

聚合物固体电解质基体的研究进展

王云普^{1*}, 郭小芳¹, 顾生玖^{1,2}, 王利平¹

(1 西北师范大学高分子研究所, 甘肃省高分子材料重点实验室, 兰州 730070;

2 桂林医学院, 桂林 541004)

摘要:综述了聚合物固体电解质基体的设计原理、分类和研究进展, 并对今后在聚合物基体设计方面的研究前景作了展望。

关键词:聚合物固体电解质; 基体材料; 离子通道

聚合物固体电解质(Solid polymer electrolytes), 又称离子导电聚合物, 是近几年迅速发展起来的一种新型固体电解质材料。它的研究始于 1973 年 Wright 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]。1979 年 Armand 等^[2,3]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, 可用做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, 聚合物固体电解质研究的重要性更为突出。

三十多年来国内外学者对聚合物电解质进行了大量的研究, 目前已经在聚合物电解质的结构、类型、分子设计和离子导电等方面取得了很大进展。所进行的聚合物电解质研究主要集中在两大方面: (1) 设计出不同类型的电解质, 如共聚嵌段结构电解质、梳状高分子电解质、交联网络体系电解质、超支化聚合物电解质和共混改性电解质等, 开发能实用的产品, 努力提高电导率, 最好能达到 10^{-3} S/cm, 并且要求有较好的力学、加工性能和化学稳定性; (2) 解决离子电导, 特别是在聚合物单相和多相体系中的离子导电的基本理论问题, 如盐在电解质中的离解、稳定状态, 导电的影响因素, 导电模型、机理等^[4]。

1 聚合物电解质基体的设计

聚合物电解质一般是金属盐溶解于聚合物基体中而形成的聚合物-金属盐组成的配合物体系。聚合物与金属离子的配位络合作用是聚合物电解质分子设计的基础, 也就是说设计聚合物基体是聚合物固体电解质材料设计的关键部分。根据聚合物固体电解质的导电机理, 要设计合成合适的聚合物电解质基体, 必须考虑使所设计的聚合物基体具备以下两个条件:

(1) 聚合物分子链中应含有能与金属阳离子(一般是碱金属阳离子)形成配位键的原子或原子团, 如: 氧原子、氮原子、硫原子等, 即对离子有一定的“溶解作用”使聚合物中存在负载电荷的载体——载流子;

(2) 该聚合物与金属阳离子配位后, 在外电场的作用下要能使金属阳离子进行迁移, 即要提供阳离子迁移通道, 允许体积相对较大的载电荷离子在聚合物基体中能进行“扩散运动”——使离子有较大的迁移率。

聚合物电解质中的基体与金属离子存在一定的配位作用, 同时, 聚合物作为离子的载体还要为离子的移动提供通道。目前已研究的可以构想的离子通道类型, 分别依赖于离子键合位的性质、排列方式、分子类型、整体结构特征等, 其中部分如图 1 所示^[5]。

由几十年来对聚合物固体电解质的研究成果来看, 要成为一个合适的聚合物基体, 必须具备如下特征^[6]:

(1) 含有一些给电子能力强的原子或基团, 如氧原子、硫原子、氮原子等, 它们能与阳离子形成配位键;

