

高分子新材料丛书

高分子电池材料

陈振兴 主编



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

高分子新材料丛书

高 分 子 电 池 材 料

陈振兴 主编



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子电池材料/陈振兴主编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 10

(高分子新材料丛书)

ISBN 7-5025-7715-7

I. 高… II. 陈… III. 高分子材料-应用-电池
IV. TM911

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 116619 号

高分子新材料丛书

高分子电池材料

陈振兴 主编

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 李玉峰

责任校对: 于志岩

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 27½ 字数 491 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7715-7

定 价: 59.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

高分子材料是材料领域中的新秀，它的出现带来了材料领域中的重大变革。目前高分子材料在尖端技术、国防建设和国民经济各个领域得到广泛的应用，已成为现代社会生活中衣、食、住、行、用各个方面所不可缺少的材料。高分子材料由于原料来源丰富、制造方便、品种繁多、节省能源和投资、用途广泛，因此在材料领域中的地位日益突出，增长最快。高分子材料不仅成为工农业生产及人们的日常生活中不可缺少的材料，也成为发展高新技术所需要的高性能结构材料、高功能材料以及满足各种特殊用途的专用材料。

新型功能高分子是高分子材料科学中充满活力的新领域，并且已在深度和广度上获得进展。出现了一大批各种各样的新型功能高分子材料。例如有特种高分子材料，高分子微球材料，导电高分子材料，光学性能高分子材料，物质传输、分离功能高分子材料，催化功能高分子材料，生物医用高分子材料和声学磁学形状记忆功能高分子材料等。这些新材料将是高分子材料科学的希望所在。

鉴于新型高分子材料的蓬勃发展趋势及现有图书的出版不足，我社策划并组织编写了《高分子新材料丛书》包括以下 12 种书。

新型有机硅高分子材料

反应性与功能性高分子材料

高分子微球材料

水凝胶高分子材料

高吸水与高吸油性树脂

导电高分子材料

光电高分子材料

高性能聚合物光学材料

高分子膜材料

高分子电池材料

智能高分子材料

超支化聚合物

这套丛书的内容主要是介绍各种新型高分子材料的基本原理、制备方法、性能特点、应用原理与应用技术，并对其发展趋势进行了展望。

化学工业出版社

2005 年 2 月

前言

高分子材料由于具有价格低廉、生产工艺简单、材质轻柔、能通过分子设计调控性能、加工容易,甚至可采用涂布、印刷等方式大批量制备等优点,因而工业上应用极其广泛。

近年来,高分子材料在电池中的应用迅速增加,这主要归因于导电高分子材料的发现。具有共轭 π 键的导电高分子材料由于兼有聚合物的可加工性、柔韧性以及无机半导体特性或金属导电性,因而具有巨大的商业应用价值。例如,利用有机聚合物薄膜的柔软性,可以制成窗帘式太阳能电池,使用时展开,不用时卷起。这是无机太阳能电池材料所无法比拟的。如果能在性能上取得进一步的突破,将其光电转换效率提高到接近商品无机材料太阳能光电池的水平,将有可能在生产实践中得到广泛的应用,其市场前景将十分巨大。

高分子材料在电池中的应用前景是毋庸置疑的,无论是导电高分子材料还是普通绝缘高分子材料均可在电池中发挥重要作用。

(1) 正负极板 主要是利用共轭高分子材料的导电性。例如,以p型高分子半导体为正极,n型高分子半导体为负极,可制得“全塑性”太阳能电池;以聚苯胺等导电高分子材料作为正极材料的锂离子电池已有产品出售;以透明导电高分子薄膜取代太阳能电池传统的ITO等无机导电薄膜。

(2) 光敏染料 大多数有机染料分子都可用作染料敏化太阳能电池的光电功能材料。只要具有较大的共轭体系、有较强的电荷迁移能力、结构为非对称等特点,就可满足光电材料的要求。目前小分子染料研究较成熟,且大多都有商品出售。但小分子染料大多不稳定,在高温下易分解、易挥发,耐溶剂性差,不能满足材料器件化的要求,所以众多研究者把目标逐渐聚焦到高分子染料。

