

综 述

高分子固体电解质设计的新概念

剧金兰^{1,*}, 顾庆超²

(1. 南京化工大学材料学院, 南京 210009; 2. 南京大学化学化工学院, 南京 210093)

摘要: 高分子固体电解质是开发零释放能源——高性能电池的关键材料。本文详细介绍了 20 世纪 90 年代以来高分子固体电解质结构设计的新概念, 包括高分子凝胶电解质、两相高分子电解质, 盐掺杂聚合物 (Polymer-in-salt), 有机/无机纳米复合型电解质, 悬挂柔性短聚醚侧链的网格聚合物电解质。

关键词: 高分子固体电解质; 离子电导率

Wright 于 70 年代发现聚环氧乙烷 (PEO) 与无机盐能形成具有较高的离子导电性的络合物^[1]。这类处于固体状态也能象液体一样溶解支持电解质, 并能发生离子迁移现象的高分子材料, 被称为高分子固体电解质 (solid polymer electrolyte, 简称 SPE), 高分子固态离子导体 (polymeric solid ionic conductor), 高分子快离子导体 (polymeric fast ionic conductor) 和导离子高分子 (ion-conducting polymer)。不久以后, Amund 提出这种络合物可用于电池中^[2]。日益严峻的全球化环保问题急需开发高性能电池作为零释放能源, 因此高分子固体电解质这一新材料引起学者们的极大兴趣, 各国相继从事这方面的研究工作, 特别是有些国家将这方面的研究工作列入国家级项目, 如美国的 USABC, 日本的 NEDO 及欧洲的 JOULE。日本的 YUASA 公司已将凝胶型高分子固体电解质用于聚合物锂离子一次电池, 并有望用于充电电池^[3]。但由于聚合物锂离子电池技术不够成熟, 目前聚合物锂离子电池仅占锂离子电池产量的 2%

具有高的电导率、良好的机械性能和稳定的电化学性能是对新型高分子固体电解质的基本要求。玻璃化转变温度低的改性 PEO 等与锂盐组成的复合物, 离子溶解在高分子相中, 其迁移与高分子链段运动有关。基于此传输机理, 传统高分子固体电解质的室温电导率最高为 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 低于实际应用的要求。实验证明, 无机盐的低聚氧化乙烯溶液的电导率约为 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25°C), 因此人们推测这类高分子快离子导体的室温电导率不可能超越这一数值。要得到电导率更高的高分子固态离子导体, 仅在这类研究体系上开发是不可能的, 必须立足于新的离子传导机理来设计高分子离子导体。

第六届高分子电解质国际会议 (The Sixth International Symposium on Polymer Electrolytes, ISPE-6) 于 1998 年 11 月在日本神奈川举行, 会议吸引了世界各地这一领域的科学家和企业界精英前来参加。这次会议发表的论文显示了这一领域的研究进入了一个崭新时期, 材料设计出现了一些新动

作者简介: 剧金兰, 女, 南京化工大学讲师, 1999 年获南京大学高分子科学与工程专业博士学位, 现从事高分子固体电解质及透明纳米功能涂料的研究工作;

