

特约专栏

马来酸酐及其衍生物用作锂电池关键材料的研究进展与展望

张建军¹, 张 敏^{1,2}, 唐 犇¹, 杨金凤¹, 董甜甜¹, 于 喆¹, 崔光磊¹

(1. 青岛储能产业技术研究院 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 山东 青岛 266101)

(2. 青岛大学材料科学与工程学院, 山东 青岛 266071)

摘 要: 开发高性能锂离子电池需要对组成电池的每个部件(包括粘结剂、电解液添加剂、电解质以及有机电极材料)进行最优组合, 进而达到最佳性能。马来酸酐及其衍生物具有无毒环保、成本低、化学性质优异、与电极保持良好的界面相容性、也可以与锂离子相互作用等诸多优点使得它应用广泛, 赋予锂电池优异的电池性能, 可以用作锂电池的粘结剂、电解液添加剂、聚合物电解质以及有机电极材料, 是一种非常有潜力的高性能锂电池关键材料。基于“一种材料、多种用途”的理念, 重点论述了马来酸酐及其衍生物用作锂电池粘结剂、电解液添加剂、聚合物电解质和有机电极等方面的研究进展, 还对马来酸酐及其衍生物在二次电池中的应用前景进行了展望。

关键词: 马来酸酐及其衍生物; 粘合剂; 添加剂; 聚合物电解质; 电极材料

中图分类号: TM912 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2018)11-0896-09

Research Progress and Perspectives of Maleic Anhydride and Its Derivatives in Critical Materials for Lithium Batteries

ZHANG Jianjun¹, ZHANG Min^{1,2}, TANG Ben¹, YANG Jinfeng¹,
DONG Tiantian¹, YU Zhe¹, CUI Guanglei¹

(1. Qingdao Industrial Energy Storage Research Institute, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China)

(2. School of Material Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: It's important to develop high-performance lithium ion batteries by the way of optimization of each component (such as binders, electrolyte additives, polymer electrolytes and organic electrodes) of the battery. Maleic anhydride and its derivatives are one kind of promising materials for high-performance lithium ion batteries due to rich chemistry, low cost, friendliness, good interfacial compatibility with electrodes and favorable interaction with lithium ions. Owing to the superior performance of maleic anhydride and its derivatives, they can be applied to electrodes, binders, electrolyte additives and polymer electrolytes of lithium ion batteries. In this context, we reviewed the main progress of maleic anhydride and its derivatives on critical materials of lithium batteries. At the end of the review, we also discuss the perspectives of maleic anhydride and its derivatives for high-performance lithium ion batteries.

Key words: maleic anhydride and its derivatives; electrode binders; electrolyte additives; polymer electrolytes; organic electrodes

1 前 言

社会文明的不断发展进步给人们带来便捷和舒适的同时, 也提升了人们对能源需求的渴望, 人们的衣食住行也愈来愈离不开能源的支撑。传统化石燃料的逐渐枯竭及其对大气环境带来的污染也让我们逐渐意识到开发和利用新能源的重要性。在诸多新能源体系中, 集能量密度高、循环寿命长、无记忆效应、无污染等诸多优点于

收稿日期: 2018-09-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(51625204, 51703236); 国家重点研发计划项目(2018YFB0104300)

第一作者: 张建军, 男, 1984 年生, 助理研究员

张 敏, 女, 1993 年生, 硕士研究生

通讯作者: 崔光磊, 男, 1973 年生, 研究员, Email:

cuiql@qibebt.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.11.07

一身的锂离子电池受到了广泛关注, 并且已应用于国民经济的多个领域, 如智能电网、电动汽车、便携式智能电子设备、军事、航空航天和深海勘探等。纵观全球, 电动汽车的销量已经大幅度增长, 即将成为市场的主流汽车产品, 而为其提供能源的主要部件就是动力锂离子电池。因此, 研究和开发低成本、高性能、高安全性的锂电池具有十分重要的现实意义。高性能锂离子电池的开发则依赖于对电池的各个组成部分(粘结剂、添加剂、电解液和电极材料等)进行不断地优化, 从而使性能达到最优。

粘结剂是制备锂离子电池电极材料必不可少的材料之一, 虽然其用量很少, 但会直接影响锂离子电池的电化学性能和安全性能。其主要作用是将电极活性物质和导电剂牢牢地粘覆到集流体上, 使电极材料与集流体之间保持良好接触, 形成导电网络, 同时使电极材料和电解液之间, 形成良好的导电网络; 另外它还能稳定活性物质的内部结构, 使其保持一定孔隙的同时具有整体的连接性, 缓解其在反复充放电过程中带来的体积收缩与膨胀。长期以来, 聚偏氟乙烯(PVDF)是电池规模化生产中使用最多的正极粘结剂。对于负极粘结剂, 最常用的是非氟化粘合剂, 如苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素钠(CMC)、聚丙烯腈的多元共聚物(LA133和LA132)和聚丙烯酸等。由于碳酸酯溶剂可以进入非晶相使聚合物粘结剂在电解液发生膨胀, 使得锂离子可以穿过粘结剂, 从而获得较好的倍率性能和循环寿命^[1]。然而, PVDF对电解液的吸收率低, 而用于电池负极的SBR粘合剂不能预先生成固体电解质界面(SEI), 这些不利因素均会导致锂电池的容量衰减和库仑效率降低。

添加剂是锂离子电池电解液的重要组成部分, 具有用量少(一般不超过电解液用量的5%)、见效快的特点。添加剂的种类颇多, 功效也各不相同, 大致可分为阻燃添加剂^[2, 3]、防过充添加剂^[4, 5]以及成膜添加剂^[6, 7]。所谓的成膜添加剂, 就是添加剂可以优先在正负极界面发生氧化还原反应, 同时伴随着一些无机或有机锂盐的生成, 覆盖在电极表面形成一层钝化层, 进而可以有效阻止电极与电解液的直接接触, 从而抑制电解液的进一步氧化还原分解, 提高电池的循环寿命。常用的成膜添加剂有碳酸亚乙烯酯(VC)、亚硫酸乙烯酯(ES)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)等。