(3) 光电活性层 主要用于聚合物薄膜太阳能电池和染料敏化太阳能电池中,产生载流子并使电子和空穴往相反方向运动。

(4) 固体电解质 固体电解质指聚合物电解质和凝胶电解质。固体电解质可避免液体电解质易挥发而造成电池寿命短等问题。固体电解质

在染料敏化太阳能电池、锂离子电池等电池中都有特别重要的作用。以固体电解质制作的锂离子电池称为聚合物锂离子电池，其中固体电解质的作用可谓“一箭双雕”，不仅起到电解质的作用，而且起到隔膜的作用。

(5) 质子交换膜 燃料电池的质子交换膜属于选择性透过膜，除了质子交换功能外，还是电解质和电催化剂的基底，同时起到隔离燃料和氧化剂的作用。

(6) 其他 主要是利用高分子材料的柔韧性、透明性、可加工性、耐温性和化学稳定性等，作为电池的基板、封装材料等。柔性基板是柔性电池的必要条件之一。

高分子材料在很多电池中都有应用，例如作为电池的隔膜和封装材料，已有很多资料进行了全面系统的介绍。但导电高分子在电池中的应用却鲜有论述，更缺乏系统性的介绍。为此，本书重点介绍导电高分子在电池中的应用，希望为推动导电高分子的研究与开发，特别是导电高分子在电池中的应用尽自己的绵薄之力。本书选择了聚合物薄膜太阳能电池、染料敏化太阳能电池、聚合物锂离子电池和燃料电池作为背景，在介绍电池的结构、性能和特点的基础上，介绍几种典型的高分子材料作为电池的导电电极、光电活性层、固体电解质、光敏染料、质子交换膜和基板的研究与开发现状、作用原理、制备方法、性能特点及发展趋势。

高分子电池材料涉及多个学科，特别是导电高分子电池材料，发展历史短，尚有不少学术观点有待取得共识。作者学识有限，尽管在编著过程中竭尽全力，但不足之处仍在所难免，敬请读者谅解并不吝赐正。

陈振兴

2005年7月于长沙

内 容 提 要

本书以应用于聚合物薄膜太阳能电池、染料敏化太阳能电池、聚合物锂离子电池和燃料电池的高分子材料为实例,全面阐述了高分子材料作为电池的导电电极、光电活性层、固体电解质、光敏染料、质子交换膜和基板的应用现状、作用原理、制备方法、性能特性及发展趋势。并着重介绍了导电高分子材料的制备及在电池中的应用。

本书内容新颖,技术先进,对从事电池及高分子材料研究的技术人员具有较强的参考价值。

目 录

第 1 章 高分子电池材料基础	1
1.1 概述	1
1.2 导电高分子材料及其制备方法	2
1.2.1 导电高分子材料	2
1.2.2 导电高分子材料合成方法	15
1.3 高分子电池材料的发展历史	16
1.4 高分子材料在电池中的应用	18
1.4.1 导电电极	18
1.4.2 固体电解质	19
1.4.3 光敏染料	24
1.4.4 光电活性层	27
1.4.5 质子交换膜	28
1.4.6 隔膜	30
1.4.7 其他应用	31
1.5 高分子电池材料的发展前景	31
参考文献	32
第 2 章 聚合物薄膜太阳能电池	35
2.1 概述	35
2.1.1 太阳能与光电化学	36
2.1.2 半导体光电化学电池的分类	40
2.1.3 硅系与多元化合物薄膜太阳能电池	41
2.1.4 聚合物薄膜太阳能电池	45
2.1.5 染料敏化纳米晶太阳能电池	46
2.1.6 液结光电化学聚合物薄膜太阳能电池	48
2.1.7 太阳能电池的发展趋势	48
2.2 聚合物薄膜太阳能电池	49
2.2.1 聚合物薄膜太阳能电池物理机理	49
2.2.2 聚合物薄膜光电池的性能参数及测定	51
2.2.3 聚合物薄膜太阳能电池结构	55

