

高分子固体电解质研究进展

孙 杰 刘昌炎

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

摘要 高分子固体电解质(SPE)具有质轻、粘弹性好、易成膜等许多无机电解质和有机溶剂电解质所不可比拟的优点,近年来得到了很大的发展。这种新型材料的应用主要集中于开发全固态锂电池和锂离子电池。本文对SPE的电性能、离子传导特性以及提高SPE性能的途径等作了综述,并对其发展前景作了简要的探讨。

关键词 高分子固体电解质, 聚氧乙烯, 离子电导率

固体电解质是指具有高离子传导性的固体材料。70年代以前主要着眼于无机物,1973年Wright等^[1]首次发现了聚氧乙烯(PEO)与碱金属盐络合具有离子导电性,使固体电解质的研究进入了一个崭新的阶段,SPE的研究日益引起人们的兴趣和重视。1979年,Armand等^[2]报道PEO的碱金属盐络合物在40~60℃时电导率达 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,且具有良好的成膜性能,可用作锂电池电解质。近年来,人们的研究主要集中于在保持其力学性能的前提下提高室温电导率 σ 。目前,这方面的研究已取得很大的进展,显示出广阔的应用前景。

1 SPE的性能和离子传导规律

目前,SPE的研究主要集中于开发全固态锂电池和锂离子电池。SPE用作电池电解质有许多不可比拟的优点:

(1) 质轻 可减轻电池的重量,提高电池的能量密度,用在汽车动力上显得特别优越;

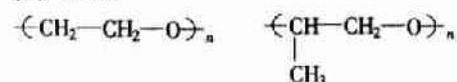
(2) 成膜性好 可制成几微米厚的薄膜,减小电池的内阻,易制成空间利用率高的薄膜电池;

(3) 粘弹性好 可使电极与电解质界面间接触良好,克服电极反应过程中所引起的体积变化问题;

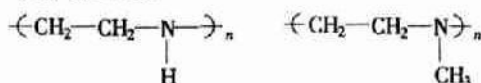
(4) 稳定性好 所选用的SPE具有较高的分解电压,在电池工作过程中有较好的化学和电化学稳定性,克服了电池漏液问题,使用起来安全可靠,并可大大延长电池的工作寿命。

在SPE研究中曾采用过以下几类高分子。

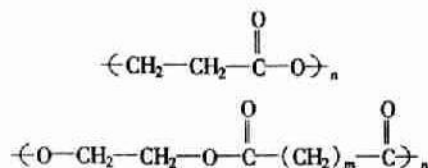
(a) 聚醚



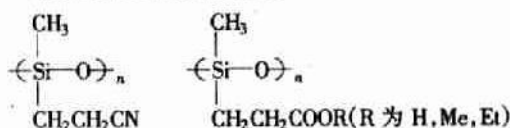
(b) 聚亚胺



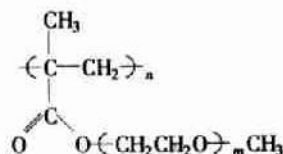
(c) 聚酯



(d) 聚硅氧烷衍生物

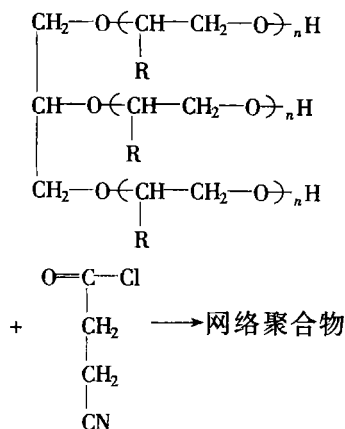


(e) 含聚醚链段的聚合物



孙 杰 1994年毕业于东北师范大学化学系,同年考入中国科学院化学研究所物理化学专业攻读硕士学位至今。在刘昌炎老师的指导下,现主要从事锂离子电池电极、电解质材料的合成及理论研究。