聚合物电解质是Fenton等^[8]在20世纪70年代首次报道的一类可以提高锂离子电池能量密度和安全性的材料。它不仅可以有效传输锂离子, 还可以防止由于电池正负极材料直接接触而引发的电池短路等现象。与传统液态锂离子电池相比, 采用聚合物电解质组装的锂离子电池虽然离子电导率偏低, 但是具有诸多优点, 如不存

在电解液泄漏的危险、安全性高、能量密度高、成型容易, 对轻薄或柔性锂离子电池的规模化生产提供了无限可能, 其发展前景一片光明。目前研究较多的聚合物电解质体系有聚偏氟乙烯(PVDF)、聚环氧乙烷(PEO)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等。由于上述聚合物基体材料结晶度高、锂离子迁移较慢, 导致聚合物电解质离子电导率低、界面阻抗偏大。因此, 可以通过共聚或接枝等方法对其进行改性, 从而提高电池性能。

马来酸酐(MA), 又名顺丁烯二酸酐, 是一种在常温下带酸味的白色固体, 通式为 $C_2H_2(CO)_2O$ 。由于其价格便宜、化学性质优异且能够实现大规模工业生产, 故被广泛用于制备聚合物树脂、人造甜味剂和水处理洗涤剂、共聚物等。此外, MA还是一种无毒的环境友好型材料, 遇水会迅速分解生成马来酸, 在环境中生物自然降解。作为一种独特的共聚单体, 其发生共聚反应的可能性要比发生均聚反应的大, 且它本身存在的五元环结构不但可以提供刚性基团, 还可以赋予共聚物优异的热力学稳定性^[9]。此外, MA作为电解液添加剂还有助于形成稳定而坚固的固态界面膜, 从而有效改善电池的循环稳定性^[10, 11]。因此, 马来酸酐及其衍生物是一种很有潜力的锂电池材料。含有马来酸酐结构的其他化合物可以用作锂电池的粘结剂、添加剂、聚合物电解质以及有机电极材料等, 且表现出优异的性能。迄今为止, 还没有关于马来酸酐及其衍生物用于锂电池关键材料的相关综述文章报道。下面将从粘结剂、添加剂、聚合物电解质以及有机电极材料4方面对马来酸酐及其衍生物在锂电池中的应用进行论述, 并对其作为锂电池关键材料的应用前景和所面临的挑战进行了展望。

2 粘结剂

马来酸酐及其衍生物是一种无毒、水溶性的物质, 具有易成膜、生物相容性和粘合性优良的特点, 在现代工业中有着广泛的用途。相比于常用的粘结剂, 含有马来酸酐结构的粘结剂, 电化学性质稳定、能够提高其对电解液的吸收率、有效减小集流体与电极材料之间的阻抗, 从而提高电池的循环稳定性。

现有锂离子电池用的粘结剂主要分为水系粘结剂和油系粘结剂两种。聚偏氟乙烯(PVDF), 由于其制备简单、粘结强度高、电化学性能稳定, 已经作为常用的油系粘结剂广泛用于商业锂离子电池正极材料中^[12]。但是当其搭配正极钴酸锂($LiCoO_2$)时, 由于其吸收电解液的能力差、离子电导率低, 会导致严重的电池容量衰减和循环寿命缩短。鉴于PVDF存在上述局限性, Fu等^[13]通过接枝的方法对PVDF进行修饰, 在不影响其粘结强度

的情况下提高其对电解液的吸收率(表 1),从而提高锂离子电池的循环稳定性。他们将马来酸酐引入到 PVDF 的结构中,制备得到马来酸酐接枝聚偏氟乙烯(MA-g-PVDF),并将其作为正极 LiCoO_2 的粘结剂。与采用 PVDF 做粘结剂的电池相比,采用该粘结剂组装的 LiCoO_2 /石墨电池的循环性能得到了明显的提高:0.5 C 下循环 300 圈容量保持率从 84.5% 提高到 90.2%。原因在于 MA-g-PVDF 结晶度低,可以提高 PVDF 对电解液的吸收率,从而提高离子电导率,提高电池的充放电倍率性能和循环寿命。

表 1 不同粘结剂制备的钴酸锂极片对电解液的吸收率和对集流体的粘结强度

Table 1 The comparison of electrolyte uptake of LiCoO_2 films and adhesion to current collector

LiCoO_2 cathode	Max electrolyte uptake/%	Adhesion to current collector/N
PVDF	25.3	1.170
MA-g-PVDF	43.5	1.168

石墨由于具有价格便宜、比表面积高、电压平台低等特点,已经成为商业锂离子电池中最常用的负极材料^[14]。但是当使用常规粘结剂时,在高温条件下,部分有机电解液,如碳酸丙烯酯,对石墨负极是不稳定的。在电池的首圈充放电过程中,有机电解液会发生还原分解,在石墨负极表面产生一层钝化膜(SEI)。由于该层钝化膜电阻率高且不稳定,导致电池的阻抗增大、循环稳定性和库伦效率差。Ku 等^[15]报道了一种含锂的负极聚合物粘结剂(异丁烯和马来酸酐的 Li-共聚物, Li-PIMA),这种聚合物由于具有($-\text{COOLi}$)这种官能团,在充电过程中,它如一层人造的 SEI 膜覆盖在石墨负极表面,可以抑制有机电解液的分解,形成稳定的、离子电导率高的钝化膜,从而使该粘结剂组装的电池首圈库伦效率达

到 84.2%,循环 100 圈后,电池容量保持率为 99%。

3 添加剂

3.1 马来酸酐添加剂

马来酸酐作为电解液添加剂,在充电过程中,可以在电极表面优先发生氧化或还原分解,形成良好的钝化膜,从而阻止电解液与正、负极界面的直接接触,抑制电解液的分解,提高锂离子电池的循环稳定性。

