

高分子固体电解质

方世壁 李永军 江英彦

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘要 本文叙述了高分子固体电解质的离子传导机理、特点及国内外近年来的研究进展和应用前景。

关键词 高分子固体电解质、单离子传导、双离子传导、聚醚、聚酯、聚亚氨、聚有机硅氧烷、含聚醚链段聚合物、网状聚合物、固体电池、大容量电容、电致变色、传感器、滤波器、电解聚合

高分子固体电解质 (polymeric solid electrolytes) 又称高分子电解质 (polymer electrolytes)、高分子离子导体 (polymer ion conductor) 和导离子高分子 (ion-conducting polymer)^(1~5), 它是一种虽为固态但仍具有液体那样能溶解电解质并能传递离子迁移的高分子材料。高分子固体电解质的研究报道始于 1973 年, 英国的 Wright⁽⁶⁾ 等首次报道了聚乙二醇 (PEO) 和 KSCN 体系的离子传导性。1979 年法国的 Armand⁽⁷⁾ 等对聚醚和碱金属盐形成的一系列复合物进行了广泛的研究, 首次提出了固体电池的设想, 引起了人们极大的兴趣和关注。此后世界各国都十分重视此领域的研究并取得了很大的进展。

离子传导机理及高分子固体电解质特点

溶液中离子传导的必要条件是存在游离的离子及离子能够自由迁移。一般使用介电常数大、粘度低的溶剂以利于盐离子的解离及迁移。无机固体电解质的离子传导主要是依赖无机晶体晶格中存在的空穴而产生的离子跃迁。

高分子材料的无定形结构, 在高于玻璃

化温度 (T_g) 时, 可借助高分子链段运动所产生的自由体积来传递离子迁移 (图 1)。

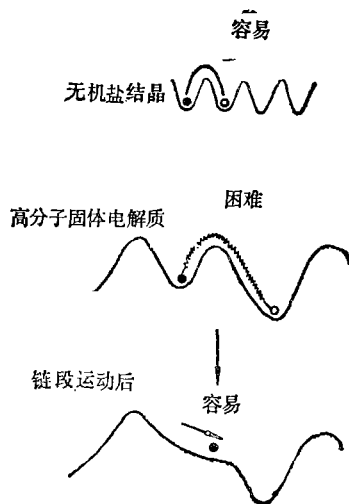


图 1 高分子固体电解质的离子传导

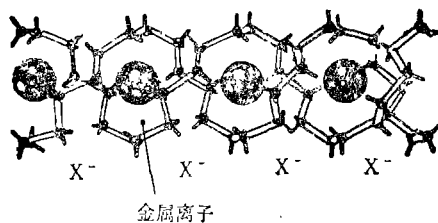


图 2 聚醚-碱金属离子传导模型

碱金属离子在聚醚中传导的模型如图 2 所示。

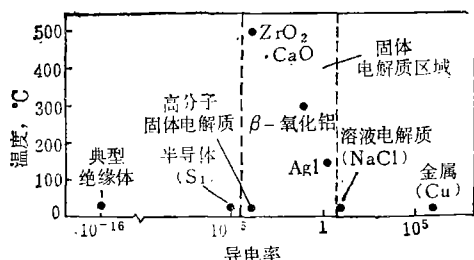


图3 几种材料的导电率比较

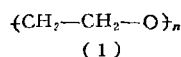
图3列出了某些电解质材料的导电率。高分子固体电解质与其它材料相比具有以下特点：(1)易于加工，容易制成大面积均匀的薄膜，而且重量轻；(2)可挠性、柔软性好，耐冲击，可克服电极与电解质界面间的接触不良问题；(3)利用各种化学反应容易改变高分子中官能团的性质，以其多变的结构满足各种材料的要求。

高分子固体电解质的研究进展

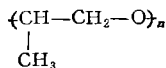
高分子固体电解质最初研究的体系也是目前研究最多的体系是聚环氧乙烷 (PEO) 等聚醚-碱金属复合物^[6, 8~20]。X-光衍射等分析手段证明，PEO与碱金属离子络合物的结晶相中PEO链节单元与碱金属离子的摩尔比为4:1^[21, 22]，而且形成螺旋型的结构^[23]。PEO络合物中对离子传导起主要作用的是无定形络合物^[23]，络合物中金属盐的浓度^[24]、金属离子的种类^[25]、阴离子的种类^[26]、PEO的分子量及温度^[27]和压力^[28]等都对PEO络合物的离子传导性有所影响。人们预测这类高分子固体电解质常温下离子传导率的上限为 10^{-4}scm^{-1} 。