(f) 网络聚合物



过去的许多研究表明, PEO 的络合效果最佳, 因此大量的工作集中于对 PEO 的研究上。Armand 等^[2]提出, PEO 与碱金属离子的络合有一定的化学计量关系, 其基本结构是 $(\text{PEO})_4-\text{LiX}$ 。他们认为离子电导是通过离子在螺旋形溶剂化结构的隧道中的跃迁而实现的。这种模型能够解释为什么当 $[\text{EO}]/\text{Li}$ 接近于 8/1 时具有最高电导率。因为这时空穴与非空穴交替存在最有利于固态离子导电。

Berthier 等人^[3]的研究表明, 由 PEO 和锂盐络合而成的 SPE 常温下存在非晶相、纯 PEO 相、富盐相 3 个相。通过 NMR 证实离子传导发生在非晶相高弹区。Fauteux 等人^[4]的研究也得出相同的结论。一般认为, SPE 的导电机理是首先迁移离子同高分子链上的极性基团络合。在电场作用下, 随着高弹区中分子链段的热运动, 迁移离子与极性基团不断发生络合-解络合过程, 从而实现离子的迁移(图 1)。

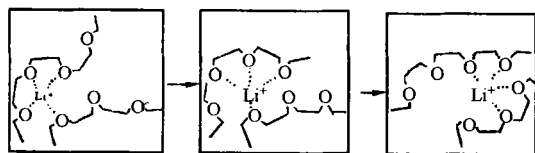


图 1 PEO 与 Li 盐复合物中无定形区域的离子传导模型

就某种程度而言, SPE 可看作液体电解质, 其有序程度介于晶体和液体之间。SPE 电导率

遵循以下关系。

$$\sigma = \sum_{i=1}^n n_i q_i \mu_i \quad (1)$$

式中 n ——载流子数;

n_i ——第 i 个载流子;

q_i ——第 i 个载流子电量;

μ_i ——第 i 个载流子迁移率。

对于 Li_x 型电解质, (1) 式可写为:

$$\sigma = n_+ e \mu_+ + n_- e \mu_- = ne(\mu_+ + \mu_-) \quad (2)$$

式中 e ——一个电荷的电量;

μ_+ ——带正电荷的载流子迁移率;

μ_- ——带负电荷的载流子迁移率。

为提高电导率, 用介电常数高的聚合物和离解能小的添加盐常是较好的办法。本文所讨论的阳离子主要为一价锂离子。阴离子一般用较大的软离子, 多采用 ClO_4^- 、 CF_3CO_3^- 等, 这样可降低其对阳离子的静电作用, 使盐易于离解。

离子电导率与温度、浓度、压力、介电常数等多种因素有关。研究最多的是离子电导率与温度的关系。Wright 等^[5]的研究表明, 对于晶态电解质, 离子电导遵循阿累尼乌斯定律:

$$\sigma = A \exp(-E_a/R_T) \quad (3)$$

式中 A ——指前因子;

E_a ——表观活化能。

而对于非晶态电解质, 离子电导则遵循 VTF 方程^[7]和 WLF 方程^[8]:

$$\text{VTF 方程 } \sigma = AT^{-1/2} \exp[-B/R(T-T_0)] \quad (4)$$

式中 A ——与载流子浓度有关的常数;

B ——与活化能有关的常数;

T_0 ——与玻璃化温度有关的常数。

$$\text{WLF 方程 } \lg[\sigma(T)/\sigma(T_g)] = -C_1(T-T_g)/(C_2+T-T_g) \quad (5)$$

式中 C_1 、 C_2 ——WLF 方程参数;

T_g ——任意参考温度;

T_g ——玻璃化温度。

大多数 SPE 的 $\sigma(T)$ 曲线呈现以下 5 种特征之一。

(1) 在可利用温度范围内遵循 VTF 方程;
 (2) 低温下遵循阿累尼乌斯定律, 高温下遵循 VTF 方程;

(3) 整个温度范围内遵循阿累尼乌斯定律。但有两个不同的表观活化能 E_a , 接近 T_g 的温度时一个较高的 E_a , 较高温度时一个较低的 E_a ;

