

无机粒子-高分子复合固体电解质的研究进展

傅圣利^{*}, 刘萍云, 王清华, 张长瑞

(国防科技大学材料工程与应用化学系, 长沙 410073)

摘要:综述了锂离子电池用无机粒子-高分子复合固体电解质方面的研究进展, 对复合电解质的种类、无机复合粒子的作用和电解质在锂电池方面的应用情况进行了评述。

关键词:无机粒子-高分子复合; 高分子固体电解质; 锂离子电池

高分子固体电解质(SPE)由于质轻、易成膜等优点, 在二次电池、电致变色器件、化学晶体管等方面具有潜在的应用价值, 因而成为高分子研究领域近 30 年来非常引人注目的热门课题。高分子固体电解质经过一、二代的研究, 其性能得到了较大的改善。通过共聚^[1~3]、共混^[4~6]、支化^[7~9]、嵌段^[10]、增塑^[11]等方法降低了分子链的规整性, 使导电率得到了提高; 凝胶型高分子固体电解质导电率更高, 可达到 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[12, 13], 这已和一般的电解质溶液相当, 为高分子固体电解质的实用化奠定了良好的基础。但是, 目前还没有一种能同时满足以下四个条件: (1) 室温导电率大于 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; (2) 在较宽的温度范围内, 导电率随极化时间变化平稳; (3) 阳离子迁移率 $t_+ = 1$; (4) 良好的机械加工性能。

高分子固体电解质的研究现已进入第三代, 在高分子固体电解质中添加增塑盐或无机粒子得到的无机粉体-高分子复合固体电解质, 被称为第三代高分子固体电解质(Composite solid polymer electrolyte, CSPE)。近年来, 许多学者将无机粉末掺入高分子电解质中, 不仅提高了 SPE 机械性能, 而且提高了导电率, 使无机粒子-高分子复合固体电解质成为大家关注的焦点。

1 无机粒子种类

掺入的无机粒子种类很多, 如 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、Zeolite^[14]、 Li_3N 等^[15], 其中以 Al_2O_3 和 SiO_2 最为常见。

Scrosati 等^[16]研究了无机粉末 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量及粒径大小对 SPE 导电率的影响, 他们的研究表明: 无机粉体添加量为 10%(wt)时导电率最大; 粒径小于 10 μm 时才能提高 SPE 的导电率。谢海芬等^[17]研究了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对 PEO(聚氧化乙烯)-NaSCN 络合物导电率的影响, 得出了与 Scrosati 基本一致的结论。Wen 等^[18]在高支化聚二缩三乙二醇苯甲酸酯- $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 体系中掺入 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 发现 SPE 的导电率和锂离子的迁移数都有所提高, 并且 SPE 的机械性能也得到了改善。Tambelli 等^[19]用 DSC、AC 导电率测试、 ^7Li -NMR 实验对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PEO}_8\text{LiClO}_4$ 复合电解质的性能进行了表征, 发现无机粉体不仅降低了高分子的玻璃化温度, 并且减少了结晶相的分数, 得出 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 加入量为 5.3%(wt)时复合体系的室温导电率最高; ^7Li -NMR 实验结果发现: 在接近玻璃化温度时 ^7Li 的线宽才开始变窄, 他们估算出 Li-H 的平均距离为 0.27nm。Morales 和 Acosta^[20]的结果

作者简介:傅圣利(1968—), 男, 湖南辰溪人, 国防科技大学材料工程与应用化学系在职博士, 研究方向为高聚物基复合材料;

^{*} 通讯联系人

表明: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 填料低水平掺入时减小了体系的离子导电率, 仅在高浓度较高温度时才增加导电率, 而且对电解质的电化学稳定性只有很小的影响。

超细 Al_2O_3 粒子(尤其是纳米粒子)掺入高分子固体电解质的报道较多, 并得出了一些很有价值的结果。Krawiec 等^[21] 用 μm 和 nm 级的 Al_2O_3 掺入 PEO-LiBF_4 体系, 发现 $\text{nm-Al}_2\text{O}_3$ 增大离子导电率相对 $\mu\text{m-Al}_2\text{O}_3$ 大一个数量级, 界面稳定性增加两倍。Croce 等^[22] 用纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 掺入 PEO-LiX 中, 解决了与锂金属电极界面活性问题, 并使 70°C 下导电率衰退情况得到改善。Chen 等^[23] 用 DSC、交流复阻抗分析了 $24\text{nm-Al}_2\text{O}_3$ 掺入 PEO-LiClO_4 的实验结果, 发现 CSPE 处于无定形态, 室温下 Li/CSPE 的界面表现出较高的电化学活性。

wen 等^[24] 还对 Al_2O_3 晶须掺入 $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$ 的实验进行了探讨, 发现 Al_2O_3 晶须能增加 CSPE 的离子导电率, 并显著地改善其机械性能。此外, Al_2O_3 晶须还能有效地阻止 CSPE 骤冷时微裂纹的产生。

