

• 研究论文 •

## PEO-LiClO<sub>4</sub>-ZSM5 复合聚合物电解质

### I. 电化学研究

席靖宇 马晓梅 崔孟忠 唐小真\*

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

**摘要** 首次以“择形”分子筛 ZSM5 为填料, 通过溶液浇铸法制得 PEO-LiClO<sub>4</sub>-ZSM5 全固态复合聚合物电解质(CPE)膜. 交流阻抗实验表明 ZSM5 的引入可以显著提高 CPE 的离子电导率. 利用交流阻抗-稳态电流相结合的方法对 CPE 的锂离子迁移数进行了测定, 结果表明掺入 ZSM5 后锂离子迁移数明显升高. ZSM5 的含量为 10% 时, CPE 同时具有最高离子电导率  $1.4 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (25 °C) 和最大锂离子迁移数 0.353. PEO-LiClO<sub>4</sub>-ZSM5/Li 电极界面稳定性实验表明 PEO-LiClO<sub>4</sub>-ZSM5 复合聚合物电解质在全固态锂离子电池领域具有良好的应用前景.

**关键词** 复合聚合物电解质; ZSM-5; 离子电导率; 锂离子迁移数; 界面稳定性

## PEO-LiClO<sub>4</sub>-ZSM5 Composite Polymer Electrolyte

### I. Electrochemical Study

XI, Jing-Yu MA, Xiao-Mei CUI, Meng-Zhong TANG, Xiao-Zhen\*

(School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

**Abstract** A novel class of polyethylene oxide (PEO)-based composite polymer electrolyte (CPE) by using shape-selective molecular sieves ZSM5 as filler were obtained by solvent casting method. The effects of ZSM5 on the electrochemical properties of the PEO-LiClO<sub>4</sub>-ZSM5, such as ionic conductivity, lithium ion transference number and interfacial stability with lithium electrode were studied by electrochemical AC impedance spectroscopy and steady-state current method. The experiment results showed that the addition of ZSM5 could improve the lithium ion transference number and enhance the ionic conductivity of PEO-LiClO<sub>4</sub> at the same time. The highest room temperature ionic conductivity of  $1.4 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  and lithium ion transference number of 0.353 were recorded when the content of ZSM5 was up to 10%. The good compatibility with the lithium electrode ensured the use of PEO-LiClO<sub>4</sub>-ZSM5 as the electrolyte materials for all solid-state rechargeable lithium ion batteries.

**Keywords** composite polymer electrolyte; ZSM-5; ionic conductivity; lithium ion transference number; interfacial stability

全固态锂离子聚合物电池由于具有高能量密度、优良循环性能以及安全可靠等优点而可望成为未来最有希望的先进电源之一<sup>[1,2]</sup>. 自 Wright 等<sup>[3]</sup>于 1973 年发现聚氧化乙烯(Polyethylene oxide, PEO)与碱金属盐的络合

物具有离子导电性以来, PEO-LiX 体系聚合物电解质即因其可能替代传统锂离子电池中的液体电解质, 成为全固态锂离子聚合物电池中的电解质材料而长期受到广泛关注<sup>[4,5]</sup>. PEO 由于其固有的结构特点而在常温范围内

\* E-mail: xtang@sjtu.edu.cn

Received December 24, 2003; revised June 20, 2004; accepted November 2, 2004.

上海市重点科技攻关(No. 02dz11002)资助项目.

表现出较高的结晶性,不利于锂离子在其中传输,因为一般认为PEO基聚合物电解质中的锂离子迁移通常与无定形区域的聚合物链段运动相关连<sup>[4,5]</sup>,所以常温时PEO基聚合物电解质的离子电导率通常小于 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ <sup>[6]</sup>,这大大限制了其在常规小型便携移动电器(如笔记本电脑、移动电话等)方面的应用.反之,当温度高于PEO的结晶熔化温度( $\sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ )后,PEO基聚合物电解质的离子电导率大幅度提高,可以达到 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,这对于研发用于电动汽车(混合动力汽车)等一些在较宽温度条件下工作的全固态锂离子聚合物电池极具吸引力<sup>[7,8]</sup>.