(4) 比 T_g 略高的温度范围内遵循 VTF 方程, 而在更高的温度时则遵循阿累尼乌斯定律;

(5) 在任一温度范围内既不遵循阿累尼乌斯定律, 也不遵循 VTF 方程。

前3种是较常见的特征, 而(5)则很难理解。

VTF 方程和 WLF 方程能较好地解释电导率随盐浓度出现极大值的现象。但它只考虑了离子的迁移过程, 而离子电导不仅与离子迁移过程有关, 也与离子产生过程有关。产生载流子的过程遵循阿累尼乌斯方程:

$$n = N_0 \exp(-u/2\epsilon KT) \quad (6)$$

式中 n ——载流子数;

N_0 ——活化能为零时载流子数;

u ——晶格能;

ϵ ——介电常数。

离子扩散遵循 FVT, 即 Cohen - Turnbul 方程^[6]

$$D_{(T)} = D_0 \exp(-rV_i^*/V_f) \quad (7)$$

式中 $D_{(T)}$ ——温度 T 时离子扩散系数;

D_0 ——常数;

r ——数值因子;

V_f ——介质的自由体积;

V_i^* ——离子迁移所需的自由体积。

离子的流动性则遵循 Nernst - Einstein 方程:

$$\mu = ZeD/kT \quad (8)$$

式中 Z ——载流子所带电量;

k ——Boltzaman 常数。

为此有人根据式(1)、(2)、(6)、(7)、(8)推出方程:

$$\sigma = \frac{e^2 N_0 D_0}{kT} \exp\left[\frac{-u/2\epsilon}{kT} + \frac{rV_i^*}{V_f}\right] \quad (9)$$

方程(9)考虑了温度、电解质浓度、介电常数、电离能等多种因素对电导率的影响, 因而有一定的理论价值。

研究固体电解质的理论很多。如分子动力学方法、密度函数方法、跳跃模型、动态无序模型、动态渗透理论等。目前, 这些理论都还有一定缺陷, 不能圆满地解释高分子固体电解质电导率随温度、盐浓度、离子尺寸、高分子分子量、介电常数、压力等变化的关系。这方面还需做大量的研究工作, 以指导寻找最理想的高分子电解质材料。

2 提高 SPE 性能的途径

高分子电解质发展经历了两个阶段。第一阶段是以 PEO 为基材, 由于室温电导率太低, 限制了其用途; 第二阶段是用高分子母体截留部分有机溶剂, 再与锂盐络合。这类电解质也称为胶状电解质, 其导电性能有很大程度的提高。

评价 SPE 的导电性能, 通常有以下几个重要的技术指标: 导电离子种类、电导率 σ 、离子迁移数 t_+ 、分解电压。目前广泛采用的 PEO 与锂盐复合体系, 分解电压在 4.5V 以上, 已能满足电池的要求。但室温电导率偏低, 仍是急需解决的问题。在这种体系中, 阴阳离子均参与导电, 阳离子迁移数 t_+ 低。电池工作时, 出现浓差极化, 增大了电池的内阻, 降低了电池的库仑效率和循环寿命。因此, 制备 t_+ 接近于 1 的阳离子导体也是 SPE 发展的迫切要求。

为提高室温电导率, 可对高分子改性以增大非晶区比例, 提高分子链的活动性和盐的解离度。对于 PEO - LiX 络合物, 采用的改性途径有化学的(如共聚和交联), 也有物理方法(如增塑和共混)。

2.1 共聚

共聚的方法分 3 种, 包括无规共聚^[9~11]、嵌段共聚^[13]、接枝共聚^[14]。通过共聚可降低产物的结晶度, 从而达到提高电导率的目的。但是, 传统的共聚方法只能得到室温电导率为 $10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右的电解质, 效果并不显著。

