

锂离子电池用聚合物固体电解质的新进展

胡树文, 张正诚, 方世璧*

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要:综述了锂离子电池用聚合物固体电解质方面的进展。

关键词:聚合物固体电解质; 离子传导率; 锂离子电池

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等首次发现了聚氧化乙烯(PEO)与碱金属盐络合物具有离子导电性^[1], 使固体电解质的研究进入了一个崭新的阶段。1979年, Armand等^[2]报道PEO的碱金属盐络合物在40℃~60℃时离子传导率达 10^{-5} S/cm, 且具有良好的成膜性能, 可用作锂离子电池的电解质。从此, 在世界范围内掀起了聚合物固体电解质的研究高潮, 特别是在能源日益缺乏的今天, 聚合物固体电解质的研究重要性更为突出^[3]。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离子传导率^[4]。

聚合物固体电解质不仅具有高分子材料的柔顺性、良好的成膜性、粘弹性、稳定性、质量轻、成本低等优点, 而且具有半导体或导体的性质, 从而成为一种极具应用前景的材料^[5,6]。

聚合物固体电解质的主要应用是作为全固体电解质, 它除了显示出半导体等常见导电体系的性质外还具有无机盐固体电解质所不及的可塑性^[7~9]。

1 聚合物固体电解质的结构及性能

聚合物电解质, 从结构上可分为线性、梳状和网络等结构; 根据主链的元素组成又有聚碳氧、聚硅氧以及聚磷氮等形式。在性能上, 人们一方面努力提高聚合物电解质的电导率, 另一方面还需增强其力学性能, 以利于加工利用^[10]。

直至目前为止, 研究最多的体系是聚氧化乙烯(PEO)和碱金属(MX)组成的络合体系。这类聚合物的主链都含有强给电子基团-醚氧官能团, 故PEO是络合效果较好的主体络合物之一^[11]。因此高分子主体物的改性大都从改变PEO的链结构入手。PEO在此体系中作为离子传导基质, Li^+ 作为电荷载流子源, 其离子导电机理是: 在分子链的醚氧原子作用下金属盐解离为电荷载流子, 借助聚合物的近程链段运动, 离子在聚合物介质中迁移而表现出离子导电性能(见图1)^[12]。

大量的研究报道已证实离子传导产生在络合物的非晶区^[13~15]。对 ^7Li 、 ^{19}F 、 ^1H -NMR的研究发现离子迁移局限在粘弹区, 即使在晶相, 非晶相共存的情况下也是如此^[16,17]。非晶态PEO络合物, 从室温到100℃, 电导仅提高一个数量级。结晶PEO络合物由于温度的升高, 结晶相应熔化, 非晶态比例逐渐增加, 离子传导率则从 10^{-8} S/cm增加到 10^{-3} S/cm, 提高5个数量级。因此, 络合物中无定形部分所占的比例越大, 越有利于离子传导。采取的途径有化学方法, 如共聚、交联; 也有物理方法, 如增塑、共混等。下面简要介绍一下上述几种方法。

作者简介:胡树文(1968—), 男, 山东济宁人, 中国科学院化学研究所获博士学位, 1999年赴加拿大McMaster大学做博士后研究;

