

1997-11-28

Advances in Solid Polymer Electrolytes

Liming Ding

Shaojun Dong

Erkang Wang

Recommended Citation

Liming Ding, Shaojun Dong, Erkang Wang. Advances in Solid Polymer Electrolytes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1997 , 3(4): Article 4.

DOI: 10.61558/2993-074X.2656

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol3/iss4/4>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

高分子固体电解质研究进展

丁黎明* 董绍俊 汪尔康

(中国科学院电分析化学开放实验室, 长春 130022)

摘要 评述了高分子固体电解质(SPE)的形成、分类、应用及离子传输机理的研究,并结合有关SPE新材料制备、PEO/盐络合物晶体结构全测定、离子传输机理探索及电化学器件应用等方面的最新报道对SPE未来研究方向进行展望 全文引用84篇文献

关键词 高分子固体电解质, 梳状高分子电解质, 离子电导率, 离子传输, VTF方程, 全固高分子锂电池, 固态高分子发光电化学池

高分子固体电解质(Solid Polymer Electrolytes), 又称离子导电聚合物(Ion-conducting Polymers), 是近几年迅速发展起来的一种新型固体电解质材料 1973年, 英国Sheffield大学Fenton等人^[1]首次报道聚氧化乙烯(PEO)/碱金属盐络合物具有离子导电性 后来, 法国著名学者Amund^[2,3]首次提出用PEO/碱金属盐络合物充当带有碱金属电极的新型可充电电池的离子导体, 这一建议使得高分子固体电解质成为高分子研究领域20年来非常引人注目的热门课题 我国学者夏笃伟(成都科大)、杨蕾玲(北京化工研究院)、陈立泉(北京物理所)、江英彦(北京化学所)、彭新生(长春应化所)、万国祥(成都有机所)、顾庆超(南京大学)和李世晋(华东化工学院)等人在SPE领域相继开展了大量卓有成效的工作^[4-11]

SPE材料最近倍受关注, 因为它可以充当固体电解质材料用于制备全固高能密度可充电锂电池、电致变色显示器(ECD)、化学传感器、光电化学池、燃料电池等电化学器件^[12,13] 法国SNEA和加拿大REQ之间有个“ACEP Project”^[14], 它于1980年开始启动, 目标是开发聚醚/盐络合物固体电解质薄膜电池, 该电池专门为电动汽车(EV)设计 EV电源的目标是200Wh/kg 目前已制得循环寿命超过1000次以上的10Wh高分子锂电池(LPC) 最近, 联邦先进电池财团(USABC)与3M公司、Argonne国家实验室和Hydro-Quebec研究所签署了一项投资金额达3千3百万美元的R&D合同用于开发性能优良的高分子锂电池^[15] SPE在电池等电化学器件制备方面的巨大应用潜力正激发着人们的广泛兴趣

1 高分子电解质的形成

高分子电解质是由高分子基质与掺杂盐形成的络合物 要使盐溶于高分子并形成均匀溶液, 高分子链与盐之间必须存在相互作用 如果高分子链含有电子给予原子如氧原子、硫原子或氮原子, 它能同盐中的阳离子通过Lewis酸-碱反应进行络合, 那么它们的相互作用就很容易产生 最早引起人们广泛感兴趣的PEO/氯化汞络合物是由Blumberg等人报道的^[16]

Moacanin 和 Cuddihy^[17]观察到 LiClO_4 溶于 PPG 会引起体积收缩, 盐加入 PPG 配成 10-41% (w t) 溶液所引起的体积收缩相当于 25 时给高分子溶剂施加 1.90×10^7 Pa. 这表明在 Li^+ 与 PPG 醚氧原子之间存在强烈相互作用. 他们还发现盐的加入会使 PPG 玻璃化转变温度显著提高, LiClO_4 含量达 25% 时, PPG (MW 2000) 的 T_g 由 -70 升高至 40. 他们认为, Li^+ 不能被大的 ClO_4^- 离子很好屏蔽, 因而很容易沿着高分子骨架与极性醚氧原子发生相互作用, 这有利于盐的解离. 这种作用亦使得链间相互作用得以发生, 从而导致高分子链的物理交联. Lundberg 等人^[18]提出在 PEO/钾盐(或铷盐)络合物的甲醇溶液中存在所谓“*imposed polyelectrolyte behaviour*”. 他们还制备出 PEO/KI 无定形络合物. 还有人发现盐掺杂会使低分子量聚醚溶液粘度提高, 这也表明盐与高分子之间发生了相互作用^[19].

Shriver 等人^[20,21]用 IR、Raman 方法并结合电导率(σ)测量研究了高分子电解质中离子对的存在. 他们借助 BH_4^- 和 BF_4^- 离子振动模式来探测离子近邻环境, 认为 ion-polymer 相互作用相对来说较弱, 而 cation-cation 相互作用较强, 会导致低对称和简并模式分裂. 他们发现 PEO 中 BH_4^- 离子振动峰很复杂, 使其正四面体对称性降低. 相反, BF_4^- 的 Raman 光谱跟水溶液中的或 NaBF_4 熔融状态时相同. 而且, PEO/ NaBH_4 电解质 ($[\text{EO}]/[\text{Na}] = 4.5/1$) 电导率只有 PEO/ NaBF_4 电解质 ($[\text{EO}]/[\text{Na}] = 4.5/1$) 的 1/1000. 他们认为这是因为在 PEO/ NaBH_4 电解质中存在强离子对. Cheradame 等人^[22]研究了短链 PEO-聚尿烷网络/ NaBPh_4 (或 LiClO_4) 电解质的离子导电性. 对于不同样品(盐浓度 C 不同, T_g 也不同), 若选择不同温度, 保证 $(T - T_g)$ 为一常数, 则 $\log \sigma$ 对 $\log C$ 作图基本呈线性. 他们认为, 当盐浓度为 0.04 ~ 1 mol/kg 时, 盐完全解离; 盐浓度高于 1 mol/kg 时, PEO 中不仅有单个阳离子, 还存在“盐陷阱”. MacCallum 等人^[23]研究了液态低分子量 PEO/盐电解质, 结果表明在电解质中存在单离子、离子对和三离子体. 单离子的浓度通常很低. 当盐浓度超过 0.10 mol/kg 时, 电流主要来源于三离子体或更高离子聚集体.