2.2.4	聚物体相异质结型太阳能电池	60
2.2.5	聚合物薄膜太阳能电池的寿命和稳定性	64
2.2.6	聚合物薄膜太阳能电池发展趋势	65
2.3	聚合物薄膜太阳能电池材料	66
2.3.1	概述	66
2.3.2	聚合物薄膜太阳能电池材料的分类	69
2.3.3	聚合物薄膜太阳能电池薄膜材料的制备方法	71
2.4	聚对苯亚乙烯及其衍生物	74
2.5	C ₆₀ 及其衍生物	77
2.5.1	概况	77
2.5.2	C ₆₀ 的物理化学性质	78
2.5.3	C ₆₀ 的几种重要改性方法	80
2.5.4	重氮烷烃环加成法合成 C ₆₀ 衍生物	85
2.5.5	Bingel-Hirsch 法合成 C ₆₀ 衍生物	93
2.5.6	Prato 法合成 C ₆₀ 衍生物	98
2.5.7	叠氮烷烃法合成 C ₆₀ 衍生物	102
2.6	聚苯胺	107
2.6.1	概述	107
2.6.2	聚苯胺的结构	107
2.6.3	聚苯胺的性能及在电池中的应用	113
2.6.4	聚苯胺的合成与掺杂方法	117
2.6.5	苯胺自催化制备聚苯胺膜	124
2.6.6	可溶性聚苯胺	132
2.6.7	聚苯胺的发展趋势	138
2.7	聚噻吩	138
2.7.1	概述	138
2.7.2	聚噻吩的合成	139
2.7.3	电化学制备聚噻吩薄膜	141
2.7.4	分子束外延生长六噻吩薄膜	144
2.8	聚合物薄膜太阳能电池材料的发展前景	152
	参考文献	154
第3章	染料敏化太阳能电池	159
3.1	概述	159
3.1.1	染料敏化太阳能电池的发展历史	159
3.1.2	染料敏化太阳能电池的结构与组成	161

3.2 染料敏化太阳能电池的工作原理	167
3.2.1 基本原理	167
3.2.2 性能参数	170
3.2.3 载流子的产生和传输	173
3.2.4 纳米晶的半导体特性	179
3.2.5 电池模型与分析	187
3.3 染料	200
3.3.1 概述	200
3.3.2 高分子染料	209
3.3.3 聚酞菁	232
3.4 电解质	242
3.4.1 液体电解质	243
3.4.2 固体电解质	248
3.4.3 空穴传输材料	254
3.4.4 电解质的发展趋势	257
3.5 基板	258
3.5.1 概述	258
3.5.2 聚酰亚胺薄膜	258
3.5.3 聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜	265
参考文献	267
第4章 聚合物锂离子电池	271
4.1 概述	271
4.1.1 电池结构与工作原理	272
4.1.2 电池性能与特点	275
4.1.3 电池材料	276
4.2 聚合物正极材料	282
4.2.1 聚苯胺	282
4.2.2 聚吡咯	285
4.2.3 聚噻吩	288
4.2.4 聚硫化物	290
4.2.5 聚-2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑	291
4.2.6 聚硫化碳类聚合物	292
4.2.7 硫链交联网状聚合物	292
4.3 聚合物电解质	292
4.3.1 概述	292