高分子固体电解质一般采用无定形的聚合物，而且要求具有给体结构、链柔软、玻璃化温度低、能溶解金属盐等条件。迄今为止，高分子固体电解质的研究中所采用的主要高分子，其基本结构为。

(a) 聚醚

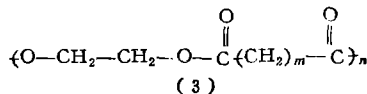


(1)

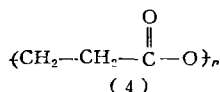


(2)

(b) 聚酯

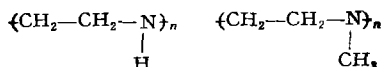


(3)



(4)

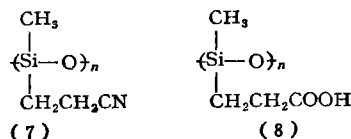
(c) 聚亚氨



(5)

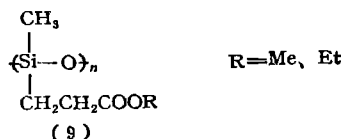
(6)

(d) 聚硅氧烷衍生物



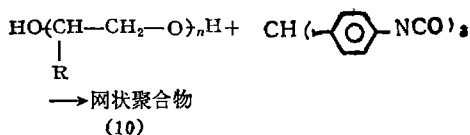
(7)

(8)



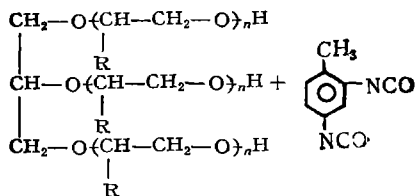
(9)

(e) 网状结构的聚醚



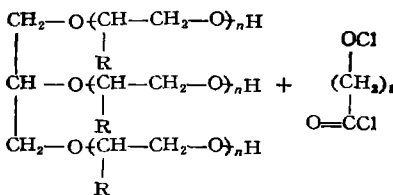
→ 网状聚合物

(10)



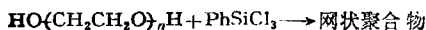
→ 网状聚合物

(11)

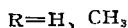


→ 网状聚合物

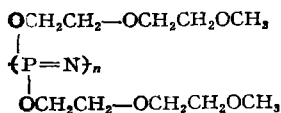
(12)



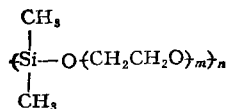
(13)



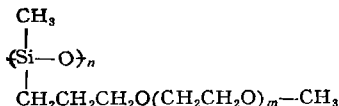
(f) 含聚醚链段的聚合物



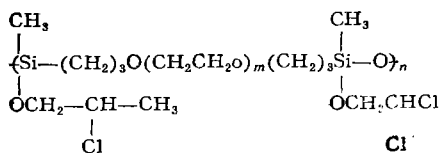
(14)



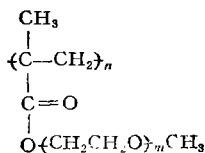
(15)



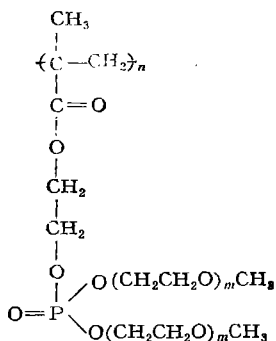
(16)



(17)



(18)



通常使用的无机盐主要是各种锂盐, 如 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiSCN 、 LiBF_4 和 锂 的 各种卤化物。此外还使用其它碱金属、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ag^+ 等的盐类。

