

特约专栏

高性能聚合物在新型储能领域的应用进展

胡方圆¹, 刘冬明¹, 李佳乐¹, 王锦艳², 邵文龙²,
张天鹏¹, 刘思洋¹, 蹇锡高^{1,2}

(1. 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

(2. 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要:近年来,为了缓解能源短缺和环境污染问题,高性能储能器件成为研究的热点方向。目前,新型储能器件(包括锂硫电池、钠离子电池及超级电容器等)因其广阔的发展前景而备受科研人员的青睐。寻找高性能、低成本的关键材料是提升其性能的有效途径之一。高性能聚合物具有质轻、价格低廉、性能稳定等优势,已成为现代工业和高新技术产业的重要基石,特别是其近年来在新能源领域的应用正逐渐引起人们的广泛关注。主要针对应用于锂硫电池、钠离子电池及超级电容器等不同储能领域的高性能聚合物,简述其发展历程和应用前景,并指出储能领域高性能聚合物的发展对国民经济水平提高的促进作用。

关键词:高性能聚合物; 锂硫电池; 钠离子电池; 超级电容器; 电极材料

中图分类号: O631.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)10-0990-09

Advances in Application of High-Performance Polymers in the New Energy Storage Field

HU Fangyuan¹, LIU Dongming¹, LI Jiale¹, WANG Jinyan², SHAO Wenlong²,
ZHANG Tianpeng¹, LIU Siyang¹, Jian Xigao^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(2. College of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: In recent years, in order to alleviate the problems of energy shortage and environmental pollution, the development of high-performance energy storage devices has become a research hotspot. Nowadays, new energy storage devices (including lithium-sulfur batteries, sodium-ion batteries and supercapacitors) have attracted much attention of researchers due to their broad development prospects. One of the effective ways to improve the performance of new energy storage devices is finding the key materials with high performance and low cost. The high-performance polymer has become an important cornerstone of the modern industry and high-tech industry due to the advantages of light weight, low price, and good stability. Especially, in recent years, the application of high-performance polymer has gradually attracted widespread attention in the field of new energy. Starting from the application of lithium-sulfur batteries, sodium-ion batteries, supercapacitors and so on, the development history and application prospects of high-performance polymers would be briefly described, meanwhile, their promoting effects on the improvement of national economic level would be pointed out.

Key words: high-performance polymer; lithium-sulfur battery; sodium-ion battery; supercapacitor; electrode

收稿日期: 2019-05-14 修回日期: 2019-07-03

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFB1107500); 国家自然科学基金资助项目(51503024); 辽宁省博士启动基金项目(20170520083); 大连市青年科技之星计划项目(2017RQ104)

第一作者: 胡方圆, 女, 1986 年生, 副教授, 博士生导师

通讯作者: 蹇锡高, 男, 1946 年生, 教授, 博士生导师,

Email: jian4616@dlut.edu.cn

胡方圆, 女, 1986 年生, 副教授, 博士生导师,

Email: hufangyuan@dlut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201905015

1 前言

长久以来,能源推动着人类文明的进步和发展,每一次能源革命都会引发重大科技成果的爆发式增长和人类文明的划时代进步。近年来,由于石油、煤炭等传统不可再生能源的过度消耗以及环境的日趋恶化,开发环保、可再生的新能源逐渐成为解决能源与环境问题的突破口。虽然太阳能、风能、地热能等清洁能源是理想的

替代能源,但其具有间歇性,且无法保证长期可持续利用^[1]。因此,发展新型储能装置(如锂硫电池、钠离子电池及超级电容器等)迫在眉睫^[2]。上述新型储能装置涉及高性能聚合物的组件主要包括电极、隔膜、固态电解质等,高性能聚合物成为这些新型储能技术的核心材料之一。本文将以上述新型储能装置为例,简述高性能聚合物在新型储能领域的应用进展和发展前景。

2 锂硫电池用高性能聚合物

与传统的锂离子电池(LIBs)相比,锂硫电池具有 1672 mAh/g 的理论比容量,且电池的理论比能量更是高达 2500 Wh/kg,是传统 LIBs 的 5 倍。此外,硫的价格低廉,且在地球的表层储量丰富,锂硫电池因此成为一种富有吸引力的新型储能装置。

2.1 高性能聚合物电极材料

根据我国“十三五”规划,2020 年要求动力电池能量密度达到 300~350 Wh/kg。电动汽车必须在续航里程、使用寿命和快速充放电等方面取得技术突破,才能使其性能提升至与化石燃料汽车相比肩的程度。在锂硫电池各组件中,电极材料是核心,目前高分子聚合物材料正逐渐被用作锂硫电池的正极材料。

2.1.1 导电聚合物

导电聚合物(conductive electroactive polymers, CEPs)是由具有共轭 π 键的聚合物经“掺杂—去掺杂”过程使其由绝缘体转变为导体的一类聚合物材料。导电聚合物通过对硫进行包覆,抑制多硫化物在电解液中的溶解,从

而达到提高电化学性能的目的^[3]。常用的导电高分子聚合物有聚吡咯(PPy)、聚噻吩(PTh)和聚苯胺(PANI)。

PPy 由于其特有的形态,可作为导电添加剂、分布剂和吸附剂,能够有效提高硫的电化学性能^[4]。2006 年, Wang 等^[5]以甲苯磺酸钠为掺杂剂、4-苯乙烯磺酸钠盐为表面活性剂、 FeCl_3 为氧化剂,采用化学聚合法制备了硫-聚吡咯(S-PPy)复合材料。结果表明,在 0.03 C 放电倍率下,该复合电极的初始放电容量为 1280 mAh/g,经过 20 次循环充放电过程后,放电容量下降约 50%,循环稳定性有待提升。Dong 等^[6]制得载硫量为 48% (质量分数)的硫-中空聚吡咯(S@H-PPy-0.48)复合正极,其初始放电容量为 1426 mAh/g,经过 100 次循环充放电过程后,放电容量为 620 mAh/g,循环稳定性得到一定程度的改善。