- (2)配位中心间距离适当以便形成多元配位键；
- (3)高分子链足够柔顺。

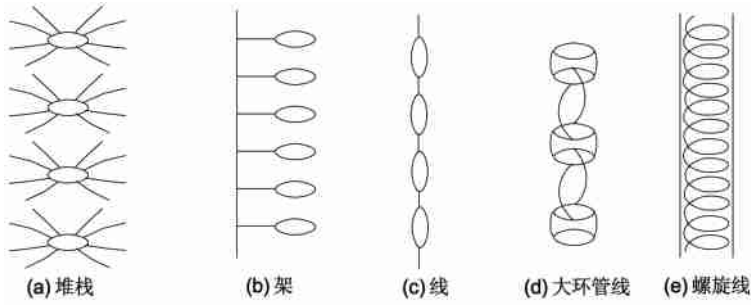


图 1 离子通道结构类型

Figure 1 The structure types of ionic passageway

迄今为止,大多数聚合物电解质乃以 PEO 或改性 PEO 为基质。PEO 是迄今络合效果最佳的高分子,研究的也最多^[7~15]。线性 PEO 在形成高分子固体电解质方面的优点还在于它能够按照阳离子的尺寸自动调节其由分子内或分子间组成的起溶剂化作用的“笼”的大小,也可络合离子对、三离子体及四离子体等。X 光衍射等分析手段表明,PEO 与碱金属离子的络合具有一定化学计量关系,其基本结构为-(EO)₄-MX,即氧原子与金属原子数之比为 4,研究还表明,PEO 与金属盐络合物的电导主要是非晶相高弹区的贡献。在室温下,高分子量 PEO 与锂盐的络合物结晶度很高,电导率只有 10⁻⁷~10⁻⁸S/cm。因此,考虑到 PEO-MX 络合物具有非常好的电化学氧化还原稳定性和 EO 单元[$\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)-}$]的高溶剂化能力,改性工作大都从改变 PEO 的链结构着手。采取的途径有化学方法,如共聚或交联,也有物理方法如增塑或共混;还有一些工作则完全脱离 PEO 而用酯类、胺类等其它类型的化合物。

2 聚合物电解质基体的类型

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。自首次发现 PEO/碱金属络合物具有离子导电性以来,众多的研究者合成了各种结构的聚合物基体^[16],如图 2 所示。

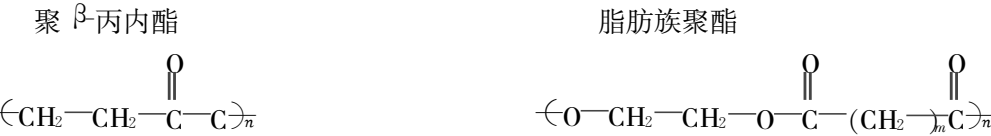
随着各国学者从不同角度的研究,聚合物固体电解质的基体有了很大的发展。主要可以分为以下几类:

2.1 常规聚合物体系为基体材料

(1)聚醚



(2)聚酯



(3)非氧型高分子 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

(a)聚亚胺类 胺类具有较高的给电子数,例如三乙胺的给电子数为 61,而 PEO 只有 22。在溶剂化单

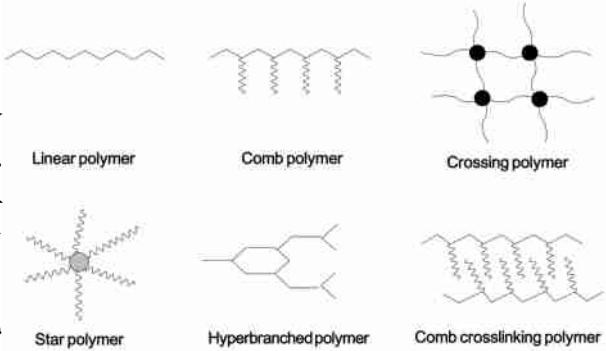


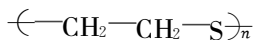
图 2 不同聚合物基体的结构示意图

Figure 2 The structure sketch maps of different polymer matrices

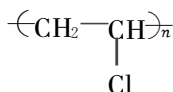
元中引入氮应有利于与阳离子配位。已研究的该类高分子有^[17]：



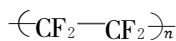
(b) 聚硫化亚烃类^[18]



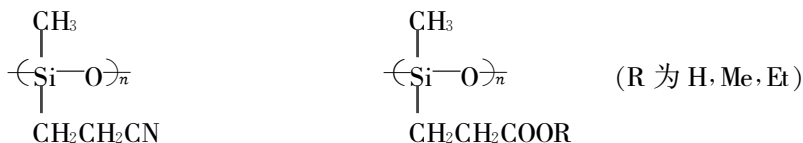
(c) 聚氯乙烯^[19]



聚四氟乙烯^[20]