γ -丁内酯是一种有着相对高的介电常数、中等粘度以及能快速溶解锂盐的溶剂,这些优势使其在锂电池领域成为最有吸引力的电解液溶剂^[16-18]。但是当以 γ -丁内酯为溶剂的电解液应用于以石墨为负极的电池中时,由于该电解液在石墨负极上发生不可逆的还原反应,使其生成的 SEI 膜质量差,导致电池循环稳定性差。Ufheil 等^[10]在电解液中加入成膜添加剂(马来酸酐),在首圈充电过程中,马来酸酐优先在负极发生还原反应,形成的 SEI 膜可以有效阻止 γ -丁内酯的还原分解,从而提高了锂离子电池的循环稳定性。

现如今,随着移动电子设备、电动汽车的广泛应用,对高能量密度锂离子电池的需求也越来越迫切。由于石墨的理论比容量为 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,显然已经满足不了高能量密度的要求。相对而言,硅的理论比容量约为 $4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,充放电电位为 0.2~0.3 V(相对于 Li/Li^+),已然成为最有潜力的负极材料之一。然而,较差的循环稳定性极大阻碍了硅负极在锂离子电池中的广泛推广与应用。Nakano 等^[19]将马来酸酐作为 $\text{LiPF}_6/\text{EC-DEC}$ 电解液的添加剂来提高硅负极的电化学性能。如图 1a 所示,这种采用马来酸酐做添加剂的 Li/Si 电池循环 100 圈后,容量保持率大约为 89%。从 SEM 照片(图 1b~1e)中可以看出马来酸酐的引入可以在硅负极表面形成一层有效的 SEI 膜,从而提高硅负极的循环稳定性。

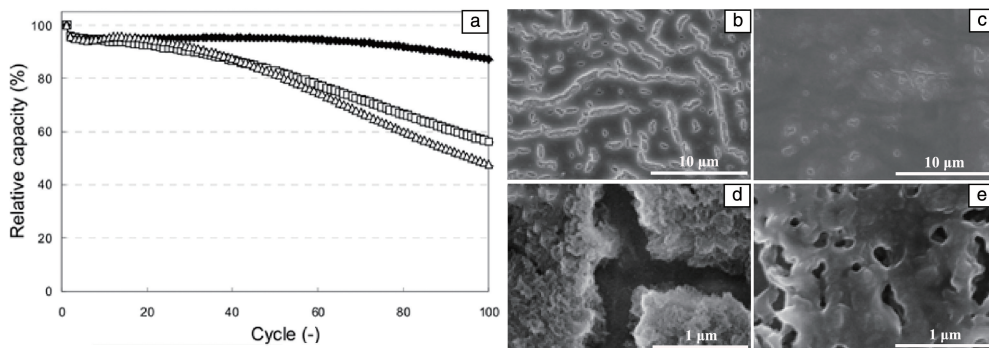


图 1 采用不同电解液组装的 Li/Si 电池的长循环曲线(◆: 马来酸酐做添加剂; △: 没有添加剂)(a); 没有添加剂(b, d)和马来酸酐做添加剂(c, e)循环 100 圈后硅负极的 SEM 照片^[19]

Fig. 1 Cycle performance of the Li/Si cell with $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC-DEC}$ electrolyte containing additive (◆: maleic anhydride, △: without additive) (a); Typical SEM images of Si anode without additive (b, d) and with maleic anhydride (c, e) after 100 cycles^[19]

3.2 丁二酸酐添加剂

丁二酸酐, 其结构式与马来酸酐相似, 也可以作为电解液的添加剂。由于其为酸性物质, 可以与呈碱性的正极材料发生中和反应, 从而抑制金属氧化物的碱性对碳酸酯的分解。另外, 在电池充电过程中, 丁二酸酐作为添加剂可以优先在正极或负极进行氧化或还原分解, 进而在正负极表面形成一层良好的界面层 (CEI 或 SEI), 从而抑制电解液对正负极的腐蚀以及过渡金属离子的溶出, 对正极或负极都起着良好的保护作用, 进而提升锂离子电池的循环寿命和库伦效率。

Ryou 等^[20]将 2-(三苯基亚膦基)丁二酸酐作为电解液的添加剂应用于锰酸锂 (LiMn_2O_4)/石墨全电池, 可以明显提高锂离子全电池在高温 (55 °C) 下的容量保持能

力; Han 等^[21]研究了丁二酸酐做添加剂对钴酸锂/锂金属电池长循环性能的影响。结果表明, 当丁二酸酐的含量为 10% 时, 电池循环 80 圈后, 容量保持率为 100%。这是因为丁二酸酐优先于电解液在锂金属负极上发生分解, 形成一层主要由羧酸锂组成的 SEI 膜, 从而抑制电解液的分解及锂枝晶的生长 (图 2), 提高电池的容量保持率。随后, 罗瑞^[22]将丁二酸酐用于 5 V 的镍锰酸锂/锂金属电池中, 由于丁二酸酐在正极优先氧化, 参与正极 CEI 成膜, 覆盖在正极材料表面, 从而阻止了正极材料和电解液的接触, 进而有效抑制正极材料镍 (Ni) 的溶出, 提高了电池的循环寿命。通过对电池进行循环测试, 确定丁二酸酐的最佳添加量为 3%, 电池在 5 C 的倍率下循环 200 圈, 容量保持率达到 88.6%。