PTh 作为另一种构型的导电聚合物,在锂硫电池中被用作导电添加剂和硫及多硫化物的吸附剂,可改善硫电极的导电性,并抑制多硫化物的“穿梭效应”。Wu 等^[7,8]采用原位化学氧化聚合法制备了具有芯/壳结构的硫-聚噻吩(S-PTh)复合正极材料,合成过程如图 1 所示。实验过程中通过调控硫含量,确定硫的最佳含量为 71.9% (质量分数)。该复合电极在 0.06 C 放电倍率下,初始放电容量为 1119.3 mAh/g,经 80 次循环充放电过程后,剩余放电容量为 830.2 mAh/g。S-PTh 复合正极的硫利用率、循环稳定性和倍率性能均优于单质硫作为正极。聚乙烯二氧噻吩(PEDOT)是 PTh 的衍生物,具有较高的电导率,因而受到了科研工作者的广泛青睐。

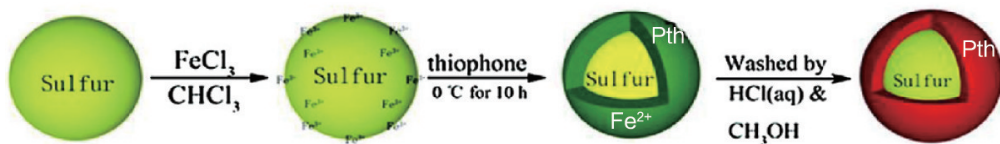


图 1 硫-聚噻吩复合材料的合成工艺示意图^[7]

Fig. 1 Schematic of synthesizing process of S-PTh composites^[7]

PANI 经掺杂后可具有良好的导电性及电化学性能,且因化学和环境稳定性优良、合成工艺简单等优点被应用于锂硫电池中。近年来,国内外研究人员主要围绕 S-PANI 复合正极的结构进行设计^[9-28],包括核壳结构^[13-17]、层结构^[18-24]、管结构^[25,26]、蛋黄壳结构^[27]以及空心结构^[28]。Ding 等^[10]制得聚丙烯腈包覆-有序介孔碳/硫(PANI@S-OMC/S)纳米复合正极,具有良好的电化学性能,在 0.05 C 放电倍率下,初始放电容量为 1497 mAh/g,经过 50 次循环充放电过程后,剩余放电容量为 1120 mAh/g,库伦效率保持在 98% 左右。特别是在 0.5 C 的倍率条件下,100 次循环充放电过程后剩余放电

容量为 743 mAh/g,库伦效率保持在 99% 左右。Ding 等^[24]采用两步液相化学沉积法,制得氮掺杂石墨烯-硫-聚苯胺(NGNS-S-PANI)三元层纳米结构复合电极,在 0.5 C 放电倍率下,经过 100 次循环充放电过程后,可逆容量为 693 mAh/g,这是由于具有弹性 PANI 涂层的三元层结构不仅有利于降低聚硫化物的溶解、固定多硫化物、减缓体积膨胀,而且可以使表面粗糙的 PANI 涂层与电解液更好地接触,提高硫电极的电化学性能。

2.1.2 多孔有机聚合物

多孔有机聚合物(porous organic polymers, POPs)是一类以有机基团为基本构筑基元,通过共价键连接而构成

的多孔材料,具有比表面积大、稳定性高、合成策略灵活、功能齐全等特点。POPs 孔隙丰富,可以容纳更多的硫及聚硫化物,并使硫在孔隙内部均匀分布;同时,通过对孔隙结构的合理构造,可以有效增强 Li^+ 在电极中的传输性能,因此 POPs 逐渐成为锂硫电池的研究热点。目前,将 POPs 作为锂硫电池正极材料,主要包括以下 3 类:共价有机骨架聚合物(covalent organic frameworks, COFs)、共价三嗪基骨架聚合物(covalent triazine-based frameworks, CTFs)及多孔有机骨架聚合物(porous organic frameworks, POFs)。

(1) 共价有机网络聚合物(COFs)。COFs 是一类由共价键连接的、具有长程有序结构的晶态有机多孔聚合物,具有比表面积大、孔隙率高、热稳定性好、孔径均一以及结构可调等特点。近年来,科研工作者将 COFs 作为锂硫电池正极材料开展了相关工作。Wang 等^[29]通过自聚法制得含有三嗪环和硼氧六环两种功能基元的二元 COFs,其中三嗪环表现出强烈的亲锂性能,而硼氧六环表现出优异的亲硫性能,这种双亲性使该材料表现出优良的多硫化物吸附能力,减缓了多硫化物的“穿梭效应”,提高了锂硫电池的循环稳定性。Tang 等^[30]以硼酸酯 COFs 为载体,制备了高性能锂硫电池正极材料,其中 COF-1 骨架中的富电子 O 原子和缺电子 B 原子,同时吸附了 Li^+ 和 S_x^{2-} ,从而使硫在孔隙内的分布更加均匀,COF-1/S 复合正极的初始放电容量达 1638 mAh/g,经过 100 次循环充放电过程后,放电容量为 929 mAh/g。上述研究表明,具备有序孔结构和可控比表面积的 COFs 锂硫电池正极材料具有优异的电化学性能。

(2) 共价三嗪基骨架聚合物(CTFs)。CTFs 是采用熔融 ZnCl_2 作为催化剂,通过芳基氰化物的环化三聚反应制备而成,由 Thomas 于 2008 年首次报道^[31]。CTFs 是一种微孔聚合物,具有较窄的孔径分布、极高的比表面积(高达 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$)、良好的化学稳定性和热稳定性,并具有较高的导电性^[32]。锂硫电池电极材料中的 CTFs 主要是采用苯及其衍生物和三嗪环组成的二维多孔晶体聚合物骨架。这种二维聚合物网络有效促进了电子的传递,同时通过三嗪氮原子和活性硫化物的化学反应很好地将多硫化物限制在纳米孔内,从而表现出较高的硫利用率和稳定的循环性能^[33]。2014 年, Liao 等^[34]首次将二维结晶聚合物 CTF-1 成功应用于锂硫电池中,CTF-1/S@155C 复合电极初始放电容量为 1197 mAh/g,经过 50 次循环充放电过程后,放电容量为 762 mAh/g,库仑效率为 97%。此外,CTF-1/S@155C 还具有优异的倍率性能,这得益于 CTF-1 基体高度有序的纳米孔结构,不仅大大提高了硫的导电性,而且为电解液的渗透提供了足够的运输通