Torell 和 Schantz^[24-26]运用 Raman 光谱对高分子电解质中盐的解离作了系统深入的研究. 如图 1^[26]所示, 阴离子对称伸缩振动峰可分成几个分别对应于单离子、离子对和离子聚集体的峰. 随着盐浓度增大, 单离子含量将减小, 而离子对和离子聚集体含量提高. PEO/ LiClO_4 电解质中单离子含量要比 PEO/ NaCF_3SO_3 电解质中高, 而且即使盐浓度很高 ($[\text{Li}] = 5$), 也不存在离子聚集体.

PEO 可看成是一个“硬”碱, 它能强烈地与“硬”酸阳离子如 Li^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 络合, 但与 Ag^+ 和 Hg^{2+} 等软酸阳离子相互作用很弱. 要获得这些相互作用不但要克服盐晶格能还要克服构象熵损失, 因为高分子络合金属离子时, 链段需要重排以形成更加有序结构.

高分子链结构也是影响络合物形成的一个重要因素. PEO 链可形成一种螺旋结构, 其中氧原子形成的“孔腔”为 oxygen-cation 相互作用提供最佳场所(如图 2^[27]所示). 无论是 poly(methylene oxide) (带有 CH_2O 重复结构单元) 还是 poly(trimethylene oxide) (带有 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 重复结构单元) 都不能形成均相络合物, 因为它们不能形成合适的氧原子空间排列.

在讨论高分子电解质形成热力学时, 一些因素必须考虑, 它们是^[28]: (1) 高分子溶剂中空穴生成能, 对于那些内聚能密度较低的高分子(玻璃化转变温度 T_g 和熔点 T_m 很低)来说, 该生成能较小; (2) 离子与溶剂化基团间的近程相互作用, 如配位键的形成; (3) 远程静电作

用, 特别是 cation-cation 相互作用能, 它能抵消晶格能

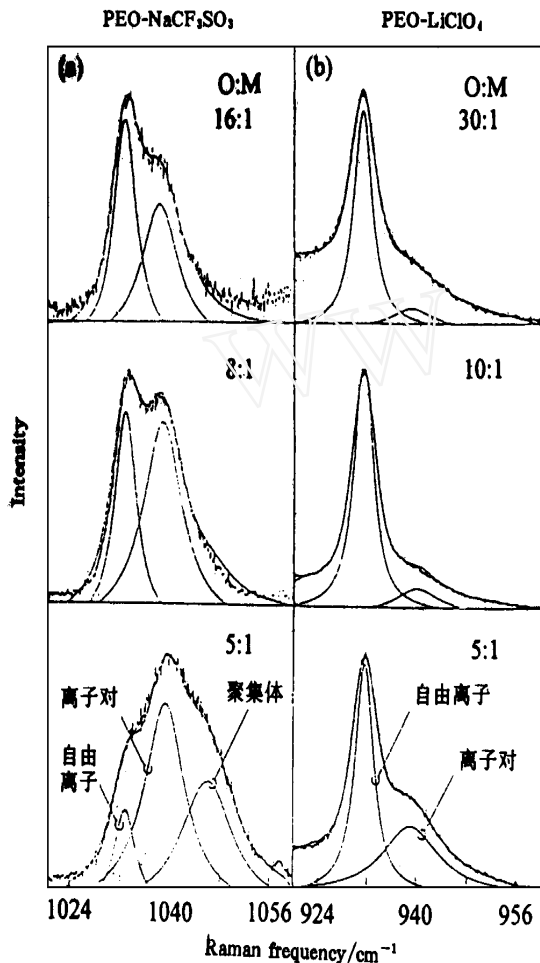


图 1 Raman 光谱阴离子对称伸缩振动模式
(a) PEO/LiCF₃SO₃ 络合物 (b) PEO/LiClO₄ 络合物

Fig 1 The anion symmetric stretching mode of Raman spectra

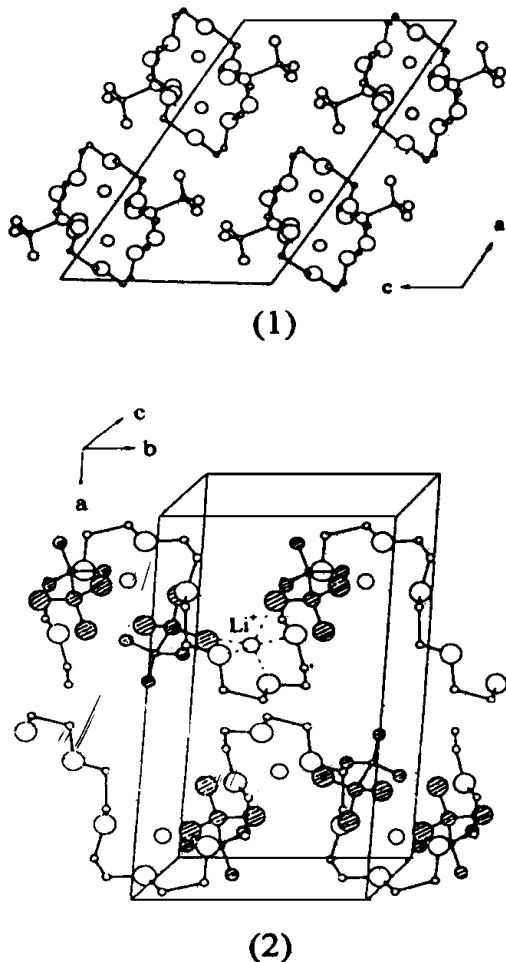


图 2 PEO₃-LiCF₃SO₃ 结构示意图
(1) 沿 b 轴俯视 (2) 沿 c 轴透视(CF₃SO₃⁻基团涂上斜线)