前述的(a)~(f)中, (1)为PEO, (2)~(6)为主链结构与PEO不同的聚合物。(2)的

复合物与(1)不同, 只具有单一的无定形相^[1]。(3)和(4)为脂肪族的聚酯^[29~31], 聚 β -丙酸内酯与 LiClO_4 的复合物70℃时的离子传导率为 $3.5 \times 10^{-5} \text{scm}^{-1}$ ^[30], 此复合物用快速冷处理法可降低其结晶度, 离子传导率能提高一个数量级以上^[30]。(5)和(6)是聚亚氮型聚合物, 其离子传导率比PEO低^[32, 33]。(7)~(9)为带极性基团的聚有机硅氧烷衍生物, 此交联的聚有机硅氧烷-Li复合物的离子传导率为 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{scm}^{-1}$ ^[34, 35]。

(10)~(13)为用各种方法交联的PEO体系, 最近此体系的研究十分活跃^[36~43]。交联体系能抑制PEO金属复合物结晶相的形成, 并能大大提高复合物的力学性能。此体系 LiClO_4 复合物在室温下的离子传导率可达 10^{-5}scm^{-1} 。(14)~(19)为侧链或主链中含有PEO链段的高分子。(14)是聚二氯磷腈与甲氧基乙氧基乙醇钠反应得到的高分子, 它能溶解各种金属盐形成无定形的复合物, 与 AgCF_3SO_3 形成的复合物在70℃时的离子传导率为 10^{-3}scm^{-1} ^[44]。(15)是聚乙二醇和二甲基二氯硅烷缩合得到的共聚物^[45, 46]。(16)是PEO接枝的聚甲基硅氧烷, 它与 LiClO_4 的交联型复合物室温的离子传导率达到 10^{-4}scm^{-1} ^[47]。(17)是PEO与甲基硅氧烷的嵌段共聚物, 它与 LiClO_4 的交联型复合物室温的离子传导率为 10^{-5}scm^{-1} ^[48]。(18)是甲基丙烯酸聚醚酯自由基聚合得到的聚合物^[49~51]。(19)是甲基丙烯酸羟乙基酯和甲氧基聚乙二醇的磷酸氯反应物反应得到的大单体的聚合物^[52]。

目前室温下高分子离子导体的最高离子传导率达 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{scm}^{-1}$ 。作为高分子离子导体并不只是单一追求高的离子传导率, 而且还要求高的离子传导密度、良好的耐化学、电化学性、热稳定性和高的机械强度等。关于单离子传导的高分子固体电解质, Shriver等^[53]和Bannister等^[54]设计了聚磺酸碱金属盐、季胺型高分子电解质盐和PEO

混合的单离子传导的高分子固体电解质。单离子传导高分子电解质离子扩散系数小,离子移动的难度大些,它的离子传导率明显地受PEO含量的影响。土田等^[55]设计了甲基丙烯酸锂盐与甲基丙烯酸聚醚酯的共聚物,室温下的离子传导率为 10^{-7}scm^{-1} 。这种离子导体在直流电场下的离子迁移行为十分稳定,其导离子率几乎不随时间而变化(图4)。他们还将聚甲基丙烯酸聚醚酯中甲氧基聚醚的末端甲基氧化成羧酸,然后合成锂盐型的单离子传导的高分子电解质^[56],其导离子率为 10^{-10}scm^{-1} ,若与甲基丙烯酸聚醚酯共聚,其导离子率可提高100~1000倍。

参照无机结晶电解质的传导机理,若高分子结晶中也具备离子传导的合适空间,形成规则、连续的电位场,有希望开辟出新型的高分子固体电解质。最近已有报道结晶性聚乙烯亚氨氢质子型的离子导体^[57]。

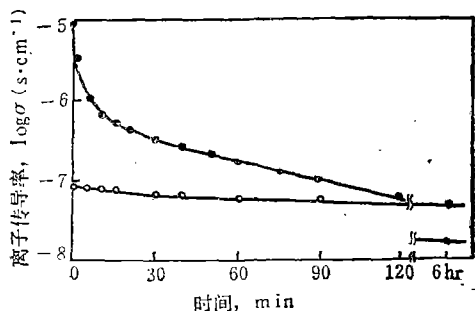


图4 直流电场中离子传导率与时间的关系

—○—单离子传导高分子电解质; —●—双离子传导高分子电解质

高分子固体电解质的应用

目前作为电池的电解质材料主要使用水及非水体系的电解液,它存在液漏、长期使用稳定性差、重量大等问题。采用高分子固体电解质薄膜做成夹心结构的固体电池,能大大减轻电池的重量并能提高能量密度^[58,59],若与聚乙炔等有机导电高分子的电极材料并用,可制作加工性能良好的全有机固体电池。Chiang等试验了以聚乙炔膜