* 通讯联系人。

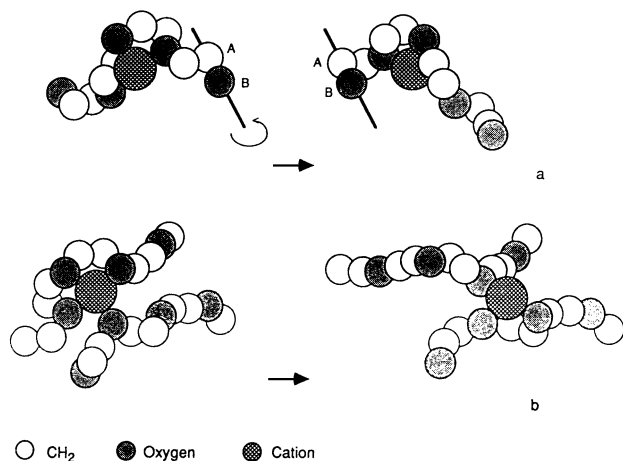
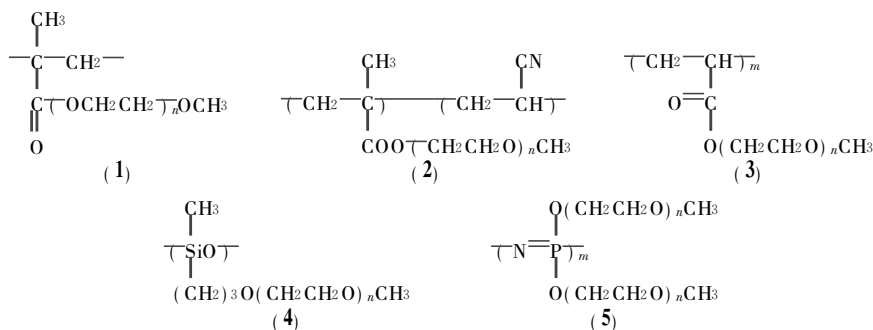


图 1 以 PEO 为介质的聚合物电解质中阳离子传导机理

1.1 梳状结构

获得非晶态聚醚的一有效途径是把低分子量的 PEO 接枝到大分子主链形成“梳状”结构的接枝聚合物。考虑到离子传导极大地依赖于聚合物的近程链段运动,人们既希望聚合物有非晶态结构,也要求聚合物有较低的玻璃化转变温度(T_g)以满足常温下离子传导的需要。因此早期的一些刚性骨架如聚甲基丙烯酸酯为主链的聚合物(化合物 1, 2, 3)的离子传导率相应较低,而以聚二甲基硅烷($-\text{Si}-\text{O}-$)(化合物 4)和聚磷氮酯($-\text{P}=\text{N}-$)(化合物 5)为主链结构合成了各种侧链长度的梳型聚醚^[18],发现其对应的碱金属复合物的离子传导率可以提高大约两个数量级^[19]。二种常用来合成梳型聚醚的途径是:(1) 齐聚氧化乙烯基大单体的聚合或缩合;(2) 齐聚氧化乙烯的接枝反应。

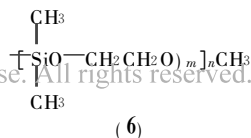


1.2 嵌段结构

高分子量 PEO 结晶的原因可以归结为分子链的高规整性。只要破坏这种规整的分子结构就可以使其成为非晶态结构。嵌段结构的共聚物就是把简单的二组分直接插入 PEO 分子链中以降低其规整性。插入组分的结构单元包括氧丙烷^[20]、氧亚甲基^[21]、氯甲基氧乙基^[22]等。插入的方式有嵌段共聚和无规共聚两种。经第二组分修饰后的 PEO 成为非晶态结构,其相应的碱金属盐络合物的离子电导率可以提高近两个数量级,化合物(6)在 25°C 达到 $1.4 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ^[23]。