Fig 2 View of the PEO₃-LiCF₃SO₃ structure

2 分 类

2.1 高分子基质

要成为一个合适的高分子基质, 必须具备如下特征:

- 1) 含有一些给电子能力很强的原子或基团, 它们能与阳离子形成配位键;
- 2) 配位中心间距离适当以便形成多元配位键;
- 3) 高分子链足够柔顺

迄今为止, 大多数高分子电解质乃以 PEO 或改性 PEO 为基质

2 2 盐

大多数高分子电解质所采用的掺杂盐为: LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiBF_4 、 LiSCN 、 NaINaSCN 和 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 等。盐在高分子基质中的溶解性取决于盐的晶格能、高分子溶剂化能和介电常数。晶格能较低、阴离子较大的盐更容易溶于 PEO。表 1 显示无机盐晶格能与其在 PEO 中溶解性之间的关系^[29]。

表 1 碱金属盐晶格能(kJ/mol)及其在 PEO 中的溶解性

Tab 1 Lattice energy (kJ/mol) of alkali metal salts and solubility in PEO

Anion	Cation				
	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
F^-	1036	923	821	785	740
Cl^-	853	786	715	689	659
Br^-	807	747	682	660	631
I^-	757	704	644	630	604
SCN^-	807	682	619	616	568
CF_3SO_3^-	725	650	605	585	550
ClO_4^-	723	648	602	582	542

溶解: 不溶解

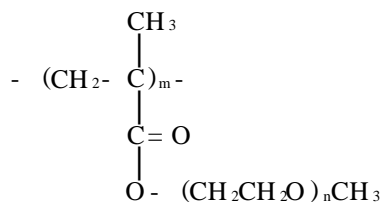
2 3 高分子电解质

1) 线形高分子电解质

人们对 PEO/盐络合物的研究最早也最深入。由于离子传输主要发生在无定形相, 因此含有部分结晶的 PEO/盐络合物室温下电导率很低。只有当温度升高至结晶相熔化时, 电导率才会大幅度提高。有关 PEO/盐络合物电解质的报道也很多^[30-32]。

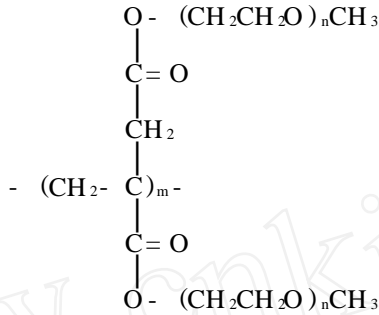
2) 梳状高分子电解质

当人们发现离子传输主要发生在高分子固体电解质的无定形区, 而结晶相对导电性没有贡献时, 就开始开发低玻璃化转变温度无定形梳状高分子作为高分子电解质基质。通常是把能络合碱金属离子的 PEO 短链接到一个高分子主链上。Xia^[4,33]、Bannister^[34]和 Tsuchida^[35,36]等人合成了聚甲基丙烯酸酯类基质:



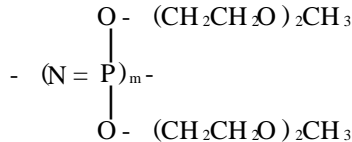
其中 $m \geq 2$ 另一类似体系, PEO 侧链密度较高, 它基于聚甲叉丁二酸, 是由 Cowie 等

人^[37]报道的, 结构如下:



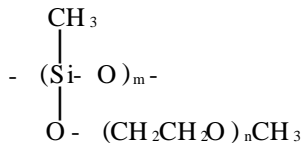
其中 $1 \leq n \leq 5$ 该体系可形成完全无定形电解质

如果选择玻璃化转变温度较低的高分子作主链, 那么所获梳状高分子将更为柔顺, 进而可获得电导率较高的电解质 Shriver 等人^[38-40]曾制备出一种性能优良的高分子基质材料 (MEEP):



这种高分子基质可以同许多一价、二价或三价盐形成均相无定形电解质 在室温至 100 °C 区间, $(\text{LiCF}_3\text{SO}_3)_0.2\text{MEEP}$ 电解质的电导率要比 PEO 体系高出 1~3 个数量级 他们还利用固体 MEEP 与 M^+I^- 蒸气反应制备了 $\text{MEEP} \cdot \text{M}^+\text{I}^-$ 络合物电解质 ($x = 1.6 \sim 2$, $n = 1 \sim 9$, $M = \text{Li}, \text{Na}$). 当聚碘 (Polyiodide) 含量较高时, 30 °C 电导率可达 $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$.

Ward 等人^[41]制备出液体梳状高分子, 结构为:



对于 $n = 12$ 的聚合物, 可加热至 150 °C 交联, 获得橡胶状薄膜 其锂盐或钠盐络合物电解质电导率受侧链长度影响不大 LiClO_4 络合物电解质 25 °C 电导率达 10^{-4} S/cm .

我们依次用聚乙二醇单甲醚 (在丁酮溶液中) 和甲醇将乙烯基甲醚/马来酸酐交替共聚物两度酯化, 首次合成聚醚侧链长度不同的三种可溶性无定形梳状高分子, 用 LiClO_4 、 LiBF_4 和 LiCF_3SO_3 等盐对其进行掺杂, 发现所获固体电解质呈完全无定形, 电解质薄膜均透明且富有弹性, 室温电导率较高 ($10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ S/cm}$), 有潜在应用价值^[42-46]. 进一步的器件组装和电化学研究正在进行中.