Ichino 等人^[12]运用全新的观念,用共聚的方法合成了一种双相电解质。以非极性的聚丁二烯为中心作支持相,极性的吡咯烷酮为导电相。 Li^+ 通过极性相进行传导,室温下离子电导率达 $10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,并有较好的力学性能,是合成 SPE 的有效途径。

2.2 交联

交联^[15~17]有抑制 PEO 链结晶的作用,同时可改善产物的力学性能。然而,用交联的方法却难以获得室温电导率和阳离子迁移数均较高的电解质。

2.3 共混

Przyluski 等人^[18,19]用 PEO 与聚丙烯酰胺 (PAAM) 共混,再与 LiClO_4 形成络合物,室温电导率高于 $10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。Tsuchida 等人^[20]用 PEO 和 Flemion 共混,作为锂离子导体,室温电导率达 $10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,且具有较好的机械加工性能。Appelfecchj 等^[21]研制了一类新的共混体系,把两种高分子、增塑剂、锂盐、陶瓷填料以一定比例共混,30℃时电导率达 $2\times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,并显示出很高的电化学稳定性。通过共混可有效降低聚醚的 T_g 和结晶度,从而提高其室温电导率,但产物力学性能有一定损失。Ichino 等^[12]运用全新的观念,用丁苯橡胶和丁腈橡胶共混,合成了一种双相电解质。非极性的丁苯橡胶为支持相,保证电解质具有较好的力学性能。极性的丁腈橡胶为导电相,锂离子在导电相中进行传导,室温电导率达 $10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

2.4 增塑

增塑亦可大大降低聚醚的 T_g 和结晶度,达到提高室温电导率的目的,是目前所用的提高 SPE 室温电导率的最好办法。所用的增塑剂应具有较大的介电常数,以促进盐离解;必须与聚醚之间有良好的相容性;在应用温度范围内蒸气压低,不易挥发;对电极材料及电化学反应有良好的稳定性。使用较多的增塑剂为碳酸丙烯酯(PC)或碳酸乙烯酯(EC),也有一些增塑盐或它们的复合体系。Ballard 等^[22]用 PC 作为增塑剂,对网状 PEO 进行改性,室温时电导率接近

$10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。但 PC 与 PEO 相容性差,损失了原来的机械加工性能。Charles 等人^[23]则用 $\text{LiN}[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2$ 和邻苯二甲酸甲酯(DEEP)的复合物对 PEO 进行改性,20℃时,电导率从 $7.7\times 10^{-7}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 上升到 $4.6\times 10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。他们也用 PC 和 EC 作复合增塑剂对 PEO 进行改性,发现 $(\text{PEO})_{20}(\text{PC})_{10}(\text{EC})_{10}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 在高温下发生相分离,以致于在第二次循环时失去所有优点而变得与纯 PEO + LiX 体系相同。周如琪等人^[24]也作了相似的研究工作,发现用 PC + EC 改性的 PEO 体系室温电导率接近 $10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,电解质膜柔韧性得到改善,但锂离子迁移数从 0.54 降低到 0.30,在充放电过程中出现较大的极化现象。Megahed 等人^[25]用 PC + EC 复合增塑剂对聚丙烯腈(PAN)进行改性,室温电导率达 $4\times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。锂离子迁移数也大大提高到 0.6~0.7 之间。使用 γ -丁内酯(BL)作为增塑剂也产生同样的效果。它们的分解电压均在 4.5V 以上。基于以上这些优点,这是目前所发现的综合性能较好的高分子电解质。然而,PC、EC 的加入易对电极发生腐蚀作用,在电池工作过程中形成钝化膜。Slane 等人^[26,27]发现,沸石粉末加入上述体系,可减缓电极表面钝化膜的形成,提高 SPE 的粘弹性和物理稳定性,阻止了腐蚀性溶剂的流动及低温下电解质的晶化过程,从而提高低温电导率。