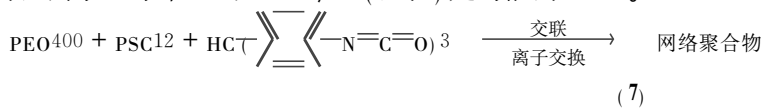
1.3 交联网络体系

通过使分子链交联,可以改善因为使用低 T_g 的链段作为骨架结



构所造成的机械性能的下降,同时保持较好的离子导电性能^[24]。交联的方法包括辐射、化学交联和热处理法。Cheradame 等人将无机盐,交联剂和多官能团低分子量齐聚醚一起进行交联反应从而直接获得了交联网络结构的聚合物电解质材料^[25]。一般使用的交联剂有异氰酸酯、POCl₃、硅氧烷、环氧树脂,甚至是马来酸酐和邻苯二甲酸酐的混合物。在交联度不太高或采用柔软交联剂时,聚合物的链段运动所受影响不大,但其碱金属络合物的机械性能和室温下的离子传导率都可明显改善。方世璧等人用含低聚氧化乙烯链段的低聚硅氧烷作交联剂的体系^[26],其离子传导率室温下达 $1.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。PEO/LiX 络合物的缓慢结晶导致离子传导率因材料长期存放而降低。为了保持材料离子传导率的长期稳定,Mehaute 等人利用 PEO,齐聚氧化乙烯基苯乙烯大单体和丁腈橡胶混合物直接热聚合交联,有效地改善了材料的离子传导率的稳定性(化合物 7)^[27]。Baucer 等人发明了一种互穿网络型高分子固体电解质^[28],它是由一网络支撑体和一导电体组成。前者是一连续的交联网络,后者则是由低分子量醚类物质组成的类似液体的聚合物与盐形成的络合物。

通常条件下,大多数离聚体呈现离子绝缘态。但经过齐聚氧化乙烯结构修饰后,其离子导电性可大幅度提高,从而成为一种新型的聚合物单离子导体。实验表明,许多交联聚合物具有比相似结构的非交联聚合物高近一个数量级的电导率。虽然不同作者的结果有所差别,但较一致的结论认为交联网络聚合物的锂离子电导率达到 10^{-6} S/cm (室温) 是可能的^[29~32]。



1.4 共混

共混是利用两种聚合物分子链之间的相互作用来破坏 PEO 分子链排列的规整性,从而抑制 PEO 结晶的形成获得非晶态结构。一般是将 PEO/LiClO₄ 聚合物溶解在溶液中进行的。但也可以让聚合物在溶液中聚合而得到。Przyluski 等人用 PEO/聚丙烯酰胺(PAAM)共混,再与 LiClO₄ 形成络合物,室温离子传导率高于 10⁻⁴S/cm^[33],且具有较好的机械加工性能。Ichino 等运用全新的概念,用丁苯橡胶和丁腈橡胶共混,合成了“双相电解质”^[35]。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,室温离子传导率达 10⁻³S/cm。

1.5 增塑

增塑也可大大降低聚醚的 T_g 和结晶度, 达到提高室温离子传导率的目的, 是目前所用的提高 SPE 室温离子传导率的较好的方法。所用的增塑剂应具有较大的介电常数, 以促进盐解离; 必须与聚合物有良好的相容性; 在应用温度内蒸气压低, 不易挥发; 对电极材料及电化学反应有良好的稳定性。低分子量聚合物或有机溶剂的作用主要表现在提高电解质非晶区比例上, 从而提高电导率^[36]。Kelly 等人研究了以 PEO 基的固体电解质中加入低分子量聚乙烯醇(PEG) 作为添加剂的作用^[37]。他们发现 PEG 能提高 PEO/LiCF₃SO₃ 电解质的电导率。但由于其中的 -OH 会与金属锂作用, 因而不适合在电池中应用。

2 聚合物固体电解质的发展新趋势

2.1 质子导体

质子导体电导率相当高,可广泛应用于低温燃料电池,电致变色器件和质子传感器等领域,因此,从 80 年代后期开始引起人们的重视^[38]。质子导体由基质聚合物和质子给体两组分构成。基质

聚合物有 PEO、聚丙烯酸、聚酰胺、聚酯、聚丙烯酰胺;质子给体主要是磷酸、硫酸以及它们的铵盐。最近文献^[39,40]也报道了“溶液-凝胶”法来制备无机-有机复合材料的质子导体,例如由聚苯乙烯磺酸和聚硅氧烷组成的复合材料,其室温下质子传导率可达 10^{-2} S/cm。