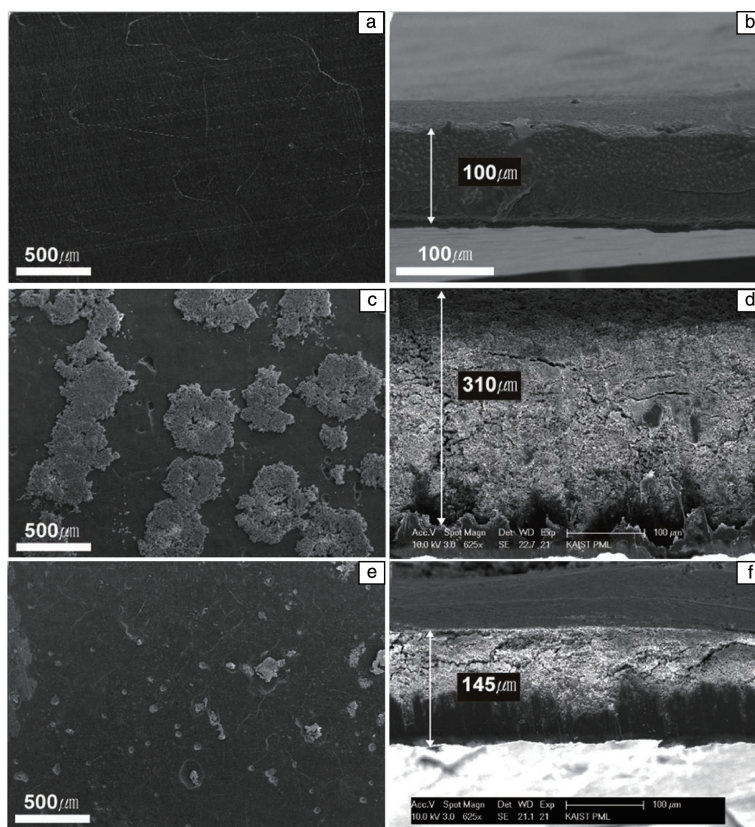


图 2 纯锂负极 SEM 照片 (a, d), 没有添加剂 (b, e) 和质量分数为 10% 丁二酸酐做添加剂 (c, f) 的电极循环 40 圈后的 SEM 照片^[21]

Fig. 2 SEM images of bare Li electrode (a, d), SEM images of electrode without additive (b, e) and with 10wt% succinic anhydride (c, f) after 40 cycles^[21]

4 聚合物电解质

4.1 聚甲基丙烯酸甲酯-马来酸酐聚合物电解质

聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的结构单元中含有羰基侧基, 可以与碳酸酯类电解液中的氧相互作用, 从而能够吸收大量的电解液, 因此, 常作为聚合物电解质的基

体材料。以 PMMA 为基体的聚合物电解质对锂金属电极有着较好的界面相容性, 使其负极界面的阻抗较低、表现出较好的电化学性能^[23]。但是, PMMA 基聚合物电解质的结构稳定性差、机械强度低、与正负极接触不完全, 这严重影响了其进一步的应用^[24]。因此, 研究者们采用了许多有效的方法来解决这些缺点。

其中,提高 PMMA 基的聚合物电解质机械强度的方法是引入具有刚性基团的共聚物单元,如具有五元环结构的马来酸酐。马来酸酐不但可以提供刚性基团,还可以赋予共聚物优异的热稳定性。Huang 等^[25]通过将甲基丙烯酸甲酯(MMA)与马来酸酐(MA)共聚得到了无规共聚物 P(MMA-MA),此无规共聚物具有高的热分解温度,有利于提高聚合物电解质的热稳定性。但是该体系玻璃化转变温度升高,阻碍了聚合物链段的运动,使锂离子迁移速率减慢,导致离子电导率低。

Wang 等^[26]在分子设计原理的基础上,将 P(MMA-MA)作为聚合物电解质的基体,通过与聚(乙二醇)单甲醚(PEGME)反应合成了具有刚性骨架和柔软侧链的梳状共聚物。刚性主链结构可赋予聚合物电解质优异的热稳定性和力学性能。PEGME 的侧链环氧乙烷(EO)可以提高基体的柔韧性,加快聚合物链段运动,降低聚合物基体中的离子迁移的阻力,提高聚合物电解质体系中的离子迁移率。随着共聚物链长度的增加,聚合物电解质的离子电导率得到大幅提升。60 ℃时,聚合物电解质的离子电导率可以达到 $1.22 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

但是对于这类聚甲基丙烯酸酯-类马来酸酐聚合物电解质,研究者只是对其离子电导率、热稳定性及机械强度进行了相应的实验表征,并未将其用于锂电池进行电池性能测试及安全性能表征。

4.2 聚偏氟乙烯-马来酸酐聚合物电解质

PVDF 是一种半结晶聚合物,具有优异的热稳定性和电化学稳定性,对电解液具有良好的亲和性^[27]。因此,已广泛用作锂离子电池中的正极粘结剂和聚合物电解质基体材料。然而 PVDF 易结晶,这严重阻碍了锂离子在其中的迁移,并降低了离子电导率^[28],这极大限制了 PVDF 聚合物电解质在锂离子电池中的应用^[29]。为解决上述问题,研究学者进行了一系列尝试,其中最有效的方法是引入其他高分子对 PVDF 进行共混改性。

Peng 等^[30]选取了热塑性聚氨酯(TPU)、PVDF 和马来酸酐接枝聚偏氟乙烯(PVDF-g-MA)3 种聚合物为原料,通过静电纺丝的方法制备出优异的电纺膜 PVDF/TPU/PVDF-g-MA,然后在电解液中浸润得到了凝胶聚合物电解质。如图 3a 所示,这种电纺膜具有高的拉伸强度(10.3 MPa)和断裂伸长率(96.5%)。以该电纺膜制得的凝胶聚合物电解质在室温下离子电导率可达 $4.7 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,电化学窗口高达 5 V(图 3b)。从图 3c 可以看出,以其组装的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 电池在以 0.1 C 的倍率下运行,首圈放电比容量可达 $166.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;循环 50 圈后,放电比容量为 $144.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

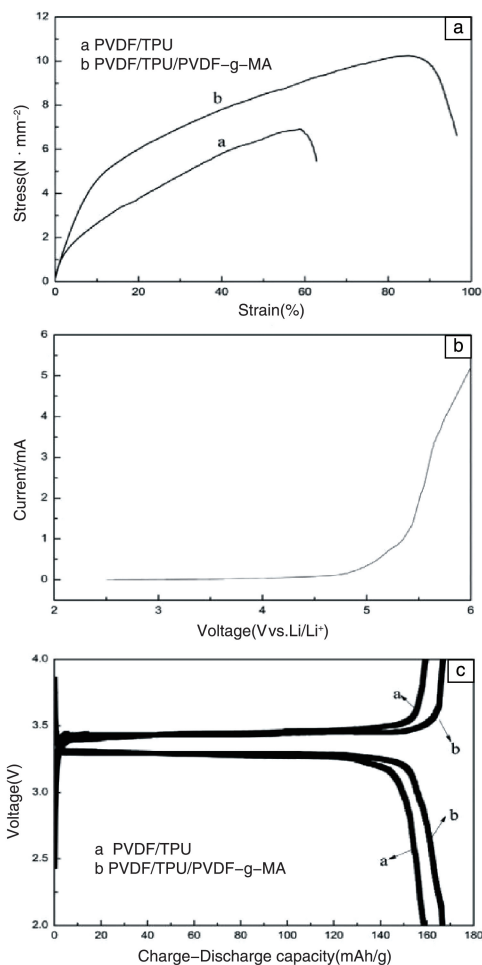


图 3 不同电纺膜的应力-应变曲线(a), PVDF/TPU/PVDF-g-MA 凝胶聚合物电解质的线性循环伏安曲线(b),不同凝胶聚合物电解质组装的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 电池的首圈充放电曲线对比(c)^[30]