* 通讯联系人。

向。本文旨在综述近几年高分子固体电解质结构设计中具有代表意义的新概念。传统高分子固体电解质的研究,国内外已有多人进行了综述^[4~11],在此不再赘述。

1 高分子凝胶电解质

传统的无溶剂高分子固体电解质在室温下的离子电导率无法达到实际应用要求的 $10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的数量级,因此,考虑到高分子固体电解质的结构与构型,可在高分子主体物中引入液体溶剂,发展增塑型高分子离子导体。这种溶剂必须具备下列特征^[12]:(a)具有高的介电常数,以提高溶解离子的能力;(b)可降低高聚物的结晶度,以促进室温下的离子运动;(c)与高分子有较好的相容性;(d)低挥发性;(e)对金属锂(常用电极材料)稳定。较常用的溶剂有碳酸-1,2-亚丙酯(PC, $\epsilon=64.4$),碳酸亚乙酯(EC, $\epsilon=89.6$), γ -丁内酯和低分子量聚乙二醇等。这种由高分子化合物-金属盐-极性有机化合物三元组分组成的电解质也是固体,但在结构和某些性能上与无溶剂高分子固体电解质有明显差别,常被称为高分子凝胶电解质。Scrosati 称其为第三代高分子固体电解质。通用高分子如 PVDF、PVC、PAN、PVP、PMMA 等价格便宜、材料易得,在 高分子凝胶电解质中应用,适于批量生产,是一个诱人优点。因此,现在有很多人从事此项研究。表 1 列出了最近文献中报道的较有代表性的高分子凝胶电解质体系。其中,聚偏氟乙烯(PVDF)及偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(P(VDF-co-HFP))受到的关注最多,因为以它们为基质的聚合物凝胶电解质能满足电池应用所要求的大多数性能。

表 1 高分子凝胶电解质的离子电导率

电解质组成	温度/ $^{\circ}\text{C}$	电导率/ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	文献
PVDF+20%(wt) PC+20%(wt) LiClO_4	20	3×10^{-5}	13, 14
37PVDF+60PC+3 LiTFSI(mol%)	30	1.7×10^{-3}	15
21PAN+38EC+33PC+8 LiClO_4 [% (wt)]	20	1.7×10^{-3}	16
17PAN+64EC+14PC+5LiTFSI[% (wt)]	20	1.8×10^{-3}	17
3PEGDA+68EC+15PC+14 LiClO_4 [% (wt)]	20	4.0×10^{-3}	17
27PVP+24EC+21PC+18 LiClO_4 [% (wt)]	20	8.0×10^{-4}	16, 17
PMMA+80%1M LiClO_4/PC	25	3.9×10^{-3}	18
PVC/PC/EC/ LiClO_4 (重量比)15/40/40/5	20	1.2×10^{-3}	19
37PVS+60PC+3 LiTFSI(mol%)	30	1.9×10^{-4}	15
Poly (AN-co-MMA)+80%1M $\text{LiClO}_4/\text{EC/PC}$	(RT)	10^{-3}	20, 21
PVC/PMMA/EC/PC/ LiCF_3SO_3 (重量比)17.5/7.5/42/28/5	20	10^{-4}	22
PEO/PAN/PC/EC	30	3.7×10^{-4}	20
10PEO/40PAN/12 LiClO_4 38EC/BL	(RT)	1.2×10^{-3}	23
P(VDF-co-HFP)+1M LiBF_4	30	$\sim 10^{-3}$	24

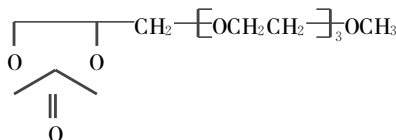
聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、聚氯乙烯(PVC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯基砒(PVS), 丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯共聚物 Poly (AN-co-MMA), 偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(P(VDF-co-HFP)), RT 为室温。

聚合物电解质中离子-离子以及离子-聚合物基体间的相互作用决定着离子迁移的机理和离子电导率。但对凝胶电解质来说, 聚合物/锂离子的配位作用不是获得高离子电导率的必要因素。例如 PVDF 与锂离子不发生配位^[25], PMMA 凝胶电解质中也没有可归属于聚合物/锂离子相互作用的

谱带^[26,27],但以 PVDF 和 PMMA 为基质的聚合物凝胶电解质依然具有较高的离子电导率。PAN 中的一CN—对溶剂和锂离子都有作用^[25]。而 FTIR 和拉曼光谱都指出含乙氧基的聚合物凝胶电解质中,锂离子与聚合物和溶剂都有配位作用^[28]。

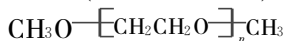
高分子凝胶电解质的主要不足是力学性能差。由于这些凝胶电解质中有机小分子溶剂含量高于 50%,使这些电解质至多可作成自支撑膜,大多呈浆糊状,无法满足工业生产的要求,为此,有人用交联高分子做基质。夏笃伟等用聚乙二醇、三或四官能团异氰酸酯、催化剂、锂盐和极性有机溶剂制得了交联型聚醚高分子凝胶电解质^[29]。