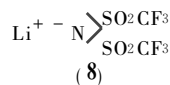
2.2 “离子-电子”混合导体

聚合物固体电解质中使用的 PEO 也可用来制备离子-电子混合导体,其途径是用电活性物质取代 PEO/MX 复合物中的碱金属盐。曾报道的典型例子有 PEO/NaI₃ 复合体系,聚吡咯和 PEO 的共混物。Watanabe 等人还利用复合物的离子导电性,使其作为电氧化还原反应的固体电解质成功地合成出聚吡咯/聚合物固体电解质双层膜^[41,42]。

2.3 新型盐类

现已证明,高离子导电性的聚合物固体电解质应当有较低的 T_g ,除利用外加增塑剂来降低材料 T_g 外,人们还努力寻找新型盐类,使这些盐既能用来提供离子导电所需的电荷载流子,又让其充当增塑剂。这方面的报道是用双氟磺酰亚胺锂(LiTFSI) (8) 代替 PEO/MX 复合物中的 MX。

在结构中二个体积大且吸电子性强的基团促进盐的自解离,而本身又是一种增塑剂。因此复合物在室温下就呈现非晶态结构,并具有高达 10^{-5} S/cm 的离子传导率^[43]。单甲氧基齐聚氧化乙烯磺酸锂也显示出类似的性质。当其掺杂到甲基齐聚氧化乙烯酯和丙烯酰胺的共聚物中时可以获得高离子导电性的复合物。



2.4 凝胶电解质

凝胶电解质与传统电解质的不同之处在于往高分子固体电解质中加入极性有机化合物,金属盐作为溶质,溶媒则是由高分子基材和极性有机化合物组成。在凝胶介质中液体电解质承担离子导电功能,而聚合物起支撑作用使凝胶维持一定的几何形状。常用的极性有机化合物有碳酸丙烯酯(PC)和碳酸乙烯酯(EC)复合增塑的 PEO-LiClO₄ 的凝胶有机电解质体系。即使在室温下这类凝胶的离子传导率可达 10^{-3} S/cm 数量级^[44]。Ballard 等人用 PC 做增塑剂,对网状 PEO 进行改性,室温离子传导率接近 10^{-3} S/cm^[45]。Charles 等人则用 LiCF₃SO₃ 和邻苯二甲酸甲酯对 PEO 进行改性,在 20℃ 离子传导率从 10^{-7} S/cm 提高到 10^{-5} S/cm^[46]。Megahed 等人用复合增塑剂对聚丙烯腈(PAN)进行改性,室温离子传导率达 4×10^{-3} S/cm,锂离子迁移数也大大提高到 0.6~0.7 之间^[47]。

2.5 纳米复合材料电解质

最近,Scrosati 报道了一种“Nano-Materials”复合高分子电解质,它是通过添加纳米级超细的无机粉末到 PEO 或 PPO 中来提高聚合物固体电解质的机械加工性能^[48]。例如 Al₂O₃ 和 NASICON 等无机电解质粉末添加到 PEO/LiX 或 PPO/LiX 络合物内。无机纳米材料的加入不仅使复合体系的机械加工性能得到了极大的提高,同时还破坏了 PEO 中的晶区结构,增大了无定形区的含量,使得络合体系的离子传导率达 10^{-5} S/cm。

2.6 单离子导体

单离子导体这个名词,是针对双离子导体而言的。指在聚合物电解质中提供离子导电性能的仅是一种离子。如单阳离子导体,就是通过化学键将阴离子连接在高聚物分子链上或使阴离子的体积相当大,与阳离子相比不便于迁移^[49~53]。之所以研究单离子导体,是因为大多数的化学装置都涉及到直流极化问题,对于以阳离子,如 Li⁺ 为主要载流子的锂电池,阴阳离子分别向正负极移动;而阴离子如果也能容易移动,就会导致电解质内部浓差极化,产生与外加电场反向的极化电压,其结果