道,但其在载硫量和电化学性能方面仍有待提高。Liao 等的开创性工作为锂硫电池正极材料的设计提供了新的可行方案,对后续科研工作具有很好的指导意义。Coskun 等^[32]由 1,4-邻苯二甲腈和单质硫制得 S-CTF-1 复合正极。CTF-1 骨架的形成和硫聚合/嵌入同时进行,使硫得以在微孔内均匀分布。载硫质量分数为 62% 的 S-CTF-1 在没使用任何外部模具的情况下呈现出规整的双锥形态。S-CTF-1 表现出良好的循环稳定性,即在 0.05 C 放电倍率下,经过 300 次循环充放电过程后,容量保持率为 85.8%。此外, S-CTF-1 还表现出良好的倍率性能,放电倍率从 0.05 分别增加到 0.1, 0.2, 0.5, 1 和 2 C 时,容量保持率分别为 90.6%, 83.9%, 76.1%, 68.7% 和 59.8%。该工作不仅开发了一种环境友好的单质硫制备 CTFs 的新方法,也证明了微孔聚合物作为硫的活性载体具有广阔的应用前景,对该领域的进一步研究起到了极大的推动作用。

(3) 多孔有机骨架聚合物(POFs)。POFs 是一种新兴的多孔非晶态聚合物,由芳香烃通过强共价键连接而成。POFs 具有较大的比表面积、良好的结构稳定性以及孔隙率可控等优点。POFs 中的多孔芳香族骨架(PAFs)和多孔聚合物网络(PPN)在锂硫电池领域均有不同程度的应用。PAFs 是一种重要的多孔有机骨架聚合物,因比表面积高而得到了许多领域研究人员的青睐。Wang 等^[35]制得复合正极材料 PPN-S,其比表面积为 $3420 \text{ m}^2/\text{g}$,载硫量为 40%(质量分数),在 0.1 C 放电倍率下,初始放电容量为 1042 mAh/g,经过 100 次循环充放电过程后容量衰减了 42%。该材料循环稳定性欠佳的原因在于其低电子传导性和骨架基体的弱约束效应。

2.2 高性能聚合物隔膜材料

隔膜作为锂硫电池系统中的关键组成部分,对电池的安全性和电化学性能起到重要作用。锂硫电池的隔膜在电池充放电过程中可以避免电池的正极材料和负极材料直接接触而发生短路,并在正极和负极之间运输离子/电子。同时在一定程度上,隔膜能够抑制多硫化物在电池充放电过程中产生的“穿梭效应”。因此,理想的锂硫电池隔膜材料需要具备以下优异的特性:高的离子/电子电导率,合理的孔径,合适的厚度,优异的化学、热学稳定性以及能够抑制循环过程中多硫化物的迁移。锂硫电池隔膜目前以烯烃类隔膜为主,主要包括聚丙烯微孔膜、聚乙烯微孔膜等。尽管烯烃类的隔膜具有成本低、强度高、电化学性能稳定的优点,但烯烃类隔膜的稳定性较差,在高温或大电流密度条件下容易发生收缩而导致电池短路。此外,该类隔膜的离子润湿性差,电导率较低,不能有效抑制多硫化物的穿梭。因此,研发新型

高性能电池隔膜材料以及对烯烃类隔膜材料进行表面改性成为改善锂硫电池性能的重要研究方向。

Zhu 等^[36]通过静电纺丝技术制得聚丙烯腈-氧化石墨烯(PAN-GO)纳米纤维隔膜,该隔膜可显著提高锂硫电池的循环稳定性和倍率性能。PAN 易加工、抗氧化降解能力强,同时可减小锂枝晶的尺寸^[37, 38]。Freitag 等^[39]将聚乙烯硫酸钾(PVSK)作为聚合物添加剂掺入聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)基体中,制得 PVDF-HFP/PVSK 共混膜。由于 PVSK 自身化学性质的影响, PVSK 的加入提高了以 PVDF-HFP/PVSK 作为隔膜材料的锂硫电池的电化学性能。带负电荷的功能化磺酸对带负电荷的聚硫化物起到静电排斥作用,从而抑制多硫化物的穿梭,有利于提升电池循环寿命。

2.3 高性能聚合物固态电解质材料

电解质作为锂硫电池重要的组成部分,对电化学循环过程中锂离子的转移具有重要影响,在一定程度上决定了电池的性能^[40, 41]。传统的液态电解质由于聚硫化物的溶解和“穿梭效应”严重,导致电池容量衰减过快,循环稳定性较差,同时存在安全隐患,阻碍了锂硫电池的推广应用^[42]。与液态电解质相比,固态电解质不仅可以抑制聚硫化物的溶解和“穿梭效应”问题,而且能够阻止金属锂负极上的枝晶生长^[43],因此固态电解质材料获得了人们的广泛关注。其中,固态聚合物电解质(SPE)材料具有柔韧性好、安全性能高、可拓宽锂硫电池工作温度范围、可有效抑制“穿梭效应”等优点,被认为是最具发展前景的固态电解质材料^[44, 45]。