高分子凝胶电解质放置一段时间后,会由于溶剂的挥发使电导率下降。为此,有人建议用不挥发增塑剂代替 PC 或 EC 等。Lee 等在 EC 的 4 位上引入一个短醚链,形成了下列结构的不挥发增塑剂:



加入此增塑剂的 PEO-LiCF₃SO₃ 复合物的室温电导率为 $5 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[12]。

Abraham 用聚乙二醇低聚物的二甲基醚(简称 PEGDME)增塑偏氟乙烯-六氟丙烯



低聚物,与 LiN(SO₃CF₃)₂ 组成力学强度好、“干性”的凝胶电解质,在 70℃ 以下无溶剂挥发,室温电导率大于 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[30]。

2 两相高分子电解质

前已提及,在极性高分子膜中含浸锂盐的非质子性溶剂,可制得室温离子电导率接近有机锂盐溶液的高分子凝胶电解质。遗憾的是,浸渍过程会严重损坏材料的力学性能,使高分子凝胶电解质难以在电子设备中应用。为了解决这一问题,市野敏弘和西史郎等提出了两相高分子电解质的新概念(Dual-phase polymer electrolyte, DPE)^{31~33}。其中一相以其优良的力学性能支撑整个电解质,另一相则形成离子导电通路。

最初,他们采用单种聚合物乳胶制成非均相薄膜。乳胶膜由乳胶粒构成颗粒结构,在颗粒周围包裹着极性乳化剂。将此膜用锂盐/有机溶剂浸泡后,溶液优先进入乳化剂区域,形成两相高分子,得到了机械强度高、电导率达 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 数量级的 DPE。

为了提高室温电导率,他们设计了两种不同的拓扑结构的离子导电通路:混合乳胶 DPE(mixed latex)和核壳乳胶 DPE(core-shell)。DPE 的结构模拟图见图 1。在混合乳胶中,极性乳胶粒、乳化剂共同形成离子导电区,其中富含锂盐溶液。具体结构为:丁苯(SBR)胶乳和丁腈(NBR)胶乳形成随机分布的乳液,蒸发掉分散介质后,形成由 SBR 和 NBR 微粒融合的网状聚合物薄膜。将此膜浸入 Li 盐溶液,NBR 相吸附锂盐熔液,形成离子导电网络,同时非极性的 SBR 相维持力学性能。TEM 证明了上述两相结构的形成。当 Li 盐溶液含量为 61%(wt)时,这种 DPE 的离子电导率接近 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 数量级,说明 SBR 支持相对 Li 盐溶液的电导率影响较小。室温下上述混合胶乳 DPE 的模量为 $6 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。而核壳结构的乳胶 DPE 的通过下述方法制备的,将非极性单体在极性聚合物稳定剂的存在下在分散介质中聚合。这样极性聚合物稳定剂便包裹在非极性聚合物核上,形成一层极性聚合物壳。他们制备了聚丁二烯(PB)/聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)核壳乳胶。当聚合物主体物形成

后, 乳胶粒崩溃, 乳胶核部分地融合形成支撑聚合物相。另一方面, 含浸 Li 盐溶液后极性壳层区域形成离子导电相。核-壳型 DPE 的离子电导率为 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