Fig. 3 Stress-strain curves of different electrospun membranes (a), linear sweep voltammetry of PVDF/TPU/PVDF-g-MA based gel polymer electrolytes (b), first charge-discharge curves of $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ cells based on different electrospun membranes (c)^[30]

Liao 等^[31]在聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)[P(VDF-HFP)]中引入 PVDF-g-MA 制备了以聚丙烯(PP)为支撑体的凝胶聚合物电解质,并加入质量分数为 10% 纳米三氧化二氯来提高凝胶聚合物电解质的离子电导率。当 PVDF-g-MA 与 P(VDF-HFP)的质量比为 1:6 时,凝胶聚合物电解质的性能显著提高。该凝胶聚合物电解质具有高的离子电导率($3.84 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)和机械强度(6.98 N)以及优异的热稳定性。以此聚合物电解质组装的 $\text{LiCoO}_2/\text{石墨}$ 电池表现出良好的倍率性能和循环稳定性(循环 100 圈后,其容量保持率为 97.2%)。随后,他们又采用聚乙烯为支撑材料,在 P(VDF-HFP)中引入另一种聚合物聚乙氧基甲醚-马来酸酐(P(MVE-MA)),采用静电纺丝技术制备了一种新的凝胶聚合物电解质^[32],并

应用于高电压镍锰酸锂 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) 锂离子电池中。结果表明, P(MVE-MA) 的引入, 增强了聚合物电解质膜的浸润性, 提高了其吸收电解液的能力, 加快了锂离子嵌入/脱出过程。更为重要的是 P(MVE-MA) 的分解电压要高于 P(VDF-HFP), 使得混合得到的凝胶聚合物电解质的电化学稳定性有所提高。当聚合物 P(MVE-MA) 与 P(VDF-HFP) 的质量比为 3:1 时, 得到的凝胶聚合物电解质与正负电极保持着良好的界面相容性和较低的极化电阻, 从而使循环稳定性和倍率性能得到大幅提升。

4.3 其他类马来酸酐基聚合物电解质

最近, 中国科学院青岛生物能源与过程研究所的崔光磊团队^[11]基于前期提出的“刚柔并济”的聚合物电解质设计理念, 开发出以超强细菌纤维素做刚性支撑材料、P(MVE-MA) 为柔性离子传输通道的多功能聚合物电解质(图 4a)。如图 4b 和 4c 所示, 该聚合物电解质的电化学窗口宽 ($>5.2\text{ V}$), 室温离子电导率高 ($2.83 \times 10^{-3}\text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。以该聚合物电解质组装的 4.45 V 的 Li-CoO₂/Li 金属电池即使在 60 °C 的高温下也具有优异的循环寿命(700 次循环后容量保持率为 85%)和倍率性能(图 5a 和 5b)。该电池还显示出优异的安全性和柔性, 即使将电池进行弯曲, 也可以点亮 LED 灯(图 5c)。这些非凡的功能为高压锂金属电池用高性能聚合物电解质的研究与制造开辟了新的途径。

如图 6a 所示, Li 等^[33]将聚乙烯基-马来酸酐(PEMA)

接枝到 4-氨基苯磺酰(三氟甲基磺酰)亚胺钾(KATFSI)上, 然后通过锂离子交换制备了单离子导电的聚合物电解质(PEMA-g-LiATFSI)。由此组装的 Li/Li 的电池能够承受 $50\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度(图 6b)。当电流密度为 $10\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 锂的溶出/沉积曲线非常稳定(图 6c)。即便当循环测试超过 1600 h 后, 锂片仍然保持金属光泽, 这表明该膜能有效抑制锂枝晶的形成。从图 6d 中可以看出, 其组装的锂/硫电池在 1 C 的倍率下循环 1000 次, 容量维持在 $780.8\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 几乎没有衰减。这充分说明这种单离子导电聚合物电解质可以有效地提高锂金属二次电池的安全性和循环稳定性。

5 马来酸有机电极材料

有机化合物由于具有环保、低成本、结构多样、可再生等特点, 已经成为高能量密度和功率密度电极材料的有利候补, 为大型锂离子电池的开发和应用提供了可能^[34-36]。然而, 目前大多数的研究只局限于有机大分子或修饰的有机小分子, 这些有机物制备的电极材料不仅容量低、库伦效率差, 而且其循环寿命也短^[37-39]。Zheng 等^[40]以未经修饰的小分子有机化合物马来酸为活性物质, 乙炔黑为导电剂, PVDF 为粘结剂制备了一种新型的有机负极(图 7)。其小体积效应以及独特的锂离子储存机制使该有机负极材料具备超高的可逆容量和优异的电化学性能。如图 7c 所示, 以该有机负极组装的电池在