SiO_2 作为 CSPE 惰性填料也很受关注, 除了用一般的 SiO_2 粉体外, 人们在 SiO_2 纳米化及表面功能化方面还做了较多工作。MacCallum 和 Seth^[25] 在 $\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$ 体系中掺入 $7\%\sim 24\%$ (wt) SiO_2 , 发现在一定的温度范围内能改善电解质的离子导电率和机械性能。Yasuhide Matsuo 和 Jun Kuwano^[26] 在低分子量聚乙二醇- LiCF_3SO_3 体系中掺入超细 SiO_2 , 同时加入表面活性剂十二烷基硫酸锂, 可使离子导电率增加 $5\sim 10$ 倍, 他们认为是表面活性剂在 SiO_2 表面定向吸附引起的。Jiang 等^[27] 用非极性的烷基化合物及极性 PEO 低聚物(分子量约 200)对 SiO_2 进行表面改性, 再加入到聚乙二醇-锂盐体系中, 发现 SiO_2 表面基团类型对离子导电率没有影响, 即使 SiO_2 添加到很高浓度, 导电率也只有微小的降低, 但 SiO_2 的表面性质和重量分数对复合物的流变特性有强烈的影响。Capiglia 等^[28] 在 $\text{PEO-LiClO}_4/\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 体系中掺入纳米 SiO_2 , 得到了室温导电率为 $1.4\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、阳离子迁移数为 $0.1\sim 0.2$ 的 CSPE。Walls 等^[29] 用 SiO_2 烟尘对低分子量 $\text{PEO-LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2/\text{LiI}$ 进行复合, 复合物的室温导电率可大于 $1\times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。Liu 等^[30] 用硅烷对 SiO_2 表面功能化, 再与 PEO-LiBF_4 复合, 结果表明: 电解质的离子导电率、界面稳定性及机械性能都得到了显著提高。Chung 和 Sohn^[31] 用超细 SiO_2 作填料, 得到了 $1.6\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的复合电解质, 其电化学性能在 80°C 、 5.0V 的电压下也是稳定的。Peter 等^[32] 在 PEO -锂盐中掺入多孔 SiO_2 (MCM-41), SEM 表明 MCM-41 加入量直到 8% (wt) 体系还是均相的, 体系的导电率和机械性能同时得到了改善; $>10\%$ (wt) 时, MCM-41 富集区开始出现, 该范围内导电率随 MCM-41 增加而下降。

用作复合电解质填料的还有各种陶瓷及玻璃粉体。Nairn 等^[33] 用 66% (wt) 的锂离子陶瓷粉体掺入 PEO 基弹性体中, 得到了 $1.9\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (40°C) 的复合电解质, 该值比纯的高分子电解质或陶瓷粉体大了一个数量级。Choi 等^[34] 的研究发现: 惰性填料能降低高分子的玻璃化温度, 但同时增加了高分子的熔化热, 他们认为陶瓷粉体作为成核中心提高了高分子的结晶度; 他们还发现: 高分子-陶瓷粉体的边界对离子导电率没有贡献。Choi 等^[35] 还在 $(\text{PEO})_{16}\text{LiClO}_4$ 加入 $1\mu\text{m}$ 的 SiC 粉体, 观测到玻璃化温度降低了, 但结晶相的体积分数增加了, 总的离子导电率主要受链段移动的影响而与结晶相的多少关系不大。Best 等^[36] 在 $\text{PEO-LiClO}_4/\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 中加入 TiO_2 纳米粉, 发现 PEO-LiClO_4 体系的导电率在 $1.5\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{LiClO}_4$ 时增加很大, 而在其它浓度则没有较大变化。在 Raman 实验中, 他们观察到了一个新的与离子缔合有关的振动模式, 他们认为填料能增加离子导电率是因为促使了离子缔合的解离。Binod Kumar 等^[37] 用纳米 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 作填料, 在 PEO 的熔化温度