开发具有较高离子电导率、良好电极界面稳定性和优异力学性能 of 的聚合物电解质是发展全固态锂离子聚合物电池的重要基础<sup>[8]</sup>.通过在单纯的PEO-LiX聚合物电解质体系中添加各种无机填料得到复合聚合物电解质(Composite polymer electrolyte, CPE)后,上述性能均可得到适当改善<sup>[4,9,10]</sup>.本文在PEO-LiClO<sub>4</sub>体系中掺入具有较高比表面积和规则孔道结构的微孔“择形”分子筛ZSM5,得到PEO-LiClO<sub>4</sub>-ZSM5复合聚合物电解质,在详细研究ZSM5含量对所得CPE电化学性能(离子电导率、锂离子迁移数等)影响的基础上,初步提出了ZSM5改善CPE性能的可能作用机制.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

聚氧化乙烯(PEO),  $M_w = 1000000$ , 上海联胜化工有限公司产品,使用前于 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥24 h. LiClO<sub>4</sub>, 上海试剂二厂产品,分析纯,使用前于 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥24 h. 乙腈, 上海化学试剂公司产品,分析纯,4A分子筛脱水后使用. HZSM5 (Si/Al=25), 南开大学催化剂厂产品,通过离子交换法制备LiZSM5,具体步骤为在 $1 \text{ g}$  HZSM-5加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的LiCl溶液100 mL,搅拌24 h后过滤,用蒸馏水洗涤至检测不到Cl<sup>-</sup>为止( $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  AgNO<sub>3</sub>溶液检测滤出液),重复上述操作两次后将所得产物于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥6 h,最后于 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥24 h后备用.

### 1.2 复合聚合物电解质薄膜的制备

在一定量的LiClO<sub>4</sub>和ZSM5中加入适量乙腈,超声分散15 min后搅拌2 h,在强力搅拌条件下加入适量PEO(浓度约为5 wt%),室温搅拌24 h后得到均匀透明的粘稠溶液.将该溶液倒入聚四氟乙烯模具后放入自建的常压吹扫装置中,以干燥空气吹扫48 h,待乙腈溶剂基本挥发完毕后再于 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥24 h以除去残留的少量溶剂.最后所得半透明自撑膜(图1)厚度约为150

$\mu\text{m}$ 左右.本文中CPE表示为PEO<sub>10</sub>-LiClO<sub>4</sub>-x%ZSM5,其中(EO)/Li比为10,x%为ZSM5相对于PEO的质量百分比.

### 1.3 电化学测试

离子电导率采用交流阻抗方法在Solartron1260频率响应分析仪/1287电化学界面上进行测定,把CPE膜夹于两片不锈钢(Stainless steel, SS)阻塞电极之间,组装成SS/CPE/SS电池后放入自制恒温装置中.测试温度范围为室温至 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ,到达设定温度后恒温1 h再进行测定.

锂离子迁移数采用Bruce和Vincent等建立的交流阻抗和稳态电流(steady-state current)相结合的方法<sup>[11,12]</sup>进行测定.在UNILAB手套箱中按图1所示封装成测试用纽扣电池,测试仪器为Solartron1260频率响应分析仪/1287电化学界面.首先对电池进行交流阻抗分析,得到CPE的体相电阻 $R_b$ 和CPE/Li初始界面电阻 $R_0$ ,然后对电池两端持续施加一较小的极化电压,当极化电流衰减到一较稳定的值 $I_{ss}$ 后停止施加极化电压,最后再对电池进行交流阻抗分析,得到CPE的体相电阻 $R_b'$ 和CPE/Li终了界面电阻 $R_f$ .锂离子迁移数按下式计算:

$$T_{\text{Li}^+} = \frac{I_{ss}}{I_0} \left( \frac{\Delta V - I_0 R_0}{\Delta V - I_{ss} R_f} \right)$$

其中 $\Delta V$ 为极化电压,初始极化电流 $I_0$ 由下式计算:

$$I_0 = \frac{\Delta V}{(R_b + R_0)}$$

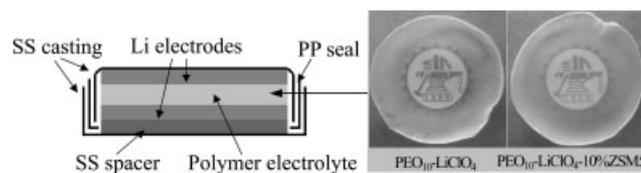


图1 用于锂离子迁移数测定的纽扣电池示意图

Figure 1 Schematic design of coin cell used for lithium ion transference number measurements