3) 交联网络高分子电解质

应用中通常要求材料长期保持尺寸稳定性 PEO/盐固体电解质由于结晶, 其薄膜不但很脆, 而且温度稍高就趋于流动 在 PEO/盐络合物或改性 PEO/盐络合物中加入交联剂制得

交联网络固体电解质就可成功解决这个难题^[47~49]。若保证低交联度或采用柔性交联,则链段活动性不会被大大削弱,而电导率却要比那些结晶线形高分子电解质高得多。Dalard 等人^[49]曾用异氰酸酯将带有 PEO 侧链的梳状聚硅氧烷交联,含有 10% (w t) LiClO₄ 的电解质 30 时离子电导率可达 10⁻⁵ S/cm。还有研究^[50]表明可以通过在 PEO 熔点之上辐照交联 PEO/盐络合物而获得高电导率无定形电解质材料

4) 含有二价阳离子的高分子电解质

Wetton 和 Abrantes 等人^[51,52]研究了含有二价阳离子的 PEO 络合物电解质,发现其中一些络合物具有较高离子电导率。对于某些无定形样品,迁移数测量^[53]表明它们在很大程度上是阴离子导体。Moryousseff 等人^[54]发现电解质 P[(EO)₃₀CaBr₂CaL] 电导率要比 P[(EO)₁₅CaBr₂] 或 P[(EO)₁₅CaL] 高,由此提出了“混合离子效应”的存在

5) 其它类型

除了上述四种高分子电解质以外,还有单离子固体电解质^[55]、增塑高分子电解质^[56]、离子/电子混合导体^[57]、质子导电高分子^[58]和树枝状高分子电解质^[59]等电解质材料,因篇幅所限,在此就不一一介绍

3 离子传输

WLF 方程^[60]常用于讨论高分子运动:

$$\log [\eta(T)/\eta(T_s)] = \log \alpha = - \frac{C_1(T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)} \quad (1)$$

式中 T_s 为参考温度, α 称作力学位移因子, C_1 和 C_2 为普适常数。通常将 WLF 方程与 Walden 经验规则

$$D \eta = \text{const}/r_i \quad (2)$$

Stokes-Einstein 公式

$$D = kT/6\pi\eta r_i \quad (3)$$

及 Nernst-Einstein 公式

$$\sigma = DNq^2/kT \quad (4)$$

联合^[61](其中 D 为扩散系数, r_i 为半径, N 为载流子数目, q 为电荷), 则得到以 WLF 方程形式表示的电导率随温度变化关系:

$$\log [\sigma(T)/\sigma(T_s)] = \frac{C_1(T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)} \quad (5)$$

Cheradame 等人^[62]研究了含有 NaB(Ph)₄ 的聚醚/聚尿烷网络固体电解质的离子导电性,并进行了自由体积分析。他们认为,离子导电性与交联网络的粘弹性有直接关系;离子传导遵从自由体积理论,可用 WLF 方程描述

在研究 SPE 离子电导率随温度的变化关系时,以 $\log \sigma$ 对 $1000/T$ 作图常常得到曲线,表明其对温度的依赖性呈非-Arrhenius 特征,这时可用 Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 方程^[63~65]来处理数据

$$\sigma = AT^{-0.5} \exp[-B/(T - T_0)] \quad (6)$$

式中 A 为指前因子,它与自由载流子浓度有关; B 为准活化能,它与自由能垒成正比。根据

构象熵模型^[66, 67]

$$B = (T_0 S_0^* \Delta\mu) / (k \Delta C_p T) \quad (7)$$

式中 S_0^* 为链段重排所必需的最小构象熵; $\Delta\mu$ 为阻碍链段重排的摩尔自由能垒; k 为玻尔兹曼常数; ΔC_p 为 SPE 材料从玻璃态转变为橡胶态的热容量变化; T_0 是温度, 在此温度下, 构象熵达到极小并可忽略不计。采用拟合方法, 可求得 VTF 方程参数 A 、 B 和 T_0 的数值

WLF 方程和 VTF 方程虽然都只是经验方程, 但它们将 SPE 离子电导率对温度依赖性描述得很好。

Watanabe 等人^[68]对无定形 PEO 网络电解质的载流子迁移和产生过程进行了研究, 发现离子电导率 WLF 方程给出的基本曲线与掺杂盐种类无关, WLF 方程参数与有关无定形高分子松弛时间的普适值相差不大。他们认为, 离子本身不能迁移, 链段运动将导致离子迁移。作为盐浓度函数的电导率的增加要比盐完全解离预期产生的增加小。盐晶格能和浓度的增加对离子解离不利。

高分子电解质中盐含量较低时, 盐浓度增加会导致电导率增大, 但浓度增大到一定值, 电导率不再增大, 反而逐渐减小^[45]。这是因为低盐浓度时载流子数随盐含量增加而增加; 高盐浓度时, 盐成了弱交联剂, 盐浓度增加使得高分子链段愈来愈僵硬, 活动性降低, 不利于离子传输, 因而电导率逐渐降低。

Ratner 等人^[69, 70]曾提出一个所谓“动态渗透模型”来描述高分子电解质中的离子传输。它借助近邻位置阳离子跳跃来表征离子传输, 是一微观模型。该模型曾用于解释部分结晶 P[(EO)·NaSCN] 电解质电导率对频率的依赖关系^[70]。

4 应 用

高分子固体电解质作为组装电池用电解质材料具有显著优点: 易于加工, 可制成大面积均匀薄膜, 使得电池内阻大大降低; 可塑性强, 在全固电池中与电极有良好接触, 可增大充放电电流。Amund^[2, 3, 71]最早提出用 SPE 充当电池的电解质材料。他提出用 Li (正极) 和 PEO/Li 电解质组装二次电池。英国 Harwell 实验室 Hooper 等人^[72, 73]成功研制了以高分子电解质薄膜为基的全固锂电池。该电池采用 PEO/LiCF₃SO₃ 络合物作电解质, V₆O₁₃、SPE 和乙炔黑复合物作负极, Li 箔作正极 (如图 3 所示)。这种电池易于制作、不渗漏、界面性能良好、开路电压高、储存期长、能量密度高。Skotheim 等人^[74, 75]研制了固体高分子电解质光生伏打电池, 它是由 PEO-KI/L 电解质膜、n-