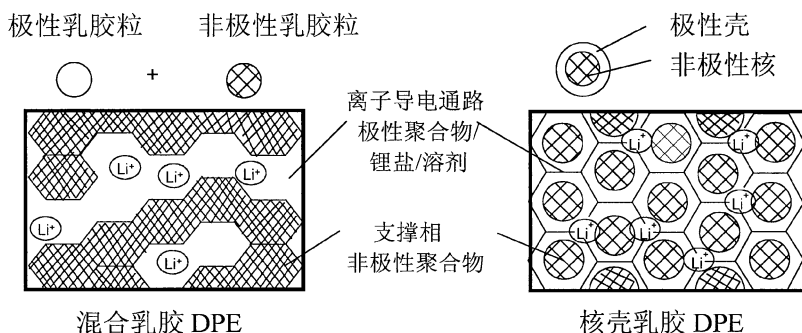


图 1 两相聚合物电解质(DPE)的结构示意图

然而市野等在设计两相高分子电解质时, 没有考虑阳离子与高分子间的配位作用对凝胶电解质室温离子电导率的重要贡献。作者认为在两相高分子电解质中引入这种配位作用后, 在确保体系良好力学性能的前提下, 可以有效提高高分子电解质室温离子电导率。所以, 作者对市野敏弘的创意进行了改进, 采用含有能与锂离子配位的一 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ 链段的高极性高分子环氧乙烷和环氧氯丙烷的共聚物(ECO)与丁腈橡胶(NBR)的溶液共混物为基质制成新型两相高分子电解质^[34,35]。研究表明, 由于 NBR 对 LiClO_4/PC 的亲水性小, 溶液主要贮存于 ECO 相, 形成导电通路, 而 NBR 相起力学支撑的作用。用 FTIR、X 射线衍射法和激光拉曼光谱研究了 LiClO_4 在分子中的存在状态及其与高分子的相互作用。FTIR 谱中, ECO 的 1118cm^{-1} 的醚键蓝移至 1100cm^{-1} 且加宽, 并在 624cm^{-1} 出现新谱带, 其余谱带相似, 这是 Li^+ 与 ECO 中的醚氧配位的结果。而拉曼光谱中 817cm^{-1} 处的新谱带, 更进一步证实了 Li^+ 与 ECO 中的醚氧配位的事实。所以, Li^+ 主要与 ECO 中的醚氧原子配位, 且被 PC 溶剂化, LiClO_4 完全溶解在体系中。动态粘弹谱证明 ECO 与 NBR 是部分相容的, 共混体系包含有 ECO 相、NBR 相和过渡区域^[34]。所形成的两相电解质薄膜在 25°C 下的离子电导率是 $1.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 比市野敏弘的两相高分子电解质的室温离子电导率高 80%。可见锂离子与高分子中醚氧链中的氧原子的配位作用确实对增塑高分子电解质的离子导电性有很大作用。

3 盐掺聚合物(Polymer-in-Salt)

实验表明, 聚合物-盐复合物的离子电导率在锂氧比 = 1:16 接近最高值, 因为体系的 T_g 会随盐浓度的增加急剧升高, 从而使离子迁移困难, 抵销了载流子浓度增加带来的电导率升高效应。为了提高聚合物-盐复合物的室温离子电导率, 可采用添加增塑剂的方法制成聚合物凝胶电解质。但聚合物凝胶电解质的阳离子迁移数低, 而且锂阴极会与增塑剂发生缓慢反应。质脆的快离子玻璃电解质具有良好的离子电导性, 且对锂负极是稳定的, 不妨考虑以含有快离子玻璃的材料为基质来制造高分子固体电解质。于是, Angell 等把传统的“聚合物掺盐”的想法倒转过来, 从含有锂离子的无机熔盐出发, 在其中添加有机聚合物, 来制备锂离子导体^[36-39], 形成盐掺聚合物型电解质(Polymer-in-salt)。由于借助于缠结机理而赋予材料橡胶特性, 所以只需加入少量的高分子量的聚合物。但必须找到这种材料, 它既具有去偶阳离子运动造成的高电导率, 又有橡胶的柔软性。为此, 这种材

料应满足下列要求^[36]：

(a)高盐含量的溶液必须能冷却到室温以下而不发生盐结晶,同时保持高的离子电导率。在加入高分子后,还必须有远低于室温的 T_g , 以确保处于橡胶态,而不是玻璃态;

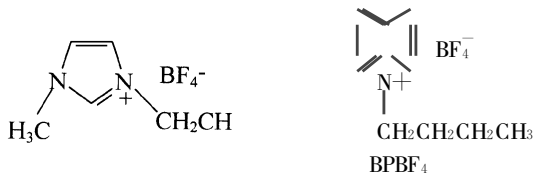
(b)聚合物必须能溶于盐熔体中,并且少量聚合物就可使材料具有橡胶状特性且不显著降低熔盐的离子电导率;