SS—stainless steel; PP—polypropylene

CPE/Li 电极界面稳定性采用交流阻抗方法在Solartron1260频率响应分析仪/1287电化学界面上对Li/CPE/Li电池进行测定,频率范围为 $0.1 \text{ Hz} \sim 1 \text{ MHz}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 ZSM5含量对CPE离子电导率的影响

我们曾发现与传统的无机填料SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相比,在PEO-LiClO<sub>4</sub>体系中掺入ZSM5可以更有效地提高所得

CPE 的离子电导率, 并使其室温离子电导率长期维持在较高的值<sup>[13]</sup>. 为了进一步了解 PEO<sub>10</sub>-LiClO<sub>4</sub>-x%ZSM5 中 ZSM5 所起的具体作用, 我们首先考察了 ZSM5 含量对 CPE 离子电导率的影响.

图 2 给出了 PEO<sub>10</sub>-LiClO<sub>4</sub>-10%ZSM5 在不同温度时的阻抗曲线. 测试温度较低(26~40 °C)时, CPE 的阻抗响应为典型的夹于两阻塞电极(SS)之间聚合物电解质的阻抗谱, 即在中-高频区域(1 MHz~10 kHz)表现为不对称压缩半圆, 对应于 CPE 的体相和边界电阻; 在低频区域则表现为一条与实轴近似相交的斜线, 对应于 CPE/SS 之间的双电层电容. 中-低温时 SS/CPE/SS 电池的等效电路如图 2a 插图所示, 其中  $R_b$  为 CPE 的体相电阻、 $R_{gb}$  为边界电阻、 $Q_g$  为几何恒相元件、 $Q_{gb}$  为边界恒相元件、 $Q_{dl}$  为双电层恒相元件<sup>[7]</sup>. 测试温度升高时, 低频斜线与实轴的交点(近似于 CPE 的体相电阻  $R_b$ )逐渐向高频方向移动, 说明 CPE 的离子电导率逐渐升高. 当温度进一步升高, SS/CPE/SS 电池的阻抗响应曲线开始出现变化, 即中-高频的不对称压缩半圆逐渐消失, 而

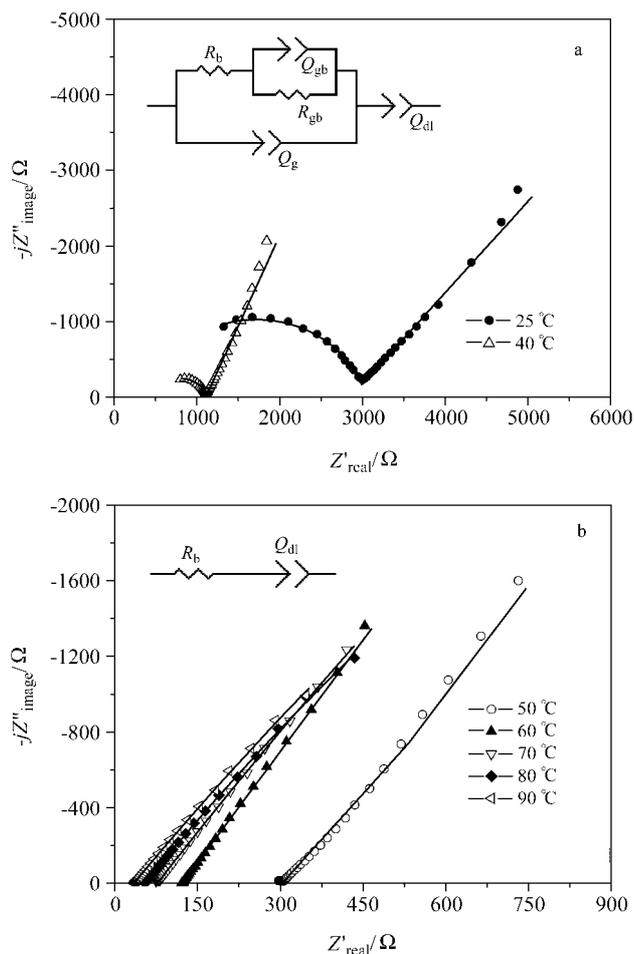


图 2 PEO<sub>10</sub>-LiClO<sub>4</sub>-10%ZSM5 在不同温度的阻抗谱图  
Figure 2 Impedance spectra of the PEO<sub>10</sub>-LiClO<sub>4</sub>-10%ZSM5 at different temperature

The inset shows the equivalent circuit model of the cell SS/CPE/SS

仅观察到一条与实轴相交的斜线(图 2b), 此时的等效电路如图 2b 插图所示<sup>[7]</sup>. 图 2 中的实线为根据等效电路拟合得到的阻抗曲线, 与实际测试得到的阻抗曲线基本吻合.