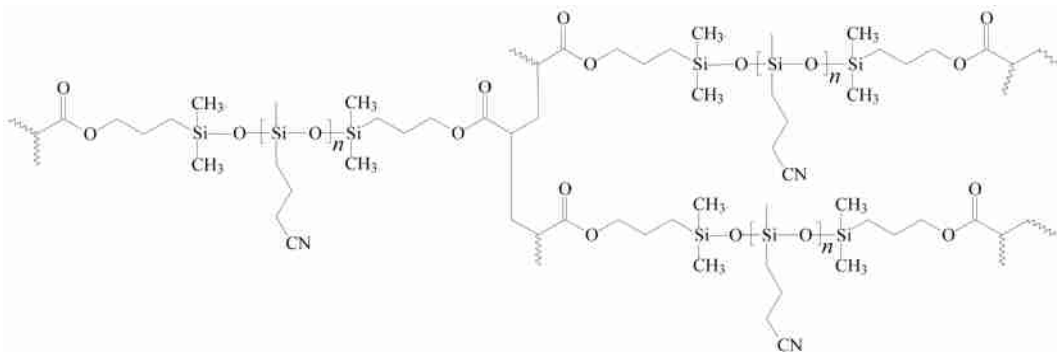
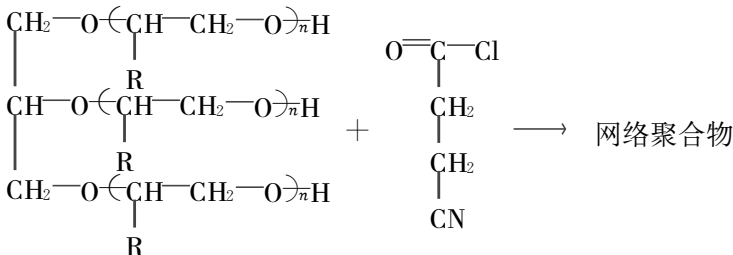
(4) 聚硅氧烷衍生物^[21, 22]



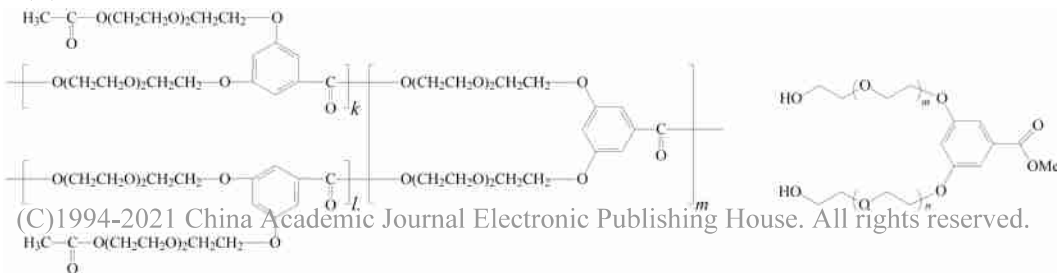
(5) 含聚醚链段的聚合物^[23~32]

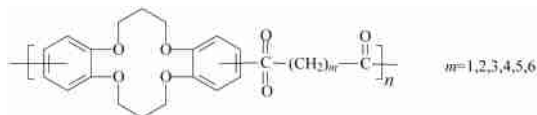


(6) 网络聚合物^[33~34]

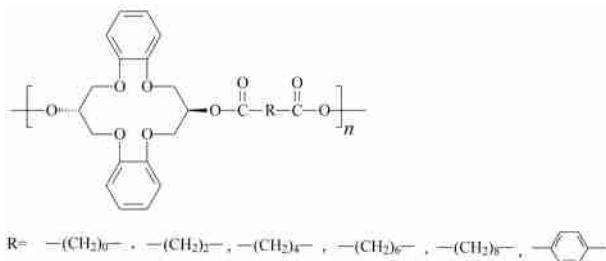


(7) 超支化聚合物^[35]