是消减电池的充放电流的稳定性。要获得良好充放电性能的锂电池,关键之一就要求具有阳离子迁移数接近 1 的单离子导体。采用手段是把阴离子以共价键方式键合到大分子主链上,使阴离子固定不动,从而获得只有阳离子可动的单离子导体。

单离子导体的制备方法有两种,第一种方法是将高分子盐和小分子增塑剂共混。许多聚电解质,如聚苯乙烯磺酸盐、聚甲基丙烯酸盐等(9),虽然有固定不动的阴离子,但通常情况下都呈现玻璃态的硬固体,且 T_g 都很高,在无水条件下表现绝缘性^[54,55]。如果用极性有机液体对以上聚电解质增塑,可以使其呈现单一阳离子导电性。

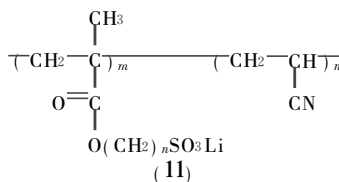


Bannister^[56]用高分子量的 PEO 和聚电解质成功地制备了共混体系的单离子导体(10)。由于高分子量 PEO 和聚电解质组成的共混物大多呈现结晶态,且发生相分离,室温离子传导率相当低,因此后来的大部分工作集中在开发低 T_g 、非晶态以及同聚电解质相容性好的新型聚醚^[57~60]。

另一种制备方法是把盐组分接枝到聚醚分子骨架上形成共聚物,即使在不加小分子盐或增塑剂的情况下也可获得较高的离子传导率。Tsuchida 等人^[61]报道合成了甲基丙烯酸盐和甲基丙烯酸氧化乙烯酯自由基共聚合法制备呈现单离子导电性的共聚物。

这些共聚物的离子电导率大约为 10^{-6}S/cm (80°C),其大小与阳离子种类有关。利用极性基团促进盐离解原理,张升水等人设计了甲基丙烯酸己磺酸锂和丙烯腈的共聚物(11)^[62,63],由于共聚物中的 -CN 基起到了极性促进盐离解作用,因此在室温下这样的共聚物的离子传导率达 $10^{-5,6}\text{S/cm}$ 。

阴离子导体的电导率要高得多,其原因可能与“阴离子-醚氧原子之间较弱的相互作用有关。Watanabe 等人^[64~68]在一系列文章中,用卤化吡啶或烷基联吡啶接枝到烷氧乙烷和烷氧氯丙烷的共聚物上,也可获得高电导率的阴离子导体。阴离子这种较高的离子导电性可能是季铵盐较大体积的阳离子阻止阴离子向其靠近,降低离子对有关。



综上所述,单离子导体以其稳定的化学和电学性能,在高聚物研究领域具有重要的研究意义。

2.7 高盐聚合物(Polymer in Salt)体系

1993 年,Angell 教授在英国自然杂志上发表文章,提出了一种新型“Polymer in Salt”聚合物电解质体系^[70~72],发现在 $\text{LiClO}_3\text{-LiClO}_4/\text{PEO}$ 等系列体系中,随着无机复盐含量的逐渐增加,体系的离子传导率由小变大在无机复盐含量 10% 左右达到极大值,然后其离子传导率迅速下降,并在无机复盐含量约为 30% 时至最低值。随着无机复盐含量的进一步增加,体系进入了“Polymer in Salt”区域,离子传导率逐渐增加并在无机复盐高含量区域远远超过了其它值,达到 10^{-3}S/cm (见图 2)。

2.8 “有机(高分子)电解质-无机电解质”复合体系

作者在“Polymer in Salt”体系的基础上提出了“有机(高分子)电解质-无机电解质”复合体系^[74,75]。设计成了各种各样的有机高分子盐,进而和无机盐进行复合,研究了“有机(高分子)电解质-无机电解质”复合的内在规律性,以及无机盐-有机盐之间的相互作用促使无机离子的解离性。此体系具有高达 10^{-5}S/cm 的离子传导率,同时高分子盐又起到了骨架支撑作用,使得体系具有较好的机械加工性能。