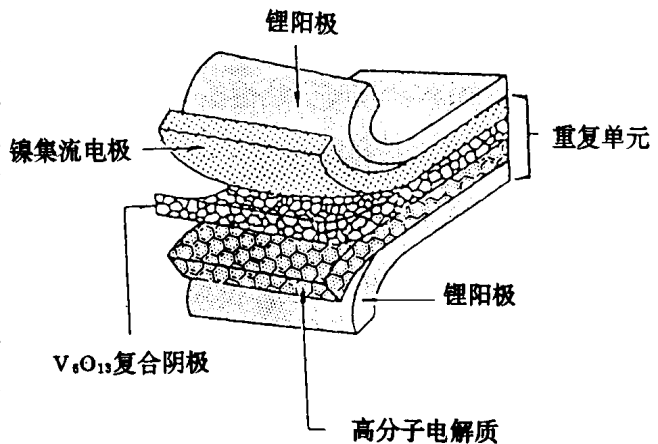


图 3 用 SPE 材料组装的二次锂电池结构示意图

Fig 3 Structure of lithium secondary battery with SPE

Si/Pt/PPy 光阳极和导电玻璃对电极构成 当用 100 mW /cm² 未滤钨-卤入射光照对电极时立即产生 320 mV 开路电压 若采用裸 n-Si 电极,则可产生 340 mV 开路电压

传统的电致变色显示器(ECD)由于使用了电解质溶液因而存在电极分离、电色材料腐蚀、漏液和稳定性差等缺点,而且使用环境很受限制 采用 SPE 制得的全固 ECD (如图 4^[29]所示)由于其电极与电解质薄膜能够紧密粘结,将能承受连续振动和大幅度形变^[76].

鉴于 SPE 与导电高分子界面上会发生离子迁移, W righton 等人^[77]把聚(3-甲基噻吩)同 PEO₁₆L iCF₃SO₃ 电解质组装起来,制成一种固态微电化学晶体管(Solid-state Microelectrochemical Transistor). 95 时,将器件“开”到大于漏极电流 I_D 最大值 80% 约需 5 s;“关”到小于 I_D 最大值 5% 约需 1 s 他们提出若制备聚(3-甲基噻吩)/PEO 复合物作为活性高分子则器件之开关速度还可以进一步提高

5 展 望

最近, SPE 研究领域非常活跃,不断涌现新的报道 在新材料研制 PEO/盐络合物晶体结构测定、离子传输机理探索和材料应用方面不断有新的突破 1993 年,美国 A rizona 州立大学 Angell 等人在 *N ature* 杂志上首次提出高分子固体电解质的新概念^[78]:“Polymer-in-Salt”橡胶状固体电解质 这种电解质是由大量锂盐和少量 PPO 或 PEO 构成,不同于传统的“Salt-in-Polymer”电解质 这种新材料其玻璃化转变温度很低,在室温下能保持橡胶状,同时又具有较高的锂离子导电性(室温电导率可达 10⁻⁴ S/cm)和良好的电化学稳定性 同年,英国 St A ndrew s 大学 Bruce 等人^[27]在 *S cience* 杂志上报道 PEO₃ L iCF₃SO₃ 电解质的晶体结构 之后,他们又报道了 PEO₄ M SCN (M = NH₄, K) 电解质的晶体结构^[79]. 1995 年,武汉大学 Peng 等人^[80]报道利用正电子湮灭技术(PALS)研究了 PEU /L iClO₄ 高分子电解质的自由体积 他们从正电子湮灭参数获得了玻璃化转变温度 T_g、自由体积 V_f 和自由体积分数 f, 并根据测量结果首次提出在自由体积分数 f (T) 和 T_g 之上电导率 σ 之间存在关系式

$$\log [\sigma(T)/\sigma(T_g)] = C_1 [f(T) - f(T_g)] / f(T) \tag{8}$$

他们将常数 C₁ 实验值与有关无定形高分子链段运动的普适值对比,并提出离子传输所需的临界自由体积远小于高分子链段运动所需值 1996 年,美国 UN IAX 公司 Pei 等人^[81]采用 (PEO /L iCF₃SO₃ 电解质)/PPV 复合膜(0.3~0.4 μm 厚)组装了固态高分子发光电化学池