(c)具有上述特性的溶液还必须是单离子(如 Li^+)导体;

(d)该电解质必须有令人满意的电化学稳定性。

Angell 制备了 $50\text{LiI}-30\text{LiOAc}-20\text{LiClO}_4-\text{PPO}4000$ (50, 30, 20 为各锂盐的重量比, 4000 为 PPO 的分子量) 电解质, 其 T_g 在 0°C 附近, 室温下是橡胶状, 它的分解电压为 4.8V, 室温附近的电导率达 $10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上。

由于 Polymer-in-Salt 的性质主要由盐决定而不是由聚合物决定的, 因此开发出新的锂盐是很重要的, 锂盐通过与其他物质共混形成室温下稳定的熔盐体系。Angell 开发了新型盐 $\text{LiO}_3\text{S}-\text{R}-\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{R}-\text{SO}_3\text{Li}$, R 为烷烯基, 或乙烯基氧的低聚物^[38]。其中 R 为聚乙二醇链段的 $\text{LiO}_3\text{S}-\text{PEG}-\text{SO}_3\text{Li}$ 与 $\text{LiClO}_4/\text{LiNO}_3$ 共混物形成的熔盐的室温离子电导率为 $10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ 。渡边等制备了 EMIBF_4 、 BPBF_4 等几种室温熔盐^[40]。 EMIBF_4 与 BPBF_4 结构式分别为:



两者在 30°C 下的电导率分别为 $2\times 10^{-2}\text{S}/\text{cm}$ 和 $3\times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ 。将 2-羟乙基甲基丙烯酸酯溶于 BPBF_4 中原位聚合可得到 30°C 下离子电导率高达 $10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ 网络聚合物电解质。

Forsyth 等^[41~44]以玻璃化转变温度较高的聚合物聚丙烯腈 ($T_g=115^\circ\text{C}$) 和 LiCF_3SO_3 制备了离子电导率较高的 Polymer-in-Salt 电解质, 拉曼光谱研究表明锂离子可与 $-\text{CN}$ 基配位, 该电解质在玻璃化转变温度附近甚至低于 T_g 时仍具有较高的电导率, ^7Li 和 ^1H 宽线 NMR 显示的玻璃化转变温度附近的离子运动, 与电导率测量结果十分吻合, 预示了在一定条件下可使离子的长程传输不再依赖于聚合物链段松弛过程。

4 有机/无机纳米复合型电解质

以高分子-MX 复合物制得的高分子固态离子导体本质上都是双离子传导 (bi-ionic conduction) X^- 离子或多或少作为载流子的一部分在起作用。这样的固体电解质在外加直流电压下离子电导率会随时间而下降, 这是因为 X^- 扩散到碱金属电极附近而域化, 与从碱金属电极溶出的 M^+ 发生强的相互作用, 使由 M^+ 引起的离子电导率下降。为了防止这一点, 人们把阴离子固定在高分子主链上, 制成单离子导体。然而, 由于阴阳离子间的静电作用很强, 阳离子迁移非常困难, 且这类离聚物离子浓度极低, 因此其电导率比双离子电解质低两三个数量级。十几年前出现的溶胶-凝胶法制备有机/无机纳米复合材料 (OINC) 的方法为制得阳离子迁移数高、离子电导率高的电解质带来了曙光。这种纳米复合材料的物化性能是可预期的, 甚至是可调的。众所周知, 经典的硼酸盐或磷酸盐基的玻璃态电解质基本上只显示阳离子传导。所以, 可期望合成一种复合电解质, 基体是玻璃和

低 T_g 的高分子,玻璃相可确保高的阳离子迁移数和良好的电化学稳定性,同时低 T_g 的高分子使材料在室温下显示橡胶柔软性^[45]。Mustarelli 等用 sol-gel 法制成了基于 PEO 和玻璃态的三硼酸锂(Lithium triborate)有机/无机纳米复合材料,掺杂 LiClO_4 或 LiBF_4 后制得了室温电导率为 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的高分子固体电解质^[45]。Popall 等采用 sol-gel 法以烷基砜功能化的硅氧烷、 LiOH 为原料,合成了类似(ORMOCER®)的无机-有机共聚物电解质,无增塑剂的室温电导率为 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[46]。