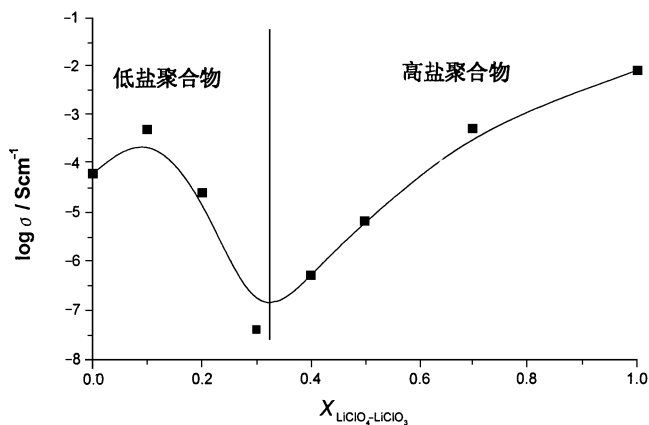


图 2 有机-无机电解质离子传导率与盐浓度的关系($T = 40^\circ\text{C}$)

3 展望

高分子固体电解质在电子、电致变色器件、传感器等方面有着广的作途。在全固体锂离子电池和锂离子电池电解质方面,具有很强的发展前景。

使用高分子固体电解质,解决了传统电池液漏和安全性不好的问题。目前,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,而且具有了相当的生产规模。

在应用科学研究方面,主要集中在解决电动汽车的大电流充放电问题。在基础研究方面,对于聚合物电解质的传导机理,电解质中的存在各种各样的相互作用,如何提高离子迁移数等问题,还有待于人们做进一步的探讨。

参考文献:

- [1] Fenton D E, Parker J M, Wright P V. *Polymer*, 1973, 14, 589.
- [2] Armand M, Chabagno J M, Duclot M. *Fast Ion Transport in Solids*. Elsevier, New York, 1979, 131.
- [3] Bruce P (Ed). *Solid State Electrochemistry*. Cambridge: Cambridge University Press, 1995, 95.
- [4] Scrosati B (Ed). *Proceedings of the Second International Symposium on Polymer Electrolytes*, Elsevier, London, 1990.
- [5] Chowdary B V R (Ed). *Proceedings of the International Conference on Solid State Ionics*, Singapore, 1995, December 3~8, *Solid State Ionics*, 1996, 86~88.
- [6] Thomas J O (Ed). *5th International Symposium on Polymer electrolytes, Book of Abstracts*, Uppsala, 11~16, August, 1996.
- [7] Papke B L, Wright P V, Shriver D F. *J Electrochem Soc*, 1982, 129, 1694.
- [8] Druger S D, Ratner M A, Nitzan A. *Solid State Ionics*, 1986, 18~19, 106.
- [9] Ferry A, Oradd G, Jacobsson P. *J Chem Phys*, 1998, 108, 7426.
- [10] Fang S B, Li Y J, Jiang Y Y. *Polymer Bulletin*, 1988, 19, 81.
- [11] Shriver D F, et al. *Solid State Ionics*, 1981, 5, 83.
- [12] Cowie J M, Cree S H. *A Rev Phys Chem*, 1989, 40, 85.
- [13] Krawiec W, Scanlon L G. *ISPE-5. Book of Abstracts*, Uppsala, 11~16 August 1996, p. O-2.
- [14] Lauter (U) Meyer W H, Wegner G. *Macromolecules*, 1997, 30, 2092.
- [15] Wiczeorek W, Such K, Stevens J R. *Electrochim Acta*, 1995, 40, 2258.
- [16] Wiczeorek W, Such K, Stevens J R. *J Phys Chem*, 1994, 98, 9047.