4.3.2	聚合物电解质发展概况	294
4.3.3	聚合物电解质种类	299
4.3.4	聚合物电解质的导电机理	306
4.3.5	聚合物电解质发展趋势	308
4.4	凝胶电解质	312
4.4.1	凝胶电解质的组成	312
4.4.2	凝胶电解质的性能	315
4.4.3	凝胶电解质的导电机理	316
4.4.4	凝胶电解质种类	318
4.4.5	凝胶电解质的制备方法	330
4.5	聚丙烯酸锂聚合物电解质	332
4.5.1	聚丙烯酸锂的合成路线	332
4.5.2	PAALi-LiX 聚合物电解质的制备	333
4.5.3	聚丙烯酸锂的共聚改性	333
4.5.4	影响聚丙烯酸锂合成反应的因素	334
4.5.5	聚丙烯酸锂的导电性能	337
4.6	聚偏氟乙烯和六氟丙烯共聚物凝胶电解质	338
4.6.1	湿法制备	338
4.6.2	干法制备	345
4.6.3	复合型凝胶电解质	353
4.6.4	多孔凝胶电解质	368
	参考文献	374
第5章	燃料电池	377
5.1	燃料电池概况	377
5.1.1	燃料电池及分类	377
5.1.2	燃料电池发展简史	379
5.1.3	燃料电池单体的组成及原理	380
5.1.4	燃料电池系统	381
5.1.5	各种燃料电池简介	382
5.2	高分子质子交换膜	386
5.2.1	PEMFC 工作原理及 PEM 的可靠性要求	386
5.2.2	全氟离子聚合物离子交换膜特性	388
5.2.3	全氟磺酸膜的结构模型及质子传递	389
5.2.4	质子交换膜的性能表征	391
5.2.5	全氟磺酸质子交换膜	399

5.2.6	新型质子交换膜材料及其改性	401
5.2.7	新型质子交换膜的研究	406
5.2.8	氟碳高聚物离子交换膜的制备	417
5.2.9	全氟磺酸质子交换膜的回收和利用	422
参考文献.....		423

第 1 章

高分子电池材料基础

1.1 概述

能源是人类社会赖以生存的动力。世界上能源种类虽然较多,但约 80% 依赖不可再生的化石能源。我国和世界的能源结构如图 1-1 所示。目前世界上主要化石能源的使用年限为:石油 42 年,天然气 67 年,煤 200 年。全球每年因消耗化石能源需向空气中排放 CO_2 、 SO_x 和 NO_x 达 200 万吨以上,造成全球气候变暖,严重影响人们的身体健康和人类赖以生存的自然环境。

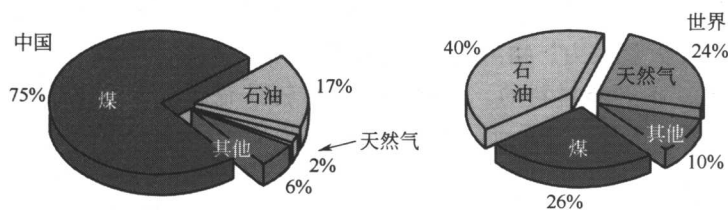


图 1-1 我国和世界的能源结构

随着全球天然矿物能源（如石油、煤和天然气）的不断消耗而日趋枯竭，人民环保意识的不断加强，能源结构面临经济发展和环境保护的双重压力。开发可再生清洁能源可望缓解世界能源和环境的压力，也是 21 世纪人类必须要解决的难题。电子信息技术的飞速发展，也促使电源技术必须进行新的变革，要实现小而轻、长服务时间、长工作寿命、免维护、无毒和无污染等特点的化学电池。

化学电池种类较多，主要包括：太阳能电池（solar

cell)、燃料电池 (fuel cell)、锂离子电池 (lithium-ion cell 或 lithium-ion secondary cell) 和锌/铝空气电池 (zinc/aluminum-air cell) 等。

化学电池是应用最广泛、历史最悠久的电池，它将化学能转化为电能。自 1859 年 Plante 试制成功铅酸电池、1868 年 Leclance 制成锌锰干电池以来，化学电池经历了 100 多年的发展历史，现已形成独立完整的科技与工业体系，全世界已有 1000 多种不同系列和型号规格的电池产品。化学电池已成为人民生活中应用极为广泛的方便能源。