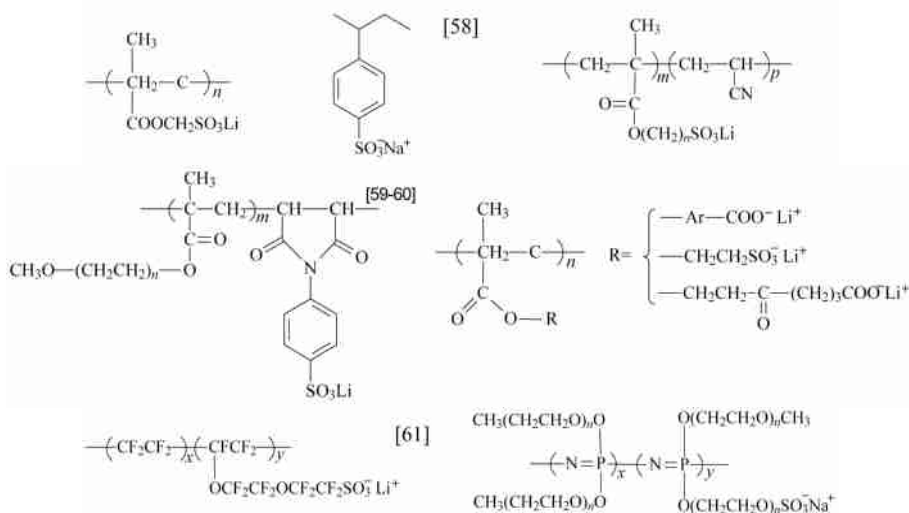


酯型冠醚聚合物



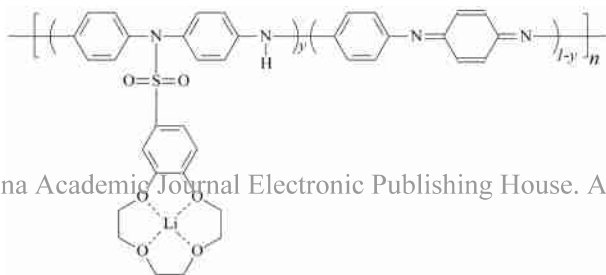
(3)以单离子型聚合物为基体^[56,57]

单离子导体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。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。例如下面几种单离子聚合物:



(4)“离子-电子”混合导体^[62~73]

已报道的典型例子有 PEO/ NaI_3 复合体系,聚吡咯和 PEO 的共混物。Watanabe 等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。本实验室柴春鹏等^[54]从化学修饰和分子设计的角度出发,以苯并-12-冠-4 磺酰氯为原料,对本征态聚苯胺进行接枝反应,合成了侧链具有冠醚功能基团的聚苯胺。该聚合物经掺杂后,既具有电子导电性,又具有锂离子导电性,电导率可达到 10^{-2} S/cm 。侧链含冠醚络合物的聚苯胺结构式:



3 展望

上世纪90年代以来,聚合物固体电解质的结构设计理念与以前相比有了很大的变化,从而使聚合物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 $10^{-4}\sim 10^{-3}\text{S/cm}$ 。纵观几十年来在聚合物电解质基体上的研究成果,今后的研究工作可能会在以下方面取得大的突破:

(1)合成新的聚合物用于聚合物电解质体系将是研究工作长期的目标。比如:将具有刚性的高分子骨架和具有柔性的高分子链从分子水平实行复合,即从超分子构筑的角度制备适于聚合物电解质的超分子结构,发展全固态聚合物电解质体系。基于分子水平复合的聚-*p*-苯撑(PPP)增强聚合物电解质是这一方向的有力例证;

(2)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穴,形成规则、连续的电位场,有望得到新型的高分子固体电解质材料;

(3)设计新型高分子固体离子导体体系,试图利用高结晶性高分子固体电解质规整性的晶格结构得到超过无机体系的离子传导。若这种新型的超离子传导型高分子的研究取得突破,将有助于揭示生物电现象的奥秘。从这一角度深入下去,可以说新型高分子固体电解质的研究不仅具有诱人的应用价值,还有深远的理论意义,其前景之光明是不言而喻的。

参考文献:

- [1] Fenton D E, Parker J M, Wright P V. *Polymer*, 1973, 14, 589~591.
- [2] Armand M B, Duclot M. EP 0013199, 1978.
- [3] Armand M B, Chabagno J M, Duclot M. Elsevier, New York, 1979, 131.
- [4] 胡树文, 张正诚, 方世璧. *高分子通报*, 2001, (1), 9~15.
- [5] Lehn J M. *Supramolecular Chemistry-Concepts and Perspectives*, VCH Verlagsgesellschaft mbh D-69451 Weinheim (Bundesrepublik Deutschland), 1995, 118.
- [6] 丁黎明, 董绍俊, 汪尔康. *电化学*, 1997, 3(4), 349~361.
- [7] Quartarone E, Mustarelli P, Magistris A. *Solid State Ionics*, 1998, 110, 1~14.
- [8] Kim Y T, Smotkin E S. *Solid State Ionics*, 2002, 149, 29~37.
- [9] Plancha M J, Rangel C M, Sequeira C A C. *J Electroanal Chem*, 1998, 442, 91~97.
- [10] Fiory F, Serraino, Croce F, Epifanio A D, et al. *J Eur Ceram Soc*, 2004, 24, 1385~1387.
- [11] Guinot S, Salmon E, Penneau J F, et al. *Electrochim Acta*, 1998, 43(10), 1163~1170.
- [12] Christopher P Rhodes, Roger Frech. *Solid State Ionics*, 1999, 121, 91~99.
- [13] Djurado D, Delabouglise D, Cecillon C, Caix, et al. *Solid State Ionics*, 2002, 154~155, 29~35.
- [14] Kunisu F, Kawahara Natsue Y, Ohno H. *Solid State Ionics*, 1996, 86~88, 337~340.
- [15] Ito K, Ohno H. *Solid State Ionics*, 1995, 79, 300~305.
- [16] 任天斌, 黄晓彬, 赵喜安, 等. *高分子学报*, 2003, (3), 361~367.
- [17] Erickson M, Frech R, Glatzhofer D T. *Electrochim Acta*, 2003, 48, 2059~2063.
- [18] 彭新生, 陈东霖, 王佛松. *有机化学*, 1989, 6(1), 1~8.
- [19] Ramesh S, Yahaya A H, Arof A K. *Solid State Ionics*, 2002, 148, 483~486.
- [20] Magistris A, Quartarone E, Mustarelli P, et al. *Solid State Ionics*, 2002, 152~153, 347~354.
- [21] Liang W J, Kuo P L. *Polymer*, 2004, 45, 1617~1626.
- [22] Oh B, Vissers D, Zhang Z, et al. *J Power Sources*, 2003, 119~121, 442~447.
- [23] Li Q, Lin Y Q, Wang F S. *Solid State Ionics*, 1998, 109, 145~150.
- [24] Murakami S, Ueda K, Kitade T, et al. *Solid State Ionics*, 2002, 154~155, 399~406.
- [25] Jannasch P. *Polymer*, 2001, 42, 8629~8635.
- [26] Kang Y K, Kim H J, Kim E, et al. *J Power Sources*, 2001, 92, 255~259.
- [27] Ding L M. *Polymer*, 1997, 38(16), 4267~4273.
- [28] Sun J Z, MacFarlane D R, Forsyth M. *Electrochim Acta*, 1995, 40(13~14), 2301~2304.
- [29] Ikeda Y, Wada Y, Matoba Y, et al. *Electrochim Acta*, 2000, 45, 1167~1174.
- [30] Matoba Y, Matsui S, Tabuchi M, et al. *J Power Sources*, 2004, 137, 284~287.