- [17] Wong S, Zax D. *Electrochim Acta*, 1997, 42, 3513.
- [18] Nairn K, MacFarlane D R. *Solid State Ionics*, 1996, 86, 589.
- [19] Peled E, Golodnisky D, Ardel G, Eshenazy V. *Electrochim Acta*, 1995, 40, 2197.
- [20] Craven R, Mobbs R H, Booth C, Gile J R. *Macromolecular Rapid Commu*, 1986, 7, 81.
- [21] Abrahama K M, Carroll B. *Chem Mater*, 1997, 9, 1978.
- [22] Watanabe M, Ogata N. *Macromolecules*, 1985, 18, 1945.
- [23] Nagaoka K, Naruse H, Watanabe M. *J Polymer Sciences, Polym Letter (Ed)*, 1984, 22, 659.
- [24] Killis K, Nest J F, Candin A, Cheradame H. *J Polym Sci Polym Phys*, 1981, 19, 1073.
- [25] Nest F Le, Candin A, Cheradame H. *Macromolecules*, 1988, 21, 1117.
- [26] Fang S B, Li Y J, Jiang Y Y. *Chinese J Polym Sci*, 1988, 30, 332.
- [27] Mehaute Le, Grepy G, Guyot A. *Polym Bull*, 1985, 14, 233.
- [28] Baucer J, Chiang C K, Davis G. *US Patent*, 1987, 4654279.
- [29] Percec V, Hsu C. *Polymer Bull*, 1990, 23, 463.
- [30] Zhou G, Khan I, Smid J. *Polymer Comm*, 1989, 30, 52.
- [31] Zhou G, Khan I, Smid J. *Macromolecules*, 1993, 26, 2202.
- [32] Fish D, Wu E, Smid J. *Br Polymer J*, 1988, 20, 281.
- [33] Przyluski J, Wiecek W. *Mater Sci And Engn*, 1992, B13, 335.
- [34] Tsuchida E, Shigehara K. *Mol Cryst Liquid Cryst*, 1984, 106, 361.
- [35] Ichino T, Matsumoto M, Takeshita Y, Nishi S, Steven J R. *Electrochimica Acta*, 1995, 40, 2265.
- [36] Zhang S S, Liu Q G. *J Polymer Sci, Part A: Chem*, 1993, 31, 2313.
- [37] Kelly E, Owen J R, Steele B C. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1984, 68, 467.
- [38] Lassegues J, Desbat B, Poinisignon C. *Solid State Ionics*, 1989, 35, 17.
- [39] Luneau I G, Denoyelle A, Sanchez J Y, Poinisignon C. *Electrochim Acta*, 1992, 37, 1615.
- [40] Daniel M F, Desbat B. *Solid State Ionics*, 1988, 28, 632.
- [41] Watanabe M, Ogata N. *Br Polym J*, 1988, 20, 181.
- [42] Zhang S S, Yang L L, Liu Q G. *Solid State Ionics*, 1992, 52, 287.
- [43] Armand M B, Gorecki W, Andreani R. *2nd International Symposium on Polymer Electrolytes*. Scrosati B. Ed. Elsevier, London, 1990, 139.
- [44] Kanbara T, Inami M, Yamamoto T, Watanabe M. *Chem Lett*, 1989, 1913.
- [45] Ballard D G, Cheshire P, Mamn T S, Przeworski J E. *Macromolecules*, 1990, 23, 1256.
- [46] Charles W, Wark J, Mark S. *J. Electrochemical Soc*, 1993, 140, 3409.
- [47] Megahed S, Scrosati B. *J of Power Sources*, 1994, 51, 79.
- [48] Croce F, Appetecchi G B, Persi L, Scrosati B. *Nature*, 1998, 394, 456.
- [49] Zheng Y G, Wang G X. *J M S -Pure Appl Chem*, 1993, A30, 365.
- [50] Hu S W, Fang S B. *Macromolecular Rapid Communication*, 1998, 19, 539.
- [51] Zheng Y, Wang G. *J Appl Poly Sci*, 1995, 57, 623.
- [52] Giles J R, MacCallum J R, Vincent C A. *Polymer*, 1987, 28, 1977.
- [53] Mustarelli P, Quartarone E, Tomasi C, Magistris A. *J Non-cryst Solids*, 1997, 215, 51.
- [54] Armand M. *Annu Rev Mater Sci*, 1986, 16, 245.
- [55] Cowie J M. *A Rev Phys Chem*, 1989, 40, 85.
- [56] Bannister D, Davies G. *MacIntyre J. Polymer*, 1984, 25, 1291.
- [57] Blonsky M, Shriver D F, Austin P, Allcock H R. *J Am Chem Soc*, 1984, 106, 6854.
- [58] Blonsky P M, Shriver D F, Austin P, Allcock H R. *Solid State Ionics*, 1986, 18, 258.
- [59] Wiecek W, Such K, Florjanczyk Z, Przyluski J. *Electrochim Acta*, 1995, 40, 2417.
- [60] Alloin F, Bolton J, Souquet J L, Duclot M. *Solid State Ionics*, 1998, 110, 15.