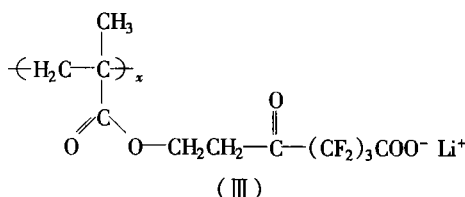
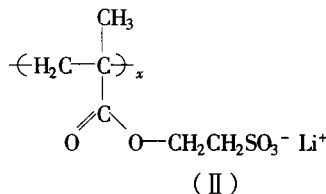
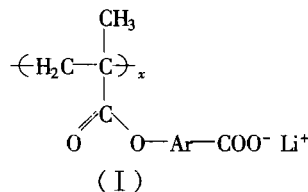
另外,运用不同的膜加工方法,也对电解质的电导率有一定影响。扬雷玲等人^[28,11]的研究表明,对于 PEO - LiClO_4 体系,用热辊热压法制得的膜相对于溶液浇铸法所得的膜分子量有所下降,电导率略有提高。从制备工艺看,热辊热压法无溶剂操作,工艺流程简单,又可防止环境污染,因而有较大的优越性。

由上述两种方法制得的电解质膜厚度在几十微米到一百微米,较厚,还不能有效地补偿 SPE 室温电导率低的缺陷。Ogumi 等人^[29,30]用等离子体聚合的方法制成了厚度为 $1\mu\text{m}$ 的固体电解质薄膜,这种超薄电解质膜可大大降低电池内阻,从而提高电池的库仑效率。但要制

成这种超薄电解质膜,材料本身必须具有良好的机械加工性能。一个最简单的办法是在电解质中加入惰性微粒。Weston 等人^[31]的研究表明,在 PEO-LiClO₄ 体系中,加入体积比为 10% 的 Al₂O₃ 粉末,可大大提高电解质的加工性能,而且对电导率没有影响。Slane 等^[26,27]的研究也表明,在 PAN+PC+EC 体系中,加入少量沸石粉末,可提高电解质的粘弹性,改善它的加工性能。

改善电解质性能的另一个重要问题是提高阳离子迁移数 t_+ 。大多数 SPE 的 t_+ 在 0.2~0.5 之间,有的甚至小于 0.1,这大大限制了 SPE 的应用。近来的一系列文章中^[18,32~34]讨论了阴离子迁移引起的浓差极化现象。在充放电过程中,它们集结在电极/电解质界面,阻碍 Li⁺ 的迁移,降低了电池的能量效率和使用寿命。Stevens 等人^[35,36]的研究也表明,单离子导体比双离子导体的电导率随时间变化平稳,放电电流稳定(图 2)。因此,制备阳离子导体,使锂离子迁移数 t_+ 接近于 1,是一个很重要的工作。目前,这方面的研究工作很多。Bannister 等^[14]用高价阴离子的双盐(LiOOC(CF₂)₃OOCLi)与聚醚掺杂,得到的络合物呈现较高的阳离子迁移数。这种增加阴离子尺寸或电荷、抑制阴离子运动从而增加阳离子迁移数的方法效果并不显著。把阴离子作为高聚物的

一部分,从而在导电时,只有阳离子发生移动。他们采用高分子量的 PEO 与下面 3 种盐共混。



在 80℃ 时,这些共混物的锂离子电导率可达 10⁻⁵S·cm⁻¹。然而,这种共混体系室温下结晶相含量高,PEO 与聚合物盐之间易发生相分离,仍有很多缺点。张升水等人^[37]利用甲基丙烯酸烷基磺酸锂和甲基丙烯酸齐聚氧化乙烯酯两系列功能单体,研制了具有高阳离子导电性的均相共混复合体系,室温 Li⁺ 电导率达 1.1 × 10⁻⁶S·cm⁻¹。Benrabah 等人^[38,39]运用无机高分子锂盐与有机高分子共聚,获得了室温电导率高达 10⁻⁵S·cm⁻¹ 的锂离子导体。这种无机有机共聚物具有较好的力学性能。另外,有人^[40,41]合成了一系列含(EO)_n 结构单元的共聚体系,有线型主链结构,也有网络聚合物,它们的锂离子电导率在室温下达 10⁻⁶S·cm⁻¹,力学性能较好。