- [31] Nishimoto A, Watanabe M, Ikeda Y, et al. *Electrochim Acta*, 1998, 43(10~11); 1177~1184.
- [32] Matoba Y, Ikeda Y, Kohjiya S. *Solid State Ionics*, 2002, 147; 403~409.
- [33] Aihara Y, Kuratomi J, Bando T, et al. *J Power Sources*, 2003, 114; 96~104.
- [34] Lee I J, Song G S, Lee W S, et al. *J Power Sources*, 2003, 114; 320~329.
- [35] 于明昕, 周啸. *化学通报*, 2002, (4); 234~242.
- [36] Gavelin P, Ljungback R, Jannasch P, et al. *Solid State Ionics*, 2002, 147; 325~332.
- [37] 骆蓉, 聂进. *功能高分子学报*, 2004, 17(1); 151~158.
- [38] Allcock H R, Kellam III E C. *Solid State Ionics*, 2003, 156; 401~414.
- [39] Allcock H R, Napierala M E, Olmeijer D L, et al. *Electrochim Acta*, 1998, 43(10~11); 1145~1150.
- [40] 傅敏. *渝州大学学报(自然科学版)*, 1995, 12(4); 14~17.
- [41] Basak P, Manorama S V. *Eur Polym J*, 2004, 40; 1155~1162.
- [42] Hou X P, Siow K S. *Solid State Ionics*, 2002, 147; 391~395.
- [43] Michael M S, Jacob M M E, Prabakaran S R S, et al. *Solid State Ionics*, 1997, 98; 167~174.
- [44] Rajendran S, Kannan R, Mahendran O. *Mater Lett*, 2001, 48; 331~335.
- [45] Rajendran S, Mahendran O, Kannan R. *J Phys Chem Solids*, 2002, 63; 303~307.
- [46] Lee S M, Yeh W L, Wang C C, et al. *Electrochim Acta*, 2004, 49; 2667~2673.
- [47] Rajendran S, Sivakumar M, Subadevi R. *J Power Sources*, 2003, 124; 225~230.
- [48] Rajendran S, Sivakumar M, Subadevi R. *Solid State Ionics*, 2004, 167; 335~339.
- [49] 张星辰, 熊培文, 张越, 等. *河北轻化工学院学报*, 1998, 19(1); 16~19.
- [50] 赵地顺, 张星辰, 周清泽, 等. *石家庄师范专科学校学报*, 1999, 1(2); 63~65.
- [51] 赵地顺, 张星辰, 周清泽, 等. *高等学校化学学报*, 2000, 21(5); 794~796.
- [52] Wang Q, Gao J, Dan Y, et al. *Mater Sci Eng C*, 1999, 10; 135~140.
- [53] Omata T, Kojima M. *EP, Appl, EP*; 0854527, 1998.
- [54] 柴春鹏. 甘肃兰州: 西北师范大学, 博士学位论文, 2004 年.
- [55] Chai C P, Wang Y P, Zhang F A, et al. *Journal of Northwest Normal University (Natural Science) Special Issue for 3rd International Symposium on High-Tech Polymers and Polymeric Complexes, Lanzhou China*, 2004, 40(3) supplement; 164~165.
- [56] 马俊涛, 梁美霞, 李洪武, 等. *功能高分子学报*, 2003, 16(4); 585~592.
- [57] Onishi K, Matsumoto M, Shigehara K. *J Power Sources*, 2001, 92; 120~123.
- [58] 汪传清, 黄玉惠. *高分子材料科学与工程*, 1996, 12(4); 106~110.
- [59] Wu X, Siong S K, Qiang G Z, et al. *Electrochim Acta*, 1999, 44(13); 2287~2296.
- [60] Wu X, Siong S K, Qiang G Z, et al. *Solid State Ionics*, 1998, 112(1~2); 1~8.
- [61] Przyłuski J, Poltarzewski Z, Wiczeorek W. *Polymer*, 1998, 39(18); 4343~4347.
- [62] Riess I. *Solid State Ionics*, 2000, 136~137; 1119~1130.
- [63] Werzl F P, Suess C, Pachler P, et al. *Solid State Ionics*, 2004, 169; 161~166.
- [64] Hu H X, Liu M L. *Solid State Ionics*, 1998, 109(3~4); 259~272.
- [65] Liu M L, Wu Z L. *Solid State Ionics*, 1998, 107(1~2); 105~110.
- [66] Ogawa H, Kobayashi M. *Solid State Ionics*, 1998, 111(1~2); 53~58.
- [67] Yoshio M, Isamu Y. *Solid State Ionics*, 2002, 152~153; 463~468.
- [68] Werzl F P, Suess C, Haase A, et al. *Thin Solid Films*, 2003, 433(1~2); 263~268.
- [69] Kharton V V, Marques F M B. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2002, 6(3); 261~269.
- [70] Schäfer O, Lauque P, Sequin J L, et al. *Thin Solid Films*, 2001, 389(1~2); 5~7.
- [71] Lauque P, Bendahan M, Sequin J L, et al. *J Eur Ceram Soc*, 1999, 19(6~7); 823~826.
- [72] Liu M L, Winnick J. *Solid State Ionics*, 1999, 118(1~2); 11~21.
- [73] 谢洪泉, 黄旭东, 过俊石. *高等学校化学学报*, 2004, 25(5); 957~960.