为电极、PEO-NaI为电解质的三合一结构的全固体电池^[60], $V_{bc}=2.8\sim 3.5\text{V}$, $I_{sc}=12\text{mA}/\text{cm}^2$,能反复充放电使用20次。当前世界各国正积极开发这种高分子固体电解质型的轻量、大容量二次电池^[61](图5)。

高分子固体电解质材料,还可用作响应速度快、稳定性好、能耐连续振动和扭曲变形的电色显示器(electrochromic display)(ECD)^[62,63],它具有电量、视野广的优点,将可用作袖珍型的电视及一系列薄膜显示材料。

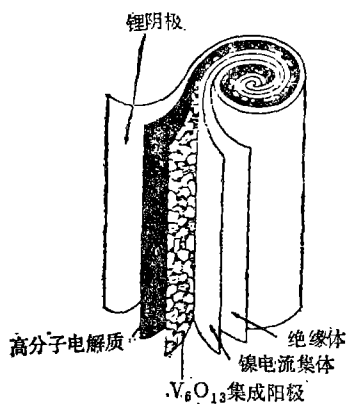


图5 使用高分子离子导体的锂固体二次电池的结构

使用透明度高的分子固体电解质材料,应用ECD原理将可制成自动调光的窗玻璃,还可作为紫外线及合适波长可见光的滤波器。

高分子固体电解质夹持在两电极当中,在电解质和电极分解电位以下加直流电压时,离子偏向电极一方,在电极与电解质界面间形成双电荷层,这种双电荷层的容量很大,可用作积累静电能的大容量电容器及高分解电压、高压位保持力的电位记忆零件等。

固体电解质一般只能透过特定的离子,利用此性能可在膜的两侧产生特定的离子浓度差,测定由此产生的电动势可作为离子和气体的传感器^[64,65]。另外利用固体电解质作为反应场可用于电解聚合,如在高分子

固体电解质膜中浸上吡咯,电解聚合时可在电极上产生聚吡咯的薄膜^[66]。

综上所述,我们可以看出高分子固体电解质具有众多的应用前景,是研究价值很高的领域。若能得到符合以上应用要求的高分子固体电解质,人类的生活环境将会得到极大的改善。薄型、高能密度的电池能达到实用化程度的话,就可促进电气汽车的普及,消除令人烦恼的公害及资源不足等问题。在家庭中使用这种二次电池,可满足自家的电力需求,大大减少影响市容的名目繁多的输电系统。另外电视、计算机系统的轻量、小型化,将会给人们带来诸多方便。当然,要实现这些理想还要攻克众多的难关,还需有志于此领域研究的科技工作者的共同努力,所幸的是近年来国内外投身于此研究领域的人数正逐年增加。