5 悬挂短聚醚侧链的网络聚合物电解质

渡边等认为,虽然网络聚合物尺寸稳定性和力学性能好,然而固定在网格中的聚醚链段的活动性必然受到限制,抵销了限制聚醚结晶带来的电导率的提高。如果在聚合物网络中引入易于运动的柔性短聚醚侧链,则可把快的离子传输和快的侧链松弛运动结合起来,制得离子电导率高且尺寸稳定性好的高分子固体电解质。基于此,他们设计了悬挂短聚醚支链的网络聚合物^[47],如图 2 所示。渡边等开发了一系列含有 2-(2-甲氧基乙氧基)乙基缩水甘油醚(MEEGE)的大分子单体^[49~55],如:

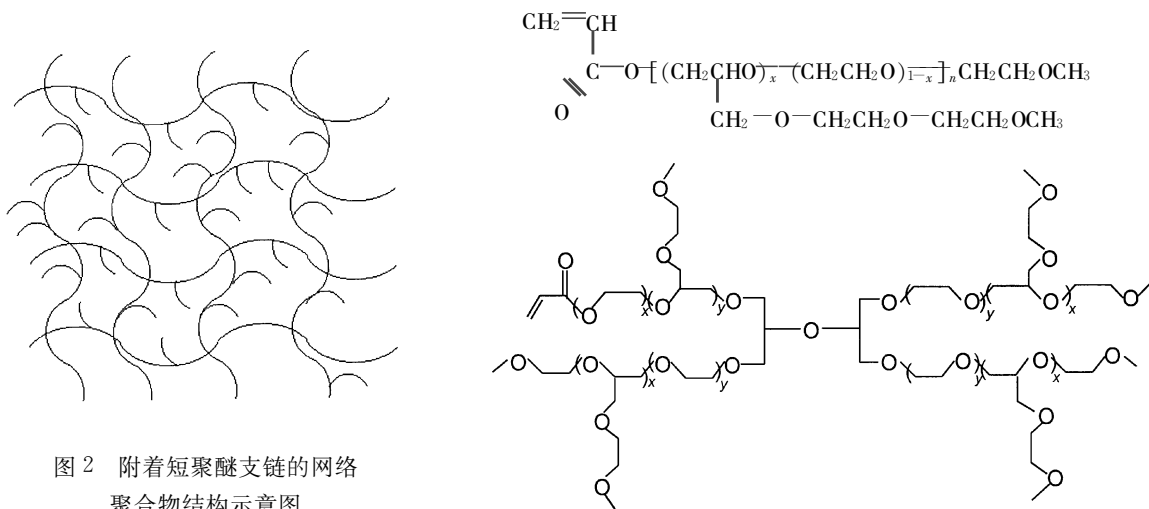


图 2 附着短聚醚支链的网络
聚合物结构示意图

其中 MEEGE 作为短的柔性侧链悬挂在主链上,以提供快的链段松弛运动。这些大分子单体在室温呈液态,可直接溶解电解质盐。将大分子单体与盐混合物浇铸在适当的基质上,光照交联可得网络聚合物电解质。有趣的是此网络聚合物电解质的电导率受其拓扑结构的影响。由含一个丙烯酸酯官能团的大分子制成的电解质的电导率最高,掺杂 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 的电导率在 30°C 和 80°C 时分别为 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,即使 0°C 时仍接近 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。他们认为此聚合物侧链上存在很多摇摆键,这些摇摆键有助于离子传输^[49]。从带多重支链的树状聚合物出发,也可获得高的离子电导率,如渡边等合成的分子量为 10^6 的多支链聚合物电解质, 30°C 下,锂离子电导率高达 $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。而池田裕子^[56]合成的与其类似的聚合物电解质 30°C 时的离子电导率高达 $8.9 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$,在 1995 年 5 月举行的日本高分子年会上引起了轰动。