图 3 给出了 PEO<sub>10</sub>-LiClO<sub>4</sub>-x%ZSM5 离子电导率随温度变化的曲线图. 可以看出所有样品的升温曲线均在接近 PEO 结晶熔化温度( $T_m$ )的 45~60 °C 范围出现突跃, 对应于 PEO 晶相的熔化, 但在 PEO<sub>10</sub>-LiClO<sub>4</sub> 中掺入少量 ZSM5 后( $x \leq 3$ ), 该突跃即开始变小, 当 ZSM5 的含量超过 5% 后, 离子电导率的突跃趋势显著变缓.

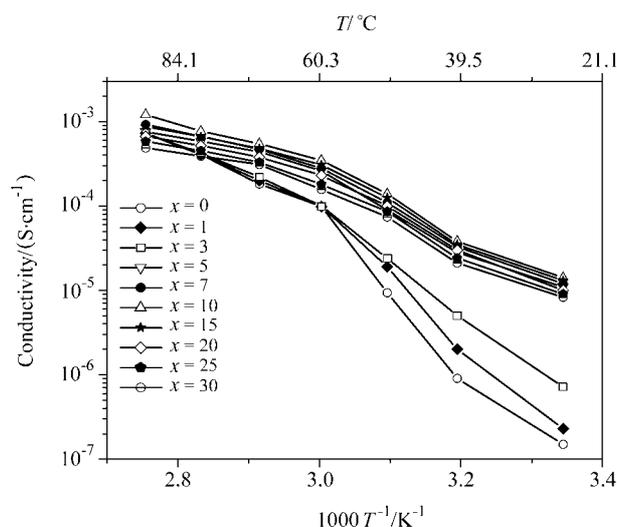


图 3 PEO<sub>10</sub>-LiClO<sub>4</sub>-x%ZSM5 离子电导率随温度变化的曲线图

Figure 3 Temperature dependence of the ionic conductivity of PEO<sub>10</sub>-LiClO<sub>4</sub>-x%ZSM5

PEO<sub>10</sub>-LiClO<sub>4</sub>-x%ZSM5 离子电导率随 ZSM5 含量  $x$  的变化如图 4 所示. 可以看出在所有测试温度下 CPE 的离子电导率均随  $x$  的增加而升高并在  $x=10$  时达到最大值, 之后, 随着  $x$  的继续增加离子电导率反而缓慢下降. 一般认为 CPE 中无机填料主要起两种作用: 1. 通过抑制 PEO 基体结晶而增加有利于离子传输的无定形区域; 2. 通过与 CPE 中各组元间的相互作用(如 Lewis 酸碱作用)从而在无机颗粒表面形成有利于离子传输的通道<sup>[6]</sup>. 当温度低于 PEO 的结晶熔化温度  $T_m$  ( $\sim 65$  °C) 时, 前者占主导地位; 当温度超过  $T_m$  后, PEO 处于无定形态, 离子电导率的提高则完全是由第二个作用引起的. 作为常用的催化剂, ZSM5 骨架上存在大量强 Lewis 酸位<sup>[14,15]</sup>, 这一特殊微观结构使得其应该能更有效地通过与 PEO 中醚 O 之间的 Lewis 酸碱作用而抑制 PEO 的结晶, 从而提高 CPE 的低温离子电导率. 从图 4 可以发现, 当温度低于 PEO 的  $T_m$  时(25~60 °C), 在整个  $x$  范围内, CPE 的离子电导率均高于 PEO<sub>10</sub>-LiClO<sub>4</sub>, 与理论预测一致.

另外, 当  $x \leq 15$  时, 在整个测试温度范围内 CPE 的离子电导率均高于  $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4$ .