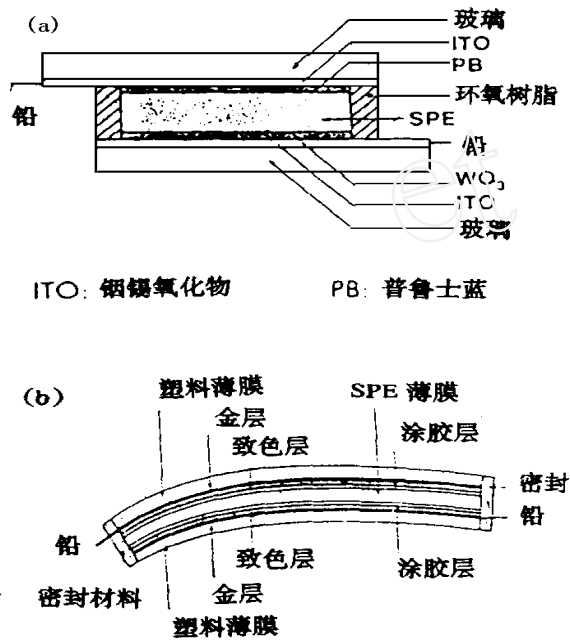


图 4 全固 ECD
(a) 普通玻璃型 (b) 可弯曲线
Fig 4 Structure of solid-state ECD

开启电压为 2.4 V 时, 器件发绿光, 响应时间为 1 s 左右。他们认为 PEO 电解质为电化学掺杂提供了必要的对离子和离子电导。同年, 美国西北大学 Shriver 等人^[82]制备了一种新型离子/电子混合导体, 它是由 $V_2O_5[(a-PEO)_nLiOTf]_x$ 复合物 ($n=10-24, x=0.01-0.05, [V]/[EO]=4.0-10.0$) 干凝胶构成的纳米复合材料。该材料室温电导率为 $1.1 \times 10^{-3} \sim 4.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。1997 年, 美国 Abraham 等人^[83]报道了以聚丙烯腈(PAN)为基的增塑高分子固体电解质, 其组成为 $(\text{PAN} + \text{EC})/[\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2 + \text{LiPF}_6]$, 30 电导率达 $4.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。Pt 电极循环伏安研究还表明这种电解质氧化稳定电位高达 5 V (v_{SLI}/Li)。这些最新报道都充分表明 SPE 研究领域仍是充满生机和富于创新的领域, SPE 作为一种先进高分子功能材料必有广阔应用前景。

以上我们回顾了高分子固体电解质材料 20 多年的发展历史, 再看看 SPE 研究最新进展, 我们不难预测, 未来 SPE 研究将主要集中在三个方面:

1) 结构和离子传输机理研究

采用简单高分子/盐络合物如 PEO/盐络合物或电活性分子标记聚醚/盐络合物^[84]作为模型电解质, 借助各种物理化学手段如 IR、Raman、NMR、X 射线、Brillouin 散射、PALS 技术和微电极固态伏安法^[84]等来研究电解质结构和离子运动, 为搞清离子传输机理获取旁证。

2) SPE 新材料研制

从提高材料的离子电导率和力学性能角度入手, 对高分子基质材料和掺杂盐进行分子设计, 制备出电学性能、力学性能、耐老化性和电化学稳定性均优良的固体电解质材料。

3) 器件组装

充分利用 SPE 材料的离子导电性、粘弹性和可加工性, 努力探索其在全固高能密度锂电池、超电容器、ECD、LED 和 LEC 等光、电化学器件方面的应用。一些研究已揭示:

如何把离子导电 SPE 材料同导电高分子材料更好地结合起来应用于新一代光电器件的组装已成为当今材料科学、能源科学、高分子科学和电化学等学科之间的一个重要交叉课题。

Advances in Solid Polymer Electrolytes

Ding Liming Dong Shaojun Wang Erkang

(Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The formation, classification, applications and ion-transport mechanism studies of solid polymer electrolytes were reviewed. While the recent SPE reports on the preparation of novel materials, the full structure determinations of PEO/salt complexes, the exploration of ion-transport mechanism and the applications in electrochemical devices being introduced, some prospects on the future SPE research were suggested. 84 references were quoted.

Key words Solid polymer electrolytes, Comb polymer electrolytes, Ionic conductivity, Ion transport, VTF equation, Solid-state lithium polymer battery, Solid-state polymer light-emitting electrochemical cells

References

- 1 Fenton D E, Parker J M, Wright P V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer*, 1973, 14: 589
- 2 Amamand M B, Duclot M. *Eur. Patent No.* 0013199, 1978
- 3 Amamand M B, Chabagno J M, Duclot M. *Fast Ion Transport in Solids* (eds Vashishta P, Mundy J N, Shenoy G K). New York: North Holland, 1979: 131
- 4 Xia D W, Soltz D, Smid J. *Solid State Ionics*, 1984, 14: 221
- 5 Yang L L, McGhie A R, Farrington G C. Ionic conductivity in complexes of poly(ethylene oxide) and MgCl₂. *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133: 1380
- 6 Wang Z, Huang B, Huang H et al. Investigation of the position of Li⁺ ions in a polyacrylonitrile-based electrolyte by Raman and infrared spectroscopy. *Electrochim. Acta*, 1996, 41(9): 1443
- 7 Bao G, Yun W, Fang S et al. Ionic conductivity of polyelectrolyte derivatives of poly(vinyl alcohol)-lithium ion complex films. *Polym. Bull.*, 1987, 18: 143
- 8 Peng X, Ba H, Chen D et al. Two-component epoxy network-LiClO₄ polymer electrolyte. *Electrochim. Acta*, 1992, 37(9): 1569
- 9 Zheng Y, Wan G. Single ion conduction in lithium methoxy oligo(oxyethylene) sulfate-comblike polyether complex. *J. Macromol. Sci.*, 1993, A30(5): 365
- 10 Xu W, Gu Q, Ye W et al. *Recent Advances in Fast Ion Conducting Materials and Devices* (eds Chowdari B V R et al.). Singapore: World Scientific Publishing Co., 1990: 313
- 11 Huang F R, Wang X Q, Li S J. The structures and ionic conductivity of complexes formed by poly(tetramethylene succinate) and alkali metal salts. *J. Macromol. Sci.*, 1991, A28(2): 175
- 12 Amamand M B, Sanchez J Y, Gauthier M et al. *Electrochemistry of Novel Materials* (ed Lipkowskij, Ross P N). New York: VCH Publishers, 1994: 65
- 13 Gray F M. *Solid Polymer Electrolytes*. New York: VCH Publishers, 1991
- 14 Gauthier M, Fauteux D, Vassort G et al. A assessment of polymer-electrolyte batteries for EV and ambient temperature applications. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132(6): 1333
- 15 Gauthier M, Belanger A, Bouchard P et al. Large lithium polymer battery development. The immobile solvent concept. *J. Power Sources*, 1995, 54: 163
- 16 Blumberg A, Pollack S, Hoeve C A J. A poly(ethylene oxide) mercuric chloride complex. *J. Polym. Sci.*, 1964, A2: 2499
- 17 Moacanin J, Cuddihy E F. Effect of polar forces on the viscoelastic properties of poly(propylene oxide). *J. Polym. Sci., Part C.*, 1966, 14: 313
- 18 Lundberg R F, Bailey F E, Callard R W. Interactions of inorganic salts with poly(ethylene oxide). *J.*