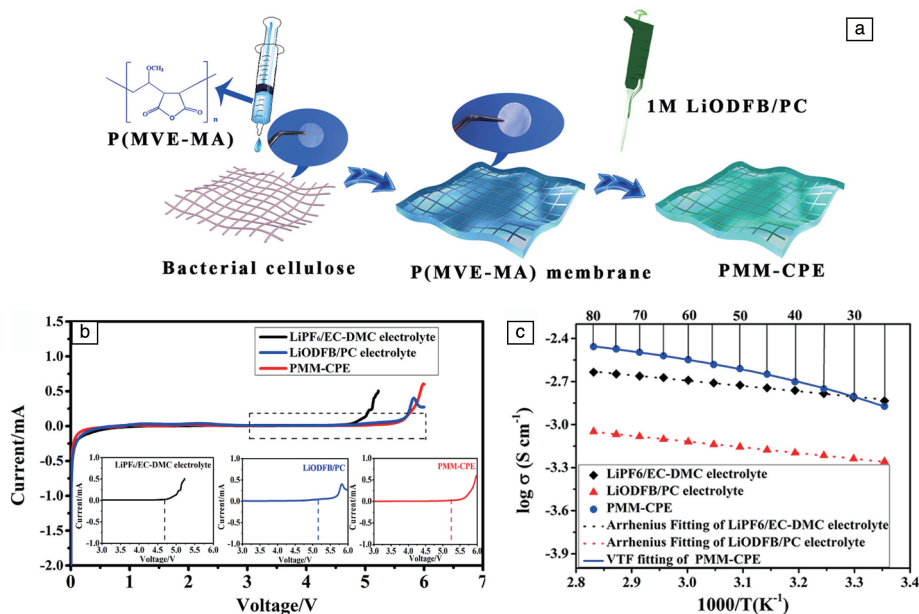


图 4 聚乙烯基甲醚-马来酸酐聚合物电解质(PMM-CPE)的制备过程(a); LiPF₆/EC-DMC 电解液、LiODFB/PC 电解液和聚乙烯基甲醚-马来酸酐聚合物电解质的线性伏安曲线(b)和变温离子电导率(c)^[11]

Fig. 4 Schematic representation of the PMM-CPE fabrication process (a); Linear sweep voltammetry comparison (b) and temperature dependence of ionic conductivity (c) of the LiPF₆/EC-DMC electrolyte, LiODFB/PC electrolyte and PMM-CPE^[11]

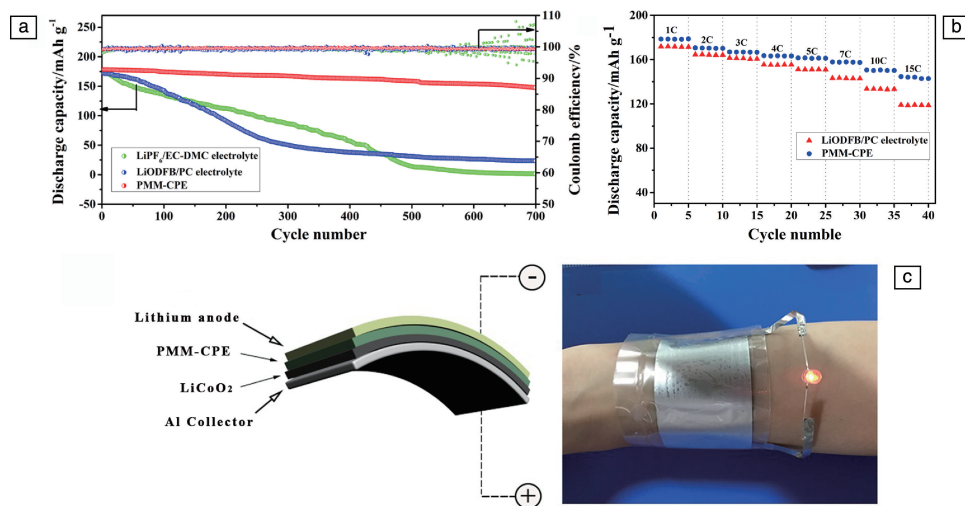


图 5 采用 LiODFB/PC 电解液和聚乙烯基甲醚-马来酸酐聚合物电解质组装的 4.45 V LiCoO_2/Li 电池在高温 60 $^{\circ}\text{C}$ 下的循环寿命 (1 C) (a) 和倍率性能 (b), 柔性 LiCoO_2/Li 金属电池的示意图及其在弯曲状态下点亮 LED 的照片 (c) ^[11]

Fig. 5 Cycle performance (1 C) (a) and rate capability (b) of the 4.45 V-class LiCoO_2/Li cell with the LiODFB/PC electrolyte and PMM-CPE at 60 $^{\circ}\text{C}$, schematic of the flexible LiCoO_2/Li metal cell and digital photograph of an LED lighting-up by the flexible LiCoO_2/Li battery in a bent state (c) ^[11]

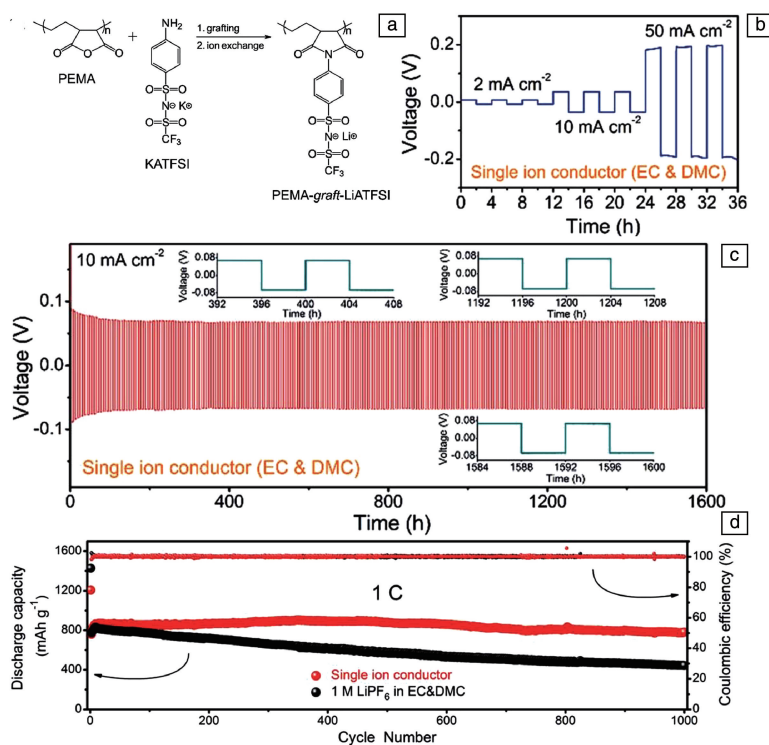


图 6 PEMA-g-LiATFSI 的合成示意图 (a); PEMA-g-LiATFSI 聚合物电解质在不同电流密度下的恒电流极化曲线 (b) 和在 10 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下的恒电流极化曲线 (c); 采用商业 $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ 电解液和 PEMA-g-LiATFSI 聚合物电解质组装的锂硫电池的循环寿命曲线 (1 C) (d) ^[33]