- [41] Ouchi T, Nishizawa H, Chya Y. Polym, 1998, (39): 5171.
- [42] Hoffman A S, Chen G H, Wu X D, et al. Polym Prepr, 1997, (38): 524.
- [43] 王亚敏, 石庭森, 蒲永林, 等. 药学学报, 1996, 31(4): 300.
- [44] Garza A, Anguiano-Igea S, Otero-Espinar F J, et al. Eur J Pharm Bio, 1999, 48: 149.
- [45] 周永国, 杨越冬, 郭学民, 等. 应用化学, 2002, 19(12): 1178.
- [46] Chuang W Y, Young T H, Yao C H, et al. Biomaterials, 1999, 20: 1479.
- [47] 孙立苹, 杜予民, 陈凌云, 等. 高分子学报, 2004, (2): 191.
- [48] Whistler R L, Kosil M. Arch Biochem Biophys, 1971, 142: 106.
- [49] Horton D, Just E K. Carbohydr Res, 1973, 29: 173.
- [50] Zhou Y G, Yang Y D, Wang D J, et al. Chem Lett, 2003, 32(8): 682.
- [51] Zhou Y G, Yang Y D, Chuo H M, et al. J Appl Polym Sci, 2004, 94(3): 1126.
- [52] 徐辉碧, 黄开勋. 硒的化学, 生物化学及其在生命科学中的应用. 武汉: 华中理工大学出版社, 1994.
- [53] 崔胜云, 崔善花, 池善女, 等. 延边大学学报, 2002, 28(3): 171.
- [54] 陈盛, 林曦, 郑斌华. 应用化学, 1998, 15(4): 65.
- [55] 周永国, 齐印阁, 王秀娟, 等. 中国生物化学与分子生物学报, 1999, 15(4): 677.
- [56] Wang X H, Du Y M, Fan L H, et al. Polym Bull, 2005, 55(1-2): 105.
- [57] 曹轩, 胡舜钦, 沈国励, 等. 高等学校化学学报, 2003, 24(8): 1377.
- [58] 张文涛, 卢世壁, 王继芳, 等. 中华外科杂志, 1998, 36: 591.
- [59] 雄鹰, 付颖丽, 于炜婷, 等. 中华器官移植杂志, 2003, 24(2): 86.
- [60] 余贯华, 计剑, 王东安, 等. 生物医学工程学杂志, 2004, 21(2): 184.
- [61] Khairoun I, Deriessens F C M, Boltong M G, et al. Biomaterials, 1999, 20(4): 393.

Review on the Chemical Modification of Chitosan for Applications in the Biomedical Field

YANG Yue-dong^{1,2}, YU Jiu-gao², ZHOU Yong-guo¹, HOU Wen-long¹

(1. Department of Chemistry, Hebei Normal University of Science & Technology, Changli 066600, China;

2. Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The recent advances in the study on the modification of chitosan and the modified chitosan applications in biomedical field were reviewed in this paper.

Key words: Chitosan; Chemical modification; Biomedical field; Application

(上接第 36 页)

Advances in Matrix of Solid Polymer Electrolytes

WANG Yun-pu, GUO Xiao-fang, GU Sheng-jiu, WANG Li-ping

(1 Institute of Polymer, Northwest Normal University, Gansu Key Laboratory of Polymer Materials,
Lanzhou 730070, China;

2. Guilin Medical College, Guilin 541004, China)

Abstract: The design principle, the categories and the development of the solid polymer electrolyte matrix are reviewed here. And the study trends of the design polymer matrix are also prospected.

Key words: Solid polymer electrolyte; Matrix material; Ionic passageway