Savoie 等^[46]通过分子动力学模拟证明路易斯碱性聚合物(聚环氧乙烷(PEO)等)具有缓慢的负离子传输速率和快速的正离子传输速率,这种关系在路易斯酸性聚合物中可以逆转。因此,将锂盐溶解在包含高浓度路易斯碱基的聚合物(如含醚键、羰基、腈基聚合物)中可以显著提升 Li^+ 的扩散性能与配位性能。在 SPE 材料中,研究者们对聚环氧乙烷(PEO)的研究最早,同时也因其良好的 Li^+ 溶解性,获得的关注最多。 Li^+ 在溶于 PEO 时, PEO 链上的 O 原子与 Li 离子不断地发生配位/解离, PEO 链的运动便带动了 Li^+ 的运输^[47]。虽然 PEO 有良好的配位溶解性能,但也同样存在着缺陷。PEO 是一种玻璃化转变温度较高的晶态聚合物,在玻璃化转变温度之上 PEO 的离子导电率较好,但是由于 PEO 结晶度略高,在室温下的离子导电率则不尽如人意,因此关于 PEO 电解质电池的研究几乎都是在较高温度的条件下进行的^[48]。Zaghib 等^[49]利用扫描电镜和紫外可见光吸收光谱测试了 Li-交联 PEO-S 电解质材料。结果表明,聚硫化锂会溶解在 SPE 中,并穿梭至负极,在表面形成绝缘的

富硫层,降低电池放电容量。Zhou 等^[50]采用三氟甲烷磺酰基锂(n -九氟丁烷磺酰基)酰亚胺($\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{nC}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{N}]$, LiTNFSI)和 PEO 组成 SPE,并以此制成可充电锂硫电池。结果表明,以 PEO-LiTNFSI 作固体电解质的电池在 0.2 C 放电倍率下可保持 400 mAh/g 的容量,且经过 200 次循环充放电过程后,其容量未衰减。此外,PEO-LiTNFSI 基 SPE 可有效抑制多硫化物的“穿梭效应”。这表明稳定的界面对维持锂硫电池的稳定循环性能起着决定性的作用。

PEO 聚合物的结晶度较高,即使在不同锂盐存在的情况下,PEO 基固体电解质的离子电导率仍然较低^[48]。为了降低 PEO 的玻璃化转变温度,提高 PEO 的离子电导率,实现锂硫电池在接近室温条件下的高循环性能,研究人员开展了诸多研究工作。研究发现,通过添加无机纳米填料,可以有效降低 PEO 的玻璃化转变温度,提高锂硫电池的室温离子电导率和机械强度^[51]。 TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 以及 ZrO_2 等无机氧化物可作为典型的纳米填料应用于锂硫电池中,这些无机填料可与 PEO 链中的 O 原子相互作用,降低 PEO 的结晶度^[42]。Kim 等^[52]将氧化钛($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, $n=1, 2$)加入聚环氧乙烷-双氟磺酰亚胺锂(PEO-LiFSI)组成的 SPE 中,提高了 PEO 基 SPE 的离子电导率和金属 Li 负极/SPE 的界面稳定性。Cui 等^[53]报道了一种 SiO_2 修饰的 PEO 固态电解质,在 30 °C 时的电导率为 $4.4 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。研究表明,固体聚合物电解质可以作为一道物理屏障有效抑制聚硫化物的溶解和扩散,消除多硫化物的“穿梭效应”^[42],从而拓宽电池的工作窗口,提升电池整体的安全性能和能量密度^[54]。

但是,基于 SPE 的锂硫电池存在离子电导率较低、电极/固体电解质界面电阻较大等缺陷,使其在室温下很难得到理想的电池性能^[55-57]。凝胶电解质(GPE)兼具固体电解质的柔韧性与液体电解质易扩散的特点,且较之液态电解质,其安全性能明显改善,获得了科研人员的广泛关注。Wu 等^[58]采用 PVDF-HFP 共聚物和 N-甲基-正丁基吡咯烷酮磺酰亚胺(P_{14}TFSI)离子液体通过相分离法制得 GPE。在室温下,其离子电导率为 $2.54 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$,基于该凝胶聚合物电解质(GPES)的锂硫电池在 0.5 A/g 的电流密度下循环 20 次后,容量为 818 mAh/g;库仑效率为 97%。Chen 等^[59]将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)与 PVDF-HFP 均匀分散于介孔 SiO_2 体相中,制得凝胶聚合物复合电解质,采用 PAN-S 作为复合正极材料组装成锂硫电池,在 0.2 C 放电倍率下,初始容量为 1648 mAh/g,经过 100 次循环充放电过程后放电容量为 1143 mAh/g。Kang 等^[60]合成一种基于季戊四醇四丙烯酸酯(PETEA)的新型 GPES,离子电导率高达 $1.13 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$,在 0.1 C

放电倍率下分别循环 100 次后, 放电容量为 744 mAh/g, 性能显著优于同条件下的液态电解质。PETEA 基 GPE 促使硫正极材料表面形成具有较高柔韧性和稳定性的钝化膜, 可对多硫化物的扩散起到抑制作用, 并能够有效保持电解质/电极的结构完整性。Cui 等^[61]制备了一种纳米炭黑/纤维素无纺布/聚乙二醇-嵌段聚丙烯-嵌段聚乙二醇(PEG-PPG-PEG)三明治夹层结构的凝胶聚合物电解质(NCP-CPE), 该聚合物电解质为锂硫电池提供了良好的循环稳定性和倍率性能, 即在 0.5 C 放电倍率下循环 1500 次后, 平均每圈的容量衰减率仅有 0.039%; 在 4 C 高放电倍率下, 可逆放电容量可达 594 mAh/g。

3 钠离子电池用高性能聚合物

目前, LIBs 已被广泛应用于众多领域。但是 Li 资源的匮乏无法满足未来需求量的迅猛增加, 因而必须开发可以代替 LIBs 的能量储存系统。Na 作为 Li 的同主族元素, 与 Li 的物理化学性质相似, 且成本较低, 因而钠离子电池(SIBs)有望成为 LIBs 的竞争者。

3.1 高性能聚合物电极材料

目前, 钠离子电池电极材料主要以过渡金属氧化物为主, 但其成本高、环境不友好、循环稳定性欠佳, 而高性能聚合物具有结构可设计、柔韧性好等优势, 成为了当前的研究热点。近年来, 应用于 SIBs 的高性能聚合物电极材料主要有聚酰亚胺、导电聚合物及聚合物衍生碳。