Fig. 6 Synthesis schematic of lithium 4-amino-phenylsulfonyl (trifluoromethyl-sulfonyl) imide (LiATFSI) grafted with poly (ethylene-alt-maleic anhydride) (PEMA) (a); Varied galvanostatic cycling tests with each half cycle of 2 hours for the single ion conductor (b); A long-term galvanostatic cycling test with each half cycle of 4 hours for a gel single ion conductor (c); Cycling performances at 1 C for 1000 cycles of lithium sulfur batteries with the single ion conducting electrolyte membrane and the dual ion commercial electrolyte (1 mol/L LiPF_6 in EC and DMC, ($V_{\text{EC}} : V_{\text{DMC}} = 1 : 1$)) (d) ^[33]

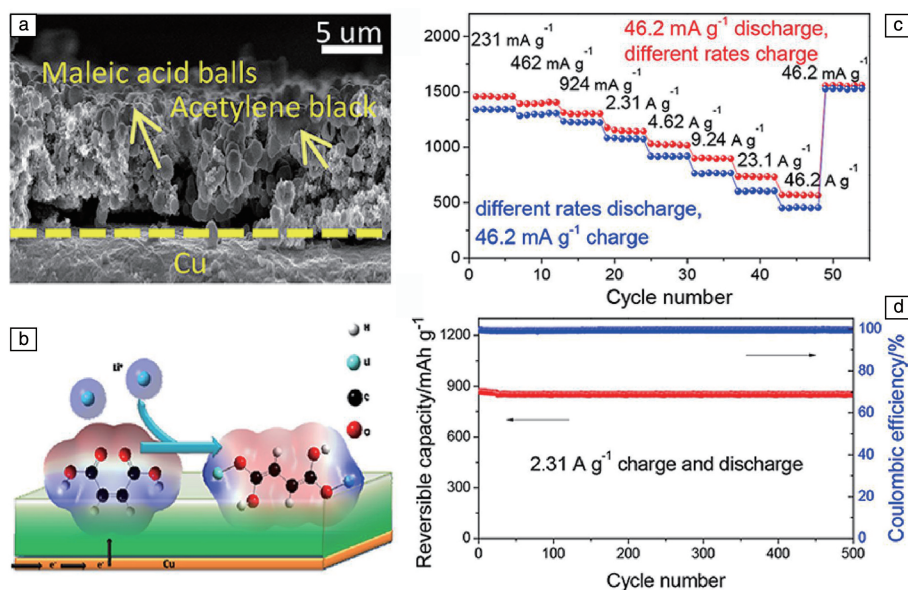


图 7 马来酸有机负极的截面 SEM 照片(a)和储锂机制示意图(b);采用马来酸有机负机组装的电池在不同电流密度下的充放电容量(c)及其在 $2.31 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下的长循环曲线(d)^[40]

Fig. 7 Cross-sectional SEM image (a) and schematic of lithium storage mechanism (b) of the maleic acid anode; Rate capability at room temperature after 20 cycles at $46.2 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (red and blue symbols indicate charge and discharge rate capability, respectively) (c); Cycling and coulombic efficiency at current density of $2.31 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ after rate test (d)^[40]

$46.2 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 可以达到 $1500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的超高容量, 这几乎是许多文献报道的有机材料可逆容量的 5 倍。当电流密度增至 $46.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 该电极比容量仍为 $570.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。该电池具有优异的循环稳定性, 在 $2.31 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 500 圈后, 容量保持率为 98.1% (图 7d)。这种新型的有机负极材料在开发高能量密度、高功率密度、长循环寿命的锂离子电池方面具有非常广阔的应用前景。

6 结 语

高性能锂离子电池的研究依赖于对各组成部件进行最优匹配。马来酸酐及其衍生物不但化学性质优异, 而且可以与电极保持良好的界面兼容性, 这使其成为锂离子电池中最有前景的关键电池材料之一。本文重点综述了马来酸酐及其衍生物用作高性能锂离子电池粘合剂、电解液添加剂、聚合物电解质以及有机电极材料的研究进展:

(1) 就电极粘合剂而言, 马来酸酐的引入可以改变原始聚合物的性质, 提高粘结剂的综合性能。马来酸酐结构基粘结剂能够减小集流体与电极材料之间的阻抗, 提高其对电解液的吸收率, 从而提高电池的循环稳定性及安全性能。

(2) 就电解液添加剂而言, 马来酸酐结构基添加剂可以优先在正负极表面发生氧化还原分解, 从而形成一

层良好的钝化膜, 覆盖在电极表面, 抑制电解液的不分解及锂枝晶的生成, 提高电池循环性能及安全性。未来可以考虑将马来酸酐结构单元引入聚环氧乙烷聚合物链段中, 进而提升聚环氧乙烷全固态聚合物电解质的抗氧化能力; 抑或引入醚类溶剂, 提高电解液的抗氧化能力。

(3) 液体锂离子电池容易发生电解液泄露、起火或爆炸等潜在安全隐患。解决这一问题的有效方法就是采用马来酸酐基聚合物电解质, 通过共聚、接枝等方法引入马来酸酐, 制备高性能聚合物电解质。马来酸酐基的聚合物电解质不但具有高的离子电导率和机械强度, 还具有优异的热稳定性和电化学稳定性。且与正负极界面良好兼容性也降低了电池的界面阻抗, 促进了电池循环性能和倍率性能的提升。同时还可以考虑将马来酸酐基聚合物电解质应用于其他二次电池 (钠电池、锂硫电池等), 提升界面稳定性和长循环性能, 也是一个潜在的应用方向。