设计无机有机复合导体是提高阳离子迁移数的又一重要方法。即以高导电性的无机阳离子导体为阳离子导电核,高分子为成膜剂构成的复合物。这种复合物也就是人们常说的“Polymer in salt”型电解质。Stevens 等人^[35]用具有高离子导电性的 LiAg₄I₅ 与 PEO 复合,在锂盐与 EO 摩尔比为 1:1 时,20℃ 时电导率达 10⁻⁴

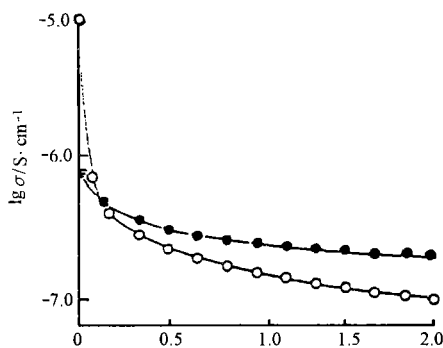


图 2 直流电流极化下离子电导率随时间的变化

●—单离子导体;○—双离子导体;
极化电压 3V;温度 30℃

$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。其锂离子迁移数为 1。Watanabe 等人^[42~44]在一系列文章中,用卤化吡啶(PyX)和 AlCl_3 制成熔盐,再加入聚吡啶的卤化物作成膜剂制成室温电导率高达 $10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的阳离子(Py^+)导体。目前,这种高分子电解质的应用还未见报道。Angell 等^[45]在 Watanabe^[44]观念的基础上,用几种锂盐以一定比例熔融制成无机锂离子导体,其室温电导率在 $10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右,再加入少量的 PEO 或 PPO 为成膜剂,当 $\text{LiX}:\text{EO}$ 摩尔比为 4:1 时,其室温电导率达 $10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这种电解质 t_+ 为 1,加工性能尚可,是目前报道的综合性能最好的高分子固体电解质。

除对高分子主体进行改性外,选择合适的碱金属盐也很重要。阳离子一般为锂离子。阴离子尺寸应较大,易极化,在较广的温度和浓度范围内能使高分子材料呈非晶态,应用较强酸的根作阴离子可避免离子对的形成。此外,所用盐对电极氧化还原稳定性亦很重要。目前常用的盐为 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 两种。

盐的浓度对电导率影响也很大。浓度过低,载流子数太少,电导率低。对于 PEO 体系,盐浓度过高,又使非晶相 T_g 升高,影响盐的解离度,形成双离子体或多离子体,反而使电导率降低。而对于聚乙烯基乙醇(PVA)体系^[50],电导率随盐浓度升高而升高,而不会出现极大值。因此,应根据不同的高分子体系,选择合适的盐浓度。既要获得较高的电导率,又要有良好的力学性能。

3 SPE 的应用与展望

SPE 在电子、医疗、空间技术、电致显色、光电化学、传感器等方面有着广泛的用途。在用作全固态锂电池和锂离子电池电解质方面,更是取得了可喜的成果。

使用 SPE,克服了电池工作中的漏液和体积变化问题,延长了电池的工作寿命,易于制成空间利用率高的薄膜电池。Ayra 等^[46~48]研制的全固态锂电池、Sony 公司等^[25,36,49]设计的全固态锂离子电池,能量密度高达 250 ~ 400

$\text{Wh} \cdot \text{L}^{-1}$ (按体积计算)、100 ~ 125 $\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ (按质量计算)(而最普遍的 Ni - Cd 电池能量密度仅为 80 ~ 150 $\text{Wh} \cdot \text{L}^{-1}$ 、30 ~ 60 $\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,最好的 Ni - MH 电池能量密度也仅为 215 $\text{Wh} \cdot \text{L}^{-1}$ 、80 $\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$);库仑效率高达 95% 以上;循环寿命长,100% 深度充放电可循环 1000 次,是 Ni - Cd 电池的两倍;工作电压为 3 ~ 4V,是普通电池的 3 倍;放电电压稳定,电流平稳;自放电率低,月自放电率 1%,而 Ni - Cd、Ni - MH 电池月自放电率均在 10% 以上;质量轻,安全可靠,可长期贮藏,因而锂(离子)电池比普遍使用的 Ni - Cd 电池、铅酸蓄电池及 Ni - MH 电池有更大的优越性和广阔的应用前景。