下, 导电率强烈地依赖于受热历史, 陶瓷粉体的作用降低了熔化温度, 阻碍了 PEO 的结晶, 这表明导电率迟豫(即随时间而变化, 此处指依赖于受热历史)应是复合电解质的一个特征。Ribeiro 等^[38]在 PEO 及 P(PG-EG-PG) [poly(propylene glycol-ethylene glycol-propylene glycol)] 三嵌段共聚物中掺入 LiAl_5O_8 陶瓷粉体, 它们的机械性能和离子导电率都得到了较大提高, 三嵌段共聚物相对 PEO 具有更低的玻璃化温度和更高的导电率。Leo^[39]在 PEO-Li 三氟化物中加入 $[\text{Li}_{1.4}(\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6})(\text{PO}_4)_3]$ 粉作陶瓷填料、EC(碳酸乙烯酯)和 PC(碳酸丙烯酯)作增塑剂, 并对复合物的结晶性、热行为、机械强度、离子导电性、界面稳定性及 Li(1s)XPS 键能进行了研究。Xiang 等^[40]用 $14\text{Li}_2\text{O}-9\text{Al}_2\text{O}_3-38\text{TiO}_2-39\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃粉作填料, 得到了室温导电率为 $1.7 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 Li^+ 迁移数为 0.39 的复合电解质, 该电解质具有优良的界面及电化学稳定性。Shinzo Kohjiya 等^[41]在支化 PEO 中加入 $95(0.6\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.4\text{SiS}_2)5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 玻璃粉, 得到了一种新型的锂离子导体, 其导电率 30°C 为 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 数量级; 该电解质在 4.5V 电压下具有电化学稳定性, 热稳定性可达 200°C , 添加 LiClO_4 变成 Li^+ 和 ClO_4^- 双离子导体。Capiglia 等^[42]研究了 BaTiO_3 粒子大小对 PEO-LiN(CF₃SO₂)₂ 性能的影响, 发现 $0.06 \mu\text{m}$ BaTiO_3 粒子能增加导电率, $0.5 \mu\text{m}$ 粒子能同时增加导电率和离子迁移数; DSC、IS、TEM 实验表明 $0.06 \mu\text{m}$ 粒子主要影响 PEO 的形态, 而 $0.5 \mu\text{m}$ 粒子决定了锂盐的解离。Takahito Itoh 等^[43]在 PEO-HBP(hyper-branched polymer(poly[bis(triethylene glycol)benzoate]capped with an acetyl group)-LiN(CF₃SO₂)₂ 体系中加入 $0.5 \mu\text{m}$ BaTiO_3 粒子, 得到了 $1.7 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (30°C) 的复合电解质, 在 4.0V 电压下、 312°C (空气中) 也表现出良好的电化学稳定性。

另外, MgO ^[44, 45]、 AlBr_3 ^[46]、 CeO_2 ^[47]、 Al ^[48]、蒙脱石^[49]、 CuO ^[50]、烷氧基羧酸铝^[51]等也被用作填料, 尤其是铝复合体系表现出的非电子导电性令人惊奇。Monika Muszy ska 等在 PEO 树脂中加入金属铝粉, 发现添加量为 $1\% \sim 2\%$ (wt) 时室温导电率呈现最大值 ($> 5 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 而且是纯粹的离子导电。作者用 Almond-West 公式研究了体系的导电机理。