Synthesis and Characterization of Oligoanilines

SUN Zai-cheng, LI Ji, WANG Xian-hong, JING Xia-bin, WANG Fo-song

(Polymer Chemistry Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun 130022, China)

Abstract: According to their structure, the oligomers of aniline are classified into three types: phenyl/amino-capped oligoanilines, amino-capped oligoanilines and phenyl-capped oligoanilines. In this article, the progress in synthesis and characterization of oligoanilines in last decade is reviewed.

Key words: Oligoanilines; Phenyl/amino-capped oligoanilines; Amino-capped oligoanilines; Phenyl-capped oligoanilines

(上接第 15 页)

- [61] Tsuchida E, Ohno H, Kobayashi K, Ishizaka H. *Macromolecules*, 1988, 21:96.
- [62] Zhang S S, Deng Z H, Wan G X. *J Macromol Sci Pure Appl Chem*, 1992, A29:77.
- [63] Smid J, Fish I. *Macromolecules*, 1989, 21:2684.
- [64] Watanabe M, Ikeda J, Shinohara I. *Polymer J*, 1983, 15:175.
- [65] Watanabe M, Sanui K, Ogata N, Ohtaki Z. *Polymer J*, 1984, 16:711.
- [66] Ito K, Watanabe M, Ohno H. *Solid State Ionics*, 1996, 86:325.
- [67] Watanabe M, Ogata N. *Electrochimica Acta*, 1995, 40:2285.
- [68] Watanabe M, Yamada S I, Sanui K, Ogata N. *J Chem Soc Chem Commun*, 1993, 36:929.
- [69] Angell C A. *Solid State Ionics*, 1991, 9:3.
- [70] Angell C A, Liu C, Sanchez E. *Nature*, 1993, 362:137.
- [71] Moynihan C T, Angell C A. "Molten Salts", G. Mamantov Marcel Dekker, New York, 1969, 132.
- [72] Xu K, Angell C A. *Electrochim Acta*, 1995, 40:2401.
- [73] McIn M C, Angell C A. *Solid State Ionics*, 1992, 56:1027.
- [74] Hu Shu-wen, Fang Shi-bi. *Electrochimica Acta*, 1999, 44:2721.
- [75] Hu Shu-wen, Fang Shi-bi. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19:539.

Advanced Development of Solid Polymer Electrolytes Used in Lithium Batteries

HU Shu-wen, ZHANG Zheng-cheng, FANG Shi-bi*

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Advanced development of solid polymer electrolytes used in lithium batteries was reviewed since early 1980's in this paper. The structure and property of polymer electrolytes are reviewed with 75 references.

Key words: Polymer solid electrolytes; Ionic conductivity; Lithium battery