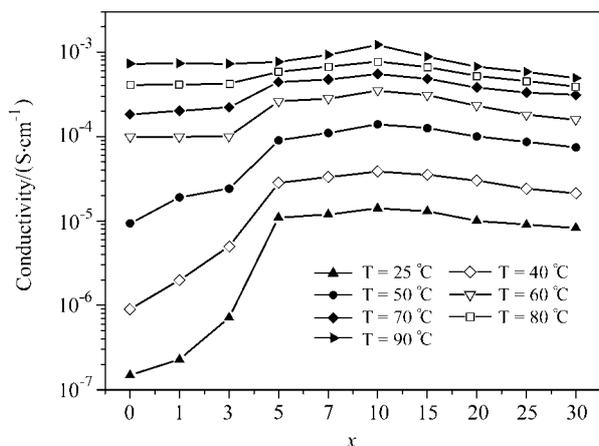


图4 不同温度时  $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4\text{-}x\%\text{ZSM5}$  离子电导率随  $x$  变化  
Figure 4 Effect of ZSM5 content on ionic conductivity of the polymer electrolyte  $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4\text{-}x\%\text{ZSM5}$  at different temperature

通常无机填料对 CPE 离子电导率的促进作用由两种相反的因素相互竞争而决定<sup>[4,9]</sup>, 即在通过抑制 PEO 结晶而提高 CPE 低温离子电导率的同时由于其本身占据一定空间可能阻碍载流子的迁移而不利于离子电导率的提高, 在无机填料含量较低时, 前者占主导地位, 表现为 CPE 离子电导率的升高, 但当它们的含量逐渐增加到一定值后, 后者开始成为主要制约因素, 即 CPE 的离子电导率随无机填料含量的进一步增加而急剧降低. 然而对于  $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4\text{-}x\%\text{ZSM5}$  体系, 尽管当  $x > 10$  后 CPE 的离子电导率有所下降, 但与其它无机填料相比<sup>[16~18]</sup>, 这一下降趋势显然较为缓慢, 这是由于 ZSM5 为一种具有二维交叉孔道的分子筛, 部分载流子可能可以通过 ZSM5 孔道迁移, 即 ZSM5 对载流子迁移的阻碍作用相对较小.

## 2.2 ZSM5 含量对 CPE 锂离子迁移数的影响

锂离子迁移数 (Lithium ion transference number,  $T_{\text{Li}^+}$ ) 是锂离子二次电池用聚合物电解质材料的重要参数之一, 较高的锂离子迁移数有利于降低电池内部的浓差极化, 并使得电池可以在较高电流密度下工作<sup>[1]</sup>. 通常采用交流阻抗-稳态电流方法测得  $T_{\text{Li}^+}$ <sup>[11,12]</sup>,  $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4\text{-}10\%\text{ZSM5}$  的测试结果如图 5 所示.

表 1 给出了  $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4\text{-}x\%\text{ZSM5}$  的  $T_{\text{Li}^+}$  结果及其它参数. 在  $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4$  体系中,  $\text{Li}^+$  既能与 PEO 中的醚 O 原子配位, 又能与  $\text{ClO}_4^-$  中的 O 原子配位, 因而其迁移运动受到较大限制, 导致  $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4$  的  $T_{\text{Li}^+}$  通常只有 0.2 左右<sup>[6]</sup>, 与表 1 结果一致. 掺入  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等纳米颗粒后, 所得 CPE 的  $T_{\text{Li}^+}$  有适当提高, 这是因为  $\text{SiO}_2$ ,

$\text{Al}_2\text{O}_3$  可通过它们表面的 Lewis 酸位与 PEO 及  $\text{ClO}_4^-$  中的 O 发生 Lewis 酸-碱作用, 削弱它们与  $\text{Li}^+$  之间的作用力, 从而释放出较多的  $\text{Li}^+$  使迁移数提高<sup>[6,13,19]</sup>. 对于 ZSM5, 它不仅可通过上述 Lewis 酸-碱作用而使 CPE 的  $T_{\text{Li}^+}$  提高, 更为重要的是 ZSM5 分子筛具有规则二维交叉孔道, 其孔道口径分别为: 直通道  $0.53 \text{ nm} \times 0.56 \text{ nm}$ ; Z 形通道  $0.51 \text{ nm} \times 0.55 \text{ nm}$ .  $\text{Li}^+$  和  $\text{ClO}_4^-$  的直径分别为  $0.152 \text{ nm}$  和  $0.474 \text{ nm}$ , 因此  $\text{Li}^+$  应该比  $\text{ClO}_4^-$  更容易进入并通过 ZSM5 的孔道, 即 ZSM5 对离子的通过具有一定“选择性”, 这显然是有利于提高  $T_{\text{Li}^+}$  的, 如表 1 结果所示, 对于所研究的整个  $x$  范围, CPE 的  $T_{\text{Li}^+}$  均高于单纯的  $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4$ .