2 高分子种类

PEO 作为复合电解质的高聚物基被研究得非常详尽, 以上列出的几乎都是 PEO 基复合体系, 但 PEO 低聚物(PEG)及非 PEO 基的复合体系也越来越多。Dahmouche 等^[52]用 sol-gel 法制备了 SiO_2 -Li 盐 PEG 体系, 复合物是透明的弹性固体, 室温导电率可达 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Singh^[53]在 PEG-Li- ClO_4 中加入 $\text{Mn}_{0.03}\text{Zn}_{0.97}\text{Al}_2\text{O}_4$ 纳米粉, 发现粉体添加量为 5% mol 时, 玻璃化温度、结晶相分数出现极低值, 导电率出现极大值。Nairn 等^[54]在聚氨酯-三氟锂盐中加入 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_8$ 粉体, 发现干燥的样品与纯高分子电解质的导电性很差, 但当复合物暴露在 DMF(*N,N*-二甲基甲酰胺)、乙腈或水的蒸汽中, 导电率急剧增加。Lee 等^[55]在乙腈-甲基丙烯酸甲酯共聚体-LiClO₄ 中加入 10% (wt) SiO_2 , 并用 EC 和 PC 作增塑剂, 得到了室温导电率为 $1.9 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的复合电解质。Rajendran 等^[47]研究了 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)-LiClO₄-CeO₂ 复合体系, 发现离子导电率依赖于 CeO₂ 浓度。Zbigniew Florja czyk^[51]在 PVdF(聚偏二氟乙烯)凝胶型电解质中加入纳米 CuO 粒子, 其离子导电率可达 $3.7 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Chen 等^[56]在聚丙烯腈-LiClO₄ 加入 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子, 制得的电解质膜室温导电率为 $5.7 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、最大屈服强度为 73Mpa、伸长率为 225%。他们还在 MEEP[poly(methoxy-ethoxyethoxy)phosphazene]-LiClO₄ 中加入 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子^[57], 得到了室温导电率为 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 复合物, 并在 FTIR、DSC 实验结果的基础上提出了离子运输机制。

3 无机粒子在复合电解质中的作用

在 CSPE 中,无机粉体所起的作用主要有以下几点:(1)惰性无机粉体,特别是纳米级粉体,可分散在分子链段之间,有效地阻止分子链规整排列,使其保持高度的无定形态,提高离子的传递能力;(2)将锂盐吸附到刚性无机粉体晶体结构、空隙和缺陷中,使电解质盐具有高的溶解度和快速运动能力;(3)增强高分子基的机械性能和热性能;(4)吸附体系中微量杂质和水,改善体系与金属锂电极的界面状况,减少电极的极化和腐蚀。

在 CSPE 中,由于强烈的界面效应,使无机粒子与高分子相互作用得到加强,结合更加紧密,因而无机粒子也能承受拉伸应力,起到增韧、增强作用;适量的无机粉体填料能增强高分子基的机械性能和热性能,这是许多实验都已证实的结果。关于无机粉体增加离子导电性的机制,前人做了大量的工作,目前还没有一个统一的理论。Bloise 等^[58]用¹H NMR 及⁷Li NMR 研究了碳黑/陶瓷-PEO-LiClO₄/LiBF₄体系中阳离子和链段的运动,结果表明:阳离子和链段的运动都受添加物的影响。Croce 等^[59]基于 Al₂O₃-PEO-LiSO₃CF₃ 体系的实验数据,提出了陶瓷粉体促进离子输运的模型。Golodnitsky 等^[60]研究了复合体系中的离子导电性,他们认为:导电率的增加是由于无机粉体抑制了高分子结晶相及 PEO-盐络合相的形成,另外粒子与粒子间的界面也有重要作用。Chan Gyu Joo 等^[61]用多重态量子自旋计数测量了复合体系中离子缔合情况,用 MAS 技术表征了复合物的网络结构,他们得出结论:无机粒子抑制了高分子的结晶但不抑制链段运动,同时也抑制了离子的缔合。Peter 等^[32]研究了多孔型 SiO₂ (MCM-41)在 PEO-Li 盐中的作用,除了无定形 PEO 中的随机离子扩散之外,他们还建立了 MCM-41 表面离子-空穴传输的导电机理,电荷以该方式传输需要的活化能更低,这种机制在以球形 TiO₂、Al₂O₃、SiO₂ 纳米粒子为填料的 PEO 基复合体系中是不会出现的。

4 CSPE 在锂电池中的应用

CSPE 在全固态锂电池方面具有很大的应用价值,使用 CSPE 解决了传统电池液漏和安全性不好的问题,使电池的综合性能得到了很大的改善。Shin 等^[62]用 TiO_{2n-1}-(PEO)₁₀LiCF₃SO₃ 作 Li/CSPE/50% S 电池的电解质,90℃时以 100 mA·g⁻¹·S 电流放电,其初始容量为 1400~1600 mA·g⁻¹·S,界面稳定性也得到了显著的改善。Li 等^[63]做了 Li/[PEO₁₀-(LiN(CF₃SO₂)₂-10 wt % LiPF₆)-10% (wt) BaTiO₃/LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂/Al 的电池性能测试,80℃时充电至 4.2 V,在最初 30 次的充-放电循环中,每次的容量衰退只有 0.28%。