- Polym. Sci Part A* -1, 1966, 4: 1 563
- 19 Eisenberg A, King M. *Ion-Containing Polymers: Physical Properties and Structure* New York/London: Academic, 1977
- 20 Papke B L, Dupon R, Ratner M A et al *Solid State Ionics*, 1981, 5: 685
- 21 Dupon R, Papke B L, Ratner M A et al Influence of ion pairing on cation transport in the polymer electrolytes formed by poly(ethylene oxide) with sodium tetrafluoroborate and sodium tetrahydroborate *J. Am. Chem. Soc*, 1982, 104: 6 247
- 22 Killis A, LeNest J F, Gandini A et al Ionic conductivity of polyether-polyurethane networks containing alkali metal salts An analysis of the concentration effect *Macromolecules*, 1984, 17: 63
- 23 MacCallum J R, Tomlin A S, Vincent C A. An investigation of the conducting species in polymer electrolytes *Eur. Polym. J.*, 1986, 22: 787
- 24 Torelli L M, Schantz S in *Polymer Electrolyte Reviews 2* (eds MacCallum J R, Vincent C A). London & New York: Elsevier Applied Science, 1989: 1
- 25 Kakihana M, Schantz S, Torelli L M et al Dissociated ions and ion-ion interactions in poly(ethylene oxide) based NaCF_3SO_3 complexes *Solid State Ionics*, 1990, 40/41: 641
- 26 Schantz S On the ion association at low salt concentrations in polymer electrolyte; a Raman study of NaCF_3SO_3 and LiClO_4 dissolved in poly(propylene oxide). *J. Chem. Phys*, 1991, 94(9): 6 296
- 27 Lightfoot P, Mehta M A, Bruce P G Crystal structure of the polymer electrolyte poly(ethylene oxide): LiCF_3SO_3 *Science*, 1993, 262: 883
- 28 Vincent C A, MacCallum J R. in *Polymer Electrolyte Reviews 1* (eds MacCallum J R, Vincent C A). London: Elsevier Applied Science, 1987
- 29 Takeoka S, Ohno H, Tsuchida E Recent advancement of ion-conductive polymers *Polym. Adv. Techn.*, 1993, 4: 53
- 30 Watanabe M, Nagaoka K, Kanba M et al Ionic conductivity of polymeric solid electrolytes based on poly(propylene oxide) or poly(tetramethylene oxide). *Polym. J.*, 1982, 14(11): 877
- 31 Watanabe M, Ikeda J, Shinohara I Effect of molecular weight of polymeric solvent on ion conductive behavior in poly(propylene oxide) solution of LiClO_4 *Polym. J.*, 1983, 15(1): 65
- 32 Watanabe M, Ogata N. Ionic conductivity of polymer electrolytes and future applications *Br. Polym. J.*, 1988, 20: 181
- 33 Fish D, Xia D W, Smid J. Solid complexes of lithium perchlorate with cross-linked polymers of α -methacryloyl-co-methoxypoly(oxyethylene)s Conductivities and morphology. *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, 1985, 6: 761
- 34 Bannister D J, Davies G R, Ward I M et al Ionic conductivities of poly(methoxy polyethylene glycol monomethacrylate) complexes with LiSO_3CH_3 *Polymer*, 1984, 25: 1 600
- 35 Kobayashi N, Uchiyamam, Tsuchida E *Solid State Ionics*, 1985, 17: 307
- 36 Kobayashi N, Uchiyamam, Shigehara K et al Ionically high conductive solid electrolytes composed of graft copolymer-lithium salt hybrids *J. Phys Chem.*, 1985, 89: 987
- 37 Cowie J M G, Martin A C S Ionic conductivity of poly(diethoxy(3)methyl itaconate) containing lithium perchlorate *Polym. Commun.*, 1985, 26: 298
- 38 Blonsky P M, Shriver D F, Austin P et al Polyphosphazene solid electrolytes *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106: 6 854