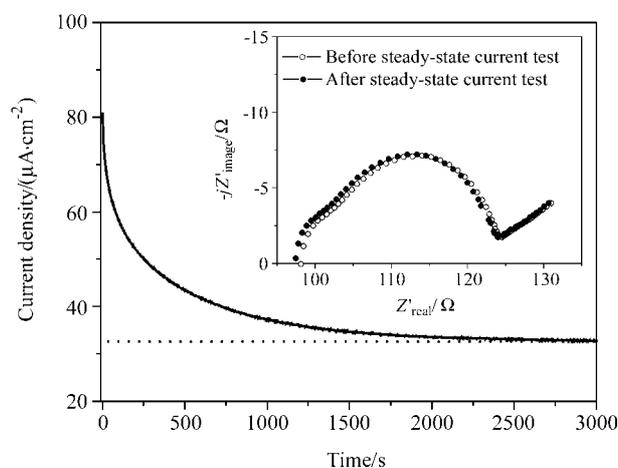


图5  $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4\text{-}10\%\text{ZSM5}$  的稳态电流测试结果  
Figure 5 Current response of  $\text{Li}/\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4\text{-}10\%\text{ZSM5}/\text{Li}$  cell under a dc voltage as a function of time at  $70 \text{ }^\circ\text{C}$

The inset shows the initial and steady-state impedance response of the cell

要充分发挥 ZSM5 的“离子选择通过”作用, 其含量必须足够高, 使得 CPE 中 PEO/ZSM5 或者 ZSM5/ZSM5 之间的空间足够小, 阻碍载流子在它们之间迁移, 此时直径较小的  $\text{Li}^+$  就有可能选择从 ZSM5 的孔道中通过而迁移, 相反直径较大的  $\text{ClO}_4^-$  则因为较难进入 ZSM5 孔道而受阻, 最终导致  $T_{\text{Li}^+}$  的提高. 从表 1 可以发现, 随  $x$  的增加, CPE 的  $T_{\text{Li}^+}$  开始缓慢增大, 在  $x=5 \sim 10$  时,  $T_{\text{Li}^+}$  增大的趋势加快并在  $x=10$  时达到最大值 0.353, 这一结果初步证明了上述假设. 在  $x > 10$  以后,  $T_{\text{Li}^+}$  随  $x$  的进一步增加反而下降, 最后稳定在 0.23 左右, 这可能是因为含量过高时, ZSM5 容易形成团簇, 导致孔道堵塞所致, 进一步的研究还在进行中.

## 2.3 ZSM5 含量对 CPE/Li 界面电阻的影响

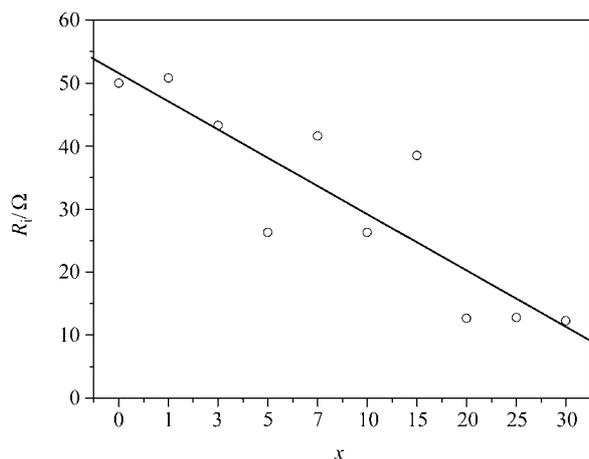
在  $\text{PEO-LiClO}_4$  体系中掺入适量无机填料可以改善所得 CPE 与金属锂电极之间的接触性能<sup>[2]</sup>. 图 6 为  $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4\text{-}x\%\text{ZSM5}/\text{Li}$  界面电阻随  $x$  的变化关系图.