目前,SPE 锂二次电池的性能已达到^[64]:开路电压 1.4 V,充放电电流 250 mA~1.0 A;在 50 次的充放电循环内,能量密度为 350 Ah·kg⁻¹,能量效率为 70%。美国、日本、英国、爱尔兰和加拿大等国的公司纷纷上了生产线,且具有相当的规模。

5 结束语

随着复合型高分子电解质的研究和开发,通过各种无机微粉-高分子的不同组合,终将获得具有高导电性和优良机械性能的复合型电解质,使高分子电解质在全固态电池、电致变色器件、传感器、大容量电容器、电化学晶体管、分子电路等方面获得广泛应用。另外,这种多方面、多层次的复合方式,拓宽了高分子的研究领域,对基础研究具有很大的促进作用。尤其是 CSPE 研究是高分子

固体电解质、无机纳米电解质及无机纳米粒子-高分子复合材料三个前沿研究领域的交汇点,在此交汇点很有可能出现新的现象,导致新的发现。无机粒子和高分子界面的相互作用及离子传输的途径和方式、复合固体电解质材料中的离子导电机理还有待于人们做进一步的探讨。

参考文献:

- [1] Wilson D J, Nichoolas C V, Mobbs R H, et al. *Br Polym J*, 1990, 22, 129.
- [2] Acosta J L, Morales E. *Solid State Ionics*, 1996, 85, 85.
- [3] 谢洪泉. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(4): 111.
- [4] Morhiko M. *Solid State Ionics*, 1995, 80, 119.
- [5] Morhiko M. *Polym*, 1996, 37, 625.
- [6] Rutt J, Steven G, Toshihiro I. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1994, 32, 767.
- [7] 丁黎明. 电化学, 1996, 2(3): 229.
- [8] 丁黎明. 化学学报, 1997, 55, 254.
- [9] Ikeda H, Masui I. *Polym Inter*, 1997, 43, 269.
- [10] 刘长生, 过俊石, 谢洪泉. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(3): 130.
- [11] Bohnke O, Frand G, Rezrazi M, et al. *Solid State Ionics*, 1993, 66, 97.
- [12] Slane S, Salomon M. *J Power Sources*, 1995, 55, 7.
- [13] Tetsuya T, Yasuhide M, Toshiyuki N, et al. *Solid State Ionics*, 2002, 149, 295.
- [14] Munichandraiah N, Scanlon L G, Marsh R A. *J Appl Electrochem*, 1995, 25, 857.
- [15] Koksang R, Olsen I I, Shackle D. *Solid State Ionics*, 1994, 69, 320.
- [16] Capuano F, Croce F, Scrosati B. *J Electrochem Soc*, 1991, 138, 1918.
- [17] 谢海芬, 李光远. 华东理工大学学报, 1999, 25(6): 644.
- [18] Wang Z Y, Takahito I, Motoka I, et al. *J Power Sources*, 2000, 90, 20.
- [19] Tambelli C C, Bloise A C, Rosário A V, et al. *Electrochimica Acta*, 2002, 47, 1677.
- [20] Morales E, Acosta J I. *Solid State Ionics*, 1998, 111, 109.
- [21] Krawiec W, Scanlon L G, Fellner J P, et al. *J Power Sources*, 1995, 54, 310.
- [22] Croce F, Persi L, Ronci F, et al. *Solid State Ionics*, 2000, 135, 47.
- [23] Chen Y W, Chen H C, et al. *J Power Sources*, 2002, 111, 165.
- [24] Wang Z Y, Wang M M, Takahito I, et al. *Solid State Ionics*, 2002, 148, 185.
- [25] MacCallum J R, Seth S. *Europ Polym J*, 2000, 36, 2337.
- [26] Yasuhide M, Jun K. *Solid State Ionics*, 1995, 79, 295.
- [27] Jiang F, Srinivasa R R, Yang X Y, et al. *Solid State Ionics*, 1998, 111, 117.
- [28] Capiglia C, Mustarelli P, Quartarone E, et al. *Solid State Ionics*, 1999, 118, 73.
- [29] Walls H J, Jian Z, Jeffrey A Y, et al. *J Power Sources*, 2000, 89, 156.
- [30] Liu Y, Lee J Y, Hong L. *J Power Sources*, 2002, 109, 507.
- [31] Chung J S, Sohn H J. *J Power Sources*, 2002, 112, 671.
- [32] Peter P, Chu Y, Jaipal R M, Kao H M. *Solid State Ionics*, 2003, 156, 141.
- [33] Nairn K, Forsyth M, Every H, et al. *Solid State Ionics*, 1996, 86—88, 589.
- [34] Byoung C, Kuang Y W, Kyoung S. *J Power Sources*, 1997, 68, 357.
- [35] Byoung C, Kyoung S. *Solid State Ionics*, 1996, 86—88, 303.
- [36] Best A S, Ferry A, MacFarlane D R, et al. *Solid State Ionics*, 1999, 126, 269.
- [37] Binod K, Scanlon L G. *Solid State Ionics*, 1999, 124, 239.
- [38] Ribeiro R, Goulart Silva G, Mohallem N D S. *Electrochimica Acta*, 2001, 46, 1679.
- [39] Leo C J, Subba Rao G V, Chowdari B V R. *Solid State Ionics*, 2002, 148, 159.
- [40] Zhang X W, Wang C S, John A A, et al. *J Power Sources*, 2002, 112, 209.

