnet JP, Phan TNT, Bertin D, Gigmes D, Devaux D, Denoyel R, Armand M. Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries. *Nat Mater*, 2013, 12: 452–457
- 75 Zhang YF, Xu GD, Sun YB, Han B, Budiono T, Chen Z, Rohan R, Cheng H. A class of sp^3 boron-based single-ion polymeric electrolytes for lithium ion batteries. *RSC Adv*, 2013, 3: 14934–14937
- 76 Wang X, Liu Z, Kong Q, Jiang W, Yao J, Zhang C, Cui G. A single-ion gel polymer electrolyte based on polymeric lithium tartaric acid borate and its superior battery performance. *Solid State Ionics*, 2014, 262: 747–753
- 77 Tsunekawa H, Tanimoto aS, Marubayashi R, Fujita M, Kifune K, Sano M. Capacity fading of graphite electrodes due to the deposition of Manganese Ions on them in Li-ion batteries. *J Electrochim Soc*, 2002, 149: A1326–A1331
- 78 Ryou MH, Han GB, Lee YM. Effect of fluoroethylene carbonate on high temperature capacity retention of LiMn_2O_4 /graphite Li-ion cells. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 2073–2077
- 79 Wu Y, Wen Z, Feng H, Li J. Hollow porous LiMn_2O_4 microcubes as rechargeable Lithium battery cathode with high electrochemical performance. *Small*, 2012, 8: 858–862
- 80 Amine K, Liu J, Kang S, Belharouak I, Hyung Y, Vissers D, Henriksen G. Improved lithium manganese oxide spinel/graphite Li-ion cells for high-power applications. *J Power Sources*, 2004, 129: 14–19
- 81 Shin Y, Manthiram A. Factors influencing the capacity fade of spinel Lithium manganese oxides. *J Electrochim Soc*, 2004, 151: A204–A208
- 82 Chung KY, Lee HS, Yoon WS, McBreen J, Yang XQ. Studies of LiMn_2O_4 capacity fading at elevated temperature using in situ synchrotron X-ray diffraction. *J Electrochim Soc*, 2006, 153: A774–A780
- 83 Yang L, Takahashi M, Wang B. A study on capacity fading of lithium-ion battery with manganese spinel positive electrode during cycling. *Electrochim Acta*, 2006, 51: 3228–3234
- 84 Jabbour L, Bongiovanni R, Chaussy D, Gerbaldi D, Beneventi D. Cellulose-based Li-ion batteries: a review. *Cellulose*, 2013, 20: 1523–1545

The research progress of single-ion conducting polymer lithium borate salts

LIU ZhiHong¹, QIN BingSheng^{1, 2}, YANG HaiYan¹, DUAN YuLong¹, ZHANG JianJun¹, DING GuoLiang¹, YAO JianHua¹, CUI GuangLei^{1*}

1 Qingdao Key Laboratory of Solar Energy Utilization and Energy Storage Technology; Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China

2 School of Chemistry and Chemical Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China

*Corresponding author (email: cuigl@qibebt.ac.cn)

Abstract: The commercial lithium salt LiPF₆ is extremely sensitive to moisture and easy to thermally decompose, which causes a catastrophe especially under high temperature conditions. The lithium borate salts with highly thermal stability and environmental benignancy have been developed and received extensive attention. Research progress of some lithium borate salts including a series of single ion polymeric lithium borate salts as to their synthetic strategies, electrochemical properties, advantages and disadvantages were reviewed in this paper. The perspective concerning application of these lithium borate salts in next-generation lithium batteries was discussed as well.

Keywords: lithium borate salts, high temperature performance, high security, single-ion conductor