随着科学技术的发展和保护人类生存环境的迫切需要，高比能量、无污染的二次电池在化学电源体系中脱颖而出。其中二次电池的研究热点集中在：储氢材料及金属氢化物电池；离子嵌入材料及液体锂离子电池；聚合物电解质锂蓄电池或锂离子电池。

近年来，可再生能源作为电源受到了极大的重视。可再生能源主要包括风能、水能、地热、潮汐和太阳能等。其中太阳能利用的重要途径之一是太阳能发电。太阳能取之不尽，用之不竭。据计算，40min 照射地球的辐射能量即能满足全球人类一年的能量需求。与石油、煤炭等矿物燃料不同，太阳能不会导致“温室效应”，不会产生噪声，也不会造成环境污染；同水能、风能、地热能相比，太阳能不受地域的限制，利用成本低，具有其他电源无可比拟的优势，是未来最有希望的电源。

今天，人造卫星、宇宙飞船、火车、汽车、潜艇、鱼雷、军用导弹、火箭和飞机等，都与电池技术的发展密切相关。化学电池技术的进步，大大加速了现代移动通讯、家用电器乃至儿童玩具的发展。

世界各国投入了大量人力、物力进行新型化学电池的研究与开发。新型化学电池的研发是离不开新材料的。由于高分子材料具有成本低、质量轻、柔韧性好、加工容易和无污染等优点，越来越受到人们的重视，特别是可利用现有的分子设计理论与方法调控功能，所以成为化学电池领域的重要研究方向。

目前，高分子材料作为导电电极、固体或胶体电解质、电子或空穴传输层、光敏染料、质子交换膜、隔膜、基板和封装材料等，在太阳能电池、锂离子二次电池和燃料电池等化学电池中得到了广泛的研究与应用。本书拟重点介绍导电高分子材料应用于化学电池时的作用机理、性能特点、制备方法以及发展趋势。

1.2 导电高分子材料及其制备方法

1.2.1 导电高分子材料

根据导电能力的差异，物质通常可以分为导体、半导体和绝缘体。传统

的有机高分子不能导电，电导率一般小于 $10^{-15} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，是绝缘体，常用作绝缘材料。导电高分子的发现是对这一传统观念的重大突破。自 1977 年白川英树等发现导电聚乙炔以来，已合成出大量的导电高分子化合物，初步建立了导电高分子的导电理论，并研究了可能的应用领域。

早期的研究主要集中在掺杂后的导电态上。1990 年发明聚合物发光二极管后，本征态共轭高分子的光伏打效应、电致发光特性和激光特性等引起了科技工作者的广泛关注，掀起了新一轮研究高潮。

1.2.1.1 基本概念

导电高分子或导电聚合物 (conducting polymer) 也称为合成金属 (synthetic metal)，可以归入功能高分子 (functional polymer) 的范畴。导电高分子与导电塑料是两个不同的概念。导电塑料是由金属粉末或碳粉末与高分子材料共混而成的复合材料。而导电高分子是指具有共轭 π 键的高分子化合物经过化学与电化学“掺杂”形成的掺杂态高分子；若未经掺杂，则称为本征态导电高分子。目前研究最多的是掺杂态导电高分子，通过“掺杂”使电绝缘体转变为导体。导电高分子在结构上除了具有聚合物的特征外，还含有一价对阴离子 (p 型掺杂) 或一价对阳离子 (n 型掺杂)。一般将掺杂前的情况称为共轭高分子，掺杂后的情况称为导电高分子。导电高分子除了具有金属和半导体的高电导率特性之外，还保留了高分子材料的结构多样化、可加工和相对密度小等特点，但在力学性能方面远不及金属。

导电高分子属于半导体，有时称为聚合物半导体，绝大多数聚合物半导体不像晶态固体那样原子排列具有周期性，而是短程有序，分子间的结合是靠范德华力，分子的轨道重叠和电荷交换也比较弱，但考虑到这些材料也具有光吸收边及电导率与温度成反比的关系，表明存在能带隙，因而可以借用无机半导体已经相当成熟的能带理论来进行描述。