表 1 70 °C 时 PEO<sub>10</sub>-LiClO<sub>4</sub>-x%ZSM5 聚合物电解质的  $T_{Li^+}$ Table 1 Lithium ion transference number and relative parameters of the polymer electrolyte PEO<sub>10</sub>-LiClO<sub>4</sub>-x%ZSM5 at 70 °C<sup>a</sup>

| $x$ | $R_b/\Omega$ | $R_0/\Omega$ | $R_b'/\Omega$ | $R_f/\Omega$ | $I_0/\mu A$ | $I_{ss}/\mu A^b$ | $T_{Li^+}$ |
|-----|--------------|--------------|---------------|--------------|-------------|------------------|------------|
| 0   | 61.3         | 50.0         | 61.8          | 47.0         | 90.1        | 28.1             | 0.198      |
| 1   | 61.1         | 50.8         | 57.8          | 46.2         | 89.4        | 33.2             | 0.239      |
| 3   | 65.7         | 43.3         | 72.0          | 50.5         | 91.7        | 30.6             | 0.238      |
| 5   | 72.1         | 26.3         | 68.4          | 24.3         | 101.6       | 32.2             | 0.252      |
| 7   | 81.1         | 41.6         | 68.9          | 32.9         | 81.5        | 32.0             | 0.290      |
| 10  | 98.2         | 26.3         | 97.4          | 26.7         | 80.3        | 32.8             | 0.353      |
| 15  | 79.7         | 38.5         | 116.8         | 41.4         | 84.6        | 26.0             | 0.232      |
| 20  | 52.6         | 12.7         | 53.1          | 12.9         | 153.1       | 40.0             | 0.222      |
| 25  | 91.0         | 12.8         | 89.9          | 13.5         | 96.3        | 24.6             | 0.232      |
| 30  | 87.3         | 12.3         | 92.9          | 14.7         | 100.4       | 24.0             | 0.237      |

<sup>a</sup>  $\Delta V=10$  mV; <sup>b</sup> Obtained after more than 3000 s.

可以看出 CPE/Li 界面电阻基本随  $x$  的增加而下降, 这可能是由于 ZSM5 的引入改善了 CPE 的表面形貌, 使其能与 Li 电极较好地接触, 从而降低界面电阻。

图 6 CPE/Li 界面电阻随  $x$  变化关系图Figure 6 Effect of ZSM5 content on interfacial resistance  $R_i$  in Li/PEO<sub>10</sub>-LiClO<sub>4</sub>-x%ZSM5/Li cells at 70 °C

与 Li 电极之间的界面稳定性对 CPE 在高温锂聚合物电池中的应用是至关重要的, 传统的 PEO-LiClO<sub>4</sub> 体系聚合物电解质由于其中所含有的微量溶剂和吸附的水分, 在较高操作温度时均会与 Li 电极反应, 发生短路, 导致电池的安全隐患或者使得 PEO-LiClO<sub>4</sub>/Li 界面电阻增大, 导致电池性能下降<sup>[2]</sup>. 在 PEO-LiClO<sub>4</sub> 中引入无机填料后, 由于无机填料可以吸收 CPE 中的部分溶剂和水分杂质, 界面稳定性得到一定改善<sup>[2,20]</sup>. 图 7 为 PEO<sub>10</sub>-LiClO<sub>4</sub> 和 PEO<sub>10</sub>-LiClO<sub>4</sub>-10%ZSM5 与 Li 电极之间界面电阻随时间变化曲线. PEO<sub>10</sub>-LiClO<sub>4</sub>/Li 界面电阻在最初两天内迅速增加, 之后增加速度略微放缓, 但仍以较快的速度增加, 并在两个月内增长了 500%. 相反, PEO<sub>10</sub>-LiClO<sub>4</sub>-10%ZSM5/Li 的界面电阻仅在开始两天内

增长较快, 之后增长趋势明显降低, 在实验期间的两个月内, 界面电阻仅增长了 150%, 说明 ZSM5 可以较好地维持 CPE/Li 的界面稳定性。

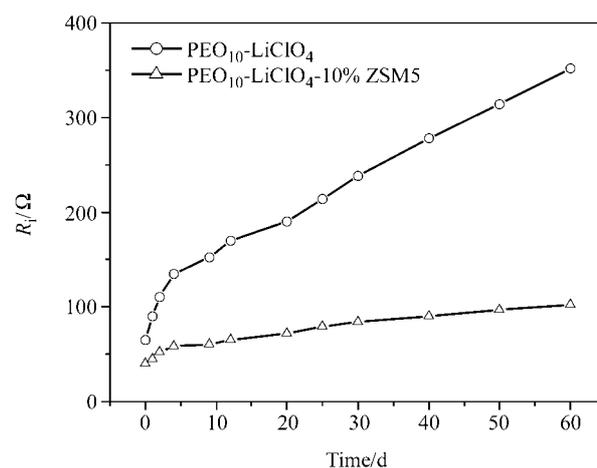


图 7 CPE/Li 界面电阻随时间变化关系图

Figure 7 Time evolution at 70 °C of the interfacial resistance  $R_i$  in Li/CPE/Li cells