(4) 马来酸作为锂离子电池有机负极材料显示出极佳的充放电倍率性能和循环稳定性。笔者认为在接下来的研究中, 可以通过化学反应在马来酸中引入更多的共轭体系, 探究其在有机正极材料中的性能, 也是值得考虑的一个研究方向。迄今为止, 对马来酸酐及其衍生物的研究并不是很多, 其很多性能还尚未开发出来, 这仍需要科研工作者的继续努力。鉴于其诸多的优越性, 其

在锂电池中的发展前景一片光明。相信在不久的将来,这一类化合物将对实现锂电池的商业化做出重大贡献。

参考文献 References

- [1] Amin-Sanayei R, He W S. *Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion* [N]. Amsterdam: Elsevier, 2015: 225–235.
- [2] Belov D G, Shieh D T. *Journal of Power Sources* [J], 2014, 247(2): 865–875.
- [3] Hyung Y E, Vissers D R, Amine K. *Journal of Power Sources* [J], 2003, 119–121(6): 383–387.
- [4] Feng J K, Cao Y L, Ai X P, et al. *Electrochimica Acta* [J], 2008, 53(28): 8265–8268.
- [5] Korepp C, Kern W, Lanzer E A, et al. *Journal of Power Sources* [J], 2007, 174(2): 637–642.
- [6] Nie M, Abraham D P, Chen Y, et al. *The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2013, 117(26): 13403–13412.
- [7] Yan J, Zhang J, Su Y C, et al. *Electrochimica Acta* [J], 2010, 55(5): 1785–1794.
- [8] Fenton D, Parker J, Wright P, et al. *Polymer* [J], 1973, 14(11): 589–589.
- [9] Wang Y, Ma X, Zhang Q, et al. *Journal of Membrane Science* [J], 2010, 349(1–2): 279–286.
- [10] Ufheil J, Baertsch M C, Würsig A, et al. *Electrochimica Acta* [J], 2005, 50(7–8): 1733–1738.
- [11] Dong T T, Zhang J J, Xu G J, et al. *Energy & Environmental Science* [J], 2018, 11(5): 1197–1203.
- [12] Li J T, Wu Z Y, Lu Y Q, et al. *Advanced Energy Materials* [J], 2017, 7(24): 1701185.
- [13] Fu Z, Feng H L, Xiang X D, et al. *Journal of Power Sources* [J], 2014, 261(3): 170–174.
- [14] Momeni M J, Targholi E, Mousavi-Khoshdeld M. *Computational Materials Science* [J], 2016, 124: 166–172.
- [15] Ku J H, Hwang S S, Ham D J, et al. *Journal of Power Sources* [J], 2015, 287: 36–42.
- [16] Takami N, Sekino M, Ohsaki T, et al. *Journal of Power Sources* [J], 2001, 97(3): 677–680.
- [17] Chagnes A, Carré B, Willmann P, et al. *Journal of The Electrochemical Society* [J], 2003, 150(9): A1255–A1261.
- [18] Kim D W, Sun Y K, Cho J H, et al. *Electrochemical and solid-state letters* [J], 1999, 2(6): 256–258.
- [19] Suguro M, Yamashiro M, Nakahara K, et al. *The Electrochemical Society* [J], 2012, 4(10): A170–A174.
- [20] Ryou M H, Lee J N, Dong J L, et al. *Electrochimica Acta* [J], 2013, 102(21): 97–103.
- [21] Han G B, Lee J N, Dong J L, et al. *Electrochimica Acta* [J], 2014, 115(3): 525–530.
- [22] Luo Rui(罗 瑞). *Dissertation for Master* (硕士论文) [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014: 70.
- [23] Agnihotry S A, Nidhi, Pradeep, et al. *Solid State Ionics* [J], 2000, 136(1–2): 573–576.
- [24] Li Zhongyang(李忠阳), Dai Xiaobing(戴晓兵), Fu Renjun(付人俊), et al. *Functional Materials* (功能材料) [J], 2004, 35(21): 2057–2061.
- [25] Huang Y, Ma X Y, Liang G Z, et al. *Clay Minerals* [J], 2008, 43(3): 405–413.
- [26] Wang Y, Ma X, Zhang Q, et al. *Journal of Membrane Science* [J], 2010, 349(1): 279–286.
- [27] Sekhon S S, Singh H P. *Solid State Ionics* [J], 2002, 152(152): 169–174.
- [28] Li X Y, Cao Q, Wang X Y, et al. *Journal of Applied Polymer Science* [J], 2011, 122(4): 2616–2620.
- [29] Chen Y W, Chen H C, Lin F J, et al. *Solid State Ionics* [J], 2002, 150(3): 327–335.
- [30] Peng S, Cao Q, Yang J, et al. *Solid State Ionics* [J], 2015, 282: 49–53.
- [31] Liao Y, Chen T, Luo X, et al. *Journal of Membrane Science* [J], 2016, 507: 126–134.
- [32] Li M, Liao Y, Liu Q, et al. *Solid State Ionics* [J], 2018, 325: 57–66.
- [33] Li Z, Lu W, Zhang N, et al. *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2018, 6(29): 14330–14338.
- [34] Hanyu Y, Sugimoto T, Ganbe Y, et al. *Journal of The Electrochemical Society* [J], 2014, 161(1): A6–A9.
- [35] Liang Y, Zhang P, Chen J. *Chemical Science* [J], 2013, 4(3): 1330–1337.
- [36] Wang C, Xu Y, Fang Y, et al. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2015, 137(8): 3124–3130.
- [37] Nokami T, Matsuo T, Inatomi Y, et al. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2012, 134(48): 19694–19700.
- [38] Häupler B, Hagemann T, Friebe C, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2015, 7(6): 3473–3479.
- [39] Lee J, Kim H, Park M J. *Chemistry of Materials* [J], 2016, 28(7): 2408–2416.
- [40] Wang Y, Deng Y, Qu Q, et al. *ACS Energy Letters* [J], 2017, 2(9): 2140–2148.

(编辑 吴 锐)