聚合物半导体的主要特征是存在共轭键，其中， σ 键定域性较强， π 键电子定域性较弱，所以每个单元的 π 键分子轨道可发生简并，多个单元简并的 π 键分子轨道在空间交叠，从而进一步提高了简并度。于是，这些简并的 π 键分子轨道形成了一系列扩展的电子状态，即能带。 π 成键轨道与 π^* 反键轨道分别与聚合物的价带和导带相对应。其中成键轨道中最高的占据轨道 (highest occupied molecular orbits) 称为 HOMO，反键轨道中最低的空轨道 (lowest unoccupied molecular orbits) 称为 LUMO。成键轨道与反键轨道分别类似于晶态固体的价带 (valence band, VB) 与导带 (conduction band, CB)，价带顶与导带底则分别相当于 HOMO 和 LUMO。导带底与价带顶能量之差，即反键轨道底的能量与成键轨道顶的能量之差则称为聚合物的能带隙 (bandgap)。

导电高分子具有导体的性质，按其结构特征和导电机理又可分为：(a) 载流子为自由电子的电子导电聚合物；(b) 载流子为能在聚合物分子间迁移的正负离子的离子导电聚合物；(c) 以氧化-还原反应为电子转移机理的氧化-还原型聚合物。

电子导电型聚合物的共同特征是分子内具有大的 π 电子共轭体系，给自由电子提供离域迁移的条件，故又称为共轭聚合物 (conjugated polymer)，这一 π 电子共轭体系的成键和反键能带之间的间隙较小，为 $1.5 \sim 3\text{eV}$ ，接近无机半导体中导带-价带能隙。因此，该类聚合物大多具有半导体的特性，电导率在 $10^{-12} \sim 10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 范围内。图 1-2 为目前迁移率最高的六噻吩电子结构与薄膜导电机理。由于其 π^* 反键轨道高度重叠，载流子在重叠方向上可以快速移动，从而实现导电的目的。

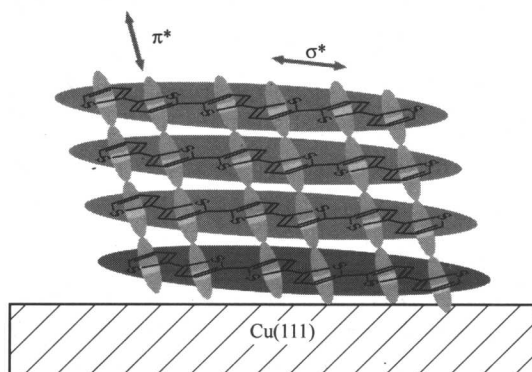


图 1-2 六噻吩电子结构与薄膜导电机理

根据 Peierls 过渡理论 (Peierls Transition)，电子若要在共轭 π 体系中自由移动，首先要克服价带与导带之间的能级差，减少能带分裂造成的能级差是提高共轭型导电高聚物电导率的主要途径。由于共轭高聚物易于被氧化或还原，可利用“掺杂”的方法来改变能带中电子的占有状况，此过程即为压制 Peierls 过程，可减小能级差，提高电导率。其中，p 型掺杂对应于氧化过程，其掺杂剂在掺杂反应中为电子的接受体；n 型掺杂对应于还原过程，其掺杂剂为电子给予体。通过掺杂可使共轭高聚物的电导率提高若干数量级，接近金属电导率。如日本旭化成等公司研究的导电聚乙炔的电导率达到 $5.8 \times 10^5 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，几乎与金属铜的导电性相同。

由于共轭导电聚合物同时具有聚合物、无机半导体和金属导体的特性，因而具有巨大的潜在商业应用价值。

1.2.1.2 导电高分子材料发展简史

聚乙炔 (polyacetylene) 是结构最简单的低维共轭聚合物，从 20 世纪