3.1.1 聚酰亚胺

聚酰亚胺钠离子电池电极材料的循环稳定性良好, 但容量有待提升, 可通过将亚胺单体同酞类单体进行共聚提高其容量。Xu 等^[62]通过聚合均苯四甲酸二酐(PMDA)或 1, 4, 5, 8-萘四甲酸酐(NTCDA)与 2, 6-二氨基蒽醌合成 PI1 和 PI2, 在恒电流充放电过程中, Na-PI1 和 Na-PI2 电池可分别提供 165 和 192 mAh/g 的可逆容量, 并具有优异的循环稳定性, 即经过 150 次充放电循环过程后, Na-PI1 的容量保持率为 92%, Na-PI2 的容量保持率为 95%, 再通过 NTCDA 与 1, 4-二氨基蒽醌合成聚(蒽醌酰亚胺)(PAQI)^[63], 该阴极在恒电流放电/充电循环中可提供 190 mAh/g 的可逆容量和长循环寿命, 即经过 150 次循环充放电过程后, 容量保持率为 93%。

3.1.2 导电聚合物

目前, 钠离子电池用高性能聚合物电极材料多以导电聚合物为主, 但其在充放电过程中易产生体积膨胀, 影响电池的使用寿命, 科研工作者采用引入阴离子的方法来改善其循环稳定性。Zhou 等^[64]将聚(苯胺-共聚氨基磺酸钠)(PANS)作为一种新型的钠离子电池阴极材

料, PANS 可逆容量较高, 可达 133 mAh/g, 且循环稳定性优异, 即经过 200 次循环充放电过程后容量保持率为 96.7%。这得益于接枝—SO₃Na 基团的强吸电子能力。Shen 等^[65]制得聚(二苯胺磺酸钠)(PDS), PDS 的可逆容量为 100 mAh/g, 且具有优异的循环稳定性和倍率性能。PDS 具有 PANI 骨架的氧化还原活性, 且接枝的苯磺酸盐具有高密度 Na⁺储存能力。

除在导电聚合物中掺杂阴离子外, 还可以通过控制导电聚合物的颗粒尺寸、微观形貌、结晶结构来提高导电聚合物的电化学性能。Chen 等^[66]通过化学氧化聚合制得具有亚显微结构的聚吡咯(S-PPy), 相比于本体 PPy 显示出更高的放电比容量、优异的循环稳定性和倍率性能。但是有机聚合物阴极材料具有低电子传导性和易在液体电解质中溶解等缺陷。Kim 等^[67]通过“溶解—扩散—洗涤”过程将活性聚合物(PTMA)封装在碳纳米管(CNT)中形成具有高聚合物含量的电极。CNT 能够保留活性聚合物材料, 防止其溶解到电解质中, 并提供有效的电子传导路径。

3.1.3 聚合物衍生碳

目前, 各国研发人员普遍认为硬碳材料(包括树脂碳、有机聚合物热解碳、炭黑)具有储能电压较低、容量较高、循环稳定性良好、来源丰富、制备工艺简单等优势, 是目前最具应用前景的钠离子电池负极材料之一。研究表明, 硬碳材料的储钠性能与碳材料的前驱体、颗粒尺寸和制作工艺等因素紧密相关。此外, 通过调控电极材料的孔径分布、比表面积大小可有效提升其库伦效率, 通过引入杂原子可改善其储钠容量。杂原子掺杂的聚合物衍生碳材料也是一种重要的钠离子电池负极材料, 比普通硬碳材料的反应位点多, 通常可引入 B, N, S, P 等杂原子, 提升电极材料储钠容量, 但其合成方式(传统模板法、水热法、静电纺丝等)和后处理过程复杂。

作者团队从分子设计出发, 采用离子热聚合法, 通过调控单体结构和聚合温度, 制得一系列多种杂原子均匀分布的层次孔有机聚合物, 可从单体的微观结构调控电极材料的宏观电性能^[68]。团队设计合成的 N, S 共掺杂的层次孔有机聚合物 pTTPN@600 具有优异的电化学性能, 在 10 A/g 的电流密度下, 经 2000 次循环充放电过程后, 最终可逆容量为 74 mAh/g。该方法虽处于实验室阶段, 但实验证明这是一种具有商业应用价值的制备方法, 从小分子的设计与合成着手, 可控制备层次孔有机聚合物材料, 将其应用为钠离子电池负极材料是切实可行的。

3.2 高性能聚合物电解质材料

目前钠离子电池多采用有机液体电解质, 但存在电

解液易泄露、易燃易爆等安全问题。为了提高钠离子电池的安全性并延长使用寿命,人们提出了采用固态电解质来替代液体电解质。基于固态电解质的钠离子电池具有安全性高、成本低、形状尺寸灵活的优点,同时也存在离子电导率低(室温下 $<10^{-4}$ S/cm)、抗氧化性差、电极与固态电解质的界面相容性较液体电解质差、机械稳定性差等问题。

目前,针对 PEO 基钠离子电池固态电解质材料的研究较多。PEO 基 SPE 具有质量轻、粘弹性好、易成膜等优点,但是 PEO 在环境温度下的高结晶度限制了聚合物链的运动,导致室温下 PEO 基 SPE 的离子电导率相对较低。Patel 等^[69]引入高粘度有机塑料晶体丁二腈(SN)作为聚氧化乙烯-三氟甲磺酸钠(PEO- NaCF_3SO_3)电介质的添加剂形成复合电解质。该复合电解质具有高的离子电导率(25 °C 下, 1.1×10^{-4} S/cm),比 PEO- NaCF_3SO_3 约高 45 倍。SN 的加入降低了 PEO 的结晶度,使聚合物链的节段运动及离子迁移率增加,因此导致离子电导率的增加。Kumar 等^[70]使用溶液流延技术制得基于 PEO 和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)与 NaF 盐络合的钠离子导电聚合物共混电解质膜。30 °C 下在 PEO、PVP、NaF 质量比为 62.5 : 22.5 : 15 时具有最大的离子电导率(1.19×10^{-7} S/cm)。这是由于 PEO 的醚氧原子或 PVP 的羰基氧原子与 Na^+ 的配位相互作用,导致 PEO-PVP 混合物的结晶度降低。