### 3 结论

首次在 PEO-LiClO<sub>4</sub> 体系中引入 ZSM5 分子筛, 得到全固态复合聚合物电解质 PEO<sub>10</sub>-LiClO<sub>4</sub>-x%ZSM5. 实验结果表明, 当 ZSM5 的含量为 10% 时 CPE 的离子电导率和锂离子迁移数均达到最大值. ZSM5 通过骨架外表面和孔道内部的 Lewis 酸位与 PEO 中醚 O 发生 Lewis 酸碱作用抑制 CPE 中 PEO 的结晶而使其离子电导率大大提高. ZSM5 使 CPE 的  $T_{Li^+}$  提高的原因有两方面: 1. 通过与 CPE 中其它组分的 Lewis 酸-碱作用而增加  $Li^+$  的浓度; 2. 其特殊的二维交叉孔道对  $Li^+$  选择性通过. PEO-LiClO<sub>4</sub>-ZSM5 与金属锂电极之间界面之间的长期稳定性使其可能用于全固态锂离子电池的电解质材料。

## References

- 1 Tarascon, J. M.; Armand, M. *Nature* **2001**, *414*, 359.
- 2 Scrosati, B.; Croce, F.; Panero, S. *J. Power Sources* **2001**, *100*, 93.
- 3 Fenton, D. E.; Parker, J. M.; Wright, P. V. *Polymer* **1973**, *14*, 589.
- 4 Meyer, W. H. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 439.
- 5 Zhao, F.; Qian, X. M.; Wang, E. K.; Dong, S. J. *Prog. Chem.* **2002**, *14*, 374 (in Chinese).  
(赵峰, 钱新明, 汪尔康, 董绍俊, 化学进展, **2002**, *14*, 374.)
- 6 Croce, F.; Appetecchi, G. B.; Persi, L.; Scrosati, B. *Nature* **1998**, *394*, 456.
- 7 Appetecchi, G. B.; Croce, F.; Hassoun, J.; Scrosati, B.; Salomon, M.; Cassel, F. *J. Power Sources* **2003**, *114*, 105.
- 8 Appetecchi, G. B.; Hassoun, J.; Scrosati, B.; Croce, F.; Cassel, F.; Salomon, M. *J. Power Sources* **2003**, *124*, 246.
- 9 Quartarone, E.; Mustarelli, P.; Magistris, A. *Solid State Ionics* **1998**, *110*, 1.
- 10 Jacob, M. M. E.; Hackett, E.; Giannelis, E. P. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1.
- 11 Bruce, P. G.; Vincent, C. A. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *225*, 1.
- 12 Riley, M.; Fedkiw, P. S.; Khan, S. A. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A667.
- 13 Xi, J. Y.; Ma, X. M.; Cui, M. Z.; Huang, X. B.; Zhen, Z.; Tang, X. Z. *Chin. Sci. Bull.* **2004**, *49*, 785.
- 14 Bi, Y.-S.; Liu, J.-F.; Lu, G.-X. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 1624 (in Chinese).  
(毕玉水, 刘建福, 吕功煊, 化学学报, **2002**, *60*, 1624.)
- 15 Cheng, Z.-L.; Chao, Z.-S.; Fang, W.-P.; Lin, H.-Q.; Wan, H.-L. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1944 (in Chinese).  
(程志林, 晁自胜, 方维平, 林海强, 万惠霖, 化学学报, **2003**, *61*, 1944.)
- 16 Liu, Y.; Lee, Y. J.; Hong, L. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 2815.
- 17 Fan, L. Z.; Nan, C. W.; Zhao, S. J. *Solid State Ionics* **2003**, *164*, 81.
- 18 Xiong, H. M.; Zhao, K. K.; Zhao, X.; Wang, Y. W.; Chen, J. S. *Solid State Ionics* **2003**, *159*, 89.
- 19 Croce, F.; Curini, R.; Martinelli, A.; Persi, L.; Ronci, F.; Scrosati, B. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10632.
- 20 Appetecchi, G. B.; Croce, F.; Dautzenberg, G.; Mastragostino, M.; Ronci, F.; Scrosati, B.; Soavi, F.; Zanelli, A.; Alessandrini, F.; Prosini, P. P. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 4126.

(A0312249 ZHAO, X. J.; DONG, H. Z.)