6 结束语

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>
90 年代以来,高分子固体电解质的结构设计理念与以前相比有了很大的变化,从而使高分子固体电解质的室温离子电导率由 80 年代的 10^{-5} S/cm 提高到了 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。更令人振奋的是

日本的 YUASA 公司已在出售由凝胶型高分子固体电解质制造的聚合物锂离子一次电池。然而,凝胶电解质中包含的大量溶剂给这类电池带来了液体电解质的某些缺点,如增塑剂与锂阴极间的缓慢反应降低电池的能量效率与寿命。因此,仍然需要继续开发具有高的电导率、良好的机械性能和稳定的电化学性能的高分子固体电解质,而且这种电解质必须适宜工业化,具有优异的性能价格比。

参考文献:

- [1] Wright P V. Br Polym J, 1975, 7, 319.
- [2] Armand M B. Solid State Ionics, 1983, 9/10, 145.
- [3] Murata K, Izuchi S, Yoshihisa Y. Electrochimica Acta, 2000, 45, 1501.
- [4] 胡树文, 张正诚, 方世璧. 高分子通报, 2001, (1), 9.
- [5] 黄维垣, 闻建勋. 高技术有机高分子材料进展, 北京: 化学工业出版社, 1994, 225.
- [6] 顾庆超, 徐炜政, 莫天麟. 功能材料, 1991, 22, 21.
- [7] 孙杰, 刘昌炎. 高分子通报, 1997, 4, 219.
- [8] 堤宏守, 松田好晴. 高分子加工(日), 1994, 43(8), 338.
- [9] 渡边正义. 高分子加工(日), 1991, 40(2), 59.
- [10] Przytusi J, Wiczorek W. Materials Science and Engineering, 1992, B13, 335.
- [11] Scrosati B. Materials Science and Engineering, 1992, B12, 369.
- [12] Lee H S, Yang Q X, et al. J Electrochem Soc, 1994, 141, 886.
- [13] Tsunemi K, Ohno H, Tsuchida E. Electrochim Acta, 1983, 28, 833.
- [14] Tsuchida E, Ohno H, Tsunemi K. Electrochim Acta, 1983, 28, 591.
- [15] Choe H S, Giaccai J, Abraham K M. Electrochim Acta, 1995, 40, 2289.
- [16] Abraham K M, snf Alamgir M. J Electrochem Soc, 1990, 137, 1657.
- [17] Abraham K M. Electrochim Acta, 1993, 38, 1233.
- [18] Bohnke O, Rousselot C, Gillet P A, Truche C. J Electrochem Soc, 1992, 139, 1862.
- [19] Alamgir M, Abraham K M. J Electrochem Soc, 1993, 140, L96.
- [20] Kim D, Kim Y, Park J, Moon S. Solid State Ionics, 1998, 106, 329.
- [21] Ryoo H J, Kim H T, Lee Y G, et al. J Solid State Electrochem, 1998, 3, 1.
- [22] Rgi G J, Kim H T, Park J K, Hwang T S. Electrochimica Acta, 1997, 42(10), 1571.
- [23] Choi B K, Kim Y W, Shin H K. Electrochimica Acta, 2000, 45, 1371.
- [24] Michot T, Nishimoto A, Watanabe M. Electrochimica Acta, 2000, 45, 1347.
- [25] Nagamoto T, Kakahati H, Ichikawa C, Omoto O. Japan J Appl Phys, 1985, 24, L397.
- [26] Ostrovskii D, Brodin A, et al. J Chem Phys, 1998, 109(17), 7618.
- [27] Cazzanelli E, Mariotto G, Appetecchi B, Croce F, Scrosati B. Electrochimica Acta, 1995, 40(13—14), 2379.
- [28] Abbrent S, Lindgren J, Tegenfeldt J, Wendsjl A. Electrochimica Acta, 1998, 43(10—11), 1185.
- [29] 夏笃伟, 张肇熙, 侯欣平. 高分子材料科学与工程, 1995, 11(6), 90.
- [30] Abraham K M, Jiang Z. J Electrochem Soc, 1997, 144, L136.
- [31] Ichino T, Matsumoto M, Tukeshta Y. Electrochimica Acta, 1995, 40(13/14), 2265.
- [32] Ichino T, Matsumoto M. J Polym Sci, Part A, 1993, 31, 589.
- [33] Rutt S, Ichino T, Matsumoto M. J Polym Sci, Part A, 1994, 32, 779.
- [34] Ju J L, Gu Q C, Xu H S, Yang C Z. J Appl Polym Sci, 1998, 70, 353.
- [35] 剧金兰, 娄永兵, 顾庆超, 等. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(2), 88.
- [36] Angell C A, Liu C, Sanchez E. Nature, 1993, 362, 137.
- [37] Angell C A, Fan J, Liu C, Sanchez E, Xu K. Solid State Ionics, 1994, 69, 343.
- [38] Xu K, Angell C A. Electrochimica Acta, 1995, 40(13—14), 2401.
- [39] Fan J, Angell C A. Electrochimica Acta, 1995, 40(13—14), 2388.
- [40] Noda A, Watanabe M. Electrochimica Acta, 2000, 45, 1265.
- [41] Ferry A, Edman M, Forsyth M, et al. J Appl Phys, 1999, 86, 2346.