3.3 高性能聚合物粘结剂材料

目前,羧甲基纤维素(CMC)及 PVDF 是 SIBs 电极材料的主要粘结剂。Kumar 等^[71]采用 PVDF 和 CMC 作为正极材料粘结剂,采用 PVDF 作为粘合剂的 NVOPF-rGO 在 13 mA/g 下初始放电容量为 103 mAh/g,经过 60 次循环充放电过程后,容量保持率为 84%,而采用 CMC 为粘结剂的 NVOPF-rGO 复合材料经过 250 次循环充放电过程后,可逆放电容量为 108 mAh/g,容量保持率为 98%。由此可见,NVOPF-rGO 复合材料的电化学性能增强可能是由于 CMC-Na 和活性材料之间的相互作用,通过在充、放电循环过程中保持电极的完整性来促进电子传导。Fan 等^[72]将 N 掺杂的中空碳纳米管(N-CNT)作为钠离子电池的负极材料,研究了聚丙烯酸钠(Na-PAA)和 PVDF 粘结剂对其电化学性能的影响。结果发现,与传统的 PVDF 粘合剂相比,水溶性 Na-PAA 粘结剂具有更高的电化学活性,且内阻较低,可形成平滑且稳定的 SEI 层。

4 超级电容器用高性能聚合物

超级电容器是一种通过可逆离子吸附来实现能量储存的独特储能器件,它具有功率密度高、循环寿命长、倍率性能优异、绿色环保等优点,近年来受到科研工作

者的广泛关注。超级电容器中涉及到高性能聚合物的组成部件主要有电极、固态聚合物电解质。

4.1 高性能聚合物电极材料

电极材料是决定超级电容器性能的关键部分。高性能聚合物由于具有价格低廉、比容量高等特点,逐渐成为高性能超级电容器的研究热点。

4.1.1 导电聚合物及其二元、三元复合材料

导电聚合物不仅可在双电层电容(EDLC)中储存电荷,而且可以通过法拉第机制来储存电荷,因其具有优异的电化学性能,现已引起人们的关注。Tabar 等^[73]通过还原氧化石墨烯(rGO)修饰 PANI 中空纤维 PANI-HF 制得新型分层三维结构复合材料 PANI-HF/rGO,在 20 mV/s 扫描速率下,其比电容为 449 F/g,在 100 mV/s 扫描速率下,经过 2000 次循环充放电过程后,其容量保持率为 84%。Xie 等^[74]通过化合配位与电化学聚合反应获得双金属配位的 PPy-CuCo, CuCo 的引入使 PPy 具有交替的线性链状结构和四面体结构,可以同时提高 PPy 的倍率性能和循环稳定性。当电流密度为 1 A/g 时,比电容从 249 增加到 556 F/g;当电流密度为 20 A/g 时,经过 2000 次循环充放电过程后,PPy-CuCo 的比电容保持率为 90%。Kazazi^[75]制备了聚吡咯-多壁碳纳米管(PPy-CNT)复合电极,该复合电极在电流密度为 0.2 A/g 时,比电容为 292 F/g,且具有优异的循环稳定性,即在 1 A/g 电流密度下,经过 1000 次循环充放电过程后,比电容保持率为 89.2%。

4.1.2 三维共价三嗪基网络材料

三维共价三嗪基网络材料(CTFs)是一类孔径可调、结构可设计、高表面积的材料,是目前能量转换装置(超级电容器及混合型超级电容器)中最有吸引力的电极材料之一。CTFs 是在等温条件下通过腈基的聚合得到的一种高含氮多孔有机网络材料。

作者团队从分子设计出发,制备了含 N, O 杂原子的二腈单体(DPDN),在特定条件下进行聚合制得 N, O 杂原子均相分布的多孔有机网络材料(porous heteroatom-containing carbon frameworks, PHCFs)^[76]。由于杂原子可以产生赝电容,因此 PHCFs 系列材料的比电容高于传统碳材料,如 PHCFs@550 的比电容可达 378 F/g。此外,该类材料具有优异的循环稳定性,即 PHCFs@550 经过 20 000 次循环充放电过程后,其容量保持率高达 120%。在此基础上,Hu 等^[77]从分子设计出发,制得含 N, O 杂原子的单体 4,4'-(4-氧代邻苯二甲酰-1,3(4H)-二基)二苯甲腈(OPDN),在催化剂作用下,进一步制得含多种杂原子的多孔网络材料(multi-heteroatom porous carbon frameworks, MPCFs),其单体结构及其聚合原理如图 2

所示。结果表明, MPCFs@ 700 具有更高的比电容, 即在 0.1 A/g 电流密度下, MPCFs@ 700 的比电容为 302 F/g, 且在 10 A/g 的电流密度下, 经过 30 000 次循环充放电过程后, MPCFs@ 700 的容量保持率可达 112%。为了获得更高的能量密度, 采用离子液体 [BMIM][BF₄] 为电解液, 进行两电极测试, 结果显示, MPCFs@ 700 的能量密度最高可达 65 Wh/kg, 功率密度最高可达 8810 W/kg, 显著高于传统的碳材料。因此, 从分子设计出发, 本征引入多种杂原子, 设计合成组成和结构可调的多孔网络有机材料, 是开发高性能超级电容器电极材料的一种有效手段, 也为高性能超级电容器的研发提供了设计思路。

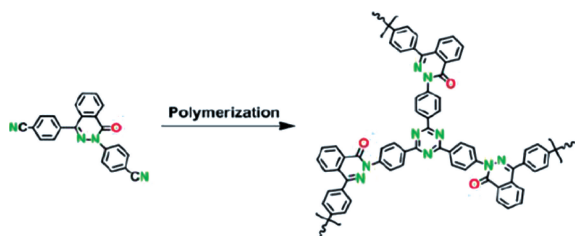


图 2 OPDN 单体结构及其聚合反应过程示意图^[77]