参 考 文 献

- [1] 绪方直哉, 化学, 1988, 43, 272.
- [2] Ratner, M. A. and Shriver, D. F., *Chem. Rev.*, 1988, 88, 109.
- [3] 大野弘幸、土田英俊, 高分子, 1987, 36, 790.
- [4] Watanabe, M. and Ogata, N., *Br. Polym. J.*, 1988, 20, 181.
- [5] Armand, M. B., *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1986, 16, 245.
- [6] Fenton, D. E., Parker, J. M. and Wright, P. V., *Polymer*, 1973, 14, 589.
- [7] Armand, M. B., Chabagho, J. M. and Duclot, M. J., "Fast Ion Transport in Solids", North Holland Publishing Co., 1979, p131.
- [8] Bruce, P. G., Krok, F., Evans, J. and Vincent, C. A., *Br. polym. J.*, 1988, 20, 193.
- [9] MacCallum, J. R., Tomlin, A. S., Tunstall, D. P. and Vincent, C. A., *Br. Polym. J.*, 1988, 20, 203.
- [10] Bridges, C., Chadwick, A. V. and Worboys, M. R., *Br. Polym. J.*, 1988, 20, 207.
- [11] West, k., Christansen, B. Z., Jacobsen, T., Lorenzen, E. H. and Skaarup, S., *Br. Polym. J.*, 1988, 20, 243.
- [12] Cowie, J. M. G., Martin, A. C. S. and Firth, A. M., *Br. Polym. J.*, 1988, 20, 247.
- [13] Kronfli, E., Lovell, K. V., Hooper, A. and Neat, R. J., *Br. Polym. J.*, 1988, 20, 276.
- [14] Nicholas, C. V., Wilson, D. J., Booth, C. and Giles, J. R. M., *Br. Polym. J.*, 1988, 20, 289.
- [15] Mussarst, B., Conbeeney, K., Siddiqui, J. A. and Wright, P. V., *Br. Polym. J.*, 1988, 20, 293.
- [16] Huq, R. and Farrington, G. C., *Solid State Ionics*, 1988, 28—30, 990.
- [17] Passiniemi, P., Takkumäki, S., Kankare, J. and Syrjämä M., *Solid State Ionics*, 1988, 28—30, 1001.
- [18] Argoud, J. C., Gorecki, W. and Foulletier M., *Solid State Ionics*, 1988, 28—30, 1004.
- [19] Donoso, G. P., Berthier, C., Mali, M., Roos J., Brinkmann D. and Armand M. B., *Solid State Ionics*, 1988, 28—30, 1018.
- [20] Wieczorek, W., Plochanski, J., Przyluski, J., Glowinkowski, S. and Pajak Z., *Solid State Ionics*, 1988, 28—30, 1014.
- [21] Fenton, D. E. and Parker, J. M., Wright, P. V., *Polymer*, 1973, 14, 589.
- [22] Ono, K., Konami, H. and Murakami, K., *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 2665; Awano H., Ono, K. and Murakami, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1982, 55, 2530.
- [23] Lee, C. C., Wright, P. V., *Polym.*, 1982, 23, 681; Parker, J. M., Wright, P. V. and Lee, C. C., *Polymer*, 1981, 22, 1305.
- [24] Cheradame, H., Souquet, J. L. and Latour, J. M., *Mat. Res. Bull.*, 1980, 15, 1173.
- [25] Rietman, E. A., Kaplan, M. L. and Cava, R. J., *Solid State Ionics*, 1987, 25, 41.
- [26] Rietman, E. A., Kaplan, M. L. and Cava, R. J., *Solid State Ionics*, 1985, 17, 67; Munshi, M. Z. A., Owens, B. B. and Ngyenu, S., *Polym. J.*, 1988, 20, 597.
- [27] Robitaille, C. D. and Fauteux, D., *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133, 307.
- [28] Foutanella, J. J., Wintersgil, M. C., Calame, J. P., Pursel, F. P. and Figueroa, D. R., *Solid State Ionics*, 1983, 9—10, 1139.
- [29] Watanabe, M., Rikukawa, M., Sanui, K., Ogata, N., Kato, H., Kobayashi, T. and ohtaki, Z., *Macromolecules*, 1984, 17, 2902.
- [30] Watanabe, M., Togo, M., Sanui, K., Ogata, N., Kobayashi, T. and Ohtaki, Z., *Macromolecules*, 1984, 17, 2908.
- [31] Watanabe, M., Rikukawa, M., Sanui, K. and Ogata, N., *J. Appl. Phys.*, 1985, 58, 736.
- [32] Chiang, C. K., Davis, G. T., Harding, C. A. and Takahashi, T., *Macromolecules*, 1985, 18, 825.
- [33] 西林浩文、高木康裕、堀丰文、田中隆一、齐藤省吾, 高分子学会预稿集, 1985, 34, 3013.
- [34] Fang S. B., Fang Z. and Jiang Y. Y., *Polym. Bull.*, 1988, 19, 81.
- [35] Li Y. J., Wu L. R., Fang S. B. and Jiang Y. Y., *Chinese J. Polym. Sci.*, 1989, in