但是,目前的 SPE 还没有一种能同时达到以下 4 个条件:(1) 室温电导率大于 $10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$;(2) 较宽的温度范围内电导率随极化时间变化平稳;(3) $t_+ = 1$;(4) 良好的机械加工性能。用 SPE 制作的固态电池基本处于实验室阶段,要进行商品化大规模生产,还有待进一步开发和研究。在基础研究方面,对于 SPE 的导电机理、影响离子电导率的基本因素及离子迁移数等问题,都还有待深入探索。

4 参考文献

- 1 Fenton D E, Parker J M, Wright P V. *Polymer*, 1973, 14: 589
- 2 Armand M B, Chabagno J B, Duclot M J. *Fast Ion Transport in Solids*. Vashishta P, et al. eds. North Holland Publishing co, 1979. 131 ~ 136
- 3 Berthier C, Gorecki W, Minier M. *Solid State Ionics*, 1983, 11: 91 ~ 95
- 4 Rabitaile C D, Fauteux D. *J Electrochem Soc*, 1986, 133: 315 ~ 325
- 5 Wright P V. *Br Polym J*, 1975, 7: 319 ~ 327
- 6 Cohen M H, Turnbull D. *J Chem Phys*, 1959, 31: 1164 ~ 1169
- 7 Mark A, Tatner. *Solid State Ionics*, 1988, 28 ~ 30: 3 ~ 33
- 8 Watanabe M, Sanui K, Ogata N. *Macromolecules*, 1986, 19: 815 ~ 819
- 9 Passiniemi P, Takkumaki S. *Solid State Ionics*, 1988, 28 ~ 30: 1001 ~ 1003
- 10 王佛松, 张玉喜. 国际精细与功能高分子化学和工业讨论会预印集. 西安: 1988. 454
- 11 陈立泉, 柳俊, 王超英. *物理学报*, 1987, 36(1): 60 ~ 66
- 12 Ichino T, Matsumoto M, Takeshita Y, Steven J R, Nishi S. *Elec-*