Fig. 2 Schematic diagram of a OPDN monomer structure and its polymerization process^[77]

4.2 高性能高聚物电解质材料

电解质影响超级电容器的工作电压、循环稳定性、离子电导率、使用寿命, 是超级电容器的重要组成部分之一。目前, 超级电容器电解质用高性能高聚物以凝胶电解质为主。GPES 是指由聚合物、电解质盐和低分子溶剂三组分通过一定的方法复合形成的具有合适微结构的聚合物网络, 利用固定在微结构中的液态电解质分子实现离子传导的聚合物电解质。电解质盐的浓度将会影响 GPES 的电导率, 在一定范围内, 增加电解质盐的浓度可以提高体系的电导率, 但是浓度较大时又会有离子对形成, 阻碍聚合物链段的运动, 从而降低体系的电导率。Fenton 等^[78]首次使用 PEO 和碱金属盐制备了聚合物电解质, 其电导率为 $10^{-8} \sim 10^{-7}$ S/cm。为了抑制 PEO-PEG 及其衍生物的结晶相的生成并改善离子电导率, 科研工作者进行了大量的研究工作。Na 等^[79]通过环氧开环聚合反应合成了一种新型聚(乙二醇)-二缩水甘油醚-3,3,5,5-四溴双酚 A (PEG-TBBPA) 聚合物网络, 之后将 PEG-TBBPA 膜溶胀成基于 LiClO₄ 的有机电解质来设计新型阻燃有机凝胶聚合物电解质。基于 GPE 制造的超级电容器有良好的电化学性能, 即在电流密度为 0.5 A/g 时, 其比电容为 166.69 F/g, 当能量密度为 42.19 Wh/kg 时, 功率密度为 203.83 W/kg。这是由于电极/电解质之间的优异相容性可有效改善电化学性能, 同时 PEG-TBBPA 的

微观结构利于聚合物骨架中的离子传输, 增强了 GPE 的离子传导性。

5 结 语

近年来, 聚合物材料向高性能化和功能化方向发展, 出现了许多综合性能优异的新型高性能聚合物材料, 其在新型储能领域的应用将更为广泛。这就要求相关领域的研究者既要注重高分子科学的基础研究, 也要着力于开发新的高性能、高功能化的聚合物材料。按照目前的发展趋势, 高性能聚合物在新型储能领域方面将会有所突破, 可以作为高性能电极材料、固态电解质材料、综合性能优异的隔膜材料等。此外, 其力学性能和热力学性能均有很大的发展空间。随着科学技术的进步, 高性能聚合物有望逐渐成为新型储能领域不可替代的新型材料。

参考文献 References

- [1] WANG Q, ZHAO C, LU Y, *et al.* Small[J], 2017, 13(42): 1701835.
- [2] WANG G, ZHANG L, ZHANG J. Chemical Society Reviews[J], 2012, 41(2): 797-828.
- [3] 郑智慧, 谷峰, 赵晓琳, 等. 化学通报[J], 2018, 81(02): 99-108+181.
ZHENG Z H, GU F, ZHAO X L, *et al.* Chemistry Bulletin[J], 2018, 81(02): 99-108+181.
- [4] SUN M, ZHANG S, JIANG T, *et al.* Electrochemistry Communications[J], 2008, 10(12): 1819-1822.
- [5] WANG J, CHEN J, KONSTANTINOV K, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2006, 51(22): 4634-4638.
- [6] DONG Z, ZHANG J, ZHAO X, *et al.* Rsc Advances[J], 2013, 3(47): 24914-24917.
- [7] WU F, CHEN J, CHEN R, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2011, 115(13): 6057-6063.
- [8] WU F, WU S, CHEN R, *et al.* Electrochemical and Solid State Letters[J], 2010, 13(4): A29-A31.
- [9] DING K, BU Y, LIU Q, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2015, 3(15): 8022-8027.
- [10] DING Z W, ZHAO D L, YAO R R, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2018, 43(22): 10502-10510.
- [11] HU H, CHENG H, LIU Z, *et al.* Nano Letters[J], 2015, 15(8): 5116-5123.
- [12] LI G C, LI G R, YE S H, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2012, 2(10): 1238-1245.
- [13] LI X, RAO M, CHEN D, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2015, 166: 93-99.
- [14] LI X, RAO M, LI W. Journal of Solid State Electrochemistry[J], 2016, 20(1): 153-161.
- [15] LI X, RAO M, LIN H, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J],