- 39 Blonsky P M, Shriver D F, Austin P et al *Solid State Ionics*, 1986, 18/19: 258
- 40 Lerner M M, Lyons L J, Tonge J S et al Physical and electrical characterization of poly[bis(methoxyethoxy)ethoxy]phosphazene]metal polyiodide complexes *Chem. Mater.*, 1989, 1: 601
- 41 Hall P G, Davies G R, McIntyre J E et al Ion conductivity in polysiloxane comb polymers with ethylene glycol teeth *Polym. Commun.*, 1986, 27: 98
- 42 丁黎明 交替马来酸酐共聚物多缩乙二醇酯盐络合物的离子传导性 高等学校化学学报, 1994, 15(11): 1727
- 43 丁黎明 交替马来酸酐共聚物多缩乙二醇酯盐络合物的离子传导性(III). 材料研究学报, 1995, 9(2): 183
- 44 丁黎明 新型梳状高分子固体电解质的研究(II). 应用化学, 1995, 12(4): 96
- 45 丁黎明 梳状高分子固体电解质的离子导电性研究 电化学, 1996, 2(3): 299
- 46 丁黎明 无定形梳状高分子固体电解质的二重玻璃化转变及典型 VTF 特征 高等学校化学学报, 1996, 17(10): 1644
- 47 Killis A, LeNest J F, Cheradame H et al Correlation between ionic conductivity and ^7Li -NMR of polyether-polyurethane networks containing lithium perchlorate *Polym. Bull.*, 1982, 6: 351
- 48 Killis A, LeNest J F, Gandini A et al *Solid State Ionics*, 1984, 14: 231
- 49 Bouridah A, Dalard F, Deroo D et al Poly(dimethylsiloxane)-poly(ethylene oxide) based polyurethane networks used as electrolytes in lithium electrochemical solid state batteries *Solid State Ionics*, 1985, 15: 233
- 50 MacCallum J R, Smith M J, Vincent C A. *Solid State Ionics*, 1984, 11: 307
- 51 Wetton R E, James D B, Whiting W. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1976, 14: 577
- 52 Abrantes T M A, Alcazer L T, Sequeira C A C. *Solid State Ionics*, 1986, 18/19: 315
- 53 Huq R, McGhie A R, Farrington G C. Abstracts *First International Symposium on Polymer Electrolytes* St Andrews, Scotland, 1987
- 54 Moryouseff A, Bonnet M, Fouletier M et al *Proceedings of the 6th RISO Symposium on Metallurgy and Materials Science* (eds Poulsen F W, Andersen N H, Clausen K, Skarup S, Sorensen D T). Roskilde, 1985
- 55 Onishi K, Matsumoto M, Nakacho Y et al Synthesis of aluminate polymer complexes as single-ionic solid electrolytes *Chem. Mater.*, 1996, 8: 469
- 56 Clericuzio M, Parker W O, Soprani M et al Ionic diffusivity and conductivity of plasticized polymer electrolytes *Solid State Ionics*, 1995, 82: 179
- 57 Nagasaka H, Watanabe M. Electron transfer reaction between fixed redox sites in ion/electron mixed conducting polymers *Syn. Met.*, 1995, 69: 557
- 58 Herranen J, Kinnunen J, Mattsson B et al Characterisation of poly(ethylene oxide) sulfonic acids *Solid State Ionics*, 1995, 80: 201
- 59 Hawker C J, Chu F, Pomery P J et al Hyperbranched poly(ethylene glycols): a new class of ion-conducting materials *Macromolecules*, 1996, 29: 3831
- 60 Williams M L, Landel R F, Ferry J D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77: 3701
- 61 Ratner M A, Shriver D F. Ion transport in solvent-free polymers *Chem. Rev.*, 1988, 88: 109
- 62 Killis A, LeNest J F, Cheradame H et al Ionic conductivity of polyether-polyurethane networks con-

- taining NaBPh₄: a free volume analysis *Makromol Chem.*, 1982, 183: 2 835
- 63 Vogel H. *Phys. Z.*, 1921, 22: 645
- 64 Tammann V G, Hesse W *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1926, 156: 245
- 65 Fulcher G S *J. Am. Ceram. Soc.*, 1925, 8: 339
- 66 Gibbs J H, DiMarzio E A. *J. Chem. Phys.*, 1958, 28: 373
- 67 Adam G, Gibbs J H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids *J. Chem. Phys.*, 1965, 43: 139
- 68 Watanabe M, Itoh M, Sanui K et al. Carrier transport and generation processes in polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) networks *Makromolecules*, 1987, 20: 569
- 69 Druger S D, Ratner M A, Nitzan A. Generalized hopping model for frequency-dependent transport in a dynamically disordered medium, with applications to polymer solid electrolytes *Phys. Rev. B*, 1985, 31: 3 939
- 70 Druger S D, Ratner M A, Nitzan A. *Solid State Ionics*, 1986, 18/19: 106
- 71 Amund M B. Extended Abstracts *Third International Meeting on Solid Electrolytes* Tokyo, 1980: 126
- 72 Hooper A, North J M. *Solid State Ionics*, 1983, 9/10: 1 161
- 73 Hooper A. Solid-state rechargeable lithium batteries *Chem. Indust.*, 1986: 198
- 74 Skotheim T. A tandem photovoltaic cell using a thin-film polymer electrolyte *Appl. Phys. Lett.*, 1981, 38(9): 712
- 75 Skotheim T, Lundstrom I *J. Electrochem. Soc.*, 1982, 129: 894
- 76 Tsuchida E *Polym. Prep. Jpn.*, 1987, 36: 21
- 77 Chao S, Wrighton M S. Solid-state microelectrochemistry: electrical characteristics of a solid-state microelectrochemical transistor based on poly(3-methylthiophene). *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109: 2 197
- 78 Angell C A, Liu C, Sanchez E. Rubbery solid electrolytes with dominant cationic transport and high ambient conductivity. *Nature*, 1993, 362: 137
- 79 Lightfoot P, Nowinski J L, Bruce P G. Crystal structures of the polymer electrolytes poly(ethylene oxide)₄:M⁺SCN⁻ (M = NH₄, K). *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116: 7 469
- 80 Peng Z L, Wang B, Li S Q et al. Free volume and ionic conductivity of poly(ether urethane)-LiClO₄ polymeric electrolyte studied by positron annihilation *J. Appl. Phys.*, 1995, 77(1): 334
- 81 Pei Q, Yang Y, Yu G et al. Polymer light-emitting electrochemical cells: in situ formation of a light-emitting p-n junction *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118: 3 922
- 82 Kloster G M, Thomas J A, Brazis P W et al. Synthesis, characterization, and transport properties of new mixed ionic-electronic conducting V₂O₅-polymer electrolyte xerogel nanocomposites *Chem. Mater.*, 1996, 8: 2 418
- 83 Choe H S, Carroll B G, Pasquariello D M et al. Characterization of some polyacrylonitrile-based electrolytes *Chem. Mater.*, 1997, 9: 369
- 84 丁黎明, 董绍俊, 汪尔康. 高分子固体电解质中分子扩散的微电极固态伏安法研究. 第八届全国固态离子学学术会议论文集. 特邀报告. 长春, 1996: 79