- [41] Shirzo K, Taku K, Yuko I, et al. Solid State Ionics, 2002, 154—155; 1.
- [42] Capiglia C, Yang J, Imanishi N, et al. Solid State Ionics, 2002, 154—155; 7.
- [43] Takahito I, Yosiaki I, Takahiro U, et al. Solid State Ionics, 2003, 156; 393.
- [44] Dai Y, Wang Y, Greenbaum S G, et al. Electrochimica Acta, 1998, 43;1557.
- [45] Binod K, Lawrence S, Richard M. et al. Electrochimica Acta, 2001, 46;1515.
- [46] Borkowska R, Reda A. Electrochimica Acta, 2001, 46; 1737.
- [47] Rajendran S, Mahendran O, Kannan R. J Phys Chem Solids, 2002, 63; 303.
- [48] Monica Muszy ska. Solid State Ionics, 2002, 147; 281.
- [49] Fan L Z, Nan C W, Dang Z M. Electrochimica Acta, 2002, 47; 3541.
- [50] Wang B B, Gu L X. Mater Lett, 2002, 57; 361.
- [51] Zbigniew Florjańczyk, Ewa Zygadlo-Monikowska, Ewa Rogalska-Jońska, et al. Solid State Ionics, 2002, 152—153; 227.
- [52] Dahmouche K, Santilli C V, Da Silva M, et al. J Non—Cryst Solids, 1999, 247; 108.
- [53] Joykumar S, Mimani T, Patilet K C, et al. Solid State Ionics, 2002, 154—155; 21.
- [54] Nairn K M, Best A S, Newman P J, et al. Solid State Ionics, 1999, 121; 115.
- [55] Kyoung L, Young L, Jung P, et al. Solid State Ionics, 2000, 133;257.
- [56] Chen Y W, Chen H C, Lin F J, et al. Solid State Ionics, 2002, 150; 327.
- [57] Chen Y W, Chen H C, Lin F J, et al. Solid State Ionics, 2003, 156; 383.
- [58] Bloise A C, Tambelli C C, Franco R W A, et al. Electrochimica Acta, 2001, 46;1571.
- [59] Croce F, Persi L, Scrosati B, et al. Electrochimica Acta, 2001, 46; 2457.
- [60] Golodnitsky D, Ardel G, Peled E. Solid State Ionics, 2002, 147; 141.
- [61] Chan G J, Lyudmila M B, Robert L K, et al. Solid State NMR, 2002, 22; 235.
- [62] Shin J H, Kim K W, Ahn H J, et al. Materi Sci Eng B, 2002, 95;148.
- [63] Li Q, Imanishi N, Hirano A, et al. J Power Sources, 2002, 109;507.
- [64] Gurunathan K, Amalnerkar D P, Trivedi D C. Materi Lett, 2003, 57;1642.

Progress of Inorganics-Polymer Composite Electrolytes Used in Lithium Batteries

FU Sheng-li, LIU Ping-yun, WANG Qing-hua, ZHANG Chang-rui

(Material Engineering and Applying Chemistry Department, National University of Defence Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Progress of inorganics—polymer composite electrolytes used in lithium batteries was reviewed in this paper. The composite electrolyte sorts, effects of inorganic filler in polymer, and application of composite polymer electrolytes in lithium batteries were discussed.

Key words: Inorganics—polymer composite; Solid polymer electrolyte; Lithium battery