- 2015, 3(35): 18098–18104.
- [16] LIU Y, ZHANG J, LIU X, *et al.* Materials Letters[J], 2014, 133: 193–196.
- [17] MA G, WEN Z, JIN J, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2014, 2(27): 10350–10354.
- [18] MOON S, JUNG Y H, KIM D K. Journal of Power Sources[J], 2015, 294: 386–392.
- [19] QIU L, ZHANG S, ZHANG L, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2010, 55(15): 4632–4636.
- [20] QIU Y, LI W, LI G, *et al.* Nano Research[J], 2014, 7(9): 1355–1363.
- [21] SOVIZI M R, FAHIMI Z. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers[J], 2018, 86: 270–280.
- [22] SUN Y, WANG S, CHENG H, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2015, 158: 143–151.
- [23] WANG M, WANG W, WANG A, *et al.* Chemical Communications [J], 2013, 49(87): 10263–10265.
- [24] DING K, BU Y, LIU Q, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2015, 3(15): 8022–8027.
- [25] ZHAO X, AHN H J, KIM K W, *et al.* Journal of Physical Chemistry C [J], 2015, 119(15): 7996–8003.
- [26] ZHAO X, KIM J K, AHN H J, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2013, 109: 145–152.
- [27] ZHOU W, YU Y, CHEN H, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2013, 135(44): 16736–16743.
- [28] ZHU P, ZHU J, YAN C, *et al.* Advanced Materials Interfaces[J], 2018, 5(10): 1701598.
- [29] XIAO Z, LI L, TANG Y, *et al.* Energy Storage Materials[J], 2018, 12: 252–259.
- [30] GHAZI Z A, ZHU L, WANG H, *et al.* Advanced Energy Materials [J], 2016, 6(24): 1601250.
- [31] KUHN P, ANTONIETTI M, THOMAS A. Angewandte Chemie International Edition[J], 2008, 47(18): 3450–3453.
- [32] TALAPANENI S N, HWANG T H, JE S H, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2016, 55(9): 3106–3111.
- [33] CHENG Z, PAN H, ZHONG H, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2018, 28(38): 1707597.
- [34] LIAO H, DING H, LI B, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2014, 2(23): 8854–8858.
- [35] DING K, LIU Q, BU Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2016, 657: 626–630.
- [36] ZHU J, CHEN C, LU Y, *et al.* Carbon[J], 2016, 101: 272–280.
- [37] GOPALAN A I, SANTHOSH P, MANESH K M, *et al.* Journal of Membrane Science[J], 2008, 325(2): 683–690.
- [38] TATSUMA T, TAGUCHI M, IWAKU M, *et al.* Journal of Electroanalytical Chemistry[J], 1999, 472(2): 142–146.
- [39] FREITAG A, STAMM M, IONOV L. Journal of Power Sources[J], 2017, 363: 384–391.
- [40] GOODENOUGH J B, KIM Y. Chemistry of Materials[J], 2010, 22(3): 587–603.
- [41] XU K. Chemical Reviews[J], 2004, 104(10): 4303–4417.
- [42] WANG L, YE Y, CHEN N, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2018, 28(38): 1800919.
- [43] MANTHIRAM A, YU X, WANG S. Nature Reviews Materials[J], 2017, 2(4): 16103.
- [44] LEI D, SHI K, YE H, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2018, 28(38): 1707570.
- [45] LIANG X, WEN Z, LIU Y, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2011, 196(7): 3655–3658.
- [46] SAVOIE B M, WEBB M A, MILLER T F. Journal of Physical Chemistry Letters[J], 2017, 8(3): 641–646.
- [47] WRIGHT P V. Electrochimica Acta[J], 1998, 43(10/11): 1137–1143.
- [48] ZHU J, ZHU P, YAN C, *et al.* Progress in Polymer Science[J], 2019, 90: 118–163.
- [49] MARCEAU H, KIM C S, PAOLELLA A, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2016, 319: 247–254.
- [50] MA Q, QI X, TONG B, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2016, 8(43): 29705–29712.
- [51] CROCE F, APPETECCHI G B, PERSI L, *et al.* Nature[J], 1998, 394(6692): 456–458.
- [52] SHIN J H, KIM K W, AHN H J, *et al.* Materials Science and Engineering: B[J], 2002, 95(2): 148–156.
- [53] LIN D, LIU W, LIU Y, *et al.* Nano Letters[J], 2016, 16(1): 459–465.
- [54] LI C, ZHANG H, OTAEGUI L, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2016, 326: 1–5.
- [55] FU K, GONG Y, HITZ G T, *et al.* Energy & Environmental Science [J], 2017, 10(7): 1568–1575.
- [56] KOBAYASHI T, IMADE Y, SHISHIHARA D, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2008, 182(2): 621–625.
- [57] YAMADA T, ITO S, OMODA R, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2015, 162(4): A646–A651.
- [58] JIN J, WEN Z, LIANG X, *et al.* Solid State Ionics[J], 2012, 225: 604–607.
- [59] JEDDI K, SARIKHANI K, QAZVINI N T, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2014, 245: 656–662.
- [60] LIU M, ZHOU D, HE Y B, *et al.* Nano Energy[J], 2016, 22: 278–289.
- [61] QU H, ZHANG J, DU A, *et al.* Advanced Science (Weinh) [J], 2018, 5(3): 1700503.
- [62] XU F, XIA J, SHI W. Electrochemistry Communications[J], 2015, 60: 117–120.
- [63] XU F, WANG H, LIN J, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2016, 4(29): 11491–11497.
- [64] ZHOU M, LI W, GU T, *et al.* Chemical Communications[J], 2015, 51(76): 14354–14356.
- [65] SHEN Y F, YUAN D D, AI X P, *et al.* Electrochemistry Communica-

- tions[J], 2014, 49: 5–8.
- [66] CHEN X, LIU L, YAN Z, *et al.* RSC Advances[J], 2016, 6(3): 2345–2351.
- [67] KIM J K, KIM Y, PARK S, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2016, 9(4): 1264–1269.
- [68] SHAO W, HU F, SONG C, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2019, 7(11): 6363–6373.
- [69] PATEL M, CHANDRAPPA K G, BHATTACHARYYA A J. Solid State Ionics[J], 2010, 181(17/18): 844–848.
- [70] KIRAN KUMAR K, RAVI M, PAVANI Y, *et al.* Physica B: Condensed Matter[J], 2011, 406(9): 1706–1712.
- [71] KUMAR P R, JUNG Y H, AHAD S A, *et al.* RSC Advances[J], 2017, 7(35): 21820–21826.
- [72] FAN Q, ZHANG W, DUAN J, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2015, 174: 970–977.
- [73] TABAR F A, SHARIF F, MAZINANI S. Polymer[J], 2018, 154: 80–89.
- [74] XIE Y, ZHOU Y. Electrochimica Acta[J], 2018, 290: 419–428.
- [75] KAZAZI M. Solid State Ionics[J], 2019, 336: 80–86.
- [76] HU F, WANG J, HU S, *et al.* Nanoscale[J], 2016, 8: 16323–16331.
- [77] HU F, WANG J, HU S, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2017, 9, 31940–31949.
- [78] FENTON D E, PARKER J M, WRIGHT P V. Polymer[J], 1973, 14: 589–591.
- [79] NA R, LU N, ZHANG S, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2018, 290: 262–272.

(编辑 费蒙飞 张雨明)