- press.
- [36] Cheradame, H., Souquet, J. L. and Latour, J. M., *Mat. Res. Bull.*, 1980, 15, 1173.
- [37] Killis, K., LeNest, J. F., Cheradame, H. and Gandini, A., *Makromol. Chem.*, 1982, 183, 2835.
- [38] Killis, A., LeNest, J. F., Gandini, A. and Cheradame, H., *Macromolecules*, 1984, 17, 63.
- [39] Watanabe, M., Nagano, S., Sanni, K. and Ogata, N., Kobayashi, T. and Ohtaki, Z., *Polym. J.*, 1984, 16, 711.
- [40] Watanabe, M., Sanui, K., Ogata, N., Kobayashi, T. and Ohtaki, Z., *J. Appl. Phys.*, 1985, 57, 123.
- [41] Watanabe, M., Sanui, K., Ogata, N., Inoue, F., Kobayashi, T. and Ohtaki, Z., *Polym. J.*, 1985, 17, 549.
- [42] Watanabe, M., Nagano, S., Sanui, K. and Ogata, N., *Solid State Ionics*, 1986, 18 & 19, 338.
- [43] Mei H. L., Okamoto, Y., Skotheim, T. and Harris, C. S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, 160, 321.
- [44] Blonsky, P. M., Shriver, D. F., Austin, P. and Allcock, H. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 6854.
- [45] Nagaoka, K., Naruse, H., Shinohara, I. and Watanabe, M., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1984, 22, 659.
- [46] 成瀬宏治, 齐藤俊树, 池田幸治, 关根吉郎, 篠原功, 高分子学会预稿集, 1985, 34, 2021.
- [47] Fang S. B., Liu L., Li Y. J. and Jiang Y. Y., *Chinese J. Polym. Sci.*, 1989, 7 (1), in Press.
- [48] Li Y. J., Fu Y. W., Fang S. B. and Jiang Y. Y., *Chinese J. Polym. Sci.*, 1988, 6 (4), 332.
- [49] Bannister, D. J., Davies, G. D., Ward, L. M. and McIntyre, J. E., *Polymer*, 1984, 25, 1600.
- [50] Xia D. W., Soltz, D. and Smid, J., *Solid State Ionics*, 1984, 14, 221.
- [51] Kobayashi, N., Uchiyama, M., Shigehara, K. and Tsuchida, E., *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 987.
- [52] 山田瑛, 重原淳孝, 藏田保幸, 高分子学会预稿集, 1985, 34, 903.
- [53] Hardy, L. C. and Shriver, D. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 3823.
- [54] Bannister, D. J., Davies G. D., Ward, L. M. and McIntyre J. E., *Polymer*, 1984, 25, 1291.
- [55] Kobayashi, N., Uchiyama, M. and Tsuchida, E., *Solid State Ionics*, 1985, 17, 307.
- [56] Ishizaka, H., Kobayashi, N., Ohno, H. and Tsuchida, E., *Polym. Prep. Jpn.*, 1987, 36, 741.
- [57] Watanabe, M., Ikezawa, R., Sanui, K. and Ogata, N., *Macromolecules*, 1987, 20, 968.
- [58] Ohno, H., Matsuda, H., Mizoguchi, K. and Tsuchida, E., *Polym. Bull.*, 1982, 3, 271.
- [59] Tsuchida, E., Ohno, H. and Tsunemi, K., *Electrochim. Acta*, 1983, 28, 591.
- [60] Chiang C. K., *Polymer*, 1981, 22, 1454.
- [61] Shriver, D. F. and Farrington, G. C., *Chem. & Eng. News*, 1985, May 20, p42.
- [62] 小林範久, 大野弘幸, 土田英俊, 広桥亮, 高分子论文集, 1987, 44, 317.
- [63] Tsuchida, E., *Polym. Prep. Jpn.*, 1987, 36, 21.
- [64] 山内繁, 笛木和雄, 电气化学, 1982, 50, 46.
- [65] *Chem. & Eng. News*, 1985, Nov. 25, p28.
- [66] Watanabe, M., Tadano, K., Sanui, K. and Ogata, N., *Polym. Prep. Jpn.*, 1987, 36, 745.

Polymeric Solid Electrolytes

Fang Shibi, Li Yongjun, Jiang Yingyan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Summary A review with 66 references on the ionic conducting mechanism, properties, recent developments and future application of polymeric solid electrolytes.

Key words polymeric solid electrolytes, single-ion conductor, bi-ion conductor, polyether, polyester, polyimine, polysiloxane, polymers containing polyether segments, network polymer, solid battery, condenser, electrochromic display, sensor, blind, electric polymerization