- trochimica Acta, 1995, 40(13 ~ 14): 2265 ~ 2268
- 13 Li Y J, Fu Y W, Fang S B, Jiang Y Y. J Polymer Sci, 1988, 6(4): 332 ~ 336
 - 14 Bannister D J, Davies R, Ward I M. Polymer, 1984, 25: 1291 ~ 1296
 - 15 Fang S B, Liu L, Li Y J, Jiang Y Y. J Polymer Sci, 1989, 7(3): 207 ~ 211
 - 16 Zhang S S, Deng Z H, Wan G X. J Polymer Sci. 1991, 9(4): 326 ~ 332
 - 17 彭新生, 吴淑云. 全国高分子学术报告会预印集(第三分集). 武汉: 1987. 947
 - 18 Puzyluski J, Wiecek W. Materials Science and Engineering, 1992, B 13: 335 ~ 338
 - 19 Wiecek W, Such K, Florianczyk Z, Puzyluski J. Electrochimica Acta, 1992, 37(9): 1565 ~ 1567
 - 20 Tsuchida E, Shigehara K. Mol Cryst Liq Cryst, 1984, 106(3 ~ 4): 361 ~ 369
 - 21 Appelfech J G B, Daufenkery G. J Electrochem Soc, 1996, 143(1): 6 ~ 12
 - 22 Ballard D G H, Cheshire P, Mann T S, Przeworski J E. Macromolecules, 1990, 23: 1256 ~ 1264
 - 23 Charles W, Walker J, Mark S. J Electrochem Soc, 1993, 140(12): 3409 ~ 3413
 - 24 周如琪, 刘庆国, 仇卫华, 张蕴, 赵月娥. 电化学, 1996, 2(1): 41 ~ 46
 - 25 Megahed S, Scrosati B. J of Power Sources, 1994, 51: 79 ~ 104
 - 26 Slane S, Salomon M. J of Power Sources, 1995, 55: 7 ~ 10
 - 27 Munichandraiah N, Scrdon M, Marsh R A. J of Applied Electrochemistry, 1994, 24: 1066 ~ 1072
 - 28 杨常冬. 第五届全国电化学会议论文摘要集. 1989. 4A35
 - 29 Ogumi Z, Uchimoto Y, Takehara Z. J Electrochem Soc, 1990, 137(1): 29 ~ 34
 - 30 Uchimoto Y, Ogumi Z, Takehara Z. J Electrochem Soc, 1990, 137(1): 35 ~ 40
 - 31 Weston J E, Steele B C H. Solid State Ionics, 1982, 7: 75 ~ 79
 - 32 Sequeira C A C, North J M, Hooper A. Solid State Ionics, 1984, 13: 175 ~ 179
 - 33 Armand M. Solid State Ionics, 1983, 10: 745 ~ 754
 - 34 Fauteux D, Massuot A, Melin M, Buren M V, Shi J. Electrochimica Acta, 1995, 40: 2185 ~ 2190
 - 35 Stevens J R, Mellander, Melin M. Solid State Ionics, 1986, 21: 203 ~ 206
 - 36 Zheng H D, Qing Z X, Zheng Y G, Wan G X. J of Power Sources, 1994, 50: 369 ~ 374
 - 37 Zhang S S, Deng Z H, Wan G X. Polym J, 1991, 23: 73 ~ 78
 - 38 Benrabah D, Sylla S, Alloin F, Sanchez J Y, Armand M. Electrochimica Acta, 1995, 40: 2259 ~ 2264
 - 39 Popall M, Du X M. Electrochimica Acta, 1995, 40: 2305 ~ 2308
 - 40 Kobayashi N, Uchiyama M, Tsuchida E. Solid State Ionics, 1985, 17: 307 ~ 311
 - 41 Tsuchida E, Kobayashi N, Ohno H. Macromolecules, 1988, 21: 96 ~ 100
 - 42 Watanabe M, Yamada S I, Sanui K, Ogata N. J Chem Soc Chem Commun, 1993. 929 ~ 931
 - 43 Watanabe M, Yamada S I, Ogata N. Electrochimica Acta, 1995, 40: 2285 ~ 2288
 - 44 Ogata N, Sanui K, Rikukana M, Yamada S I, Watanabe M. Synthetic Metals, 1995, 69: 521 ~ 524
 - 45 Angell A C, Liu C, Sanchez E. Nature, 1993. 362: 137 ~ 139
 - 46 Ayra P C, Indra N. J of Power Sources, 1995. 55: 123 ~ 126
 - 47 Osaka T, Momura T, Nishimura K, Kakuda S, Ishii T. J Electrochem Soc, 1994, 141(8): 1994 ~ 1998
 - 48 Murata K. Electrochimica Acta, 1995, 40: 2177 ~ 2184
 - 49 Peled E, Golodnitsky D. J of Power Sources, 1995, 54: 496 ~ 500
 - 50 Yamamoto T, Inami M, Kanbara T. Chem Mater, 1994, 6: 44 ~ 50

The Progress of Solid Polymer Electrolytes

Sun Jie, Liu Changyan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Summary Solid polymer electrolytes (SPE) have many advantages such as: light weight, good elasticity and viscosity and membrane formability et al over inorganic and organic solvent electrolytes. It has been made great progress recently. The Application of this materials is mainly in developing all solid state lithium battery and lithium ion battery. This paper reviewed on the character of SPE and how to improve its properties so on. The prospect was also discussed.

Key words Solid polymer electrolyte, Poly(ethylene oxide), Ionic conductivity