- [42] Forsyth M, Sun J, MacFarlane D R. *Solid State Ionics*, 1998, 112, 161.
- [43] Ferry A, Edman L, Forsyth M. *Electrochimica Acta*, 2000, 45, 1237.
- [44] Forsyth M, MacFarlane D R, Hill A. *Electrochimica Acta*, 2000, 45, 1243.
- [45] Mustarelli P, Quartarone E, Tomasi C. *Solid State Ionics*, 1996, 86—88, 347.
- [46] Popall M, Du X M. *Electrochim Acta*, 1995, 40, 2305.
- [47] 绪方直哉. 高分子(日), 1995, 44(2), 72.
- [48] 西本淳, 渡边正义. 高分子(日), 1998, 47(11), 829.
- [49] Watanabe M. IUPAC 6TH International Symposium on Macromolecule-metal complexes, Nov, 1995, 2.
- [50] Motoyami K, Kono M, Mori S, Watanabe M, Ogata N. *Electrochim Acta*, 1992, 37, 1725.
- [51] Kono M, Furuta K, Mori S, Watanabe M, Ogata N. *Polym Adv Tech*, 1993, 4, 85.
- [52] Watanabe M, Nishimoto A. *Solid State Ionics*, 1995, 79, 306.
- [53] Nishimoto A, Watanabe M, Ikeda Y, Kohjiya S. *Electrochim Acta*, 1998, 43(10—11), 1177.
- [54] Kono M, Furuta K, Mori S, Watanabe M, Ogata N, 1993, 4, 179.
- [55] Kono M, Hayashi E, Watanabe M. *J Electrochem Soc*, 1998, 145(5), 1521.
- [56] 池田裕子, 鞠谷信三. 高分子(日), 1995, 44(9), 312.

New Concepts for Designing Solid Polymer Electrolytes

JU Jin-lan¹, GU Qing-chao²

(1. Dept. of Materials, Nanjing University of Chemical Technology, Nanjing 210009, China;

2. Dept. of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Solid polymer electrolytes are expected to play an critical role in the development of zero-emission energy source. This paper presents some new results and concepts for designing polymer electrolytes. Polymer gel electrolytes, dual-phase polymer electrolytes, polymer-in-salt, organic/inorganic nanocomposite polymer electrolytes, network polymer electrolytes with short ether side chains are reviewed with 56 references.

Key words: Solid polymer electrolytes; Ionic conductivity

(上接第 42 页)

UV Curable Powder Coatings

PANG Lai-xing, YANG Jian-wen, ZENG Zhao-hua, CHEN Yong-lie*

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Powder coatings curable by ultraviolet light is a new coating technology which combines many of the advantages of conventional thermosetting powder coatings with liquid UV cured coating technology. This article reviewed the preparation, handling, and potential applications of UV curable powder coatings, and its recent development.

Key words: Powder coatings; Irradiation curable coatings; UV Curable